

# アルカリ水電解による水素製造最適条件の二相流モデル化

永井 二郎

福井大学工学部

〒910-8507 福井市文京 3-9-1

## Two-Phase Flow Modeling on the Optimum Condition of Alkaline Water Electrolysis

Niro NAGAI

Department of Mechanical Engineering, University of Fukui  
3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507

There is an optimum condition on water electrolysis efficiency due to effects of generated bubbles between electrodes. In this paper, in order to explain the existence of the optimum condition, a revised two-phase flow model of alkaline water electrolysis was explained. Bubble rising velocity between electrodes was assumed to be constant in the whole area. The model can express void fraction and current density profiles along electrodes, and show the existence of the optimum condition. In addition, the model exhibits the existence of water electrolysis limit where void fraction becomes almost 100% and water electrolysis can not be conducted. A non-dimensional parameter,  $V_b$ , was newly proposed that shows the degree of bubble packing between electrodes. For verification of this model, the optimum condition and the water electrolysis limit were measured during water electrolysis of KOH solution. The model predictions show good agreements with the experimental results.

The experimental parameter in the presented model was only bubble rising velocity between electrodes, which is strongly affected by bubble diameter distribution. Therefore, in order to obtain basic information for modeling bubble departure criterion in the future, diameter distribution of departure bubbles on electrodes was measured using micro fiberscope. The obtained results show that mean diameter of departure bubbles increases as current density increases.

**Keywords:** water electrolysis, hydrogen production, optimum condition, two-phase flow, departure bubble

### 1. 緒言

燃料電池等を用いて水素と電力を相互交換的に利用する二次エネルギーシステムが期待・開発されている。本研究は電力から水素を製造する方法の内、アルカリ水電解法を対象とする。近年の電解槽では、金網や発泡金属等のガス透過性電極を隔膜に密着させ発生ガスを電極背後に逃がすゼロギャップ構造が主流となっているが、簡易性や基本特性の把握という観点から、本研究では古典的な構造である「電極間に電解液と発生気泡が混在する」アルカリ電解槽を対象とする。

アルカリ水電解時のセル電圧は、可逆電位（大気圧 25°Cで 1.23V）と電極表面近傍の過電圧と電解液のオーム損の総和となる[1]。任意の系温度や電解液濃度に対応する可逆電位は、標準電極電位と Nernst の式により決定され、高効率電解槽開発のために高温高圧水電解槽や新電極材料の開発が進められてきた[2]。一方、過電圧とオーム損に関しては、電流密度が比較的小さい場合の電極表面近傍過電圧は Butler-Volmer の式により評価できるが、電流密度が比較的大きい場合の過電圧は電解液中の分子やイオンの拡散に支配される。そのため、電解液中の気泡の存在がセル電圧および電解効率に影響を及ぼ

すこととなり、電極間の気液二相流特性が電解効率に及ぼす影響が実験的・解析的に研究されてきた[1], [3]~[5]。

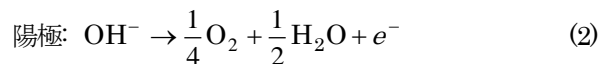
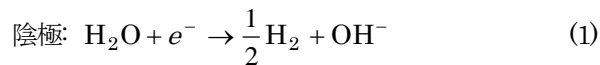
筆者は、この気液二相流と電解効率の関係について、水電解電極間の発生気泡の影響により、電解効率に最適条件が存在することを実験的に確かめ[6]、最適条件を表すアルカリ水電解モデルを構築し、定性的には実験結果の傾向をよく示すことを確認した[7]。そのモデルによれば電極間の気泡上昇速度が非常に重要なパラメータとなるが、従来の研究[7]では、電極間の微小発生気泡により高ボイド率の気液二相流となるため、気泡上昇速度の詳細な測定や電極からの離脱気泡径の計測はなされていない。気泡上昇速度については、最近可視化画像計測技術の進展により、電極間の気泡上昇速度の分布測定例が報告されている[8]。一方、水電解時の気泡離脱については、沸騰の気泡離脱との相違について論じられ、離脱気泡径の詳細な情報が必要とされている[9]。

そこで本報告では、提案した水電解モデル[7]の概要を述べた後、モデルから得られた電極間気泡充満度を示す新たな無次元数を提案する。また、アルカリ水電解時の電極からの離脱気泡径をマイクロファイバースコープを用いた測定結果について報告する。

## 2. アルカリ水電解モデル

### 2. 1 モデルの概要

提案した水電解モデルの概念図を図1に示す。電極下端を  $x = 0$  として鉛直上向きに座標軸  $x$  をとる。両電極から下記の反応に従い、水素と酸素気泡が発生する。



発生気泡は浮力により電極間をある速度で上方（鉛直上向き）に移動するため、図1に示すように、 $x$  軸方向に向かって電極間局所ボイド率  $\alpha_x$  は増大し、局所電流密度  $\Phi_x$  は減少する分布となる。

本研究では下記の仮定のもとでモデル化を行う。

- i) セル電圧は座標  $x$  に依存しない。
- ii) 局所電流密度は電極奥行き方向で変化しない。
- iii) 気泡の上昇速度は電極間全ての位置で一定。
- iv) 気泡の存在によるオーム損以外のセル電圧（過電圧と可逆電位の和）は電流密度に依らないとし、

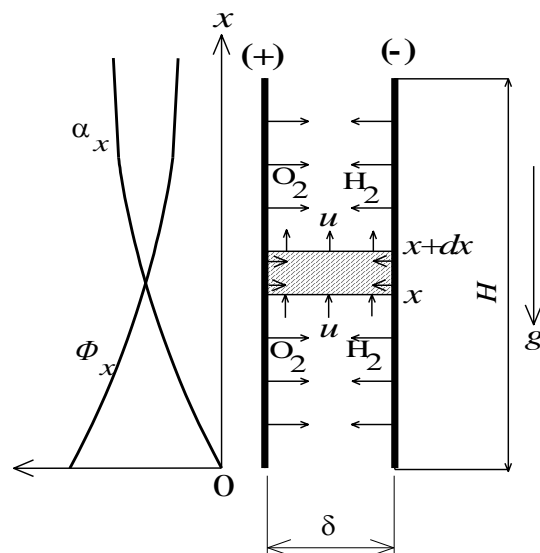


図1. 水電解モデルの概念図

考慮の対象外とする。

- v) 電極間の隔膜は、簡略化のため考慮しない。

仮定 iv) は既知の事実とは異なるが、本研究では気泡のオーム損に起因する水電解の最適条件を取り扱っており、また、高電流密度域では過電圧が分子やイオンの拡散に支配されオーム損以外のセル電圧は次第に電流密度に依存しなくなる[3]ことから、このような仮定を設定した。

### 2. 2 モデルの基礎式

電極間隔を  $\delta$ 、電極奥行き方向の幅を  $W$ 、電解液の抵抗率を  $\rho$ 、電極間局所ボイド率を  $\alpha_x$  とする。気泡の存在によるオーム損以外のセル電圧（過電圧と可逆電位の和）を定数  $E_c$  とすると、セル電圧  $E$  と局所電流密度  $\Phi_x$  の関係は、図1の微小区間の電気抵抗を  $dR_x$  とすれば Bruggemann の式[10]より、

$$E - E_c = (\Phi_x \cdot W dx) \times dR_x = \Phi_x \cdot \frac{\rho \delta}{(1 - \alpha_x)^{3/2}} \quad (3)$$

と表せる。

一方、電極間局所ボイド率  $\alpha_x$  は以下のように評価する。電極から発生する水素と酸素の体積はほぼ電流に比例するから、理想気体近似により微小区間  $dx$  における単位時間当たりの総発生気泡体積は、圧力を  $P$ 、温度を  $T$ 、一般気体定数を  $R$ 、ファラデー定数を  $F$  とすると、 $\frac{3}{4} \frac{RT}{P} \frac{\Phi_x W}{F} dx$  となる。気泡の上昇速度  $u$  は、流体の物性値や気泡直径分布・ボイド率によって変化すると思われるが、前節の iii) で述べたように本モデルでは定数と仮

定する。位置  $x+dx$  で上昇する気泡の体積  $u\delta W(\alpha_x+d\alpha_x)$  は、位置  $x$  で上昇する気泡体積  $u\delta W\alpha_x$  と前述の電極からの発生気泡の和となるから、次式を得る。

$$\delta u \cdot d\alpha_x = \frac{3}{4} \frac{RT}{PF} \Phi_x \cdot dx \tag{4}$$

式(3)、(4)が本モデルの基礎式であり、これらを解くことにより以降全ての結果が導かれる。

### 2. 3 局所電流密度と局所ボイド率

式(3)、(4)の微分方程式を、境界条件 ( $\alpha_x=0$  at  $x=0$ ) を代入して解くと、図1に模式的に示されている局所電流密度  $\Phi_x$  と局所ボイド率  $\alpha_x$  分布が求められる。

$$\Phi_x = \frac{E - E_c}{\rho\delta} \left\{ 1 + \frac{k(E - E_c)}{\delta^2 u} \frac{x}{H} \right\}^{-3} \tag{5}$$

$$\alpha_x = 1 - \left( 1 + \frac{k(E - E_c)}{\delta^2 u} \frac{x}{H} \right)^{-2} \tag{6}$$

ここで、 $H$ は電極高さであり、 $k$ は次式で表されるパラメータである。

$$k = \frac{3RTH}{8\rho FP} \tag{7}$$

また、式(5)、(6)を  $x = 0 \sim H$  の間で積分平均すると、電極間平均電流密度  $\Phi$  と電極間平均ボイド率  $\alpha$  が求められる。

$$\Phi = \frac{1}{H} \int_0^H \Phi_x dx = \frac{\delta u}{2\rho k} \left\{ 1 - \left( \frac{\delta^2 u}{\delta^2 u + k(E - E_c)} \right)^2 \right\} \tag{8}$$

$$\alpha = \frac{1}{H} \int_0^H \alpha_x dx = \frac{k(E - E_c)}{\delta^2 u + k(E - E_c)} \tag{9}$$

### 2. 4 水電解の限界条件と最適条件

式(8)を変形すると、次式のようにマクロパラメータ間の関係式が得られる。

$$E - E_c = \left\{ \left( 1 - \frac{2k\rho\Phi}{\delta u} \right)^{-1/2} - 1 \right\} \frac{u}{k} \delta^2 \tag{10}$$

すなわち、気泡上昇速度  $u$  が分かれば、電解電圧・平均電流密度・電極高さ・電極間隔・系の圧力と温度といったマクロパラメータ間の関係が分かる。以降、式(10)を元にして、水電解の限界条件と最適条件を求める。

式(10)の右辺第1項の平方根の中は、正の値でなければ式(10)が成立しない。よって、次式が導かれる。

$$\frac{\delta u}{\rho k \Phi} \geq 2, \quad i.e. \quad Vn \leq 1.33 \quad (Vn_{lim} = 1.33) \tag{11}$$

ここで、 $Vn$ は次式(12)で表され本報告で新たに提案する無次元数（仮にボイド数と呼ぶ）であり、電極間の気泡充満度を表すパラメータである。

$$Vn = \frac{RTH\Phi}{\delta FPu} \tag{12}$$

式(11)は、無次元数  $Vn$  が 1.33 を超す条件では、電極間が気泡で充満しイオンの移動が出来なくなり水電解が実現できないことを示している。そこでこの条件を水電解限界条件とよび、 $Vn_{lim}=1.33$  と表す。

一方、水電解の最適条件とは、ある電流密度で電解している時の極小電圧（すなわち極小電解エネルギー）を実現する条件である。よって、式(10)について  $\partial E / \partial \delta = 0$  を解くと次式を得る。

$$\frac{\delta u}{\rho k \Phi} = 3.39, \quad i.e. \quad Vn_{op} = 0.787 (= 0.592Vn_{lim}) \tag{13}$$

式(13)は、無次元数  $Vn$  が 0.787 になる条件が、最も効率の良い水電解条件すなわち最適条件であることを示している。なお、式(13)を式(9)、(10)に代入し整理すると、最適条件時の電極間平均ボイド率は定数値  $\alpha_{op}=0.360$  となる。この値は、Tobias[11]が実験的に得た最適条件時の平均ボイド率 40%に近い値を示している。

図2は、式(11)と(13)から予測される水電解限界電極間隔と最適電極間隔を、実験値[7]と比較したグラフである。式(11)と(13)によるモデル予測に必要な電極間気泡上昇速度  $u$  の値は、電極間の気液二相流をデジタルビデ

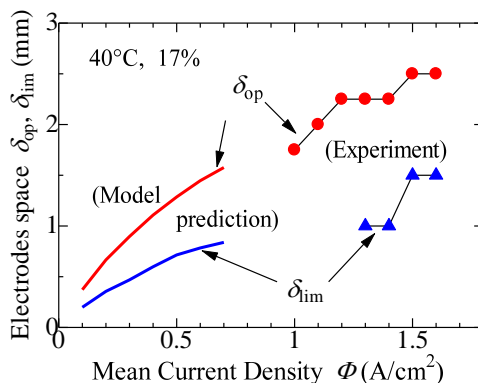


図2. 水電解限界条件と最適条件のモデル予測値と実験値[7]の比較

オ撮影し計測した値 [7] を用いた。高電流密度 ( $\Phi=0.8A/cm^2$  以上) の時の気泡上昇速度は、実験的困難さから計測出来なかったため、モデル予測値は低電流密度域のみプロットしてある。また、水電解限界電極間隔と最適電極間隔の実験値は、間隔 $\delta=1mm$  未満の実験が困難であった。したがって、図 2 中でモデル予測範囲と実験値の範囲がずれているが、モデル予測値は実験値の外挿とほぼ一致しており、本モデルの妥当性を示している。

以上、水電解の限界条件と最適条件を、無次元パラメータ  $Vn$  を用いて表現することができた。いずれの式においても、気泡上昇速度  $u$  が非常に重要なパラメータであることに注意が必要である。

### 3. 離脱気泡径の計測

気泡上昇速度を定める重要な因子である気泡直径分布については、前報[7]では電極間中心部のみ(計測が比較的容易な部分のみ)について測定を行った。本報告では、気泡の合体等が起こる以前の陰極からの離脱水素気泡径の計測を可能な範囲内で行った。

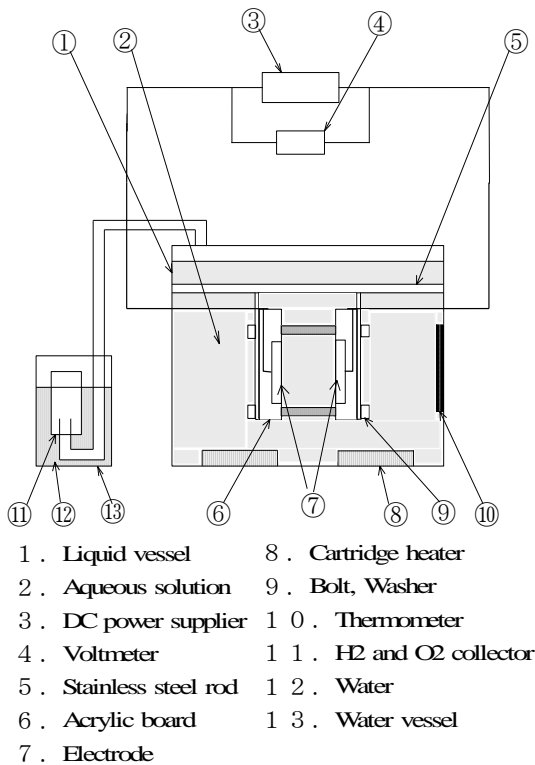
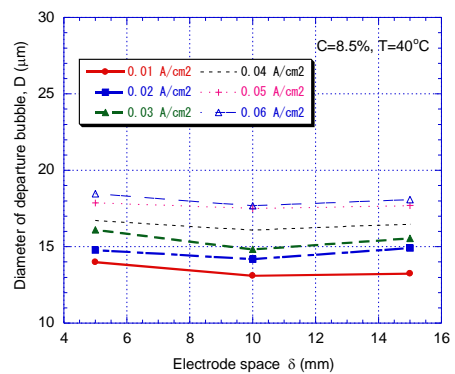


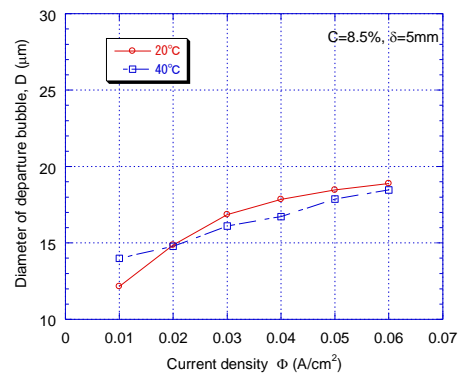
図 3. 実験装置の概略

### 3. 1 実験装置と方法

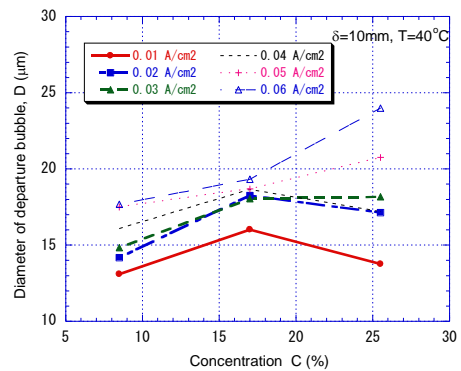
図 3 に実験装置の概略を示す。電解槽は幅 280mm、高さ 280mm、奥行き 150mm の透明な塩化ビニル直方体容器である。電極は、陰極・陽極ともに、高さ  $H=100mm$ 、幅  $W=50mm$  の白金電極板である。電解液には水酸化カリウム(KOH)水溶液を用いた。実験条件は次のように変化させた: 電解液の温度  $T$  は  $20^\circ C$  と  $40^\circ C$ 、電解液の濃度  $C$  は 8.5%、17%、25.5%、電極間隔  $\delta$  は 5 ~ 15mm、平均電流密度  $\Phi$  は  $0.01 \sim 0.06 A/cm^2$ 。なお、電極間に隔膜を挿入した場合としない場合の実験も行ったが、本報告では隔膜を挿入した場合の結果のみを



(a) 電極間隔の影響

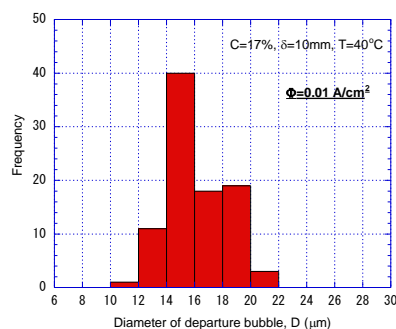


(b) 電流密度の影響

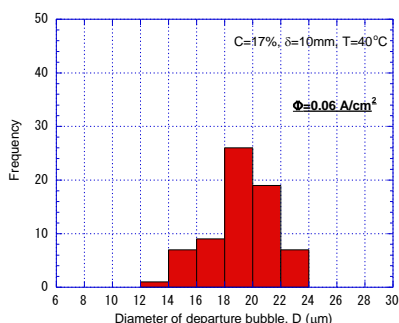


(c) 濃度の影響

図 4. 水素気泡離脱平均直径測定結果



(a)  $\Phi=0.01\text{A/cm}^2$



(b)  $\Phi=0.06\text{A/cm}^2$

図5. 水素気泡離脱直径の分布

報告する。

離脱水素気泡径の計測にはマイクロファイバースコープ（有効画素 850×984、倍率 35～245 倍、焦点距離 54mm）を用いた。電極（陰極）の側面方向から観察し、電極表面から約 0.5mm 以内に存在する気泡を離脱水素気泡と捉え、その直径をパソコン上で計測した。

### 3. 2 離脱気泡径の計測結果

図4 (a)～(c)に離脱水素気泡径の計測結果を示す。各条件における気泡径の値は、約 100 個の測定値の平均値である。図4 (a)、(b)、(c)は各々、電極間隔、電流密度、電解液濃度が離脱気泡径に及ぼす影響を示している。図より、本実験条件範囲では離脱気泡径は 10～25μm の値となっている。前報[7]で報告された同様の条件下で測定された電極間中心部での気泡直径は 10～800μm の範囲で分布していたことから、電極からの離脱気泡により形成される気液二相流の中では気泡の合体が頻繁に発生しているものと思われる。また、図4 (a)より電極間隔は離脱気泡径にほとんど影響を及ぼさないが、図4 (b)、(c)より電流密度と電解液濃度は離脱気泡径に影響を及ぼし、電流密度の増大は離脱気泡径の増大を招くことが分かった。

図5 (a)、(b)に、離脱気泡の分布を示す。前報[7]では、

電極間中心部の気泡直径は電流密度の増大に伴い分布が広がっていた。図5を見ると、電流密度が増大しても平均直径が増大するのみで、分布はさほど広がっていない。このことは、電流密度の増大に伴い平均離脱直径が増大する図4 (b)の結果は、気泡の合体によるものではなく離脱時の気泡直径が直接増大していることを示唆している。

電流密度の増大は、電極のポテンシャルを変えるため濡れ性が変化し、そのため離脱気泡径が変化する[9]ことや、沸騰の孤立気泡離脱条件（例えば Fritz の条件）をふまえて、電極表面の強烈な電場における気泡離脱条件を定式化することが今後期待される。

## 4. 結論

電極間の気泡の影響を考慮したアルカリ水電解の気液二相流モデルは、水電解の限界条件と最適条件の存在を良く表現し、実験結果と定性的には良く一致することを確かめた。本モデル化により抽出された新たな無次元数  $Vn$  は、水電解時の電極間気泡充満度を良く表している。また、電極からの離脱水素気泡直径分布をマイクロファイバースコープにより計測し、電流密度や電解液濃度が離脱気泡直径に影響を及ぼすことを実験的に確かめた。

## 謝 辞

本研究は平成 15 年度科研費若手研究 (B), No.14750134 および平成 16 年度科研費若手研究(A), No.16686012 により行われた。記して謝意を表す。

## 記 号

- $D$ : 水素気泡離脱直径,  $\mu\text{m}$
- $E$ : セル電圧,  $\text{V}$
- $E_c$ : 気泡の存在によるオーム損以外のセル電圧 (過電圧と可逆電位の和),  $\text{V}$
- $F$ : ファラデー定数 ( $= 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ )
- $H$ : 電極高さ,  $\text{m}$
- $k$ : 式(7)で定義されるパラメーター
- $P$ : 系圧力,  $\text{Pa}$
- $R$ : 一般気体定数 ( $= 8.3143 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ )

$T$ : 系温度, °C or K (1959), p.833.

$u$ : 電極間平均の気泡上昇速度, m/s

$Vn$ : 式(12)で定義される無次元パラメーター (ポイド数)

$W$ : 電極幅, m

$x$ : 電極鉛直方向座標, m

ギリシャ文字

$\alpha$ : 電極間平均ポイド率

$\alpha_x$ : 局所ポイド率

$\delta$ : 電極間隔, m

$\Phi$ : 電極間平均電流密度, A/m<sup>2</sup>

$\Phi_x$ : 局所電流密度, A/m<sup>2</sup>

$\rho$ : 電解液の抵抗率,  $\Omega\text{m}$

添え字

*lim*: 水電解の限界条件

*op*: 水電解の最適条件

## 参考文献

1. LeRoy, R.L., Janjua, M.B.I., Renaud, R., and Leuenberger, U.; J. Electrochem. Soc., Vol.126, (1979), pp.1674-1682.
2. Abe, et al.; Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf., (1984), pp.727-736.
3. Hine, F. and Sugimoto, T.; Soda to Enso, (in Japanese), Vol.31, (1980), pp.347-362.
4. Janssen, L.J.J. and Visser, G.J.; Proc. Electrochem. Cell Des. Optim., Vol.123, (1991), pp.361-385.
5. Riegel, H., Mitrovic, J. and Stephan, K.; J. Appl. Electrochem., Vol.28, (1998), pp.10-17,.
6. Nagai, N. et al.; Int. J. Hydrogen Energy, Vol.28, No.1, (2003), p.35-41.
7. Nagai, N. et al.; JSME Int. J. (Series B), Vol.46, No.4, (2003), p.549-556.
8. Sasaki, T. et al.; Proc. 5th Int. Conf. Multiphase Flow, (2004), pp.1-13 (CD-ROM).
9. Vogt, H. et al.; Int. J. Heat & Mass Transf., Vol.47, No.4, (2004), p.787-795.
10. Kreysa, G. and Kuhn, M.; J. Appl. Electrochem., Vol.15, (1985), pp.517-526.
11. Tobias, C.W.; J. Electrochemical Soc., Vol.106, No.9,