

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：63902

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21760693

研究課題名（和文）高温型プロトン導電体による減圧雰囲気への水素の直接回収

研究課題名（英文）Extraction of hydrogen into vacuum by electrochemical hydrogen pump using a high temperature type proton conductor

研究代表者

田中 将裕 (TANAKA MASAHIRO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：00435520

研究成果の概要（和文）：核融合炉燃料回収への適用を目的として、高温型プロトン導電体の減圧下での水素ポンプ特性を研究した。陰極側圧力を変えて水素抽出を行ったところ、数 kPa から数十 kPa 付近で最適な水素ポンプ条件が得られた。次に、交流インピーダンス法により物質移動を評価した。その結果、固体内のバルク、粒界面抵抗は圧力に依存しないが、電極内部のガス拡散抵抗に係る分極抵抗が減圧下で減少した。このことから電極内部のガス拡散が、物質移動に影響することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For hydrogen isotope recovery, an electrochemical hydrogen pump under vacuum in the cathode compartment has been proposed. Two types of electrodes—pasted and electroless plated electrodes—were used to evaluate the mass transfer process. When the hydrogen pump was operated using direct current, the hydrogen pump performance is improved under vacuum. Electrochemical impedance spectroscopy revealed that the diffusivity in the pasted electrode was smaller under atmospheric pressure than under vacuum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：燃料・ブランケット、トリチウム回収、プロトン導電体、水素抽出、減圧雰囲気

1. 研究開始当初の背景

国際熱核融合実験炉の真空排気ガス処理には、触媒とパラジウム拡散器を組み合わせた、メンブレンリアクタによる水素同位体の回収が検討されている。パラジウム拡散器は、水素分子を容易に透過させるが、水素化合物は回収できず、分解触媒を用いなければならない。日本では、1980 年代より、触媒に代

えて、酸素イオン導電体による電気化学分解法が提案され、水素化合物の分解と水素生成を実証した。酸素イオン導電体は、高温作動のため分極が小さく、効率よく分解できる利点がある。しかし、この手法でも、純水素ガスを得るには、パラジウム拡散器が必要であり、システム構成が複雑となる。2000 年以降、欠陥導入型プロトン導電体による混合ガ

ス中からの水素同位体の直接回収が提案されている。プロトン導電体による水素の直接回収には、次のような利点がある。

- (1) 水素透過量を、電圧、もしくは電流により制御できる
- (2) 水素化合物を分解し、水素ガスとして直接回収できる
- (3) 高い圧力差を必要としない
- (4) ガス状で直接分解処理できる

これまでに、研究代表者は機械強度や、化学的安定性に優れた CaZrO_3 、 SrZrO_3 系プロトン導電体を選定し、混合ガスからの水素ガス直接回収を実証した。実験では、水素抽出量を評価するため、陰極側(抽出側)にアルゴンガスを通気し、含まれる水素濃度を測定することで水素透過量の定量評価を行った。しかし、核融合炉への適用を鑑みると、パージガスを用いず、高純度水素同位体ガスとして回収する必要がある。

2. 研究の目的

抽出された水素同位体ガスを直接回収する方法として、陰極側を減圧条件とすれば、パージガスを必要とせず、水素ガスを回収することができる。陰極側(抽出側)を減圧雰囲気にすると、水素分圧が低下する。このとき、電気化学的水素ポンプでは、電解質膜両側の化学ポテンシャル差が大きくなり、大気圧条件より、効率よく水素抽出できる可能性がある。また、物質移動を鑑みると、電解質内だけでなく、電極内のガス拡散も物質移動抵抗となる。電極内のガス拡散は、平均自由行程と細孔径に影響を受ける。すなわち、細孔径が平均自由行程より十分大きければ、分子間の衝突に依存する分子拡散とみなすことができる。一方、細孔径が平均自由行程より小さい場合、分子と細孔内壁との衝突によるクヌーセン拡散となる。このような電極内部でのガス拡散抵抗は、電気化学的分極として、電気容量成分であらわれ、インピーダンスを増加させる。本研究では、減圧操作が水素ポンプに及ぼす影響について、水素分圧(化学ポテンシャル差)、分極測定(ガス拡散効果)の視点から考察し、真空雰囲気での物質移動の律速過程を明らかにする。

3. 研究の方法

評価対象とするプロトン導電体として、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 試料を用いた。試料はこれまでの研究で使用した長さ 34 cm、内径: 1.2 cm、厚み: 0.75 mm の試験管型を用いた。電極材料は白金とし、試料片内外に取り付け、陽極、陰極とした。陽極側は焼き付け法により、減圧条件とする陰極側には、細孔径の異なる電極を焼き付け法(細孔径: 数 μm)およびめっき法(細孔径: 数百 nm)で取り付けた。

本研究で使用した水素ポンプ装置の概略

図を図 1, 2 に示す。水素ポンプは既設の装置を流用した。装置には鏡面反射式露点計、電気化学用直流もしくは交流電源、マスフローコントローラー、プログラブル温度制御器および電気炉が設置されている。この装置に、図 1 に示すような隔膜式圧力計および圧力制御器、スクロールポンプを設置し、減圧試験を実施した。

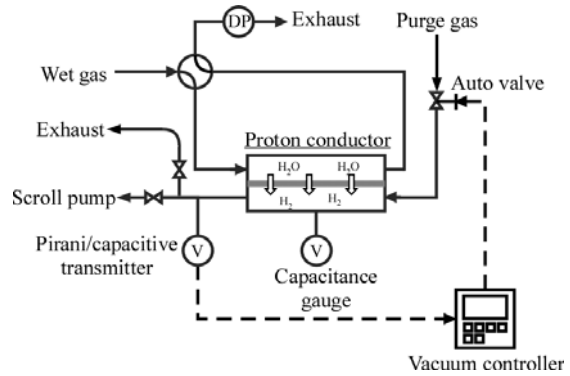


図 1 実験装置システムの全体構成図

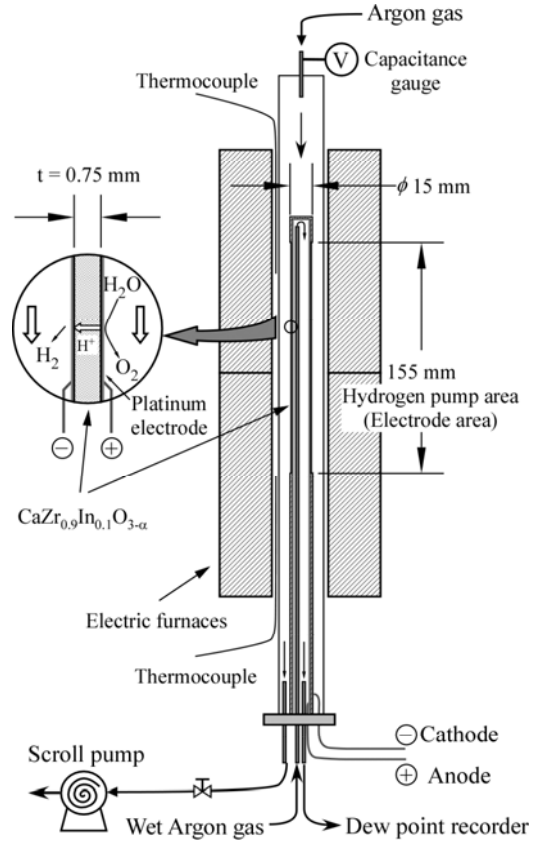


図 2 水素ポンプ部装置概略図

水素ポンプの研究方法は、固体電気化学では一般的な直流通電法を適用した。本研究では物質移動を評価するため、一定の電流条件で両極間に発生する電圧を測定した。作動温度を 700°C とした。減圧時の分極とバルク抵

抗を、それぞれ区別して評価するため、交流インピーダンス測定法(以下、交流測定法)を適用した。交流測定法では、LCRメータ(測定周波数: 1 mHz~100 kHz および 4Hz~1 GHz)を使用し、測定時の印加電圧は 0.1 V とした。評価対象として、10°Cに維持された加湿器から水蒸気を添加したアルゴンガスを陽極側に導入した。陰極側の圧力調整には、スクロールポンプで陰極室内を減圧し、真空計と自動バルブにより導入する乾燥アルゴンガス流量をPID 帰還制御で調整して、減圧を一定条件に維持した。

4. 研究成果

本研究課題では、電極細孔径に着目して評価を進めた。以下では、2 種類の電極を用いた減圧条件下での特性評価結果を比較して示す。陰極側の減圧条件は大気圧から 10 Pa までとした。

(1) 減圧条件における水素ポンプ特性

陽極側に 100cm³/min で湿潤アルゴンガスを通気し、十分な時間が経過後、直流電流を通電した。直流通電により陽極側出口において、露点の低下が観測され、水蒸気電解により水素が抽出されていることを確認した。露点の測定精度は±0.2°Cのため、実験条件の範囲では、軽微な水素抽出量の変動は観測できない。図3に一定電流を通電した際の電極間電圧の圧力依存性を示す。それぞれの図は

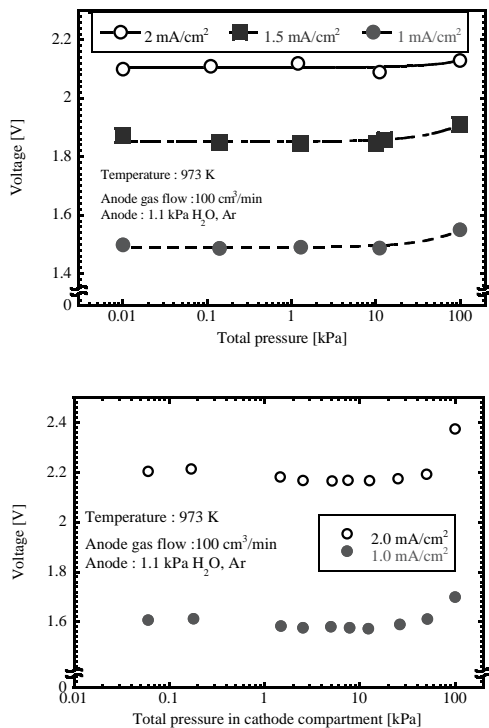


図3 水素ポンプの陰極側圧力依存性
上図: めっき電極、下図: 焼き付け電極

めっき電極、焼き付け電極の場合を示している。大気圧から圧力を下げると、電極の取り付け方法(細孔径)によらず電極間電圧が低下することが確認された。電極間電圧は物質移動の抵抗を示しており、電圧が低いほどその抵抗が小さいことを意味する。すなわち、大気圧条件と比較すると、減圧条件にすることで水素抽出特性が改善されることを示している。しかし、10 kPa 以下では電圧がわずかに増加を示した。電極内で水素ポンプにより生成される水素ガスの拡散が減圧により促進されるが、より高真空条件では、ガス拡散性が低下することが示唆された。この要因を調べるため、交流インピーダンス測定法を実施した。

(2) 交流インピーダンス測定

固体電解質内の物質移動抵抗を評価する方法として、荷電粒子の緩和時間の違いを利用した交流インピーダンス法がある。ここでは、簡易的な測定装置として LCRメータを使用し測定した。図4、5に陰極側の圧力を変えて測定したナイキストプロットを示す。それぞれの図はめっき電極、焼き付け電極の結果を示す。ナイキストプロットでは、分極成分により2個ないし3個の円弧が確認された。これらの円弧は、低インピーダンス側から分極成分として、粒界面、電極界面、ガス拡散性を示している。高周波側(低インピーダンス側)はバルク、粒界抵抗を示しており、固体電解質の特性を示している。したがって、図4と図5では、これらに相当するインピーダンス値が同程度の値を示しており電極仕様には依存しないことが確認された。しかし、ガス拡散性を示す低周波側(高インピーダンス側)の円弧は、電極仕様と圧力条件に大きく依存していることが明らかとなった。円弧の大きさは、(1)で得られた結果と定性的には同じ傾向を示している。すなわち、大気圧付近では大きくなり、10 kPa 以下では大気圧と比較すると小さくなる。さらに数十 Pa 付近では再び大きくなった。この結果を定量的に評価するため、電気化学インピーダンス解析手法を適用した。

(3) 電気化学インピーダンス解析結果

電気化学インピーダンス解析では、電解質内の物質移動抵抗や分極、ガス拡散などを電気回路(等価回路)に置き換え、解析を行う。ここでは、図6に示す簡便で広く適用されているランドル回路を基に、ガス拡散を含むインピーダンス等価回路を提案し、次に示す合成インピーダンスを用いて解析を試みた。

$$Z = R_b + \frac{1}{\frac{1}{R_{g,b}} + j\omega C_{g,b}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + Z_{w_s} + j\omega C_{ct}}$$

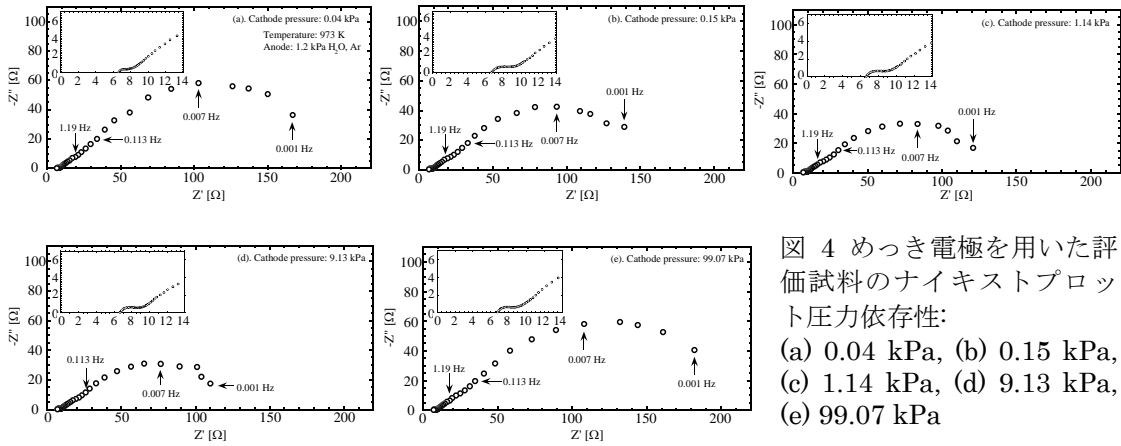


図4 めっき電極を用いた評価試料のナイキストプロット圧力依存性:
 (a) 0.04 kPa, (b) 0.15 kPa,
 (c) 1.14 kPa, (d) 9.13 kPa,
 (e) 99.07 kPa

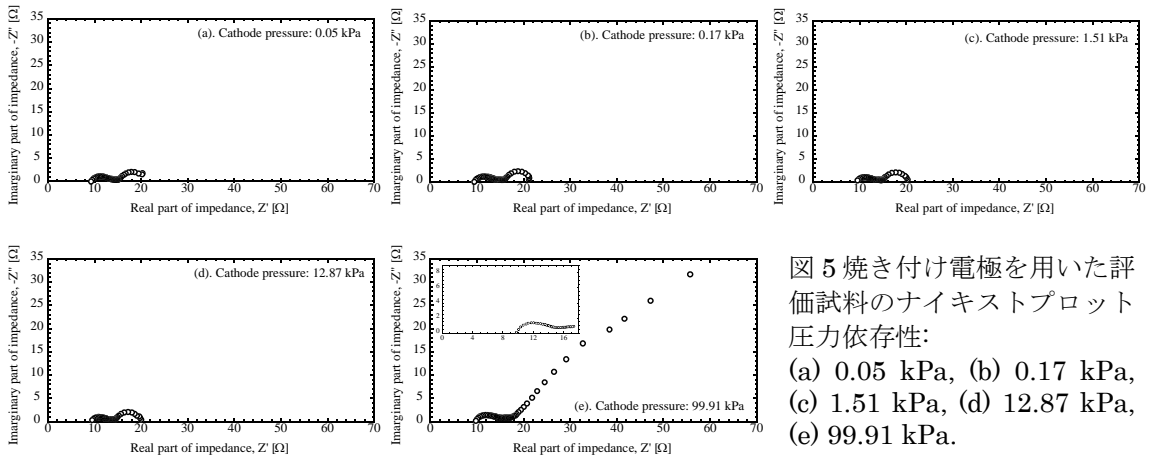


図5 焼き付け電極を用いた評価試料のナイキストプロット圧力依存性:
 (a) 0.05 kPa, (b) 0.17 kPa,
 (c) 1.51 kPa, (d) 12.87 kPa,
 (e) 99.91 kPa.

ここで、 j は虚数、 ω は角周波数、固体電解質バルク抵抗 (R_b)、電気二重層容量 ($C_{g,b}$)、粒界抵抗 ($R_{g,b}$)、電極電荷移動容量 (C_{ct})、電荷移動抵抗 (R_{ct})、有限ワールブルグインピーダンス (Z_{W_s}) を示す。ワールブルグインピーダンスは拡散律速に特有な電気化学インピーダンスである。 Z_{W_s} は次の式で示される:

$$Z_{W_s} = \frac{W_{Sr}}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh[W_{Sc} \sqrt{j\omega}]$$

ここで W_{Sr} は $1/D^{0.5}$ に比例するワールブルグ係数、 W_{Sc} は $d/D^{0.5}$ である。 D はネルンストの拡散層の厚み、 D は拡散係数を示す。これらの等価回路モデルを、電気化学インピーダンス解析プログラム "EIS analyzer" を用いて、

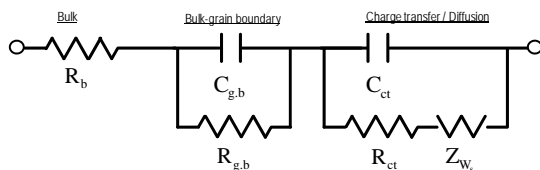


図6 ランドル回路によるガス拡散現象を含むインピーダンス等価回路

回路素子の定量評価を行った。インピーダンス測定データを用いた解析結果の一例を図7に示す。測定結果と解析結果は良い一致を得た。この解析により得られる各パラメータの圧力依存性を図8に示す。図4.5で示唆されたとおり、バルク、粒界面における抵抗は圧力にほとんど依存しないことが確認された。ガス拡散係数に反比例するワールブルグ係数 W_{Sr} および W_{Sc} は、めっき電極では大きくない、電極が微細構造を持つため、ガス拡散性が低いことが示された。また、減圧条件では、電極仕様によらず W_{Sr} および W_{Sc} が低下し、ガス拡散係数が増加したことを示している。減圧条件により、電極内ガス拡散係数が大きくなり、水素の直接回収に有利に働くことが初めて明らかとなった。しかし、0.1 kPa 以下では、再び増加する傾向が確認されており、ガス拡散の現象がクヌーセン流から分子流に変化し、ガス拡散性が低下することを示唆している。本研究課題では、より低い圧力条件での評価も視野に置いて、1Pa 以下の高真空条件における水素ポンプ性能評価装置の設計製作を進めた。しかし、評価試料接続部からのガス漏洩を抑えることが困難であったため、研究期間内に水素ポンプ評価を実施するには至らず、今後の研究課題として残

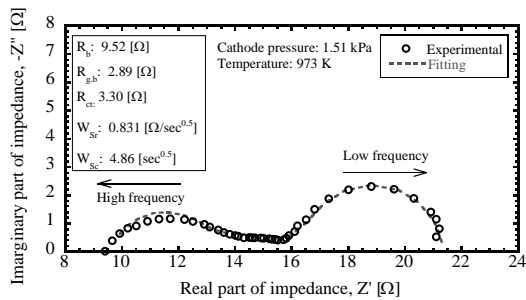


図7 測定データを用いた解析結果例と得られたインピーダンスパラメータ

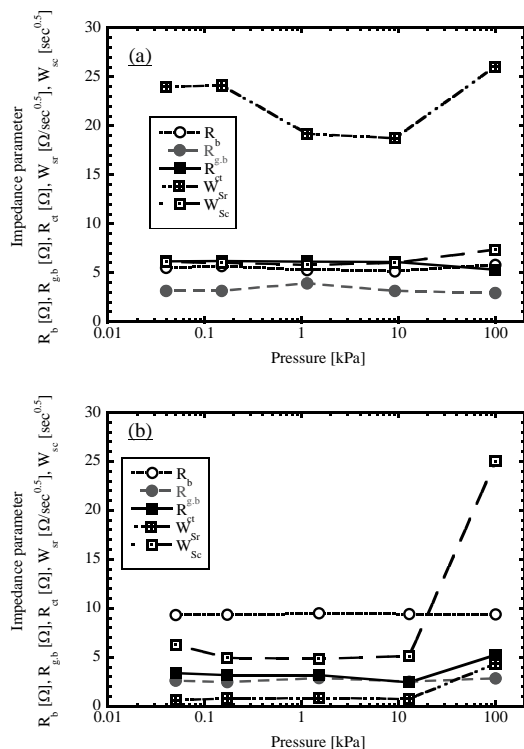


図8 解析結果から得られたインピーダンスパラメータの陰極側圧力依存性:
上図; めっき電極、下図; 焼き付け電極

った。しかし、現時点では、ガス漏えい対策を施した評価試料の作成を進めており、本研究課題で製作した装置を用いて評価を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① M. Tanaka, “Electrochemical hydrogen pump using a high temperature type proton conductor under reduced

pressure” Journal of Plasma Fusion Research SERIES, Vol. 9, 2010, pp. 352 – 357、査読有、http://www.jspf.or.jp/JPFRRS/index_vol9-2.html.

- ② M. Tanaka, T. Sugiyama, T. Ohshima and I. Yamamoto, “Extraction of hydrogen and tritium using high-temperature proton conductor for tritium monitoring” Fusion Science and Technology, Vol. 60 2011, pp. 1391 – 1394、査読有、http://www.new.ans.org/pubs/journals/fst/a_12690.

- ③ M. Tanaka, “Extraction of hydrogen into vacuum by electrochemical hydrogen pump for hydrogen isotope recovery” Fusion Engineering and Design, [掲載受理]、査読有、DOI: /10.1016/j.fusengdes.2012.02.082.

[学会発表] (計4件)

- ① M. Tanaka, “Electrochemical hydrogen pump using a high temperature type proton conductor under reduced pressure,” 7th General Scientific Assembly of the Asia Plasma and Fusion Association, Aomori, Japan, Oct., 27, 2009.

- ② 田中将裕、大島智子、「高温型プロトン導電体による水素抽出における陰極側圧力依存性」、第8回核融合エネルギー連合講演会、高山市、2010年6月10日

- ③ M. Tanaka, T. Sugiyama, T. Ohshima, and I. Yamamoto, “Extraction of hydrogen and tritium using a high temperature type proton conductor for tritium monitor,” 9th International Conference on Tritium Science and Technology, Nara, Japan, Oct., 24, 2010.

- ④ M. Tanaka, “Extraction of hydrogen into vacuum by electrochemical hydrogen pump for hydrogen isotope recovery,” 10th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, Portland, USA, Sep., 14 2011.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 将裕 (TANAKA MASAHIRO)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
研究者番号: 00435520