

ハニカム多孔質体を用いた高効率な水素生成手法の開発

九州大学大学院 工学研究院 教授 森 昌司

1. 緒言

水素はクリーン・エネルギーとして、電気自動車向けの燃料電池や、内燃機関における燃焼や、多数の産業用途に用いられつつある。さらに水素は圧縮液化できるので、他のエネルギーよりも貯蔵が容易であるなど、水素社会に対する期待は大きい。一方、水素を大量に製造できる、实际的で安価な、環境に優しい理想的なプロセスとするためには、水電解技術のブレークスルーが必須である。具体的には、低い電圧で効率よく大量の水素を生成できる技術である。ところで、熱と物質の移動には相似性があることは周知であるが、沸騰の特性をあらわす沸騰曲線が、アルカリ水電解特性曲線には図 1 に示すように N 字カーブを描き相似性がある可能性がある。沸騰冷却の限界は Critical Heat Flux (以下、CHF) と呼ばれ、加熱量を増やすとともに、発生する気泡の量が増え、最終的には伝熱面は気相で覆われ水が供給されなくなるため CHF に達する。そこでこれまで伝熱面上に図 2 に示すハニカム多孔質体を設置するだけというシンプルなアイディアで、CHF を従来比 300%

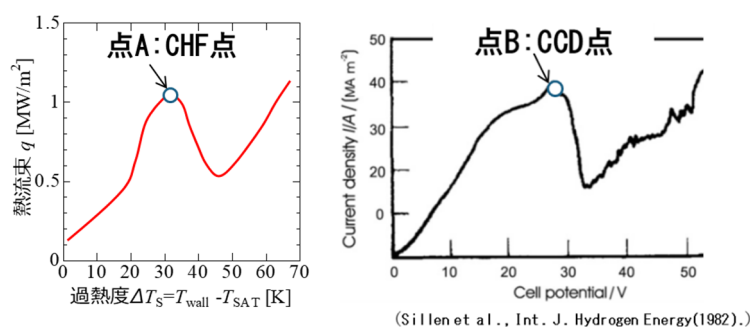


図 1 沸騰と水電解のアナロジー

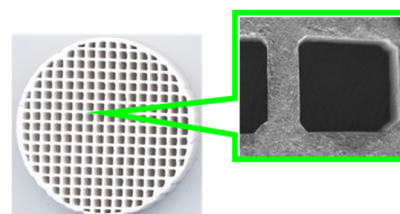


図 2 ハニカム多孔質体

以上向上させた(図 3 参照)。その原理は、図 4 に示すように、プール水中の発熱面上にハニカム多孔質体を設置し加熱するとハニカム多孔質体底部には気液相変化に伴いメニスカスが形成される。加熱によりそのメニスカス部が蒸発すると強烈な毛管力(毛管圧力は、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ の場合、 1MPa にも達する)で伝熱面に液体が供給される。それと同時に、伝熱面近傍で発生した蒸気を迅速にマクロ孔(蒸気排出孔)から排出させる。その結果、気液の循環が一次元的に促進させられるため、大伝熱面においても CHF が向上する。本手法は従来手法と全く異なり、無動力・簡易・安価で高熱流束の大伝熱面積を冷却できる。このような HPP のミクロ構造(毛管力)とマクロ構造(蒸気の排出口)をうまく組み合わせ、冷却限界を大きく向上させた冷却手法は少ない。本研究では、この冷却におけるアイディアをアルカリ水電解の高性能化にも適用できないか検討を行った。すなわち、水

の電気分解時に印加する電圧を上昇させると電極面上にそれぞれ水素、酸素気泡が発生し、最終的には発生気泡量の増大に伴い、水が電極に到達しづらくなり限界に到達する（伝熱でいう膜沸騰状態）が、ハニカム多孔質体を電極面上に設置すれば水を電極反応面に強制的に毛管力で供給することができるため、限界に到達しないはずである（低電圧で沢山の水素を生成可能→効率的な水素生成）。そこで本研究では、研究者らの発案したハニカム多孔質体を用いた手法で水素生成の限界および効率が向上するかどうかについて実験的に検討することとした。最終的には、その現象を説明する理論モデル構築し、そのモデルから幾何形状の最適化により、さらなる高性能化を目指す。

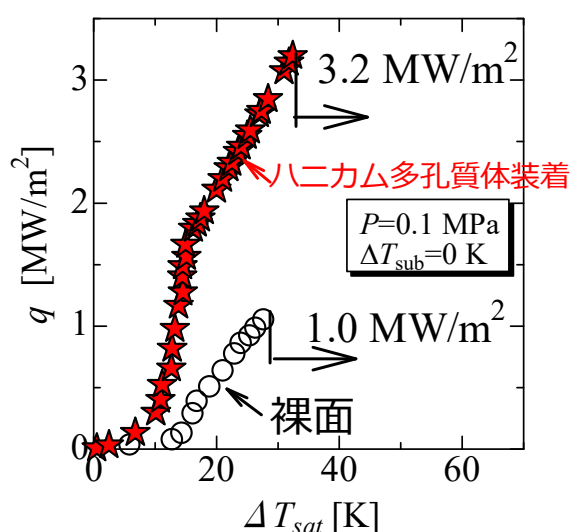


図3 ハニカム多孔質体による
CHF 向上結果
(裸面の場合の 300%以上の向上を達成)

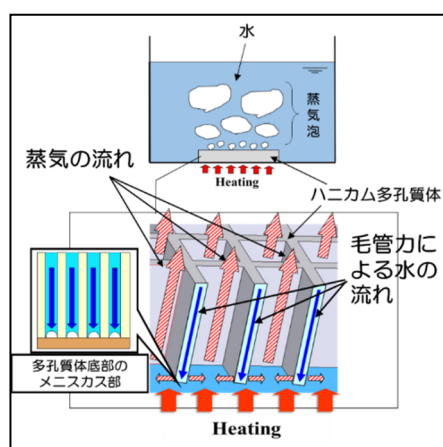


図4 ハニカム多孔質体による
冷却限界の向上メカニズム

2. 実験装置及び方法

2. 1 実験装置

アルカリ水電解の実験装置の概略図を図5に示す。電解液には 10 wt%の水酸化カリウム水溶液を用いた。電流は、1mΩの精密抵抗を回路中に直列に接続し、その両端の電圧から得た。直流電圧は 0V から 40V まで印可し、電流密度は最大で 30A/cm²までの範囲で実験を実施した。

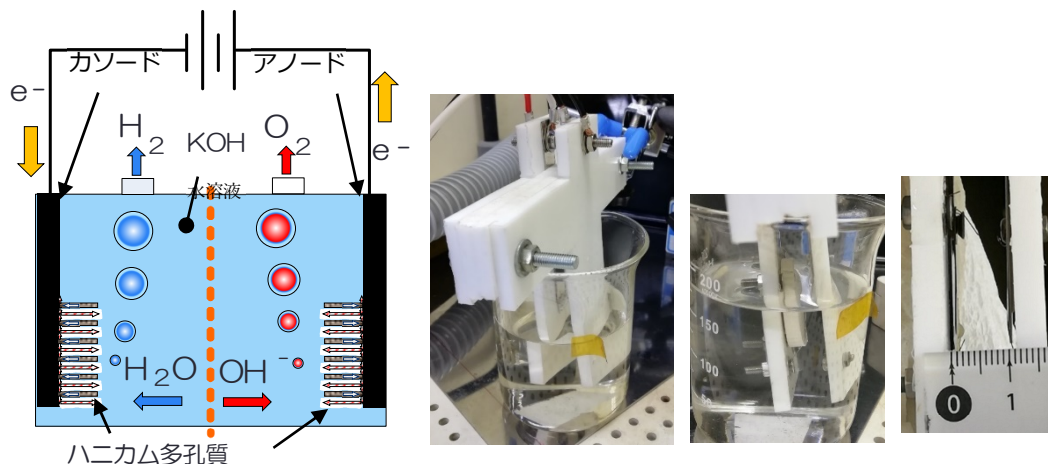


図5 アルカリ水電解実験装置

電極には幅 10mm、長さ 100mm、厚さ 1mm のニッケル板を用いた。最初に、板全体を熱収縮チューブで覆い、カソード側は 5mm×10mm、アノード側は 20mm×10mm の大きさの電極面が現れるように熱収縮チューブを切り取って電極反応部とした。これにより電解液の水位が変化しても再現性の高い実験が可能となった。また、電極面サイズをカソード、アノードで変えた理由はカソード(水素が発生)の反応に着目するので、アノードでの電極からの発熱を小さくするためである。また、水電解の実験では、ジュール熱が発生するために電極面の温度が 100℃を超えると沸騰が発生し、熱的な限界、すなわち CHF により律速となることが懸念されたため、電極の裏面に $\phi 100\mu\text{m}$ の K 型熱電対を、厚さ約 10 μm の天然マイカを介してエポキシ接着剤で固定し (図 6 の右図参照)、実験中は壁面温度を常に監視して、壁面温度が 10 wt% の水酸化カリウム水溶液の飽和温度である

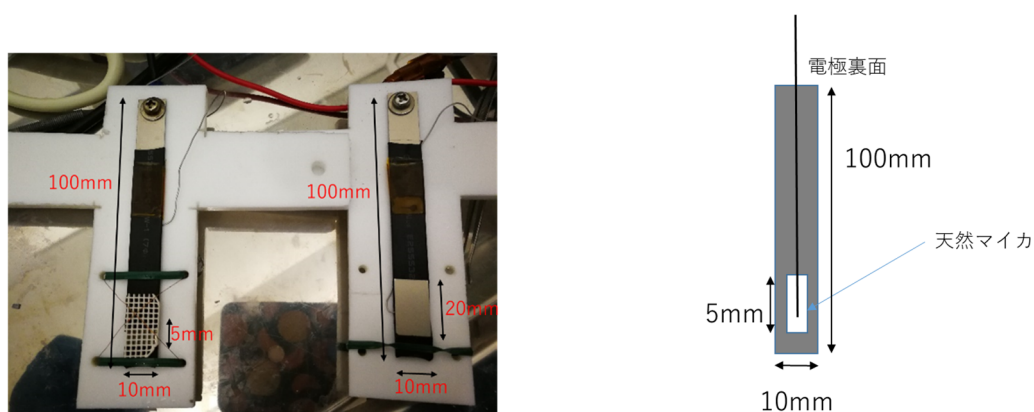


図6 ハニカム多孔質体の電極面上への設置

102℃よりも低いことを確認した。二つの電極間距離は 10mm で一定とした。各電極での反応式は図 7 に示す通りで、電極面での水の供給不足になる水素電極 (カソード電極) と

なる。したがってハニカム多孔質体は水素電極のみに設置することとした。

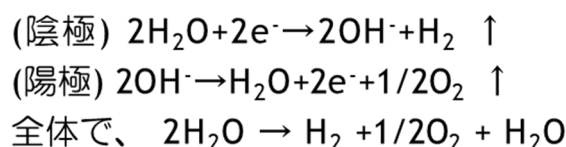


図7 アルカリ水電解における各電極での反応式

図8は、ウィックとして電極面上に装着したハニカム多孔質体およびその拡大図を示す。これは、自動車の排ガス処理に用いられる市販品の円柱状ハニカム多孔質体（直径 30mm）である。その成分は、カルシウムアルミネート（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）：30～50wt%，熔融シリカ（Fused SiO_2 ）：40～60wt%，および二酸化チタン（ TiO_2 ）：5～20wt%である。セル間の壁厚 δS ，格子寸法 $d\text{v}$ ，および開口率はそれぞれ 0.4mm，1.3mm，および 0.55 であり、ハニカム多孔質体の厚さ δh は 2.0 mm および 5.0mm のものを用いて実験を行った。この試験体を、 $\phi 0.3\text{mm}$ のステンレス線で電極面上に押しつけ固定した。図9は、本実験で用いた多孔質体の対数微分細孔容積分布を示し、これらは水銀圧入法（表面張力：485.0 mN/m，接触角：140.0 度）により得られたものである（メディアン細孔半径：0.129 μm ，平均細孔半径：0.0372 μm ，空隙率：24.8%）。対数微分細孔容積分布とは、差分細孔容積 dV を細孔径の対数差分値 $d(\log D)$ で除した値のことである。この図より本実験で用いた多孔質体の細孔は比較的均一であること、またメディアン細孔半径もサブミクロンオーダーで非常に緻密な多孔質体であることがわかる。

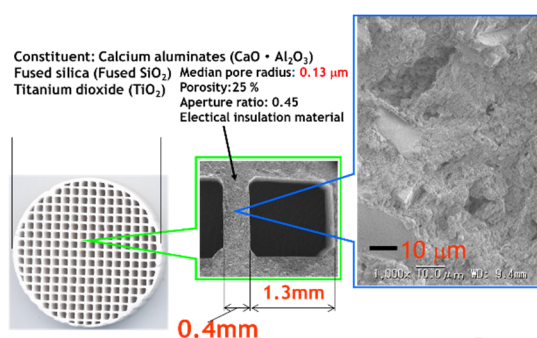


図8 本研究で使したハニカム多孔質体形状詳細

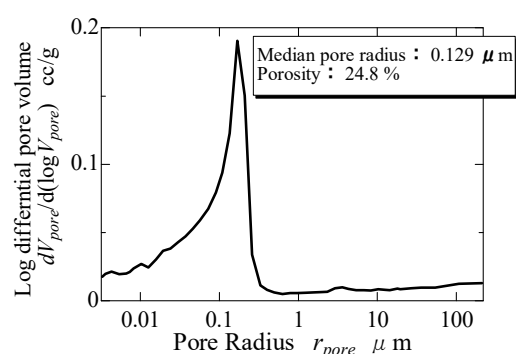


図9 本研究で使したハニカム多孔質体の細孔径分布

2. 2 実験方法

上述したように、アルカリ水電解の定常実験を行うと、印可する電圧によっては、電極部の温度が電解液の飽和温度より高くなり沸騰が発生することが考えられる。沸騰が発生

すると電極面が水素気泡に覆われることによる律速ではなく、熱的な沸騰限界熱流束の状態になってしまう恐れがある。本研究では、まずハニカム多孔質体による CHF 向上手法が、アルカリ水電解に適用できるかを確かめることを最初の目標としているため、電極部の温度が上昇しすぎないように非定常実験を実施した。すなわち、最初に、実験装置を氷水の入った容器に入れできるだけ温度の低い状態からスタートした。電圧の上昇速度は 1V/秒とし、実験中は、電極面温度を常に測定し、壁面温度が沸騰の起きない温度であることを確認した。

2. 3 実験結果および考察

2.3.1 沸騰曲線と水電解曲線のアナロジーの検証

沸騰現象と水電解にはアナロジーがあることが推察されるが、本節ではその検証を行った。まず、沸騰曲線の図 10 について、説明する。図の縦軸は熱流束、横軸は過熱度である。沸騰では加熱の方法によって沸騰曲線の形状が異なる。すなわち、図 11 に示すように、流体加熱によって伝熱面の温度（過熱度）を制御するか、もしくはヒータへの加熱量で熱流束を制御するかによってその形状が異なる。最初に熱流束を制御した場合について説明する。熱流束を少しずつ上げていくと、蒸気泡が発生開始する前は、自然対流伝熱(図の AC 間)である。C 点で沸騰開始すると、沸騰は自然対流に比して非

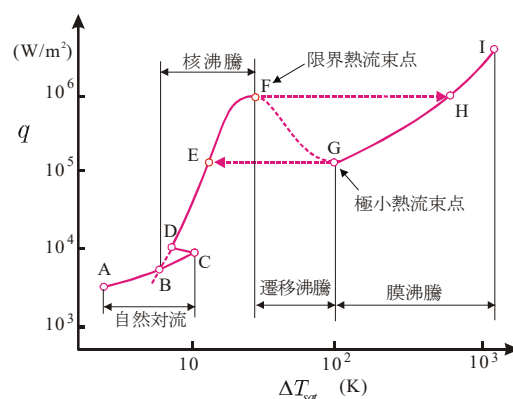


図 10 沸騰曲線

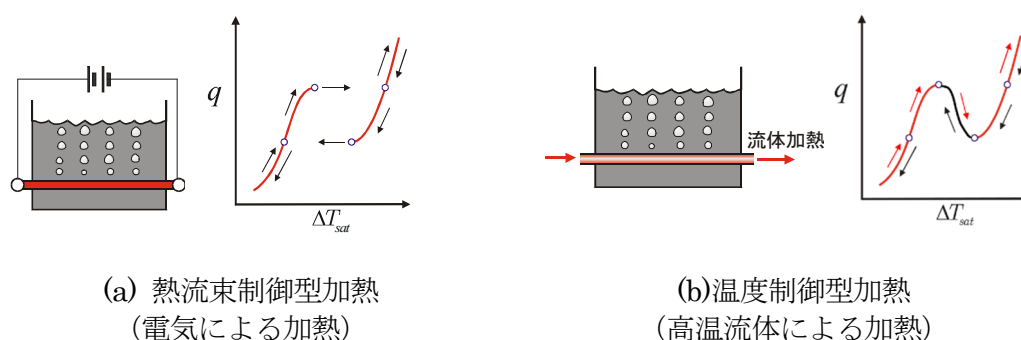


図 11 加熱方式による沸騰曲線の相違

常に熱伝達率が高いため、過熱度は D 点まで急減する。一度、沸騰が開始されると、熱流束を下げてでも B 点まで沸騰はとまることはない。BF 間の領域は核沸騰領域と呼び、気泡は伝熱面上のキャビティと呼ばれる小さなキズから発生する。過熱度が比較的低い領域である BE 間は孤立泡領域と呼び、気泡は合体することなく単独で成長・離脱を繰り返して

液体をかき混ぜる。EF 間の領域は干渉領域と呼ばれ、熱流束の増大にしたがって発泡点数の増加に伴い、気泡同士が互いに干渉し、気泡は伝熱面から離脱後に合体する気泡も現れるようになる。これ以上熱流束をあげていくと、非常に多くの発泡点から蒸気が噴出し蒸気柱を形成するようになる。この状況になると蒸発にともなう上向きの蒸気流と重力による下向きへの伝熱面への液体供給の流れが対向流であるのに起因して、ついには F 点で核沸騰の限界となり、伝熱面が一瞬で乾き、伝熱面温度が急上昇し、H 点へと短時間で遷移する。この現象を沸騰遷移という。F 点は限界熱流束点(critical heat flux point, CHF point)と呼ばれており、沸騰を利用した様々な伝熱機器において伝熱面熱負荷の上限となるため実用上非常に重要である。H 点の沸騰様式は膜沸騰と呼ばれ、伝熱面と液体の間に熱伝導率の悪い蒸気膜が存在し、伝熱面からの熱輸送は蒸気膜を介しての熱伝導支配となるが、蒸気の熱伝導率の悪さから同じ熱流束を維持するためには、非常に温度差が大きくなる。このような理由により、熱流束制御型の加熱の場合には伝熱面温度が急上昇する。膜沸騰状態において熱負荷をあげると伝熱面が赤熱し、ふく射の効果も大きくなっていく。その条件から、逆に I 点から徐々に熱流束を下げていくと H 点を通り過ぎ、G 点までは膜沸騰状態が維持され、これよりも熱流束を下げると、膜沸騰から核沸騰への遷移(GE 間)が起こる。このように、熱流束制御型の場合には核沸騰と膜沸騰の間の遷移には熱流束の上昇時と下降時で経路が異なるヒステリシスが存在する。このことは、N 字カーブが沸騰の特性を表す本質と考えると縦軸、すなわち熱流束を制御する場合には、ヒステリシスが存在し、遷移沸騰領域を描くことはできないが、横軸、すなわち過熱度を制御する場合にはヒステリシスは存在せず、遷移沸騰領域も描くことが可能となることを示す。

以下では、沸騰に関する沸騰特性と水電解特性曲線を比較検討するため、まずは電極面上に何も設置しない状態で検討を行う。沸騰における熱流束制御は、水電解では、電流密度制御に対応し、温度制御（過熱度制御）は、電圧制御に対応する。

図 12 は、それぞれ電圧制御と電流密度制御を行って水電解特性曲線を取得した実験データである。この図から明らかなように、電圧制御の場合には、沸騰曲線の遷移沸騰領域が捉えられている（図 11 (b) の状態）。一方で、電流密度制御の場合には、沸騰における遷移沸騰領域を確認することができず、使用した直流電源の最大電圧に一瞬で到達した。これらの結果より、沸騰と水電解にはアナロジーが存在するという興味深いことを確認できた。なお、この電流密度の極大点を限界電流密度 (Critical Current Density, CCD) 点と本研究では呼ぶことにする。また、図 13 にアルカリ水電解時の様相を示す。沸騰現象に比べて、低電圧領域 (5V) における気泡サイズは 0.1 mm 程度と極めて小さく、限界近傍の 14V 付近では、沸騰と同様に小さい気泡が合体して大きな気泡に成長しているのが観察された。

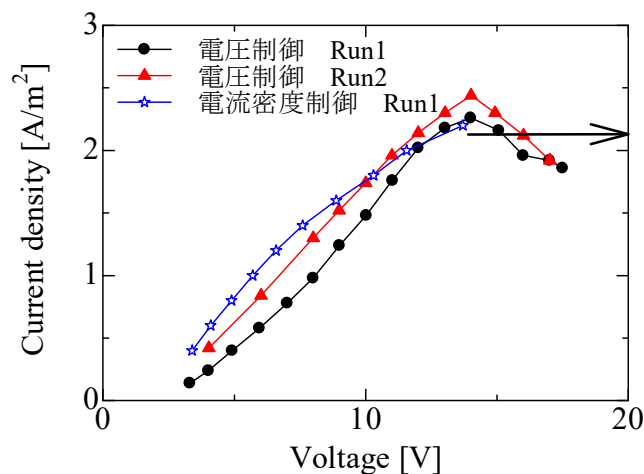
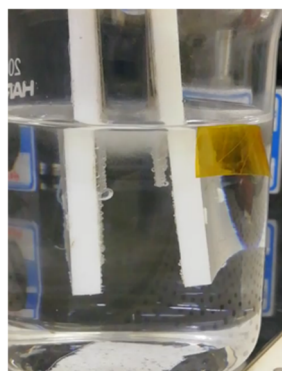
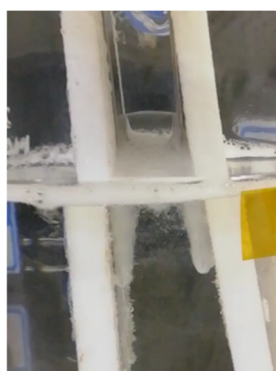


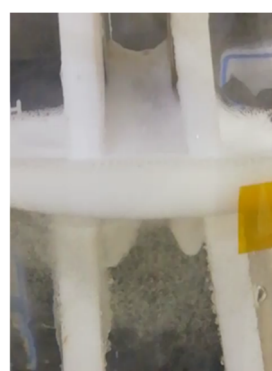
図 12 電圧制御と電流密度制御による水電解特性曲線の相違



印可電圧： 5 V



印可電圧： 7.5 V



印可電圧： 14 V

図 13 アルカリ水電解時の様相

2.3.2 ハニカム多孔質体の毛管力が水電解特性曲線に与える影響

沸騰冷却の限界、すなわち CHF 点を大幅に向上させることができたハニカム多孔質体をアルカリ水電解に適用した場合の結果について述べる。ここで重要な点は、毛細管現象であるので、電極面上にハニカム多孔質体を密着させて設置した場合 (GAP = 0) と電極面とハニカム多孔質体の間にスペーサをおくことで 0.5mm の隙間をおいた場合 (GAP=0.5 mm) の実験を行った。なお、単純に多孔質体を設置しない場合と比較していないのは、用いたハニカム多孔質体はアルミナ製、すなわち絶縁体であるため、このハニカム多孔質体を設置した電極は電極間の抵抗がハニカム多孔質体を設置しない状態の電極よりも大きくなってしまいうので、ハニカム多孔質体を設置した場合の電極と何も設置しない裸面電極とを比較することはできないからである。再現性を検討するために、実験を 3 回ずつ行った。使用したポーラス体の厚さは 2 mm と 5 mm である。電圧を 0V から 1 V/

秒で 45V まで上昇させた。

図 14 で示した図(a)は水電解の電圧電流曲線であり、横軸は電圧、縦軸は電流を示し、図(b)は横軸に電圧、縦軸は陰極の裏面の壁面温度である。なお、ハニカム多孔質体の厚さは 2mm の場合である。この図より、ハニカム多孔質体を電極に密着させたとき (GAP = 0) の方が GAP = 0.5 mm の場合に比べて CCD 点が 1.2 倍になるという興味深い結果を得た。図 14(b)に、この時、計測された壁温の温度を示しているが、どの条件でも 100℃以下であることから、この CCD 点向上は沸騰気泡による影響は考える必要は無く、水電解時のハニカム多孔質体の毛細管現象に起因するということを示している。

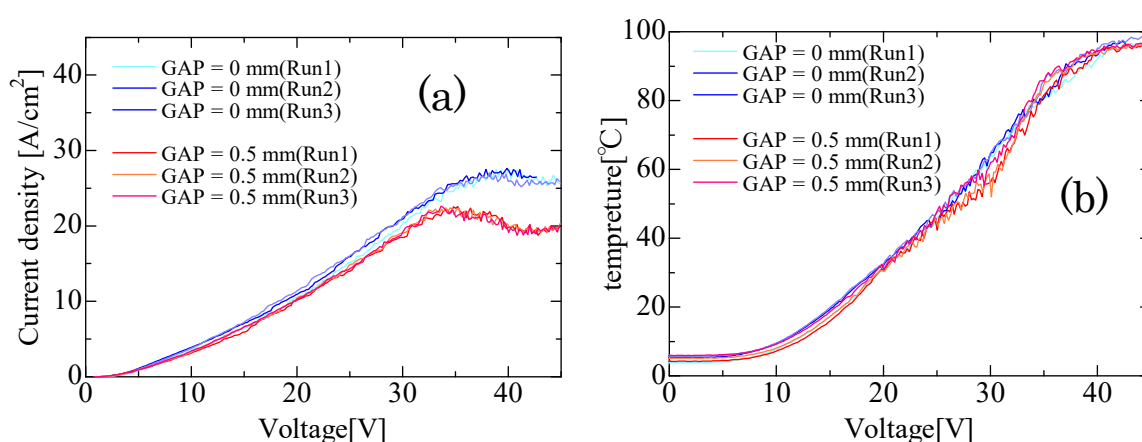


図 14 ハニカム多孔質体の毛管効果が水電解特性曲線に与える影響

(a)電圧と電流の関係、(b)電圧と壁温の関係

(ハニカム多孔質体の厚さ：2mm)

図 15 はハニカム多孔質体の厚さが 5mm における実験結果である。この場合においても多孔質体を密着させている GAP= 0 の場合の方が図 15 から CCD 点が向上しているのは明らかだが、2mm の多孔質体の時と比べて上昇率は大きくは変わらなかった。これまでの沸騰に関する限界熱流束を規定する毛管限界モデルによると厚さは薄くなるほど限界性能は向上するはずである。今回のこの結果をさらに検討するため、さらに厚さを変化させて今後検討を行う予定である。

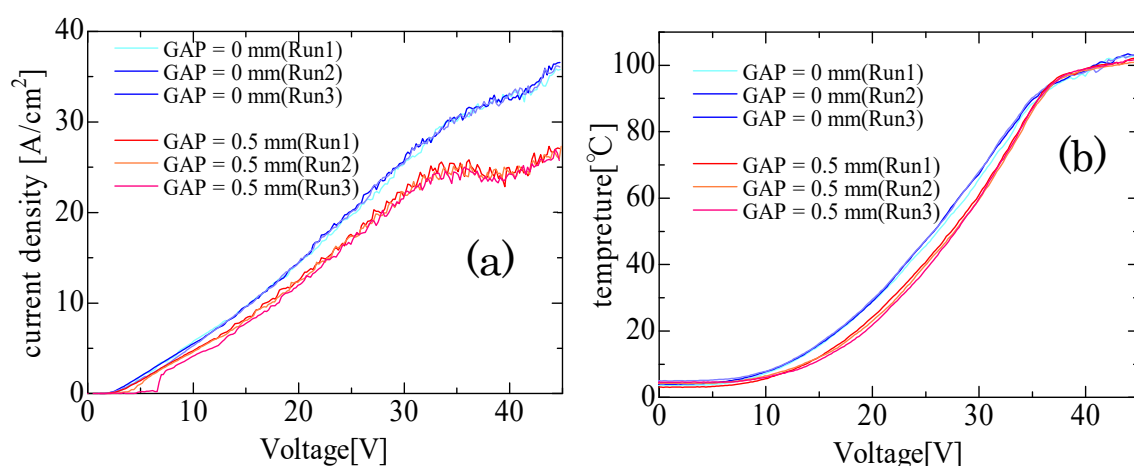


図 15 ハニカム多孔質体の毛管効果が水電解特性曲線に与える影響
電圧と電流の関係、(b)電圧と壁温の関係
(ハニカム多孔質体の厚さ：5mm)

3. まとめ

これまで伝熱面上にハニカム多孔質体を設置するというシンプルなアイディアで、CHF を従来比 300%以上向上させてきた。その原理は、プール水中の発熱面上にハニカム多孔質体を設置し加熱するとハニカム多孔質体底部には気液相変化に伴いメニスカスが形成される。加熱によりそのメニスカス部が蒸発すると強烈な毛管力で伝熱面に液体が供給され、それと同時に、伝熱面近傍で発生した蒸気を迅速にマクロ孔（蒸気排出孔）から排出させる。その結果、気液の循環が一次元的に促進させられるため、大伝熱面においても CHF が向上した。本研究では、この冷却におけるアイディアをアルカリ水電解の高性能化の適用性について実験的に検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

1. 沸騰曲線と水電解特性曲線は、極めて類似の現象で有り、熱流束制御の場合のヒステリシスや、温度制御の場合には沸騰曲線の全貌が確認できたが、全く同様に熱流束制御は、電流密度制御、温度制御は電圧制御の場合と考えれば全く同様な結果が得られた。
2. ハニカム多孔質体を電極面上に設置すると水電解特性曲線の CCD 点が向上するという興味深い知見が得られた。一方で、ハニカム多孔質体の厚さについては、その影響ははっきりとは確認できなかった。今後ハニカム多孔質体の幾何形状および電極自体をハニカム多孔質体に変更するなどして性能向上を図っていきたい。

また、金属製のハニカム多孔質を用いてそれ自体を電極として用いることでさらなる高性能化を検討していく予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成をもとに行われた。ここに謝意を表します。