

ハイブリッド熱化学法による水素製造実証試験  
(研究報告書)

2004年9月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

## ハイブリッド法による水素製造実証試験

### (研究報告書)

中桐 俊男<sup>\*1)</sup>、堀切 守人<sup>\*2)</sup>、加藤 章一<sup>\*3)</sup>、加瀬 健<sup>\*1)</sup>、青砥 紀身<sup>\*4)</sup>、  
高森 裕二<sup>\*5)</sup>、深作 博<sup>\*6)</sup>

### 要旨

高速増殖炉(FBR)の熱を利用した水素製造方法として提案されたハイブリッド熱化学法の原理実証試験を実施し、本法による水素製造を実証するとともに、さらなる長時間運転および1Nl/h水素製造装置開発への課題を摘出した。

- (1) 最大5hの連続運転を行い、ハイブリッド熱化学法により、水から水素と酸素を同時に安定的に発生させることができることを実証した。4回の全系統運転試験における電流値から評価された水素発生速度は4.03ml/h～5.04ml/h、酸素量は2.07ml/h～2.78ml/hであり、4回の試験の水素量および酸素量の合計は、それぞれ、35.00 mlおよび20.99 mlであった。
- (2) 最高約550°Cの硫酸流通部位に対し、金メッキを施したステンレス製等の機器および配管を使用した結果、硫酸が気体状であると考えられたSO<sub>3</sub>電解装置内には有意な腐食は認められず、YSZおよびPtメッキ焼成電極の酸素イオン導電性の低下も認められなかった。しかし、SO<sub>3</sub>電解器出口配管内に凝縮硫酸によると見られる金メッキステンレス配管の腐食が見られた。
- (3) 現状装置での100時間連続運転および新たに1Nl/hの水素発生装置を開発するために必要な課題の抽出を行った。

---

\*1):要素技術開発部 新材料研究グループ

\*2):システム技術開発部 管理グループ

\*3):要素技術開発部 新技術開発試験グループ

\*4):要素技術開発部

\*5):常陽産業株式会社

\*6):東興機械工業株式会社

## Hydrogen production experiments by the thermochemical and electrolytic hybrid hydrogen production process

Toshio Nakagiri<sup>\*1)</sup>, Morito Horikiri<sup>\*2)</sup>, Shoichi Kato<sup>\*3)</sup>, Takeshi Kase<sup>\*1)</sup>, Kazumi Aoto<sup>\*4)</sup>, Yuji Takamori<sup>\*5)</sup>, Hiroshi Fukasaku<sup>\*6)</sup>

### Abstract

Hydrogen production demonstration experiments from water by the thermochemical and electrolytic hybrid hydrogen production process were performed. The feasibility of this hydrogen production process was demonstrated and technical problems to operate longer duration and to develop 1Nl/h-H<sub>2</sub> production experimental apparatus were extracted.

- (1) Continuous and stable hydrogen and oxygen generation by the hybrid process was measured in the four full process experiments and maximum test duration was about five hours. The generation rate of hydrogen and oxygen calculated from measured current in four full process experiments were 4.03mL/h~5.04mL/h and 2.07mL/h~2.78mL/h, respectively. The total amounts of generated hydrogen and oxygen in the four experiments were 35.00 mL and 20.99 mL.
- (2) Severe material corrosion was not observed for gold plated stainless steel and SO<sub>3</sub> electrolysis cell (YSZ, Pt paste electrode) which used in sulfuric acid atmosphere at about 550 deg-C, and ionic oxygen conductivity of YSZ did not decrease in the experiments. Nevertheless, corrosion of the gold plated outlet piping of SO<sub>3</sub> electrolysis cell was observed, and the corrosion by condensed sulfuric acid as suspected.
- (3) Technical problems to operate the present experimental apparatus for 100 hours and to develop test apparatus to generate 1Nl/h hydrogen, were extracted.

---

\*1): Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division

\*2): Administrative management group, System Engineering Technology Division

\*3): New Technology Development Group, Advanced Technology Division

\*4): Advanced Technology Division

\*5): Joyo Industry Corporation Ltd.

\*6): Tohko Machine Industry Corporation

## 目次

1. 序論	.....	1
2. ハイブリッド熱化学法の原理・特長、原理実証試験の目的	.....	2
3. 試験方法	.....	4
3.1 試験装置	.....	4
3.2 試験条件	.....	6
4. 試験結果	.....	8
4.1 水素・酸素発生量	.....	8
4.2 試験後観察、分析結果	.....	9
5. 考察、課題	.....	13
5.1 試験結果の分析、評価	.....	13
5.2 1N $\varnothing$ /h 水素製造装置開発に向けた課題	.....	21
6. 結論	.....	26
7. 謝辞	.....	27
8. 参考文献	.....	28

図表一覧表一覧

表 3.1-1	ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置の主要仕様	29
表 3.2-1	水素製造原理実証試験の条件	30
表 3.2-2	硫酸中における気体二酸化硫黄の溶解度	30
表 4.1-1	水素製造原理実証試験結果	31
表 4.2-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器内沈着物の ICP による半定量分析結果	32
表 4.2-2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器内沈着物の ICP による定量分析結果	32
表 4.2-3	SO <sub>2</sub> 吸収器内溶液の ICP による半定量分析結果	33
表 4.2-4	SO <sub>2</sub> 吸収器内溶液の ICP による定量分析結果	33
表 5.2-1	カソード電位および電流の平均値 (RUN5、RUN7)	34

図一覧

図 3.1-1	ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置	35
図 3.1-2	ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置のフローシート	36
図 3.1-3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器	37
図 3.1-4	SO <sub>3</sub> 電解器	38
図 3.1-5	SO <sub>2</sub> 吸収器	39
図 3.1-6	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器	40
図 3.1-7	SO <sub>3</sub> 電解器入口配管	41
図 3.1-8	SO <sub>3</sub> 電解器出口配管	42
図 4.1-1	印加電圧と試験時間との関係 (RUN1)	43
図 4.1-2	印加電圧と試験時間との関係 (RUN5)	43
図 4.1-3	印加電圧と試験時間との関係 (RUN6)	44
図 4.1-4	印加電圧と試験時間との関係 (RUN7)	44
図 4.1-5	発生電流と試験時間との関係 (RUN1)	45
図 4.1-6	発生電流と試験時間との関係 (RUN5)	45
図 4.1-7	発生電流と試験時間との関係 (RUN6)	46
図 4.1-8	発生電流と試験時間との関係 (RUN7)	46
図 4.1-9	H <sub>2</sub> および O <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN1)	47
図 4.1-10	H <sub>2</sub> および O <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN5)	47
図 4.1-11	H <sub>2</sub> および O <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN6)	48
図 4.1-12	H <sub>2</sub> および O <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN7)	48
図 4.2-1	SO <sub>3</sub> 電解器の解体状況(1)	49
図 4.2-2	SO <sub>3</sub> 電解器の解体状況(2)	50

図 4.2-3 YSZ 部外観写真	51
図 4.2-4 YSZ 部詳細写真	52
図 4.2-5 YSZ ホルダ部外観写真	53
図 4.2-6 YSZ ホルダ部詳細写真	54
図 4.2-7 下部フランジ部外観写真	55
図 4.2-8 下部フランジ部詳細写真	56
図 4.2-9 SO <sub>3</sub> 電解器入口配管部外観写真	57
図 4.2-10 SO <sub>3</sub> 電解器入口配管部詳細写真	58
図 4.2-11 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管 (SUS316) 部外観写真	59
図 4.2-12 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管 (SUS316) 部詳細写真	60
図 4.2-13 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管 (SUS316) 内表面の状況	61
図 4.2-14 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管の継手 (SUS316) 内表面の状況	62
図 4.2-15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器 (反応管) の外観写真	63
図 4.2-16 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器白金電極の外観写真	64
図 4.2-17 試験後の陽極側白金電極 (中央部) の SEM 観察結果	65
図 4.2-18 試験後の陽極側白金電極 (端部) の SEM 観察結果	66
図 4.2-19 試験後の陰極側白金電極 (中央部) の SEM 観察結果	67
図 4.2-20 試験後の陰極側白金電極 (端部) の SEM 観察結果	68
図 4.2-21 試験前の白金電極 (中央部) の SEM 観察結果	69
図 4.2-22 試験前の白金電極 (端部) の SEM 観察結果	70
図 4.2-23 YSZ 管外表面 SEM 観察結果 (未使用)	71
図 4.2-24 YSZ 管外表面 SEM 観察結果 (試験後)	71
図 4.2-25 YSZ 管内表面 SEM 観察結果 (未使用)	72
図 4.2-26 YSZ 管内表面 SEM 観察結果 (試験後)	72
図 4.2-27 YSZ 管断面 SEM 観察結果 (試験後、先端部内面)	73
図 4.2-28 YSZ 管断面 SEM 観察結果 (試験後、先端から 38mm の内面)	73
図 4.2-29 YSZ 管断面 SEM-EDX SPOT 分析結果 (試験後、先端部内面)	74
図 4.2-30 YSZ 管断面 SEM-EDX SPOT 分析結果 (試験後、先端から 38mm 外面)	75
図 4.2-31 YSZ 管断面 SEM-EDX LINE 分析結果 (試験後、先端から 38mm 内面)	76
図 4.2-32 YSZ 管断面 SEM-EDX LINE 分析結果 (試験後、先端から 36mm および 39mm 外面)	77
図 5.1-1 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管温度と SO <sub>3</sub> 電解器電流値 (RUN1)	78
図 5.1-2 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管温度と SO <sub>3</sub> 電解器電流値 (RUN5)	78
図 5.1-3 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管温度と SO <sub>3</sub> 電解器電流値 (RUN6)	79

図 5.1-4 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管温度と SO <sub>3</sub> 電解器電流値 (RUN7) .....	79
図 5.1.5 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管のエルボ継手部の温度 (RUN6) .....	80
図 5.1.6 SO <sub>3</sub> 電解器出口配管のエルボ継手部の温度 (RUN7) .....	80
図 5.1-7 O <sub>2</sub> 濃度及び発生電流から求めた O <sub>2</sub> 発生速度 (RUN6) .....	81
図 5.1-8 O <sub>2</sub> 濃度及び発生電流から求めた O <sub>2</sub> 発生速度 (RUN7) .....	81
図 5.2-1 電解電流とカソード電位の関係 (RUN0) .....	82
図 5.2-2 硫酸中における材料の耐食性.....	83

付録-1

付録-1 水素製造原理実証試験の詳細条件.....	付-1(1)
---------------------------	--------

付録-2

付録 2-1 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部のカソード電位と試験時間との関係 (RUN2) .....	付-2(1)
付録 2-2 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部の発生電流と試験時間との関係 (RUN2) .....	付-2(1)
付録 2-3 H <sub>2</sub> 発生速度と試験時間の関係 (RUN2) .....	付-2(1)
付録 2-4 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部のカソード電位と試験時間との関係 (RUN3) .....	付-2(2)
付録 2-5 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部の発生電流と試験時間との関係 (RUN3) .....	付-2(2)
付録 2-6 H <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN3) .....	付-2(2)
付録 2-7 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部のカソード電位と試験時間との関係 (RUN4) .....	付-2(3)
付録 2-8 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電極部の発生電流と試験時間との関係 (RUN4) .....	付-2(3)
付録 2-9 H <sub>2</sub> 発生速度と試験時間との関係 (RUN4) .....	付-2(3)

## 1. 序論

高速増殖炉による核燃料サイクルは、長期安定的なエネルギーの供給源として従来から検討が進められ、高速増殖炉サイクル実用化戦略調査研究において、実用化のための高速増殖炉、再処理設備、燃料製造設備の幅の広い検討が進められている。この検討において、電力供給以外の新しい高速増殖炉利用形態の一つとして水素製造が提案されている<sup>1)</sup>。

水素はその特徴から、利用時には二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーであり、「高速増殖炉による水素製造技術」は、高速増殖炉による「持続可能なエネルギー供給」に加え、製造時においても二酸化炭素を排出しない「地球環境に優しいエネルギー利用」を可能とするものである。

ハイブリッド熱化学法は、サイクル機構において開発した水素製造法であり、原子炉から得られる熱と電気を併用することで、従来の熱化学法では不可能であった高速増殖炉運転温度以下(500～550°C)で水素製造を行うことが可能である。電気分解を併用するが、他の電気分解法と比較して消費電力を大幅に低減できるという特長を有するため、高い水素製造効率を達成できる可能性がある<sup>2)</sup>。

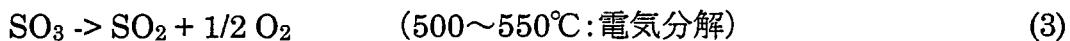
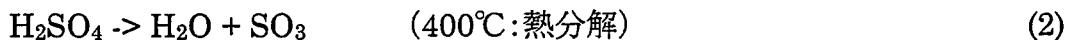
これまで、ハイブリッド熱化学法の原理的な検討、サイクル機構提案の SO<sub>3</sub> 電解器の要素試験に加え、小型 FBR プラントに適用した際の水素製造システムを構成する機器、材料の検討、水素製造効率の評価等が行われてきた<sup>3), 4)</sup>。本報告書は、これらの検討結果を踏まえて実施されたハイブリッド熱化学法プロセスを実証するための実験についてまとめたものである。

## 2. ハイブリッド熱化学法の原理・特徴、原理実証試験の目的

### (1) 原理・特長<sup>2)</sup>

一般的に、熱化学法とは複数の化学反応を組み合わせ、熱的に水を水素と酸素に分解する方法であり、これまで、2,000～3,000 を超えるプロセスが提案されている。その特長は、①原料が地球上にほぼ無尽蔵に存在する水である、②製造過程で CO<sub>2</sub> を排出しない、③40%を超える熱利用効率が期待できる、ということにある。これまで、国内外で高温ガス炉を熱源とする検討は多数行われているが、800～900℃の温度が必要なため、高速増殖炉への適用検討は希少である。

ハイブリッド熱化学法は、硫酸を使用した熱化学法プロセスの一つであるウェスティングハウスプロセスを低温化したものである。オリジナルのウェスティングハウスプロセスに関しては、10Nl/h、600 時間の実験において熱効率 40～51%を達成したとの報告<sup>2)</sup>もある。ハイブリッド熱化学法は以下の3つの式から構成され、(3)式の三酸化イオウ(SO<sub>3</sub>)分解反応に 500℃～550℃の電気分解を適用する。オリジナルのウェスティングハウスプロセスではこの反応は約 800℃の熱分解反応である。



(ウェスティングハウスプロセスでは(3)式が約 800℃の熱分解反応)

式(1)は水素発生を行うとともに硫酸合成を行う反応であり、理論電解電圧は、文献により異なるが、0.17～0.29V とされる。式(3)の SO<sub>3</sub> 電気分解で必要となる理論電解電圧 0.13V であり、式(1)の SO<sub>2</sub> 溶液の理論電解電位とを合わせても、プロセス全体で 0.5V 程度と、通常の水の理論電解電圧 1.23V の 1/2 以下に留まることが期待でき、理論的な熱効率としては 55% (HHV 基準) が達成可能である。

また、このプロセスは従来の熱化学法に比べて低温であることに加え、活性の強いヨウ素および臭素を用いないことから、材料腐食の問題を大幅に低減できるとともに、簡素なプロセス構成を可能にすると考えられる。

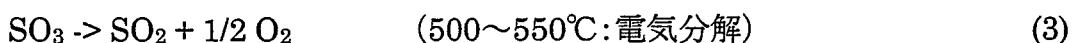
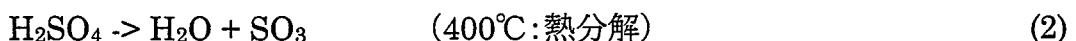
### (2) 水素製造原理実証試験の目的

上述のように、オリジナルのウェスティングハウスプロセスにおいては、10Nl/h で 600 時間の連続水素製造に成功している<sup>2)</sup>。サイクル機構提案の SO<sub>3</sub> 電解器についても、8molYSZ (Ytrria Stabilized Zirconia) および白金電極を用いた電解装置によって、SO<sub>3</sub> 電解が約 500℃の温度領域で 0.5V 以下の低い印加電圧で可能なことが確認されている<sup>3)</sup>。さらに、小型 FBR プラントに適用した際の水素製造システムを構成する機器、材料の検討、水素製造効率の評価等も行われてきた<sup>4)</sup>。

これらの知見を踏まえ、既存材料によるハイブリッド熱化学法プロセスの実現が可能なことを実証するため、本実証試験を実施した。

### 3. 試験方法

本試験においては、前述のハイブリッド法プロセスを構成する反応のうち、(1)式を2つに分割して、以下の4つの反応式からなるプロセス構成とした。



#### 3.1 試験装置

ハイブリット熱化学法水素製造原理実証試験装置(以下「水素製造装置」)の外観写真及びフローシートを図 3.1-1 及び図 3.1-2 に示す。また、装置の主要仕様を表 3.1-1 に示す。本装置は、以下の機器から構成されている。

##### (1) $\text{H}_2\text{SO}_4$ (硫酸)加熱器

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 加熱器の形状を図 3.1-3 に示す。加熱器の反応管の材質は、耐食性を考慮し石英ガラスとした。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加熱器は、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電解器の陽極から  $0.6\text{m}\ell/\text{min}$  の流量で供給される  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液を電気ヒータにより  $400^\circ\text{C}$ まで加熱し、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{SO}_3$ (三酸化硫黄)に熱分解するものである。生成した  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3$ ガスは、反応管上部から導入される  $\text{N}_2$  パージガス(流量  $100\text{m}\ell/\text{min}$ )と合せて  $\text{SO}_3$ 電解器へ供給される。なお、試験開始時の  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度は、50mass.%である。

##### (2) $\text{SO}_3$ 電解器

$\text{SO}_3$ 電解器の形状を図 3.1-4 に示す。 $\text{SO}_3$ 電解器内部に取り付けられた酸素イオン透過性の固体電解質であるイットリウム安定化ジルコニア(以下「YSZ」)により、 $\text{SO}_3$ を  $\text{SO}_2$ (二酸化硫黄)と  $\text{O}_2$  とに電気分解する。なお、YSZ 部は電気ヒータにより約  $550^\circ\text{C}$ に加熱している。YSZ は、92mol%の  $\text{ZrO}_2$ (酸化ジルコニア)と 8mol%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (酸化イットリウム)から成るセラミックスであり、内表面と外表面に厚さ約  $10\mu\text{m}$  の白金ペーストを塗布・焼成し電極としている。YSZ の内表面側に流入した  $\text{SO}_3$ ガスが電気分解され、 $\text{O}^-$ イオンだけが外表面側へ透過する仕組みになっている。また、電気分解により YSZ 内表面側で生成した  $\text{SO}_2$ ガスは  $\text{SO}_2$ 吸収器に供給され、YSZ 外表面側で生成した  $\text{O}_2$ ガスは  $\text{O}_2$ 濃度計を介して大気に放出される。

$\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3$ ガスに接する YSZ ホルダ、下部フランジ、コンタクト、コンタクトコネクタ及びガスケットには耐食性を確保するため、金メッキを施している。YSZ の内表面側の電極線の材質は金を用いた。また、YSZ と YSZ ホルダとのシール及び YSZ 内側の石英

管と下部ホルダとのシールは、グラファイト材である。

### (3) SO<sub>2</sub> 吸收器

SO<sub>2</sub> 吸收器(図 3.1-5 参照)は、SO<sub>3</sub> 電解器で電気分解した SO<sub>2</sub> ガスと SO<sub>3</sub> 電解器をそのまま通過した H<sub>2</sub>O ガス、N<sub>2</sub> ガス及び SO<sub>3</sub> ガスを室温まで冷却し、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(亜硫酸)と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> との混合溶液とし、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器に供給するものである。SO<sub>2</sub> 吸收器は、パイレックスガラス(主成分:SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)製の容器内にグラスウールを入れて反応面積を確保するとともに、容器外表面を冷却チラにより冷却し、吸収効率を高めている。また、N<sub>2</sub> ガスは大気に放出するが、N<sub>2</sub> ガス中に SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> ガスが残存している場合を考慮して、中和反応のための NaOH(水酸化ナトリウム)反応器を介して外部に放出している。

### (4) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器は、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を電気分解し、H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成するためのものである。図 3.1-6 に H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の形状を示す。H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の材質は、容器がパイレックスガラス、電極部が白金である。陽極と陰極の電極間に固体電解質(膜)のナフィオン 117 を取り付けている。SO<sub>2</sub> 吸收器からの H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の混合溶液が陽極側に供給されるが、このうち H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> が電気分解され、H<sup>+</sup> イオンが陰極側に移動し、H<sub>2</sub> が発生する。また、陰極側には 1mass.% の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含有する水溶液を用いた。なお、1mass.% の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は電気電導性を考慮して加えている。

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器には、カソード電位を計測制御するための Ag-AgCl 参照電極が付帯機器として設けられており、参照電極内には約 26mass.% の KCl(塩化カリウム)水溶液を充填している。また、H<sub>2</sub> 発生源となる H<sub>2</sub>O は、発生原理上は陽極側に補充する必要があるが、本装置では H<sub>2</sub>O 補給タンクにより陰極側に補充している。これは固体電解質(ナフィオン 117)において浸透圧によると考えられる陰極側から陽極側への H<sub>2</sub>O の移送が行われているためである。

### (5) 配管

各機器を接続する配管は、それぞれの環境に応じて耐食性に優れた材質とした。

#### ① SO<sub>3</sub> 電解器入口配管

SO<sub>3</sub> 電解器の入口配管の形状を図 3.1-7 に示す。配管のサイズは、1/4 インチである。配管及び継手の材質は SUS316 であり、内・外表面に金メッキを施した。また、継手のシールは、グラファイト、カーボン及び SUS316(金メッキ処理)を用いた。

#### ② SO<sub>3</sub> 電解器出口配管

図 3.1-8 に SO<sub>3</sub> 電解器出口配管の形状を示す。出口配管は SO<sub>3</sub> 電解器側の高温部を 1/4 インチの SUS316 製(内表面金メッキ処理)、SO<sub>2</sub> 吸收器側の低温部を 1/4

インチのテフロン製とした。継手は  $\text{SO}_3$  電解器入口配管のものと同じであるが、シールはグラファイト及びカーボン製である。

### ③その他の配管

$\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器入口、 $\text{SO}_2$  吸収器出口及び  $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器出入口等の室温部の配管は、1/8 インチのテフロンチューブとテフロン継手を用いた。

## 3.2 試験条件

水素製造原理実証試験の条件を表 3.2-1 に示す。以下に試験条件の設定根拠について述べる。高温部の温度制御は、機器表面に取り付けた電気ヒータと熱電対で行った。

### (1) 硫酸濃度および液量

#### ① $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電解器

$\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の陽陰両極の電解液の硫酸濃度は、ウェスティングハウス社の実験を参考に、陽極は 50mass.%、陰極は 1mass.%とした。陰極液に 1mass.%硫酸を使用したのは、電解質とし、電気の流通を可能とするためである。液量は陽極液、陰極液をそれぞれ 270ml および 230ml とした。

#### ② $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加熱器

$\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器では、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液の入口流量を 0.6ml/min、 $\text{N}_2$  パージガスを 100ml/min に制御した。

#### ③ $\text{SO}_2$ 吸収器

$\text{SO}_3$  電解器から  $\text{SO}_2$  吸収器に供給される  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の比率は硫酸濃度にして約 50mass.%相当である。このため、 $\text{SO}_2$  吸収器には予め 50mass.%の硫酸を入れた。

### (2) 試験温度

① $\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器: 50mass.%の硫酸の沸点は約 150°C であるが、硫酸が  $\text{SO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に熱分解する温度 ( $\Delta G=0$ ) は約 370°C である。このため、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器内で硫酸が  $\text{SO}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に熱分解するように、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器の温度は 400°C とした。

② $\text{SO}_3$  電解器: ハイブリッド熱化学法を FBR に適用することを考え、現状で FBR の冷却材温度の上限と考えられる 550°C とした。また、YSZ ホルダと入口配管を 400°C、YSZ を覆うように設けられている内管を 550°C にそれぞれ制御した。

③ $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  水の電気分解効率は約 80°C で最も高くなると言われているが、 $\text{SO}_2$  吸収器で硫酸中に溶解させた  $\text{SO}_2$  がガス化して放出されることがないよう、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の温度は常温とした。

④ $\text{SO}_2$  吸収器:  $\text{SO}_2$  ガスの 50mass.%硫酸中の溶解度は表 3.2-2 に示すように低温のほうが大きくなる。このため、 $\text{SO}_2$  吸収器の温度は 8°C とし、温度保持のためにチラー

を使用した。

### (3) 硫酸循環量、キャリアガス流量

①ポンプ流量:ポンプ流量は、しごきポンプで搬送可能な最小量である 0.6ml/min とした。

②キャリアガス流量:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加熱器内で蒸発・分解した SO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O を SO<sub>3</sub> 電解器へ送るための N<sub>2</sub> キャリアガス流量は 100ml/min とした。また、SO<sub>3</sub> 電解器で発生する O<sub>2</sub>をバージし、O<sub>2</sub>濃度計に送るための N<sub>2</sub> ガス流量は 200ml/min とした。

### (4) 印加電圧

①SO<sub>3</sub> 電解器:SO<sub>3</sub> 電解器の設定電圧は、水の理論電解電圧より低くなるように、0.75V とした。550°Cで 0.75V 印加した際の電流値は、同仕様の YSZ 管を用いて硫酸供給により予備的に実施した電解実験では約 20mA であったため、同程度の電流値が予想された。

②H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器:水を分解して水素と酸素を発生させる場合には、酸素を発生させる SO<sub>3</sub> 電解器に流れる電気量と、水素を発生させる H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器に流れる電気量が等しくなる必要がある。このため、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器のカソード電位は電流値が SO<sub>3</sub> 電解器に流れる電気量と等しくなるように試験中に調節した。

## 4. 試験結果

### 4.1 水素・酸素発生量

水素製造装置を用いて、水素製造原理を実証するための試験を実施した。この結果を表 4.1-1 に示す。RUN1～RUN7までの計 7 回の水素製造試験を実施し、最長約 5h の水素製造試験を達成した。詳細な試験条件は付録-1 に示す。また、これらの試験のうち RUN2～RUN4 については、 $H_2SO_3$  電解器のみの調整試験であり、参考データとして付録-2 に示している。

試験時間が約 2h の RUN1 の印加電圧と試験時間との関係を図 4.1-1 に示す。 $SO_3$  電解器への印加電圧は、+0.75V で安定していた。 $H_2SO_3$  電解器のカソード電位は、極性が異なるため一側の値となるが、Ag-AgCl 参照電極に対して約 0.3V 程度であった。同様に、RUN5～RUN7 の印加電圧を図 4.1-2～図 4.1-4 に示す。RUN5～RUN7 の印加電圧についても RUN1 とほぼ同様な傾向であった。

RUN1 及び RUN5～RUN7 における発生電流と試験時間との関係を図 4.1-5～図 4.1-8 にそれぞれ示す。 $SO_3$  電解器では、試験開始時に約 +20mA～+30mA の電流が発生していたが、試験経過に伴い発生電流が徐々に低下した。1h 以上の試験を実施した RUN1 及び RUN7 では、約 1h 経過後に試験開始時の約 1/2～2/3 の電流値で安定する傾向が認められた。なお、 $H_2SO_3$  電解器の発生電流は、 $SO_3$  電解器と絶対値で同等になるようにポテンショスタットを調整している。RUN7 の試験では、試験時間が約 2h～4h の範囲で  $SO_3$  電解器の発生電流が安定し、その後の約 4h～5h の範囲では発生電流が徐々に低下し、試験終了時点ではほとんど電流が発生しなくなった。また、RUN1、RUN5 及び RUN6 の試験では  $SO_3$  電解器出口の透明なテフロン配管において、液体と気体が交互に排出され脈動が生じていた。RUN7 試験では試験開始から 2h までは同様な脈動がみられたが、約 2h～4h の範囲で液体と気体とが安定して排出されており、発生電流の安定と対応していた。

$SO_3$  電解器及び  $H_2SO_3$  電解器の発生電流とファラデー一定数により、 $O_2$  ガスと  $H_2$  ガスの発生速度を求めた。この結果を図 4.1-9～図 4.1-12 に示す。 $SO_3$  電解器の  $O_2$  ガス発生速度(平均値)は約 2 Nml/h～3Nml/h、 $H_2SO_3$  電解器の  $H_2$  ガス発生速度(平均値)は約 4 Nml/h～5Nml/h であった。 $O_2$  ガスは価数に対応して  $H_2$  ガスの約 1/2 の発生量になっている。

## 4.2 試験後観察、分析結果

水素製造試験後の試験装置を解体し、主要部の観察及び分析を実施した。以下にその結果を示す。

### (1) SO<sub>3</sub> 電解器

約 9.3h の試験を実施した SO<sub>3</sub> 電解器の解体状況を図 4.2-1、図 4.2-2 にそれぞれ示す。SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> ガス等に接触する内部の状況を目視により観察した。各部の観察状況をまとめると以下のとおりである。

- (i) YSZ(図 4.2-3、図 4.2-4 参照): 大気側の YSZ 外表面の白金メッキに異常は認められなかつたが、SO<sub>3</sub> 及び SO<sub>2</sub> ガスに接する内表面側では先端部に白金メッキの剥離が観察された。YSZ 管の SEM 観察結果については、(5)項に示す。
- (ii) 石英管(図 4.2-4 参照): 取り外し時に破損したが、腐食等の異常はなかつた。また、石英管下部に薄黄色の付着物がみられた。
- (iii) コンタクト(図 4.2-4 参照): 外表面が僅かに黒く変色していたが、金メッキの剥離等の異常は認められなかつた。
- (iv) コンタクトコネクタ(図 4.2-4 参照): 表面の金メッキに異常はみられなかつた。
- (v) 電極線(図 4.2-4 参照): 金製の電極線であり、異常は認められなかつた。
- (vi) YSZ ホルダ(図 4.2-5、図 4.2-6 参照): 目視検査では、金メッキの剥離等の異常は認められなかつた。
- (vii) YSZ と YSZ ホルダの間のグラファイトシール(図 4.2-6 参照): 目視検査では異常はなかつた。
- (viii) 下部フランジ(図 4.2-7、図 4.2-8 参照): フランジ上面に僅かな染みがみられるが、金メッキの剥離は認められなかつた。フランジ下面側に取り付けられている出口及び入口配管の内表面の金メッキも健全であった。内外表面とも金メッキが施されているフランジ上面側の入口配管は、外表面側に黒色のグラファイトシールが残存していたが、金メッキの剥離は認められなかつた。また、フランジ上面の金メッキが施されたコンタクトコネクタ接続部にも異常はなかつた。
- (ix) ガスケット(図 4.2-8 参照): 取り外し時に変形したが、目視検査では金メッキに異常はなかつた。
- (x) SO<sub>3</sub> 電解器入口配管(図 4.2-9、図 4.2-10 参照): 配管及び継手の内側に黒色の付着物が認められたが、金メッキの剥離はみられなかつた。また、グラファイト及びカーボンシールは外観上健全である。金メッキ処理を施した SUS316 製のシールについては、取り外すことができず内表面側の目視検査はできなかつた。
- (xi) SO<sub>3</sub> 電解器出口配管(SUS316)(図 4.2-11、図 4.2-12 参照): 出口配管は、RUN5 試験の前に新規のものに交換した。解体調査は、RUN5～RUN7 の試験に供

した配管(試験時間 7.24h)について実施した。エルボ継手からストレート継手までの部位(図 4.2-11 の①～⑨までの範囲)に金メッキの剥離が認められた。このため、配管及び継手を切断し、内表面の状況を観察した。この結果、図 4.2-13、図 4.2-14 に示すように、直管及びストレート継手の金メッキの剥離が著しいことが分かった。特に、直管部では母相(SUS316)まで腐食が進行していた。なお、RUN1 試験後の出口配管においても腐食部が確認されている。また、グラファイト及びカーボンシールについては、目視検査では異常は認められなかった。

(x ii) SO<sub>3</sub>電解器出口配管(テフロン)：目視検査では異常は認められなかった。

## (2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加熱器

試験後の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加熱器(反応管)の外観写真を図 4.2-15 に示す。外観観察の結果、反応管底部の薄黄色の沈着物と入口配管部の薄茶色の閉塞物により閉塞していることが分かった。このため、誘導結合プラズマ発光分析装置(以下「ICP」)によりこれらの半定量分析を実施した。この結果、表 4.2-1 に示すように、Fe、Cr、Ni 及び K を主成分とするものであり、表 4.2-2 の ICP による定量分析結果では K が最も多く観察された。また、エネルギー分散型 X 線マイクロアナリシス(以下「EDX」)による分析結果では、上記成分に加え S 及び O が観察された。これらのことから、反応管の閉塞を招いた物質は、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(硫酸カリウム)を主成分とするものと推察される。K の検出については、詳細は第 5 章に示しているが、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の参照電極に使用していた KCl 水溶液中 K が混入したものと考えられる。なお、RUN7 の試験において、試験時間が約 2h～4h の範囲で SO<sub>3</sub> 電解器の発生電流が安定し、その後の約 4h～5h の範囲で発生電流が徐々に低下したのは、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加熱器の閉塞が関与しているものと推察される。また、Fe、Cr 及び Ni が観察されたのは、上記(1)項の SO<sub>3</sub> 電解器の観察結果に示したように、SO<sub>3</sub> 電解器出口の配管や継手の内表面側の金メッキが剥離し、母相である SUS316 から合金元素が溶出したものと考えられる。

## (3) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の性能を確保する上で重要な白金電極について、目視検査と走査型電子顕微鏡(以下「SEM」)による観察を実施した。この結果を図 4.2-16～図 4.2-20 に示す。陽極側、陰極側の電極とも目視検査では、特異な部位はなかった。SEM 観察の結果からは、試験前の表面状態(図 4.2-21、図 4.2-22 参照)と同じように、製作時の加工傷が残っており、腐食の様相は認められなかった。図中には、エネルギー分散型 X 線分析装置(以下「EDS」)による分析結果を併せて示しているが、試験前と試験後では有意な変化は生じていない。

#### (4) SO<sub>2</sub> 吸收器

約 2h の RUN1 試験の終了後に、SO<sub>2</sub> 吸收器内の溶液の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度を JIS K 8951 の「硫酸(試薬)純度試験法」に準拠して分析した。この結果、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度は、49 mass.% であり、試験前とほぼ同じ値であった。また、同じ溶液中の化学成分を ICP により半定量分析した結果、表 4.2-3 に示すように Fe、Cr、Ni 及び K が多く検出された。これは H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加熱器内で確認された閉塞物と同じ成分である。なお、この検出元素の ICP による定量分析結果は、表 4.2-4 に示すとおりである。Fe、Cr、Ni は SO<sub>3</sub> 電解器出口配管(SUS316)の腐食により溶出し、K は参照電極から混入したと推察される。

#### (5) YSZ 管 SEM 観察結果

気相硫酸環境での YSZ 管および表面に作製した Pt 電極の劣化程度を把握するため、試験に使用した YSZ 管および未使用の YSZ 管(ともに Pt 電極をペースト焼成により作成したもの)の表面および断面の電子顕微鏡観察および EDX による元素分析を行った。

##### ①電子顕微鏡(SEM)観察結果

図 4.2-23 と図 4.2-24 に未使用および試験後の YSZ 管外面写真を示す。両者とも Pt 電極がほぼ全面を覆っており、空孔も一様に分布している。等倍率(×1000)で比較すると、試験後の方が表面が滑らかになっており、空孔の径も大きくなっているが、電極構造は似たような構造になっているように見える。

また、図 4.2-25 と図 4.2-26 に未使用および試験後の YSZ 管内面写真を示す。未使用のものでは、Pt 電極が全面を覆っており、比較的緻密な部分と微粒子からなる多孔質状の部分とに分かれている。試験後では、比較的疎な電極層が部分的に残り、視野の半分以上にわたり平滑な面が存在する。

図 4.2-27 および図 4.2-28 に、YSZ 管内面の試験後の先端部および先端から 38mm 部分の断面写真を示す。YSZ 管先端部では厚さ約 10~20 μm の Pt 電極層が一様に存在するが、先端から 38mm の直管部では、厚さ約 10 μm の Pt 電極が存在する部分と存在しない部分とが見られる。Pt 電極が存在しない部分については、今回の観察結果からは侵食されている様子は見られない。

##### ②SEM-EDX 分析結果

試験後の YSZ 断面の内表面先端部の EDX SPOT 分析結果を図 4.2-29 に示す。4つの測定点のうち、YSZ の部分である A、C、D 点では YSZ の構成元素である Zr、Y、O が検出されている。A 点においては Bi が、C 点においては Al が検出されているが、研磨剤の成分が付着した可能性が高い。Pt 部分である B 点では Pt 以外の元素は検出されていない。今回測定された 4 点のいずれにおいても、硫酸の成分であるイ

オウ(以下、S)は検出されていない。

試験後の YSZ 管外表面の EDX-SPOT 分析結果を図 4.2-30 に示す。Pt 電極部では Pt のみが検出され、酸素等の他の元素は検出されていない。また、YSZ 部では Zr、Y、O の YSZ 構成元素と Pt が検出されたが、他の元素は検出されていない。

試験後の YSZ 管内外面断面の Line 分析結果を図 4.2-31 および図 4.2-32 に示す。YSZ 管内面については Pt 電極の存在する部分、しない部分のいずれにおいても YSZ 構成成分の大きな変化は見られない。YSZ 管外面についても同様である。

注意すべきは、YSZ 管内面の Pt 電極が脱離したと考えられる部分にも Pt が検出されることである。Line 分析結果で Pt が検出された部分の幅から考えると  $1\sim2 \mu m$  の狭い部分に Pt が存在するものと考えられる。この薄い Pt 層の存在により YSZ 内部への S の侵入が起こらなかった可能性もある。

### ③SEM 観察、SEM-EDX 分析結果のまとめ

試験で使用した YSZ 管および未使用の YSZ 管(Pt ペースト焼成電極)について、SEM による観察および SEM-EDX による元素分析を行った結果を以下にまとめる。

- ・試験で使用した YSZ 管外面の Pt 電極の構造は、未使用の YSZ 管と似ているが、表面が滑らかになり、空孔径が大きくなっていた。
- ・試験で使用した YSZ 管内面の Pt 電極は、面積にして半分程度の部分に多孔質の Pt 電極が見られ、未使用の YSZ 管で見られた緻密な Pt 電極は見られなかった。この緻密な層は試験時に脱落した可能性が考えられる。
- ・SEM-EDX 分析では、Pt 電極部、YSZ 部のいずれについてもそれぞれの構成元素が検出され、一部に研磨剤の成分と考えられる元素が検出されたものの、S の侵入は見られなかった。また、YSZ 管内面の Pt 多孔質電極が存在しない部分にも表面から  $1\sim2 \mu m$  程度の薄い部分に Pt が検出された。この Pt 層の存在により YSZ 中への S の侵入が起こらなかった可能性もある。

## 5. 考察、課題

### 5.1 試験結果の分析、評価

#### 5.1.1 SO<sub>3</sub>電解器の問題について

##### (1) 電流値の変化について

###### ①試験時の SO<sub>3</sub>電解器の電流値変化の概要

図 4.1-5～図 4.1-8 の SO<sub>3</sub>電解器の電流測定結果(RUN1、RUN5、RUN6 および RUN7)から、いずれの試験時にも試験開始直後には電流値が 20mA～30mA を示すが、時間の経過とともに約 10mA 程度まで低下していることがわかる。RUN1 および RUN5 ではそれぞれ 1 時間および 30 分程度かけて比較的緩やかに低下するが、RUN6 および RUN7 では試験開始から 10 分程度の短い時間で低下している。

RUN7 の 2 時間以降に電流値の短時間の周期的な微小変動が収まり、安定しているが、この時点では硫酸加熱器入口配管の閉塞により気化硫酸ガスの供給量が減少していたと見られ、硫酸加熱器～SO<sub>3</sub>電解器に至る系統での脈動が起らなくなつたことが観察された。

このことから、硫酸加熱器～SO<sub>3</sub>電解器に供給される気化硫酸ガス量が多い場合には、供給状態が不安定となり、供給量が少ない場合には供給状態は安定していたと言える。また、電流値の微小変動が生じたことから、気化硫酸ガス供給状態の変動により電流値が変動すると考えられる。

しかし、反対に RUN7 の 2 時間以降に硫酸供給量が減少したと考えられるにもかかわらず、微小変動を除外した場合の電流値の大きさがほとんど変化していない。これは、SO<sub>3</sub>電解器に供給されるガス量に比べて出口配管から排出可能なガス量が少なく、YSZ 管内部を通過するガス量が出口配管から排出されるガス量で決定されているためではないかと考えられる。

###### ②Pt ペースト焼成電極の劣化について

RUN1 の終了時点において、電流値はすでに約 10mA 程度まで低下しており、また、最後の RUN7 においても短時間の周期的な微小変動を除外して考えると約 4 時間にわたって約 10mA の安定した電流値が得られていることから、RUN1 以降には Pt 電極の劣化が起こったとは考えにくい。4.2 章に示した YSZ 管表面の SEM 観察結果では試験後の YSZ 管内面の Pt 電極の存在する面積が未使用のものに比べ少なくなっていることが観察されたが、この部分の Pt 電極の劣化が起こったとすれば、上記のことから RUN1 開始から 1 時間以内に起こったものと考えられる。

###### ③SO<sub>3</sub>電解器の長時間電流値変化(微小変動を除く)の原因の推定

上記のように硫酸に接する YSZ 管内面の Pt 電極の劣化が RUN5～RUN7 の電流値変動の原因とは考えにくく、YSZ 管内部の気化硫酸ガス供給状態が電流値に影響

を与えると考えられることから、RUN1～RUN7 の各試験における長時間電流値変化についても、YSZ 管内部の気化硫酸ガス供給状態の変化によるものと推測した。

硫酸加熱器から  $\text{SO}_3$  電解器への気化硫酸ガス供給量については短時間微小変動はあるものの、基本的にはポンプ流量で決まるため、変化するとは考えにくい。また、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  による硫酸入口配管の閉塞が各試験時間の経過とともに進行し、洗浄等の閉塞の除去を行わずに次回の試験開始時に解消している可能性も低い。

これらのこと考慮すると、長時間の電流値変化の原因と考えられるのは以下の2つである。

(i) 硫酸加熱器～ $\text{SO}_3$  電解器に至る系統の温度が徐々に上昇し、気化硫酸ガスの体積が増加して圧損が増加し、配管を通過可能なガス量が減少して、YSZ 管内部に供給されにくくなつた。

(ii)  $\text{SO}_3$  電解器～ $\text{SO}_2$  吸收器に至る配管の温度が徐々に上昇し、 $\text{SO}_3$  電解器を出たガスが凝縮しにくくなり、圧損が増加し、出口配管を通過可能なガス量が少なくなつた。

しかし、(i)項にも記載したように、RUN7においては、 $\text{SO}_3$  電解器出口配管を通過可能なガス量が YSZ 管内部を通過するガス量を決定していると考えられるため、電流値の長時間変動についても、(ii)の出口配管温度上昇が電流値減少の原因となっている可能性が高いと考えられる。

図 5.1-1～図 5.1-4 に  $\text{SO}_3$  電解器出口配管温度と  $\text{SO}_3$  電解器の電流値を併せて示すが、配管温度の上昇と電流値の低下はほぼ同じタイミングで起こり、配管温度が上昇・安定すると電流値も安定していることがわかる。

以上の考察から、現状の YSZ 管および Pt ペースト電極を用いても、 $\text{SO}_3$  出口配管のガス流通を改善することにより、今回の試験の最高値である RUN5 開始直後の約 30mA 程度以上の電流値が安定して得られる可能性がある。

#### ④ $\text{SO}_3$ ガス電解メカニズムに関する考察

今回の試験において、 $\text{SO}_3$  電解時の電流値および発生する酸素量が YSZ 管内部を通過する気化硫酸ガス量( $\text{SO}_3$  濃度は一定であるので、供給速度)により変化する可能性があることがわかつた。このことから、今回の試験条件における  $\text{SO}_3$  電解反応を律速するメカニズムは  $\text{SO}_3$  ガス供給、または Pt 電極上の反応に関する以下の4つが考えられる<sup>5)</sup>。

- ・気相中から Pt 電極表面への  $\text{SO}_3$  ガス拡散(輸送)速度
  - ・Pt 電極上への  $\text{SO}_3$  ガス吸着速度
  - ・Pt 電極上へ吸着した  $\text{SO}_3$  ガスの三相(気相-電極-電解質)界面への拡散速度
  - ・分解生成した  $\text{SO}_2$  ガスの Pt 電極からの解離速度
- $\text{SO}_3$  電解反応がこれらのメカニズムに支配されている場合、 $\text{SO}_3$  電解反応速度を向

上させる場合には、吸着解離面積および三相界面領域の増加、表面拡散距離の短縮が有効であり、Pt 電極構造の微細化(微粒子化、多孔質化)、触媒(Pt、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等)の增量等の対策が挙げられる。また、Pt は表面吸着エネルギーが大きいため、解離反応が律速になっている場合には NO 電解などで Pt よりも高い性能が得られている Rh 等の他の貴金属の採用も有効であると考えられる<sup>6)</sup>。

さらにセリア系などの酸化物電極では、電解反応が三相界面以外の電極表面でも起こるため、反応面積が非常に広くなり、また、電極上の拡散距離も小さくなる<sup>5)</sup>ことから、気相硫酸環境での使用可能性等について調査していく必要があると考えられる。

## (2) Pt 電極の劣化・性能確認について

SEM 観察結果から、気相硫酸ガスにする YSZ 管内面では、未使用の Pt 電極と試験後の Pt 電極では、電極面積が大きく異なっている様子が見られた。上記(1)②項に記載したように、今回の実験で使用した Pt ペースト焼成電極では、塗りムラ、焼成ムラ等製作上の問題から、RUN1 開始後 1 時間程度でかなりの部分が脱落した可能性は否定できない。

このため、Pt 電極の耐久性および SO<sub>3</sub> 電解性能を把握するためには、より YSZ への密着性が高く、また、高い性能が期待できる Pt メッキ電極を用いた実験を行うことが必要であると考えられる。

今回の実験では電極材料である Pt 自身の耐食性に関する知見は得られていないが、Pt の酸化雰囲気での揮発性は白金族の中でも最も低く、高い耐薬品性を持つが、約 750°C 以上で揮発性酸化物(PtO<sub>2</sub>)を生成して揮発するという知見があり<sup>6)</sup>、Walsh らによれば 550°C では PtO<sub>2</sub> の  $\Delta G < 0$  (600°C では  $\Delta G > 0$ ) であり、Pt | YSZ | Pt 体系で NO 電気分解を行った実験で 500°C～600°C の温度範囲で PtO<sub>2</sub> 生成・分解に起因する電圧損失が測定されたとの報告もある<sup>7)</sup>。これらのことから、約 550°C でも揮発性 Pt 酸化物が生成され、Pt 電極の劣化が起こる可能性も否定できない。また、EDX による元素分析結果では S は検出されていないものの、 $\Delta G$  のみで判断すると、Pt 硫化物(PtS、PtS<sub>2</sub>)等の生成の可能性もある(550°C で  $\Delta G < 0$ )<sup>8)</sup>。Pt 電解メッキ電極を用いた実験で早期に電極の劣化が認められる場合には、これらの Pt 挥発性酸化物等の生成についても検討する必要が生じる可能性もある。

### 5.1.2 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の問題について

#### (1) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器の安定性

試験条件はまとめて表 3.1-1 に示す。ここでは、今回実施した試験の中で最も長時間、安定した状態を示した RUN7 を中心に議論を行う。

図 4.1-4 及び図 4.1-8 に示すように、RUN7 では、300mV 前後のカソード電位のもと 10mA 前後の電解電流が約 4.5 時間程度、安定して H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器に流れた。この

電解電流が  $H_2SO_3$  の電解に全て使われたと仮定すると、約  $4Nm\ell/h$  の  $H_2$  が発生したことになる。

$H_2SO_3$  電解器では、 $SO_3$  電解器の電解電流と同じ値の電解電流が流れるようにカソード電位を調整している。そのため、 $H_2SO_3$  電解器の電解電流の変動は  $SO_3$  電解器の電解電流の変動とほぼ同期しており、 $H_2SO_3$  電解器の安定性とは直接、結びつかない。ただし、RUN7(特に運転開始 2 時間以降)では、 $SO_3$  電解器の電解電流が安定しているため、 $H_2SO_3$  電解器の電解電圧調整はほとんど発生しなかった。運転環境がほとんど変化しない当該範囲では、 $H_2SO_3$  電解器の電解電流の変動は、微細な振動を含め、少なくなっている。このことから、適切な量の  $H_2SO_3$  が安定して供給される等、一定の運転環境が保たれれば、本試験装置の  $H_2SO_3$  電解器は安定性が高く、約 300mV の低い電解電圧で  $H_2$  を安定して発生させられるということがわかる。

## (2) 電極間距離の影響

RUN5 と RUN7 における試験条件は、ほとんどが同一であるが、電極間距離が RUN7 では 10.3mm、RUN5 では 2.0mm と RUN7 の方が約 5 倍程度、長くなっている。図 4.1-2、4.1-4、4.1-6、4.1-8 に RUN5 及び RUN7 に対する  $H_2SO_3$  電解器のカソード電位及び電流の時間変化を示す。カソード電位は Ag-AgCl 参照電極に対するものである。RUN7 では、カソード電位が約 -250mV ~ -315mV、電解電流が約 8mA ~ 12mA の範囲で変動しているが、RUN5 ではカソード電位が約 -310mV ~ -295mV、電解電流が約 10mA ~ 20mA の範囲で変動している。RUN5、RUN7 における平均のカソード電位及び平均の電解電流をもとめたものが、表 5.2-1 である。同表から、電極間距離が長い RUN7 に比較して、短い RUN5 の方がほぼ同じ電解電圧では 2.65mA 程度大きな電解電流が流れしており、当然であるが、電極間距離が短い RUN5 の方が効率的であることがわかる。

電解に用いる電極間の抵抗を  $R$ 、比電導率を  $\kappa$ 、電極間距離  $l$ 、極板面積  $a$  とする

$$R = \frac{l}{a \times \kappa} \quad (4)$$

である。このため、 $l$  が増加すると  $R$  が大きくなり、オーム損が増加し、電解の効率が低下する。本試験では、RUN7 の場合の方が RUN5 に比較して  $l$  は約 5 倍大きくなり、 $R$  は増加することが予想されるが、ほぼ同じカソードの場合、RUN7 と RUN5 における電解電流の差はそれほど大きくはない。

$H_2SO_3$  の電解電圧  $U_f$  は、オーム損だけではなく、過電圧を含めて次ページの式で表される<sup>(9)</sup>。

$$U_r = U_r^0 + \eta_{anode} + \eta_{cathode} + IR \quad (5)$$

$U_r^0$  : 理論電解電圧、 $\eta_{anode}$  : アノード過電圧、 $\eta_{cathode}$  : カソード過電圧、I : 電解電流

ここで、RUN5 及び RUN7 の  $\text{SO}_3$  電解器の電解電流を比較すると、RUN7 の方が大きく、両試験で等しいわけではない。そのため、 $\text{SO}_2$  の発生量が異なり、RUN5 及び RUN7 における  $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器のアノード部に含まれる  $\text{H}_2\text{SO}_3$  濃度も異なってくる等、電極間距離以外の試験パラメータも異なっている可能性が高い。そのため、過電圧や  $\kappa$  も変化し、全体としては大きな差がなくなっている可能性がある。

本試験では、正確な  $\text{SO}_2$  発生量や  $\text{H}_2\text{O}$  への  $\text{SO}_2$  の溶解量等の把握していない試験パラメータがあるので、RUN5、RUN7 についても電極間距離以外にも大きく異なる試験パラメータが含まれている可能性がある。そのため、現時点での厳密な検討は難しいが、本試験装置の  $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器では電解液におけるオーム損よりアノード及びカソード過電圧による電圧損失の方が大きいのかもしれない。今後、電極間距離の影響を評価するためには、電極間距離以外のパラメータを固定した試験を実施することが必要である。

### (3) 水素発生

本試験では、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器と  $\text{SO}_3$  電解器の電解電流は等しい値となるように調整、運転されている。そのため、電解電流が全て  $\text{H}_2\text{SO}_3$  あるいは  $\text{SO}_3$  の電解に使われているとすれば、 $\text{SO}_2(\text{SO}_3)$  の物質収支は釣り合っている。しかしながら、本試験では発生水素量を厳密には測定していないので、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の電流効率についての検討は難しく、実際上、物質収支が釣り合っているかは本試験からは不明である。今後、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中に含まれる各種イオンについての情報収集を行い、この点についての検討を実施していきたい。

また、電極間距離の影響と同様に、発生水素量や発生酸素量の測定を行い、試験による電流効率、電圧効率の評価が必要である。

### (4) $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電解器の電流ーカソード電位の関係

RUN0 として、アノード部にあらかじめ 2.5mass.% の  $\text{H}_2\text{SO}_3$  を加え、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器だけ単独で運転させた試験を行った。その際の電流ーカソード電位の関係が図 5.2-1 である。カソード電位が 300mV から電解電流が流れ始め、その後はカソード電位の増加とともに、電解電流も増加していく、本試験での範囲では電解電流の増加が鈍るような傾向は見られなかった。

電解反応における反応速度、すなわち電解電流値は、主に作用極の電位、電荷の

移動速度及び電極表面反応に伴う物質の移動速度によって決まってくる。電荷の移動速度あるいは物質の電極表面への移動速度が遅ければ、それが律速過程となり、電流値の増加は頭打ちとなる。今回の試験では、そのような現象が見られなかつたことから、本試験装置については、今回行った試験範囲であれば、両速度は十分な大きさを有していたと考えられる。

ただし、RUN5 及び RUN7 ではカソード電位の変動に対して電解電流はほぼ一定であり、変動は少なかつた。RUN5 及び RUN7 と RUN0 の違いの主な点は、アノード部の  $H_2SO_3$  濃度にある。RUN5 及び RUN7 については、事前にアノード部に  $H_2SO_3$  を加えることはしておらず、 $SO_3$  の電解によって供給され、 $H_2O$  に溶解した分しか含まれない。そのため、 $H_2SO_3$  の供給が十分でなかつた可能性が否定できないが、十分な検討を行うにあたつては、 $H_2SO_3$  濃度をパラメータとした更なる試験が必要である。

### (5) 白金電極

試験終了後の白金電極の概観写真が図 4.2-16 であるが、外観上大きな変化はない。また、未使用の電極と試験終了後に取り出した電極に対して行った SEM による表面状態の観察結果及び EDS による表面の元素分析結果を図 4.2-17～4.2-22 に示す。これらを比較しても、今回実施した試験の範囲では大きな差異は見られなかつた。ただし、今回の試験時間はトータルでも約 10 時間程度とあまり長くはない。そのため、今回使用した電極の健全性、耐久性等を把握するためには、より長時間の試験を実施することが必要である。

#### 5.1.3 硫酸加熱部の閉塞

今回実施した RUN7 の試験後に、硫酸加熱器内部を分解調査したところ、石英管内に析出した淡黄白色の物質による閉塞(図 4.2-15 参照)があることがわかつた。原因を調査するために実施した淡黄白色の物質についての ICP による分析結果が、表 4.2-1、4.2-2 である。

ICP による分析から、淡黄白色の物質の構成成分は、ほとんどが K であることがわかる。また、EDX による分析結果からは、K に加えて ICP では検出できない S 及び O も確認された。これらの分析結果から、硫酸加熱器内部の石英管閉塞の原因となつた淡黄白色の物質は、 $K_2SO_4$  と推測することができる。硫酸加熱器内部の石英管に  $K_2SO_4$  が析出した原因については、以下のように考えられる。

今回の試験装置では表 3.1-1、図 3.1-2 に示すように、 $H_2SO_3$  電解器の電極電圧を測定するための参考電極として銀一塩化銀電極を、カソード部と飽和 KCl 溶液の塩橋で接続し、使用している。そのため、この塩橋を通じて使用している飽和 KCl 溶液が少量、カソード部に混入し、 $K^+$ を生じる可能性がある。陽イオン交換膜の両側に異なる陽イオンを含む電解質溶液があると、膜を通じて陽イオンの交換現象(Donnan

透析)が起こる<sup>(9)</sup>。本試験装置では、アノード部とカソード部を隔てる隔膜として nafion117 陽イオン交換膜を使用しており、アノード部には H<sup>+</sup>、カソード部には K<sup>+</sup>と異なる陽イオンが存在している。そのため、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 電解器でも、この現象が起こり、nafion117 陽イオン交換膜を通じてカソード部の K<sup>+</sup>とアノード部 H<sup>+</sup>の交換が起こったものと考えられる。アノード側に混入した K<sup>+</sup>は、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に溶解した状態で硫酸加熱部にいっしょに送られることになる。硫酸加熱部では、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液は SO<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O に分解されるため、この時点では H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に溶解していた K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が石英管内に結果的に析出したのであろう。

Donnan 透析では、平衡に達した際には、以下の式が成り立つ<sup>(9)</sup>。

$$\frac{C'_H}{C''_H} = \frac{C'_K}{C''_K} \quad (6)$$

C'\_H, C''\_H, C'\_K, C''\_K: 膜の両側での H<sup>+</sup> と K<sup>+</sup> の活量

本試験装置では、アノード部には 50mass.%、カソード部には 1mass.% の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液が使用されている。そのため、上式から、カソード側に混入した K<sup>+</sup>は、そのほとんどがアノード部に移動してしまうことがわかる。

これらのことから、本試験装置では飽和 KCl 溶液の塩橋と銀一塩化銀電極の利用は望ましくないことが判明したので、今後の試験では他の参照電極を利用するところとなる。新たな参照電極の検討については、5.2.2 節で述べることにする。

#### 5.1.4 配管、シール材の問題について(含む、金メッキ)

第 4.2 項に示したように、SO<sub>3</sub> 電解器本体及び入口配管は、目視検査の範囲では金メッキの剥離は生じていなかった。一方、SO<sub>3</sub> 電解器出口の SUS316 配管(直管、ストレート継手)では、金メッキが剥離し、母相まで腐食が進行していた。硫酸中における金属材料の腐食は、気相から液相に変化する露点(凝縮)部が厳しくなることが知られている。<sup>10)</sup> SO<sub>3</sub> 電解器出口のエルボ継手の温度は、図 5.1-5、図 5.1-6 に示すように定格運転時が約 250°C であり、本試験に用いた 50mass.% 硫酸の露点温度(約 130°C)に達していなかった。一方、SO<sub>2</sub> 吸收器側のテフロン配管では液体が排出されていた。このことから、SUS316 配管の直管部(ストレート継手を含む)に硫酸の露点部が存在していたと考えられる。但し、金自体は硫酸等の強酸化性雰囲気において耐食性が高い材料である。メッキ施工時や配管への継手の接続時に生じた金メッキの微小な欠陥や傷により母相が腐食し、金メッキの剥離が生じたことが推察される。また、SUS316 配管のエルボ継手部にも僅かな金メッキの剥離が観察された。試験開始時のエルボ継手の温度は約 130°C であり、短時間ではあるが硫酸の露点部になったことが推察される。

目視検査の範囲では、グラファイトシール及びカーボンシールの異常は認められな

かった。但し、 $\text{SO}_3$  電解器入口配管の継手内部(シールが密着していない部分)に黒色の付着物が確認された。グラファイトシールやカーボンシール中の炭素の溶出が一因として考えられるが、現状では明らかではない。なお、400°Cで使用した入口配管に対して、250°C以下の出口配管継手では、黒色の付着物は観察されなかった。グラファイト及びカーボンシールについては、長時間側の水素製造試験あるいは腐食試験を実施し、健全性を確認する必要がある。

### 5.1.5 水素発生量の測定法について

$\text{SO}_3$ 電解器の  $\text{O}_2$  発生量を計測するために、YSZ 外表面と内筒内表面との間を流れくる  $\text{N}_2$  ガス中の  $\text{O}_2$  濃度を  $\text{O}_2$  濃度計により計測している。 $\text{O}_2$  濃度計の使用レンジは 1000ppm、計測精度  $\pm 30\text{ ppm}$  である。 $\text{O}_2$  濃度計の計測データから求めた  $\text{SO}_3$  電解器の  $\text{O}_2$  発生速度を図 5.1-7、図 5.1-8 に示す。図中には  $\text{SO}_3$  電解器の発生電流から求めた値を比較として示している。 $\text{O}_2$  濃度と発生電流から求めた値はほぼ一致しており、 $\text{O}_2$  濃度計による計測方法の妥当性を確認した。

$\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の  $\text{H}_2$  発生量については、 $\text{H}_2$  捕集器と  $\text{H}_2$  濃度計により計測した。 $\text{H}_2$  捕集器は容器内に水を充填しておき、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の陽極側で発生する  $\text{H}_2$  を容器内に導入し、 $\text{H}_2$  ガス層の体積から  $\text{H}_2$  発生量を計測するものであるが、今回の試験では  $\text{H}_2$  発生量が  $4 \text{ Nm}^3/\text{h} \sim 5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  程度と極微量のため、水素捕集器では正確な値が計測できなかった。また、 $\text{H}_2$  濃度計による  $\text{H}_2$  発生量の計測は、システム上の欠陥があり計測できなかった。今後の試験にあたっては、 $\text{O}_2$  濃度計と同様に、 $\text{N}_2$  ガスをブローしそのガス中の  $\text{H}_2$  濃度を計測する必要がある。

## 5.2 1Nℓ/h 水素製造装置開発に向けた課題

### 5.2.1 高性能、高耐久性 SO<sub>3</sub> 電解器の開発

#### (1) 高性能 SO<sub>3</sub> 電解器の開発

今回使用した装置では、水素製造量は約 5mℓ/h であり、1Nℓ/h とするためには、SO<sub>3</sub> 電解器の固体電解質の酸素イオン透過性能を約 200 倍まで向上させる必要がある。

5.1 章に述べたように、現状の装置の SO<sub>3</sub> 電解器のガス流通状態を最適化することにより今回の試験値の最大値 30mA 程度の安定した電流値が得られる可能性があり、水素発生量にして 10~15mℓ/h が期待できる。また、Pt メッキ電極を用いた場合にはさらに 2~3 倍程度の電解性能の向上が期待できる可能性もある。

しかし、これらの改良による SO<sub>3</sub> 電解器の性能向上は高々数倍にとどまると考えられ、目標性能を達成するためには、さらに数 10 倍の性能向上が必要であることから、以下のような方策について検討する必要があると考えられる。

##### ① 単位電極面積あたりの性能向上:

今回の試験では SO<sub>3</sub> 電解器の電流密度が低く(0.1mA/cm<sup>2</sup>:電流値約 10mA、電極面積 90~100cm<sup>2</sup>から算出)、また、YSZ 管内面の Pt 表面反応速度が SO<sub>3</sub> 電解性能に影響を与えることが考えられることから、以下の方策の効果が期待できる。

- ・電極面積増加、高性能電極材料の採用: Pt 微粒子化・多孔質化による電極面積増加、ガス吸着エネルギーの小さい Pt/Rh 等の貴金属電極、反応面積の大きいセリア系等の酸化物電極の採用。
- ・触媒面積の増加: 触媒材料である Pt や V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の增量、微粒子化による触媒面積の増加

これら方策による性能向上程度および約 550°C の硫酸環境での耐久性については、1Nℓ/h 試験装置の設計前に別途試験により確認する必要がある。

##### ② 電極面積の増加: YSZ 管本数の増加および太径化、長尺化等による管一本当たりの面積増加。本数増加の場合には、複数本の YSZ 管取付け部のシール性を確保した装置設計が必要とされる。

#### (2) Pt 電極の劣化・性能確認について

SEM 観察結果から、未使用の Pt 電極と試験後の Pt 電極では、電極面積が大きく異なっている様子が見られた。上記 5.1.1 章に記載したように、今回の試験で使用した Pt ペースト焼成電極では、塗りムラ、焼成ムラ等製作上の問題から、RUN-1 開始後 1 時間程度でかなりの部分が脱落した可能性は否定できない。

このため、Pt 電極の耐久性および SO<sub>3</sub> 電解性能を把握するためには、より YSZ へ

の密着性が高く、また、高い性能が期待できる Pt メッキ電極を用いた試験を行うことが必要であると考えられる。

また、5.1.1 章に記載したように、Pt 電解メッキ電極を用いた試験で Pt 自体の劣化が認められる場合には、これらの Pt 振発性酸化物、および Pt 硫化物 ( $\text{PtS}$ 、 $\text{PtS}_2$ ) 等の生成についても検討する必要が生じる可能性もある。

### 5.2.2 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電解器の高性能化(含む、標準電極)

今回実施した RUN1~7 の試験から、ハイブリッド熱化学法により  $\text{H}_2$  が発生することがわかった。また、RUN1~7 の試験を通じての  $\text{H}_2$  発生量は約  $5\text{Nm}^3/\text{h}$  程度であった。今後、 $1\text{Nm}^3/\text{h}$  以上の  $\text{H}_2$  発生量を達成させるためには、電流効率を 100% とするとファラデーの法則より、約 2.2A の電解電流が必要となる。

今回の試験で使用した白金電極は、図 3.1-6 に示すように外径 38mm、白金メッシュ径 0.07mm の円形で電極面積は  $11.33\text{cm}^2$  である。約 2.2A の電解電流が流れた場合、電流密度は約  $0.19\text{A}/\text{cm}^2$  になる。 $\text{H}_2\text{SO}_3$  の電解ではないが、固体高分子膜として nafion117 と白金電極を用いた  $\text{H}_2\text{O}$  の電解の場合、 $2\sim3\text{A}/\text{cm}^2$  程度の電流密度で運転されていること<sup>(12)</sup>もあるため、 $1\text{Nm}^3/\text{h}$  の  $\text{H}_2$  発生量とするために電流密度を増加させても、nafion117 や白金電極の使用は十分可能と考えられる。また、図 5.2-1 の RUN 0 の電流一カソード電位の関係から、実施した試験の範囲ではカソード電位の増加とともに電解電流も増加している。そのため、 $\text{SO}_3$  の電解量が増えアノード部の  $\text{H}_2\text{SO}_3$  濃度を大きくできれば、電解電圧を増加させることで電解電流を約 2.2A 程度まで増加させ、約  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  の  $\text{H}_2$  発生量を達成できる可能性がある。ただし、電解電圧の増加に伴って、電荷の移動速度や電極表面反応に伴う物質の移動速度が律速過程となって電解電流の増加が頭打ちになる可能性も否定できないので、詳細に検討するには試験によるデータの収集が必要である。

また、単に約  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  の  $\text{H}_2$  発生量とするだけでなく、 $\text{H}_2\text{SO}_3$  電解器の効率を向上させた  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  の試験装置を設計するためには、以下の短期的な改良案の検討が考えられる。

#### (1) 電極間距離及び電極面積

基本的に電極間距離を短くした方が、オーム損が減少し、電流効率、電圧効率は向上する。現在、研究開発が実施されている  $\text{H}_2\text{O}$  の固体高分子膜を用いた電解装置では、固体高分子膜に電極を接合（密着）したものを使用していること<sup>(12)</sup>が多い。そこで、同様に本試験装置でも固体高分子膜に電極を接合することで、電流効率、電圧効率を向上させる可能性がある。ただし、十分な  $\text{H}^+$  透過性や電極面積の確保、耐久性等の事前に把握すべき点もあり、導入の前に基礎

的な特性評価試験を行い、課題を明らかにしておく必要がある。

#### (2)運転条件

本試験装置は常温常圧で運転しているが、通常、試験装置の運転温度を高めた方が全体的な効率は向上する<sup>(12)</sup>。ただし、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器の運転温度を上昇させると、SO<sub>2</sub>の溶解度が低下し、電解反応が減少する可能性がある。温度を上昇させつつ、溶解度の低下を防止するためには、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器の圧力を上昇させなければならないため、装置の複雑性が増す。そのため、まずは電極の種類、面積、配置や他の電解質濃度、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>濃度等の最適化を行うことが優先される。

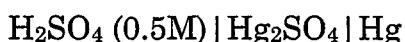
#### (3)電極の種類

現在利用している電極に比較し過電圧が少なく、耐酸性の電極を利用（白金族系の材料 Pd、Pt、Irあるいはこれらの組合せ等）できれば、効率を向上させることができる。固体高分子膜を用いた水の電解では、カソードには Pt-Ir や白金黒、アノードには Pt-Ir や IrO<sub>2</sub> 等が利用されていることが多い。また、表面積を増加させるとともに、電流密度の減少を図るため、膜表面を粗化することで、実効的な電極面積を増加させる試みも行われている<sup>(12)</sup>。これらの手法の本装置への利用も考えられるので、その適用性について検討しておくことは重要である。

#### (4)Donnan 透析が発生しない参照電極

5.1.3 節で述べたように、安定した装置の運転のためには、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器で nafion117 陽イオン交換膜を通じて H<sup>+</sup>と K<sup>+</sup>の交換 (Donnan 透析) が起こらないようにすることが必要である。そのためには、飽和 KCl 溶液の塩橋と銀－塩化銀電極を利用せずに、カソード側に H<sup>+</sup>以外の陽イオンが存在しないようにすることが簡単である。そこで、飽和 KCl 溶液の塩橋と銀－塩化銀電極に代わる参照電極として硫酸水銀電極の利用を提案する<sup>(9)・(11)</sup>。

硫酸水銀電極とは、



で示される参照電極であり、本試験装置と同様に H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解による H<sub>2</sub> の製造を研究している WH 社も同電極を使用して、電位の測定を行っている<sup>(13)</sup>。同電極では、内部溶液に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M) を用いているので、カソード部の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の濃度を 0.5M とすれば、塩橋を利用せずに電位を測定できるものと考えられる。以下に、硫酸水銀電極の適用性について検討する。

##### ①電導度

電解質溶液中の電極間の抵抗を  $R$ 、電導率を  $\kappa$ 、モル電導率  $\Lambda$ 、モル濃度  $c$ 、電極間距離  $l$ 、極板面積  $a$  とすると、

$$R = \frac{l}{a \times \kappa} = \frac{l}{a \times \Lambda \times c} \quad (7)$$

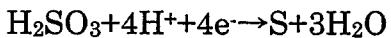
現装置ではカソード側の  $H_2SO_4$  濃度は 1mass.% であり、これは約 0.102M ( $=0.01 \times 1.0038 \times 1000 / 98$ ) に相当する。硫酸水銀電極を用いるため、カソード側の  $H_2SO_4$  濃度を 0.5M に増加させると、 $\Lambda$  は濃度の増加とともに多少減少する。ただし、濃度上昇の寄与のほうが大きく、結果的には  $R$  は減少することになり、 $H_2SO_4$  溶液でのオーム損は減少するものと考えられる。

## ②浸透圧

カソード側の  $H_2SO_4$  濃度を 0.5M に増加させることにより、濃度差が減少し、浸透圧は小さくなるため、溶媒の移動は減少するものと考えられる。

## ③硫黄の発生

WH 社の資料によると、カソード側に白色コロイド状の硫黄が発生、沈殿し、水素発生を抑制するため、カソード側に圧をかけて、 $SO_2$  のカソード側への混入を防いだ<sup>(13)</sup> とあるが、今回の試験では、特にカソード側に圧をかけていないが、カソード側に硫黄の沈殿は見られなかった。これは今回の試験におけるカソード電位が -0.3V 程度であったことにより、硫黄の発生する



$$E_0 = 0.5V$$

の反応が起きなかつたためと考えられ、カソード部に混入した  $K^+$  の存在と関係ない。

なお、アノード電位が 0.569V 以上になれば、アノード側では、競合して  
 $2 H_2SO_3 \rightarrow S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^-$   
 の反応が起こり、全体的な効率の低下を招く可能性がある。

今後、上記の改良案の検討を含めて効率的な 1l/h の試験装置を設計していくには、本装置を変更する必要が考えられるが、そのための試験データが不足している。そこで、 $H_2SO_3$  電解器の特性をより詳細に把握し、今後の性能向上を図るために、 $H_2SO_3$  電解器のみを運転して、以下の試験を計画中である。

## ①新しい参照電極の適用性確認

硫酸水銀電極の適用性を確認する。

## ②電流-電圧特性の把握

効率的な 1l/h の試験装置を設計していくには、適切な運転条件、機器の設置情報

を得ることが必要となるため、以下を試験パラメータとして、電流－電圧曲線の測定し、各パラメータの影響を明らかにする

- ・電極間距離
- ・アノード部の  $H_2SO_3$  濃度
- ・電極面積

### ③ $SO_2$ 溶解量の測定

②の結果をもとに、適切な量の  $SO_2$  が溶解可能か否かを調査する。

### ④ 固体高分子膜電極接合体の適用性検討

固体高分子膜電極接合体を試験的に導入し、同接合体の基本的な運転挙動について調査するとともに、その場合の電流－電圧曲線の測定を行う。

#### 5.2.3 硫酸加熱器、配管、材料について

1Nl/h 水素製造装置の構造材料には、実機プラントの構造材料となり得るものを探用し、耐食性を実証するべきである。この観点によれば、今回の水素製造装置で用いた石英ガラスや貴金属である金のメッキは、前者は強度や韌性等に、後者は製造コスト等にそれぞれ問題がある。1Nl/h の水素製造装置の候補材料としては、高温の液相部(蒸発部、凝縮部含む)では、図 5.2-2 に示すように鉄鋼材料の高 Si 鋳鉄(ケイ素鉄)が考えられる<sup>14)</sup>。また、金属材料に SiC 等のセラミックス材をライニングした材料も候補に挙げられる。<sup>15)</sup> 但し、これらの材料は、加工性や溶接性等に問題があると考えられる。また、低温の液相部では Ni 基合金のハステロイ等の適用も可能と考えられる。

<sup>14)</sup> 一方、気相( $SO_2$ 、 $SO_3$  ガス)部では、Ni 基合金のハステロイ、Fe 基合金の SUS329JL、アロイ 800 等の適用が可能と考えられる。<sup>14), 16)</sup> いずれにせよ候補材料の腐食試験を実施し、耐食性を評価した上で 1Nl/h 水素製造装置の構造材料を選定するべきである。なお、硫酸濃度 60%～70%が鉄鋼材料の最も腐食が厳しい環境となるため、耐食性を考慮した場合、これよりも低濃度あるいは高濃度の硫酸を水素製造装置に用いるべきである。

## 6. 結論

ハイブリッド熱化学法を実証するための試験装置を製作し、全系統運転による試験を4回(RUN1、RUN5、RUN6、RUN7)、合計9.27h実施するとともに、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器のみの運転を3回(RUN2、RUN3、RUN4)実施して、以下の知見を得た。

(1) 最大5hの連続運転を行い、ハイブリッド熱化学法により、水から水素と酸素を同時に安定的に発生させることができることを実証した。全系統運転による4回の試験(RUN1、RUN5、RUN6、RUN7)で測定された電流値を評価した結果、水素発生量は4.03ml/h～5.04ml/h、酸素量は2.07ml/h～2.78ml/hであった。合計約9hの全系統運転で発生した水素量および酸素量の合計は、それぞれ、35.00mlおよび20.99mlであった。

(2) 最高約550°Cの硫酸流通部位に対し、金メッキを施したステンレス製等の機器および配管を使用し、硫酸が気体状であると考えられたSO<sub>3</sub>電解装置内には有意な腐食は認められず、YSZおよびPtメッキ焼成電極の酸素イオン導電性の低下も認められなかった。しかし、SO<sub>3</sub>電解器出口配管内に凝縮硫酸によると見られる金メッキステンレス配管の腐食が見られた。

(3) 1Nl/hの水素を発生する試験装置を開発するためには、以下の検討・改良が必要であると考えられる。

- SO<sub>3</sub>電解器の酸素発生能力を今回の試験の約200倍とする必要がある。SO<sub>3</sub>電解器内部の出入口配管の改造、単位電極面積あたり電解性能の向上および電極面積の増加等の方策を検討する必要がある。さらに、YSZおよびPtメッキを含むPt電極の耐硫酸性についても確認する必要がある。

- 高Si鉄等の候補材料の腐食試験を実施し、耐食性を評価した上で1Nl/h水素製造装置の構造材料を選定すべきである。また、鉄鋼材料の耐食性を考慮した場合、硫酸濃度を腐食の厳しい60%～70%よりも低濃度あるいは高濃度とすべきであると考えられる。

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加熱部でのK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の析出を防止するために、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器で使用する銀一塩化銀電極と飽和KCl溶液の塩橋を他の電極等に代える必要がある。そこで、新たに硫酸水銀電極の利用を提案するとともに、その適用性について試験する。

## 7. 謝辞

今回の水素製造実証実験のための装置の改造設計、製作、調整を行って頂いた株式会社化研の吉田茂専務、中村和グループリーダー、野口恒行グループリーダーおよび高木一成氏に感謝します。

また大所高所からのご指導を頂いた中島一郎理事、森久起企画部長に感謝します。

## 8. 参考文献

- (1)近澤佳隆、堀徹、此村守、塩谷洋樹、小野清、「Na 小型炉のシステム設計研究 一平成 13 年度の研究成果のまとめー」、JNC TN9400 2002-055 (2002).
- (2)中桐俊男、大滝明、星屋泰二、青砥紀身、「高速炉を用いた熱・電気併用による水素製造技術」、日本原子力学会和文論文誌、Vol.3、No.1 (2004).
- (3)Toshio Nakagiri, Taiji Hoshiya, Kazumi Aoto, "A new thermochemical and electrolytic hybrid hydrogen production process for FBR", Proc. of GENES4/ANP2003 (2003).
- (4)Yoshitaka Chikazawa, Toru Hori, Mamoru Konomura, "System Design study of Hydrogen Production Plants with Sodium Cooled Reactors", Proc. of 15th World Hydrogen Energy Conference (2004)
- (5)田川博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社(1998)
- (6)本郷成人監修、貴金属の科学 応用編(改訂版)、田中貴金属工業株式会社(2001)
- (7)Kenneth J. Walsh, Peter S. Fedkiw, Nitric oxide reduction using platinum electrodes on yttria-stabilized zirconia, Solid State Ionics 93(1997).
- (8)Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Volume II La-Zr (Third Edition), VCH(1995).
- (9)電気化学会編、電気化学便覧(第5版)、丸善(2000)
- (10)ステンレス鋼協会、ステンレス鋼便覧、第 3 版(1994)
- (11)藤嶋昭他、電気化学測定法、技報堂出版株式会社(1984)
- (12)エンジニアリング振興協会、水素利用国際クリーンエネルギー・システム技術(WE-NET) サブタスク4 水素製造技術開発 平成 6 年度報告書(1995)
- (13)P. W. T. Lu et al., DEVELOPMENT STATUS OF ELECTROLYSIS TECHNOLOGY FOR THE SULFUR CYCLE HYDROGEN PRODUCTION PROCESS, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> World Hydrogen Energy Conference(1980)
- (14)硫酸ハンドブック(改訂版)、硫酸協会(1977)
- (15)先端材料応用事典、産業調査会(1990)
- (16)倉田、鈴木、他、熱化学水素製造装置用 Fe 基および Ni 基合金の  $H_2O + SO_3$  環境における高温腐食、JAERI-Research 200-011 (2000)

表3.1-1 ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置の主要仕様

	主要部材質	使用温度	付属機器
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器	反応管:石英ガラス	400°C	電気ヒータ 熱電対 ローラポンプ N <sub>2</sub> /ページガス配管
SO <sub>3</sub> 電解器	YSZホルダ:ハステロイC(金メッキ処理) 下部フランジ:SUS304(金メッキ処理) 固体電解質:YSZ (92mol%ZrO <sub>2</sub> -8mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、白金ペースト焼成電極) (電極面積:外面89.5cm <sup>2</sup> 、内面98.5cm <sup>2</sup> ) 入口配管:SUS316(金メッキ処理) 出口配管:SUS316(金メッキ処理)、テフロン	YSZ:550°C YSZホルダ:400°C 入口配管:400°C 出口配管:<300°C	ポテンシオスタット 電気ヒータ 熱電対 O <sub>2</sub> 濃度計用N <sub>2</sub> ガス配管 O <sub>2</sub> 濃度計用N <sub>2</sub> ガス配管
SO <sub>2</sub> 吸收器	容器:パイレックスガラス 出口配管:テフロン	室温	NaOH反応器 冷却チラ
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器	容器:パイレックスガラス 電極:白金(電極面積:11.33cm <sup>2</sup> ) 固体電解質:ナフィオン117 入口配管:テフロン 出口配管:テフロン	室温	Ag-AgCl参照電極 ポテンシオスタット H <sub>2</sub> 濃度計 H <sub>2</sub> 捕集器 H <sub>2</sub> O補給タンク バッファタンク(陽極、陰極用各1個) ローラポンプ(陽極入口、陰極入口用各1個)

※H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液の使用量: 50mass.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液→270mℓ、1mass.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液→230mℓ

表3.2-1 水素製造原理実証試験の条件

	温度	流量	電極部印加電圧
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 加熱器	400°C	50mass.%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液:0.6mℓ/min N <sub>2</sub> バージガス:100mℓ/min	—
SO <sub>3</sub> 電解器	YSZ:550°C YSZホルダ:400°C 入口配管:400°C 出口配管:<300°C	O <sub>2</sub> 濃度計用N <sub>2</sub> ガス:200mℓ/min	+0.75V
SO <sub>2</sub> 吸収器	吸収器:室温 冷却チラ:8°C	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器	室温	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器、SO <sub>2</sub> 吸収器の定格液位を維持するために必要な水溶液流量に調整する。	YSZ部の発生電流と同等な電流値になるようカソード電位を調整する。

※H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液の使用量: 50mass.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液→270mℓ、1%mass.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液→230mℓ

表3.2-2 硫酸中における気体二酸化硫黄の溶解度  
(「硫酸ハンドブック」<sup>14)</sup>、50mass.%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中、SO<sub>2</sub>圧力760mmHg)

温度(°C)	10	20	30	40	50
SO <sub>2</sub> 溶解度 (mass.%)	8.25	4.90	3.76	2.73	2.13

表4.1-1 水素製造原理実証試験結果

試験No.	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6	RUN7
運転モード	全系運転	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器のみ運転	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器のみ運転	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器のみ運転	全系運転	全系運転	全系運転
試験時間(h)	2.03	-	-	-	1.32	0.81	5.11
積算試験時間(h)	2.03	2.03	2.03	2.03	3.35	4.16	9.27
酸素発生速度(Nm <sup>3</sup> /h) 平均値	2.78	-	-	-	2.33	2.07	2.08
酸素発生量(Nm <sup>3</sup> )	5.63	-	-	-	3.07	1.67	10.61
積算酸素発生量(Nm <sup>3</sup> )	5.63	5.63	5.63	5.63	8.71	10.38	20.99
SO <sub>3</sub> 電解割合* (%)	0.05	-	-	-	0.04	0.04	0.04
試験時間(h)	1.75	0.06	0.32	0.37	0.73	0.46	5.08
積算試験時間(h)	1.75	1.81	2.13	2.5	3.23	3.69	8.77
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器水素発生速度(Nm <sup>3</sup> /h) 平均値	5.04	11.97	13.36	9.65	4.87	4.66	4.03
水素発生量(Nm <sup>3</sup> )	8.81	0.74	4.22	3.57	3.54	2.14	20.51
積算水素発生量(Nm <sup>3</sup> )	8.81	9.55	13.76	17.33	20.87	23.02	43.52
試験実施日	2004.6.24	2004.7.1	2004.7.1	2004.7.1	2004.7.1	2004.7.7	2004.7.8

\*:酸素発生速度平均値／SO<sub>3</sub>供給量\*\*\*\*:50mass%硫酸供給量(0.6m<sup>3</sup>/min、比重1.3911 at 25°C)から算出

表4.2-1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加熱器内沈着物のICPによる半定量分析結果

(単位:mg)

元素	存在度	元素	存在度	元素	存在度
Li	-	Sr	-	Gd	-
Be	-	Y	-	Tb	-
B	0.01-0.05	Zr	-	Dy	-
Na	0.2-1	Nb	-	Ho	-
Mg	0.1-0.5	Mo	0.2-1	Er	-
Al	-	Ru	-	Tm	-
Si	0.05-0.2	Rh	-	Yb	-
K	200-800	Pb	-	Lu	-
Ca	0.5-2	Ag	-	Hf	-
Sc	-	Cd	-	Ta	-
Ti	-	In	-	W	0.01-0.05
V	0.02-0.1	Sn	-	Re	-
Cr	0.5-2	Sb	-	Os	-
Mn	0.2-1	Te	-	Ir	-
Fe	5-20	I	-	Pt	0.01-0.05
Co	0.02-0.1	Cs	-	Au	-
Ni	2-10	Ba	-	Hg	-
Cu	0.1-0.5	La	-	Tl	-
Zn	0.02-0.1	Ce	-	Pb	-
Ga	-	Pr	-	Bi	-
Ge	-	Nb	-	Th	-
As	-	Sm	-	U	-
Rb	0.01-0.05	Eu	-		

表4.2-2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加熱器内沈着物のICPによる定量分析結果

(単位:mg)

元素	定量値
Fe	9.75
Cr	1.52
Ni	4.39
K	445

表4.2-3 SO<sub>2</sub>吸收器内溶液のICPによる半定量分析結果

(単位:mg)

元素	存在度	元素	存在度	元素	存在度
Li	-	Sr	-	Gd	-
Be	-	Y	-	Tb	-
B	0.01-0.05	Zr	-	Dy	-
Na	0.05-0.2	Nb	0.01-0.05	Ho	-
Mg	-	Mo	-	Er	-
Al	0.02-0.1	Ru	-	Tm	-
Si	-	Rh	-	Yb	-
K	8-30	Pb	-	Lu	-
Ca	0.02-0.1	Ag	-	Hf	-
Sc	-	Cd	-	Ta	-
Ti	-	In	-	W	0.02-0.1
V	0.02-0.1	Sn	-	Re	-
Cr	5-20	Sb	-	Os	-
Mn	0.5-2	Te	-	Ir	-
Fe	20-100	I	-	Pt	-
Co	0.05-0.2	Cs	-	Au	-
Ni	5-20	Ba	-	Hg	-
Cu	0.1-0.5	La	-	Tl	-
Zn	-	Ce	-	Pb	-
Ga	-	Pr	-	Bi	-
Ge	-	Nb	-	Th	-
As	-	Sm	-	U	-
Rb	-	Eu	-		

表4.2-4 SO<sub>2</sub>吸收器内溶液のICPによる定量分析結果

(単位:mg)

元素	定量値
Fe	42.2
Cr	11.3
Ni	7.9
K	18.3

表5.2-1 カソード電位および電流の平均値(RUN5、RUN7)

	RUN5	RUN7
平均電解電流 (mA)	12.3	9.65
平均カソード電位 (mV)	304	302

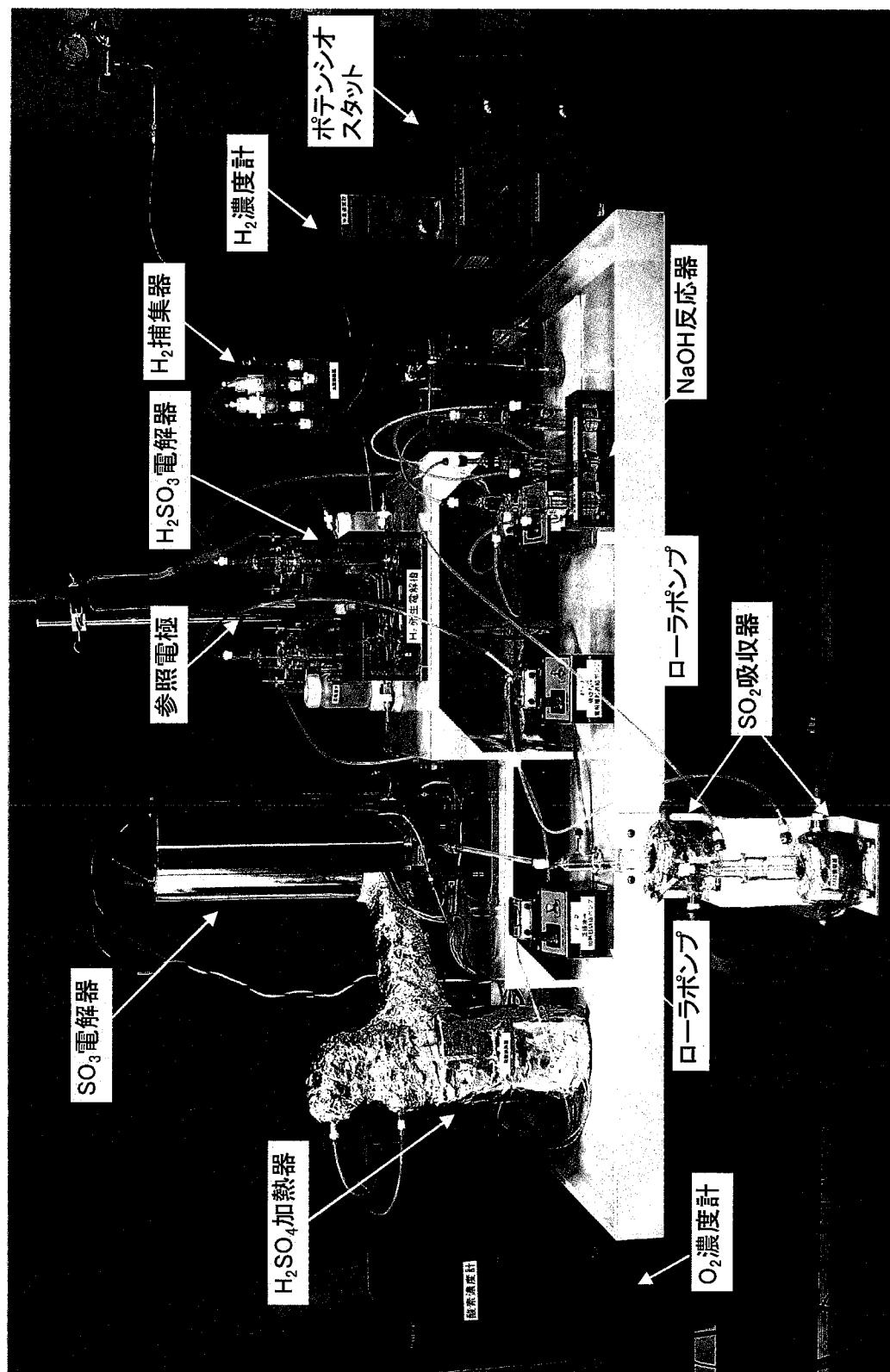


図3.1-1 ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置

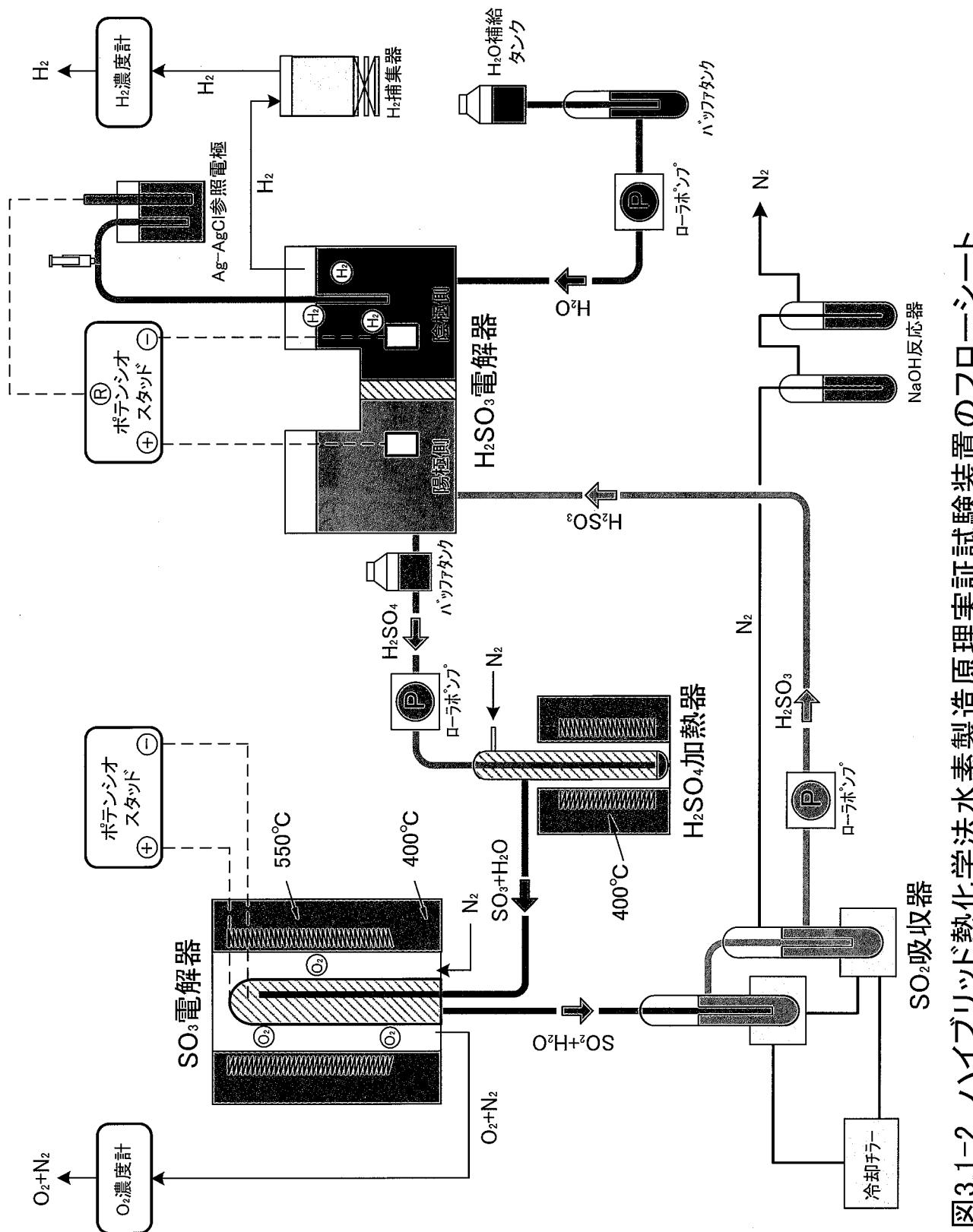
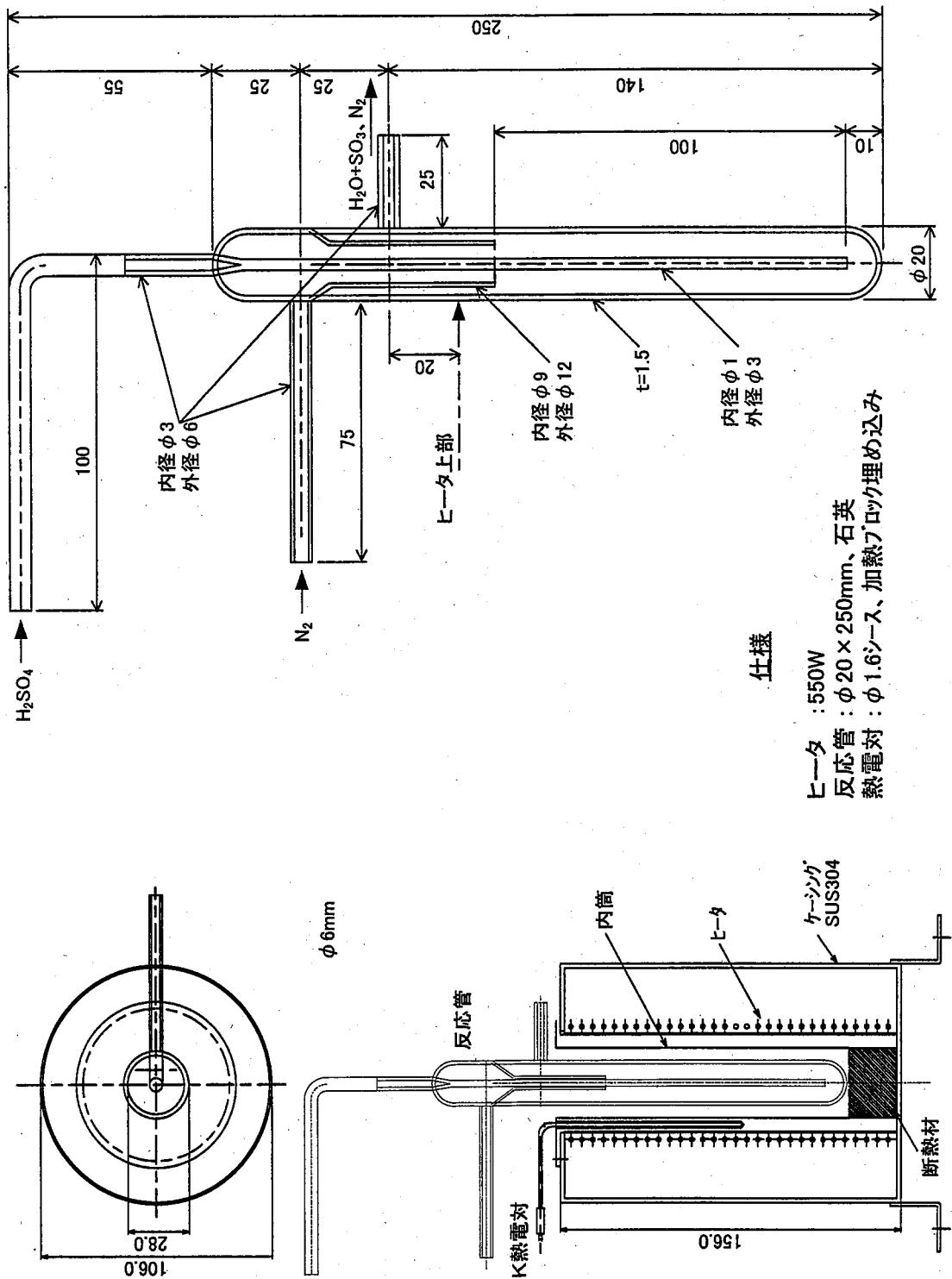


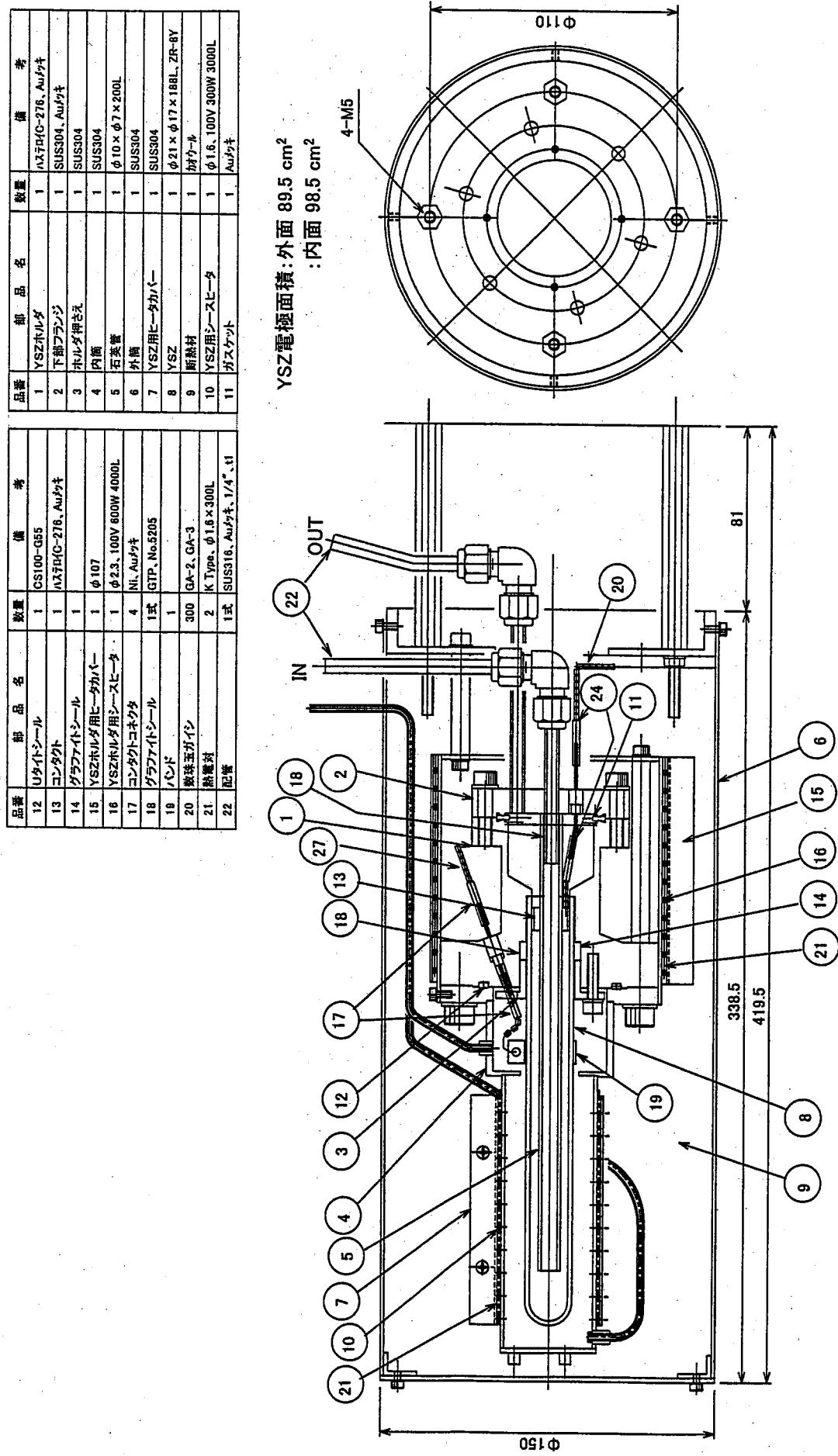
図3.1-2 ハイブリッド熱化学法水素製造原理実証試験装置のフローシート

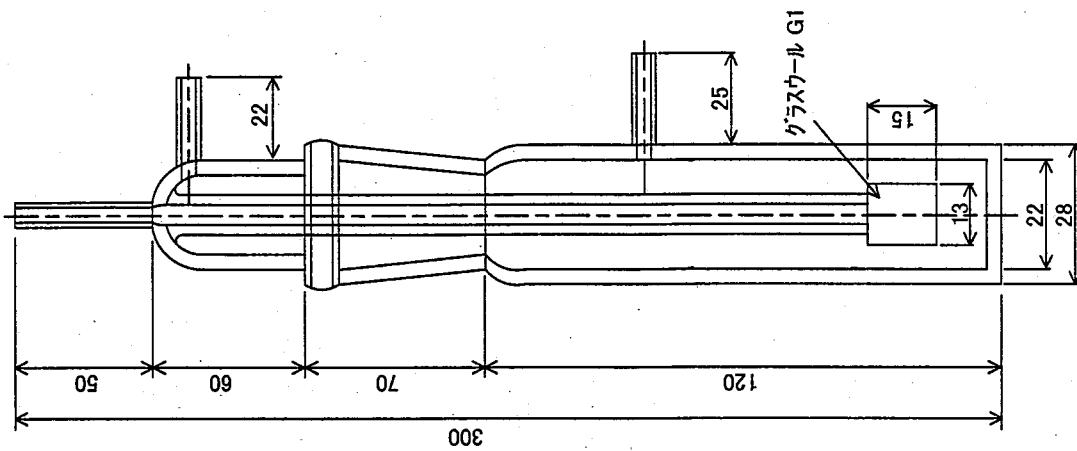


反応管 詳細図

反応管取付寸組図

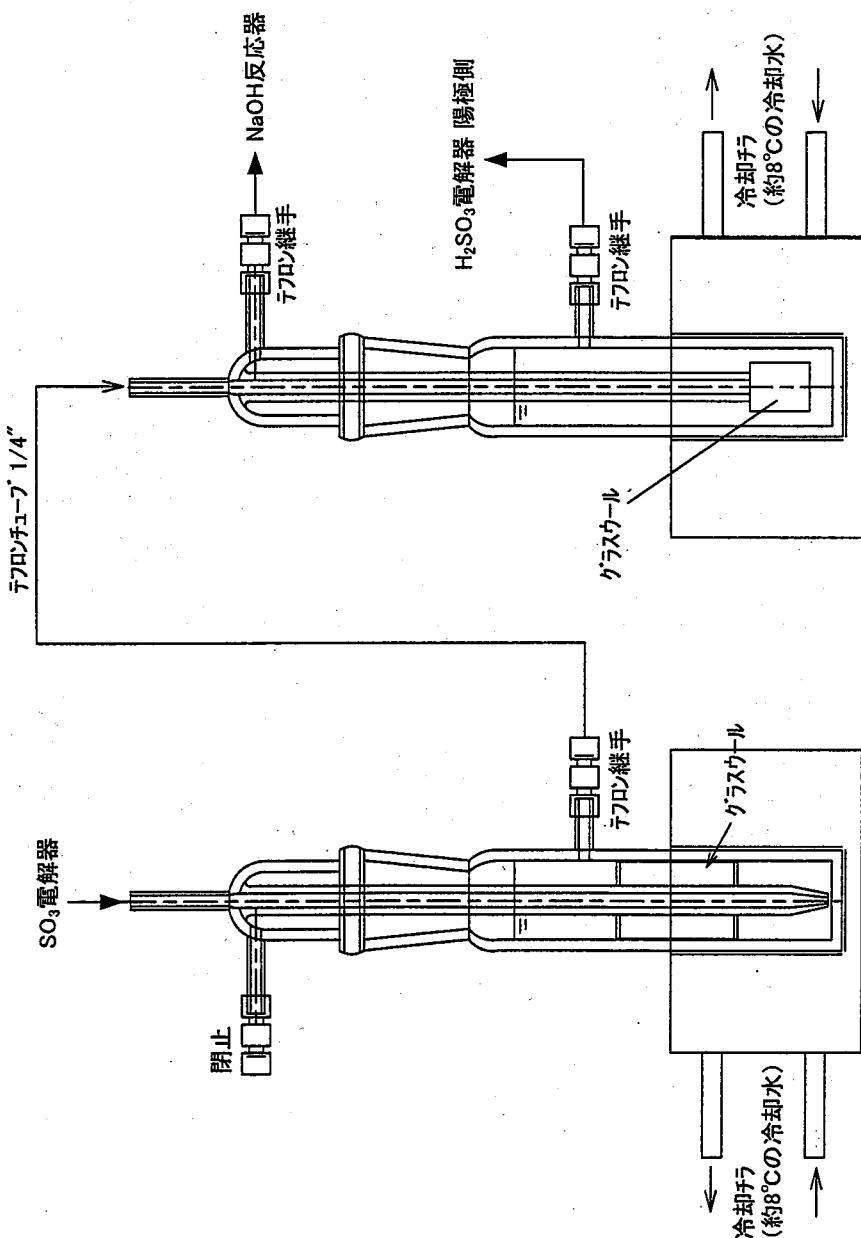
図3.1-3  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加熱器

図3.1-4 SO<sub>3</sub>電解器



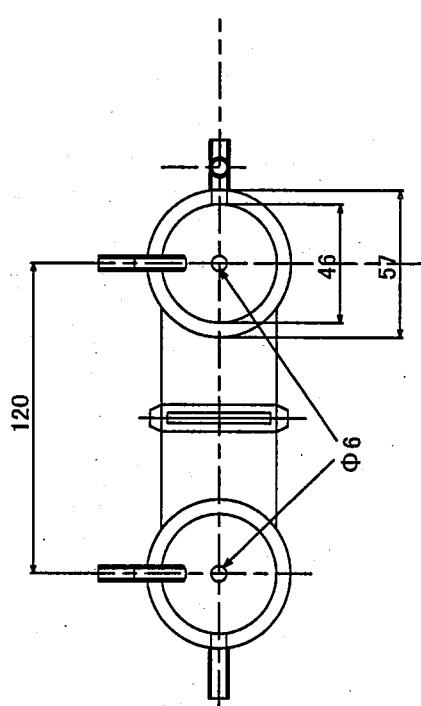
SO<sub>2</sub>吸收器 詳細図

図3.1-5 SO<sub>2</sub>吸收器 取付け組図



仕様

固体電解質(膜):ナフィオン117  
 " 形状:直径  $\phi 42\text{mm}$   
 電極形状 :直径  $\phi 38\text{mm}$ 、メッシュ  $\phi 0.07\text{mm}$   
 電極面積 : $11.33\text{cm}^2$   
 電極材質 :Pt



陽極側 球面擦り合わせ

陰極側

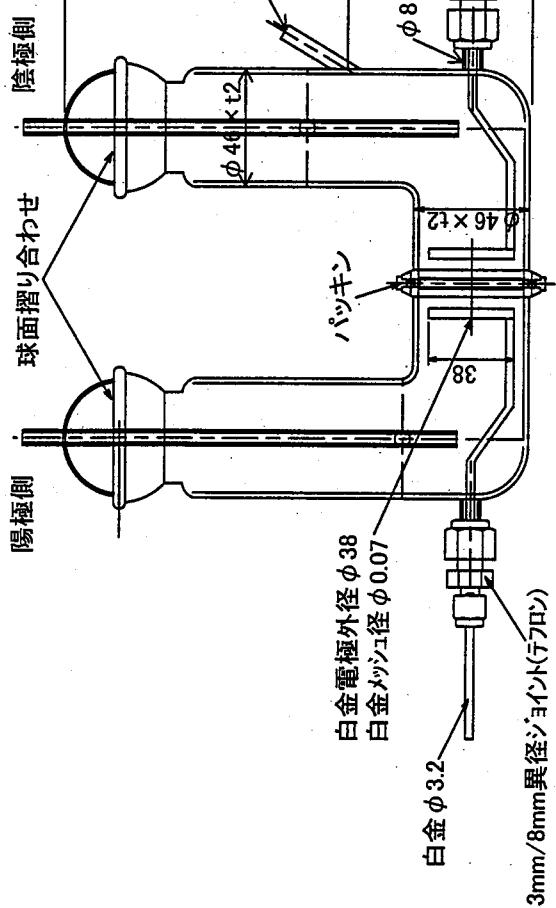


図3.1-6 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器  
電極取付け組図

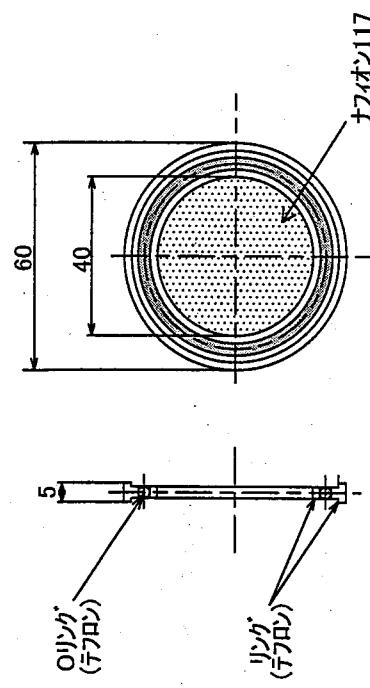


図3.1-6 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器  
パッキン詳細図

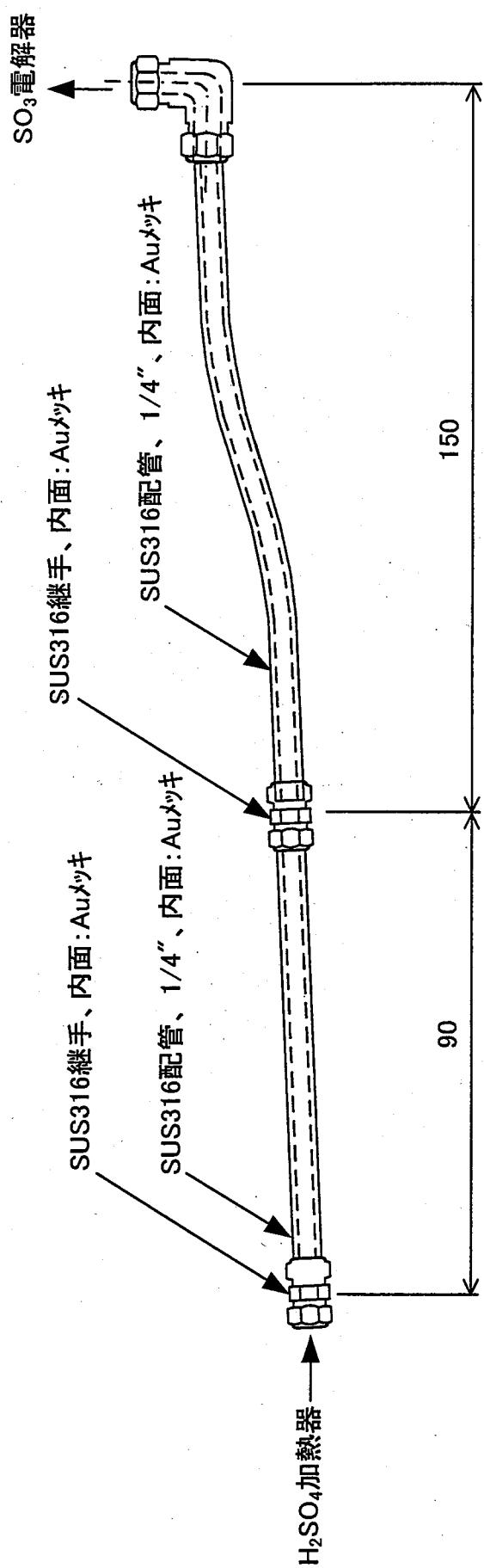


図3.1-7  $\text{SO}_3$ 電解器入口配管

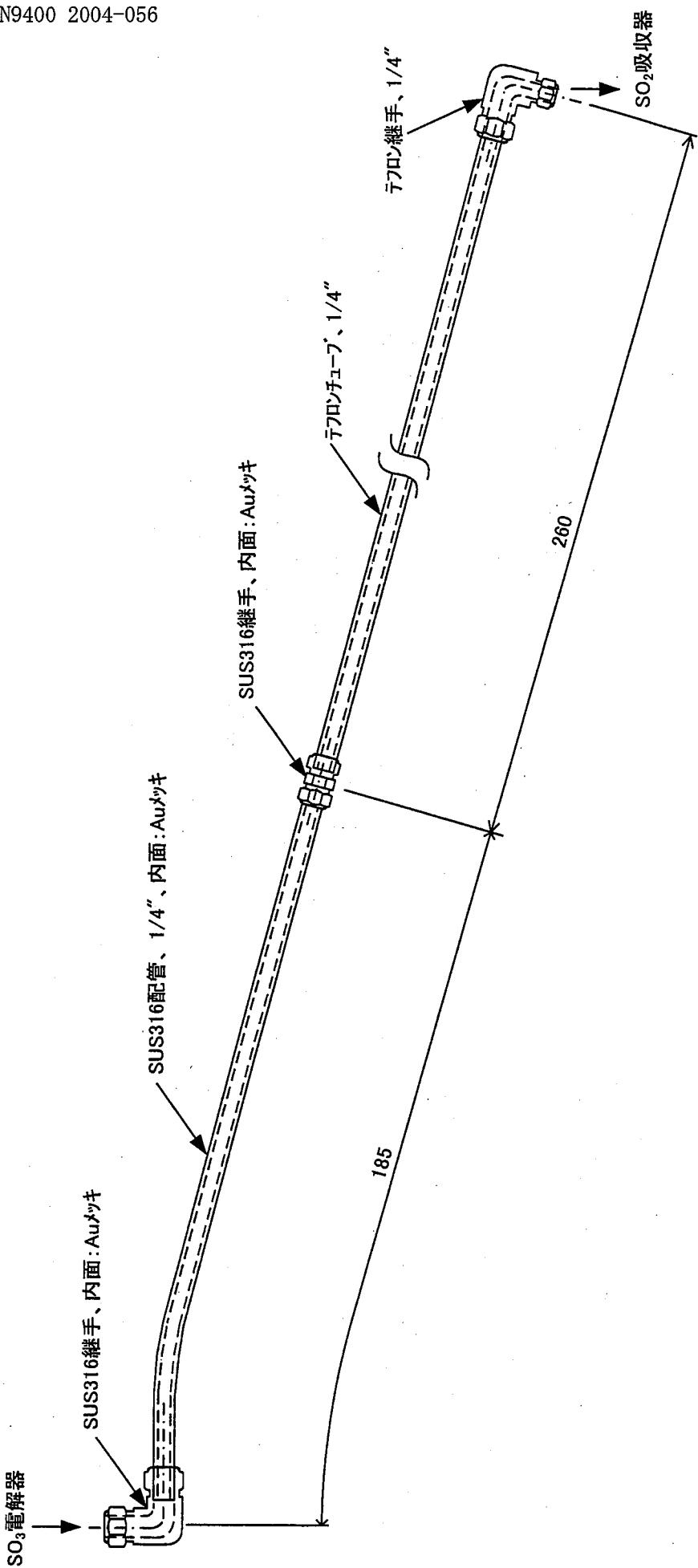


図3.1-8  $\text{SO}_3$ 電解器出口配管

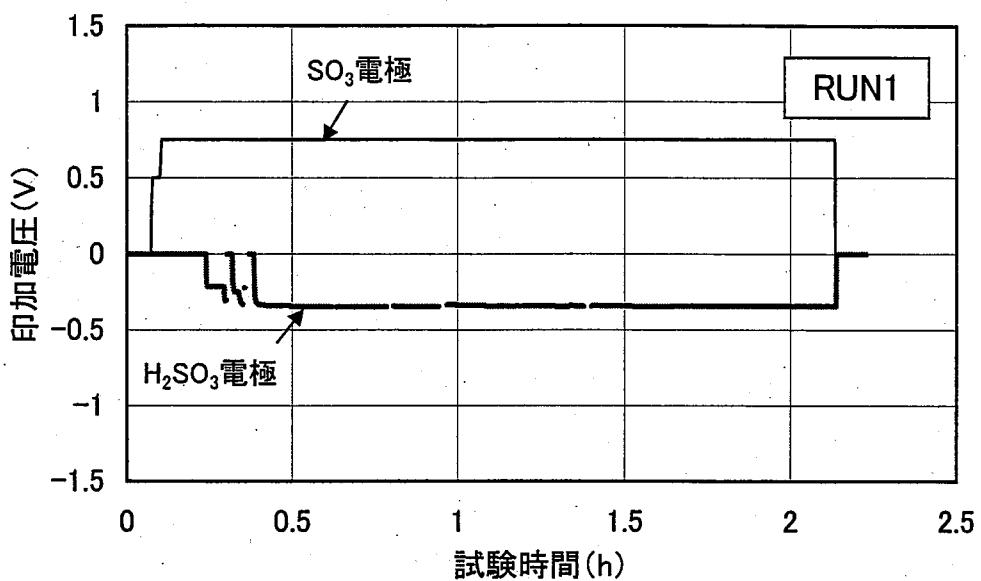


図4.1-1 印加電圧と試験時間との関係(RUN1)

(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電極とはH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器のAg-AgCl参照電極  
に対するカソード電位を示す)

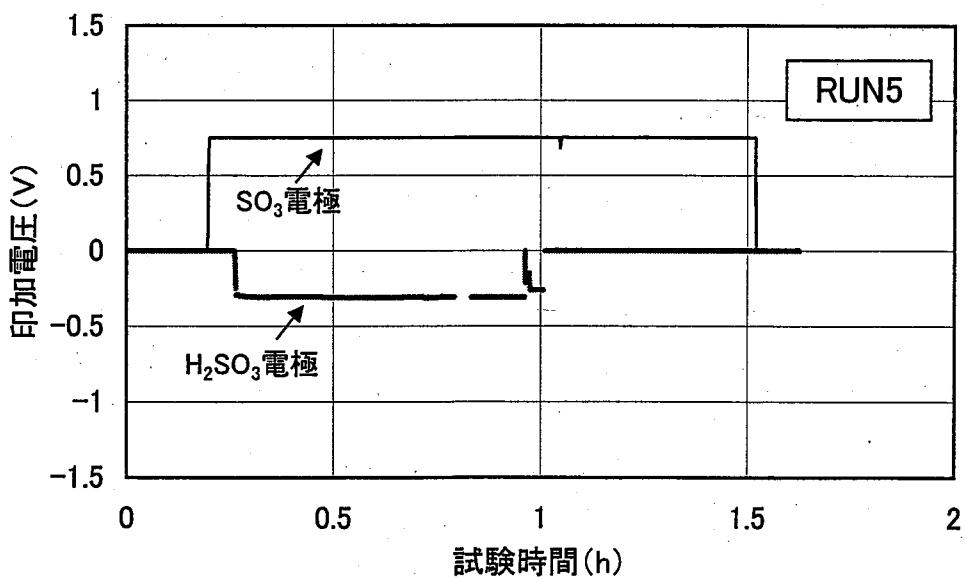


図4.1-2 印加電圧と試験時間との関係(RUN5)

(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電極とはH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器のAg-AgCl参照電極  
に対するカソード電位を示す)

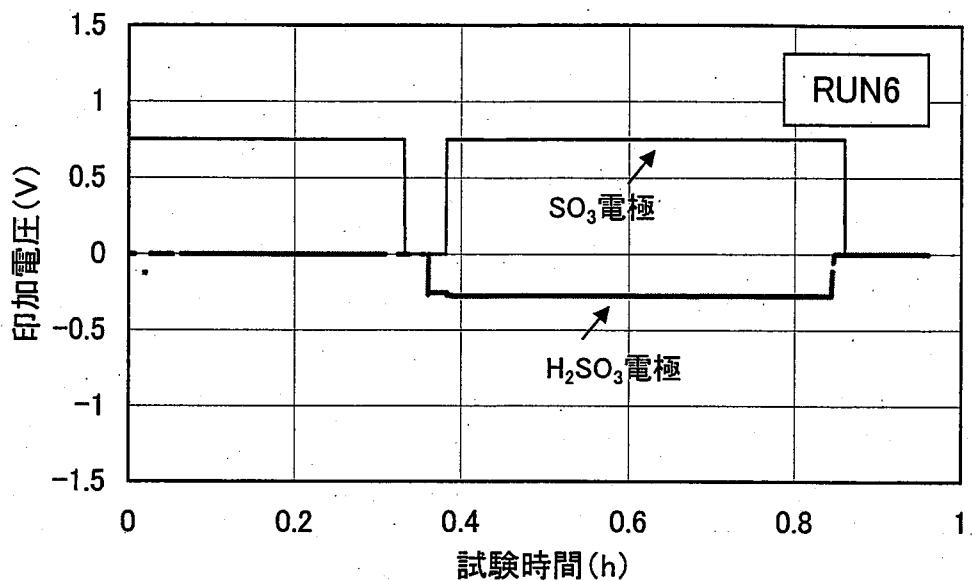


図4.1-3 印加電圧と試験時間との関係(RUN6)

(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電極とはH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器のAg-AgCl参照電極  
に対するカソード電位を示す)

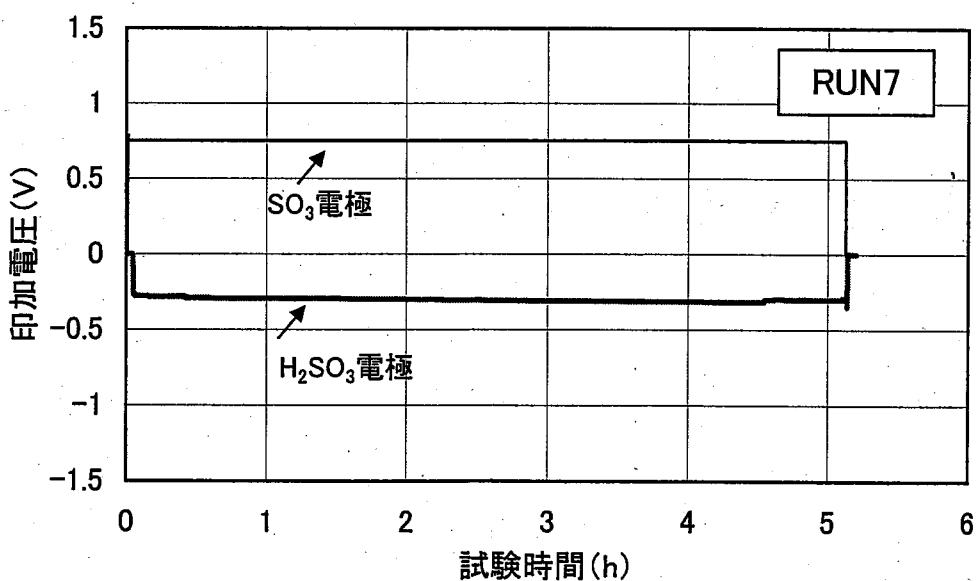


図4.1-4 印加電圧と試験時間との関係(RUN7)

(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電極とはH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>電解器のAg-AgCl参照電極  
に対するカソード電位を示す)

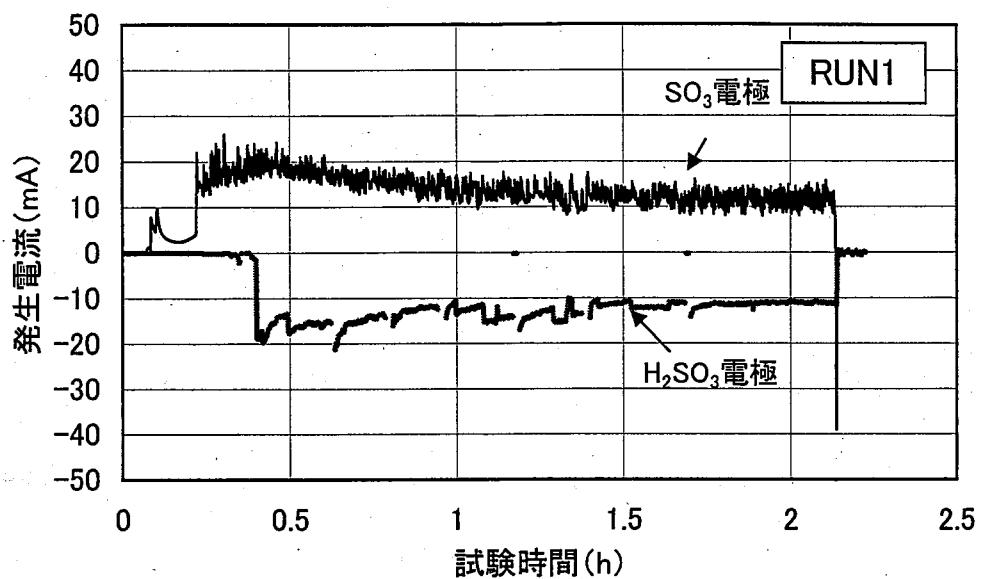


図4.1-5 発生電流と試験時間との関係(RUN1)

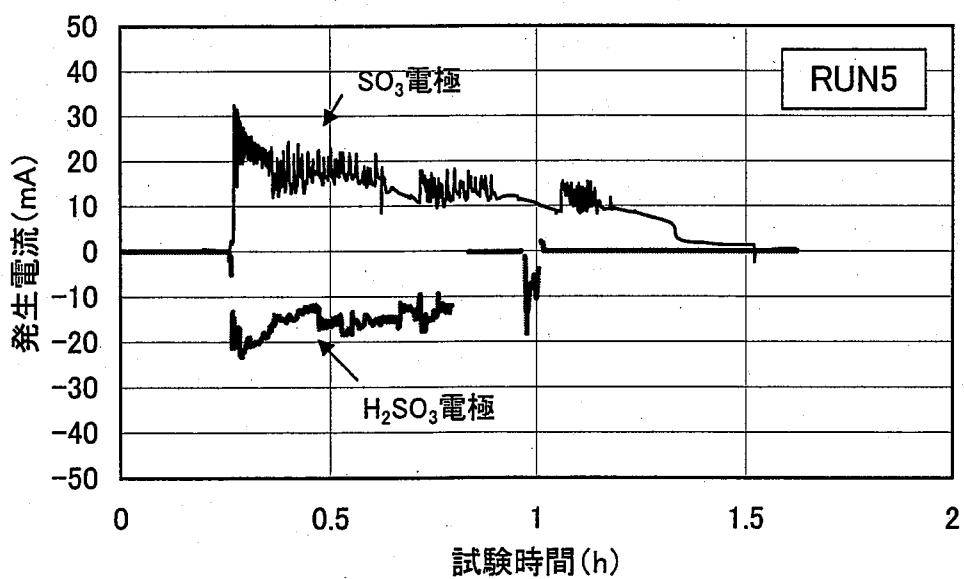


図4.1-6 発生電流と試験時間との関係(RUN5)

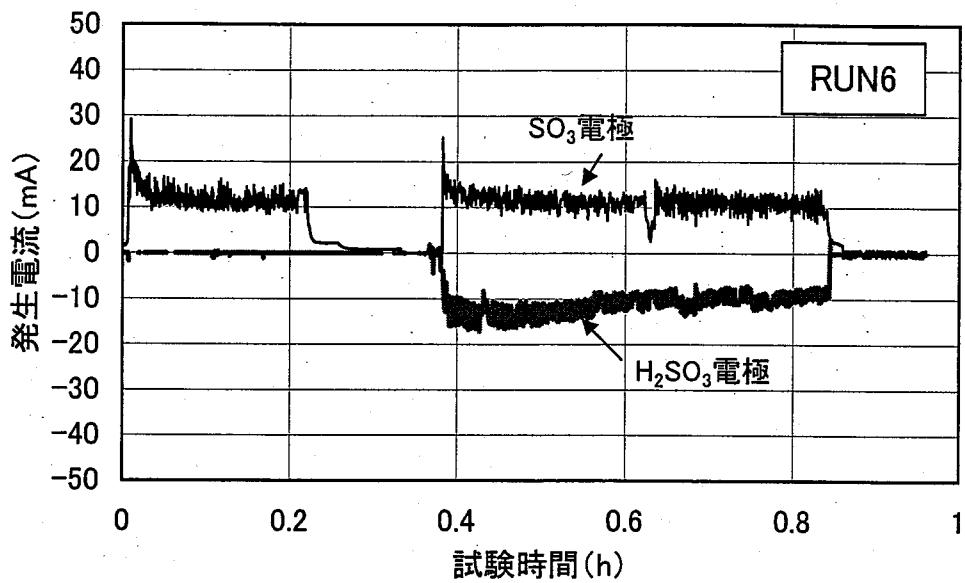


図4.1-7 発生電流と試験時間との関係(RUN6)

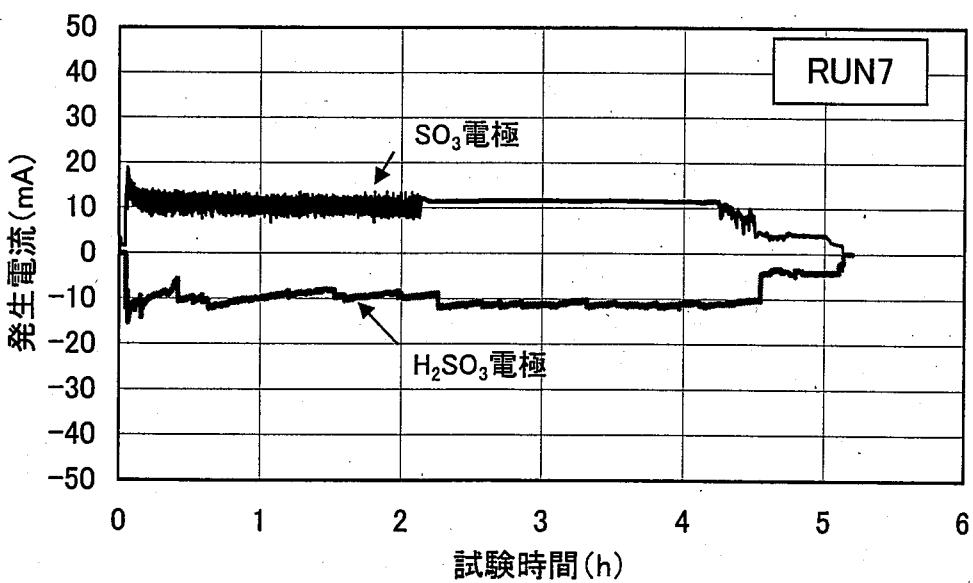


図4.1-8 発生電流と試験時間との関係(RUN7)

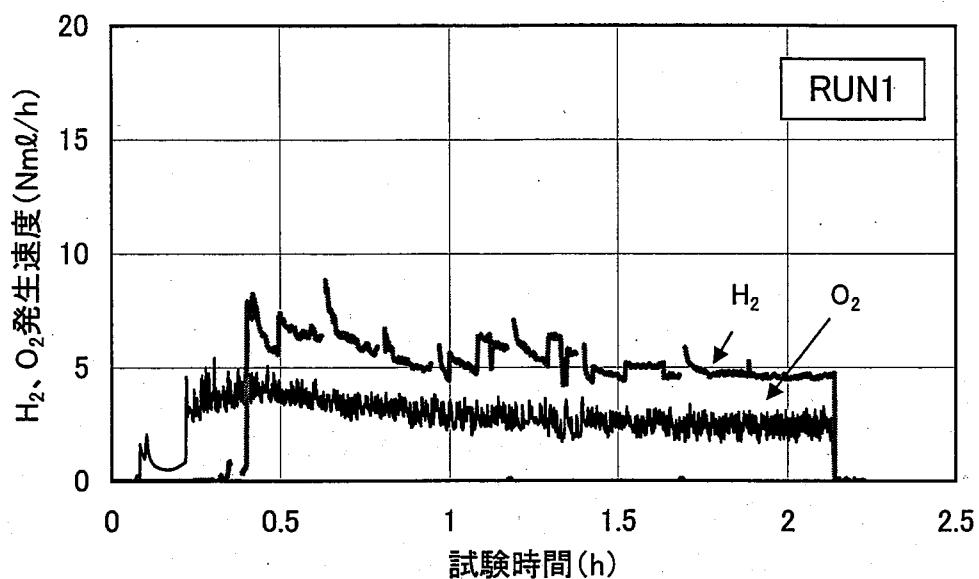


図4.1-9  $H_2$ 及び $O_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN1)

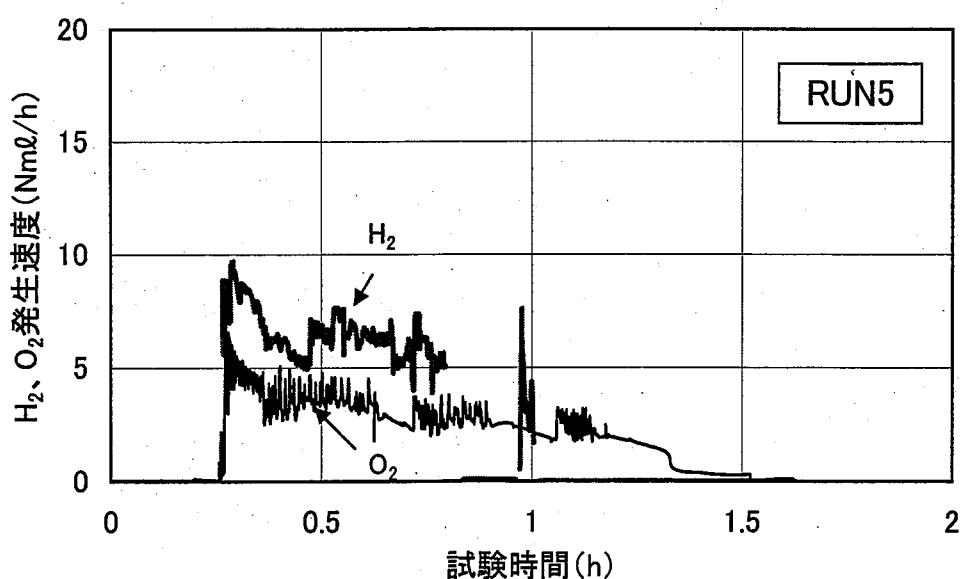


図4.1-10  $H_2$ 及び $O_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN5)

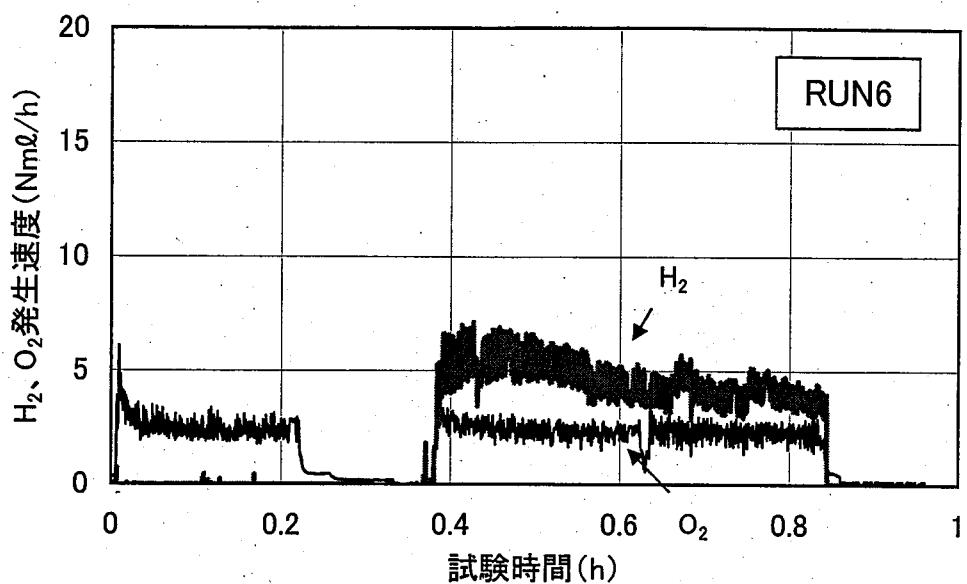


図4.1-11  $H_2$ 及び $O_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN6)

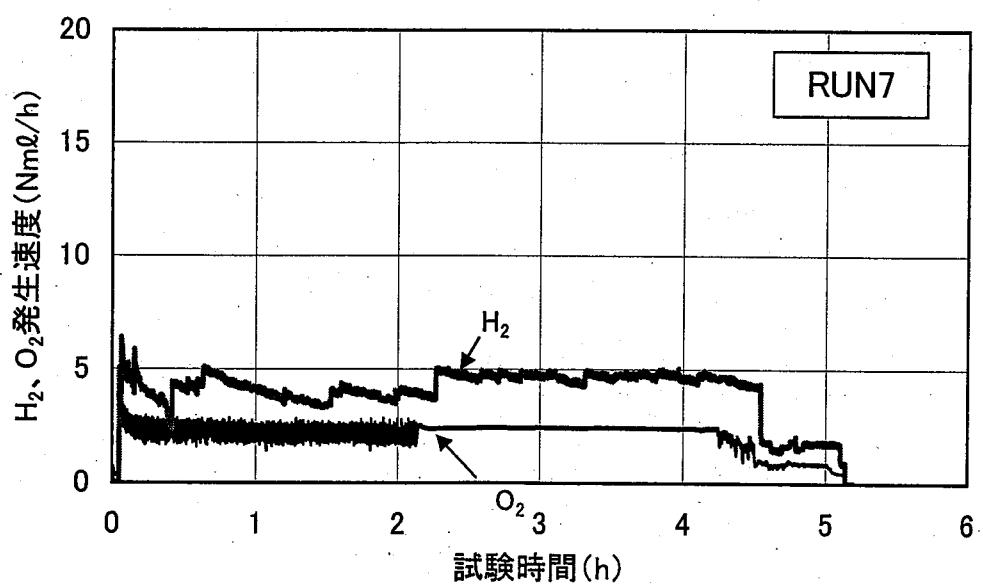


図4.1-12  $H_2$ 及び $O_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN7)

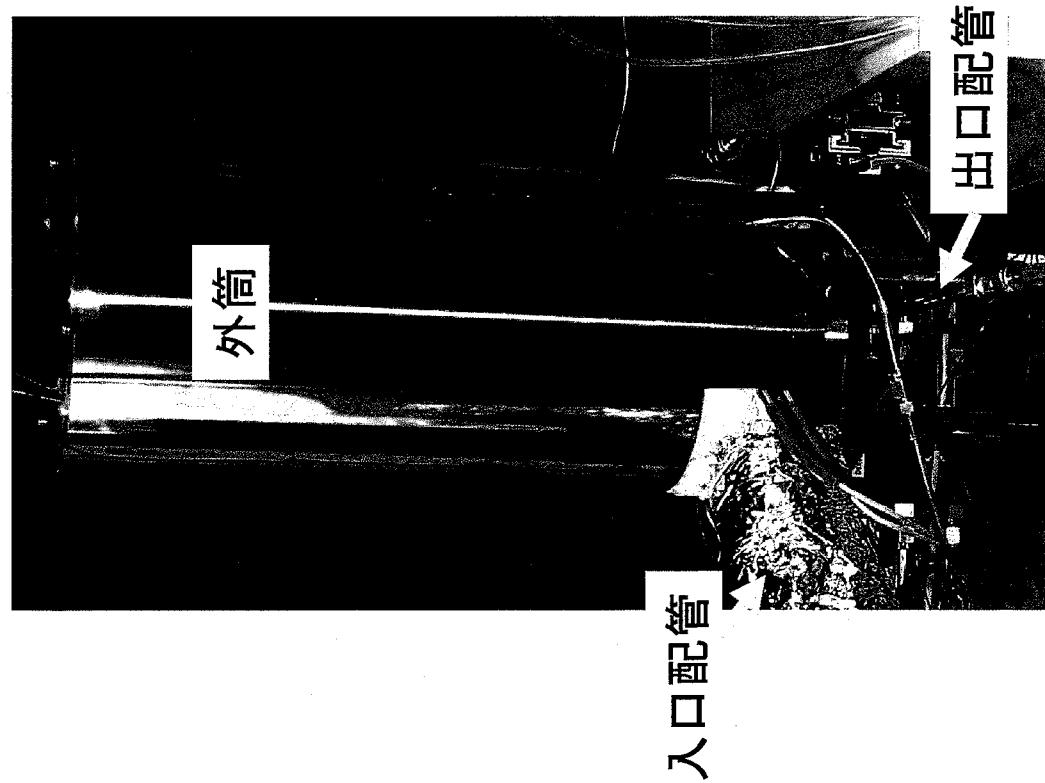
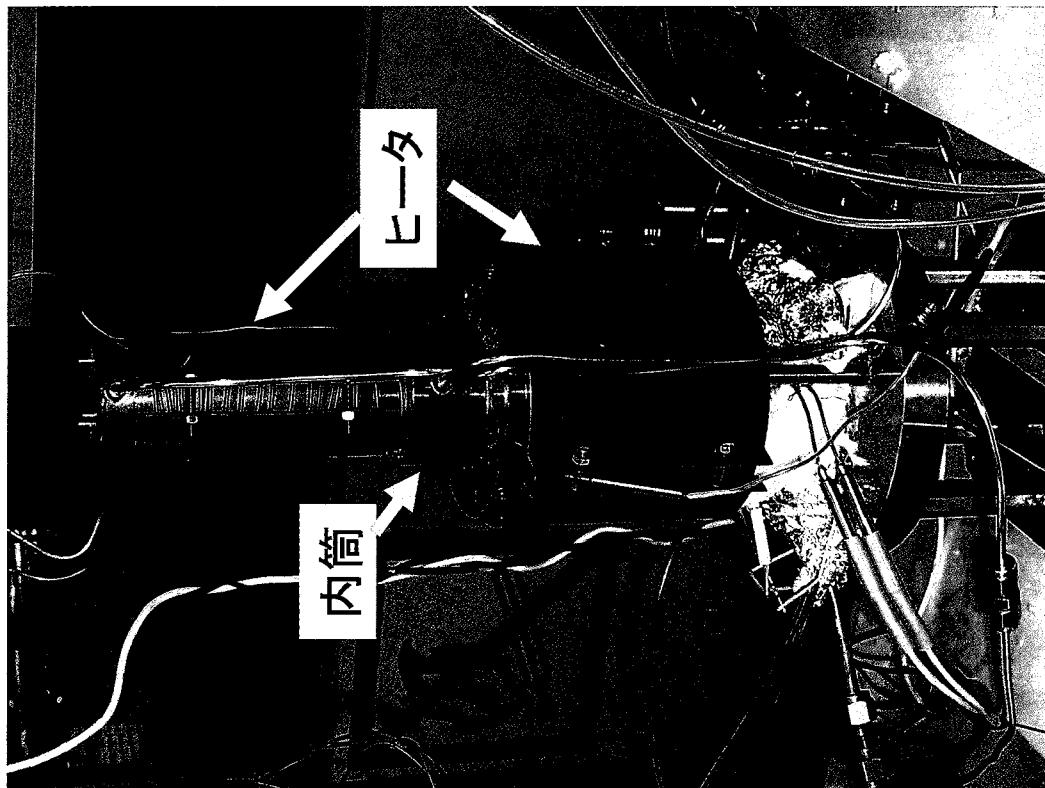
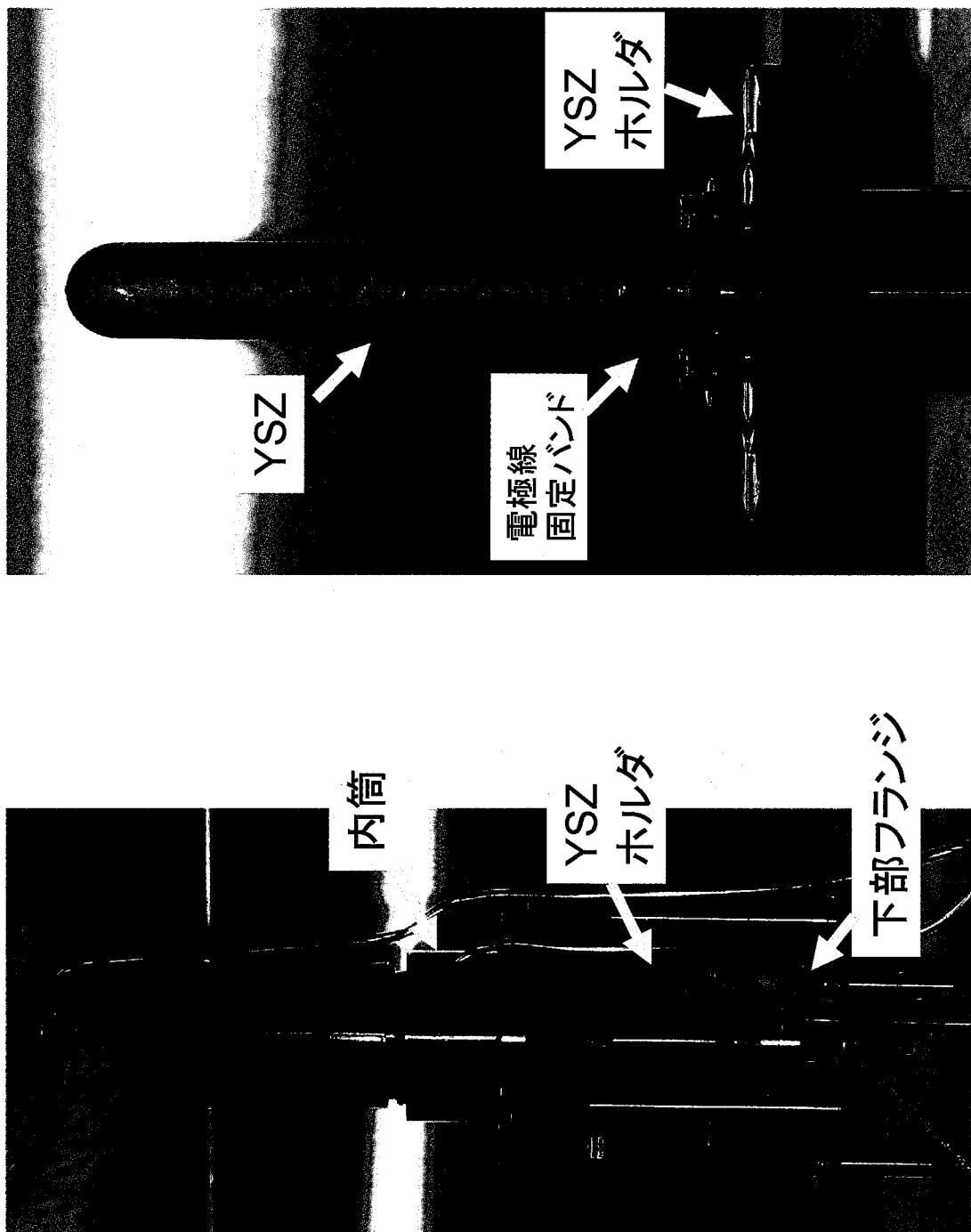
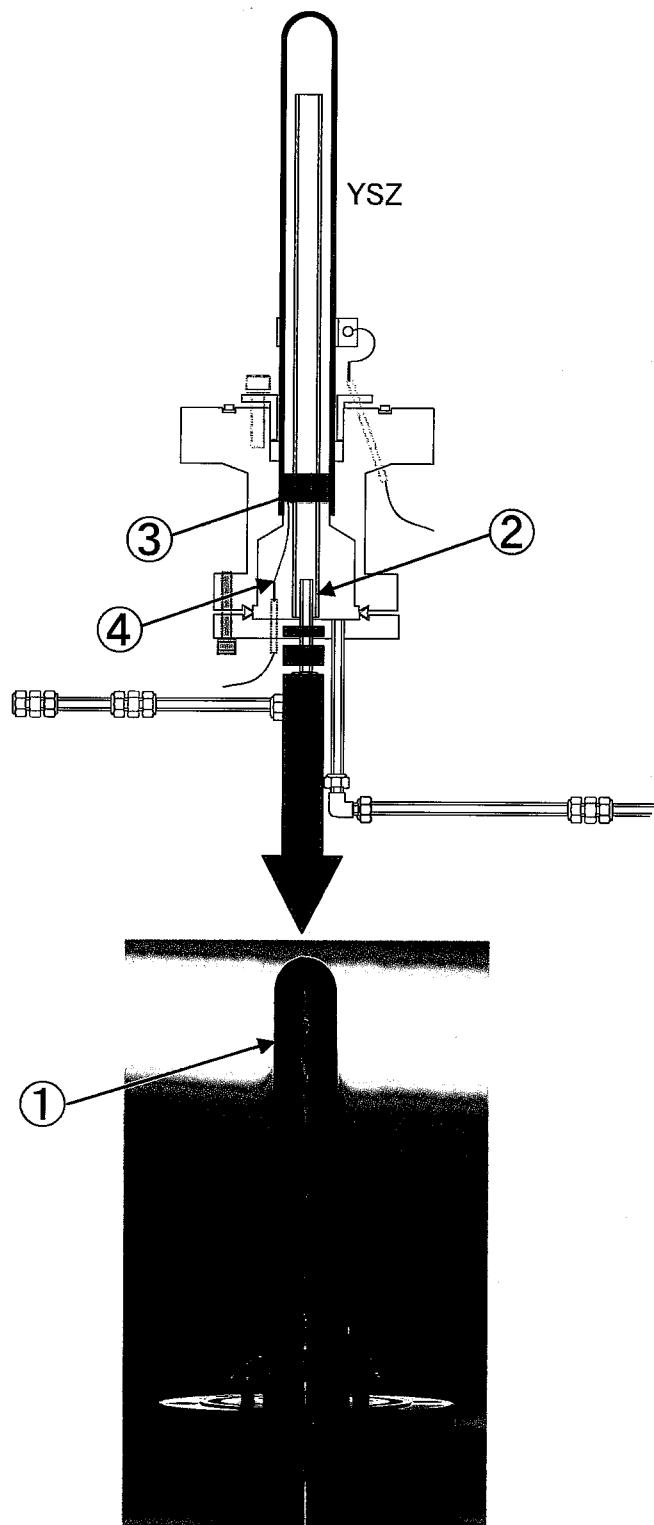


図4.2-1  $\text{SO}_3$ 電解部(解体前)  
外筒・保温材取外し



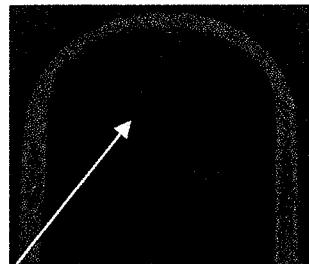
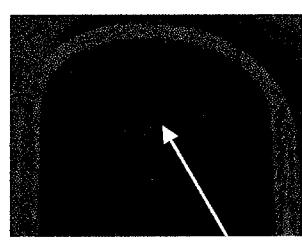
下部ヒータ取外し 内筒取外し

図4.2-2 SO<sub>3</sub>電解器の解体状況(2)

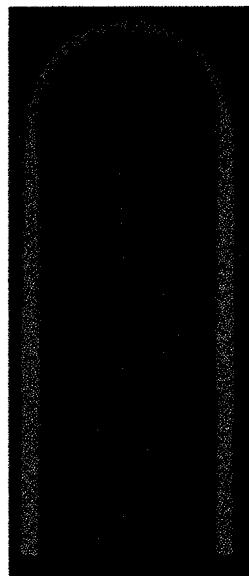


試験温度: 400°C ~ 550°C  
積算試験時間: 9.27h (RUN1、RUN5~RUN7)

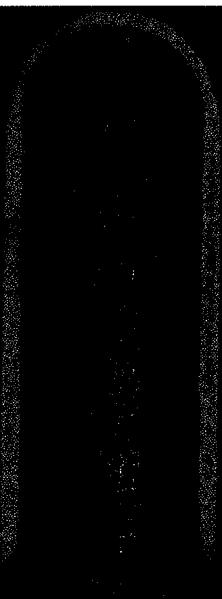
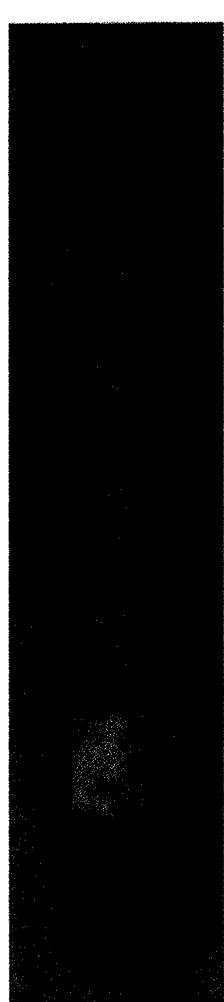
図4.2-3 YSZ部 外観写真



白金メッキの剥離部



YSZ内表面側

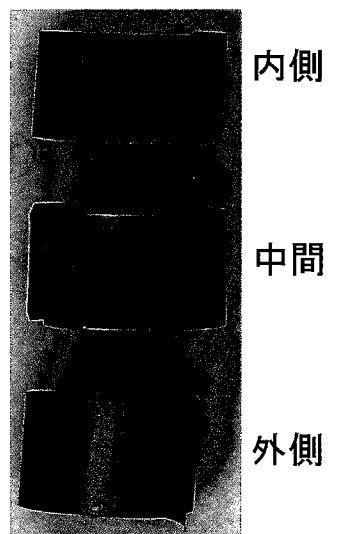


YSZ内表面側

--- 切断位置



②部(石英管)  
(取り外し時に破損)

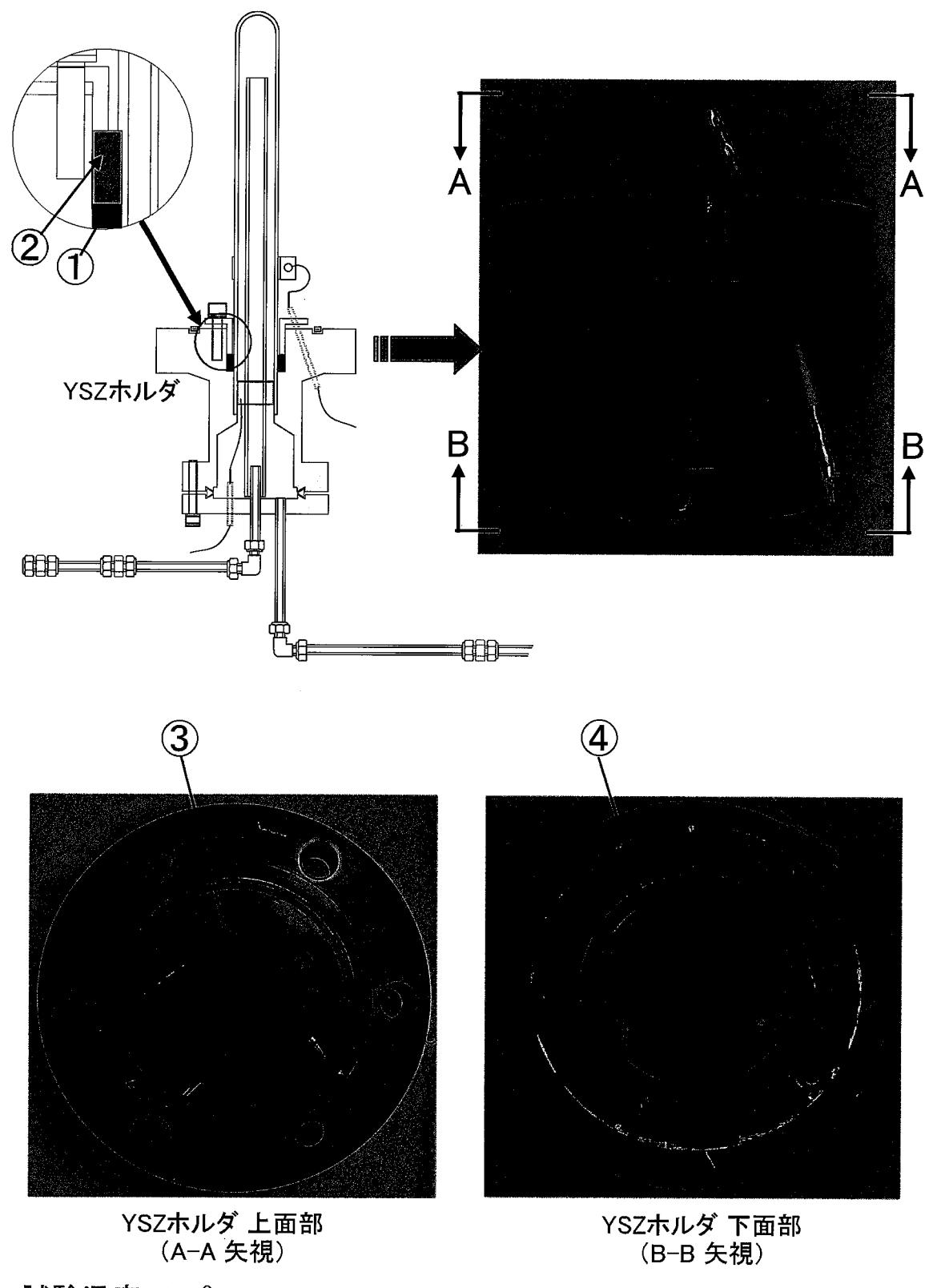


③部(コンタクト)



④部(コンタクトコネクタ及び電極線)

図4.2-4 YSZ部 詳細写真



試験温度: 400°C  
積算試験時間: 9.27h (RUN1、RUN5~RUN7)

図4.2-5 YSZホルダ部 外観写真

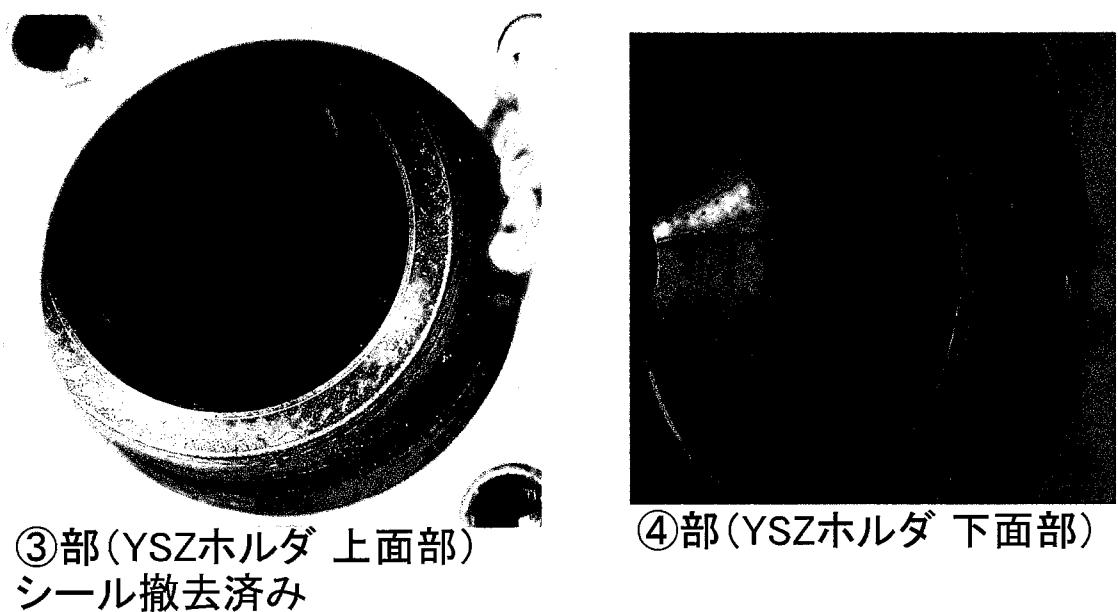
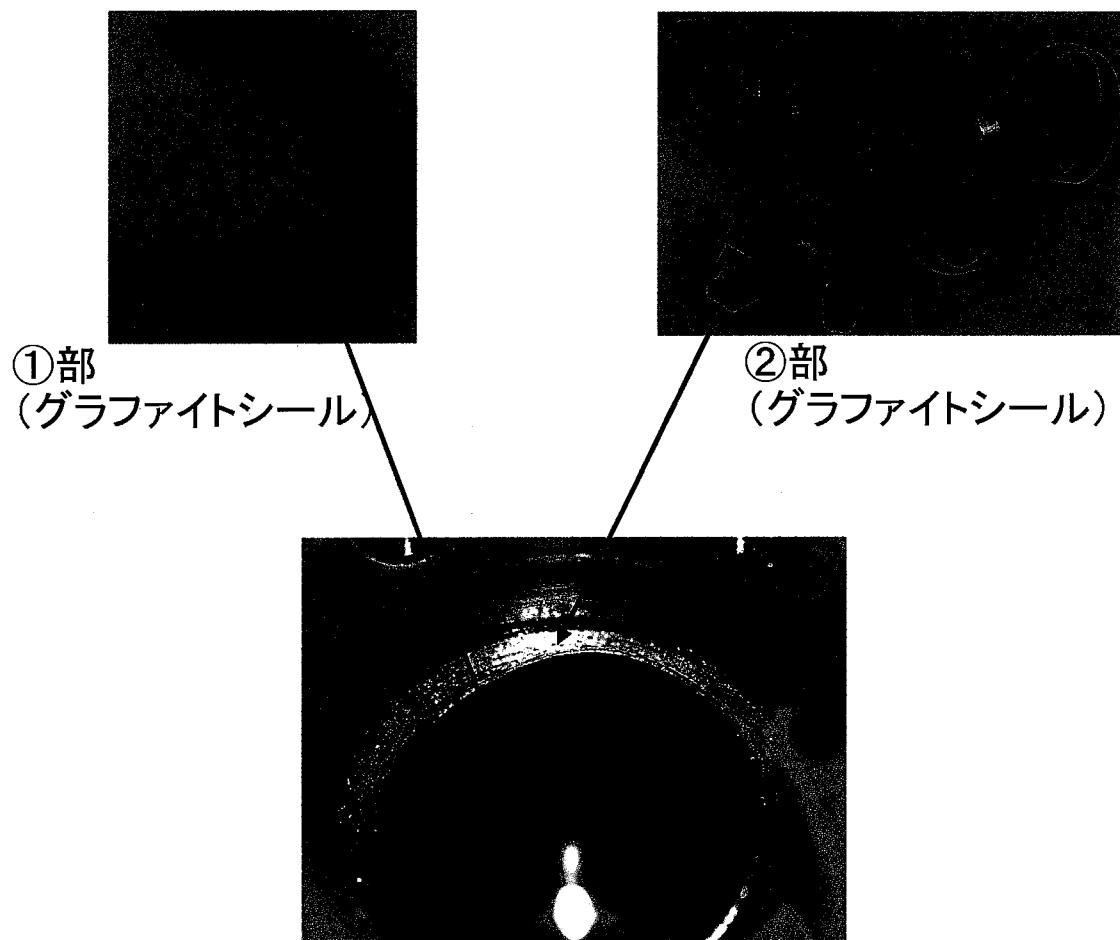
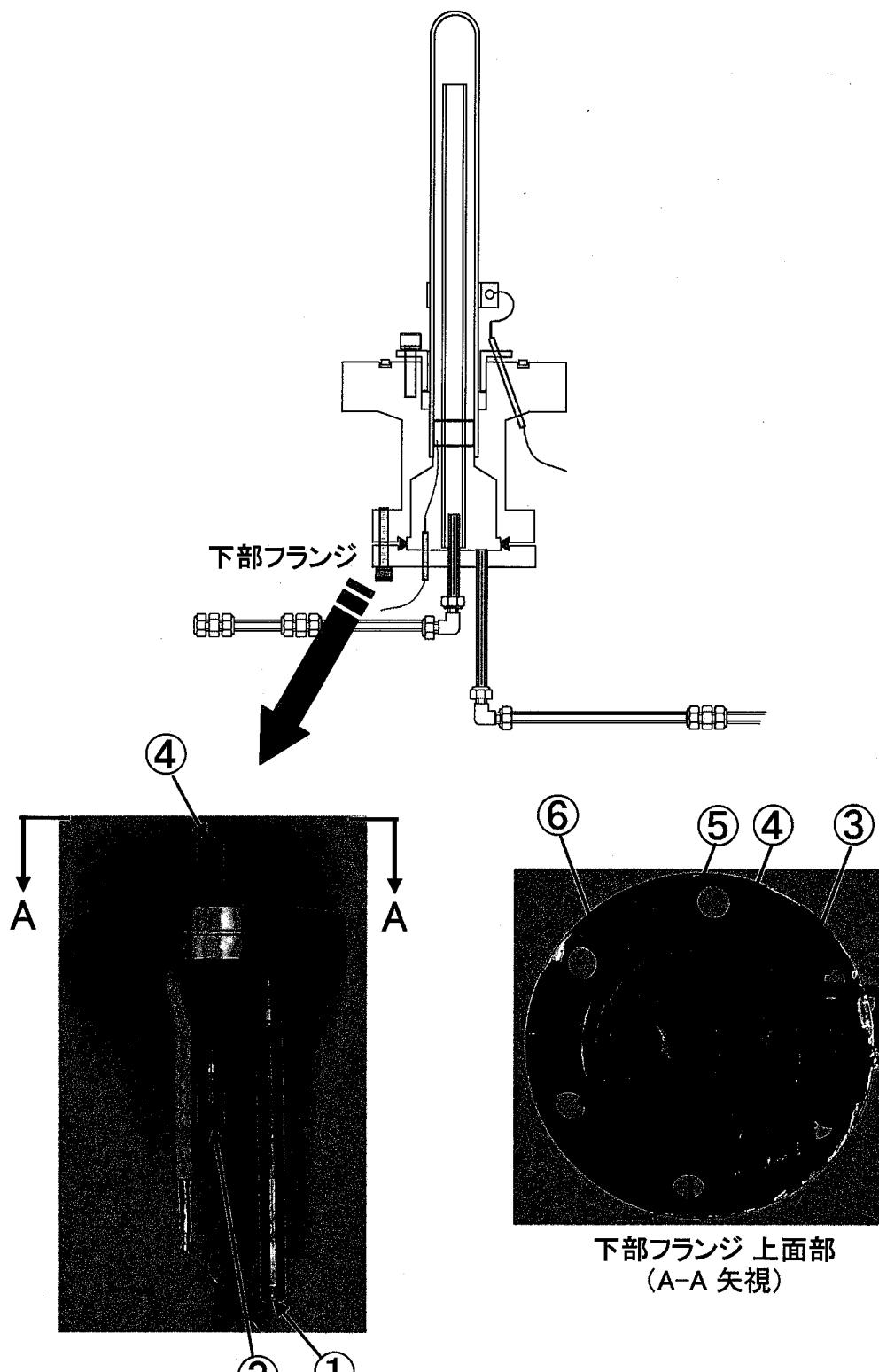


図4.2-6 YSZホルダ部 詳細写真



試験温度: 400°C  
積算試験時間: 9.27h (RUN1、RUN5~RUN7)

図4.2-7 下部法兰部 外観写真

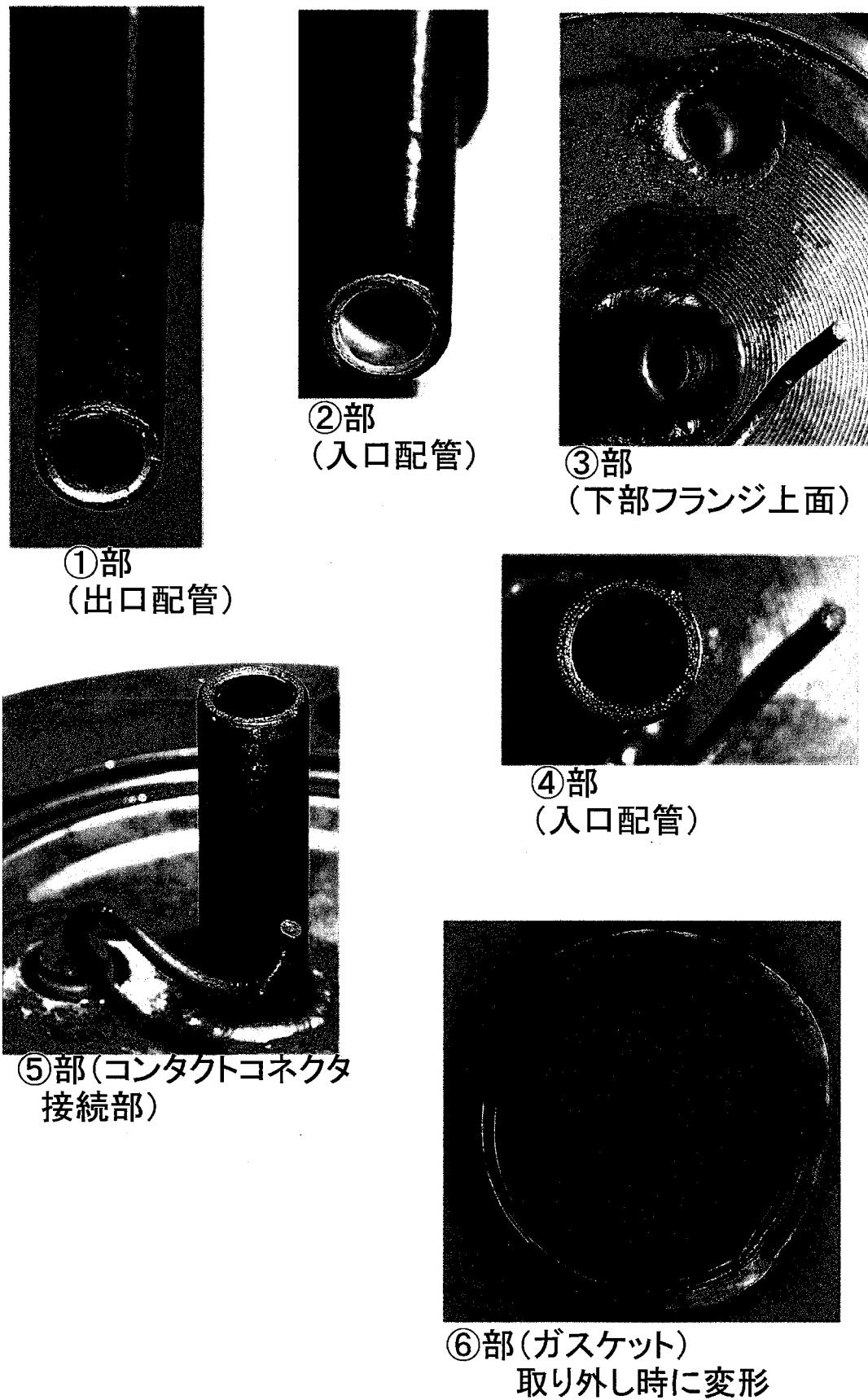


図4.2-8 下部法兰部 詳細写真

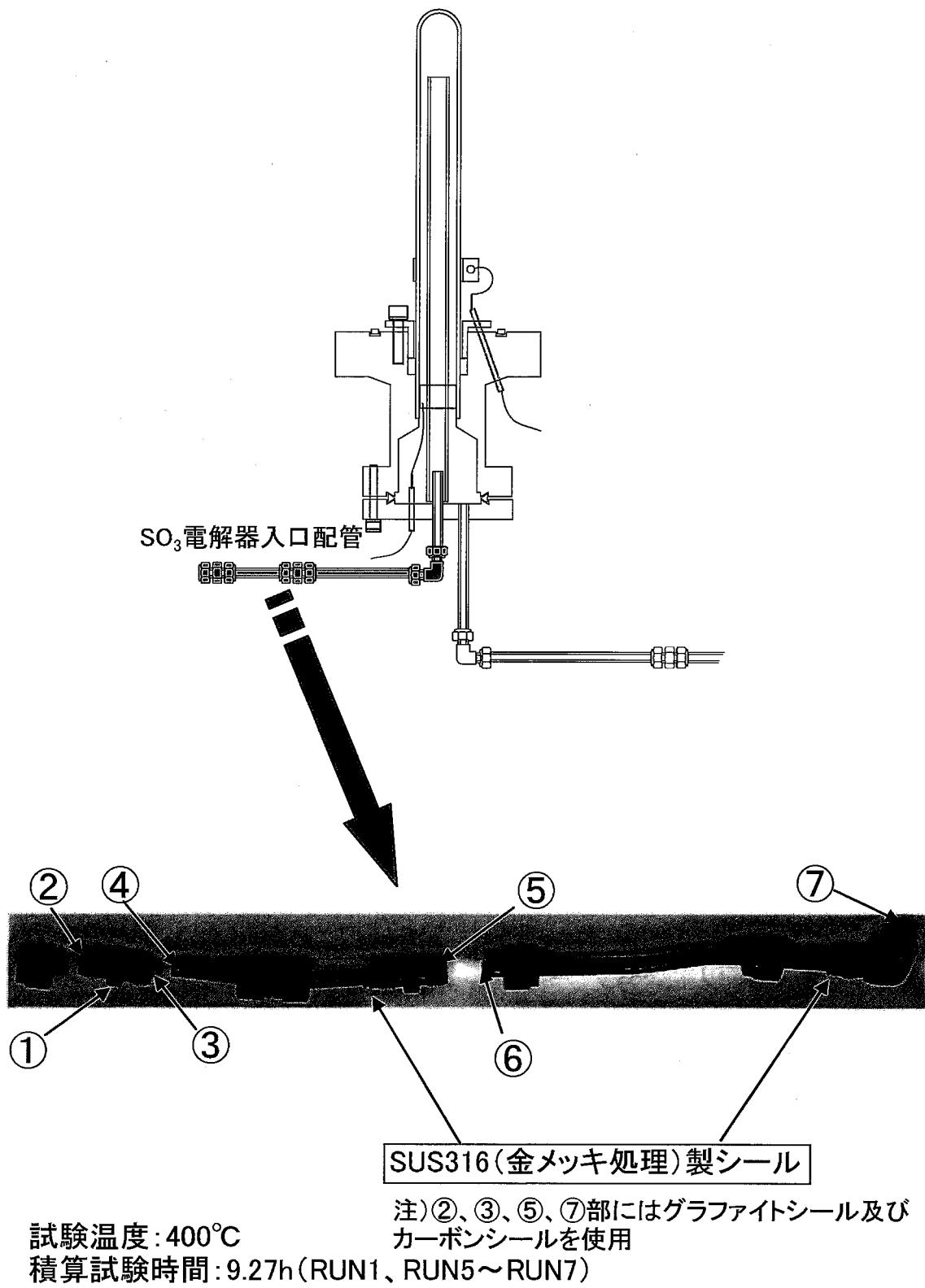
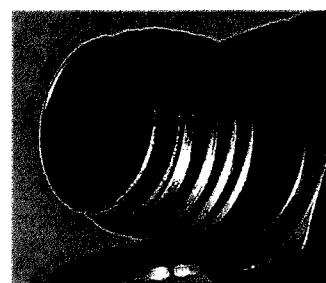


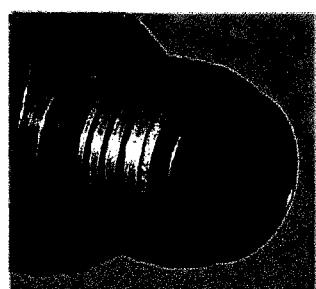
図4.2-9  $\text{SO}_3$ 電解器入口配管部 外観写真



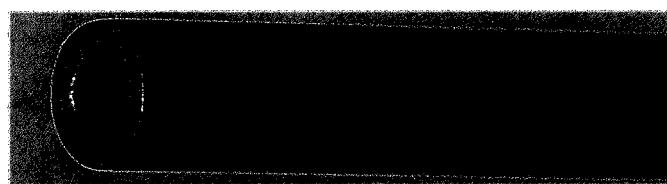
①部



②部



③部



④部



⑤部

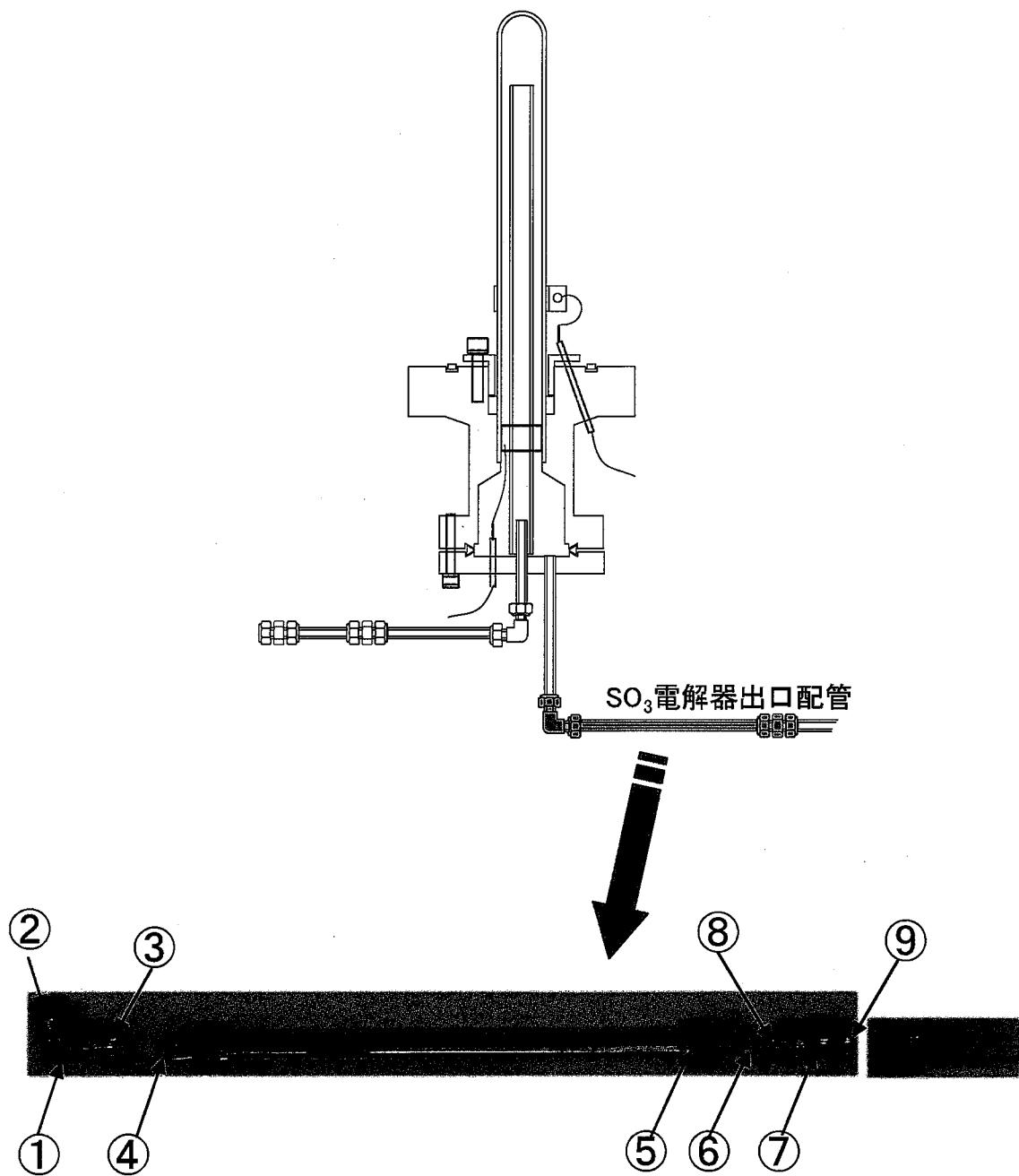


⑥部



⑦部

図4.2-10 SO<sub>3</sub>電解器入口配管部 詳細写真



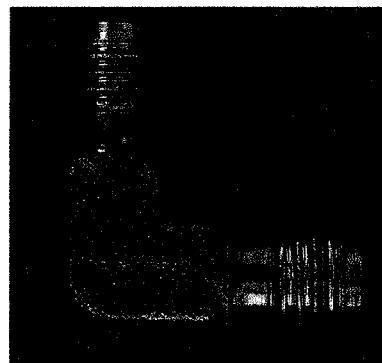
注)②、③、⑧、⑨部にはグラファイトシール及び  
カーボンシールを使用

試験温度:400°C以下

積算試験時間:7.24h(RUN5~RUN7)

注)出口配管は、RUN5試験前に新規のものに交換した。

図4.2-11 SO<sub>3</sub>電解器出口配管(SUS316)部 外観写真



①部



②部



③部



④部

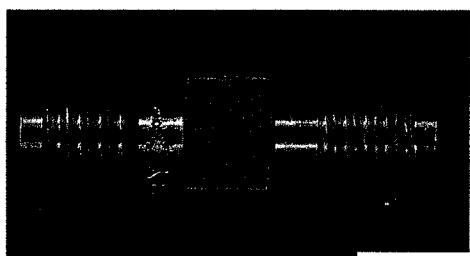
金メッキの剥離有り



⑤部

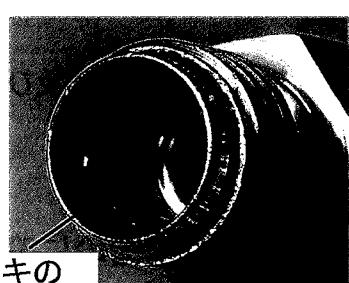


⑥部



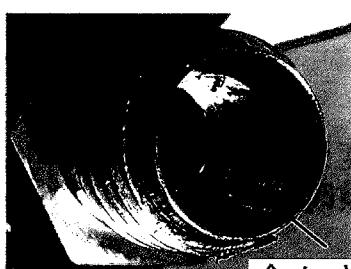
⑦部

金メッキの  
剥離有り



金メッキの  
剥離有り

⑧部



⑨部

金メッキの  
剥離有り

図4.2-12 SO<sub>3</sub>電解器出口配管(SUS316)部 詳細写真

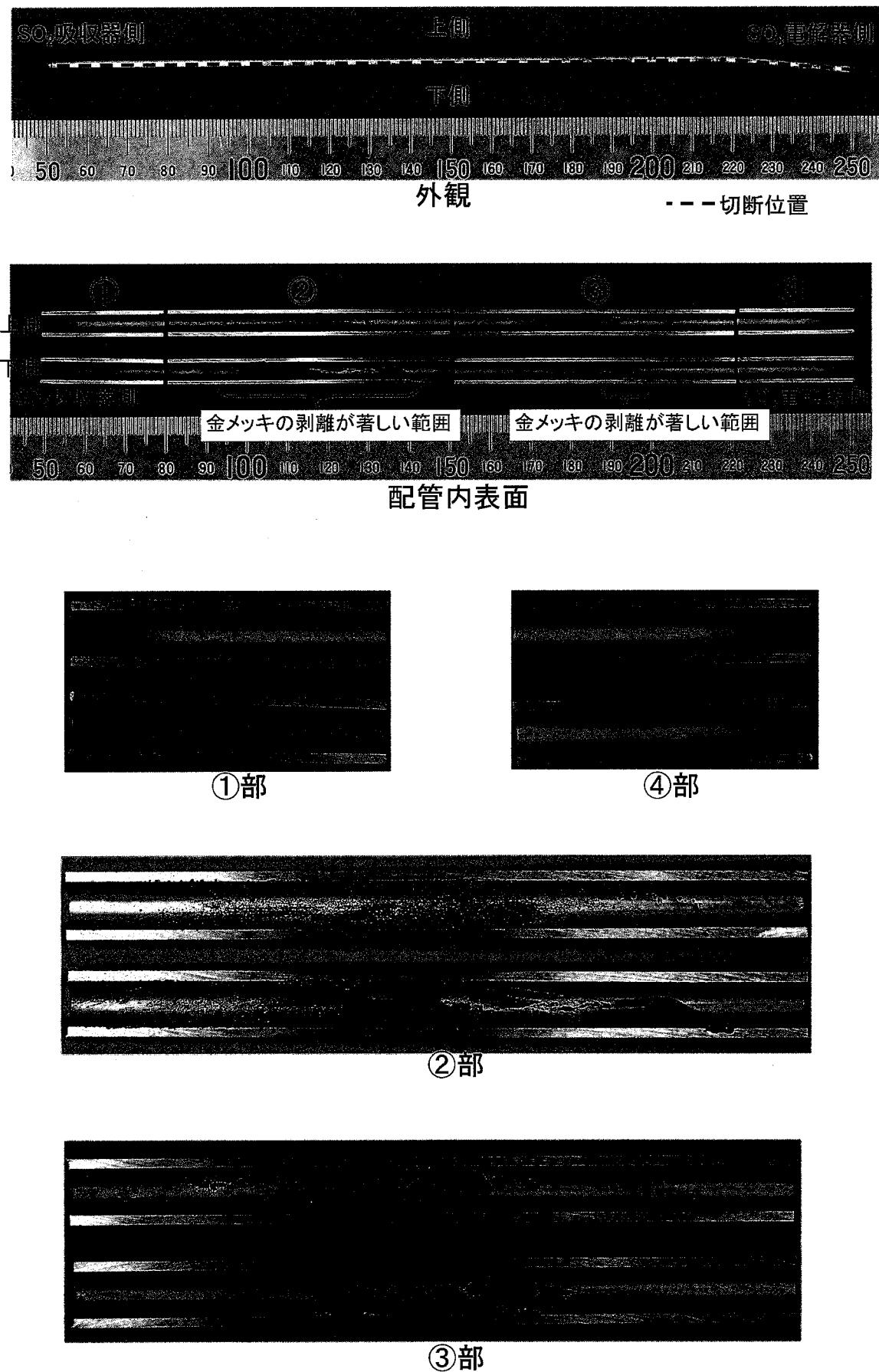


図4.2-13  $\text{SO}_3$ 電解器出口配管(SUS316)内表面の状況

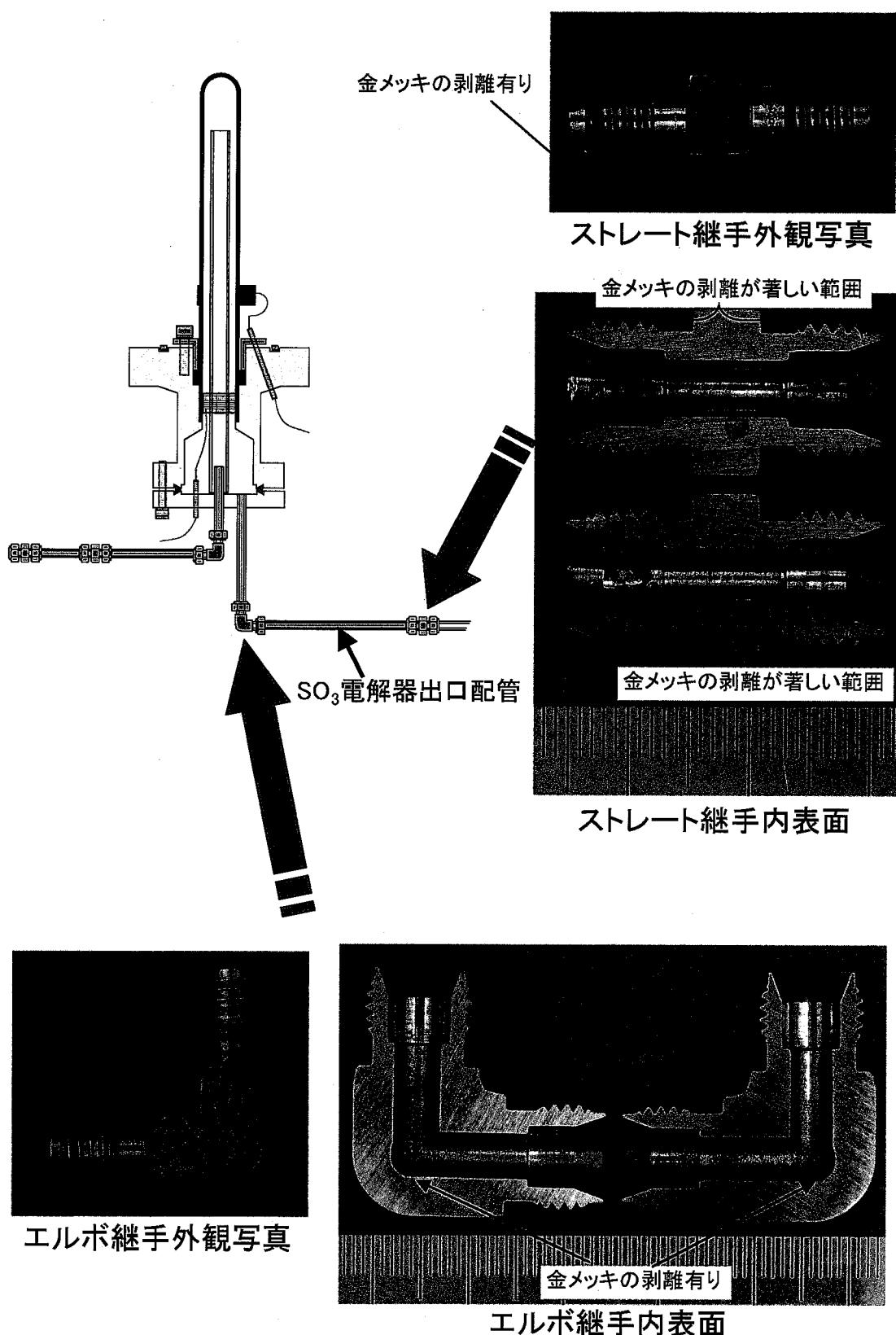


図4.2-14  $\text{SO}_3$ 電解器出口配管の継手(SUS316)内表面の状況

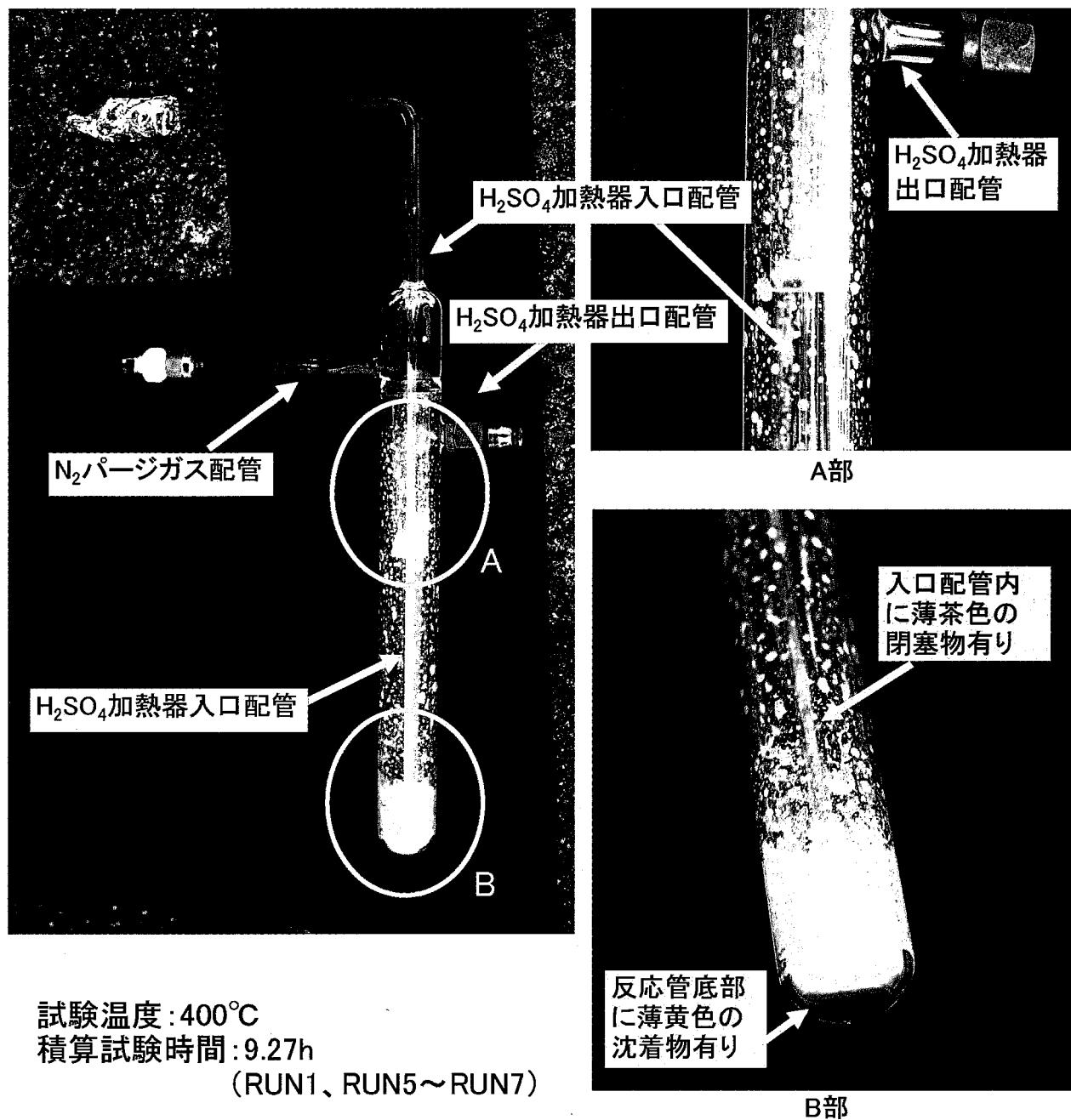
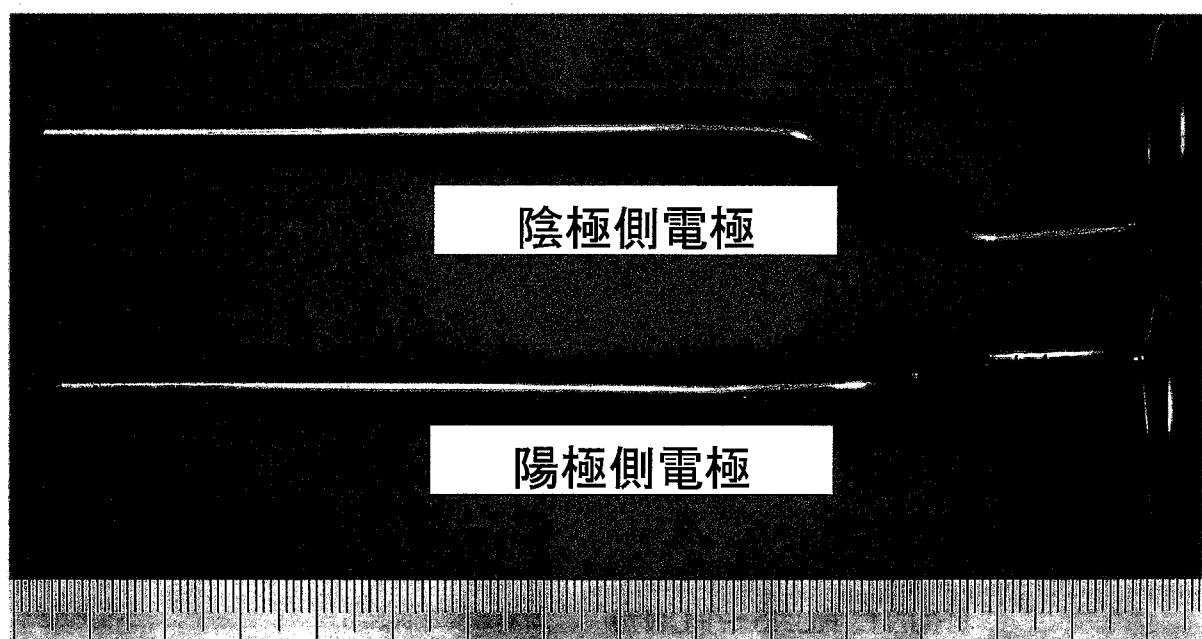
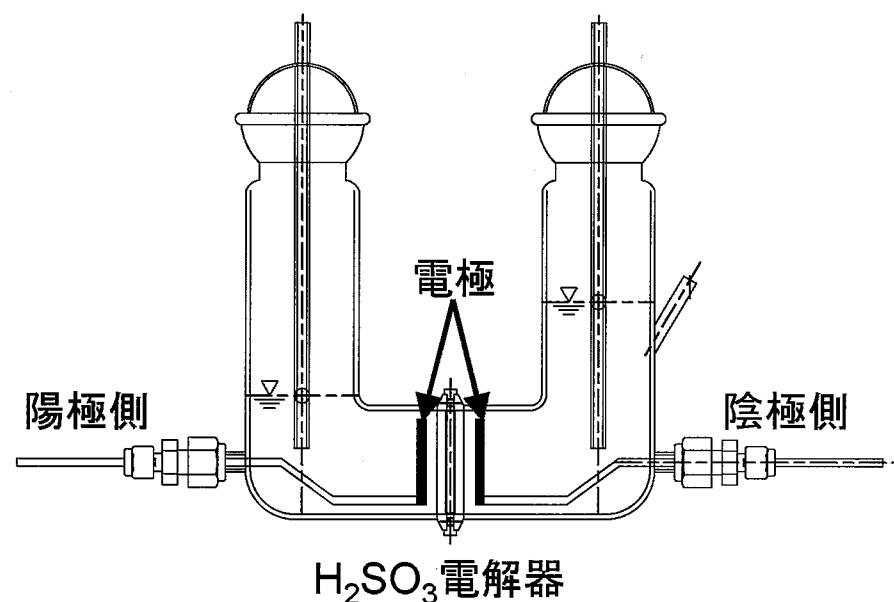


図4.2-15 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加熱器(反応管)の外観写真



試験温度: 室温  
累積試験時間: 8.77h

図4.2-16  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電解器白金電極 の外観写真

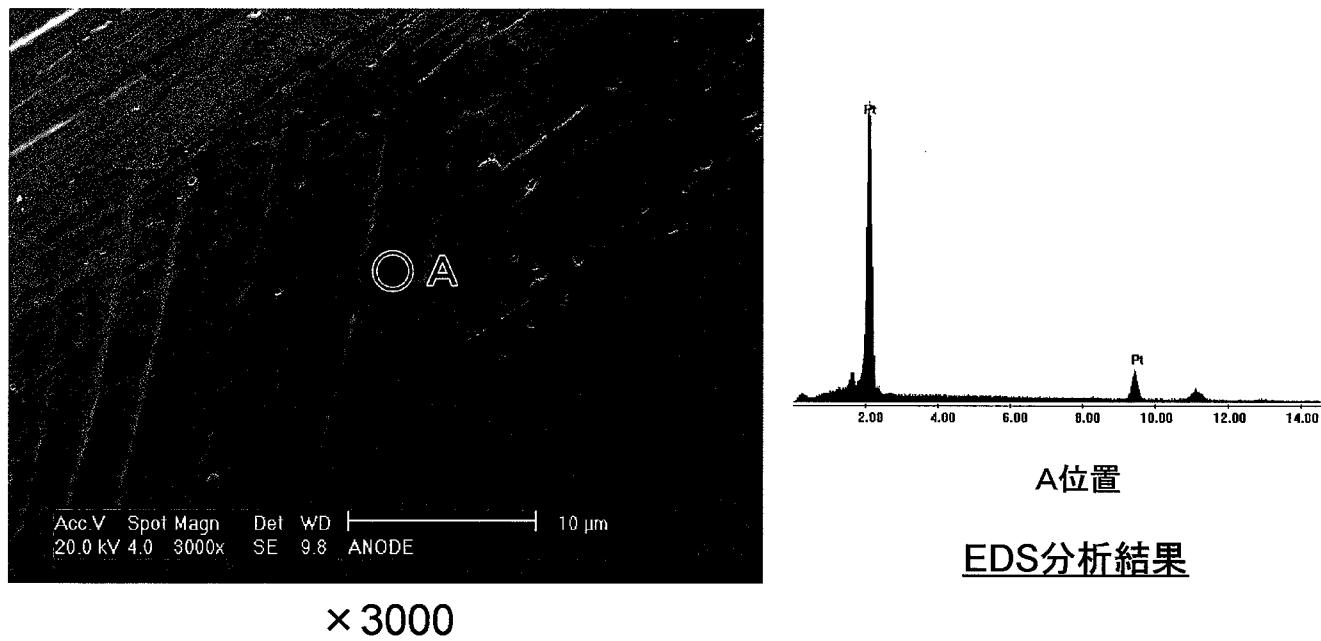
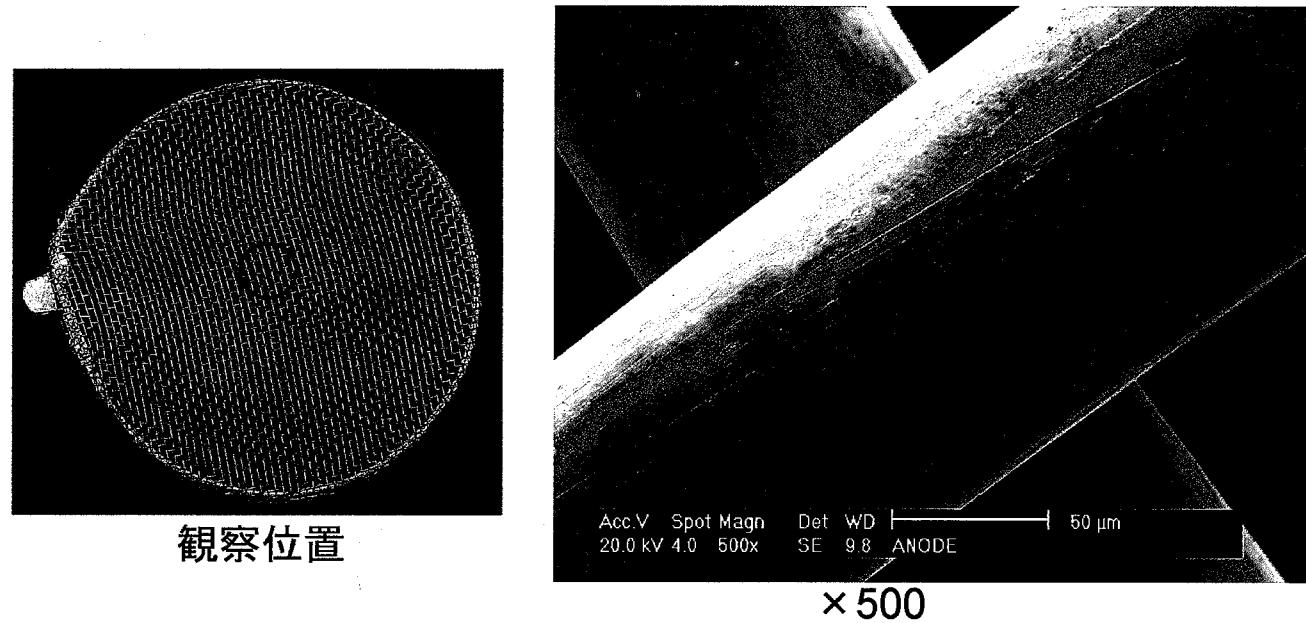


図4.2-17 試験後の陽極側白金電極(中央部)のSEM観察結果

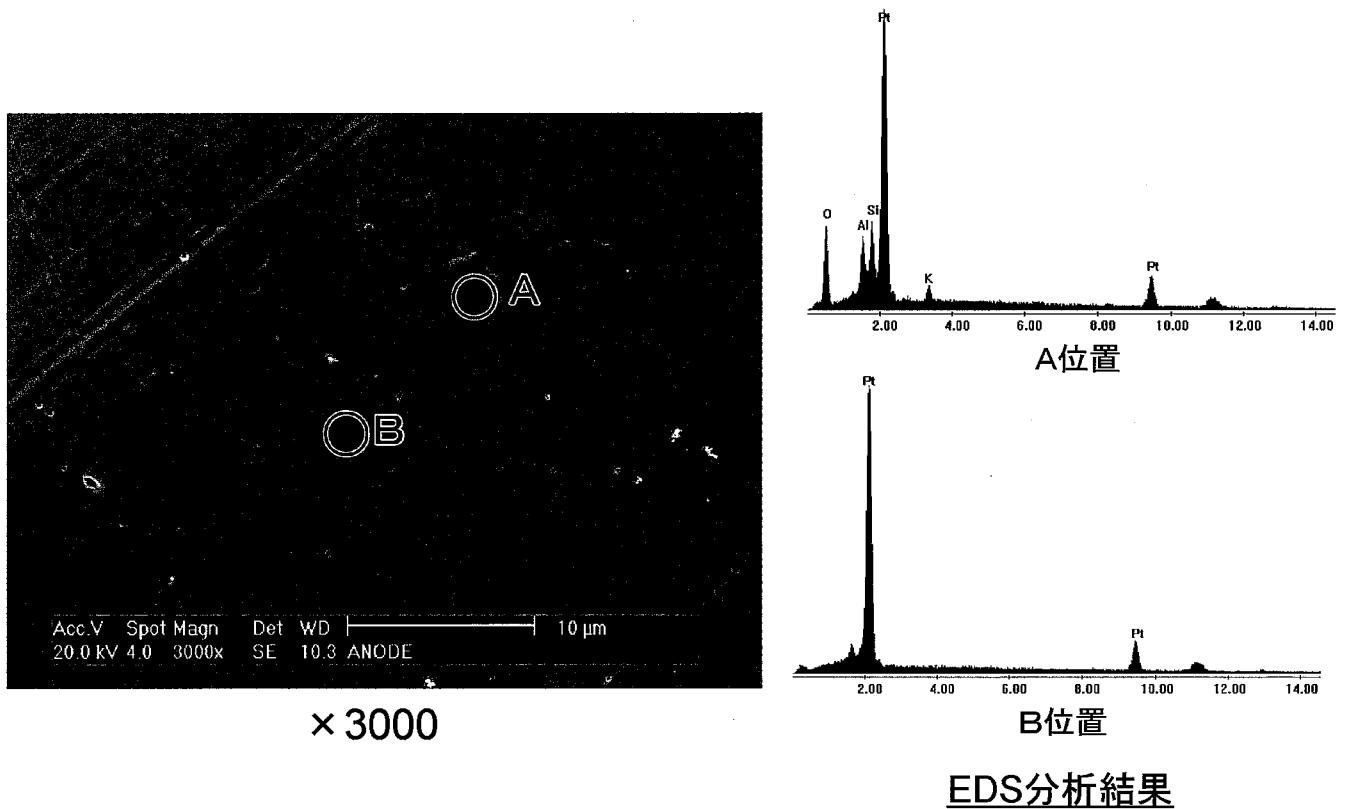
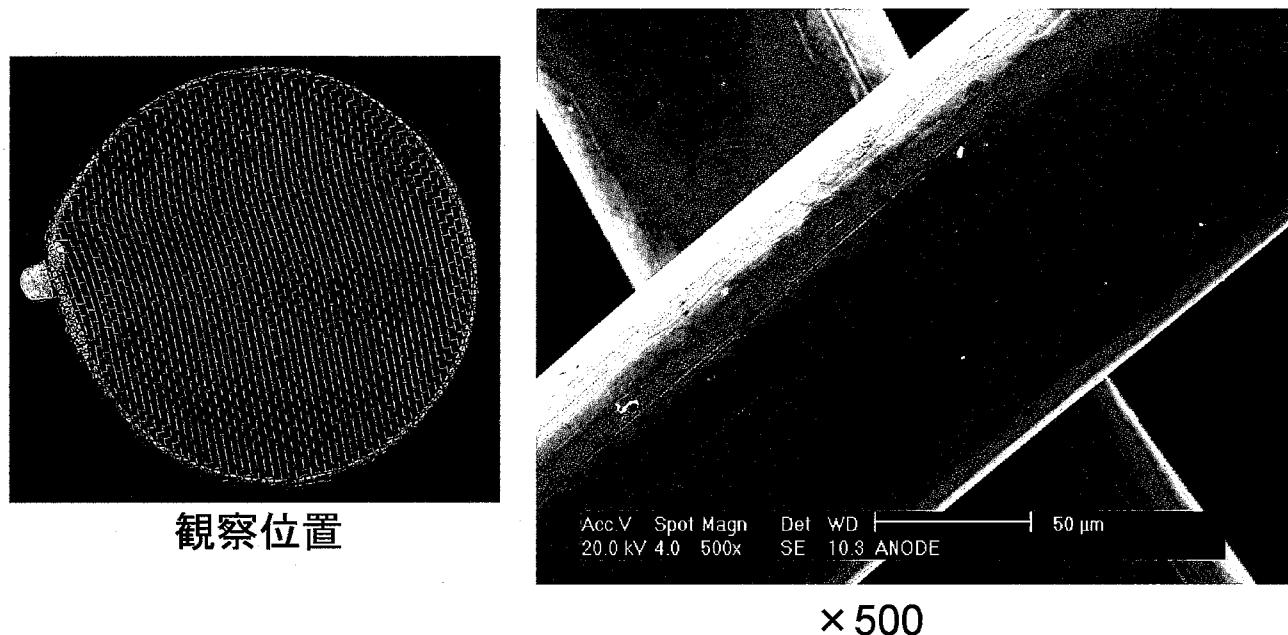


図4.2-18 試験後の陽極側白金電極（端部）のSEM観察結果

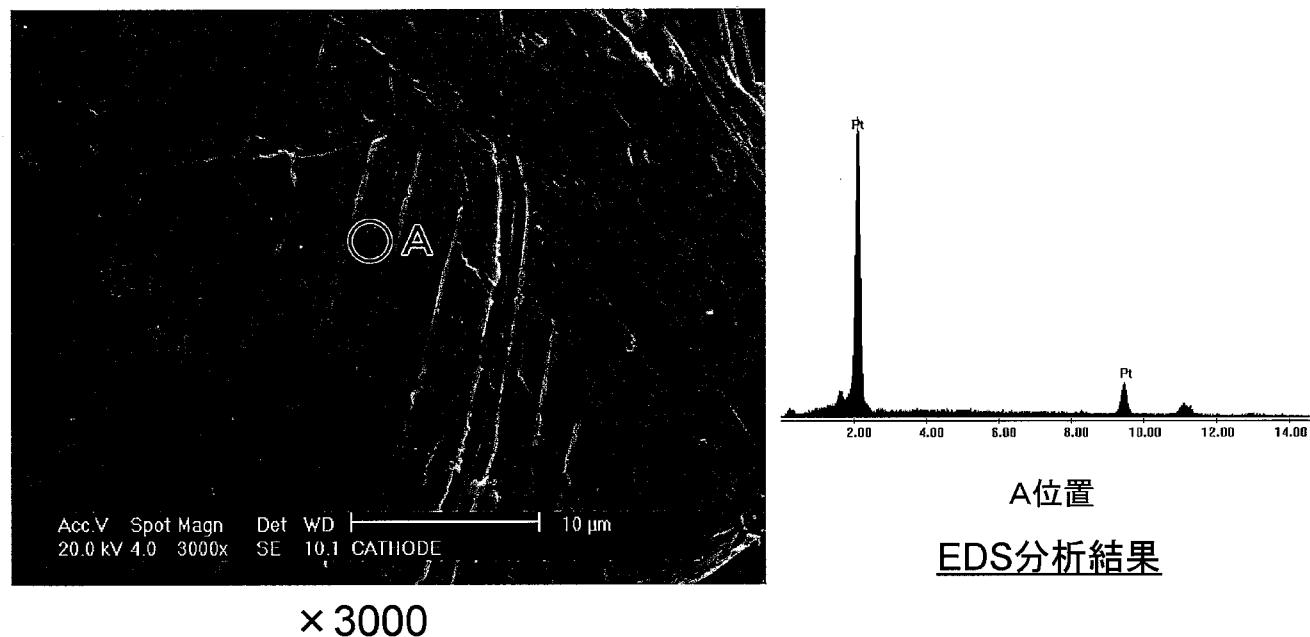
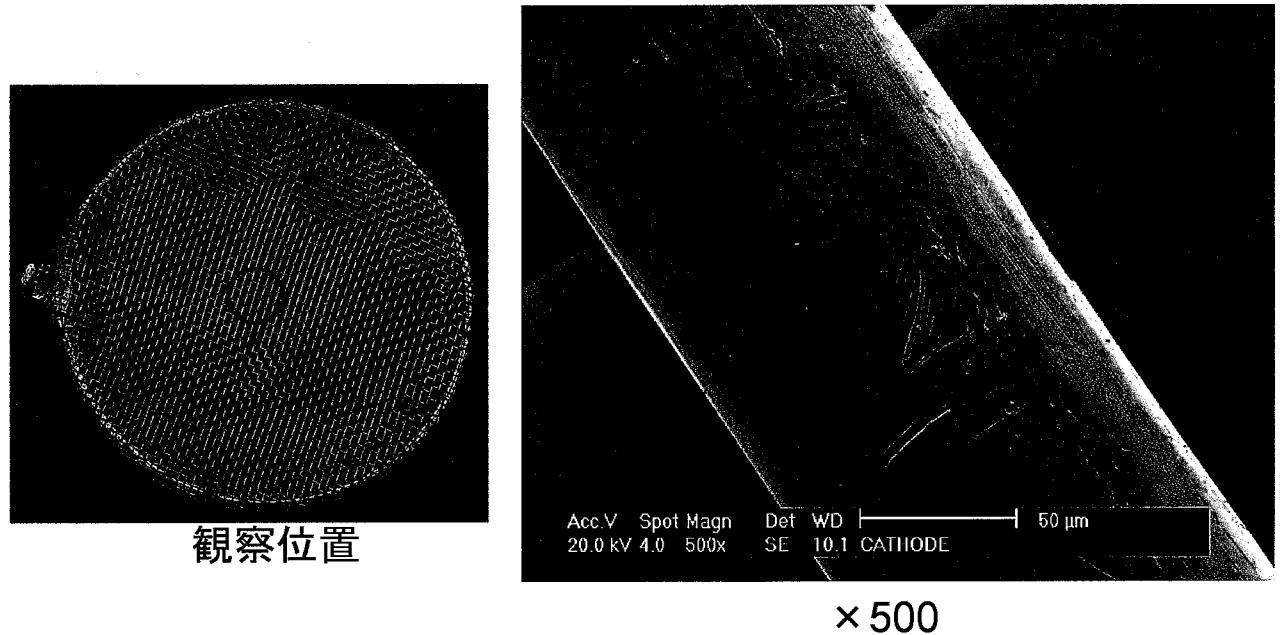


図4.2-19 試験後の陰極側白金電極（中央部）のSEM観察結果

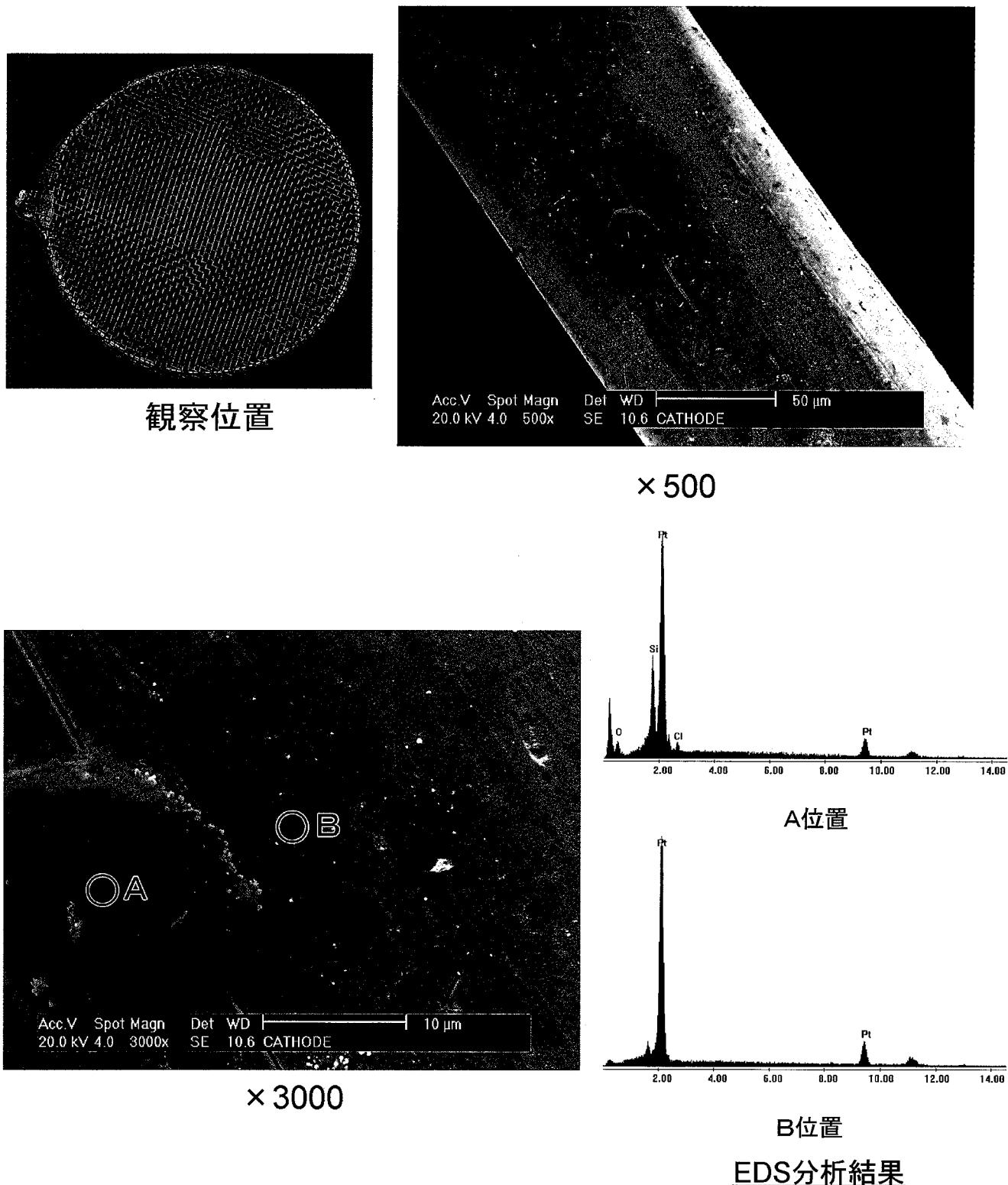
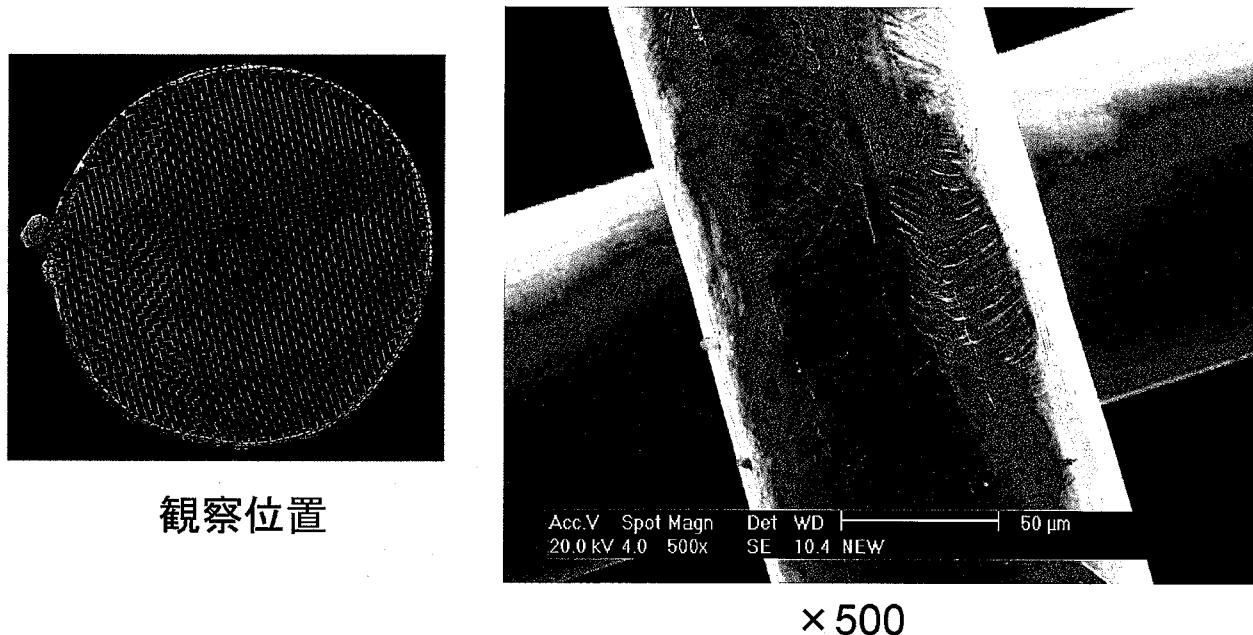
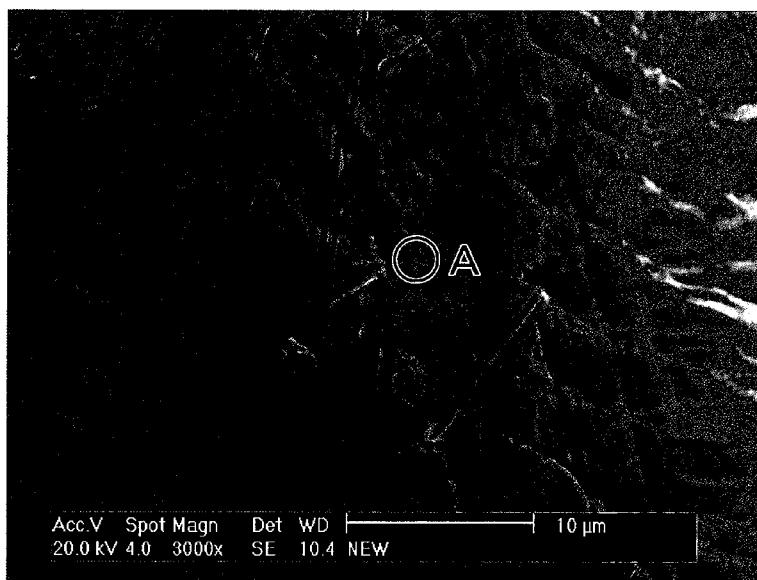


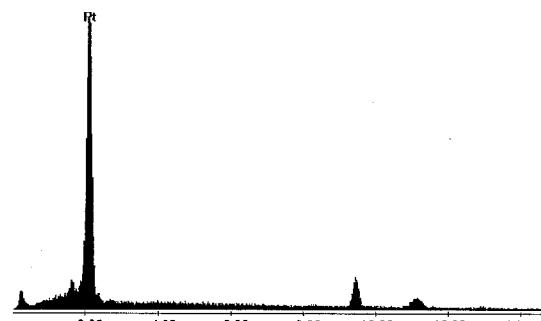
図4.2-20 試験後の陰極側白金電極(端部)のSEM観察結果



×500



×3000



A位置

EDS分析結果

図4.2-21 試験前の白金電極（中央部）のSEM観察結果

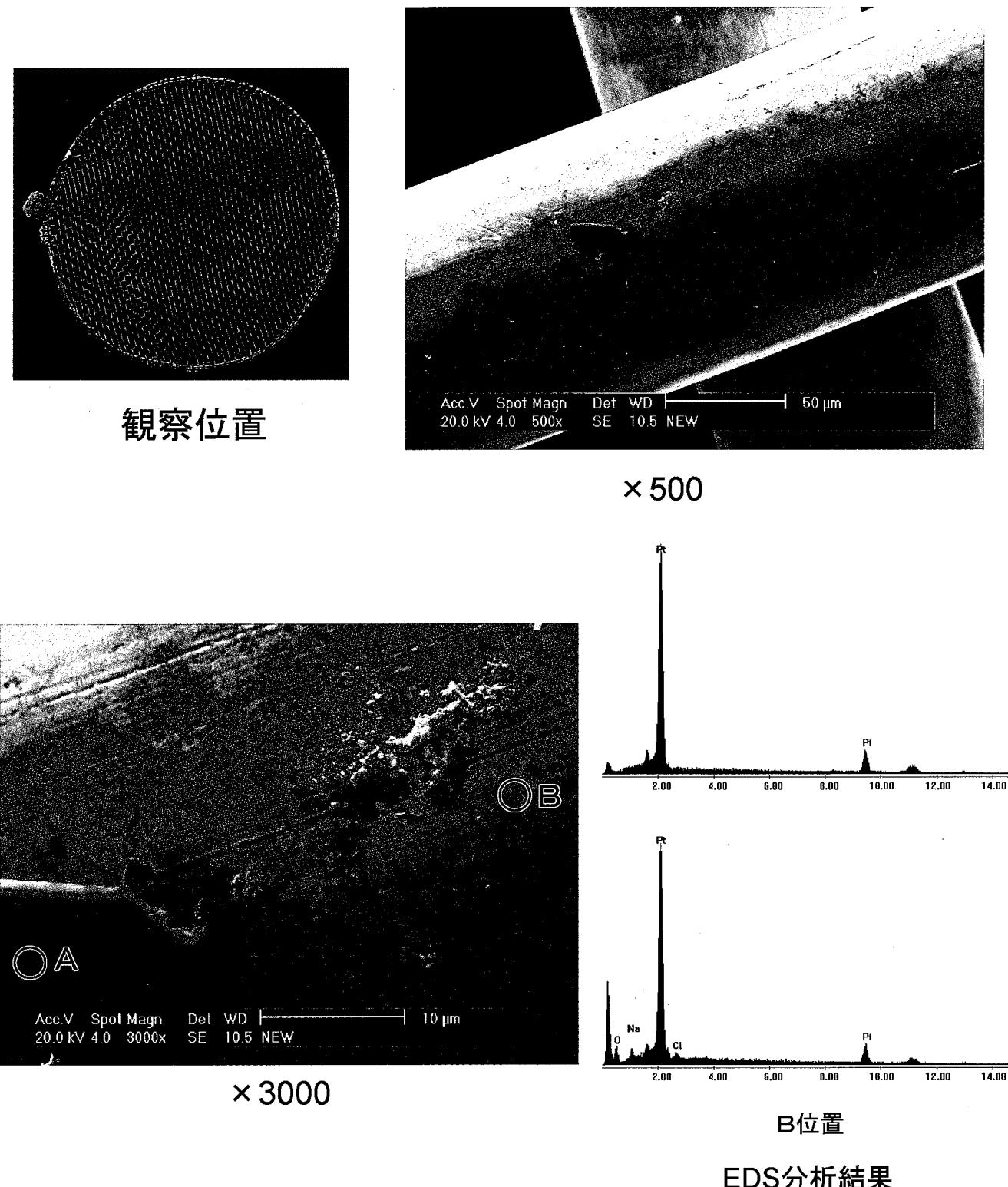
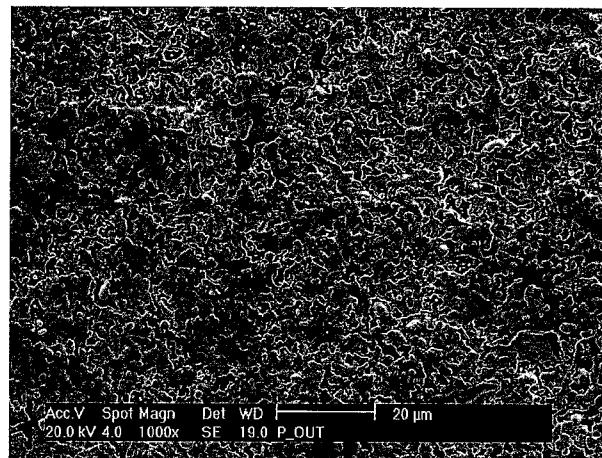


図4.2-22 試験前の白金電極（端部）のSEM観察結果



(×1000)

図4.2-23 YSZ管外表面SEM観察結果(未使用)

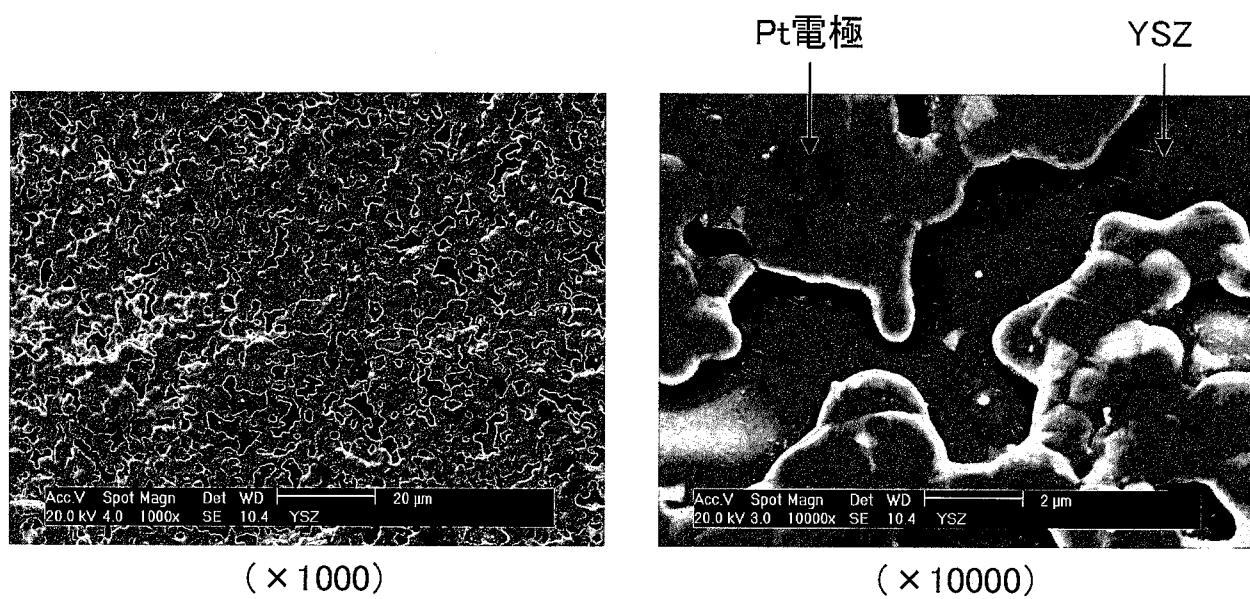


図4.2-24 YSZ管外表面SEM観察結果(試験後)

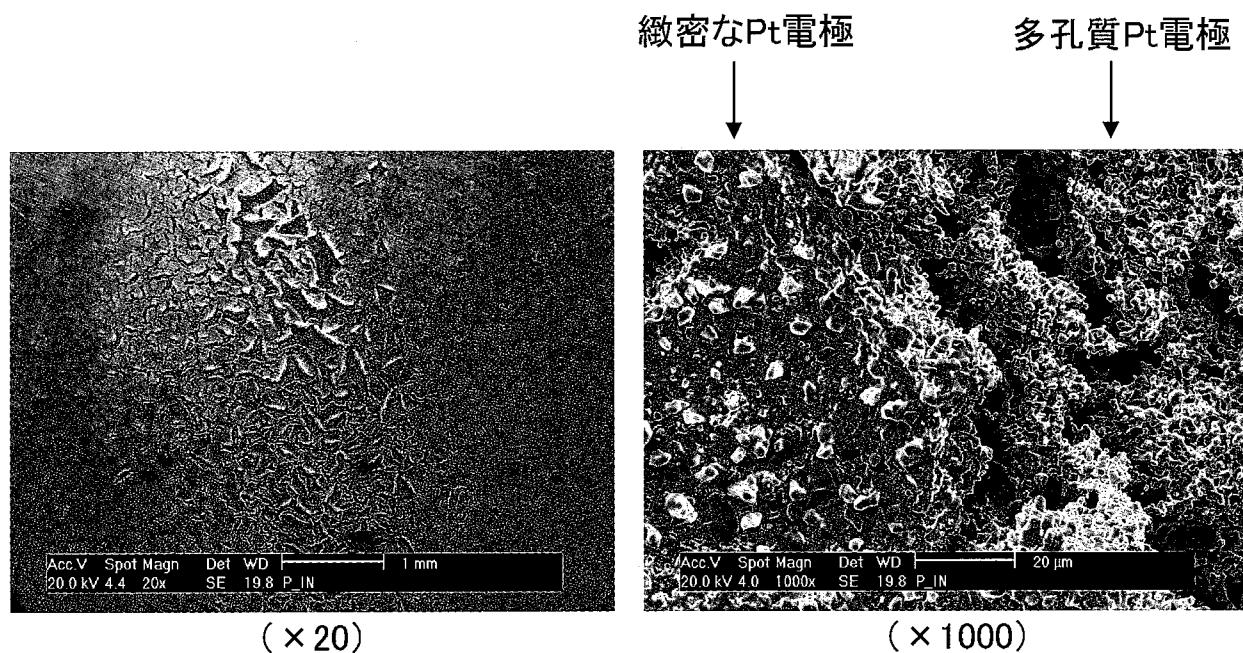


図4.2-25 YSZ管内表面SEM観察結果(未使用)

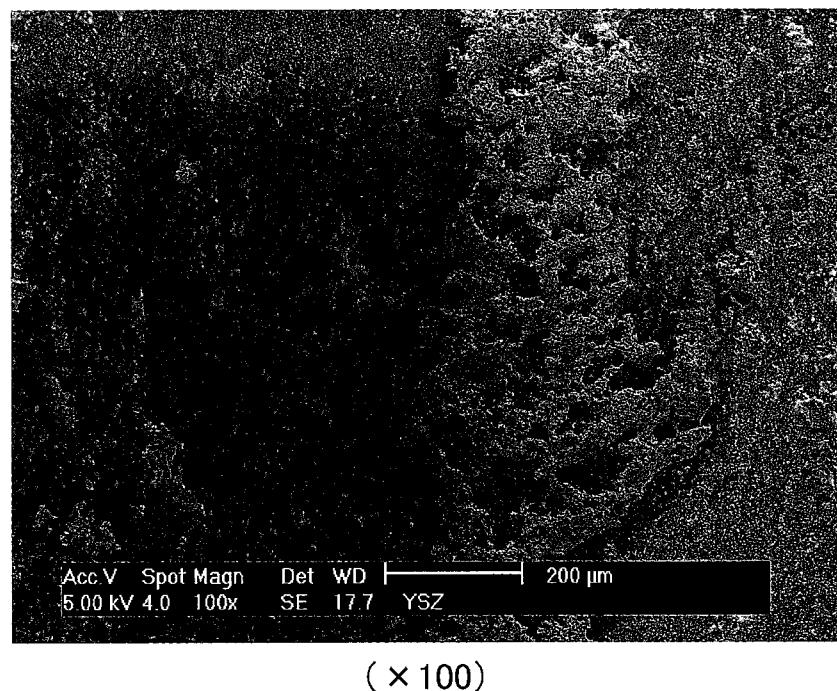


図4.2-26 YSZ管内表面SEM観察結果(試験後)

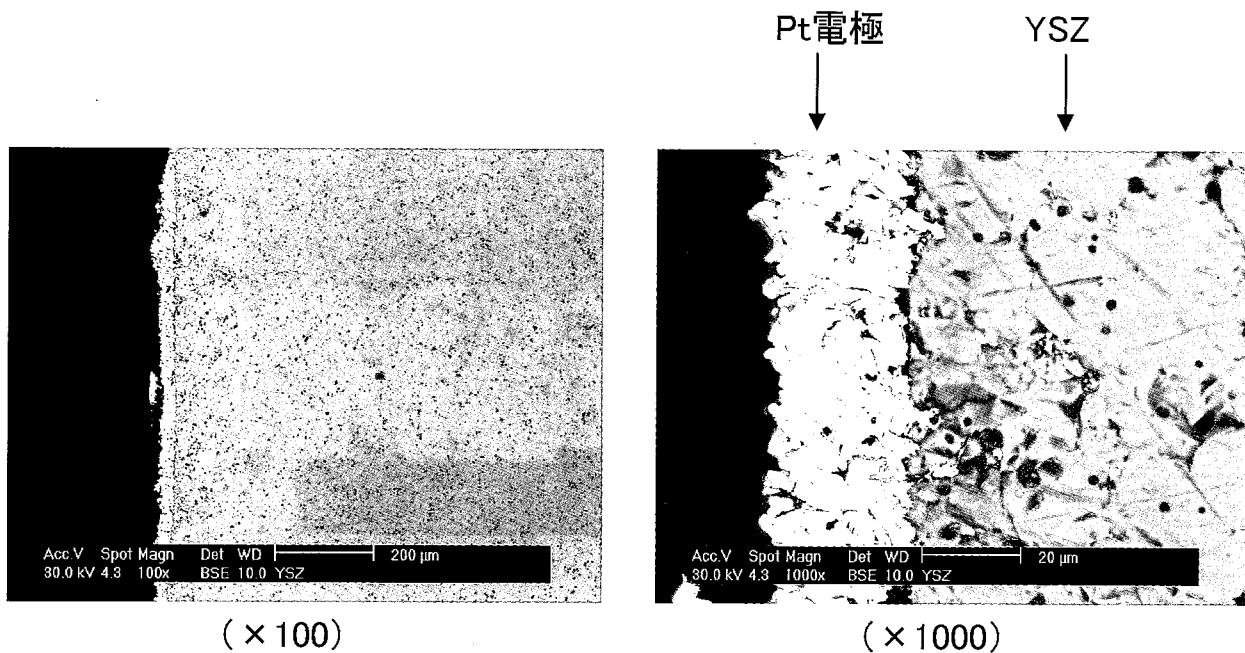


図4.2-27 YSZ管断面SEM観察結果(試験後、先端部内面)

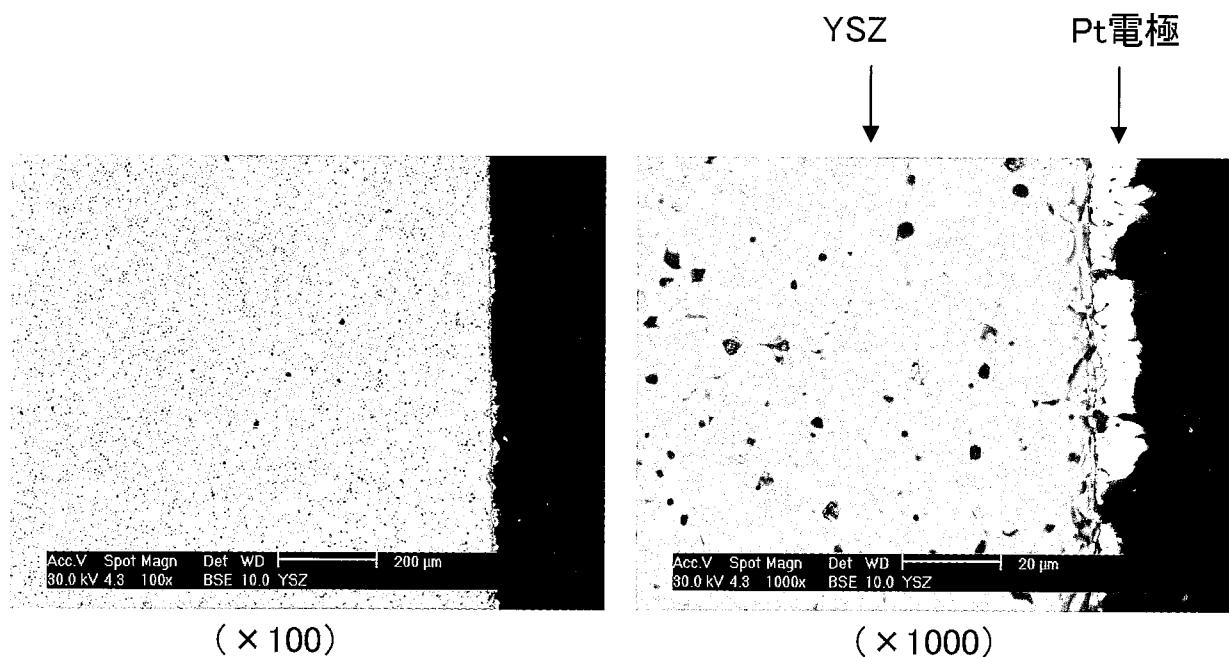
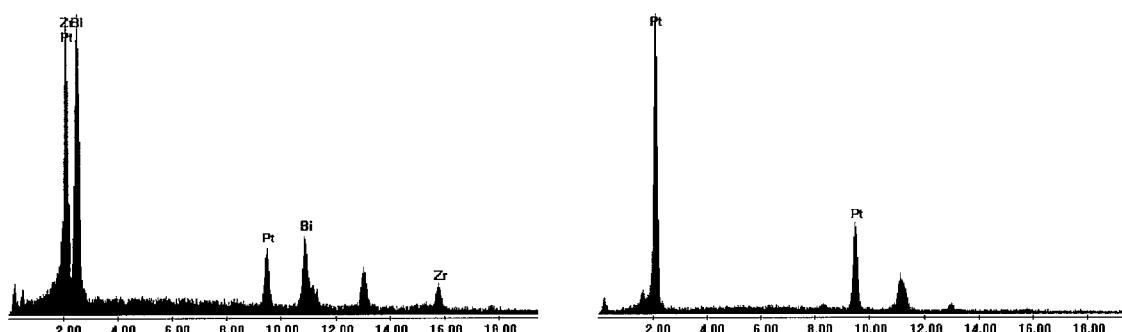
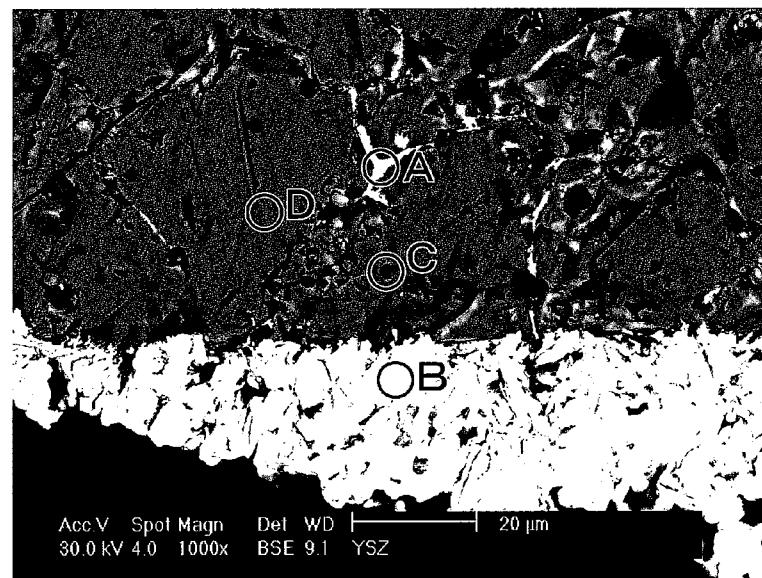
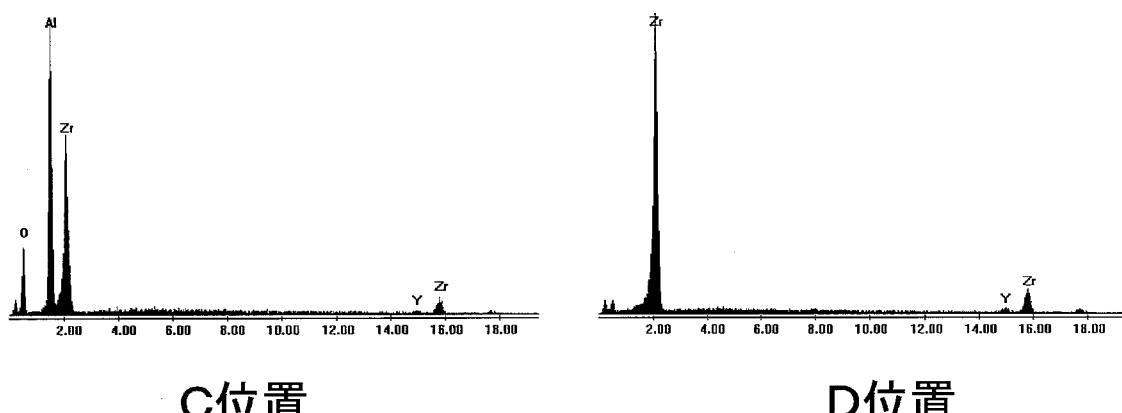


図4.2-28 YSZ管断面SEM観察結果(試験後、先端から38mmの内面)



A位置

B位置



C位置

D位置

図4.2-29 YSZ管断面SEM-EDX SPOT分析結果  
(試験後、先端部内面)

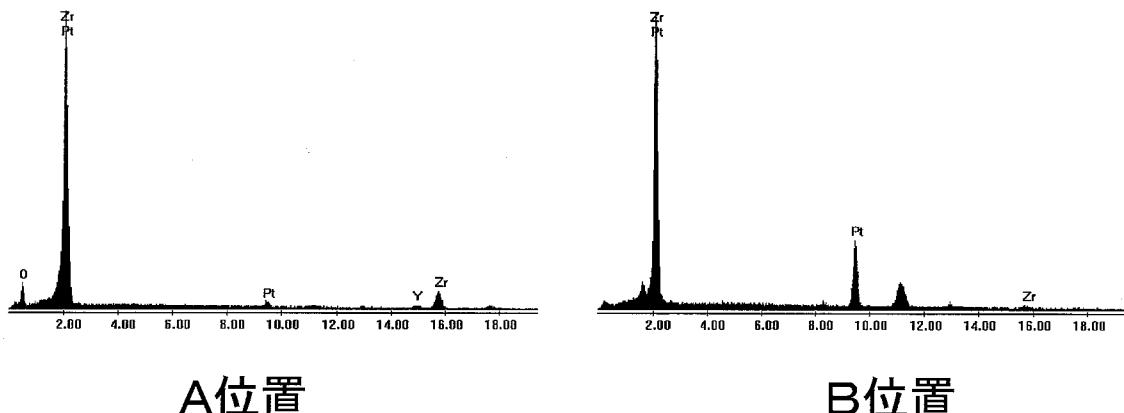
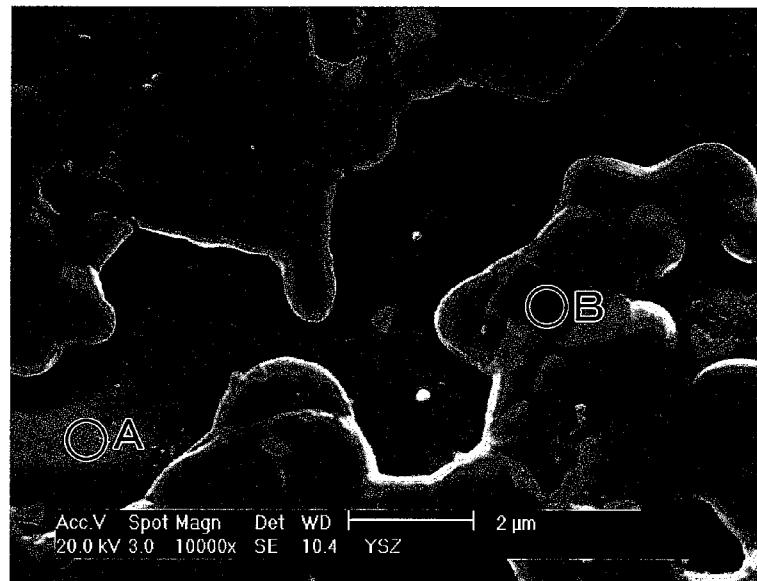
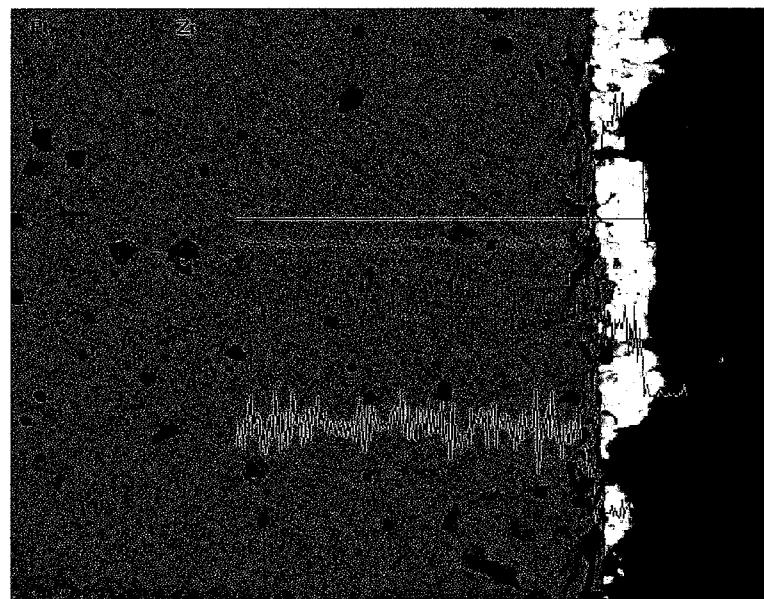
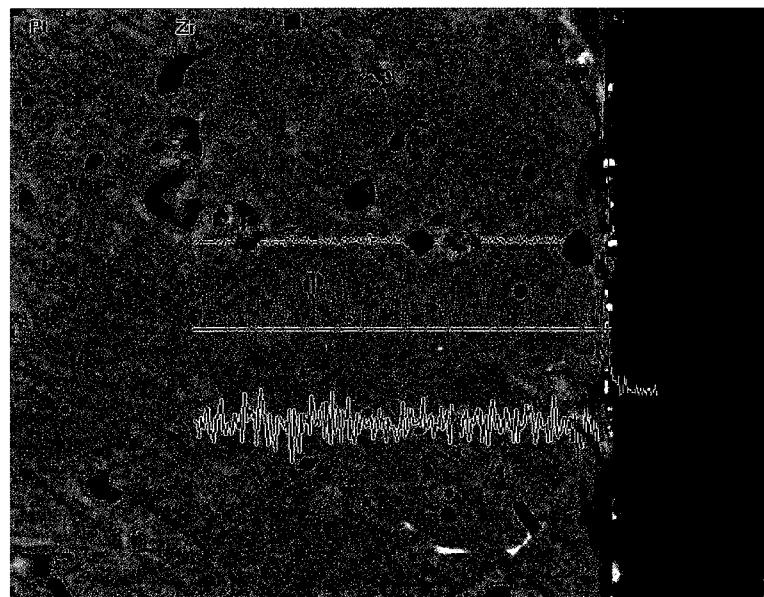


図4.2-30 YSZ管断面SEM-EDX SPOT分析結果  
(試験後、先端部から38mm外面)

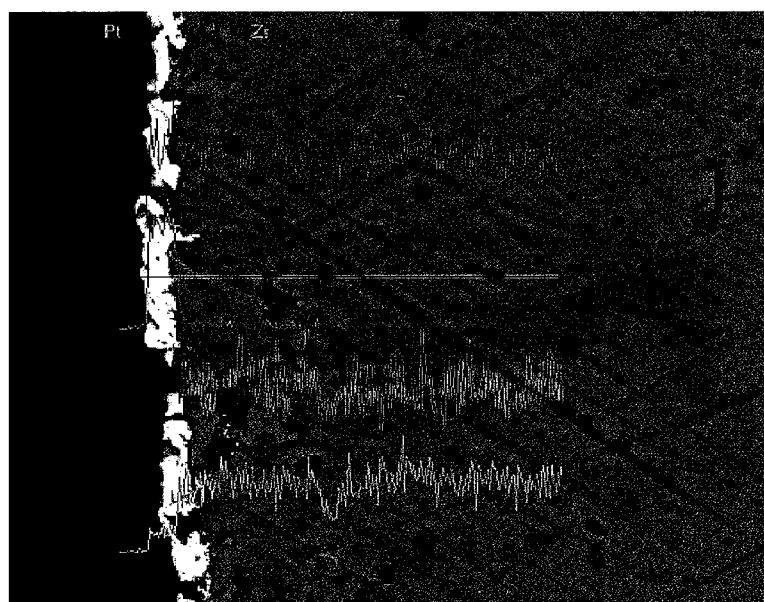


Pt多孔質電極部分

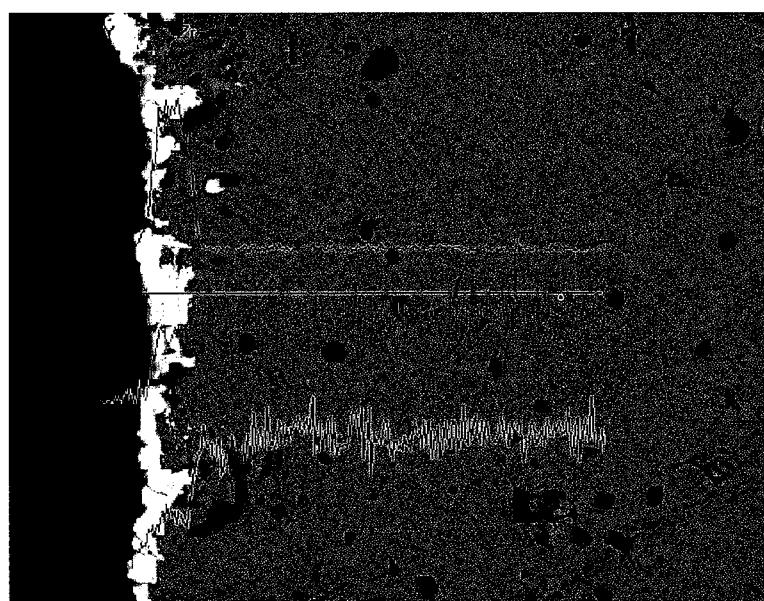


YSZ表面に薄いPt層が見られる部分

図4.2-31 YSZ管断面SEM-EDX LINE分析結果  
(試験後、先端部から38mm内面)



先端から36mm部分



先端から39mm部分

図4.2-32 YSZ管断面SEM-EDX LINE分析結果  
(試験後、先端部から36mmおよび39mm外面)

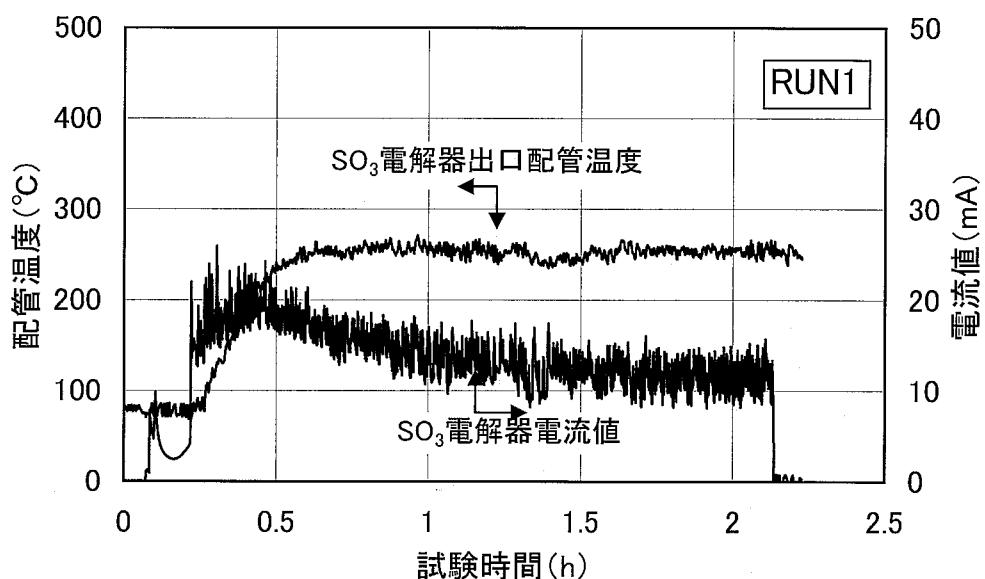


図5.1-1 SO<sub>3</sub>電解器出口配管温度と電流値(RUN1)

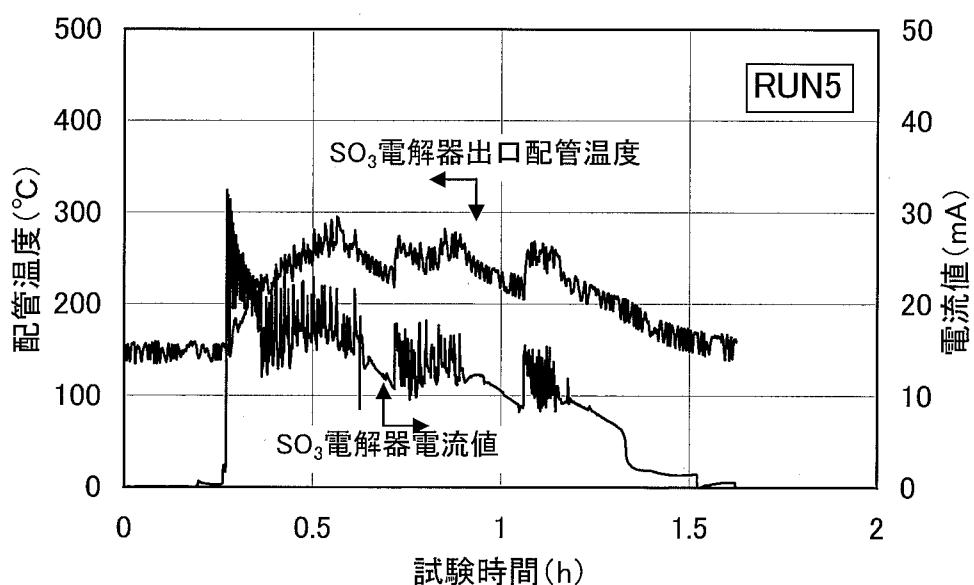


図5.1-2 SO<sub>3</sub>電解器出口配管温度と電流値(RUN5)

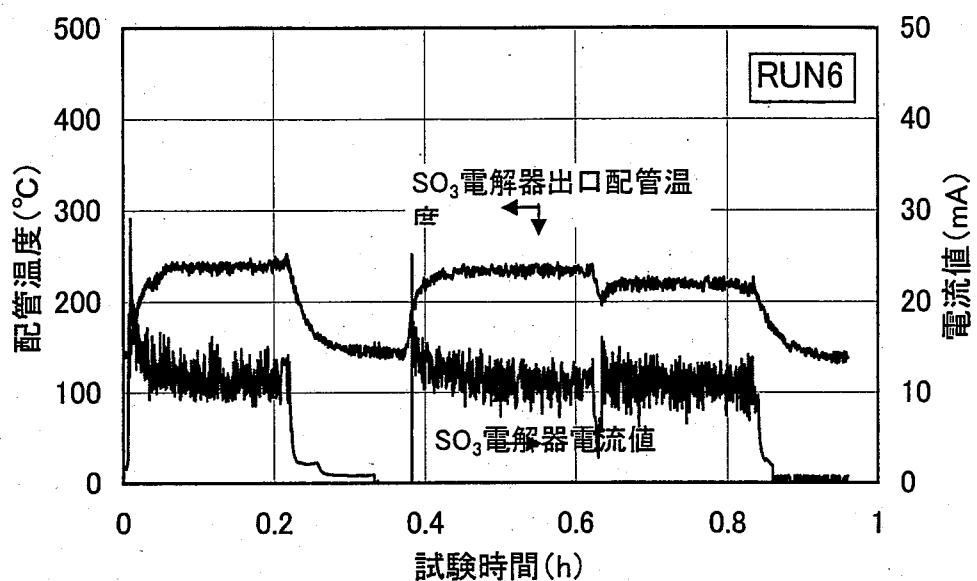


図5.1-3 SO<sub>3</sub>電解器出口配管温度と電流値(RUN6)

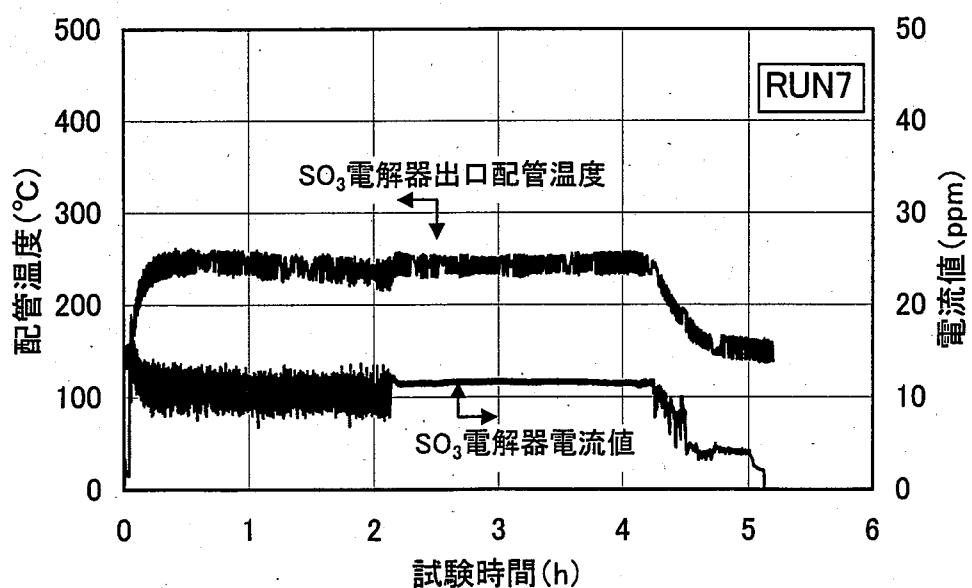


図5.1-4 SO<sub>3</sub>電解器出口配管温度と電流値(RUN7)

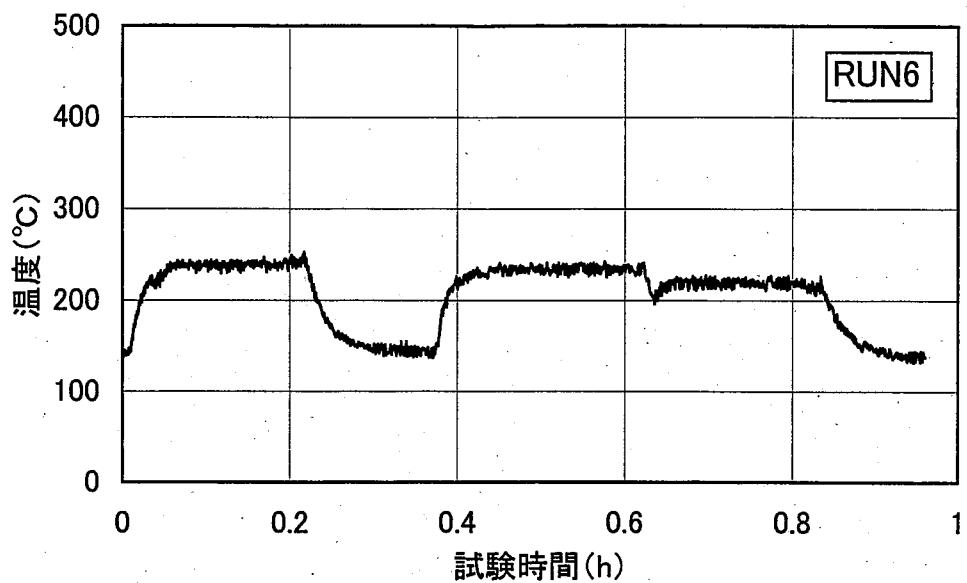


図5.1-5 SO<sub>3</sub>電解器出口配管のエルボ継手部の温度(RUN6)

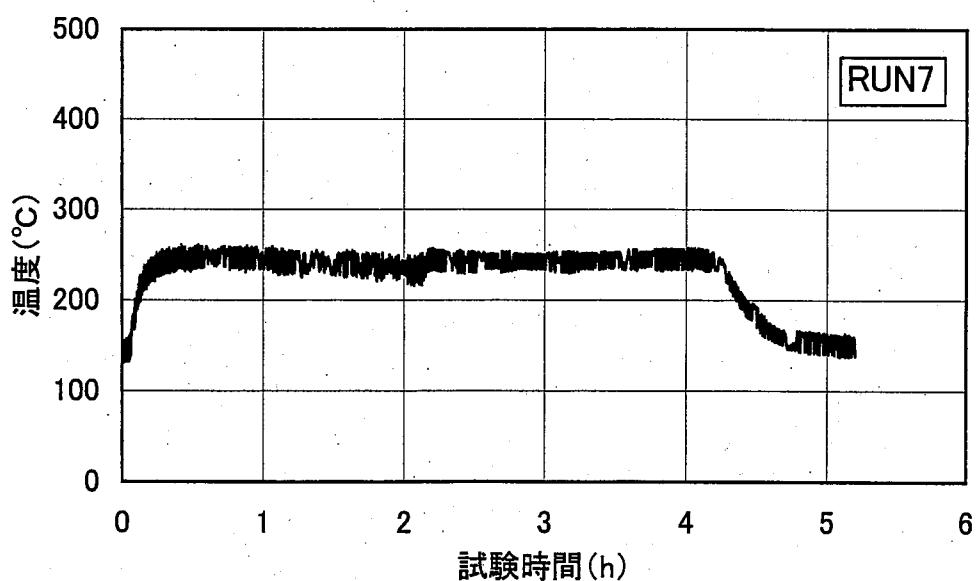


図5.1-6 SO<sub>3</sub>電解器出口配管のエルボ継手部の温度(RUN7)

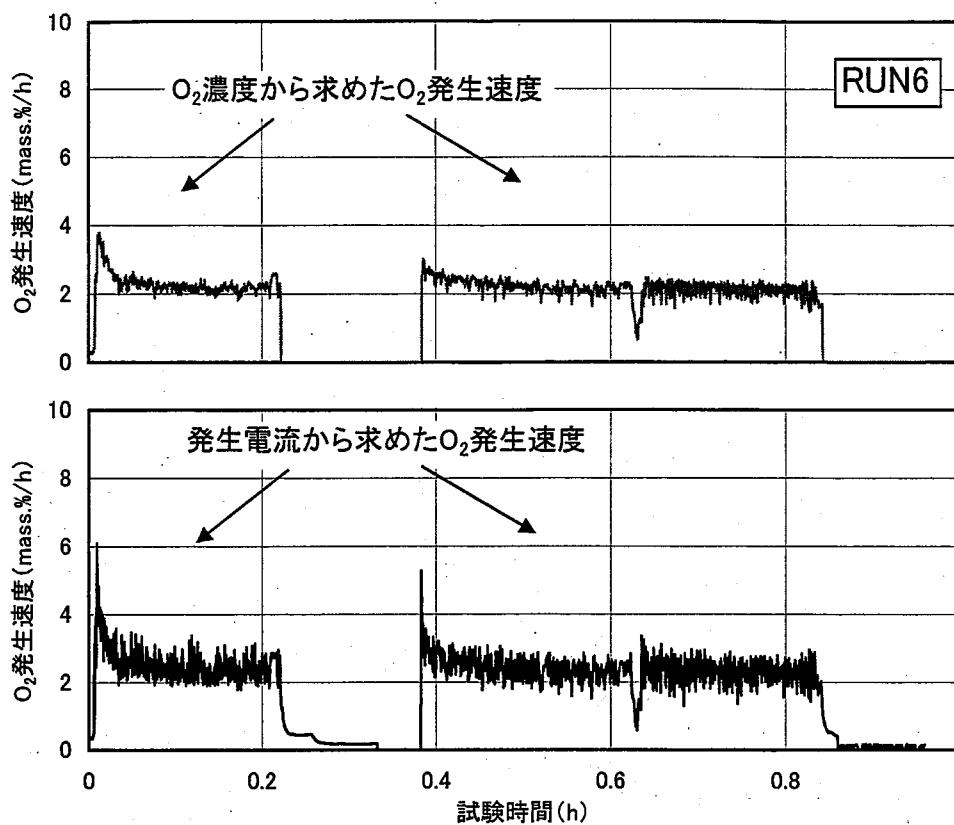


図5.1-7 O<sub>2</sub>濃度及び発生電流から求めたO<sub>2</sub>発生速度(RUN6)

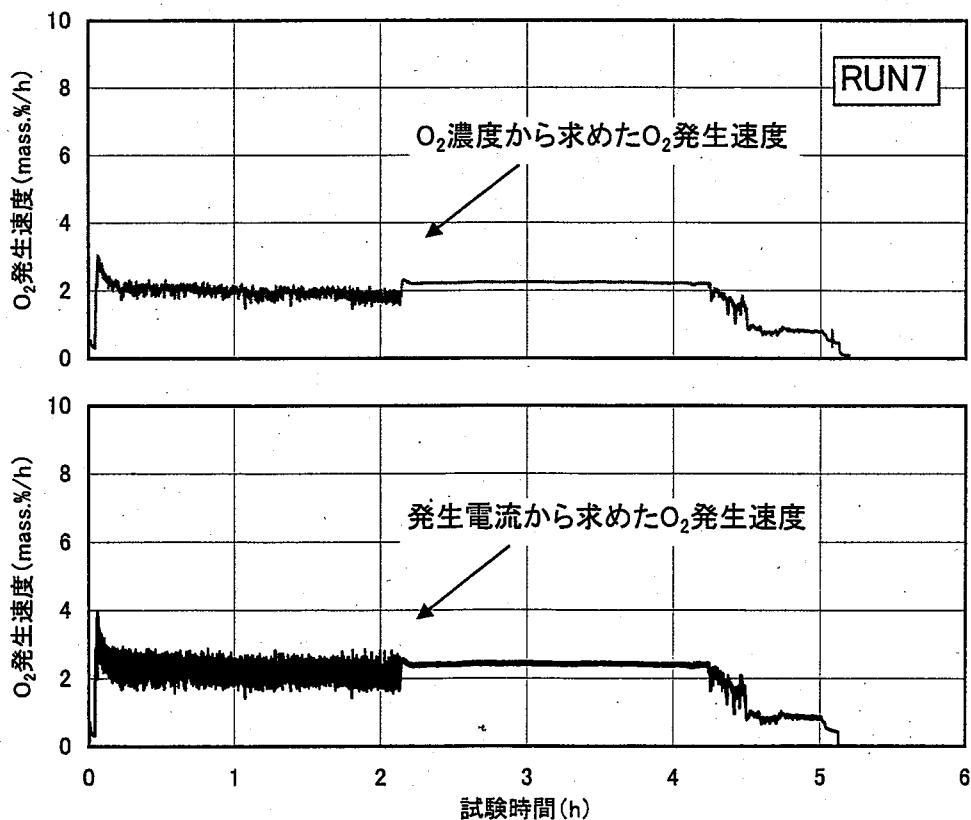


図5.1-8 O<sub>2</sub>濃度及び発生電流から求めたO<sub>2</sub>発生速度(RUN7)

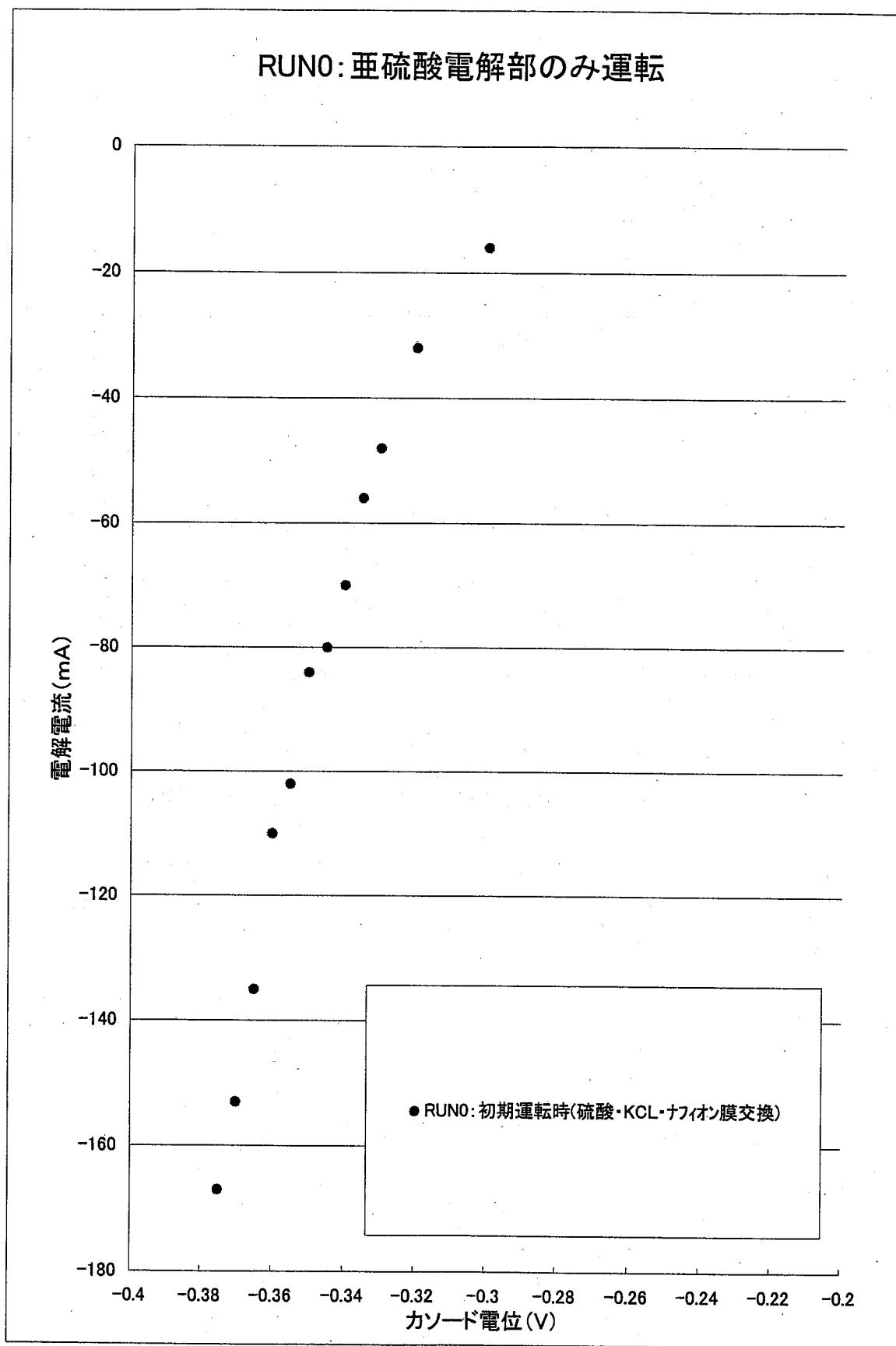
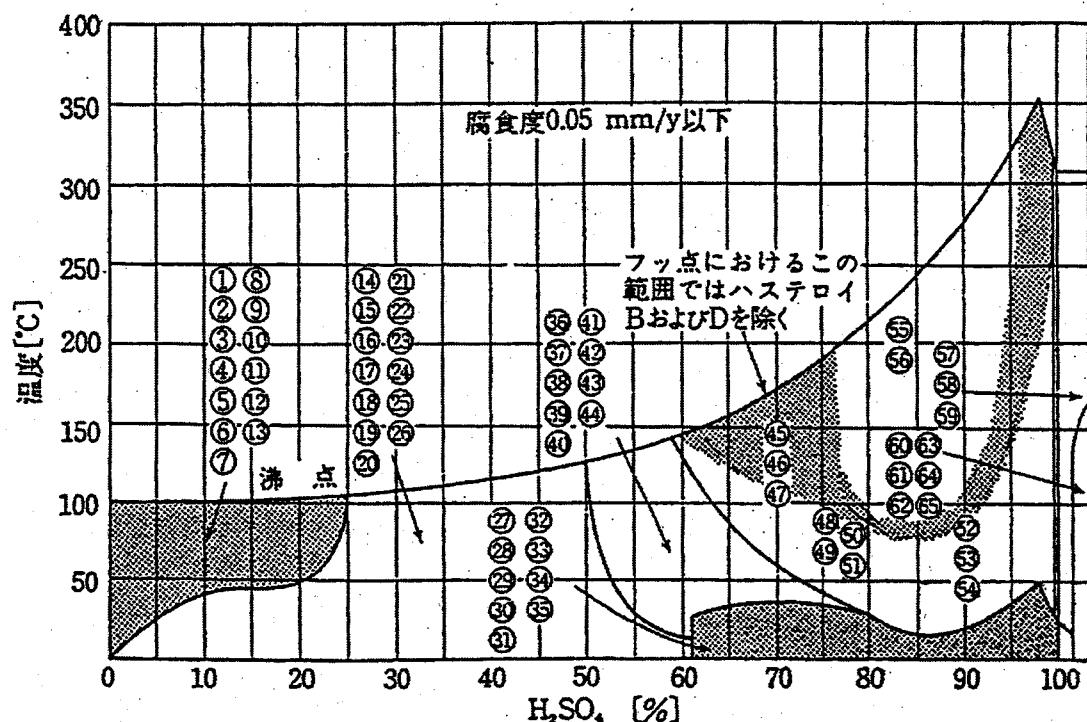


図5.2-1 電解電流とカソード電位の関係(RUN0)



- |                    |                    |                   |
|--------------------|--------------------|-------------------|
| ①10%アルミニウム青銅(空気なし) | ⑯ウォルサイト(65°C以下)    | ⑩銅                |
| ②イリウムG             | ⑯鉛                 | ⑪ガラス              |
| ③ガラス               | ⑰銅(空気なし)           | ⑫ケイ素鉄             |
| ④ハステロイBおよびD        | ⑱モネル(空気なし)         | ⑬ハステロイBおよびD       |
| ⑤ジュリメット20          | ⑲ハベーブ              | ⑭ジュリメット20(65°C以下) |
| ⑥ウォルサイト            | ⑳ゴム(77°C以下)        | ⑮ウォルサイト(65°C以下)   |
| ⑦鉛                 | ㉑カーベイト             | ㉑鉛                |
| ⑧銅(空気なし)           | ㉒10%アルミニウム青銅(空気なし) | ㉒モネル(空気なし)        |
| ⑨モネル(空気なし)         | ㉓クロリメット2           | ㉓カーベイト            |
| ⑩ハベーブ              | ㉔ガラス               | ㉔クロリメット2          |
| ⑪ゴム(77°C以下)        | ㉕ケイ素鉄              | ㉕ガラス              |
| ⑫カーベイト             | ㉖ハステロイBおよびD        | ㉖ケイ素鉄             |
| ⑯クロリメット2(71°C以下)   | ㉗カーベイト(96%硫酸以下)    | ㉗ハステロイBおよびD       |
| ⑭ガラス               | ㉘ジュリメット20          | ㉘ガラス              |
| ⑮ケイ素鉄              | ㉙ウォルサイト            | ㉙ケイ素鉄             |
| ⑯ハステロイBおよびD        | ㉚鉛                 | ㉚ハステロイBおよびD       |
| ⑰ジュリメット20(65°C以下)  | ㉛ニッケルレジスト          | ㉚鉛(80°C以下)        |
| ㉑ウォルサイト(65°C以下)    | ㉜ケイ素鉄              | ㉛イリウムG            |
| ㉒ガラス               | ㉝18Cr-8Ni          | ㉜鉛                |
|                    | ㉞ジュリメット20          | ㉞18Cr-8Ni         |
|                    | ㉟ウォルサイト            | ㉟ジュリメット20         |
|                    | ㉟ハステロイC            | ㉟ウォルサイト           |

図5.2-2 硫酸中における材料の耐食性 <sup>14)</sup>

# 付録-1

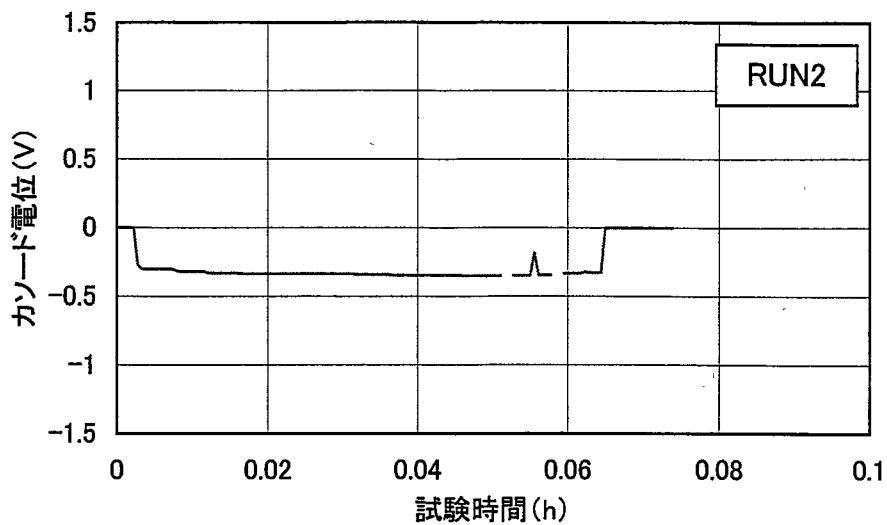
## 付録-1 水素製造原理実証試験の詳細条件

試験No.	試験日	運転モード	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解器の溶液条件		ナフイオン膜と電極部の距離(mm) 交換の有無	ナフイオン膜と電極部の距離(mm) 研磨の有無	備考	
			陽極部 溶液名	陰極部 交換の有無				
RUN1	2004/6/24	全系運転	50mass%硫酸十 水 ※	2.5mass%亜硫酸 無し	1mass%硫酸 無し	飽和KCl 無し	無し	1.0 1.0 無し 試験後の溶液を分析した。
RUN2	2004/7/1	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解部 のみ運転	50mass%硫酸	新品に交換	1mass%硫酸 新品に交換	飽和KCl 無し	無し	1.0 1.0 無し
RUN3	2004/7/1	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解部 のみ運転	50mass%硫酸	無し	1mass%硫酸 無し	飽和KCl 無し	無し	1.0 1.0 無し
RUN4	2004/7/1	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 電解部 のみ運転	50mass%硫酸	新品に交換	1mass%硫酸 新品に交換	飽和KCl 無し	新品に交換	1.0 1.0 無し 今回からナフィオノン膜取り付け位置を、 陰極側から陽極側に変更した。
RUN5	2004/7/6	全系運転	50mass%硫酸	新品に交換	1mass%硫酸 新品に交換	飽和KCl 新品に交換	無し	1.0 1.0 無し SO <sub>3</sub> 電解器出口配管を新規のものに交換した。
RUN6	2004/7/7	全系運転	50mass%硫酸	新品に交換	1mass%硫酸 新品に交換	飽和KCl 新品を追加	新品に交換	5.2 5.1 無し 試験開始から約5h後、硫酸加熱器内 閉塞のため試験を中断した。
RUN7	2004/7/8	全系運転	50mass%硫酸	無し	1mass%硫酸 無し	飽和KCl 無し	無し	5.2 5.1 無し

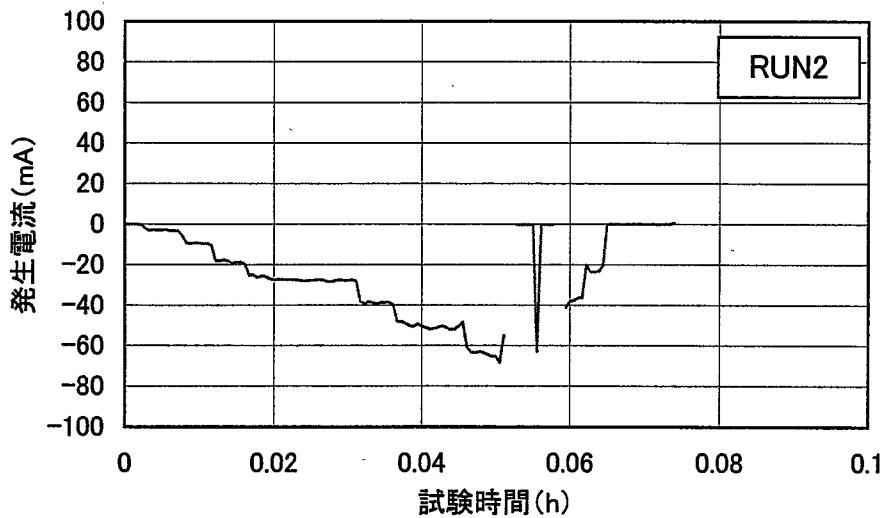
※ RUN1における陽極部には50mass%硫酸+1.25mass%亜硫酸+48.5mass%水の溶液を用いた。

JNC TN9400 2004-056

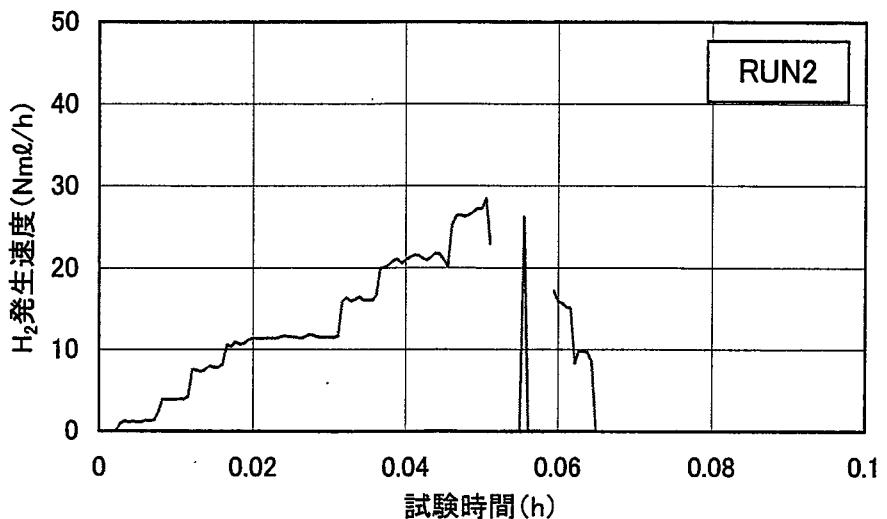
## 付録-2



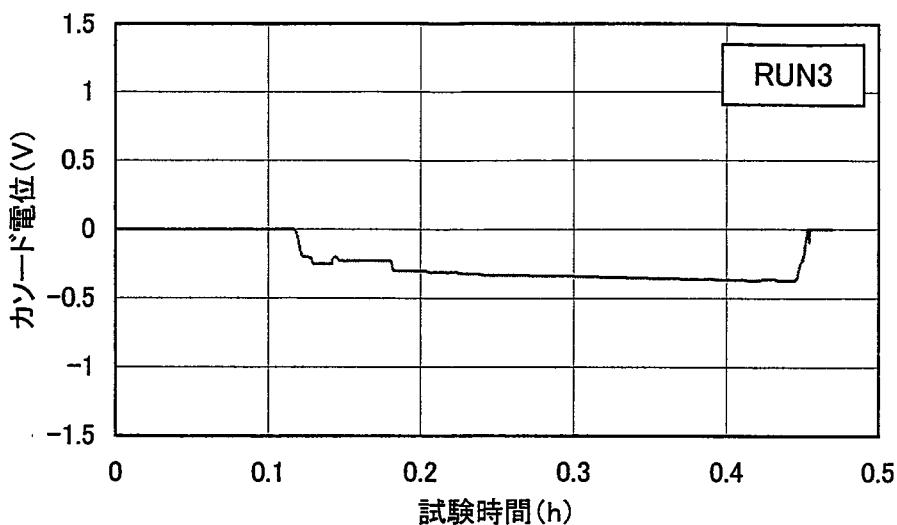
付録2-1  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部のカソード電位と試験時間との関係(RUN2)



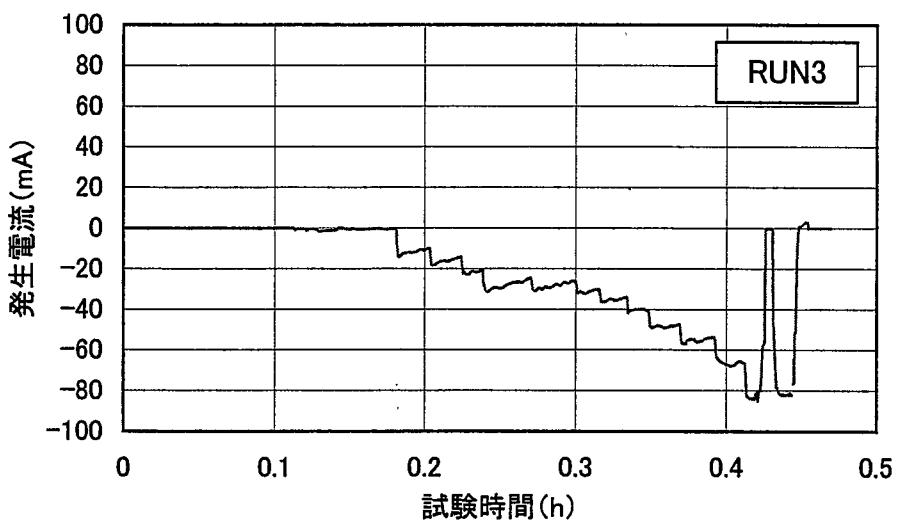
付録2-2  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部の発生電流と試験時間との関係(RUN2)



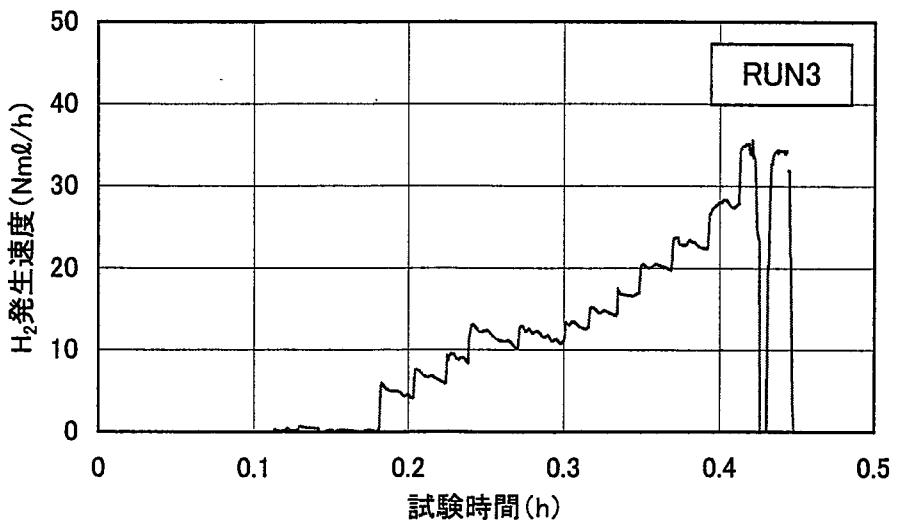
付録2-3  $\text{H}_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN2)



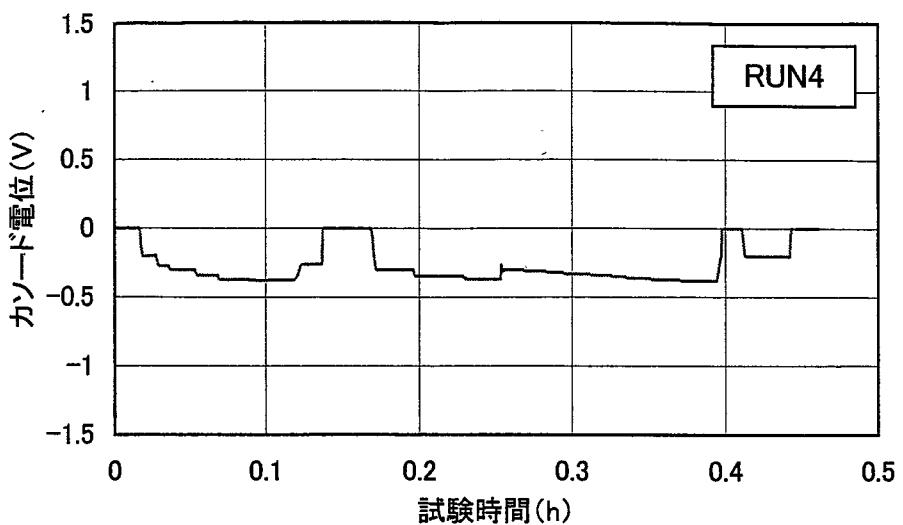
付録2-4  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部のカソード電位と試験時間との関係(RUN3)



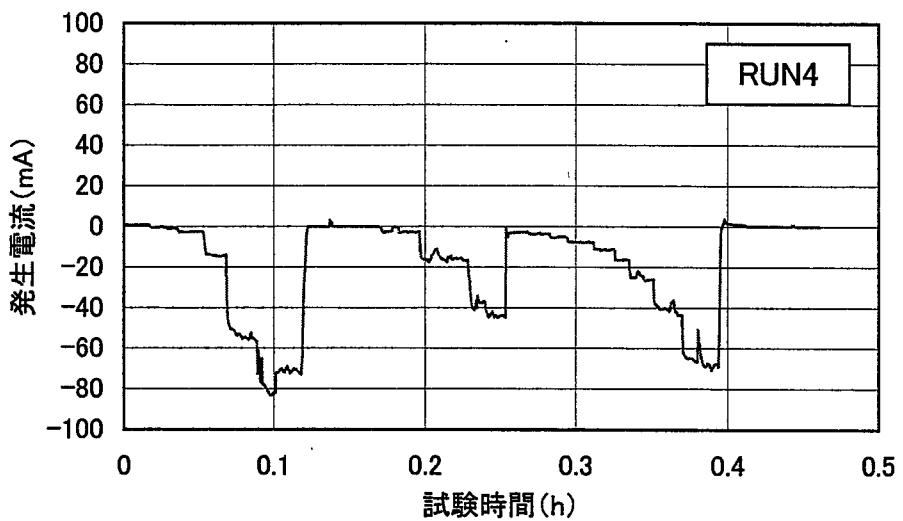
付録2-5  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部の発生電流と試験時間との関係(RUN3)



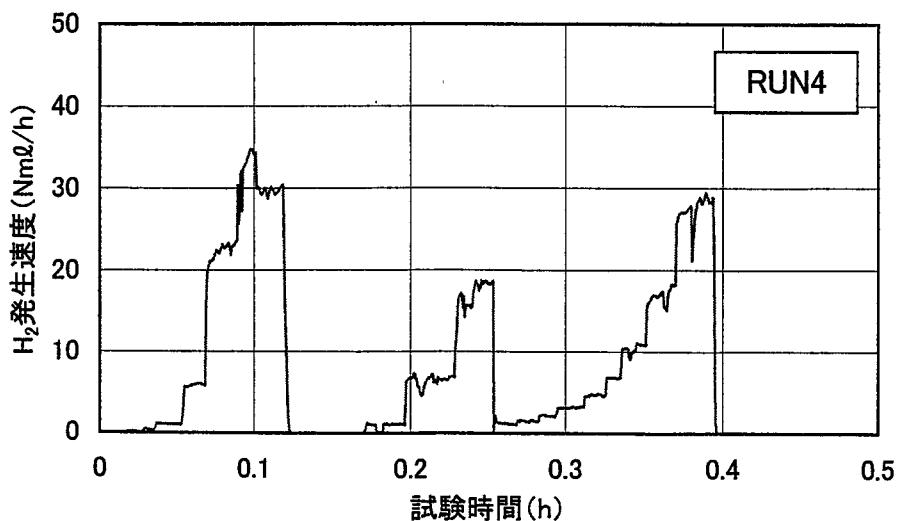
付録2-6  $\text{H}_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN3)



付録2-7  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部のカソード電位と試験時間との関係(RUN4)



付録2-8  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 電極部の発生電流と試験時間との関係(RUN4)



付録2-9  $\text{H}_2$ 発生速度と試験時間との関係(RUN4)