

「海流 MHD 発電・水素製造における海水電気分解反応に及ぼす磁場効果の解明」

神戸大学海事科学研究科

青木 誠

1 研究の背景と目的

世界的にエネルギーの需要が増大している現代において、石油・石炭などの化石燃料の市場価格が激しく変動するなど、エネルギー市場が不安定化している。また、化石燃料は枯渇の恐れもあるうえ、これらの利用に伴って温室効果ガスや NO_x 、 SO_x などを発生するため、地球温暖化や大気汚染といった地球環境問題にもつながる。これらの問題を受けて、低炭素社会の実現、エネルギー安全保障、新規エネルギー産業の創出が求められており、再生可能エネルギーを活用した高効率発電デバイスの開発、および新規エネルギー媒体として期待される水素の製造システムの構築が急務となっている。四方を海に囲まれたわが国にとって、海水や海流などの海洋再生可能エネルギーを活用して発電を行うとともにエネルギー媒体である水素を製造することは、再生可能エネルギー源を確保し有効利用するために極めて重要である。

本研究では、海水および海流の運動エネルギーを電気エネルギーに直接変換する海流 MHD (Magneto-Hydro-Dynamics) 発電に着目した。海流の運動エネルギーは、季節や天候に左右されないため、定常性が高いという利点がある。MHD 発電は電磁誘導の法則に基づいた発電手法であり、磁場と直交する方向に導電性流体を流すことで起電力（すなわち電気エネルギー）を得る（図1）。リニア型 MHD 発電機の場合、磁場 B 中での起電力 V_e は以下の式(1)で与えられる。

$$V_e = U \times B \times D \quad (1)$$

U と D はそれぞれ平均流速と平行な2電極間の距離である。この手法は機械的回転部を介さずに電気エネルギーを得る直接発電であるため、高いエネルギー効率が期待される。海流 MHD 発電では、導電性流体に海水を用い海流中に磁場を印加することにより起電力を得る。さらに海流 MHD 発電中には、電極上で海水の電気分解が起こり水素が生成するため、電気エネルギーと水素の両方を一挙に取得可能なハイブリッドシステムとして大いに期待できる。しかしながら、海水の電気分解中には塩素などの有害物質が生成することが知られており、電極耐久性や環境面で問題がある。そのため、海流 MHD 発電の実用化のためにはアノードでの塩素発生反応などの副反応を抑制する必要がある。また、イオンが溶解した導電性流体中に磁場を印加すると、電荷をもったイオンはローレンツ力を受けるため、海水電気分解反応特性（反応開始電位や副生成物種）が磁場の影響を受けると考えられる。

以上のことから、本研究では高効率でクリーンな海流 MHD 発電・水素製造用電極の開発を目指し、磁場が海水電気分解反応に及ぼす影響を解明することを目的とした。

2 研究方法・研究内容

本研究では、電解質溶液として海水を模擬した 3.5% NaCl 水溶液を用いた。溶存酸素の影響を排除し塩化物イオン由来の反応を詳細に解析するため、溶液は窒素で脱気した。

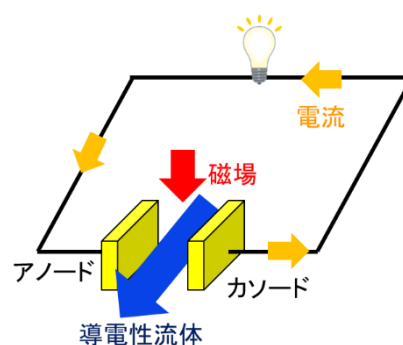


図1 MHD 発電の模式図。

海水電気分解および副反応がの電位や電流値が磁場から受ける影響を詳細に調べるため、参照極を導入した三電極式での電気化学測定を行った。図2は、自作した海流 MHD 発電用チャンネルフローセル (MHD cell) の模式図である。セル本体およびチャンネル用スペーサーは Kel-F blocks と Teflon sheet を用いた。MHD 発電に関与する平行な2電極には Pt 板を用い、その一方を作用電極 (working electrode ; WE)、もう一方を対極 (counter electrode ; CE) とした。CE での反応が WE での反応を制御しないよう、Pt 線を接続し CE 全体の表面積を大きくした。参照極 (reference electrode ; RE) には Ag/AgCl 電極を用いた。WE の電位はポテンショスタットにより制御し、海水中で電気化学反応 (海水電気分解反応) を観測した。溶液がフローするチャンネルの厚さは 0.5 mm であり、WE と CE (Pt 板部分) の2電極間を流れる溶液が層流となるように設計した。この MHD cell をテフロン製のチューブによって溶液タンク、送液ポンプ、および流量計と接続し、クライオスタットのマグネット部分に位置するように 7 T 級クライオスタットの室温ボア内にセットした。ここで、WE と CE の2電極間に磁場が正しく印加され、溶液がフローしたとき、溶液中のイオンにローレンツ力が働くはずであるが、本実験配置ではアニオンが WE 付近に、カチオンが CE 付近に引き寄せられるような向きにセルをセットした。

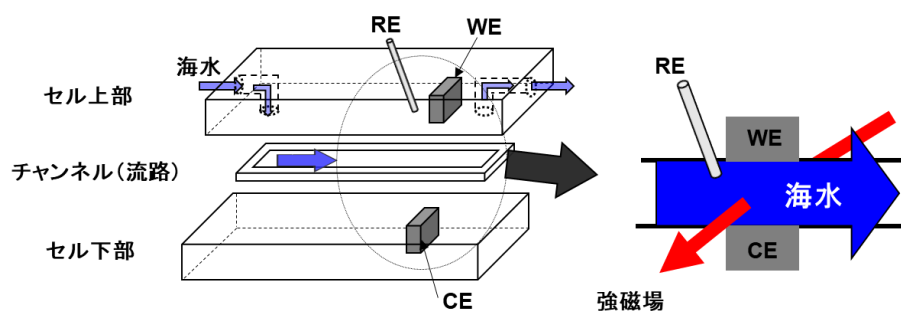


図2 MHD cell の模式図。海流の向きと磁場の向きそれぞれに対して WE と CE 間に働く電場が垂直となるようにクライオスタット内にセットし、磁場を印加することで海水中のイオンにローレンツ力が働く。

流速 3.2 m s^{-1} で海水を流し磁場を印加した状態でポテンショスタットによって電位を制御して電極反応開始電位と反応電流値を測定し、塩素の発生の有無は間接ヨウ素滴定によって評価した。

3 研究成果

磁場印加実験の前に、Pt 電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。図3に 3.5% (0.62 M) NaCl 溶液および 0.31 M Na₂SO₄ 溶液中、電位範囲 -0.80 V から 1.15 V vs. Ag/AgCl を掃引速度 0.1 V s^{-1} で測定した CV を示す。負電位方向への電位掃引では、Pt 電極上への水素吸着 (H-UPD) に起因する特徴的な電流が -0.6 V 付近に観測された。さらに -0.7 V より負電位側に電位をスキャンすると水素発生電流が観測された。正電位方向への電位掃引では、NaCl 溶液と Na₂SO₄ 溶液の両方で 0.8 V 付近に酸化電流が観測された。このことから、0.8 V 付近の電流は塩素種 (Cl⁻) ではなく酸素種 (OH⁻) による酸化反応に由来すると考えられる。Na₂SO₄ 溶液中よりも NaCl 溶液中のほうが電流値が小さいのは、OH⁻ だけでなく Cl⁻ が電極表面に吸着し、酸素種由来の反応面積が小さくなっ

ているためであると考えられる。さらに正電位に電位をスキャンすると 1.1 V あたりから NaCl 溶液中でのみ大きな酸化電流が観測された。このことから、1.1 V 付近から観測された酸化電流は塩素種由来の反応に起因するものと考えられる。この反応での生成物を同定・定量するため、1.15 V で電位を保持して反応を進行させたサンプル溶液を作成し、間接ヨウ素滴定を行った。まずサンプル溶液に硫酸を加えて酸性条件下にし、ヨウ化カリウムを加えたところ、無色透明であったサンプル溶液がわずかに褐色になった。これは加えたヨウ化カリウムが酸化して I_2 が生成したことを示しており、サンプル溶液中に酸化剤である塩素 (Cl_2) が含まれていることが示唆された。生成した I_2 をチオ硫酸ナトリウム溶液での電位差滴定によって定量し、サンプル溶液に含まれていた Cl_2 の量を求めたところ、 6.0×10^{-7} mol であった。ここで、1.1 V 付近から観測された酸化電流がすべて Cl_2 発生反応によるものであると仮定すると、1.15 V で電位を保持した際の電気量から求めた Cl_2 の発生量は 4.7×10^{-7} mol である。この値は、間接ヨウ素滴定によって求めた値と一致しない。つまり 1.1 V から観測された電気化学反応では、塩素発生以外の反応 (1 電子反応) も進行していた、または発生した塩素の一部が次亜塩素酸 ($HClO$) となったことなどが考えられる。

塩素種由来の酸化電流および水素発生の還元電流が磁場から受ける影響を解明するため、磁場印加・NaCl 溶液フロー条件下で電気化学測定を行った。図 4 は磁場を印加し NaCl 溶液をフローした状態で CV 測定を行ったときの 1.15V での酸化電流値を磁場強度に対してプロットしたものである。なお、任意の磁場を印加した電気化学測定の前に、毎回磁場印加なしの状態 (すなわち 0T) で CV 測定を行い、長時間の測定によって温度変化などによる電位シフトがないことを確認した。WE で反応活物質である Cl が消費されると、濃度差が発生して沖合から Cl が WE 付近に輸送されてくる。ここで、前述した通り本実験配置では磁場が正しく 2 電極間に作用していれば、濃度差による輸送だけでなくローレンツ力によっても反応活物質である Cl⁻ (アニオン) が供給され、1.15 V での電流値は増加するはずである。図 4 に示すとおり、印加した磁場強度の増加にともない電流値も増加しており、磁場印加なし (0 T) と比較した 7 T での電流値増加量は約 0.72 mA cm^{-2} であった。また、磁場印加なしの時と 7 T を印加した時の反応開始電位はそれぞれ 1.07 V と 1.06 V であり、その差は 10 mV であった。この差は式(1)から計算した起電力の値 11.2 mV と近い値となった。これらの結果は、WE と CE の 2 極間に正しく磁場が作用し、アニオン (Cl⁻) にローレンツ力が働いていることを示しており、自作したフローセルで海流 MHD 発電を模擬できていることが明らかとなった。

図 5 は NaCl 溶液をフローし、磁場を印加した状態で CV 測定を行ったときの -0.78 V、

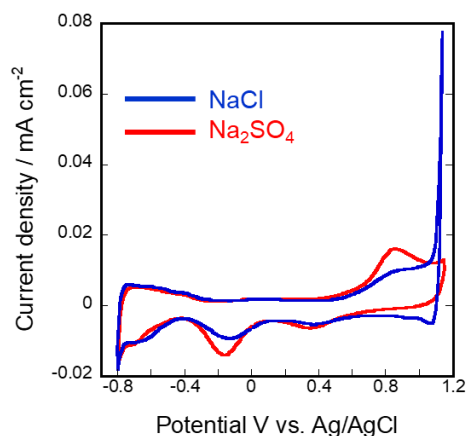


図 3 3.5% NaCl 溶液および 0.31 M Na_2SO_4 溶液中での Pt 電極の CV. 電位範囲 -0.80 V から 1.15 V、掃引速度 0.1 V s^{-1} .

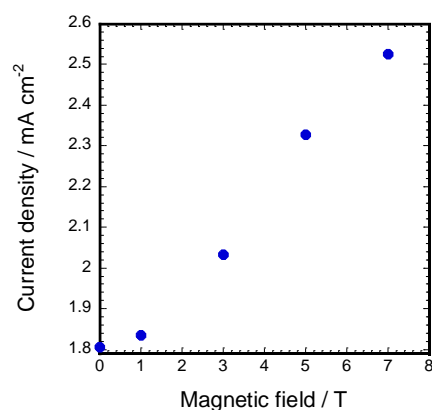


図 4 1.15 V での酸化電流密度と印加した磁場強度の関係。磁場強度の増加にともない、酸化電流密度も増加した。

すなわち水素発生の還元電流値を印加した磁場強度に対してプロットしたものである。前述した通り、2電極間に磁場が正しく作用していれば、反応活物質である H^+ (カチオン) はローレンツ力によって還元反応が進行する WE ではなく反対の CE の方に引き寄せられることになる。そのため、WE への活物質の供給が阻害され、還元電流値は小さくなると予想される。図5では、磁場を印加した時わずかに電流値の減少が確認された。磁場印加なし (0T) と比較した 7T での電流値減少量は、約 0.18 mA cm^{-2} であった。電流値が減少したという結果は酸化反応の結果同様、WE と CE の2電極間に正しく磁場が作用し、イオンにローレンツ力が働いていることを示している。しかしながら、Cl⁻が反応活物質であると考えられる 1.15 V での酸化電流値の変化率 (ca. 0.72 mA cm^{-2}) と比較すると、その変化率は 1/4 であり、磁場が水素発生反応に及ぼす影響が小さいことを示唆している。この違いは、各イオンの移動度、すなわちモル伝導率が関係しているのではないかと考えている。WE で反応活物質であるイオンが消費されると、濃度勾配が発生して沖合から WE 付近にイオンが輸送されてくる。このとき、イオンの移動のしやすさはそれぞれのイオン種により異なり、その指標となるモル伝導度は Cl⁻で $76.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。一方、 H^+ は水素結合を介したプロトンジャンプ機構によって移動するため、モル伝導率は非常に大きく、Cl⁻のおよそ 4.5 倍の $349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。よって、プロトンが関与する水素発生反応では、ローレンツ力によってプロトンが CE 付近に引き寄せられたとしてもプロトンジャンプ機構による WE へのプロトン移動が非常に速く WE に供給されるのプロトン濃度にあまり影響を及ぼさないため、Cl⁻が関与する酸化電流値の変化率に比べてその変化率が小さくなったのではないかと考えた。

本研究では、海流 MHD 発電の進行中の海水電気分解反応に対する磁場の影響を明らかにするために、リニア型海水 MHD 発電機を再現するフロー型電気化学セルを作製し、3.5% NaCl 溶液フロー、磁場印加条件下で電気化学測定を行った。1.1 V 付近から観測された酸化反応では、Cl⁻が活物質として働き、Cl₂や HClO が発生していることを明らかにした。また、Cl⁻が関与する反応と H^+ が関与する反応が磁場から受ける影響の大きさが異なることを解明し、反応活物質であるイオンのモル伝導率が、海流 MHD 発電条件下での海水電気分解に影響を及ぼす重要なファクターであることを明らかにした。

4 生活や産業への貢献および波及効果

新規エネルギー媒体として期待される水素は長期保存も可能であり、消費地への輸送も簡便であるため、水素製造・貯蔵技術の確立はクリーンエネルギー社会実現において非常に重要である。本研究で着目した海流 MHD 発電では、発電と同時に水素も得ることができ、新規ハイブリッド発電・水素製造システムとして期待できる。また、本研究では海流 MHD 発電条件下 (強磁場下) での海水電気分解反応について解析を行ったが、強磁場下での海水電気分解反応に関する知見は、太陽光発電などの他の再生可能エネルギーを利用した海水電気分解による水素製造システムの構築にも応用可能であり、再生可能エネルギーの高効率活用を実現し、地球環境問題やエネルギー需要増大などの社会的問題解決に大いに貢献することが期待できる。

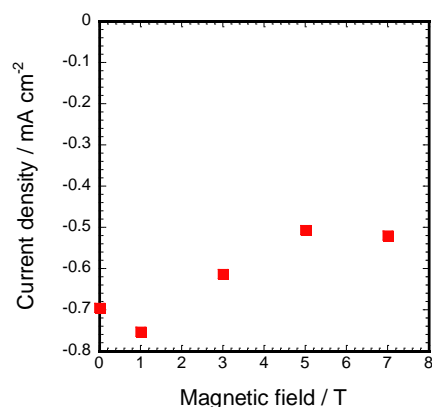


図5 -0.78 Vでの還元電流密度と印加した磁場強度の関係。磁場強度の増加とともに、還元電流密度は減少した。