# 水素エネルギー産学官連携共同研究

#### 熊谷道夫・伊藤靖彦<sup>1)</sup>

## 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1-2 「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-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200~300m1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)、





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。D0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<sup>2</sup> = 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-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。





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



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50cm<sup>2</sup>)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1000cm<sup>2</sup>、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/cm<sup>2</sup>) で10Nm<sup>3</sup>/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、

$$xネルギー効率 [%] = \frac{水電解の理論稼動電圧 [V] × 電流効率 [%]}{セル電圧 [V]}$$
 (1)

で表される効率である。理論稼動電圧は、水素-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 [%] =  $\frac{2 \times \mathcal{I}_{\mathcal{T}}\mathcal{I}_{\mathcal{T}}\mathcal{I}_{\mathcal{T}}}{\forall \mathcal{I}_{\mathcal{N}} \times \hat{\mathcal{I}}_{\mathcal{R}}^{\text{ad}}} \times 100$  (2)

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、

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/cm*	MPa 0.7	1C 80	V 1.63	98.2	% 89.4

富士電機(株)が行った2500cm<sup>2</sup>、10セル・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 $\mu$ S/cm以上(1M $\Omega$ cm以下)の電解水が連 続的に供給(0~1800時間)されたことによる約0.15Vの 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 $\mu$ S/cm以下(2M $\Omega$ cm以上)の電解水を供給しだす と(1800時間以降)、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 µ 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0.5μS/ 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10µm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(=3.0×10<sup>11</sup>L)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3.0×10<sup>6</sup>kgである。吹き 込む酸素の溶解効率を40%と仮定すると、7.5×10<sup>6</sup>kgの酸 素を供給する必要があり、これは5.25×10<sup>6</sup>Nm<sup>3</sup>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6000Nm<sup>3</sup>/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10000Nm<sup>3</sup>/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10000cm<sup>2</sup>とし、電流密度2.5A/ cm<sup>2</sup>、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2500cm<sup>2</sup>×120セルス タックを電流密度2.5A/cm<sup>2</sup>、圧力0.44MPa(G)で運転する 水素製造能力300Nm<sup>3</sup>/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150Nm<sup>3</sup>/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2500cm<sup>2</sup>×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/cm<sup>2</sup>とすると、水素製 造能力で10~20Nm<sup>3</sup>/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150Nm<sup>3</sup>/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150Nm<sup>3</sup>/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 μPa·s)を用いてRe(レイノルズ)数を算出すると、約 1.0×10<sup>5</sup>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

 $\lambda = 0.3164 / \text{Re}^{1/4}$  (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<sup>-3</sup>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。

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

ここでは l 管長、d は管径、 $\rho$  は流体密度、v 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2~10m<sup>3</sup>/hのガスを散気でき、その時 の圧損は300~900mAq(=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3~4m<sup>3</sup>/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150Nm<sup>3</sup>/hの酸素流量は、約13.5m<sup>3</sup>/hであ り、現在検討対象としている酸素製造能力150Nm<sup>3</sup>/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Nm<sup>3</sup>/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 (Elyup)を超えたら、ElyをON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Elylowを下回った らElyをOFF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(FC10w)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(FCup)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ElylowとFCupの中間にある場合 は、FCもElyも作動させず、PV出力-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Elyup=80%、Elylow=70%、FCup=50%、 FClow=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。

# 水電解操作に伴う気泡発生現象の観察 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CO<sub>2</sub>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(H<sub>2</sub>)及び酸素 (0<sub>2</sub>)両気体に求められる形態は全く異なっている。すな わち「0<sub>2</sub>は溶存させつつ、H<sub>2</sub>は気泡で獲得する」という難 問が存在する。まずH<sub>2</sub>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、0<sup>2</sup>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*I*は、理論分解電圧 *E*<sub>0</sub>, 0<sub>2</sub>側の過電圧 $\eta_{A}$ , H<sub>2</sub>側の過電圧 $\eta_{C}$ , 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η<sub>A</sub>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2 mm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ZER0 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<sup>-2</sup>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<sup>-2</sup>)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、0<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>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 $\theta$ はH<sub>2</sub>よりも0<sub>2</sub>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<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>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 あと1 $\mu$ m¢, 0.5 $\mu$ m¢でアルミナ研磨した。電極間隔は4nmと した。参照極は0.5nm¢のPt線、セルには9mm×9mm×44nm のアクリルディスポセルを用いた。電解液は2wt.% KOH 水溶液を使用した。POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT (HA-151, 北斗電工(株))及びFUNCTION GENERATOR (HB-104, 同 社)によって150mAcm<sup>-2</sup>で5秒間の定電流電解を行った。

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<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>は気泡の大きさがほぼ均一であるが、H<sub>2</sub>は粒度分布 が大きいことが認められる。0<sub>2</sub>は気泡の大きさが400µm 以下に限られていること、H<sub>2</sub>は50µmに満たない小さな気 泡から700µm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<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>よりも容易に会合した。0<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>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02 もH2も負のζ電位を有しているが、H2の方がより卑であ る。

このため気泡周りの電気二重層は0<sub>2</sub>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

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

で表される。Rはヘンリーの係数(-)、 $\delta_c$ は過飽和度と飽 和度の差(molm<sup>-3</sup>)、 $\rho$ は溶液の密度(kgm<sup>-3</sup>)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( $m^2s^{-1}$ ),  $\beta$ を電流値に依存する成長係数(-)とすると

$$d = 4 \beta \sqrt{Dt}$$
<sup>(2)</sup>

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<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>at298 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<sup>-1</sup>)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。

H<sub>2</sub>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。H<sub>2</sub>は0<sub>2</sub>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/cm<sup>2</sup>から 800mA/cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup>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、0.5T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。

## 6.6 電解槽内の電解液流動解析

電解槽内でガス気泡が発生し、物質移動が生じる場合 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 PC0.2µm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5nm毎に、蛍光波長を1nm毎に測定し 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D0上昇実験における各実験区D0濃度上昇速 度は、ナノバブル区で4.12mg0<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>、電解電極1組 区で0.15 mg0<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>、電解電極4組区で1.60 mg0<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>、電解電極7組区で7.48mg0<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>を示した。

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Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HClO、O<sub>3</sub>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、D0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D0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

後保洼地と堆積物直上小での小竜麻美練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。

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

# 7.4 結論

#### 表7-1 浚渫窪地の有機物分布

	溶存有機炭素 (DOC)	3次元蛍	光分析 Rar	nan Unit ∕nm⁻	1	Peak 2/DOC ×10 <sup>2</sup>
	$mgCl^{-1}$		Peak 1	Peak 2	Peak 3	l∙nm <sup>-1</sup> ∙mgC <sup>-1</sup>
		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)	 ⊱存有機炭素3次元蛍光分析 /0C)	Raman	Unit /nm	-1	Peak 2/DOC × 10 <sup>2</sup>
	mgCl <sup>-1</sup>	Peak	1 F	Peak 2	Peak 3	l∙nm <sup>-1</sup> ∙mgC <sup>-1</sup>
Exp-I-1	1.60	0.085	i9 0	0.0834	0.0766	5.20
Exp-I-2	1.61	0.080	01 0	0.0797	0.0750	4.94
Exp-I-3	1.59	0.075	)1 C	0.0783	0.0731	4.93
Exp-II-1	1.62	0.080	)6 O	).0786	0.0737	4.85
Exp-II-2	1.69	0.077	'9 O	0.0780	0.0741	4.60
Exp-II-3	1.67	0.075	52 0	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