〈一般研究課題〉 磁性ナノ流体と多孔質電極の融合による水電解技術 の超高効率化と超小型化

助 成 研 究 者 名古屋工業大学 岩本 悠宏



磁性ナノ流体と多孔質電極の融合による水電解技術 の超高効率化と超小型化

岩本 悠宏 (名古屋工業大学)

Enhancement of Efficiency and Miniaturization of Water Electrolysis by a Combination of magnetic nanofluids and porous electrodes

Yuhiro Iwamoto (Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

When there are non-magnetic materials present in a magnetic nanofluid, magnetic buoyancy acts on the non-magnetic materials under a magnetic field. In the present study, the enhancement and miniaturization of water electrolysis by combining this magnetic buoyancy with a porous electrode has been proposed. To investigate the influence of the magnetic field on water electrolysis, the CA measurements on a flat electrode were performed, and the enhancement of the water electrolysis with increasing magnetic field strength was confirmed. Furthermore, in CA measurements using a carbon porous electrode, higher electrolysis efficiency was achieved by using magnetic nanofluid as the electrolyte compared to water. On the other hand, new issues were discovered, such as the deposition of magnetic nanoparticles on the electrode surface during electrolysis, aggregation, and sedimentation. It is essential to further understand these mechanisms in the future.

1. はじめに

水素技術先進国である我が国において、安定的な水素製造と供給は不可欠である。水素製造方法として化石燃料改質法等が主流であるが、その吸熱反応過程や高温環境維持にCO₂発生が伴う。そのため再生可能エネルギーを電源とした水電解による水素製造が期待されている。一方で、水電解は、電極表面にイオンが供給されることで水素と酸素が発生する。電極に気泡が付着すると、電極

表面へのイオンの供給が阻害され、水電解の鈍化を招く。そのため、電極形状の多くは平板であり、既存の水電解槽は大型となる。水素の安定供給と普及へは、水素製造ステーションやモジュールの小型化が必要不可欠である。本研究では、磁性ナノ流体と多孔質電極を融合することで工業水電解の高効率化と小型化を実現し得る革新的技術を創成し、新にCO₂フリーの水素安定製造・供給の技術開発と社会実装を目指す。

磁性ナノ流体は、ナノサイズの磁性微粒子が水などの溶媒に安定分散した磁石に反応する機能性 流体である。ここで、磁性ナノ流体中に非磁性の気泡が存在する場合、気泡には浮力とともに磁気 浮力が作用する。磁気浮力が作用する方向は、磁場の弱い方向、すなわち磁石から遠ざかる方向に 作用するため、電極表面からの気泡の離脱が促進され(磁気排除効果)、水の電解効率が向上する。 この磁気排除効果を利用することにより、従来技術では困難であった多孔質電極を水電解へ応用す ることが期待できる[1]。

本研究では、水ベース磁性ナノ流体を電解液とした場合の水電解プロセスの解明と磁場の影響を 実験的に調査した。また、炭素多孔質電極を本技術へ応用した際の水電解への効果を実験的に調査 した。

2. 磁性ナノ流体を用いた水電解実験

2.1 実験装置

水ベース磁性ナノ流体として、イチネンケミカル製の Ferri 1003sを用いる。磁性ナノ流体は電気伝導性がないため、電解質として $0.1 \text{ mol/L Na}_2 \text{SO}_4$ を用いた。また磁性ナノ流体の効果を検証するために同様に $0.1 \text{ mol/L Na}_2 \text{SO}_4$ を添加した蒸留水も準備した。

磁場印加による水電解への効果を検証するために、本研究ではクロノアンペロメトリー(CA測定)を実施した。実験装置は三電極式電解セル、ポテンショスタット(HAL 3001、北斗電工(株))、マルチファンクションジェネレータ(WF1973、エヌエフ回路設計ブロック)から構成される。ファンクションジェネレータでポテンショスタットから出力される電圧を制御し、ポテンショスタットで参照電極に対する作用電極の電位を設定値に維持しながら電解を行う。ポテンショスタットで計測された電流値、電圧値をオシロスコープ(DLM2024、横河メータ&インスツルメンツ(株))を介して記録する。

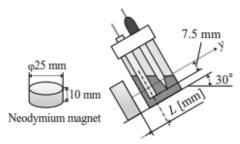


図1. 作用電極と永久磁石の相対位置L。浮力による作用極表面への気泡付着を防ぐため、 電解槽を30°傾けて設置した。

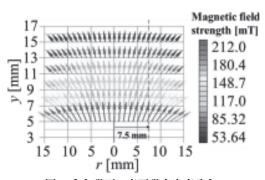


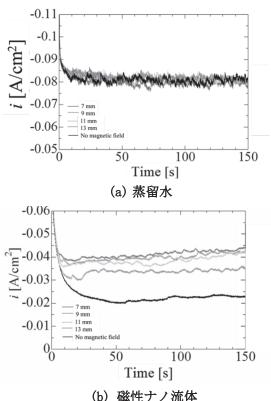
図2. 永久磁石の表面磁束密度分布

図1に三極式電解セルの模式図を示す。作用極 (PTE白金電極 $6.0 \times 3.0 \,\mathrm{mm}$) と対極 (Ptカウンター電極 $5 \,\mathrm{cm}$) の材質は白金で,参照電極は水系参照電極 (Ag/AgCL) (RE-1B,ビー・エー・エフ (株)) であり,セル (SVC-3,ビー・エー・エフ (株)) の底面に対する電極面の高さを $5 \,\mathrm{mm}$ に設定する。作用極の電極面に対する法線方向は重力方向であるため,電解中に気泡が電極表面に堆積してしま

う。そこで、電解セル全体を水平面から約30°傾けた状態で実験を行った。磁場印加は、直径25 mm、高さ10 mmの円柱形ネオジム磁石 (Magfine)を用いた。作用電極の電極面に対し垂直にネオジム磁石の面を向け、電極面の中心からの距離L[mm]をスペーサーにより変化させた。図 2 は、使用した磁石の表面磁束密度分布である。磁石表面の円中心を原点とし、半径方向に7.5 mmの位置に作用極の電極面が位置するように磁石を配置した。事前にサイクリックボルタンメトリー (CV測定)を実施し磁性ナノ流体の還元電位は-1.3 Vであった。そこで本CA測定では十分に水電解が行われる-2.0 Vを設定値とした。初期電位を自然電位の0.43 V、ステップ電位を-2.0 Vとした。

2.2 実験結果および考察

図3に印加磁場強度を変化させた際のCA測 定の結果を示す。図3(a)は蒸留水, (b)は磁性ナ ノ流体の結果である。磁石と作用電極との距離 Lを変化させて実験を行った。ここでLが小さい ほど、より強い磁場が印加されることを意味す る。図3(a)より、蒸留水の場合、時間経過と伴 に電流密度がわずかに振動することがわかる。 これは気泡の発生によるものである。気泡が生 じると電極面とイオンとの接触面積が小さくな り電流値が低下する。気泡がある程度堆積した ところで気泡の合体や離脱などによりイオン接 触面積が増大し電流値が上昇する。この繰り返 しが電流値の振動の原因と考えられる。蒸留水 の場合、磁場の印加による電流密度に変化がな いことがわかる。水電解ではイオンが存在する ため、これが磁場に反応し、イオンに作用する ローレンツ力によりMHD対流が発生する[2]。 MHD対流による水電解の効率化に関する研究が 行われているが、本研究で印加した比較的弱い



(b) 磁性ナノ流体 図3. 印加磁場強度を変化させた際の(a)蒸留水, (b)磁性ナノ流体のCA測定

磁場強度ではMHD対流の影響がないことがわかる。図3(b)より、磁性ナノ流体の場合、蒸留水と同様に電流密度に振動が生じており、これは気泡の発生に伴うものと考えられる。磁場を印加すると、印加磁場が大きくなるほど(磁石と作用電極の距離Lが小さくなるほど)電流密度が大きくなることがわかる。すなわち電解量が大きくなる。MHD対流では1 T以上の磁場を印加する必要があることがわかっている^[2]。磁性ナノ流体を用いた水電解の場合、MHD対流を用いた水電解高効率化に比べて、約1/10程度の0.1 T程度で効果を発揮するため、より効果的に水電解の効率を向上することが可能である。

なお、長時間の電解実験後、作用極と対極表面に黒色の析出物が目視で確認された。また電解セルの下部には磁性微粒子の堆積物が確認された。磁性ナノ流体を電解液として用いた場合、磁性ナノ粒子の分散性を担保する界面活性剤がいずれかの原因により変質し、析出物または凝集物となっ

たものと考える。連続的な水電解を実現するためには、この析出物と凝集物の発生メカニズムを明らかにする必要がある。

3. 多孔質電極を用いた水電解実験

3.1 実験装置

実験装置および電解液は第2節と同じものを 用いた。ただし、電極は多孔質電極(GF-20-5F, 日本カーボン(株))を用いた。図4に示すよう に、磁気浮力によって電極が移動しないように 銅線(電気用裸軟銅線 AC 0.5mm, 田中電線 (株))及び白金線(1-136-0574, ケニス(株))を 用いて多孔質電極を固定した。多孔質電極に銅 線及び白金線を挿入することで固定した。なお、 多孔質電極の上部付近の銅線及び白金線は電解

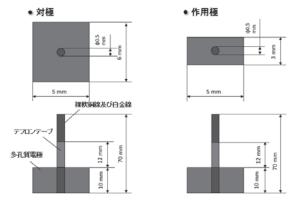


図4. 多孔質電極を用いた水電解実験における電極構成

液と接触する。この接触部分で電解反応が生じないように電気絶縁性のテフロンテープ (PTFE電気絶縁テープ、スリーエムジャパン(株))で覆い、電解実験を行った。電極の形状は図4に示す通りである。

3.2 実験結果および考察

図5に多孔質電極を用いた際のCA結果を示す。図5より、蒸留水においては2節同様に磁場によるMHD対流による影響がないことがわかる。一方磁性ナノ流体の場合、磁場の影響により電流密度が増加し、電解効率が上昇することがわかる。これは電極表面において発生した気泡が磁気排除効果により、電極表面から離脱し、イオンとの電子交換が促進されたためと考えられる。一方で、2節同様に

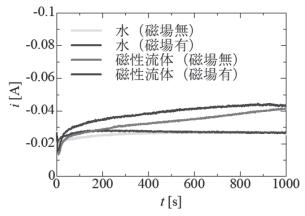


図5. 炭素多孔質電極を用いた際のCA測定

電解中に磁性ナノ粒子の電極表面への析出ならびに凝集・沈降現象が確認された。また、本実験で用いた炭素多孔質電極は、撥水性であり吸水性は~0.1%である。そのため、電解液は多孔質内部まで浸透することができず、本実験結果は多孔質電極表面近傍のみでの現象と考えられる。電極表面近傍のみでの磁気排除効果により水電解の効率が向上することから、今後多孔質電極の材質を改質することで、磁性ナノ流体と多孔質電極の融合により水電解技術の高効率化と小型化の実現が可能であるものと考える。

4. 結言

本研究では、水ベース磁性ナノ流体を電解液とし、磁場下における気泡に作用する磁気浮力を有効に利用することで、多孔質電極の水電解への適応とする新しい水電解技術の創生を企図した。水

電解への磁気浮力の影響を調査するために、磁性ナノ流体に磁場を印加した際のCA測定を実施し、磁場印加により電流密度が向上、すなわち水電解量が向上することを明らかにした。また炭素多孔質電極を用いたCA測定では、磁性ナノ流体を用いることにより蒸留水以上の電解量を得ることに成功し、磁性ナノ流体と多孔質電極の融合により水電解技術の高効率化と小型化の実現の可能性を見出すことができた。一方で、電解中に磁性ナノ粒子の電極表面への析出と凝集・沈降が観察され、水電解の連続運転に際しては、この磁性ナノ粒子の析出と凝集・沈降メカニズムを明らかにすることが必要である。

参考文献

- [1] 岩本 悠宏, 井門 康司, 高木 繁, 水電解用電解液, それを用いた水電解装置及び水電解方法, 特許第7114054号, 2022年7月29日
- [2] H. Matsushima, T. Iida, and Y. Fukunaka, Observation of Bubble Layer Formed on Hydrogen and Oxygen Gas-evolving Electrode in a Magnetic Field, J. Solid State Electrocem., Vol. 16, No. 2, pp. 617-623, 2012.