

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-117140

(P2012-117140A)

(43) 公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C25B	9/00	(2006.01)	C25B	9/00	A	4K021		
H01M	8/02	(2006.01)	H01M	8/02	E	5H026		
H01M	8/06	(2006.01)	H01M	8/02	S	5H027		
C25B	1/02	(2006.01)	H01M	8/06	R			
			C25B	1/02				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-270763 (P2010-270763)
 (22) 出願日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(71) 出願人 000169499
 高砂熟学工業株式会社
 東京都千代田区神田駿河台4丁目2番地5
 (74) 代理人 100096389
 弁理士 金本 哲男
 (74) 代理人 100095957
 弁理士 亀谷 美明
 (74) 代理人 100101557
 弁理士 萩原 康司
 (74) 代理人 100076130
 弁理士 和田 憲治
 (72) 発明者 加藤 敦史
 東京都千代田区神田駿河台4丁目2番地5
 高砂熟学工業株式会社内

最終頁に続く

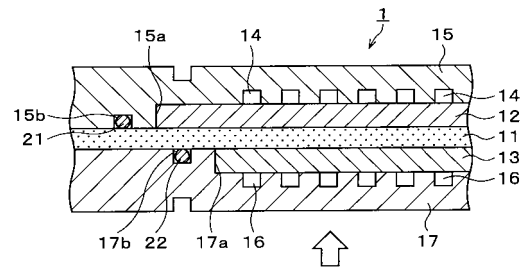
(54) 【発明の名称】 水素製造セル及び水素製造装置

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子形の水素製造セルの耐圧性能を向上させ、高圧水素製造時の差圧制御を不要とする。

【解決手段】 固体高分子電解質膜 1 1 の両面に酸素側集電体 1 2 と水素側集電体 1 3 が配置された水素製造セル 1 において、酸素側集電体 1 2 は水素側集電体 1 3 よりも大きく、酸素側集電体 1 2 の縁部が、全周に渡って水素側集電体 1 3 の縁部の外方に位置し、水素側集電体 1 3 の外周にリング 2 2 が配され、リング 2 2 の固体高分子電解質膜 1 1 を介した対向位置は、酸素側集電体 1 2 の縁部より内側である。水素側集電体 1 3 側から酸素側集電体 1 2 に対して正の圧力がかかっても、固体高分子電解質膜 1 1 を介して酸素側集電体 1 2 が受け止める。そのため固体高分子電解質膜 1 1 が直接圧力を受け止める事はなく、セル全体の耐圧性能が向上し、水素側集電体 1 3 側と酸素側集電体 1 2 側との差圧制御は不要である。両極間のガスが混合することもない。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質の両面に酸素側集電体と水素側集電体が配され、前記酸素側集電体と水素側集電体の各外側に配置したセパレータで、前記酸素側集電体と水素側集電体を挟持した構成を有し、水電解によって水素を製造する水素製造セルにおいて、

前記酸素側集電体は、水素側集電体よりも大きく、前記酸素側集電体の縁部が、全周に渡って、水素側集電体の縁部の外方に位置し、

前記水素側集電体の外周には、前記固体高分子電解質膜に対して凸の形状を有して当該固体高分子電解質膜に接するシール部材が配置され、当該シール部材の前記固体高分子電解質膜を介した対向位置は、前記酸素側集電体の縁部より内周側であることを特徴とする、水素製造セル。

10

【請求項 2】

前記シール部材は、水素側集電体の外周を囲むように設けられたシール材に形成された凸部であることを特徴とする、請求項 1 に記載の水素製造セル。

【請求項 3】

前記シール部材はセパレータの溝内に設けられたリングであることを特徴とする、請求項 1 に記載の水素製造セル。

【請求項 4】

酸素側集電体の外周に、固体高分子電解質膜に対して凸の形状を有して当該固体高分子電解質膜に接するシール部材が配置され、当該シール部材は、水素側集電体の外周に配置されたシール部材と対向していないことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素製造セル。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水素製造セルを用いた水素製造装置であって、

前記水素製造装置に電力を供給する電源と、

水電解用に供する水を貯蔵し、かつ前記水素製造セルからの酸素及び電解されなかった水が戻され、内部で気液分離する第 1 のタンクと、

前記水素製造セルからの水素及び随伴する水分が送られ、内部で気液分離する第 2 のタンクと、

30

を有することを特徴とする、水素製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固体高分子形の水電解装置と燃料電池のセルを一体化した可逆セル（以降、単に「可逆セル」と言うことがある）や、同形の水電解専用セルを用いて高圧の水素を製造するにあたり、簡素な制御で高圧水素の製造が可能であり、また水電解装置の信頼性向上、コンパクト化、低コスト化を実現する、水素製造セルの構造並びに水素製造装置に関するものである。なお本明細書において、水素製造セルとは、可逆セル及び水電解専用セルを含む意味で使用され、可逆セルは、水電解装置及び燃料電池の両方で使用可能なものであり、また水電解専用セルは、水電解装置でのみ使用可能なものである。

40

【背景技術】**【0002】**

可逆セルや同形の水電解専用セルで水の電気分解により高圧の水素を製造する場合、セルから発生するガスの圧力を制御することで、昇圧機器を使用せずに数 10 MPa までの水素ガス、酸素ガスを製造できる。しかしながら、固体高分子形の可逆セルや水電解専用セルの構造は、公知のように水素極と酸素極が固体高分子製の薄膜で仕切られている（特許文献 1）。その薄膜は機械的強度が低いため、極間に過度の差圧がかかると薄膜が破損する。薄膜が破損すると、両極間のガスが混合するため触媒上で燃焼反応が起きて最悪の場合にはセルが焼損・爆発する恐れがある。そのため、水電解の高圧運転を安全に行う上

50

で、極間の差圧制御は非常に重要な制御であった。

【0003】

この問題を解決する方法として、従来の水電解装置では運転制御を工夫して極間差圧が殆ど生じないように、水素ガス系統及び酸素ガス系統に、調圧弁とリーク弁の2つの弁を、両側又は片側に設け、調圧弁により水素及び酸素の圧力を設定し、リーク弁により水素圧力と酸素圧力を調整し直流電源によって水電解専用セルへの直流電流出力を自動制御して、水素系統内圧と酸素系統内圧の均一化を図っている（特許文献2、3）。また両極の純水貯蔵兼気液分離器の液層間を配管で接続し、差圧が発生した場合には両極間の純水を移動させることで差圧を解消する方法も提案されている（特許文献4）。さらにまた、酸素側タンクの気層容積を水素側気層容積の4%以下とすることで、万が一両タンク間のガスが混合した場合でも、爆鳴気が発生することを防止することも提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-231094号公報

【特許文献2】特許第3220607号公報

【特許文献3】特開2007-31739号公報

【特許文献4】特開2003-342773号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

しかしながら、特許文献2、3に記載の手法では、差圧制御用に高価な制御機器が必要であったり、装置構成を工夫する必要があり、結果的に装置の高コスト化につながっていた。また特許文献4の技術では、極間差圧の検知機構が複雑で微量の水を厳密に制御する必要がありばかりでなく、両極間が配管で接続されているためガス混合の可能性がある。さらにまた気層容積の比率を管理する手法では、全体平均として見れば爆発限界値に到達しないが、何らかの問題が発生する場合のガス移動はきわめて急激に起こるため、局所で考えた場合は触媒上で爆発限界値に到達する可能性が十分に考えられ、制御のロバスト性が低く、したがってシステムとしても安全とは言いがたい。

【0006】

30

結局のところ以上のような運転制御を工夫して極間差圧を所定の値以下に管理する方法では、安全上の負荷を全て周辺装置側に担わすことになるため、以下の問題があった。

- ・特殊仕様の補機類が必要になり製品価格が高騰する。
- ・差圧制御性を高めるための対策によって装置容積が肥大化する。
- ・制御項目が多いため、制御不良による異常停止や故障、セル破損の発生が懸念される。
- ・センサの誤検知による異常停止の発生のおそれがある。

【0007】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、可逆セルや、同形の水電解専用セルを用いて高圧の水素を製造するにあたり、簡素な制御で高圧水素の製造を可能とし、また水電解を用いた水素製造装置の信頼性向上、コンパクト化、低コスト化を実現することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

従来この種のセルの構造は、たとえば特許文献1にも記載されているように、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜(MEA)の両面に配置されている酸素側集電体と水素側集電体が、同一の大きさであり、それが原因で、水素・酸素極間の大きい差圧(数100kPa以上)に耐えられないので、上記のような差圧制御を行なっていた。

【0009】

より詳述すると、図6に示すように、電極触媒層が両面に形成され一体となった固体高分子電解質膜201の両面に配置されている酸素側集電体202と水素側集電体203は

50

、各々流路204を形成するセパレータ205、206によって各々挟持された構成を有しているが、製作精度上、実際にはセパレータ205と酸素側集電体202との間に隙間が生じる。そしてこのような状態で、水素製造時に水素側から酸素側に、すなわち水素側集電体203を通して正の圧力が加かった場合、酸素側集電体202、セパレータ205の面上(図5における下側の面)の固体高分子電解質膜201にかかる圧力は、酸素側集電体202、セパレータ205で受けることになるが、前記隙間が生じていた場合、セパレータ205と酸素側集電体202との間に隙間位置の固体高分子電解質膜201にかかる圧力は、そのまま固体高分子電解質膜201が受けることになってしまい、膜が破損してしまう。

【0010】

すなわち、固体高分子電解質膜201は、もともと圧縮に対しては十分な強度を有しているものの、その他の機械的強度が低いため、差圧に起因する引張り応力が加かった場合や、乾燥湿潤を繰り返した場合にはクリープ現象を起こして疲労的な破れを生じる。また、鋭利な剛体が突き刺さると簡単に破れてしまう。そのため、従来は既述したような圧力制御を行っていたのであった。

【0011】

そこで発明者は、そのような従来セル構造に着目し、全く発想を変え、酸素側集電体202と水素側集電体203の大きさを同一とせず、酸素側集電体202の方を大きくすることによって、固体高分子電解質膜201の耐圧性を向上させることで、既述したような圧力制御を不要とすることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜の両面に酸素側集電体と水素側集電体が配され、前記酸素側集電体と水素側集電体の各外側に配置したセパレータで、前記酸素側集電体と水素側集電体を挟持した構成を有し、水電解によって水素を製造する水素製造セルにおいて、前記酸素側集電体は、水素側集電体よりも大きく、前記酸素側集電体の縁部が、全周に渡って、水素側集電体の縁部の外方に位置し、前記水素側集電体の外周には、前記固体高分子電解質膜に対して凸の形状を有して当該固体高分子電解質膜に接するシール部材が配置され、当該シール部材の前記固体高分子電解質膜を介した対向位置は、前記酸素側集電体の縁部より内周側であることを特徴としている。

【0013】

かかる構成を有する水素製造セルでは、前記酸素側集電体は、水素側集電体よりも大きく、前記酸素側集電体の縁部が、全周に渡って、水素側集電体の縁部の外方に位置しているので、水素側集電体側から酸素側集電体側に正の圧力が加かったとしても、その圧力はすべて固体高分子電解質膜を介して、酸素側集電体の面で受け留めることができる。すなわち、前記した図6の従来技術に即して言えば、セパレータ205と酸素側集電体202との間に隙間が生じていても、固体高分子電解質膜201自体がかかる圧力を直接受けとめることはなく、固体高分子電解質膜が損傷するおそれはない。したがって、従来よりも耐圧性能が向上している。その結果、水素製造装置に適用した場合、従来のような差圧制御は不要となる。

【0014】

そして水素側集電体の外周に、固体高分子電解質膜に対して凸の形状を有して当該固体高分子電解質膜に接するシール部材が配置され、当該シール部材の前記固体高分子電解質膜を介した対向位置は、前記酸素側集電体の縁部より内周側となるように設定しているので、万が一酸素側集電体の端部で膜が破損しても、両極間のガスが混合する可能性は無い。

【0015】

前記シール部材としては、水素側集電体の外周を囲むように設けられたシール材に形成された凸部を適用することができ、またたとえばセパレータの溝内に設けられたリングを用いることができる。

【0016】

10

20

30

40

50

さらにまた酸素側集電体の外周に、固体高分子電解質膜に対して凸の形状を有して当該固体高分子電解質膜に接するシール部材が配置され、当該シール部材は、水素側集電体の外周に配置されたシール部材と対向していないことが好ましい。

【0017】

また本発明の水素製造装置は、前記した水素製造セルを用いた水素製造装置であって、前記水素製造装置に電力を供給する電源と、水電解用に供する水を貯蔵し、かつ前記水素製造セルからの酸素及び電解されなかった水が戻され、内部で気液分離する第1のタンクと、前記水素製造セルからの水素及び随伴する水分が送られ、内部で気液分離する第2のタンクと、を有することを特徴としている。

【0018】

かかる水素製造装置によれば、既述したように、水素製造セルの耐圧性能が向上しているので、従来のような差圧制御が不要であり、したがってたとえば酸素側を大気圧とすることができ、もちろん当該差圧制御を行なうための装置も不要である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、水素製造セルの耐圧性能が向上し、したがって、これを用いて高圧の水素を製造するにあたり、差圧制御を行うことなく高圧水素の製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施の形態にかかる水素製造セルの流路断面を模式的に示した説明図である。

【図2】図1の水素製造セルに用いたセパレータの正面図である。

【図3】図1の水素製造セルを用いた水素製造装置の系統を模式的に示した説明図である。

。

【図4】他の実施の形態にかかる水素製造セルの流路断面を模式的に示した説明図である。

。

【図5】他の実施の形態にかかる水素製造セルの流路断面を模式的に示した説明図である。

。

【図6】従来技術にかかる水素製造セルの流路断面を模式的に示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下本発明の実施の形態について説明する。図1は、実施の形態にかかる水素製造セル1の内部（平面断面）を模式的に示しており、図2は、後述する水素製造セル1に使用されるセパレータ15の正面を示している。この水素製造セル1においては、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜11の両面に、方形の酸素側集電体12と水素側集電体13が配置されている。そして酸素側集電体12の外側には、流路14を形成するセパレータ15が配置され、水素側集電体13の外側には、流路16を形成するセパレータ17が配置されている。

【0022】

そして本実施の形態では、図2にも示したように、酸素側集電体12は、水素側集電体13よりも大きく（面積が広く）、酸素側集電体12の縁部が、全周に渡って、水素側集電体13の縁部の外方に位置している。

【0023】

セパレータ15の内面側（固体高分子電解質膜11側）には、方形の凹部15aが形成され、当該凹部15a内に、酸素側集電体12が設けられている。セパレータ15における当該凹部15aの外周側、すなわち、酸素側集電体12の外方側には、酸素側集電体12を囲むように、溝15bが形成され、当該溝15b内に、リングなどのシール部材1が設けられている。

【0024】

一方、セパレータ17の内面側（固体高分子電解質膜11側）にも、方形の凹部17aが形成され、当該凹部17a内に、水素側集電体13が設けられている。セパレータ17

10

20

30

40

50

における当該凹部 17 a の外周側、すなわち、水素側集電体 13 の外方側には、水素側集電体 13 を囲むように、溝 17 b が形成され、当該溝 17 b 内に、リングなどのシール部材 22 が設けられている。

【0025】

なお図 1、2 に示したセパレータ 15、17 の形状は、数 mm の厚みを有しているが、その材質は、セパレータ表面に反応流体を流通させる流路 14、16 を形成したり、構成部材を挿入するための凹部 15 a、17 a を、モールドや切削加工等により設けることができるものが好ましく、たとえば樹脂セパレータや金属厚板セパレータを用いることができる。またセパレータの形状は図 1、図 2 に示した例に限らず、公知となっている形状のものでもよい。

10

【0026】

そして、セパレータ 17 に設けられるシール部材 22 の位置は、図 1 に示したように、固体高分子電解質膜 11 を介して、酸素側集電体 12 の面と対面する位置に設定されている。すなわち、シール部材 22 の位置は、固体高分子電解質膜 11 を介して酸素側集電体 12 の縁部よりも内方側に位置するように設定されている。

【0027】

なお図 2 において、セパレータ 15 におけるシール材 21 の左右両側に位置するのは、冷却水用のマニホールド 24、25 であり、同じくシール材 21 の上側に位置しているのは、反応流体用のマニホールド、26、27、同じくシール材 21 の下側に位置しているのは、反応流体用のマニホールド 28、29 である。これら各マニホールド 24 ~ 29 の外周には、リングなどのシール部材 30 が夫々各マニホールド 24 ~ 29 を囲むように設けられている。

20

【0028】

セパレータ 15 の流路 14 の一部は、図 2 に示したように、そのヘッダ部 14 a、セパレータ 15 の内部に形成された連通路 31 を介して、マニホールド 26 と連通している。またセパレータ 15 の流路 14 の他の一部は、そのヘッダ部 14 b、セパレータ 15 の内部に形成された連通路 32 を介して、マニホールド 29 と連通している。

【0029】

同様に、セパレータ 17 の流路 16 の一部は、そのヘッダ部（図示せず）、セパレータ 17 内部に形成された連通路（図示せず）を介して、マニホールド 27 と連通している。またセパレータ 17 の流路 16 の他の一部は、そのヘッダ部（図示せず）、セパレータ 17 の内部に形成された連通路（図示せず）を介して、マニホールド 28 と連通している。

30

【0030】

水素製造セル 1 は以上のような構成を有しているので、水素側集電体 13 から酸素側集電体 12 に対して、正の差圧がかかったとしても、差圧がかかる固体高分子電解質膜 11 の部分は、全体が酸素側集電体 12 の平面部のみで完全に支持されている。通常、酸素側集電体 12 には、例えばチタンなどの金属製不織布やフォトケミカルエッチング等により複数の微細孔を設けた金属薄板に白金鍍金を施したものが用いられるため、それ自体の剛性が非常に高く変形する恐れがない。したがって、固体高分子電解質膜 11 が変形する箇所は一切無く、シール部材 22 の面圧も確保できる。すなわち、所期のシール部材 22 の反力が得られ、それに応じたシール効果が得られる。

40

【0031】

また、たとえ酸素側集電体 12 の端部と、セパレータ 15 の凹部 15 a との間に隙間があったとしても、酸素側は大気圧であるため膜を変形させる力は作用しない。さらに、万が一酸素側集電体 12 の端部で膜が破損しても、図 1 に示したように、酸素側のシール部材 21 と水素側のシール部材 22 とは、直接対向しておらず、水素側のシール部材 22 が酸素側集電体 12 の端部よりも、内方側に配置されていることから、両極間のガスが混合する可能性は無く、水素製造セル 1 外部への漏えい可能性もない。なお、水素側集電体 13 の端部とセパレータ 17 の凹部 17 a との間に隙間があったとしても、前記したように、酸素側は大気圧であるから、酸素側から水素側に加圧されることはないので問題はない

50

。

【0032】

なお水素製造セル1が使用される水電解装置は、一般的に高圧水素製造用として使用され、同時に発生する酸素は利用せずに排気される。したがって、実用上は水素側さえ加圧すればよく、セル構造としては水素側から酸素側に向かう正の圧力差に対して耐性を有すれば、運用上は問題がない。

【0033】

以上のように、実施の形態にかかる水素製造セル1によれば、水素側集電体13から酸素側集電体12に対して、正の差圧がかかったとしても、固体高分子電解質膜11の破損はなく、またガスがセル外部に漏れ出すこともない。発明者の試算では膜の強度を一切変更することなくセルの極間差圧耐性を数10MPaに高めることが可能である。そのため、従来装置では周辺装置側が担っていた安全上の負荷をすべてセル本体で担わせることができ、従来最も重要な制御であった差圧制御を一切行う必要が無くなり、それに伴い周辺装置を極めて簡素化できる。

10

【0034】

そのことを示すため、この水素製造セル1を用いて、従来のような差圧制御を不要とした水素製造装置の一例について説明する。図3は、水素製造装置41の系統を示しており、水素製造セル1に対して供給される水電解用の純水は、配管42を通じて、ポンプ43の駆動により、純水貯蔵兼気液分離用のタンク44から供給される。なお実際の運用は、水素製造セル1を、複数枚、たとえば数十枚程度積層したセルスタック構成として使用されるが、説明の都合上、図3においては、水素製造セル1として表記している。すなわち、図1に示した水素製造セル1は、文字通り、最小単位としてのセルの構造を示しているが、図3に示した水素製造セル1は、セルスタック構成としての水素製造セルを表している。

20

【0035】

タンク44からの純水の一部は、調整弁V1、電磁弁46の作用によって、純水の水質（純度）維持のために、配管47を通じてタンク48に供給される。

【0036】

水素製造セル1には、電源51が接続されており、その出力に応じて配管42から供給された電解用の純水が水素イオン、酸素イオンに電気分解される。そのうち酸素イオンは水素製造セル1内の触媒上で酸素分子となり、純水と共にセル外に排出され、配管52を通じて、前記タンク44へ送られる。

30

【0037】

電気分解によって発生した水素イオンは、随伴水を伴って水素製造セル1内の水素側に移動し、水素側触媒上で水素分子となってセル外に排出され配管53を通じてタンク54へ送られる。そして、随伴水、電解されなかった電解用の純水を伴ってタンク54、44に送られたこれら水素ガス、酸素ガスは、それぞれ各タンク内で気液分離され、水素ガスは配管55、酸素ガスは56へと送られる。

【0038】

タンク54で気液分離されて抽出された純水は、高圧となっているタンク54内の圧力を利用して配管57を通して、タンク48に返送される。配管57には、調整弁V2、電磁弁59が設けられている。

40

【0039】

配管47、57を通じてタンク48へ供給された純水は、ポンプ61の駆動によって、配管62から配管63、64へ送られる。水電解運転中は、タンク44の水は配管47（定量排水系統）を通して常に一定量の水（装置を循環して少し汚れた水）がタンク48に返送される。そうするとタンク44の水位は低下するので、タンク48から配管62（補給水系統）を通してタンク44に水を補給する必要がある。ただし、そのままでは水が次第に汚染してしまう。そこでタンク44に補給する水の一部を配管63（水処理系統）にバイパスさせることで水質の一定の維持が図られる。すなわち、配管63はタンク48の

50

純水の純度を維持するための系統であり、調整弁V3の下流側に、熱交換器65、イオン交換樹脂66、フィルタ67が設けられている。これは、運転をしていると水素製造セル1や他の装置からイオン成分が発生し、そのままでは水質が悪化し続け、結果的にセルの性能低下につながるため、イオン交換樹脂66によって当該イオン成分を取り除いて水質を維持するために設けられている。そしてイオン交換樹脂66は、通常耐熱温度が通常40程度であることから、熱交換器65によって、イオン交換樹脂66への送水温度を耐熱温度以下に下げている。なおフィルタ67は、装置内で発生するゴミ、たとえば配管の削りクズやポンプの摩耗クズ等を取り除くために設けられている。

【0040】

なお配管47、63、64への流量制御は、調整弁V1、V3、V4によって行なわれるが、これは比例制御では無く、試運転調整時に予め開度調整を行い、以後はそのままの流量が維持される。

【0041】

そしてそのようにしていれば清浄化処理された純水は、再処理された純水として、調整弁V4が設けられている配管64を介してタンク44に補給される。そしてタンク44内の純水は、配管42を通じて再度水素製造セル1へ供給される。

【0042】

なお、各タンク44、54には、それぞれ対応する圧力計71、72が設けられており、各タンク44、54内の圧力が測定されている。タンク54についていえば、運転中は水素系統が高圧（例えば1MPa（abs：絶対圧力）やそれ以上）になっており、運転を停止する際は水素系統の圧力を下げる必要がある。そのため当該圧力開放用の電磁弁80が、配管55に接続された枝管81に設けられている。そして運転を停止する際に電磁弁80を開放とすることで、水素系統のガスを外に排気して水素系統の圧力を下げることができる。この際、水素系統の圧力が所定の値（例えば大気圧に近い0.12MPa（abs））まで下がったら、電磁弁80を閉鎖することになる。また配管55には系内圧力が異常上昇した場合に圧力を開放するための安全弁82が、配管55に接続された枝管83に設けられている。

【0043】

一方、タンク44については、圧力計71は、酸素系統での何らかの異常を感知するために取り付けられているものであり、装置を緊急停止させるためのセンサとして使用される。

【0044】

また、各タンク44、54の水位は、各々対応するフロート式水位計73、74により監視されている。そして水位計74からの信号により、電磁弁59が制御され、タンク54内の水位が一定の範囲内に収まるようになっている。また、水位計73からの信号により、電磁弁75とポンプ61が制御され、タンク44内の水位が一定の範囲内に収まるようになっている。

【0045】

配管55には、ガス中のゴミ等を除去するガス用フィルタFが設けられており、調圧弁76以降（下流側）に、圧力測定器77が設けられており、その圧力は制御装置78にて常時監視され、その圧力が所定の値よりも低下したときに電源51から電力を供給することで、需要側の負荷に合わせた水素製造が行われる。即ち、水素側の系内圧力（圧力計72で計測される圧力）が定格圧力以下であれば、配管55に排出された水素ガスは、系内に滞留し圧力が上昇するが、系内圧力が所定の値になったら、調圧弁76から水素ガスが放出され、需要側に供給される。なおこのような水素ガスの放出については、前記所定の値に応じて、予め調圧弁76の開度を調節しておく。調圧弁76は、圧力が所定値に達すると開になる弁であり、1次側圧力（系内圧力）がある値になったら2次側（系外：需要側）にガスを流すかを予め開度調整しておくことで、1次側圧力が設定圧力に到達した時点で、2次側にガスが流れる。なお調圧弁76からセル側が系内圧力、調圧弁76からセルと反対側が系外圧力である。また、水素製造セル1への電源供給は、制御装置78にて

10

20

30

40

50

演算した後に、電源 5 1 によって行われる。

【 0 0 4 6 】

他方、配管 5 6 には排気酸素中の水素濃度を測定する水素濃度計 8 5 が設けられ、安全性が監視される。すなわち、酸素中の水素濃度が一定の値（4 %）以上になると、水素製造セル 1 の電極触媒上で燃焼反応を起こすが、燃焼反応が起こるとセルが壊れてしまうので、燃焼反応を起こさせないために酸素中の水素濃度は一定値以下に保つ必要がある。また、セルの故障（たとえば固体高分子電解質膜 1 1 に穴があくなど）により、酸素側の水素濃度が上昇することがある。したがって、水素製造セル 1 自体や水素製造装置 4 1 の運転状態に異常がないかを監視するために、前記した排気酸素中の水素濃度を測定する水素濃度計 8 5 が設けられている。そしてたとえば、酸素中の水素濃度があるしきい値、例えば 1 ~ 2 % 以上に達したら、直ちに水素製造装置 4 1 を停止させる制御が行なわれる。

10

【 0 0 4 7 】

水素製造装置 4 1 は、以上のような構成を有しており、次にその運転例について説明する。水素製造装置 4 1 を起動する際は、まずポンプ 4 3 を起動し、水素製造セル 1 の内部が十分な湿潤状態になった時点で、電源 5 1 を起動させ、水素製造セル 1 に電力を供給し、水素の製造を開始する。

【 0 0 4 8 】

水電解運転時は、タンク 4 4 からポンプ 4 3 により、配管 4 2 を通じて、水素製造セル 1 の酸素側のマニホールド 2 9（図 2 参照）にタンク 4 4 からの純水が供給される。当該純水は、マニホールド 2 9 から連通孔 3 2 を通じて、反応流体側の流路 1 4（図 2 参照）のヘッダ部 1 4 b に供給され、そこから流路 1 4 及び集電体 1 2 に供給される。供給された純水は、固体高分子電解質膜 1 1 の電極触媒上で、電源 5 1 から供給された電流量に応じて電気分解される。電気分解により発生した酸素と、電解されなかった純水は、流路 1 4 のヘッダ部 1 4 a を通って、連通孔 3 1 から、マニホールド 2 6 に送られる。マニホールド 2 6 は配管 5 2 に接続されており、電気分解により発生した酸素と、電解されなかった純水は、タンク 4 4 に戻される。

20

【 0 0 4 9 】

そして電気分解により発生した水素と、プロトンの移動に伴い随伴してきた純水は、流路 1 6 のヘッダ部（図示せず）を通って、流路 1 6 のヘッダ部とマニホールド 2 7 を結ぶためにセパレータ内部に設けられた連通孔（図示せず）を通じて、マニホールド 2 7 に送られる。マニホールド 2 7 は配管 5 3 に接続されており、電気分解により発生した水素ガスと、プロトンの移動に伴い随伴してきた純水は、タンク 5 4 に送られる。

30

【 0 0 5 0 】

そしてタンク 5 4 内において気液分離された、水素ガスは配管 5 5 へ送られる。一方、タンク 5 4 で気液分離されて抽出された純水は、タンク 5 4 内の圧力を利用して配管 5 7 を通って、タンク 4 8 に返送される。

【 0 0 5 1 】

なお装置を停止する際は、電源 5 1 からの電力を遮断し、電磁弁 8 0 を開とすることで、系内の水素ガスを排気する。そして系内が常圧になった以後、ポンプ 4 3 を停止させる。また、起動から停止までの間、両極側のタンク 4 4、5 4 の水位制御や、純水の水質維持は通常通り行う。

40

【 0 0 5 2 】

以上のようにこの水素製造セル 1 が使用された水素製造装置 4 1 によれば、起動から停止までの一連の制御を通じて、複雑な差圧制御は一切必要が無い。したがって、発生した酸素ガスも調整弁を介することなく、そのまま大気中に排気することが可能である。また、何らかの異常により装置を緊急停止する場合でも、電源 5 1 からの電力を遮断し、ポンプ 4 3 を停止し、そして電磁弁 8 0 を開くという動作を同時に行うだけでよく、複雑な制御は一切不要である。

【 0 0 5 3 】

より詳述すると、従来、水電解装置における運転圧力は、一般的に発生ガスの両側また

50

は酸素側のみの装置出口配管付近に、系内の圧力が設定圧力に達したら開となる調圧弁を設けることで系内の圧力を所定の圧力に保つ方法がとられている。

【0054】

水電解運転に伴い各極の純水貯蔵兼気液分離用のタンク44、54には水の出入りが発生するため、水位は常に変化しており、結果的にタンク44、54の気層容積は常時変化している。この気層容積の変化や、その他諸々の原因により両極間に差圧が発生するため、通常は両極間に一定値以上の差圧が発生した場合に、高圧となった極の圧力を、調整弁や電磁弁の作用により、調整し、両極間差圧を解消する方法が取られている。

【0055】

気層容積が小さいほどタンク44、54の水位変化に伴う圧力変化が大きくなるため、タンク44、54への給水や、タンク44、54からの排水、圧力調整用排気といった操作が重なると、差圧の乱れが激しくなり、より正確で高精度な追従性と制御性が求められる。特に装置の起動・停止時は、昇・降圧する圧力幅が定常運転時の数倍であり、その昇・降圧を短時間に両極均等に行う必要があるため制御が機能しなくなる場合がある。

10

【0056】

これに対して、水素製造装置41では、差圧耐性を向上させた水素製造セル1を用いているため、周辺装置側での差圧制御が一切不要であり、酸素系統は常時常圧のため、図3からもわかるように、従来装置の酸素排気側の配管56に必要な酸素側のフィルタ、安全弁、調整弁、電磁弁、調圧弁が不要になっている。また、酸素系統の電磁弁46、75やポンプ43、ならびに酸素系統への補給水ポンプ61の仕様を、高圧対応の特殊仕様から常圧対応の通常仕様に変更できる。水素系統については、電磁弁80の上流側に設ける調整弁が不要である。

20

【0057】

さらに、水素側、酸素側の水貯蔵兼気液分離用のタンク54、44についても、気層部に差圧調整用としてのバッファ機能を持たせる必要はなく、気液分離機能と給排水に対して水位制御を確実にできる程度の水容量があればよいため、従来タンクに比べるとはるかに小型化が図れ、その結果、装置全体としてコンパクトにすることが可能である。

【0058】

また従来装置では、水素製造セル1の水素発生量の増加に供ない、タンク54、44を大型化する必要があったが、水素製造装置41では水素製造セル1の水素発生量に依存することなく、給排水量を調整するだけで特段の大型化を必要としない。タンクの小型化は、系内の水素ガス、酸素ガス、水の保有量の低減につながるため、万が一、水素製造セル1が破損したときにも、その被害を低減でき、装置としての安全性が高まる。

30

【0059】

そして従来装置での差圧制御は、起動時、停止時、運転時、各種異常発生時のあらゆる状況で必要であったため、制御項目が多く制御アルゴリズムが複雑になるばかりでなく、制御不良の原因でもあった。

【0060】

これに対し、水素製造装置41では、前記したように、差圧制御が一切不要であることから、主要な制御はタンク44、54内の水位制御と、水素製造セル1への電力制御のみであり、いずれの制御も機構が簡単で信頼性の高いセンサを用いた簡易な制御のみとなり、制御アルゴリズムの簡素化が図れるため、装置としての信頼性が向上する。

40

【0061】

以上のような効果を有する水素製造装置41は、次のような場面で極めて有用である。

(1) 発電量の変動が激しい電力での水素製造

すなわち、太陽電池を用いた太陽光発電や風力発電等の変動の激しい電力を用いて水電解する場合、従来装置では発電量が減少して水電解しない場合には酸素中の水素濃度が上昇しないように何らかの対策が必要であった。水電解専用セル内部では、極間の分圧差に応じて高分子膜を介したガス透過があるため、透過量に対して電解によるガス発生量が少ないと酸素側の水素濃度あるいは水素側の酸素濃度が上昇する。

50

この場合、もし酸素側の水素濃度が爆発下限濃度にまで達した場合には、セル自体に何ら異常がなくても触媒上で燃焼反応が起きてセルが破損してしまう。これを防止してセルを保護するためには、水素需要がなくても一定値以上の発生量で運転し続けるか、系内のガスを排気して系内圧力を下げる必要があるが、従来の装置では系内圧力を低下させるのに両極間の圧力を制御する必要があり、常圧まで減圧するのに数分以上を要していた。また、急激な減圧に伴い循環ポンプに気泡が混入することで水の循環不良が生じ、その気泡を排除するという目的でも数分以上は必要であった。さらに、再度昇圧する場合にも、急激に圧力上昇させることはできないため定格圧力に到達するまでは数分間必要であった。

そのため、従来の装置は頻繁な起動停止が想定される変動する電力を用いた水素製造用途には適しておらず、また系内のガス保有量が多いことからセルを保護するために系内圧力を低下させる場合の排気水素量も多くなり、エネルギー的な無駄も多かった。

10

【 0 0 6 2 】

それに対して水素製造装置 4 1 では、耐圧性能が向上した水素製造セル 1 を用いているため、水電解しない場合には系内の水素ガスを一切の圧力制御をすること無く、単に弁を開放するだけで排気でき、数秒で系内を常圧まで減圧することが可能である。また系内の水素ガス保有量も少ないことから、従来装置に比べればエネルギーの無駄も低減できる。また再度昇圧する際に、急激に圧力を上昇させることが可能である。よって、停止後でも瞬時に再起動でき、系内容積が小さいため起動後数秒～数 10 秒で所定の圧力まで昇圧できせる。このため、起動停止が頻繁に起こるような変動が激しい電力を用いた電解に適している。

20

【 0 0 6 3 】

(2) 水素需要に合わせた水素製造

前記したように、水素製造装置 4 1 は、短時間で所定の圧力まで昇圧でき、頻繁な起動停止にも対応できることから、従来の水電解装置で対応していた水素需要のみならず、将来的には燃料電池自動車等の水素を必要とする機器に対して、水素需要に応じた瞬時の水素製造が可能である。なお、その時の電力源は系統電力、太陽光や風力といった自然エネルギーなどあらゆる電力を利用可能である。

【 0 0 6 4 】

前記実施の形態の水素製造セル 1 は、セパレータ 1 5、1 7 に形成された流路 1 4、1 6 は、各セパレータ 1 5、1 7 に形成した溝と、酸素側集電体 1 2、水素側集電体 1 3 の面とで形成したものであったが、図 4 に示した構造を有する水素製造セル 1 0 1 も提案できる。

30

【 0 0 6 5 】

この水素製造セル 1 0 1 は、セパレータとして金属薄板セパレータを用いたものであり、図 4 は内部の流路断面(平面断面)を模式的に示している。この水素製造セル 1 0 1 は、電極触媒層が両面に形成された固体高分子電解質膜 1 1 の両面に、方形の酸素側集電体 1 2 と水素側集電体 1 3 が配置されている。既述の水素製造セル 1 と同様、酸素側集電体 1 2 は、水素側集電体 1 3 よりも大きく、酸素側集電体 1 2 の縁部が、全周に渡って、水素側集電体 1 3 の縁部の外方に位置している。

【 0 0 6 6 】

そして酸素側集電体 1 2 の外側には、反応流路 1 0 2 を形成するためのセパレータ 1 0 3 が配置され、水素側集電体 1 3 の外側には、反応流路 1 0 4 を形成するためのセパレータ 1 0 5 が配置されている。この例では、酸素側集電体 1 2 とセパレータ 1 0 3 との間の空間、及び水素側集電体 1 3 とセパレータ 1 0 5 との間の空間に、各々多孔質の金属メッシュを挿入することで各流路 1 0 2、1 0 4 が形成されている。そして各流路 1 0 2、1 0 4 が形成領域は、酸素側集電体 1 2 側の流路 1 0 2 の方が、水素側集電体 1 3 の流路 1 0 4 よりも大きく、流路 1 0 2 の形成領域外方端部は、流路 1 0 4 の形成領域外方端部よりも外方側に位置している。なお、各流路 1 0 2、1 0 4 が形成領域に大きさについては、これに限られるものではない。

40

【 0 0 6 7 】

50

なお反応流路側の反応に伴い発生する熱を取り除くために設けられている冷却水流路等の部分についても、同様に金属メッシュで構成してもよい。多孔質の金属メッシュによってこれら流路を形成すると、高価となるが、セパレータ機構やシール形状を単純化できるメリットがある。

【0068】

そしてこの水素製造セル101においては、セパレータ103、105間における酸素側集電体12の外方端部と、水素側集電体13の外方端部に、各々対応するシール材111、112が配置され、セパレータ103、105によって挟持されている。そしてシール材111における酸素側集電体12の端部外周側には、固体高分子電解質膜11に凸に突出するリップ111aが、酸素側集電体12を囲むように形成され、一方、そしてシール材112における水素側集電体13の端部外周側には、固体高分子電解質膜11に凸に突出するリップ112aが水素側集電体13を囲むように、形成されている。リップ112aは、固体高分子電解質膜11を介して、酸素側集電体12の周辺部と対面している。各リップ111a、112aは、たとえば金型を用いて、シール材111、112と一体成型することで容易に形成できる。

10

【0069】

またこれらシール材111、112は、セパレータ103、105と焼き付けや射出成型等により一体化するか、プレス加工でセパレータ103、105に溝を設けその部分にシール部材を埋め込むことによって、シール部材に内圧がかかってもシール部材が外方に移動しない構造とすることが好ましい。

20

【0070】

かかる構成を有する水素製造セル101によれば、流路102、104の端部位置、及び酸素側集電体12、水素側集電体13の端部位置が、各部材の重合方向(図4中の上下方向)からみて、いずれも重なっておらず、また断面的に凹凸のある流路102、104よりも、断面的に平滑な酸素側集電体12、水素側集電体13の方が全体的に一回り大きくなっており、平滑な集電体とシール部材のみで固体高分子電解質膜11を挟持する構造としている。そのため、シール材111、112が変形して流路102、104に入り込んで流路圧損上昇等の問題を生じたり、入り込むことでシール面圧が低下することは無い。したがって、前記した水素製造セル1と同様、水素側から酸素側に向かう正の圧力差に対する耐性を確保できる。

30

【0071】

また上記構成を有する水素製造セル101では、セパレータ105との間の空間に、各々多孔質の金属メッシュを挿入することで各流路102、104が形成されているので、厚みが全面的に均等に製作できる。しかも集電体との接触が均一になるので、導体抵抗が低くなり、高効率での水素製造が可能である。その他、流路を構成するセパレータの厚みが薄く、かつ軽くでき、そのうえ金型が必要ないのでイニシャルコストがかからないというメリットも享有できる。

【0072】

さらにまた図5に示した水素製造セル151も提案できる。この水素製造セル151は、金属薄板を波板形状にプレス成形したセパレータ152、153を用いたものであり、セパレータ152、153に、シール材111、112を焼付けや射出成型によって一体化したものである。そして酸素側集電体12とセパレータ152との間に形成される空間が、酸素側の反応流路14cとなり、セパレータ152の外側に形成される空間(実際には、同形の他の水素製造セル151を積層した際に、当該他の水素製造セル151のセパレータとによって形成される)が、酸素側の背面を流れる冷却水の流路14dとなる。同様に、水素側集電体13とセパレータ153との間に形成される空間が、水素側の反応流路16cとなり、セパレータ153の外側に形成される空間(実際には、同形の他の水素製造セル151を積層した際に、当該他の水素製造セル151のセパレータとによって形成される)が、水素側の背面を流れる冷却水の流路16dとなる。もちろん既述の水素製造セル1、101と同様、酸素側集電体12は、水素側集電体13よりも大きく、酸素側

40

50

集電体 1 2 の縁部が、全周に渡って、水素側集電体 1 3 の縁部の外方に位置している。

【 0 0 7 3 】

またこの水素製造セル 1 5 1 においては、シール材 1 1 1 における外側であって、リップ 1 1 1 a と対応する位置に、外側に凸に突出する同形のリップ 1 1 1 b が設けられている。このリップ 1 1 1 b は、水素製造セル 1 5 1 を積層してスタック構成とした際に、冷却水の流路の気密性を確保するためのものである。

【 0 0 7 4 】

かかる構成の水素製造セル 1 5 1 によれば、流路を形成するセパレータをプレス加工によって容易に製作できるから、大量生産に適しており、それによって 1 枚あたりの単価を低廉にすることが可能である。

【 0 0 7 5 】

本発明は、固体高分子形の水電解装置と燃料電池のセルを一体化した可逆セルに対しても適用がある。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 6 】

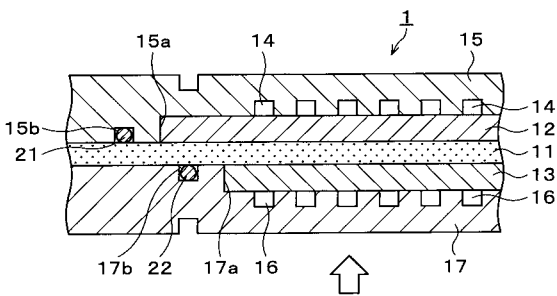
本発明は、水電解を利用して高圧水素を製造する際に有用である。

【 符号の説明 】

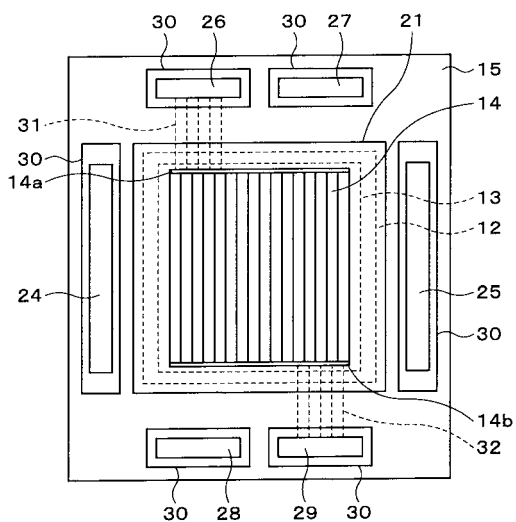
【 0 0 7 7 】

- 1 水素製造セル
- 1 1 固体高分子電解質膜
- 1 2 酸素側集電体
- 1 3 水素側集電体
- 1 4、1 6 流路
- 1 5、1 7 セパレータ
- 2 1、2 2 Oリング

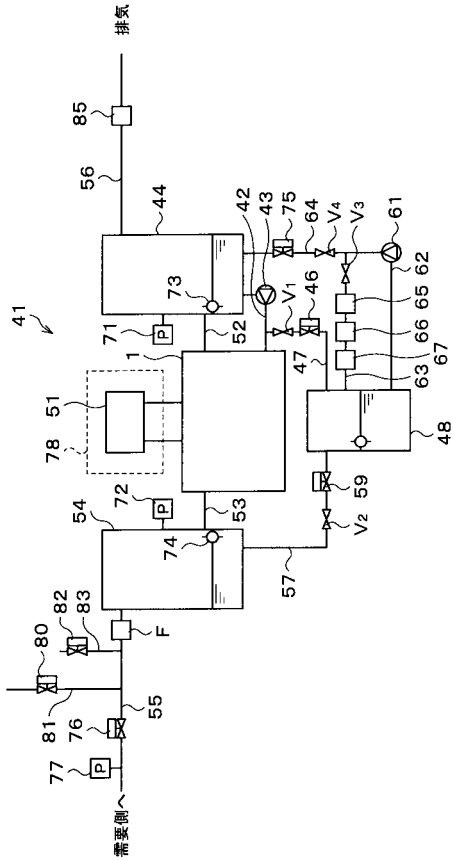
【 図 1 】



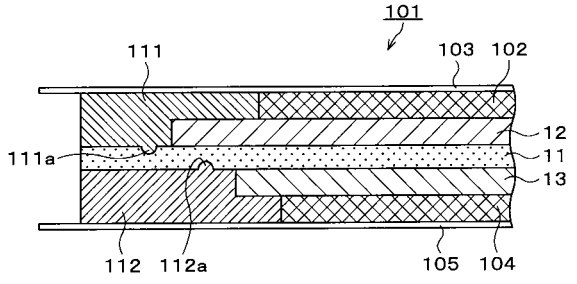
【 図 2 】



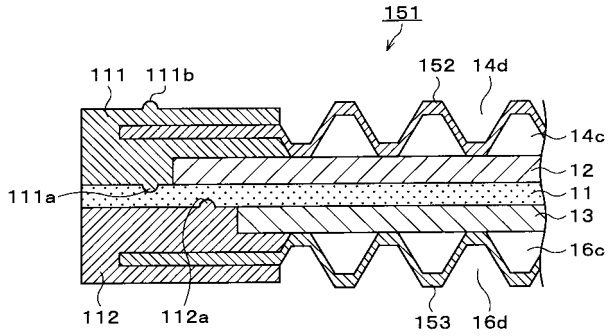
【 図 3 】



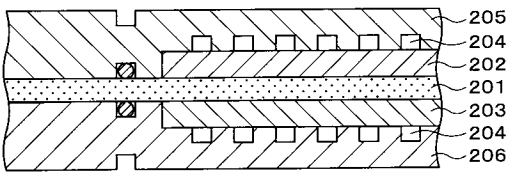
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K021 AA01 BA02 BC01 BC04 CA01 CA02 CA04 CA05 CA08 CA09
CA11 DB10 DB40 DC03
5H026 AA06 CC03 CX08
5H027 AA06 BA11