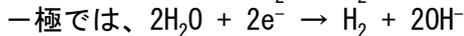
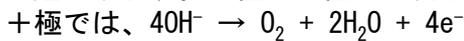




## 水電解（水の電気分解）による水素の発生

水の電気分解（水電解と呼ばれている）についてはVol. 51に書きましたが、理解が少し難しいと思われることがありましたので、改めて説明させていただきます。

Vol. 51では、『電気が流れやすくなるように、水に少量の水酸化ナトリウム（NaOH）を加えた溶液を電解液として、通電しても腐食しない白金（Pt）の2つの電極に直流を流すと、+極（アノード、正極）からは酸素ガス（ $O_2$ ）が、-極（カソード、負極）からは水素ガス（ $H_2$ ）がそれぞれ発生し、それらの体積比は1：2になることを知りました。この水の分解反応は  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$  と表わされます。この反応は吸熱反応であり、自発的には起こりませんので、水がひとりでに酸素と水素に分解されることはありません。外部から何らかのエネルギーを加えて初めて反応が起こります。+極と-極での反応は、



となります。

これら+極と-極での反応を起こすために必要な電位（V、標準水素電極（SHE）基準）は、それぞれ0.40V vs. SHE、-0.83V vs. SHEです。このことから、水を電気分解するためには、2つのPt電極間に1.23Vの電圧をかける必要があることが分かります。』と記述しました。

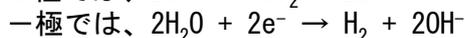
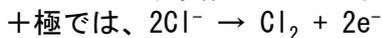
さて、ここで問題です。次の(1)～(10)の質問に対する解答を考えてください。

- (1) NaOHを加えないとどうなりますか？
- (2) NaOHを加えると、なぜ電気が流れやすくなるのでしょうか？
- (3) 少量のNaOHを加えた水溶液を用いることになっていますが、多量のNaOHを加えると、どうなりますか？
- (4) NaOHの代わりに水酸化カリウム（KOH）を用いても良いですか？
- (5) NaOHの代わりに硫酸（ $H_2SO_4$ ）を用いても良いですか？
- (6) NaOHの代わりに食塩（塩化ナトリウム、NaCl）を用いても良いですか？
- (7) 酸性水溶液とアルカリ性水溶液での、+極と-極での反応を比較してください。
- (8) 電極にSUS304ステンレス鋼を用いても良いですか？
- (9) 電極に白金（Pt）を用いた場合と、SUS304ステンレス鋼を用いた場合に反応の相違はありますか？
- (10) 理論的には2つの電極間に1.23Vをかければ水電解できますが、現実的には2V以上の電圧をかける理由は？

(1)～(10)の質問に対する解答です。

- (1) 極めて大きな電圧をかけないと電流が流れなくなり、出力が小さな電源では、電流がほぼ0になります。
- (2) NaOHを水に加えると、NaOHが溶けて、 $Na^+$ と $OH^-$ に解離します。これらが電子を運ぶことになり、電気が通りやすくなります。つまり、溶液の電気抵抗が小さくなります。なお、NaOHは室温で、白色の固体です。
- (3) NaOHを水に加えると、NaOHが溶けて、 $Na^+$ と $OH^-$ に解離します。NaOHの量が増えると、 $Na^+$ と $OH^-$ の量が増えて、電気が流れやすくなりますが、溶解度以上には溶けません。水におけるNaOHの溶解度は、20℃において、1,110g/Lです。
- (4) KOHを水に加えると、NaOHの場合と同様に、 $K^+$ と $OH^-$ に解離します。NaOHとKOHはともに強アルカリであり、電離度1と見なせますので、それらのほとんどは電離します。また、水におけるKOHの溶解度は、25℃において、1,100g/Lであり、NaOHとほぼ同じです。学校での水電解の実験では、KOHまたはNaOHが良く用いられますが、どちらでも定性的には同じ反応が起こり、+極と-極での反応は、ともに、  
+極では、 $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$   
-極では、 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$   
となります。
- (5) 硫酸（ $H_2SO_4$ ）を水に加えると、 $H^+$ と $SO_4^{2-}$ に解離します。また、 $H_2SO_4$ は強酸であり、電離度1と見なせるので、それらのほとんどは電離します。なお、市販されている硫酸は液体で、質量パーセント濃度98%、密度1.8g/mLのいわゆる「濃硫酸」です。 $H_2SO_4$ 水溶液中で白金（Pt）の2つの電極に直流を流すと、NaOH水溶液の場合と同様に、+極（アノード、正極）からは酸素ガス（ $O_2$ ）が、-極（カソード、負極）からは水素ガス（ $H_2$ ）がそれぞれ発生しますが、それらの反応式は異なり、次のようになります。  
+極では、 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$   
-極では、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$   
となります。 $H_2SO_4$ 水溶液は酸性水溶液で $H^+$ が多く、NaOH水溶液はアルカリ性水溶液で $OH^-$ が多いためにこれらの反応になります。
- (6) 食塩（塩化ナトリウム、NaCl）を水に加えると、 $Na^+$ と $Cl^-$ に解離して溶解します。また、この溶液はほぼ中性です。食塩水中で白金（Pt）の2つの電極に直流を流すと、+極（アノード、正極）からは塩素ガス（ $Cl_2$ ）が、

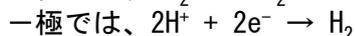
一極（カソード、負極）からは水素ガス（ $H_2$ ）がそれぞれ発生します。それらの反応式は次のようになります。



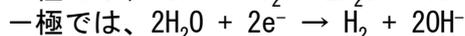
一極では、 $OH^-$ が生成するとともに、 $Na^+$ が引き寄せられますので、電極近傍では $NaOH$ 濃度が高くなります。電極を陽イオン交換膜で仕切るなどすれば、 $NaOH$ 濃度をかなり高濃度にできますので、食塩水の電気分解から塩素ガス（ $Cl_2$ ）、水素ガス（ $H_2$ ）、水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ）水溶液が得られることとなります。食塩水を電気分解して $NaOH$ を製造するソーダ工業で重要な反応で、副生水素が発生することにも注目すべきでしょう。

(7) 酸性水溶液とアルカリ性水溶液が、それぞれ硫酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液であれば、+極と一極での反応は次の通りです。

・酸性水溶液



・アルカリ性水溶液



つまり、2種類の電解液ともに、+極では酸素の発生が、-極では水素の発生が起こりますが、それらの反応式は異なります。

また、溶液中に各種イオンが存在すれば、それらの影響によって複雑に反応は変化します。

(8) 電極にSUS304ステンレス鋼を用いると、電極の腐食と電極表面で起こる反応の難易に注意が必要です。+極では(7)に記述した反応に加えて、 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ の反応、つまり腐食反応が起こる可能性があります。なお、この式では、SUS304ステンレス鋼をFeと表記しています。特に大きな電流を流して、大きな電圧がかかると、電極の腐食が顕著になります。腐食が起こると、溶液中の $Fe^{2+}$ の濃度が大きくなり、-極では、 $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ のような金属イオンの析出反応が起こり、電極表面が変化します。また、これらの反応が起こると、+極近傍の溶液と一極の電極表面の色調が変化します。

(9) 電極材料によって電極反応は異なります。(8)に記述したように、電極の腐食（溶出）反応が起こる場合もありますし、定性的には同じ反応であっても、反応速度が異なることが通常です。例えば、白金（Pt）とSUS304ステンレス鋼をカソード分極しますと、ともに水素ガス（ $H_2$ ）が発生しますが、Pt表面の方が反応は容易です。

イオンが反応に関与する電気化学反応では、熱力学の理論から求められる電位（平衡電位）と、実際に反応が起こっている時の電極の電位は異なり、この差を過電圧と呼びます。この過電圧が小さいことは、反応が容易であることを意味します。

(10) 理論的には、2つの電極間に1.23Vをかければ水電解できますが、現実的には2V以上の電圧をかける必要のあるのは、(9)に記述した過電圧のためです。水素発生反応の過電圧を水素過電圧と呼びます。電極表面で水素が発生する反応は、①溶液中の $H^+$ が電極近傍まで拡散する反応、② $H^+$ が電極表面で放電して吸着水素原子 $H_{ad}$ になるための放電反応、③2つの $H_{ad}$ が結合して吸着水素ガス $H_{2,ad}$ になるための再結合反応、④ $H_{ad}$ の電極材料内部への侵入（固溶）反応、⑤吸着水素ガス $H_{2,ad}$ が電極表面から離れる脱離反応から構成されますので、水素過電圧はこれらの反応の影響を受けます。水素過電圧と酸素過電圧の値を表1に示します。

電極にPt（平滑）を用い、硫酸水溶液中で直流電流を通電して、+極では $O_2$ の発生が、-極では $H_2$ の発生が起こるようになるには、電極間には、1.23Vに加えて0.09V以上の水素過電圧と0.44V以上の酸素過電圧を付加する必要、つまり1.76V以上の電圧にする必要があります。通常は、2V以上の電圧にします。反応を起こすためのこの余分の電圧（過電圧）はエネルギーの損失に繋がり、これをできるだけ小さくするために触媒が必要となります。

表1 いくつかの金属電極における水素過電圧と酸素過電圧の値 ([https://www.tmk.or.jp/7\\_1\\_detasyu/deta35.html](https://www.tmk.or.jp/7_1_detasyu/deta35.html))

水素過電圧 (V)		酸素過電圧 (V)	
Pt (Pt黒付き)	0.005	Ni (海綿状)	0.05
Au	0.02	Ni (平滑)	0.12
Fe (NaOH水溶液中)	0.08	Co	0.13
Pt (平滑)	0.09	Fe	0.24
Ag	0.15	Pt (めっき)	0.24
Ni	0.21	Cu	0.25
Cu	0.23	Pb	0.30
Pd	0.46	Ag	0.40
Cd	0.48	Pd	0.42
Sn	0.53	Cd	0.42
Pb	0.64	Pt (平滑)	0.44
Zn	0.70	Au	0.52
Hg	0.78		

## 日本原子力発電の「福井公募研究」に申請

日本原子力発電の「福井公募研究」の募集が行われ、この募集テーマの一つに、『発電所の運用改善に関する研究提案』発電所運用改善に関する新たな製品化、改良品開発につながる研究（カーボンニュートラル／水素社会への貢献に係る研究を含む）がありました。ふくい水素エネルギー協議会の活動に関連すると考え、敦賀発電所が脱炭素モデル事業所となつて、地域の脱炭素を牽引ほしいとの思いから、『敦賀発電所のカーボンニュートラルに向けたロードマップの作成』のテーマで“化石燃料の利用状況を調査し、水素への燃料転換の方策を具体的に検討して、2050年の姿を見出した後、CNに向けたロードマップを作成する”研究を申請しました。採否は3月上旬に判明する予定です。

一般社団法人 ふくい水素エネルギー協議会  
〒919-0411 福井県坂井市春江町藤鷲塚37-9  
株式会社 ナカテック内 事務局 羽木  
TEL : 0776-58-3930 FAX : 0776-51-5144