

JAERI-M

82-186

トリチウム水分解を目的とした
固体電解質電解セルの特性

1982年12月

小西 哲之・大野 英雄・吉田 浩・成瀬 雄二

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行　日本原子力研究所
印　　刷　　山田軽印刷所

トリチウム水分解を目的とした固体電解質電解セルの特性

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部

小西哲之・大野英雄⁺・吉田 浩

成瀬雄二

(1982年11月15日受理)

核融合炉燃料サイクルにおいて必要なトリチウム水の分解プロセスとして固体電解質電解法をとりあげ、その特性について研究を行った。

電解セルの特性を表わす理論式はネルンストの式を応用して導出した。水から水素への転換率は、開路電圧（Ir-free 電圧）によって決定され、温度の影響は小さい。約1.3V の開路電圧で 99.9 % の水が分解され、さらに電圧をかければ転換率は限りなく 1 へ近づく。

カルシア安定化ジルコニアおよびイットリア安定化ジルコニアを用いて、500 °C から 900 °C の範囲でアルゴンキャリアガス中の水蒸気の電解実験を行った。得られた特性は理論式とよく一致した。交流ブリッジを用いて測定した電解セルのイオン電導度はアレニウス則に従い温度の上昇とともに増加する。この結果に基づき、操作温度に対する電解セルの電流密度の上昇を求めた。セル単位面積当たりの処理量は温度が高い程大きいことが判明した。

固体電解質電解セルのトリチウムシステムへの適用例について検討を行った。核融合炉燃料精製系およびプランケットトリチウム回収系は本電解セルを用いることによって単純なシステムに構成することができる。また、セルからのトリチウム透過量は、極めて少ないものと期待されるが、操作温度にはあまり影響されないことが判明した。

Characteristics of Solid Oxide Electrolysis Cell
for Decomposition of Tritiated Water

Satoshi KONISHI, Hideo OHNO⁺, Hiroshi YOSHIDA
and Yuji NARUSE

Division of Thermonuclear Fusion Research
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received November 15, 1982)

The characteristics of the solid oxide electrolysis cell have been studied for the purpose of the application to the decomposition process of tritiated water in the fusion fuel cycle.

Characteristics of the cell were expressed using the Nernst's equation. Conversion ratio of water to hydrogen depends on the open circuit (Ir-free) voltage and little depends on the temperature. Experiments on the electrolysis of water in Ar carrier were carried out using calcia stabilized zirconia (CSZ) and yttria stabilized zirconia (YSZ) in the temperature range of 500°C to 900°C. The characteristics well agreed with the theory. Ionic conductivity of the cells were measured and proved to be written in Arrhenius forms. The upper limit of current density across the cell can be inferred from the results as a function of the operation temperature.

Designs of the electrolyzer and application to the tritium systems for fusion reactor are also discussed. Tritium permeation from the electrolyzer is expected to be very small irrespective of the operation temperature. Tritium systems with recovery process from tritiated water will be simplified by use of the electrolyzer.

Keywords: Tritium, Tritiated Water, Electrolysis, Solid Electrolyte, Ionic Conductivity, Stabilized Zirconia, Nernst's Equation, Fusion Reactor Blanket, Fuel Cleanup System, Electrolyzer

+ Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1.はじめに	1
2.セル特性の理論式	2
3.実験	4
4.結果および考察	4
i) カルシア安定化ジルコニアセル	4
ii) イットリア安定化ジルコニアセル	5
iii) 電圧の上限	6
5.トリチウムシステムへの適用	7
i) トリチウム水電解装置の構成	7
ii) トリチウムシステムへの適用例	8
6.結論	9
謝辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Equation for the characteristics of the cell	2
3. Experiments	4
4. Results and discussion	4
i) Calcia stabilized zirconia	4
ii) Yttria stabilized zirconia	5
iii) Upper limit of voltage	6
5. Application to the tritium systems	7
i) Structure of electrolyzer	7
ii) Application to the tritium systems	8
6. Conclusion	9
Acknowledgement	9
References	10

1. はじめに

D T反応による核融合炉システムでは種々の過程でトリチウム水が生成される。例えば、ブランケットからの増殖トリチウムやプラズマ排ガス中の不純物、一次系から透過・漏洩したトリチウムは、そのまま、または触媒による酸化を経て、吸着・冷却操作によって水の化学形で回収される。トリチウム有効利用の面から、これらは水素の化学形に戻して燃料として使用することが必要である。また、安全取扱いの面からも、生体にとってより危険性の高い化学形であるトリチウム水は分解して扱うことが望ましい場合がある。

トリチウム水分解法に求められる条件は以下のようになろう。

- ①安全性・信頼性があり、長寿命である。
- ②トリチウムインベントリーが少ない。
- ③放射性廃棄物を出さない。
- ④気相で連続操作ができる。
- ⑤トリチウム透過が少ない。
- ⑥小型・単純である。

一方、これまでにトリチウム水分解法として活性金属還元法¹⁾、固体高分子電解質(SPE)電解法²⁾、水溶液電解法などが提案されているが、活性金属法は上記条件の①、③、⑤、SPE電解法は①(放射線損傷が報告されている²⁾)、④、また水溶液電解法は②、④を満たさない。

トリチウム水分解プロセスは、トリチウム水から水素の化学形でトリチウムを回収する一方、酸素をトリチウムから分離し安全に系外へ除去する機能を持つ必要がある。活性金属還元法では酸素はトリチウムに汚染された金属酸化物の形で取出され、また前述の二種の電解法では生成酸素中にトリチウム水蒸気が含まれる。したがってこれらの方法ではさらにトリチウム閉じこめのための工程が必要となる。

筆者らは固体電解質セルを用いた水蒸気の電解法をトリチウム水の分解法として提案している^{3), 4)}。本法は、前述したトリチウム水分解法に求められる条件をすべて満たすことが可能である。セルはセラミックおよび貴金属で構成されるため、放射線損傷、腐食、劣化およびトリチウム透過などの懸念が少ない。また、水蒸気の電解であるため気相での連続処理が可能であり、トリチウムインベントリーも極めて小さい。一方、生成する酸素は、電解質が酸素イオンのみを通すイオン導電体であるため、トリチウムに汚染される危険が極めて少ない。

この固体電解質セルをトリチウム水分解に用いるためには、反応装置としての特性を明らかにし、操作条件、処理能力など設計に必要なデータを得なければならない。本報告は、このセルの特性を研究し、トリチウム水分解法としての可能性を検討したものである。本法には前述の特徴の他、不活性ガスなどとの混合ガス中の水蒸気も分解できる、純粋な水蒸気の分解に際しては純度の高い水素が得られる、などの反応装置として有利な可能性もある。これらについても、実験とともにシステム構成例の考察を通じて検討を行った。

2. セル特性の理論式

固体電解式電解法の原理は別報^{3), 4)}に詳述したので、ここでは概略のみを述べる。

本法で用いる固体電解質は酸素イオン導電体であり、ジルコニア、トリア、セリアなどの MO_2 型酸化物に2価ないし3価の金属イオンを10%前後固溶させたものである。結晶構造はfluorite型であるが多数の酸素イオン空格子点を持ち、空格子拡散機構によって酸素イオンが非常に大きな移動度を示す。これらは酸素の関与する電気化学反応において電解質として使用することができ、水素製造を目的とした水電解槽、酸素濃度計、燃料電池への応用が知られている^{5), 6), 7)}。

水の電解は、電解質膜の両側に電圧をかけ、カソード側に水を供給することによって行う。水はカソードで還元されて水素になり、酸素イオンのみが電解質中を移動してアノードで O_2 となる。以上の過程は可逆であり、逆の反応は燃料電池で行われる。したがって、電解質が間に介在しているが、この反応は水の分解 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ として扱うことができる。

電解セルの特性を表わす式は、定常状態において電極表面で平衡に近いガス組成が達成されるとして、Nernstの式から導くことができる。すなわち、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の反応の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

ここで、 a_{H_2} 、 a_{O_2} 、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ反応の起こっている場所（カソード面）での H_2 、 O_2 、 H_2O の活量であり、 ΔG^0 は温度Tにおけるこの反応の標準自由エネルギー変化（J/mol）である。 $E = \Delta G / |z| F$ （|z|は電荷数）より

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

と、電圧で表わすことができる。ここで、 $E^0 = \Delta G^0 / |z| F$ であり、この値は温度Tにおける、反応 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の標準起電力に等しい。Eは、電極表面における反応前後の電気化学ポテンシャル差であり、電解に必要な電圧を表わしている。

活量aは、この電極反応が気相に接して行われるため H_2 、 H_2O についてはカソード面における分圧で表わされる。一方、 a_{O_2} は、電解質内で一樣であればアノード面における分圧を用いることができるが、酸素イオンが移動しているとき、つまり電解電流が流れているときは電解質内の抵抗に応じた勾配が生じてアノード面とカソード面での値は異なる。このときの a_{O_2} の差は、電気化学ポテンシャルの差として電位差 Ir で表わされる。

$$RT \ln a_{\text{O}_2}^{\text{cat}} - RT \ln a_{\text{O}_2}^{\text{an}} = 2F Ir \quad (3)$$

ここで、Iは両電極間の電流、rは抵抗である。これを用いて(2)式は

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} + Ir \quad (4)$$

となる。ここで、 P_{H_2} 、 P_{H_2O} はカソード面、 P_{O_2} はアノード面における H_2 、 H_2O 、 O_2 の分圧である。この式は、電流が存在する場合は、電解電圧として Ir 損失に相当する分が余計に必要であることを示している。以後、両極にかけられる電圧 E をセル電圧、 $E - Ir$ の値を開路電圧（ Ir -free 電圧）と呼ぶ。セル電圧は実際に電解に必要な電圧であるが、アノードおよびカソードにおけるガス組成に対応する電位差は開路電圧である。

ここで、電解セルを模式的にFig. 1 のように考える。セル内のガスが十分に混合され、電極表面に達することができるとき、セル内およびセル出口でのガス組成は(4)式に従った値で平衡に達する。つまり、セル内のガス流にバイパス流が存在しない限り、いかなる形状のセルも完全混合槽と考えて一般性を失なわない。

セルに流入する水蒸気の流量を f_0 (mol/sec), 分圧を P_0 (atm) とする。電解反応が進行している間、アノードで O_2 は大気中に流出するとして $P_{O_2} = 1$ とする。セルから出る水蒸気の流量を f (mol/sec) とすると、水素の流量は $f_0 - f$ 、カソード側では水が分解して水素になってしまってモル数は変化しないので、セルのカソード側において水蒸気圧は $P_0 f / f_0$ 、水素分圧は $P_0 (f_0 - f) / f_0$ となる。これを(4)式に代入して次式が得られる。

$$E - Ir = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{f_0 - f}{f} \quad (5)$$

この式には分圧の入った項がない。つまり、水蒸気の濃度にかかわらずこの式は成立する。セルに供給された水蒸気の分解率 $a = f_0 - f / f_0$ を使って表わすと、

$$E - Ir = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a}{1-a} \quad (6)$$

また、電解電流に換算して $I = (f_0 - f) / 2F$ 、 $I_0 = f_0 / 2F$ とおくと、

$$E - Ir = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{I}{I_0 - I} \quad (7)$$

となる。これらが電解セル特性の理論式であり、操作温度と電圧に対する電解反応の挙動を表わしている。

(6)式にみられるように、水の分解率 a はセルの開路電圧により決定され、ある開路電圧のもとでは水の流量や濃度によらず分解率が定まる。この関係をTable 1 およびFig. 2 にまとめた。図より明らかなように、水の分解は1 V以下で開始し、温度によらず約1.3 Vで分解率 a は99.9%に達する。更に電圧を上げれば a は限りなく1に近づく。温度によって特性曲線は勾配が変化するが、その差異はあまり大きくない。

(5)～(7)式にそれぞれ $f = \frac{f_0}{2}$ 、 $a = 0.5$ 、 $I = \frac{I_0}{2}$ を代入すると対数項が0になるので、

$$E - Ir = E_0/2 = E_0$$

となり、 $E - Ir$ の値から E_0 を実験的に求めることができる。これはポーラログラフにおける半波電位に相当する。一方、 E_0 の理論的な値は $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ の関係より計算し、Table 1 に示した。

3. 実験

実験に用いたセルの構造をFig. 3に示す。電解質管は11%カルシア(CaO)安定化ジルコニア(CSZ, *安定化度98%)および8%イットリア(Y₂O₃)安定化ジルコニア(YSZ, 安定化度100%)を試験管型に焼結させたもの(日本化学陶業製)を用いた。寸法は、外径13mm, 内径9mm, 長さ300mmである。この管の内側全面及び外側20cm²に白金ペーストを塗付し、大気中で加熱して多孔質金属電極とした。また、外側には白金線を巻付け、内側には白金線をとりつけた白金メッシュを圧着して端子とした。

電解質管は、Fig. 3のように、セルに組み込まれる。図下部の石英管の部分のみが電気炉中で加熱される。供給ガスは、石英管1と2の間を下降して予熱された後、電解質管と石英管2(内径16mm)の間隙を上昇する間に电解される。生成した酸素は電解質管内側より取出される。

Fig. 4に実験装置の構成を示す。キャリアガスとしてアルゴンを用い、加湿器を通して任意の水分濃度(0.1~10%)にした後、セルに送る。流量はマスフローコントローラー(上島製作所製5831型)により10~200SCCMに設定し、較正は石けん膜流量計(スタンダードテクノロジ製SF-11M型)によった。セル入口および出口における水分濃度は、水分計(パナメトリックス製700型)によって測定した。セルは電気炉によって500°C~900°Cに加熱し、白金-13%ロジウム白金熱電対によって温度を測定した。電源にはポテンシオスタット(北斗電工製HA-301型)を用い、セルに定電圧(設定精度0.1%)を供給した。同装置によって電解電流も測定される。出口ガス中の水素は、ガスクロマトグラフ(島津GC-6A)によって定量した。

セルの抵抗は、波型発生器(Wavetek製188型)とホイートストンブリッジ(横河ヒューレットパッカード製4255A型)を用いて交流二端子法によって測定した。電極界面における分極等の影響を除くため、周波数を100Hzから100kHzまで変化させて得た抵抗rを周波数の-1/2乗に対してプロットし、周波数を無限大に外挿して抵抗を求めた。測定の一例をFig.5に示す。図は、776°CにおけるYSZセルの抵抗のプロットである。

4. 結果および考察

i) カルシア安定化ジルコニアセル

固体電解質セルによる水電解法の可能性を実験的に検証するために、11%カルシア安定化ジルコニアを用いて実験を行った。本材料は電導度は特に大きくはないが、耐熱衝撃性に優れ、入手が容易である。

* X線で測定した立方晶の割合

3. 実験

実験に用いたセルの構造をFig. 3に示す。電解質管は11%カルシア(CaO)安定化ジルコニア(CSZ, *安定化度98%)および8%イットリア(Y₂O₃)安定化ジルコニア(YSZ, 安定化度100%)を試験管型に焼結させたもの(日本化学陶業製)を用いた。寸法は、外径13mm, 内径9mm, 長さ300mmである。この管の内側全面及び外側20cm²に白金ペーストを塗付し、大気中で加熱して多孔質金属電極とした。また、外側には白金線を巻付け、内側には白金線をとりつけた白金メッシュを圧着して端子とした。

電解質管は、Fig. 3のように、セルに組み込まれる。図下部の石英管の部分のみが電気炉中で加熱される。供給ガスは、石英管1と2の間を下降して予熱された後、電解質管と石英管2(内径16mm)の間隙を上昇する間に电解される。生成した酸素は電解質管内側より取出される。

Fig. 4に実験装置の構成を示す。キャリアガスとしてアルゴンを用い、加湿器を通して任意の水分濃度(0.1~10%)にした後、セルに送る。流量はマスフローコントローラー(上島製作所製5831型)により10~200SCCMに設定し、較正は石けん膜流量計(スタンダードテクノロジ製SF-11M型)によった。セル入口および出口における水分濃度は、水分計(パナメトリックス製700型)によって測定した。セルは電気炉によって500°C~900°Cに加熱し、白金-13%ロジウム白金熱電対によって温度を測定した。電源にはポテンシオスタット(北斗電工製HA-301型)を用い、セルに定電圧(設定精度0.1%)を供給した。同装置によって電解電流も測定される。出口ガス中の水素は、ガスクロマトグラフ(島津GC-6A)によって定量した。

セルの抵抗は、波型発生器(Wavetek製188型)とホイートストンブリッジ(横河ヒューレットパッカード製4255A型)を用いて交流二端子法によって測定した。電極界面における分極等の影響を除くため、周波数を100Hzから100kHzまで変化させて得た抵抗rを周波数の-1/2乗に対してプロットし、周波数を無限大に外挿して抵抗を求めた。測定の一例をFig.5に示す。図は、776°CにおけるYSZセルの抵抗のプロットである。

4. 結果および考察

i) カルシア安定化ジルコニアセル

固体電解質セルによる水電解法の可能性を実験的に検証するために、11%カルシア安定化ジルコニアを用いて実験を行った。本材料は電導度は特に大きくはないが、耐熱衝撃性に優れ、入手が容易である。

* X線で測定した立方晶の割合

Fig. 6 にセル抵抗の測定結果を示す。図中、●は 1 kHz の値であり、△は周波数を無限大に外挿して得られた値である。400 °C から 800 °C の範囲において、セル抵抗のアレニウスプロットは直線になり＊、活性化エネルギーとして 110 kJ/mol なる値が得られた。800 °C 以上では直線からずれるが、これは約 2 Ω の接触抵抗が直列に入っているものとして理解される。この抵抗は多孔質白金電極と電解質表面の間の接触抵抗と考えられる。

このセルで 934 °C において水の電解を行ったときの電流-電位特性を Fig. 7 に示す。開路電圧 (Ir-free) は実測した抵抗値と電流値によって求め、電流に対してプロットした。図において飽和電流値 $I_0 = 51 \text{ mA}$ であり、この特性は(5)式とよく一致している。また $E_{1/2}$ の値は 0.96 V であり、934 °C における理論値 0.95 V に極めて近い。この結果から、(5)式が電解セルの特性をよく表わしていることが確認された。

ii) イットリア安定化ジルコニアセル

セル特性の測定とトリチウム水分解装置設計に必要なデータの入手を目的として 8 % イットリア安定化ジルコニアによって実験を行った。この材料は、一般に用いられている安定化ジルコニア中では最も電導度が大きい。

セル抵抗の測定結果を Fig. 8 に示す。300 °C ~ 600 °C の範囲でアレニウスプロットは直線となり、活性化エネルギーは 82.8 kJ/mol であった。カルシア安定化ジルコニアに比べて抵抗の絶対値、活性化エネルギーともに低く、それだけ低い操作温度が可能となる。このセルの場合も約 2.5 Ω の接触抵抗と推察される抵抗があり、600 °C 以上の温度ではアレニウス関係からのずれが生じる。

このセルにおける電流-電位特性を Fig. 9 (a)~(d) に示す。図の (a)~(d) はそれぞれ、506 °C, 606 °C, 707 °C, 859 °C における結果で、黒丸はセル電圧と電流の関係、白丸は開路電圧と電流の関係を示す。開路電圧 $E - Ir$ は Fig. 7 と同じく、ポテンシオスタットで測定した電圧、電流値と交流二端子法による抵抗値から求めた。

図にみられるように、イットリア安定化ジルコニアセルも電流・電位特性は理論式と定性的によく一致し、電流は開路電圧 1.3 V 付近で飽和してカソード側に送られた水分子がほとんど全て電解されたことを示した。温度により飽和電流値が異なるのは、セル抵抗のちがいによるものである。さらに電圧を上げた場合、セル電圧 2.5 V の付近で電流が再び増加を開始することがある。この現象については、セルの操作条件を決定する上で重要であるので、後に詳しく述べる。

Fig. 9, (a)~(d) の電流・電位特性に対応する水の分解率・電位特性を Fig. 10 の (a)~(d) に示す。図中、実線は(6)式を用いて求めた理論値であり、白丸は実験値である。水の分解率は、水分計によって求めた電解セル入口および出口における水分濃度から計算した。図より明らかのように、特に高い温度においては実験と理論値はよく一致し、(6)式がセル特性をよく表わす

* ここでは抵抗（電導度）の温度変化を見易いように抵抗値を直接プロットしている。しかし厳密には、Nernst-Einstein の式 $\sigma T = \frac{N_i e z}{R} D$ より $\frac{T}{\sigma}$ または σT のプロットが正しいアレニウス関係を与える。

ことがわかる。低い温度 Fig. 10 (d)でのそれは、特性曲線の電圧軸方向での移動であり、抵抗の測定誤差または電極反応の過電圧や分極等の存在によって、開路電圧の評価に誤差が生じているものと考えられる。また、低い温度においては実験系内の残留水分により分解率の特に高い領域では計算値とそれを生じる。

Fig. 11は、水の分解率を水分計による水の定量とガスクロマトグラフによる水素の定量の双方より求めて比較したものである。実験は 908 °C において行った。図において白丸は水分計、三角はガスクロマトグラフによる値を示しているが、両者はよく一致している。

セル特性の理論値と実験値を比較することを目的として、 E^0 と実験値 $E^{1/2}$ を温度に対してプロットしたものが Fig. 12 である。実線は理論的に求めた E^0 、白丸は水分解率 $a = 0.5$ に対応する開路電圧 $E_{1/2}$ 、黒丸は電流値 $I = \frac{I_0}{2}$ より求めた $E_{1/2}$ を表わす。誤差は、数 10mV 程度であるが、やはり低い温度ではそれが大きくなる傾向がみられる。

以上の結果から、本電解セルの特性が 2 章で求めた理論式に従い、水の分解率が開路電圧によって決定されることが明らかになった。言い換えれば、セルの設計においては適当な電圧を設定することによって任意の分解率が得られることになる。

III) 電圧の上限

電解電流値飽和後、更に電圧を上昇するとセル電圧 2.5 V 前後でみられる電流の増加は、水の分解以外の電気化学反応または電子（ホール）電導の存在を示している。このとき、水の分解率に変化はみられない。しかし以下に述べる理由によって、この現象は避ける必要があると思われる。

考えられる過程のうち最も可能性が高いのは、カソードにおける電解質の還元反応である（アノードで起こり得るのは酸化反応であるが、ジルコニア電解質、白金電極、酸素のいずれについてもこの反応は考えにくい）。ジルコニアおよびイットリアの還元反応の ΔG^0 はそれぞれ 1040 kJ/mol および 1817 kJ/mol であり、これは還元電圧にして 2.69 V, 6.28 V があるので還元の起こりうるのはジルコニアである。ジルコニアが還元されると、化学量論的組成からのずれや金属相の生成が起こり、電子電導の発生やイオン電導度の低下をきたして遂には電解質として機能しなくなる恐れがある。

セル電圧の 2.5 V 前後という値は開路電圧にして 1.6 V 程度であり、カソードにおける電位差はジルコニアの還元電圧に比べてかなり低い。しかし、電解セル内の電流分布によっては計算上の開路電圧より高い電圧のかかる部分が生ずる可能性もあるので、電解質の損傷を未然に防ぐためには、セル電圧をジルコニアの還元電圧 2.7 V より十分低くする必要があると思われる。

このセル電圧の上限 E_{max} と前述した水の分解率と開路電圧の関係を用いて、温度に対するセルの運転条件を導くことができる。Fig. 8 に示したように、電解質の単位面積当たりの抵抗は運転温度によって決る。一方、水の分解率 a を設定するとこれに対応する $E_{max} - Ir$ の値が決るために、単位面積当たりの電流（電流密度）の上限が求まる。この結果を Fig. 13 にまとめる。 E_{max} はジルコニアの還元電圧 2.7 V より十分低い電圧として 2.0 V を想定し、使用電解質は厚さ 1 mm のイットリア安定化ジルコニアとした。運転温度に対して許される電流密度は指數関

数的に減少する。換言すれば、ある決った水の処理流量に対して必要な電解セル面積は温度が低い程大きい。

Fig. 13を用いて、設定された水の処理流量、分解率、操作温度に対応したセルの面積を決定することができる。図にみられるように、分解率 a に対する電流密度の変化は小さいので、高い分解率を設定してもセルの大きさはあまり変わらない。

これまで述べてきたように、セル電圧に上限を設定した場合、電解質のトリチウム透過によるアノード側の汚染に関して運転温度を下げる必要性は必ずしも有利でないことが結論される。安定化ジルコニアについて水素透過特性に関する報告はないが、アルミナなどにみられるようにアレニウス則に従うとすると、トリチウム透過係数は運転温度を下げれば指数関数的に減少する。しかし、このとき必要なセル面積も指数関数的に増加するのでトリチウム透過量は必ずしも減少するとは限らず、透過の活性化エネルギーが小さい場合はかえって増加する。結局、トリチウム透過量は電解質材料における水素と酸素イオンの透過量の比によって決定されることになるが、固体電解質では酸素イオンの透過係数が極めて大きいため、トリチウムの透過は温度にかかわらず小さいものと思われる。より電導度の大きな電解質材料においてこの傾向は顕著であろう。さらに、水素がジルコニア中をイオン(H^+)として拡散する場合には、電位勾配のためこれがアノード側へ移動することはほとんどあり得ない。

5. トリチウムシステムへの適用

i) トリチウム水電解装置の構成

実際にトリチウム水を用いる装置では、トリチウムの透過を低減化するため、トリチウムおよびトリチウム水を流通させるカソード側を内側、アノードを外側とする管構造が望ましい。Fig. 14(a)および(b)に装置の構造の一例を示す。電解槽は二重ないし三重管であり、電解質管内側にトリチウムおよびトリチウム水、外側に酸素が流通する。金属製外管と電解質管の熱膨張の差を吸収するため、(a)ではベローズを、(b)では試験管型の構造をそれぞれ用いた。

セラミックと金属の接合法は多く、ガラス系ソルダーやサーメット、セメント等による接着や、電解質管をフランジに加工して接合することが考えられる。安定化ジルコニアは機械的強度、耐熱衝撃・熱応力性に優れ、しかもFig. 14のような構成では接合部分は常温のまま使用できるので困難は考えられない。しかし、いずれの方法もトリチウム雰囲気中の健全性が確認されていないのが技術的問題点として指摘される。

2章において検討した特性を実際の装置で得るために、カソード側を流通するトリチウム水を含むガスが十分カソードに接触するように流动条件とセルの形状を設定する必要がある。この条件が満たされない場合、セルに供給されたトリチウム水は一部がそのまま排出され、所期の分解率は得られない。

今、電解セルカソード側での気体の流れを層流とし、平均流速を u 、流路の長さ ℓ 、流路の相当径を r とおくと、この条件は次式で表わされる⁸⁾。

数的に減少する。換言すれば、ある決った水の処理流量に対して必要な電解セル面積は温度が低い程大きい。

Fig. 13を用いて、設定された水の処理流量、分解率、操作温度に対応したセルの面積を決定することができる。図にみられるように、分解率 a に対する電流密度の変化は小さいので、高い分解率を設定してもセルの大きさはあまり変わらない。

これまで述べてきたように、セル電圧に上限を設定した場合、電解質のトリチウム透過によるアノード側の汚染に関して運転温度を下げる必要性は必ずしも有利でないことが結論される。安定化ジルコニアについて水素透過特性に関する報告はないが、アルミナなどにみられるようにアレニウス則に従うとすると、トリチウム透過係数は運転温度を下げれば指数関数的に減少する。しかし、このとき必要なセル面積も指数関数的に増加するのでトリチウム透過量は必ずしも減少するとは限らず、透過の活性化エネルギーが小さい場合はかえって増加する。結局、トリチウム透過量は電解質材料における水素と酸素イオンの透過量の比によって決定されることになるが、固体電解質では酸素イオンの透過係数が極めて大きいため、トリチウムの透過は温度にかかわらず小さいものと思われる。より電導度の大きな電解質材料においてこの傾向は顕著であろう。さらに、水素がジルコニア中をイオン(H^+)として拡散する場合には、電位勾配のためこれがアノード側へ移動することはほとんどあり得ない。

5. トリチウムシステムへの適用

i) トリチウム水電解装置の構成

実際にトリチウム水を用いる装置では、トリチウムの透過を低減化するため、トリチウムおよびトリチウム水を流通させるカソード側を内側、アノードを外側とする管構造が望ましい。Fig. 14(a)および(b)に装置の構造の一例を示す。電解槽は二重ないし三重管であり、電解質管内側にトリチウムおよびトリチウム水、外側に酸素が流通する。金属製外管と電解質管の熱膨張の差を吸収するため、(a)ではベローズを、(b)では試験管型の構造をそれぞれ用いた。

セラミックと金属の接合法は多く、ガラス系ソルダーやサーメット、セメント等による接着や、電解質管をフランジに加工して接合することが考えられる。安定化ジルコニアは機械的強度、耐熱衝撃・熱応力性に優れ、しかもFig. 14のような構成では接合部分は常温のまま使用できるので困難は考えられない。しかし、いずれの方法もトリチウム雰囲気中の健全性が確認されていないのが技術的問題点として指摘される。

2章において検討した特性を実際の装置で得るために、カソード側を流通するトリチウム水を含むガスが十分カソードに接触するように流动条件とセルの形状を設定する必要がある。この条件が満たされない場合、セルに供給されたトリチウム水は一部がそのまま排出され、所期の分解率は得られない。

今、電解セルカソード側での気体の流れを層流とし、平均流速を u 、流路の長さ ℓ 、流路の相当径を r とおくと、この条件は次式で表わされる⁸⁾。

$$u \ll \frac{28.8 D \ell}{r^2} \quad (8)$$

ここで、Dはカソード側ガス中での水分子の拡散係数であり、大体 $1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーである。流路を円形断面と仮定し、水蒸気濃度をC(−)、水蒸気流量を $f_0 \text{ mol/sec}$ とすると、ガスの全流量は

$$\frac{22400 f_0 T}{273 C} = \frac{\pi r^2 u}{4} \text{ (cm}^3/\text{sec)}$$

なので(8)式は

$$\frac{f_0}{C} \ll \frac{0.28 D \ell}{T} \quad (9)$$

となる。一方、 f_0 の値から Fig.13 を用いてセルの面積が決定されるが、このとき極端にCが小さく r が大きくなり限り(9)式は満たされることがわかる*。つまり、この条件式は管型にセルを構成している限り通常は考える必要はなく、特に水分の希薄な供給ガスに用いる場合にのみ使用して、セルの適正な形状を決定すべきである。

ii) トリチウムシステムへの適用例

核融合炉燃料循環系においてトリチウム水からのトリチウム回収を含むシステムとして、現在当研究室で検討を進めているのは、プラズマ排ガスを処理する燃料精製系(FCU)と固体増殖プランケットからのトリチウム回収系(BTRS)である。本節では、これに固体電解質電解槽を用いた場合のシステム構成上の特色について考察する。

Fig. 15(a)は、筆者らが先に提案した燃料精製系(FCU)に電解セルを適用した例である⁹⁾。プラズマ排ガス、NBI排ガスなどFCUに供給されるガスは、大別して水素同位体、トリチウムを含む不純物(水、メタン、アンモニアなど)、及びトリチウムを含まない不純物(He, Ar, N₂など)の混合物である。水素同位体はパラジウム拡散器において高純度に精製され、同位体分離工程へ送られる。不純物はパラジウム拡散器から排出され、触媒酸化反応器で処理されてトリチウム水とトリチウムを含まないガスになる。トリチウム水はコールドトラップで捕集され、定期的な再生操作によって電解槽へ送られる一方、コールドトラップを通過したほとんどトリチウムを含まないガスは、排ガス処理システム(ERS)で処理され、環境へ放出される。トリチウム水は電解槽で分解され、トリチウムはパラジウム拡散器の供給ガスへ、酸素はそのまま、または爆発防止のため酸化反応器出口ガスで希釈されて再び反応器へ供給される。

本システムはパラジウム拡散器と電解槽という二種の連続的な分離装置を用いたために構成機器が少なく、単純なシステムとなっている他に、定期的交換を要する機器を持たない、切換え操作が少ない、という利点を持つ。このことは結果的に、操作の安全性や低インベントリーにつながる。

* 例えば $T = 1000 \text{ K}$ のとき $D = 8.8 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $a = 0.9999$ として Fig. 13 の条件(a)式に代入すると、
 $\frac{r}{C} \ll 12000 \text{ (cm)}$ となる。つまり、径 1 cm のセルでは 10^{-3} , 1 mm のセルでは 10^{-4} の濃度まで(a)式は成立する。

Fig. 16(a)および(b)は、プランケットトリチウム回収系(BTRS)に電解槽を使用した例である。従来の設計例では、 Li_2O プランケットからのガス(He , T_2O , T_2)は触媒酸化塔、モレキュラーシーブ吸着塔によって処理されており、トリチウムは水として捕集することが考えられてきた。しかし、プランケットスイープガス系は閉ループであるため、酸素をえた場合は余剰の酸素が再びプランケットに入って構造材の酸化等の悪影響を与える恐れがある。そこで、ここでは電解槽を用いることによって、酸化・吸着工程を含まないBTRSを構成する。

図(a)においてはプランケット出口ガスに含まれるトリチウム水は電解セルによって還元され、さらにガス中のトリチウムは室温のウランベッドによって捕集される。トリチウムは、ウランベッドを定期的に切換えて、加熱することで回収される。図(b)においては、循環ガス中のトリチウムはパラジウム拡散器によって連続的に回収される。このとき拡散器供給ガス中の水素分圧が低いため拡散器透過側は真空ポンプで排気する必要がある。このような低水素分圧におけるパラジウム拡散器の特性は測定されていないが、原理的には利用可能である。

上記二種のシステムにおいて、トリチウムは水素の化学形で回収されるためにそのまま同位体分離工程へ送ることが可能である。また、電解セルによって循環ガスの酸素濃度が極めて低くなることも利点となろう。

6. 結論

固体電解質セルの水分解特性を理論および実験によって調べた結果、両者はよく一致し、操作温度にかかわらず極めて高い分解率が得られることが明らかになった。この電解法を用いることによって、トリチウム水からのトリチウム回収を含むシステムは他法によるものより単純化することができる。

トリチウム透過量はかなり小さいものと期待されるが操作温度を下げても表面積の広いセルが必要なため効果が少ない。よりイオン電導度の大きな電解質材料を用いることがトリチウム透過量低減化の上で有効であろう。

今後の技術的課題としてトリチウム水を用いた健全性の実証試験が挙げられる。特に電極・電解質の耐久性、耐放射線性およびトリチウム透過挙動について調べる必要があろう。

謝辞

本研究を遂行するにあたり有益なる御助言をいただきました核融合研究部小幡行雄部長ならびに燃料工学部下川純一部長、高温融体材料研究室勝田博司氏に感謝いたします。また、電池の作成にあたり御指導・御助言をいただきました通産省電子技術総合研究所小沢丈夫、野崎健、ならびに根岸明の各氏に感謝いたします。

Fig. 16(a)および(b)は、プランケットトリチウム回収系(BTRS)に電解槽を使用した例である。従来の設計例では、 Li_2O プランケットからのガス(He , T_2O , T_2)は触媒酸化塔、モレキュラーシーブ吸着塔によって処理されており、トリチウムは水として捕集することが考えられてきた。しかし、プランケットスイープガス系は閉ループであるため、酸素を加えた場合は余剰の酸素が再びプランケットに入って構造材の酸化等の悪影響を与える恐れがある。そこで、ここでは電解槽を用いることによって、酸化・吸着工程を含まないBTRSを構成する。

図(a)においてはプランケット出口ガスに含まれるトリチウム水は電解セルによって還元され、さらにガス中のトリチウムは室温のウランベッドによって捕集される。トリチウムは、ウランベッドを定期的に切換えて、加熱することで回収される。図(b)においては、循環ガス中のトリチウムはパラジウム拡散器によって連続的に回収される。このとき拡散器供給ガス中の水素分圧が低いため拡散器透過側は真空ポンプで排気する必要がある。このような低水素分圧におけるパラジウム拡散器の特性は測定されていないが、原理的には利用可能である。

上記二種のシステムにおいて、トリチウムは水素の化学形で回収されるためにそのまま同位体分離工程へ送ることが可能である。また、電解セルによって循環ガスの酸素濃度が極めて低くなることも利点となろう。

6. 結論

固体電解質セルの水分解特性を理論および実験によって調べた結果、両者はよく一致し、操作温度にかかわらず極めて高い分解率が得られることが明らかになった。この電解法を用いることによって、トリチウム水からのトリチウム回収を含むシステムは他法によるものより単純化することができる。

トリチウム透過量はかなり小さいものと期待されるが操作温度を下げても表面積の広いセルが必要なため効果が少ない。よりイオン電導度の大きな電解質材料を用いることがトリチウム透過量低減化の上で有効であろう。

今後の技術的課題としてトリチウム水を用いた健全性の実証試験が挙げられる。特に電極・電解質の耐久性、耐放射線性およびトリチウム透過挙動について調べる必要があろう。

謝辞

本研究を遂行するにあたり有益なる御助言をいただきました核融合研究部小幡行雄部長ならびに燃料工学部下川純一部長、高温融体材料研究室勝田博司氏に感謝いたします。また、電池の作成にあたり御指導・御助言をいただきました通産省電子技術総合研究所小沢丈夫、野崎健、ならびに根岸明の各氏に感謝いたします。

Fig. 16(a)および(b)は、ブランケットトリチウム回収系(BTRS)に電解槽を使用した例である。従来の設計例では、 Li_2O ブランケットからのガス(He , T_2O , T_2)は触媒酸化塔、モレキュラーシーブ吸着塔によって処理されており、トリチウムは水として捕集することが考えられてきた。しかし、ブランケットスイープガス系は閉ループであるため、酸素を加えた場合は余剰の酸素が再びブランケットに入って構造材の酸化等の悪影響を与える恐れがある。そこで、ここでは電解槽を用いることによって、酸化・吸着工程を含まないBTRSを構成する。

図(a)においてはブランケット出口ガスに含まれるトリチウム水は電解セルによって還元され、さらにガス中のトリチウムは室温のウランベッドによって捕集される。トリチウムは、ウランベッドを定期的に切換え、加熱することで回収される。図(b)においては、循環ガス中のトリチウムはパラジウム拡散器によって連続的に回収される。このとき拡散器供給ガス中の水素分圧が低いため拡散器透過側は真空ポンプで排気する必要がある。このような低水素分圧におけるパラジウム拡散器の特性は測定されていないが、原理的には利用可能である。

上記二種のシステムにおいて、トリチウムは水素の化学形で回収されるためにそのまま同位体分離工程へ送ることが可能である。また、電解セルによって循環ガスの酸素濃度が極めて低くなることも利点となろう。

6. 結論

固体電解質セルの水分解特性を理論および実験によって調べた結果、両者はよく一致し、操作温度にかかわらず極めて高い分解率が得られることが明らかになった。この電解法を用いることによって、トリチウム水からのトリチウム回収を含むシステムは他法によるものより単純化することができる。

トリチウム透過量はかなり小さいものと期待されるが操作温度を下げても表面積の広いセルが必要なため効果が少ない。よりイオン電導度の大きな電解質材料を用いることがトリチウム透過量低減化の上で有効であろう。

今後の技術的課題としてトリチウム水を用いた健全性の実証試験が挙げられる。特に電極・電解質の耐久性、耐放射線性およびトリチウム透過挙動について調べる必要があろう。

謝辞

本研究を遂行するにあたり有益なる御助言をいただきました核融合研究部小幡行雄部長ならびに燃料工学部下川純一部長、高温融体材料研究室勝田博司氏に感謝いたします。また、電池の作成にあたり御指導・御助言をいただきました通産省電子技術総合研究所小沢丈夫、野崎健、ならびに根岸明の各氏に感謝いたします。

References

- 1) E.C.Kerr, J.R.Bartlit and R.H.Sherman, "Fuel Cleanup System for the Tritium Systems Test Assembly : Design and Experiments," Proc. ANL Nat. Meet. on Tritium Tech. in Fission, Fusion and Isotope Appl., Dayton, 115(1981).
- 2) T.K.Mills, R.E.Ellis and M.L.Rogers, "Recovery of Tritium from Aqueous Waste Using Combined Electrolysis Catalytic Exchange," ibid, 422(1981).
- 3) S.Konishi, H.Ohno, H.Yoshida and Y.Naruse, "Decomposition of Tritiated Water with Solid Oxide Electrolysis Cell," Nucl. Tech/Fusion, in press.
- 4) 小西哲之, 大野英雄, 吉田浩, 成瀬雄二 "トリチウム水分解法としての固体電解質電解法," (private communication) (1982).
- 5) J.M.Dixon, L.D.LaGrange, U.Merten, C.F.Miller and J.T.Porter II, "Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures," J.Electrochem. Soc., 110(4), 276(1963).
- 6) W.Doenitz, R.Schmidberger, E.Steinheil and R.Streicher, "Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis of Water Vapor," Int. J. Hydrogen Energy, 5, 55(1980).
- 7) H.S.Spacil and C.S.Tedmon Jr., "Electrochemical Dissociation of Water Vapor in Solid Oxide Electrolyte Cells," J. Electrochem. Soc., 116(12), 1618(1969).
- 8) O.Levenspiel, "Longitudinal Mixing of Fluids Flowing in Circular Pipes," Ind. Eng. Chem., 50(3), 343(1958).
- 9) H.Yoshida, S.Konishi and Y.Naruse, "Preliminary Design of Fusion Reactor Fuel Cleanup System by Palladium Alloy Membrane Method," JAERI-M 9747, (1981).

Table 1 Relation between open circuit voltage of the electrolysis cell
and conversion ratio from water to hydrogen.

T (°C)	E°(V)	conversion ratio a (-)							Values of E-Ir (V)
		0.001	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
400	1.094	0.894	0.961	1.030	1.054	1.069	1.082	1.094	1.119
500	1.067	0.837	0.914	0.994	1.021	1.039	1.054	1.067	1.081
600	1.041	0.781	0.868	0.958	0.989	1.009	1.026	1.041	1.056
700	1.013	0.724	0.820	0.921	0.955	0.978	0.996	1.013	1.030
800	0.986	0.667	0.774	0.884	0.922	0.947	0.967	0.986	1.005
900	0.957	0.608	0.725	0.846	0.887	0.914	0.937	0.957	0.978
1000	0.929	0.550	0.677	0.809	0.853	0.883	0.907	0.929	0.951

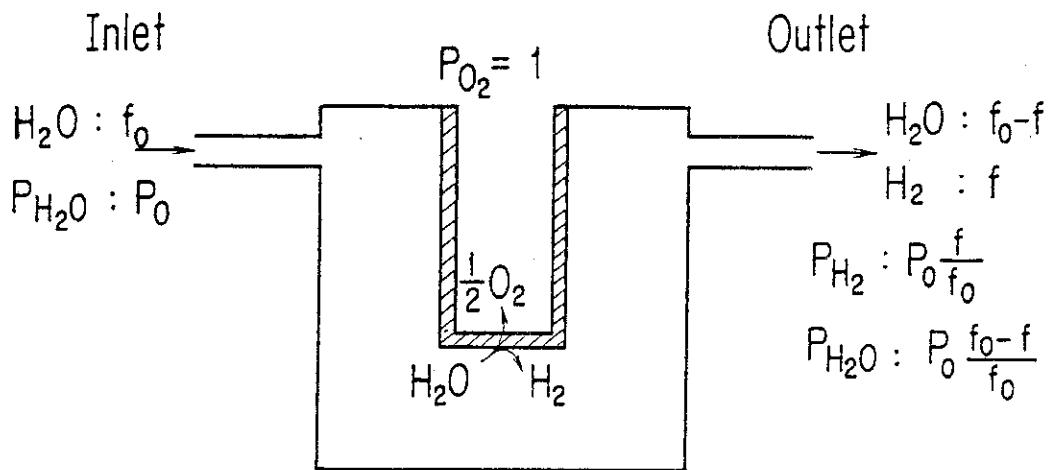


Fig.1 A model of the electrolysis cell

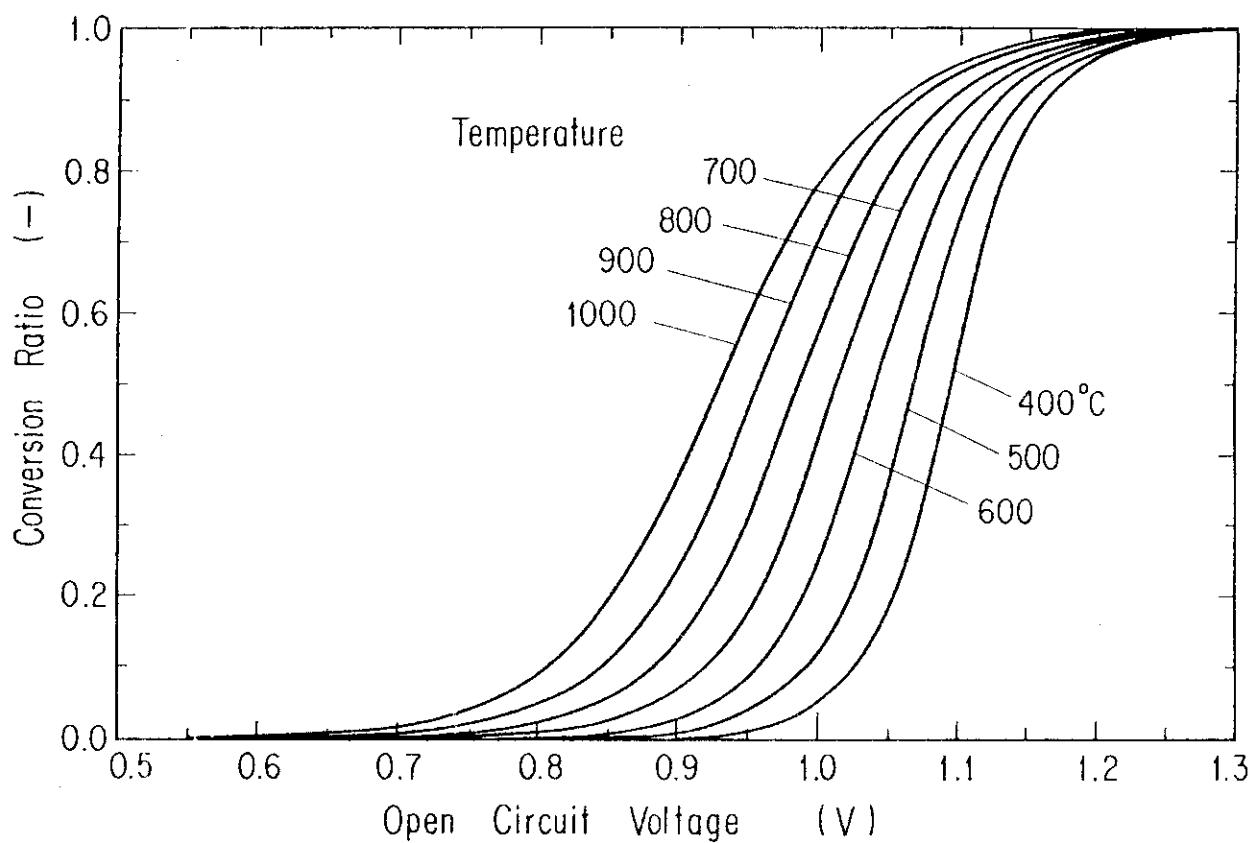


Fig.2 Relations between voltage and conversion ratio of water to hydrogen obtained numerically

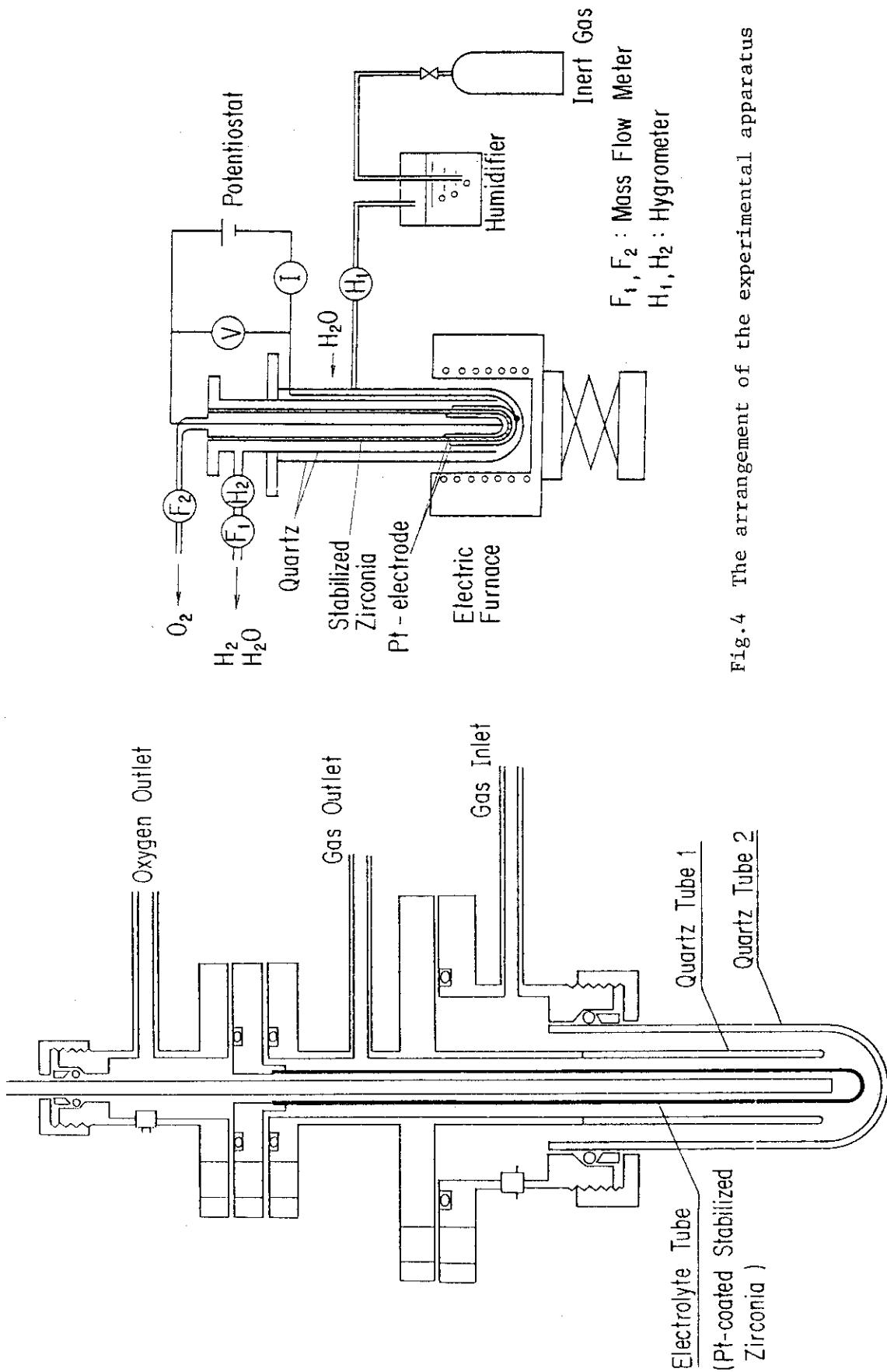


Fig.3 The structure of the solid oxide electrolysis cell

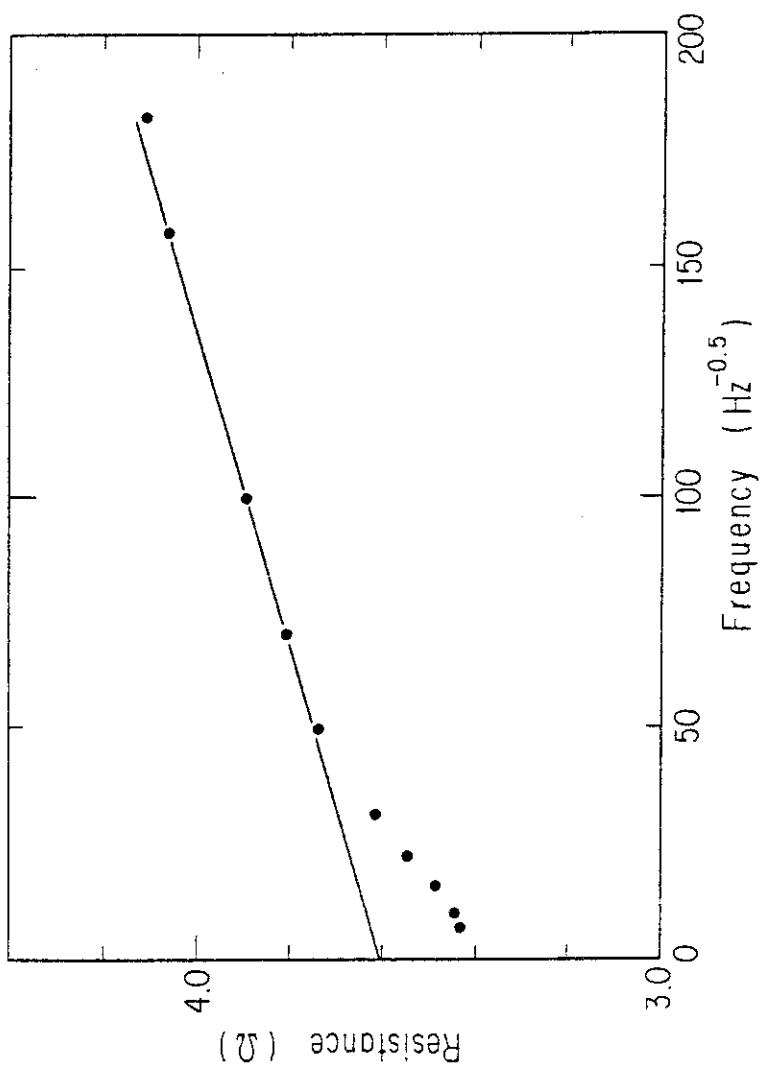
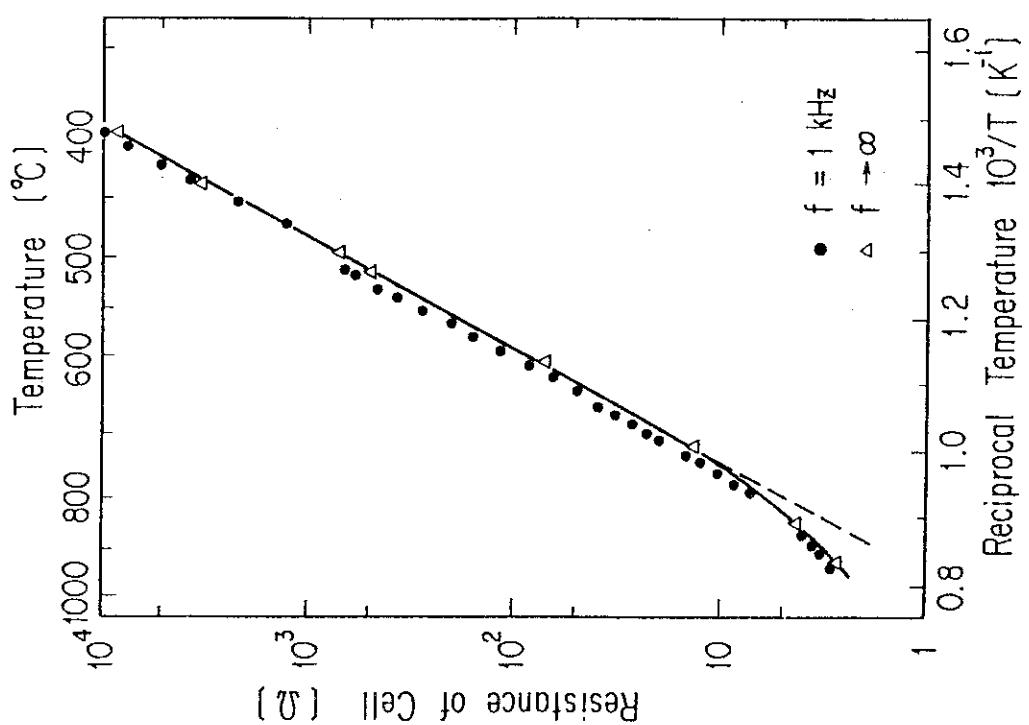


Fig.5 An example of the estimation of cell resistance.
The figure shows a relation between resistance
and frequency to the minus one-half power for the
YSZ cell at 776 °C

Fig.6 Resistance of the CSZ cell shown in an Arrhenius
form

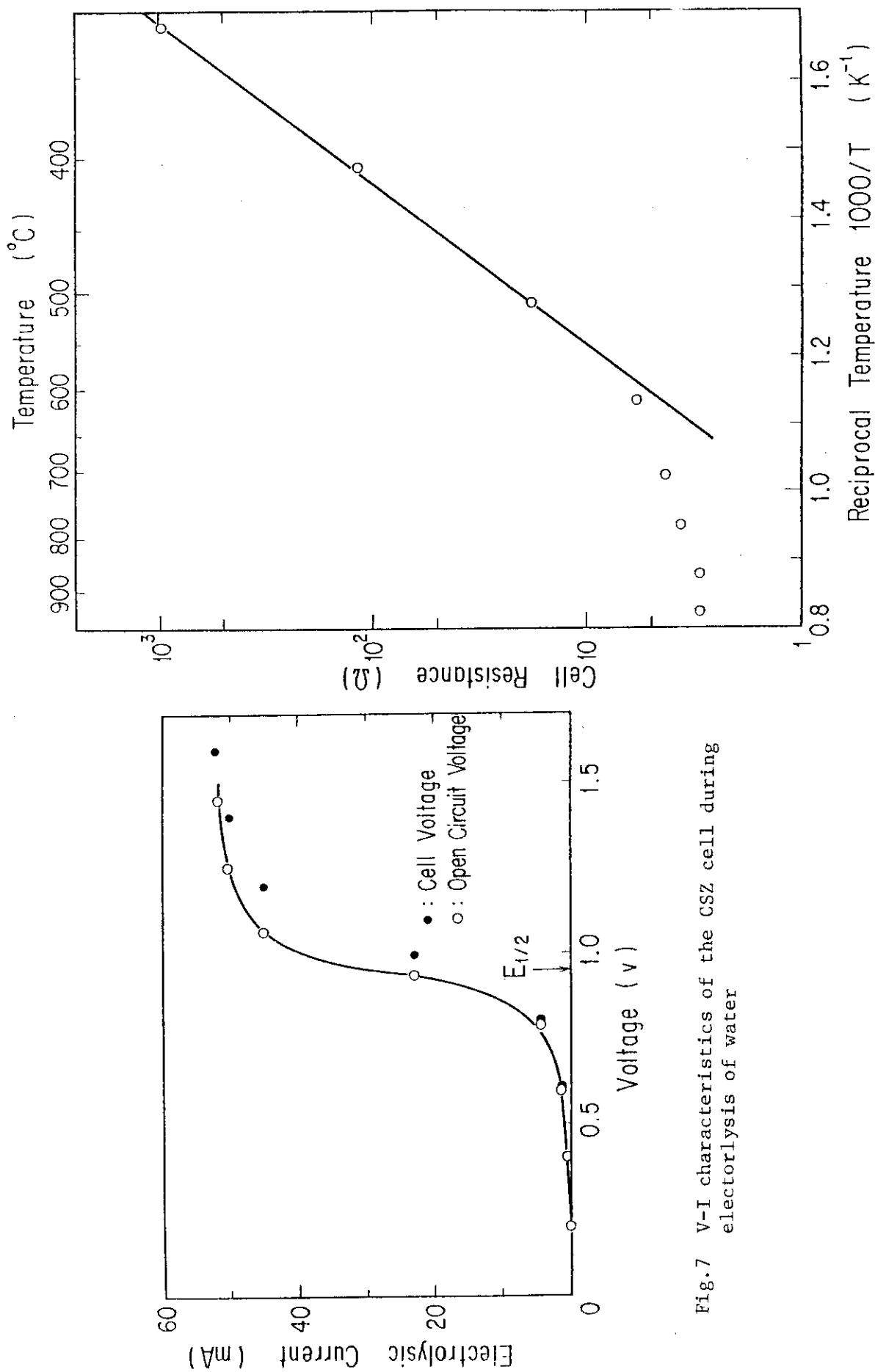
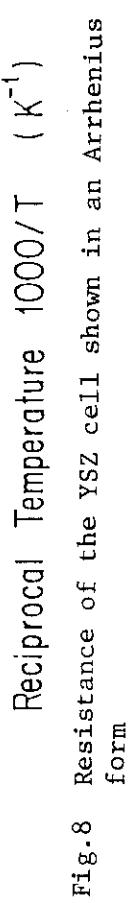


Fig. 7 V-I characteristics of the CSZ cell during electrolysis of water



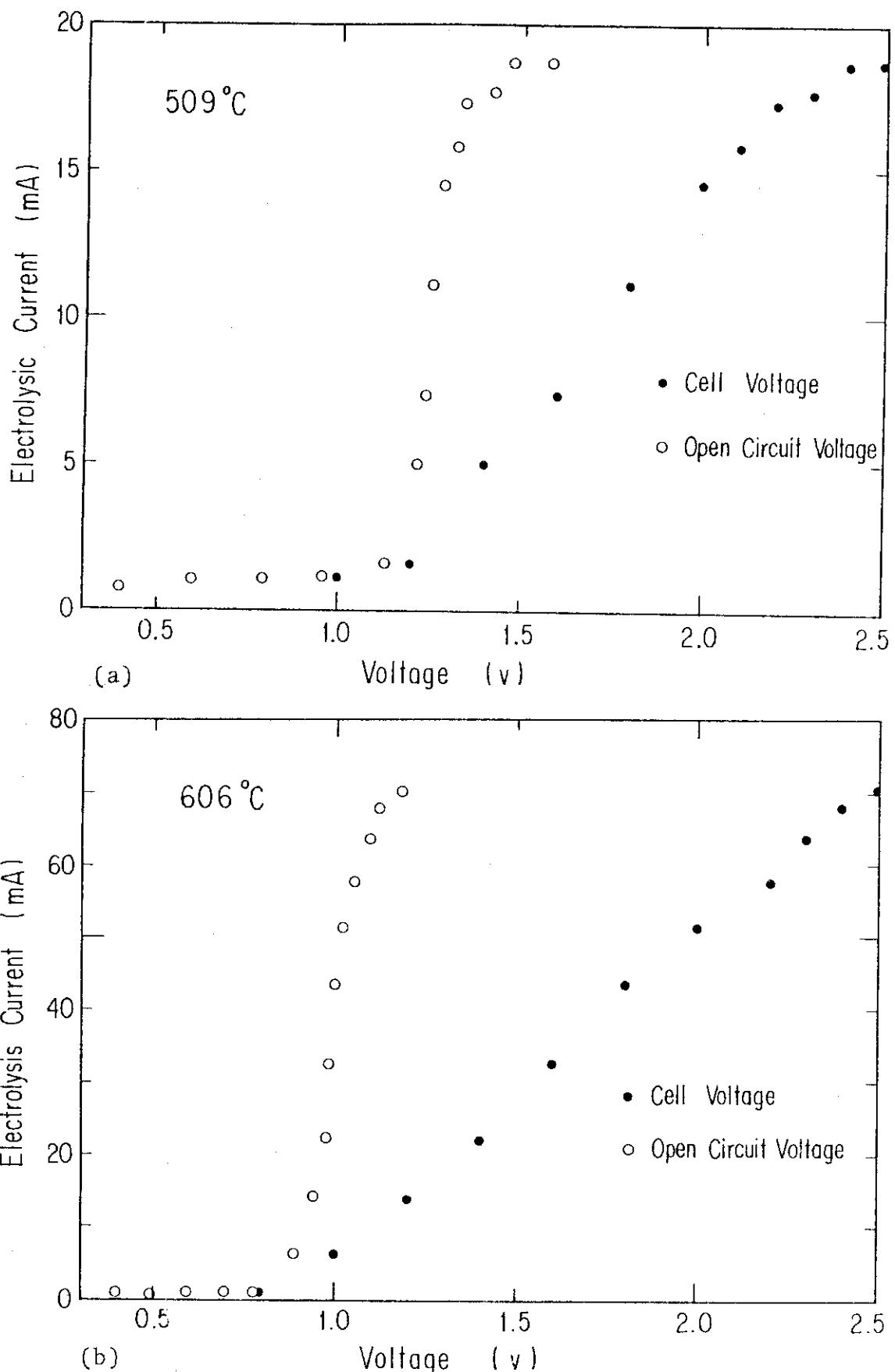


Fig.9 V-I characteristics of the YSZ cell during electorlysis at
(a) 509°C, (b) 606°C, (c) 707°C and (d) 859°C. The open
circles show the open circuit voltages and the closed circles
do the cell voltages

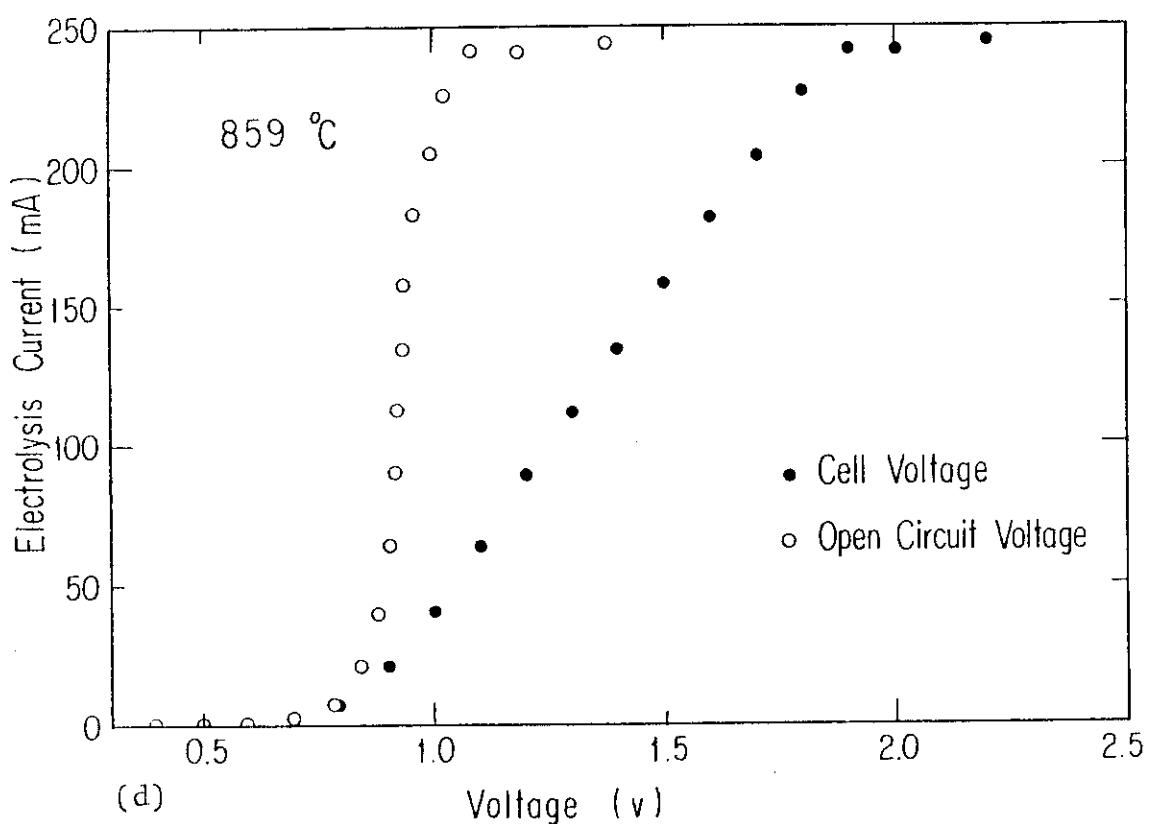
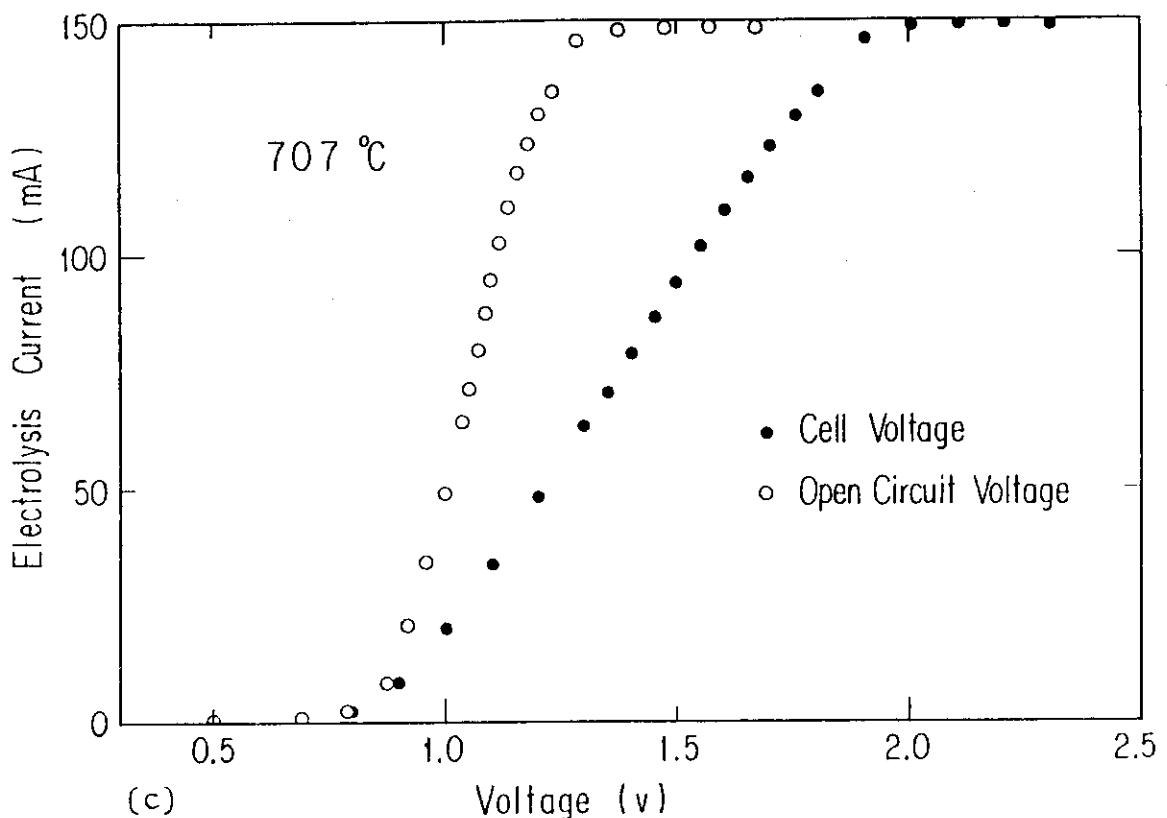


Fig.9 (Cont'd)

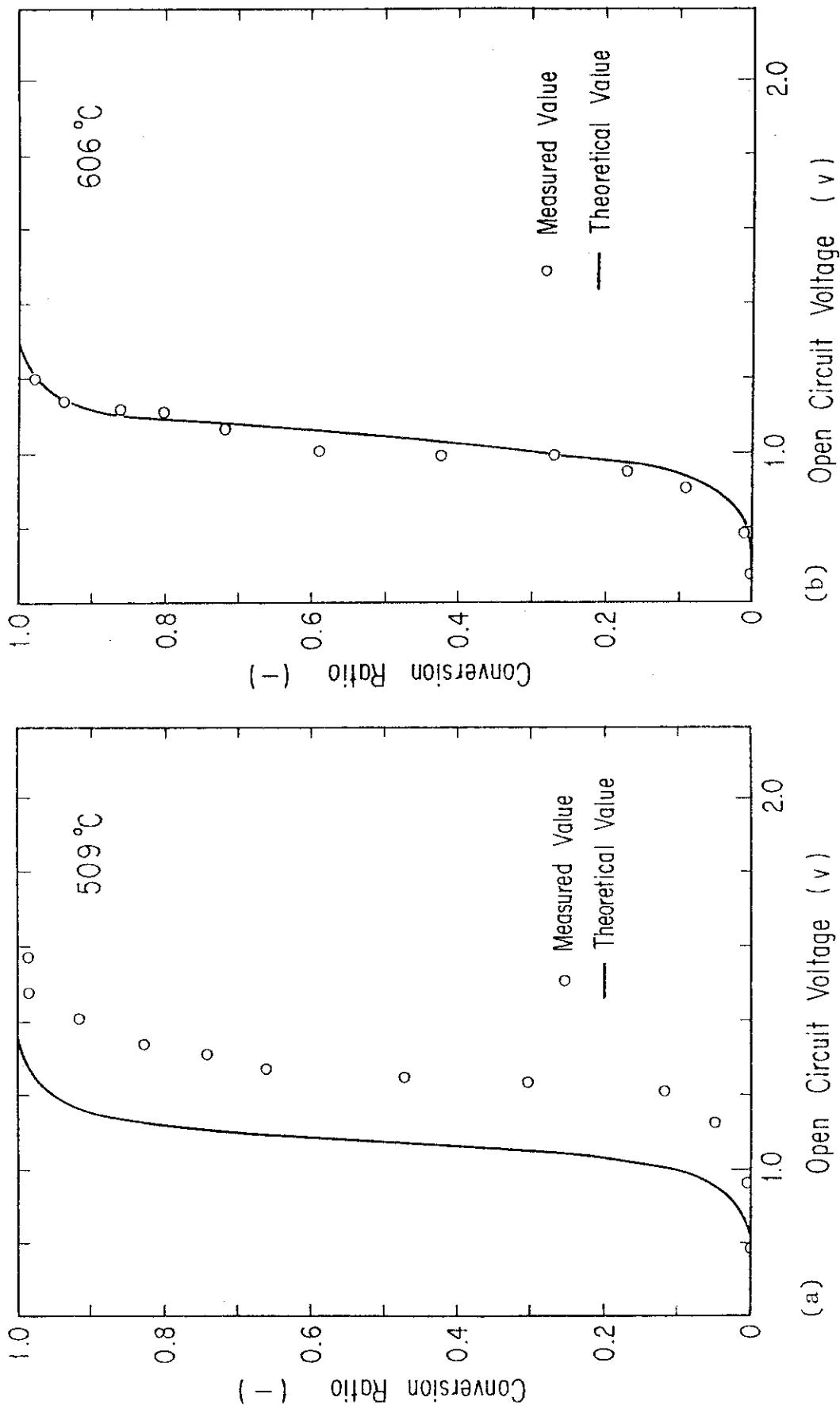


Fig.10 Relation between open circuit voltage and conversion ratio of water to hydrogen obtained experimentally at (a) 509°C, (b) 606°C, (c) 707°C and (d) 859°C. The solid lines show the theoretical values

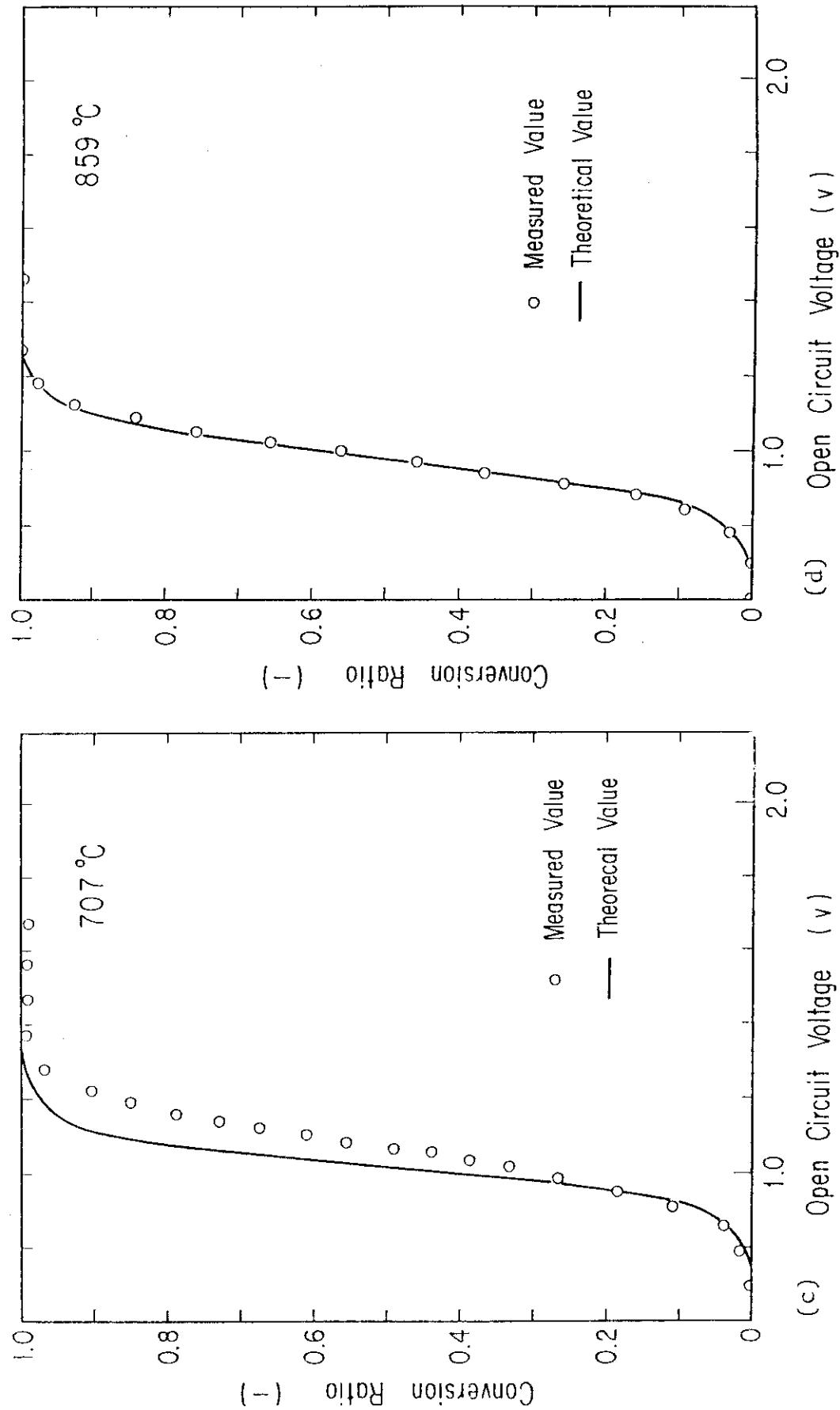


Fig.10 (Cont'd)

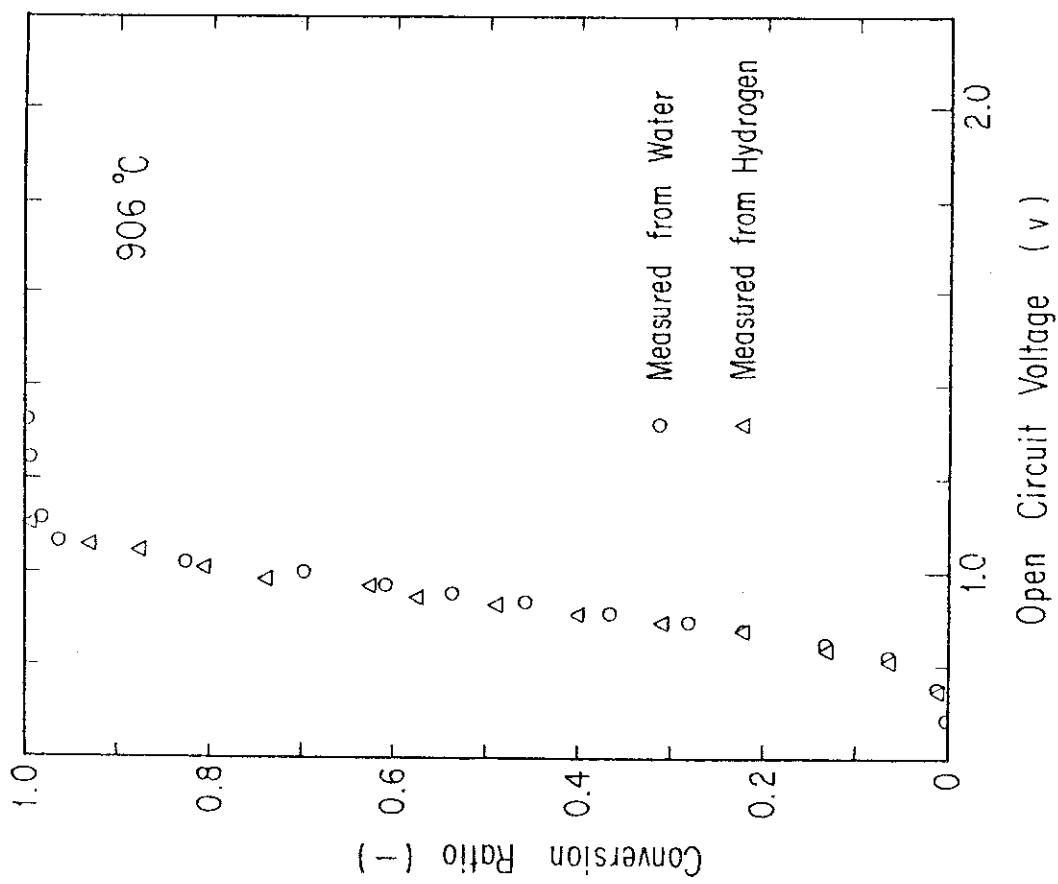


Fig. 11 Relation between open circuit voltage and conversion ratio obtained from the measurement of the concentrations of water at the inlet and outlet (open circles) and that from the amount of hydrogen produced by the reaction (triangles) at 906 °C

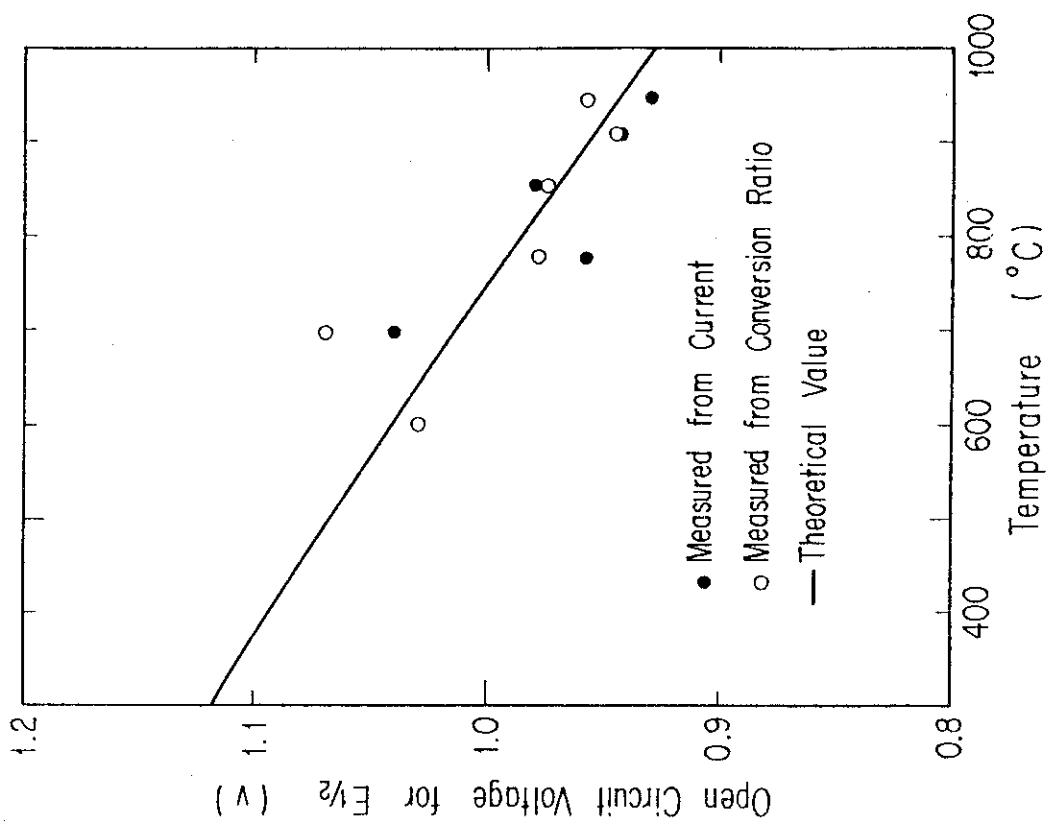


Fig. 12 Temperature dependence of the values of $E_{\frac{1}{2}}$, i.e. the open circuit voltages correspond to $a = 0.5$ (open circles) and the half values of saturation currents (closed circles), which are the experimental values of $E = \frac{\Delta G}{2F}$

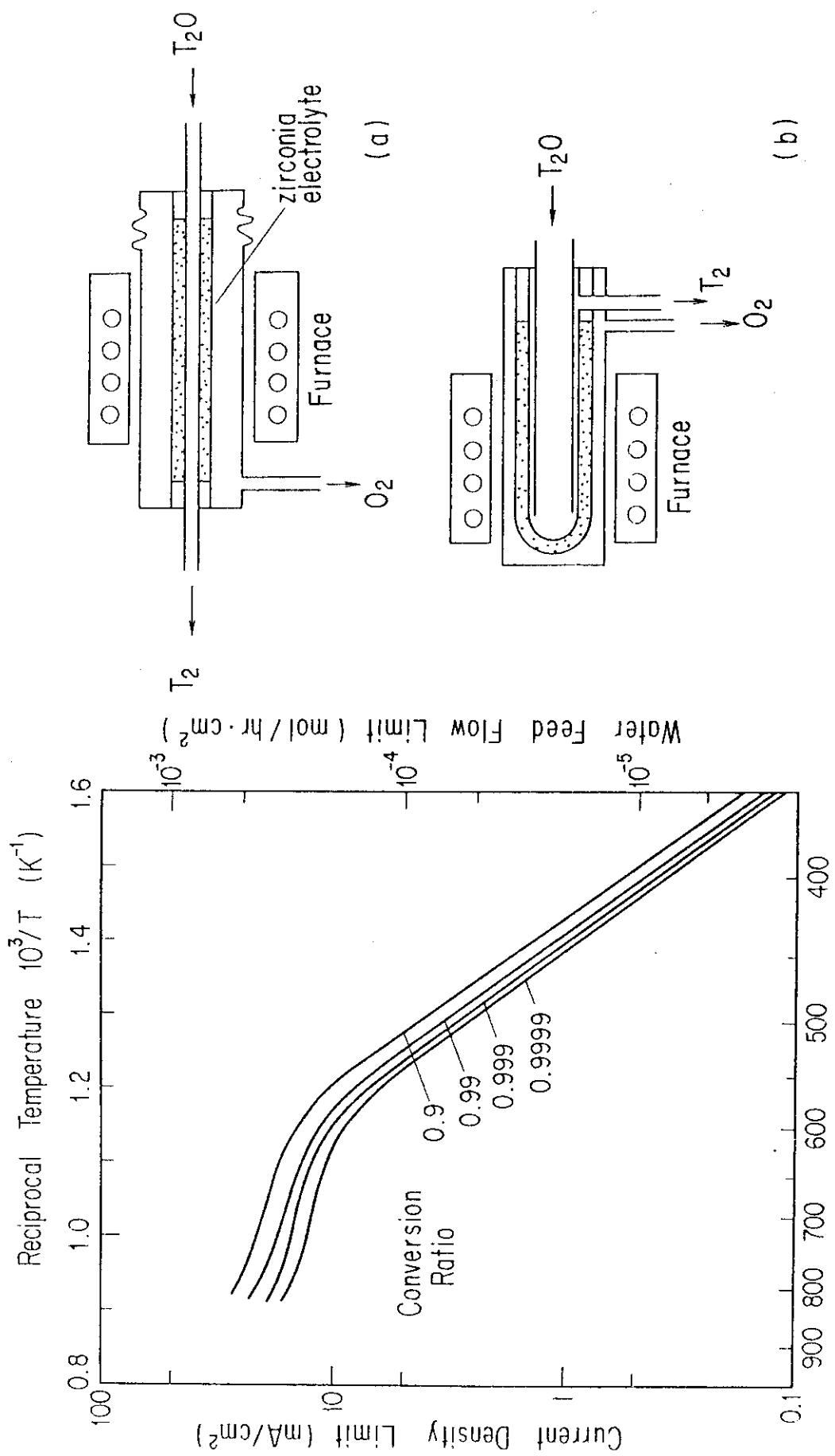
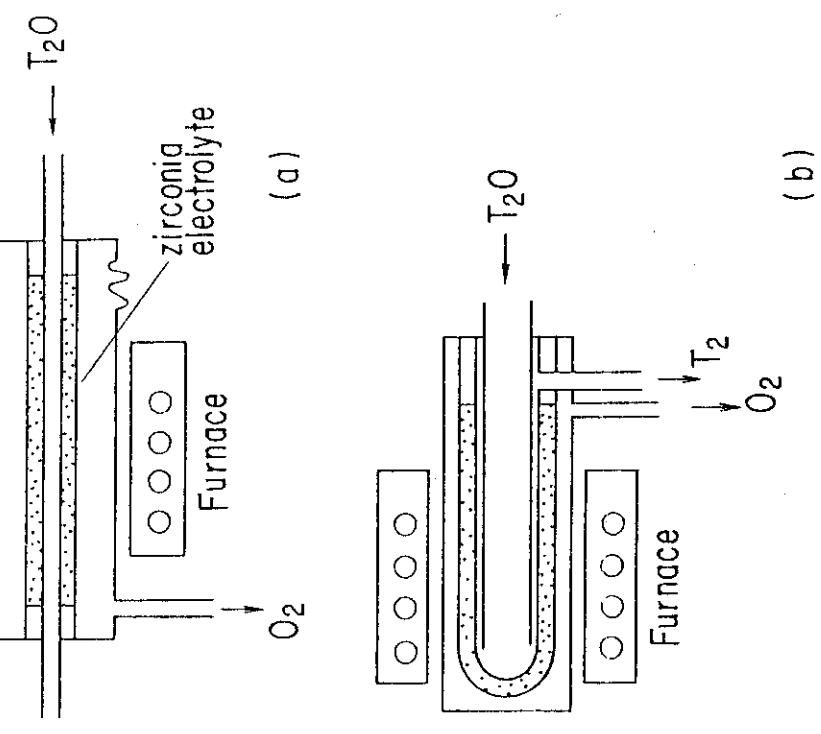


Fig.14 Structures of electrolysis cell for the decomposition of tritiated water



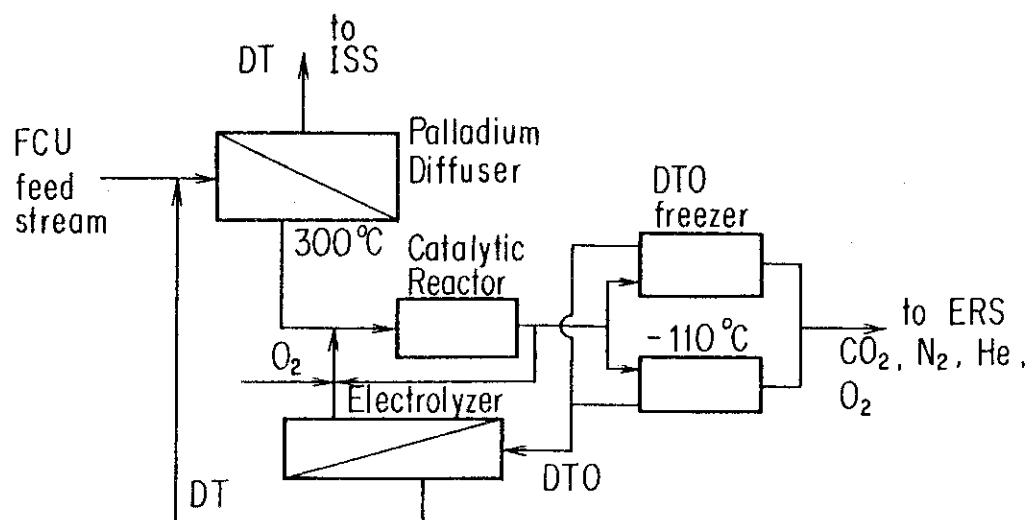


Fig.15 Schematic flow diagram of the fusion reactor fuel cleanup system (FCU) equipped with the electrolyzer

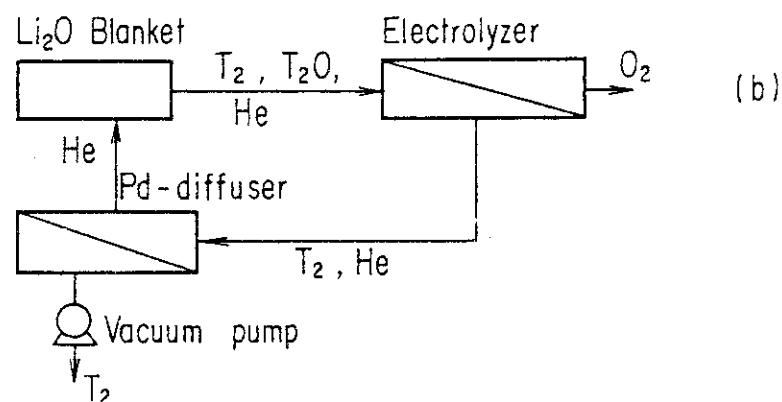
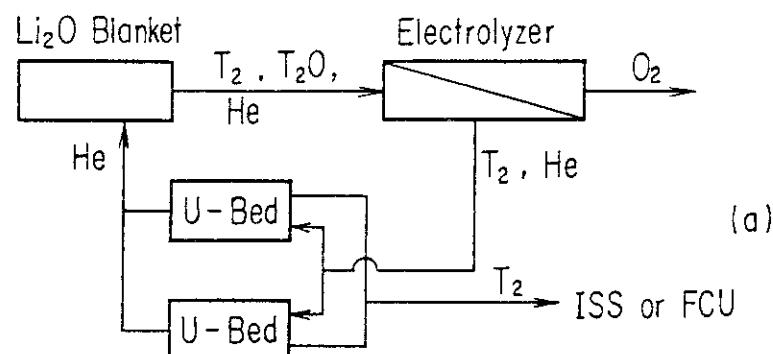


Fig.16 Schematic flow diagrams of the blanket tritium recovery system (BTRS) with the electrolyzer