高温水蒸気電解による 水素製造予備試験

日野 竜太郎*, 宮本 喜晟*

(1992年 11月 4日 受理)

*Preliminary Test of Hydrogen Production by
High-Temperature Electrolysis of Steam*

By Ryutaro HINO and Yoshiaki MIYAMOTO

KEYWORDS : *high-temperature electrolysis, dissociation, hydrogen production, HTGR type reactors, solid electrolytes, electrolysis cells, very high temperature, temperature dependence, electric potential*

固体電解要素を用いた高温水蒸気電解による水素製造法は、固体電解質型燃料電池の逆反応を利用するもので⁽¹⁾⁽²⁾、反応プロセスが原理的に単純かつ高効率であり、しかも機器構成がシンプルで、材料腐食の問題が少ないという優れた利点を有している。そのため、高温ガス炉を熱源とする水素製造法の一つとして期待が寄せられている⁽³⁾。この場合、高温ガス炉で発電を行うとともに高温の水蒸気を製造し、これらを水蒸気電解反応器に供給して水素を製造する。しかしながら、高温水蒸気の電解特性、システムの運転特性、固体電解要素(以後、電解要素)の耐久健全性などについては不明な点が多く、それらの検証と高性能な電解要素の開発が課題となっている。

本報では、高温水蒸気電解による水素製造予備試験を実施し、試験装置の概要、電解試験の方法、試験で得られた水素発生等の結果について述べる。

1. 試作した固体電解要素および試験装置

試作した電解要素の概要を Fig. 1 に、外観を Photo. 1 に示す。電解要素は、カルシア安定化ジルコニア (CSZ) 製の円筒管(基体管)表面上に 12 個の電解素子(セル)を直列に配置したもので、12 個のセルを並べた部分が高温水蒸気の電解部となる。水蒸気は基体管壁内を透過してセルの陰極に到達し、そこで電子を受け取って H_2 ガスに解離し、同時に酸素イオンとなる。解離した H_2 ガスは基体管壁を透過して主流中に入り、系外へと導かれる。酸素イオンは電解質中を陽極側へ移動し、陽極で電荷の授受を行なって O_2 ガスとなる。基体管の外径は 22 mm, 全長は 700 mm である。

Fig. 1 Structural drawing of electrolysis tube with 12 cells

Photo. 1 External view of electrolysis tube

電解セルは、電解質にイットリア (8 mol% Y_2O_3) 安定化ジルコニア (YSZ) 薄膜を用い、その上下に陰極 (Ni サーマット) 膜と陽極 (ランタンコバルタイト, $LaCoO_3$) 膜をプラズマ溶射した構造である。各セルはインターコネクタで接続され、電解部の両端から電極リード膜を電解要素の両端まで引き出している。インターコネクタと電極リード膜の外面には酸化による材料変質と生成した水素の透過等を防ぐた

めに、保護膜と気密膜をそれぞれ溶射で成膜してある。これらの膜の厚さは 0.1~0.25 mm の範囲にある。電解要素の両端には電極端子およびシール端として銅コーティングを施し、電極リード膜をこれに接続している。銅コーティングには白金電極線も溶接しており、これを通して直流電圧を供給する。

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

Fig. 2 に試験装置の系統を示す。電解要素はインコネル 600 製円管内に収納しており、全体を電気加熱炉内で最高 1,000°C まで加熱する。電解要素の内側には水蒸気を流し、電解部において水素を発生させる。水蒸気のキャリアーガスとして高純度 Ar ガスを用い、Ar ガスを露点発生器に通して所定の濃度で水蒸気を含有させた。電解要素外面に位置する陽極の LaCoO_3 については、雰囲気ガス中の酸素量が低下すると導電率が著しく減少するため、電解要素の外側には Ar ガス中に酸素を 0.6 % 程度混入させて供給した。

Fig. 2 Schematic diagram of test section

電解要素の入口/出口部において、ガスと空気の流量、圧力、温度およびガス露点をそれぞれ計測した。水素発生量はガス露点の減少量から換算して求めた。電解電圧は直流定電圧電源を用いて所定の電圧値で印加し、電解要素を流れる電流は、標準抵抗器 (1Ω) を介して電圧値に変換して計測した。

2. 試験条件および試験操作

試験条件は次の通りである。

電解温度：857, 907, 963°C

Ar ガス流量：2.2 Nl/min

電解要素入口露点： $\sim 35^\circ\text{C}$

(電解要素入口水分量：0.11 g/min)

電解試験を実施する前に、電解要素の乾燥と陰極の還元を行なった。この操作は高価な白金材をセルの電極として用いる場合には必要ないが、本試験のように実用化を目的として Ni サーメットを陰極に用いる場合には不可欠である。Ni サーメットは YSZ と NiO の混合物であり、両者ともに電気絶縁

体であるため、電極として動作させるためには NiO を還元して Ni とし、電子導電体に変換する必要がある。この陰極材料の還元操作では、電解要素は固体電解質型燃料電池として動作する。試験の途中で、ガス温度が約 850°C、水素濃度が約 3.6 % のときに無負荷で 7 V 以上の直流電気が発生することを確認した。

3. 試験結果

水素発生量と印加電圧の関係を Fig. 3 に示す。水素発生量は出口露点の変化から求めており、水素発生量の少ない領域では露点変化量が微小なので発生量の値の誤差が大きい。図にみられるように、水素の発生量は温度が高くなるほど増大し、857°C では約 2.2 Nl/h、907°C では約 2.8 Nl/h、963°C では約 3.4 Nl/h の水素を発生させることができた。高温水蒸気電解では、同じ印加電圧であれば温度が高いほど水蒸気の電気分解が促進されるが、この結果はそれを示している。この結果は、実用的な基体管方式の電解要素を用いて水素を製造できること、すなわち高温水蒸気電解による水素製造を実現できることを示すものといえる。ただし、このときの水蒸気利用率(電解要素に流した水蒸気のうち、分解した割合)の最高値は、ガス温度が 857°C では 38 %、907°C では 45 %、963°C では 50 % であり、50 % 以上の水蒸気は利用されないまま系外に放出されている。

Fig. 3 Relationship between hydrogen production rate and applied voltage

実用化するためには、水蒸気製造を含む全体の熱効率を高めるうえで水蒸気の利用効率をより向上させる必要がある。現行の基体管方式では、基体管壁内を透過して陰極面に到達した水蒸気のみが電気分解

されるため、水蒸気の到達量を増やすには基体の気孔率を高めなければならない。これは電解要素の製造方法とも関連しており、高性能な電解要素を開発するための課題である。

Fig. 4 に印加電圧と要素の電気抵抗の関係を示す。この電気抵抗は見かけの電気抵抗であり、印加電圧/電流で評価した。図にみられるように、電気抵抗はガス温度の上昇とともに減少している。温度に関係する電気抵抗として陽極の LaCoO_3 膜がある。 LaCoO_3 の導電率は温度上昇とともに高くなるため⁽⁴⁾、ガス温度の上昇は陽極膜の電気抵抗を低下させる働きをする。一方、印加電圧の上昇とともに抵抗は減少する傾向にある。このように抵抗が減少する原因として、発生した水素の一部がまだ十分に還元されていない陰極を還元するのに用いられ、水素発生量の増加に伴い陰極の還元がさらに進行して電気抵抗が低下することが考えられる。ただし電気抵抗は、857°Cでは約 14 V、907°Cでは約 13 V、963°Cでは約 12.5 V からほぼ一様な値となっており、このときの電気抵抗値は、857°Cでは約 27 Ω 、907°Cでは約 22 Ω 、963°Cでは約 20 Ω である。これらの電気抵抗値は、実験において電解可能かどうかを計るための目安として利用することができる。すなわち、これらの値よりも大きい場合には、陰極が十分に還元されていないとして再度還元を行い、それでも抵抗値が減少しない場合にはセルが破損しているとみなせる。

Fig. 4 Relationship between apparent resistance and applied voltage

Fig. 5 に、発生した水素の燃焼熱(高位発熱量)と電解要素印加電力との関係を示す。この関係は高温水蒸気電解率を表す。図に見られるように、温度が

高いほど効率は向上しており、高温ほど水蒸気電解が有利であることを示している。また、印加電力が低い領域では、発生水素の燃焼熱と印加電力はほぼ等しいが、印加電力が増加しても発生水素の燃焼熱は飽和する傾向にある。例えば、963°Cでは最高印加電力の約 63 %が水素発生に用いられ、残りの電力が電気抵抗損失として消費されていることがわかる。

Fig. 5 Relationship between applied power and combustion heat of generated hydrogen

4. 結 言

高温水蒸気電解に関する基礎的な電解特性、固体電解要素の取扱い技術等を蓄積すること等を目的として、イットリア安定化ジルコニアを電解質とした 12 セル構造の実用的な電解要素を試作して予備試験を行なった。本試験により高温水蒸気電解を開始するまでの手順をほぼ確立するとともに、963°Cにおいて 3.4 Nl/h で水素を発生させることができた。今後は電解による水素発生特性のより詳細な測定を行うとともに、さらに多量の水素を発生させることのできる高性能な電解要素の開発を進める予定である。

終りに、貴重な助言を頂いた三菱重工業㈱ 内田 聡氏、日本原子力研究所 清水三郎氏に感謝します。

— 参考文献 —

- (1) SPACIL, H.S., et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1618 (1969).
- (2) SPACIL, H.S., et al.: *ibid.*, **116**, 1627(1969).
- (3) 原研: “高温工学試験研究の現状”, (1991).
- (4) 水崎純一郎: 電気学会論文集 A, **110**[4], 221(1990).