

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630381

研究課題名(和文) 亜硫酸ガスをアノード反応に利用した水電気分解による電力半減水素製造法

研究課題名(英文) Energy reduction in water electrolysis using SO<sub>2</sub> gas as anodic reactant

研究代表者

宇田 哲也 (Uda, Tetsuya)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80312651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：水の電気分解による水素製造にかかる電力の削減を目的とした基礎的な研究において、水の電気分解時のアノード側(酸素発生極)で、酸素発生の代わりにヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)の酸化反応を進行させることにより、水素製造時に必要な電圧を約1V低下できることを示した。また、I<sup>-</sup>の酸化反応によって生じたI<sub>3</sub><sup>-</sup>を、亜硫酸イオン(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)を用いて還元することによってプロセス内で循環利用できることを示した。SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>は、現在非鉄金属製錬工程で多量に副製され有効な利用法がないSO<sub>2</sub>ガスを水へ溶解することによって得られるため、廃棄物を利用した省エネルギーかつ環境適合性の高い水素製造法の構築が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Energy reduction in water electrolysis was investigated. In usual, counter reaction of hydrogen evolution is oxygen evolution but instead of such large over potential reaction, we utilized anode reaction of I<sup>-</sup>. As the result, we succeeded to decrease cell voltage with about 1 voltage. Reaction product of I<sub>3</sub><sup>-</sup> can be recycled by the reduction of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> can be obtained easily by dissolving SO<sub>2</sub> gas in water, where SO<sub>2</sub> is reaction product in nonferrous metallurgical processing. We wish further development of this idea.

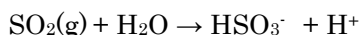
研究分野：材料工学

キーワード：水素製造 非鉄金属製錬 銅製錬 亜鉛製錬 硫酸製造

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光などの自然エネルギーによる発電量が大幅に増加しており、電力供給過多となったときの電力貯蔵の問題が現実味を帯びてきている。よって、高効率な電力貯蔵法を早急に検討しなければならず、水素を利用したスマートグリッドの構築が有力案として考えられる。水の電気分解で水素を製造する場合、標準状態での分解電圧は、1.2 V である。よって、1 モルの水素製造には過電圧を無視できる理想的な場合でも最低 65 Wh の電力が必要である。白金電極を用いた場合、水素発生時の過電圧は無視できるレベルであるが、酸素発生時の過電圧は、通常、電流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 程度で、0.4 V も必要である。故に、必要な電力は、87 Wh になる。しかし、水素を製造するために、同時に酸素を製造しなければならない理由はない。例えば、非鉄金属製錬の副産物である亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)は還元性のガスでありこれを水溶液に溶解させ、アノード反応として利用することが考えられる。国内だけを考えても銅は 150 万トン生産されており、単純には、11.4 億 m<sup>3</sup> (室温 1 気圧) の水素発生 (カソード) 反応に相当する量のアノード反応となりうる SO<sub>2</sub> が発生している。これらは積極的に有効利用されているわけではなく、酸素により酸化し硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)とし熱発生に用いられているのみである。

SO<sub>2</sub> をアノード反応に用いた反応は、直接的には、  
水溶液への溶解

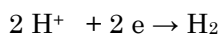


アノード反応



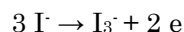
(pH = 2 程度を想定)

カソード反応

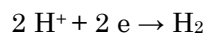


である。この場合、分解電圧は、わずか 0.105 V であり、過電圧の調査が必要であるが、相当な低電力で水素を製造することが可能である。これを直接ルートと呼ぶことにする。一方で、もし、このアノード反応の反応速度が小さい (過電圧が大きい) 場合は、SO<sub>2</sub> ガスを利用して、I<sub>2</sub> (aq) を還元し HI (aq) を中間的に製造し、この電気分解で水素を得る間接ルートも考えられる。ヨウ化水素は水素とヨウ素の結合力が比較的弱く、以下の半反応の組み合わせの分解電圧もわずか 0.536 V である。反応は、

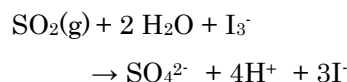
アノード反応



カソード反応



転換反応



である。過去に原発の熱を利用して熱分解により SO<sub>2</sub> を得て、この SO<sub>2</sub> で I<sub>2</sub> を還元し HI (aq) を得るプロセス (IS プロセス) が検討されており、この転換反応には実績があり、実際ブンゼン反応という名称で知られる。HI (aq) の電気分解の電力を計算すると、過電圧を考慮しない場合には水素 1 モルの製造に、28 Wh の電力ですむ。私たちの経験から、室温において I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> は良好な参照電極決定反応として使用することができるので、ヨウ素イオン(I<sup>-</sup>) の酸化反応の交換電流密度は小さくないと期待される。万が一、間接ルートで酸素発生と同じ程度の過電圧がかかるとしても、1 モルの水素あたり 50 Wh の省電力で水の電気分解と同じ量の水素を製造することができる。よって SO<sub>2</sub> をアノード反応に利用した電気分解は大変魅力的である。

## 2. 研究の目的

本研究では、非鉄金属製錬で発生する  $\text{SO}_2$  を活用することによって、水を原料としながらも、従来の半分の電力で水素を電気分解によって製造する方法を目指す。具体的なアイデアは、水溶液に溶解した亜硫酸イオン  $\text{SO}_3^{2-}$  をアノード活物質に用いる直接ルート案、および  $\text{SO}_2$  ガスによって、 $\text{I}_3^- (\text{aq})$  を還元し、生成する分解電圧の小さい  $\text{HI} (\text{aq})$  の電気分解で水素を得るといった間接ルート案である。後者のプロセスでヨウ素は系を循環する。研究では、 $\text{SO}_2$  をアノード反応の被酸化体(酸化反応を受ける物質)として利用した場合の、妨害となる副反応はないか、速度論的に着想が成立しうるのか、を明らかにすることを目的とした基礎的な実験を行い、実用可能性の検討を行った。最終的な構想では、生成する  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を従来の非鉄金属製錬と同様に外販することを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 亜硫酸イオン( $\text{SO}_3^{2-}$ )の酸化電位の確認

$\text{SO}_3^{2-}$  を被酸化体とした場合の  $\text{H}_2$  製造に必要な分解電圧を予想するため、ビーカー内でサイクリックボルタンメトリー(CV)を実施し、電位の変化に対する電流値を測定して酸化反応が開始する電位の確認を行った。0.2 mol  $\text{L}^{-1}$  硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )および 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )の混合水溶液(pH = 1.4)をビーカーに満たし、作用極(WE)として 1  $\text{cm}^2$  角の DSE 電極(Ir 酸化物でコーティングされた Ti 電極、ペルメレック社製)、対極(CE)として Pt 黒を用いた。参照極(RE)は Ag/AgCl 電極とした。走査速度 5 mV/s で CV を実施し、 $\text{H}_2\text{O}$  分解時の  $\text{H}_2$  発生電位および  $\text{O}_2$  発生電位を測定した。さらに、電解液を 0.2 mol  $\text{L}^{-1}$  硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、0.5 mol  $\text{L}^{-1}$  亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )水溶液の混合水溶液( $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して pH を 2.5 に調整したもの)に入れ替えて、酸化側へ電位を走査し、水溶液中に  $\text{SO}_3^{2-}$

イオンが存在する場合に酸化電流が流れる電位を確認した。

#### (2) 2 槽電解セルを利用した電解実験

次に図 1 に実験装置の模式図を示すように、カソード側での副反応を防ぐため、電気透析用試験装置(AGC エンジニアリング株式会社, DW-Lab)を用いて、隔膜によってアノード側とカソード側を隔てた電解セルを組み立て、各条件で定電流電解を実施した。隔膜には、AGC エンジニアリング株式会社製 水素イオン選択透過膜(セレミオン HSF, 膜圧 150  $\mu\text{m}$ )または、celgard 社製 ポリプロピレン(PP)多孔膜(セルガード, 200  $\mu\text{m}$ )を用いた。実験では WE をアノード、CE をカソードとし、電極として 5  $\text{cm} \times 5 \text{cm}$  DSE 電極を用いた。参照極(RE)として Pt 線をアノード側電解槽、カソード側電解槽にセットし、アノード側(WE 側)の Pt 線(REa)の電位を基準にとって各電極の電位を測定することにより、 $\text{H}_2$  生成時のセル電圧(アノードとカソード間の電位差)を測定し、アノードにおける酸化反応の過電圧、隔膜の IR 抵抗によるセル電圧の上昇を見積もった。

電解液は 0.2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 (pH = 1.1) を blank 溶液として使い、カソード側、アノード側、ともにセルに接続した液だめ用のガラス容器にそれぞれ 250 mL 満たした。電流密度 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  で定電流電解を行った際のセル電圧を測定した。 $\text{SO}_3^{2-}$  をアノード側における被酸化体(酸化反応を受ける物質)として用いる直説法を想定した実験では、隔膜に水素イオン選択透過膜を用い、電解開始から 30 分程度経過した後にアノード側の電解液に  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  として添加して、セル電圧の変化を測定した。被酸化体の濃度は添加直後にアノード電解液中 0.5 mol  $\text{L}^{-1}$  になるように調製し、pH 調整剤として  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加した。また、別途、アノード側で I を被酸化体として使い、生じた  $\text{I}_2$  を  $\text{SO}_3^{2-}$  によって還元して再利用する間

接法を想定した実験として、アノード側の電解液に KI を添加する実験も行った。

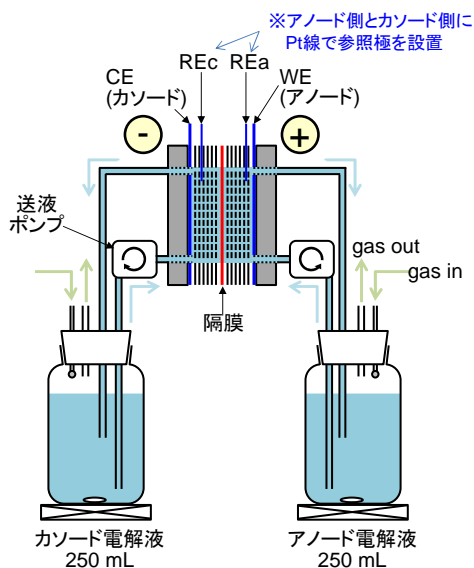
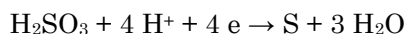


図 1 実験装置模式図

#### 4. 研究成果

##### (1) 亜硫酸イオン(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の酸化電位の確認

実験で得られた CV 曲線を図 2 に示す。青の曲線で示される 0.2 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を blank 溶液とし、0.5 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を加えた場合を赤線で重ねて示している。1 mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れる電位を還元反応または酸化反応の開始電位とすると、H<sub>2</sub> 発生電位は -0.2 V、O<sub>2</sub> 発生電位は 1.4 V であった。したがって、H<sub>2</sub>O の理論分解電圧 1.2 V に対して、DSE 電極上での水の電気分解には最低でも 1.6 V 程度の電圧が必要であると考えられる。水溶液中に Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> が含まれる場合、酸化反応の開始電位は 0.9 V に低下した。この結果は、過去に IS プロセス<sup>1)</sup>の亜流プロセスとして行われた SO<sub>2</sub> ガスを白金上で電気化学的に酸化させる実験報告とも概ね一致する<sup>2)3)</sup>。したがって、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の標準酸化還元電位 +0.15 V と比較して 0.75 V 程度貴な値 (大きな過電圧) をとることが明らかとなった。また、このとき対極(CE) 上では白色の析出物が観察され、以下の式にしたがって SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の還元による S の生成反応が進行したものと考えられる。



したがって、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を被酸化体として H<sub>2</sub> の生成を進行させるには、酸化側の電解液と還元側の電解液を隔膜で隔てる必要がある。

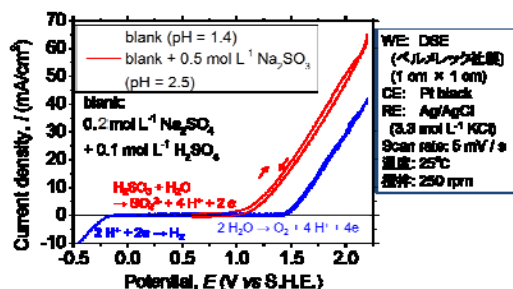


図 2 H<sub>2</sub>O と SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の酸化電位の比較

##### (2) 2 槽電解セルを利用した電解実験

###### ① 水素イオン選択透過膜を隔膜に用いた直接法の検討

隔膜に水素イオン選択透過膜を用いて電流密度 30 mA/cm<sup>2</sup> で定電流電解を行い、40 分経過後に SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を被酸化体としてアノード側電解槽に添加した場合のセル電圧の時間変化を図 3 に示す。電解を開始した直後のセル電圧(O<sub>2</sub> 発生時のセル電圧)は 3.2 V であった。図 2 から、30 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度において予想されるセル電圧は 2.9 V であり、これに比べて実験で得られた値は 0.3V 程度大きな値となった。隔膜の存在による電圧の上昇が原因として考えられる。NaSO<sub>3</sub> を添加した直後よりセル電圧低下し、2.9 V となった。このように、被酸化体を SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> にすることによりセル電圧を約 0.3 V 低下させることができ、電位も安定することが確認できたが、長時間電解を続けたところ、クロスオーバーにより SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> がカソード側に移動し、S の生成が確認された。カソード上の S の生成は H<sub>2</sub> 製造の電流効率を下げ、また、セル電圧を大きくすると予想されるため、クロスオーバーを防ぐことが課題である。

###### ② プロトン交換膜を用いた間接法の検討

被酸化体を I とした間接法を実施することにより、陰イオンの交換膜の拡散は考えがたいため、カソード側における S の生成を回避

できると考えた。隔膜に水素イオン選択透過膜を用いて電流密度  $30 \text{ mA/cm}^2$  で定電流電解を行い、40分経過後にIを被酸化体としてアノード側電解槽に添加した場合のセル電圧の時間変化を図4に示す。ヨウ化カリウム(KI)添加後のアノード側電解槽中のI<sup>-</sup>イオンの濃度は約  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ であった。KI添加後、セル電圧は直ちに低下し、2.4 Vで安定した。このとき、アノード側の電解槽では水溶液が褐色に呈色することから、アノード側ではI<sup>-</sup>の酸化によってI<sub>2</sub>が生成し、I<sub>3</sub><sup>-</sup>となって水溶液中に溶存したものと考えられる。I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>の標準酸化還元電位がSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に対して0.37 V貴であるにもかかわらず、セル電圧の低下幅が直接法に比較して0.9 Vと大きかったことから、アノード上におけるI<sup>-</sup>の酸化反応の過電圧はSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のそれに比べて極めて小さいことが予想される。したがって、間接法の利用がエネルギー的には有利と考えられるが、KIを添加して7分後には急激なセル電圧の上昇が確認された。このとき、アノード側の電解槽とカソード側の電解槽に配置した2つの参照極(REaおよびREc)の電位差が急激に上昇したので、原因は交換膜にあると予想された。

### ③ ポリプロピレン(PP)多孔膜を隔膜に用いた間接法の検討

水素イオン選択透過膜を用いた直接法および間接法の実験結果から、アノード上におけるSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の酸化反応は過電圧が大きく、Iを被酸化体に用いた間接法がより実用の可能性が高いと考えられる。一方で、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度上昇に伴って著しくセル電圧が大きくなることが明らかになった。本研究では、これは、プロトン交換膜が劣化した可能性を疑い、リチウムイオン電池などの隔膜として用いられるポリプロピレン(PP)多孔膜を隔膜に用いた実験を行った。電流密度  $30 \text{ mA/cm}^2$  で電解を開始し、約40分後にKIをアノード側の電解槽に加えて電解を実施した際のセル電圧

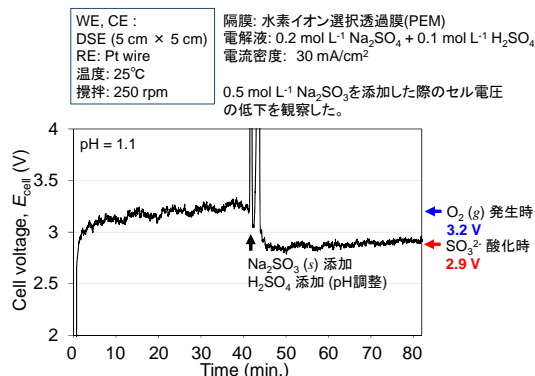


図3 水素イオン選択透過膜を隔膜に用いた直接法によるセル電圧の低下

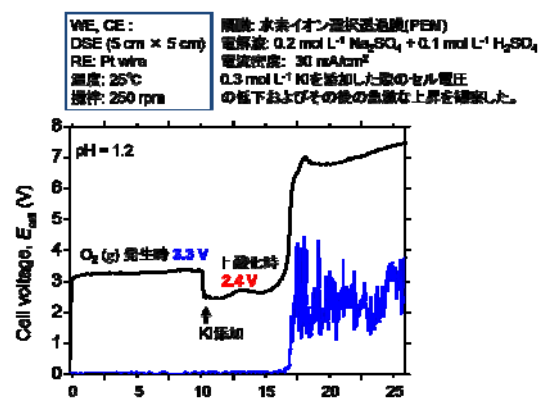


図4 水素イオン選択透過膜を隔膜に用いた間接法によるセル電圧の低下

の変化を図5に示す。KI添加後にアノード電解液中の水溶液のサンプリングを行い、 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  チオ硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)水溶液を用いてI<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を滴定によって求めた。得られたI<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度からアノード電解液中に残留するI<sup>-</sup>の濃度を求め、プロットした結果が図6である。図5より、KI添加後にはセル電圧は1.1 V低下し、実験②で観察されたような急激なセル電圧の上昇を経ることなく、電解時間を45分程度(図5で時間85分に相当)まで延ばすことができた。それ以降、セル電圧は上昇しており、これはアノード側の電解槽中の被酸化体であるI<sup>-</sup>の減少枯渇に伴うものと考えられる。図6から、セル電圧の上昇し始める点はアノード電解液中のI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度比が2となる点であった。間接法においてSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を用いてI<sup>-</sup>を再生するこ

とを想定し、アノード電解液中の I<sup>-</sup>濃度が 0.1 mol L<sup>-1</sup>を下回ったところで、アノード電解槽に Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>を添加したところ、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の添加によって I<sub>3</sub><sup>-</sup>が速やかに還元され、アノード電解液の褐色が消失すると同時に、セル電圧が 2.3 V に低下することを確認した。以上の実験より、間接法による I<sup>-</sup>の循環利用が可能であることが示された。 O<sub>2</sub>発生時のセル電圧で比較すると、PP 多孔膜は水素イオン選択透過膜に比べて膜間の電圧もわずかに(0.2 V 程度)低い傾向があり、省電力化の観点からは有力な候補として考えられる。しかし、膜自体にイオン選択性がないことから水素の発生効率を低くする原因となる I<sub>3</sub><sup>-</sup>の透過が多くなるという欠点はある。

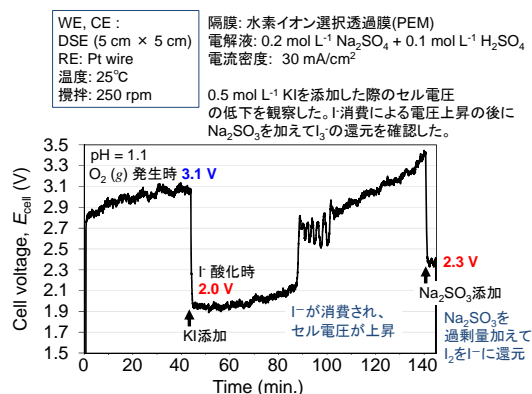


図 5 PP 多孔膜を隔膜に用いた間接法によるセル電圧の低下と、I<sup>-</sup>の再生

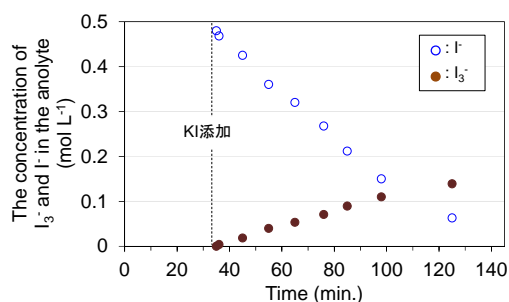


図 6 アノード側電解槽中の I<sub>3</sub><sup>-</sup>および I<sup>-</sup>の濃度変化

本研究で、以下のことが明らかになった。

- 直接法による SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のアノード上の酸化反応の過電圧は 0.75 V 程度と高い。
- 間接法を用いる場合 I<sup>-</sup>のアノード上の酸化反応は過電圧が低く、セル電圧として

O<sub>2</sub>発生時に比べて 1 V 程度の利得を得ることができる。

- 間接法において水素イオン選択透過膜を用いた場合、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度上昇が膜間電圧の急激な上昇を招く可能性がある。
- PP 多孔膜は I<sub>3</sub><sup>-</sup>の影響を受けることなく間接法で長時間の電解が可能であるが、イオン選択性がないことから、I<sub>3</sub><sup>-</sup>がカソード側に透過し、電流効率の低下を招く。

したがって、カソード側における I<sup>-</sup>の生成などの副反応の防止を考える上では水素イオン選択透過膜の利用が望ましいが、膜の劣化を防ぐ方法を見いだす必要がある。実験では、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のアノード上での酸化反応の過電圧が大きいのにに対して I<sup>-</sup>の酸化反応は過電圧が小さく、結果的に I<sup>-</sup>の酸化反応のほうが卑な電位で進行することがわかった。また、I<sub>3</sub><sup>-</sup>を SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>によって還元する化学反応の速度は、化学滴定に用いられるほど大きい。よって、本研究では、電気化学的反応と化学反応の向き不向きを織り込んだ間接プロセスの構築が適しているのではないかと考えている。このプロセスによって、H<sub>2</sub>製造にかかる電力は、水の電気分解と比較して約 7 割程度に抑えることができると期待される。また、I<sup>-</sup>のようなメディエータの候補としては遷移金属のアンミン錯体やチオシアン酸錯体なども挙げることができ、最適なメディエータの探索など、プロセスの最適化にむけた今後の展開が期待される。

- 参考文献 1) 寺田敦彦ら、熱化学水素製造法 IS プロセス用反応機器の開発、*高温学会誌*, **32**(2006)63 2) J. A. O' Brien, et. al., *Electrochimica Acta*, **55**(2010)573 3) C. Quijada, et. al, *J. Electroanal. Chem.*, **394**(1995)217
5. 主な発表論文等 なし
6. 研究組織
- (1) 研究代表者 宇田哲也 (Uda, Tetsuya)  
京都大学工学研究科材料工学専攻・教授  
研究者番号: 80312651
- (2) 研究分担者 なし
- (3) 連携研究者 畑田直行 (Hatada, Naoyuki)  
京都大学工学研究科材料工学専攻・助教  
研究者番号: 00712951