

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルカリ水電解による大型水素製造装置の開発に関する研究
Title(English)	Development of Large-scale Hydrogen Generator by Alkaline Water Electrolysis
著者(和文)	真鍋明義
Author(English)	Akiyoshi Manabe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10653号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北村 房男,菅野 了次,川路 均,野村 淳子,林 智広,大坂 武男
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10653号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論 文 要 旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	眞鍋明義
<p>(要 旨)</p> <p>本論文は、「アルカリ水電解による大型水素製造装置の開発に関する研究」と題し、日本語で書かれ全6章から構成されている。</p> <p>第1章「序論」では、水素社会に向けてCO₂ガスを排出しない水電解水素製造技術が見直されていること、その中でも大容量の水素製造法としてアルカリ水電解 (AWE) が注目されていることを述べ、大型実機に既に実績のある食塩電解の技術を利用し高性能AWE装置の開発を達成するために、性能に影響する主要4因子 (陽極、陰極、隔膜及び電解槽) それぞれを高性能化する必要があると論じた。</p> <p>第2章「アルカリ水電解 (AWE) 装置の高性能化」では、高性能化のキーポイントであるゼロギャップシステムの特徴を論じ、実用機に採用できるようにする為には、ラボ装置での段階的な評価、パイロットでの試験そしてプラントでの検証が必要であることを指摘した。特に、現時点で国内最大規模の100 Nm³/h AWE装置を稼働評価した。</p> <p>第3章「主要性能決定因子に対する検討」では、電解性能に影響を及ぼす主要4因子について検討し、それぞれに対し、研究のポイントはセル電圧を下げるための方策、ガス純度を高めるための技術を見極めることとした。多岐に渡る検討の結果、以下のことが明らかとなった。1) 電極の過電圧の低減には、表面積増大と触媒活性を利用する2つの方法があるが、電極基材の素材を生かすためには熱分解法による触媒活性を利用する手法が有効であることがわかった。但し、陽極の酸素過電圧の低減においては、Raney-Niコーティングは変動の多い条件下でも安定であることがわかった。2) 熱分解法によるコーティングは、薄い層を形成するのに適しているが、その層は予想外にポーラス状であることを明らかにした。3) 長寿命化を期待し、中間層にRuO₂を設けたが改善は見られなかった。これは、頻繁に負荷変動の試験を実施し、変動の回数に追従し電極表面にNi(OH)₂やNiOOHの析出量が漸次増加するためであり、Ni基材の溶出を完全に防ぐことは困難であることが示唆された。4) 電解槽に採用する電極メッシュは、セルの仕様 (大きさ、運転条件、環境) にも拠るが、それぞれの運転環境で適切なメッシュサイズが存在する。メッシュの仕様を変更することで標準的なメッシュと比較して20 mV前後の電圧低減が期待できる。5) 膜は、親水処理を施すことで、膜面にガスがトラップされず電圧の変動が抑えられること、膜の性状で電圧変動も大きく異なり、繊維で織りこまれた複雑な形状になるに従い変動幅も大きくなること、一方、単純な細孔のような場合は、電圧変動は殆ど見られないことが分かった。6) 隔膜における電解液の透過については、KHIの隔膜 (99.95%レベルの水素純度を達成できる) を用いた場合、300 mmH₂O程度の差圧があれば、25 wt% KOH電解液は、容易に隔膜を透過し、片側の電解室に供給しても対極側に充分電解液は供給されることが分かった。片側のみの電解液供給の時の電圧の増加は、4~5 mVと大変小さく、プラントコスト削減への示唆となる。7) 隔膜を利用した場合のガス純度では、ガスとして隔膜を透過する量と溶存ガスとして透過する量とを精査し予想外に溶存ガスの透過量が多</p>			

いことがわかった。4 kA/m², 80°Cの条件では、ガスでの透過：溶存ガスでの透過=1.25:1であった。8) 運転の安全面では、一般的感覚に反し微弱電流を通電している時が爆発限界領域に近づき危険状態となることを明らかにした。

第4章「実証パイロット及び実証プラント装置から得られた知見」では、今までに確認できた技術を適用して高性能のAWE電解システムとなっているか、また、問題点や我々の技術の特徴を顕在化することに主眼を置き検討した。隔膜の品質安定性（ガス純度と電圧）と膜由来有機物に拠る発泡現象の問題を見出し、隔膜成膜時に膜厚の均一化の配慮並びに発泡現象を起こす有機物を使用しないことで問題点を解決した。希釈ガスN₂に替えて、陽極で発生する酸素を循環タンク上部の気相部に供給し水素を希釈することで、安全対策用N₂ガスの削減を図った。電解セルからのジュール熱とシステム温度コントロールでは、予想外に蓄熱が起これば熱交換器の容量に余裕を持つことが必要であるとわかった。無垢のNi電極と活性コーティングを施した各種電極を同一電解槽で同時に評価し各電極の技術的特徴を明確にした。

第5章「AWEプラントの応用」では、AWE技術がトリチウムを大気圏へ放出できる技術であり、また、トリチウム水（HTO）は危険だがHT分子では生命体は取り込みにくくなること、危険性もHTOと比べてHTは1万分の1になること説明し、AWEによる汚染水処理の提言を行っている。炭酸ガス削減を目論み再生可能エネルギーとの連携に関し、100 A/sの速度の変動電力に対しても我々のAWEプロセスは、追随することが確認できた。このことは、今後のプロセス対応で更なる大きな変動も支障ないことを示唆している。

第6章「結言」では、本研究の成果を総括した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第 号	氏 名	眞鍋明義
<p>(要 旨)</p> <p>Development of Large scale Hydrogen Generator by Alkaline Water Electrolysis</p> <p>To achieve one of the top performance of large scale AWE, individual main factors which affect cell performance were investigated and several items of advantage and disadvantage were discussed.</p> <p>1) Electrode: Although the cathode coating of chlor-alkal plant is available for AWE without any trouble, the durability of anode coating faced small dissolve phenomena during frequent shutdown in the operation. Raney Ni of anode coating showed 100 mV better overvoltage than bare Ni substrate and 50 mV better than NiCo type thermal decomposition coating.</p> <p>The performance of electrode affects around 200 ~300 mV of cell voltage. Therefore, the quality of electrode is very important.</p> <p>2) Durability of anode under frequent change of power load: The surface of Ni anode is gradually damaged and the increasing of Ni(OH)₂ deposition was observed after the test. The precipitation is to be the cause of degradation of anode overvoltage.</p> <p>3) Type of mesh: The electrode mesh structure is important to reduce the cell voltage and to uniform the current density. Although the type coating affects, fine mesh is one of the choice.</p> <p>4) Gas crossover through KHI diaphragm: For the amount of gas permeating through the membrane, it was investigated whether it passed with a gas or permeated with a dissolved gas, and the ratio was a dissolved gas : a gas = 1: 1.25. Of course, the ratio depends on diaphragm property.</p> <p>5) In order to eliminate radioactive contamination from contaminated tritium water, AWE process is available to change HTO to HT. The HT is 10,000 times safer than HTO. Therefore, it is recommendable to reduction of the tritium troublesome.</p> <p>6) AWE is applicable for frequent load change of the hydrogen generator plant such as 100-A/s fluctuation of 7000 A capacity rectifier.</p>			

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).