

水電解 - 最近のトピックス

神谷信行

横浜国立大学 横浜市保土ヶ谷区常盤台

Recent Topics on Electrolysis of Water

Nobuyuki Kamiya

Electrolysis of water has been performed for hydrogen production for a long time and the technology could be matured. However, at the request of clean energy system, more efficient and economical larger scale electrolyzer are required. This report includes recent topics on research and development of electrolysis by various methods.

1. はじめに

水電解は古来から行われており、確立された技術の一つではあるが、化石燃料、石油や天然ガスの改質による安価な水素が入手される現状では電解による水素製造はどうしてもコストの面で引き合わない。しかし、限りある化石燃料、さらに化石燃料を使用した後の二酸化炭素の問題などを考えると一次エネルギー源を化石燃料以外に求めた場合には水電解は現在最も信頼できる技術といえよう。上述のように水電解は確立された技術とはいえ、大量の水素を安価に供給するためには現在の商用電解槽でも必ずしも満足いくものではなく、電極の改良、セパレーター、システム等研究が続けられている。以前、本誌には阿部氏¹⁾の詳細な紹介記事があり、1984年にカナダで行われた第5回WHEC会議の発表を中心に解説されている。それ以降、ゆっくりではあるが世の中の動きにあわせて電解技術も確実に変化している。ここでは最近の水電解技術についての話題を提供したい。

2. アルカリ水電解

アルカリ水電解は最も進んだ電解技術であり、商業用水電解はすべてがこの種の電解法であるが、電極、セパレーター、システムなどの研究は引き続いて積極的に進められている。

2.1 電極材料

アルカリ水電解では主にNi系の基体、電極が使われており、商業電解槽にも多く採用されている。これらの電極は特性を上げるため表面拡大の方法がいろいろ考えられておりポーラス板やエキスパンド材に触媒をコーティングしたり、ラネーニッケルやニッケル-亜鉛合金を被覆した後アルカリ溶出する方法がよく知られている。

FeあるいはNi基体上にNiをメッキすることは通常よく行われているが耐食性、強度の点でステンレス材料を基体として利用することが望まれる。Capuanoら²⁾はステンレス網の上にまずウッド浴でNiをメッキし、その上にさらにRaney Ni粒子(38 μ m)を含むNiイオンワット浴でNiとRaney Niを共析させ、最後にアルカリで活性化し、優れたNiカソードを作成した。一方、共電着法で作ったRaney Niの酸化還元挙動を調べ、サイクリック電解の結果から酸化還元反応の過程でNi(OH)₂が生成していることが指摘された³⁾。Niは水素発生を行うとhydrideを生成し過電圧が徐々に増加する⁴⁾。hydrideの生成はX線で確認されている。Rauschら⁵⁾はRaney Niの1-10nmの電極孔の理論的解析を行った。R. E. Gizら⁶⁾は軟鋼のうえにNi-Fe、Ni-Sn、Ni-S、Ni-Co-Zn、Ni-Znをdepositさせた後酸あるいはアルカリ中で活性化し、表面積拡大による高性能水素発生用電極を作製した。特にNi-Co-Znは28% KOH溶液、70°C、135mA/cm²での電解で過電圧が0.1V以下であった。Gonzalesら⁷⁾はNiSカソードのアルカリ中における反応機構を調べて、速いVolmer過程に引き続いて遅い電気化学的脱離(Heyrovsky)過程が起こることを示した。また珪素化合物電極、FeSi₂、FeSi、CoSi₂、TiSi₂等は酸性、アルカリ性水電解のカソードとしてよい安定性を示しているとの報告がある⁸⁾。Divisekら⁹⁾はカソードとしてNi/Al/Pt合金を、アノードにはカルボニルNiとCo₂O₃、LaNiO₃、La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Co_{0.2}O₃をバイポーラ電極に応用して電極特性、評価を行った。PW₁₂O₄₀³⁻、PMo₁₂O₄₀³⁻等のヘテロポリ酸を含む溶液中でNi、Feを析出すると活性なカソードができ、Hg、Cdのような被毒物存在下でも活性が落ちない¹⁰⁾。またLa(H₂PO₄)₃+La(OH)₃+Ni powder (LPBN)にRu、Rhを含めて300°Cで重合させたものは0.5ppmのFeを含む30% KOH中、375mA/cm²で水素発生を行っても活性が落ちなかった¹¹⁾。

酸素発生用電極としてはニッケル系、ペロブスカイト型の複合電極が多く報告されている。フリーズドライ法でペロブスカイトやその他の複合酸化物粉体を作成し、アルカリ中で酸素発生が調べられた。La_{1-x}Sr_xM'_{1-y}M_yO₃ (M, M'=Co, Ni, Fe, Mn)型のペロブスカイトがよい特性を示した¹²⁾。Raney Niとスピネル型の酸化物(Co₃O₄等)の複合材料¹³⁾をアノードとして1A/cm²の電解を行ったところ過電圧は270-290mVであり、4,000hの耐久実績を示した。真空プラズマスプレー(Vacuum Plasma Spray、VPS)でRaney Niを作ることは知られているが、ここではアノード材料を作るのにもこの方法を適用した。

2.2 セパレーター

Kuleshovら¹⁴⁾は2種類の隔膜を使ったアルカリ水電解槽の理論的計算を行った。1つは複合アスベスト板でフッ素系化合物および無機親水性物質のエマルジョンをスプレーして作った。このものは120°Cまで安定で、平面型セルに適している。もう1つはBaTiO₃を隔膜とするもので140-200°Cまで耐えられ、シリンダー型セルに適している。一方、Botterら¹⁵⁾はガス発生による電極のオーミックな抵抗を測定し、セパレーター/電極界面の3mmのギャップで300mA/cm²の電解時25mVの接触抵抗が生じ、電解に影響を及ぼすことを報告している。

2.3 システム

ロシアでは10m³/hH₂の実験プラントを動かし、0.2-0.4A/cm²の電解で4.5-5.0kW h/m³H₂を得ており¹⁶⁾、1995年には100-500m³/hH₂のプラントを計画中。従来法では高純度水素を得るのにおおがかりな精製装置が必要なため、SPEタイプの電解槽の方が有利であろうとしている。ドイツとサウジアラビアはHYSOLAR計画(後述)で

10kWアルカリ水電解槽 (Julich) の間欠実験を行い¹⁷⁾はSIMELINT (SIMulation of ELEctrolyzers in INTermittent operation) のもとでシミュレートした結果 (温度-電密-セル電圧、電流効率、生成ガス純度) とよく一致した。フランスではオフピーク電力の貯蔵用にEDFとACBが大規模工業用水電解槽を共同で開発している¹⁸⁾。図1に電解槽の一部が示されているが、バイポーラ電極を使ったファイ

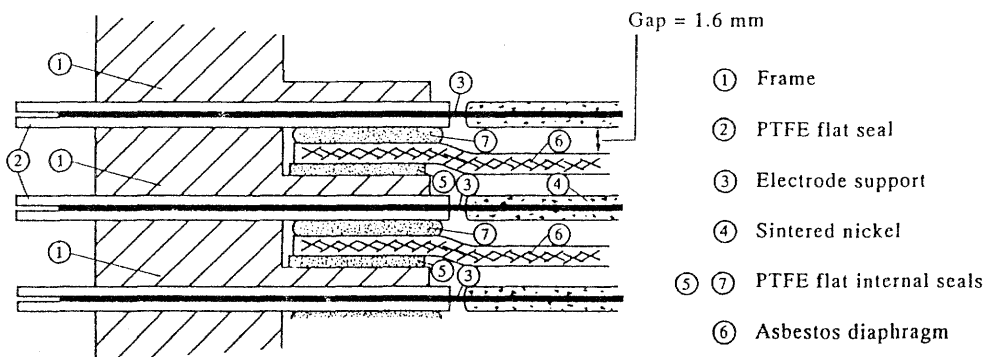


図1 バイポーラ電極を使ったアルカリ水電解槽の構造

ルタープレス型電解槽、120セルからなっている。電極の厚みは0.5mm、電極間隔は1.6mm、130℃、1A/cm²で30barの水素を得る。5kWh/Nm³H₂を目指す。

一方Grasら¹⁹⁾は38% KOH中120-180℃、H₂、O₂加圧下でオーステナイト系ステンレスおよびニッケルベースの合金の耐食性を調べ、最も耐久性のある材料は310 (L)SSとAlloy 800であることを報告した。

3. 固体高分子電解質水電解

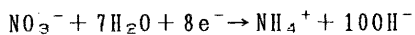
米国GE (General Electric) 社によって1970年代初期に始められた水電解法で、アルカリなどの腐食性溶液が不要で水だけを供給すればよいこと、装置材料の選択ができる、両極室が非多孔質の膜で隔てられているため差圧、耐圧性にすぐれていること、さらに高効率、高電密の電解が可能とされるなど多くの特徴を持っている。また従来のアルカリ水電解では生成ガスの隔膜通過を完全に防ぎきれず、高純度の水素ガスを得るためには精製行程が必要になるが、固体高分子電解質水電解は99.99%以上の水素を得ることが容易であり注目されている。

3.1 カチオン導電性高分子膜

固体高分子電解質水電解はほとんどがフッ素系樹脂にスルホン基を付けたカチオン交換膜を使ったものである。この電解槽においては電極と膜の接合が重要な問題である。Applebyら²⁰⁾は図2のようにチタンメッシュの上にアノードはRu-Ir-Taの酸化物を熱分解法で被覆し、カソードはPtを電解でメッキしたものに、さらに双方ともNafionコーティングして200kg/cm²で膜に圧着した。この三次元構造の電極のため接触抵抗が小さくなり、電解特性が向上した。85℃、1A/cm²の電解時、槽電圧は1.85Vであり、この値は1000h後もほぼ同じであった。

3.2 アニオン導電性高分子膜

固体高分子電解質は液漏れなどはないが電極との接触部分はカチオン交換膜を使った場合、強酸性であるため電極としてはPtのような貴金属に限られてしまうことが難点である。そのため、アニオン交換膜を電解質とした水分解の研究がなされている²¹⁾。アニオン交換膜としてTOSO SF-17を使用し、膜の片側にNiCl₂・6H₂Oを置き、反対側から還元剤NaBH₄を浸透させることにより化学メッキで多孔質Ni電極を作成した。つぎにこの膜/電極を使って一方の電極上で硝酸塩(Ni(NO₃)₂等)を還元すると



の反応により電極表面が塩基性になり細孔内にNi(OH)₂が絡み合っ
て密着性のよい複合アノードNi/Ni(OH)₂を作ることができる。Niだけでは酸化還元によって、たとえアルカリ溶液中ではあっても少しずつ溶解してしまうが、水酸化物になっていると酸化時にはNiOOHになり溶解を防ぐことができる。この複合電極を使って 30℃、10A/dm²の電解を行ったところ、酸素過電圧はNiだけの電極に比べて387mVも低い値が得られた。

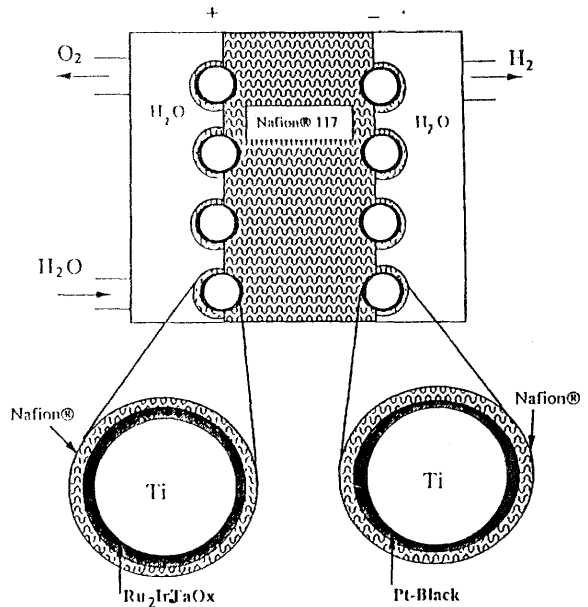
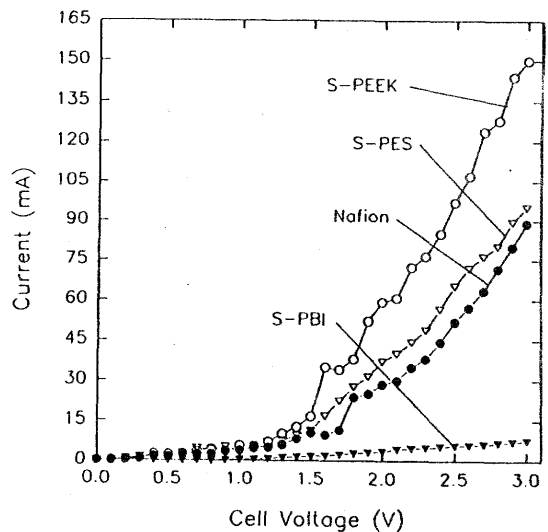


図2 電極/膜接合模式図

3.3 耐熱性高分子膜

固体高分子型水電解は種々の長所を持っているが、電極反応は高温ほど活性が高くなるため、できるだけ高い温度で作動する隔膜が望まれている。水蒸気、生成ガスである酸素、水素の存在下で膜の安定性を検討した結果²²⁾、40種類のエンジニアリングポリマーの中でpolybenzimidazoles (PBI)、polyetheretherketones (PEEK)、polyethersulfones (PES)が高分子基体として可能性があり、これらに官能基をつけることによりイオン性膜を作ることができる。耐熱性では液晶芳香族ポリエステルであるpolybenzimidazolesが200℃まで安定である。polyphenylenesulfides、polysulfones、polyethersulfones、polyketones、polyimidesは300℃まで安定である。またpolyke-



80℃、水蒸気飽和条件、0.5mg/cm² Pt/carbonクロス電極、Sはスルホン化したことを表す

図3 種々の高分子膜を用いた水電解槽の電流-電圧の関係

tonesは還元雰囲気では400℃まで耐えられそうである。これらのポリマーにsulfon基をつけて電解特性を比較した結果を図3に示す。この中でPEEKにsulfon基をつけたS-PEEKは高い電流を流すことができ、Nafion膜に比べても優れた特性を示した。

4. 高温固体電解質型水電解

固体電解質を使う点では固体高分子型水電解と同じであるが、水蒸気を直接電極に供給、水素、酸素を得ることができ、また逆に水素、酸素を導入することにより燃料電池として作動させることが可能であるので、電解による電力の貯蔵、燃料電池による発電を1台で行うシステムの研究が注目されている。

高温で作動する固体電解質としては O^{2-} イオン導電性安定化ジルコニアがよく知られており、この種の研究が多いが、 H^+ 導電性セラミックスの研究も発表されており興味がある。

4.1 安定化ジルコニアを用いた水電解

三菱重工のグループはアノードに $LaMnO_3$ 、カソードに $Ni/Y-SZcermet$ をまた電解質にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いたテストプラントで水分解(SOE)と燃料電池発電(SOFC)を行った²³⁾。大面積平板の電解質板を作ることは難しいが、実験では7.5cmx7.5cmのものを、スケールアップして15cmx15cmのものを留意している。1000℃における結果はSOEの場合 $1A/cm^2$ で1.32V、SOFCでは $0.55A/cm^2$ で0.74Vが得られた。この時の抵抗は $0.48\Omega cm^2$ であった。1993年から1kWのベンチスケールテスト、さらに1996年から100kWのデモンストレーションプラントの建設にはいる予定。図4に示すようにSOEのターゲットは $0.45A/cm^2$ で1.32Vとなっている。

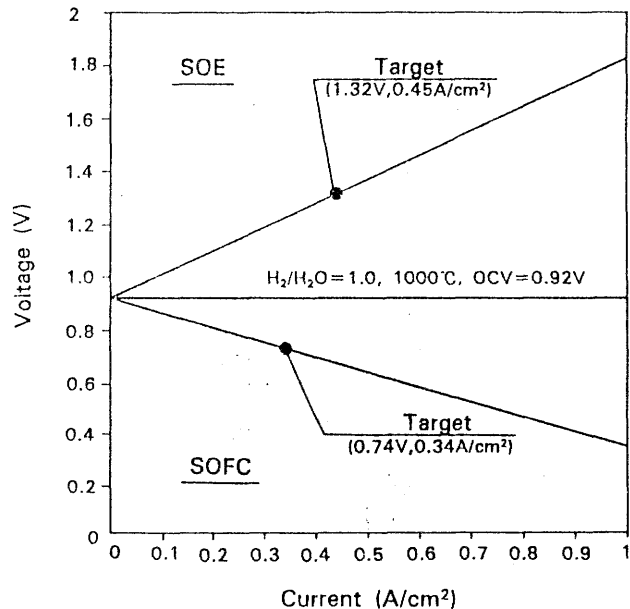


図4 SOE/SOFC可逆セルの特性および開発のターゲット

5. ソーダ電解における水素発生

食塩水の電解で $NaOH$ と Cl_2 を製造することは電解工業の中ではとりわけ重要な部分を占めているが、 $NaOH$ を生成する過程では水素発生を伴うため、水素過電圧の

低減が重要なことである。水銀法から隔膜法、イオン交換膜法へと転換する中で電解電力費は低減されてきたが、その過程で旭硝子（株）のAZECプロセス²⁴⁾の役割は大きい。Ni系水素発生カソードの過電圧は30A/dm²で電解時わずか90mVである。さらに電極間隔を極限まで短縮(zerogap)すること、電解槽停止時の逆電流による電極の劣化を防ぐ工夫がなされるなど注目すべき電解システムである。

6. WE-NET構想

昭和49年に発足したサンシャイン計画、昭和53年に発足したムーンライト計画および平成元年度にスターとした地球環境技術の三つの分野の技術開発を総合的に推進するため平成5年度にニューサンシャイン計画（エネルギー・環境領域総合技術計画）が発足した。この中でエネルギー・環境の一体化のプロジェクトが水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET:World Energy Network)である。クリーンな再生可能エネルギーは電力の形で取り出し、水を分解、生成した水素をエネルギーキャリアーとして利用するが望ましいが、このためには従来から使われてきた商用アルカリ水電解のエネルギー変換効率60～80%はWE-NET構想には不十分でさらに高効率な水電解法が要求されている。サンシャイン計画の研究の中で行われてきた大工試のグループによる固体高分子電解質水電解法はこの要求に適合する最有力候補となっている^{25, 26)}。

水電解による水素製造コスト（H：円/m³）は次式で表される。

$$H = A \cdot B / 8760 \cdot C \cdot D + E \cdot F$$

ここで第一項は固定費部分、第二項はランニングコスト部分で

A：設備費（円）

B：年経費率（%）

C：稼働率（%）

D：水素製造量（m³/h）

E：電力単価（円/kWh）

F：電力原単位（kWh/m³）

固体高分子水電解では高効率化により、第二項の低減は可能であるが、電解槽構成材料が高価であり、固定費が高くなる。このため、固体高分子水電解の特長である高電密電解（200A/dm²）により固定費の低減を目指している。図5には従来から使用されている商用電解槽と固体高分子型水電解槽との比較を示している。商用電解槽の約5倍の電流密度（100A/dm²）で約90%の効率、約10倍の電流密度（200A/dm²）で商用電解槽と同等以上の効率を得ている。4年以上にもわたった長期の実験結果からもWE-NET構想における位置づけには期待が集まっている。

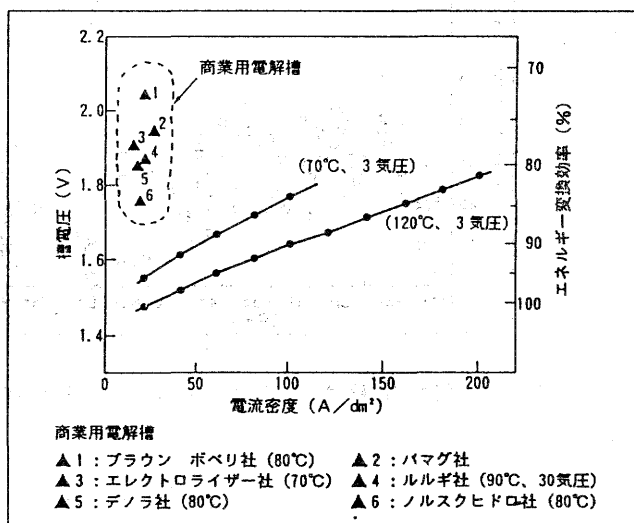


図5 商用電解槽（1～6）と固体高分子型

水電解槽（大工試10kWテストプラント）の比較

商用電解槽の約5倍の電流密度（100A/dm²）で約90%の効率、約10倍の電流密度（200A/dm²）で商用電解槽と同等以上の効率を得ている。4年以上にもわたった長期の実験結果からもWE-NET構想における位置づけには期待が集まっている。

7. HYSOLAR 計画

ドイツとサウジアラビアは1986年HYSOLAR (HYdrogen from SOLAR energy) 計画²⁷⁾と呼ぶ共同研究に同意した。このプロジェクトは太陽電池により発生した電力で水を電解し水素を製造、さらに水素をさまざまな角度から利用しようとするもので、Phase I は1986年～1991年、Phase II は1992～1995年の予定で始められた。RiyadhのKing Abdulaziz City for Science and TechnologyとStuttgartのGerman Aerospace Research Establishment (DLR) の他Dhahram、Jeddah、Riyadh、Stuttgartの研究機関も加わって研究が行われている。Phase I では主として水素製造の研究開発が行われ、Phase II では利用に関することを行う。

太陽水素製造はRiyadh (350kW)、Stuttgart (10kW)、Jeddah (2kW) で行われており、いずれもアルカリ水電解を採用している。Riyadhでは280V、695A、年間稼働3085時間、625MWhの電解を行っている。

Bayern研究所で使用している水電解槽は110kW Krebskosmo電解槽、28% KOH電解質を使った、ポリスルホン隔膜使用、ガス取り出し圧力100mbar、定格電流密度5kA/m²、槽電圧111V (60セル) である。

図6は電解槽の効率と入力エネルギーの1989年4月から1990年5月までにわたったフィールドテストの結果である。

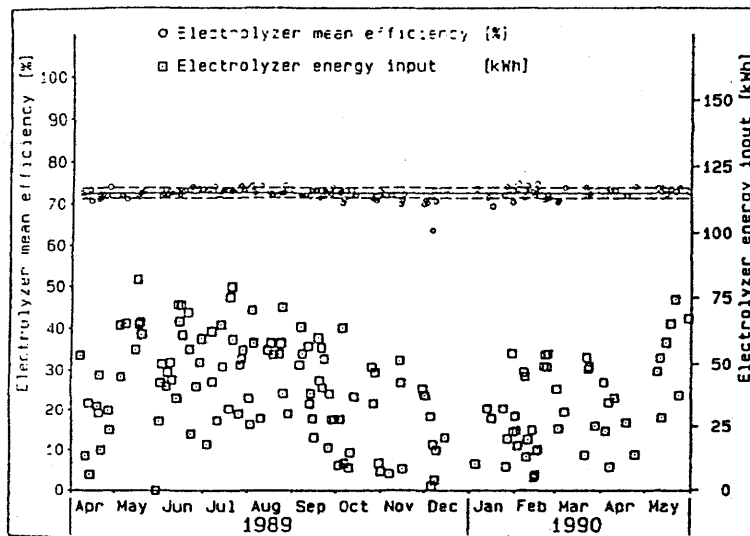


図6 電解槽効率および入力エネルギーの経時変化

8. おわりに

水電解は長い歴史を持った確立された技術ではあるが、これからの新しいエネルギーの時代を考えたとき個々の要素については必ずしも十分な技術とはいえない。電極、セパレーター等まだまだ永遠の課題とさえいえよう。しかし、たとえゆっくりではあっても年々着実に技術は進歩しており、水素を使った地球規模でのクリーンなエネルギーシステムの時代がくるものと期待している。

参考文献

- 1)阿部 勲, 水素エネルギーシステム: Vol.10, No.1, pp.27-38, 1985.
- 2)A. Dang, G.A. Capuano, J.M. Chapuzet, J. Lessard: Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18, No.11, pp.941-944, 1993.
- 3)K. Schlutz, H. Bartelt: Int. J. Hydrogen Energy, Vol.17, No.9, pp.711-718, 1992.
- 4)W. Botter他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.399-408, 1992.
- 5)S. Rausch, H. Wendt他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.365-374, 1992.
- 6)M. J. DEGiz他: Int. J. Hydrogen Energy, Vol.17, No.9, pp.725-729, 1992.
- 7)E. R. Gonzales他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.375-384, 1992.
- 8)A. K. Vijn, G. Belanger, R. Jacques: Hydrogen Energy Progress IX, pp.385-391, 1992.
- 9)J. Divisek, B. Steffen, H. Schmitz: Hydrogen Energy Progress IX, pp.329-343, 1992.
- 10)O. Savadogo, F. Carrier, E. Forget: Hydrogen Energy Progress IX, pp.495-510, 1992.
- 11)H. Dumont: Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18, No.9, pp.719-725, 1993.
- 12)D. Klvana, J. Kirchnerova: Hydrogen Energy Progress IX, pp.485-493, 1992.
- 13)G. Schiller他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.409-418, 1992.
- 14)N. V. Kuleshov 他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.447-456, 1992.
- 15)W. Botter他, Hydrogen Energy Progress IX, pp.467-475, 1992.
- 16)V. P. Rusanov, V. N. Fateev, O. V. Archakov, L. N. Kulikova: Hydrogen Energy Progress IX, pp.323-327, 1992.
- 17)W. Hug, H. Bussmann, A. Brinner: Hydrogen Energy Progress IX, pp.783-792, 1992.
- 18)F. Buteau他: Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18, No.9, pp.727-733, 1993.
- 19)J. M. Gras, P. Spiteri: Hydrogen Energy Progress IX, pp.355-364, 1992.
- 20)K. Petrov, K. Xiao, E. R. Gonzalez, S. Srinivasan, A. J. Appleby, O. J. Murphy : Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18, No.11, pp.907-913, 1993.
- 21)M. Motone, Y. Nishimura, M. Mizuhata, K. Oguro: NEW ENERGY SYSTEMS AND CONVERSIONS, pp.179-182, 1993.
- 22)C. A. Linkous, D. K. Slattery: NEW ENERGY SYSTEMS AND CONVERSIONS, pp.257-259, 1993.
- 23)A. Kusunoki他: Hydrogen Energy Progress IX, pp.1415-1417, 1992.
- 24)遠藤他: DENKI KAGAKU, Vol.59, No.7, pp.566-569, 1991.
- 25)竹中: シンポジウム「水素エネルギー」, Vol.14, pp.11-12, 1993.
- 26)竹中, 児玉: エネルギー・レビュー, Vol.13, pp.12-16, 1993.
- 27)H. Steeb, H. Abaoud: Proc. NEW ENERGY SYSTEMS AND CONVERSIONS, pp.139-145, 1993.