

酸素発生陽極および新規な送液方法を用いたイオン交換膜法における電位測定

加藤 善大

東北工業大学工学部

概要 私たちは水素製造のための海水電解用の酸素発生陽極の創製を目指している。酸素発生陽極には、海水電解中に塩素を生成せず酸素のみを生成することが求められる。これまで、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 型の $\text{M}_{n1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+rx}$ 複酸化物を形成した電極が酸素発生効率 100%で高い耐久性を実現することが見出されている。また、海水の電気分解は、イオン交換膜で陽極室と陰極室を分離して行われるため、省エネルギーの観点から陽極および陰極においてできるだけ同じ pH で電解することが有効である。このためには、中性の海水を陽極室に送り酸素発生によって十分に pH を低下させたのち、この低 pH 海水を陰極室に送り、陰極室出口直前で中和することが必要である。

この酸素発生陽極の他への利用として、製塩工業における採かんでのイオン交換膜法への応用を検討している。イオン交換膜法は、陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に並べた電解槽中海水を電解することからなる。すなわち脱塩室と濃縮室とが交互に形成される。この際、通常の不溶性電極などを用いると陽極室では塩素ガス、陰極室では水酸化ナトリウムと水素ガスが生成する。陰極室における水酸化ナトリウムの生成により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウムは析出して陽イオン交換膜の性能に影響を与える。このため、工業的には濃厚塩酸を投入することにより中和して析出を防いでいる状況である。

これを解決するため、酸素発生陽極を「採かん」工程の陽極に用い、上記送液方法をイオン交換膜法に適用することを提案する。すなわち、陽極室では酸素ガスと Cl⁻の移動により塩酸が生成して pH が低下する。通常イオン交換膜法と同様に陰極室では水酸化ナトリウムと水素ガスが生成して pH が高くなる。これを防ぐため、陽極室で生成した塩酸を陰極室に持って行くことにより、陰極室で生成した水酸化ナトリウムを中和することができる。

これまでの研究から、本方式におけるイオン交換膜法により、採かん能に影響を及ぼさず、陰極室の pH を十分に低下させることが可能であり、陰極および陽極にて同一 pH の電解が可能であることが明らかとなっている。陰極室内の陰極の電位測定により、陰極電位は陰極室内の pH の理論電極電位と大きく異なることが明らかとなった。このことから、電解中における陰極近傍の pH は、陰極室内の pH よりも低くなることを示唆している。省エネルギーの観点からのさらなる電解電圧の低減には、電解セル、陰極および送液条件の改良が不可欠である。

1. 研究目的

日本は鉱物岩塩の産出が少なく、古くから海水を原料とした製塩が行われてきた。その製法として、古くから天日塩田法が行われてきたが、これは天候に左右されるため、日本の高湿多雨な気象条件においては非常に生産性の低い手法であった。その後、1970 年代初頭におけるイオン交換膜電気透析法の導入により、大規模工場での生産

が始まり飛躍的に生産量が増大した。¹⁾ 現在、主流となっている工程は、通常海水を濃縮する「採かん」と煮詰めて塩の結晶を採取する「煎ごう」からなる。採かんにはイオン交換膜電気透析法が用いられ、煎ごうには真空式蒸発缶が用いられる。省エネルギーの観点から見ると、イオン交換膜の研究開発により、1974 年から 1984 年に 40%程度

のセル電圧(透析電圧)の低減がなされたが、ここ数十年は停滞している。²⁾

イオン交換膜電気透析法には、陰極に鉄もしくはステンレス、陽極に白金メッキしたチタンまたはタンタルが用いられている。しかし、スケール防止のため、短時間極性転換すなわち陰極を陽極に、陽極を陰極に切りかえる操作を行う場合は、陽極、陰極ともに白金メッキしたチタンあるいはタンタルを用いる。³⁾ 陽極と陰極の間に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に並べ電気透析することによって、塩分の脱塩濃縮ができる。すなわち、塩分が除去される室(脱塩室)と塩分が濃縮される室(濃縮室)とが交互に形成される。この際、陽極室では $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ により塩素ガス、陰極室では $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ と Na^+ の移動により水酸化ナトリウム(NaOH)と水素ガス(H_2)が生成する。このため、陽極には発生した塩素の除去のため還元剤が用いられる。³⁾ また、陰極室における水酸化ナトリウムの生成により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)は析出して陽イオン交換の性能に影響を与える。このため、工業的には高濃度塩酸を投入することにより中和して析出を防いでいる状況である。

私たちは、水素製造のための海水電解用酸素発生陽極の開発を行ってきた。これまでの研究から、チタン基板上に $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物の中間層を形成し、その上に $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極は、塩酸で pH 1 に調製した 25°C の 0.5 M NaCl 溶液中、電流密度 1000 Am^{-2} において、4300 時間程度 99%以上の酸素発生効率を維持し、高い耐久性を示している。^{4,5)}

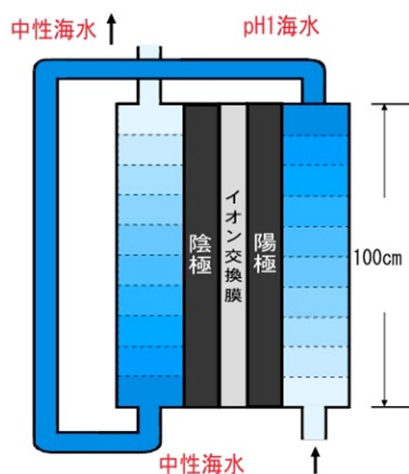


図 1 エネルギーロスの少ない送液方法

本研究では、イオン交換膜電気透析法を模擬した電解セルを作製し、従来の不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物陽極の代わりに酸素発生電極として $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物陽極を用い、先ほどの送液方法を導入することにより、陰極室の pH を低下させた状態での電気透析が可能であるか検討するとともに、その送液条件における pH および電極電位への影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 電極の作製

網目状の 99.9%Ti(Expanded-Ti)を電極基板とした。電極の前処理として、0.5 M HF 溶液中で自然酸化物を除去したのち、90°C、11.5 M H_2SO_4 中に 20 分間浸漬して化学エッチングを行った。そののち、蒸留水で 20 分間洗浄し、表面に生成した硫酸チタンを取り除いた。

電解中に電極活物質と基板との界面で絶縁性の TiO_2 酸化物皮膜が形成するため、酸化物被膜の形成を抑制するために Ti 基板に $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 中間層を熱分解によって形成した。塩化イリジウム酸および塩化すず(IV)を用い、 $[\text{Ir}^{4+}] = 0.13 \text{ M}$, $[\text{Sn}^{4+}] = 0.13 \text{ M}$ となるブタノール溶液を調製した。その溶液を刷毛でチタン基板に均一塗布し、これを大気中 90°C で 10 分間乾燥後、大気中 450°C で 10 分間熱分解を行った。この塗布工程を 3 回繰り返す、最後の 1 回は 450°C で 1 時間熱処理を行った。これにより $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物層を形成した。基板を $0.8 \times 1.6 \text{ cm}$ (網目構造のため見かけの表面積 1.8 cm^2) の大きさに切り出し、長さ 10 cm の $0.1 \text{ mm}\phi$ の 99.99% Ti 線をスポット溶接して電極とした。なお、 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極を陽極に用いた際の酸素発生効率は 30%程度であった。本実験では、この電極を陰極に用い、比較のため陽極としても用いた。

この電極を 10 M NaOH , 1 M H_2SO_4 で 5 分間ずつ電解洗浄した後、濃硫酸を用いて pH 0.45 に調製した 0.2 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.003 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.006 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液を用い、液温 90°C、電流密度 600 Am^{-2} で 30 分のアノード電着を 3 回を行い、電極活物質である $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物層を形成した。

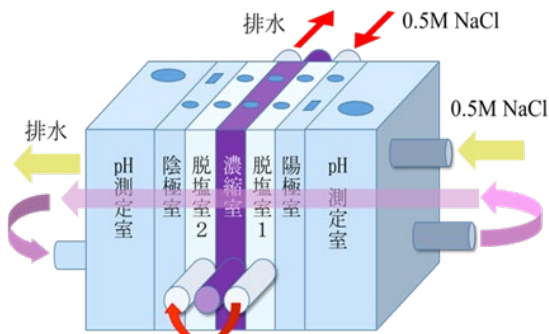


図2 電解セルと送液方法の模式図

2.2 電解セル構成と送液方法

図2は、本実験で用いた電解セル構成と送液方法を示している。アクリル樹脂製のセルが、陽極室、脱塩室、濃縮室、脱塩室、陰極室と並んだセル構成である。各室の内容積は、陽極室 65 ml, 脱塩室 20 ml, 濃縮室 20 ml, 脱塩室 20 ml, 陰極室 65 ml であり、総内容積 190 ml である。陰極には不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極、陽極に $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素生電極(酸素発生効率 99%以上)および不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極(酸素発生効率 28.2%)を用いた。陽極室および陰極室には pH 測定室を設けた。図2に示すように、0.5 M NaCl を流速 0 - 1.8 Lh^{-1} で陽極室に送液し、pH を低下させてから陰極室に送液し、排水した。電流密度 1000 Am^{-2} で透析した。電極室内の溶液の pH は、陽極室および陰極室から pH を測定した。なお、透析中は、脱塩室塩分濃度の低下による電解電圧の上昇を防ぐため、脱塩室に 0.5 M NaCl を 7.2 mLmin^{-1} で送液を継続した。

2.3 陰極電位の測定

先ほどの条件で送液を行っている電解セルに、参照極、ポテンシオガルバノマルチスタットを接続し、三電極法で電位の測定を行った。なお、参照電極には銀塩化銀電極を使用し、測定は、PC にポテンシオガルバノマルチスタットを GPIB-USB-HS で接続して使用した。また、溶液抵抗はカレントインタラプター法により補正した。

3. 研究結果および考察【海水電解用酸素発生陽極の適用—電極室の pH—】

3.1 酸素発生陽極の適用による採かん能への影響

本研究の目的は、イオン交換膜法の課題となっている陰極室の pH 増大を抑えることであるが、そのために使用する $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素生電極によってイオ

ン交換膜法の採かん能に悪影響があつてはならない。そこで、海水電解において一般に用いられる不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極と本研究で使用している $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素生電極をそれぞれ陽極に用いた場合の採かん能を比較し、 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素生電極がイオン交換膜法の採かん能に影響を与えるか調べた。なお、どちらの場合も陰極には不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極を用い、本方式での送液を行った。電解電流密度は 1000 Am^{-2} とし、送液速度は脱塩室においては 7.2 mLmin^{-1} 、陽極室および陰極室においては 0.18 Lh^{-1} で一定とした。

図3は両極に不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極を用いて電解をおこなった場合と $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物酸素生電極を陽極に用いた場合の電解時間と濃縮室の塩分濃度の関係を示している。どちらも電解開始から電解時間に比例して塩分濃縮がおき、2 時間で約 2 倍の塩分濃度になっていることがわかる。また、最終的な塩分濃度はどちらも 13% で等しくなる。このことから、陽極に酸素発生電極を用いて電解を行っても、採かん能に影響はないことが明らかとなった。

3.2 不溶性電極を用いた際の両電極室の pH と電解時間の関係

図4は陽極に不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 酸化物電極を用い、陰極室および陽極室に送液を行いながら電解した際に、各送液速度において陰極室と陽極室の pH がどのように変化するかを示したグラフである。

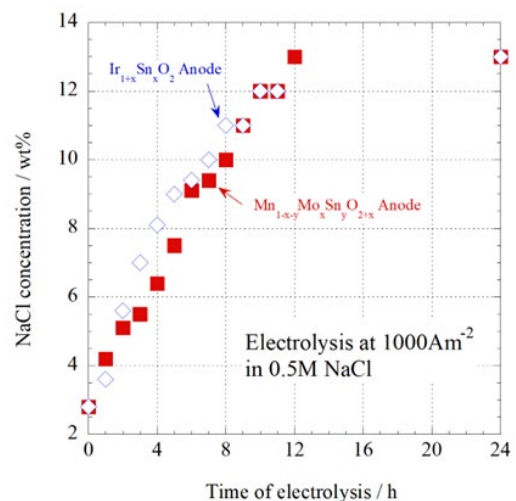


図3 採かん能と電解時間の関係

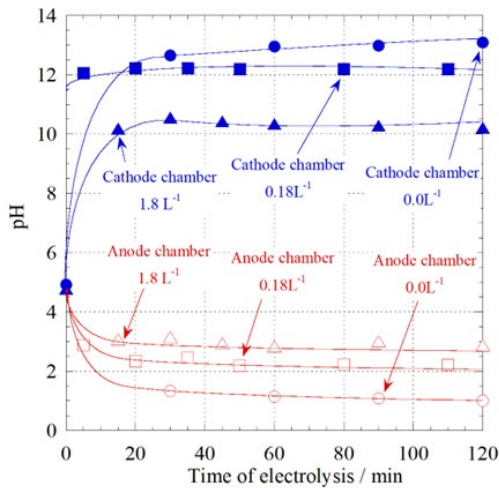


図 4 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 酸化物電極使用時の pH 変化

この送液は陽極室の海水を陰極室に送ることで陰極室の pH を下げることが狙いであるが、図からわかる通り、陽極室の pH 低下が陰極室の pH 上昇に比べ緩やかで、かつ十分に H^+ が増大していないために、送液速度を変えても陰極室の pH を十分に低下させることができない。この原因としては、不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 酸化物電極の酸素発生効率が 28.16% であることがあげられる。陰極室では水素発生 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) の反応が 100% 起きることにより pH が増大していくのに対し、陽極の pH が下がる反応である酸素発生 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) の反応は 28.16% 程度であり、残りの 71.84% は塩素発生 ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$) が起きているため、pH の低下が阻害されていることが挙げられる。

3.3 酸素発生陽極を用いた際の pH と電解時間の関係

3.2 のように陽極に不溶性 $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ を用い、送液速度 $0\text{--}18\text{Lh}^{-1}$ とした際、陰極室の pH を十分に下げることができない。これは、陽極側で 70% 程度の塩素が発生するため陽極室の pH 低下を阻害したためであると考えられる。これに対して、図 5 に示すように、陽極室の pH を十分に下げることができるようになる。これは酸素発生電極を用いた場合、pH の低下を阻害する塩素の発生を 1% 以下に抑えることができるためであると考えられる。これにより、陰極室および陽極室ではほぼ同一の pH 2 程度での電解が可能になった。

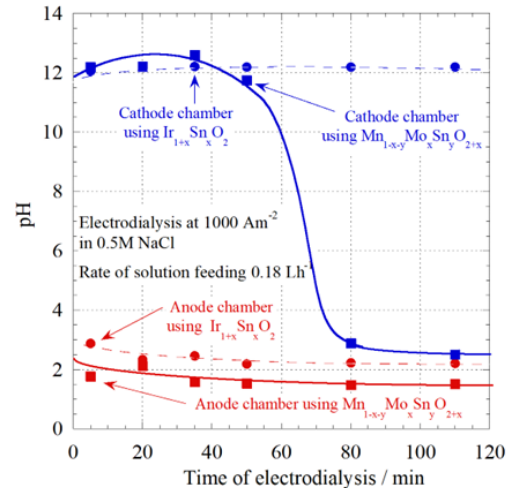


図 5 陽極の違いによる電極室 pH の変化

3.4 pH と送液速度の関係

図 6 は、送液速度を変化させた際の陰極室の pH と電解時間を示している。なお、陽極室の溶液が陰極室に流入し始めてからの pH の変化を 0 分目の pH としている。送液を行わない場合、陰極室の pH が低下することはない。送液速度が速くなるほど、pH が低下するのにかかる時間も短くなった。いずれの場合においても、最終的に pH 2.5 程度まで低下する。

3.5 陽極室および陰極室の pH と溶液温度の関係

図 7 は各温度に加熱した NaCl 溶液を用いて電解を行った際の電解時間と陰極室の pH の変化を示している。このように、溶液の温度が高くなるにつれて、pH の低下が早まることになる。これは、加熱によって、溶液の水素の溶解度や水素イオンの活量などが変化したためであると考えられる。

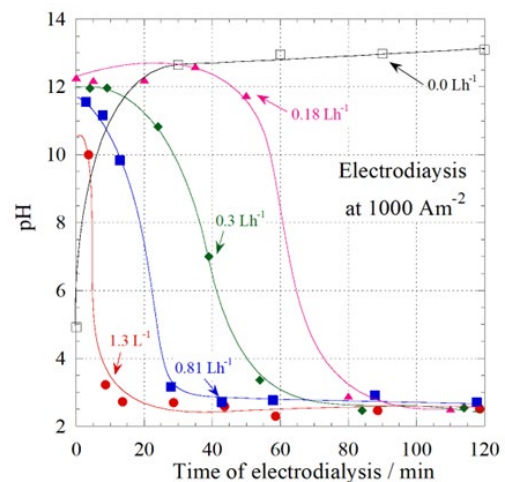


図 6 送液速度を変化させた際の pH の変化

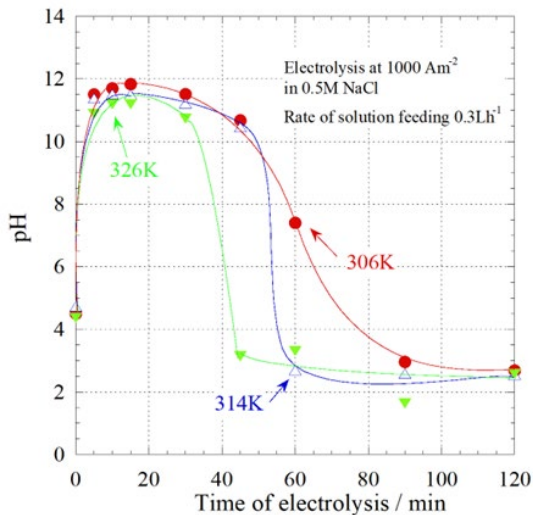


図 7 水温による pH の変化

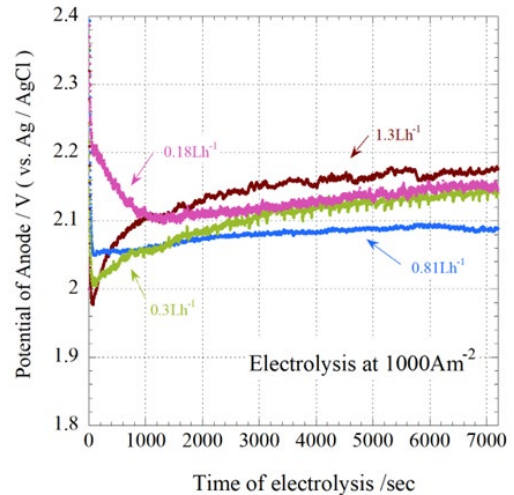


図 8 陽極電位における送液速度と電解時間の関係

4. 実験結果および考察【海水電解用酸素発生陽極の適用—陽極および陰極の電極電位—】

4.1 陽極電位と送液速度の関係

図 8 は各送液速度における陽極の電位と電解時間の関係を示している。電解初期には電位にばらつきがあるものの、約 30 min 程度電解を行ったところで、どの送液速度も 2.09 V – 2.22 V の間に収束し、その後定常値となる。陽極室には中性の 0.5 M NaCl 溶液が流入し、溶液は電解によって pH が低下していく。流入する溶液と陽極室内を満たす溶液の pH 差から、電解初期には電位が安定しないが、その後すぐに陽極室内の溶液の pH が低下し、電解環境が安定することで電位のぐらつきがなくなり、このような電位の推移になっているものと考えられる。また、どの送液速度においても、電位の推移には先に話した同様の傾向がみられるが、送液速度が大きくなるほど電位が低下するというような相関がみられない。本研究において測定したどの送液速度においても陽極室の pH は電解開始から急激に低下し、同程度まで低下することがわかっている。そのため各送液速度には電解液の pH に差がない。また、本研究に用いた $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$ 複酸化物酸素発生電極は複酸化物メッキであることから、表面状態が不溶性 $Ir_{1-x}Sn_xO_2$ 酸化物電極と比較して、変化しやすい。これらのことから、電解液の pH よりも電極自身の表面状態が陽極電位に与える影響が大きくなり、送液速度と電位に相関がみられないものと考えられる。

4.2 長時間電解における陽極電位と電解時間の関係

本研究における最も重要なテーマは陰極室の pH を低下させることである。それは、前章で述べたイオン交換膜法の諸課題の原因が海水電解による陰極室の pH 増大であるからだ。その課題を解決する手法として、陽極室から陰極室に送液を行うため、陰極室は pH の揺れが大きく電解環境が不安定になりやすい。そこで、電位についてもとくに陰極電位について注目して研究を行った。しかし、本方式におけるイオン交換膜法を実操作するためには陽極の電位を知ることも重要である。4.1 ではセル全体の pH 変化の大きい電解開始から 2 h について測定を行った。

本項では、さらに長い時間の電解を行った際の陽極電位の安定性について着目し、電流密度 1000 Am^{-2} 、送液速度 0.18 Lh^{-1} に固定して 72 h の電解を行い、陽極電位を測定した。

図 9 は先ほどの条件で電解した際の陽極電位と電解時間の関係を示している。電位はほぼ一定を維持していることがわかる。これは、陽極室は電解開始とともに pH が大きく低下し、その後は電解中の pH 変化が少ないためであると考えられる。

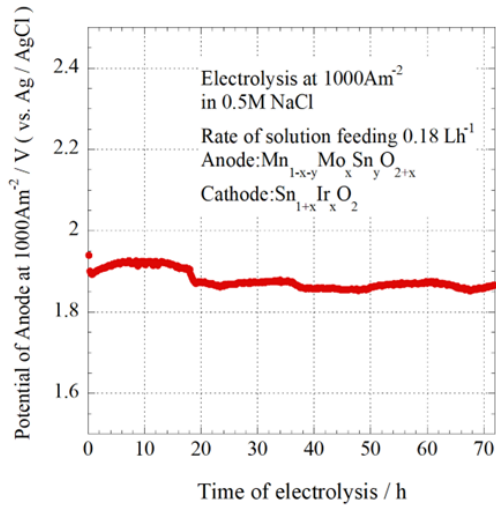


図 9 長時間の電解における陽極電位

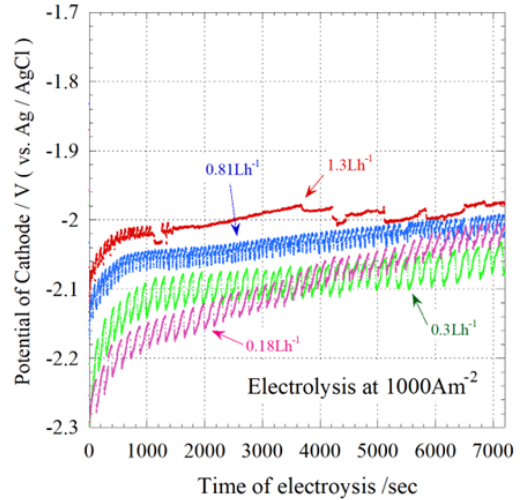


図 10 陰極電位における送液速度と電解時間の関係

4. 3 陰極電位と送液速度の関係

図 10 は各送液速度における陰極電位と電解時間の関係を示している。電解開始直後はいずれの場合も、電位が同様に低い位置にある。これは電解により陰極室の pH は大きく増大したためであると考えられる。そこから、陰極室の pH が降下しきると、最終的にどの送液速度においても、-2.05 V 付近に収束することがわかる。しかし、陰極電位には陰極室の pH と連動した急激な電位の上昇がみられない。これは、連続的に電解しているため、電極近傍の pH が高いままになっていることが要因であると考えられる。

4. 4 長時間電解における陰極電位と電解時間の関係

図 11 は、4.2 と同様の条件における陰極電位を示している。これらは同様の条件で測定した陰極電位を重ねて示したものである。電解初期の電位にばらつきがみられるが、30 時間程度で -1.65 V 付近の電位を維持するようになる。また、陰極室の pH は、電解開始から約 90 min 程度で十分に低下し、その後はポンプが溶液を送り込む脈動で pH が上下するものの、十分に拡散した場合セルの全体的な pH は低い状態を維持するようになる。このことから電解初期の 30 h にみられる電位のばらつきは、pH の影響によるものではなく、電解によって陰極で水素ガスが発生するため、陰極室内の溶存水素濃度に起因するものと考えられる。

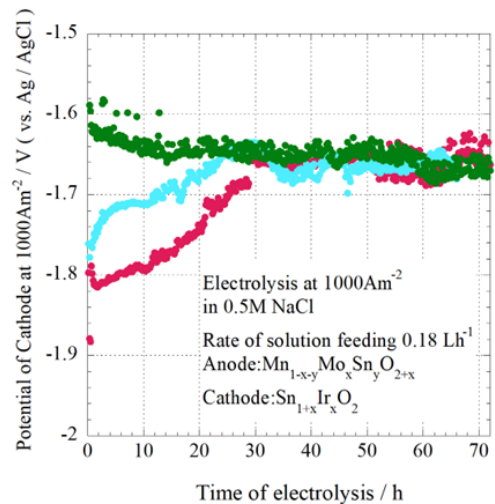


図 11 長時間の電解における陰極電位

4. 5 陰極電位と液温の関係

図 12 はセルに流入各液温における陰極の電位について示している。いずれの温度においても、電解開始初期には pH 変化の影響を受けて電位が降下し、その後はゆるやかに増大していく。また、液温が上がるにつれて電位は増大して行くことがわかる。これは pH の変化同様、水素の溶解度や水素イオンの活量が変化したためであると考えられる。しかし、各液温における電位の挙動は陰極室の pH の変化に連動していない。これは、送液口と電極の距離が離れていることにより、電極近傍の pH を十分に低下させることができていないためであると考えられる。

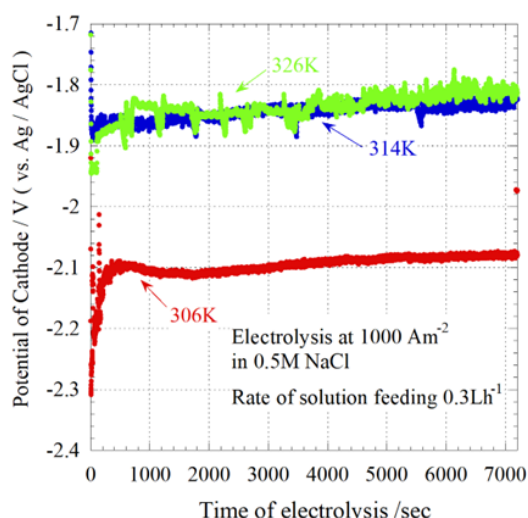


図 12 溶液温度と陰極電位の関係

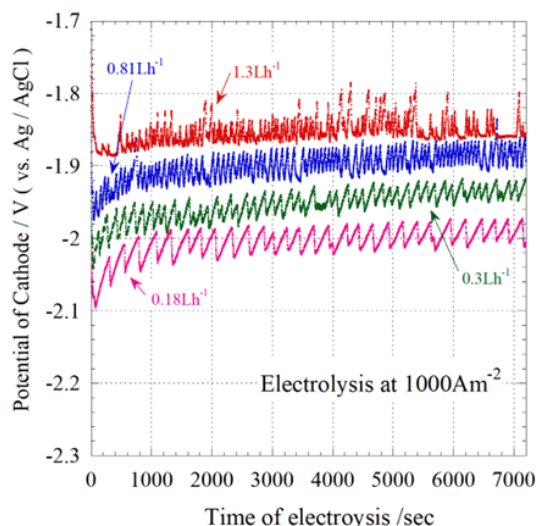


図 13 改良したセルを用いた際の送液速度と陰極電位の関係

5. 実験結果と考察【電解セルの改良】

5.1 セル改良後の陰極電位と送液速度の関係

セル改良後の送液速度と陰極電位の関係について図 13 に示した。送液速度が大きくなるほど電位全体が上方にシフトしていくのがわかる。また、セル改良前と電位の挙動を比較すると、全体的に電位が増大し、また、送液速度による電位が増大が顕著に反映される。しかし、ポンプの脈動による電位の揺れを抑えるには至らない。この原因として、送液口をより電極の近くに移動させたことで低 pH の溶液を陰極近傍に作用させやすくなった反面、溶液の流入による水流が電極を物理的に揺らしやすくなったことが考えられる。

6. 総括および今後の課題

海水電解用酸素発生陽極を用いた本方式におけるイオン交換膜電気透析法は、採かん能に影響を及ぼさず、陰極室の pH を十分に低下させることが可能である。これにより、現行のイオン交換膜電気透析法の 3 つの課題に対し、有効な改善手法となりうると考える。具体的には、水酸化マグネシウムの析出を抑え、pH 差による過電圧の増大を低減し、設備を腐食する塩素を発生させずに採かんを行うことが可能となる。また、セルの改良により、陰極電位を増大させることができたことから、送液路を工夫したセルの改良などを行うことにより、更なる電解電圧の低下を図れる可能性がある。

6. 文献

1. M. Nakayama, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 25, 349-351(1972)
2. T. Fujita, Current and Challenges of Salt Production Technology, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 63, 15-20 (2009)
3. T. Yamabe, Membrane, 3, 116-124 (1978)
4. Z. Kato, Study on the Development of Oxygen Evolution Anodes for Seawater Electrolysis, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 72, 225-231 (2018)
5. Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production, Appl. Surf. Sci., 257, 8230-8236 (2011)
6. Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, Energy-saving seawater electrolysis for hydrogen production, J Solid State Electrochemistry, 13, 219-224 (2009)
7. Z. Kato, M. Sato, Y. Sasaki, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, Electrochemical characterization of degradation of oxygen evolution anode for seawater electrolysis, Electrochim. Acta, 116, 152-157 (2014)

Electrode Potential Measurement for Ion-Exchange Method Using Oxygen Evolution Anode and Novel Solution Sending

Zenta Kato

Tohoku Institute of Technology

Summary

As applications of oxygen evolution anodes for seawater electrolysis outside of hydrogen production industry, we have proposed an application for electrodialysis method in salt production. This process causes anode chamber acidification and cathode chamber alkalization during electrolysis. This results in deposition of magnesium hydroxide on electrodialysis membrane in cathode chamber, which is degraded. In addition, the difference in pH between anode chamber and cathode chamber causes an increase in cell voltage theoretically.

We have studied oxygen evolution anodes which do not make chlorine at all during seawater electrolysis, and also researched a seawater feeding method which consists of feeding from acidic solution in anode chamber to cathode chamber. In this paper, the oxygen evolution anode and seawater feeding system have been introduced into a conventional electrodialysis method. The effects of pumping conditions on pH and electrode potential were also investigated. As a result, it has become possible to keep pH low in cathode chamber and electrolyze in the same pH solution for both chambers. However, it found that the potential at cathode did not keep the theoretical value at that pH in cathode chamber. This suggests that the pH near the cathode is lower than the pH in uniform solution during electrolysis. It will be necessary to redesign a electrolyte cell, a cathode and a pumping condition to reduce cell voltage for saving energy.