

電着塗装と水素回収

水素同位体の選択

2023年5月18日 関西コーティングジャパン
塗装セミナー 於 インテックス大阪

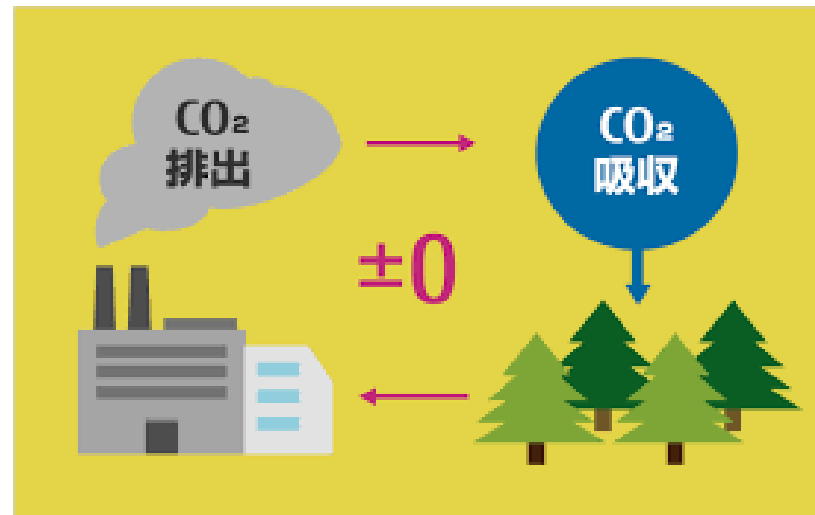
IPCO関西分科会
トリチウム水クラスター懇話会

古野伸夫

連絡先 : 090-3928-1348 Furuno.nobu@gmail.com

カーボンニュートラル とは

温室効果ガスの
排出量と吸収量を均衡
させること



2020年10月 政府（菅内閣）は
2050年までに温室効果ガスの**排出を**
全体としてゼロにする、
カーボンニュートラルを目指すことを宣言しました



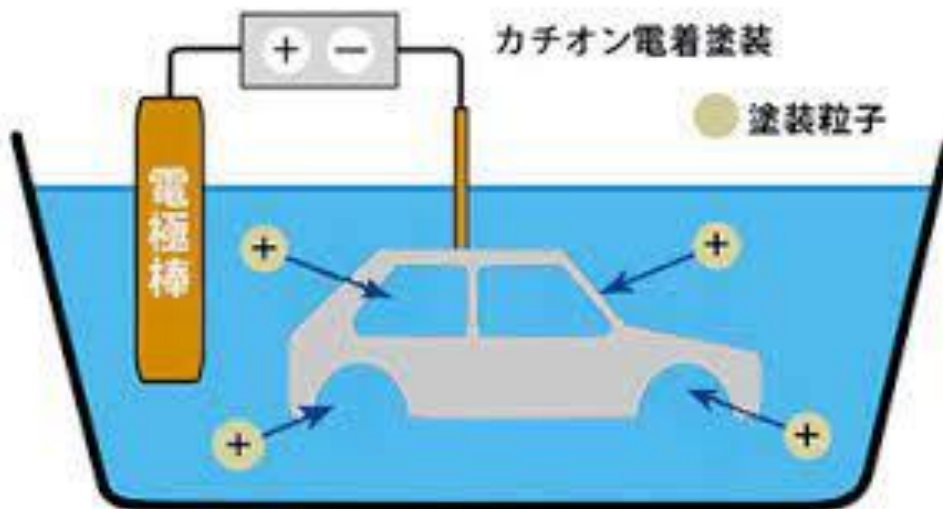
水素社会がやってくる

水素需要が急速に高まっている

2023年5月18日

電着塗装とは

水溶性塗料を入れたタンクの中に被塗物（自動車）を浸し、これを陽極、または陰極として直流電気を流し、塗膜を密着、形成させる塗装方法

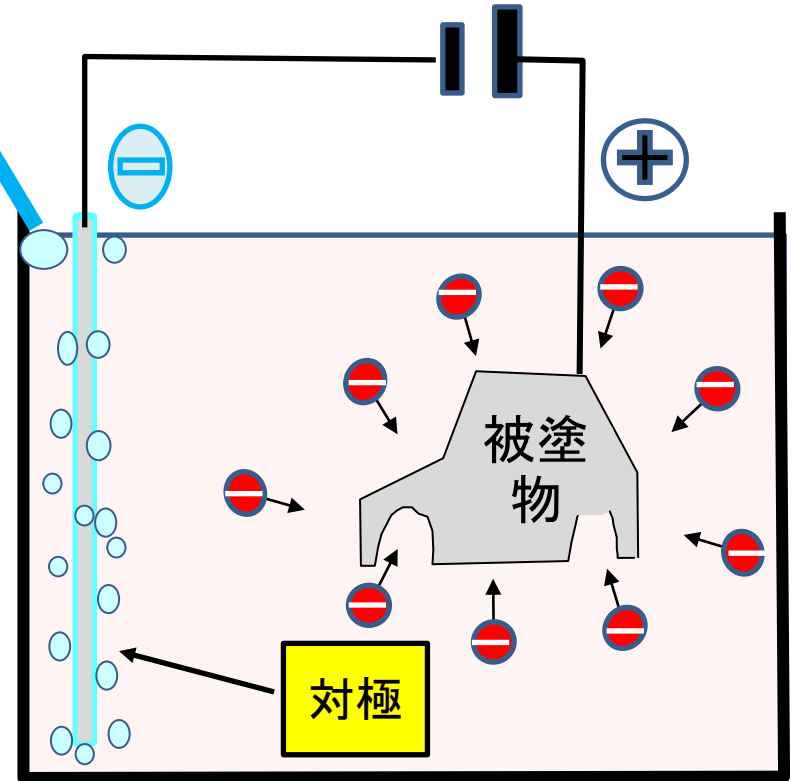
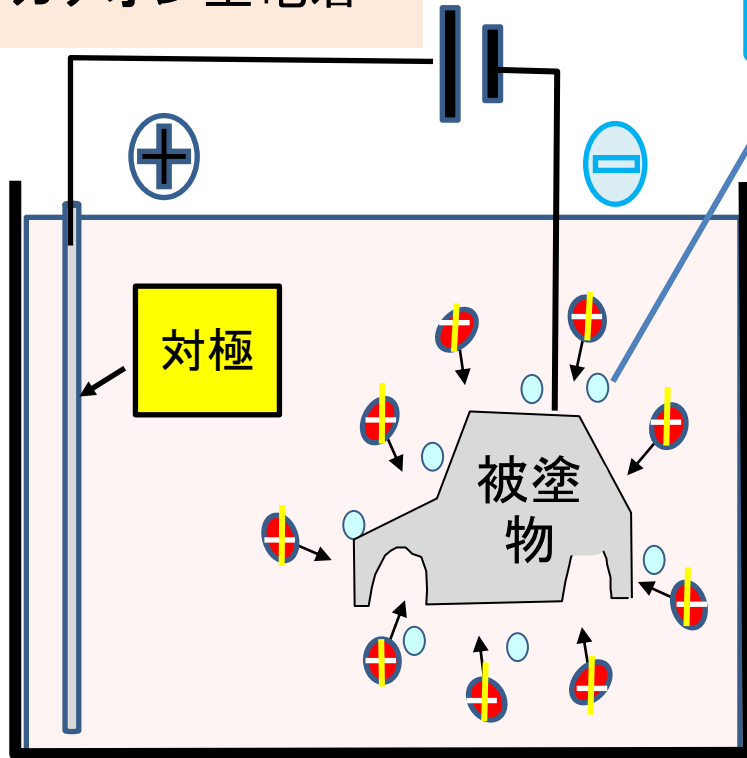


現在、
ほぼ全世界の自動車の
下塗り塗装ではカチオン型
電着塗装が行われている

**アニオン型電着塗装も
各種方面で行われている**

アニオン型電着

カチオン型電着



被塗物電極で水素発生は僅少で、
ここで増やそうとすると塗装効果を損なう

例えば、酢酸ソーダを添加すると
水素は増えるが、塗膜剥離し易い

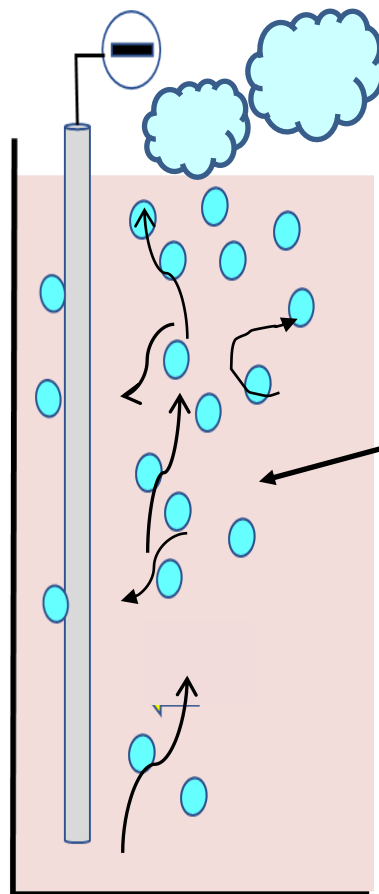
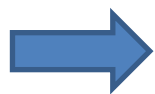
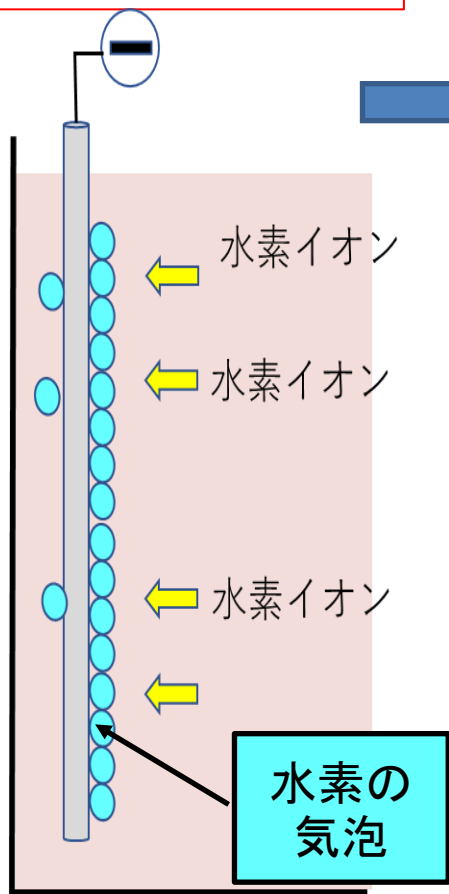
対極での水素の徹底回収は
電着塗装効率を高めます！

水素ガスすべて回収するほどに塗装効果が高まる！

水素ガス気泡の捕捉 課題

気泡が電極を覆い
電気抵抗が増大

安易な攪拌



気泡は
電解液に拡散し
電気抵抗を増大し
高電圧が必要になり
コストが嵩む要因

水素の同位体について
軽水素ガス
重水素ガス
三重水素ガス
(トリチウムガス)
を分別できていない
ごちゃまぜ
無頓着

ここで技術革新！

電極固体表面で液体の水から気体が生成する混相、不均一化学反応です

平板状の電極の課題

1. 電極の発熱対策が難しい
2. 電力線が集中する
3. 電流密度が高い
4. 電極電位が高い
5. 電極反応の種類が多くなる

水素の同位体、軽水、重水、三重水
各種を電解し得る複雑な系になっている

平板の
角の部位

尖端部

・先端部が少ない
・管状電極内部に
液を通じることで、
低い温度に設定
管理できる！

重水、三重水の分解
が抑制され、
軽水の分解が優先する
簡素な系になる。

安価な水素製造装置

これは=アニオン型電着塗装設備に相当

水素社会で持続可能な工業塗装である

円筒
隔膜
電極

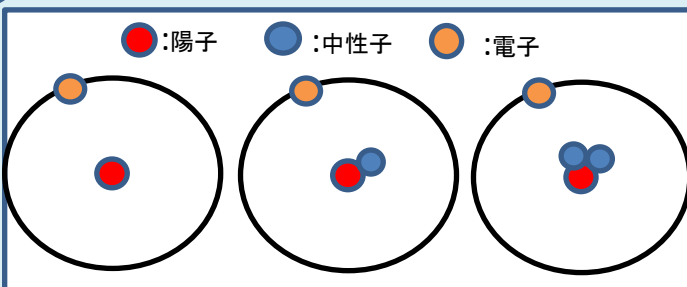
管状の電極 1985 乙第5745号

<https://cir.nii.ac.jp/crid/1110001310225927552>

軽水素・重水素・三重水素(トリチウム水素)ガスの特徴

水素

水素イオン(原子)の状態



呼称	軽水素	重水素	三重水素
表示	^1H	^2H	^3H
質量数	1	2	3
陽子	1	1	1
中性子	0	1	2
電子	1	1	1
存在比率	99.99%	0.02%	ごく微量

軽水素は
質量(重さ)に
大きな違いがあります

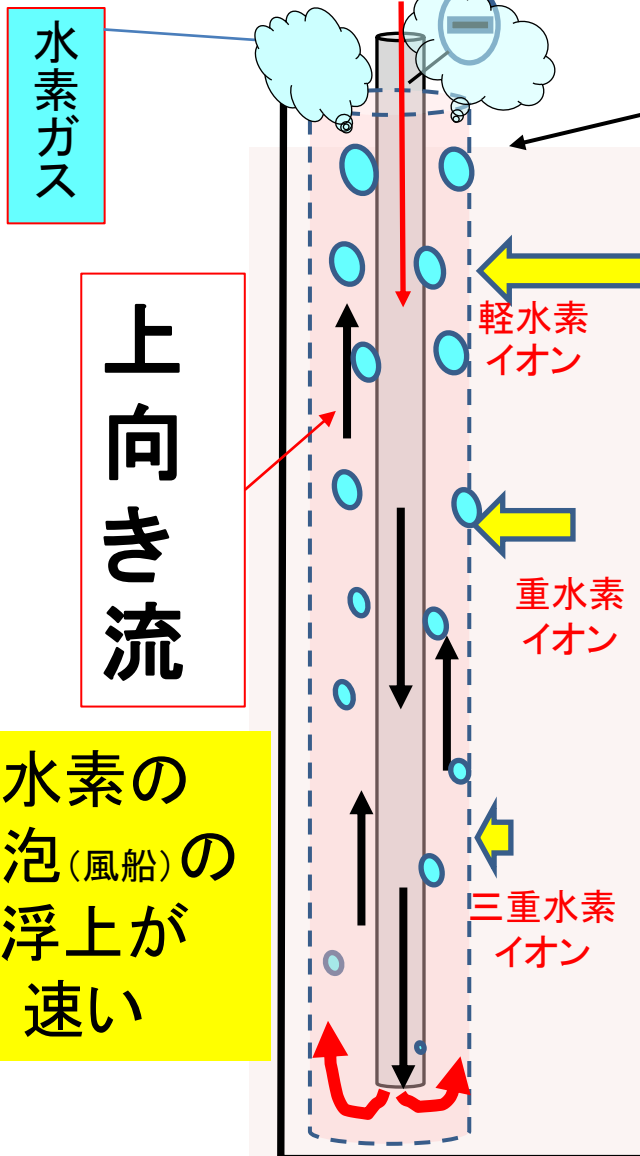
際立って軽い

これを更に
分別しよう

塗装事業ではどうでもいい??

水素製造事業では重要です

円筒型隔膜電極 (カートリッジ)



イオン交換膜の「隔膜室」

- ①水素ガスが拡散しないように、陰極をイオン交換膜で囲った「隔膜室」を作ります
- ②陰極を平板からエッジの少ない円筒に変更します
- ③「隔膜室」内液を円筒電極を通じて循環させます

- 圧力管理できることで水素を捕捉しやすい
- 水素の気泡が陰極面から離脱し易い
軽水素ガスは重水素ガスより浮上し易い！！

水素イオン (プロトン) は重水素イオンの数十倍動きやすいから、軽水は重水より電気分解し易い。

ガス気泡の排除を円滑にすると、
軽水の分解が優先し、重水 (三重水を含む) が濃縮する。

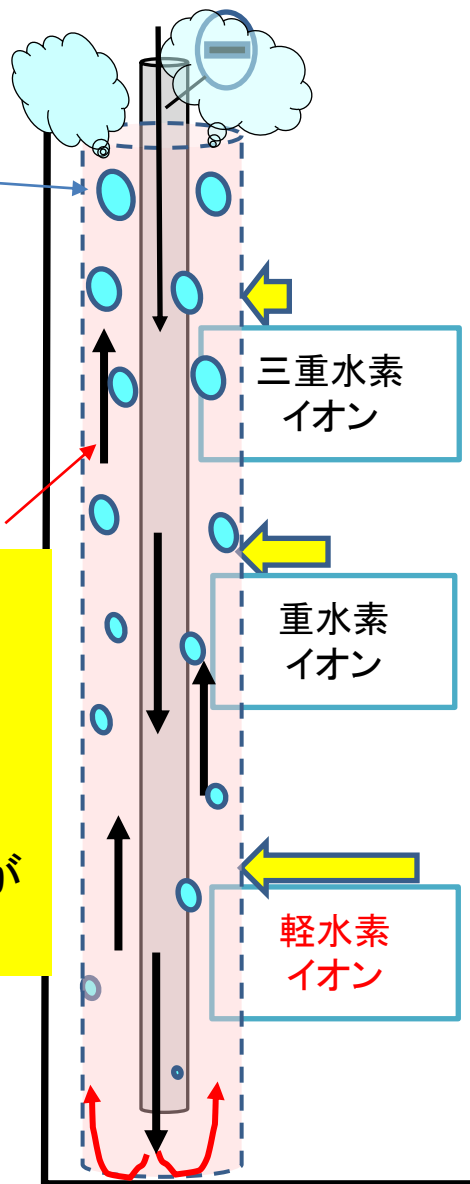
参考：トリチウム水を含む重水を濃縮する求心沈降分離装置の操作事例

http://www.fineclay.co.jp/materials_data/20221026_PabuCome2.pdf

尖った部位で早く効果的に流れる


水素ガス

イオンの移動度
動きやすさは
イオンの質量が
最小の1である
軽水素イオン、
プロトン(陽子)が
特異的に速い



- 室内液の循環で管状電極を定温管理し易い
(電極が高温になるほどに電気抵抗が増大対策)
- 管状電極表面に真に優れた触媒を塗布し、
電極反応を管理して軽水素の選択性が高まります
(電気分解し易い軽水素が選択される)

循環流の調整で、
軽水素のみの電気分解に
必用十分な電圧で済む
水素製造コスト減=塗装効率向上



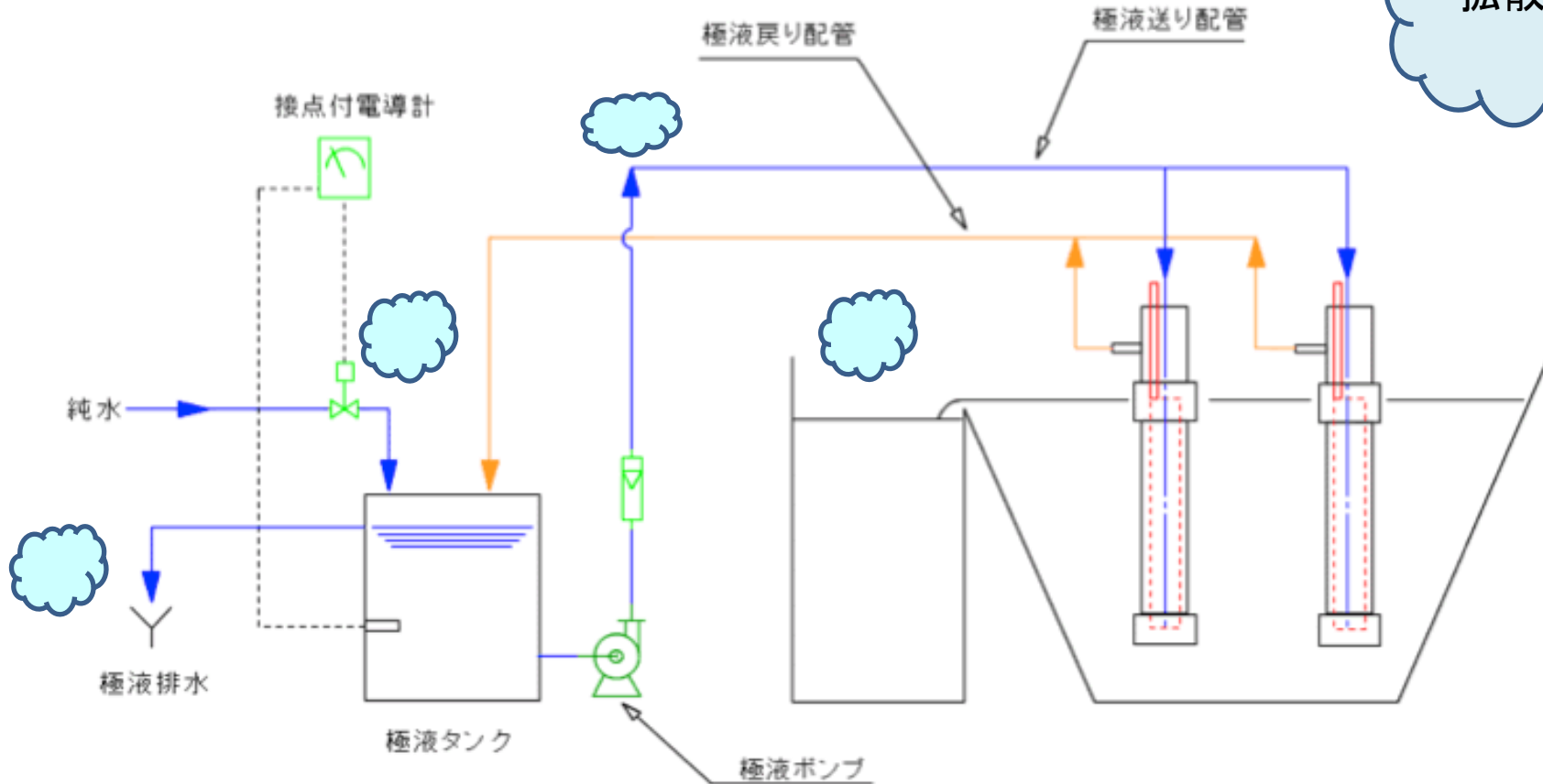
車体電極が
コンベアに
吊るされる

規格化されたカートリッジの数で
いくらでも巨大な電解槽に対応できます

自動車車体の塗装ラインの隔膜電極装置例: **量産品が普及している**
塗料といういわば懸濁汚水でも「水電解」できる実例です
様々な有用懸濁水、汚染水に応用できるカートリッジです。

隔膜電極室内液の循環

拡散



ガス回収装置の設置箇所

目視できない微細気泡も含め、
気体を100%回収する「覚悟」が大事です

特許666176
仔細面談

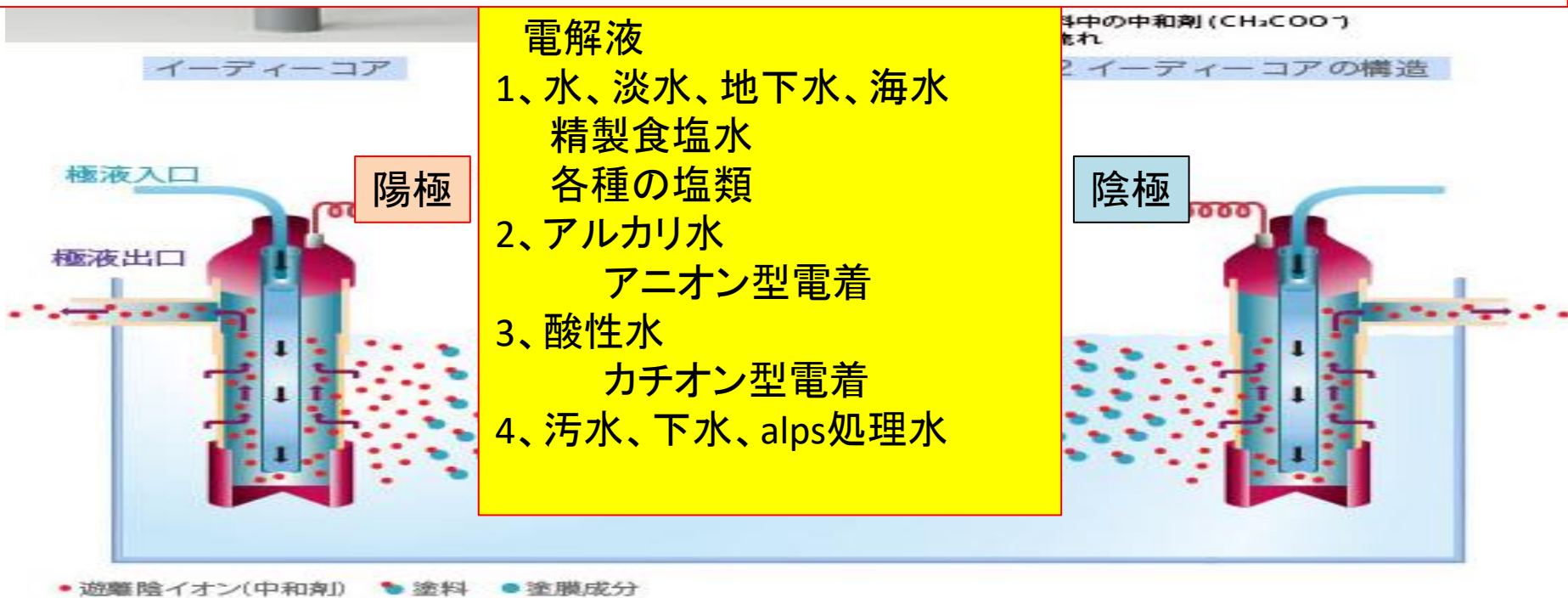
気密性に優れたカートリッジ、

1, 大量生産、安定供給のため、国際的に規格化されるだろう

2, イオン交換膜の極性、

2-1 アニオン型(カチオン型電着用) 現在大規模に実用化の実績、

2-2 カチオン型(アニオン型電着用) **自然に易しい安価な素材が使える**



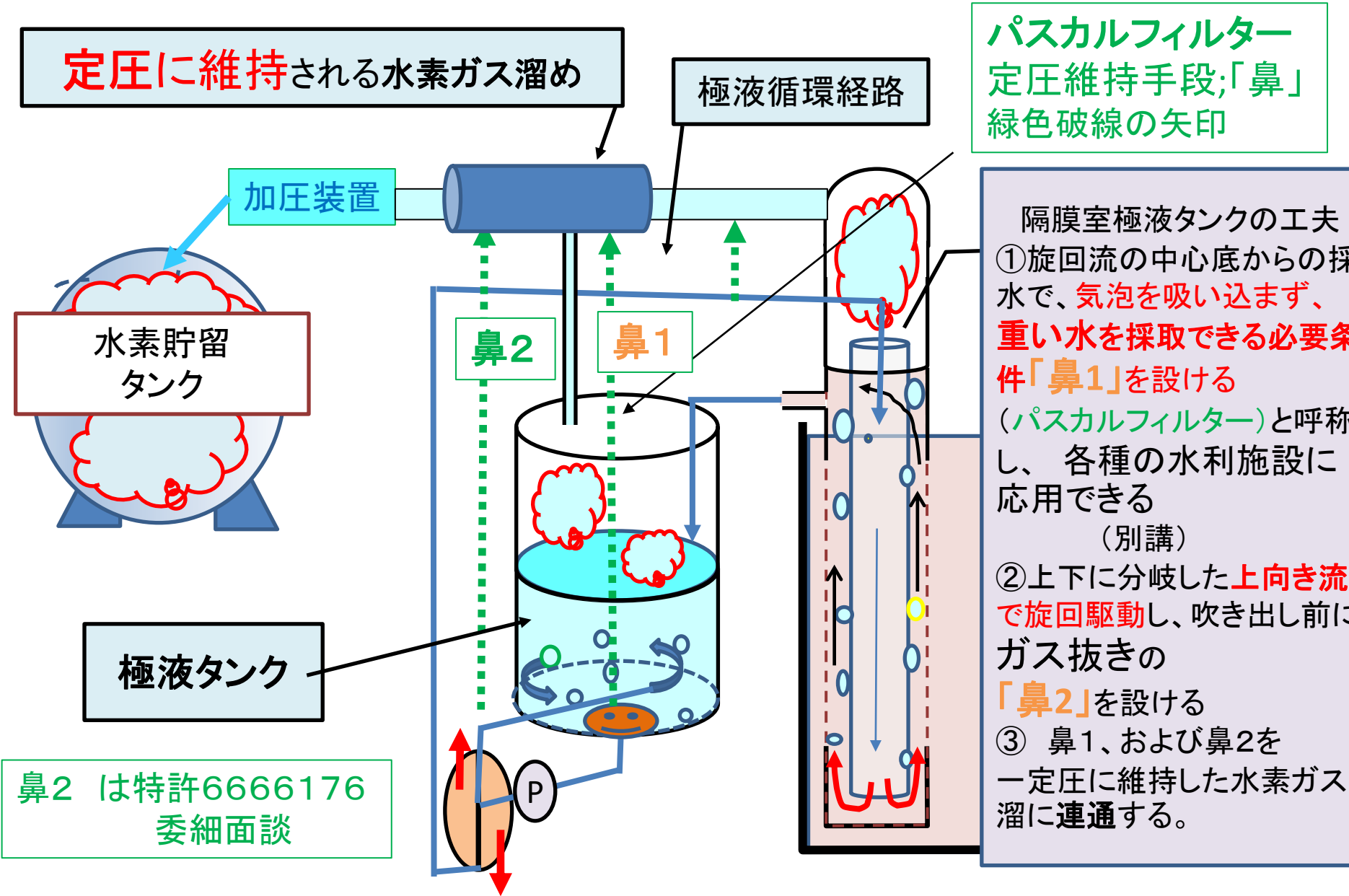
電解液

- 1、水、淡水、地下水、海水
精製食塩水
各種の塩類
- 2、アルカリ水
アニオン型電着
- 3、酸性水
カチオン型電着
- 4、汚水、下水、alps処理水

図13 電着塗装における原理

水素ガス(微細気泡)捕集の工夫 3

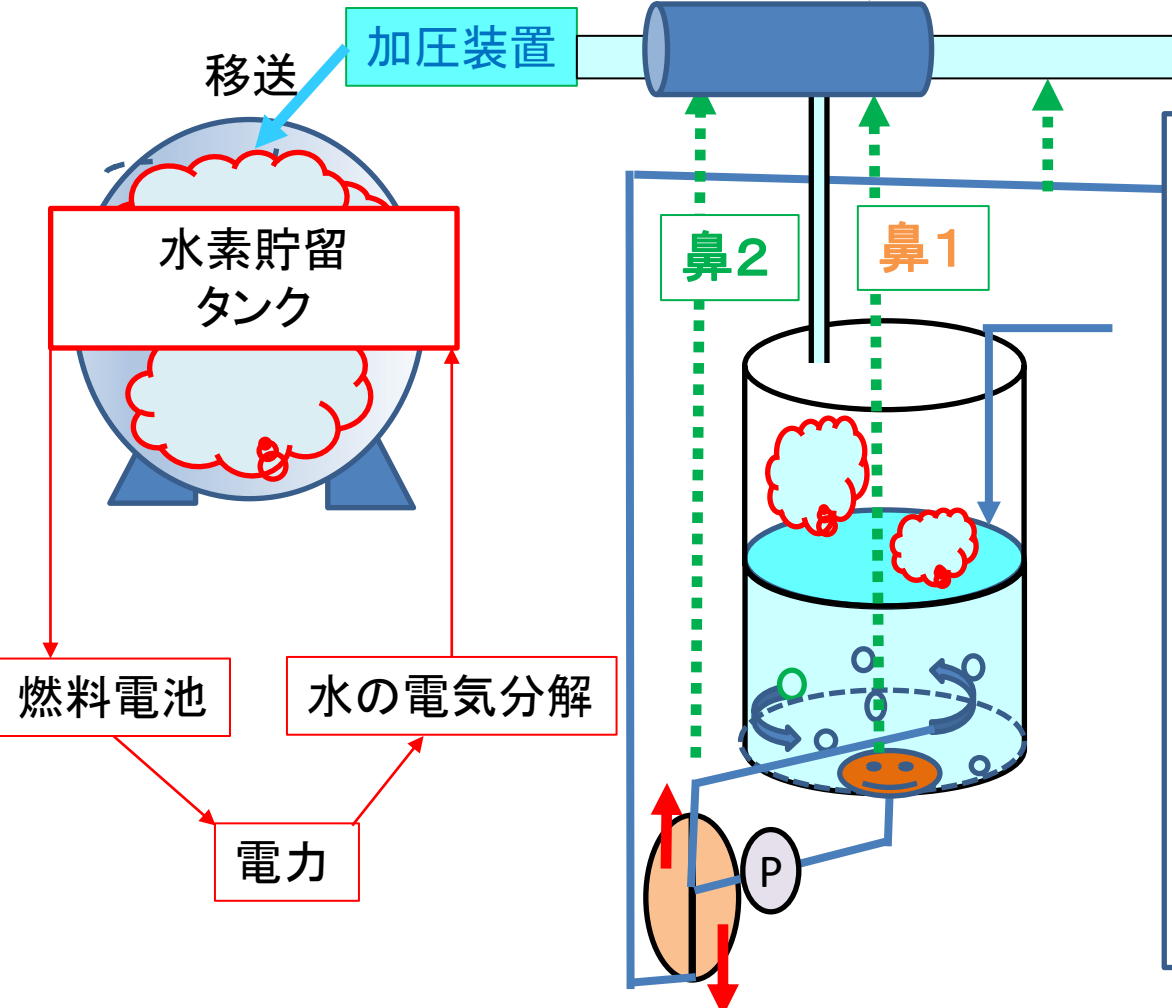
220512 古野・広瀬



水素ガス事業と電力事業の連携

アニオン型電着塗装が共存できる

「定圧」に維持される水素ガス溜め



電線とガス管
2系統で移送される

先々で、互換できる

その時の、
水の電気分解に於いて
微細気泡を含め
100%完全回収を図る
鼻2の特許6666176を公開します

まとめ1

1 電着塗装は「水の電気分解」産業の一つです

2 水の電気分解は、水の電離に基づくもので

①中性食塩水の電解では、塩素と苛性ソーダを得る

②酸性水の電解では酸素と、カチオン電着塗膜を得る

③アルカリ性水の電解では水素と、**アニオン型電着塗膜**を得る

陰極隔膜電極室内液のアルカリ性水に建浴でき

既存の水性塗料の大半が使えます

塗膜形成素材の脱石油、バイオマス素材、特にセルロースが使える

各種の機能粒子（顔料、粘土鉱物、炭素材、CNT、）を活用できる

各種の多孔性材料、合成ゼオライト、活性炭、新規炭素材が活用できます

まとめ2

電着塗装の効率化と

水素製造の効率化は同時に達成できる課題で、

最良の水素製造=最良のアニオン型電着塗装です

軽水素を選択できる円筒型隔膜電極が最適です。

「水の電気分解産業」全般に共通して

①ガスの採取の気密性、定圧装置、定温装置

②スラッジの排除、採取の工夫

が競われて

遠心機、求心器、各種スクリーン、膜工学とその関連事業社との連携が必要です

いずれにおいてもその給液タンクに、

微細気泡抜きに優れた求心沈降分離器ピタクロンを推奨し、特許6666176を公開します。

本件は4月18日 駅前第2ビル6階 大阪公立大学文化交流センターで開催の

トリチウム水クラスター懇話会(次回予定6月21日)で準備しました

本日発表後適時、(株)ファインクレイのHP <http://www.fineclay.co.jp/> に掲載します

補遺 水電解に必要な機器、事業

1, 水素製造コスト低減に向けての基本

2, 水素ラッジを回収して資源化

機器装置;

遠心分離機デカンター

求心沈降器スピクロン®

各種スクリーン

水素製造コスト低減に向けての基本

水H₂O (液体) ⇒ 水素 2 H₂ (気体) + 酸素O₂ (気体)

液相と気相が混じる混相として複雑です。

水の電離 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

電気分解では

陽極 (固体) で $2 OH^- = O_2 (気体) + 2e$

陰極 (固体) で $2 H^+ + 2e = H_2 (気体)$

触媒に相当する独立する別の電極 (固体) を介して

液体の水を酸素ガスと水素ガスに分解するさらに複雑です。(規則的)

電子eの流れ、電流I (A) の測定で 反応速度が判ります

電流の積分値 クーロン数 で 反応量が判ります

業界用語のクーロン効率

電流の計測に伴う、電圧E (V), 抵抗R (Ω) で、反応の質が判ります。

業界用語の スローイングパワー、つきまわり性です

気体、液体、固体の三つの相の混在対策で

液体の水から固体の電極(触媒)を介して

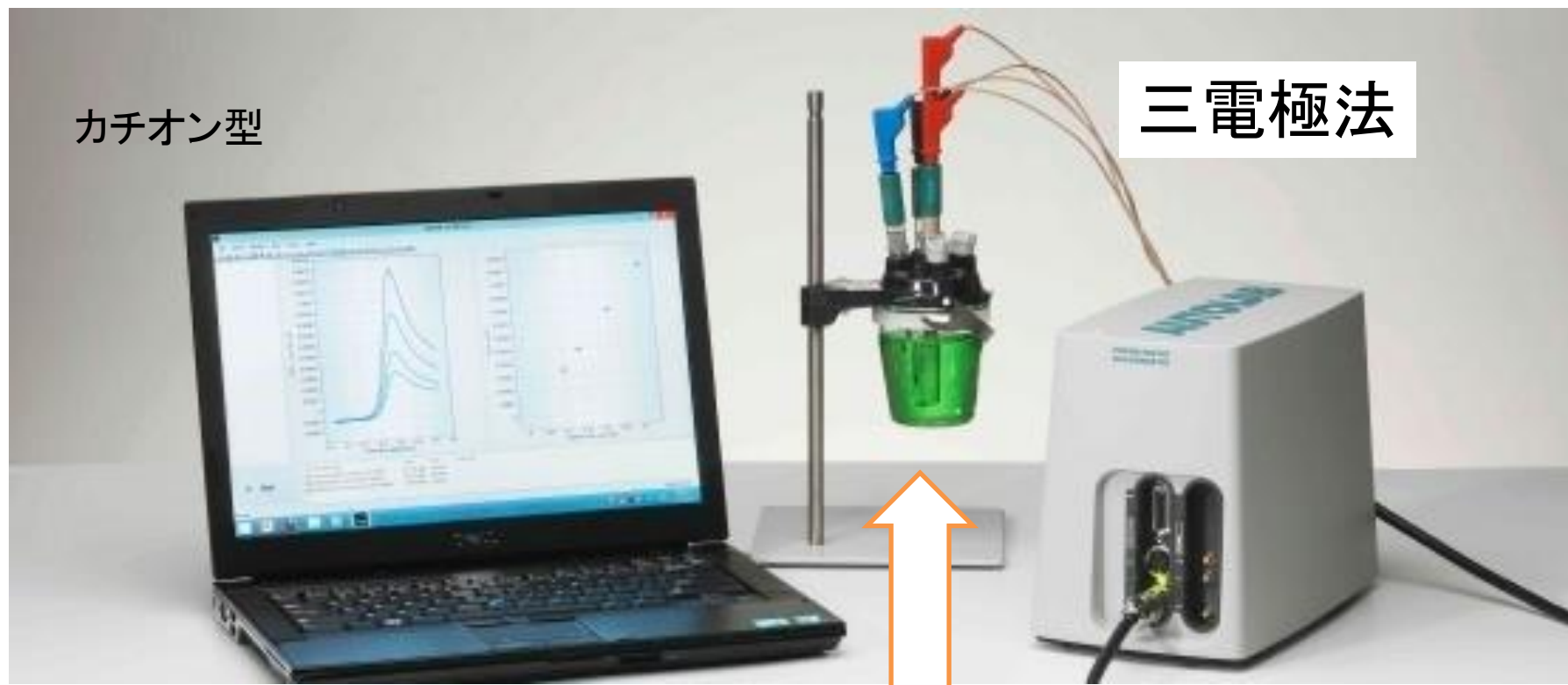
気体の水素の製造に際して、ズバリ！水素ガス気泡対策です。

微細気泡、マイクロバブル、ナノバブル、肉眼で見えない気泡をも含みます。

二電極測定の場合、二電極の反応を総括した情報しか得られませんが、参照電極を用いることにより一方の電極の反応だけを観察できる為、

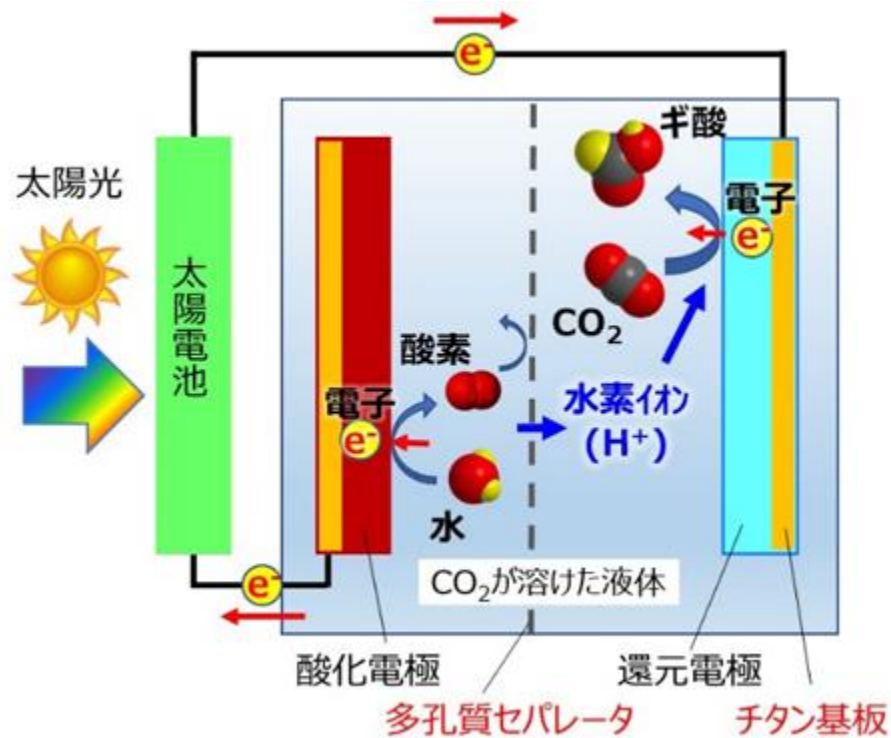
三電極測定の場合は、**学術的により詳細な評価**を行うことが可能になります。

その代償として、総括情報すなわち工業的大規模の反応へ応用しにくい。しない! ?



卓上のビーカーにおける反応解析に留まる; 学術の世界

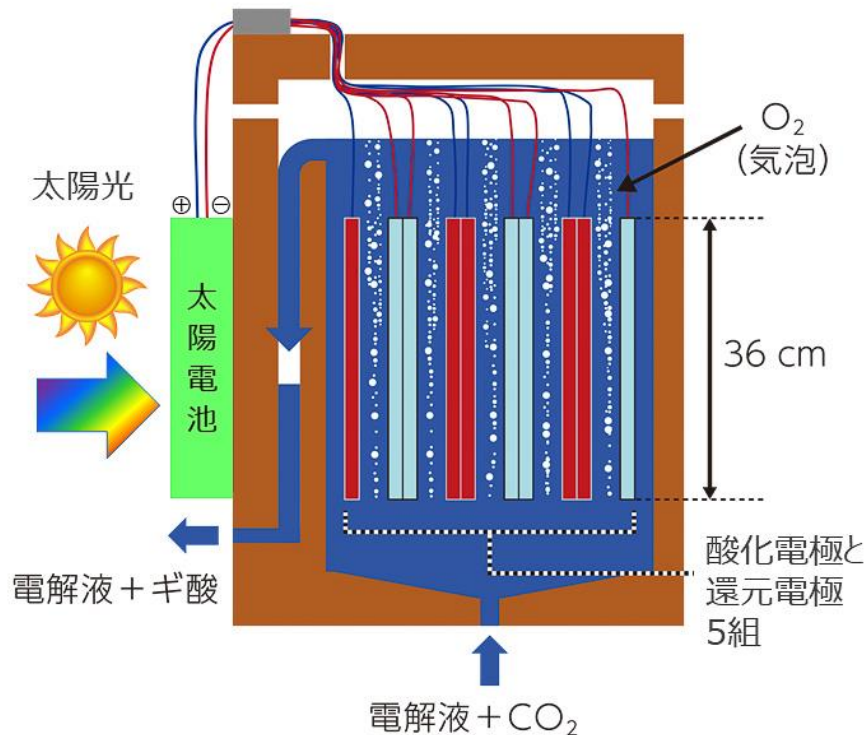
人工光合成 トヨタ中研



豊田中央研究所は2021年12月8日、太陽光エネルギーを利用して水とCO₂のみから有用な物質を直接合成する人工光合成を1m角のセルで実証し、このクラスで世界最高となる太陽光変換効率10.5%を達成したと発表した。太陽光と水とCO₂のみで有機物(ギ酸)を合成できる。

トヨタ中研 人工光合成

豊田中央研究所は10月7日、同社が現在取り組んでいる人工光合成に関する説明会を開催した。人工光合成は、植物などで行なわれている光合成を人工的に行なうもの。



2022年、太陽光エネルギーを使ってCO₂が溶けた液体を分解、酸素と水素、そしてなんらかの物質を取り出すことになる。

豊田中研では、ギ酸 (HCOOH) に着目。二酸化炭素 (CO₂) と水素分子 (H₂) からシンプルに構成されていることから、水素キャリア (運び手) として優れているという。

太陽エネルギーを使って、二酸化炭素を取り込むことでカーボンニュートラル社会に貢献し、カーボンニュートラル燃料など合成燃料の製造などに欠かせない水素を取り出すこともできる。

人工光合成の研究を行ってきた**パナソニック**は、
2013年に東京で開催された「エコプロダクツ2013」で、
研究成果を一般公開しました。

従来の人工光合成によって生成される有機物は主にギ酸だった一方で、
パナソニックの研究では、触媒の材料を変えて

メタンを生成することに成功した点が特徴的です。



公大，人工光合成で低濃度CO2から生分解プラ合成

2023年03月10日

大阪公立大学の研究グループは、人工光合成技術を活用し、**廃棄アセトン**の約70%を生分解性プラスチック原料である**3-ヒドロキシ酪酸に変換**することに成功した(ニュースリリース)。

生分解性プラスチックの中でも、水に不溶かつ強度のあるポリエステルとして包装材等によく使われているポリヒドロキシ酪酸は、3-ヒドロキシ酪酸を重合して得られる。研究グループは以前の研究で、**二酸化炭素とアセトン**から高効率で3-ヒドロキシ酪酸を合成できることを報告している。

研究段階にある**二酸化炭素を資源とする技術の多くは**、出発原料として炭酸水素塩、炭酸塩または高純度の二酸化炭素が使用されている。これをより一層実用化へと近づけるためには、二酸化炭素の濃縮過程を経ずに、火力発電所や製鉄所等からの排ガスに含まれる数%~20%の**低濃度二酸化炭素**を直接利用することが経済的に望まれている。

また、アセトンは水および油との混和性が非常に優れているため、除光液や染み抜きなど日常的に使用する化学薬品や、実験器具の洗浄など広く用いられており、**廃棄された大量のアセトン**の再資源化も求められている。

研究グループでは、以前報告した3-ヒドロキシ酪酸を合成する人工光合成技術に、油性インクを処理した**廃棄アセトン**と、火力発電所等からの排ガス相当の**低濃度二酸化炭素**を出発原料とし、**太陽光と同等の可視光を1日照射**することで、アセトンの約70%を3-ヒドロキシ酪酸に変換することに成功した。

この成果は、二酸化炭素を削減するだけでなく、**廃棄資源を再利用しながら生分解性プラスチックを作る革新的な方法**となることが**期待される**。研究グループは今後、**実際に実験室で出てくるアセトン廃液や排ガスを原料として利用できる人工光合成技術への展開**を目指すとしている。

公大，太陽光で生分解性プラスチック原材料を合成

2023年01月12日

大阪公立大学の研究グループは、二酸化炭素を利用して、プラスチック原材料となるフマル酸を、太陽光エネルギーを使って合成することに初めて成功した([ニュースリリース](#))。

近年、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスが原因で、地球温暖化による環境問題が顕在化かつ深刻化している。

二酸化炭素利用や削減を目指して広く研究されている人工光合成では、

二酸化炭素を一酸化炭素やメタノール等、炭素1つの有用物質や燃料となりうる物質に還元するものが主流となっている。

一方、天然光合成では、二酸化炭素は直接還元されず、有機化合物に結合した後、ブドウ糖やデンプンなどに変わっていく。

そこで研究グループは、この天然光合成の流れを模倣し、

削減すべき二酸化炭素を原料として有機化合物に結合させ、プラスチック製品等の耐久性のある素材に変えることができれば、二酸化炭素の有効利用に貢献できると考えた。

例えば、自然界の土中の微生物の力で水と二酸化炭素に分解される生分解性プラスチックポリブチレンサクシネートはフマル酸を原料として作られているが、

合成原料は原油由来であり、再生可能エネルギー、二酸化炭素やバイオマス由来化合物から作る方法が望まれている。

研究グループは、ピルビン酸に二酸化炭素を結合させ、

L-リンゴ酸を生成するための酵素であるリンゴ酸脱水素酵素(MDH)と、L-リンゴ酸を脱水しフマル酸を生成するための酵素であるフマラーゼ(FUM)を、色素と触媒で構成される光酸化還元系に加え、新たな人工光合成技術を開発した。

そして、生分解性高分子ポリブチレンサクシネートの原料となる**フマル酸を、**

太陽光エネルギーを利用して合成することに成功した。

研究グループは今後、**気体状の二酸化炭素を直接捕集し、**これを用いた人工光合成によるフマル酸合成を目指すとしている。

神大ら、希少金属を使用せずに可視光でCO₂光還元

2023年03月24日

神戸大学と立教大学の研究グループは、希少金属を使用せずにCO₂からギ酸を製造する方法を開発した([ニュースリリース](#))。

植物の光合成を担う酵素は、太陽光を用いてCO₂を糖(グルコース)に変換する。

光合成により長年地球の大気環境は一定に保たれてきたが、植物が持つ恒常化効果を人類活動(CO₂排出と化石燃料の消費)が上回るようになり、人工光合成の開発が人類の存続には不可欠な状況となっている。

その研究の中で、金属元素、特に地殻にわずかしか存在しない希少金属が高い触媒活性を持つことがわかってきた。しかし、希少であるが故に地球規模の大きなスケールへ実用展開することが難しいという問題がある。

これまで研究グループは、**高い還元力を有する非金属光増感剤**の研究を行ってきた。最近では、分子構造を修飾することにより、紫外光よりもエネルギーの低い可視光を照射することでも高い還元力を獲得できる**非金属光増感剤を開発している**。これにより、可視光成分を主成分とする太陽光をそのまま利用できる光反応が実現可能となった。

研究では、これまでの光増感剤に加えてさらに別の非金属触媒を併用することで、可視光照射下でのCO₂光還元を達成した。**CO₂をギ酸にするためには、CO₂に電子を与える、すなわち還元する必要がある**。しかしCO₂は非常に安定な分子であり、**還元するのは容易ではない**。

今回研究グループは、**カルバゾールを光増感剤として新たに創製し、この分子が可視光照射下で極めて高い還元力を獲得することを明らかにした**。この光増感剤だけではCO₂光還元反応(ギ酸生成反応)の効率は低くとどまりまったが、ここに非金属触媒を添加するとギ酸の生成速度が劇的に向上することを発見した。

最適化された条件においては、一分子のカルバゾールからギ酸を6500分子以上も生成できることが分かり、優れた触媒系が構築できた。

今回開発した反応では、犠牲還元剤としてビタミンC(アスコルビン酸)が必要であり、改善するべき点だとする。

研究グループは今後、アスコルビン酸ではなく水を還元剤とする反応の開発を進める予定。

さらに、ギ酸以外のエネルギー材料として

メタンやメタノールを製造するCO₂光還元反応の開発も目指すとしている。

東大ら、人工光合成コンペで1位に

2022年12月06日

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」事業の成果を利用し、人工光合成化学プロセス技術研究組合(ARPCHEM)の支援の下、東京大学とINPEXは、人工光合成の国際的なコンペティション「Fuel from the Sun: Artificial Photosynthesis」に出場、12月5日に行なわれた表彰式で結果が発表され、全22チーム中1位となり、5百万ユーロを獲得した(ニュースリリース)。

NEDOが2014年度～2021年度に実施した「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」において、ARPCHEMは、太陽光エネルギーを利用して光触媒によって水からソーラー水素を製造する技術開発に取り組み、東京大学らと共同で、

昨年度は屋外において**100m²の光触媒**パネルによる**水素製造実証に成功している**。

今回東京大学とINPEXは、この事業で得た成果とメタン合成技術を組み合わせ、ARPCHEMの支援の下、欧州連合(EU)の機関である欧州イノベーション会議(EIC)主催の人工光合成の国際的なコンペティション「Fuel from the Sun: Artificial Photosynthesis」に出場した。

コンペティションは、7月4日～7日にイタリア・ロンバルディア州のイスプラにおいて行なわれ、22チームから予選を通過した3チームが人工光合成のプロトタイプ装置を屋外で3日間運転した。

このコンペティションでは、人工光合成技術により実用的な燃料合成を行なう機能的なプロトタイプ装置を構築する技術力を競った。

東京大学は、事業の成果を活用して**水素を製造し、得られた水素と二酸化炭素(主催者供給)をメタンに変換**する装置をINPEXと共に構築し、メタン燃料を製造した。

そして、12月5日の表彰式でその結果が発表され、このチームが第1位となり、賞金として5百万ユーロを獲得した。

研究グループは今回の成果について、

これまでNEDO事業で培った**水素製造技術と、**

INPEXが推進しているメタン合成技術を組み合わせることで実現したものだとしている。

ウェッジワイヤースクリーン

逆三角形の断面形状をしたワイヤー“ウェッジワイヤー”を等間隔に並べることで、用途に適したスリット（目）を形成し、目詰まりの少ない、強靱で高精度という特徴を有した多目的なスクリーンです。業種や場所に関わらず、ろ過・固液分離・分級・脱水・濃縮などに使用することができます。

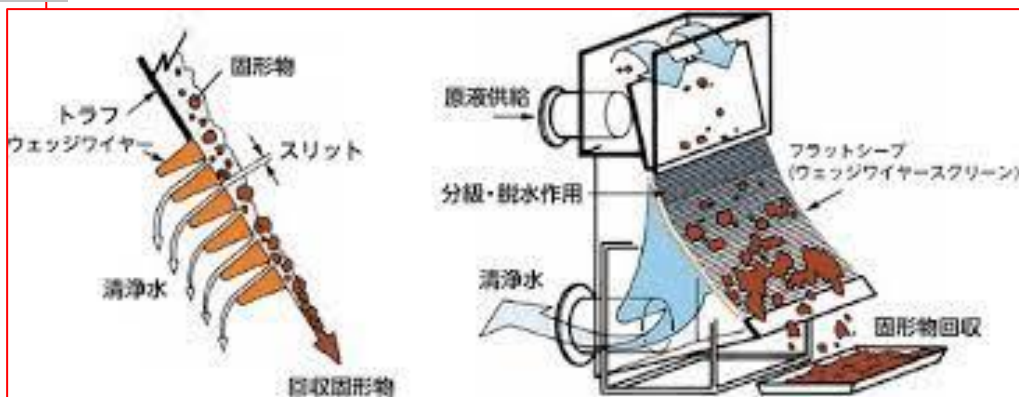
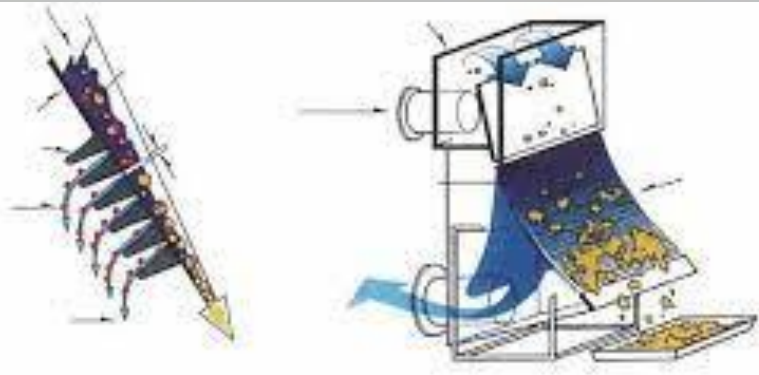
脱水を妨げる気泡、泡対策が重要な技術です



水平のスリットで液体水分が抜けやすく、固液分離に優れた素材である。

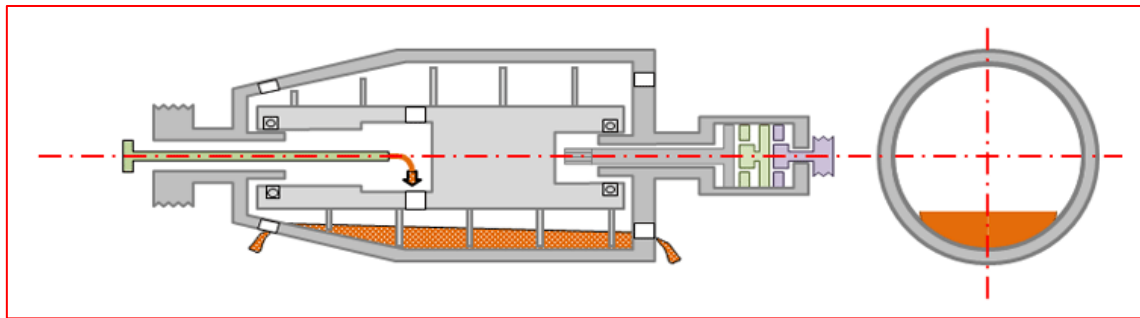
一般に、試料の懸濁液、濁水を給液する給液槽、給液ポンプとのシステムがあり。攪拌におけるアワの制御がノウハウになる

つまり気液分離対策として求心沈降分離ピタクロンが役立つ。配管におけるノウハウの1つに特許666176を公開しています。



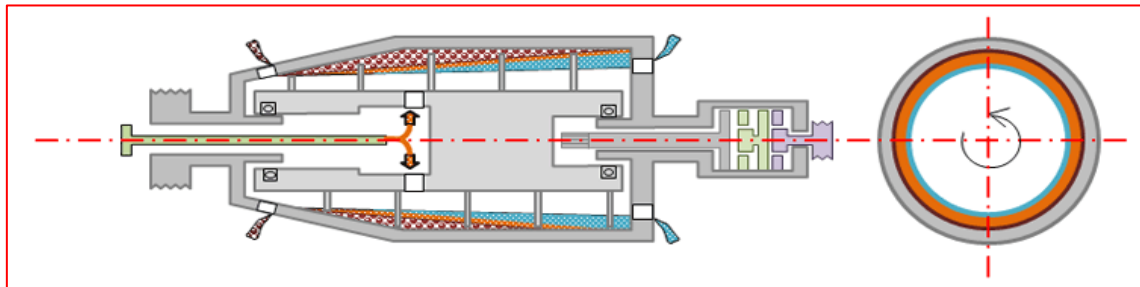
デカンタ型遠心分離機

巴工業株式会社 ホームページ引用

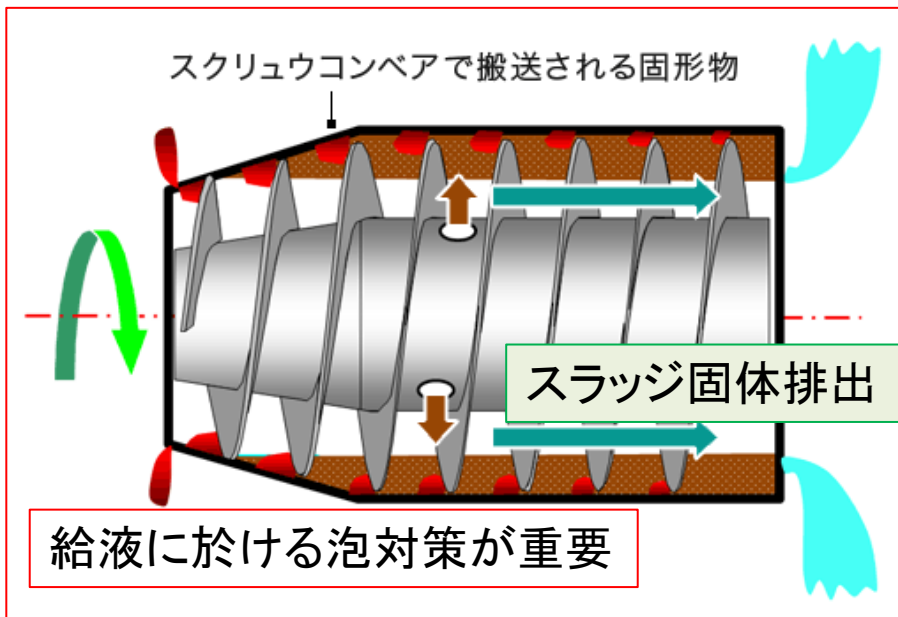


まず、重力で自然沈降

次いでデカンタ、円筒の回転で、遠心力がこの沈降を加速する。この加速比率を遠心効果、「重力場Gの倍率を表示する。



例えば遠心効果1000Gの場合、自然沈降で1時間の沈降は、1000時間=41日、約1月半に相当する。自然沈降で1cmの沈降は 10mに相当。



固液分離操作の間で、温度上昇があると気泡が発生し、沈降を阻害する
この対策が運用技術のノウハウ

気泡、目に見えない微細気泡の分離に求心沈降分離器ピタクロンが役立ち、配管におけるノウハウの1つについて

特許6666176を公開しています。

限外ろ過は、通常のろ過では、こし分けることが困難な微小なコロイド粒子を、膜の孔径により分子レベルで分散媒から**こし分けるろ過方法**である。
膜フィルターの細孔径は $0.2\mu\text{m}$ より細かい範囲で、逆浸透膜より大きく、精密ろ過膜より小さい。

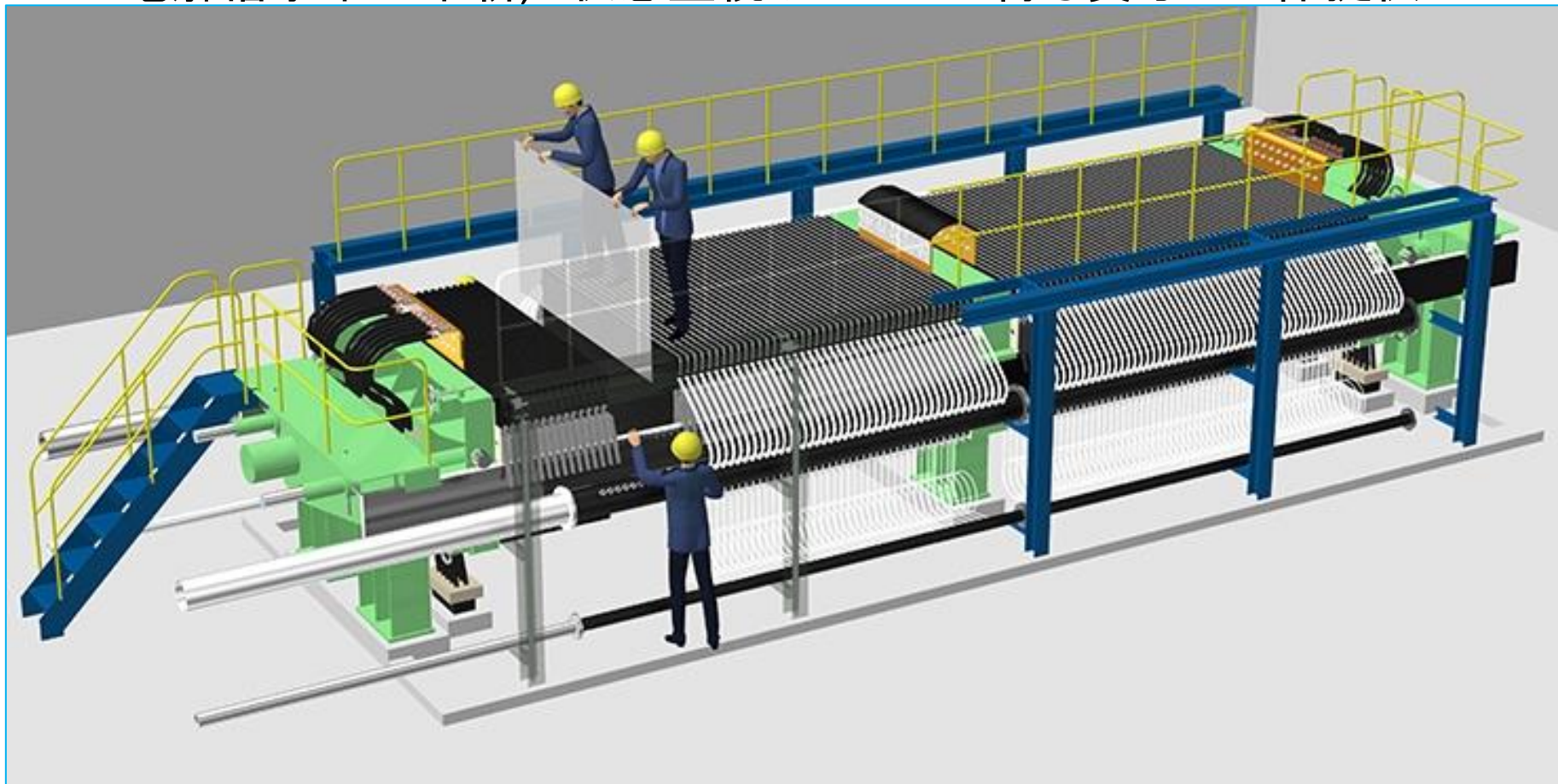


限外濾過法の最大の欠点は、常に目詰まりの問題がつきまとい**透過流束が低下すること**である。しかしながら、この欠点は膜表面の被処理液に**適当な線速を与えること**により、目詰まりを防ぎつつ濾過を継続することができる、
いわゆるクロスフロー方式1)を取ることで程度克服されてきた。完全でない！！

透析膜の片側の溶液に圧力がかかると、溶液は膜の反対側に押し出されます。これを**限外ろ過**と呼んでいます。**浸透ろ過**とも？、**逆浸透ろ過RO**とも
つまり、運転共に詰まるんです、カートリッジの更新がビジネスなんです。
年単位の長期運転で詰まらないカートリッジはビジネスにならない。ニーズは無い！？

旭化成 230424発表

電解槽事業の革新； 状態監視サービスと得る貸与と一体提供



サービス業務 内容： 平板電極(隔膜)ユニットの保全と更新、

ユニットが近接、コンパクトゆえに、ガス漏れ、混合の不具合が多発して更新コスト嵩む
本質的な課題の先送りかも？

このビジネスモデルが定着するほどに、電解水素価格が高止まりするのでは??

円筒型隔膜電極の 既製商品

株式会社アストム ASTOM Corporation <http://www.astom-corp.jp/product/07.html>

イーディーコア

継ぎ目なし管状イオン交換膜を使用した円筒型隔膜電極装置です。

株式会社ポリテックス <https://www.polytechs.co.jp/company.html>

テクトロン

カチオン電着塗装ラインで使用される隔膜電極の分野において、
業界で初めて円筒型隔膜電極テクトロンを開発し30年以上にわたり納入しています。

水素ガス回収にて

イオン交換膜の性能が重要で、
SDGsの視点での最適が選択され、
新しい定款の事業会社が担うでしょう

電気化学の鉄則に従って、水素製造を目的とするアルカリ水電解の場合も
対極の陽極における析出、スラッジ対策が商業ベースの根本的ノウハウです。

トコトン微細な気泡対策に適した気液分離機器を提起します。

<http://www.fineclay.co.jp/>

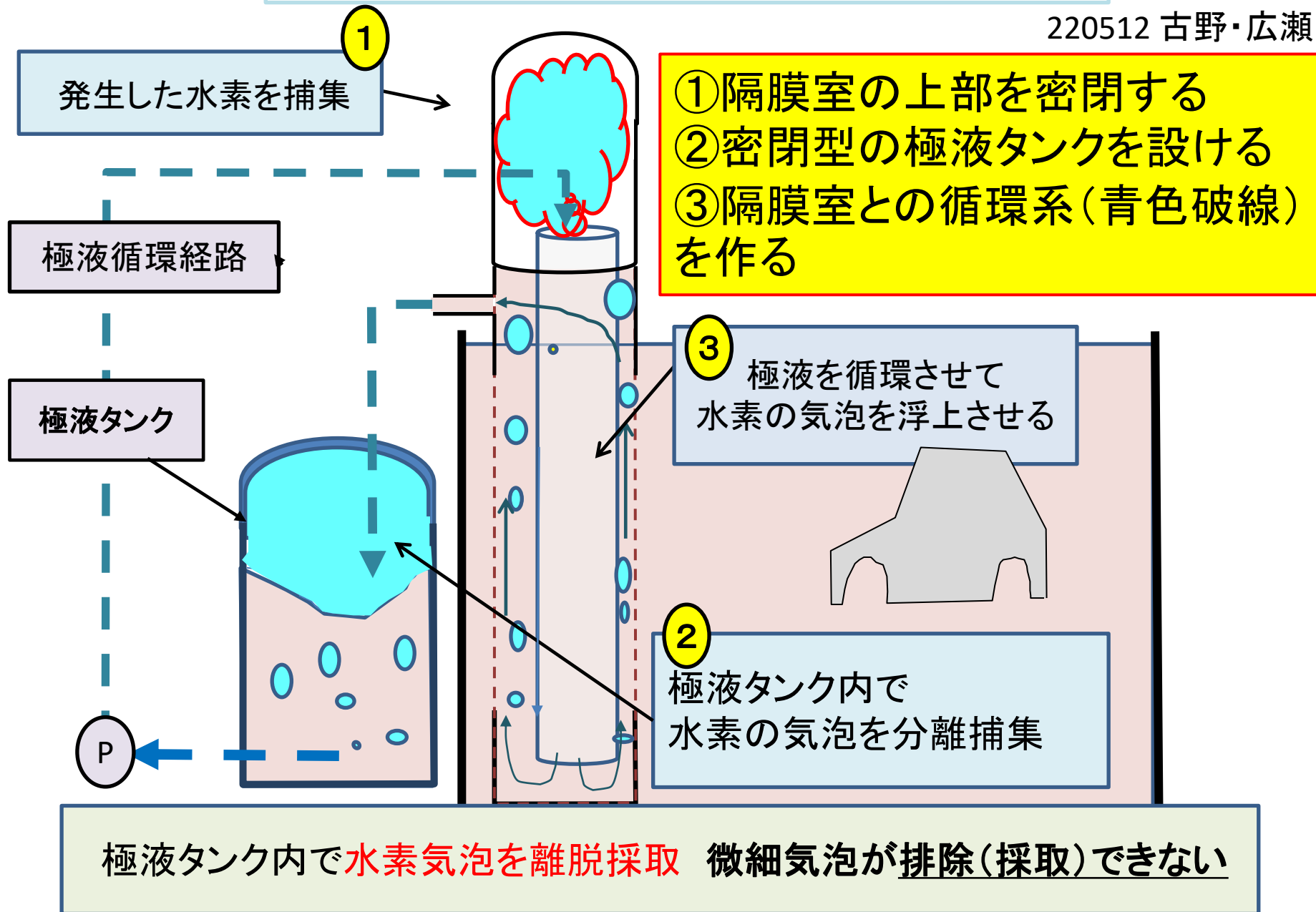
湖沼の水質浄化 噴水曝気 浄化範囲が限定



曝気 ; 大気にさらす
空気酸化する、
溶解ガスを放出する

水素ガス(微細気泡)捕集の工夫 1

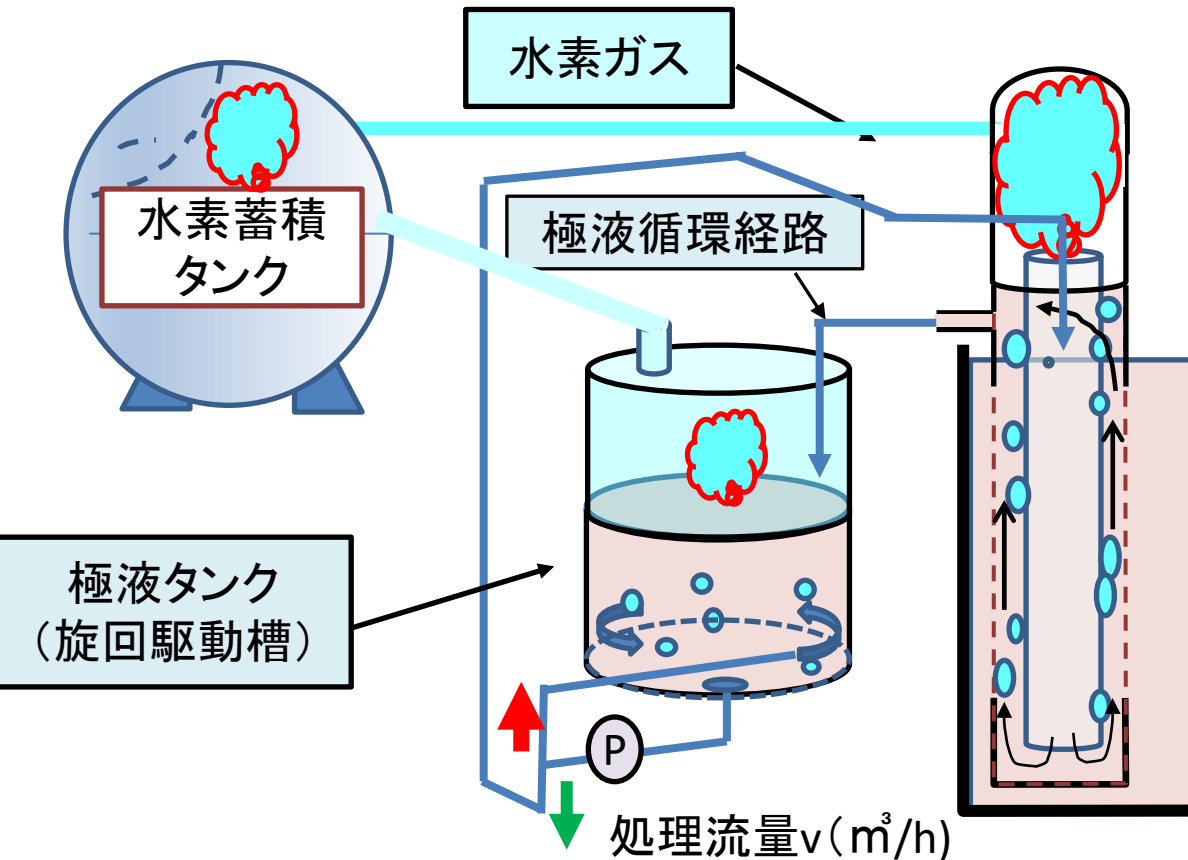
220512 古野・広瀬



水素ガス(微細気泡)捕集の工夫 2

220512 古野・広瀬

(隔膜室極液タンクの工夫)



①極液タンク内で巡回駆動して、
求心沈降(浮上)分離で
水素気泡を効果的に離脱

②旋回流の中心底から採水し、
上下に分岐した上向き流
(赤色矢印)で巡回駆動し、
気泡のより少ない下向き流
(緑色矢印)を隔膜電極室に送る
求心沈降(浮上)分離槽

ピタクロン

ファインレイの沈降式
(ストークスの式対応)

処理流量 v (m³/h) …… 速度

沈降粒度 D (μm) …… 長さ

$$V \times 400 = D^2$$

ピタクロン* 商標登録の実績がある商品名

遠心分離機の商品名デカンター相当