

海水を用いた電解水素製造における塩素／酸素選択性の制御

遠藤 宣隆

山口大学大学院創成科学研究

概要

近年、温室効果対策としての自然エネルギーの利用が求められている。しかし、気候などにより安定した電力供給が難しい自然エネルギーの普及には、低コストで大電力を貯蔵できる方法の開発が不可欠である。水素エネルギーは水電解と燃料電池を組み合わせることで相互変換ができることから、エネルギー貯蔵にも利用できる。本研究では、海水電解による水素製造において、対極の塩素および酸素生成の選択性制御を、セル構造および運転条件により行うことを目標とし、需要に応じた酸素・塩素の生産量を制御できる電解セルの検討を目的とした。

薄板状流路を持流通型の二槽式電解槽を作製し、両極室に模擬海水として 3.5wt% NaCl 溶液を流通して、電解を行った。電解は定電流で行い、入口・出口溶液の pH、塩素濃度の測定を行い、これらの濃度変化から O₂、Cl₂ 生成量およびその反応選択性を評価した。溶液の供給流量や印加電流、セルの構造を変化させたときの反応選択性への影響から、セル内における挙動を主に物質収支の観点から、選択性に影響を与えるメカニズムについて検討した。

実験結果では、海水濃度レベルにおいて、O₂、Cl₂ の選択性を決める濃度比が十分に [Cl⁻] >> [OH⁻] であるにもかかわらず、O₂ 生成がかなりの割合で生じる。この時、その際の物質収支に問題はないため、O₂、Cl₂ の選択性が変化していることを示している。これは電流および流量変化における影響から、反応物である OH⁻、Cl⁻ の供給不足による拡散律速が原因と考えられる。この時、拡散速度が OH⁻ >> Cl⁻ となるため、電極表面には OH⁻ のほうが供給されやすくなり、O₂ 生成に有利になると考えられる。これが成立するには電極近傍と流路部の溶液を別の領域となり、領域間の物質移動が拡散によって成り立っている必要がある。網電極を使用した場合、その網目内部の溶液は流路部の流れ(線速度)によって影響はあるであろうが、流路部と同じように流れているとは考えられないため、溶液が滞留していることで濃度変化が生じていると考えられる。さらに流路構造の変更やゼロギャップ構造での電解を行った。この結果からも、滞留している溶液相がある上で、電解槽内部の流路・電極の箇所に向および厚さ方向の流れの変化を生じ、電極表面への供給速度が変化したことで選択性も変化することを示している。

1. 研究目的

近年、温室効果対策としての自然エネルギーの利用が求められている。日本はエネルギー資源の大半を輸入しており、エネルギー安全保障の観点からもその必要性は大きいといえる。しかし、気候などにより安定した電力供給が難しい自然エネルギーの普及には、低コストで大電力を貯蔵できる方法の開発が不可欠である。水素エネルギーは水電解と燃料電池を組み合わせることで相互変換ができることから、エネルギー貯蔵にも利用で

きるため、大きく期待されている。しかし、水電解による水素製造は、電解液用の薬品の使用や高価なイオン交換膜を使用するため、ランニングコストが高いことが問題とされており、最近の報告^[1]でも 2030 年の目標値が 50~60 円/Nm³ となっている。しかし日本における水素の供給コストの目標値は 2030 年に 30 円/Nm³、2050 年に 20 円/Nm³ となっており、その差は大きい^[2]。現状では NaOH の電解製造や鉄鋼、石油化学工業における副生水素であれば 20~30 円/Nm³ で生産できるが^[3]、

今後の需要の増大を考えると、水素目的の新規プラントにおいても同等のコストで水素を製造する必要がある、低コスト化は喫緊の課題と言える。加えて、太陽光発電や風力発電は、従来の火力発電などと比較して広大な面積を要するため、送電損失を考えると電解水素製造プラントも分散設置する必要があり、大規模化によるコスト低減の恩恵が十分に得られない可能性もある。

電解液としての海水は電気の良い良導体であり、沿岸部であれば海から汲み上げることができ、無尽蔵に低コストで利用可能な電解液資源として有力と考えられる。海水電解はソーダ産業やイオン交換膜を用いた製塩において以前から行われている既存の技術でもあり、産業化におけるハードルは低いと考えられる。また近年、研究が進められている海水と淡水の濃度差エネルギーを利用して発電を行う逆電気透析法^[4-6]とは、同じく海水を利用していることから複合化しやすく、外部回路を経由することによるエネルギーロス避免了直接水素製造も期待できる^[7]。しかし海水を含む電解液を電解する場合、対極から塩素が生成する。塩素は海水などの自然水を用いる場合に必要な次亜塩素酸などの滅菌剤の代替として使用できるうえ^[8]、工業原料などの多様な用途があるため、十分に需要があるが、今後の水素需要の増加に伴う生産量の増加に見合うほどの需要があるかは見通せない。加えて、塩素自体は毒性や腐食性があり、安全面でも問題があるため、需要を越えた過剰な生産は好ましいとはいえない。

そこで本研究では、海水電解による水素製造において、対極の塩素および酸素生成の選択性制御を、セル構造および運転条件により行うことを目標とし、需要に応じた酸素・塩素の生産量を制御できる電解セルの検討を目的とした。本研究では白金担持電極を使用しているが、海水電解のカソードにおいては塩素を生成しない様々な酸素

選択電極の開発研究が進められており^[9-10]、これらと組み合わせることで、酸素選択電極のコストの低減や、より高度な反応選択性の制御、性能低下を抑制して使用可能期間を伸ばすことに夜ランニングコストの低減が期待できる。また、これらの知見はセルの構造や運転条件によって Cl₂、O₂ 生成の選択性の制御を機構面からも考えるもので、既存の電解槽における選択性制御にも応用できると考えられる。

2. 研究方法

2.1 実験装置

実験装置の概要を **Fig. 1** に示す。電解槽は陽極室・陰極室とも厚さ 1 mm のガスケットで構成し、上部と下部に流路を配置したエンドプレートを通して電解中も電解液を流通させる構造とした。陽極室と陰極室は陽イオン交換膜 (Neosepta CMX, Astom Corp.) で隔てた。電極は白金板電極および白金メッキ Ti 網 (エキスパンドメタル) 電極を用いた。電極サイズおよび有効膜面積は 8 cm × 11 cm の 88 cm² とした。これらを **Fig. 1(b)** のように重ね合わせて固定して流通型電解槽とした。電解中は模擬海水 (3.5wt% NaCl 溶液) をベリスタポンプで両極室に流通させた。電解は直流安定化電源 (PMX18-5A, PAG100-15, 菊水電子工業) を用いて定電流で行い、所定の時間が経過した後、H₂、O₂ は水上置換により採取して、その体積から生成量を求めた。同様に出口溶液を採取して、pH メーター (D-71S, 堀場製作所) および水質測定器 (MD600, Lovibond) を用いて pH と Cl₂ 濃度 (残留塩素濃度) を定量した。

線形ボルタメトリー (LSV) 測定は、作用極および対極に白金電極を用い、電解に用いたものと同種の陽イオン交換膜で隔てた。両極の電位はそれぞれ個別に市販の参照電極 (Ag/AgCl 電極) を塩橋で繋ぎ、対照として測定した。測定はオートマチックポラリゼーションシステム (HSV-110, 北斗電工) を用いて、電流制御で 10 mA/s で線形掃引した。

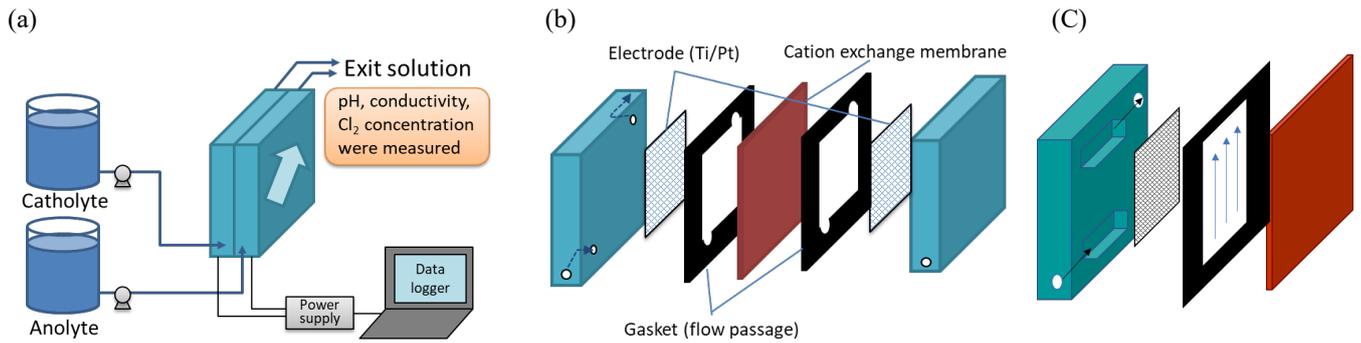


Fig. 1 実験装置

2. 2 理論濃度計算

水素極側の理論出口濃度は、水素生成による H^+ 消費速度 R_m およびイオン交換膜のイオン透過速度 J と、溶液の流通流量 Q を元に算出した。電流値 I より H^+ 消費速度 R_m と陽イオン透過速度 J を算出した ($R_m = J = I/F$)。膜の透過イオン選択性 $t^+(Na^+)$, $t^+(H^+)$ は膜表面の濃度比に依存するとして、模擬海水中に含まれる濃度比 $[H^+]/[Na^+]$ を透過イオン選択性として用いた。したがって、水素極側の出口溶液の水酸化イオン濃度 $[OH^-]$ は以下の式で求めた。式中の $[OH^-]_0$ は初期溶液の OH^- 濃度を示す。

$$[OH^-] = [OH^-]_0 + \frac{R_m - t^+(H^+)J}{Q}$$

$$t^+(H^+) = \frac{[H^+]}{[Na^+] + [H^+]}$$

酸素極側では酸素生成と塩素生成が競合する。理論出口濃度の算出に用いる反応選択性を $\eta(Cl^-)$, $\eta(OH^-)$ とすると、反応物である Cl^- , OH^- の消費速度は、それぞれ下式で表される。

$$R_m(Cl^-) = \eta(Cl^-) \frac{I}{F}$$

$$R_m(OH^-) = \eta(OH^-) \frac{I}{F}$$

したがって、酸素極側の出口溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ および塩素濃度 $[Cl_2]$ は以下の式で求めた。式中の $[H^+]_0$ は初期溶液の H^+ 濃度を示す。

$$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{R_m(OH^-) - t^+(H^+)J}{Q}$$

$$[Cl_2] = \frac{1/2 R_m(Cl^-)}{Q}$$

これらの計算で求められた理論出口濃度と、実際の出口濃度を比較して検討を行った。

3. 研究結果

3. 1 Type1 セルにおける海水流通電解

Type1 ガasketと Pt でメッキした Ti 網(エキスパンドメタル)電極を用いて構築した流通セルにおいて、種々の電流で海水電解を行った。電解液の流量は両極とも $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ とした。水素極の結果を Fig. 2 に示す。ここでは水素イオンが消費されるため、 OH^- の生成により溶液の pH は増大する。出口溶液の pH は、溶液流量と電流値による理論計算で算出した出口溶液の算出 pH に近い値を示す。これは流れた電気量に見合った水素発生が起こり、pH が変化していることを意味している。つまり量論通りに水素生成が生じていることがわかる。加えて、捕集体積から換算した水素生成量と電流値から算出した理論水素生成量もほぼ一致しており、これを裏付けている。

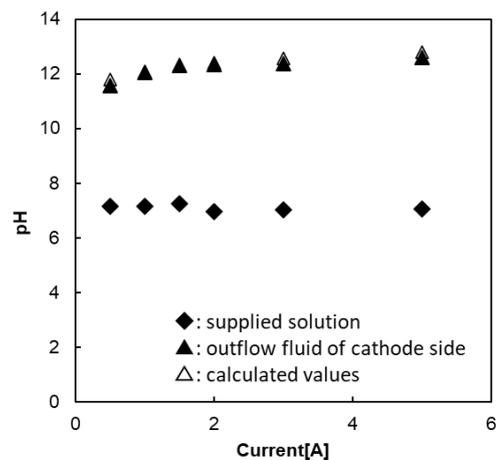


Fig.2 Relationship between pH and current on cathode side of Type1 Cell.

Electrode: Pt mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

この時の酸素極側の出口溶液の Cl_2 濃度を Fig. 3 に示す。一般に電解における反応量は、電極電位と反応電位の電位差、および電極表面の反応物の濃度によって決まる。反応電位が大きく異なる場合、特定の成分のみを反応させて分離することができ、金属の分離回収などに用いられている。しかしこの系では、 O_2 、 Cl_2 の生成する電極反応電位は、電極表面における反応物 (OH^- , Cl^-) 濃度の影響を受けるが、基準となる標準電極電位はそれぞれ $E_{\text{OH}^-}^0 = +1.229\text{V}$ 、 $E_{\text{Cl}^-}^0 = +1.358\text{V}$ と近い。そのため、低い電流密度では塩素生成と酸素生成は同時に進行し、競合していると考えられる。以前の実験で線形ボルタメトリー (LSV) 測定を行った結果においても (Fig. 4), 異なる電位で反応が起きていることを示す、階段状の電流-電位曲線は見られず、これらの反応が競合していることを支持する。したがって、この系では酸素生成と塩素生成は競合しており、その選択性は主に反応物である Cl^- と OH^- の電極表面における溶液濃度の比により決定されると考えられる。そこで選択性が電解液である模擬海水の濃度比に依存すると考え、塩素選択性を以下のように仮定すると、海水中の濃度は $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$ となるため、通電量のほとんどは Cl_2 生成となる。

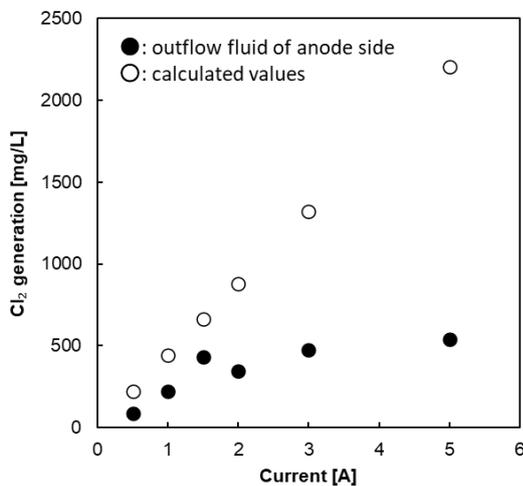


Fig. 3 Relationship between supplied current and chlorine concentration on anode side of Type 1 Cell. Electrode: Pt mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

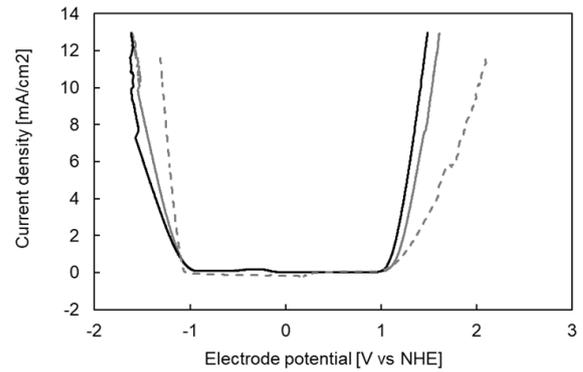


Fig. 4 Current density-electrode potential curves of anode (V_{WE}) and cathode (V_{CE}) for simulated seawater, 3.5wt% (solid line) and 2.5wt% (gray line) of NaCl solution, and 3.5wt% Na_2SO_4 solution (dashed line). (Current density is shown in absolute value)

$$R_m(\text{Cl}^-) = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]}$$

しかし実際の塩素濃度は、これによって求められる濃度より大幅に低く、傾きから求められる Cl_2 生成選択性は約 30% となった。この時、低電流では約 60% となっており、通電量の増加とともに減少するようにも見える。電気化学的には Cl_2 生成よりも O_2 生成は反応電子数が多いため反応抵抗が大きく、反応電流が増加すると O_2 生成の反応過電圧の方が大きくなるため、 Cl_2 生成に有利になると考えられる。

しかし、この結果はそれに反して O_2 生成に有利になっている。この系において O_2 生成に有利な条件として、 OH^- の移動度が高いことがあげられる。これが理由と仮定すると、電極近傍の反応物 OH^- , Cl^- が電解によってほぼ消費されており、拡散律速になっていることで電極近傍の濃度が $[\text{OH}^-] \gg [\text{Cl}^-]$ となっている必要がある。しかし流通させている電解液の流量および濃度から求められるセルへの Cl^- 供給量は、電解による Cl^- の消費量よりも十分に大きく、出口溶液の Cl^- 濃度はほとんど変化していない。そのため、流路の溶液の流れに対して網電極の内部の溶液は滞留しており、電解中はその溶液中の OH^- , Cl^- が過度に消費されている状態にあると推測した。この場合、濃度勾配による拡散が生じて反応物が供給されるが、その速度は拡散係数に基づき $\text{OH}^- \gg \text{Cl}^-$ となるため、酸素生成が有利になると考えられる。したがって、この酸素選択性の違いは、網電極内部の溶液の滞留によって流路部と反応場である電極表面が隔てられており、電解と拡

散速度の差によって局所的な反応物濃度比の変化が生じて、酸素生成に有利な環境となるためと考えられる。

そこで出口溶液における pH 変化の比較を行った (Fig. 5)。模擬海水の濃度比に基づくと、酸素選択性は以下の式で求められる。

$$R_m(OH^-) = \frac{[OH^-]}{[Cl^-] + [OH^-]}$$

前述のように、溶液濃度比に従うとすると Cl⁻濃度が十分に高いため、O₂ 生成の選択性は低く、OH⁻の消費量は小さいので pH 変動は起こらないと考えられる。しかし測定値では大きく pH は減少していて、酸素生成による OH⁻消費が起きていることが示唆される。そこで Fig. 6 で示した出口溶液の Cl₂ 濃度から塩素選択性 $R_m(Cl^-)$ を求め、酸素選択性を以下の式として pH を算出すると、1 mA 以上の高い電流域においてかなり近い値が得られた。

$$R_m(OH^-) = 1 - R_m(Cl^-)$$

これより、Cl₂, O₂ 生成は合算すると流れた電流に見合う量となっており、全体としてのファラデー効率は量論通りになっていることがわかる。したがって、本実験で用いた薄板状流路を持つ流通型電解槽における海水電解では、海水電解においても酸素生成が優勢となり、40~60%が酸素生成になっている。

以上のことより、この流通型電解槽における電解は、電流値および塩素生成量から求めた pH 変化と実測値が一致しており、量論通りの電解が起きており、塩素/酸素生成の選択性に大きな影響を与えていることがわかる。模擬海水の濃度比および反応電子数に基づく反応抵抗はいずれも塩素生成に有利に働くが、本セルの電解条件ではそれに反して、酸素生成に有利な電解環境となっている。この理由として、流路の流れに対して網電極の内部は流れが起こりにくく滞留するため、電極近傍の溶液はセル内を流れる溶液とは異なる濃度比となることがあげられる。ここで反応物である OH⁻, Cl⁻の供給は拡散によって行われるが、その消費速度が大きく拡散律速になるため、その供給速度は拡散係数に基づき OH⁻>>Cl⁻となる。また、水の解離によっても OH⁻は供給されると考えられるため、電極近傍の濃度は [OH⁻] >> [Cl⁻] となり、酸素生成が有利になると考えられる。これは電流が大きいほど電極表面の反応物の消費速度が大きくなり、供給されやすい酸素生成の選択性が増加している点とも符合する。

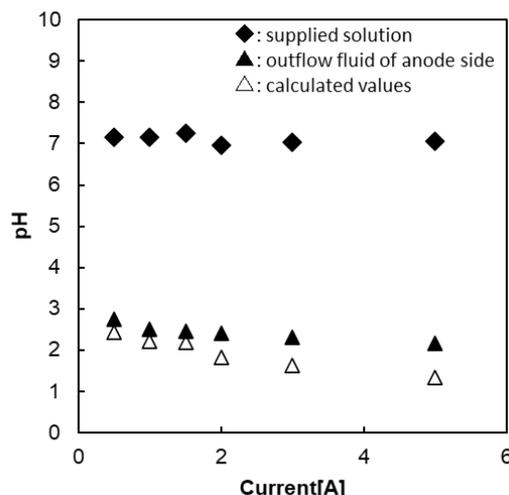


Fig. 5 Relationship between supplied current and pH on anode side of Type1 Cell.

Reaction selectivity: obtained from current efficiency of Cl₂.
Electrode: Pt mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

3. 2 Type2 セルにおける海水流通電解

前項の Type1 のセルは Fig. 1(b)に示すとおり、その流路内の流れと濃度に大きな偏りが生じる。そこでその偏りを最小限とするため、Fig 1(c)に示すセル構造を変化させた Type2 セルを設計・作製した。このセルは溶液流路の入口と出口に液溜まりを設け、供給圧と出口部の背圧が分散されるようにしており、溶液にかかる力を均質にすることで、面方向から見て流路に均質に溶液が供給されるよう設計した。このセルを用いて実験を行った結果を Fig. 6~8 に示す。Type1 セルの結果と大きな挙動の変化はなく、アノード・カソード溶液のどちらも、電流値および Cl₂ の出口濃度に基づき算出した理論値としての出口 pH と実験結果に大きな差は生じなかった (Fig. 6, 7)。これは前述したとおり、H₂ 生成速度および O₂, Cl₂ の生成速度の合計が電流値と合っており、計算したとおりに pH が変化していることを意味している。つまり量論通りに H₂ および O₂ + Cl₂ 生成が起きていることがわかる。

この場合も、Fig. 8 に示す出口溶液における Cl₂ 濃度の電流による増加は、溶液濃度に基づいた選択性から求められる出口濃度よりも低い。また、Type1 セルの結果 (Fig. 3) と比較すると、その傾きは小さく、Type2 セルは Type1 セルと大きな差はないものの、わずかに O₂ 生成に有利になっていることがわかる。これは Type1 セルが流路出口と入口を結ぶ直線部の線速度が早く、そこから離れるほど線速度が低下する影響と考えられる。これは線速度

が早い箇所は流路・滞留部とも Cl⁻濃度が高く保たれるのに対して、離れるほど Cl⁻濃度が供給不足により低下していく。電解反応は、セル全体としては前述の通りほぼ同等で競合しているものの、局所的には 4 電子反応である O₂ 生成の方が不利であり、高い線速度の部分では Cl₂ 生成が起きるため反応抵抗が低いと考えられる。そのため、電極全体に均質に電流が流れるのではなく、反応抵抗の低い部分で優先的に反応が起きる結果、Cl₂ 生成にわずかに有利になっていると考えられる。これに対して、Type2 セルは面方向から見て流路内の流れは均質となるため、Cl⁻の供給が均質となると考えられ、この影響が解消されていることが示唆される。

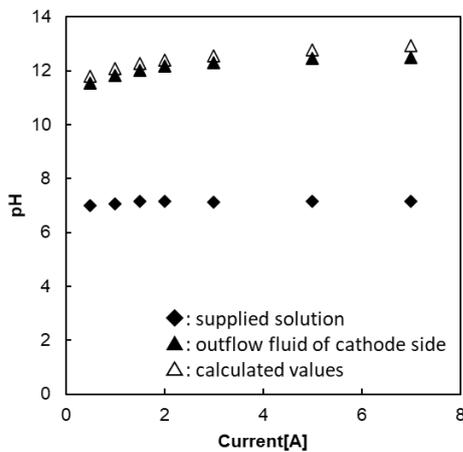


Fig. 6 Relationship between pH and current on cathode side of Type2 Cell.
Electrode: Pt mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

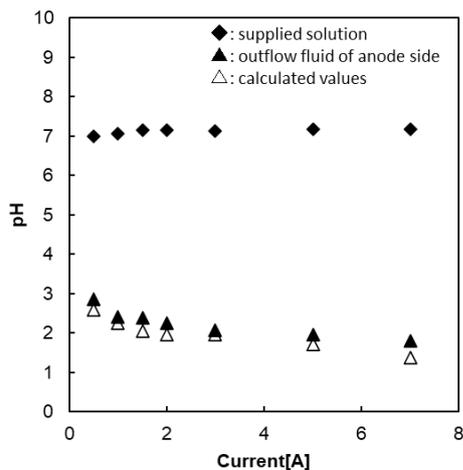


Fig. 7 Relationship between supplied current and pH on anode side of Type2 Cell.
Reaction selectivity: obtained from current efficiency of Cl₂
Electrode: Pt mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

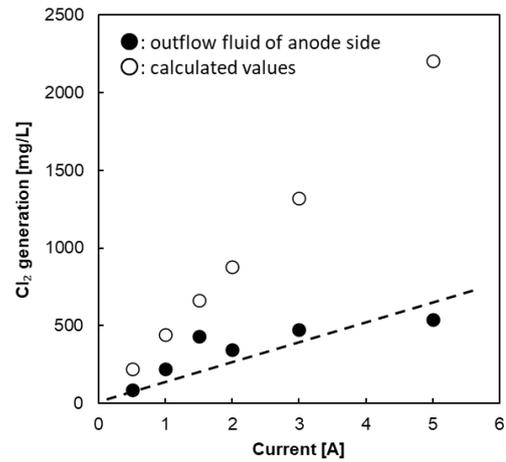


Fig. 8 Relationship between supplied current and chlorine concentration on anode side of Type2 Cell.
Electrode: Pt/Ti mesh electrode (Flow rate: 50 ml/min)

3. 3 Type2 セルにおける溶液流量の影響

前項と同様の Type2 セルを用いて、溶液の供給流量を変化させて実験を行った。流量を変えると出口濃度が影響を受けるため、セル全体における OH⁻、Cl⁻の消費速度（時間あたりの反応量）と印加電流の関係としたグラフを Fig. 9 に示す。流量の増加と共に OH⁻消費量の傾きは小さくなり、傾きから求められる Cl₂ 生成の選択性は、50 ml/min では約 50% (Fig.9(a)) から 200 ml/min では約 70% (Fig.9(c)) まで増加した。前項で述べたとおり、この系では局所的な濃度変化と拡散律速における供給速度の違いにより Cl₂ の選択性が高い結果が得られた条件で合っても、静的な条件で電解する場合よりも O₂ 生成に有利な環境となっていると考えられる。そのため、流量の増加はこの影響を抑制する方向に作用したと考えられる。具体的には、流路を流れる溶液における出口に至るまでの Cl⁻濃度低下の抑制、流れが乱流よりなることで網電極内の滞留した溶液との攪拌の進行、温度上昇による拡散速度増加の抑制などが考えられる。

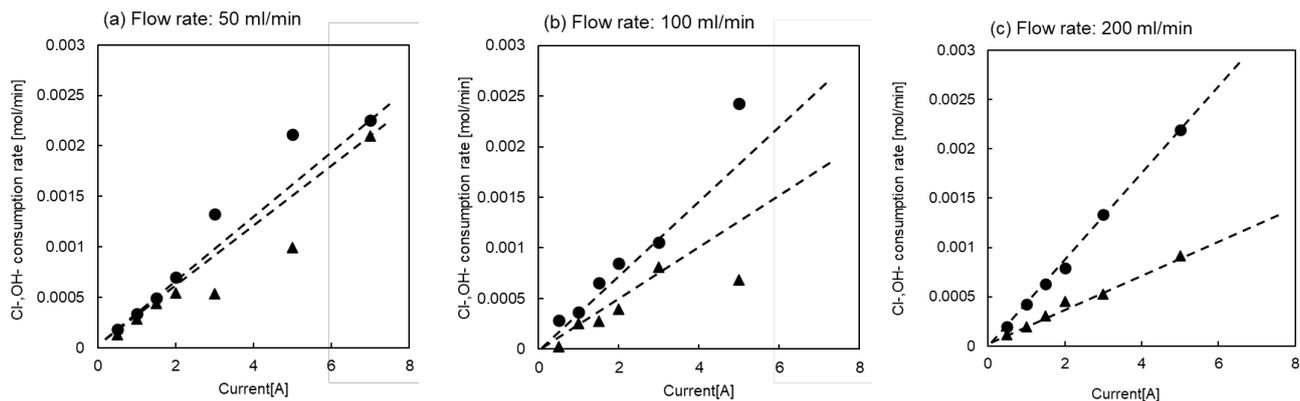


Fig. 9 Relationship between supplied current and reactant consumption rate of Cl^- (●) and OH^- (▲) on anode side of Type2 Cell on various flow rate (50-200 ml/min).
Electrode: Pt/Ti mesh electrode

3. 4 Type2 セルにおける電極形状の影響

網電極はその網の目の中に溶液を保持するため、前項では電極近傍の溶液の交換を妨げ、流路部と異なる濃度比となるために前述の効果が得られたと述べた。そこで板電極でも同様の実験を行い、3. 3項と同様に OH^- , Cl^- の消費速度と印加電流の関係を比較した。その結果を **Fig. 10** に示す。傾きから求められる Cl_2 生成の選択性は、**Fig. 9(a)** の網電極の結果が約 50% であるのに対して、**Fig. 10** の板電極の結果では約 30% まで低下した。これは板電極のほうがより O_2 生成に有利な環境にあることを示す。これは板電極でも電極表面の溶液は滞留を起こし、局所濃度の変化が起きていることを意味する。この Type2 セルでは面方向から見て溶液は均質に流れており、低流量であることから、**Fig. 12** のように流路厚方向から見て層流が形成されていることが予想される。そのため、電極近傍の溶液は外乱の影響を受けずに低い線速度で流れ、長時間電極近傍に存在するために濃度変化の影響が強く表れたと考えられる。この現象は網電極でも同様に起こると考えられるが、網電極は板電極と異なり、平滑な面ではないため、きれいな流路分布が得られず、攪拌されたことで板電極ほどの O_2 選択性とならなかったと考えられる。しかし前述したとおり、供給溶液の OH^- , Cl^- 濃度比により選択性が決定されるのであれば、ほぼ Cl_2 生成のみとなるため、網電極においてもその影響は十分に大きいといえる。

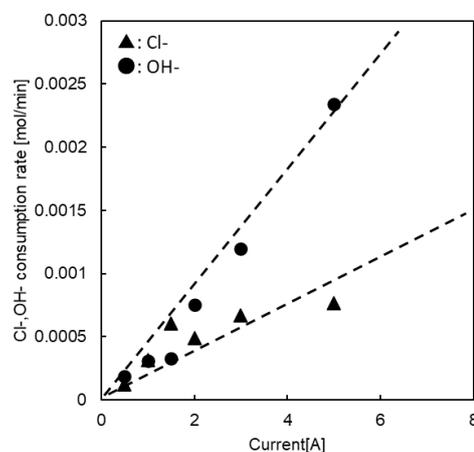


Fig. 10 Relationship between supplied current and reactant consumption rate of Cl^- (●) and OH^- (▲) on anode side of Type2 cell.
Electrode: Pt/Ti plate electrode (Flow rate: 50 ml/min)

3. 5 Type2 セルにおける電極配置の影響

これまでに実験に使用したセルは一般的な二槽式電解槽のような構造で溶液部が流通する形としているが、消費電力を低減するために膜を電極で挟んだゼロギャップ構造を取るものも多い。そこで電極の位置を変更した電解槽 Type2b で電解を行った。その結果を **Fig. 11** に示す。比較すると、Type2b セルでは Cl_2 生成の割合が大きい。Type2 セルでは OH^- , Cl^- の消費速度がほぼ同程度で、選択性が共に約 50% であるのに対し、Type2b は Cl_2 生成の選択性が約 70% となっている。これは電極表面への Cl^- 供給が増加していると考えられる。二槽式の電解槽では電解時に電気的中性を保つため、流した電流に相当する

イオン移動が起きるが、このセルは隔膜が陽イオン交換膜なので、陽イオン (H^+ , Na^+) が移動し、それと共に水が移動する。これを電気浸透流という。この系では、電気浸透流はアノード側 (酸素・塩素生成側) からカソード側 (水素生成側) に移動する。そのため、Type2b セルにおいては、Fig. 12 のように溶液流路から電極と膜を通過する形で流れが生じるため、 Cl^- の供給を促進する形となり、 Cl_2 生成の選択性が増加したと考えられる。これに対し、Type2 セルでの電気浸透流は溶液流路から膜に向けて生じるため、流路から見て膜と反対側にある電極には

影響を与えないと考えられる。また、3. 3項で示した流量による影響についても同様に、流量の増加に伴い Cl_2 生成の選択性が増加した。この結果はデータの乱れが大きく判断しづらいが、 O_2 生成の減少が Type2 より大きく現れていることから、電流増加による電気浸透流の流速増加による影響は大きいと推測される。ばらつきが大きいのは、電極の周囲の環境が安定しないことによると推測され、気泡 (酸素) による攪拌や膜透過が陽イオンに限られるために余剰 Cl^- が移動するのに伴う電極内部から流路への逆方向の流れによる乱流化などによると考えられる。

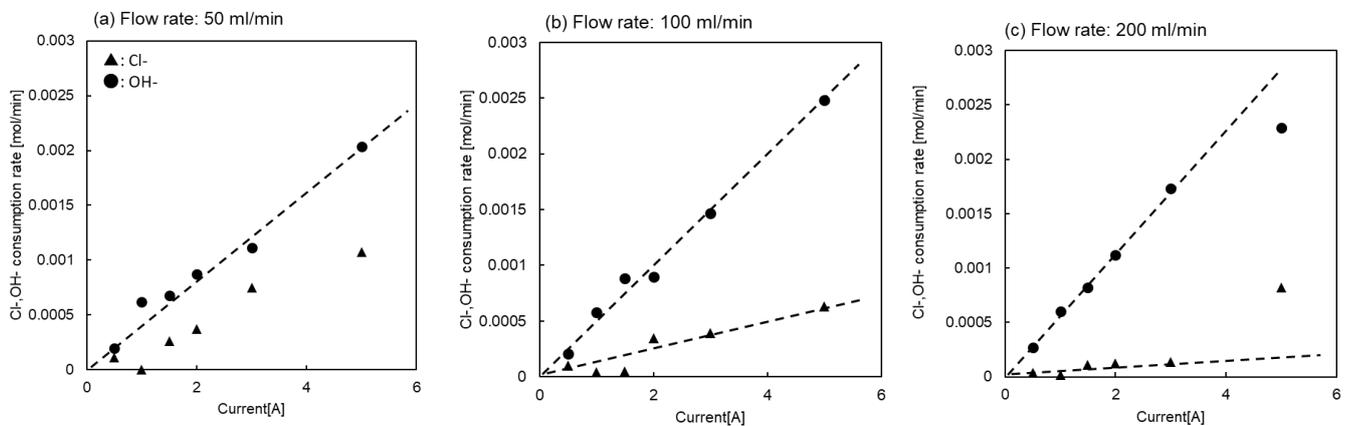


Fig. 11 Relationship between supplied current and reactant consumption rate of Cl^- (●) and OH^- (▲) on anode side of Type2b cell on various flow rate (50-200 ml/min).
Electrode: Pt/Ti mesh electrode

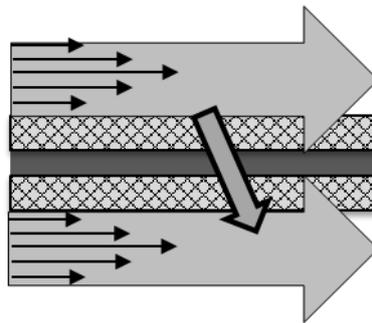


Fig. 12 Movement of solutions by electro-osmotic flow

4. 考察

本研究で用いる薄板状流路からなる流通型電解槽はソーダ産業に用いられる電解槽や製塩における電気透析槽の電極部に近い構造を持つため、既存の技術で製作できる反面、上記の用途では Cl_2 生成を主とする必要がある。本研究はこれを今後大きな需要が見込まれる H_2 製造に特化する上で、 Cl_2 生成が過剰にならないようにする方向での検討を行った。海水濃度レベル(約3.5wt%, 約0.6 mol/L)であっても、 O_2 、 Cl_2 の選択性を決めるであろう濃度比が、十分に $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$ であるにもかかわらず、 O_2 生成がかなりの割合で生じる。本研究ではまず、その際の物質収支に問題がないかを確認した。 Cl_2 生成の理論値からの減少量より電気量を求め、これが O_2 生成に用いられたと仮定すると、溶液のpH変化は実測値とほぼ同じ値を示すことから、 O_2 、 Cl_2 の選択性が変化していることがわかる。この反応は標準酸化還元電位とLSV測定の結果より、ほぼ同電位で起きることから、電解電位の違いによる選択性に依らないと解釈できるので、電極表面における反応物・生成物濃度比による平衡論的な現象であると推測される。その上で、選択性が変化する理由について、流量などの実験条件やセルの構造から検討を行った。

この傾向は電流値の増加により顕著になることから、反応物である OH^- 、 Cl^- の供給不足による拡散律速が原因と考えられる。この場合、拡散速度の高い OH^- の方が有利となり、 Cl_2 選択性は低下する。この場合、流量の減少は同様の効果を生じる。本研究で実験を行ったいずれの条件においても、印加電流と流量を変化させた場合、その影響の大小は異なるものの、同様の挙動を示しているのは、この考察を裏付けるものと考えられる。しかしこれが成立するには電極近傍と流路部の溶液を別の領域となり、領域間の物質移動が拡散によって成り立っている必要がある。本研究の網電極を使用した場合、その網目内部の溶液は流路部の流れ(線速度)によって影響はあるであろうが、流路部と同じように流れているとは考えられないため、溶液が滞留していることで濃度変化が生じていると考えられる。板電極ではその領域が縮小することを想定したが、実際にはその影響はより顕著に表れたため、低流速の層

流の形成であると推測される。以上より、薄板状流路からなる流通型電解槽では、電極部に層流、または網電極により溶液が滞留して電解が起こるため、溶液流路とは異なる濃度比をとり、選択性に大きな変化を生じると考えられる。この滞留した溶液の濃度は、電解電流による反応物の消費と流路部からの拡散によって変化、反応物が供給されて電解が進行する。この時、拡散速度が $\text{OH}^- \gg \text{Cl}^-$ となるため、 O_2 生成に有利になると考えられる。濃度比のみで選択性を想定すると、海水相当でも $[\text{Cl}^-] \gg [\text{OH}^-]$ であり、 Cl_2 生成のみが起こると推定されるが、どの条件においても O_2 生成が観測されるため、 O_2 生成は拡散律速においてはかなり有利に働くと考えられる。

さらに流路構造の変更やゼロギャップ構造での電解を行った。これらは電解槽内部の流路・電極の箇所に向きおよび厚さ方向の流れの変化を生じるため、それに沿って選択性も変化することがわかる。特にゼロギャップ電極では膜近傍に生じる電気浸透流が電極に直接影響するため、前述の滞留している溶液に影響して、選択性は大きく Cl_2 生成側に移動する。これらの影響を精査して、セル構造や運転状況に反映させることで、 O_2 、 Cl_2 の選択性の制御に繋がると考えられる。

5. 今後の課題

本研究の結果から、薄板状流路からなる流通型電解槽における選択性およびその影響について、電解反応および物質収支の観点からのメカニズムについては理解が進んだと考えられる。しかしその理解は概要的なものにとどまっており、数式化にまで至っておらず、この点が課題といえる。出口濃度の予測では、アノード・カソードの各槽を1室として簡易に求めているが、少なくとも電極近傍と流路部を分けてそれぞれ2相に分けて実験式を求める検討が必要である。現在もその検討は行っているものの、分割する際の体積比(相の厚み)や相間の物質移動の計算が実験結果と相応しないため、引き続き検討を行う。

6. 文献

1. 電力中央研究所, 再生可能エネルギーを用いた電解水素の経済性—国内外コスト比較と電解設備容量抑制の効果, 電力中央研究所報告 M19003 (2020.03)

2. 経済産業省, 水素を取り巻く国内外情勢と水素政策の現状について, 第9回 産業構造審議会 グリーンイノベーションプロジェクト部会 エネルギー構造転換分野ワーキンググループ資料 (2020.06.23)
3. 資源エネルギー庁, 水素の製造・輸送・貯蔵について, 資源エネルギー庁燃料電池推進室 (2014.04.14)
4. M. Yasukawa, S. Mehdizadeh, T. Sakurada, T. Abo, M. Kuno, M. Higa, Power generation performance of a bench-scale reverse electro dialysis stack using wastewater discharged from sewage treatment and seawater reverse osmosis, *Desalination*, 491, 114449 (2020)
5. S. Mehdizadeh, Y. Kakihana, T. Abo, Q. Yuan, M. Higa, Power Generation Performance of a Pilot-Scale Reverse Electro dialysis Using Monovalent Selective Ion-Exchange Membranes, *Membranes*, 11(1), 27 (2021)
6. C. Simões, D. Pintossi, M. Saakes, W. Brillman, Optimizing multistage reverse electro dialysis for enhanced energy recovery from river water and seawater: Experimental and modeling investigation, *Adv. Appl. Energy*, 2, 100023 (2021)
7. M. Higa, T. Watanabe, M. Yasukawa, N. Endo, Y. Kakihana, H. Futamura, K. Inoue, H. Miyake, J. Usui, A. Hayashi, M. Matsuhashi, Sustainable hydrogen production from seawater and sewage treated water using reverse electro dialysis technology, *Water Pract. Technol.*, 14(3) 645-651 (2019)
8. E. Jwa, N. Jeong, J-Y. Nam, J-I Han, Sustainable energy harvesting and on-site disinfection of natural seawater using reverse electro dialysis, *Water Research*, 220, 118681 (2022)
9. E. Asghari, M.I. Abdullah, F. Foroughi, J.J. Lamb, B.G. Pollet, Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective, *Curr. Opin. Electrochem.*, 31, 100879 (2022)
10. H. Abe, A. Murakami, S. Tsunekawa, T. Okada, T. Wakabayashi, M. Yoshida, M. Nakayama, Selective Catalyst for Oxygen Evolution in Neutral Brine Electrolysis: An Oxygen-Deficient Manganese Oxide Film, *ACS Catal.*, 11(11), 6390-6397 (2021)

Control of Chlorine/Oxygen Selectivity in Hydrogen Production Using Seawater Electrolysis

Nobutaka Endo

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

Summary

To popularize natural energy, where a stable power supply is difficult, it is essential to develop a method for storing large amounts of electricity at low cost. Hydrogen energy can be converted between two sources by combining water electrolysis and fuel cells, and can be used for energy storage. In this study, we aimed to control the selectivity of chlorine and oxygen generation at the counter electrode in hydrogen production by seawater electrolysis through cell structure and operating conditions, and to examine an electrolysis cell that can control the amount of oxygen and chlorine produced according to demand.

A flow-type two-tank electrolytic cell with a thin plate-shaped flow channel was fabricated, and electrolysis was performed by passing a 3.5wt% NaCl solution as simulated seawater. Electrolysis was performed at a constant current, and the pH and chlorine concentration of the solution were measured, and the amount of O₂ and Cl₂ produced and the reaction selectivity were evaluated from the changes in these concentrations. The mechanism that affects the selectivity was examined from the viewpoint of mass balance, based on the effects on the reaction selectivity when the solution supply flow rate, applied current, and cell structure were changed.

In seawater, the concentration ratio that determines the selectivity of O₂ and Cl₂ is sufficiently $[Cl^-] \gg [OH^-]$, yet O₂ generation is considerably large. Based on the results of the current and flow rate changes, we believe this is due to diffusion rate control caused by an insufficient supply of OH⁻ and Cl⁻. The diffusion rate is $OH^- \gg Cl^-$, which is favorable for O₂ generation. For this to be true, the solutions near the electrode and in the flow path must be separate regions, and mass transfer between the regions must occur by diffusion. Also, in the mesh electrode, the solution inside does not flow in the same way as in the flow path, so it is thought that the solution stagnates, causing a change in concentration.