

(18) 固体高分子電解質 (SPE) 膜電極を用いた 水電解における酸素消費および水素溶解 に関する基礎的研究

小森 正人^{1*}・松谷 裕貴²・秋田 靖典²・榊原 豊³

¹株式会社ヤマト 大和環境技術研究所 (〒371-0844 群馬県前橋市古市町118番地)

²早稲田大学理工学部社会環境工学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

³早稲田大学理工学術院 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

* E-mail: Komori_Masahito@yamato-se.co.jp

水処理技術への利用を目的として、固体高分子電解質 (Solid-Polymer-Electrolyte) 膜電極を用いた水の電気分解実験を行い、SPE膜電極の有効性について検討すると共に、異なる電解条件下における水素の生成および溶解速度について調べた。また、限界電流理論に基づいた数学モデル (水素生成溶解モデル) を構築して、実測値と計算値の比較を行った。その結果、本数学モデルにより容積電流密度1~100 A/m³における溶存水素および溶存酸素の濃度変化を良好に再現できることが分かった。また、SPE膜電極を用いた水電解技術は、2~3 Vの小さな印加電圧下で、pH変化やスケール生成が殆どなく、既往技術より高速度で水素溶解が可能であることが分かった。

Key Words : SPE membrane electrode, water electrolysis, hydrogen, oxygen, dissolution model

1. はじめに

水素は人体に対して無害であり、自然環境にクリーンな次世代型エネルギー源として近年注目されている。また、水素は微生物代謝の電子供与体¹⁾として、微生物を用いた自然環境修復技術²⁾や水処理技術³⁾にも利用することが可能である。一方で水素は水への溶解度が20℃で約1.6 mg-H₂/lと小さく、爆発性ガスでもあるため、安全で効率的な利用方法の確立が求められている。水処理技術の分野では、水素は水中への直接吹き込み⁴⁾や中空糸膜の利用⁵⁾等により溶解させて利用されるが、安全面や利用効率の観点から改善すべき点が多い。

水処理における水素利用を目的とした水の電気分解による水素生成技術⁶⁾は、水素貯蔵タンクを不要とし必要な水素量を電流値により制御できる利点を有している。しかしながら、通常の電解法では電解電圧が被処理水 (電解水) の電気伝導度に影響されるため、地下水のような低塩濃度の水に対しては多大のエネルギーを要することになる。また、陰極への金属塩スケールの析出による電極劣化や被処理水 (電解水) の水質変化も懸念され

る。また、溶存酸素が反応を阻害する硝酸性窒素処理のように、水素のみの利用が求められる場合には、陽極での酸素発生も問題となる⁷⁾。

このような問題を解決するための手段として、電極に固体高分子電解質 (Solid-Polymer-Electrolyte, 以下SPE) 膜電極を用いることが考えられる。SPE膜電極はイオン交換体であるSPE膜の両面に直接電極が接合されているため、電解電圧が被処理水 (電解水) の電気伝導度に殆ど影響されないという大きな利点がある。一方で、水処理技術を想定した場合には、SPE膜電極を用いた水電解の水素溶解速度の検討が重要となる。

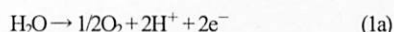
SPE膜電極を用いた水電解に関する既往の研究は、水素ガスの生成^{8,9)}や電解電圧¹⁰⁾に関するものが多いが、Tanakaら¹¹⁾は、蒸留水を用いた連続実験を行い電流密度と溶解効率の関係について報告している。しかし、Tanakaら¹¹⁾の研究では、水素の溶解過程に関する考察は定性的なものに止まり、溶存水素濃度を定量的に予測できるような数学モデルの構築までには至っていない。また、他には水素溶解の数学モデルに関する研究は見受けられないようである。そこで本研究では、SPE膜電極を

用いた水電解における水素の生成および溶解速度について調べるために、SPE膜電極電解装置を用いた水の電気分解実験を行った。また、限界電流理論に基づいた数学モデル（水素生成溶解モデル）を構築し、実験値との比較からその妥当性を検討した。さらに、本研究の水素溶解速度を既往研究結果^{3),4)}と比較し、SPE膜電極を用いた水電解の水素溶解性能について検討した。

2. 水の電気分解反応および水素溶解モデル

(1) SPE膜電極を用いた水の電気分解反応

図-1にSPE膜電極による水電解反応の概念図を示す。陽極では式(1a)のように、水分子が分解され、酸素および水素イオンが生成する。



陽極で生成した水素イオンはSPE膜内を通過し陰極で電子を受け取り水素となるが、水中に溶存酸素が存在する場合には、電極反応電位の違いからまず溶存酸素の還元消費が起こり、陰極表面の溶存酸素が消失した時点で水素の生成が開始すると考えられる⁹⁾。それぞれの反応式は、式(1b)および式(1c)で表される。



以上のような電極反応から、SPE膜電極を用いた水の電気分解には次の様な特徴がある。①電極間に存在するのはSPE膜のみであるため電解電圧が被処理水の電気電導度に影響されない。②SPE膜の厚みが0.1~0.3 mmと薄いので、オーム損が小さく低電圧で高電流密度の水電解が可能となる。③陰極では水素の生成のみが進行し、陰極へスケールが析出せず水質を変化させることがない。④陽極反応と陰極反応は別の水中で進行するため、水素（あるいは酸素）のみの利用が可能となる。

(2) 水素生成溶解モデル

液境膜理論に基づき、陰極表面と液本体間における物質移動は、境膜内の拡散律速にあると仮定する。また、陰極表面の溶存酸素濃度 C_{O_2} [g-O₂/m³]が計算上ゼロになった時に水素生成が開始すると仮定する^{3),4)}。このような状態の溶存水素および溶存酸素の濃度変化の概念図を図-2に示す。図中の C_s は溶存水素の飽和濃度を表す。液本体中の溶存酸素は、厚さ δ [m]の液境膜中における C_{O_2}

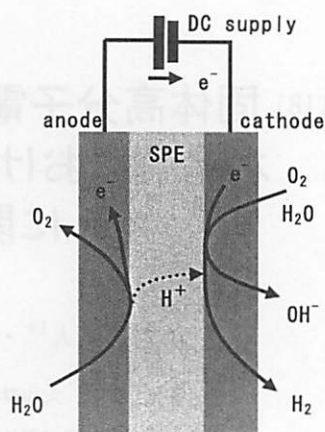


図-1 SPE膜電極による水電解反応の概念図

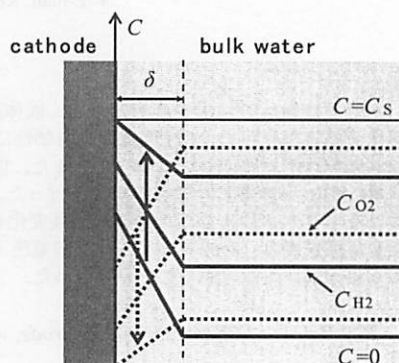


図-2 液境膜理論に基づく水素と酸素の濃度変化の概念図

と液本体中の溶存酸素濃度 C_{O_2} [g-O₂/m³]との差によって生じる濃度勾配により陰極表面へと拡散する。陰極で生成した水素は、陰極表面の溶存水素濃度 C_{H_2} [g-H₂/m³]と液本体中の溶存水素濃度 C_{H_2} [g-H₂/m³]との差による濃度勾配によって液本体へと拡散し直接溶解する。水素ガスの発生は、 C_{H_2} が飽和濃度（ C_s ）に達した時点で開始すると考えられる⁹⁾。

陰極による酸素分子消費速度 R_{O_2} [g-O₂/d]は液本体より拡散移動してくる酸素移動速度に等しいとして、式(2a)で表す。

$$R_{\text{O}_2,e} = D_{\text{O}_2} \frac{A(C_{\text{O}_2} - C_{\text{O}_2,e})}{\delta} \quad (2a)$$

ここで、 D_{O_2} は水中の酸素分子拡散係数[m²/d]、 A は陰極面積[m²]である。印加電流値 I [A]の時の $C_{\text{O}_2,e}$ は、式(1b)および式(2a)より、式(2b)で表される。

$$C_{\text{O}_2,e} = C_{\text{O}_2} - \frac{86400\delta M_{\text{O}_2} I}{4D_{\text{O}_2} F A} \quad (2b)$$

ここで、右辺の係数86400は時間の変換係数[s/d], M_{O_2} は酸素分子量 (=32) [g-O₂/mol], F はファラデー定数 (=96485) [C/mol], である。 $C_{O_2,g}$ がゼロになり水素生成が開始する時の電流値を限界電流値 I_{O_2} [A] とすると, I_{O_2} は式(2b)より式(2c)で表される。

$$I_{O_2} = \frac{4 D_{O_2} F A C_{O_2}}{86400 \delta M_{O_2}} \quad (2c)$$

酸素と同様に液境膜中を通して拡散移動する水素の直接溶解速度 $R_{H_2,d}$ [g-H₂/d] は式(2d)で表され, $C_{H_2,d}$ [g-H₂/m³] は式(1c)および式(2d)より式(2e)で表される。水素ガスが発生する電流値を限界電流値 I_{H_2} [A] とすると, I_{H_2} は式(2f)で, 水素ガス発生速度 $R_{H_2,g}$ [m³-H₂/d] は式(2g)でそれぞれ表される。

$$R_{H_2,d} = D_{H_2} \frac{A (C_{H_2,e} - C_{H_2})}{\delta} \quad (2d)$$

$$C_{H_2,e} = C_{H_2} + \frac{86400 \delta M_{H_2} (I - I_{O_2})}{2 D_{H_2} F A} \quad (2e)$$

$$I_{H_2} = \frac{2 D_{H_2} F A}{86400 \delta M_{H_2}} (C_{H_2,s} - C_{H_2}) + I_{O_2} \quad (2f)$$

$$R_{H_2,g} = \frac{86400 R (T + 273.15) (I - I_{H_2})}{2 F P} \quad (2g)$$

ここで, M_{H_2} は水素分子量 (=2) [g-H₂/mol], D_{H_2} は水中の水素分子拡散係数[m²/d], $C_{H_2,s}$ は飽和溶存水素濃度 [g-H₂/m³], R は気体定数 (=8.21×10⁵) [m³·atm/(K·mol)], T は槽内温度[°C], P は気相圧力 (=1.0) [atm]である。

以上より, 水素の生成は限界電流値 I_{O_2} 以上で起こり, 水素の溶解速度は式(2d)の直接溶解速度と式(2g)の水素ガスからの溶解速度の和となるから, 溶存水素の物質収支は式(2h)で与えられる。

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{C_{H_2}}{\theta} + K_L a (C_{H_2,s} - C_{H_2}) + \frac{R_{H_2,d}}{V} \quad (2h)$$

ここで, θ は槽内滞留時間[d], $K_L a$ は総括水素移動容量係数[1/d], V は液本体容積[m³]である。同様の電解条件で行った既往研究結果¹²⁾に従い, $K_L a$ は式(2i)のように容積当りの水素ガス発生速度 $R_{H_2,g}/V$ に比例すると仮定する。

$$K_L a = \alpha \left[\frac{R_{H_2,g}}{V} \right] \quad (2i)$$

溶存酸素の物質収支式は, 陰極による還元消費および

水素ガス気泡によるストリッピング効果を考慮し, 流入溶存酸素濃度 $C_{O_2,in}$ [g-O₂/m³] を用いて式(2j)で与えられる。

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{(C_{O_2,in} - C_{O_2})}{\theta} - \frac{D_{O_2}}{D_{H_2}} K_L a C_{O_2} - \frac{R_{O_2,e}}{V} \quad (2j)$$

3. 実験装置および実験方法

(1) 実験装置

図-3に実験装置の概略図を示す。装置は, 直流安定化電源 (KIKUSUI, PMC-2A), 陽極水槽, SPE電解槽, 循環ポンプ (エレボン化工機㈱, SL-20SN), 混合槽, および飽和食塩水を充填したガスホルダー等から構成されており, 配管途中に溶存水素計 (エイブル㈱, DM-10B2), 溶存酸素計 (セントラル科学㈱, UC-12), pH計

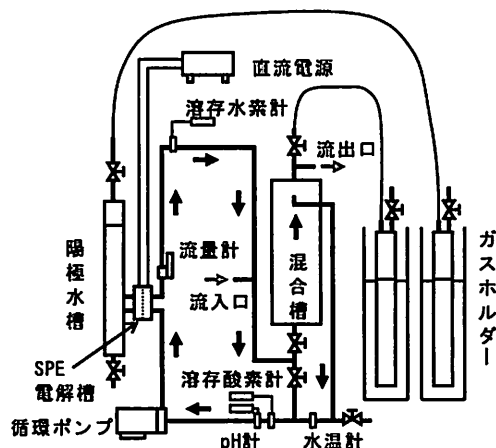


図-3 実験装置の概略図

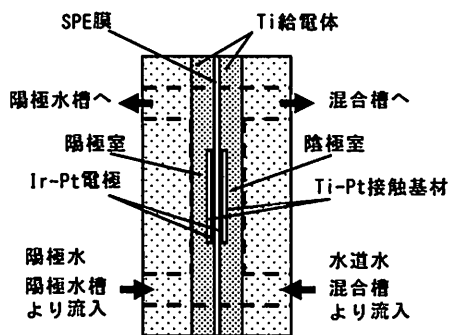


図-4 SPE電解槽の概略図 (断面図)

計（セントラル科学㈱，UC-23）および水温計を付設した。装置配管は循環ポンプによって図-3中矢印のようにSPE電解槽内および混合槽内が上昇流となるように接続された。装置全体の液本体容積 V は $2 \times 10^3 \text{ m}^3$ であった。

図-4にSPE電解槽の概略図（断面図）を示す。SPE膜電極（田中貴金属工業㈱）には、膜厚0.1 mmのイオン交換膜（Du Pont, Nafion[®]117）の両面にIr-Pt電極を0.5 μm の厚さで接合したものを用いた。SPE膜電極の陽極および陰極の面積 A はそれぞれ $2.0 \times 10^3 \text{ m}^2$ であった。SPE膜電極は接触基材であるTi-Pt網状平板とTi給電体、さらに塩化ビニル製平板によって挟みボルト固定した。

(2) 実験方法

電解実験は、異なる通電条件下で回分および連続操作により行った。槽内水（陰極水）には模擬地下水または模擬地表水として水温16～23 $^{\circ}\text{C}$ の水道水を用いた。陽極水には紫外線殺菌処理したイオン交換水を用いた。実験中は定期的に溶存水素濃度、溶存酸素濃度、pH、槽内水温、陽極槽の酸素生成量、および混合槽の水素生成量を測定した。ここで、溶存水素濃度は溶存水素計によりモニタリングし、また水素生成量は混合槽に接続されたガスホルダーの目盛上昇から積算量として測定した。実験の操作条件を表-1に示す。実験では、まず液境膜理論に基づく溶存水素と溶存酸素の挙動を検証するために、0.02 Aの低電流で回分実験を行った後、0.5～2.0 Aの電流値で回分および連続実験を行った。溶存物質の濃度変化は液本体の容積によっても影響されるため、本研究ではその指標として、液本体容積（ $\approx 2 \times 10^3 \text{ m}^3$ ）当りの印加電流値を容積電流密度として用いた。

4. 実験結果および考察

(1) 回分実験結果

図-5に回分実験結果を水素溶解モデルによる計算値と共に示す。図中、丸印および三角印は溶存水素濃度および溶存酸素濃度の実験値、また実線および点線は溶存水素濃度および溶存酸素濃度の計算値である。モデルによる計算は流入流出項を無視した式(2b)および式(2j)を用いてRunge-Kutta法により行った。液境膜厚 δ は、Treybal¹³⁾の推算式から求めた。数値計算に用いた各パラメータの値を表-2に示す。

0.02 Aの実験では、開始直後より溶存酸素が減少し、実験中水素ガスの発生は観察されず、開始1020分（17時間）後から溶存水素が上昇し始めた。図に示されるように実験値と計算値は良好に一致した。これらの結果から、水素溶解モデルにおける限界電流理論の妥当性が示され

表-1 操作条件

操作因子	値	単位
印加電流値	0.02, 0.5, 1.0, 2.0	A
陰極電流密度	0.1, 2.5, 5.0, 10.0	A/dm ²
容積電流密度	1, 25, 50, 100	A/m ³
滞留時間	0.5, 1.0	h
循環流量	1.5	m ³ /h
陰極表面流速	2.0	m/s

表-2 数値計算に用いた各パラメータ値

記号	値	単位	参考文献
α	42.7	-	小森および桐原 ¹²⁾
δ	1.2×10^{-6}	m	Treybal ¹³⁾
D_{O_2}	$1.6 \sim 1.9 \times 10^{-4}$	m ² /d	化学工学便覧 ¹⁴⁾
D_{H_2}	$2.7 \sim 3.3 \times 10^{-4}$	m ² /d	化学工学便覧 ¹⁴⁾
C_{H_2s}	$1.57 \sim 1.67$	g-H ₂ /m ³	化学便覧 ¹⁵⁾

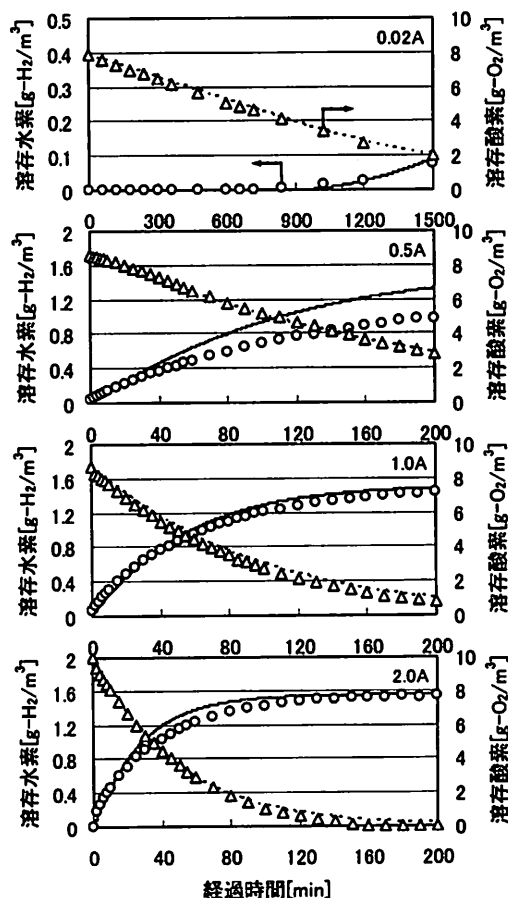


図-5 溶存水素と溶存酸素の経時変化（回分，0.02～2.0 A）

たとえる。

0.5～2.0 Aの実験では、開始直後より溶存酸素の減少と共に溶存水素が上昇し、水素ガスの発生が観察された。溶存水素の計算値は実験値より大きくなる傾向にあるが、全体的に両者はほぼ一致した。溶存酸素の計算値は全ての通電条件において実験値と良好に一致した。

以上より、回分操作での容積電流密度1～100 A/m³ (0.02～2.0 A) の条件下において、本研究の水素溶解モデルの妥当性が示されたと考えられる。なお、溶存水素の計算値が実験値より大きくなる傾向にあるのは、モデル中では考慮していない（混合槽内における）液表面からその上部の気相中への水素散逸現象が影響していることによると思われる。すなわち、0.5 Aでは液中の水素気泡量が少なく気泡からの溶解速度（式(2h)の右辺第2項）が小さいため、この散逸速度が無視できず計算値が実験値より大きくなったと考えられる。一方、1.0 A以上では散逸速度は水素溶解速度（電流値）の上昇により無視しうる程度にまで相対的に低下し、その結果、実測値と計算値がより良く一致したと考えられる。

(2) 連続実験結果

図-5と同様に、図-6および図-7に連続実験結果を示す。溶存酸素の減少および溶存水素の上昇は、滞留時間 θ (=0.5, 1.0 h) が長くなる程、また電流値が大きくなる程顕著になり、0.5 hでは開始80分程度で、1.0 hでは開始110

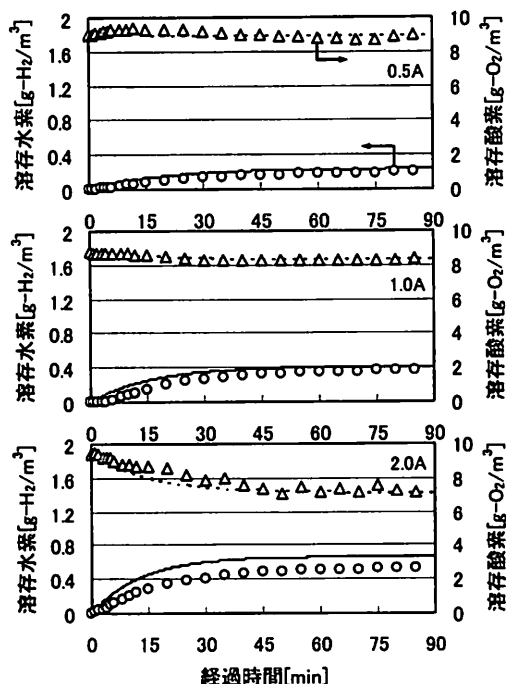


図-6 溶存水素と溶存酸素の経時変化 ($\theta=0.5$ h, 0.5～2.0 A)

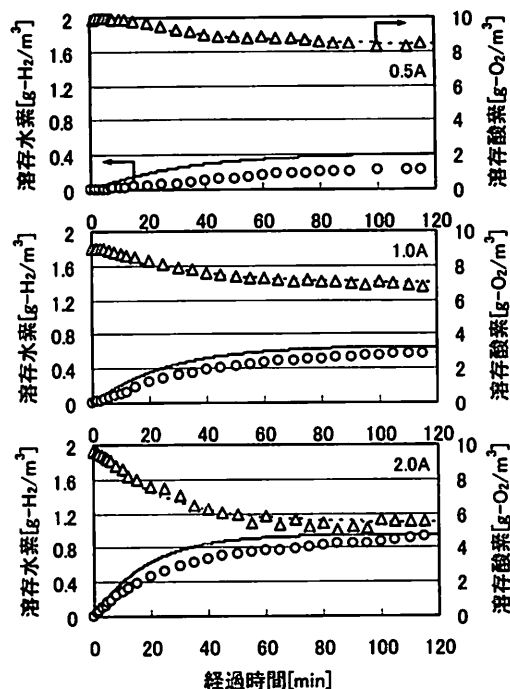


図-7 溶存水素と溶存酸素の経時変化 ($\theta=1.0$ h, 0.5～2.0 A)

表-3 水素溶解速度の比較

溶解速度 g-H ₂ /(m ² ·d)	溶解方法	参考文献
125	直接吹き込み法	Kurtら ³⁾
2	中空糸膜接触法	Fangら ⁶⁾
814	多重活性炭電極水電解法	Nobataら ⁶⁾
1880	SPE膜電極水電解法	本研究

分程度でほぼ定常状態となった。流入する溶存酸素は電解反応のみで連続かつ安定して除去され、溶存酸素の計算値は全ての条件において実験値と良好に一致した。溶存水素は、回分実験と同様に計算値が非定常域において実験値より大きくなる傾向にあるが、1.0 h, 0.5 A以外では定常状態の実験値は計算値の80～96 %であり概ね良好に一致したと考えられる。なお、0.5 h, 0.5 Aの条件下における溶存水素の計算値は実験値と良好に一致しているが、これは散逸速度を無視しうる程度に流出速度（式(2h)の右辺第1項）が大きくなったためであると考えられる。以上より、連続操作でも容積電流密度25～100 A/m³ (0.5～2.0 A) の条件下において、本研究の水素溶解モデルの妥当性が示されたと考えられる。モデルの精度をさらに向上させるためには、水素の散逸現象による影響についても考慮する必要があると思われる。

表-3に本研究で得られた水素溶解速度と既往研究結果との比較を示す。本研究の水素溶解速度は比較のためにSPE電解槽の容積基準の速度とした。本研究の水素溶解速度は、連続実験で容積電流密度100 A/m³の場合に最大で1880 g-H₂/(m³・d)が得られ、この値は、表に示されるように、水電解によらない場合の15~940倍、また、Nobataら⁹が行った水電解実験の約2倍の大きさであった。これらの結果から、SPE膜電極を用いた水電解による水素溶解技術は、既往の水素溶解技術に対して優れた溶解法であると考えられる。

酸素および水素の理論ガス発生量は、印加電流値から式(1a)および式(2g)により求められるが、全ての通電条件下で、水素ガス発生量は理論値に対して20 %以下の誤差で一致し、酸素ガス発生量は理論値に対して6 %以下の誤差で良好に一致した。

また、実験中電解電圧は2~3 Vであり、pHは殆ど変化しなかった。スケールはTi-Pt接触基材に極微量付着していたが、陰極への付着は目視では殆ど観察されなかった。

5. まとめ

SPE膜電極を用いた水の電解実験を行い、SPE膜電極の有効性について検討した。また、SPE膜電極を用いた水電解の水素生成溶解モデルを構築して、実験値と比較した。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 限界電流理論に基づく本研究の水素生成溶解モデルにより、容積電流密度1~100 A/m³の通電条件下における溶存酸素および溶存水素の濃度変化を良好に再現可能であった。
- (2) 本研究の水素溶解速度は、水電解によらない既往技術の15~940倍となる1880 g-H₂/(m³・d)であり、SPE膜電極を用いた水電解技術の優位性が示された。
- (3) 電解電圧は2~3 Vと低く、陰極水のpH変化および陰極へのスケール付着は殆ど観察されなかった。

参考文献

- 1) Knowles, R. : Denitrification, *Microbiol. Reviews*, Vol.46, No.1, pp.43-70, 1982.
- 2) 土居達矢, 鍋原豊 : 水素注入型透過膜による地下水脱窒処理に関する基礎的研究, *環境工学研究論文集*, Vol.41, pp.119-126, 2004.

- 3) Kurt, M., Dunn, I. J. and Boume, J. R. : Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H₂ in a fluidized-bed biofilm reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.29, No.4, pp.493-501, 1987.
- 4) Fang, Y., Hozalski, R. M., Clapp, L. W., Novak, P. J. and Semmens, M. J. : Passive dissolution of hydrogen gas into groundwater using hollow-fiber membranes, *Wat. Res.*, Vol.36, pp.3533-3542, 2002.
- 5) Sakakibara, Y., Araki, K., Watanabe, T. and Kuroda, M. : The denitrification and neutralization performance of an electrochemically activated biofilm reactor used to treat nitrate-contaminated groundwater, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.36, No.1, pp.61-68, 1997.
- 6) Nobata, T., Prosnansky, M., Sakakibara, Y. and Fukuda, S. : Development of high performance H₂ feeder for bioremediation, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.52, No.9, pp.259-262, 2005.
- 7) Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Tonikai, E. : Effects of surface roughening of Nafion[®] on electrode plating, mechanical strength, and cell performances for SPE water electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.137, No.12, pp.3777-3783, 1990.
- 8) Miyake, A., Morioka, T., Yasui, S., Kobayashi, H., Hirai, K., Ohi, T. and Sasaki, T. : High-purity hydrogen and oxygen generator by water electrolysis using solid polymer electrolyte, *Proc. Annu. Tech. Meet. Expo. Inst. Environ. Sci. Technol.*, Vol.44, pp.58-62, 1998.
- 9) Millet, P., Alleau, T. and Durand, R. : Characterization of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.*, Vol.23, pp.322-331, 1993.
- 10) Sawada, S., Yamaki, T., Maeno, T., Asano, M., Suzuki, A., Terai, T. and Maekawa, Y. : Solid polymer electrolyte water electrolysis systems for hydrogen production based on our newly developed membranes, Part I: Analysis of voltage-current characteristics, *Prog. Nucl. Eng.*, Vol.50, pp.443-448, 2008.
- 11) Tanaka, Y., Uchinashi, S., Saitoh, Y., Kikuchi, K., Okaya, T. and Ogumi, Z. : Dissolution of hydrogen and the ratio of the dissolved hydrogen content to the produced hydrogen in electrolyzed water using SPE water electrolyzer, *Electrochimica Acta*, Vol.48, pp.4013-4019, 2003.
- 12) 小森正人, 鍋原豊 : 固体高分子電解質 (SPE) 膜電極を設置した固定床生物膜反応槽による合成地下水の高速水素利用脱窒処理, *土木学会論文集 G*, Vol.65, No.3, pp.153-163, 2009.
- 13) Treybal, R. E. : Mass Transfer Operations, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1968.
- 14) 化学工学協会編 : 改訂五版 化学工学便覧, pp.103, 丸善株式会社, 1988.
- 15) 日本化学会編 : 改訂3版 化学便覧 基礎編 II, pp.158, 丸善株式会社, 1984.

(2009. 5. 22 受付)

Hydrogen Dissolution and Oxygen Consumption in Electrolysis of Water with Solid-Polymer-Electrolyte (SPE) Membrane Electrode

Masahito KOMORI¹, Hiroki MATSUTANI², Yasunori AKITA²
and Yutaka SAKAKIBARA³

¹ Yamato Environmental Research Institute, Yamato Co., Ltd

² Dept. of Civil and Environmental Engineering, Waseda University

³ Faculty of Science and Engineering, Waseda University

Electrolysis of water was conducted in different condition using Solid-Polymer-Electrolyte (SPE) membrane electrode to examine the evolution and dissolution rates of hydrogen for water treatment processes. A mathematical model was developed based on a limiting-current theory and compared with experimental results, demonstrating that the model could explain satisfactorily concentration changes of dissolved hydrogen and dissolved oxygen in the range of volumetric current density from 1 to 100 A/m³. In addition, experimental results demonstrated that the SPE membrane electrode is very effective in hydrogen dissolution, because of higher dissolution rates of hydrogen and small amounts of applied potential from 2 to 3 V, scale formation, and pH change in comparison with former studies.