

水素製造のための亜硫酸水溶液の 電気分解技術に関する研究

(業務報告書)

2005年4月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課
電話：029-282-1122（代表）
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division ,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu , Tokai-mura , Naka-gun , Ibaraki 319-1184 ,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

水素製造のための亜硫酸水溶液の電気分解技術に関する研究

(研究報告書)

加瀬 健^{*1)}、中桐 俊男^{*1)}、加藤 章一^{*1)}、
青砥 紀身^{*2)}、高森 裕二^{*3)}

要旨

ハイブリッド熱化学法による水素製造のエネルギー効率を向上させるために、同法の水素製造反応である亜硫酸水溶液の電気分解の際の電圧損失を低減させるための技術や電解条件について、調査、検討を実施した。

その結果、アノードとしてはガス拡散電極が、電圧損失の低減や硫黄によるカソード被毒の抑制、二酸化硫黄吸収部の省略の点から有望であることがわかった。カソードとしては膜電極接合体が、電極間距離を最大限に短縮することで電圧損失の低減が見込める点から有望である。電解槽としては、反応物質の拡散を促し、電解電流の増加が可能な流動型のセルタイプが有効であることがわかった。また、これらを採用した電解槽では $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度が得られており、今年度に設計を行う $1\text{l}/\text{h}$ 程度の水素発生量が見込める装置に利用することが適切であることを提案した。

*1): 要素技術開発部 新材料研究グループ

*2): 要素技術開発部

*3): 常陽産業株式会社

Investigation on the hydrogen production technique by sulfurous acid solution electrolysis

Takeshi Kase^{*1)}, Toshio Nakagiri^{*1)}, Shoichi Kato^{*1)},
Kazumi Aoto^{*2)}, and Yuji Takamori^{*3)}

Abstract

To improve the energy efficiency of the thermo-chemical and electric hybrid hydrogen production system, techniques and electrolysis conditions which reduced the voltage loss of sulfurous acid solution electrolysis were investigated and discussed.

As the result of an investigation and discussion, a gas diffusion type anode is effective in a reduction of voltage loss, a cathode poisoning by sulfur and an omission of SO₂ absorption part. A membrane electrode assembly type cathode is expected to reduce a voltage loss because of the minimum distance between membrane and electrode. In the point of voltage loss reduction, a stream type cell will be proper to achieve a rapid reaction material supply. It is effective for experimental apparatus with capability in 10/h hydrogen production to adopt these techniques, because a cell, which adopted these techniques, achieved a current density of more than 100mA/cm².

*1) : Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division

*2) : Advanced Technology Division

*3) : Joyo Industry Corporation Ltd.

目次

1. はじめに	1
2. 亜硫酸電解部の改良策	2
2.1 アノード	2
2.2 カソード	4
2.3 陽イオン交換膜	4
2.4 二酸化硫黄吸収部	5
3. 電解槽の構造	6
3.1 流動系の電解槽	6
3.2 電解槽の構造	7
4. 亜硫酸水溶液電解試験	9
4.1 目的	9
4.2 試験装置と条件	9
4.3 結果	9
5. おわりに	11
6. 謝辞	12
7. 参考文献	13

図表一覧

表一覧

表 2. 1-1	硫酸 (50wt%) に対する SO_2 の溶解度	14
表 2. 1-2	硫酸に対する SO_2 の溶解度 (20℃)	14
表 2. 3-1	陽イオン交換膜の比較	15
表 3. 2-1	電解槽の違いによるセル電圧と電解電流の比較	15

図一覧

図 2. 1-1	亜硫酸水溶液電解時のセル電圧と電解電流の関係	16
図 2. 1-2	ガス拡散電極模式図	17
図 2. 1-3	各電極に対する電流－電位曲線	17
図 2. 2-1	各金属にカソード過電圧	18
図 2. 2-2	膜電極接合体を用いた水電解におけるセル電圧の例	18
図 2. 4-1	硫酸濃度と標準電解電圧	19
図 3. 2-1	電解質液の流束をパラメータとした電流－電位曲線	20
図 4. 2-1	亜硫酸電解槽の構成	21

1. はじめに

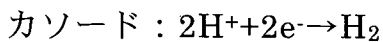
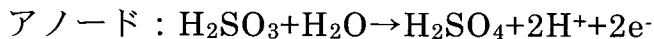
核燃料サイクル開発機構（以下、サイクル機構）では、高速増殖炉から得られる熱（約 550℃程度）と電気を併用することで、消費電力を水の直接電気分解と比較して、大幅に低減できるハイブリッド熱化学法による水素製造技術の開発を実施している。平成 16 年度には、ハイブリッド熱化学法の原理を試験的に実証するとともに、現有装置の安定性や耐久性等の評価するために、100 時間連続試験を実施した。

ここでは、ハイブリッド熱化学法による水素製造部分である亜硫酸電解部に関する上記試験の結果についての報告を行う。さらに、現有装置はハイブリッド熱化学法の原理を実証するために製作したものであり、電解時の電圧損失を低減化するためには電極や電解槽、電気分解条件等の改良、変更が不可欠である。そこで、1l/h 程度の水素発生量を有する装置を念頭に、亜硫酸電解部の改良策について検討を行ったので、併せて報告する。

2. 亜硫酸電解部の改良策

ハイブリッド熱化学法による水素製造のエネルギー効率を向上させるためには、製造システムに含まれる三酸化硫黄の電気分解や亜硫酸水溶液の電気分解の際の電圧損失を低減させることが重要である。電気分解時の電圧損失を低減し、電解効率を向上させるためには、電極の改良や電気分解条件の最適化等が必要となってくる。

ここでは、ハイブリッド熱化学法に含まれる2つの電気分解反応のうち水素の製造反応となる亜硫酸水溶液の電気分解反応、



を取り上げ、電気分解反応の電圧損失低減技術を中心に亜硫酸電解部を構成する各パーツの改良についての検討を行った。以下に、その検討内容について報告する。

2. 1 アノード

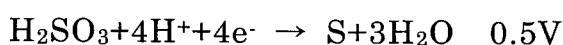
①ガス拡散電極

サイクル機構の現有装置では、三酸化硫黄電解部で発生させたSO₂を二酸化硫黄吸収部で50wt%硫酸水溶液中に溶解させ、亜硫酸にしてから、亜硫酸電解部のアノード槽に送液している。そのため、亜硫酸水溶液電解時の電解電圧、電流の大小は、亜硫酸濃度に大きく影響を受ける。

亜硫酸濃度が電解反応に与える影響を見るために実施した亜硫酸水溶液の電解試験結果（試験条件等は後述）を図2.1-1に示す。アノード槽及びカソード槽の硫酸濃度は50wt%、白金メッシュ電極及びnafion117陽イオン交換膜を使用し、亜硫酸濃度は直接、亜硫酸水溶液をアノード槽に添加させることで調整した。図2.1-1に示すように、亜硫酸濃度を1.5wt%にした場合の方が同電圧で亜硫酸濃度を0.5wt%にした場合より約30mA程度大きい電解電流が流れており、電解時の電圧損失を低減させるためには亜硫酸濃度の増加が重要であることが確認できる。

アノード槽における亜硫酸濃度は三酸化硫黄電解部で発生させたSO₂の量に左右されるが、表2.1-1に示すように50wt%硫酸水溶液に対するSO₂の溶解度（20℃）は4.90wt%と低いため、電気分解時の電圧損失低減の観点から、飽和濃度が維持できるような設計とすることが必要である。亜硫酸水溶液の電解の研究について報告している文献(1)～(4)でも、亜硫酸濃度を飽和濃度に設定して試験を実施している。

ただし、飽和濃度に設定した場合、アノード槽に含まれる亜硫酸のカソード槽への移行^{(1)～(2)}が起こり、



反応で発生した硫黄がカソードに付着し、電解反応を妨げるカソード被毒が起こり、電圧損失を増加させることとなる。そのため、これを抑制するために亜

硫酸電解槽の三層構造化（アノード槽とカソード槽の間に硫酸水溶液のみからなる中間槽を設けることで、カソード槽への亜硫酸の移行を抑制）が提案されている⁽²⁾が、通常の二槽構造の電解槽に比較して電圧損失が大きくなることは避けられない。

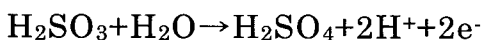
そこで、カソード槽への亜硫酸の移行を抑制するためにより有効と考えられる他の手段として、燃料電池に利用されているガス拡散電極の亜硫酸電解槽のアノードへの適用^{(3)~(4)}を提案する。ガス拡散電極を使用することで、SO₂を硫酸水溶液に溶解し、亜硫酸としてから利用するのではなく、図 2.1-2 に示すように、SO₂を直接、電極内のガス供給層に供給し、同層の上にある反応層でH⁺に分解するようになるため、カソード槽への亜硫酸の移行を抑制できる。また、ガス拡散電極を使用することで、亜硫酸電解槽の前段になる二酸化硫黄吸収部を省略できるので、システム全体の簡素化にも寄与する。さらに、直接、SO₂の形で電極に供給されることで、従来の方法ではSO₂の溶解度が低くなる（表 2.1-2 参照）ため使用が難しい 50wt%以上の高濃度の硫酸の適用可能性が生じる。高濃度の硫酸が使用できれば、ガス拡散電極で反応せず残ってしまったSO₂があっても硫酸中に溶解しにくいいため、カソード槽へ移行する可能性は低くなるとともに、システムを構成する各部材へ与える腐食面での影響も低減できるものと考えられる。

ただし、Westinghouse 法で利用されることのある、触媒として HI 水溶液を微量添加する方法は、ガス拡散電極を使用した場合、過電圧を減少させる効果は見られるものの、腐食により時間が経つにつれ電極が不安定になると報告⁽³⁾されているので、耐腐食性のガス拡散電極の目途がつくまで、HI 水溶液の添加は控えた方が良いと思われる。

②電極触媒

現有装置の亜硫酸電解槽では文献(1)~(4)にあるように実績のある Pt を電極と触媒を兼ねて、利用している。安定した運転の観点からは Pt で良いとしても、電圧損失を低減させる観点からはより過電圧の低くなる材料を調査し、その適用性を検討する必要がある。

亜硫酸水溶液の電気分解時のアノード反応、



におけるアノード電位－電流密度曲線の測定（50wt%硫酸、25℃、大気圧）を行った報告⁽¹⁾から、その結果を図 2.1-3 に示す。なお、当該文献には明確に亜硫酸濃度は記載されていないが、同報告書中にある他の試験条件から飽和濃度に設定しているものと思われる。同図からわかるように Pd が最も性能がよく、これに次ぐものが Pt であり、Au と Ru が Pt とほぼ同程度の性能を示していることがわかり、電極あるいは触媒としての Pd の利用可能性が考えられる。

ただし、強酸性として作用する固体電解質を利用した水電解において Pd をアノードとして使用することを検討した知見⁽⁵⁾から、高濃度硫酸中での Pd の耐久性は高くない可能性があり、今後の硫酸水溶液の高濃度化を念頭に、どの

程度の温度、濃度まで Pd が適用可能か検討が必要である。

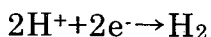
③触媒粒子の微細化

現有装置では、白金のメッシュ電極をアノード、カソードともに用いている。実際上は、高価な白金のみで電極を構成する必要性は薄く、白金等の触媒として用いる物資を電極にメッキ等の形で添加するだけで十分と考えられる。通常の電極を利用している文献(1)～(2)でも、ガス拡散電極の利用している文献(3)～(4)でも電極表面にメッキあるいは反応層内に添加する形で触媒を利用している。

その場合、反応物質や電解質液との接触面積を増加させる観点から、利用する触媒粒子はできるだけ微細化することが望ましい。仮に、直径 $1\mu\text{m}$ 、粒子間の中心間隔 $2\mu\text{m}$ の場合、触媒、電極、反応物質の三相界面の長さは、 $\pi \times 1.0 \times 10^{-4}\text{cm}$ 、 1cm^2 あたりの粒子個数は 3.183×10^7 個となり、三相界面の全長は $1 \times 10^4\text{cm}$ となる。同様にして、直径 1nm 、粒子間の中心間隔 2nm の場合、三相界面の長さは、 $\pi \times 1.0 \times 10^{-7}\text{cm}$ 、 1cm^2 あたりの粒子個数は 3.183×10^{13} 個となり、三相界面の全長は $1.0 \times 10^7\text{cm}$ となる。

2. 2 カソード

亜硫酸水溶液電解時にカソードで起きている



の反応は、酸性水溶液中での水の電気分解時にカソードで起こっている反応と全く同じであるため、酸性水溶液中での水の電気分解に関する知見が参考となる。電極材、触媒としては、Pt の過電圧 (図 2.2-1 参照) が小さく、実績もあり、電極あるいは触媒として使用されている。

電極の形態としては、固体電解質を利用した水の電気分解では、液中での電圧損失を低減させるために、固体電解質膜に電極を接合して使用している。図 2.2-2 に、文献(6)に示されている固体電解質膜に Pt-Ir 電極を接合させて水の電解を行い、セル電圧と電流密度の関係を測定した結果の一例を示す。水の理論電解電圧 1.23V より 0.6V 高いセル電圧 1.8V 程度で、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られており、膜を電極に接合した際の有効性がわかる。また、接合する電極として前節で述べた微細化 Pt 粒子を用いれば、実効面積増加上の効果も期待できる。

以上のことより、カソードとしては、例えば陽イオン交換膜に微細 Pt 粒子をメッキし、膜電極接合体として利用すること等が有効と考えられる。

2. 3 陽イオン交換膜

現有装置では、陽イオン交換膜として nafion117 を利用している。電圧損失を低減させる観点からは、より導電性の高い材料を調査し、その適用性を検討

する必要がある。ただし、ハイブリッド熱化学法の亜硫酸電解槽で使用される陽イオン交換膜は、高導電性に加え、硫黄によるカソード被毒を抑制するため、SO₂の透過が少ないことも必要である。

表 2.3-1 に nafion や neosepta 等の陽イオン交換膜の抵抗や SO₂ の拡散係数を測定した結果⁽⁷⁾を示す。導電性では neosepta、SO₂ の透過しにくさでは nafion が有効であることがわかるが、両立しているものはない。平成 17 年度から開始する原研高崎との研究協力を実施する架橋型フッ素系高分子膜の適用評価を含めた今後の検討が重要である。

2. 4 二酸化硫黄吸収部

現有装置では、亜硫酸電解部の前段として三酸化硫黄電解部で分解された SO₂ を硫酸水溶液中に溶解させるための二酸化硫黄吸収部が設けられている。2.1 節で述べたように亜硫酸水溶液電解時の電圧損失を低減させるためには、アノード槽の亜硫酸水溶液の濃度を飽和濃度に維持することが重要であるが、飽和濃度に維持することは電解時間の増加に伴い、亜硫酸のカソード槽への移行が進み、カソード被毒を招く。

そこで、カソード被毒を抑制するため、亜硫酸がアノード槽へ一様に拡散することなく、電解反応を起こさせるガス拡散電極をアノードに利用することを提案する。ガス拡散電極の利用により、二酸化硫黄吸収部の省略が可能となり、システムの簡素化にも寄与できる。また、SO₂ の硫酸水溶液への溶解が省略できれば、SO₂ の溶解度が低くなるため利用できない高濃度の硫酸水溶液の利用の可能性が生じるとともに、高濃度の硫酸水溶液に対する低い SO₂ の溶解度のため、たとえ SO₂ が溶存してしまっても、カソード槽への移行を減少させることが可能である。

ただし、亜硫酸水溶液の電気分解反応の電解電圧 V は、

$$V = V_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{4 \times \gamma_{\pm}^3 \times (mH_2SO_4)^3 \times (pH_2)}{(aH_2O)^2 \times (pSO_2)} \quad (2-1)$$

R: ガス定数、T: 温度、F: ファラデー定数、a: 活量、p: 分圧、
 γ_{\pm} : 平均活量係数、m: モル分率、V₀: 標準電解電圧

で示されるので、pSO₂ 及び pH₂ を 1atm とした時、硫酸濃度に対する標準電解電圧の変化⁽³⁾を求めると、図 2.4-1 のようになる。同図から、硫酸濃度の増加に伴って、電解電圧が増加しており、低い硫酸濃度の方が電圧損失低減に寄与することがわかる。そのため、硫酸濃度の増加にあたっては、亜硫酸電解部だけでなく、水素製造システムの他の部分での得失も考慮したうえで、判断することが必要となってくる。

3. 電解槽の構造

現有の亜硫酸電解部は、微量の溶液の供給、排出はあるが、基本的には静水系と考えられる電解槽を採用している。静水系の電解槽は、取り扱いが容易であるため、反応量が少ない短時間での電解試験では非常に有効な装置である反面、反応量が多い、あるいは長時間にわたる電解試験を行ううえでは、課題があると考えられる。そこで、ここでは反応量が多い、あるいは長時間にわたる電解試験を行ううえでの静水系の電解槽の課題について検討するとともに、今後の10/h程度の水素発生量を見込める装置を設計する際の改良策について以下に述べる。

3. 1 流動系の電解槽

電解槽は、可能な限り大きな電解電流が安定して長時間にわたり流れるような設計になっていることが必要である。電解電流の大きさは、電子授受の速さと拡散による反応物質輸送の速さのいずれか、遅い方の速さに支配される。また、反応物質が電極表面になければ、電解反応は進まないため、電解反応を開始したごく初期を除いて、電流の大きさは反応物質輸送の速さを超えることはない。そのため、反応物質が電解槽内に十分に存在し、反応物質輸送の速いことが、まずは重要である。

電解反応開始時には、電極表面の物質濃度は、電解液中に含まれる反応物質濃度と等しいため、その系で流れうる最大の電解電流が流れる。電解反応が起これば、電極表面の反応物質が消費されると、電極表面での反応物質濃度も減少し、電解液中に濃度勾配が生じ、電極表面への反応物質の拡散が始まる。通常、拡散速度より電極表面での反応速度の方が大きいので、時間経過に伴い、電極表面での反応物質濃度はほとんど0となり、その後の電解電流の大きさは、反応物質輸送の速さで決まることになる。

後述の亜硫酸濃度をパラメータとした現有装置による亜硫酸水溶液の電解試験で得られた電流－電圧曲線（図2.1-1参照）から、亜硫酸濃度が高い方が大きい電解電流が流れていることが確認できる。これは反応物質が十分にあれば、現有装置でもより大きな電解電流を流せるポテンシャルがあるということであり、現有装置の電極や陽イオン交換膜を利用しても、反応物質の初期濃度が高く反応物質輸送の速さが大きければ、大きい電解電流を見込めるということが言える。逆に、反応物質の初期濃度が低く反応物質輸送の速さが小さければ、小さい電解電流しか期待することはできない。

そこで、反応物質輸送の速さの影響を概算するため、簡単な一次元系における物質の拡散についての検討を行う。反応物質の流束 ($\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$) を J 、濃度勾配 (molcm^{-4}) を dc/dx 、拡散係数 (cm^2s^{-1}) を D とすると、Fickの第1法則より、

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

ここで、水溶液中の分子やイオンならば、拡散係数はほぼ $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 程度、また、 10^{-4}cm あたり $10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ 程度の濃度差を生じる⁽⁸⁾ので、以上より J を求めると、

$$J = 10^{-5} \times \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{10^{-4}} = 10^{-7}$$

となる。次に、Faraday 定数は約 $96500\text{C}/\text{mol}$ であることから、流束より電流密度を求めると、

$$10^5 \times 10^{-7} = 10^{-2}$$

となる。つまり、電流密度の概算値は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度となり、反応物質輸送の速さが律速の場合、セル電圧を増加させてもこれ以上の電流密度を得ることはできない。

ハイブリッド熱化学法による水素製造プラントの亜硫酸電解槽の電流密度としては、 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度が期待されている⁽⁹⁾。また、直近の目標である $1\text{l}/\text{h}$ 程度の水素発生量が見込める装置を設計するにあたって、直径 $5, 6\text{cm}$ 程度の円形の電極を仮定すると、少なくとも $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度が必要となることから、反応物質輸送を拡散に強く依存する静水系の電解槽から流動系の電解槽に変更することが必要である。

3. 2 電解槽の構造

流動系の電解槽としては、一般的には、電解槽内の電解質液をスターラー等を利用して攪拌するものと電解質液自体を一定の速さで供給、排出するものと考えられる。ただし、工業的に利用される多くの電解槽はセルタイプの構造をとっているため、後者の方法を採用していることが多い。そこで、ここでもセルタイプの電解槽を前提に検討を行うことにする。

2. 1 節で述べたガス拡散電極を利用する場合は、一定速度で反応物質である SO_2 を電極内に供給することになるため、静水系での拡散と異なり、より速い電極表面への反応物質供給が行われるとともに、電極内では SO_2 供給時は常に流動状態になっている。そのため、通常の電極を使用する場合に比較して、反応物質供給は速いが電極表面での反応物質濃度は低い可能性もあるため、ガス拡散電極を利用した場合のセル電圧と電解電流密度について、文献調査を行った。表 3.2-1 にカソードの被毒を抑制するために提案されたガス拡散電極を利用した電解槽と三槽構造化した電解槽におけるセル電圧と電解電流密度の測

定結果⁽²⁾、⁽⁴⁾を示す。どちらの電解槽でも、セル電圧 600mV で 100mA/cm² 程度を達成しており、10/h 程度の水素発生量が見込める装置に対してはどちらの電解槽でも対応可能であるとともに、電圧損失についても両者には大きな差はないことがわかる。しかしながら、2. 1 節でも述べたようには高濃度硫酸への適用可能性を考慮して、当面はガス拡散電極の利用を中心に検討する。

通常電極を利用した電解槽の場合、反応物質は電解液に溶解した状態で供給されるため、電解質液の供給速度に電解反応は大きな影響を受ける。ガス拡散電極の場合は、電解質液の供給速度にあまり影響は大きくないものと考えられる。図 3.2-1 に電解質液の供給速度をパラメータとした電流密度とアノード電位の関係⁽⁴⁾を示す。この結果から、高い電流密度の場合は速度が速い方が電位が低くなる傾向があることがわかる。ただし、硫酸濃度が低い場合には供給速度による影響はほとんど見られないことから、硫酸濃度が高いため拡散速度が低下し、電解反応により生成した硫酸が電極内にたまることにより、反応速度が低下するためと考えられる。このことから、硫酸濃度が高い場合には電解質液の供給速度を増加させる必要性がわかる。

以上のことから、ガス拡散電極を利用する場合は、硫酸濃度が 50wt% 以下であれば、電解質液の供給速度の影響は小さいものと考えられる。

4. 亜硫酸水溶液電解試験

4. 1 目的

昨年7月に実施したハイブリッド熱化学法による水素製造原理実証試験では、三酸化硫黄電解部におけるSO₂発生量は約5ml/h程度と概算されている。そのため、亜硫酸電解槽の亜硫酸濃度は非常に低く、この低い亜硫酸濃度が電気分解反応の律速になっていた可能性が高い。そこで、亜硫酸濃度が電気分解反応に与える影響や10/h程度の水素発生量が見込める装置の設計へ向けて必要となる電解電流の見込みを得ることを目的に、亜硫酸濃度をパラメータとした電気分解試験を実施した。

4. 2 試験装置と条件

亜硫酸水溶液電解槽の構成を図4.2-1に示す。電解槽の材質は、容器がパイレックスガラス、電極部が白金である。アノード槽とカソード槽の隔膜として陽イオン交換膜のnafion117を取り付けている。アノード槽及びカソード槽には、50wt%の硫酸水溶液を使用し、アノード槽に電気分解の対象となる亜硫酸水溶液を添加した。また、電解電流密度の測定やセル電圧の制御には、ポテンシオスタット(北斗電工製、HA151)を使用した。なお、本試験では各電極の電位は測定しないため、参照電極は使用していない。

以下に、亜硫酸水溶液電解試験の試験条件をまとめる。

①電極

白金電極

②電極間距離

2.0mm 固定

③電解電圧

電流が流れ始める電圧(0.5V前後)から0.025V間隔に1.5V程度まで(数100mA程度の電解電流が流れるまで)。

④硫酸濃度

アノード槽及びカソード槽を同一の50wt%に設定。(7.1 mol/dm³が50wt%に相当)

⑤亜硫酸濃度

アノード槽にのみ亜硫酸水溶液を添加し、亜硫酸濃度が0.5あるいは1.5wt%に設定。

⑥その他の運転条件

温度、圧力は室温、大気圧。

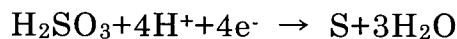
4. 3 結果

0.5wt%及び1.5wt%の亜硫酸水溶液の電気分解に対する電流とセル電圧の関係を図2.1-1に示す。

亜硫酸濃度 0.5wt%及び 1.5wt%のどちらの場合も、電解電圧が約 0.4~0.55V 位から電解電流が流れ始めており、亜硫酸水溶液の理論電解電圧 0.17V よりは大きい値となっているものの、P.W.T.Lu らの文献(1)~(4)にある約 0.4~0.5V とは近い値となっている。電解電圧を 1.1V 程度まで増加させた場合では、どちらの濃度でも約 80~110mA 程度の電解電流が流れており、現装置でも SO₃ の電解反応が進み、亜硫酸電解槽の亜硫酸濃度を高く保てれば、50ml/h 程度の水素発生量が見込めることを確認できた。1.1V を超えると電解電流の増加はやや鈍るが、これは電極表面での亜硫酸濃度の低下や発生した水素の電極への付着によるものと思われ、カソード部を攪拌する等、亜硫酸や水素の拡散を促進することで、改善できるものと思われる。このような電解質液の流動化は、3節で述べたように安定した電解電流を長時間にわたって得るために必要である。

また、亜硫酸濃度 0.5wt%に比較して 1.5wt%のほうが同電圧では 30mA 程度大きい電解電圧が流れている。20℃、1 気圧では 50wt%の硫酸水溶液に約 5wt%の SO₂が溶解可能なので、同電圧でも亜硫酸濃度の増加とともにより大きな電流が流れる可能性がある。仮に 1wt%あたり 30mA ずつ電解電流が増加すると仮定すると、飽和濃度では 200mA 程度の電解電流になり、100ml/h の水素発生量となる。2章で、概要を述べた文献でもアノード槽の亜硫酸濃度は飽和濃度に設定しており、少なくとも電極表面では亜硫酸濃度を飽和濃度にしておくことが重要である。亜硫酸濃度を飽和濃度にできれば、現有装置は半径 1.9cm の白金メッシュ電極を使用しているので、先の概算からすると、半径 6cm 程度の同様の電極を使用すれば、現有装置でも 1l/h の水素発生量に必要な 2A が得られることになる。

ただし、本試験の終了後、カソード槽において、



の反応により発生した硫黄のものと思われる白濁が多少見られたことから、亜硫酸濃度を高める場合、文献(2)~(4)にあったようにカソード槽に亜硫酸を混入させないような工夫（電解槽の三槽構造化、ガス拡散電極の採用等）が必要であることが確認できた。

5. おわりに

最後に、ここまで検討してきた内容のまとめとして、現時点で考えられる 10/h 程度の水素発生量が見込める亜硫酸電解部の構成案を以下に示すこととする。これら全てを採用した電解槽での過去の試験結果はないが、このうちのいくつかを採用した電解槽では、100mA/cm²以上の電流密度が得られており、電極面積を 20cm²程度に設定すれば、10/h 程度の水素発生量が期待できる。平成 17 年度は、この構成案に基づき、ガス拡散電極や膜電極接合体、電解槽を試作し、亜硫酸電解部の性能評価を行うことで、改良効果や課題点を明らかにし、今後設計する 5m³/h 程度の水素発生量が見込める装置を設計するためのデータ取得を行う。

①亜硫酸電解槽

- ・ 電解槽：二層セルタイプ
- ・ アノード：ガス拡散電極（白金触媒、カーボンブラック電極）
- ・ カソード：白金（膜電極接合体）
- ・ 陽イオン交換膜：nafion117 あるいは架橋型フッ素系高分子膜
- ・ 硫酸濃度：50wt%以上（アノード槽、カソード槽とも）
- ・ 参照電極：硫酸水銀電極

②二酸化硫黄吸収器

ガス拡散電極を採用することにより省略

6. 謝辞

本研究を実施するに当たり、亜硫酸水溶液の電気分解に関してご指導頂き、また、貴重な資料を提供頂いた横浜国立大学大学院工学研究院の太田健一郎教授及び神谷信行教授、東北大学多元物質研究所の水崎純一郎教授及び川田達也助教授に感謝します。

7. 参考文献

- (1) P. W. T. Lu et al., DEVELOPMENT STATUS OF ELECTROLYSIS TECHNOLOGY FOR THE SULFUR CYCLE HYDROGEN PRODUCTION PROCESS, Proceedings of the 3rd World Hydrogen Energy Conference (1980)
- (2) B. D. Struck et al., A THREE-COMPARTMENT ELECTROLYTIC CELL FOR ANODIC OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE AND CATHODIC PRODUCTION OF HYDROGEN, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 43(1982)
- (3) K. Fueki, STUDY ON A HYDROGEN PRODUCTION HYBRID PROCESS BASED ON THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION OF SULFURIC ACID, RESEARCH ON ENERGY CONVERSION AND STORAGE THROUGH CHEMICAL PROCESS, 5(1985)
- (4) 川田達也, 熱化学法による水素製造 (東京大学修士論文), (1986)
- (5) 電気化学会編、電気化学便覧 (第5版)、丸善株式会社 (2000)
- (6) エンジニアリング振興協会、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク4 水素製造技術開発 平成6年度報告書(1995)
- (7) B. D. Struck et al., Hydrogen Energy Carrier, 35(1983)
- (8) 渡辺正他、電子移動の化学、朝倉書店(1999)
- (9) FBR 水素製造技術開発プロジェクトタスクフォース、FBR 水素製造技術開発プロジェクト企画書、JNC TN9410 2004-13(2004)

表 2.1-1 硫酸(50wt%)に対する SO₂ の溶解度

温度 (°C)	10	20	30	40	50
SO ₂ 溶解度 (wt%)	8.25	4.90	3.76	2.73	2.13

表 2.1-2 硫酸に対する SO₂ の溶解度 (20°C)

濃度 (wt%)	50	60	70	80	90
SO ₂ 溶解度 (wt%)	4.90	3.94	3.24	2.63	2.52

表 2.3-1 陽イオン交換膜の比較 (参考文献(7)より引用)

Tab II: Ionic resistance and SO₂ diffusion coefficient of cation exchanger membranes

Cation Exchange Membrane	Ionic Resistance at 80°C Ω cm ²	Ionic Resistivity at 80°C Ω cm	SO ₂ Diffusion Coefficient at 80°C cm ² /s	Thickness of the Conductive Material cm	Electrolyte Conc. on Different Sides of the Membrane wt% H ₂ SO ₄
NAFION 425	1.5	118	1 · 10 ⁻⁷	0.0127	50 / 50
NAFION 125	0.69	54	5 · 10 ⁻⁸	0.0127	
NAFION 125 + Pt + C	0.96	76	3 · 10 ⁻⁷	0.0127	
NEOSEPTA C66-10F	0.48	16	5 · 10 ⁻⁷	0.03	
NEOSEPTA CH-45T	0.14	9	2 · 10 ⁻⁷	0.016	
NEOSEPTA C66-ST	0.12	8	2 · 10 ⁻⁷	0.0155	
NEOSEPTA C66-ST+Pt	0.22	14	-	0.0155	
RAI 4010	0.19	13	7 · 10 ⁻⁸	0.0143	
NEOSEPTA C66-ST	0.09	6	-	0.0155	50 / 35
NEOSEPTA C66-ST+Pt	0.11	7	-	0.0155	
NAFION 125	0.33	26	-	0.0155	

表 3.2-1 電解槽の違いによるセル電圧と電解電流の比較

	100 (mA/cm ²)	200 (mA/cm ²)	電解条件
ガス拡散電極 利用電解槽の セル電圧(V)	約 600mV	約 700mV	硫酸濃度 50wt%、温度 80℃ カソード：白金、アノード：グラファイト白金混合物
三槽構造化 電解槽の セル電圧(V)	600mV	800mV	硫酸濃度 50wt%、温度 88℃、 膜電極接合(カソード：白金メッキ グラファイト、アノード：グラファイト)

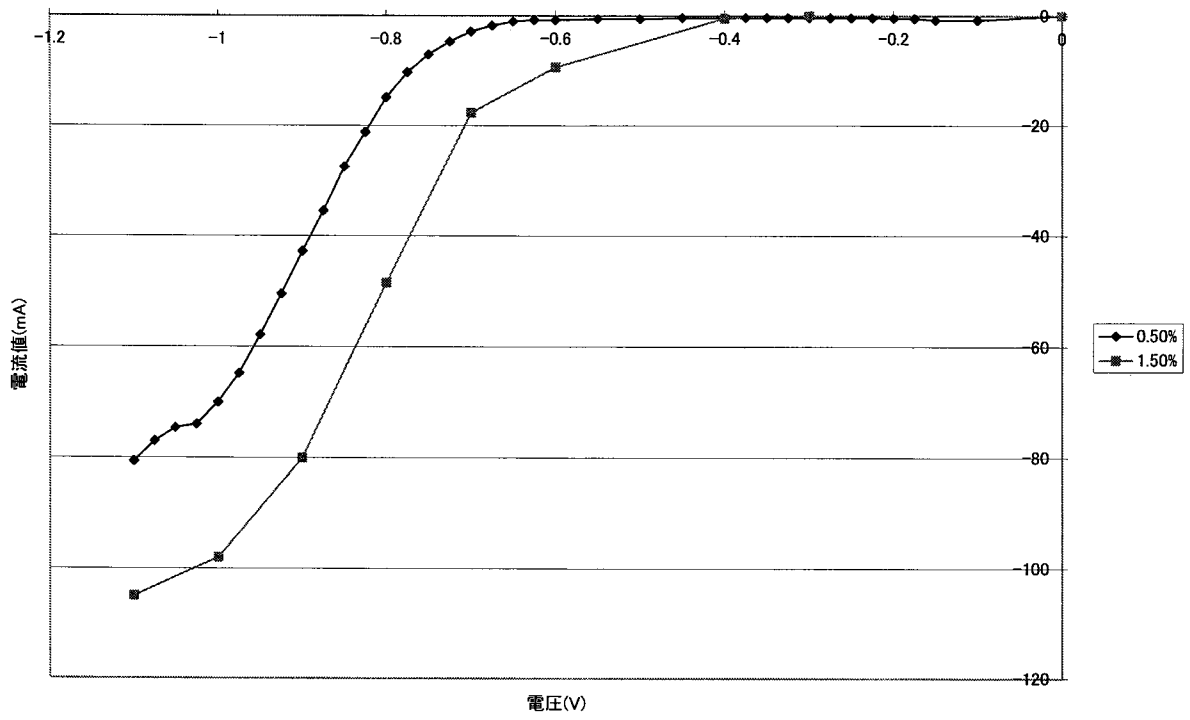


図 2.1-1 亜硫酸水溶液電解時のセル電圧と電解電流の関係

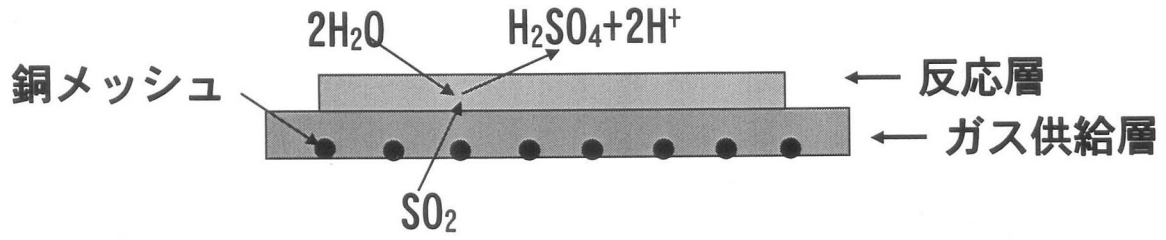


図 2.1-2 ガス拡散電極模式図

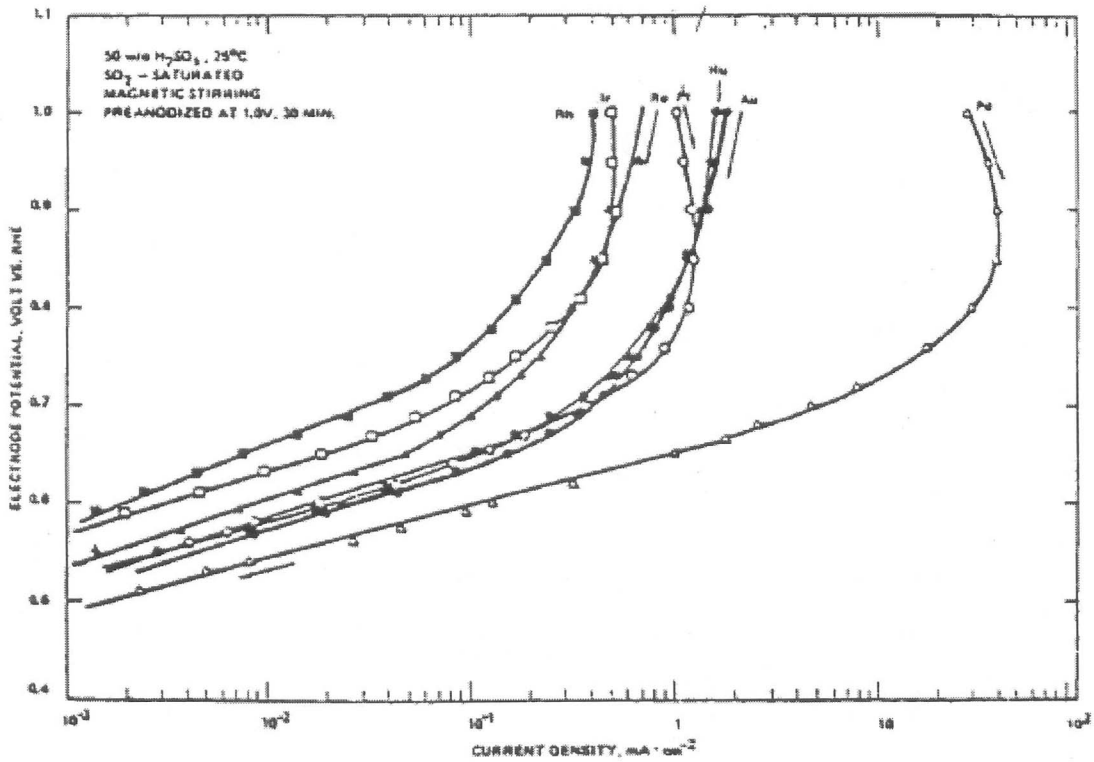


図 2.1-3 各電極に対する電流－電位曲線
 (参考文献(1)より引用)

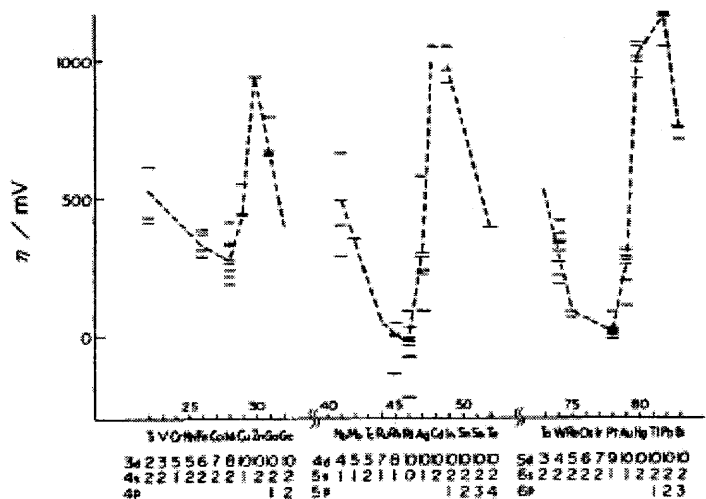


図 2.2-1 各金属のカソード過電圧
(参考文献(6)より引用)

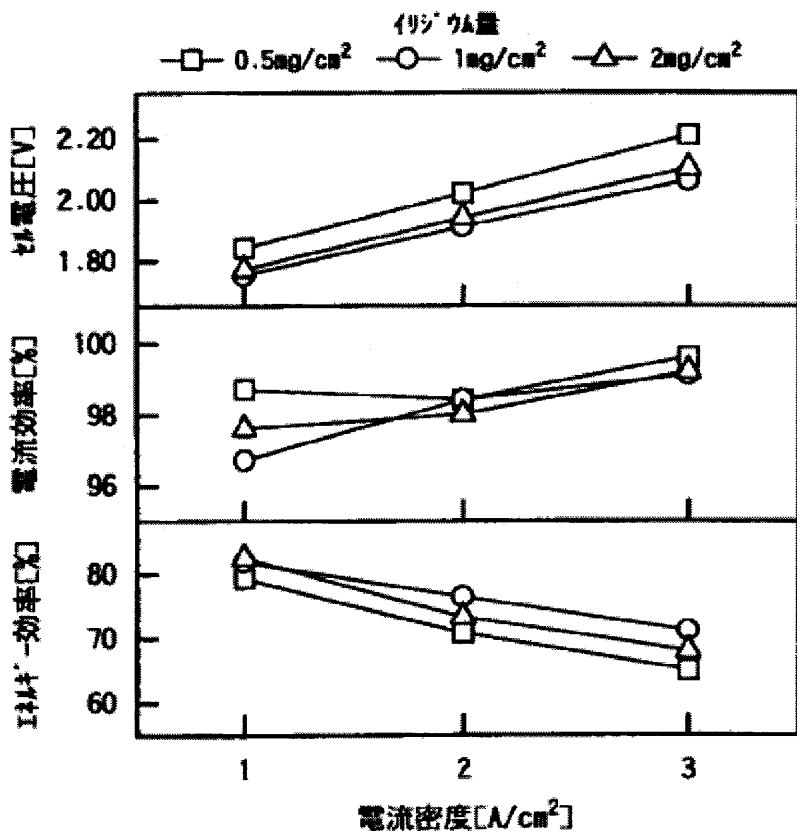


図 2.2-2 膜電極接合体を用いた水電解におけるセル電圧の例
(参考文献(6)より引用)

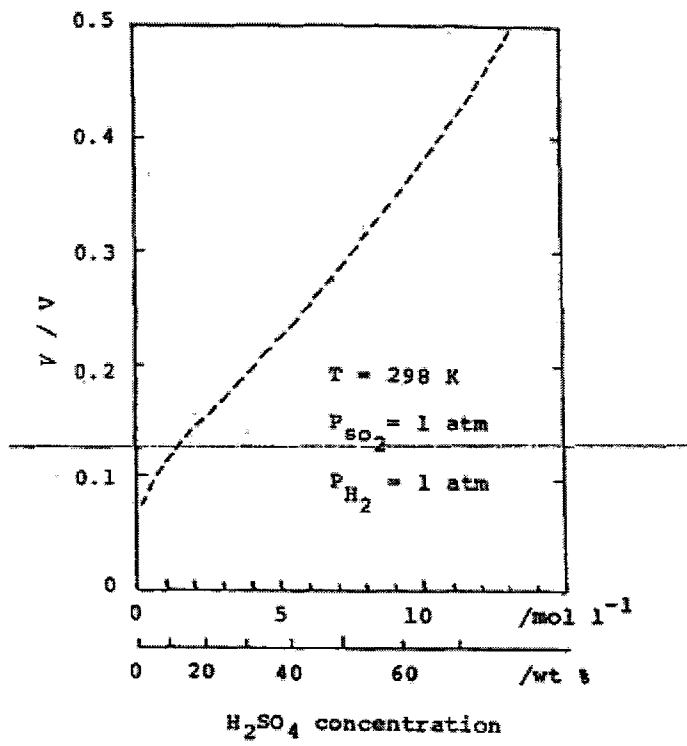


図 2.4-1 硫酸濃度と標準電解電圧
(参考文献(3)より引用)

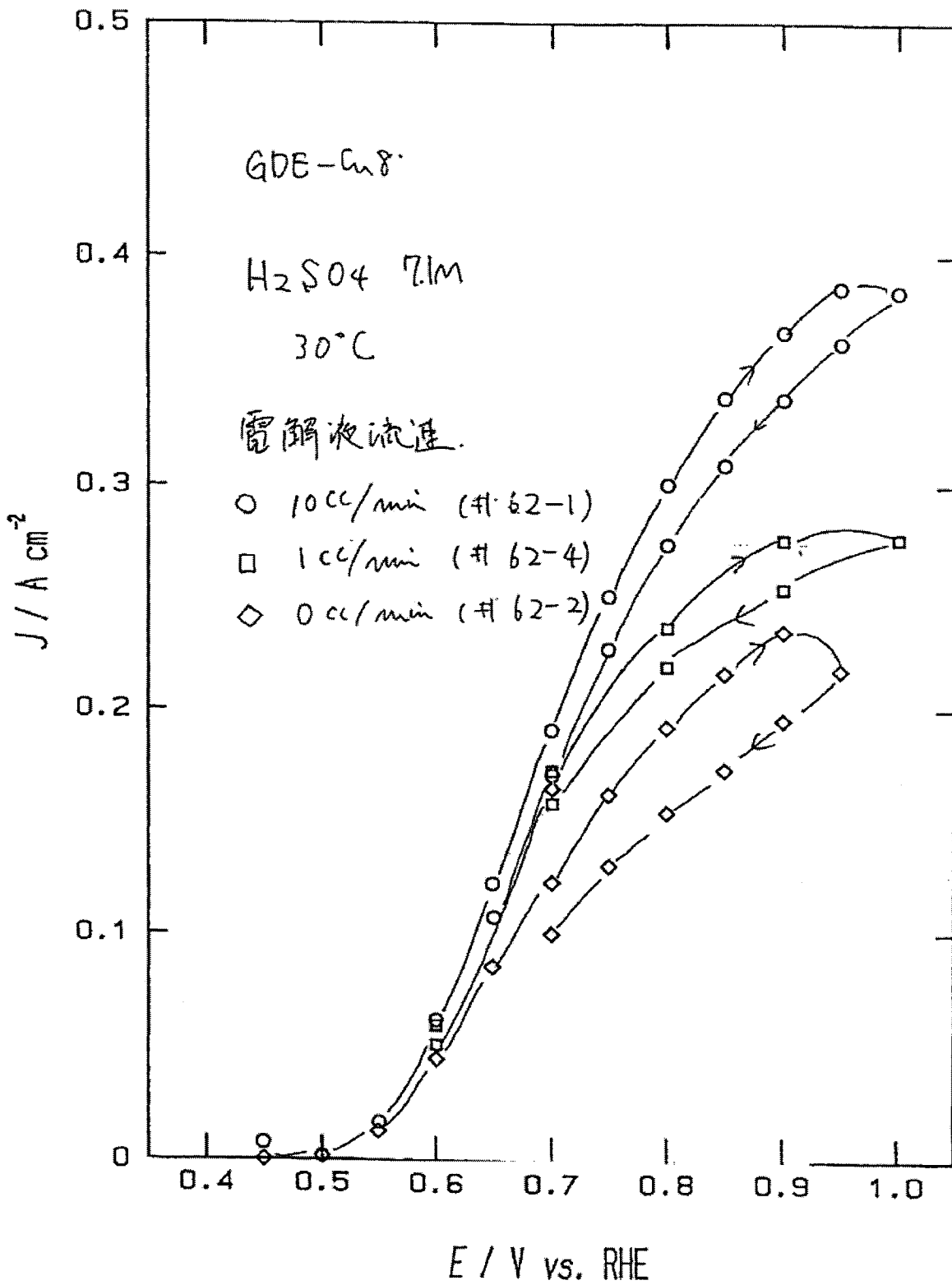


図 3.2-1 電解質液の流速をパラメータとした電流—電位曲線
 (参考文献(4)より引用)

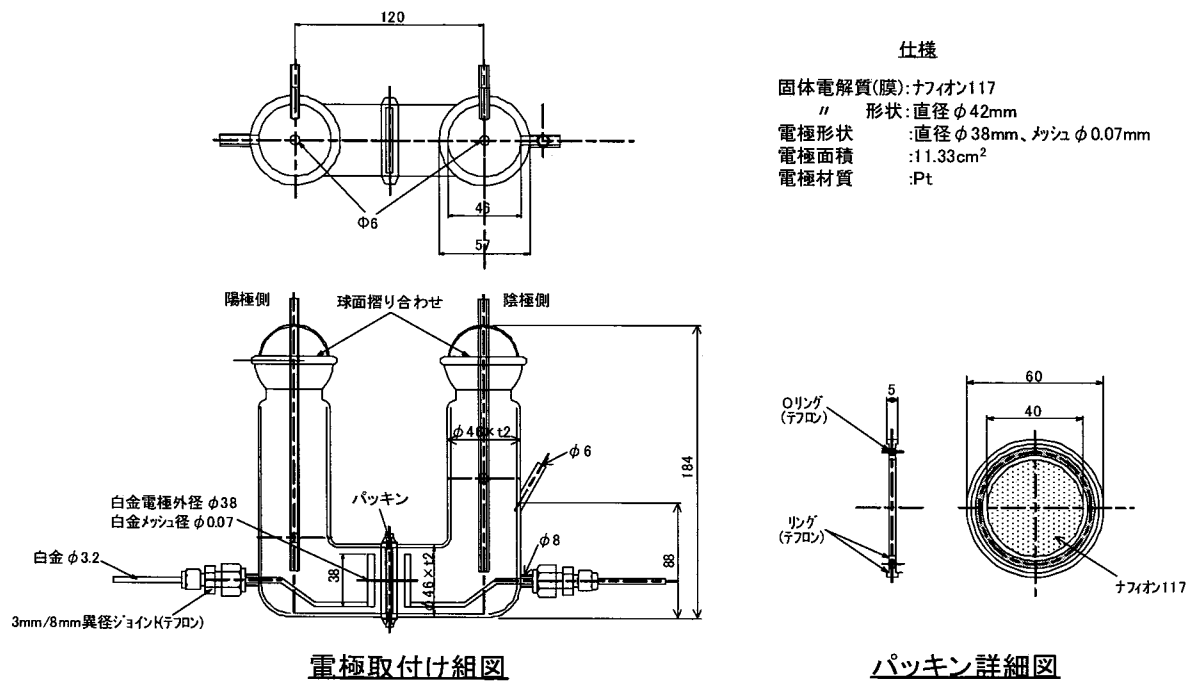


図 4.2-1 亜硫酸電解槽の構成