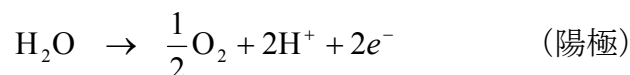


## 水の電気分解と燃料電池

燃料電池は水の電気分解の逆反応である。電気分解については中学の理科や高校の化学の時間に習ったことがあるだろう。図 7.3 のように白金を電極とし、希硫酸を電解質とする回路を組み、電流を流してみる。電極上でそれぞれ次の反応が進行し、陽極には酸素  $O_2$  が、陰極には水素  $H_2$  が発生する。



2 mol の電子が回路を 1 周するたびに、 $H_2$  が 1 mol と  $O_2$  が 0.5 mol 発生する。発生する  $H_2$  と  $O_2$  の体積は 2:1 である。陽極では水の分解が起こり、生成した  $O_2$  は気体となって水面まで浮かび上がってくる。同時に、水素イオンは水に溶け出し、電子は電極に取り込まれる。他方、陰極では水素イオンが電極から電子を受け取って  $H_2$  に変化し、気体となって電極を離れる。このように水の電気分解では、陽極・陰極ともに、電解液に浸かった白金電極の表面全体で反応が起こる。勢いよく気泡が発生する様子を見ることもできるだろう。

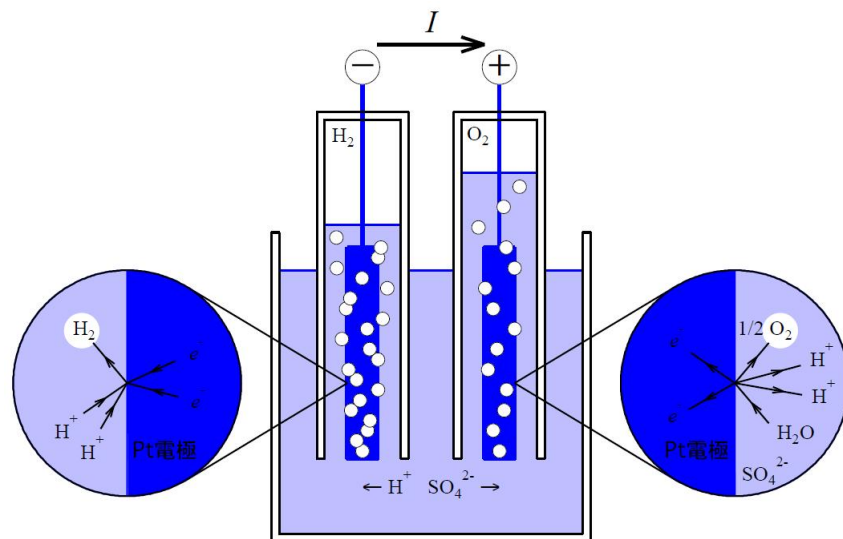


図 7.3. 水の電気分解.

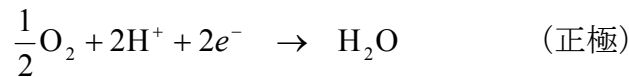
水の分解反応によるギブズエネルギー変化は 1 mol の水に対して室温において  $\Delta G = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$  とされており (吸熱反応)、水の分解には外部から少なくともこれ以上のエネルギーを与える必要がある。1 mol の水を水素と酸素に分解す

るのに  $n = 2 \text{ mol}$  の電子を必要とすることから、これを電圧に換算すると、 $\Delta G = QV_0 = neN_A V_0$  より、

$$V_0 = \frac{\Delta G}{neN_A} = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}} = 1.23 \text{ V}$$

となる。水の電気分解には電極間にこれ以上の電圧をかけなければならない。

逆に、水素ガスと酸素ガスを蓄えた状態では、外部から電圧をかけなくても電極間に電位差が生じる。これを起電力 (electromotive force: EMF) といい、この場合、1.23 V を上限として通常、それよりも低い値を示す。実際、図 7.4 に示すように、水の電気分解で使った外部電源を取り外すと、気体の水素と気体の酸素が溜まった系の電極間に電位差が生じ、これ自身が電池の役目をする。



しかし、水の生成と分解では反応の進みやすさには大きな差がある。この式をよくみると、正極側の気相に溜まっている酸素  $\text{O}_2$  は、電解液から水素イオンを受け取り、同時に電極から電子を受け取らなければならない。すなわち、気相、液相、固相 (電極) が同時に存在する三相界面でのみ、この反応は進行する。負極の反応でも、水素  $\text{H}_2$  (気相) が電極表面 (固相) に解離吸着して電子を受け取り、生成した水素イオンは電解液 (液相) に溶け込んでいかなければならず、やはり三相界面が必要である。

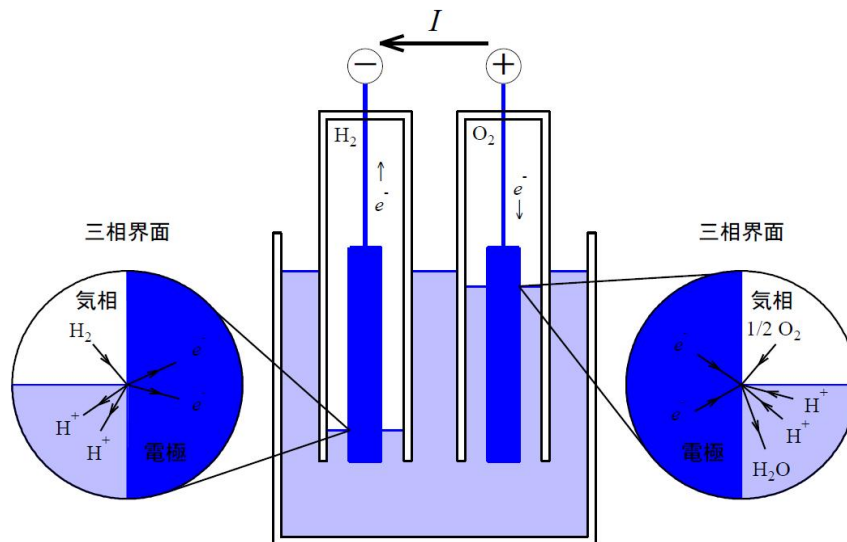


図 7.4. 水の電気分解の逆反応 (燃料電池).

燃料となるガスが供給される限り働き続ける電源装置であることから、この仕組みを燃料電池と呼ぶようになった。そこで起こる反応は水の電気分解と真逆の反応である。燃料電池では、電極上で三相界面の面積を広くとることによって高い電流密度を確保する必要があるため、多孔質の電極を使用するのが普通である。また、水の生成で発生する熱を利用したり、発生した  $\text{H}_2\text{O}$  によって効率が変化するのを防ぐために高温で水蒸気として排出したりするなど、実用化されている燃料電池では様々な工夫がなされている。

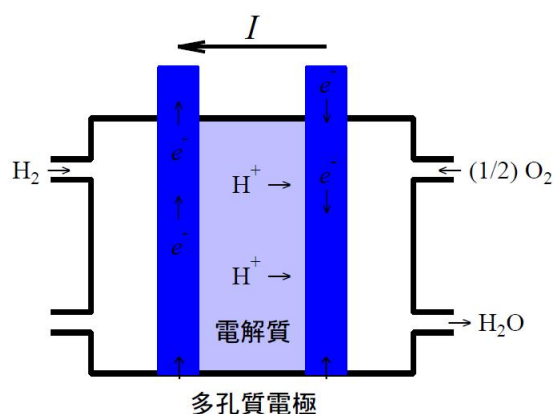


図 7.5. 高温で動作する燃料電池の構造.