

固体高分子膜を用いた水の電気分解における 消費電力低減の検討

安田 信也¹⁾・房野 俊夫²⁾・三宅 琢磨³⁾・大塚 馨象⁴⁾

Reduction of electric power consumption in electrolysis of water using proton exchange membrane

Shinya YASUDA, Toshio BOUNO, Takuma MIYAKE, Keizou OHTSUKA

Abstract

Electrolysis of water is the technology for producing hydrogen by electric energy (direct-current electricity). In this study, we made a electrolytic cell with proton exchange membrane, and we studied how electrolyte composition and operating temperature affect hydrogen production and power consumption.

The results are as follows:

- (1) Production of hydrogen by electrolysis of water is equal to Faraday's law of electrolysis. In addition, if electrolytic current is equal amount, production of hydrogen is not related with electrolyte temperature.
- (2) Applied power of electrolysis decrease with an increase in electrolyte temperature.
- (3) Power saving operation can be achieved by using seawater for electrolyte than tap water and purified water.

Key Words:

Electrolysis of water, Production of hydrogen, Electrolyte temperature, seawater, tap water, purified water

1. はじめに

地球環境への影響の少ないクリーンエネルギーの開発・利用が望まれており、中でも水素エネルギーが注目されている。特に水素を製造する際に CO₂ を排出しない太陽光発電、風力発電などの自然エネルギーや原子力を利用した水の電気分解(電解)による水素製造技術が注目されている。

水の電気分解は電気エネルギー(直流電流)により水素を製造する技術であり、実際に電気分解を行う際には、電気分解セル(以下、電解セル)に印加する電力値を低減することが望まれている。そこで、電解液組成や運転温度が水素発生量や使用電力にどのような影響を与えるかを検討した。

2. 水の電気分解法の種類と特徴

水の電気分解法は、大きく分けて2つある。「アルカリ水電解」と「固体高分子水電解」である。表1に水の電気分解法の種類を示す。

アルカリ水電解は、高温高圧型も開発されてきているが、表1では従来のアルカリ水電解について示した。アルカリ水電解は、既に製品化されて販売されている。

1) 電気電子工学専攻大学院生
2) 佐土原高校教諭
3) 電気電子工学科技官
4) 電気電子工学科教授

固体高分子水電解は、製品化している企業もあるが未だ開発途上のものである。

- 固体高分子水電解は、アルカリ水電解に比べて、
- ①高電流密度であることからコンパクト化が可能
- ②電解質が固体であることから扱いが容易で高純度の水素を製造できる

ということを特徴としている。

本研究では固体高分子水電解により水素を製造することを目標とした。

表1 水の電気分解法の種類¹⁾

	アルカリ水電解	固体高分子水電解
電解温度[°C]	80	120
電解圧力[Pa]	10万	50万
電流密度[A/cm ²]	0.175	1.0
水素ガス純度[%]	99.8~99.9	99.999
導電性イオン	OH ⁻	H ⁺

3. 電解セルの製作及び実験装置

3.1 電解セルの製作

これまでの研究で電極間隔が狭いほど効率良く水素を回収できている²⁾。そこで電解セルは図1に示すように分離膜に固体高分子膜「Nafion[®]112」を用い、その両側に白金—イリジウム電極（給電体）（以下、Pt-Ir 電極と略す）を配置し、アクリル製の水槽で挟む構造にした。また、本研究では電解液温度の影響を検討するために水槽型電解セルとした。

図2に電解セル寸法概略図、表2に仕様を示す。

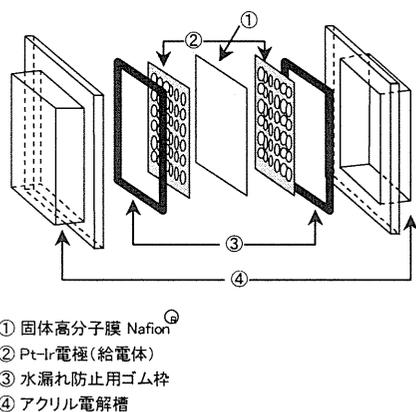


図1 電解セル構成図

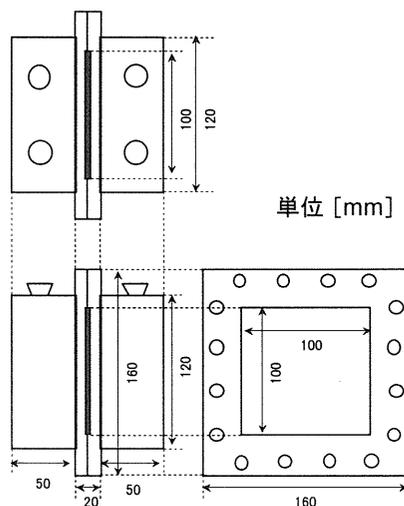


図2 電解セル概略図

表2 電解セルの仕様

電解槽	容積	450 (cm ³)
固体高分子膜	名称	Nafion [®] 112
	電極有効面積	100 (cm ²)
	寸法	130×130 (mm)
	製造元	Du Pont 社
電極(給電体)	材質	Pt-Ir
	面積	121 (cm ²)
	製造元	ダイソー(株)

3.2 システム構成

直流電源により電解セルに電力を供給し水素を発生させ、メスシリンダーを用い水上置換法で回収した(図3)。また、液温度は電解セルに熱電対を挿入して測定した。

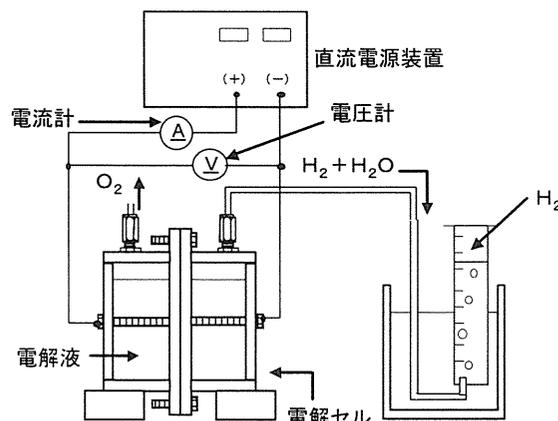


図3 システム構成図

4. 電気分解による水素の発生

4. 1 水の電気分解による水素の発生

電解液に水道水を用いて電気分解を行い、電流密度に対する水素発生量と電流効率を求めた結果を図4に示す。

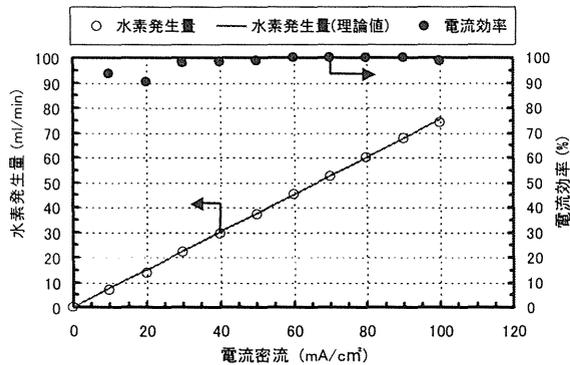


図4 電流密度に対する水素発生量

図4に示すように電流に対する水素発生量はファラデーの法則に基づき電流効率は100%近いことが確認できた。

ここで、水素発生量(理論値)はファラデーの法則に基づく値であり、その理論値との差を電流効率としている。ファラデーの法則とは両極に生じる物質量は、その間通した電気量に比例することをファラデーが実験的に明らかにしたものである。標準状態(0℃、1気圧、1mol=22.4ℓ)におけるファラデーの法則による水素発生量(理論値) $H(\text{ml}/\text{min})$ は

$$H = 6.96 \times I \quad (1)$$

ここで、 I : 供給電流(A)となる。

なお、(1)式は標準状態のときであり、実際の水素発生量はボイル・シャルルの法則を用いて実験時の条件と合わせる必要がある。

また、(1)式より水素発生量は電流値に比例することから、ここでは電流効率 $\eta_1(\%)$ を次式のように定義する。

$$\eta_1 = \frac{\text{発生した水素量相当の電流値}}{\text{電気分解に流した電流値}} \times 100 \quad (2)$$

4. 2 電解液温度が水素発生に及ぼす影響

電解液に水道水を用い、電解液温度(T_w)を T_w =常温(22)、40、60、78.5 と変化させたときの水素発生量に及

ぼす影響を検討した。

図5は電流値を3Aから10Aまで変化し、電解槽の温度に対する水素発生量を示す。

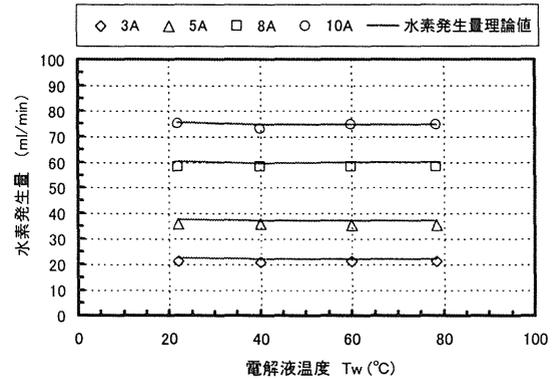


図5 電解液温度に対する水素発生量

水素発生量はファラデーの法則により電流値(電気量)にしか依存しないので理論的には電解液温度の変化に関係なく一定であり、図5より実験によってもそれを明らかにできた。

次に電解液温度(T_w)を変化させたときの温度に対する電圧値、印加電力に対する水素発生量を図6、7に示す。

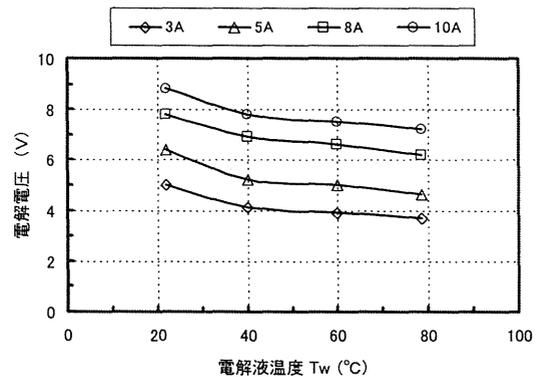


図6 電解液温度変化に対する電圧値の推移

図6より電圧値は電解液温度(T_w)を上げると低下し、 $T_w=78.5$ 時では常温($T_w=22$)時と比較して最大で約2(V)低下した。また、この結果が図7にも反映されており、電解液温度を上昇させると常温($T_w=22$)時と比べて低い印加電力で水素を発生できている。また、表3より $T_w=78.5$ 時が最も電力を低減でき、常温($T_w=22$)時と比べて21.1%低減できた。この原因として、温度

上昇に伴って液抵抗(比抵抗)が低下し、電気伝導率は向上することから電圧値が低下し、この結果印加電力低減に繋がったと考えられる。

以上の結果より電解液温度を上昇させ電気分解を行うと、より省電力で運転を行えることが確認できた。

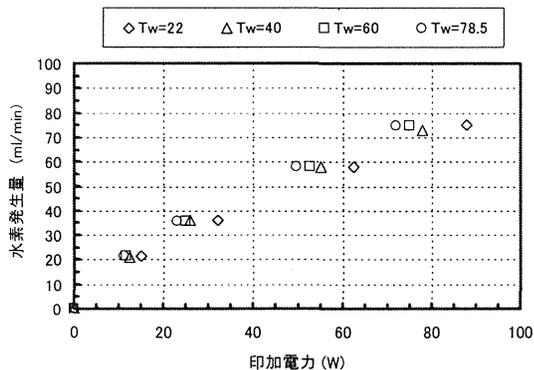


図7 印加電力に対する水素発生量

表3 常温(Tw=22)を基準とした電力低減率

電解液温度(Tw)	電力低減率(%)
40	13.1
60	17.0
78.5	21.1

4. 3 電解液組成の水素発生に及ぼす影響

電解液に水道水、精製水、海水を用いて液組成の違いによる水素発生への影響を検討した。

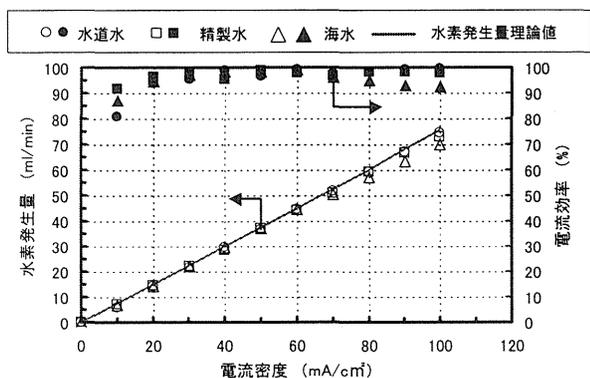


図8 電流密度に対する水素発生量

図8より水道水、精製水を用いた場合はほぼ電流効率 100%であったが、海水を用いると電流密度 60(mA/cm²)以降から電流効率がやや低下する結果となった。海水を電気分解すると水素極側には塩化マグネシウム(MgCl₂)と思われる白い沈殿物、酸素極側には硫

酸マグネシウム(MgSO₄)と思われる析出物が給電体にわずかに付着しているのが確認でき、それが水素発生に影響を及ぼしたと考えられる。

次にこのときの印加電力に対する水素発生量を図9に示す。

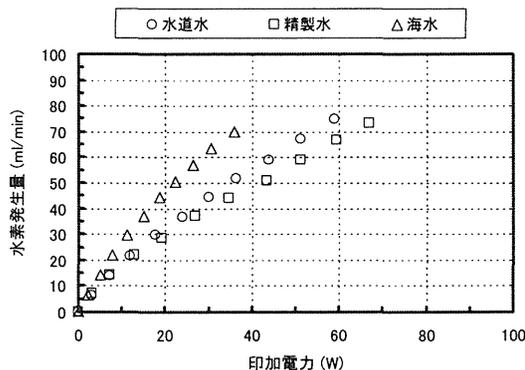


図9 印加電力に対する水素発生量

表4 海水を用いたときの電力低減率

電解液名	印加電力 [W]	電力低減率 [%]
海水	15.9	(基準)
水道水	25.8	38.2
精製水	29.6	46.0

図9、表4に示すように海水を用いたときに最も省電力で水素を発生でき、水道水よりも38.2%、精製水よりも46%低減できた。これは、海水は他の2つより多数のイオンを含有しており、最も液抵抗の影響が少ないことが原因と考えられる。

4. 4 海水と食塩水による水素発生量の検討

4. 3で電解液に海水を用いたときは水素極側には塩化マグネシウム(MgCl₂)の沈殿、酸素極側には硫酸マグネシウム(MgSO₄)の析出が確認でき、それが水素発生を妨げていると考察した。しかし、海水には塩素、ナトリウム、硫黄などの元素も含まれており、これらの元素が水素発生に影響を及ぼしているとも考えられる。そこで、ここでは塩分濃度 1%, 3%の食塩水と海水を用いて電流値 10A 一定で 180 分間実験を行い、水素発生量への影響について検討を行った。なお、今回使用した食塩水は水道水に食塩を溶解したものをを用いている。

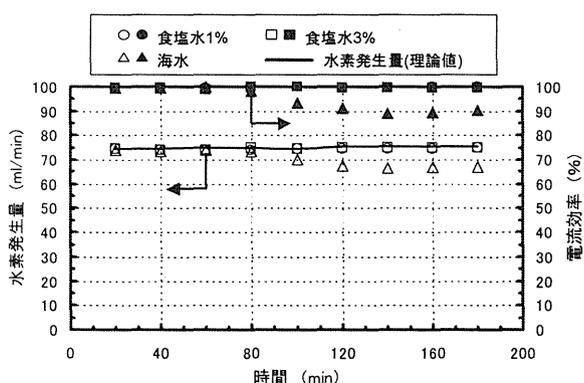


図 10 水素発生量の経時変化(10A 一定)

図 10 より食塩水 1%, 3%は水素を理論通り回収できているのに対し、海水の電流効率率は80min 以降では約10%のロスが見られた。この結果よりナトリウムは水素発生に影響を及ぼさないことが確認できた。また塩素、硫黄はそれ単体では存在せず、塩化マグネシウム(MgCl₂)、硫酸マグネシウム(MgSO₄)となることから、4. 3で考察したようにこれら2つが水素発生に影響を及ぼしていると考えられる。

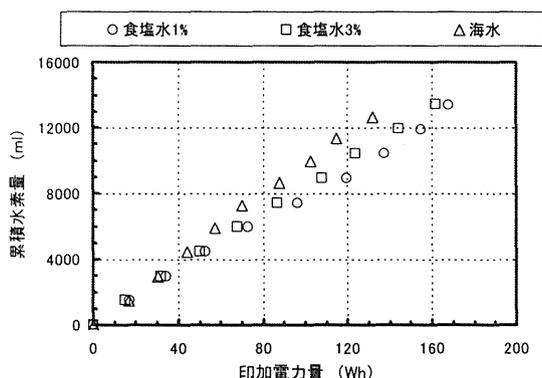


図 11 印加電力に対する累積水素量

表 5 海水を用いたときの電力低減率

電解液名	消費電力量[Wh]	電力低減率[%]
海水	50.0	(基準)
食塩水 1%	70.4	29.0
食塩水 3%	63.1	20.0

図 11、表 5 より海水を用いると最も電力を低減でき、食塩水 1%に比べて29%、食塩水 3%に比べて20%低減できた。この結果より海水は最も液抵抗が低く、電気伝導性が高い電解液と言える。

しかし、海水電解は長時間行くと様々な沈殿物や析

出物が発生し、水素発生量の減少が予想される。そのため外部からポンプなどで海水を供給し強制循環させ沈殿物、析出物を外部に排出するシステムを構成するなど工夫して海水電解を行う必要があると考えられる。

5. 水温上昇に消費される電力の検討

5. 1 水温上昇に消費される電力について

これまでの実験で、電解液温度の上昇が確認できた。そこで、電解セルに印加される電力のうちの何割かは電解液の水温上昇に消費(ロス)されていると考えられ、以下でその消費電力の求め方を検討した。

電気分解を行うのに理論上必要な最小の電圧を理論分解電圧(=1.229V)という。しかし水素極、酸素極それぞれの電極に過電圧が存在する問題等から理論分解電圧では実際に電気分解は行われず、実際に電気分解を起こす最小の電圧の目安は理論稼動電圧(=1.48V)とされている。図 12に水の理論分解電圧と理論稼動電圧の温度依存性を示す。

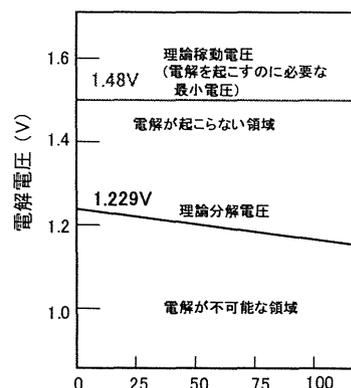


図 12 水の理論分解電圧と理論稼動電圧の温度依存性³⁾

図 12 の理論分解電圧(=1.48V)以上の部分を本研究ではすべて水温上昇に消費(ロス)した電力と仮定して(1)式と以下の式より消費電力を求めることとする。

$$\text{電圧効率 } \eta_v[\%] = (\text{理論稼動電圧}[\text{V}] / \text{実際の分解電圧}[\text{V}]) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{エネルギー効率 } \eta_E[\%] = (\text{電圧効率}[\%] \times \text{電流効率}[\%]) / 100 \quad (3)$$

(3)式のエネルギー効率は電気分解に使われた電

気エネルギーのうちの何%が水素発生に使われたかを表す指標であることから、水温上昇に消費(ロス)した消費電力は(4)式で求めることができる。

$$\text{消費電力}[W] = \text{印加電力}[W] \times (100 - \text{エネルギー効率} \eta_1 [\%]) \quad (4)$$

5. 2 電解液組成に対する消費電力の検討

電解液に水道水、精製水、海水の3種類を用いて電流値を2, 4, 6, 8, 10(A)と変化させそれぞれ60分間実験を行い電解液温度、水素発生量を測定した。なお電解液の温度は酸素極側に熱電対(クロメル-アルメル)を挿入して測定を行った。また、測定した結果を元に5. 1で導出した式より消費電力を求め、電解液の水温上昇との関係について検討を行った。

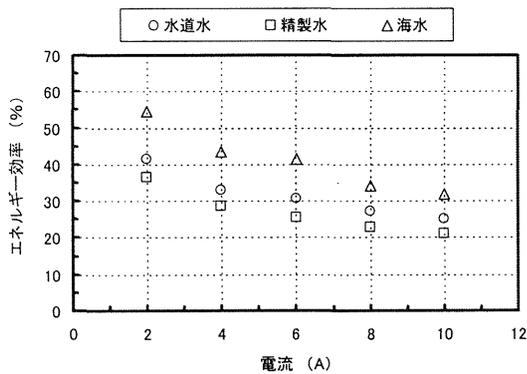


図1.3 各電流値におけるエネルギー効率

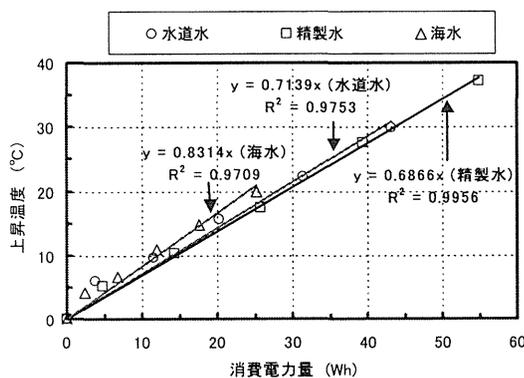


図1.4 水温上昇に消費した消費電力量と上昇温度の関係

図1.3よりエネルギー効率は海水を用いたときが最も高いことが確認できた。しかし、すべての電解液において電流値が高くなるに従いエネルギー効率は

低下する結果となった。これは電流値を増やすために電圧値を増加させる必要があり、電流値の増加に従い電圧効率が低下していることが原因と考えられる。また、図1.4より海水を用いたときが水温に消費(ロス)した電力量は最も少ないことが確認できた。これは海水を用いたときが最も省電力で電解セルを運転でき、なおかつエネルギー効率も最も高いことから水温にロスした分が少なくなった原因と考えられる。

6. まとめ

本研究を総括すると以下のようにまとめられる。

- (1) 水の電気分解により発生する水素は、ファラデーの理論に従って電流効率がほぼ100%で発生することが確認できた。また、電解液温度(Tw)に対する水素発生量は変化がなく、水素発生量は温度の影響を受けないことが確認できた。
- (2) 電解液に水道水を用いたとき電解液温度(Tw)を上昇させると電解セルへの印加電力が低下し、Tw=78.5のとき常温(Tw=22)時に比べ21.1%の電力低減が確認でき、温度を上げることが電解セルの消費電力削減に有効であることを明らかにした。
- (3) 製作した電気分解セルでは液組成の影響は大きく、電解液に海水を用いたときが最も省電力で運転を行えることが確認できた。
- (4) 電解液に海水を用いたときがエネルギー効率は最も高いことが確認できた。しかし、印加電力の5割以上は電解液の水温上昇に使用(ロス)されており、さらに電力低減の検討を行う必要がある。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁(監修): 1999/2000 資源エネルギー年鑑 通産資料調査会 1999.1
- 2) 森園竜浩 他: 宮崎大学工学部紀要 第31号 2002.7
- 3) 松田好晴 他: 「電気化学概論」 丸善(株) 1994.9