

JAERI-Tech

95-049



高温水蒸気電解法による水素製造  
— 自立型平板電解要素による試験結果 —

1995年11月

日野竜太郎・会田秀樹・関田健司・羽賀勝洋  
岩田友夫\*・宮本喜晟

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

本レポートは、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。  
入手の間合わせは、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、お申し越してください。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)で複写による実費頒布をおこなっております。

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 (株)高野高速印刷

高温水蒸気電解法による水素製造  
—自立型平板電解要素による試験結果—

日本原子力研究所東海研究所高温工学部  
日野竜太郎・会田 秀樹・関田 健司・羽賀 勝洋  
岩田 友夫\*・宮本 喜晟

(1995年10月9日受理)

高温水蒸気電解法は、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。そこで、電解質支持方式の平板型固体電解要素を試作した。試作した電解要素は、厚さ0.3mmのイットリア安定化ジルコニア電解質の薄板に電極膜を64cm<sup>2</sup>の面積で成膜してある。電解試験は850℃の電解温度で行い、2.4 N l / h の水素を発生させるとともに、試験結果から平板型電解要素は以前に試験した12セル構造の円筒型電解要素よりも優れた水素製造性能を有することが示された。本報では、平板型電解要素の概要、試験結果、試験を通して得られた課題について述べる。

Hydrogen Production Test by High Temperature Electrolysis of Steam  
-Test Results with Self-supporting Planar Cell-

Ryutaro HINO, Hideki AITA, Kenji SEKITA  
Katsuhiro HAGA, Tomo-o IWATA\* and Yoshiaki MIYAMOTO

Department of High Temperature Engineering  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 9, 1995)

Hydrogen production process by high-temperature electrolysis of steam is expected to be one of hydrogen production processes suitable for high-temperature gas-cooled reactors. A self-supporting planar electrolysis cell was fabricated: the electrolyte of the cell was made from a thin plate of yttria-stabilized zirconia with 0.3mm in thickness, and an electrode film layered on the plate had an area of 64cm<sup>2</sup>. In the electrolysis test conducted at an electrolysis temperature of 850°C, hydrogen was produced at a rate of 2.4Nl/h. Test results showed that the planar cell had a better hydrogen production performance than the electrolysis tube with 12 cells tested before. This report presents an outline of planar cell, test results, and problems obtained through the electrolysis test.

Keywords : Hydrogen Production, High-temperature Electrolysis of Steam, HTGR, Self-supporting Planar Electrolysis Cell, Electrolysis Tests, Test Results, Problems

---

\* Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 平板型電解要素の構造及び試験条件 .....	3
2.1 平板型電解要素の設計検討 .....	3
2.2 平板型電解要素の試作 .....	5
2.3 試験装置及び試験条件 .....	5
3. 試験結果 .....	11
4. 今後の課題 .....	17
5. 結 言 .....	20
謝 辞 .....	20
参考文献 .....	20

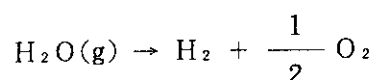
## Contents

1. Introduction .....	1
2. Structure of Planar Cell and Test Conditions .....	3
2.1 Design of Planar Cell .....	3
2.2 Fabrication of Planar Cell .....	5
2.3 Test Apparatus and Test Conditions .....	5
3. Test Results .....	11
4. Future Works .....	17
5. Conclusions .....	20
Acknowledgements .....	20
References .....	20

## 1. はじめに

原研で建設中の高温工学試験研究炉（HTTR）の研究目的の一つは、原子炉で950℃まで昇温したヘリウムガスを水素製造などの非発電分野に有効に利用するシステムを実証することにある。このために原研では、HTTRに接続する熱利用系開発の一環として、水素製造プロセスの設計検討及び高温水蒸気電解法などの先進的な水素製造法の研究開発を進めている<sup>(1)</sup>。

高温水蒸気電解法は、固体電解要素（以後、電解要素と呼ぶ。）を用いて最高1000℃の高温水蒸気を電気分解（電解）する水素製造法である。Fig. 1.1に酸素イオン導電体を電解質とする高温水蒸気電解法の原理を示す。陰極側に供給された水蒸気（H<sub>2</sub>O）は外部からの電力で還元されて水素（H<sub>2</sub>）になり、酸素イオン（O<sup>2-</sup>）は電解質中を移動して陽極で電荷をうけて酸素（O<sub>2</sub>）となる。この過程は可逆であり、逆反応が固体電解質型燃料電池（SOFC）である。この電解反応では電解質が水素と酸素の分離膜として機能しているが、全反応は次の水蒸気分解として表せる。



水蒸気の電解は、高温では自由エネルギーが低下するために低電圧で可能となるほか、電極における電荷授受が速やかに進行するため、分極抵抗等に打ち勝つための電圧（過電圧）も低くてすむ。このため、常温での水電解に比較して少ない電気エネルギーで反応が進行することになる。さらに、電解要素の主要部品はセラミックスで構成されているために腐食の問題が少ないという利点も有している。

これまでにDornie社（ドイツ）は、実用的な電解要素を試作して997℃で6.8Nl/h(\*)の水素製造を行うとともに、この電解要素を多数集合した電解モジュールの試作も行っている<sup>(2,3)</sup>。試作した電解要素は、固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）製円筒焼結体の内外面に電極膜を成膜した電解素子（セル）を、接続電極（インターコネクター）を介して10個直列に接続した構造である。また、小西らは核融合炉におけるトリチウム分離を目的として、実用サイズの電解モジュールを用いて試験を実施している。試験に用いた電解要素はDornie社のものとほぼ同型式で、円筒状のYSZ電解質の内外面に電極膜を成膜したものを5個直列に接続した構造である<sup>(4)</sup>。この電解要素を集合したモジュールを用いてトリチウム水蒸気から最高25Nl/hの水素製造に成功している<sup>(5)</sup>。嵐らは太陽熱を利用した高温水蒸気電解の研究を進めており、電解質にYSZ、電極にPtペーストを用いたセルを3個直列に接続した電解要素を試作して、約1000℃で約1Nl/hの水素製造に成功している<sup>(6)</sup>。

このように高温水蒸気電解法による水素製造はまだ小規模な段階にあり、高温ガス炉を熱源とする高温水蒸気電解装置を設計するためには、高温水蒸気の電解特性、システムの運転特性、電解要素の耐久健全性などのデータ及びノウハウを蓄積・整備していく必要がある。そこで、セラミックス製の多孔管（基体管）表面に12個のセルをプラズマ溶射で成膜した円筒型電解要素を試作し、予備試験において電解温度963℃で約3Nl/hの水素製造を確認し、また、電解手順等についての知見を得た<sup>(7)</sup>。この経験を基にして試験を進め、950℃において6.9Nl/h

(\*)0.1MPa(1atm)、0℃の標準状態(N)に換算した流量

の水素を発生させるに至った<sup>(8)</sup>。

しかし、基体管方式では水素発生密度は基体管壁内での水蒸気拡散に影響されるため、水素発生密度のさらなる向上を目指して富士電機（株）と共同で、水蒸気を陰極膜に直接供給できる電解質支持方式（自立型）の実用サイズの平板型電解要素を試作して電解基礎試験を行った。本報では、平板型電解要素の概要、試験で得られた結果、今後の課題等について述べる。

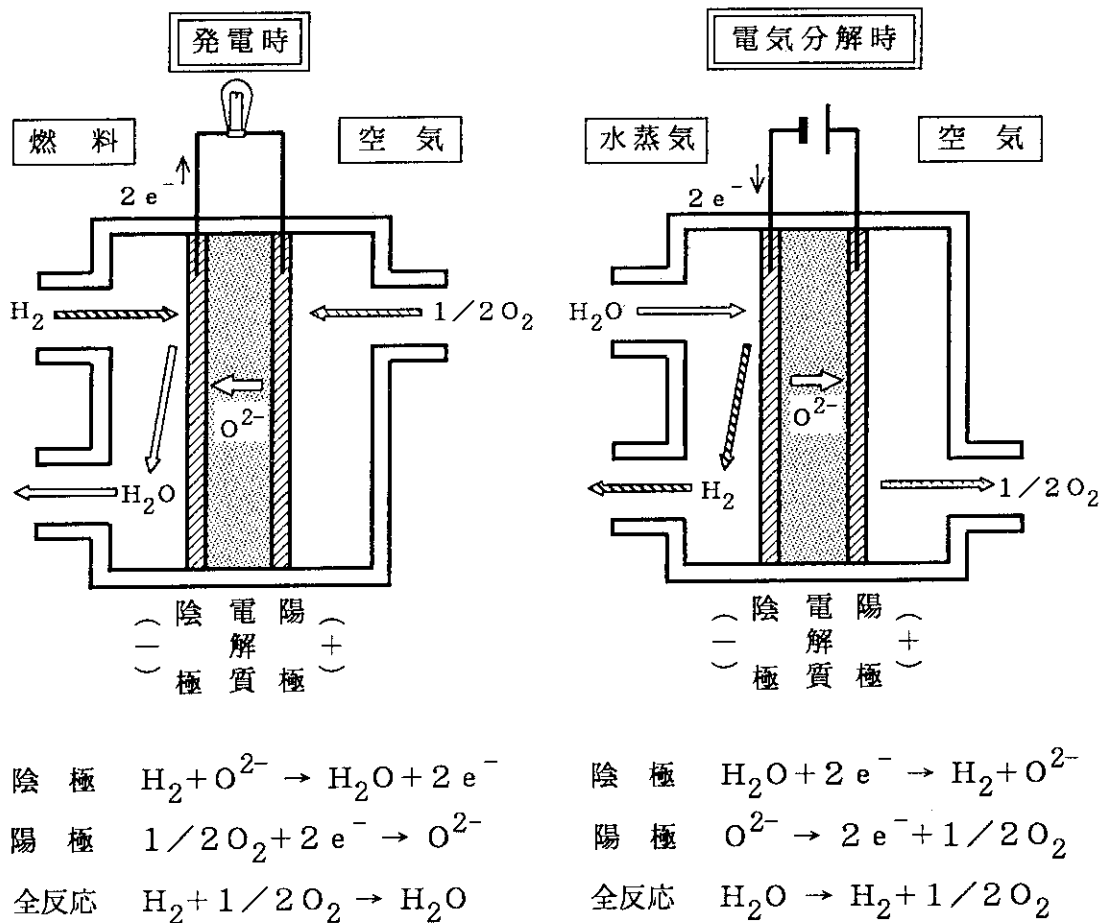


Fig. 1.1 Principle of high-temperature electrolysis of water steam  
(Reverse reaction of solid-oxide fuel cell)

## 2. 平板型電解要素の構造及び試験条件

### 2. 1 平板型電解要素の設計検討

前述したように、これまで基体管表面に12個のセルをプラズマ溶射で成膜した円筒型電解要素を試作して、高温水蒸気電解基礎試験を進めてきた<sup>(7,8)</sup>。Fig. 2.1 に基体管方式の円筒型電解要素の概要を示す。円筒型電解要素は、外径22mm、肉厚3mm、全長710mmのカルシア安定化ジルコニア製の円筒管（基体管）表面上に12個のセルを配置したものである。

セルは、基体管外表面に陰極膜（ニッケル（Ni）サーメット）、電解質膜（イットリア（8モル% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）安定化ジルコニア、YSZ）、陽極膜（ランタンコバルタイト、LaCoO<sub>3</sub>）の順で成膜している。各セルはニッケルアルミニウム（NiAl）とニッケルクロム（NiCr）を主成分としたインターコネクターで電氣的に直列に接続しており、電解部の両端から電極リード膜（インターコネクターと同じ材料）を電解要素の両端まで引き出している。インターコネクター及び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を防ぐために、保護膜（YSZ）と気密膜（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を成膜してある。いずれの膜もプラズマ溶射で成膜しており、その厚さは電解質膜が約0.13mm、その他の膜厚さは0.1~0.25mmの範囲にある。また、セルの有効長さは19mm、インターコネクター部の長さは9mmである。したがって、セルの電極面積は約13cm<sup>2</sup>である。

円筒型電解要素による試験により、

- ・高温水蒸気電解運転方法を確立
  - －Niサーメットの還元操作
  - －電極膜の剥離を防止するための昇温・降温速度
  - －電解要素内外圧力の制御
  - －電解時の段階的電圧印加
  - －セルの破損検知
- ・基本的な電解特性データを取得
  - －電解電圧／電流と水素発生量の関係
  - －電解時の電気抵抗の変化
  - －電解電力と発生水素の燃焼熱の関係（エネルギー効率）

した。高温水蒸気電解運転方法の確立は、起動／運転／停止に対応するシステムの基本構成を構築するうえで不可欠であり、基本的な電解特性は高温水蒸気電解反応を把握し、詳細な運転システムを構築するうえで重要である。

また、この試験を通して、次のことが分かった。

- ・円筒型電解要素では、基体管壁内を拡散して陰極に到達した水蒸気のみが電解されるため、基体管壁内の水蒸気拡散が水素製造量を左右する。このため、水蒸気の利用率（供給した水蒸気のうち、電解に利用されるものの割合）を100%にするのは不可能である
- ・基体管壁内では、主流中からの水蒸気の拡散と電解により発生した水素の主流中への拡散が相互に干渉し合うため、水素発生量が多くなるほど水蒸気の陰極への到達量が少なくなる。このため、電解電力を大きくすると電極でのジュール発熱が増大し、エネルギー効率



は低下する。

- ・プラズマ溶射で成膜した薄膜セルをインターコネクター薄膜を介して合計12個直列に接続しているため、成膜状況などにより薄膜部で電流リークを生じやすい。

また、基体管、セル薄膜などの熱膨張率が微妙に異なり、また、プラズマ溶射の成膜状況により膜の付着強度が変化するため、昇温・降温過程で膜の剥離を生じやすい。

このような電解要素の特性に加えて、プラズマ溶射によるセルの成膜工程を自動化できないために電解要素の製作工数の多くが手作業となり、製作に長時間を要し、製作コストが極めて高くなるという製作上の問題もある。

そこで、水素製造量、とくに水素発生密度（単位面積当たりの水素製造量）の向上、熱サイクルに対する耐久性の向上、及びセル製作コストの大幅な低減を目的として高性能な新型電解要素の製作検討を行った。このとき、以下の条件を前提とした。

- (1)水蒸気が陰極に直接到達でき、同時に、発生水素の陰極からの離脱が容易なこと。
- (2)セル寸法を円筒型セルよりも大型にする。
- (3)セル同士の接続は機械的に行い、熱膨張の吸収と電流密度の一樣化が可能なこと。
- (4)電解要素の製作工数を低減し、製作コストを低下させる。
- (5)付着力の強い電極膜の成膜法を使用する。

この結果、電解質自身をセル支持体にして、電極を表面に成膜する方式が(1)を満足し、平板型にすることにより(2)を満足することが分かった。また、(3)については平板型電解要素の両面から電解要素収納容器で挟み込む方式とし、収納容器とは電解要素の端部でシールを行い、シール部の滑りで熱膨張を吸収することができる。また、電解要素収納容器には電解要素シール部を除いて空間を設け、そこに耐熱金属製の多孔通電体を設置して電解要素電極全面を覆うようにすれば電流密度の一樣化は可能である。(4)については電極の成膜工程の低減に依存しており、(6)についてはプラズマ溶射法が最適であるが、(4)を考慮して電極膜を塗布・焼成する方法とした。また、平板型の電解質薄板としては、厚さ0.3mmのイットリア安定化ジルコニア（YSZ）薄板が、縦横200mmまで製作可能（1993年当時）であることが分かった。ただし、200mm角のYSZ薄板に電極を成膜するとき、高温下での成膜作業になるために割れやマイクロクラックを生じやすく、製品の歩留まりが極めて悪くなる。実用サイズで、かつ、量産可能なのは100mm角程度のYSZ薄板に電極を成膜する電解要素であることが分かった。そこで、試作する電解要素は、100mm角のYSZ薄板表面に電極膜を塗布して高温で焼成する電解質自立方式の平板型電解要素とすることとした。この形式にすることにより、製作工数が円筒型よりもはるかに少なくなり、また、プラズマ溶射を使用しないため、コストを円筒型の1/7まで低減することが可能となった。

なお、陰極膜に到達した水蒸気は、電解質と陰極との界面に拡散で到達しなければならない。これは円筒型でも同じである。ただし、基体管の厚さは陰極膜の30倍以上あるため、基体管壁内での水蒸気拡散が水素製造能力の障害になっているとの見解から、このハードルを除くことを最優先とした。電解質自立方式の平板型電解要素では、このハードルを克服することはできるが、界面への水蒸気の容易な到達というハードルは残されている。これを解決するために、陰極膜はできるだけ薄くすることとした。

## 2. 2 平板型電解要素の試作

試作した平板型電解要素の概要をFig. 2.2に、また、その外観をPhoto 2.1に示す。電解質は縦・横各100mm、厚さ0.3mmのイットリア（8モル%  $Y_2O_3$ ）安定化ジルコニア（YSZ）の緻密焼結板である。この両面に陰極膜（ニッケル（Ni）サーメット）と陽極膜（ランタンマンガナイト、 $LaMnO_3$ ）を塗布・焼成した。電極膜の焼成温度は約1100°Cである。陰極膜と陽極膜の厚さはそれぞれ約30 $\mu m$ 、それらの電極面積は64cm<sup>2</sup>である。この電極部が高温水蒸気の電解部となる。なお、円筒型電解要素と比べると、電極膜厚さは1/3以下に、電極面積は5倍になった。本電解要素では、水蒸気は陰極に直接到達し、そこで水蒸気は電子を受け取って水素ガスに解離し、系外へと導かれる。一方、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って酸素ガスとなる。

電解要素の組み込みに当たっては、電解モジュール構造開発の一環として電解要素の組替え等が容易な圧縮シール方式を採用した。これは、電解要素をSUS310S製の電解要素収納容器に挟み込み、上部から荷重（最高30N）を負荷して電解要素端面でシール性を確保する方式である。このとき、陽極側のシール面にはアルミナシート（厚さ0.3mm）を挿入して電気絶縁性を確保した。また、陽極室と陰極室内には白金メッシュを波状に成形した通電体を設置して電極面での電流密度の均一化をはかった。通電体が接する収納容器内面には白金シートを溶接して酸化／還元雰囲気中での電気経路を確実にした。これは一枚の電解要素を組み込む場合の方法であるが、複数の電解要素を積層する場合は電解要素の間にインターコネクター板を挿入することでモジュール構造にすることが可能である<sup>(9)</sup>。

なお、電解要素の組立時に収納容器との片当たりにより要素が度々割れた。電解質板の厚さが薄いほど酸素イオンの移動抵抗が小さくなって過電圧が低減するが、薄くすると電極膜焼成時に反りを生じて片当たりし易くなる。本電解要素の厚さは0.3mmと薄いために、完成品には反りを生じており、この反りの低減と収納容器等に電解要素の反りを吸収して片当たりを防ぐ機構を設けることが今後の課題の一つである。

## 2. 3 試験装置及び試験条件

Fig. 2.3に試験装置の系統を示す。1枚の電解要素を組み込んだ試験体を電気加熱炉内に設置し、電解要素の陰極側には水蒸気を供給した。水蒸気量は定流量ポンプの吐出し量で調節し、蒸気発生器で発生した水蒸気をアルゴンガスをキャリアーとして陰極側に供給した。試験では、陰極材料のNiの水蒸気酸化を防止するために、水素をアルゴンガスに混入して供給した。また、陽極側には乾燥空気（露点-15°C以下）をコンプレッサーから供給して、酸素量の低下による $LaMnO_3$ の分解と水蒸気の介在による $LaMnO_3$ とYSZとの反応を防ぐようにした。水蒸気が流れる配管は結露を防ぐためにヒータを巻き付けて保温した。

電解要素の入口／出口部において、ガス及び空気の流量、圧力、温度をそれぞれ計測した。また、高速のオンラインガスクロマトグラフ（スキャン速度90秒）を試験部出口に設置して水素ガス濃度を測定した。後述の水素発生量は、ガスクロマトグラフの測定値を基にして算出した。外部からの直流電力の印加は、電解要素収納容器に溶接した電極棒を介して直流定電源装

置により行った。電解要素を流れる電流は標準抵抗器 ( $0.1\Omega$ ) を用いて電圧値に変換して計測した。計測データはすべてデータロガーを経てパソコンに集約し、ハードディスクに保存した。

試験は、高温ガス炉への適用を考慮して電解温度 $850^{\circ}\text{C}$ で行った。以下に主要な試験条件を示す。

電解温度	: 850 $^{\circ}\text{C}$
試験圧力	: 0.11MPa
供給水蒸気量	: 0.2g/min
アルゴンガス流量	: 200Nml/min
外部供給水素ガス流量	: 100Nml/min

ここで示した流量は、前述したように $0.1\text{MPa}(1\text{atm})$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ の標準状態(N)に換算した流量である。後述する水素発生量、水素発生密度も同じ標準状態で表している。

試験を開始する前に陰極膜の還元を行った。この操作は高価なPt材を電極に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た場合には不可欠である。すなわち、成膜されたNiサーメットはYSZと酸化ニッケル(NiO)の混合物であり、両者ともに電気絶縁体であるため、NiOを還元して電子導電体であるNiに変換する必要がある。この還元操作では電解要素は燃料電池として動作する。ちなみに、水素濃度が約10%、ガス温度が $850^{\circ}\text{C}$ において約0.9Vの直流電圧(無負荷)を発生することを確認した。

電解温度までの昇温速度はセル構成膜の熱膨張による剥離・破損を防ぐために約 $15^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とした。また、標準ガスによるガスクロマトグラフの校正は還元操作時等を利用して随時行った。電解要素に電圧を印加するときは、急激な電圧印加により局所的なジュール熱の発生により電極膜が熱膨張で破損しないように水素の発生がほぼ検知できる電圧まで徐々に(0.1V程度ずつ)高めてゆき、試験電圧に設定後は30分以上保持してから次の試験電圧へと変化させた。印加電圧を下げる時も同様に徐々に降下させた。データの精度は、ガスクロマトグラフの測定値を基にした水素発生量が2%以下、電解温度が $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧は $\pm 20\text{mV}$ 以内である。また、要素端部からのガスのリーク量は、圧縮シール用の負荷荷重を大きくしてシール平均面圧(=負荷荷重/シール面積)を $1\text{N}/\text{cm}^2$ 程度にするとリーク量は5%程度になるが、電解要素と収納容器との熱膨張差の吸収が困難になるため、シール平均面圧は $0.3\text{N}/\text{cm}^2$ 程度にとどめた。このときのガスのリーク量は供給したガスの10%以下であった。

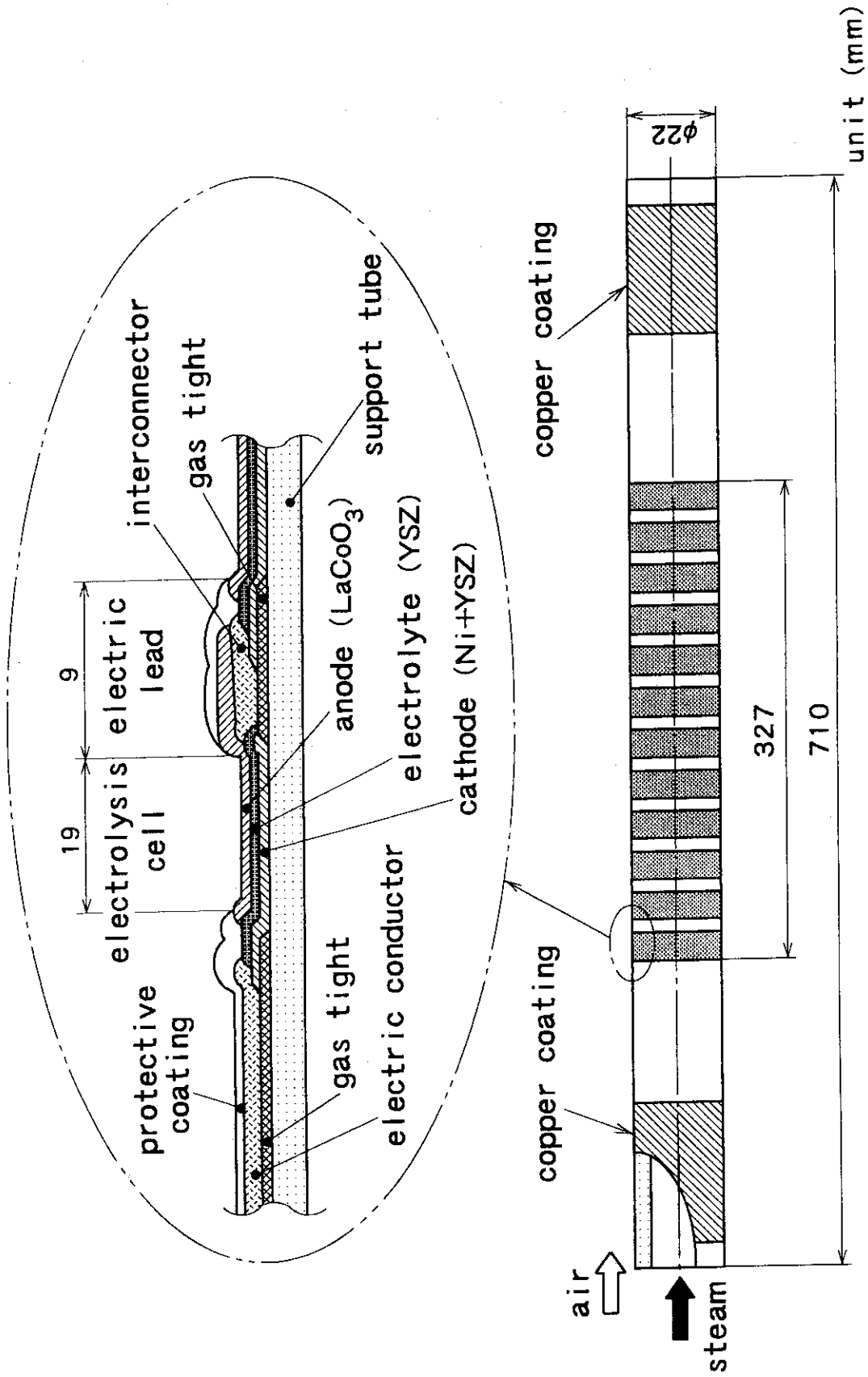


Fig. 2.1 Structural drawing of electrolysis tube with 12 cells

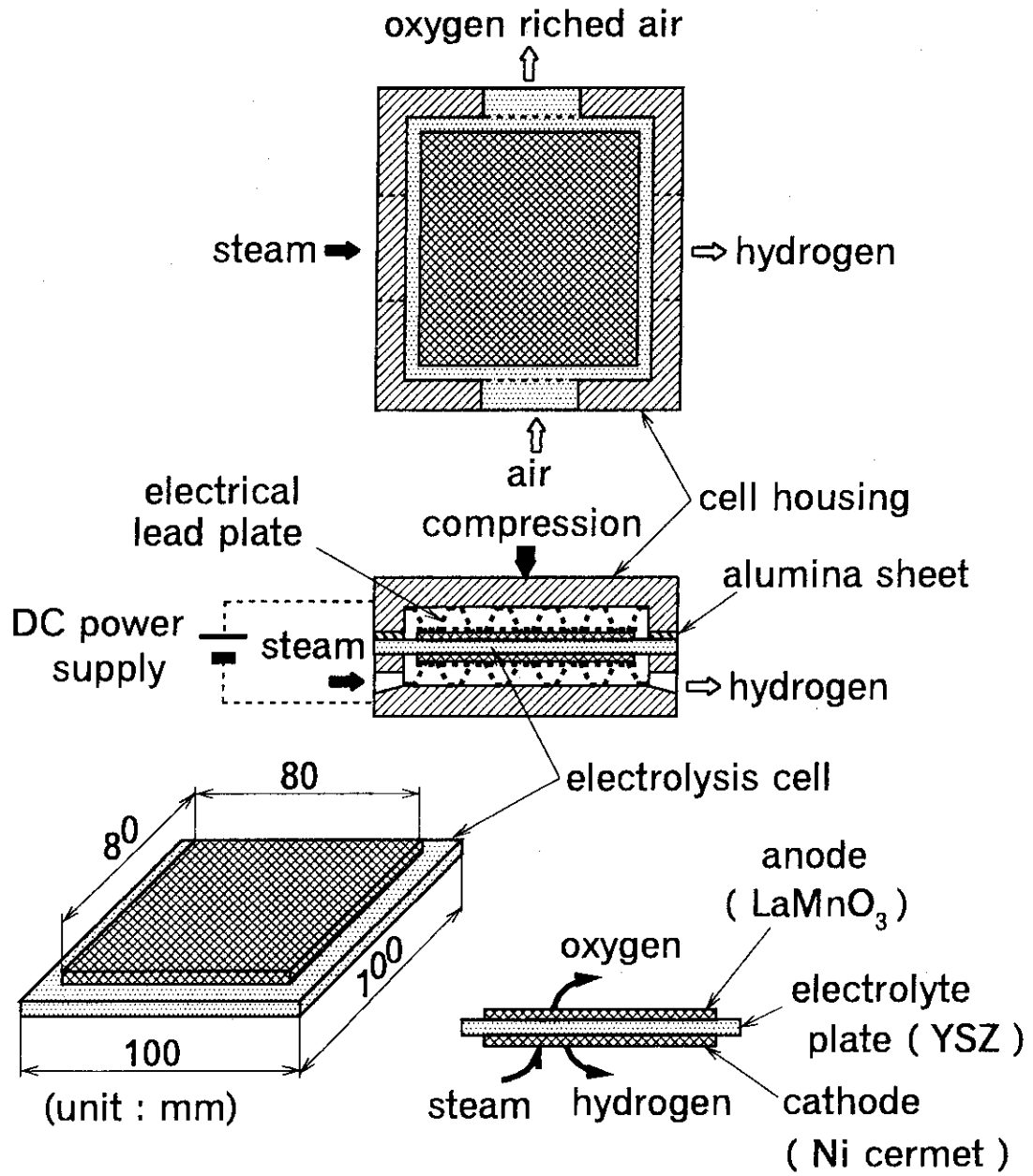


Fig. 2.2 Structural drawing of self-supporting planar electrolysis cell

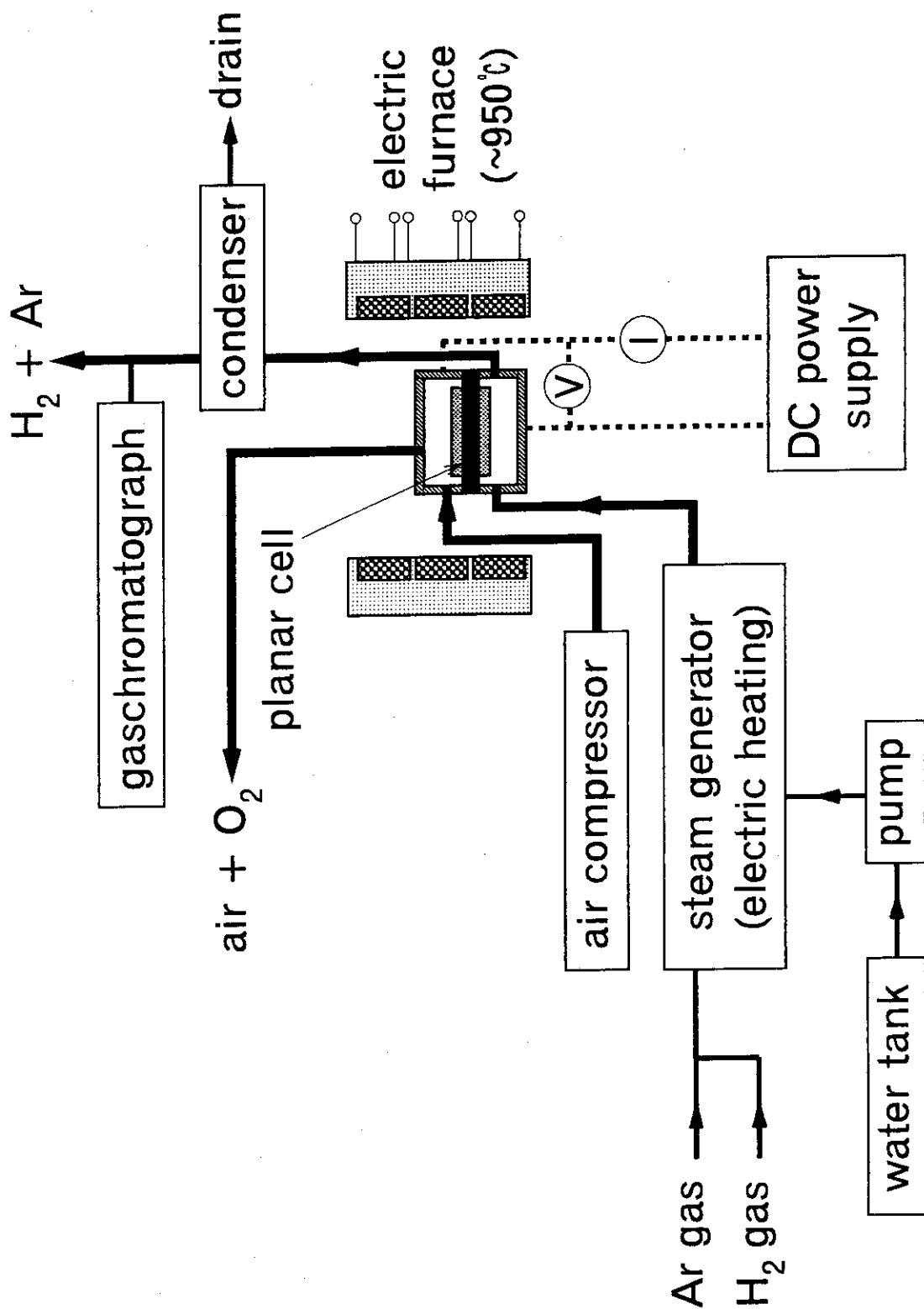


Fig. 2.3 Schematic diagram of test apparatus

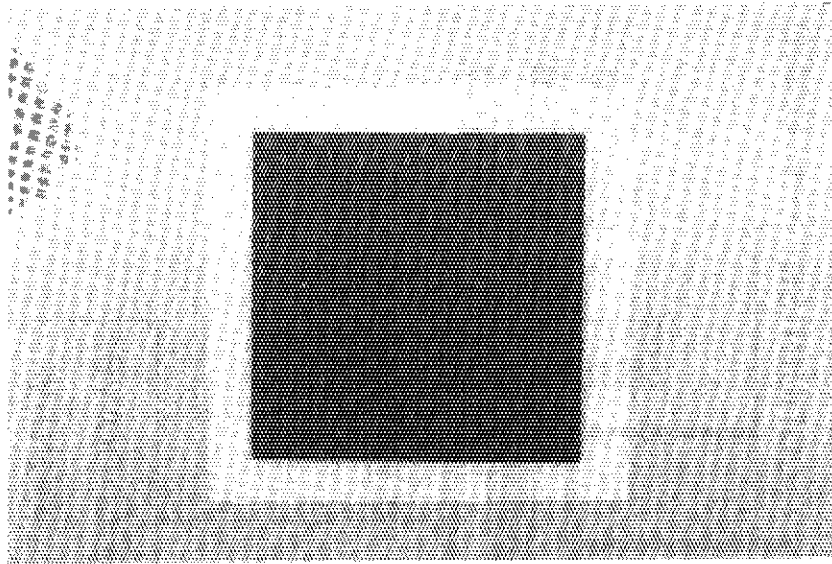


Photo 1 Outer view of planar cell

### 3. 試験結果

印加電圧に対する水素発生量の関係をFig. 3.1に示す。ここでの印加電圧は収納容器に設置した電極で計測した値（端子間電圧）である。このため、収納容器、通電体等での抵抗により、電解要素に印加される電圧は幾分減少する。この減少分の評価ができないため、電解電圧として端子間電圧をそのまま採用した。図に見られるように、印加電圧の上昇とともに水素発生量も増大し、1時間当たりに換算した水素発生量の最大値は2.4Nlであった。図中の実線は、過電圧のない理想状態における水素発生量を表す。このときの電解電圧  $E_0$  は理論電解電圧と呼ばれ、次式で与えられる<sup>(10)</sup>。

$$E_0 = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\eta P_{O_2}^{1/2}}{1 - \eta}$$

$$= E - I r$$

ここで、 $E^\circ$  は反応の標準電解電圧、 $R$  はガス定数、 $F$  はファラデー定数、 $P_{O_2}$  は陽極側の酸素分圧を表す。また、水蒸気利用率  $\eta$  は単位時間当たりの発生水素のモル数  $n_{H_2}$  と供給水蒸気のモル数  $n_{H_2O}$  との比 ( $= n_{H_2} / n_{H_2O}$ ) を表す。 $E$  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（本試験で言う印加電圧）を表す。 $I$  は電極間を流れる電流、 $r$  は過電圧に対応する電気抵抗、 $I r$  は過電圧を表す。 $I r$  には、電解質内を酸素イオンを移動させるのに必要な過電圧、すなわち正味の水素発生に必要な過電圧に加えて、陰極と電解質との界面における水蒸気の補給不足や水素の滞留による電極反応の阻害に起因する過電圧、電極における反応活性エネルギーに起因する過電圧、電極膜や通電体等の電気抵抗による過電圧などが含まれる<sup>(11)</sup>。計算に当たっては、発生水素量を  $\eta \times n_{H_2O} \times 22.4$  (Nl/h) で与え、酸素分圧  $P_{O_2}$  は空気中の酸素分圧に等しいとした。本試験における印加電圧  $E$  と図中の実線との差 ( $E - E_0$ ) が過電圧を表す。

図に見られるように、水素発生量の増大とともに過電圧も大きくなっている。後述するように過電圧の増大はエネルギー効率の低下を引き起こすため、過電圧の低減が今後の課題である。また、要素のみかけの電気抵抗（印加電圧／電流）が  $0.7\Omega$  程度と小さいのに加えて、実験中に  $\pm 0.2\Omega$  程度の抵抗変化を生じて、電流値が大きく変化する現象が頻繁に生じた。これは、電極部での水蒸気及び水素濃度の変化により陰極での分極が変化したためと考えられる。安定した電解を行うためには、電流値の変化を抑制する必要がある、このために外部に数  $\Omega$  の抵抗を設置することを検討している。ただし、複数枚の電解要素を積層して電氣的に直列に接続するモジュール構造では全体の電気抵抗が大きくなるため、外部抵抗を設置する必要はない。

この過電圧に対する水素発生量の関係を表したのがFig. 3.2である。図の縦軸は、上記の水素発生量を電解面積で除した単位面積当たりの水素発生量（水素発生密度）を表している。図に見られるように、過電圧の上昇に対し水素発生密度はほぼ線形に増加している。このときの水蒸気利用率  $\eta$  は最高で18%であり、供給水蒸気のうちの82%は系外に排出されたことになる。試験に使用した定流量ポンプは、0.2cc/minの水供給量が安定に供給し得る最低流量であり、本試験では水蒸気を過剰に供給したことになる。また、水蒸気が過剰に供給されたために発生水素の排出が円滑に行えなくなり、電極反応が阻害されて過電圧が大きくなった可能性も高い。



今後の試験では、水供給量を現在の1/4以下にするポンプを設置して、水蒸気供給量の少ない状態で試験を行い、過電圧の上昇がどの程度抑制できるかを明らかにしていきたい。

電流密度に対する水素発生量の関係をFig. 3.3に示す。ここでは、水素発生量を水素発生密度(=水素発生量/電極面積)で表した。本試験では、58mA/cm<sup>2</sup>のときに38Nm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>hの水素発生密度を得た。基体管方式の円筒型電解要素の試験では、850℃において108mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で24Nm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>hの水素発生密度を得ている<sup>(6)</sup>。電解質自立方式の平板型要素ではこの約半分の電流密度で1.5倍の水素発生密度を得ることができた。また、電流密度の高い状態まで線形な関係が続き、限界電流には至っていないことから、電流密度を高めれば、さらに水素発生密度は増大するものと考えられる。

印加電力に対する水素発生量の関係をFig. 3.4に示す。図では、水素発生量を低位発熱量を用いて燃焼熱で表してある。図中の実線は水素製造のエネルギー効率(=発生水素の燃焼熱/印加電力)が100%であることを示す。印加電力の上昇とともにエネルギー効率は減少する傾向にある。これは、印加電力の上昇とともに電流密度も大きくなって水素発生量が増大するが、前述したように過電圧が増加するためエネルギー効率が低下するものと考えられる。

なお、水素発生効率としては、発生水素のギブスエネルギー変化(理論電解電力)と実際に印加した電解電力の比であるファラデー効率 $\epsilon_1$ や、単位時間当たりの発生水素量に相応した供給電荷量(理論電解電流)と実際に印加した電流との比である電流効率 $\epsilon_2$ がある。2.4Nm<sup>3</sup>/hの水素発生時における $\epsilon_1$ は0.51であった。また、 $\epsilon_2$ については1.6となった。電流効率は1.0以上にはならないため、60%の誤差を生じていることになる。この誤差の原因としては、ガスクロマトグラフの水素濃度測定誤差、流量測定誤差、電流測定誤差が考えられる。ガスクロマトグラフは標準ガスで随時校正しており、流量計は体積流量計(流量検定済み)で現場校正を行っている。このため、誤差としては電流測定が主要因と考えられる。電流測定は標準抵抗器を介して行っているが、このときの標準抵抗器からの電圧測定に何らかの不具合があったものと考えられる。高温水蒸気電解システムの構築の際にこの誤差原因の対策を立てる必要があるため、誤差原因について現在検討中である。ここで、Fig. 3.4では約10Wと大きい電力を印加したときのエネルギー効率は76%であるが、この電流誤差を考慮するとエネルギー効率は46%に減少する。これは、円筒型電解要素の850℃における結果とほぼ同じである。さらに、Fig. 3.3の電流密度と水素発生密度との関係においても、この誤差を考慮すると93mA/cm<sup>2</sup>のときに38Nm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>hの水素発生密度となる。この値を円筒型電解要素の試験結果と比較すると、86%の電流密度で1.5倍の水素発生密度を得ることになり、本試験の電解要素の水素製造能力は、電流密度に限り円筒型よりも優れた性能を示している。エネルギー効率の向上は過電圧の減少にかかっており、前述したように供給水蒸気量の最適化が重要項目の一つと考えられる。

950℃まで電解温度を上げたところ、陰極側出口の流量が大きく変動し、差圧制御ができなくなった。そこで、常温まで降温して電解要素を取り出したところ、電解要素の端部付近に割れを生じ、また、電極膜の一部が剥離していた。これは、電解要素の反りの関係で金属製の収納容器と電解要素のシール面圧が一様でないために、シール面圧の高い部分で収納容器と電解要素とが熱膨張したときの滑りが悪くなり、このときの熱膨張差による引張り応力で割れたものと考えられる。また、電極膜の剥離は、YSZへの電極膜の焼成むらを生じ、電極膜とYSZとの熱膨張差により電極膜の付着力の低い部分で剥離を生じたものと考えられる。電解要素の割れや電極膜の剥離は、熱サイクルに対する電解要素の耐久性に直結しており、電解要素の実用化に向けて電解要素の耐久性の向上は解決すべき最重要課題である。

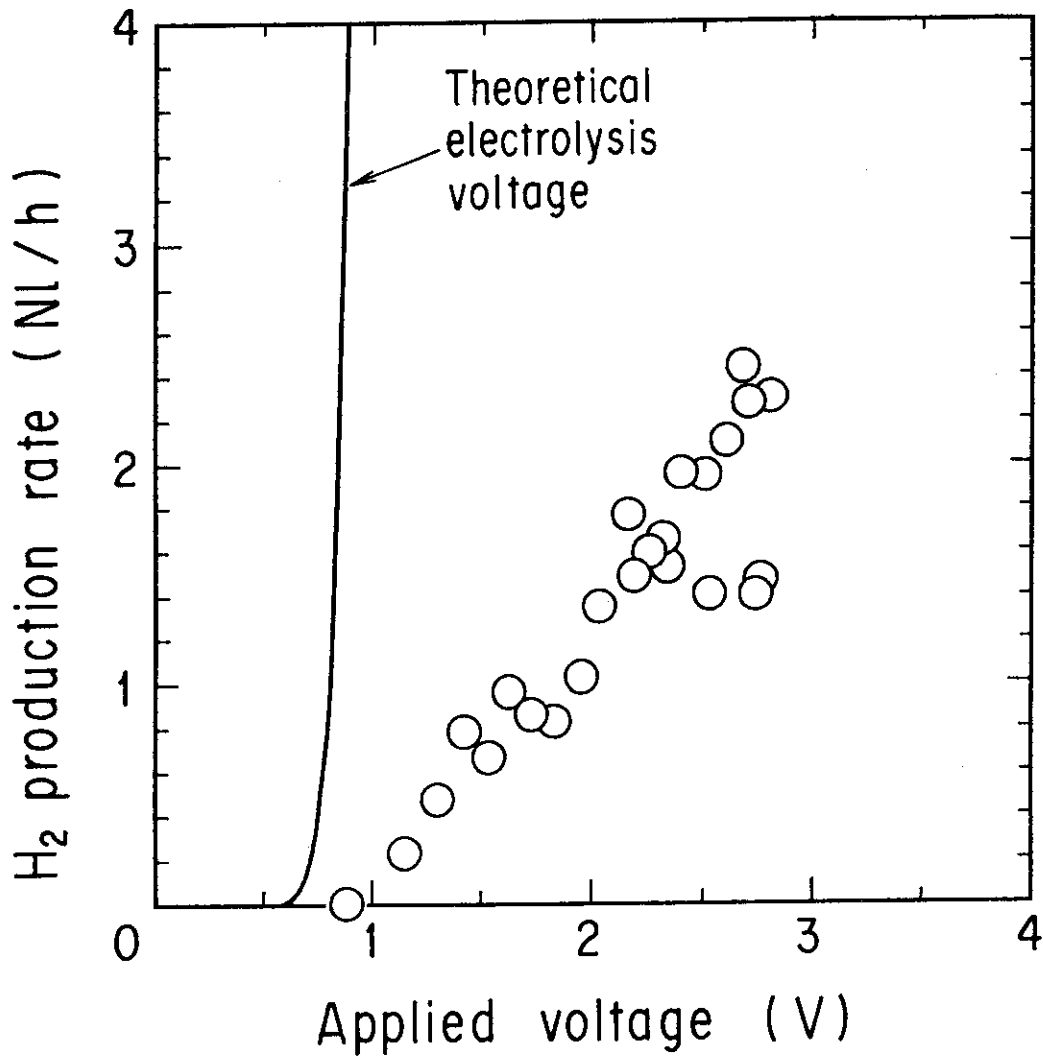


Fig. 3.1 Relationship between hydrogen production rate and applied voltage

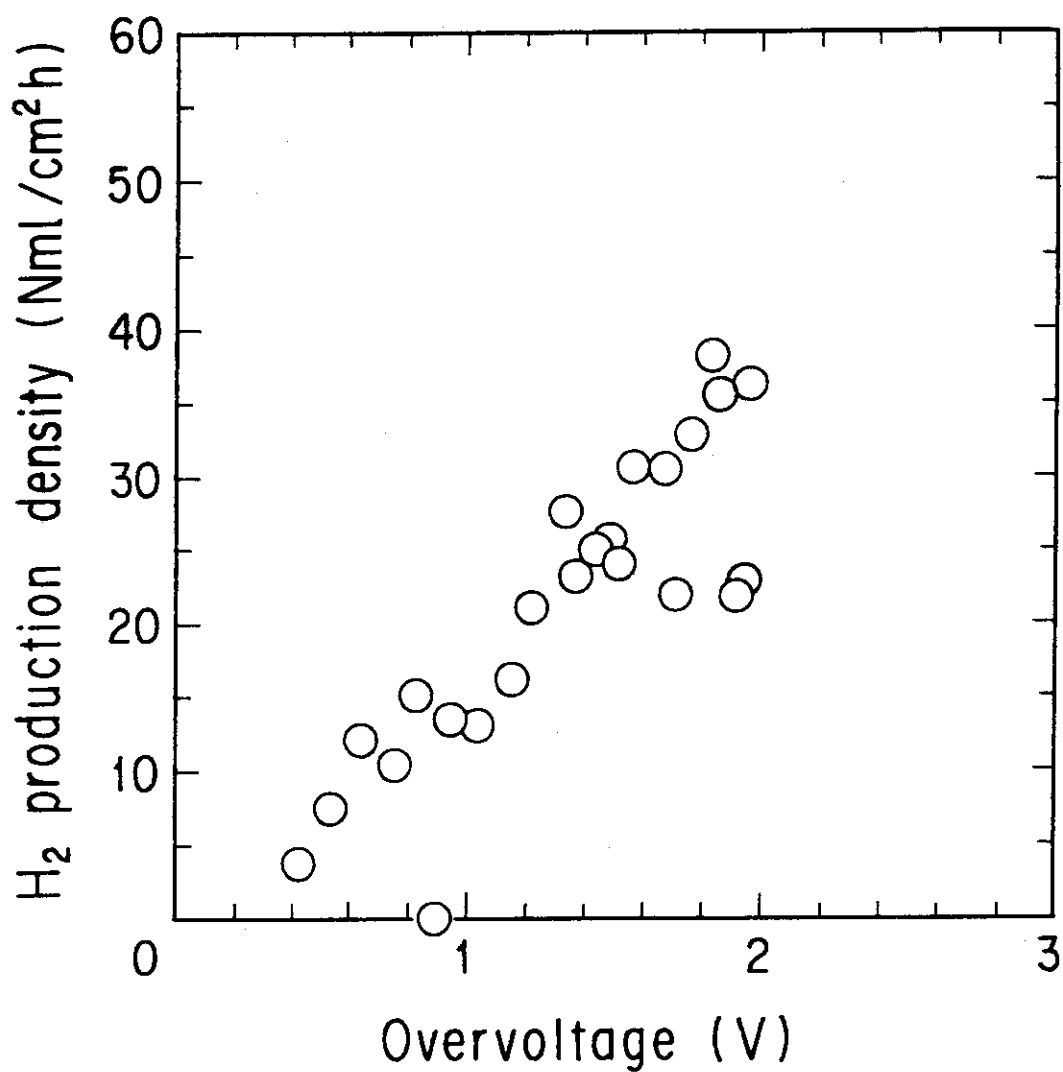


Fig. 3.2 Relationship between hydrogen production rate and overvoltage

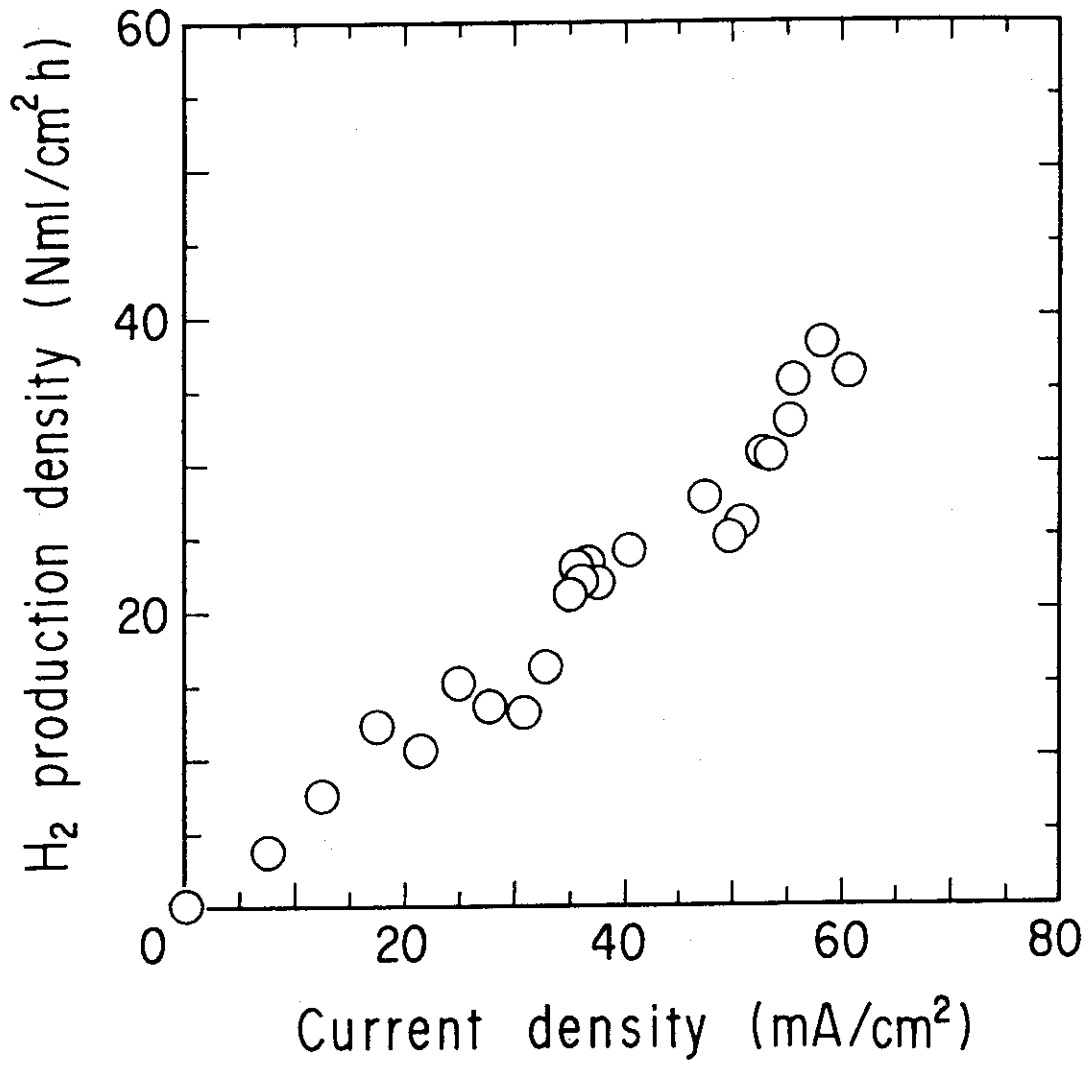


Fig. 3.3 Relationship between current and hydrogen production densities

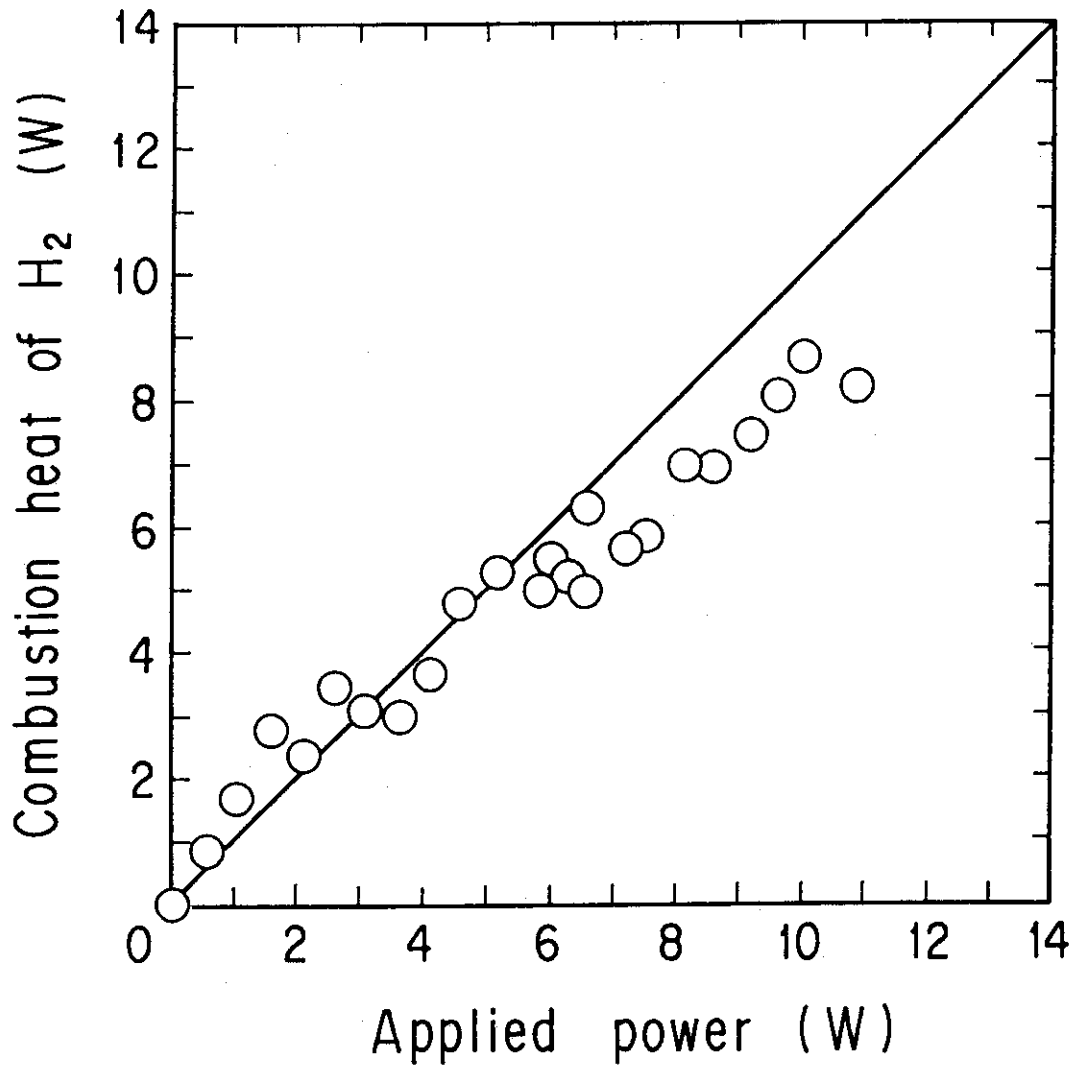


Fig. 3.4 Relationship between applied power and combustion heat of generated hydrogen

## 4. 今後の課題

自立方式の平板型電解要素による試験を通して、本電解要素をより高性能化し、かつ、耐久性を高めるためには、以下の主要課題があることが分かった。

- ・組立時の電解要素の破損防止
  - －電解要素製造時、とくに、電極膜焼成時の反りの防止（製作方法の改善）
  - －電解要素の反りを吸収できる電解要素収納容器構造の開発
  - －電解要素の強度向上
- ・電子導電率の高い電極材料の探索と使用による過電圧の低減
 

電解温度を850℃ までとすれば、陽極材料にはLaMnO<sub>3</sub>よりも電子導電率の高いLaCoO<sub>3</sub>を使用するのがよい。（LaCoO<sub>3</sub>の熱膨張率はLaMnO<sub>3</sub>よりも大きく、付着強度が低ければ剥離する。）また、陰極材料については、現在のところNiサーメットが主流であるが、NiサーメットにFeなどを添加して電子導電率を高める方策も考えられる。
- ・水素リークの防止
  - －圧縮荷重の調整
 

圧縮シールにおける負荷荷重を大きくするとリーク量は減少するが、熱膨張に対する伸びの吸収ができなくなり、電解要素が破損する。
  - －シール材の選定
 

現在、金製のシートをシール材として用いることを検討している。金シートは腐食性に優れ、かつ、高温で軟化してシール機能が向上する。この金シートを金属製収納容器と電解要素との間に挟み込むことにより、水素ガスシール材として機能するとともに、金シートが電解要素と要素収納容器の熱膨張差を吸収する緩衝材として働くものと期待している。
- ・電極膜の剥離防止
  - －電極膜の焼成温度を高めて、付着強度を増加させる。
 

1000℃以上の焼成では、焼成温度が高くなるほど電極材とYSZと反応して非導電性化合物を形成しやすくなるので、焼成時間をできるだけ短時間にする必要がある。
  - －プラズマ溶射などの本来的に付着強度の高い成膜法を採用する。
 

YSZ板が薄いために成膜作業は難しく、コスト的にも高くなるが、剥離防止には最適である。
- ・電流密度を一様化する通電体構造の開発
 

電解要素収納容器と通電体の熱膨張差で通電体が収納容器と接触しない部分を生じる可能性がある。この場合には電流密度が電極面内で一様でなくなり、接触しない部分に電流が流れるときに電極膜でジュール発熱を生じて温度が上昇し、電極膜とYSZとの反応や、熱膨張差で電極膜が剥離する可能性がある。そこで、バネ機能を強く持

たせた通電体を開発し、電解要素の支持とともに、電解要素への通電経路を確実にする。

・収納容器構造の改良

- 要素の収納・組立が容易な構造
- 耐酸化性の確保
- 水蒸気を陰極膜に直接吹き付けられる構造

このような課題に対して、電解質自立方式の平板型電解要素では、電極膜の付着強度を高めるための高温焼成は、電解要素の反りにつながるため、反りの防止は現状では極めて困難である。また、電解要素の強度を高めようとする $YSZ$ 板を厚くせざるを得ず、これは過電圧の増大につながり、エネルギー効率において不利である。

そこで、陰極に水蒸気を直接供給できるとともに、電解要素の強度の向上、電極膜の付着強度の向上が可能な平板型電解要素として、陽極材を支持体とする新型電解要素の検討を行った。Fig. 4.1に新型の平板型電解要素の概要を示す。これは、陽極材である $LaMnO_3$ の多孔質厚板に、プラズマ溶射で電解質膜、陰極膜及び絶縁膜を成膜するものである。電解質には $YSZ$ 、陰極には $Ni$ サーメット、絶縁膜にはアルミナを用いる。膜の付着強度はプラズマ溶射により格段に向上し、電解要素の強度は $LaMnO_3$ 多孔質板で確保することができる。現在、この型の平板型電解要素の試作を進めている。

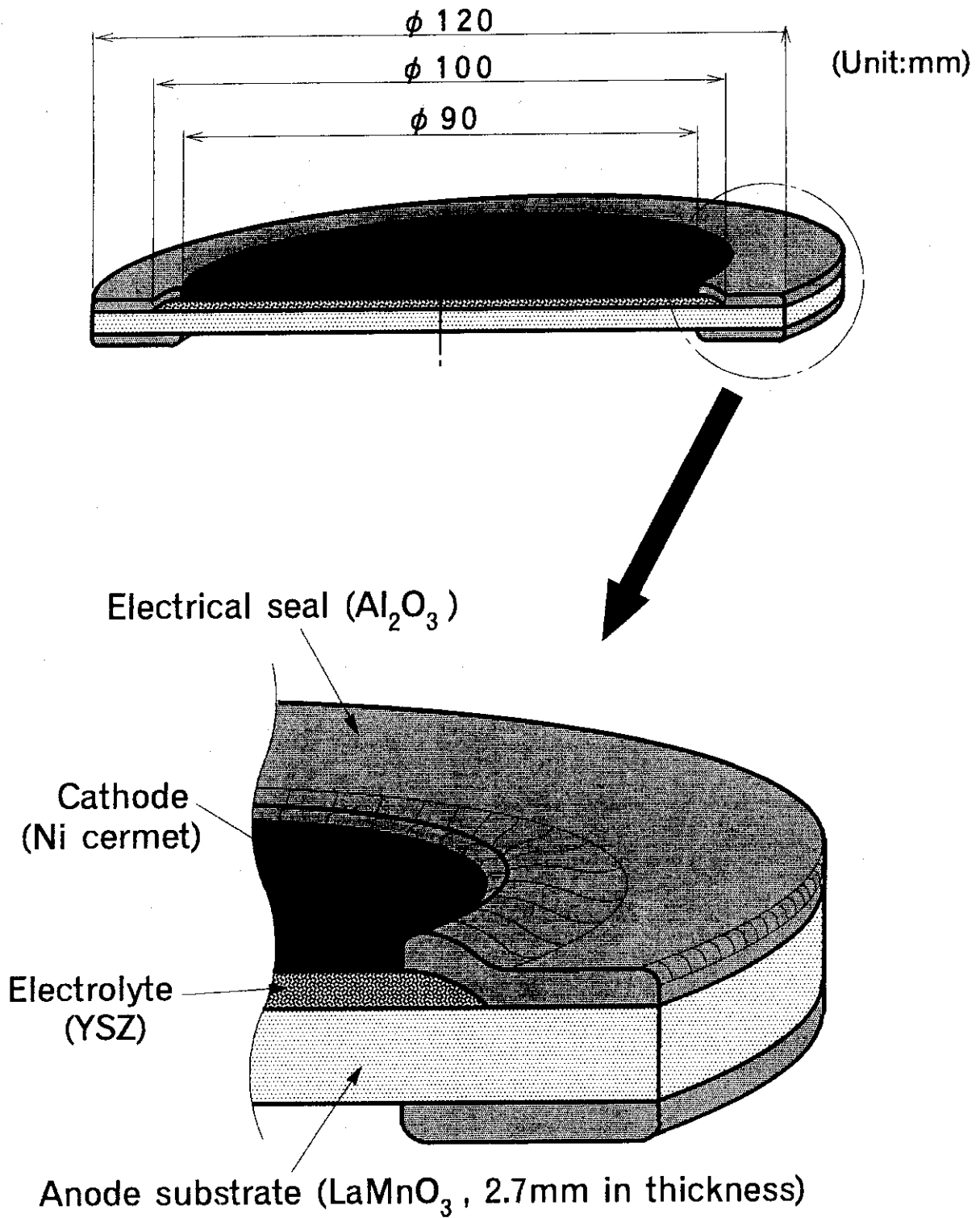


Fig. 4.1 Planar cell supported by anode plate



## 5. 結 言

イットリア安定化ジルコニア電解質の薄板に電極膜を成膜した電解質自立方式の実用サイズの平板型電解要素を試作し、高温ガス炉への適用を考慮して850℃で高温水蒸気電解予備試験を行った。その結果、2.4Nl/hで水素を発生させることができるとともに、水素製造能力は基体管方式の円筒型電解要素よりも優れているとの定性的な確証を得た。また、本試験を通して、電解要素の高性能化と耐久性を向上させるための課題として、電解要素の強度向上、電子導電率の高い電極材料による過電圧の低減と電極膜の剥離防止、水素リークの防止、通電体構造の開発などを摘出した。このような課題に対処する新型電解要素の開発を進めており、今後とも高温水蒸気電解プロセスの確立を目指して、電解要素の強度向上と水素製造時の高エネルギー効率化をはかった高性能電解要素の試作試験を進めていく予定である。

## 謝 辞

本試験結果をまとめるに当たっては、熱利用技術研究室 秋野詔夫室長、清水三郎主任研究員から貴重な助言をいただいた。また、HTTR原子炉開発室 羽田一彦副主任研究員からはHTTR熱利用系としてシステムを構築していくうえで貴重な助言をいただいた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- (1) 「高温工学試験研究の現状」、日本原子力研究所(1994)。
- (2) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **5**, 55(1980)。
- (3) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **10**, 291(1985)。
- (4) Konishi, S., et. al.: Fusion Technology, **21**, 999(1992)。
- (5) Hayashi, T., et. al.: JAERI-M 93-084(1993)。
- (6) Arashi, H., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **16**, 603(1991)。
- (7) 日野竜太郎、他：原子力誌、**36**[6]、546(1993)。
- (8) 日野竜太郎、他：原子力誌、**37**[11]、掲載予定(1995)。
- (9) 日野竜太郎、他：JAERI-Research 95-057(1995)。
- (10) 小西哲之、他：JAERI-M 82-186(1982)。
- (11) 高橋武彦：燃料電池、共立出版、29(1984)。

## 5. 結 言

イットリア安定化ジルコニア電解質の薄板に電極膜を成膜した電解質自立方式の実用サイズの平板型電解要素を試作し、高温ガス炉への適用を考慮して850℃で高温水蒸気電解予備試験を行った。その結果、2.4Ni/hで水素を発生させることができるとともに、水素製造能力は基体管方式の円筒型電解要素よりも優れているとの定性的な確証を得た。また、本試験を通して、電解要素の高性能化と耐久性を向上させるための課題として、電解要素の強度向上、電子導電率の高い電極材料による過電圧の低減と電極膜の剥離防止、水素リークの防止、通電体構造の開発などを抽出した。このような課題に対処する新型電解要素の開発を進めており、今後とも高温水蒸気電解プロセスの確立を目指して、電解要素の強度向上と水素製造時の高エネルギー効率化をはかった高性能電解要素の試作試験を進めていく予定である。

## 謝 辞

本試験結果をまとめるに当たっては、熱利用技術研究室 秋野詔夫室長、清水三郎主任研究員から貴重な助言をいただいた。また、HTTR原子炉開発室 羽田一彦副主任研究員からはHTTR熱利用系としてシステムを構築していくうえで貴重な助言をいただいた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- (1) 「高温工学試験研究の現状」、日本原子力研究所(1994)。
- (2) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **5**, 55(1980)。
- (3) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **10**, 291(1985)。
- (4) Konishi, S., et. al.: Fusion Technology, **21**, 999(1992)。
- (5) Hayashi, T., et. al.: JAERI-M 93-084(1993)。
- (6) Arashi, H., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **16**, 603(1991)。
- (7) 日野竜太郎、他：原子力誌、**36**[6]、546(1993)。
- (8) 日野竜太郎、他：原子力誌、**37**[11]、掲載予定(1995)。
- (9) 日野竜太郎、他：JAERI-Research 95-057(1995)。
- (10) 小西哲之、他：JAERI-M 82-186(1982)。
- (11) 高橋武彦：燃料電池、共立出版、29(1984)。

## 5. 結 言

イットリア安定化ジルコニア電解質の薄板に電極膜を成膜した電解質自立方式の実用サイズの平板型電解要素を試作し、高温ガス炉への適用を考慮して850℃で高温水蒸気電解予備試験を行った。その結果、2.4Ni/hで水素を発生させることができるとともに、水素製造能力は基体管方式の円筒型電解要素よりも優れているとの定性的な確証を得た。また、本試験を通して、電解要素の高性能化と耐久性を向上させるための課題として、電解要素の強度向上、電子導電率の高い電極材料による過電圧の低減と電極膜の剥離防止、水素リークの防止、通電体構造の開発などを抽出した。このような課題に対処する新型電解要素の開発を進めており、今後とも高温水蒸気電解プロセスの確立を目指して、電解要素の強度向上と水素製造時の高エネルギー効率化をはかった高性能電解要素の試作試験を進めていく予定である。

## 謝 辞

本試験結果をまとめるに当たっては、熱利用技術研究室 秋野詔夫室長、清水三郎主任研究員から貴重な助言をいただいた。また、HTTR原子炉開発室 羽田一彦副主任研究員からはHTTR熱利用系としてシステムを構築していくうえで貴重な助言をいただいた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- (1) 「高温工学試験研究の現状」、日本原子力研究所(1994)。
- (2) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **5**, 55(1980)。
- (3) Doenitz, W., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **10**, 291(1985)。
- (4) Konishi, S., et. al.: Fusion Technology, **21**, 999(1992)。
- (5) Hayashi, T., et. al.: JAERI-M 93-084(1993)。
- (6) Arashi, H., et al.: Int. J. Hydrogen Energy, **16**, 603(1991)。
- (7) 日野竜太郎、他：原子力誌、**36**[6]、546(1993)。
- (8) 日野竜太郎、他：原子力誌、**37**[11]、掲載予定(1995)。
- (9) 日野竜太郎、他：JAERI-Research 95-057(1995)。
- (10) 小西哲之、他：JAERI-M 82-186(1982)。
- (11) 高橋武彦：燃料電池、共立出版、29(1984)。