

# 水の電気分解における低周波振動の効果

大政 龍 晋\*, 谷 岡 明 彦\*\*

\*日本テクノ(株) (〒146-0085 東京都大田区久が原 2-14-10)

\*\*東京工業大学大学院 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

## Effect of Low Frequency Vibration on Water Electrolysis

Ryushin OHMASA\* and Akihiko TANIOKA\*\*

\*Japan Techno Co., Ltd. (2-14-1, Kugahara, Ota-ku, Tokyo 146-0085)

\*\*Tokyo Institute of Technology (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)

**Key Words** : Low Frequency, Vibration, Water Electrolysis, Nanobubble, Fuel Cell

### 1. はじめに

近年、かく拌・混合技術に関する研究開発の進展には著しいものがある。一般的にかく拌は回転翼を用いる場合が多いが、その他にスタティックミキサー、ジェット式混合槽、シェーカーテーブル、振動型かく拌槽などが挙げられる<sup>1)</sup>。この中でも1990年代の始めに日本テクノ(株)で開発された「超振動かく拌装置」はこれまでのかく拌装置とは異なる。<sup>2)</sup> 図1に示すように2本の支持棒に数枚の振動板を取り付けた構造をしており、これを流体中で振動させることにより、流動を起こさせようとするものである。脱泡用あるいはめっき槽かく拌用の装置として実用化されている。

図1に示した装置ではかく拌流動に周波数依存性が見られる。35 Hz から 50 Hz の間で槽内の流体は流動し、40~44 Hz に最大流動が見られ、かく拌に最適な周波数と言える。35 Hz 以下や 50 Hz 以上では槽内の流体はほとんど流動しない。最適周波数における循環流量は約 16 L/S となり、通常のかく拌槽に比べて非常に大きい<sup>1)</sup>。このような振動を基に

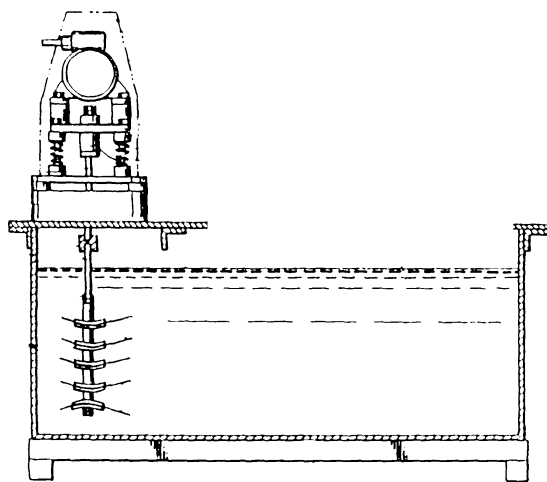


図1 低周波振動かく拌装置

した流動かく拌技術には、経験的に次のような特徴が見いだされている<sup>3)</sup>。

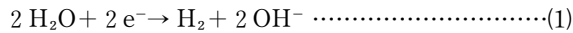
- (1) 脱泡効果が著しい。すなわち化学反応や電気分解で発生したガスをいち早く系外に放出する。(これに関しては異なった考え方も可能である。)
- (2) よりすぐれた均一かく拌ができる。従来のプロペラを使用した回転型のかく拌はせん断力に頼っており、そのせん断力の及ぶ範囲でのみかく拌可能であったが、本振動かく拌装置では、液全体が均一にかく拌される。
- (3) かく拌による空気の巻き込みによる弊害がなく、液が汚染されない。
- (4) 従来からのかく拌法で泡の発生する液体にも泡立ちがなく良好なかく拌ができる。たとえば、アルカリ溶液、脱脂用洗剤および発泡性液体などはプロペラを利用したかく拌やエアレーション法によると多量の泡の発生があったが、本振動かく拌装置では全く見られない。
- (5) 微細孔などの内部に液を流通させることができる。したがって、コネクターピンや注射針内部の洗浄が可能である。
- (6) 微粉末の液中への分散が極めて良好である。プロペラかく拌、ポンプ流動かく拌、ガスかく拌で見られる微粉末の沈降固化が、本振動かく拌装置では発生しない。
- (7) 低粘度から高粘度の液体まで適用できる。
- (8) プロペラ型と比べて重量は約 1/2、動力は 1/10 である。
- (9) 羽が回転しないのであらゆる形状の容器に適用できる。
- (10) めっき液のかく拌利用するとそのめっき時間が従来の 1/2 程度となり、均一なめっきが可能となる。これは液体の流動性が高いことから、電極表面に析出すべき金属イオン濃度が高くなるとともに、拡散層の厚みが減少して限界電流密度が大きくなり、高速めっきが実現すると考えられる。

これらの結果をもとに、「超振動かく拌装置」が電気化学現象に対して一定の効果を及ぼすと判断し、我々は本振動か

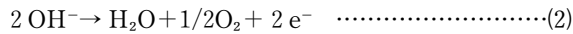
く拌装置駆動下で水の電気分解を試みた。

## 2. 振動かく拌下での水の電気分解

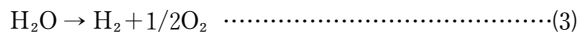
水の電気分解は「水素」製造法としては、最もよく知られた方法である。純水は電気を通さないから、理科実験で見られるように通常水酸化ナトリウムを電解質として加える。本電気分解では水酸化カリウムを用いた。(1)式に示すように通電すると電子は陰極で水と反応し水素が発生する。



一方、陽極では下式のような反応がおき、水と酸素と電子が発生する。



したがって、周知のように水から水素と酸素が製造されることになる。



ここでは、図2に示すように低周波振動かく拌装置の中に電気分解セルを組み合わせた装置を用いて、水の電気分解を行った<sup>3)</sup>。本装置で水の電気分解を行うと、水素と酸素の混合ガスが製造される。製造された混合ガスは電気分解を行っている容器内に貯蔵し、保存圧は最大0.5MPaとした。このようにして製造された水素/酸素混合ガスは安全弁を通して外部に供給され燃焼実験や燃料電池実験に供された。

(1)~(3)は通常の水の電気分解における反応である。これまでにない特徴は35Hz~50Hzの周波数下で振動かく拌を行いながら電気分解を行っている点である。特に本振動かく拌装置によるかく拌は前項にも示したように「脱泡効果が著しい。すなわち化学反応や電気分解で発生したガスをいち早く系外に放出する。」および「従来からのかく拌法で泡の発生する液体にも泡立ちがなく良好なかく拌ができる。たとえば、アルカリ溶液、脱脂用洗剤および発泡性液体などはプロペラを利用したかく拌やエアレーション法によると多量の泡の発生があったが、本振動かく拌装置では全く見られない。」という特色を有している。しかしながらこの2点は脱泡が容易であること以外に肉眼では観察できない微小な泡を生成していることを示唆している。肉眼では観察できない泡とは直径が可視光の波長より小さい、すなわち400nm以下のいわゆる「ナノバブル」のことを指す。特にミクロンオーダー以下の大きさの気泡は空気中に浮上しにくいとする説もある。

ところでラプラスによると $\gamma$ を表面張力として、気泡(空

洞)の内圧( $p_{in}$ )と外圧( $p_{out}$ )の関係は次式となる<sup>4),5)</sup>。

$$\Delta p = p_{in} - p_{out} = 2\gamma/r \quad \dots\dots\dots(4)$$

水の表面張力は $\gamma = 7.275 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$ であるから、もし泡の直径( $r$ )が200nm程度であるとする<sup>6)</sup>と $\Delta p = 0.725 \text{ MPa}$ となり、約5.4mの水銀柱に対応する。もし気泡の直径が20nmであれば、 $\Delta p = 7.25 \text{ MPa}$ となり、非常に大きな圧力が泡の外部から内部にかかっていることになる。本電気分解では水酸化カリウムが使用されている。一般的に電解質溶液の表面張力は純粋な水と比べて大きいことから、 $\Delta p$ はさらに大きな値となることが想像できる。これらのことは非常に小さな気泡の中に水素または酸素が気体として多量に閉じこめられていることを示している。

電気分解によって生じた水素や酸素は、容器中の気相中に放出され、外部の圧力に応じて溶液中に溶解する。しかし本低周波かく拌操作はほとんど気泡を発生しないと考えられているが、生じた気体がナノバブルの中に閉じこめられ、外部に放出しない水素や酸素が多量に存在すると考えることも可能である。特に気泡周辺で電気二重層を形成している各種の電解質が表面積の減少にとともに著しく濃縮すると、これらが気泡を包む「殻」として作用すると考えられる。このような「殻」に対する気体の溶解度は非常に小さいことから気泡内の気体が水溶液中に分散されない。また気泡を包み込む「殻」は $\text{K}^+$ や $\text{OH}^-$ などの電解質のみならず、電気分解の中間生成物からなっているものと考えられる。このことは気泡の周辺には局所的に非常に高い電場がかかっていることを示唆している<sup>6)</sup>。

ナノバブルが生じる原因として、最適周波数における循環流量は毎秒16Lで非常に大きいことが挙げられる。電極板上で発生した水素や酸素は流動する水溶液によってただちに運び去られ、「殻」の中に閉じこめられる。水素と酸素は異なった電極板上で発生するから同じ気泡中には存在しない。一般的に表面張力により気泡の内部には超過圧が生じていることから、オストワルド成長により小さな気泡は大きな気泡に吸収される<sup>5)</sup>。しかしここでは大きな気泡が観察されないから小さな気泡、いわゆるナノバブルが均一に分散していると考えられる。またプラトーレイリーの不安定性から類推すると、たとえ大きな気泡が存在するとしても溶液が振動下で高速循環していることから小さな気泡に分散される<sup>5)</sup>。容器を大気圧に解放すると多量の泡が発生することか

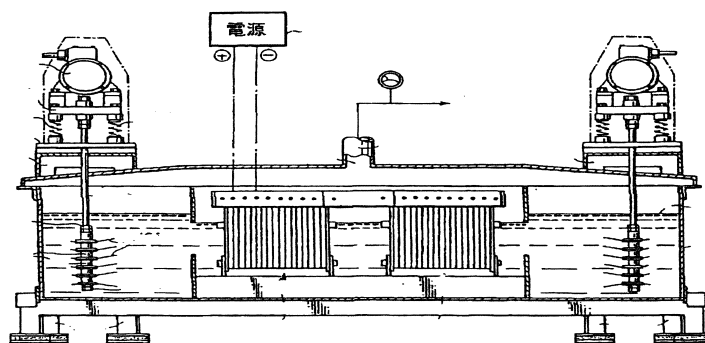
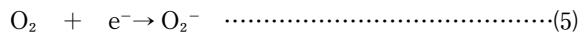


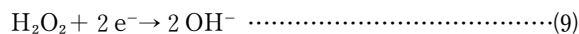
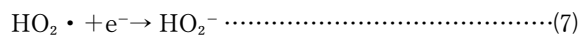
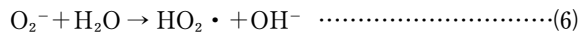
図2 水の電気分解セルと組み合わせた低周波振動かく拌装置

らも、多量の気体が圧縮されていることを示唆している。

ところで、もし電気分解反応の過程において次の反応が生じたと仮定する<sup>7)</sup>。



生じたスーパーオキシドは水と反応し次のような過程をたどることになる。



最適周波数における循環流量は毎秒 16 L で非常に大きいことから反応過程にある  $\text{O}_2^-$  や  $\text{HO}_2^-$  などが「殻」の一部に取り込まれる可能性も否定できない。さらに泡の内部には水素、酸素だけではなく水蒸気や水に溶け込んでいた窒素、反応過程に生じた過酸化水素などが気体として存在していると考えられる<sup>8)</sup>。

このようにして製造された混合ガスは 15 MPa まで圧縮し、1 年以上保存することも可能である。その際にはほとんどガスのリークは観察されなかった。

以上のガスを分析すると次のような結果が得られた<sup>9),10)</sup>。低周波振動下の電気分解で製造した水素/酸素混合ガスの質量分析によると、検知器に Tetrode を使用したとき (MS 9600 : BRUKERaxs) は水素と酸素の混合比は 2 : 1 であった。一方検知器に Diode を使用したとき (EMD-05 SK : Electronic Science) は、 $\text{H}_2$  や  $\text{O}_2$  のみならず、OH, O, H などが観察された (OH-MASA Gas 日本テクノ社)。検知器が Tetrode の場合セル内温度が約 600°C に保たれているのに対して、Diode の場合は約 30°C であることと関係していると考えられる。Diode を使用したときの気体の分析結果はナノバブルの存在や泡の周辺の殻に各種の電解質が凝縮されている結果であると考えられる。

### 3. 水素ガス製造の可能性

これまで行ってきた実験はすべて水素および酸素混合ガスであった。もしカソードおよびアノードを個別にとりつけ、低周波振動かく拌装置の中で行えば水素と酸素を個別に回収することができる。電極表面を低周波下で高速流動でかく拌することにより表面に生じる気泡の発生を防いでいることから電気分解時の電流効率を上げることは可能である。しかし前節で述べたように電気分解により発生した気体がナノバブルの中に閉じこめられ、さらに流動する液体の中で均一にか

く拌されているとすると、水素と酸素を個別に回収することは困難かもしれない。

本装置では非常に効率よく水素/酸素混合ガスが製造されることから、混合ガスの特性を検討することにする。

### 4. 混合ガスの燃焼

一般的に水素/酸素混合ガスを燃焼させたとき高温が得られることが知られている。現在のところ本ガスの燃焼温度を簡単に測定することはできていないが、直径 2 mm のタングステン棒や厚さ 2 mm のタンタル板や 1 mm のチタン板を容易に切断することができ、燃焼温度を類推することが可能である。タングステンの融点が 3380°C、タンタルの融点が 2980°C、チタンの融点が 1667°C であることから、3000°C 以上の高温が得られていることが明らかである。切断された金属類の組成を蛍光 X 線分析装置や EDX などにより測定するとこれらの金属の酸化物が観察される。表 1 にチタン板の本混合ガスによる燃焼前後における波長分散型蛍光 X 線分析装置による組成の分析結果を示す。

明らかに酸素の含量が増加していることがわかる。水素と酸素の燃焼温度は混合比などにより異なるが通常 1200°C から 2500°C 程度とされており、ここではそれより高い温度が得られている。金属酸化物が観察されていることは、金属との酸化反応が生じており、高温が得られたものと言える。このような現象は通常の水素と酸素の混合気体により得ることができるが、本混合ガスはより均一に混合されており、水素と酸素を個別のボンベから燃焼させるより効率が高いと考えられる。これらのことから本水素/酸素混合ガスは廃棄物の焼却処理や金属の溶融切断、さらには金属酸化物の製造に応用可能である。

### 5. 燃料電池への応用<sup>11)</sup>

高分子固体電解質膜を用いた燃料電池はアノード側とカソード側にそれぞれセルを有し、隔膜によって隔てられている。このことから本燃料電池のことを 2 セル型または複セル型燃料電池と呼ぶことができる。一方、カソード側にセルがなくアノード側のみセルが存在する燃料電池を 1 セル型または単セル型燃料電池と呼ぶ。すなわち、隔膜の両側には従来どおり電極が存在し、燃料供給側からは水素と酸素混合ガスを供給するというシステムである。単セル型の燃料電池はカソード側のシステムを考慮する必要がないことから、全体のシステムが非常に簡単になるという大きな魅力を秘めている。しかし、単セル型燃料電池を実用化するには、混合ガス用気体透過性固体電解質膜および混合ガス用電極触媒が必要である。また単セル型燃料電池に専用の混合ガスが存在すればより高効率の燃料電池となる可能性がある。

これらの条件を簡単に満足させることは困難であるが、ベル研究所の Dyer は 1990 年 Nature 誌に薄膜を利用した単セル型燃料電池の簡単な実例を記載している<sup>12)</sup>。ガス透過性の酸化アルミニウム系電解質薄膜 (厚さ 500 nm 以下) を支持層に固定し、ガス供給側および支持層側に白金電極を使用し、支持層と反対側から水素/酸素混合ガスを供給する。この時 Dyer によると最大約 1 V の起電力が得られたとしている。

表 1 水素/酸素混合ガスにより燃焼したチタン板の波長分散型蛍光 X 線装置による組成分析結果

	燃焼前 (%)	燃焼後 (%)
Ti	86.6	75.6
O	8.87	23.4
F	2.55	—
Na	0.564	—
Fe	0.256	0.041
V	0.157	0.284

英国 Cambridge にある Scientific Generics 社の M. A. Priestnall らはさらに進んだタイプのセルを提案している<sup>13)</sup>。図 3 に示すように片側から燃料と酸化剤を供給しアノードで燃料を反応させた後、多孔性電解質中をプロトンと混合ガスを透過させ、カソード側で酸化剤とプロトンを反応させる。また残りの混合ガスは次のセルに供給することになる。これらは水素/酸素混合ガスに利用できるだけでなく、メタノール/酸素混合ガスを利用して DMFC として使用することができる<sup>14)</sup>。

Dyer や Priestnall の提案以外にも混合ガスを使用した燃料電池についていくつかの提案が見られる。Priestnall が主張するように単セル型の燃料電池では、燃料として水素/酸素混合ガスよりも、メタノール/酸素またはメタノール/空気を使用した DMFC の小型化に研究の重点がおかれている。一方水素/酸素混合ガスについてはほとんど研究が行われていない。これは、混合ガスの危険性、混合ガスの低出力性や水素/酸素混合ガスを燃料とするセルが未開発などの問題があったからに他ならない。ここで、混合ガスが爆発の危険性については周知の事実であり、研究がほとんど進展しない最大の要因ということが出来る。さらに、水の電気分解による混合ガスを利用しても 1/3 は酸素であるから、効率が水素単独の場合に比べて著しく低下することは言うまでもない。また Priestnall のアイデアは興味深い、実用化が可能となる多孔性の電解質がなく、大きく注目されることもなかった。このようにガスおよびセルの両面から水素/酸素混合ガス型燃料電池が注目されなかったことは特に驚くにあたらない。

ところで、もし混合ガスに適応したセルが開発されさらに水素/酸素混合ガスが比較的安定して存在したとするなら、新しいタイプの燃料電池は出現するのであろうか。混合ガス用のセルに関してはアノード側およびカソード側の触媒や多

孔性電解質膜の新規開発などいくつかの乗り越えなければならない問題が存在するが、実現不可能ではない。一方混合ガスそのものに関しては非常に困難であると言わざるを得ない。たとえ、現実には安定な水素/酸素混合ガスが存在するとしても、その安定性について論理的に証明することは非常に困難である。

しかしながら、このような学術的および実用的な問題が多く残されていたとしても、混合ガス燃料電池を検討することは、非常に好奇心が誘われる問題である。

ここでは Priestnall が提案した単セル型燃料電池を用いて考察する前に、低周波振動かく拌装置を用いて製造された水素/酸素混合ガスを燃料として通常の燃料電池システムに適用し、水素ガスを用いた場合と比べてどのように異なるかを比較した。燃料電池としての実験は、JARI 標準セル(英和社製)を用い水素ガス側から本方法で製造した水素/酸素混合ガスを供給し、酸素ガス側は通常のままとし、電流/電圧曲線を観察した<sup>9),10)</sup>。この時のアノード側のガス流束は 500, 400, 300, 200, 100[SCCM]と変化させ、カソード側のガス流束は 1000[SCCM]に固定した。ここで 1 SCCM=1.69×10<sup>-3</sup>Pam<sup>3</sup>/S であり、電流の初期値は 0 [A]、最終値は 10[A]であった。一般的に本方法では混合ガスの方が起電力が低いものと想像される。

図 4 a に 20°C における混合ガス-酸素ガス系における I/V 曲線の観察結果を、図 4 b に同様の温度における水素ガス-酸素ガス系における I/V 曲線の観察結果を示す。両者を比較すると、混合ガスの方がわずかに(約 5%)起電力が高いことがわかる。この結果は非常に興味深い、なぜならば水素の量が通常の 2/3 しか存在しないにもかかわらず、起電力が純粋の水素を使用したときとほぼ同等である点である。次に 60°C における同様の結果を示す図 5 a, b に示す。このときは明らかに混合ガスの方が著しく起電力が低下していることがわかる。この結果はガス分析の結果と比較すると非常に示唆的である。すなわち高温では通常の水素/酸素混合ガスと同様であると考えられるが、低温(室温以下)では異なった性質を示す混合ガスであるといえる。

本ガスが燃料電池に使用可能かどうかは、今後、混合ガスの成分分析法確立、各温度における混合ガスの成分分析、圧縮保存時における安定性の実験的・理論的研究、混合ガス適用のセルの研究・開発、新規多孔性電解質膜の研究・開発、新規電極の研究・開発などが必要である。

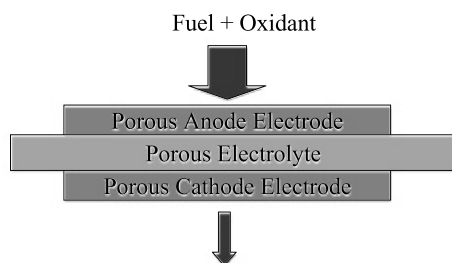


図 3 Priestnall の混合ガス燃料電池の概略図

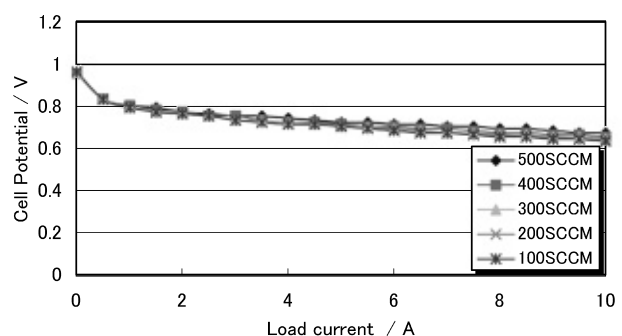
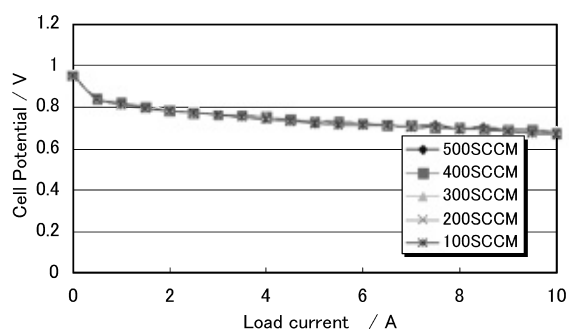


図 4 (a) 混合ガス-酸素ガス系における I/V 曲線(20°C)、(b) 水素ガス-酸素ガス系における I/V 曲線(20°C)

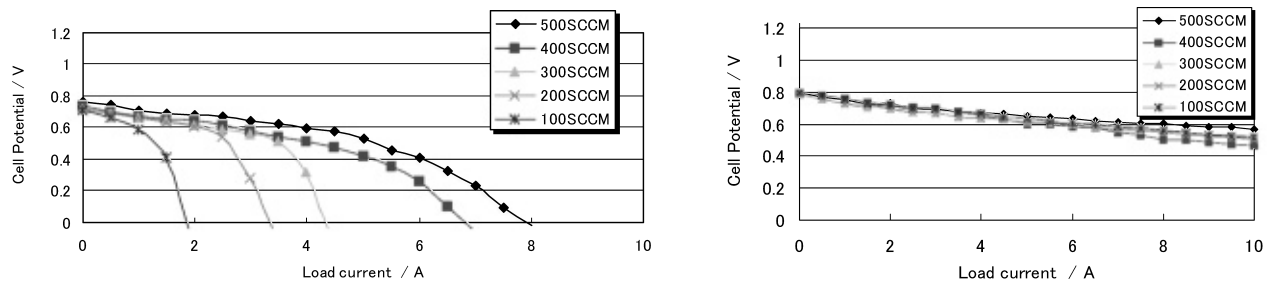


図5 (a) 混合ガス-酸素ガス系における I/V 曲線(60°C), (b) 水素ガス-酸素ガス系における I/V 曲線(60°C)

## 6. おわりに

最近ナノオーダーの気泡「ナノバブル」の存在について各所でその存在が指摘され、工学的な応用が考えられている。もし「ナノバブル」が存在するとすれば、本低周波振動装置はナノバブルを製造する一つの方法である。さらに低周波振動下の電気分解で製造した水素/酸素混合ガスは比較的安定して存在すると考えられているが、ナノバブルの存在を考えると、このような混合気体の安定性を説明することも不可能ではない。

また電気分解時における中間生成物もナノバブル周辺に捕獲可能であることが示唆される。さらに本低周波振動装置を使用して製造された水素/酸素混合ガスは、廃棄物の燃焼、金属の溶融切断、金属酸化物の製造、単セル型燃料電池への応用も可能と言える。ナノバブルの存在や水素/酸素混合ガスの安定性など未解明な部分も多く存在するが本低周波振動装置の電気化学や表面技術への応用は新たなブレイクスルーを秘めていると言える。

(2005-4-4 受理)

## 文 献

- 1) 化学工学会編, 加藤禎人; 化学工学の進歩 34, ミキシング技術; 揺動および振動かく拌操作, p. 140 (槇書店, 2000)
- 2) 大政龍晋; 化学装置, 36, 100 (1994)
- 3) PCT, WO 02/090621 A 1
- 4) P. W. アトキンス著, 千原秀明, 中村亘男訳; 物理化学, 第4版上, p. 215 (東京化学同人, 2000)
- 5) P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quere 著, 奥村剛訳; 表面張力の物理学 (吉岡書店, 2004)
- 6) (独)産業技術総合研究所ホームページ (<http://www.aist.go.jp/aist>), 環境管理研究部門 (2004)
- 7) 飯田隆夫; 電気化学の新しい解釈 (メタ・プレーン, 2004)
- 8) Dr. Klaus Richau, GKSS, Germany, 私信 (2004)
- 9) 鈴木航洋; 東京工業大学修士論文 (2004)
- 10) K. Suzuki, R. Omasa, M. Minagawa and A. Tanioka; WHEC 15 Abstract (2004)
- 11) 谷岡明彦; 燃料電池, 4(3), 60 (2005)
- 12) C. K. Dyer; *Nature*: 343, 547 (1990)
- 13) M. A. Priestnall, V. P. Kotzeva, D. J. Fish and E. M. Nilsson; *J. Power Source*, 106, 21 (2002)
- 14) T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida and M. Sano; *Science*, 288, 2031 (2000)