

研究成果報告書

研 究 題 目		電離水素水を応用した夜間も発電可能な水の光分解型ソーラー燃料電池の開発	実 施 年 度
			26・27 年度
代 表 研 究 者	所 属	呉工業高等専門学校・環境都市工学分野・教授	
	氏 名	及 川 栄作	印
1. 研究の目的・背景 我が国における将来のエネルギー供給手段は東日本大震災後に大きな変革に迫られ、また多発する自然災害に強い分散型で多種多様な再生可能エネルギー利用が求められている。太陽光発電の現状は、日射量により影響することや夜間の発電ができないこと、太陽光の電力への変換効率が低いこと、導入コストがかかることなどの課題がある。バイオガス発電は有機物分解により生成したメタンガスや水素ガスなどをガスタービンなどにより電気に変換する際に、さらにエネルギーを必要とする方法であり、発電コストの課題がある。また水素ガスにおいては爆発の危険性があり、貯蔵や運搬に課題がある。このような中、提案者らは、通常の水には含まれない H^- (ヒドリド) イオンを豊富に含む電離水素水を開発している。電離水素の製造法は 2 つあり、1 つは水素化金属を水に投入する方法であり、もう一つは特殊な微生物を水に投入する方法である。電離水素水は、水中の水素分子と水素イオンに双方向性の反応を生み出し、分子とイオンが行ったり来たりする状態 ($\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}^-$) を生じさせることができる。この水素分子と水素イオンの双方向性の反応は、太陽光などの外部エネルギーにより活性化できると推測されている。すなわち、この水は太陽光照射により、酸化チタンによる水の光分解（光触媒）と同様な現象を水全体に発生させることができる技術であると考えられている。光触媒による発電法と異なる点は、発生した水素ガスを利用するのではなく、水素をイオンとして扱う点、水中の水素イオンから直接電子を取り出す点、一度分子とイオンの双方向性の状態を作ってしまうと、繰り返し反応を生じさせることができることから、夜間でも発電できる利点がある。さらに、水素をイオンとして扱うことから、爆発や貯蔵および輸送の課題を解決する方法でもある。2 電子を有するヒドリドの研究は、水素の吸蔵とバッテリー開発の観点から、金属などの個体中での研究が進められているが、水中での研究は、水中のヒドリドイオンの測定法が知られていないことから、ほとんど行われていない。このような中、提案者らは電離水素水に電子を受け取る電極として半導体を接続してやれば、発電が可能になるのではないかと考えた。そこで、本研究は各種の半導体を電極に用いて整流回路を構築した場合に発電可能で有るか否かや、発電できた場合の電流や電圧値の特性を調べる。また、最適な電極を決定した上で、電離水素水の特徴である水素分子と水素イオンの双方向性の反応を活かして、長期間の持続的な発電が可能な、新規の水を燃料として発電することが可能な燃料電池の開発を目指す研究である。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

① 電極の検討

電極は、陰極にマグネシウム、またはマグネシウムカルシウム合金を用い、陽極に銅、または酸化銅（P 型半導体）のそれぞれ金属板を用いた。実験の結果、電極の消耗や付着物による劣化の少ない、陰極にはマグネシウムカルシウム合金、陽極には、酸化銅を用いた場合に良好な発電と持続性が示された。さらに、特注により白金メッキの独自の構造の電極を試作し、実験を試みようとしたが、構造に課題が見つかったことから修正が必要となり、今後検討を行う。

② 電解液の検討

発電に供する電解液の最適化を図るために、水素発生量が高く、より水素の発生持続時間が長い電解液の検討を行った。この結果、水素化金属の種類によって、水素発生量や水素発生持続時間に大きな違いが示された。これまで、水素化カルシウムを用いた研究を進めて来たが、以後はさらに長期間発電可能な他の水素化金属により作製した電離水素水も検討することにした。

③ 発電槽の作製

アクリル板で作製した 1L 容器の 2 槽の間にイオン交換膜を配した発電槽（特許出願もあり、詳細は省く）を構築した。これを用いて上記の電解液を加え、上記の電極を用いて発電実験を行った。この結果、約 3 カ月間 1.0V～1.2V の持続的な発電が確認された。

④ 長期運転実験

電解液は微生物を用いて作製した電離水素水を用いた。昼は発電槽に太陽光が当たる条件で、電圧、電流、溶存水素濃度、酸化還元電位の経日変化を調べた。この結果、電圧の初期値は 1.2V ほどあり、途中で LED ランプの点灯を行っても、30 日間 1.2V の電圧が流れた。その後、80 日経った後も 1V 以上の電圧が流れ続けた。電流の初期値は、100mA であったが、その後 LED（電圧を増幅する基板を導入）を点灯している間は、20mA～40mA 発生し、80 日間以上経過した後は、昇降を繰り返しつつも 200mA と高い傾向が示された。最終的に、約 90 日間電圧および電流が維持された。溶存水素濃度は、90 日間経過しても、1ppb～5ppb 前後が検出され続けた。これらの実験より、太陽光を当てた条件で微生物により作製した電離水素水により、昼夜問わず約 3 か月間発電できる発電法を開発することができた。

⑤ 電離水素水の活性化法の検討

3 カ月以上の更なる長期間の発電にあたり、電流値や電圧値の不安定性は、電極の劣化と水素分子とイオンの双方向性反応の低下にあるのではないかと考え、この反応の低下を抑える方法の検討を行った。具体的には、2 つの外部から物理的な刺激を与える方法である A 法および B 法の検討を行った。この結果、いずれの方法でも、活性化できることが示された。これらの活性化法を導入した発電の持続性は今後の課題である。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

1)当初の計画通りに、燃料電池の評価装置として、電流、電圧、抵抗値などを一度に計測可能なソースメーターを購入し、燃料電池の特性評価に用いた。

2)特別の構造をした 1L の電離水素水を添加して発電するための、発電槽を特注により作製した。この際、イオン交換膜、カルシウムマグネシウム電極板、銅板は、装置の形状に合うように、同時に作製を依頼した。作製した発電槽により、約 3 か月の発電が可能であることを、確認できた。

3)当初の各種の電極を用いて比較検討する計画から、特別の構造をした、白金電極の作製を特注により作製した。この電極を用いて実験を試みようとしたが、構造に課題が見つかり、構造の修正が必要となり、今後検討課題となった。

4)消耗品においては、電離水素水の水質評価の目的で用いている、酸化還元電位を測定するための、ORP 計の電極の劣化による交換、水素発生量をモニタリングするための溶存水素計の電極の膜交換と調整費が充てられた。また、電離水素水を作製する際に、微生物の培地などを秤量する際に用いる、薬包紙を購入した。さらに、電離水素水の酸化還元の状態の把握や維持する目的で、酸化還元指示薬のメチレンブルー、還元剤のユビキノンを購入した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

研究の結果、約 3 カ月間に渡り、電圧値が 1.2V～1.0V を維持したまま、夜間でも発電可能な燃料電池の開発を行うことができた。課題としては、電流値が不安定である点があり、この原因は、電極の劣化と水素分子と水素イオンの双方方向性の反応の低下にあると考えられた。3 カ月間の稼働時間が可能になり、安価であれば使い捨てでもかまわないというニーズには、ある程度対応できていると考えている。一方で、多少高価でも、寿命が長い方が良いというニーズには、白金などの劣化の少ない電極の使用や電極の構造および発電槽の構造を検討し、更に 1 年以上の寿命の電池の検討が必要である。

最近、当研究室では、水素分子とイオンの双方方向性の反応の状態を評価する方法の開発ができつつあり、本方法により、日々の発電槽内の電離水素水の状態のチェックを行いながら、実験が可能になって来ている。一方で、今回明らかになった、水素分子とイオンの双方方向性反応の活性化法を用いることにより、水素分子とイオンの双方方向性の反応が低下してもある程度の活性の復元が期待できる。更に、この発電槽の小型化や、直列や並列に複数個連結した電池の検討を行い、電圧値や電流値の向上を検討し、携帯電話やパソコン程度へ電気を供給できる、5V～20V を出力できる発電槽の構築の検討を行って行きたい。

今後は、上記のような新たな技術を導入し、1 年間以上安定的に発電可能な燃料電池の開発を行って行き、水の添加だけで、長期間発電可能な電池の実用化を目指して行きたい。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

・学会発表 4 件

1)馬越唯斗,及川栄作,及川胤昭, 微生物を用いたヒドリドイオン水から水素の発生, 日本農芸化学会 2015 年度大会, 岡山市, 2015 年 3 月.

2)馬越唯斗, 及川栄作, 根粒菌による電離水素水から水素の発生, 第 67 回土木学会中国支部研究発表会, 山口市, 2015 年 5 月.

3)及川栄作, 及川貴志, 電離水素水の特徴と応用, 日本マイナスイオン応用学会主催第 15 回マイナスイオン応用フォーラム, 東京都, 2015 年 9 月.

4)及川栄作, 馬越唯斗, 及川胤昭, 微生物によるヒドリドイオン水を生成する酵素, 第 67 回日本生物工学会大会, 鹿児島市, 2015 年 10 月.

・学術論文 1 件投稿予定、特許 2 件出願予定