

2004年 3月 3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

- ・ 水素、酸素飽和溶解水中での電解による気泡核生成及び微小気泡離脱過程を伴う溶解過程の解析
- ・ 実験課題番号 (2003B0239-NI-np)
- ・ 実験責任者所属：松下電工株式会社 才原康弘
- ・ 共同実験者：滋賀県立大学 菊地憲次、桂史織
松下電工 田中喜典
JASRI 梶原堅太郎
京都大学 小久見善八
- ・ 実施ビームライン BL19B2

目的

水道水等を電解して得られる陰極水（アルカリイオン水）は、胃腸に対する健康効果を有し、昭和 41 年より厚生省薬事承認の医療器具として市販されている。近年、京都大学医学部糸川名誉教授を中心とする日本機能水学会の研究者達により、効能効果の再確認が行われ[1, 2]、作用機序についても電解時に水へ溶解する水素による腸内細菌の変動やヒドロゲンナーゼ反応等での抗酸化反応等が主効果の一つとして考えられている。[2, 3]

これまでに我々は、アルカリイオン水生成での水電気分解の中で生成水素について研究してきた結果、電解槽から吐出された水に約 200 nm 程度の微小水素気泡を動的光散乱法にて検出し、その寿命が従来気泡に考えられていた 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を用いた水電気分解における水素溶解の溶解効率についても生成した気泡からの物質移動と関連付けて報告している [6]。

SPring8 における 2003A トリアルユース課題として X 線屈折イメージングを用い、平板電解における金属電極表面に付着している気泡の溶解過程を直接イメージングすることを試みた。水中での電極表面の気泡は焦点深度の問題からも明確に捉えた例は少ない。我々は電極表面の付着気泡が、電解停止直後に電極表面の水素の過飽和溶解のために大きく成長し、一定時間後に溶液中の溶解水素濃度が減少すると今度は小さくなり収縮する現象を捉えることが出来た。また SPE 水電解においては生成し電極表面に付着した気泡が、電解停止後に非常に早い速度で収縮する現象を捉えることが出来た。

これら現象についてさらに詳細に検討するために本課題 (2003B トリアルユース課題) においては、平板電解における電極材質 (Pt, Au) の影響や発生ガス (H_2 , O_2) の影響による付着気泡の収縮速度変化、SPE 電解における Nafion 膜への H_2 透過度合い、片面又は両面めっきによる電極複合体での電解停止後の気泡収縮現象について測定を行った。

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水電解による水素溶解水中には微小水素気泡が安定的に存在し、大気圧下の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、本研究では水電解による微小水素気泡を画像化により可視化し、生成メカニズム、気泡安定性から高水素溶解技術を明らかにし、電解槽設計にフィードバックしたいと考えている。

このために X 線屈折イメージングを用いた電極表面の *in situ* な状態観察を行い、その研究結果によってアルカリイオン整水器の中核となる水電解技術を向上させることができる、

実験方法

X 線屈折イメージング用に電解セルを作製する。

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 $5 \times 5 \text{ mm}$ を用いる。X 線屈折イメージングの分解能は $2.8 \text{ }\mu\text{m}$ である。

①. 平板 Pt、Au 電極表面の水素気泡挙動

Pt または Au 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 NafionN-117 膜を用いた。電解用水には 3 m mol dm^{-3} 、 $330 \text{ m mol dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 水溶液を用い、20 mA で定電流電解 5 分後に電流を遮断し、陰電極および実験で用いたアクリル製電解セル表面に付着した水素気泡の挙動を経時的にイメージングした。

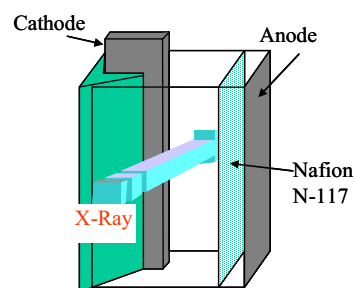


図 1. 平板電極の電解槽

②-a. SPE 電解・・・片面メッキ電極に付着の水素気泡挙動(電解水素生成時)

NafionN-117 の片面に Pt を約 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 化学メッキし電極膜複合体を作製した。対極には Pt、隔膜に NafionN-117 膜を用い電解槽を隔膜と電極膜複合体で電解槽を陽極槽、陰極槽 1、陰極槽 2 の 3 つに分けた (図 2-a)。電解用水には $330 \text{ m mol dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 水溶液を用い、陰極槽 2 に電解用水を満たした場合、入れない場合の 2 条件にて定電流電解をおこなった。

②-b. SPE 電解・・・片面、両面メッキ電極に付着の水素気泡挙動 (電解水素生成後)

さらに NafionN-117 の両面に Pt を約 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 化学メッキし電極膜複合体を作製し、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 2-b)。

電解用水には $330 \text{ m mol dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 水溶液を用い、20 mA で定電流電解 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した。

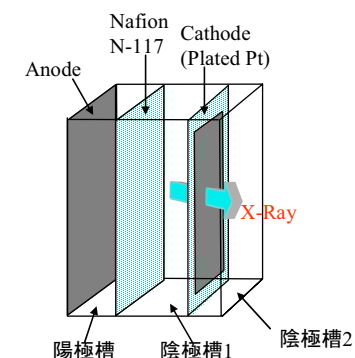


図 2-a 片面メッキ電極の電解槽

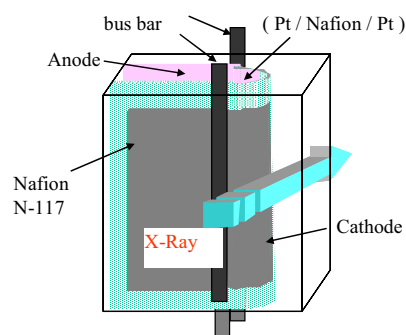


図 2-a 両面メッキ電極の電解槽

実験結果

① 平板 Pt 電極表面の水素気泡挙動

電解直後には直径が数 100~800 μm の水素気泡が存在する。図 3-a に Pt 電極にて 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。Pt 電極に付着した水素気泡は初期直径 300 μm の気泡が約 1300 秒後、直径 650 μm の気泡が約 2500 秒後に観測限界となり、収縮している。しかしながらアクリルに付着した場合には同等の直径 650 μm の気泡が 3000 秒後でもその直径は 500 μm を有し溶解していない。

図 3-b に電極を Au に変更し、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。気泡の収縮速度はアクリルよりは速いが Pt に比べて遅いという結果が得られた。これらの気泡収縮のメカニズムについて、我々は電極のような貴金属上ではアクリル上に比べ水素原子が表面拡散しやすいため水素気泡の収縮が早く、金属でも種類により表面拡散速度が異なるため、収縮速度が異なると考えている。

実際、これまでに水素表面拡散速度が固体により異なることは報告されている。しかしながら付着水素気泡の収縮に関して表面拡散速度との関連を示した例は無い。今回得られたデータはこの考えを支持するものと思われる。

同様の事を酸素気泡の場合で測定した。図 3-c に電極を Pt とし、5 分間電解を行った後に電流切断した場合の陽極に付着した酸素気泡直径の経時変化を示す。酸素気泡の場合 Pt 電極上であってもその収縮速度は水素気泡に比べてはるかに遅い。これは水素と酸素の固体表面上の拡散速度の差を大きく反映した結果と考えられる。

今回は付着気泡の収縮についてのメカニズムの研究であるが、同様に電解時の溶解、気泡生成にも電極と気泡界面での水素、酸素の拡散が大きく影響していると考えられる。今後、電極材質、表面構造等を選択するときにはこの因子を配慮する必要があることが解かった。

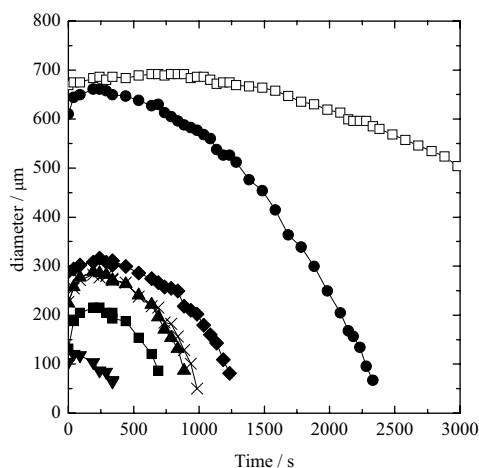


図 3-a 平板 Pt 電極付着の水素気泡経時変化
□; アクリル付着の気泡
●, ■, ▲, ▼, ◆, ×; Pt 付着の気泡

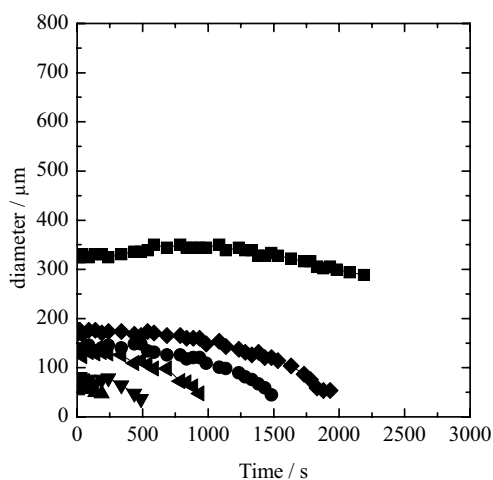


図 3-b 平板 Au 電極付着の水素気泡経時変化

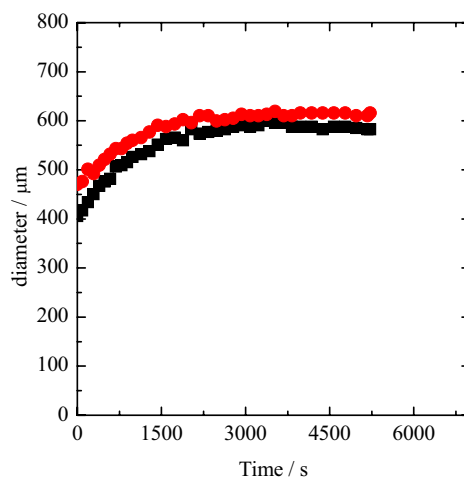


図 3-c 平板 Pt 電極付着の酸素気泡経時変化

②-a. SPE 電解・・・片面メッキ電極に付着の水素気泡挙動(生成時)

片面をメッキした複合膜電極にて SPE 電解した場合の挙動について示す。陰極槽 2 に電解用水の無い場合、300 秒間で直径 $800\ \mu\text{m}$ にまで成長し、水中に放出される水素気泡の生成が見られる(図 4-a)。これは陰極槽 1 側に生成される電極膜複合体に付着 (Nafion 側付着) の水素気泡と考えられる。メッキ電極と Nafion の間にて電解時に水素が生成されメッキ電極の側に放出される。同時に Nafion 膜を透過して陰極槽 1 側に水素が放出され気泡として Nafion に付着生成しているものである。

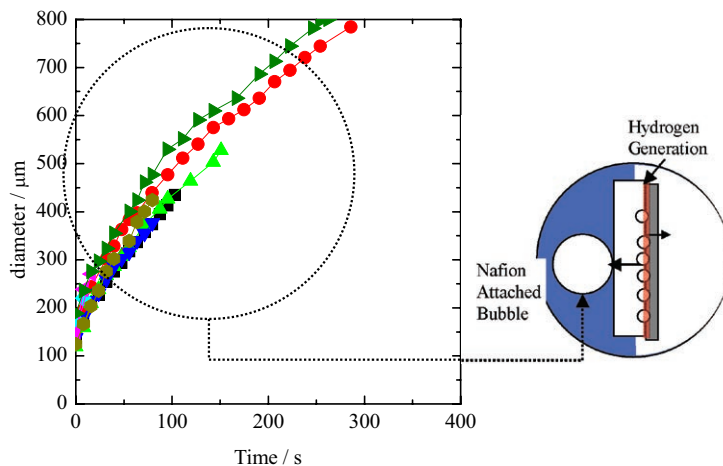


図 4-a SPE 電解(電解用水無し) Nafion 付着の水素気泡生成

次に陰極槽 2 に電解用水が存在する場合、50 秒間で直径 $800\ \mu\text{m}$ にまで成長し、水中に放出される水素気泡の生成が見られる(図 4-b)。電解用水の無い場合に見られた気泡生成は同様に観測されているが、

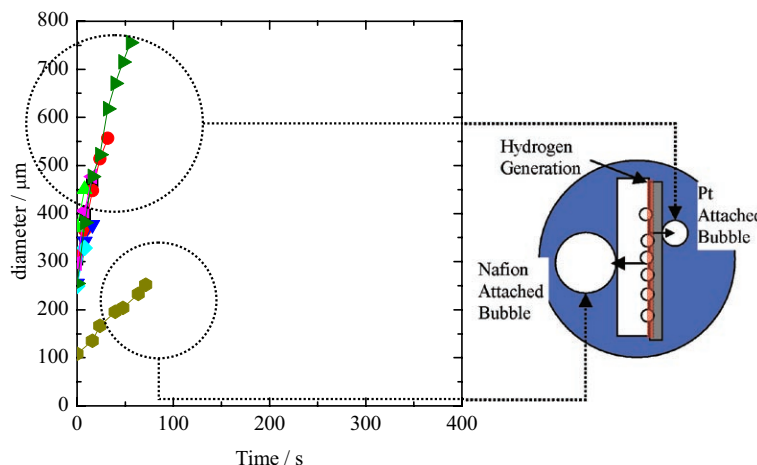


図 4-b SPE 電解(電解用水有り) Nafion、片面メッキ電極付着

明らかに生成速度が異なる。この早い生成速度の気泡はメッキ電極を通過して陰極槽 2 側に放出され、電極に付着生成する気泡である。

②-b. SPE 電解・・・片面、両面メッキ電極に付着の水素気泡挙動 (電解後)

片面をメッキした複合膜電極にて 5 分間 SPE 電解を行った後、電流切断した場合の電極膜複合体に付着した水素気泡直径の経時変化を図 5-a に示す。

図は陰極槽 2 に電解用水が存在する場合の挙動であり、この気泡はメッキ電極側に付着している気泡と考えられる。この気泡は初期直径が $300\ \mu\text{m}$ で観測限界になるまで収縮するのに 2000 秒を必要とする。一方、前回の測定にて Nafion の両側に Pt メッキをした場合の挙動について報告している。今回の実験でも再現され、図 5-b のように両面メッキの複合膜電極を用いた電解の場合、電流遮断後に付着気泡は 60 秒以内で収縮し、観測限界に達す

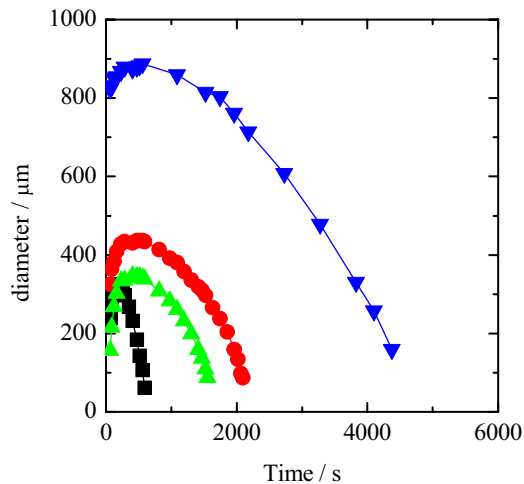


図 5-a SPE 電解 片面メッキ電極付着水素気泡の電流切断後の経時変化

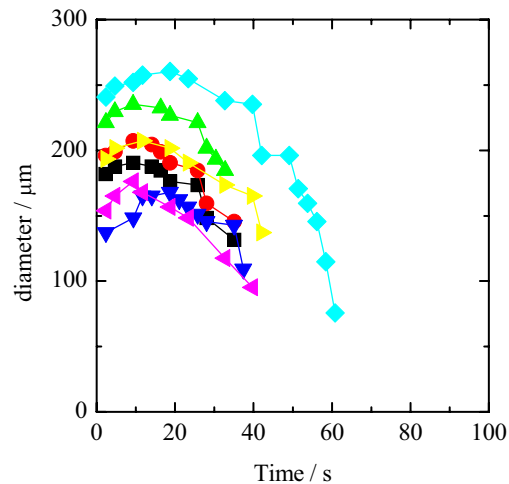


図 5-b SPE 電解 両面メッキ電極付着気泡の電流切断後の経時変化

る。

電解中は水素と同様に酸素も生成され、両面メッキの電極膜複合体ではメッキ陰極と Nafion の間で水素が生成し、反対側のメッキ陽極と Nafion の間で酸素が生成している。酸素も水素同様メッキ外の液側に放出されるとともに膜内も透過していると考えられる。つまり、電流切断後は膜内に混合している酸素と水素が同時に両メッキ電極面にて触媒作用により反応して水が生成される。付着気泡からは電極表面を通して反応箇所へ水素原子が供給されると考えられ、これは平板電極にて我々が予測した気泡収縮のメカニズムを支持しており、付着気泡の収縮には電極界面の水素拡散が影響するという事が支持される。

今後の課題

・電極材質の影響検討

現状材質では 2 種類の金属について測定できた。今後さらに、Ni、Ir 等金属単体、アモルファスを含めた混合金属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。

・電極表面形状の影響検討

表面形状は鏡面構造の場合、気泡が安定して付着しにくく測定できていない。電解面を水平にすることにより、鏡面においても気泡を捕まえることが出来ると考えており、さらに詳細に水素拡散のメカニズムについて研究する。

・電解質の濃度による影響検討

予備評価における電解質の濃度差を変えた試験により、気泡の収縮速度に影響があることがわかっている。今後、詳細に検討する必要がある。

謝辞

本課題を実施するにあたり JASRI の梅咲氏、古宮氏、梶原氏、他の方々に多大な御助力を頂きました。この場を借り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。今後も更なる解明に向け、研究課題を遂行していきたいと思えます。

参考文献

1. Y. Naito, et al, Proceedings of the Japanese J. Soc. of Gastric Secretion Research 31 (1999) 69
2. T. Hayakawa, FOOD STYLE 21, Vol.3 (1999) 49
3. R. Takahashi et al., J Functional Water, 1 (2002) 44
4. K. Kikuchi et al., J. Appl. Electrochem 31 (2001) 1301
5. K. Kikuchi et al., J. Electroanal. Chem. 506 (2001) 22
6. Y. Tanaka et al., Electrochim. Acta, 48 (2003) 4013