

2003年8月12日

報告者：松下電工株式会社 田中喜典

### トリアルユース実施報告書

- ・ 水電解における陰極表面上の過飽和水素の存在状態と溶解過程の解析
- ・ 実験課題番号 (2003A0833-RI-np)
- ・ 実験責任者所属：松下電工株式会社 才原康弘
- ・ 実施ビームライン BL19B2
- ・ 実験結果

#### 目的

水道水等の上水を電解して得られる陰極水（アルカリイオン水）は、飲むことにより胃腸の腹部愁訴に対する効果を有し、昭和41年より厚生労働省薬事承認の医療器具（通称アルカリイオン整水器）として市販されている。近年、京都大学医学部糸川嘉則名誉教授を中心とするアルカリイオン整水器検討委員会の研究者達により、動物、人体に対する効果効果の再確認が行われ[1, 2]、作用機序については水電解時に生成する水素による腸内細菌の変動やヒドロゲナーゼ反応等での抗酸化反応等が主効果として考えられている。[2, 3]

我々は、水電解による生成水素について研究してきた結果、動的散乱法にて電解槽から吐出された陰極水に約200 nm程度の非常に微小な hydrogen colloidal particle を検出し、その寿命が従来考えられていた msec よりはるかに長く、数時間に及ぶことを報告している [4, 5]。また、固体高分子電解質膜（SPE）を用いた水電解における水素溶解の溶解効率について、生成した気泡からの物質移動現象と関連付けて報告している [6]。

一方、水電解の電極表面での水素発生、溶解のメカニズムは、ソーダ工業における塩素ガス高効率生成の必要から広く研究されており、例えば電極表面からの水素気泡生成について Microscope を用いて直径、分布が測定されている。しかしながら、可視光領域であるため 50  $\mu\text{m}$  以下の微小な気泡径の特定は難しく、現在まで詳細な研究報告例は無い。

本実験では、①水電解直後の陰極水において散乱光により観測されたサブ  $\mu\text{m}$  サイズの colloidal particle や②従来は測定出来ていない 50  $\mu\text{m}$  以下の気泡成分を、高輝度 X 線を用いたイメージング装置により、実像にてそのダイナミクスや平均直径、分布などを明らかにし、存在状態と溶解過程の関連を明確にすることを目的としている。

#### 産業・技術分野での位置付け・意義

これまでの研究から、アルカリイオン水のような電解生成による水素溶解水中には微小な colloidal particle が安定的に存在でき、大気圧下においても飽和溶解水素量以上の水素を溶解させることができると考えており、本研究にて水中の colloidal particle を画像化することによりその存在を明らかにし、電解による水素高溶解過程のダイナミクスを明らかにすることは、この計測技術が水電解の評価技術としてプラットホームの一つとなるものであ

る。

さらにこの技術を使って高い水素溶解濃度のアルカリイオン水を生成するために、電極触媒表面構造、電流密度の溶解効率への寄与を明らかにすることを考えている。また水電解による水素生成は、21世紀の水素を用いたクリーンエネルギー社会にも期待される技術であり、気泡や colloidal particle 生成のメカニズムを明確にすることは高効率な水素生成技術につながると期待される。

### 実験方法

X線屈折イメージング用に電解セルを作製した。

電解セルを試料ステージに設置し、X線カメラで観察する。エネルギーは30 keVを用い、ビームサイズは5×5 mmを用いる。X線屈折イメージングの分解能は6 μmであり、この分解能ではサブ μm サイズの気泡は捕らえることができない。今後これについてはズームング管を使用して明らかにしていく予定である。

また、X線屈折イメージングでは露光に積算時間を数秒間必要とするため、水中を浮上する μm サイズの気泡についてはその形を捉えることができない。その代わりに一定時間電解後に電流切断した場合の電極表面に付着している気泡の電流切断後の径変化をイメージング測定する。

#### ①平板 Pt 電極表面付着の水素気泡挙動

Pt 板の厚み(1 mm)部分を陰電極表面として用いた(図1)。陽極は Pt 板を用い、電解隔膜として陽イオン交換膜(NafionN-117)を用いた。電解用水には0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を用い、20 mA で定電流電解し20秒又は5分後に電流を遮断し、陰電極に付着した水素気泡の挙動を経時的にイメージング測定した。

#### ②SPE 電解用メッキ電極付着の水素気泡挙動

陽イオン交換膜(NafionN-117)の両面にPtを約0.5 μm化学メッキし電極膜複合体を作製した(図2)。電極膜複合体をU字型に曲げ、X線光路のため陰極面を水槽内に突出させた(図3)。電解用水には純水を用い、500 mA で定電流電解し10秒又は5分後に電流を遮断し、陰メッキ電極に付着した水素気泡の挙動を経時的にイメージング測定した。

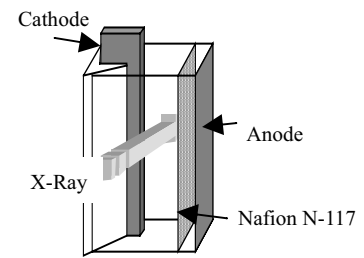


図1 平板 Pt 電解槽

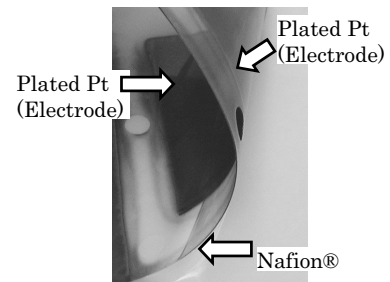


図2 電極膜複合体(Nafion® + 両面 Pt)

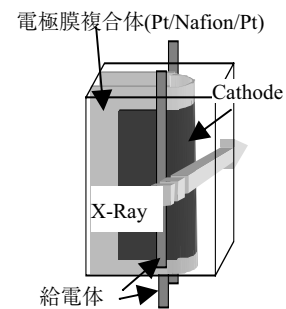


図3 SPE 電解槽

## 実験結果

### ①平板 Pt 電極表面付着の水素気泡挙動

電解直後には直径が数 10~200  $\mu\text{m}$  の水素気泡が存在する。図 4-a に 20 秒間電解、図 4-b に 5 分間電解を行った後に電流切断した場合の陰極に付着した水素気泡直径の経時変化を示す。20 秒間電解後に生成した気泡は、例えば約直径 100  $\mu\text{m}$  の気泡の場合に電流切断 500 秒後に消滅し X 線ではその像が観測されなくなった。

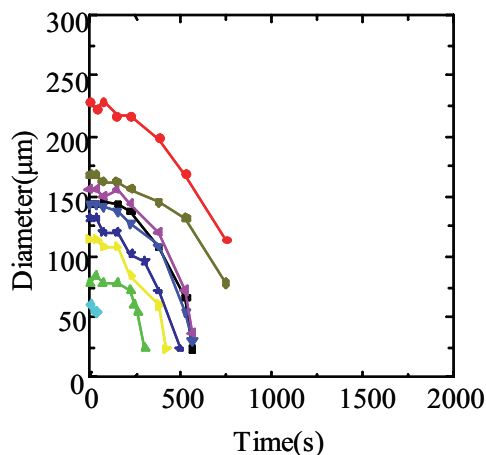


図 4-a. 平板電解における 20 秒電解後の気泡直径の経時変化

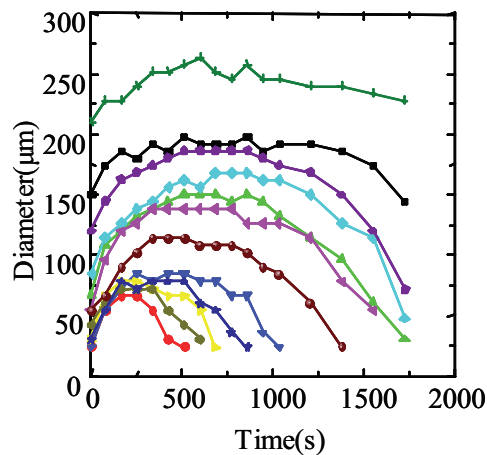


図 4-b. 平板電解における 5 分電解後の気泡直径の経時変化

しかし 5 分間電解を行った場合の気泡直径の経時変化は異なっており、20 秒電解に比して相対的に存在時間は長くなっている。このため直径約 90  $\mu\text{m}$  の付着気泡の存在時間は 30 分と長く、水素飽和の溶液中での水素コロイドの長寿命を示唆するような結果となった。

長時間電解した場合には電極表面近辺の水素濃度は、大気圧下での飽和水素濃度より高く、水素過飽和となっている。この条件下では気泡内部より、気泡の周りの気圧（濃度を基にヘンリーの法則から考えた圧力）が高い為、電気分解を停止したにもかかわらず気泡が大きく成長する。その後、水素の過飽和状態は拡散により大気圧と同じに低下し、反対に気泡の内圧が高くなる為逆流する。つまり気泡は小さくなり消滅する。この様子を図 5 に示す。

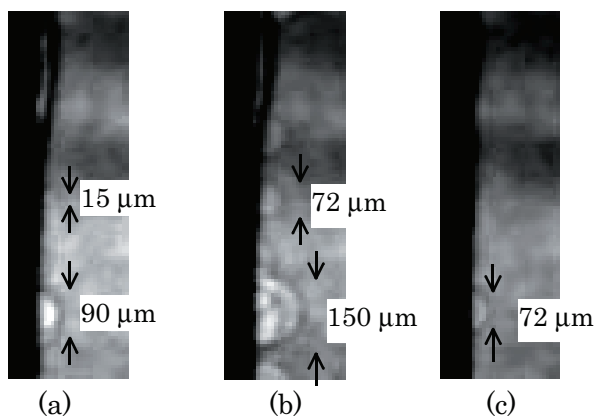


図 5. 実際に屈折コントラストイメージ法を用いて測定した電極付着の気泡電流切断 (a)直後 (b) 8 分後 (c) 28 分後

## ②SPE 電解用メッキ電極付着の水素気泡挙動

電解直後には平板電極の場合と同様に、直径が数 10～200  $\mu\text{m}$  の水素気泡が存在する。図 6-a に 10 秒間電解、図 6-b に 5 分間電解を行った後に電流切断した場合の陰極に付着した水素気泡直径の経時変化を示す。双方とも電解直後から気泡直径が減少し約 60 秒後には X 線ではその像が観測されなくなった。これは前述の Pt 平板で 20 秒電解した後に生成した約直径 100  $\mu\text{m}$  の気泡が X 線にて観測されなくなる時間 500 秒より圧倒的に早い。このことから気泡ガスが水へ拡散する物質移動以外に他のパスがあることが予測される。電極膜複合体は表面の Pt 電極が多孔質体であり、内部から膜外へ放出され付着した水素気泡が電流切断後に内圧バランスにより逆流すると考えられる。電解時には陰極での水素生成と同時に反対側の陽極側で酸素も生成され、酸素も電流切断後には内部に逆流すると考えられ、電極膜複合体における Pt が水素・酸素を反応させる触媒として働き、電極表面に付着した気泡が内部に侵入すると水に変化していくと考えられる。

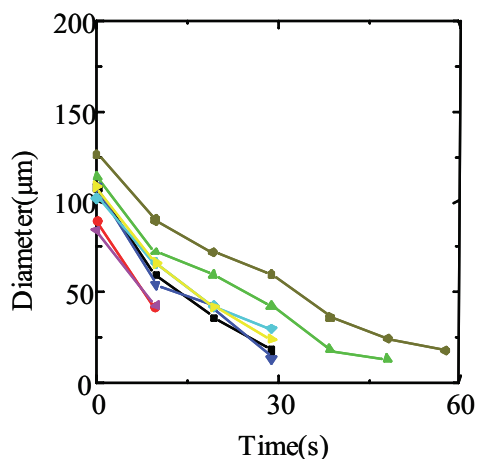


図 6-a. SPE 電解における 10 秒電解後の気泡直径の経時変化

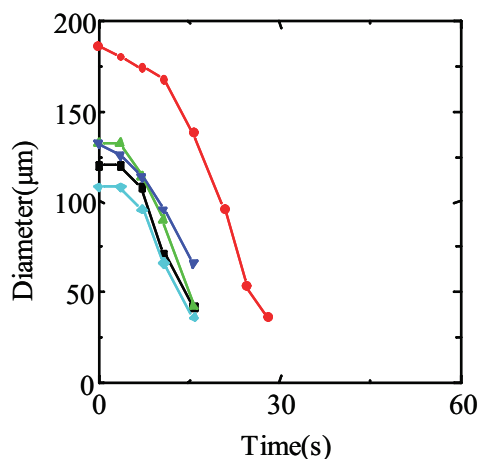


図 6-b. SPE 電解における 5 分電解後の気泡直径の経時変化

### 今後の課題

・測定分解能の向上

今回、測定に用いたカメラでの分解能は 6  $\mu\text{m}$  であった。このため hydrogen colloidal particle の実像は撮影できていない。今後、従来の 10 倍以上の分解能を有するズーム管(H15.9 導入予定)で測定することにより可能な限りのサイズの気泡について測定を行う。

・電極材質の影響検討

材質の変更により水素気泡の電極への付着度合いを変化させ、水素気泡の安定性を検討する。

### 謝辞

本課題を実施するにあたり JASRI の梅咲則正氏、古宮聰氏、梶原堅太郎氏に多大なご支援を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。また、トライアルユース制度により SPring8 の様々な装置の利用法を学ぶことができ非常に有意義でありました。今後もこの装置を活用して研究課題を遂行していきたいと思っております。

## 参考文献

1. Y. Naito, T. Yoshikawa, T. Takagi, N. Yagi, K. Matsuyama, N. Yoshida and M. Kondoh, Proceedings of the Japanese Soc. of Gastric Secretion Research **31** (1999) 69
2. T. Hayakawa, FOOD STYLE 21, Vol.3 (1999) 49
3. R. Takahashi, K. Kikuchi, Z. Zhang, H. Noguchi and Y. Itokawa, J. Functional Water, **1** (2002) 44
4. K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara and H. Noguchi, J. Appl. Electrochem **31** (2001) 1301
5. K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara and H. Noguchi, J. Electroanal. Chem. **506** (2001) 22
6. Y. Tanaka, S. Uchinashi, Y. Saihara, K. Kikuchi, T. Okaya, and Z. Ogumi, Electrochim. Acta, in press.