3. 水素エネルギー産学官連携共同研究

水素エネルギー産学官連携共同研究

熊谷道夫 • 伊藤靖彦 1)

要約

近年、河川や湖沼などの淡水域では、流入する汚濁物質が増加して水中溶存酸素濃度が低下し、生物が棲めない低酸素状態が生じている。家庭や事業所、農地、市街地、森林などから流入するものや直接湖沼上に降り注ぐ降雨などが環境負荷を高めている。また、港湾などの閉鎖系海水域でも汚泥や堆積物の影響を受けて海底付近が低酸素状態となりやすい。溶存酸素濃度が低下した水質を改善する従来の試みとしては、空気を強制的に供給するエアレーションが一般的であり、また深層部と表層部の水をポンプで強制置換させる水流循環方法も行われている。溶存酸素濃度が低下する深層部または水底の状態は水に近い比重の汚泥に覆われており、従来の空気や水を循環する手法では堆積汚泥を同時に巻き上げて二次的な汚濁汚染を引き起こす場合もある。さらに、改善を実施する場所は湖沼や港湾などで、電源が無いか遠隔距離のケーブルを埋設する必要があった。これら従来の改善方法では消費電力が大きい割に改善効果が乏しいという欠点もあった。

一方、我々は、水質改善の目的に加えて、地球環境保全や負荷軽減、温暖化防止の観点から、太陽光や風力、水力、波力などで得られる自然エネルギーを水電解装置に供給して水素を得て、これを燃料電池などに用いて電気自動車走行や生活用電力に変換するシステムを「琵琶湖環境・エネルギーモデル」として提案している。手始めに琵琶湖水を直接その場で電解できる可能性の検証から始めた。その結果、琵琶湖の水は中性領域ではあるが、溶存しているイオンの働きで水道水程度の導電率(電気伝導度)をもっており、これを直接電気分解することで酸素を得られることが確認できた。この酸素を低酸素化防止・修復対策に有効利用することができる。しかし、水素の回収・利用もあわせて目的とする場合には、大電流密度での電解が必要となる。その場合には、ここで示した直接電解方式では、水のオーム抵抗による電圧損失が大きくなり、エネルギー効率の低下が避けられないこと、また、ジュール熱による水温上昇も懸念されることから、今後は、大電流密度でも低い電圧での電解が可能な「高分子電解質膜形電解方式」も同時に開発対象に組み込んでいくべきであると考えられた。その際、電解に供する水としては、雨水や湖水、さらには深層水などを視野に入れ、多面的に検討を進めていく必要があると思われた。

本研究では、実現にむけてのポイントとなる技術的課題を抽出・整理することを行った。18年度は、実際に湖沼で行う水電解を想定した野外小規模実験や、その基礎となるデータや知見の集積、さらには、固体高分子電解質膜 (PEM) 形水電解方式も視野に入れたトータルシステムの解析を行った。また貧酸素水域の水電解によって生じる様々な環境要因 (酸素濃度、pH、栄養塩、イオン濃度、酸化還元電位、溶存有機物など)の変動を測定し、それらが琵琶湖底層に生息する生物群集にどのような影響を及ぼすのかについて考察した。

1. はじめに

地球環境の保全や負荷軽減、温暖化防止の観点から、太陽光や風力、水力、波力などで得られる自然エネルギーを水電解装置に供給して水素を生成させ、これを燃料電池や水素エンジン、水素タービンなどの燃料に用いて自動車走行や電力システムに利用する方式を、将来の「水素エネルギーシステム」の一環に組み込んでいくことが、わが国はもとより全世界的な規模で期待されている。

いま、図1-1に示すスキームに基づいて、水を電解する

際に陽極で生成する酸素を琵琶湖の水圏環境の修復・保全に利用すると同時に、陰極で得られる水素を効率よく回収できれば、琵琶湖に降り注ぐエネルギーを「水素エネルギーシステム」の燃料に変換して有効に活用することもでき、一石二鳥の効果が生まれることになる。すなわち、自然エネルギーを利用した持続的な水圏環境の修復・保全を可能にすると同時に、将来の「水素エネルギー社会」実現に向けた大きな第一歩を踏み出すことができる。その成果は、図1-2に全体構想を示す「琵琶湖環境・エネルギーモデル」として国内はもとより全世界に普及

1) 同志社大学工学部

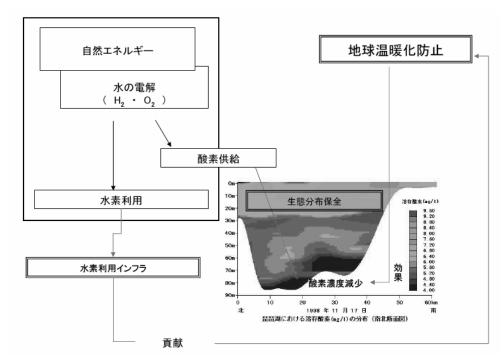


図1-1 「琵琶湖環境・エネルギーモデル」のスキーム

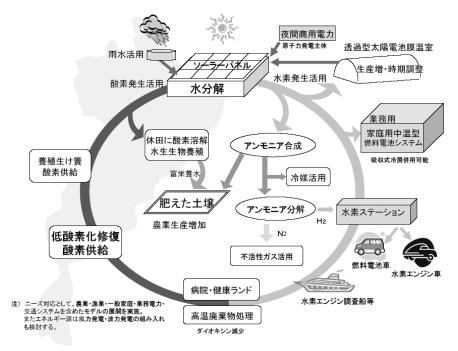


図1-2 「琵琶湖環境・エネルギーモデル」の構想

し活用されることになり、我が国の環境立国を可能なら しめる基盤の一つになり得るものと考えられる。農業生 産への展開については、滋賀県内では必要とされない場 合もあり得るが、全国的、世界的な規模では十分に可能 性があると考えられる。

水深90m以上にある琵琶湖深層水は、中性領域で10気 圧に近い高圧であるが、これを太陽光や風力などの自然 エネルギーを活用して直接電解し、陽極で生成する溶存 性酸素を持続的に供給することで、底生生物の生育環境 や多様性を保全することが可能となる。

一方、同時に陰極で生成する水素を回収すれば、その 化学エネルギーを有効に活用することもできる。このよ うな着想はいまだ世界的にも報告がない。そこで本報告 者らは、平成17年度委託研究「琵琶湖水の電解に関わる 技術開発」において、中性領域で10気圧程度の高圧にあ る水を電解する方式について、技術的な実現可能性を検 証し、あわせて、実現にむけてのポイントとなる技術的課題を抽出・整理する作業を進め、その結果を報告した。

発生気泡が電極反応面の裏側へ離脱・放出できる構造を工夫することで、電極間距離を極力狭めてある。電極材料は、陽極、陰極とも同じで、厚さ1mmの純チタン板に白金を1μmの厚さで電気メッキした電極(石福製プラチノードPN102)が使用された。電極(5×20cm)の長手方向(20cm)を横向きに配置し、短い辺(5cm)が垂直になるようにセットされた。さらに、電極面積を増やす方法として、もう一枚の同一電極を上段にもセットし、それぞれ電極ごとに上部邪魔板を配して強制的にガスを電極背面に抜く手段を講じている。隔膜の配置も可能な構造としているが、この段階では隔膜は使用していない。電解実験には、水道水(大津市上水)、琵琶湖最深部の表面湖水、柳が崎沿岸表面の湖水の3種類の淡水が使用された。いずれも導電率は100μS/cm前後であった。

水の種類が変わっても、電流-電圧特性に大きな差は見られなかった。水素発生の電流効率をファラデーの法則に基づいて求めたところ、0.62~0.76となった。酸素側の電流効率も少しばらつきはあるが0.61~0.81となり、水素とほぼ同様の値となっていた。電力原単位については、商用水電解装置の4~5倍の電力を要するので、構造の改良など、さらなる改善策が望まれる。また、生態系への影響など、更に多くの検討課題が残されているが、これらをすべて明らかにし解決すれば実用化が可能になるものと思われる。

以上述べたように、琵琶湖水のような中性領域にある 水を直接その場で電解できる可能性の検証から始めた が、結論として、琵琶湖の水は中性領域ではあるが、溶 存しているイオンの働きで水道水程度の導電率(電気伝 導度)をもっており、これを直接電気分解することで酸 素を得られることが確認できた。この酸素を低酸素化防 止・修復対策に有効利用することができる。しかし、水 素の回収・利用もあわせて目的とする場合には、大電流 密度での電解が必要となる。その場合には、ここで示し た直接電解方式では、水のオーム抵抗による電圧損失が 大きくなり、エネルギー効率の低下が避けられないこ と、また、ジュール熱による水温上昇も懸念されること から、今後は、大電流密度でも低い電圧での電解が可能 な「高分子電解質膜形電解方式」も同時に開発対象に組 み込んでいくべきであると考えられた。その際、電解に 供する水としては、雨水や湖水、さらには深層水などを 視野に入れ、多面的に検討を進めていく必要があると思 われる。

2. 琵琶湖での現地大規模水電解を想定した 予備実験

2.1 はじめに

平成18年度は、(1) 湖水と底泥の両方が存在する形で水電解を行い、その回復過程を調べること、(2) 琵琶湖における小規模な現地実験を実施すること、の二点を目的とし研究を行った。特に、底泥を含んだ系の実験では、水だけとは異なり、湖底泥内の嫌気的化学反応が起こるので、より現実的な実験結果が得られるのではないかという期待があった。(1) の実験は通年で、(2) の実験は平成18年9月に実施した。

2.2 手法

(1) 底泥-湖水混在系における酸素消費と水電解にか かわる室内実験

底泥は、離合社製不撹乱柱状採泥器(HR型)を用いて採取した。コアの内径11cm、外形12cm、長さ50cmで、泥と直上水を撹乱しないで採取できるのが特徴である。この採泥器によって採取したコアを実験室に持ち帰り、室温と8℃の低温の2つの異なった条件で実験を行った。温度制御は、室温の場合は空調を用い、低温実験は、ヤマト科学株式会社製の低温水槽BL-51を用いた。

採泥は平成18年5月より始め、平成19年3月まで継続した。採泥は、琵琶湖北湖最深部(安曇川沖水深95-100m付近)と、南湖浚渫窪地(水深12-13m付近)の両方で行った。採取したコアは、湖水がこぼれないようにフタをした後、攪拌されないように研究センターに持ち帰り、しばらく環境に慣らしてから、実験を実施した。

空気に触れないように底泥を完全密閉し、湖底泥が酸素を消費し、水柱の溶存酸素濃度が0.01ml/L程度になるまで放置した。水温や酸素のモニターには、堀場製作所製のU20を用いた。測定データは、外部への信号通信装置を取り付けて、1秒間に1回、パソコンに取り込むようにした。表1(1)~(5)に採泥および実験の状況を示す。水電解には、横5cm、縦10cmの電極に、電圧6Vで0.08Aの電流を流した。

(2) 琵琶湖南湖浚渫窪地における小規模現地実験

琵琶湖南湖浚渫窪地は、湖南中部流域下水道を建設するために作られた人工の島ー矢橋帰帆島を作るために湖底泥を浚渫されたあとにできた窪地で、周辺の湖底水深(約3~4m)より10mほど深く掘られている[4]。浚渫した当時は、漁礁となって多くの魚がとれたが、3年目頃より夏期に無酸素化し、生物は全く存在しないへドロの穴となる。湖底からは、溶存態窒素や溶存態リンの溶出があるので、南湖における栄養塩の負荷源ともなっている。琵琶湖南湖浚渫窪地(図中の四角)は、500m×500m

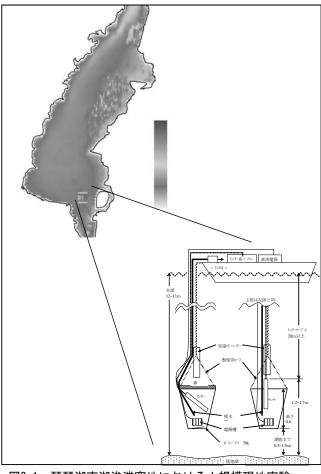


図2-1 琵琶湖南湖浚渫窪地における小規模現地実験

の正方形をしている。この窪地の中に実験調査船を係留 し、船から70リットルのポリバケツにセットした電解槽 とポンプ、監視センサーを湖底直上までつりおろした。

ポリバケツには、最初、表面の湖水が入るので、酸素の少ない湖底水と交換するために1時間に280リットル吸引する小型の水中ポンプでポリバケツの水を周辺の水と交換した。ポリバケツには蓋がセットされており、外の水と交換しにくいように設計された。分析用の採水には、給水量が1時間200~300mlのペリスタポンプを用いた。

ポリバケツの中の水の溶存酸素濃度が1ppm以下になるのを確認してから、電気分解を行った。電極には、5cm×20cmの板で、片面を白金メッキした7枚の陰極と、チタン合金だけの7枚の陽極を並列に組み合わせた。電解条件としては、電圧6Vで、2.3Aの定電流を流した。実験は、2006年9月14日9時から15時に2回実験と、9月22日9時から15時に2回実験の、合計で4回行った。

2.3 結果

(1) 室内実験

写真1は、2006年6月29日の実験の様子である。底泥は、6月21日に安曇川沖最深部で採取されたものである。コアの中にある穴あき筒は、監視用のセンサーである。写真1-3および写真1-6からわかるように、水電解が進むと水の色が茶色くなる。これは低酸素状態で底泥から溶出してきた鉄が水電解によって生成された酸素によって酸化され、酸化鉄になったことによる。この着色された水は、しばらくして酸化鉄が沈降することによってふたたび透明になる。また、湖底泥の表面は、堆積した酸化鉄によって茶色に変色する。

写真2は、同じく2007年1月17日に安曇川沖で採取された湖底泥を用いて、1月29日に水電解実験を行った様子である。写真1の場合と同じように、電解を開始すると湖





写真1-1(左)、 1-2(右)実験前





写真1-3(左)、 1-4(右)実験途中





写真1-5(左)、 1-6(右)実験後





写真2-1 (左) 電解25分前、 2-2 (右) 実験60分経過





写真2-3 (左) 電解160分経過、 2-4 (右) 実験195分経過

水部分が茶色に変色する。これも、酸化鉄によるものである。しかし、奇妙なことに、全域ではなく上から3分の2までのところに貯まり、成層していることがわかる。これは電極の位置より上に当たる部分で、上下で水質が異なることを示唆している。写真1のように暖かい場合には全体が一様になるが、写真2のように冬期は水温が低いので、電解によって酸素が加わった水は成層しやすいのかもしれない。実際に湖底で水電解を行う上での留意点であろう。ただ、これも時間がたつに伴って解消するようである。

(2) 琵琶湖南湖浚渫窪地における小規模現地水電解実験浚渫窪地では、5月頃より溶存酸素濃度が減少し、9月頃まで湖底付近は完全に嫌気化する。そのため、湖底からリン酸態リンが溶出する 我々は、水電解による酸素供給の可能性を検証するために、この浚渫窪地の湖水を用いて、実際に水電解を行うことを試みた。水電解の効果を明確に把握するために、開放系ではなく、70Lのポリバケツを用いた閉鎖系での電解実験を行った。バケツの上部はふたをして外部の水が入らないようにした。

2.4 考察

(1)室内実験による酸素消費速度と水電解による酸素 供給速度

水と泥の両方を用いる系では、密閉した状態で放置すると、有機物分解により溶存酸素濃度が低下する。北湖は、琵琶湖北湖最深部(安曇川沖)の底泥で、南湖は、琵琶湖南湖浚渫窪地の底泥である。DO減少率は、放置した時間内に減少した溶存酸素濃度である(単位mg/1/hr)。

図2-2に、琵琶湖北湖の底泥と湖水サンプルを用いて

計測した溶存酸素の消費速度を示した。横軸は水温である。水温の上昇と共に酸素消費速度は増加し、水温(x)と酸素消費速度(y)の間には、

$y = 0.0011e^{-0.2106 X}$

 $(R^2 = 0.5632)$ の関係があった。

季節ごとのデータについてまとめたのが図2-3である。これによると、由水ら(2005)が示したように、夏期よりも春期や冬期のほうが、酸素消費速度が高くなる傾向があった。これは、新生堆積物の量が夏期より春期や冬期のほうが多いことによると思われる。図中でマイナスの数値が出ている部分は、密閉した暗状態で酸素濃度が上昇するというよく理解できない現象があった。おそらく複雑な底泥ー水相互作用の中で、微生物を含んだなんらかの別の反応系が働いていたものと思われる。

酸素濃度が低下した底泥と湖水のサンプルを水電解し、酸素供給を行った。用いたコアは同じもので、内径が11cmである。湖水の高さは、いずれの場合ほぼ10cmであった。水電解の条件としては、5cm×10cmの電極を用い、定電流0.2Aに設定した。酸素消費速度に比べて、酸素増加速度は100倍くらい速く、水電解によってかなり速い速度で酸素が供給されることを示唆していた。

水電解による酸素増加速度の季節変化を図2-4に示した。全体的な傾向としては、夏期の成層が発達している時期にはSODが高くなるので、酸素供給に時間がかかるが、循環期に入ってSODが低くなると、比較的短時間に酸素回復するようである。ただ、北湖のケースに見られるように、冬期でも多くの酸素を必要とする場合があるので、湖底泥の非一様性にかかわる現地調査が必要であろう。

(2) 琵琶湖南湖浚渫窪地における現地小規模実験

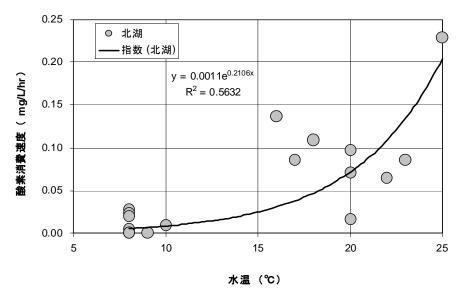


図2-2 琵琶湖北湖における水温と酸素消費速度の関係

図2-5に示したように、最初にバケツの中の溶存酸素 濃度は10mg/L前後あったが、ポンプで水の交換をした結 果、溶存酸素濃度は0.4mg/Lまで低下した。電流値2.12A、 電圧値7.88Vでスタートし、1時間30分間で約9.0mg/Lま で酸素濃度が回復した。水温は特には変化しなかった。

第2回目の実験は、時間の都合で溶存酸素濃度を十分に低くすることができなかったので、1.4mg/Lからスタートし、電流値を2.15A、電圧値を7.71Vで水電解を行った結果、1時間30分で9.5mg/Lまで溶存酸素濃度が回

復した。

上記の実験から、酸素増加速度は、第1回実験で6.1mg/L/hr、第2回実験で5.8mg/L/hrであることがわかった。この数値は、予備実験の第2回目と同じような数値で、現地小規模実験の再現性が立証された。また、水温の上昇が懸念されたが、水電解を行うことによって、特に大きな水温上昇は観測されなかった。

2.5 まとめ

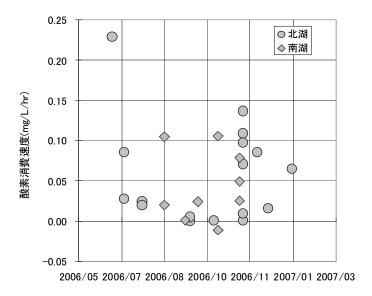


図2-3 酸素消費速度の季節変化

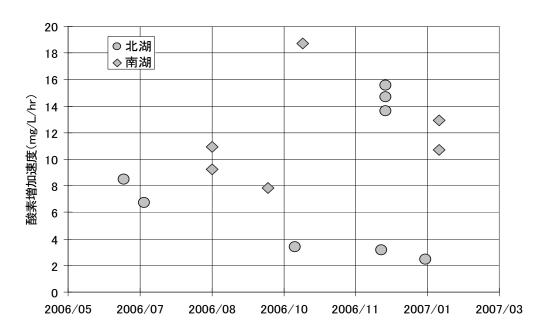


図2-4 水電解による酸素増加速度

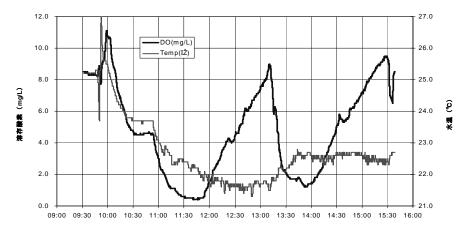


図2-5 琵琶湖南湖浚渫窪地における水電解実験の結果 (2006年9月22日)

琵琶湖水の水電解の妥当性を検証するために、湖底泥と湖水が共存する系の室内水電解実験と、琵琶湖南湖浚 渫窪地における小規模電解実験を行った。

室内実験から、湖底泥による溶存酸素消費速度は、琵琶湖北湖および南湖の両方において、水温が高いほど速くなるが、おおよそ0.01~0.25mg/L/hrの範囲になることがわかった。今後、地球温暖化が進行し、湖底水温が高くなると、底泥における酸素要求量(SOD)は、さらに大きくなることが予想される。

一方、これらの底泥および湖水が共存するコアの中で、5cm×10cmの電極を用いて水電解を行った結果、2~20mg/L/hrの酸素増加があることがわかった。この数値の変動は、水温やSODの強さに依存すると思われるが、今後さらに検証実験を行う必要があるだろう。ただ、消費速度のほぼ100倍の供給速度があるので、電極面積や電流値にも依存するが、水電解が湖底への酸素供給に十分貢献することが示唆された。

琵琶湖南湖浚渫窪地における実験では、予備実験2回 (2006年9月14日)と本実験2回 (2006年9月22日)を行い、酸素回復が可能であることを実証した。これによると、7組の5cm×20cmの電極を用いて、70Lのポリバケツ内に酸素供給する場合、6.0mg/L/hr前後の供給量が実現できた。ただ、今回の実験は、湖水のみを交換して行ったので、次回は、湖水と底泥が共存する系での実験を行う必要がある。いずれにしても室内実験および野外小規模実験の両方において水電解実験を行い、その有効性を示すことができた。

3. 固体高分子電解質膜 (PEM) 形水電解に関 わる技術開発

3.1 はじめに

PEM形水電解装置の運転では、通常電解水を循環させるための循環ポンプや供給ポンプの動力等の補機動力が必要であるが、自然エネルギーを最大限利用することを考えると、なるべくこれらの補機動力を低減し、水電解装置のシステム全体の効率向上を図ることが望まれる。本稿では、三菱重工業(株)で開発が進む「自然循環型水電解システム」について、同社の研究開発内容をフォローしつつ琵琶湖水の電解システムへの適用可能性について検討した結果を記す。

3.2 自然循環システム

自然循環ループをPEM形水電解装置に関しては、大阪 工業技術試験所(現 産業技術総合研究所関西セン ター) や富士電機(株) で実機を用いて検討された例が あるが、現在にいたるまで最も精力的な研究開発を行っ てきているのは、三菱重工業(株)である。同社は、水 素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET; World Energy Network) 研究開発プロジェクトにその発 足時から参加し、水素製造技術の開発(第一期サブタス ク4、第二期サブタスク8)として、固体高分子膜を用いた 高効率水電解技術の開発に当たってきた。プロジェクト 開始当初の小型セル(電極面積50cm²)を用いた基礎的要 素研究からセル大型化・積層 (スタック) 化を図るとと もに、高圧運転、耐久性向上などに関する開発を進め、 プロジェクト最終段階では水素ステーション向け水電 解装置として、電極面積1000cm²、25セルのスタックを用 いて実証運転を行い、定格運転 (0.7MPa(abs)、1A/cm²) で10Nm³/h(167NL/min)の水素製造を達成している。

同社は上記のようなセル・スタックの大型化を進める

一方で、補機動力の低減、システム簡素化のために自然循環システムの水電解装置への適用を図った研究開発を行ってきた。固体高分子を用いた水電解装置では水電解スタックのエネルギー変換効率は90%以上と非常に高いが、システム効率(プラント効率)としては、70%台である。ここでエネルギー効率とは、

エネルギー効率 [%] =
$$\frac{$$
 水電解の理論稼動電圧 [V] × 電流効率 [%]
セル電圧 [V]

で表される効率である。理論稼動電圧は、水素一酸素の標準燃焼エンタルピから得られる値で、水(液体)については温度によらずほぼ一定で1.48Vである。電流効率は、

電流効率 [%]=
$$\frac{2 \times \textit{Jr}$$
ラデー定数 [C/mol] \times 水素発生量 [mol/s] \times 100 (2) セル数 \times 通電電流 [A]

であり、セル (スタック) に通電した電流のうち実際に 水電解に使われた電流の割合を示した値である。一方シ ステム効率は、

システム効率 [%]=
$$\frac{\pm$$
成した水素のエネルギー [J] $}{$ 水素製造電力量(通電量+補機動力) [J] \times 100 (3)

であり、システムに投入した全エネルギーのうち水素に変換された割合を表す。システム効率向上のためには、水電解時の過電圧やオーム損を低減し、セル・スタックのエネルギー効率を向上させることが重要であるが、固体高分子を用いた水電解装置では、上述のようにこの効率がすでに十分に高い水準にあり、効率向上の伸びしろが小さい。よってシステム効率向上のためには、システムを構成する補機の所用動力を低減することが重要な課題となる。また既存のポンプによる強制対流によって水を循環させる方式の水電解システムでは、水素、酸素の循環・分離ループが別系統であり、それぞれに気液分離タンクを備え、かつ燃料となる水を供給するためのループも別途必要であるため、補機点数が多く、システムコスト低減のためにはシステムの簡素化も重要な課題となる。

三菱重工業(株)では、水電解スタックに係る水循環の圧損低減に努めると共に、自然循環装置に対してリフタに設置した水電解スタックの位置を上下させることで、スタックと気液分離器の水頭ヘッド差を変化させ、運転実験を行っている。その結果ヘッド差1mにおいて、目標循環水量0.5L/min/セルで循環する見通しを得ている。

3.3 一体型自然循環装置

三菱重工業(株)では、補機動力低減を目指した自然循環システムの導入に加えて、システムの簡素化すなわち低コスト化技術として、酸素気液分離器と水素気液分離器を一体化させた一体型自然循環装置の開発にも成

功している。この一体型自然循環装置の特長は、システムのコンパクト化、簡素化に伴うコスト低減が見込める他に、水電解時に発生する熱の放散量が減るため、エネルギー効率の向上が望めること、通常は水を循環させない水素極側についても余分な動力を使わずに自然循環によって水を循環させるので、スタックが均温化され、結果としてセルの耐久性が期待できることである。

この一体型自然循環装置を用いた水電解実験の初期性能の結果を表3-1に示す。電解性能は従来の自然循環装置と同等であり、補機動力を必要としないことから、ここで得られたエネルギー効率がほぼシステム効率と等しいことを考えると非常に優れた結果であるといえる。

表3-1 電解試験結果 (一体型自然循環装置)[7]

電流密度	電解圧力	電解温度	平均セル電圧	電流効率 %	エネルギー効率
A/cm²	MPa	℃	V		%
1	0.7	80	1.63	98.2	89.4

富士電機(株)が行った $2500 \, \mathrm{cm}^2$ 、 $10 \, \mathrm{ten}$ ・スタックを用いて行った耐久性試験において、電解水(純水)供給系のイオン交換樹脂が破損したため、電解水純度が低下し、槽電圧が上昇した報告がなされている。このケースでは、伝導度で $1 \, \mu \, \mathrm{S/cm}$ 以上($1 \, \mathrm{M} \, \Omega \, \mathrm{cm}$ 以下)の電解水が連続的に供給($0 \, \sim \, 1800 \, \mathrm{bh}$ 間)されたことによる約 $0.15 \, \mathrm{VO}$ セル電圧上昇がみられる一方で、その後供給系を改良し、 $0.5 \, \mu \, \mathrm{S/cm}$ 以下($2 \, \mathrm{M} \, \Omega \, \mathrm{cm}$ 以上)の電解水を供給しだすと($1800 \, \mathrm{bh}$ 間以降)、セル電圧は元の電圧には回復しないものの、安定して推移したことが報告されている。

以上のことから、PEM形水電解装置に必要な電解水の純度は、伝導度でおおよそ $0.5\,\mu\,\mathrm{S/cm}$ 以下であることが推察される。

3.4 電解水純度

本技術開発では、電解用供給水として雨水を積極的に利用していくことが期待されている。PEM形水電解装置の電解水に必要とされる純度(伝導度)については、参照すべきデータに乏しく明確な基準値が明らかでないが、ここでは数少ない過去の例を参考に、水電解性能と水の純度について考察する。

竹中は電解水に意図的に不純物イオンを添加した実験を行い、不純物イオンが陽極(酸素発生極)で酸化され、一部は膜を通って陰極(水素発生極)を被毒することを確認している。被毒の程度は陰極過電圧>膜抵抗>陽極過電圧となるが、電解を続けると陰極水は陽極側に戻されるので、不純物イオンは酸化物や水酸化物となって陽極側に徐々に蓄積される結果となり、槽電圧への影響は比較的小さくなる。一方で電解停止時に

膜接合体(MEA)が不純物イオンに触れるとイオン交換が進み、膜抵抗が増大する。ただし、竹中らが耐久試験に用いた水は1回蒸留の水でCa、Mg、Feが微量(<1~10ppb)含まれていた。それにもかかわらず1~2年は安定した性能を維持したことから、PEM形水電解に用いる電解水は特に超高純度である必要はなく、一般の蒸留水やイオン交換水で十分であろうと結論付けている。

3.5 まとめ

PEM形水電解装置のシステム(プラント) 効率向上の一つの手段として、自然循環ループを適用したシステムについて検討を行った。三菱重工業 (株) が達成したセル・スタックのエネルギー効率約90%という値は、ほぼシステム効率と捉えることができ、自然エネルギーを利用する本技術開発にとって非常に魅力あるデータであるといえる。また、水電解に必要な電解水の純度が約0.5 μ S/cm以下であることが推察され、雨水の処理について一定の基準を提示することができた。

4. **電解槽の設置方法に関する研究** 4.1 はじめに

PEM形水電解装置では、高圧下運転に関する技術的ハードルはそれほど高くなく、350気圧での水素製造例も報告されている。すなわち電解槽を湖中に沈めなくても、湖上または湖畔にPEM形水電解装置を設置し、生成酸素を配管によって湖底近傍まで供給することは、技術的には可能であると考えられる。ここでは、現在国内の多くのダムや湖沼の水質改善のために行われている曝気処理(エアレーション)を参考にしつつ、PEM形水電解装置による湖底近傍への酸素供給について検討した結果を示す。

4.2 曝気方法に関する検討

現在国内の多くのダム・湖沼では、上流から流れ込む 濁水や栄養塩類が滞留することによる濁水長期化現象 や富栄養化現象に起因する水質障害が大きな問題と なっている。そのためこの水質障害の軽減を目的とし て、曝気循環施設が多く設置されている。

曝気循環方法には、大まかに分けて「浅層曝気」と「深層曝気」がある。アオコの発生などを引き起こす富栄養化に対しては、浅層曝気が有効であるといわれる。この方法は、貯水池内に循環流を発生させることで、表層から中層にかけて循環混合層を形成させ、植物プランクトンが異常繁殖しがたい環境を作り出し、その環境を維持することを目的としている。浅層曝気に用いられる主な曝気施設には「散気(管)方式」、「空気揚水筒方式」が

ある。「空気揚水筒方式」は揚水筒の構造が単純で目詰 まり等のトラブルが少ないことが特徴であるが、近年は 曝気循環の効率の高さから「散気方式」の設置事例が多 い。散気曝気は空気吐出口より上層に対する循環能力が 高いが、下層に対する循環能力は小さく、なるべく底層 から曝気することが望ましい。しかしながら湖底で無闇 に曝気を行うと、底泥を巻き上げてしまい水質保全に対 し逆効果となりかねないため、貯水の循環・流動を目的 とする曝気を行う場合、湖底から離れた位置に吐出口を 設定せざるを得ない。このとき吐出口より上層について は流動が起こり、植物プランクトンを抑制できた場合で も、下層の湖底領域は散気による循環が起こらず停滞・ 隔離された状態となり、酸素不足の状態が続く貧酸素水 塊が形成される。この結果、この貧酸素水塊からリン(P) や窒素(N)が溶出し、上層部の植物プランクトンに栄養 源を供給しつづける結果となる。

このためいくつかのダム・湖沼では浅層曝気に加えて、深層曝気を導入している。深層曝気では、浅層曝気と同様散気管や揚水筒を用いた方法も可能であるが、その他にも「浮上槽式」や「揚水気体溶解式」といった曝気方法が採用されている。「浮上槽式」深層曝気は、空気圧縮装置と湖底の水を循環させる2本の太い管と、やじろべえ構造の浮上槽で構成される。この方式では、湖底に圧縮空気を送りこみ上昇管に通して気泡を伴う上昇水流を作り、さらに下降管を通して再び湖の底にもどすことで、湖底層に酸素を供給する。また、「揚水気体溶解式」深層曝気は、ポンプで湖底層水を揚水し、高濃度酸素を溶解させて元の湖底層水塊に戻す方法である。

この方法では湖底層で気泡を生じさせず、底泥を巻き上げる可能性が低いため、湖底層の厚みが薄い場合などに適するとされる。これら従来の深層曝気方法は、導入事例も多く、酸素濃度回復に実績があるものの、大量のガス供給を必要とすることや、別途ポンプ動力が必要となるなどエネルギー効率の点では課題が多い。

一方、下水処理場を含む閉鎖水域の水質浄化にマイクロバブル技術を適用する事例が増えている。マイクロバブルは直径が10~数10 μ mの超微細な気泡であり、浮上速度が遅く、水平方向への拡散性に優れており、酸素を効率よく水中に溶解させることができる。同時に、気泡発生時に生ずる流動が緩やかであり、上述の「散気(管)方式」、「空気揚水筒方式」が気泡による流動循環が水域の撹乱を前提とするのとは異なり、底層・底泥を撹乱せずに湖底の貧酸素水塊に酸素が浸透することを期待できる。

マイクロバブルの発生方法には「旋回流方式」、「キャビテーション方式」、「多孔質方式」などがある。「旋

回流方式」では、円筒状の本体に接線方向から液を圧入 し、内部に旋回流を発生させ、軸方向よりガスを自吸し マイクロバブルを発生させる。「キャビテーション方式」 では、ガス、液体を同時に遠心ポンプに送り込み、キャ ビテーションを形成し、マイクロバブルを発生させる。

「多孔質方式」では、多孔質フィルターをガス分散器としてガス出口に取り付け、ガスを圧入してマイクロバブルを発生させる。「旋回流方式」、「キャビテーション方式」では、いずれも水をバブル発生器に圧入させる必要があり、ポンプを別途設置する必要が生じ、当然ポンプ動力も必要である。「多孔質方式」では、散気管方式のように圧縮酸素をフィルターへ送気するもので、エネルギー効率に優れ、システムも単純化されるため、ここで想定する水電解装置からの酸素注入に最も適した方法であると考えられる。

4.3 水電解プラントの検討

本技術開発では、琵琶湖における湖底層の貧酸素水塊の酸素濃度回復を最終的目標に設定しているが、ここでは湖底層に供給する酸素をすべてPEM形水電解装置によって製造することを想定し、そのプラント規模や建設コストについて、過去のケーススタディ結果を参照しつつ、検討を行った。

供給すべき酸素量を見積もる前提として、北湖の水深90mより深い領域約3億トン(=3.0×10¹¹L)の底部湖水の酸素濃度を0mg/Lから10mg/Lまで上昇させることを想定した。その場合の必要酸素質量は3.0×10⁶kgである。吹き込む酸素の溶解効率を40%と仮定すると、7.5×10⁶kgの酸素を供給する必要があり、これは5.25×10⁶Nm³に相当する。水電解装置の年間運転時間を1日6時間150日に設定すると、トータル6000Nm³/hの酸素製造能力を持つ水電解装置が必要であると算出できる。

三井造船(株)が10000Nm³/hの水素製造能力を持つ大型PEM形水電解装置の概念設計を行った例があるが、この結果を見ると電極面積を10000cm²とし、電流密度2.5A/cm²、運転圧力0.44MPa(G)とした条件で、必要なトータルのセル数は976セルになると算出されている。この大規模プラントの建設費は、約20億円と見積もられている。

一方、三井造船(株)は電極面積2500cm²×120セルスタックを電流密度2.5A/cm²、圧力0.44MPa(G)で運転する水素製造能力300Nm³/hの中規模PEM形水電解プラントパッケージに関する検討も別途行っており、この場合の建設コストは1プラント約2億円と見積もられている。

ただし、水電解装置は小規模プラントで放熱損失の割合が相対的に大きくなり、僅かにシステム効率が低くなる可能性があるものの、基本的にシステム効率は装置規

模にそれほど依存しない。

この中規模プラントの酸素製造能力は150Nm³/hであり、上述の北湖の深部全体に適用した場合、40プラント程度を分散設置することになり、単純に掛け算すると、トータルの建設費が80億円となる。よってコスト面では中型プラントを分散させて設置するより、大型プラントとして一箇所に集中設置した場合の方が有利であることは明らかである。しかしながら、将来の水電解装置技術の向上およびコスト削減の可能性、太陽光パネルの設置場所の問題や、装置の不具合等によるシステム障害のリスクをヘッジする観点から、分散設置がより現実的ではないかと考える。

PEM形水電解装置の大型化に関する現状の国内メーカーの技術力は詳らかでないが、電極面積2500cm²×10セルスタックのレベルにあると予想される。このセル・スタックの運転電流密度を1.0~2.0A/cm²とすると、水素製造能力で10~20Nm³/hに相当する。このプラントパッケージでは、120セルスタックの電解槽を1スタック設置するとしているが、現状製作可能な10セルスタックを12スタック直(並)列設置したとしても、配管等が複雑化することは避けられないものの、水素(酸素)製造能力やプラント規模については大差が生じないと予想できる。

4.4 酸素供給圧力に関する検討

ここでは、これまでの検討を踏まえ、中規模水電解プラント(酸素製造能力150Nm³/h)から生み出される酸素を琵琶湖の最深部に設置したマイクロバブルを発生させる散気管によって溶解させるシステムについて検討を行う。

琵琶湖の最深部は北湖にあり、その深度は104mである。この深度における水圧は大気圧と合わせて、約1.12MPaである。一般的にダムの深層曝気におけるガスの給気管には、柔軟性や設置の容易さからゴムホースが用いられることが多い。よって本検討でも耐圧性のゴムホースとして、耐圧1.34MPa、外径71mm、内径50.8mmのゴムエアホースを用いることとする。このゴムホース1本で150Nm³/hの酸素を1.5MPaで供給するとした時の圧損を計算する。ここでは湖畔内陸部に設置した水電解装置からの送気も考慮し、ゴムホース長を1kmとした。1.5MPa (300K) における酸素の物性(密度19.4kg/s、粘性係数21 μ Pa·s)を用いてRe(レイノルズ)数を算出すると、約1.0×105となる。このゴムホースの管壁が滑らかであると仮定するとこのRe(レイノルズ)数領域では、管摩擦係数を導出するにあたり

 $\lambda = 0.3164 / \text{Re}^{1/4} \tag{1}$

で表されるブラジウスの式が適用できる。いま λ は、 4.5×10^{-3} と計算できる。この管摩擦係数から圧損が次式によって求められる。

$$\Delta P = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \tag{2}$$

ここでは l 管長、d は管径、 ρ は流体密度、 ν は流体速度をそれぞれ表す。こうして導出されたゴムホース管における圧損は0.15kPa以下であることが分かり、無視できる程度であることが確認できた。ちなみに、管内径を20mmとし、比較的管壁が粗い鋳鉄管(粗さ0.03mm)を用いた場合でも、その圧損は20kPa程度である。

マイクロバブルを発生させる散気管については、深度 100m近くで実施された例はほとんど無く、サンプルとな るデータが乏しいが、ここではドイツ・オットー社(OTT GmbH) で開発されたメンブレン式超微細気泡散気装置を 例にとって考える。ただし、この散気装置から発生する 気泡がいわゆるマイクロバブル(気泡径数10μmレベル) となっているのか、1MPaを超える水圧に耐えられるのか といったことは現時点で不明である。この散気装置の仕 様は散気管1m当たり2~10m3/hのガスを散気でき、その時 の圧損は300~900mmAq (=2.0~9.0kPa) である。ただし 酸素溶解度は通気流量が小さいほど高いので、ここでは 定格の通気流量を3~4m³/hに設定する。このときの圧損 は散気管1m当たり4~5kPa程度であると予想される。 1.12MPaにおける150Nm³/hの酸素流量は、約13.5m³/hであ り、現在検討対象としている酸素製造能力150Nm3/hの中 規模水電解プラントから酸素供給した場合、4m程度の散 気管で十分である。このときの圧損は、多く見積もって も20kPa程度であることが分かる。

以上の計算から、水電解装置から散気装置までの圧損は多く見積もっても50kPa以下であることが分かり、琵琶湖の最深部に酸素を供給する際の圧力は、少し余裕を見たとしても、1.5MPa程度で十分であることが確認できた。ただし、ゲージ圧1MPa以上での高圧ガスの取扱は、「高圧ガス保安法」の適用対象となり、機器の設置や取扱に多くの規制が生じることは留意すべきことである。

4.5 まとめ

現在ダム・湖沼といった閉鎖系水域で行われている曝気処理の例を参考に、琵琶湖湖底層の貧酸素水塊への酸素供給をPEM形水電解装置で行うことを想定し、各種の検討を行った。曝気方法については、装置規模、エネルギー効率の観点から、マイクロバブルを用いた方式が現状最も適しているのではないかとの結論に至った。水電解プラント規模については、酸素製造能力数百Nm³/hの中

規模プラントを分散設置することが現実的であると考えられる。琵琶湖最深部への酸素供給圧力については、散気管を用いた場合1.5MPa程度で十分であることが確認できた。

5. システム構成および運転方法に関する研究5.1 はじめに

変動の大きい自然エネルギーを最大限に利用した水 電解装置の運転を考えると、エネルギー貯蔵装置として の2次電池やキャパシタの利用が視野に入ってくる。系 統電力を全く使わない自立システムを想定すると、直流 ミニグリッドの構築も考えられる。

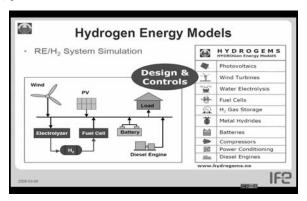
本研究の分担者の一人、伊藤(博)らは、2005年以来 ノルウェーのエネルギー工学研究所(IFE;Institute for Energy Technology)と共同で水素統合システムに関 する研究開発を進めてきた[1]。この過程でIFEが1995年 以来開発を進めてきているHYDROGEMS[2]という水素シ ステム解析ツールに触れる機会を得た。ここではこの ツールを琵琶湖水電解システムで副生する水素の有効 利用のために適用することを考え、検討を行った。

5.2 HYDROGEMS (Hydrogen Energy Models) について

このツールは、水素をエネルギーキャリアとする水素 システムをモデル化し、新規のシステム設計や既存シス テムのより効率的運転制御方法開発を行うためにつく られたものである。具体的には、図5-1に示すように、太 陽光パネル(PV)や風力発電といった再生可能エネル ギーを利用した電力供給設備やアルカリ型やPEM形を含 む水電解装置、燃料電池、水素貯蔵装置、コンプレッ サー、蓄電池などのシステム構成機器の特性を模擬する シミュレータが、それぞれをパッケージ化されたサブ ルーチンとして用意されている。それらを任意に組み合 わせることでシステムをモデル化することができ、さら に運転制御方法をプログラミングすることでシステム 運転をシミュレートすることが可能となる。各サブルー チン内のモデルは基礎的な熱力学、電気化学、応用物理 学の式に依拠しており、実験式から得られたパラメータ を随時これらの式に導入することで、比較単純なモデル で各機器の特性を模擬する構造となっている。すなわ ち、このツールの主目的がシステム設計や運転制御方法 の開発にあることから、機器単体の詳細な特性分析より むしろ構成機器間の水素・電気・熱のやりとりの様子を 見やすい形で提示することに主眼が置かれている。

本ソフトウェアは、EES(Engineering Equation Solver) という非線形方程式を解くことが可能なSolverの上に 構築されており、各機器間の複雑な水素・電気・熱のやりとりを比較的短時間で解くことが可能となっている。

なお、HYDROGEMSはこれまで欧米を中心に20カ国の50 を超える組織で使用されており、有用性が確認されている。



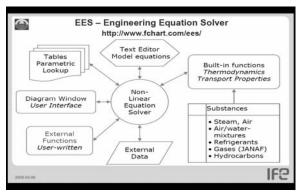


図5-1 HYDROGEMSの概要

5.3 システム構成

本研究では、再生可能エネルギーを用いた水素自立システム解析の第一歩として、比較的単純なシステムについて解析を行った。

本システムでは再生可能エネルギーの利用方法として太陽光パネル(PV)による発電を採用し、システムに投入される全てのエネルギーはPVによる電力とした。PVの規模は後述するように、産総研に設置されたPVアレイをサンプルとし、定格出力を2.68kWとする。ただしこのPVの設置場所は滋賀県彦根市に設定した。これは琵琶湖周辺の都市の中では彦根の気象データが、最も豊富で入手しやすかったからである。

PVで発電された直流電力は仮想的に設定した直流電力網 (48V) に入り、直接需要家へ送られるか、蓄電池の充電に使われるか、あるいは水電解に使われることになる。水電解で製造された水素は、いったん貯蔵装置で貯蔵される。ここでは水素貯蔵装置を単純化し、水電解運転圧力である1.5MPaのまま圧力容器に貯蔵することとした。このとき前節で検討したように、水素と同じ圧力

で排気される酸素は湖底層へ送気される。

水電解装置、燃料電池ともPEM形とした。これらの装置 規模はPV出力に合わせて調整した。蓄電池は一般的な鉛 蓄電池とした。容量300Ahは、通常の自動車用バッテリー の容量が30~50Ah (12V)であることを考えると、それら を6~10個接続することになる。

総需要量については、これもPV出力とのバランスを考え、2.4kW程度にスケールを調整した。結果として、これは一人暮らし程度の一般家庭の需要に相当することになる。夜間などPVからの出力がない時の電力需要には、蓄電池の放電による電力を充てるが、足りないときには貯蔵した水素を用いて燃料電池で発電して充当することになる。

5.4 気象シミュレータおよびPVシミュレータ

HYDROGEMSは元々再生可能エネルギーと水素システムの最適なマッチングを模索することを意識した解析ツールであるため、任意の地点における気象データを模擬することのできる気象シミュレータを付属させている。ここではこの気象データに関する概略と今回サンプルとして用いたPVについて説明する。

ここで用いた気象シミュレータ(Weather Generator)は元来TRANSYSという空調機器システムの動特性を計算・分析するシミュレーションプログラムに付属するものである。TRANSYSは開発当初、太陽熱集熱システムを動的にシミュレートするためのプログラムであったことから、任意の地点の基礎的気象データを入力することで、日射量を精度良く模擬できるといわれる。入力する気象データは、その地点の緯度・高度と月毎の気象実測データである。具体的には、全天日射量の合計値、平均気温(乾球温度)、平均湿度である。すなわちこれら3種類の12ヶ月分のデータを元に、1年間8760時間毎の気象データをシミュレータが作成する。彦根のデータは気象庁のWebsiteから1981年~2006年までのデータを抜き出し平均化したものである。

図5-2は、気象シミュレータが作成した模擬データと昨年(2006年)の実測データを比較したものである。気象シミュレータが作成するデータは、毎月初旬から下旬にかけて、温度、日射量とも勾配がつく傾向があるが、全体としては良く模擬できていることが確認できる。

今回電力供給機器として組み込むPVの特性として、筆者らがPV-水電解装置の最適制御方法開発のため実験室の屋上に設置したパネルの特性を用いた。HYDROGEMSは上述のようにPVシミュレータをパッケージ化されたサブルーチンとして持っている。このPVシミュレータで出力を模擬する際には、PVパネルごとに異なる開回路電

圧値、閉回路電流値、セル配列数、電圧や電流の温度特性等を入力する必要がある。これらのデータをPVパネル購入時に入手してあるため、容易にこれらを入力できる。また、別途PV出力も計測されており、シミュレーション結果と実測データの比較も可能である。この結果は伊藤(博)らの実測値、あるいはメーカーカタログ値と概ね良く一致している。

5.5 システム解析

ここでのシミュレーションは、構成のシステムについて、彦根の気象模擬データを用いて行った。時間刻みは 1時間であり、1時間ごとに気象模擬データおよび需要 データを元に、PVをはじめ各機器の入出力を計算する。

本システムの運転制御で鍵となるのは、蓄電池の充電率と水電解装置(Ely)および燃料電池(FC)のON/OFF制御である。電力一電力の変換効率では、水素貯蔵を経由するエネルギー変換よりも蓄電池を用いた方が有利なことは明らかである。そのため蓄電池に充電率が適当な範囲ある場合は、需用電力に対して蓄電池の放電電力を充てることが妥当である。ただし蓄電池はその充放電特性から放電深度をあまり下げたくない。一方水素貯蔵は物理的に水素を容器に閉じ込めることになるので、放電ロスの心配がなく、長期貯蔵に適する。

こうした機器の特性を踏まえ、ここでは制御方法を採

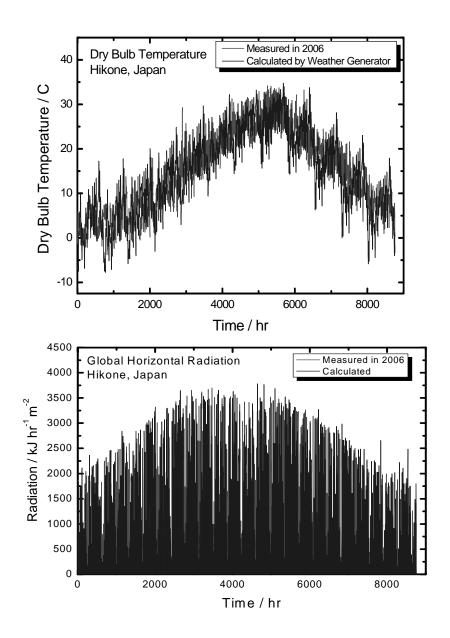


図5-2 実測データ(2006年)と気象シミュレータが作成した気象データの比較 上段:気温(乾球温度)、下段:全天日射量

用した。すなわち、蓄電池の充電率がある一定のレベル (Ely_{UP})を超えたら、ElyeoNにし、蓄電池の充電に充てていたPV出力を水電解に用いる。ただし Ely_{low} を下回ったらElyeoFFにする。一方特に冬場などPV出力が相対的に小さく、蓄電池の充電率がかなり下がり、充電率の下限と思われるレベル(FC_{low})を下回ったら蓄電池の放電を止め、FCによる発電で需要電力を賄う。再び充電率があるレベル(FC_{UP})を超えたらFCの発電を止め、蓄電池の放電を再開する。充電率が Ely_{low} とFCUPの中間にある場合は、FCもElyeも作動させず、PV出力一需用負荷間電力のミスマッチの埋め合わせは蓄電池に担わせることになる。

ここで挙げた4つの充電率レベルは、システム制御上 重要なパラメータであり、詳細な分析が必要となるが、 本解析では、過去の例[3]から見て適当と思われる値を 任意に設定し、それぞれ Ely_{UP} =80%、 Ely_{low} =70%、 FC_{UP} =50%、 FC_{Low} =40%とした。

こうした条件で1年間にわたる電力および水素の変化を追った解析結果を以下に示す。なお、FCでは運転時に電力と同等の熱が発生する。Ely運転時の熱回収も可能であり、水素システムではこうした熱の有効利用もシステム効率向上の大きなテーマではあるが本解析では割愛した。1年間のシステムシミュレーションが終了した時点のHYDROGEMS操作画面の例を示す。機器近傍の数値で単位がないものは、入出力の電力量 [kWh] を示す。PVが1年間で3297.74kWhの電力を生み出し、変換器を経て2925.18 kWhが直流電力網に配電される。負荷の総需要電力量は2430.16 kWhであり、FCからは、340.46kWh、蓄電池からは1041.74kWhが供給された。残りの1047.96kWhはPVから直接需要家へ送られたことになる。

シミュレーション結果の1年間の変化過程を、PV出力、 蓄電池充電率とFCおよびElyのON/OFF状況、蓄電池出力、 水素充填率についてそれぞれ示した。一般的に日射量の 少ない冬場には蓄電池充電量が下限値FClowを下回り、FC が作動する頻度が多く、日射量が多い季節になると、Ely 作動頻度が多くなることは予想通りといえる。この解析 結果で注目すべき点は、水素充填率の推移である。初期 充填量は1000Nm3の50%、すなわち500 Nm3である。この解 析例の場合、水素貯蔵率は年間を通して50%を下回り、最 終的な貯蔵率は30%以下である。蓄電機器に必要以上に 大きな規模の機器を配置した場合を除いて、このような 自立型水素システムを評価する場合、年間運転終了時の 水素貯蔵率が初期貯蔵率を上回っていれば、理論上永続 的な自立運転が可能であると考えられる。また、FCおよ びElyは起動に時間や余分なエネルギーが必要となるた め、できるだけ起動・停止回数が少ないことが望ましい。 このシステム構成でも、例えば蓄電池の容量を現行の 300Ahから500Ahに増やすと、同じ運転条件で運転終了時の水素貯蔵率が50%を超えることが確認できている。また、このときFCおよびElyの起動回数も劇的に減らすことができる。すなわちシステム機器構成上、蓄電池の容量設定は非常に重要な意味を持つことが分かる。

5.6 まとめ

再生可能エネルギーを利用した水素自立システムについて、モデリングツールを用いた初歩的な解析を試みた。このようなシステムでは、効率的システム運用にとって、蓄電池の充電量を基準とする運転制御方法あるいは蓄電池の容量そのものが非常に重要なパラメータであることが確認できた。今後琵琶湖における酸素供給用水電解プラントが大規模に本格稼動した場合には大量の副生水素が発生することになり、その効果的利用を推進するにあたり、有用なツールを獲得したと考えている。

6. 水電解操作に伴う気泡発生現象の観察 6.1 はじめに

現代社会が抱える地球環境問題・資源エネルギー問題を解決するためにはこれまで以上に再生可能エネルギーを有効利用することが必要不可欠である。そこで注目を集めているのが、再生可能エネルギーで水電解を行い得られた水素を燃料電池の作動に利用しようというシステムである。その長所は温室効果ガスであるCO2を出さないという点にとどまらない。密度の低い自然エネルギーを水素という二次エネルギーに変換でき、燃料電池社会を現実のものとする上で障害となっている「いかにして水素を調達するのか」という課題の一つの答えにもなりうるものである。そしてこのシステムの例として近い将来の実現が期待できるのが、太陽光発電を利用した"太陽水素エネルギーシステム"である。

一般に水電解による生成物として期待されるのは燃料電池の動力源となる水素のみであるが、琵琶湖中で水電解する場合においては酸素も重要な生成物となる。湖水に溶存した酸素が琵琶湖固有の生態系の生息を助けるからである。本章では、琵琶湖中の水電解の理想的な条件を模索する目的で行った実験の結果について述べる。なお、琵琶湖の水質は中性よりもややアルカリに偏っていることから、実験にはアルカリ水電解を採用した。

琵琶湖で水電解を行うにあたり、水素(H₂)及び酸素(O₂)両気体に求められる形態は全く異なっている。すなわち「O₂は溶存させつつ、H₂は気泡で獲得する」という難問が存在する。まずH₂は燃料電池の動力源として利用で

きるので気体としたい。一方、02は気泡ではなく溶存した 状態で生成しなければならない。気泡は湖底のヘドロを まきあげ、生態系の生息に寄与するどころか悪影響を及 ぼしてしまうからである。

水電解を行うために必要な電圧Vは、理論分解電圧 E_0 , O_2 側の過電圧 η_A , H_2 側の過電圧 η_C , オーム損IRによって成り立つ。

$$V = E_0 + \eta_A + \eta_C + IR$$

従来の研究はηAを下げるための触媒開発などに主眼が置かれ、オーム損については蔑ろにされてきた。しかしアルカリ水電解においては、気泡が電極を被覆してしまうという現象がある。気泡はオーム損を増加させ、電極反応面積を狭め、結果として電解効率を下げてしまう。本研究ではこの問題を的確に把握して解決策を追求し水電解技術を向上させるための実験・観察を行った。

6.2 磁場中の電流密度分布

オーム損を増大させる気泡を除去するためには、強制対流を発生させればよい。しかしオーム損を抑えたいなら電極間隔は狭めなければならず、するとポンプ作用は小さくなる。そこで、磁場をかけることによって生じるローレンツ力、MHD対流は注目に値するため、Ni板を電極に使用しMHD対流の有用性を検証と、その効果をより深く解析するため鉛直方向の電流密度分布を求めた。

作用極・対極ともに厚さ0.10mmのNi板(ニラコ(株)) を使用した。幅は作用極が5mm, 対極が10mmで高さは両極 とも10mmとした。高さ50mmのNi板にニトフロンテープ。を 貼り付けて調節した。平滑面を得るためにアクリル板に 貼り付けた。作用極表面は研磨紙#1200,#2400及び#4000 で鏡面が得られるまで、対極は研磨紙#400で酸化被膜を 除去する程度に研磨した。研磨後は水道水で約5秒間超音 波洗浄し、純水とエタノールで処理した。アクリル板の上 端と下端に厚さ2mmのアクリル片を接着することにより、 作用極と対極の電極間隔は2mmに保った。参照極にはAg/ AgC1を用い、塩橋は作用極側のアクリル板にニトフロン テープ。で固定した。先端が作用極の鉛直方向の中心に向 くように留意した。電極のセルはガラス板とアクリル板 を接着したものでその寸法は26mm×45mm×76mmであっ た。電解液は0.10MのKOHを使用した。使用前に約100mlあ たり30分間、窒素ガスでバブリングを行った。

溶液の水位は電極の上端から10mmとした。測定にはPOTENTIOSTAT/GALVANOSTAT (HA-301, 北斗電工(株))を用い、-1.2Vから-1.6Vまで0.1Vごと、-1.6Vから-2.8Vまで0.4Vごと、その後-3.6Vと-4.8Vで定電位電解を行った。電解開始後5分ほどで電流値はほぼ一定値になったので270~330秒での平均を電流値として採用した。磁束密度は0

及び5Tとした。5Tの磁場を得るために5T Ø100mm超伝導マグネット(HF5-100VHF,住友重機械工業(株))を用いた。MHD対流が上向きに働くように考慮してセルを装置に挿入した。

作用極は幅5mm,高さ50mmのNi板を7つのパーツに分割した。対極は幅10mm,高さ50mmのNi板を用いた。この実験においても両極はアクリル板に貼り付けた。実験前の処理・電極間隔及び電極間隔を保つ方法・参照極・セル・電解液・磁束密度・MHD対流の方向は先ほどと同様である。塩橋の先端は中央のパーツの真横に電極を向くようにニトフロンテープ。で固定した。溶液の水位は電極上端から5mmに保った。-1.2Vから-2.1Vまで0.1Vごとに定電圧電解を行った。電解開始後270秒から50秒間、3箇所ある高さ2mmのパーツの電流値を、上部→中央部→下部→中央部→上部の順序でZERO SHUNT AMMETER (HM-103, 北斗電工(株))によって測定し、測定開始後40~50秒の値の平均値を解析した。上部と中央部の電流値は1回目と2回目の値の平均を採用した。

5Tの磁束密度の存在によって水電解の効率が上がった。これはMHD対流によって電極上の気泡の離脱が促進されたためである。MHD効果は高い電流密度ほど有効に働いた。600mAcm⁻²の電流値を比較すると、印加電位は約600 mVも低く抑えることができる。

次に記すのは0Tの電解中での電極面の様子である。-1.2Vでは小さな気泡が緩やかに上昇した。自然対流は電極を覆う気泡を除去するほどには強くなかった。-1.4Vでは電極に付く気泡が大きくなり、-1.5Vで一方の電極を被覆した気泡が他方の電極に届くという現象が見られた。-2.0Vでは微細な泡が煙のように大量に発生した。泡は電極上で成長する前に自然対流によって上昇していった。-2.4V以下でも電極間は細かい気泡で真っ白になった。

磁場の有無に関わらず電流は下部ほど流れやすいことがわかった。実験中に気泡層を観察していると上部ほど層は厚くなっていった。このことを踏まえると、電流が下部に偏るという現象は上部ほど気泡のオーム損が大きくなることから説明できる。しかしながら電位が卑になるにつれて分布の偏りは小さくなっていった。-1.7Vごろから自然対流が活発になって細かい泡の上昇が盛んになり、気泡による電極の被覆はほとんど観察されなくなった。したがって鉛直方向の気泡層の分布に差がなくなったため電流密度分布も一様になったのだと考えられる。

中央部での電流密度に対する下部及び上部での電流密度の比のグラフから、-1.2~-1.7Vでは磁場を印加することで下部への電流の集中が顕著になったことが読み取れる。これは、ローレンツ力は電流値に比例するので大電流ほどMHD対流は大きくなり、下部ほど気泡除去が効果的に

起こったためである。ところが電位がそれ以上卑になると磁場の存在は電流密度分布に大きな差異を与えてはいない。-2.1VではMHD対流は全体の電流値に大きな変化をもたらしてはいないことを考慮すれば、電流密度分布に影響を及ぼすにはこの範囲の電位は低すぎたものと思われる。電位をさらに卑に設定するとMHD対流は電流値を向上させたため、分極曲線測定時の気泡の様子も加味して電位とMHD対流の関係には以下の3つの領域が存在すると考えた。

- (領域1) 気泡層厚さの差による電流の下部への偏在が MHD対流により顕著になる。
- (領域2) 自然対流が発達しMHD対流がなくても気泡は除去される。
- (領域3) 気泡量が多くなり電極間で目詰まりを起こす。 MHD対流によってその気泡は取り除かれる。

ZERO SHUNT AMMETERの測定限度により電位は-2.1Vまでにとどめたため領域 3は観察できなかったが、抵抗を挿入することによって工業的水電解並の高電流(約1A cm⁻²)を流したときの電流密度分布を測定することも計画している。

6.3 透明電極を用いた初期の気泡発生挙動

琵琶湖中での水電解においては、0₂及びH₂が電極から離れるときの形態が重要になってくる。気泡の離脱挙動を調べるため、作用極に透明電極FT0ガラスを用いて気泡を裏側から撮影した。これまでの気泡観察は溶液側からのみ行われ、気・液・固の三相界面の様子は伺うことができなかった。だが気泡・電解液・電極の相互作用を解明するためには三相界面を直接見ることが必要となる。この点において、今回の実験は有意義であり革新的である。

アルカリ水電解おいて、接触角 θ は H_2 よりも 0_2 の方が大きい。

$\theta_{02} > \theta_{H2}$

ここから0₂はH₂よりも電極上に滞在しやすいことが予想される。透明電極を利用すれば両気体の接触面積、さらには接触面積とオーム損の関係が得られるのではないかと期待しこの実験を行った。

またこの実験では二種類の電極配置を採用した。電極を鉛直に配置したものと水平に配置したものである。鉛直配置では気泡に作用する浮力によって自然対流が起こることは避けられない。電極付近では気泡の形成や成長によって微視的な対流が発生しているが、巨視的な対流である自然対流はそれらの解析を複雑なものにしてしまう。気泡挙動を精査するためには自然対流の存在しない微小重力環境での実験が望ましい。そこで気泡が電

極から動かない水平配置によって擬似的にではあるが微小重力を得、実験を行った。

透明ガラス電極・FTOガラス(ジオマテック(株))に Ptをスパッタしたものを作用極とした。ニトフロンテープ。によって作用極面積は4mm×4mmに調節し、エタノールで処理した。対極は7mm×5mm×0.10mmのPt板2枚で、実験するときには作用極と対面しないように留意した。これは両極が対面したために 0_2 と H_2 がぶつかることを防ぐためである。対極は研磨紙#1200,#2400及び#4000で磨いためである。対極は研磨紙#1200,#2400及び#4000で磨いためと 1μ m ϕ , 0.5μ m ϕ でアルミナ研磨した。電極間隔は4mmとした。参照極は0.5mm ϕ のPt線、セルには0mm×0

水平・鉛直の二種類の電極配置で気体の発生・成長の様子を撮影し、 H_2 と O_2 の電極への親和性、 成長の様子、電位の時間変化などの性質の違いを解析した。撮影にはハイスピードデジタルイメージングカメラ(Phantom V7.0、ノビテック(株))を使用した。撮影速度は1秒間に1000コマとした。カメラはFUNCTION GENERATORとタイマーを使って同期させ、電解開始直後から撮影した。

セルの上下にプリズムを配し光線を反射させた。水平の平行光線はセル下部のプリズムによってセル内を鉛直方向に進んだ。セル上部のプリズムに映し出された作用極上の気泡を撮影した。この装置では電極面は直立している。

 0_2 は気泡の大きさがほぼ均一であるが、 H_2 は粒度分布が大きいことが認められる。 0_2 は気泡の大きさが $400\mu m$ 以下に限られていること、 H_2 は $50\mu m$ に満たない小さな気泡から $700\mu m$ を超す大きな気泡まで幅広く存在することがわかり、画像から得た粒径分布の差異が裏づけられた。一概に 0_2 は H_2 よりも容易に会合した。 0_2 は大きさに関わらず気泡同士は接触しただけで会合が起こったが、 H_2 は比較的大きな気泡が隣接する小さな気泡を取り込むことで会合が進んだ。これは大きな気泡が浮力によって電極に押し付けられた結果、自身と電極の間にある気泡を会合したためと考えられる、つまり H_2 は大きな浮力を受ける大気泡ほど他の気泡と会合しやすいことが粒度分布を大きくしたものと推察する。

気泡Aは上昇して気泡Bに接触したが会合せずに上昇してしまった。この「接触しても会合しない」という現象はH₂において頻繁に観察され、0₂には見られなかった。

両配置において会合頻度に差が見られたが、これは二つの気体の ζ 電位の差に起因している。アルカリ性では 0_2 も 1_2 も負の ζ 電位を有しているが、 1_2 の方がより卑であ

る。

このため気泡周りの電気二重層は0₂と比較してより強固に、気泡同士の反発力はより大きくなり、会合を妨げてしまうのである。

水平配置での水電解において、気泡がある程度大きくなると接触面らしきものが観察できた。これが接触面であると仮定する。気泡が球形の一部として電極に接触していると考えれば、気泡の直径d、接触面の直径a、接触角 θ の間には

$$\frac{a}{d} = \sin \theta$$

という関係が成り立つ。02の方がH2よりもsin のが大きくなる傾向が伺えるが、その差は微々たるもので誤差の範囲内とみなした方が適当である。これは、水平配置の場合には気泡が電極に押し付けられるため浮力が表面張力を卓越してしまったためであると考えられる。つまり水平配置の接触面には両気体の電極に対する親和性の違いはあまり反映されない。

鉛直配置では水平配置のようにはっきりと接触面を 窺わせる像は得られなかった。雨だれ型が上下逆転した 像も観察できたが接触面であると仮定するには無理が あると判断した。明瞭に解析できる接触面を得るため、 光線の当て方など実験装置を目下改良中である。

鉛直配置での映像を解析していると、H2は成長しながら電極面を這うように上昇していくが02はある程度の大きさになるまで一つの場所を動かない、という違いが見られた。「02はH2よりも電極面から離れにくい」という当初の予想と一致した。接触面積は02の方が大きく、電極への親和性の大きさを反映している。

鉛直配置での気泡粒径の成長の様子を観察した。他の 気泡と会合するまでを限度とした。気泡が出現した一つ 前のコマの直後に気泡が生成したとみなし、番号をふっ た気泡が画面上に現れた瞬間をt=0.001秒として0.011 秒までは0.001秒ごとに、それ以後は0.010秒ごとに直径 を測定した。時間を追うにつれて成長速度は遅くなって いる。微小電極上で気泡が成長する過程には3つの段階 がある。第一段階は気泡の核がある程度の大きさまで成 長する段階で、気泡径dと時間tの関係は

$$d = 2\sqrt{\frac{2K\delta_c}{3\rho}}t \tag{1}$$

で表される。Rはヘンリーの係数(-), δ_e は過飽和度と飽和度の差($molm^3$), ρ は溶液の密度(kgm^{-3})である。第二段階は気泡を成長させる因子が溶存ガスの拡散に限ら

れており、Dを拡散係数($\mathbf{m}^2\mathbf{s}^{-1}$)、 $\boldsymbol{\beta}$ を電流値に依存する成長係数(-)とすると

$$d = 4 \beta \sqrt{Dt}$$
 (2)

第三段階では気泡の接触面が電極面よりも広くなり生成した気体分子はすぐさま気泡に取り込まれる。 Kを気体のモル体積(24.5×10^{-3} m³at298 K), Iを電流(A), nを1モルの気体の発生に関与する電子の数(-), Fをファラデー定数(96487Cmol $^{-1}$) とすれば微小電極上の単一気泡の成長においては

$$d = 2\left(\frac{3V_0 It}{4\pi nF}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

となる。以上より第一,第二,第三段階ではそれぞれdがtの1乗,1/2乗,1/3乗に比例する。

そこで0.007秒を変曲点として読み取り、①~④,1~4 の成長段階を領域1,領域2の2つの領域に分けた。

3つの段階があるのだから変曲点は2つ存在するべきだが1つしか認められなかった。領域1は成長初期段階で、気泡径が急激に大きくなった。領域2ではゆるやかに成長が進んだ。 dと tの関係を累乗近似して

$$d = a \cdot t^b$$

で表した。領域1→2の順にbの値が小さくなっている。精度はあまりよくないが1乗則、1/2乗則にのっている、つまり領域1、2はそれぞれ第一、第二段階にあたるとみなしてよいものと思われる。本実験では電極面は気泡に対して十分広かったため第三段階は起こらなかったと思われる。ちなみに①を気泡成長全体にわたって累乗近似したところ、bは0.552となった。①はずっと直径が時間の1/2乗に比例していたということになる。

①が他と異なる成長挙動を示した原因について拡散と溶存の二つの因子が関係していると考察した。①は画面上で最初に発生した気泡であった。したがってこの気泡の成長初期では溶液中の溶存酸素濃度は低かったと思われる。すると電極上で発生した酸素は気泡を成長させるだけでなく溶存することによっても消費される。溶存が起こった電極付近とバルクで濃度差が大きくなり拡散も活発となる。式(2)のDが小さくなるのである。この傾向は①の成長中続く。ところが②が発生するころになると電極付近の溶存酸素は過飽和に達し、濃度勾配も小さくなる。電極上にあった気泡が析出の核のような役割になり、気泡径をどんどん大きくしていく。

H₂の場合は、選んだ4つの気泡は同じような速度で成長していった。H₂はO₂ほど過飽和度が高くはないので拡

散と溶存による気泡の成長阻害は起こらなかったので ある。

水平配置では両気体とも電位は時間が経つに従って増加・減少している。この配置では気泡は電極上に滞在して有効な反応面積を狭め続けるためである。一方、鉛直配置では水素の電位は一定値に近づいた。気泡による電極の被覆という観点から論じれば、鉛直配置では気泡は自然対流によって上昇し電極面積は定常状態に達することからこの現象は説明できる。しかしながら酸素の電位は水平配置の場合と同様、上がり続けている。これは、酸素は電極から離れにくく自然対流に抵抗して電極に留まるためである。

両気体の電極離脱時の粒径,溶存傾向について、0₂が溶存しやすいことは我々の要望に即している。だが0₂は電極上に滞留しやすく、そのため気泡となって溶液中に放出されるときにはH₂よりも径が大きくなった。これは琵琶湖底で水電解を行うに当たって極めて都合が悪い。

0₂気泡の析出はなんとしても阻止せねばならない。そのための手段として挙げられるのが界面活性剤の塗布による電極の濡れ性のコントロールである。

電極が濡れやすくなれば気体は電極に存在しにくく なり、気泡に成長する前に溶液に溶解すると期待でき る。

6.4 PEM水電解操作

琵琶湖で水電解を試みる場合、湖水は中性に近いた め、水溶液系で電解を行うと電圧降下が大きく電解効率 が低下する。そこで、電解質に固体高分子電解質膜(PEM: Polymer Electrolyte Membrane)を使用することで、電 圧降下を抑えることが期待されている。固体高分子電解 質膜は膜内にスルホン酸基を多数保持していることか ら加湿状態では強酸性を示す特性を持っている。そのた め、蒸留水を水電解する場合でも、固体高分子膜を使用 することで強酸性下において水電解を行うことと同条 件として扱うことができるため、水質を調整することな く電解効率を向上させることができるので大変有利で あると考えられる。ここで、重要な課題としてPEMを用い た水電解で気泡の発生がどのような挙動をとるかとい うことが挙げられる。また、水溶液系では磁場印加によ るMHD対流効果が本報告書の通り示されており、この結 果、電極の過電圧ないし電圧降下が大幅に改善されると いう結果をもたらしている。そこで、電解質が固体高分 子電解質膜である場合においてもMHD対流の効果が見受 けられるのか確かめる必要があるため、磁場印加した場 合での電解効率及び気泡挙動を観察した。

作用極のカーボンペーパは膜に圧着し、対極は物理的

に押さえつけて固定している。電流密度50mA/cm²から 800mA/cm²で定電流電解を行い、極間電位を測定した。電 極配置は鉛直方向で、電流密度100mA/cm²電解時の気泡の 挙動撮影にCCDカメラ(VVC-3400N)を用いて水平方向か ら撮影を行った。また、酸素を対極から発生させるので、 対極側に純水を満たすと同時に膜内は十分に加湿した 状態で水電解を行った。永久磁石を用いて磁場を矢印の 方向にかけた。磁束密度は0.5Tである。この状態で無磁 場での条件と同様に水電解を行い、気泡の撮影を行っ た。磁場印加による大きな効果は得られず、電解効率の 改善に関係していないという結果が得られた。前述の通 り、水溶液系でのMHD対流効果というものは、MHD対流の 発生によって自然対流が加速され、電極表面に付着した 気泡の除去及び電解質内の気泡の空隙率を低減するこ とによる電圧降下の抑制が大きい。このため、電解質内 に気泡が発生しない高分子膜ではMHD対流の効果が非常 に薄いと考えられる。同時に、反応界面は電極と接触し ている膜の間であり、気泡は電極と固体、液体、気体の 三相界面を生成するために電解質内とは直接的な相互 作用を起こさない。そのため、電極に付着した気泡はあ る一定の付着面積を保持したまま定常的になるように 落ち着くので、反応界面を広げるといった効果も薄くな ると考えられる。電解開始と同時に気泡は上昇を開始す る。また、時間が経過しても気泡の挙動に大きな変化は 見られず、ほぼ定常的に気泡は発生し、上昇しているこ とが見て取れる。さらに、OT、O.5Tの両条件においても 気泡の挙動に大きな違いが現れていないことが明らか になった。水溶液系で電解した場合、磁場を印加したと きには発生する気泡数が増えるものの気泡径は小さく なり、結果としてMHD対流によって溶存ガスという形で 電解質内を拡散することが明らかになっている。今回の 結果からは磁場印加による気泡径の大きさの変化若し くは、対流の増幅といった効果は見られなかった。ただ し、注目すべき点として、電極から離れて上昇する気泡 径の分布がある。電解開始と同時に無数の気泡が上昇し ていき、電極上端部から出る気泡は非常に細かい気泡 が、それ以外の部分では径の大きい気泡が発生する。こ の気泡の直径は50~100µm程度でゆっくりと上昇してい る。また、下部から発生する気泡は電極から発生すると 同時に周囲との気泡と会合を行い、約500μmから数mmの 気泡径で上昇している。この気泡径の分布、特に100µm以 下の気泡について見ると、これらの気泡は上昇途中で会 合すること無く分散していくことがわかった。これは、 アルカリ溶液系の水電解では見られない現象であり、酸 素が電極上で会合していないことを意味している。溶存 酸素を増やすという目的のためには、この微細な気泡が

発生する界面を捉えて観察し、十分考察する必要があ る

今後の課題として、気泡径を大きく分ける現象を捉えるために気泡の発生挙動を高速度カメラを使ってさらに高画質で観察することが挙げられる。特に、溶存酸素を増加させるためには上述のような100μm以下の気泡を発生させる条件と発生メカニズムの把握が重要である。

また、蒸留水を使った実験に加え、実際の湖水に近づけるためにも、pHを調整した液で高分子膜を湿潤させるといった条件で水電解を行ったときの気泡挙動及び電解効率の変化を探る必要がある。

6.5 水電解用高性能電極開発のためのマテリアルズテーラリング

通常、工業水電解操作にはラネーニッケルが使用され ている。高機能触媒能を発現させるためには、微細構造 制御が有効であると考え、電解条件により、電析Ni薄膜 の結晶微細構造がどのように変化するかを検討した。電 析薄膜重量とICPによる化学分析からNi部分電流密度を 測定し、電流効率から各電析条件下で水素発生部分電流 密度を推定した。陰極表面近傍に形成される水素ガス気 泡発生を伴うイオンの物質移動の有効境膜厚さをマク ロ対流とミクロ対流を加味して推定した。これらの推定 値から、陰極表面pHを計算することができた。その陰極 表面pH計算値と電極電位を座標軸とする図面上に電流 効率と優先配向面を記入した結果、熱力学的に水素ガス 発生反応が生じる領域に平行に、電極電位を500mVだけ 卑な領域で電析薄膜の優先配向性の遷移が生じている ことがわかった。すなわち、水素発生速度が顕著になる 領域で、電析薄膜の優先成長配向性が(110)から(100)へ と配向性が遷移することがわかった。

強磁場環境下でのNi電析を行うと、この水素ガス発生に関連した電析薄膜結晶微細構造の配向性の遷移領域がさらに200mVだけ、卑に偏ることがわかった。また析出薄膜の断面観察結果によれば、強磁場の重畳が集合組織形成を大いに促進することがわかった。水溶液中でFe電析を行うと、電析薄膜の集合組織が重畳磁場の方向に依存して変化し、そのようなFe電析薄膜を水電解操作に用いると、重水素の分離効率が数パーセント向上することが、我々のグループにより確認されている。強磁場重畳電気化学プロセシングによる電析薄膜優先配向制御性はFe族遷移金属の電析に共通して認められる現象である可能性がある。その機構解明とともに酸素ガス発生電極触媒能測定を行う必要がある。

また同時にNiナノワイヤー配列電極を用いて水電解 操作を行ない、CVを測定したところ、ナノワイヤー配列 は見掛けほど脆くなく、10回程度の水電解操作の繰り返しには耐えうることが明らかになった。琵琶湖水の水電解操作に伴うNiナノワイヤー電極表面での"ナノバブル"発生挙動解明はもちろん、工業水電解操作に伴う高機能触媒能発現に向けた研究など、研究課題が山積している状況にある。

電解槽内でガス気泡が発生し、物質移動が生じる場合

6.6 電解槽内の電解液流動解析

に、溶存酸素ガス濃度分布を解析する必要がある。ガス 気泡発生時の電極表面の流動状態を数値計算すること は必ずしも容易ではない。我々はかつて、電解抽出時の 電極表面近傍の物質移動速度が、適当にレーリ数を定義 すれば、相似則に基づき境界層理論で推定できることを 示してきた。もしもこの仮説がガス発生電極でも適用で きれば、従来の測定データを利用できるので望ましい。 そのために、まず、電極表面で気泡が発生しない条件 下で、すなわち、静止電解液中に設置された垂直金属Cu 電極面間に発達する乱流自然対流の挙動に及ぼす電極 間隔の影響について解析プログラムを開発することに 着手した。銅電解精製プロセスにおいて、どのような物 質移動が高さ1mの垂直平板Cu電極表面に沿って生じる かを解析することを目的に数学モデルを作成した。乱流 自然対流が高さ1mの垂直電極間でどのように発達し、渦 が形成され、それらの流れに重畳して、イオンが電解液 表面や電解槽底部にどのように移動してゆくかについ て、計算と実験の両方から知見を得つつある。このよう な数値シミュレーションモデル作成に成功できれば、 レーリ数を適当に定義することにより、気泡発生ガス電 極操作に展開してゆきたい。さらにその電解抽出操作モ デルを水電解操作に発展させ、湖水の巨視的な流動モデ ルと組み合わせることにより、生成物質が湖底や湖水表 面にどのように運ばれるかを予想することが可能にな ると考えられる。

7. 貧酸素水域における水電解が水質および 生態系に及ぼす影響評価

7.1 はじめに

本研究では、貧酸素水域の水電解によって生じる様々な環境要因(酸素濃度、pH、栄養塩、イオン濃度、酸化還元電位、溶存有機物など)の変動があると思われるが、それらが琵琶湖底層に生息する生物群集にどのような影響を及ぼすのか定量化し、生態系への悪影響がない最適な水電解条件を求め、深底部における生物多様性の維持を目指すことを目的としている。

7.2 材料と方法

生物影響評価実験に用いた材料は、バクテリア、モノアラガイ、メダカ(実験1)、イトミミズ、シジミ、カワニナ(実験2)である。

【実験1】:実験に用いた実験装置は開放型のアクリル製ボックス(26×15×11cm, 4.6L)、直流電源、陰極および陽極板で構成されており、電極はチタン板に白金コーティングをしたものを用いた。各水槽の下に攪拌機を設置し攪拌を行った。対照区として電極を用いないものを用意した。水温は22℃の一定条件で実験を行なった。全ての実験を通して電圧6V電流100MAで実験を行なった。

【実験2】:実験に用いた電極は実験1と同じであり、水槽は10Lのものを2個用意した。これに彦根市水道水を濾過した後飼育水として満たし、片方に電極を入れ、6.5Vで電気分解を行った。電極を入れなかった方が対照区である。水槽内の水質が均一になるようにそれぞれの水槽には回転子を入れスタラーにて水を攪拌した。実験水温は8℃、光条件は暗黒で行った。電圧は6.5V、電流は110-130mAである。

【実験3】: 筒型のポリタンク (1,000L) に白金コーティングチタン板電極を設置し、水電解電極を稼動させた際の水中のATP濃度の測定を行なった。各タンクの条件は電解電極区、対照区の2つとした。電解電極区には水電解電極を14組設置し、10Vで稼動した。対照区には水電解電極を設置しなかった。滅菌用エタノールで滅菌したポリ瓶で定期的に各タンクの採水を行ない、試水を用いてAF-100ATPアナライザー(東亜電波工業株式会社)によりATP濃度と細胞数密度の測定を行なった。

【実験4】:琵琶湖南湖の浚渫窪地(水深12.6m)における水電解実験は、蓋付のポリタンク(70L)に7組の電極を用いて電圧7-10V、電流2-3Aの範囲で2回の実験を行なった。ポンプより採取した試料を研究室に持ち帰り、実験前と実験終了後に採取したものを、ガラス繊維ろ紙Whatman GF/Fにてろ過したものを、さらにヌクレポアフィルター PC0.2 μ mにてろ過した。水質の分析は、溶存有機炭素濃度、蛍光スペクトル、栄養塩濃度を測定した。溶存有機炭素濃度は、島津TOC-VSにて、栄養塩類はオートアナライザーにて測定した。蛍光スペクトルは日立F-4500にて励起波長を5m毎に、蛍光波長を1m6に割定したものについて蛍光強度を比較し、3次元表示とした(3次元蛍光スペクトル)。データは水ラマンピークで標準化するよう数値補正した。

7.3 結果と考察

生物実験では電気分解が水生生物に及ぼす影響について検討した。水の電気分解によって発生する酸素は溶

存性に富み、低酸素環境改善に効果があった。電気分解によって発生した酸素、水素、活性酸素種はメダカ、モノアラガイ、カワニナの生死に対しては何ら影響しなかったが、バクテリアのAPT活性を減少させ、ミミズの生残率を低下させ、シジミの行動を制限した。結局、電気分解は、魚介類の生死には影響を与えないが、二枚貝の行動を制限し、バクテリアとミミズの生物量を減少させる可能性のあることが示唆された。

ポリタンク (1,000L) に白金コーティングチタン板電極用いたDO上昇実験における各実験区DO濃度上昇速度は、ナノバブル区で $4.12mgO_2$ L^{-1} day $^{-1}$ 、電解電極1組区で $0.15 mgO_2$ L^{-1} day $^{-1}$ 、電解電極7組区で $0.15 mgO_2$ L^{-1} day $^{-1}$ 、電解電極1組区で $0.15 mgO_2$ L^{-1} day $^{-1}$ 、電解電極1組区で $0.15 mgO_2$ $1.1 mgO_2$ 1.1

水電解電極稼動時の水中のATP濃度の値を比較すると、水電解電極区のATP濃度の値は、実験開始時に1.13nM、24時間後に0.68nMを示した。また、対照区のATP濃度の値は、実験開始時に1.55nM、24時間後に1.80nMを示した。水電解電極区と対照区のATP濃度を比較すると、水電解電極区の値のほうが低い値を示した。水の電気分解を行なうことでC12、H2O2、HC1O、O3や活性酸素類(ROS)等の殺菌物質が発生し、殺菌効果を及ぼすことが知られている。水電解電極区のATP濃度の減少は、水電解時に発生する殺菌物質の殺菌作用が原因だと考えられる。

琵琶湖南湖窪地で行った電気分解実験結果から、過酸化水素、COD、C1、DOの増加が確認された。特にCODとC1の増加原因についてはまだその原因が不明瞭であり、水電解による有機物の分解・無機化などについての今後さらなる実験を重ねて行く必要性が示された。バクテリアへの影響については、室内実験と同様に電気分解によりバクテリアを減少させる可能性があると考えられる。

浚渫窪地の溶存有機物の分布は、湖底付近に有機炭素 濃度が濃く、蛍光強度も高い。湖底付近でフルボ酸の濃 度が多く存在していて、上の水塊と有機物の性質が異な る。浚渫窪地の水電解実験の結果、溶存有機炭素は実験 の前後で変化が見られなかった。3次元蛍光では、実験開 始時に比べ、実験終了時に分析誤差以上の有意な減少が 見られた。以上のことから、浚渫窪地の水電解実験では、 有機物量としては変化がないものの、有機物の質として は、若干の漂白(脱色)があったと考えられる。

浚渫窪地の栄養塩類の分布は、湖底付近にアンモニアイオンと有機態窒素の蓄積がみられ、還元環境にあったことが示唆される。浚渫窪地の水電解実験の結果で、実験の前後でアンモニアイオンの増加する傾向が見られた。酸化還元電位の変化によるアンモニアイオンの生成、もしくは電極での水素還元反応が起こっている可能

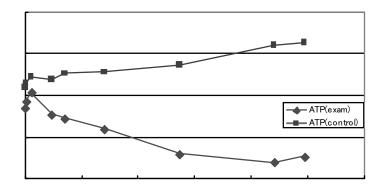


図7-1 電気分解によるバクテリア 水中のATP量変化

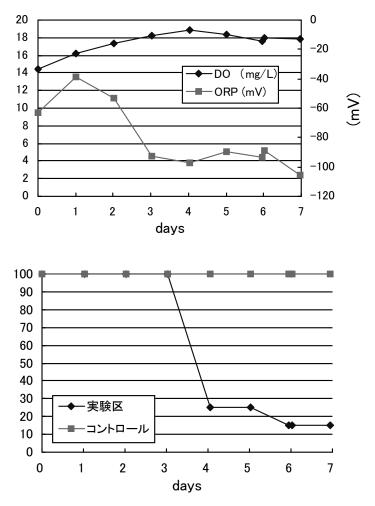


図7-2 実験2におけるDOとORP(上)、ミミズ生残率(下)の変化

性が示唆された。その窒素ソースは不明である。実験終了時にはリン酸イオンの増加があったが、これには試料採取からろ過までに時間経過があり、懸濁態リンからの溶出の可能性があり、このデータからは評価できない。

浚渫窪地と堆積物直上水での水電解実験について有機物の予備的な測定を行った結果、水電解による有機物

の分解、変質が認められた。そのことは、塩素、酸素による漂白(脱色)作用があること、いいかえれば次亜塩素酸や過酸化水素、OHラジカルを含む酸素ラジカル等、毒性物質の生成が示唆された。水電解の水質影響を考える上で、それらの生成量を見積もる必要がある。

水電解による窒素の結果は、電位-pHダイアグラムに

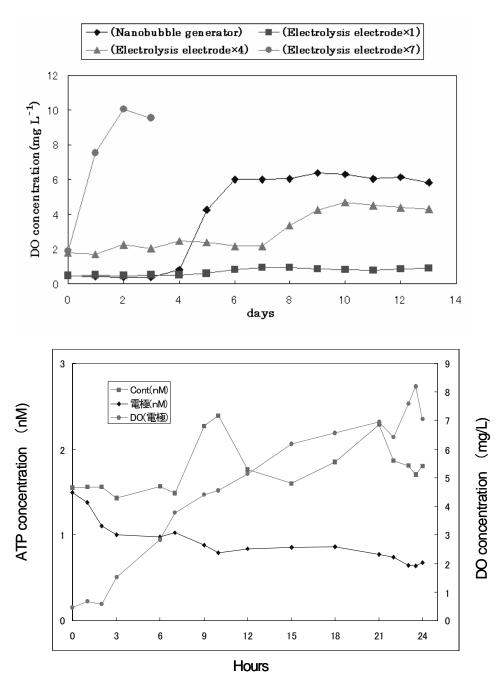


図7-3 水電解電極とナノバブル発生装置を用いたDO上昇実験での各タンクのDO濃度の変化(上)と 対照区と水電解電極区のATP変化(下)。

基づく化学状態の変化を示唆するものが主体であり、今後の検討で、水電解による酸化還元電位、pHの変化を考慮した状態変化を考察する必要がある。また、水電解によって溶存栄養塩類から懸濁粒子化する過程、もしくは逆の過程もあることが明らかとなり、溶存化、粒子化も含めた栄養塩類のマスバランスを見ながら水電解の影響を検討する必要がある。

7.4 結論

本研究では電気分解が水生生物に及ぼす影響について検討した。水の電気分解によって発生する酸素は溶存性に富み、湖底の低酸素環境改善に効果があった。また、クリーンエネルギーである水素を獲得することもできる。電気分解によって発生した酸素、水素、活性酸素種はメダカ、モノアラガイ、カワニナの生死に対しては何ら影響しなかったが、バクテリアのAPT活性を減少させ、ミミズの生残率を低下させ、シジミの行動を制限した。結局、電気分解は、魚介類の生死には影響を与えない

表7-1 浚渫窪地の有機物分布

	溶存有機炭素 (DOC)	3次元蛍	Peak 2/DOC × 10 ²			
	$mgCl^{-1}$		Peak 1	Peak 2	Peak 3	I•nm ⁻¹ •mgC ⁻¹
		励起波長範囲(nm)	330-340	350-360	380-390	
		蛍光波長範囲(nm)	420-440	460-480	470-490	
2m	1.63		0.0531	0.0550	0.0552	3.38
4m	1.68		0.0562	0.0560	0.0566	3.34
6m	1.66		0.0570	0.0572	0.0577	3.44
8m	1.65		0.0606	0.0585	0.0606	3.54
10m	1.62		0.0603	0.0606	0.0626	3.74
湖底	1.99		0.1297	0.1202	0.0954	6.05

表7-2 浚渫窪地での水電解実験の有機物の変化

	溶存有機炭素 (DOC)	3次元蛍光分析 Rai	Peak 2/DOC × 10 ²		
	mgCl ⁻¹	Peak 1	Peak 2	Peak 3	I•nm ⁻¹ •mgC ⁻¹
Exp-I-1	1.60	0.0859	0.0834	0.0766	5.20
Exp-I-2	1.61	0.0801	0.0797	0.0750	4.94
Exp-I-3	1.59	0.0791	0.0783	0.0731	4.93
Exp-II-1	1.62	0.0806	0.0786	0.0737	4.85
Exp-II-2	1.69	0.0779	0.0780	0.0741	4.60
Exp-II-3	1.67	0.0752	0.0754	0.0713	4.52

網掛け: DOCは初期値の10%超の減少、蛍光は初期値の5%超の減少(分析誤差以上の有意な差)

が、二枚貝の行動を制限し、バクテリアとミミズの生物 量を減少させる可能性のあることが示唆された。

電気分解には殺菌効果の他に、硝酸性窒素の濃縮・分離やアオコ毒素microcystinの分解作用が確認されている。また電気分解によるラン藻類ブルームの制御も試みられているが、水を電気分解した際に発生する殺菌物質による水生生物への影響が懸念されており、本実験において水中のATP濃度の減少が確認され、水生微生物に対し影響がある可能性が示唆された。このため、野外で水電解を行なう際は環境に与える影響の配慮が不可欠である。

8. おわりに

これまでに検証をすすめてきたとおり、琵琶湖の水は 中性領域ではあるが、溶存しているイオンの働きで水道 水程度の導電率(電気伝導度)をもっており、これを直 接電気分解することで酸素が得られる。この酸素を低酸 素化防止・修復対策に有効利用することができる。しか し、水素の回収・利用もあわせて目的とする場合には、 大電流密度での電解が必要となる。その場合には、直接 電解方式では、水のオーム抵抗による電圧損失が大きくなり、エネルギー効率の低下が避けられないこと、また、ジュール熱による水温上昇も懸念されることから、今後は、大電流密度でも低い電圧での電解が可能な「高分子電解質膜形電解方式」も同時に開発対象に組み込んでいくべきであると考えられる。その際、電解に供する水としては、雨水や湖水、さらには深層水などを視野に入れ、多面的に検討を進めていく必要がある。

これらの研究を展開していくにあたっては、基礎研究とフィールド研究を車の両輪として補完的に進めていくことになるが、まず深層水の電解に関わる基礎研究については、中性領域にある水の電気分解を10気圧で行うための基礎となる熱力学データや、「直接電解方式」、

「高分子電解質膜形電解方式」の双方についての反応速度論的データや化学工学的データをより体系的に集積していく必要がある。また、技術開発へのさらなる取り組みに加えて、電気分解の生態系・水質に及ぼす影響についての理解を深めるために、電解反応生成物の定量的把握、電解槽作動時のエネルギー解析・熱解析などについても詳細な検討を進めていかなければならない。他の

研究グループでは、水の電気分解によって生じうる様々 な環境要因の変化について、別の観点からの検討も加え られている。具体的には、電解を継続しつつ水温、pH、 酸化還元電位(ORP)、溶存酸素(DO)、電気伝導度(EC) を随時測定し、それらの変動を明らかにするとともに、 生物実験の手法を用いて、これらの各要因の変動が湖沼 に生殖する生物群集と水質に与える影響を明らかにす るための研究が進められている。今後はさらに、実際に 湖沼で行う水電解を想定した実験系を組み立てて、バク テリアと藻類のバイオマスへの影響や水草の活性への 影響についての検討も進めていく予定である。これらの 基礎研究の成果に基づいて、とりあえずは、無酸素化状 態に陥っている「琵琶湖南湖」の浚渫窪地の水質改善と 水素回収・利用を目的として、自然エネルギーを用いた 水電解野外プラントを製作・運転することが望ましい。 得られた溶存酸素は水圏の修復に、水素は小型船や自動 車のエネルギー源、さらには生活のためのエネルギー源 の一部として利用することになる。将来は、ここで確立 した技術を水深90m以上の「琵琶湖北湖」での低酸素化修 復・防止にも展開することになろう。

このプロジェクトの構想はスケールの大きいもので、 もとより少数のメンバーのみで推進できるものではない。滋賀県を始めとする自治体、滋賀県琵琶湖環境科学研究センター、近畿圏を中心とする国内の大学群、産業技術総合研究所、さらにはノルウェー王国を始めとする諸外国における実績や高いポテンシャルを積極的に活用する必要がある。2006年9月にはノルウェー科学技術大学(略称:NTNU)で京都国際環境エネルギーフォーラ ム (略称: KIFEE) の主催によるシンポジウムが開催され、日本とノルウェーの両国の連携による「琵琶湖水電解プロジェクト」の推進計画が議論されて、共同研究体制が整った。第7章で述べたとおり、NTNUでは、Geir Martin Haarberg 教授らのグループがすでにこの「琵琶湖モデル」に関わる研究に着手している。下の写真は、NTNUの学生たちによって作製されこのシンポジウムで展示された「琵琶湖深層水電解システム」の模型である。

琵琶湖における持続可能な水圏環境の修復と新エネルギーシステム構築への取り組みの成果は、単に滋賀県のみに留まらず、「琵琶湖環境・エネルギーモデル」として普及し、他府県、さらにはアジアをはじめとする世界各国の環境・エネルギー問題解決に貢献できるものと考えられる。産業界にあっては、多くのビジネスチャンスにも繋がることが期待される。水電解技術に高度なポテンシャルを有する国内外の産業界・学界の力を結集することで、技術開発の速度を効果的に高めていきたい。



「琵琶湖深層水電解システム」の模型