

水電解技術の現状と課題

光島 重徳・松澤 幸一

横浜国立大学 大学院 工学研究院 機能の創生部門

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

Present technologies and subjects of water electrolysis

Shigenori Mitsushima, Koichi Matsuzawa

Chemical Energy Laboratory, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama city 240-8501 JAPAN

Water electrolysis seems to be well established technology with high energy conversion efficiency, but new technologies will be required to combine renewable energies. This paper reviews thermodynamics, energy conversion efficiency, and materials such as electrocatalyst and separator for water electrolysis, and discusses subjects for the combination with renewable energies.

Keywords: water electrolysis, efficiency, electrocatalyst, separator, renewable energies

1. はじめに

水電解は電力エネルギーにより水を分解して化学エネルギーである水素を製造するプロセスである。水素製造法としての水電解は、分離操作が無く可動部が少なく、小型から大型まで、設備容量に応じた仕様変更が容易であり、安価な電力が得られる場合には有効な方法である。

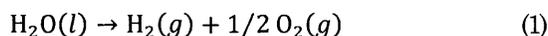
主に20世紀前半には、主に水力発電の余剰電力により水素を製造し、アンモニア合成、窒素肥料の製造などの化学工業を支えてきた。20世紀中盤以降、中東の原油が大量に生産され、一次エネルギーや化学品原料として普及するとともに電力需要も高まったため、大規模な水素製造も天然ガスやナフサなどの化石燃料からの熱化学プロセスが主になっている。

現在、化石燃料の大量消費による二酸化炭素の排出量が地球温暖化の原因となっていることや、化石燃料の資源量が有限であるといったことが問題となっている。これらを解決するために再生可能エネルギーの導入をすすめなければならない。今後、大量導入可能な再生可能エネルギーとして風力発電並びに太陽光発電などがあげられる。これらのエネルギーは需要と地域や時間のズレが生じるため、エネルギーを貯蔵・輸送する技術が重要

であることから、水素エネルギーシステムを構築する必要がある。水電解は電力を水素に変換する技術であり、再生可能エネルギーから高効率に水素製造を行うための技術として見直す必要がある。本稿では、水電解技術の原理と効率並びに現状と課題について俯瞰する。

2. 水電解の熱力学と効率

水電解の反応式は次の吸熱反応である。



標準状態(25℃, 1atm)での反応のエンタルピー変化： $\Delta_r H^\circ = 285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、電圧換算では $U^\circ = 1.481 \text{ V}$ であり、これを熱的平衡電圧と呼ぶ。このうち電気エネルギーである必要があるのは反応のギブズエネルギー変化： $\Delta_r G^\circ = 237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、これが理論分解電圧： $U^\circ = 1.229 \text{ V}$ に相当する。反応エンタルピー変化とギブズエネルギー変化の差： $\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ = 48.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 分のエネルギーは周囲からの熱等でよい。Fig. 1に水(液体)および気体(水蒸気)の分解のエンタルピー変化およびギブズエネルギー変化に相当する電圧の温度依存性を示す。図中の0, 100, 及び374℃はそれぞれ融点、沸点、及び臨界点である。温度が高くなると水

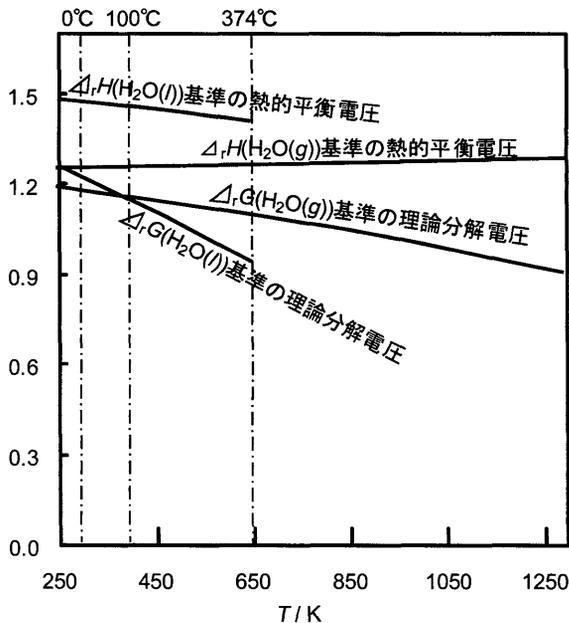


図1 水電解の理論分解電圧及び熱的平衡電圧の温度依存性。(熱力学データはOutokumpu HSC Chemistry®).

の理論分解電圧が小さくなること、理論分解電圧と熱的平衡電圧の差が大きくなることから分かる。したがって、温度が高くなると必要な電気エネルギーの割合が低くなることを示す。高温の水蒸気電解技術が注目されるのは温度が高くなることによる反応速度の上昇とともに平衡論的にも所要電力が小さくなるためである。

次に、水電解のエネルギー変換効率について考える。電解槽のエネルギー変換効率は以下の式で与えられる。

$$\theta = P_{out}/P_{in} = (Q_{th}/Q_{load})(U_{th}/U_{load}) = \theta_F \theta_V \quad (2)$$

ここで、 θ 、 P_{out} 、 P_{in} 、 Q_{th} 、 Q_{load} 、 U_{th} 、 U_{load} 、 θ_F 、および θ_V はそれぞれエネルギー変換効率、出力エネルギー、入力エネルギー、水素製造に必要な理論電気量、電解槽に通じた電気量、水電解の理論電圧、電解槽に加印した電圧、電流効率、及び電圧効率である。水電解の効率を考える上では、たとえ水蒸気電解であっても環境温度の水が出発物質であるので、標準条件での水(液体)を考えればよい。したがって U_{th} を熱的平衡電圧の1.481 Vとすればエンタルピー基準の効率が求まる。水素製造に必要な電気量はファラデー則で求まる。

$$Q_{th} = zvF \quad (3)$$

ここで、 z 、 v 、及び F はそれぞれ反応電子数(= 2)、水素製造速度(mol s^{-1})、及びファラデー定数(= 96485 C mol^{-1} = $26.801 \text{ Ah mol}^{-1}$)である。よって1モルの水素製造に必要な電気量は53.602 Ahである。

電解槽の効率を評価する指標として単位量の製品を

製造するために必要な電力を用いることも多い。水電解による水素製造では 1 Nm^3 (0°C、1atmでの体積)に必要な電力である。 1 Nm^3 は44.6モル(理想気体では1モル=22.4L)であるので、ファラデーの法則(ファラデー定数: 96485 C mol^{-1} = $26.801 \text{ Ah mol}^{-1}$, 2電子反応)より理論電気量は $2.393 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ 、エンタルピー基準で必要なエネルギー: R_h は熱的平衡電圧との積で $3.544 \text{ kWh Nm}^{-3}\text{-H}_2$ となる。以上より(2)式を書き換えると

$$\begin{aligned} \theta &= 3.544[\text{kWh}]/P_{in} \\ &= (2.393[\text{kAh}]/Q_{load})(1.481[\text{V}]/U_{load}) \quad (2) \end{aligned}$$

図2に水電解の槽電圧の電流密度依存性とその過電圧の内訳を示す。電流密度が低い領域では主に酸素過電圧及び水素過電圧が過電圧の大部分であり、電流密度が大きくなると抵抗過電圧の割合が高くなることから分かる。この関数を数式で表すと以下ようになる。

$$U = U^0 + iR_s + \eta_a(i) + \eta_c(i) + \eta_e(i) \quad (4)$$

ここで、 U 、 U^0 、 i 、 R_s 、 $\eta_a(i)$ 、 $\eta_c(i)$ 、および $\eta_e(i)$ はそれぞれ電解槽電圧、理論分解電圧、電流密度、電解質のイオン抵抗、酸素過電圧、水素過電圧、及び電極の抵抗過電圧である。電解質の抵抗 R_e は電極間に水素や酸素の気泡が発生すると大きくなる。電解質中の気泡により抵抗が大きくなる割合、気泡分散増大係数は次式となる。

$$f = \rho/\rho_0 = (1 - \epsilon)^{-1.5} \quad (5)$$

ここで、 f 、 ρ 、 ρ_0 、および ϵ はそれぞれ気泡分散増大係数、気体を含む時の抵抗、気体を含まない時の抵抗、及び気泡の体積割合である。

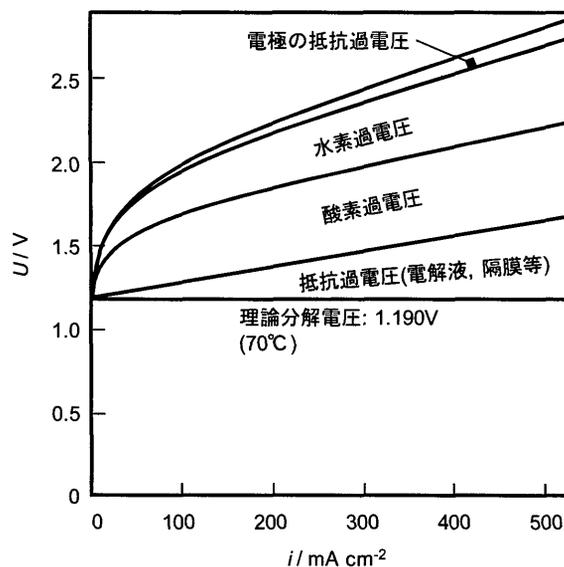


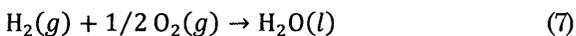
図2 水電解の槽電圧の電流密度依存性と過電圧の内訳。(R. L. LeRoy, J. Electrochem. Soc., 126, 1676 (1979).)

(4)式を用いて電圧効率： θ_V を表すと

$$\theta_V = U^0 / (U^0 + iR_s + \eta_a(i) + \eta_c(i) + \eta_e(i)) \quad (6)$$

となる。 θ_V を大きくするためには電解質のイオン抵抗、酸素過電圧、並びに水素過電圧を小さくしなければならないことが分かる。

電流効率： θ_F はアノード、カソード間の電子的な短絡電流、発生した水素、あるいは酸素が電解質を透過して水電解の逆反応



により消費する化学的な短絡により低下する。隔膜を隔てたアノード側の酸素分圧は運転圧力、カソード側の酸素分圧はほぼ0、カソード側の水素分圧は運転圧力、アノード側の水素分圧はほぼ0であるので、隔膜を隔てての酸素分圧あるいは水素分圧の濃度勾配は運転圧力に比例する。したがって、化学的な短絡は運転圧力とともに大きくなる。よって、水電解で製造した水素を充填するための圧力を得るために電解槽の運転圧力を高めるか、圧縮機を使用するかは化学的な短絡による電流効率の低下と圧縮機の動力の大小関係进行评估することとなる。

3. 水電解技術の種類と現状

商用あるいは研究開発段階の水電解技術として電解質によりアルカリ水電解、固体高分子形水電解、高温水電解に大別される。図3にアルカリ水電解及び固体高分子形水電解の電極反応と電極、電解質の概略図を示す。アルカリ水電解では多孔質材料を隔膜とし、電極と隔膜の間にギャップがある構造の方が一般的ようである。

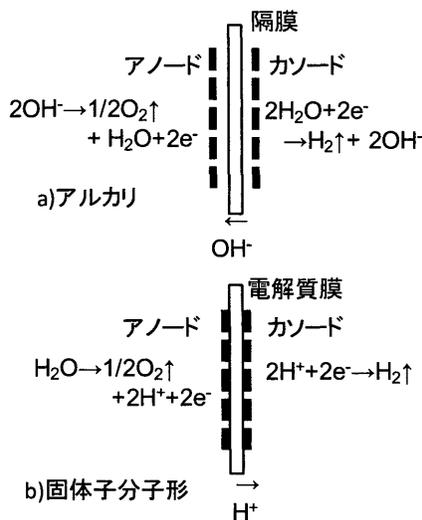


図3 アルカリ水電解と固体高分子形水電解

アノードでは水酸化物イオンから酸素と水が生成する反応、カソードでは水が水素と水酸化物イオンになる反応である。

これに対して固体高分子形水電解では固体高分子形燃料電池と同様、電解質膜-電極接合体(MEA)となっており、電解質と電極間にはギャップは存在せず、電極間の距離が非常に近い。このため電極間のイオン抵抗が小さく高い電流密度で運転できること、供給するのは純水で良いことなどの利点がある、安定に運転するためには発生する酸素及び水素がMEA内に滞留せず、背面に抜けることが重要である。

表1に水電解槽の電極、電解質、及び隔膜材料を示す。

表1. 各種の水電解槽の運転温度、電極、電解質、及びセパレーター材料[2-16]

アルカリ水電解 (40~200°C)
電解質: 20-30% KOH
セパレーター: アスベスト, 高分子補強アスベスト, PTFE結着チタン酸カリウム, PTFE結着ジルコニア, ポリスルホン結着ポリアンチモン酸/酸化アンチモン, 焼結ニッケル, セラミクス/酸化ニッケル被覆ニッケル, ポリスルホン
アノード: ニッケル, ニッケル系合金, 鉄, ニッケル被覆鉄, イオンプレートニッケル(Ag+, Li+, He+, Kr+), ニッケルコバルト酸化物, 酸化コバルト, ランタンドープ酸化コバルト, ランタニウムストロンチウムコバルト酸化物, 亜鉛コバルト酸化物, 貴金属酸化物
カソード: 鉄, 鉄-希土類, 鉄-ニッケル合金, ニッケル
固体高分子形水電解 (60~100°C)
電解質/セパレーター: パーフルオロエチレンスルホン酸系カチオン交換膜
アノード: 酸化イリジウム被覆チタン, イリジウムルテニウムコバルト酸化物, イリジウムルテニウムスズ酸化物, イリジウムルテニウム鉄酸化物, イリジウムルテニウムニッケル酸化物, イリジウムスズ酸化物, イリジウムジルコニウム酸化物, ルテニウムチタン酸化物, ルテニウムジルコニウム酸化物, ルテニウムタンタル酸化物, ルテニウムチタンセリウム酸化物
カソード: 白金被覆チタン, 白金担持カーボン, パラジウム担持カーボン, コバルトグリオキシム, ニッケルグリオキシム
高温水電解 (700~1000°C)
電解質/セパレーター: イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)
アノード: ストロンチウムドープランタンマンガン酸化物
カソード: ニッケル/YSZ複合体

[2-9] アルカリ水電解は200℃近くの温度まで検討されているが、商用電解槽は70~90℃程度であり、20~30% KOH水溶液を電解質とする。温度及び電解質濃度を高くすると、電極反応速度やイオン伝導度が向上して電解槽としての性能も向上するが、電解質の腐食性も大きくなるため材料の制約も大きくなる。セパレーター材料には安価で耐久性に優れているアスベストが使用されていたが、人体への有害性の問題から代替材料の検討がすすめられている。アノード材料には主にニッケル系材料が使われているが、導電性酸化物も良好な触媒活性をもつことが報告されている。カソード材料には鉄系材料、あるいはニッケル系材料が使用される。図2に示したアルカリ水電解の過電圧の内訳が示すようにアルカリ水電解では酸素過電圧だけではなく、水素過電圧も比較して大きい。高性能化のためにはアノード、カソードともに触媒能の向上が必要である。

固体高分子形水電解では電解質膜には主にパーフルオロエチレンスルホン酸系カチオン膜が使用されており、運転温度は60~100℃程度である。電解質にはプロトン型のカチオン交換膜を使用するため強酸性であるため、耐酸性に優れた材料でなければならない。アノード電極触媒には酸化イリジウム系材料が耐久性、触媒活性ともに優れているが、電圧損失の大半がアノードの酸素過電

圧である。カソード材料には主に白金系材料が使用される。

高温水蒸気水電解では固体酸化物形燃料電池とほぼ同じ材料が検討されている。電解質には酸化物イオン伝導体であるイットリウムで安定化した酸化ジルコニウム(YSZ)、アノードにはランタンストロンチウムマンガン酸化物等の導電性酸化物、カソードにはニッケルとYSZの複合体であるニッケルサーメット等が用いられる。

次に商用あるいは商用に近い水電解槽の規模と効率を表2に示す。[17-20] Bamagシステムに代表される常圧のアルカリ水電解のうち、効率の高いものの電力原単位は約4.0 kWh m⁻³ - H₂程度、Lurgiシステムに代表される加圧型では4.5 kWh m⁻³ - H₂程度とやや大きい。Proton energy system社や神鋼環境ソリューション社の商用機の固体高分子形水電解システムの電力原単位は4.5 kWh m⁻³ - H₂程度と加圧のアルカリ水電解とほぼ同じである。これは出力密度を優先して定格値の電流密度が高いためと考えられる。一方、WE-NET高松ステーションや本田技術研究所で試作されている固体高分子形水電解システムでは常圧の電解システムとしては電力原単位が3.8 kWh m⁻³ - H₂前後と非常に小さい高効率である。しかし、水素ステーション用に加圧するための

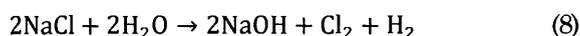
表2 各種水電解槽の規模ならびに効率

企業名等(国)	電解質	槽の製造能力 Nm ³ h ⁻¹	圧力 atm	ガス純度 (H ₂) %	電力原単位 kWhNm ³	エネルギー変換効率 (HHV基準) %	備考
Industrie Haute Technologie (スイス)[17]	アルカリ	110 - 760	31	99.8-99.9	4.3 - 4.6	76.4 - 81.8	Lurgi システム
Industrie Haute Technologie (スイス)[17]	アルカリ	3 - 330	常圧	99.8-99.9	3.9 - 4.2	83.3 - 90.1	Bamagシステム
ELT (ドイツ)[17]	アルカリ	110 - 760	31	99.8-99.9	4.3 - 4.6	76.4 - 81.8	Lurgi システム
ELT (ドイツ)[17]	アルカリ	3 - 330	常圧	99.8-99.9	3.9 - 4.2	83.3 - 90.1	Bamagシステム
Hydrogenics(カナダ)[17]	アルカリ	10-60	5-10	99.9	4.6 - 4.8	73.2 - 76.4	
Hydrogen Technologies(ノルウェー)[17]	アルカリ	10-485	常圧		4.3	81.8	Norsk Hydro
De Nora Permelec(イタリア)[17]	アルカリ	4-540	常圧	99.9	4.3 - 4.5	78.1 - 81.8	
Nitidor (イタリア) [17]	アルカリ	80	3-6	99.5	4.7	74.8	
JHFC相模原ステーション(日本)[18]	アルカリ	34			4.4 4.7	79.3 75.1	水素製造装置 圧縮装置込
Proton Energy System C Series (米国)[17]	PEM	10-30	2.5-5.0	99.9998	5.8 - 6.0	58.6 - 60.6	
神鋼環境ソリューション(日本)[17]	PEM	1-60	4-8	99.99993	6.5	54.1	
日立造船(日本)[17]	PEM	0.5-30		99.99	4.5	78.1	
三菱重工(日本)(設計値)[19]	PEM	39.2	7		4.5	78.6	
WE-NET(高松ステーション)[20]	PEM	20			3.9 5.6	90.6 62.4	水素製造装置 圧縮装置込
本田技術研究所(日本, SHS)[20]	PEM	2			3.7 5.2	95.1 67.8	水素製造装置 圧縮装置込

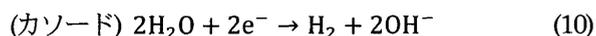
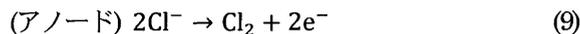
圧縮機の動力が非常に大きく、システム全体では5 kWh m⁻³-H₂以上となっている。

以上、アルカリ水電解は低コスト材料が使用可能であり、比較的高効率での水素製造が可能であるが、日本には現在メーカーは無い。現状の固体高分子形水電解はアルカリ水電解より高い効率での水素製造が可能であるが、白金族系の材料など材料コストを下げることは難しい。したがって、低コスト、かつ高効率の水電解を行うためにはアルカリ水電解の高効率化技術、あるいは固体高分子形水電解の低コスト化技術の可能性がある。

わが国の工業電解技術として食塩電解による塩素、水酸化ナトリウム、及び水素製造がある。全反応は



であり、隔膜にはカチオン交換膜をNa⁺伝導体として用い、電極反応は以下のとおりである。



基本的には、水電解の酸素発生代わりに塩素発生反応の選択性の高い酸化ルテニウム系触媒担持Ti電極をアノードに用いて塩素発生を選択的に行う電解であり、カソードの水素発生反応はアルカリ水電解と同じである。理論分解電圧は2.16Vと水電解の1.23Vよりはるかに大きい。[21] イオン交換膜法を採用しているわが国のNaOH製造の電力原単位は2008年時点で2426 kWh t⁻¹-NaOHであり、成熟産業と言われながらも、この10年で24%も電力原単位を向上した。[22] 水素は副生成物として生産される。水素製造の電力原単位に換算しても4.3 kWh m⁻³-H₂の高い効率である。食塩電解工業では電力原単位の削減のために(10)式の反応活性の高い電極材料の開発や、図3に示した電解槽の構造のうち、基本的にはa)アルカリ水電解と同じであったものをゼロギャップ方式と呼ばれるb)固体高分子形水電解のように電極が隔膜と接している構造への改良などが行われている。これらの技術はアルカリ水電解に応用可能である。固体高分子形水電解の新技术としてはTa、Zr等の弁金属の酸炭窒化物が酸性電解質中で安定であり、酸素発生触媒能を有することが報告されている。[23] 今後、以上の技術等が新たな水電解技術として実用化にむけて研究開発されることが望まれる。

4 再生可能エネルギーへの対応にむけて

風力や太陽光などの再生可能エネルギーを利用するためには変動が大きく、時間的、空間的に需要と整合性の無い電力を大規模に貯蔵、輸送する手段を構築しなければならない。水電解-水素エネルギーがこの役割を担うためには水電解システムが電力変動に対応すること、水電解の下流のプロセスを駆動するために必要な圧力の水素を供給することが求められる。

電気自動車用並びに家庭用コジェネレーションシステム用電源として研究開発がすすめられている固体高分子形燃料電池の実用化のための技術的な重要な課題の一つは起動停止や負荷変動による劣化を抑制することである。とくに起動停止時に燃料極に空気(酸素)が入ると、過渡的に燃料電池の開回路電圧より高い電圧になり劣化が加速されることが分かっている。食塩電解工業でもプラント保守のために停止するときに発生する腐食を抑制することが重要である。以上より、再生可能エネルギーの電力変動に追随するためには定電流条件よりも耐久性、とくにアノード材料の高電位での耐性が優れていなければならないと考えられる。また、運転停止時にはカソードに酸素が混入しても十分な耐食性が必要である。

加圧型の水電解システムでは圧力変動に耐えられる構造設計とともに水素及び酸素の透過を抑制して高いイオン伝導度を有し、信頼性の高い隔膜材料の開発が必要であると考えられる。

以上のように、再生可能エネルギーに対応して高効率な水素エネルギーシステムを構築するためには大きな電力変動のもとでも安定かつ高効率での電解が可能な電極及び隔膜材料の開発が必要であり、現状技術を単に応用できるものには無い。これらの技術開発のためには電解にかかわる水平の技術協力のみならず、使われ方を意識した縦の協力も重要であると考えられる。再生可能エネルギーの大規模導入にむけて関係各位のご協力をお願いする次第である。

参考文献

1. R. L. LeRoy, M. B. I. Janjua, R. Renaud and U. Leuenberger, *J. Electrochem. Soc.*: **126**, 1674-1682 (1979)
2. D. Stolten and D. Krieger, "Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications", D. Stolten Ed., Wiley-VCH, 2010, p243-270, "Alkaline Electrolysis - Introduction and Overview"

3. D. Hall; *J. Electrochem.Soc.* **132**, 41C-48C (1985)
4. K. Zeng and D. Zhang; *Prog. Energ. Combust.* **36**, 307-326 (2010)
5. R. N. Singh, D. Mishra, Anindia, A. S. K. Sinha and A. Singh; *Electrochem. Comm.* **9**, 1369-1373 (2007)
6. R. Solmaz and G. Kardas; *Electrochim. Acta.* **54**, 3726-3734 (2009)
7. F. Rosalbino, D. Maccio, E. Angelini, A. Saccone and S. Delfino; *J. Alloys Comp.* **403**, 275-282 (2005)
8. T. Smolinka, S. Rau and C. Helbling, "Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications", D. Stolten Ed., Wiley-VCH, 2010, p271 - 298, "Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolysis
9. M. Zahid, J. Schefold and A. Brisse, "Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications", D. Stolten Ed., Wiley-VCH, 2010, p227 - 242, "High-Temperature Water Electrolysis Using Planar Solid Oxide Fuel Cell Technology: a Review".
10. CH. Comninellis and G. P. Vercesi; *J. Appl. Electrochem.* **21**, 335-345 (1991)
11. L. A. De Faria, J. F. C. Boodts and S. Trasatti; *J. Appl. Electrochem.* **26**, 1195-1199 (1996)
12. Egil Rasten; PhD thesis, "Hydrogen and Fuel Cells, Fundamentals, Technologies and Applications", Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2001, p35-44, "Chapter 3 Literature review"
13. R. Tunold, A. T. Marshall, E. Rasten, M. Tsyapkina, L-E. Owe and S. Sunde; *ECS Trans.* **25(23)**, 103-107 (2010)
14. P. Millet, D. Drago, S. Grigoriev, V. Fareev and C. Eievant; *Int. J. Hydrogen Energy.* **34**, 4974-4982 (2009)
15. O. Pantani, E. Anxolabéhè-Mallart, A. Aukauloo and P. Millet; *Electrochem. Commun.* **9**, 54-58 (2009)
16. O. Pantani, S. Naskar, R. Guillot, P. Millet, E. Anxolabéhè-Mallart and A. Aukauloo; *Angew Chem. Int. Ed.* **47**, 9948-9950 (2008)
17. 各社カタログデータ(Webを含む)
18. 日本自動車研究所、エンジニアリング振興協会; "固体高分子形燃料電池システム実証等研究(第1期JHFC プロジェクト)報告書", 2006、p159-162、"JHFC プロジェクト実証データ"
19. 新エネルギー・産業技術総合開発機構; "平成17年度～平成19年度成果報告書 水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発 「固体高分子水電解技術の低コスト化の研究」", 2008、p44、"水電解装置試設計"
20. 岡部昌規, 中沢孝治, 樽谷憲司, 判田圭; *Honda R&D Technical Review.* **20**, 67-73 (2008)
21. 日本ソーダ工業会;"ソーダ技術ハンドブック2009", 日本ソーダ工業会, 2009、p134-141、"塩素ガス精製(洗浄・冷却と乾燥)"
22. 日本ソーダ工業会, 電解ソーダ工業の電力消費量、買電・自家発電比率、電力原単位の推移 (2008)
[http : //www.jsia.gr.jp/data/guide2008_10.pdf](http://www.jsia.gr.jp/data/guide2008_10.pdf)
23. K. Matsuzawa, C. Igarashi, S. Mitsushima and K. Ota; *ECS Trans.* **25 (23)**, 119-124 (2010)