

資源循環型水素発電システムの構築

—無電源水素発生器の特性解明と設計指針の提案—

平成18年度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻

鈴木 純 一

平成 18 年度 修士論文

資源循環型水素発電システムの構築
—無電源水素発生器の特性解明と設計指針の提案—

提出日 平成 19 年 2 月 6 日

指導教員

加藤 征三 教授

丸山 直樹 助教授

西村 顕 助教

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程 機械工学専攻

エネルギーシステム設計研究室

鈴木 純一



学 位 論 文 要 旨						
学位論文提出者	氏名	鈴木 純一	専攻	機械工学	講座	エネルギーシステム設計
学位論文題目	資源循環型水素発電システムの構築 －無電源水素発生器の特性解明と設計指針の提案－					
論文審査委員	主査	加藤 征三	副査	丸山 直樹	副査	辻本 公一
<p>近年、化石燃料の大量消費による大気汚染、地球温暖化、酸性雨などが地球規模で問題となっており、さらには世界的なエネルギー消費量の増加に伴い、今後、化石燃料の枯渇問題が深刻化すると予想される。これらの問題を解決するため、汚染物質を排出せず、化石燃料依存度が低く、枯渇の心配が無い代替エネルギーが求められている。そこで、本研究では水素に注目する。水素は燃焼生成物が基本的に水だけであり、化石燃料と比べエクセルギー損失が小さいことから、低環境負荷かつ高質なエネルギーと言える。しかしながら、水素はこれほど注目されながらも、生成、貯蔵・輸送、消費のどのプロセスにおいても有効なシステムが見つかっていないのが現状である。</p> <p>本研究では、酸性溶液と金属の化学反応を利用し、電力投入なしで水素を得る無電源水素発生器を軸とした水素発電システム、すなわち水素発生器による水素発生、水素ガスタービン発電、バッテリー充電、発電した電力での電気自動車の駆動という一連のシステムの構築を目指す。ここでは、最も基盤技術である水素発生器の確立を主目的に、水素発生速度 r の影響因子である溶液濃度 c、溶液量 V、溶液温度 T、Zn 板面積 S の相関特性に関する、理論及び実験結果から水素発生速度 r を予測できる半実験式を作成することに成功し、幅広い需要に応える無電源水素発生器の設計支援を可能とした。</p> <p>酸性溶液として H_2SO_4、金属としては Zn を選択した。本実験において、$c=1.50\sim6.00\text{vol}\%$、$V=200\sim400\text{mL}$、$T=293\sim333\text{K}$、$S=2.00\times10^{-3}\sim4.00\times10^{-3}\text{m}^2$ にそれぞれ変化させ水素発生実験を行なった。その結果、理論上 H_2SO_4 は水素発生とともに濃度が減少し、それに伴い水素発生速度 r も減少するため、反応開始時に最大発生量 r_{\max} を示すはずであるが、実際は、実験開始時に Zn 板表面に存在する酸化膜が溶解するまでは、緩やかに発生速度が上昇し、最大発生速度 r_{\max} を示した後、指数的に発生速度が減少する特性を呈することが分かった。H_2SO_4 と Zn の反応では酸化膜除去と水素発生が同時に起こっていると判断し、この反応機構を H_2SO_4 中での Zn の活性溶解とした。反応速度が H_2SO_4 濃度 c に線形依存するとともに、“反応による濃度 c の時間変化が水素発生速度 r を時間変化させる”という理論的考察から、c、V、T、S に関して水素発生速度 r を予測する半実験式を構築した。本式に面積濃度 $c_s(=S/V)$ なるパラメーターを新たに導入することによって、水素発生速度 r を無次元化表示した結果、需要に応じた水素発生器のサイズと発生特性を予知できるようになり、有益な設計支援ツールとして活用できることが期待される。</p> <p>一方、水素を発生し終えた廃液(ZnSO_4)は重金属である Zn を含んでおり、これ廃棄することは環境保護の面から見ても有効でないことから、電気分解により Zn の回収し H_2SO_4 を再生させる機能を搭載した無電源水素発生器を提案した。これにより、二次電池のように繰り返し利用が可能となるばかりでなく、重金属を含んだ廃液を環境に排出することのない資源循環型の無電源水素発生器が実現する。しかし、本研究において再生された Zn は容易に H_2SO_4 に溶解しない、極めて安定したものであることが判明した。これは電解の副産物として発生した O_2 が化学的に卑な金属である Zn と優先的に結合し、ZnO や Zn(OH)_2 のような化合物に変化したことが原因であると考えられる。しかし、Zn の回収に関して電解電圧 E だけでなく電流密度 i も非常に重要な因子であることが判明し、E と i を適切に調整することによって、高純度 Zn の回収が可能であることが期待される。二次電池の循環利用を可能とする“資源循環型”無電源水素発生器の構築は望みを残したままではあるが、工業的な高純度 Zn 再生リサイクルを活用することにより資源の再利用は可能である。</p> <p>以上より、作成した半実験式を用いることで、無電源水素発生器の水素発生速度予測及び、求められる水素発生需要に対して自由度のある発生器の設計支援が可能である。</p>						
論 文 目 録						
<p>• Junichi SUZUKI*, Tatsuya SHIMIZU and Akira NISHIMURA and Seizo KATO, "A RECYCLABLE HYDROGEN GASIFIER WITHOUT POWER SUPPLY", <i>Proc. of the 11th Tri-University International Joint Seminar & Symposium 2004</i>, (2004-10), pp.1-5.</p>						

目次

第1章 緒論	1
1.1 研究背景	2
1.2 研究概要	4
第2章 水素	5
2.1 水素	6
2.2 水素の特徴	6
2.3 水素製造の現状	7
2.3.1 これまでの水素の製造方法	8
2.3.2 水素の貯蔵・輸送の現状	10
2.3.3 水素吸蔵合金	10
2.3.4 水素の価格	11
2.4 水素エネルギー	12
2.4.1 ガスタービン発電システム	12
2.4.2 燃料電池発電システム	13
第3章 エクセルギー	14
3.1 エネルギー変換の方向性と熱力学第2法則	15
3.2 エクセルギー	16
3.3 エクセルギー率	16
3.4 水素を用いたエネルギーの高効率利用	21
第4章 資源循環型水素発電システム	22
4.1 資源循環型水素発電システム	23
4.2 ガスタービン	23
4.2.1 ガスタービンの原理	23
4.2.2 熱サイクル的特徴（ブレイトンサイクル）	24
4.2.3 ガスタービン機関の特徴	25
4.2.4 水素エネルギーの適用	26
4.2.5 水素ガスタービン機関のねらい	26
4.2.6 課題	26
4.2.7 超希薄燃焼の要諦	27
4.2.8 我が国の研究動向	27

4.3	SOC(State Of Charge).....	28
4.3.1	二次電池	28
4.3.2	鉛蓄電池	29
4.3.3	SOC の定義.....	29
4.3.4	最適なバッテリー充電開始時期.....	30
4.3.5	SOC 結論.....	30
4.4	電気自動車(EV : Electric Vehicle).....	31
4.4.1	最適 EV 走行モード評価	31
4.4.2	EV におけるエネルギーの回生	32
4.4.3	シミュレーション結果及び考察.....	32
4.4.4	EV 結論	33
第 5 章 無電源水素発生器		34
5.1	無電源水素発生器.....	35
5.2	水素発生反応理論.....	35
5.2.1	イオン化列	36
5.2.2	標準電極電位	36
5.2.3	活量	37
5.2.4	pH(potential of Hydrogen).....	37
5.2.5	金属：亜鉛(Zn)	38
5.2.6	酸性溶液：硫酸(H ₂ SO ₄)	38
5.3	腐食.....	39
5.3.1	局部電池機構.....	39
5.4	水素発生に関する研究.....	40
5.4.1	実験装置	41
5.4.2	水素発生容器	41
5.4.3	pH メーター.....	42
5.4.4	ヒーター	42
5.4.5	Zn 板.....	42
5.5	水素発生速度 r 予測	43
5.6	H ₂ SO ₄ 初期濃度 c_0 からの水素発生量 G_{sum} 予測.....	44
5.7	本年度の研究内容	45
5.8	H ₂ SO ₄ 初期濃度 c_0 を変化させた発生実験.....	45
5.8.1	実験条件	46
5.8.2	実験結果及び考察	46
5.8.3	H ₂ SO ₄ 濃度 c と pH.....	47

5.8.4 発生効率 η	49
5.9 反応速度論.....	49
5.9.1 擬 1 次反応	50
5.9.2 逆反応	50
5.9.3 活性化エネルギー	51
5.10 ポテンシャル概念の導入と反応の次数.....	52
5.11 金属上の酸化膜.....	53
5.11.1 酸化膜溶解に伴う Zn の表面性状	54
5.11.2 酸化膜除去率 x	55
5.11.3 グラフの掛け合わせ.....	56
5.12 反応速度半実験式の作成.....	58
5.12.1 Zn 板面積 S , 溶液温度 T を変化させた実験からの半実験式作成	58
5.12.2 H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させた実験からの半実験式作成.....	61
5.12.3 Zn 板面積濃度 c_s	63
5.12.4 遅延時間 t_d , 最大反応速度 r_{max} の化学的意味.....	66
5.12.5 反応速度半実験式と実験結果の比較.....	68
5.13 黒くなる Zn 板	70
5.13.1 過去の事例	70
5.13.2 X 線回折分析法.....	70
5.13.3 溶存酸素による腐食.....	71
5.13.4 発生実験における黒い物質生成の様子の観察.....	72
5.13.5 金属表面の凹凸	73
5.14 大気中に放置した Zn 板と活性化した Zn 板	75
5.15 結論.....	78
第 6 章 亜鉛製錬技術の応用	80
6.1 無電源水素発生器の循環利用	81
6.2 Zn の湿式製錬法と還元理論	82
6.2.1 溶解塩電解.....	83
6.2.2 電気めっき	84
6.2.3 ファラデーの法則.....	85
6.2.4 電気二重層と電解槽における電圧.....	85
6.2.5 Fick の法則.....	87
6.2.6 電極反応と物質移動.....	88
6.2.7 理論電解電圧と過電圧.....	89
6.2.8 過電圧.....	89

6.2.9	水素過電圧.....	92
6.2.10	理論電解電圧.....	95
6.3	Zn 回収・H ₂ SO ₄ 再生実験.....	96
6.3.1	実験装置.....	96
6.3.2	電極板.....	96
6.4	循環利用実験.....	97
6.4.1	実験結果及び考察.....	97
6.4.2	実験条件の変更.....	97
6.4.3	実験結果及び考察.....	98
6.4.4	X 線回折分析法.....	100
6.4.5	X 線回折分析測定結果及び考察.....	100
6.4.6	Zn の再結晶.....	104
6.4.7	実験結果及び考察.....	104
6.4.8	酸化亜鉛(ZnO).....	104
6.4.9	電流密度 i を変化させた実験.....	105
6.4.10	実験結果及び考察.....	106
6.5	結論.....	108
 第 7 章 総括		109
 参考文献		112
 謝辞		114

第1章

緒論



第1章 緒論

1.1 研究背景

現在、化石燃料の大量消費による地球規模の環境問題、とりわけ温暖化問題は人類の将来の生存に関わる深刻な問題である一方、人類の経済活動やこれに伴うエネルギー消費と密接不可分の関係にあり、我が国の温室効果ガス排出量全体の 9 割近くが、エネルギー起源の CO₂ 排出によるものと言われている。石油は、エネルギーの取得効率は良いものの、燃焼によって二酸化炭素、硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)、あるいは粒子状物質(PM)といった、健康や環境への悪影響の可能性が指摘されている排出物を発生することが、問題となっている。日本のエネルギー自給率はわずか 2 割程度で、先進国の中で最も低い水準にあると言える。うち石油依存率は 5 割を越え、そのほとんど全てを輸入に頼っているなど、日本は資源小国であり、我々の生活や経済活動は非常に脆弱なエネルギー供給構造の上に成り立っている状況にある。特にエネルギー供給の過半を占める石油は、産出地が中東地域などに偏っており、2004 年に起こったイラク戦争により原油の価格が一時期上昇した事実もある。また、化石燃料は有限な資源であり埋蔵残存量についての懸念もある。

これらの事柄から、世界的に「脱石油」の流れが出始めており、日本では、(1)石油以外のエネルギー資源（天然ガスや、新燃料など）の開発、(2)太陽光熱、水素、風力、バイオマスなどの“新エネルギー”や、従来のエネルギーを新しい形で利用する方法の導入が目標とされている。こうした中で、CO₂ 排出の少ない環境調和型エネルギー需給構造への転換を図るためには、エネルギー需要面での抜本的な省エネルギー対策を図るとともに、資源制約が少なく CO₂ 排出などの環境への負荷も少ない太陽光、風力エネルギーや水素などの新エネルギーの開発や導入が必要となっている。日本の太陽光発電の導入量は 2002 年度で約 63.3 万 kW であり世界のトップレベルである。風力発電でも 2002 年度で約 46.3 万 kW が発電されている。しかしながら、日本におけるこれら新エネルギーによる発電電力量の全発電電力量に占めるシェアは 1997 年に 0.5%、2010 年でも 1.2%程度と予想されており、新エネルギーによる発電が原子力を代替するにはまだまだ時間がかかりそうな状況である。新エネルギーの普及のためには発電の高効率化と一層のコストダウンを可能にする革新的な技術開発が必要である。こうした技術開発は日本にとってエネルギー供給源の選択肢を増やすだけでなく、中国、インド、東南アジア等の電化されていない農村地域へのエネルギーシステム導入にも貢献すると考えられる。しかしながら現状では、日本を除くアジア各国、地域では経済成長のスピードが早過ぎ、それに必要なエネルギーを供給するためのインフラの整備が追いついていない。また産業、民生、輸送各部門においても古い非効率的な機器が使用され、エネルギーの使用に無駄が生じ、それがエネルギー消費量を押上げている。アジアの一員として、日本はエネルギーのインフラ、省エネルギー、新エネルギーなどについての知識や技術をアジア各国に積極的に普及・移転していくことも必要

だと考えられる。

今後とも化石燃料に過度に依存することなく，またエネルギー源の多様化を図る観点からも，新エネルギー等の導入を促進し各エネルギーのベストミックスを実現することが重要となる。

そこで我々は新エネルギーとして水素に着目した。工業的エネルギー変換形態の主流である燃焼系は，他の系に比べエネルギーの変換効率が著しく低い。これは燃料を燃焼させる系の効率が熱力学におけるカルノー効率の制限を受けるからである，しかし，水素は他の燃料よりエクセルギー損失が小さいため，燃焼反応において優れた燃料だと言える。水素は環境低負荷なエネルギーであり，理想的な燃焼による排出物は水のみである。また水から生成することにより資源枯渇の心配が無い事も大きな特徴である。最近では燃料電池での利用が注目され，水素エネルギーの認知度も上がってきている。

1.2 研究概要

本研究は、無電源水素発生器を用いて得られた水素を用いて、水素ガスタービン発電を行い、発電した電力で電気自動車(EV: Electric Vehicle)を駆動させる水素発電システムの構築を目指している。研究概要を以下に示す。

<無電源水素発生器>

一般的な水素製造法である水電解は高効率ではあるが、高压タンク、液体水素タンク等で水素を、貯蔵・輸送すると、水素を利用するまでに大量のエネルギーを消費してしまい、エネルギー利用の観点から有効とは言えない。そこで、電力の投入無しで水素を発生できる無電源水素発生器を提案する。

無電源水素発生器の概要は、酸性溶液と金属の反応によって水素を発生させる。酸性溶液に硫酸(H_2SO_4)、金属に亜鉛(Zn)を採用し、本年度は、最も重要である水素発生器の水素発生特性が未だ不明確であるため、水素発生量の影響因子として溶液濃度 c 、溶液量 V 、溶液温度 T 、 Zn 板面積 S を抽出し、理論及び実験結果から水素発生量を予測できる半実験式を作成し、幅広い需要に応える無電源水素発生器の設計を可能とすることを目指す。

また、水素を発生し終えた廃液(ZnSO_4)は重金属を含んだ溶液であり、これ廃棄することは環境保護の面から見ても有効ではない。そこで亜鉛製錬技術で用いられている技術を応用し、電気分解によって廃液から Zn を回収し H_2SO_4 を再生させる機能を無電源水素発生器に搭載することで、二次電池のように繰り返し利用が可能であり、重金属を含んだ廃液を環境に排出することのない“資源循環型”無電源水素発生器への発展を目指す。

<水素ガスタービン発電>

水素を実用的で効率の良い熱機関であるガスタービンに適用することで、環境低負荷かつ高効率な発電を行う。本研究においては、希薄拡散燃焼により高温滞留時間の減少、燃焼生成物の混合を促進し低 NO_x 化を狙う。水素が注目される要因の一つである“燃焼におけるエクセルギー損失が小さい”ことを計算により立証し、水素が質の良いエネルギーであることを確認する。

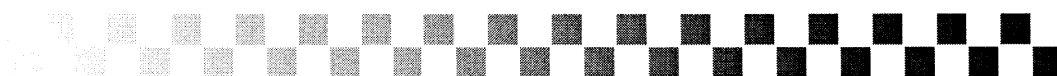
<バッテリーの充電特性把握と EV の駆動>

水素ガスタービンで発電した電力は EV のバッテリーに充電する。バッテリーの充放電特性を解明し、適切な充電時期を把握することで充電効率を向上させ、最適なタービン稼働時期を決定する。EV に関しては、燃費の悪化をもたらす運転パターンを把握することにより、エネルギーを有効利用できる走行パターンでの運転を推奨する。

本年度の研究においては無電源水素発生器に焦点を当て、特性解明・設計指針の提案を目指す。

第2章

水素



第2章 水素

2.1 水素

現在最も多く消費されているエネルギー資源は化石燃料であり、石油、石炭、天然ガスなどの消費量は世界の一次エネルギー消費量の約 90%にもなっている。世界の人口は増加を続け、一人当たりのエネルギー消費量も増大しており、今後のエネルギー消費量を考慮すると、21 世紀の前半には化石燃料は枯渇すると予想される。安価で十分なエネルギーの供給が必要となっており、農業生産に限らず、生活水準の維持にはエネルギーの確保は不可欠である。その為、将来的にはエネルギー資源の多様化と、より効率的なエネルギーの利用方法や新しいエネルギー源の開発が、緊急に解決を迫られる重要な課題であると考えられる。

本研究では、地球温暖化などの環境問題や石油資源枯渇などのエネルギー問題を解決し得る新たなエネルギー源として水素に着目した。本章では水素の燃料としての特徴について述べる。

2.2 水素の特徴

水素(H_2)は常温常圧において化学的に安定な最も分子数の小さい気体である。そして、水素の燃料としての特徴は、以下に示すようなことが挙げられる。

- ① 原料が豊富な水であり、種々の一次エネルギーを有効に使って作り出せるため、資源的な制約が無い。
- ② 燃焼生成物は基本的に水(H_2O)のみであるため、環境破壊の心配がなく、クリーンである。
- ③ 可燃範囲が広く、燃焼速度が大きく、最小点火エネルギーが小さい。
- ④ 単位質量あたりの発熱量が大きく、化石燃料と比べ理論燃焼温度が約 2300K と高い。
- ⑤ 長い年月をかけて生成される化石燃料とは異なり、自ら水素を生成し、生成した水素を燃やすことにより、元の水に戻る。このサイクルは早いいため、地球上の物質循環システムをも乱さない。
- ⑥ 水素エネルギーは石油に変わる流体エネルギーとして自動車用燃料、航空機用燃料などとして使用できる。
- ⑦ 水素エネルギーは燃料電池により直接発電にも利用可能。
- ⑧ 水素と金属、あるいは合金との可逆反応がエネルギー変換機能を有しているため、広汎な用途がある。
- ⑨ 化学工業用などの原料として広く利用できる。

①について、水素は2次エネルギーであり、水などから生成する場合には1次エネルギーを必要とする。しかし、1次エネルギーさえ確保できれば、海水から電気分解などにより水素を生成することができる。つまり、1次エネルギーに太陽光などの自然エネルギーを用いることが技術的に可能となれば、資源的な制約はほぼ解消されとも言える。すなわち、水素はエネルギー資源枯渇問題を解決する可能性を有した燃料であるといえる。

②について、水素は燃焼生成物が基本的に水のみで、燃焼させた後にまた水素の生成源となる可能性を有した水に戻り、循環サイクルを構築できる点も非常に有用であると言える。さらに、燃料中に炭素などを含まないため、化石燃料を燃焼させたときのようにCO₂等の温室効果ガスを排出しない。これは地球温暖化防止のためのCO₂排出規制に極めて有効といえる。燃焼に伴う三大汚染物質である不完全燃焼排出物（煤塵、一酸化炭素、炭化水素）、硫酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)のうち、前2者については、本研究におけるガスタービンについては、全く排出しない。しかし、NO_xについては高温燃焼時に空気中の窒素が反応して生成される。つまり、水素はNO_xについての対策が必要ではあるが、他の汚染物質は排出しない極めて環境にやさしいクリーンな燃料なのである。

③について、このことより水素は非常に燃えやすい燃料といえる。そのため、空気と予混合して燃焼する際、逆火を起こしやすく危険である。しかし、拡散燃焼を行うことでこの問題は回避できる。

④について、このことは水素の有効仕事への変換効率が高いことを示している。すなわち、エクセルギー損失が他の燃料に比べて著しく小さいということである。水素の燃料としての特徴はクリーンであることが注目されがちであるが、エネルギー有効利用の観点からはエクセルギー損失が小さいことが最大の利点であるといえる。

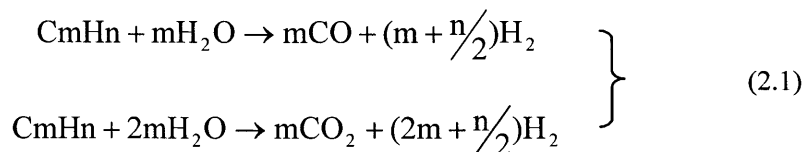
このように水素には様々な利点があるが、最も大きな特徴として④のエクセルギー損失が小さい点が挙げられる。詳しくは第3章で述べる。

2.3 水素製造の現状

現在、水素は天然ガス・石油を主原料に製造されており、その生産量は全世界で約8000億m³といわれている。これらの9割以上が石油精製やアンモニア、メタノールの製造に使用されている。これらの需要に対応するための水素製造量のほとんどは石油や天然ガスからの水蒸気改質法や部分酸化法、メタノールからの水蒸気改質法、食塩水の電気分解法等により製造されている。また、近年その埋蔵量の豊富さから見直されている石炭からも水素の製造が行われてきている。

2.3.1 これまでの水素の製造方法**(1) 炭素質原料からの水素製造**

水蒸気改質法とは、ナフサ級軽質油、天然ガス、石油精製オフガス（メタン、プロパン、ブタン等の混合物）等比較的軽い炭化水素原料を対としており、触媒を用いることから、原料中の硫黄分を 0.2ppm 以下まで除去しなければならない。これからの炭化水素を 5～20 気圧、700～850℃の高温下で、20～35%の酸化ニッケルを含む耐火セメントで成型した触媒上で水蒸気と反応させて一酸化炭素、二酸化炭素及び水素の混合物である合成ガスを発生させる。

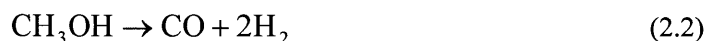


式(2.1)がこれに値する水蒸気改質反応と言われる反応で、これらのガスから二酸化炭素を分離させると、純度 99%の水素を得られる。

一方、部分酸化法の特徴は、原料に含む硫黄分の存在が問題にならず、高沸点の重質油及び石炭等の重質化石燃料を原料として用いることができる点である。原料を酸素または空気、水蒸気等と常圧～50 気圧、1300℃前後で反応させると水素と一酸化炭素の合成ガスを生成する。これにより、ダストやタールの除去及び硫黄分を除去し、更に一酸化炭素を水蒸気と反応させ、二酸化炭素と水素の混合ガスに転化し、次に二酸化炭素を除去すると純度 98%以上の水素が得られる。

(2) メタノールの水蒸気改質法

メタノールを銅 - 亜鉛系の触媒上で 250℃以上に加熱すると、次式の反応によって精製の必要の無い加圧合成ガスが容易にできる。



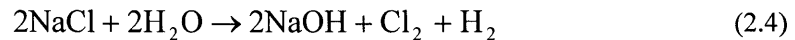
また、メタノールを過剰の水蒸気存在下で 1～50atm、250～300℃で銅系の触媒上に通ずると式(2.3)の反応が起こり、水素が得られる。



この方法で得られた水素は純度が高く、燃料電池やオンサイト型小型純度水素製造に用いられる。

(3) 食塩電解からの副生水素

食塩水を電解して苛性ソーダや塩素を製造する電解法としては、隔膜法、イオン交換膜法があるが、いずれの場合でも式(2.4)の反応が起こって水素が発生する。



イオン交換膜法では、チタンの表面をルテニウムなどの金属酸化物で被覆した金属陽極と鉄製陰極を用い陽イオン交換膜によって陽極室と陰極室に分け、陽極室には精製された塩水を、陽極室では水素が発生するとともに苛性ソーダが得られる。この方法で得られた水素は純度が高く、外販水素用として用いられる。隔膜法も原理はほぼ同じである。

(4) 製鉄副生ガスからの水素

石炭を 1000℃前後で熱分解（乾留）すると、液状成分タールとガスが発生し、コークスが得られる。このガスはコークス炉ガスと呼ばれ、ガスの成分中約 55%が水素であり、メタン、一酸化炭素なども含んでいる。また製鉄所ではこのほかにも合成ガスが豊富に得られる。コークス炉から水素を分離させるために、PSA（圧力サイクル式吸着）精製法を用いると、99.9999%の高純度水素を製造することができる。この方法で得られた水素は化学原料、外販水素として用いられる。

(5) 従来の水分分解法から得られる水素

現在の水分分解法は主として陽極にニッケルメッキした鉄、陰極に鉄を用い、電解質に 25～30%の水酸化カリウム水溶液、隔膜に石綿を用いている。電解は温度 60～90℃、電流密度 10～30A/dm²、槽電圧 1.9～2.5V で行われており、電流効率は 96～99.9%であるが、水素 1 m³ 当たり、4.4～5.7kWh のエネルギーを必要とする。電力料金がそのまま価格に反映され、これらの方法で得られた水素は高純度だが高価格でもある。

(6) 固体高分子電解質（SPE：Solid Polymer Electrolyte）を利用した水電解法

SPE には電解質と隔膜の代わりにフッ素樹脂系の陽イオン交換膜が用いられており、両側面には陰陽の両電極が接合された接合体を形成している。膜に直接接合される接触電極は、陽極に白金、陰極にイリジウムが用いられている。さらに電極の側面には、電極に給電し、かつ気液の流路の働きをかねた給電体が接合されており、給電材料には、陽極に白金メッキを施したチタン材等を用い、陰極には炭素材を用いる。

陽極に水蒸気が供給され、電解すると、酸素と水素イオンが生成される。水素イオンは膜中をくぐり抜け、陰極側に拡散し、水素を発生する。

2.3.2 水素の貯蔵・輸送の現状

水素エネルギーシステムを実用化するに当たり問題となってくるのが、安全かつ効率的な水素の貯蔵・輸送技術である。水素はもっとも軽い燃料であり、質量あたりのエネルギー密度はガソリン、天然ガス(LNG)に比べて非常に大きい。しかし、水素は常温、常圧では気体であり、体積あたり貯蔵できるエネルギーが小さいため、水素の貯蔵・輸送技術として種々の対策がなされている。

現在、水素の貯蔵・輸送技術は大部分気体の状態で行われている。定置式には球形の大容量タンクが使われている。一定の大きさの容器に少しでも多くの量の水素(約 7m^3)を詰めるため水素密度は増すが、150～200 気圧といった高压での取り扱いとなる。このため、肉厚、軟鋼の容器が必要であり、この結果容器重量が増しコスト高となっている。

また、水素を $-253^\circ\text{C}(20\text{K})$ という極低温で液化させることにより、常圧での水素ガスに比べて体積を約 $1/800$ にする事ができる。液体水素は、通常の高圧水素の4～5 倍のエネルギー密度を持っている。しかし、液体水素を得るためには、高純度の水素が必要であり、また、水素 1kg あたり液化行程で 10～14kWh の電力を要する。また、液体水素は蒸発しやすく、断熱性の高い特殊な容器を必要とする。このため結果的に高コストとなり、ロケット燃料などの一部特殊用途にのみ用いられている。液体水素をさらに冷却すると固体化してさらに密度は増すが、これにはさらに大きなエネルギーを必要とする。そこで、他からのエネルギー損失を最小にとどめ、体積あたり貯蔵できる水素密度を大きくする対策が必要になる。

2.3.3 水素吸蔵合金

ある種の金属や合金は水素と反応して金属水素化物を形成する。これは液体水素と同等あるいはそれ以上の密度で水素を貯蔵できる。このことは、輸送可能な新しい水素の貯蔵法として注目を浴びている。表 2.1 に各種水素及び主な金属水素化物の密度、性能を示す。すなわち、水素は高压ポンベに詰めると体積を約 $1/150$ (150 気圧の場合)に縮小でき、液化すると約 $1/800$ に縮小できる。ところが金属水素化物として貯蔵すると、約 $1/1000$ に縮小して蓄えることができる。一方、発電所は大型化するほど経済性がよくなるが、環境保全や安全性の問題もあって、電力需要地から遠く離れた僻地に立地されるようになる。その結果、送電設備費がかさむばかりでなく、送電による電力ロスが生じ、電力のコスト高を招く。また、原子力発電では負荷変動に応じて出力を調節することが困難なため、夜間余剰電力の利用や貯蔵の手段が必要となる。水電解による水素を製造する方法は電解電力の変動に応じることができ、優れた余剰電力の貯蔵法である。

金属(合金)水素化合物による水素貯蔵法は現在使用されている 15MPa (1MPa は約 10 気圧に値する)程度の高圧ガスボンベや球形タンクよりも、次のような点で優れている。

- ・ 高い水素密度で貯蔵することができ、体積エネルギー密度はメタノールと同程度の値を示す。
- ・ 高压容器や断熱容器を必要としない。
- ・ 長時間の貯蔵が可能であり、しかも安全性が高い。
- ・ 水素放出時には高純度の水素が得られる。

定置式水素貯蔵容器はコンパクト化を図るために、常温、常圧付近の温度と圧力で水素を吸蔵、放出が可能で水素吸蔵量の多い金属を選択し、貯蔵容積を小さくする工夫がなされている。合金としては、活性化が容易で、100℃以下の温度で水素吸蔵、放出の行える、希土類系合金やチタン系合金などが用いられている。しかし水素吸蔵量に対しての金属の重量が大きく、定置式では問題無いが、移動式の動力源としては問題が多い。

表 2.1 各種水素及び各種金属水素化物の主な仲間

貯蔵媒体	水素密度 (10^{22} H 原子の数/cm ³)	水素含有量 (重量%)	水素の放出圧[atm] (放出温度[℃])
標準状態の水素ガス	5.4×10^{-3}	100.0	—
液体水素	4.2	100.0	—
MgH ₂	6.6	7.6	1(290)
TiH ₂	9.1	4.0	1(>600)
VH ₂	10.5	3.8	4(40)
ZrH ₂	7.3	2.2	1(>600)
LaH ₃	6.9	2.1	1(1100)
Mg ₂ NiH ₄	5.6	3.6	1(250)
TiFeH _{1.9}	5.7	1.8	3(20)
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.4	2(20)
MmNi _{4.5} Mn _{0.5} H _{6.6}	6.1	1.5	3(20)
MmNi _{4.5} Al _{0.25} Co _{0.25} H _{3.4}	4.8	1.2	6(20)
水素ボンベ (150 気圧)	0.8	1.2*	—

*ボンベ(47 l)の重量に対し

Mm：ミッシュメタル

2.3.4 水素の価格

現在、わが国に置ける水素の価格は、ナフサ及び天然ガスからの過程で製造される場合、原料代プラス製造代が加算され、当然のことながら原料より高くつく。石油精製コンビナート内部において利用されている不純水素で 1m³ 当たり 25～40 円といわれている。高压ボンベに詰められて、外販水素として売られている水素は、その純度によって価格が異なり、普通の水素 (99.99%) で 1m³ 当たり 350 円程度であるが高純度水素 (99.99999%) で 1m³ 当

たり 1700 円以上の高価格となっている。我々のガスタービンの実験に使われている高压ボンベは 1m^3 当たり 500 円である。

2.4 水素エネルギー

水素エネルギーを利用する手段として、現在さまざまな方法が考案されている。ここでは主なものとして、ガスタービン発電、燃料電池を紹介し、その特徴について述べる。

2.4.1 ガスタービン発電システム

ガスタービンの基本的な仕組みは、図 2.1 に示すように圧縮機で空気を圧縮して、これに燃料を供給し燃焼させて高温高压ガスとし、このガスを断熱膨張させてタービンを回転させることにより、発電機を回転、発電を行うものである。

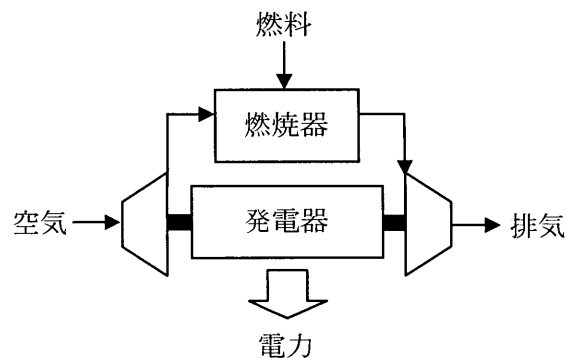


図 2.1 水素ガスタービン発電概念図

水素を使用する蒸気タービン発電は、水素と酸素の燃焼による高温蒸気でタービンを回して発電する。ガスタービンの利点は次の通りである。

- ・軽量，小型

作動ガスが構成機器内を高速で流れるため、機関の寸法、重量の割に多量のガスを処理でき、出力あたりの重量、容積が小さい。

- ・大出力に適する

出力は構成機器、特に圧縮機、タービンの処理ガス量に制限されるが、容積型機関に比べて有利である。

- ・保守が容易

回転機器で構成されているため、軸受け以外に摺動部が無い。従って摩耗が少なく保守が容易であり、高い信頼性、稼働率を持っている。

- ・潤滑油の消費量が少ない

一般に、ディーゼル機関の 1～3%程度と少ない。

- ・振動が少ない

回転機器であるため振動がほとんど無い。

- ・始動停止が早い

ガスタービンは短時間で始動，停止が可能である。通常 2～3 分で始動から全力まで到達できる。

等が挙げられる。

現在，水素が燃料としてまだ市販化されていないので，ガスタービンに水素燃料が常用されているプラントは無い。しかし，水素を多量に含んだ燃料を使用している例は幾つかある。例えば，国内の発電所で水素 55%を含有したガスを燃料として 3 万 kW 発電用ガスタービンが実用化されている。また，ヨーロッパにおいて水素を 50～70%含有した精製ガスを使用した圧縮機駆動用のガスタービンがある。

2.4.2 燃料電池(Fuel Cell)発電システム

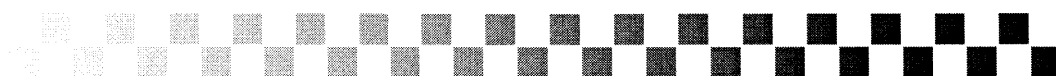
燃料電池は，水素やメタノールなどの燃料と酸素などを電気化学的に反応させて，その反応エネルギーを電気として取り出す発電システムである。つまり，水を電気分解すれば水素と酸素が得られるが，水素と酸素を反応させて逆に電気を取り出そうというのが燃料電池の仕組みである。乾電池や蓄電池は化学反応を起こす物質があらかじめ電池内に蓄えられているが，これに対し燃料電池は，反応する物質，すなわち水素と酸素を電池外部より供給し，反応によって得られる水は外部に取り出される。これにより連続的に発電できるというものである。燃料電池の原理は，1939 年にイギリスの Grove 氏により提案されたが，開発は米国で進み，1965 年にアポロ宇宙船の電源として初めて実用化された。利点として，

- ・ 発電に際し，準水素を燃料とする場合，汚染物質を全く排出しない。
- ・ 小規模，需要地設置型であるので，送電ロスが節約できる。
- ・ 機械部品が少なく振動や騒音の心配も少ない。

等が挙げられる。

将来，集合住宅，オフィスビル，病院等での数百 kW 級コージェネレーション，さらに乗用車やバス等交通機関の動力用電源，数百 W の家庭用やポータブル電源等，幅広い範囲での出力規模と多岐にわたる利用が期待されている。

第3章 エクセルギー



第3章 エクセルギー

本章では、エクセルギーという観点から見た水素の燃料としての有用性について述べる。

3.1 エネルギー変換の方向性と熱力学第2法則

熱はエネルギーの一形態である。したがって、熱はエネルギーとして他のエネルギーに変換され、また、他のエネルギーも熱に変換され得る。ここで、熱力学の基本法則に「熱力学第1法則」を考える。この法則は、熱と仕事はエネルギーとして量的に同等であり、それらは互いに変換できることを表したもので、エネルギー保存則とも呼ばれる。それに対して、「熱力学第2法則」は両者の間の変換には制限があることを述べた法則である。我々が日常よく経験することがらを例にとると、例えば二つの物体を摩擦する仕事をする、熱が発生し物体の温度が上昇する。つまり仕事から熱へは容易に変換できる。しかし、その温度を冷却して熱を取ったとしても、それだけでは摩擦仕事をすることはできない。つまり、熱から仕事への変換は容易ではなく、異なったエネルギー形態間のエネルギー変換には容易な方向と困難な方向があることが分かる。このようなエネルギー変換の方向性を表す法則を「熱力学第2法則」と呼ぶ。

エネルギーを担っている物質の整然さから「熱力学第2法則」を考察する。先ほどの例で考えれば、力学的エネルギーを担っている物質は物体を構成している分子であり、それらは互いに分子間力で強く結ばれている。いわば、整然と揃った秩序あるエネルギー形態である。一方、熱エネルギーを担っている物質は空気であり、温度の上昇により個々の分子が勝手に飛び回るようになる。いわば、統制の無い無秩序なエネルギー形態である。すなわち、「秩序だったエネルギー形態から無秩序なエネルギー形態への変換は容易で自然に推移するが、逆に無秩序なエネルギー形態から秩序だったエネルギー形態への変換はきわめて困難である」というのが分子レベルのミクロスケールの立場から見た熱力学第2法則である。この分子的レベルの無秩序さを表す定量的な尺度として、熱力学ではエントロピーという状態量を用いる。言い換えれば、熱力学第2法則は、自然にはエントロピーが増大する方向へ状態変化が進むという方向法則である。熱エネルギーが高温から低温へ流れるのも、実はエントロピーが増大する方向であり、自然の摂理なのである。より秩序的なエントロピーが小さいエネルギー形態ほど有効仕事へ変換できる効率は高く、したがって高品位のエネルギーであることを考えると、潜在的にエンタルピーが大きく非可逆性が顕著な熱エネルギーは低品位のエネルギーなのである。つまり熱エネルギーの有効仕事への変換率は低く、その有効利用システムを構築することは非常に困難な課題である。

3.2 エクセルギー

3.1 節で「熱力学第2法則」について述べたが、エネルギーは常に保存されるにも関わらず、我々は「エネルギーを消費する」という表現をしばしば用いる。このことは、対象となる物質から取り出せる有効仕事がエントロピーの増加により減少してしまうことにより、まるでその物質の持つエネルギーが減少してしまったかのように錯覚してしまうことに起因する。この有効仕事はエクセルギーや有効エネルギーとも呼ばれ、熱力学系の仕事能力を表す一種の状態量である。エクセルギーは「物質がある状態から周囲の環境状態と同じ状態になるときに取出しうる最大仕事」と定義され、流動系におけるエクセルギー A は式(3.1)のように表される。

$$A = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (3.1)$$

ここで、エンタルピー H は、 $H = (U + PV)$ で与えられ、 T, S, U, P, V はそれぞれある状態における温度、エントロピー、内部エネルギー、圧力、体積、であり、添え字 0 は周囲の環境状態におけるそれぞれの状態量を意味している。周囲の環境状態とは時間的にも場所的にも変化しない一定の値とし、一般的には $298.15\text{K}(25^\circ\text{C})$ 、 1atm の標準大気状態を用いる。媒体は外部とエネルギーの授受を行わずに状態変化を起こすことはできないので、標準大気状態でのエクセルギー A_0 はゼロとなる。

3.3 エクセルギー率

物質の持つエネルギー（エンタルピー）は常に保存されるのに対し、エクセルギーはエントロピーの増加により減少する。そこで、その物質の持つエネルギーの“質”を「物質が持つエネルギーのうちエクセルギーに変換しうる割合」と定義し、エクセルギー率 η_2 と呼ぶ。添え字の 2 は熱力学第2法則の 2 を意味している。例えば、 $T > T_0, P = P_0$ の気体ではエクセルギー率 η_2 は次式で与えられる。

$$\eta_2 = \frac{A - A_0}{H - H_0} = 1 - \frac{T_0(S - S_0)}{H - H_0} \quad (3.2)$$

気体の圧力が周囲の環境状態である 1 気圧の時、温度 T が与えられればエクセルギー A は一義的に計算できる。理想気体を想定すれば式(3.2)は

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_0 \ln(T/T_0)}{T - T_0} \quad (3.3)$$

となる。

一方，温度 T を高温熱源とし， T_0 を低温熱源温度とするカルノーサイクルの効率

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (3.4)$$

であり，式(3.3)の値は式(3.4)に比べ，常に小さい．これはカルノーサイクルでは高熱源から熱量を奪っても熱源の温度が変わらないのに対して，エクセルギー率の計算においては仕事をすることによって，物質自身の温度が低下することを考慮しているからである．

環境温度 298.15K とし，1atm の空気のエクセルギー率 η_2 を温度に対して示したものが図 3.1 である．また図中には燃料のエクセルギー率と現在の代表的な発電形態である蒸気タービンとエンジン，ガスタービンの作動温度も示してある．これらの作動温度と同じ温度の空気から取り出し得る最大仕事量は，その空気の持つ熱エネルギーにその温度のエクセルギー率を乗じたものであるから，エクセルギー率はその作動温度で達成し得る熱効率を表していることになる．

図 3.1 から気体のエクセルギー率は温度とともに増加すること，つまり，高温の状態ほど，保有している熱エネルギーをより多く仕事に変換することができる質の高いエネルギーであることが分かる．エクセルギーは常に減少する方向に進むが，逆にエクセルギーを増加させるためには外部からその増分以上のエクセルギーを供給する必要がある．

以上の事柄より，エクセルギー率の損失は元々の燃料のエクセルギー率から熱エネルギーとして取り出す燃焼温度におけるエクセルギー率を除いたものであることが言える．

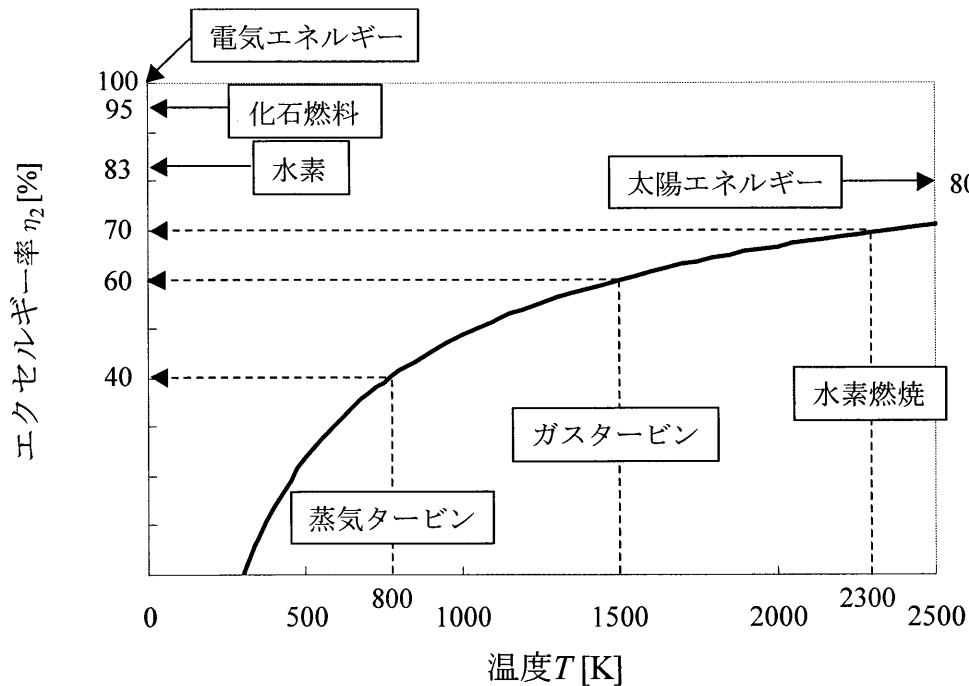


図 3.1 エクセルギー率 η_2

上記の通り燃料のエクセルギー率は、「燃料（物質）が持っているエネルギーとエクセルギーの比」として定義されるが、燃焼が化学反応であることに注意すると、“燃料が持っているエネルギー”とは燃焼時すなわち“酸化による化学組成に変化がおこる場合に放出するエネルギー”と等価であり、燃料の高位発熱量 ΔH_{high} がこれにあたる。また、エクセルギーとは“燃焼反応における主反応物の生成エネルギーと、燃焼後に生成する物質中最も安定な生成物の生成エネルギーの差”で与えられ、ギブスの標準生成自由エネルギー ΔG_f と等価である。したがって、エクセルギー率はギブスの標準生成自由エネルギーと高位発熱量の比で表すことができる。なお、物質が流体である場合の混合のエクセルギー変化はギブスの標準生成自由エネルギーに比べ小さいため無視した。

$$\eta_2 = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_{high}} \quad (3.5)$$

水素のエクセルギー率 η_{H_2} を水素の燃焼反応式(3.6)を用いて算出する。



ここで、生成物の水は標準状態にあるものとする。

ギブスの標準生成自由エネルギー ΔG_f は H_2 、 O_2 、 $H_2O(liquid)$ の比エクセルギー a を用いて求めることができる。値は有効エネルギー評価方法通則(JIS Z 9204)記載の値を用いる。

エネルギーバランス式(3.7)

$$a(H_2) + \frac{a(O_2)}{2} + \Delta G_f = a(H_2O(liquid)) \quad (3.7)$$

$$235.38 + \frac{3.94}{2} + \Delta G_f = 0$$

$$\Delta G_f = -237.35 \text{ kJ/mol}$$

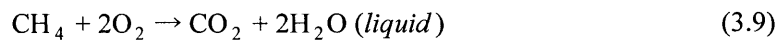
$\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})$ の比エクセルギー $a(\text{H}_2\text{O}(\text{liquid}))=0$ は標準状態にある水のエクセルギーがゼロであることを表している。水素の燃焼反応は発熱反応であり、物質からエネルギーが流出しているため、ギブスの標準生成自由エネルギー ΔG_f は負の値となる。ギブスの標準生成自由エネルギー ΔG_f と高位発熱量 ΔH_{high} から水素のエクセルギー率 η_{H_2} は、

$$\begin{aligned}\eta_{\text{H}_2} &= \frac{\Delta G_f}{\Delta H_{\text{high}}} \\ &= \frac{-237.35}{-285.83} \approx \underline{\underline{83\%}}\end{aligned}\quad (3.8)$$

という値が得られる。

化石燃料由来のメタン、メタノールのエクセルギー率も同様に算出した。

メタンの燃焼反応式(3.9)



エネルギーバランス式(3.10)

$$a(\text{CH}_4) + 2a(\text{O}_2) + \Delta G_f = a(\text{CO}_2) + 2a(\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})) \quad (3.10)$$

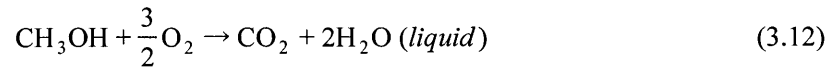
$$830.70 + 2 \times 3.94 + \Delta G_f = 20.14 + 2 \times 0$$

$$\Delta G_f = -818.44 \text{ kJ/mol}$$

メタンのエクセルギー率 η_{CH_4} は、

$$\begin{aligned}\eta_{\text{CH}_4} &= \frac{\Delta G_f}{\Delta H_{\text{high}}} \\ &= \frac{-818.44}{-890.30} \approx \underline{\underline{92\%}}\end{aligned}\quad (3.11)$$

メタノールの燃焼反応式(3.12)



エネルギーバランス式(3.13)

$$a(\text{CH}_3\text{OH}) + \frac{3}{2}a(\text{O}_2) + \Delta G_f = a(\text{CO}_2) + 2a(\text{H}_2\text{O}(\text{liquid})) \quad (3.13)$$

$$717.20 + \frac{3}{2} \times 3.94 + \Delta G_f = 20.14 + 2 \times 0$$

$$\Delta G_f = -702.97 \text{ kJ/mol}$$

メタノールのエクセルギー率 $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ は,

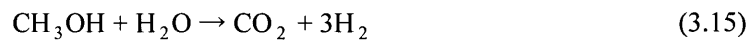
$$\begin{aligned} \eta_{\text{CH}_3\text{OH}} &= \frac{\Delta G_f}{\Delta H_{\text{high}}} \\ &= \frac{-702.97}{-726.59} \approx 97\% \end{aligned} \quad (3.14)$$

水素のエクセルギー率が 83%である一方、化石燃料のエクセルギー率は 90%を超えており、水素のエクセルギー率は化石燃料に対して著しく低い値を示す。しかし熱エネルギーを他のエネルギー形態に変換する際の燃焼温度を考慮すれば、理論燃焼温度で考えた場合、水素は 2300K であるから水素燃焼のエクセルギー率は 70%でありエクセルギー損失は 13%である一方、化石燃料の場合ではエクセルギー損失が 35%前後と、化石燃料に比べて水素のエクセルギー損失が小さい。すなわち、水素はエネルギーの質の良い燃料であると言える。

3.4 水素を用いたエネルギーの高効率利用

エネルギーの有効利用を考えると、「高温のエネルギーから低温のエネルギーを段階的に利用することである」が重要であり、図 3.1 のエクセルギー率の温度依存性はこのことをよく表している。

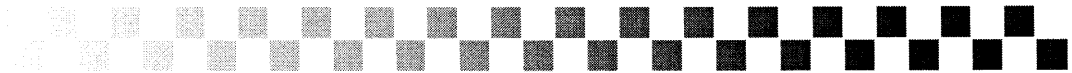
現在、燃焼において生じる高温の排熱はコジェネレーションとして暖房等に使われているのが一般的であるが、この排熱を利用し化石燃料を水素に改質し、エクセルギー損失を低減させる技術が注目されつつある。具体的には、メタノールの場合、実際はもう少し高温ではあるが、理論的には 100℃程度の熱源で水素に改質可能であるため、燃焼時の排熱を用いてメタノールを水素に改質する。



これにより、燃焼によるエクセルギー損失を 37%から 13%に低減できる。しかし、エクセルギーの合計量が変わったわけではなく、100℃の熱源が持つエクセルギーを水素が取り込んだためである。このメタノール改質技術により、暖房や燃焼時の空気予熱にしか利用できなかった低エクセルギー率のエネルギーを、エクセルギーへの変換効率の高い水素のエネルギーとして利用できるだけでなく、化石燃料を使用した場合に発生する CO₂ を、予め改質時に回収することが可能となり、地球温暖化防止にも効果がある。

第4章

資源循環型水素発電システム



第4章 資源循環型水素発電システム

4.1 資源循環型水素発電システム

本研究での構築を目指している“資源循環型水素発電システム”とは第5章で詳しく述べる“無電源水素発生器”により発生させた水素を“ガスタービン”により燃焼させ電気エネルギーに変換し、その発電した電力を“電気自動車(EV: Electric Vehicle)”に搭載したバッテリーに充電することによりEVを駆動させ、また最適なエネルギー利用を目的とし、適切なバッテリーへの充電時期を判断するためにバッテリーの残容量を示す“State Of Charge”を計測するものである。“資源循環型”とあるのは、第6章で解説するように、無電源水素発生器を循環利用することで、重金属を含んだ廃液を環境に排出しないシステムを構築しようとすることによるものである。

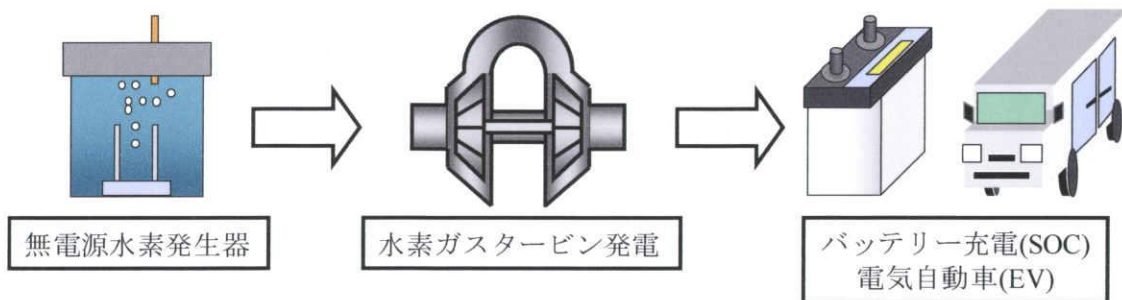


図 4.1 資源循環型水素発電システム概要

4.2 ガスタービン

ガスタービンとは作動流体の連続定常流動を伴う気体原動機であり、圧縮機(Compressor)、燃焼器(Combustion Chamber)、及びタービン(Turbine)の3主要構成要素から成る。この基本構成原動機内で行われる理論サイクルをブレイトンサイクル(Brayton Cycle)と呼ぶ。本章では、ガスタービンの原理・熱サイクル・水素燃焼の適用について述べる。

4.2.1 ガスタービンの原理

ガスタービンは、図4.2のように速度型の圧縮機で気体を圧縮し、これを燃料または熱交換器で高温とし、得られた高温高圧ガスの熱エネルギー・運動エネルギーを、タービンの回転仕事に変換する熱機関である。このとき有効仕事は膨張仕事と圧縮仕事の差であり、圧縮仕事による損失は有効仕事に大きく影響する。ゆえに大きな有効仕事を得るには、圧縮機とタービンの効率がよいこと、膨張中の温度を圧縮中の温度に比べできるだけ高くとることが必要である。尚、本研究では開放サイクル内燃式ガスタービンを用いる。

第2章にある通り、水素燃焼は燃焼温度が非常に高い。ゆえに、水素ガスタービン機関

は膨張中の温度が高くとれ、大きな有効仕事を取り出せる可能性があると言える。

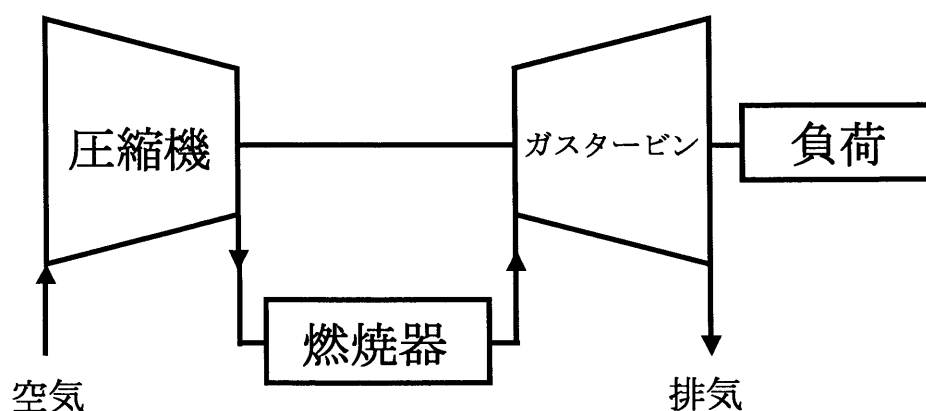


図 4.2 ガスタービンシステム

4.2.2 熱サイクルの特徴（ブレイトンサイクル）

図 4.3 に示すように、2 個の断熱変化と 2 個の等圧変化から成り立つサイクルをブレイトンサイクルまたはジュールサイクルという。これが熱気機関やガスタービン機関の理論サイクルである。

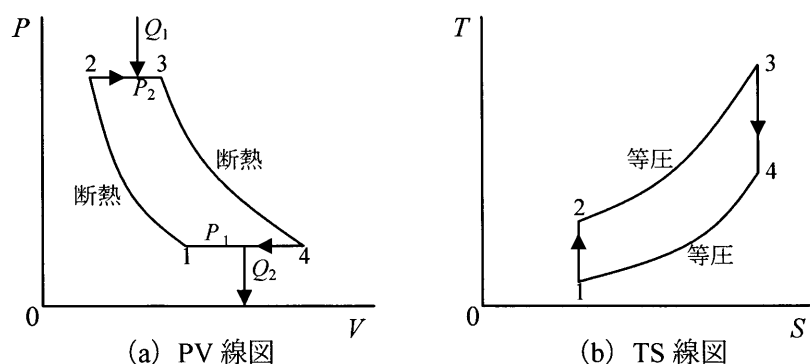


図 4.3 ブレイトンサイクル

熱気機関は、圧縮シリンダに外気を吸い込んで圧縮された空気を膨張シリンダに送る途中で給熱して等圧のもとで温度を上げ、膨張シリンダで膨張させて外気に吐き出すようになっている。この機関は初期には若干実用化されたが、熱効率が低く、かつ大きさの割に出力が小さいので、今日ではほとんど使用されていない。

ガスタービンのサイクルとしては、従来種々のものが試みられたが、結局、実用的であるのは等圧燃焼をおこなう図 4.3 のブレイトンサイクルの原理を少し改善したものである。

図4.2のブレイトンサイクルでは、各サイクル1, 2, 3, 4での動作流体の温度を T_1, T_2, T_3, T_4 とし、流量を m 、定圧比熱を c_p とすると

$$\text{受熱量 } Q_1 = mc_p(T_3 - T_2), \text{ 放熱量 } Q_2 = mc_p(T_4 - T_1) \quad (4.1)$$

であるから、理論熱効率 η_{th} はガスタービンの仕事を W とすると次式のようにになる。

$$\eta_{th} = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (4.2)$$

ここで、1-2 及び 3-4 は断熱変化であるから、サイクル 1, 2 での圧力を P_1, P_2 、動作流体の比熱比を κ とし、

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (4.3)$$

したがって、理論熱効率 η_{th} は

$$\eta_{th} = 1 - \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (4.4)$$

ただし 圧力比 $\beta = p_2/p_1$

すなわち、単純なガスタービンサイクル（ブレイトンサイクル）の理論熱効率 η_{th} は圧力比 β だけの関数であって、 β が大きくなるほど熱効率は大きくなる。

4.2.3 ガスタービン機関の特徴

内燃機関における普及レベルの高いレシプロ（往復運動）機関と比べた、ガスタービン機関の特徴を以下に述べる。

ガスタービン機関をレシプロ機関と比較すれば熱サイクル的にはともにガスサイクルであるが、ガスタービンには往復部分・摺動部分が無いので構造を簡略化でき、保守整備が容易である。出力当たりの重量・容積の点でも、ガスタービンは高速で運転するので軽量であり、特に発電用としては 2 極発電機を使うことができるのでシステム全体を小さくまとめることができる。

レシプロ機関の燃焼が間欠的であることに対して、ガスタービン機関は連続燃焼である。したがって、ガスタービンの最高温度はタービン材料の制限を受けて、ピストンエンジンに比べてかなり低い。このため、サイクル圧力比と温度比も低く、熱効率が悪く、比出力

（流量比）も小さい。また、レシプロ機関は比較的小出力で軽量・高効率である反面、容積型であるがゆえ大出力に対しては流量の限度から1基1～2万馬力程度までである。これに対し、ガスタービン機関は速度型なので大流量は容易に得られるが、逆に小流量に対しては処理しにくいという特徴がある。

つまりレシプロ機関と比べると、容積からの開放と言えよう。ガスタービン機関の特徴を以下のようにまとめた。

- 長所 ： 大出力，小型軽量
振動・トルク変動が小さい
冷却材が不要（中間冷却材を除く）
潤滑系が簡単

- 短所 ： 熱効率が低い（温度的制約のため）
高価である
大気の温度や圧力の出力の影響が大きい

4.2.4 水素エネルギーの適用

水素ガスタービン機関は現在，実用的な熱機関に比し理論上最高の熱効率を示す可能性を有するばかりか，環境低負荷なエネルギーの実用化に寄与するなど，工学的な見地から極めて有意義な研究対象である。本節には，水素エネルギーをガスタービン機関に適用する場合の要諦を記す。参考に，これまでの本研究チームにおける研究成果を簡潔に記載した。

4.2.5 水素ガスタービン機関のねらい

水素は燃焼時におけるエクセルギー損失が小さい，質の良いエネルギーである。現在の代表的な発電形態の中で工業的に最も実用的で効率の良い熱機関であるガスタービンに水素燃料を適用することで，環境低負荷かつ高効率な発電を行う。本研究においては，水素を希薄拡散燃焼させることにより有効エネルギーを最大まで引き出し，同時に高温滞留時間の減少や燃焼生成物の混合を促進することで低 NO_x 化を狙う。

4.2.6 課題

水素を高エクセルギー率で使用するためには，でき得る限り高温で燃焼させた後，周囲の環境温度となるまで段階的にエネルギーを利用する必要がある。ただし，高い熱効率と出力を得られる反面，燃焼場は非常に高温となるため高温セラミックスなどの耐熱材料や膜冷却などの冷却処置が必要となる上，Thermal NO_x が大量に発生する。

本研究は，超希薄燃焼を行うことで高温燃焼と熱対策を両立する試みである。

4.2.7 超希薄燃焼の要諦

水素-空気混合気の可燃限界濃度は体積比で4～75%であり、水素は数ある燃料種の中でも非常に燃焼反応が起こり易い物質であると言える。しかし、均一に混合が行われた場合、混合比が可燃限界濃度を下回ればやはり燃焼反応は起こらない。本研究における超希薄燃焼とは、希薄可燃限界濃度以上の空気過剰な雰囲気内の一部分に水素リッチな場を設け、部分的に適正な混合比を保ち燃焼温度を維持すると同時に、空気により燃焼場と燃焼器壁面との断熱を行うものである。参考到下図4.4に燃焼器断面温度分布のシミュレーション結果を示す。管中央のみで燃焼が起こり、燃焼器壁面や燃焼器出口の熱負荷は十分に抑えられている。

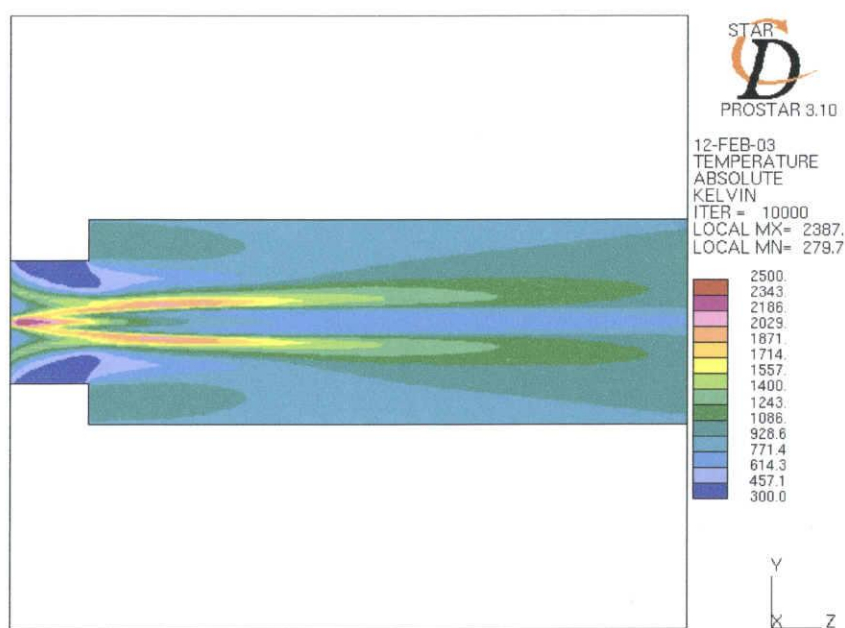


図 4.4 燃焼器長手方向中心断面の温度分布

4.2.8 我が国の研究動向

運輸省では水素ガスを使った船舶用ガスタービンの研究を行っており、その中の1つがタービン翼後縁から水素を供給してタービン内で燃焼を起こし効率を上げる研究である。また船舶用ガスタービンエンジン以外にも水中で水素を燃焼させることにより、 NO_x 生成量を抑制する研究も行っている。

さらには海外の豊富な太陽エネルギーを利用して水素を製造し、それを日本に輸送して運輸交通機関用エネルギー源として利用する太陽水素エネルギーシステムを視点に入れたエンジンの研究を進めている。

4.3 SOC(State Of Charge)

SOC(State Of Charge)とはバッテリーの残容量を示す。バッテリーの残容量を正確に把握することは、EVをはじめとする電力機械の制御に不可欠な技術である。本研究では水素ガスタービンシステムをEVに適用することを想定しており、SOCの把握は、走行可能距離や適切な充電時期を判断する準拠となる。さらに、過充電、過放電によるバッテリーの劣化防止、バッテリー長寿命化のための最適充電、それらによるハイブリッド電気自動車や燃料電池自動車の充電制御など、SOCの把握による恩恵は多岐にわたる。

我々は普段、電圧を目安としてバッテリーの残容量や寿命などを判断するが、その手法では将来的に要求される正確さを満たせない懸念がある。本研究では実用的かつ本質的なSOC予測を立てるために、使用可能な残存電荷容量を新たに定義する。尚、本研究はEVシール形鉛蓄電池を対象とする。

本実験に用いたバッテリーの規格及び性能を以下、表4.1に示す。

表 4.1 バッテリー規格・性能表

型式	SER60
容量[Ah/HR]	60/3
電池質量[kg]	9.0
極板格子合金	カルシウム

4.3.1 二次電池

2つの電極を電解質に浸し、化学的なポテンシャルの差を利用して起電力を生じさせるものを化学電池と呼ぶ。電力貯蔵には逆反応すなわち充電が不可欠であり、充電可能なものを特に二次電池と呼ぶ。コンデンサ、キャパシタを除く電力貯蔵は全てこの方法で行われ、工業的に広く実用化されている。

化学電池特有の問題として、充放電電流は化学反应の速度に、また使用可能な容量は化学的な平衡点の推移に支配される。このため、使用可能な残存電荷量を正確に把握することは困難であり、化学反応論的な取り扱いが必要となる。

その他化学反応を用いない電池として、電気二重層型キャパシタがある。これは充放電速度が化学反应の最大速度に因らないなど、EV用に適した性質を持つ。

“シール型鉛蓄電池”は他の二次電池に比べエネルギー密度は低い、安価ゆえ広く使用されている。製造技術が長年蓄積されており最も信頼性、安全性に優れている。また、セル電圧が高いので直接セル数が少なく済み、加速・登坂性能を決定づける“出力密度”も大きい。シール形は開放形より寿命は短いメンテナンスフリーのため、現在ほとんどの自動車がこのバッテリーを採用している。ただし、過放電状態で長く放置すると急速に劣化し、また急速充電もあまり得意でないで電力回生時に注意を要する。

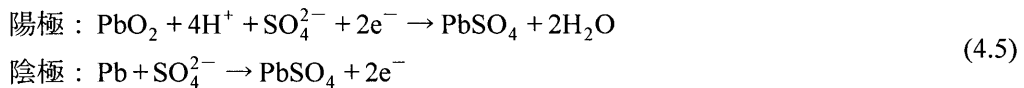
4.3.2 鉛蓄電池

鉛蓄電池は最も多く使用されているバッテリーであり、自動車用がその約 8 割を占めている。鉛蓄電池には高率放電特性とエネルギー密度の良い薄型ペースト式、寿命特性の良い厚形ペースト式と寿命特性の優れたクラッド式とがある。極板は、陽極・陰極共に鉛アンチモン合金製の格子（グリッド）、または鉛カルシウム合金製の格子の中に、鉛(Pb)を空气中で高温酸化反応させて生成した酸化鉛(PbO)の粉末と希硫酸とを練ってペースト状にした硫酸鉛を充填して乾燥した後、充電反応（陽極は酸化、陰極は還元反応）を行うことにより、陽極板は茶褐色の二酸化鉛(PbO₂)、陰極は灰色の海綿状鉛(Pb)の作用物質となる。

陽極板は、結晶性微粒子の集合体で多孔性に富み、電解液が粒子間を自由に拡散浸透できるように作られている。しかし、この作用物質は粒子間の結合力が弱いので、年月が経つにつれて結晶性粒子が破壊されて微細化し、最終的には極板から脱落してしまう。

陰極版は、多孔性と反応性に富み、結合力が強いので脱落することはない。しかし、使用年月が長くなると、結晶が成長して極板の多孔度を減少させることになる。

鉛蓄電池の起電反応時の化学反応式は以下に示す通りである。



4.3.3 SOC の定義

本研究において、SOC の評価は電荷量の収支を積算して行うものとする。電池の残容量を知る目安として端子電圧を計測する手法が主流であるが、鉛蓄電池における残存電荷量の変化に対する電圧の変化量は安定的でないため、流入出した電荷量を直接計測することで精度の向上を図った。また、温度による影響を精査し、より正確な SOC 推測に努めた。SOC の定義式を以下に示す。ここで $C_T[C]$ は標準温度 $T[K]$ における容量、 $C_d[C]$ は放出電荷量、 $C_c[C]$ は充電電荷量を表す。

$$\begin{aligned} \text{SOC}[\%] &= \frac{C_T - (C_d - C_c)}{C_T} \\ &= 1 - \frac{C_d - C_c}{C_T} \end{aligned} \quad (4.6)$$

また完全充電された状態を、SOC=100%とし、バッテリー規定の放電終止電圧（SER60型では端子電圧 10.2V）まで放電した状態を SOC=0%とする。

また一般に、電池の反応可能な容量は温度に依存することが知られており、その変化率はほぼ線形に近似できる訳であるから、電池の容量を予測する場合、一次の補正係数により温度補正が可能となる。ここで T_S を反応液温度[K]とし温度補正係数を $\kappa [-]$ とおけば、 $T[K]$

における容量 $C_T[C]$ は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} C_T &= C_s + \kappa \{C_s(T - T_s)\} \\ &= C_s \{1 + \kappa(T - T_s)\} \end{aligned} \quad (4.7)$$

4.3.4 最適なバッテリー充電開始時期

EV に用いる鉛蓄電池は化学反応により起電力を生じる蓄電池であるため、充電（還元反応）が進行するに従い、副反応の進行や過電圧の増大に起因する充電エネルギーの損失が顕著に表れる。SOC 把握によりエネルギー損失の少ないバッテリー充電時期を見極め、タービンの稼動時期を最適化することでシステムの高効率化を図る。

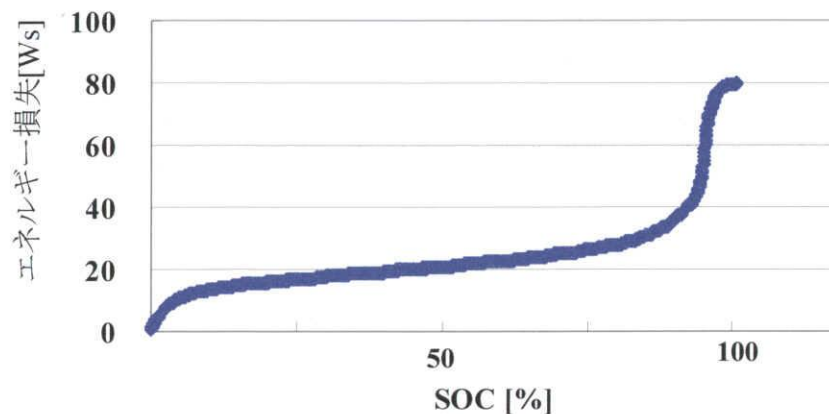


図 4.5 SOC に対するエネルギー損失の推移

実験により SOC 約 90% 以降でエネルギー損失が顕著になることが判明したため、急速な充電はこれ以下の範囲で行い、SOC90%以上の領域においては低率充電が適当である。

4.3.5 SOC 結論

- SOC の温度補正を実現
- タービンの稼動時期を SOC90%以下とする。副反応の進行による顕著なエネルギー損失の表れる領域が定量的に把握できたため、SOC もモニタリングすることで高効率な充電システムが構築可能
- EV による電力使用が停止された状態において SOC が 90%に満たない場合、蓄電池の劣化防止のため弱電流による低率充電を行う。低率充電は水素過電圧の影響を受けにくいいため、比較的充電効率が良好である

4.4 電気自動車(EV : Electric Vehicle)

EVの走行可能距離に無電源水素発生器及びガスタービンの性能が大きく関わっていることは明らかなが、実走行においてはEV使用者の運転方法燃費性能に関わる重要な要素となる。よって、EV自体の燃費性能のみならず、あらかじめ燃費が悪化する走行モードを知ることによって、EV使用者が燃費を意識することが必要となってくる。そこで、いかなる運転方法が燃費を悪化させるかを確認し、EVの最適な運転モードを提案する。

4.4.1 最適EV走行モード評価

EVのより実走行に近い走行パターンでの燃費性能を評価するため、国土交通省が定めた燃費計測方法である10・15モード(10モード, 15モード含む)に加え、新たな走行パターン「一般道モード」, 「高速モード」を作成し、これらに排出ガス測定に用いられる「11モード」を加え、速度と出力の関係のシミュレーションを行った。

新たに採用した走行モードを含む全てのモードの概要を以下に示す。

10・15モード：国土交通省が定めた燃費計測方法であり、10の走行パターンからなる10モードを3回、15の走行パターンからなる15モードを1回行い、燃料消費量を測定する。また、実際の計測は実走ではなくシャシダイナモ上で行う。10モード1回は走行時間135sec, 平均速度17.7km/h, 15モードは走行時間255sec, 平均速度30.7km/h, 10・15モードは走行時間660sec, 平均速度22.7km/h.

一般道モード：10モードは市街地走行を想定したモードであり、最高速度は40km/hである。しかしながら、一般道の制限速度は60km/hであり、10モードが市街地走行を厳密に想定しているとは言えないため、最大速度を60km/hまで伸ばした「一般道モード」を作成した。加速度, 減速度等は10・15モードと同等の値を用いた。
走行時間169sec, 平均速度27.6km/h.

高速モード：15モードは郊外や都市高速走行を想定したモデルであるが、最高速度は70km/hに設定されている。よって一般道モード同様に、最高速度を高速道路の制限速度である100km/hに設定した「高速モード」を作成した。
走行時間210sec, 平均速度60.8km/h.

11モード：11モードは、郊外から都心に向かう走行を想定したものである。実際の測定は11の走行パターンからなる11モードを4回行う。
走行時間120sec, 平均速度30.6km/h.

4.4.2 EVにおけるエネルギーの回生

EVは備えたモーターを単に出力の発生に用いるだけでなく、モーターを発電機を発電機として使用することで減速時に運動エネルギーの約80%を回生可能である。

4.4.3 シミュレーション結果及び考察

走行モードの評価においては燃費を用いて評価を行う。EVはガソリンエンジン自動車のように燃料の消費量が明確に分かるものではないため、EVの燃費を平均速度、平均出力を用いて式(4.8)のように定義した。モードと燃費の関係を図4.6、表4.2に示す。

$$\text{燃費}[\text{km/kJ}] = \frac{\text{平均速度}[\text{km/h}]}{3600[\text{sec/hour}] \times \text{平均出力}[\text{kW}]} \quad (4.8)$$

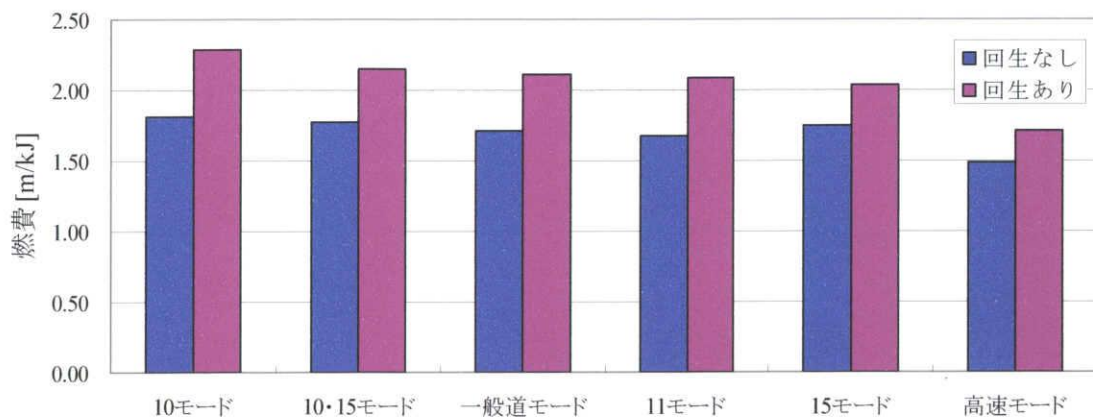


図 4.6 モードと燃費の関係

表 4.2 モードと燃費の関係

	平均速度 [km/h]	平均出力[kW]		回生率	燃費[m/kJ]	
		回生なし	回生あり		回生なし	回生あり
10 モード	17.7	2.72	2.15	21.0%	1.81	2.29
10・15 モード	22.7	3.55	2.94	17.3%	1.78	2.15
一般道モード	27.6	4.47	3.63	18.7%	1.72	2.11
11 モード	30.6	5.09	4.08	19.8%	1.67	2.08
15 モード	30.7	4.88	4.19	14.1%	1.75	2.04
高速モード	60.8	11.39	9.90	13.1%	1.48	1.71

シミュレーション結果により、回生を用いない場合には比較的平坦であるグラフが、平均速度と燃費の関係がより顕著であることが分かる。これにより、EVにおいて平均速度が速いモードで走行することは燃費の低下につながる事が判明した。

10 モードに着目すると、10 モードは回生を行わない場合における燃費が最も良い上、回生を行うことによる燃費の向上割合も最も高く、今回使用した6モード中でのEVの最適走行モードであると言える。さらには、EVの一定速度巡航時の速度と燃費の関係より、10モード(回生あり)の燃費と速度68km/hで一定速度巡航する場合の燃費が等しいことから、速度69km/hでの一定速度巡航、つまり高速道路での走行はEVに適していないと判断した。

4.4.4 EV 結論

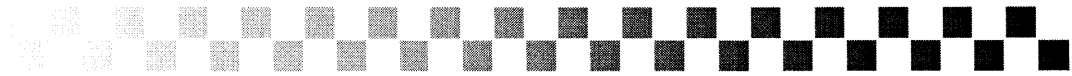
シミュレーションにより、EVは平均走行速度が遅く、減速・停止の多い街乗りに適しており、逆に減速・停止が少なく、走行速度の速い高速道路では非常に不利であるという結論に至った。

一般的なガソリン車がEVのシミュレーション結果と異なり、高速走行によって航続距離が伸びる傾向にあるのは、ガソリン車がオーバーパワーに設定されており、無駄になっている出力が多いためだと考えた。そのため、ガソリン車は高速走行時において出力を十分に使える状態になり、航続距離が伸びる傾向があるが、反対にEVが高速走行に適していない理由としては、低回転数でトルクが太いというモーターの性質や、今回シミュレーションに使用したEVがバンということもあり、空気抵抗が大きいことなどが考えられる。

高速走行という速度のみの条件の他にも、高速道路のように減速・停止が少ない定常走行も、ガソリン車において航続距離を伸ばすには有効である。これは、減速という行為が走行エネルギーを摩擦熱に変えていることからエネルギーが無駄になり、停止時もエンジンが作動し続け燃料を消費し続けていることによるものだと考えられるが、EVは減速時に走行エネルギーを回生により回収でき、停止時においてもエネルギーを消費しないで済むため、減速・停止が多い走行モードにおいてガソリン車に比べ非常に有利である。

第 5 章

無電源水素発生器



第5章 無電源水素発生器

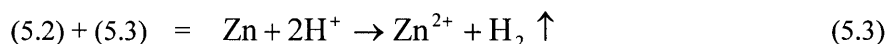
5.1 無電源水素発生器

一般的な水素製造法である水電解は高効率ではあるが、高圧タンク、液体水素タンク等で水素を、貯蔵・輸送すると、水素を利用するまでに大量のエネルギーを消費してしまい、エネルギー利用の観点から有効とは言えない。そこで、電力の投入無しで水素を発生できる無電源水素発生器を提案する。本研究で提案する“無電源水素発生器”とは硫酸(H_2SO_4)と亜鉛(Zn)との化学反応により発生する水素を回収しエネルギー源として利用するものである。この方法は外部からのエネルギー投入なしで水素を発生できるため、移動式動力源の水素供給システムとして用いることができ、自動車などへ適応することができる可能性がある。

しかし、 H_2SO_4 濃度 c 、体積 V 、温度 T 、 Zn 板面積 S を変化させたときの水素発生速度 r の変化量が不明確であるため、水素発生反応の機構を解明することで水素発生速度 r を算出可能な式を作成することを本研究の目的とする。

5.2 水素発生反応理論

水素発生原理は、式(5.3)のように H_2SO_4 水溶液中で電離した水素イオン(H^+)と Zn が化学反応を起こし、電子交換を行なうことで水素が発生する。



本研究では表 5.2 の標準電極電位より、水素発生に使用する金属として Zn を採用する。理由として、 Zn は標準電極電位が水素より低く、酸性溶液中で H^+ と反応し水素を発生させ易い。また、生産量も多く加工も容易である。次に、酸性溶液には硫酸(H_2SO_4)を用いる。 H_2SO_4 は強酸であり Zn との反応が起こり易く、2000 年の年間生産量が全世界の 9600 万 ton と、世界で最も多く生産されている化学薬品であるため調達も容易である。同じ強酸である塩酸(HCl)と違い、不揮発性(溶質である H_2SO_4 が蒸発しない)であるため、濃縮が容易である点も魅力的である。

5.2.1 イオン化列

本研究の無電源水素発生器は金属のイオン化傾向を利用し、酸性溶液に含まれる水素イオンを水素として取り出す。イオン化傾向とは、金属が電子を失い陽イオンになる性質のことで、その強さは金属により異なる。その強さの順に並べたものをイオン化列と呼ぶ。

表 5.1 イオン化列

イオン化列	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H2)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au		
イオン化傾向	大	←										反応性	→					小
反応性	大	←										反応性	→					小
イオンの酸化力の強さ	小	←										酸化力の強さ	→					大

このイオン化列での金属の酸化力の強さとは、イオン状態のときに単体へのなりやすさを表す。イオン化列の下位にあるものがイオンとして存在する水溶液に、イオン化列の上位にある金属単体を浸けると溶けて下位の金属が析出してくる。このことは、逆に言うとイオン化傾向の上位にある K や Ca の単体は、還元剤として非常に高い能力を持つということである。このイオン化列は、次に述べる標準電極電位により定義されている。

5.2.2 標準電極電位

標準電極電位とは、標準酸化還元電位とも言い、酸化還元反応における電位差を表す。この電位差は金属によって異なり、水素を原点として正の値ならば還元剤として、負の値ならば酸化剤となる。標準状態として 25°C, 1atm, 金属イオン M^{n+} を 1mol/L 含む溶液が選ばれ、その中に金属 M を浸けたときに基準電極に対して示される電位差が標準電極電位となる。表 5.2 に代表的な金属の標準電極電位を示す。また、電位を大きい順に並べたものがイオン化列である。ただし、現在 70 種を越す金属が存在する中でこのイオン化列に加えられているのは、標準電極電位の間隔が十分大きい 15 金属のみである。その理由は、この間隔が大きくなければ、溶液中に溶けている金属イオンの濃度が大幅に変わると序列が狂ってしまうからである。例えば H_2 は pH=7 ならば、ほぼ Fe の位置に来てしまう。また、 Cl^- , I^- , S^{2-} などが共存すると序列は激しく変化する。

表 5.2 代表的な金属の標準電極電位

金属	標準電極[V]	金属	標準電極[V]
カリウム(K)	-2.92	錫(Sn)	-0.14
カルシウム(Ca)	-2.84	鉛(Pb)	-0.13
ナトリウム(Na)	-2.71	水素(H ₂)	0
チタン(Ti)	-1.74	銅(Cu)	0.34
亜鉛(Zn)	-0.76	銀(Hg)	0.80
クローム(Cr)	-0.73	白金(Pt)	1.20
コバルト(Co)	-0.27	金(Au)	1.42
ニッケル(Ni)	-0.23		

5.2.3 活量

活量とは“混合物中でその物質が占める粒子数の割合（モル分率）”と定義されている値であり，“反応を起こすための物質のパワー”を表す。その値の示し方は混合物の状態によって異なり、物理化学では以下のように表される。反応が起こる頻度を支配し、反応を巨視的に捉えた場合の“化学反応の起こりやすさ”の指標となる。圧力や濃度などが活量として近似されるが、活量自体は次元を持たない値である。

表 5.3 活量

気体	モル分率の代用に分圧 P (単位 atm) を使い、基準状態を 1atm の理想気体にする。
溶質	モル分率の代用に質量モル濃度 m (単位 mol/kg) をつかうが、希薄溶液なら体積モル濃度 c ($M=\text{mol/L}$) でよい。基本状態は 1M の溶液とする。
溶媒	本来の定義に従い、希薄溶液の溶媒は活量 $a=1$ とみる。
固体	本来の定義に従い、純粋な固体は $a=1$ とみる。
電子	金属中の電子は $a=1$ とみる。

5.2.4 pH(potential of Hydrogen)

酸性溶液を用いるにあたり、酸の強さは水素発生量の重要な因子であり、この酸の強さを表すパラメーターとして pH が用いられている。溶液中に存在する水素イオン(H^+)の活量 a_{H^+} を H^+ 濃度 c_{H^+} (単位 mol/L) で近似し、その対数を取りマイナスをつけたものが pH である。この値が小さいほど、つまり H^+ が多いほど酸として強く、逆に値が大きいとアルカリである。水を中性とし $\text{pH}=7$ である。

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} \quad (5.4)$$

5.2.5 金属：亜鉛(Zn)

地殻中にはそれほど量は無いが、閃亜鉛鉱(ZnS)などの岩石中には広く存在する。青みを帯びた白色金属。常温では脆い。100～150℃では、展性や延性を増す。100～300℃では脆い。空気中では、塩基性炭酸亜鉛の皮膜を作り、亜鉛内部を保護する。高温で熱すると緑白色の炎を発して酸化物となる。酸にはよく溶けて水素を発生する。また、塩基にも水素を発生しながら溶けて亜鉛酸イオンを作る。このため、酸化物は酸・塩基の両方を中和する両性酸化物である亜鉛は電池の陰極の材料として広く用いられてきたが、これは手に入りやすく、安定性と酸に溶けやすい性質とがうまく調和しているためである。

例としては、ボルタ電池（銅を陽極とし、硫酸を使う）、ダニエル電池（銅を陽極とし、それぞれの極の硫酸塩を仕切って使う）、乾電池（電解液として塩化アンモニウムなどを使い、二酸化マンガんに染み込ませた物）などが上げられる。近年になって、水銀やリチウムなどを使用する電池が現われるまでよく使われてきた。

実験に使用した Zn 板に含まれる不純物は、 $\text{Cu} 0.3 \sim 0.5\%$ 、 $\text{Pb} < 0.02\%$ 、 $\text{Cd} < 0.02\%$ 、 $\text{Fe} < 0.01\%$ となっている。

原子番号	30
原子量	65.39
発見年	Before 1600
原子半径[Å]	1.33, 1.48
融点[℃]	419.58
沸点[℃]	903
密度[g/cm ³]	7.14
比熱[cal/(mol・℃)]	0.0915
イオン化エネルギー[eV]	9.394
電子親和力[eV]	0

5.2.6 酸性溶液：硫酸(H_2SO_4)

本研究において、先に説明した金属に並び、酸性溶液としてどのような溶液を用いるかということは大きな問題である。本研究で用いる酸は、反応性を高めるために強酸であり、水素の総発生量に関わるため、できる限り濃縮できる酸である必要がある。そのため代表的な強酸の中で、不揮発性であり濃縮が可能である硫酸を用いる。

H_2SO_4 は無色で粘性のある酸性の液体で緑バン油とも呼ばれる。化学薬品として最も大量に生産されており、三酸化硫黄(SO_3)を水と反応させて得られる。

H_2SO_4 の性質は濃度と温度によって大きく異なる。濃度の低い H_2SO_4 （質量パーセント濃度が約 90wt%未満）を希硫酸という。希硫酸は強酸性だが酸化力や脱水作用はない。濃度の高い硫酸（質量パーセント濃度が約 90wt%以上）を濃硫酸という。濃硫酸は酸としての

性質は極めて弱く、強酸性ではない。しかし、吸湿性と強い脱水作用があり、有機化合物から水素原子と酸素原子を 2:1 の比で水分子の形で引き抜き炭化させる。硫酸が皮膚に付くと火傷を起こすのは、この脱水作用と発熱のためである。おもに工業用品、医薬品、肥料、爆薬などの製造に用いる。

実験には体積モル濃度 10.25mol/L (体積濃度 54.6%), 比重 1.55(25℃), 規定度 20.5 の H_2SO_4 を使用した。

- ・比重：100% H_2SO_4 は 1.84(25℃)
- ・無色透明無臭
- ・加水加熱性で水と混じって熱を出すため、薄める際は多量の水へ少しずつ加えていく
- ・希硫酸は常温でアルミニウム、亜鉛、鉄などと硫酸塩をつくり水素を発生、酸化第二銅と硫酸銅をつくり、塩化バリウムと硫酸バリウムの白い沈殿（水に難溶）をつくる

5.3 腐食

水素発生反応の節において、 H_2SO_4 と Zn の反応をおおまかに説明したが、この節より現象の詳細に触れ、より化学的な解説を行なっていく。

前述した“ H_2 発生を伴う硫酸(H_2SO_4)と亜鉛(Zn)との化学反応”は電気化学的に言うと“酸性溶液(H_2SO_4)中での金属(Zn)の腐食”にあたる。その反応機構としては“局部電池機構”と呼ばれるもので“腐食工学”において盛んに研究がなされている。

5.3.1 局部電池機構

反応機構としては、酸性溶液に浸けられた金属は、金属の溶けやすい部分（アノード）が電子(e^-)を放出しイオン化する＜溶解＞。金属のイオン化により生じた電子は金属内部へ吸引され電流として流れる。そして逆に溶けにくい部分（カソード）上で酸性溶液内の水素イオン(H^+)がこの電子を受け取り水素(H_2)になる＜還元＞。局部電池機構と呼ばれる所以は、同種の金属上であたかも電池であるかのように局部的に電流が流れることによるものである。

一見表面が均一に見える金属も、不純物の存在や、結晶構造の相違、小さなキズなどの表面の不均一性により局部電池が生じる。金属の“溶けやすい部分（アノード）”と“溶けにくい部分（カソード）”は必ず異なり、 H_2 発生と金属の腐食が、ある場所において同時に起こっているように見えても、微視的に考えたとき、発生と腐食が起こっている場所は必ず異なっている。

酸性溶液内では金属上のアノード、カソードが微視的に無数存在し、それらの位置が時間とともに絶えず動くことで、金属表面が均一に腐食され、これを全面腐食と呼ぶ。

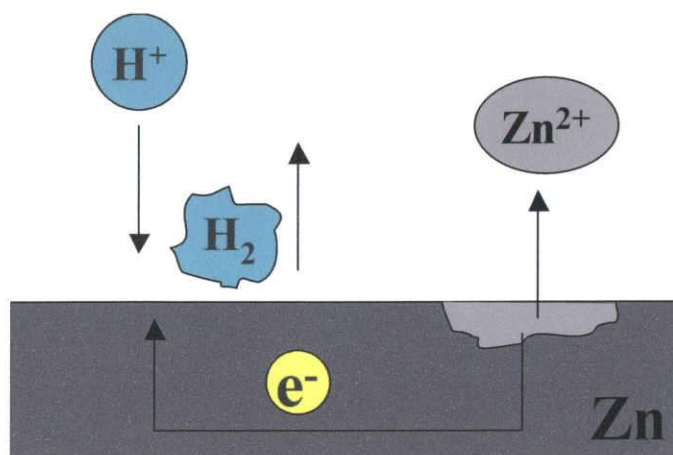


図 5.1 局部電池機構

腐食反応の反応速度は,

- (1)金属がイオン化するときの活性化エネルギー越え（活性溶解）を起こす速度
- (2) H^+ が金属表面に到達し H_2 になる速度
- (3)反応によってできた腐食生成物が不動態（電気化学的挙動が著しく不活性化されたもの）となり反応を阻害するとき，不動態が溶液中に拡散する速度

の最も遅い速度によって決まる．これらには金属表面の状態，酸性溶液の濃度，溶液の拡散が複雑に絡み合っている．本研究では(1)活性溶解に着目し，反応機構や反応速度の解明を行なっていく．

5.4 水素発生に関する研究

これまでに水素発生に関する研究において，

- 1．溶液温度 T ，Zn 板面積 S ，pH による水素発生速度 r 実験式の作成
- 2． H_2SO_4 初期濃度 c_0 からの水素発生量 G_{sum} 予測式の作成

が行なわれてきた．ここで進捗状況について詳しく述べる前に，実験装置及び実験方法を示す．実験は水素発生特性を把握するため， H_2SO_4 溶液温度 T ，Zn 板面積 S をはじめとするパラメーターを変化させ実験を行った．実験条件こそ異なるが，これから行なう実験において実験装置及び実験方法は全て同様である．

5.4.1 実験装置

図 5.2 に実験装置の概略を示す。発生器は溶液温度を一定に保つとともに、発生水素の漏れが無いチェックするために、温度を一定に保った水槽の中に沈められている。溶液の pH, 温度は内部に設置された pH メーターによって随時測定が可能である。発生した水素は水上置換法によって収集、測定し、測定には 1000mL のメスシリンダーを用い目測で測定を行う。

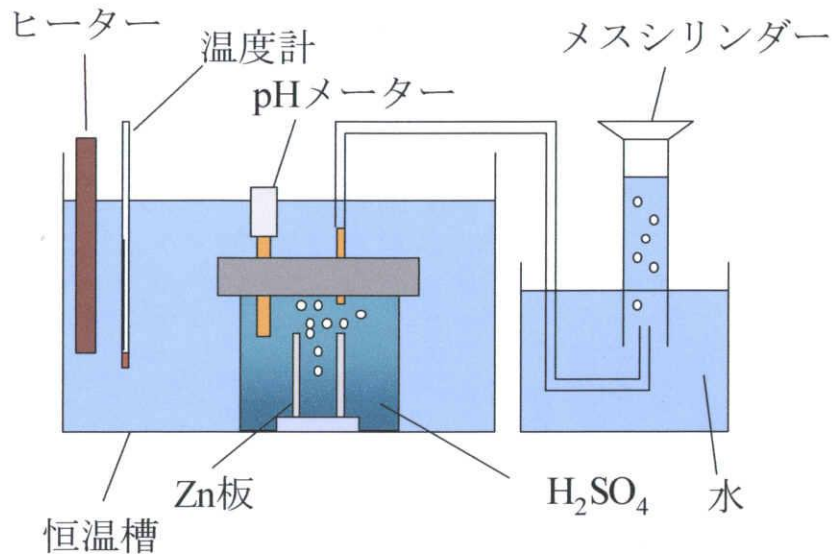


図 5.2 水素発生実験装置外略図

5.4.2 水素発生器

水素発生器は強酸である H_2SO_4 を用いるため、化学的に安定なガラス容器を用いた。発生器上部はアクリル版で作成し、水素取出口と、発生する水素を逃すことなく pH メーターを差し込むことを可能にするためにゴム管を取り付け、リアルタイムでの内部の測定を可能にしている。図 5.3 に水素発生器での水素発生実験の様子を示す。

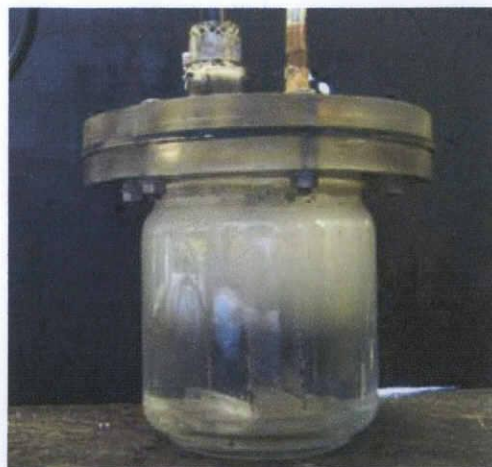


図 5.3 水素発生器での水素発生の様子

5.4.3 pH メーター

pH の測定には、メトラー・トレド製ポータブル pH メーターを使用した。pH 電極には付属の温度センサー付き InLab413 複合電極を用いた。pH メーターは、ガラス電極と比較電極の2本の電極を用い、この2つの電極の間に生じた電位差を計測することで溶液の pH を測定するガラス電極法を用いている。これはガラスの薄膜（電極膜）の内・外側に pH の異なる溶液があると、薄膜部分に pH の差に比例した起電力が生じることを利用した方法である。また、電極の校正には同社製 pH 標準液(pH=4.01, pH=7.00)を使用し、各実験の前に校正を行ってから実験を行った。電極用電解液（電極保存液）は同社製 3mol/L 塩化カリウム(KCl)電解液を使用した。以下、表 5.4 に pH メーターの諸元表を示す。pH メーターの基準温度は 25℃である。

表 5.4 pH メーター諸元表

メトラー・トレドポータブル pH メーター クワトロシリーズ MP125BE GLP 対応型 pH 計		
測定範囲	pH	-2.00～16.00
	mV	±1999mV
	温度	-5～105.0℃
分解能	pH	0.01
	mV	1mV
	温度	0.1℃
相対精度	pH	±0.02
	mV	±2mV
	温度	±0.3℃
温度補正	-5.0～105.0℃（自動または手動）	

5.4.4 ヒーター

本研究では温度を重要な水素発生パラメーターと考え、発生器自体を水槽に投入し、外部水槽の温度を一定に保つことで発生器内の温度を一定に保ち実験を行った。外部水槽の温度を一定に保つために投げ込み式ヒーターを使用した。

5.4.5 Zn 板

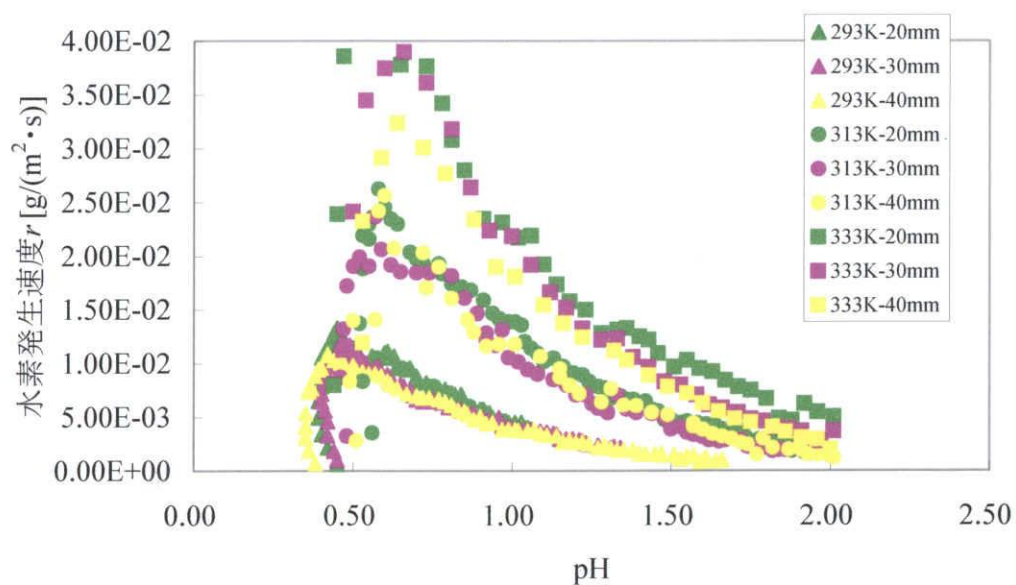
本研究では基本的な水素の発生傾向を調べることを目的としているため、非常にシンプルな Zn 板を使用した。発生器のサイズ、水素発生に必要なとなる Zn 量を考慮し、Zn 板は対向させる形で 2 枚使用し、それぞれの背面を塗料でコーティングすることによって反応領域を限定したものを使用した。

5.5 水素発生速度 r 予測

ここからは、過去の研究にて作成された二つの実験式について説明していく。まず、一つ目に得られた実験式として、水素発生速度 r を予測するために行なわれた実験での実験条件、実験結果を以下に示す。全て Zn 板間隔 $d=20\text{mm}$ ， H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$ である。

表 5.5 実験条件

実験	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 [mm ²]	使用溶液	使用溶液量 [mL]	溶液温度 [K]
①	0.45	Zn	50×20×2	H_2SO_4	400	293
②	0.45		50×30×2			
③	0.38		50×40×2			
④	0.56		50×20×2			313
⑤	0.48		50×30×2			
⑥	0.51		50×40×2			
⑦	0.44		50×20×2			333
⑧	0.47		50×30×2			
⑨	0.53		50×40×2			

図 5.4 pH と水素発生速度 r

この実験結果から、水素が発生し始めてから落ち着くまでの“立ち上がり部分”を除き、水素発生速度が pH に指数的に、溶液温度 $T[\text{K}]$ に線形的に依存するとして、

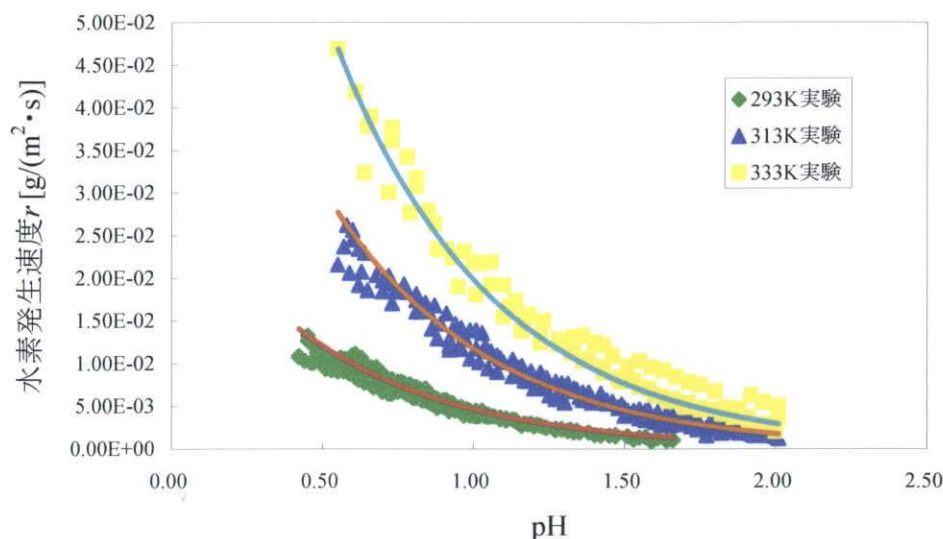


図 5.5 水素発生速度の pH 関数

$$r = 3.13 \times 10^{-2} \{ 8.17 \times 10^{-2} (T - 273) - 6.69 \times 10^{-1} \} \exp(-1.91 \cdot \text{pH}) [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (5.5)$$

とする実験式が作成された。

5.6 H_2SO_4 初期濃度 c_0 からの水素発生量 G_{sum} 予測

二つ目に得られた実験式として、水素発生実験において、与えられた H_2SO_4 から総じていくら水素が発生するかを事前に知ることは、水素発生器の性能を評価する上で非常に重要である。与えられた H_2SO_4 から取り出しうる総水素量を水素発生量 G_{sum} と定義する。水素発生量 G_{sum} は水素発生速度 r の時間積分により求めることができる。

$$G_{\text{sum}} = \int r \cdot dt \quad (5.6)$$

過去の研究では pH からの水素発生量予測が行えなかったため、体積濃度 $c[\text{vol}\%]$ からの水素発生量予測に提案した。化学の世界では一般的に質量濃度が用いられているが、本研究では、pH が体積基準で考えられていることと、体積モル濃度 mol/L が感覚的に捉えにくいことを踏まえ、体積濃度 c を用いることとする。

体積濃度 c からの水素発生量予測式を、水素発生量 $G_{\text{sum}}[\text{mol/L-Solution}]$ 、 H_2SO_4 の体積濃度 $c[\text{L-H}_2\text{SO}_4/\text{L-Solution}(=\text{vol}\%)]$ 、 H_2SO_4 の密度 $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}[\text{g/L-H}_2\text{SO}_4]$ 、 H_2SO_4 の分子量 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}[\text{g/mol}]$ を用いて次式のように定義する。

$$G_{sum} [\text{mol/L-Solution}] = \frac{c[\text{L-H}_2\text{SO}_4/\text{L-Solution}] \times \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{g/L-H}_2\text{SO}_4]}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{g/mol}]} \quad (5.7)$$

H_2 と Zn はモル比 1:1 で反応するため、水素を G_{sum} 発生させるのに必要となる Zn 量 $G_{Zn} [\text{mol/L-Solution}]$ も同様に式(5.7)で表すことができる。 Zn の分子量 $M_{Zn}=65.39$ を掛け合わせることで質量への変換も容易である。

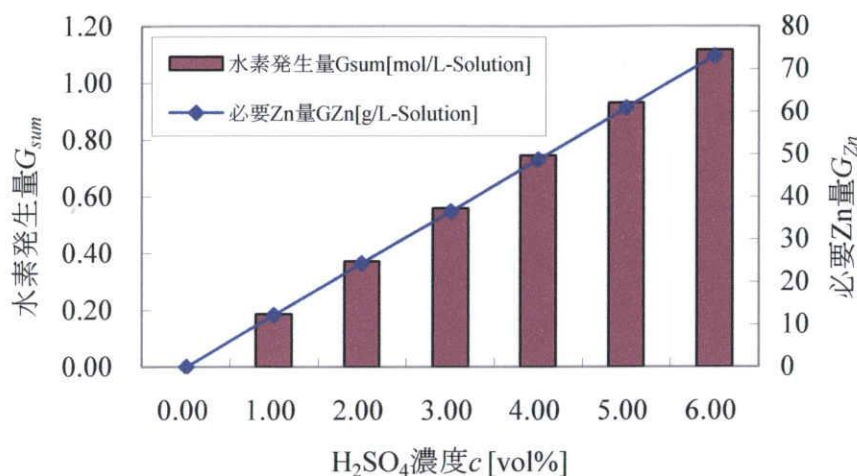


図 5.6 H_2SO_4 濃度 c による水素発生量 G_{sum} と必要 Zn 量 G_{Zn}

5.7 本年度の研究内容

これまでに pH, 溶液温度 T による水素発生速度 r 実験式, H_2SO_4 濃度 c からの水素発生量 G_{sum} 半実験式の二つの実験式が作成されたが, 水素発生速度実験式(5.5)では水素発生速度の“立ち上がり部分”を予測できず, 「水素発生速度が pH に指数的に, T に線形的に依存」とする化学的根拠も無いため, この“立ち上がり部分”の説明を可能とし, 化学的意味を十分満足する新しい水素発生速度半実験式の作成を行なう。化学的な理論を満足する新・発生速度半実験式を作成することで, 電気自動車(EV)において求められる出力に応じた水素量をガスタービン(GT)に提供し, バッテリー充電特性把握(SOC)をも考慮した効率的な水素発生を行なえるのではないかと考える。

5.8 H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させた発生実験

これまでの研究では H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させてこなかったが, 元々 H_2SO_4 を酸性溶液として選択したのは, 濃縮を行い H_2SO_4 濃度を変化させることで, 求められる水素量の様々な需要に対応できると考えたからである。

5.8.1 実験条件

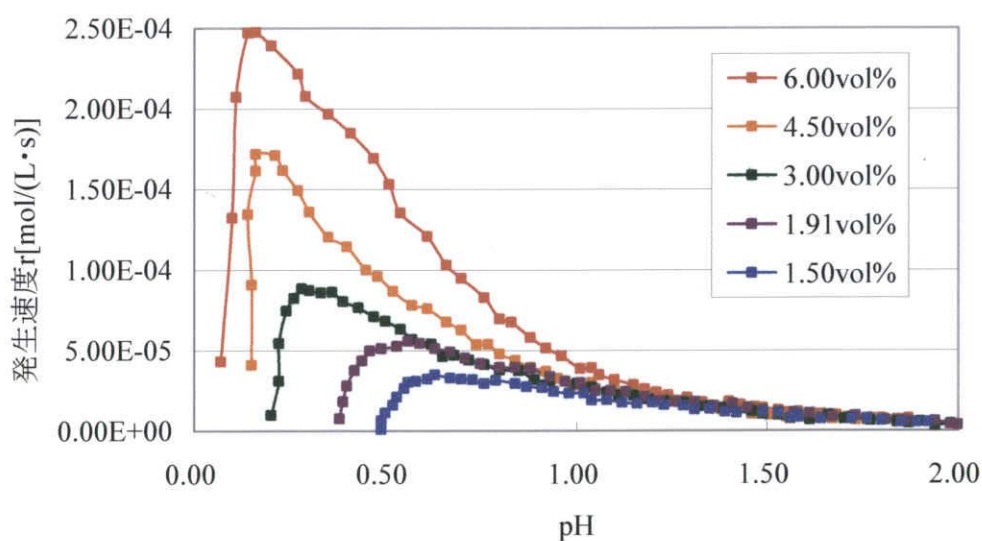
H_2SO_4 初期濃度 c_0 は昨年度まで主に用いられていた 3vol% からバリエーションを増やし、1.50, 1.91, 3.00, 4.50, 5.00vol% の計 5 パターン実験を行なった。今回の実験条件全てにおいて Zn 板間隔 $d=25.0\text{mm}$ である。

表 5.6 実験条件

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%]$	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	1.50	0.45	Zn	$50 \times 40 \times 2$	H_2SO_4	400	313
②	1.91	0.39					
③	3.00	0.19					
④	4.50	0.09					
⑤	6.00	0.05					

5.8.2 実験結果及び考察

実験結果を図 5.7, 5.8 に示した。

図 5.7 水素発生速度 r (pH 基準)

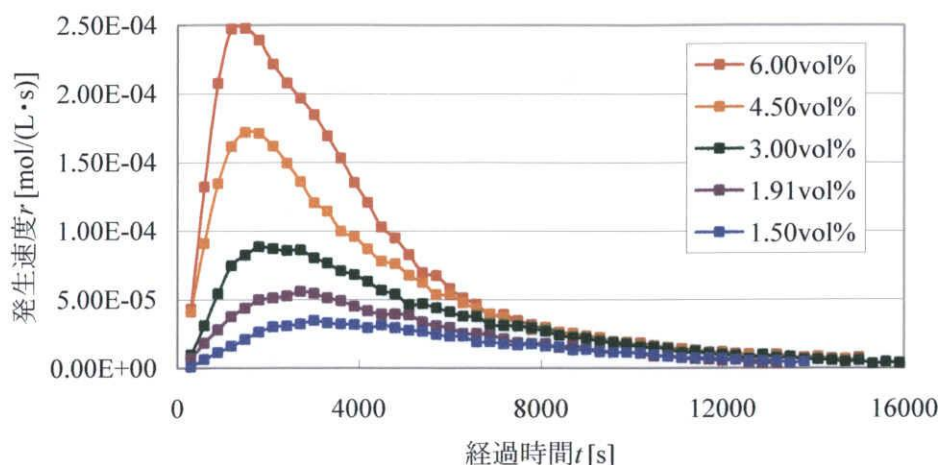
図 5.8 水素発生速度 r (経過時間 t 基準)

図 5.7 から同一 pH であっても発生速度 r が全く異なることが分かる．過去の実験では常に H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$ であったため，初期 $\text{pH}=0.38\sim 0.56$ の間に収まり，今回の実験ほどの差が生まれなかったのだと考えられるが， pH とは活量の節でも説明したが， H^+ の“反応を起こすための物質のパワー”を表す指標であるため，水素発生速度 r に大きな影響を及ぼすのは言うまでも無い．しかし図 5.7 のように同一 pH においても水素発生速度 r にかなり差が生じてしまったため，以後 pH の精度及び水素発生速度 r の差が生まれる原因について言及していく．

また図 5.7, 5.8 双方に言えることだが，水素発生速度 r には時間や pH に関して“立ち上がり部分”が存在する．しかし， H_2SO_4 は水素発生反応とともに pH が上昇していく，つまり酸としての力が弱まっていくため， $t \rightarrow 0$ 及び $\text{pH} \rightarrow$ 初期 pH の極限において最大水素発生速度 r_{\max} を示すと考えられる． pH 基準の水素発生速度 r に関しては，水素発生速度 r がほぼ垂直に立ち上がっているため問題が無いと考えられるが，経過時間 t 基準では立ち上がりまでの時間がかかなり長い．ここで，経過時間 t 基準で最大水素発生速度 r_{\max} を示す時間 t を遅延時間 t_d と定義し，同一 pH であっても水素発生速度 r が異なる原因の解明に加え，遅延時間 t_d が起こる原因についても解明を行ない，水素発生速度半実験式の確立に役立てる．

5.8.3 H_2SO_4 濃度 c と pH

過去の研究により H_2SO_4 濃度 c と pH との関係は明らかになっているが，実験における時系列的な pH の変化に関しては， pH メーターの精度は低いと言うしかない．これは pH という本来計測できない値を，電気化学的な関係式を用いて，溶液に生じる電位差を計測することで求めようとする自体の妥当性に言及してしまうかもしれないが， pH メーターは同一溶液の pH を測定しているときにおいても，時々刻々と値が変化し，また，事前にどう

いった pH の溶液を測定したか、までが影響として出てしまう、とても繊細な計測機器なのである。H₂SO₄ 初期濃度 c_0 などの静止した溶液ならば、測定回数を増やし平均をとることで誤差の減少が図れるが、水素発生実験のように時系列的に pH が変化する実験においては、誤差がどうしても大きくなりがちである。

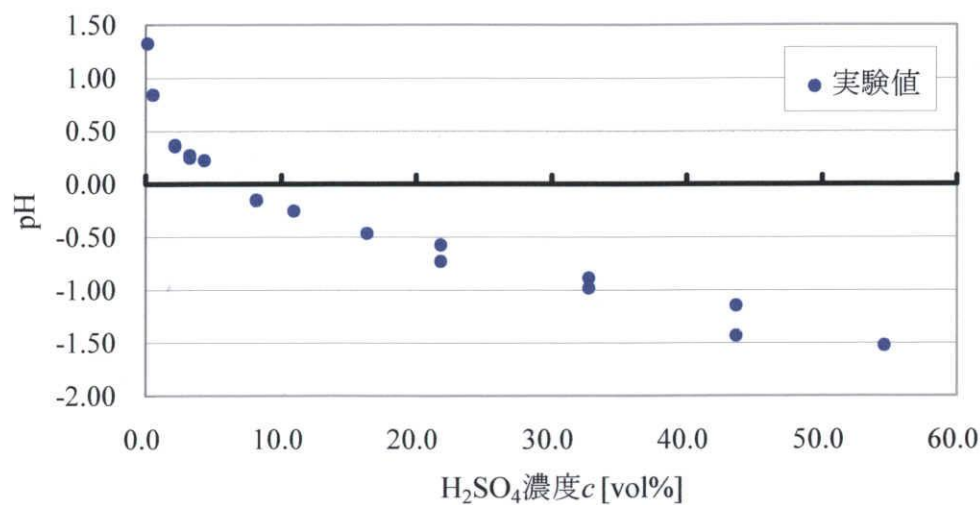
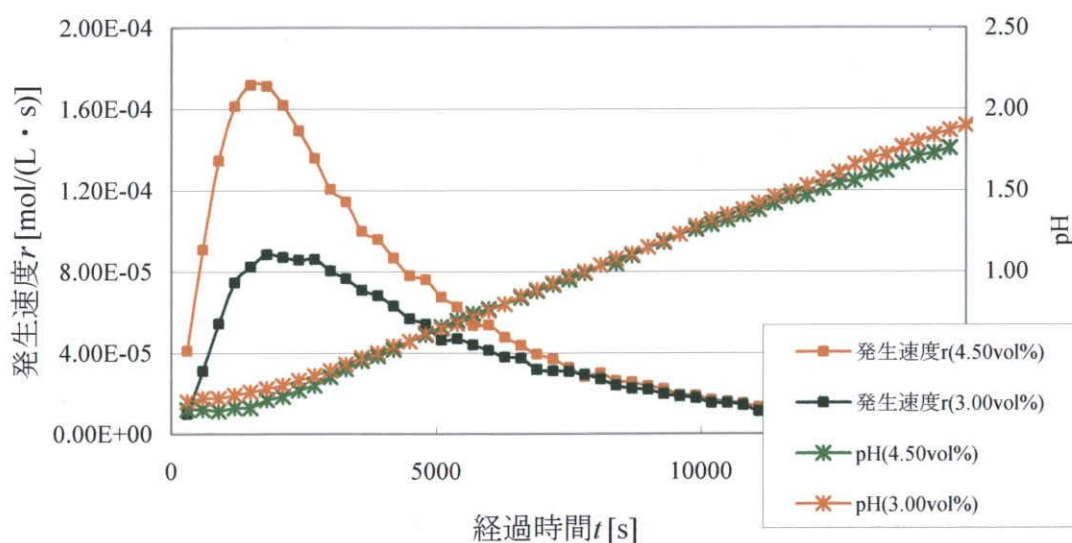
図 5.9 H₂SO₄ 濃度 c -pH図 5.10 経過時間 t —水素発生速度 r と pH—水素発生速度 r

図 5.10 に前節の実験結果を 3.00, 4.50vol% に関してまとめたものを示した。3.00, 4.50vol% はそれぞれ初期 pH=0.19, 0.09 であるが、pH メーターに関して言えば ± 0.10 は誤差の範囲

であるため、3.00、4.50vol%がほぼ同一 pH ながら、水素発生速度 r が倍ほど違う結果となってしまうのである。

以上から、pH の使用用途を H_2SO_4 溶液の濃度確認にとどめ、水素発生実験における測定値に関しては信頼度が低いとする結論に至った。

5.8.4 発生効率 η

実際に発生した総水素発量を G_r として、発生効率 η を以下のように定義した。

$$\eta = \frac{G_r}{G_{\text{sum}}} \quad (5.8)$$

水素発生実験の結果からそれぞれ発生効率 η を算出したものを図 5.11 に示す。

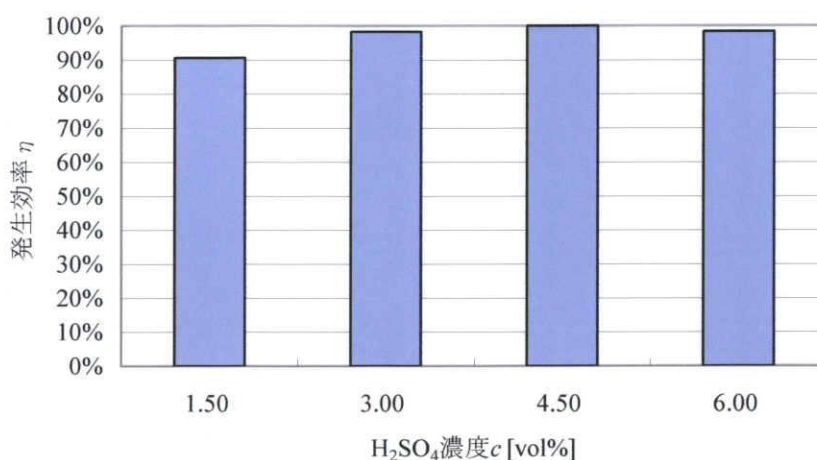


図 5.11 H_2SO_4 濃度 c と発生効率 η

図 5.11 から、実際の総水素発量 G_r を 90%以上の精度で予測できていることが分かる。言い換えると、 H_2SO_4 に含まれる H_2 をうまく“気体の H_2 ”として取り出せているということになる。

5.9 反応速度論

化学反応は“反応速度は濃度によって決まり、反応の進行とともに濃度が増加するため反応速度も時間とともに変化する”という考え方が基本にある。

今、物質 A、B が化学反応を起こし物質 C になる単純な反応を考える。



このとき、それぞれの物質の濃度を[A], [B], [C]で表すと、物質 A, B が物質 C になる反応速度（モル数で考えたとき、A または B が減少する速度は C の増加する速度と等しい）は反応速度定数 k を用いて次のようになる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (5.10)$$

式(5.10)での a, b, c は実験によってのみ求められる指数であり、 $n=a+b+c$ をその反応における“反応の次数”と呼ぶ。また反応速度定数 k は活性化エネルギー E_a 、気体定数 R 、温度 T 、頻度因子 A を用いてアレニウスの関係式より、

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.11)$$

で表される。

本研究で対象としている H_2 発生を伴う H_2SO_4 と Zn の反応では A を H_2SO_4 、B を Zn 、そして C を H_2 とすることで対応が可能であると考えられる。

5.9.1 擬1次反応

反応速度がいくつかの物質の濃度に依存し、また、一つの物質の濃度を除いて他の物質の濃度が全て十分高く、反応の間、実際上一定とみなせる条件を設定することを“過剰法”と言う。一つ選ばれた物質の濃度のみが反応の間はかなり変化するので、この反応における有効な反応次数はこの一つの物質に関する反応次数ということになる。そしてこの次数が1である場合に、この反応は“擬1次反応”と呼ばれる。

5.9.2 逆反応

正反応に対する反応として逆反応がある。一方的な方向にのみ進んでいるように見える化学反応も必ず正反応と逆反応が同時に起こっており、正反応と逆反応の差分が正味の反応速度として見えているにすぎない。

正反応と逆反応の速度の差は化学平衡の状態を知ることによって理解が可能である。化学平衡とは可逆変化において、正反応の速さと逆反応の速さが等しくなった状態であり、平衡定数 K_S が正反応の速度定数 \bar{k} と逆反応の速度定数 \bar{k} によって次のように与えられる。

$$K_S = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} \quad (5.12)$$

また、平衡定数 K_s と反応のギブスエネルギー変化 ΔG_r には、

$$\Delta G_r = -RT \ln K_s \quad (5.13)$$

の関係がある。

$\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ の反応では $\Delta G_r = -147.06 [\text{kJ/mol}]$ となり、式(5.13)より $=10^{25.8}$ が得られる。
また質量作用の法則より、

$$K_s = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Zn}} \times a_{\text{H}^+}^2} = 10^{25.8} \quad (5.14)$$

が成り立ち、それぞれの活量をもっとも平衡状態に近いものを採用し、100% H_2SO_4 中の H_2 と Zn^{2+} が全て入れ替わったとして $a_{\text{Zn}^{2+}} = 18.8$ 、 a_{H^+} は酸が弱い状態であるとして $\text{pH} = 6$ として $a_{\text{H}^+} = 10^{-6}$ 、 a_{Zn} 、 a_{H_2} はそれぞれ 1 とすると、

$$\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Zn}} \times a_{\text{H}^+}^2} = \frac{18.8 \times 1}{1 \times (10^{-6})^2} \approx 10^{13}$$

となる。この値は $10^{25.8}$ からは程遠く小さく、与えた条件が平衡に至っていない、つまり逆反応が依然小さく無視できるものであるとする。

また、反応によって発生した H_2 が気体として大気に逃げてしまうため、逆反応が起こりにくいのだとも言える。

5.9.3 活性化エネルギー

活性化エネルギーとは反応の途中における不安定な高エネルギー状態（活性化状態）になるために必要なエネルギー。化学反応がおこるためには活性化状態を越えなくてはならない。活性化エネルギーの小さい反応は大きい反応より反応速度が大きい。反応物に熱エネルギーを与え、活性化エネルギーの山を越えさせることは一般に行われるが、光を当てたり、電気エネルギーを与えたりすることもある。

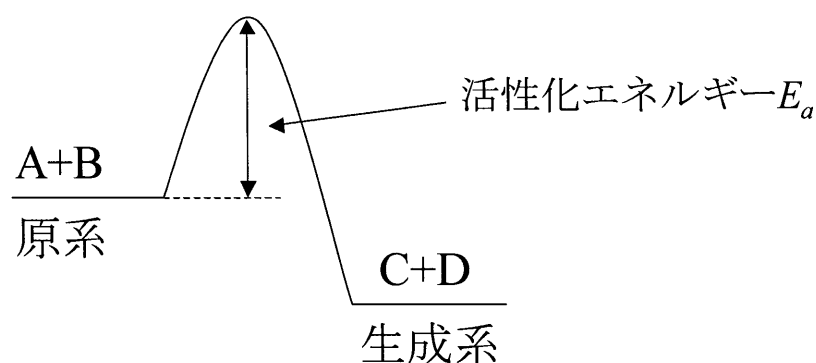


図 5.12 活性化エネルギーイメージ

5.10 ポテンシャル概念の導入と反応の次数

実験により pH には誤差が多く、水素発生速度 r を決める因子として用いることができないと判断したため、新たな概念の導入を図る。

これから H_2SO_4 濃度 c を“水素発生ポテンシャル”として扱う。ポテンシャル(Potential)とは「潜在能力」や「可能性」と訳される語であり、電位や化学エネルギーもポテンシャルと呼ばれることがある。本研究で言うポテンシャルとは化学ポテンシャル μ の考え方に近く、エクセルギーやギブスエネルギーのようなエネルギー[J]を水素[mol]に置き換えて考える。

式(5.7)より H_2SO_4 濃度 c が水素発生量に大きな影響を与えていることは明確であり、発生量のみならず水素発生速度においても重要な因子であると考えられる。このことから水素発生速度 r (つまり水素発生反応の反応速度) が水素発生量と同様に H_2SO_4 濃度 c に線形であるとする。以下、水素発生速度＝反応速度として、水素発生速度を反応速度とも呼ぶ。

逆反応が無いと仮定したため Zn^{2+} は無視し、物質 A, B, C をそれぞれ H_2SO_4 , Zn, H_2 とすることで本研究の扱う腐食反応に対応する反応速度式の作成が可能となる。Zn 板面積 S に関しても、 S が倍になれば反応速度が倍になることが容易に予想されるが、Zn 板面積 S は実験において常に一定であり、変化しないと考えられることができるため、反応速度 r を H_2SO_4 濃度 c の擬 1 次反応とすることができる。

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \cdot S \quad (5.15)$$

濃度 c に関して変形して

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot S \cdot dt$$

$$\ln c = -k \cdot S \cdot t + X_1 \quad (5.16)$$

$$c = X_2 \exp(-k \cdot S \cdot t)$$

ここで積分定数 X_2 は $t=0$ のときに $c=c_0$ であることから, $X_2=c_0$ となる. よって式(5.16)は,

$$r = kS \cdot c_0 \exp(-kSt) \quad (5.17)$$

となる. つまり式(5.17)より反応速度 r は経過時間 t と指数の関係であることが分かる.

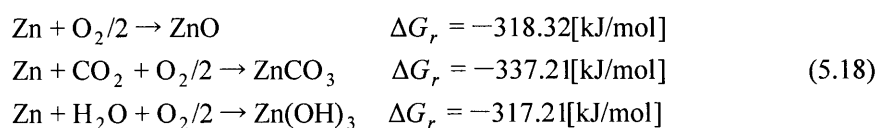
式(5.17)から, 理想的な反応では $c=c_0$ つまり $t=0$ のときに最大反応速度 r_{max} を示すこととなるが, 実際の反応では立ち上がり部分が存在し, 最大反応速度 r_{max} が遅延時間 t_d だけずれてしまう. この原因について以下に考察していく.

5.11 金属上の酸化膜

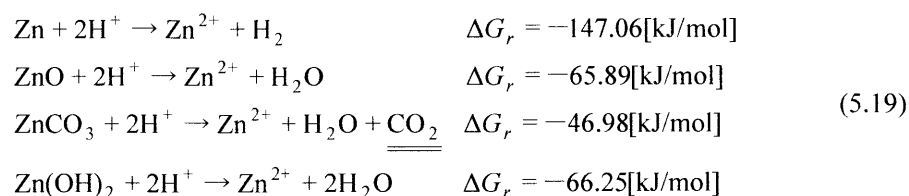
金属の中には空気中の酸素や水により表面皮膜を形成するものが多数存在する, 厳密に言う空気中や水中にて表面皮膜を作らない金属の方が少ない. 金属に対して密着性がよく, 緻密な表面皮膜の場合, 金属の耐食性は著しく向上する. 本研究では Zn 表面に生成された酸化膜により, 反応速度論の理想状態とは異なる反応挙動を示したと考え, 原因の解明を行なう.

Zn はとても活性的な金属であり, 大気中で塩基性炭酸亜鉛($\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn(OH)}_2$)をはじめ, 酸化亜鉛(ZnO), 水酸化亜鉛(Zn(OH)_2), 炭酸亜鉛(ZnCO_3), と様々な酸化膜を形成するが, 本研究ではこれらをまとめて酸化膜と呼ぶ.

反応の起こり易さを表す“化学反応のギブスエネルギー変化 ΔG_r ” から見ると,



酸化膜生成の起こり易さにあまり差は無い. また薄膜の硫酸内での溶解に関しては, 純 Zn の溶解の ΔG_r に比べて薄膜の ΔG_r は小さいため, 薄膜は硫酸に溶解しにくい物質であると言える.



また ZnCO_3 が溶解する際に CO_2 が発生するものの、その他の酸化膜の溶解時 H_2 は発生せず、酸化膜自体の量も少ないことから、酸化膜溶解時の気体発生及び酸化膜溶解に使われる H^+ は少ないとして無視できるとする。

以降、遅延時間 t_d は Zn 表面に生成された酸化膜が影響しているとし、反応のモデル化を行なっていく。

5.11.1 酸化膜溶解に伴う Zn の表面性状

実験で使用する Zn 板は保存期間によって実験条件が変わらないように、1000 番の紙ヤスリで表面処理を行なっている。

Zn 表面性状の変化を次のように考える。

- (i) ヤスリがけを施した Zn 表面にほぼ厚み一定の酸化膜が形成される。



- (ii) 酸化膜の溶解は反応頻度が低いものの、着実に薄膜は溶解し、酸化膜に穴が開く。



- (iii) 酸化膜に開いた穴から硫酸が進入し、反応性の良い Zn と反応する。



図 5.13 Zn の表面性状

- (iv) 酸化膜も徐々に溶解し、いずれ Zn のみの反応となる。

以上の(i)～(iv)の過程を経ることで実験において見られる“立ち上がり部分”ができるのだと考える。このように考えた理由としては、(ii), (iii)のように Zn と酸化膜が同時に反応する過程がない限り、 H_2 は酸化膜が完全に除去されるまで発生しないことになってしまうからである。

5.11.2 酸化膜除去率 x

前節で述べた現象を数式化するために、単位時間に酸化膜が溶解し Zn が露出する割合として酸化膜除去率 $x[-]$ を定義する。単位時間後に酸化膜の存在量が 90% に減少しているならば $x=0.90$ となる。これにより酸化膜溶解率が経過時間 $t[s]$ を用い x^t で表され、結果として酸化膜溶解による Zn 出現率 A_{Zn} が、

$$A_{Zn}=1-x^t \quad (5.20)$$

で表される。(図 5.15, 5.16)

酸化膜の溶解も化学反応であることに変わり無く、反応速度論の節で述べた“反応速度は濃度によって決まり、反応の進行とともに濃度が変化するために反応速度も時間とともに変化する”が成り立つ。酸化膜溶解の反応速度が変化するということは酸化膜除去率 x が時間とともに変化するということであるが、図 5.7 のグラフを見ると分かる通り、反応速度の立ち上がり部分での pH の変化は小さい。これは薄いが強固に Zn 上に生成されている酸化膜を溶解して除去するのに時間がかかってはいるが、必要となる H^+ 自体は少量で済むためである。そのため pH は一定であると近似し、酸化膜除去率 x も時間によって変化しないとする。

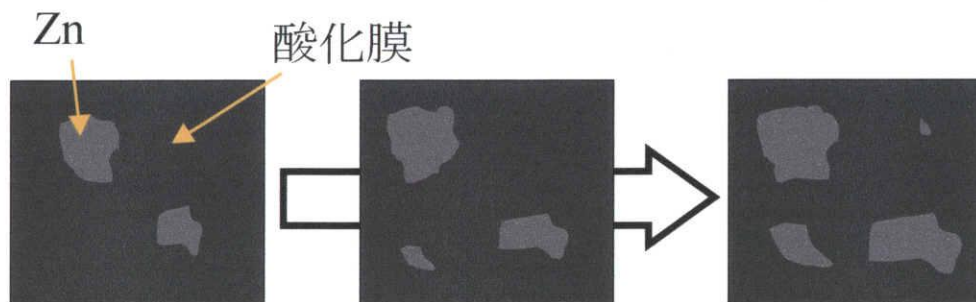
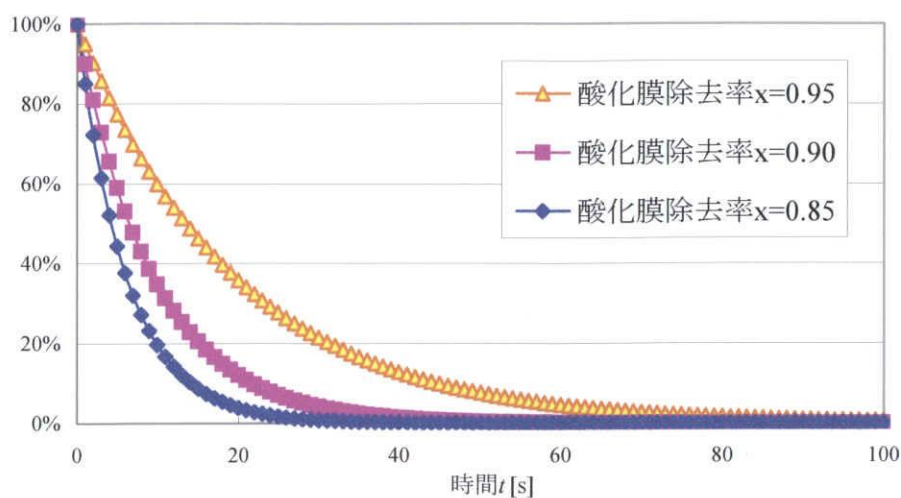
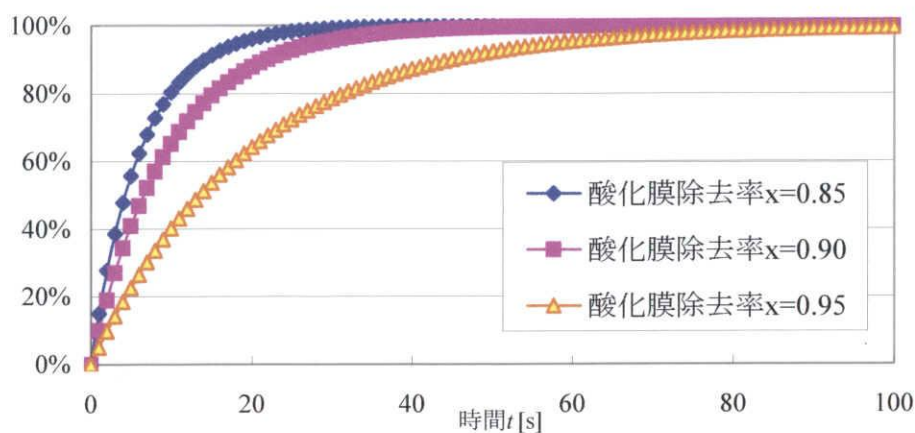


図 5.14 Zn の表面性状

図 5.15 酸化膜溶解率 x' 図 5.16 Zn 出現率 A_{Zn}

5.11.3 グラフの掛け合わせ

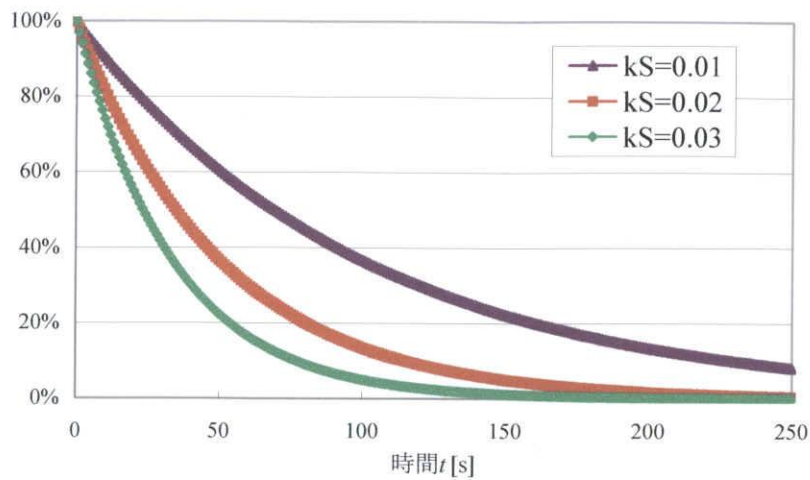
今、式(5.16)を変形し、

$$c = c_0 \exp(-k \cdot S \cdot t) \quad (5.16)$$

$$c_r = \frac{c}{c_0} = \exp(-k \cdot S \cdot t) \quad (5.21)$$

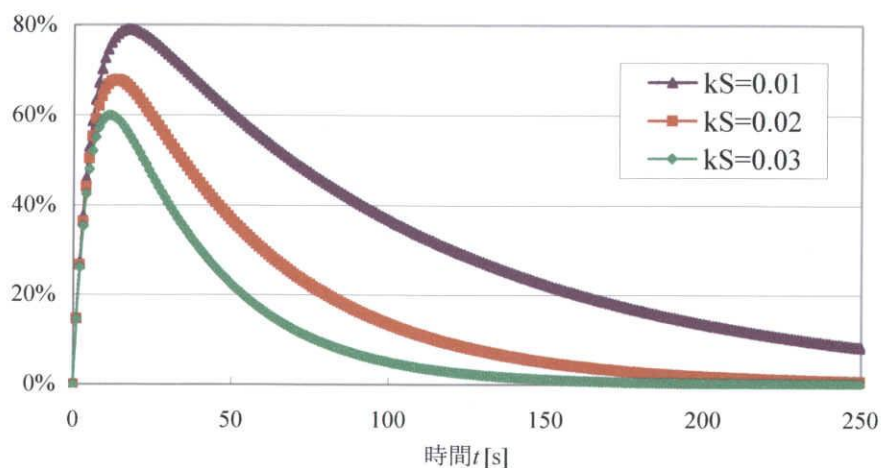
濃度減少率 c_r を式(5.21)のように定義する。

濃度減少率 c_r とは化学反応によって時々刻々と変化する H_2SO_4 濃度 c を初期濃度 c_0 からの変化率で表したものである。式(5.21)をグラフ化したものが図 5.17 となる。

図 5.17 濃度減少率 c_r

ここで反応速度定数 k は式(5.11)から分かるように、温度 T のみに依存して変化する定数であるため、本研究のように溶液温度 T を一定に保つ実験条件では k は常に等しく一定である。つまり図 5.17 は Zn 板面積 S が大きくなるほど濃度の減少速度が大きくなることを示している。

本研究で扱っている化学反応は、「Zn 表面に生成された酸化膜が溶解することで、Zn の反応面積が増加」と「化学反応が進行することで H_2SO_4 濃度が減少し、それに伴い反応速度が減少」が同時に起こっている。そのため、式(5.20)と(5.21)を同時に考慮しなければならないため、式の掛け合わせを行なう必要がある。掛け合わせた結果を図 5.18 に示す。

図 5.18 $(\text{Zn 出現率 } A_{\text{Zn}}) \times (\text{濃度減少率 } c_r)$

率[%]と率[%]を掛け合わせたため、結果として率[%]のグラフとなったが、水素発生速度 r への変換は容易であり、実際の実験結果とも非常に良く似た形状のグラフを得ることができた。(図 5.19)

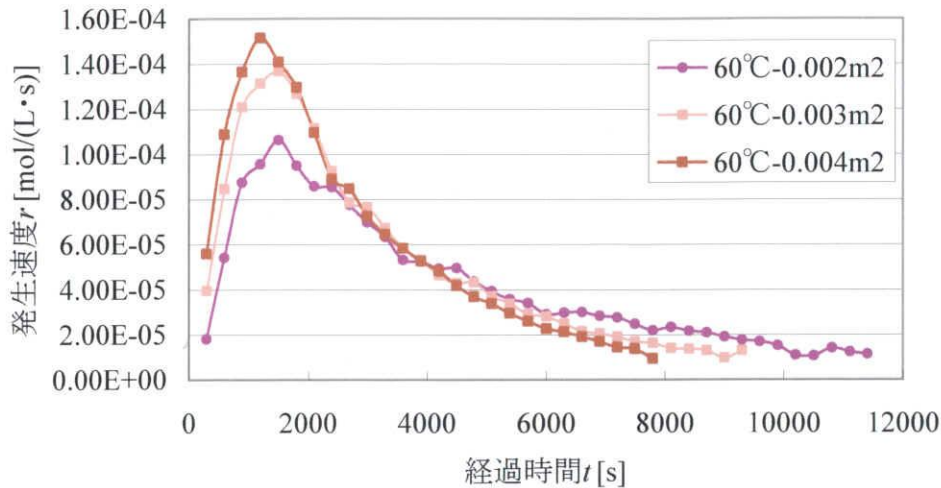


図 5.19 実験結果 (溶液温度 $T=60^{\circ}\text{C}$, Zn 板面積 $S=0.002\sim 0.004\text{m}^2$)

5.12 反応速度半実験式の作成

前節までで、 H_2SO_4 と Zn の反応における反応速度論的アプローチによる化学的理論付けは終了した。以降、理論と実験結果との比較を行い、理論式に含まれる各係数を導出する。

5.12.1 Zn 板面積 S , 溶液温度 T を変化させた実験からの半実験式作成

Zn 板間隔 $d=20\text{mm}$, H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$.

表 5.5 実験条件

実験	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 [mm ²]	使用溶液	使用溶体量 [mL]	溶液温度 [K]
①	0.45	Zn	50×20×2	H_2SO_4	400	293
②	0.45		50×30×2			
③	0.38		50×40×2			
④	0.56		50×20×2			313
⑤	0.48		50×30×2			
⑥	0.51		50×40×2			
⑦	0.44		50×20×2			333
⑧	0.47		50×30×2			
⑨	0.53		50×40×2			

酸化膜が存在しない理想的な場合の反応速度式(5.22)を求めるために、実験結果から酸化膜の影響がある遅延時間 t_d 付近の立ち上がり部分を除去。

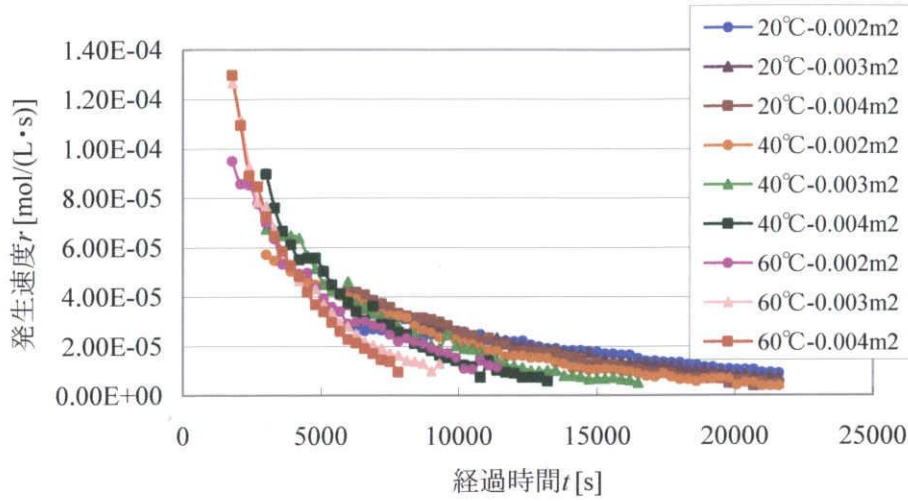


図 5.20 S , T を変化させた実験結果から立ち上がり部分を除去

$$r_{th} = k_1 S c_0 \exp(-k_1 S t) \quad (5.22)$$

図 5.20 から式(5.22)計算し、反応速度定数 k_1 を導出。

$$k_1 = 244 \exp(-2580/T) \quad (5.23)$$

酸化膜の影響である Zn 出現率 A_{Zn} を含む実際の実験結果を表す式(5.24)を式(5.22)で除することで、Zn 出現率 A_{Zn} のみの結果を得る。(図 5.21)

$$r = A_{Zn} \cdot k_1 S c_0 \exp(-k_1 S t) \quad (5.24)$$

ここで、酸化膜の溶解も溶液濃度を c_0 で一定としているため、同様に擬 1 次反応だとすることができ、酸化膜(Oxide Film)の面積 S_{OF} (初期値 $S_{OF}(t=0)=S_{OF0}=S$) を用いて、

$$\frac{dS_{OF}}{dt} = -k_2 c_0 S_{OF}$$

$$\therefore \frac{S_{OF}}{S_{OF,0}} = \exp(-k_2 c_0 t) \quad (5.25)$$

$$x^t = \exp(-k_2 c_0 t)$$

と変形できる.

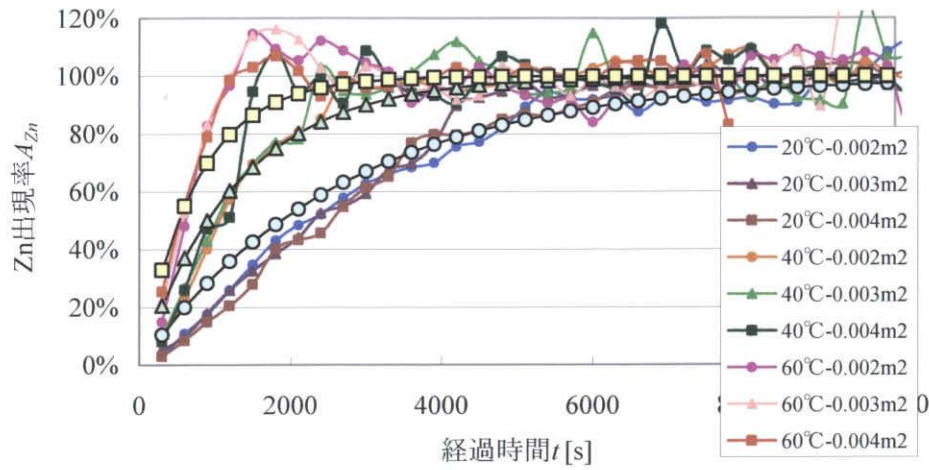


図 5.21 実験結果から求めた Zn 出現率 A_{Zn}

図 5.21 の実験結果と式(5.25)より Zn 出現率 A_{Zn} は式(5.26)のようになる.

$$\begin{aligned} A_{Zn} &= 1 - \frac{S_{ZnO}}{S_{ZnO,0}} \\ &= 1 - \exp(-k_2 c_0 t) \\ &= 1 - \exp[-17.5 \exp(-3150/T) \cdot t] \\ (k_2 c_0 &= 17.5 \exp(-3150/T)) \end{aligned} \quad (5.26)$$

式(5.24)に得られた結果を代入することで式(5.27)が得られる.

$$r = (1 - \exp(-k_2 c_0 t)) k_1 S_{H_2} c_0 \exp(-k_1 S t) \quad (5.27)$$

5.12.2 H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させた実験からの半実験式作成

Zn 板間隔 $d=25.0\text{mm}$. ここからは, 濃度 c の次元を調整するために計算においては mol/L を用いている

5.6 実験条件

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%(\text{mol/L})]$	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	1.50(0.28)	0.45	Zn	$50 \times 40 \times 2$	H_2SO_4	400	313
②	1.91(0.36)	0.39					
③	3.00(0.56)	0.19					
④	4.50(0.84)	0.09					
⑤	6.00(1.13)	0.05					

前節と同様に, 実験結果から酸化膜の影響がある遅延時間 t_d 付近の立ち上がり部分を除去.

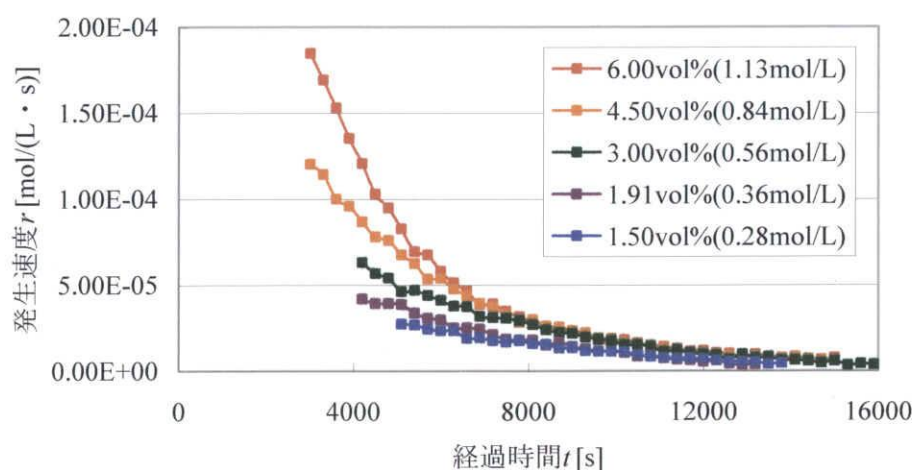


図 5.22 H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させた実験結果から立ち上がり部分を除去

H_2SO_4 初期濃度 c_0 を変化させた実験結果から同様に Zn 出現率 A_{Zn} を求め, 式(5.26)中の反応速度定数 k_2 を修正.

$$k_2 = 37.8 \exp(-3150/T) \quad (5.28)$$

理論式と実験結果との誤差を誤差係数 χ に含ませる. 誤差係数 $\chi=1.04 \sim 1.52$

以上より

$$\begin{aligned} r &= A_{Zn} \cdot k_1 S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 S t) \\ &= \{1 - \exp(-k_2 c_0 t)\} k_1 S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 S t) \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$k_1 = 244 \exp(-21.5 \times 10^3 / RT) \quad (5.30)$$

$$k_2 = 37.8 \exp(-26.2 \times 10^3 / RT) \quad (5.31)$$

となる。気体定数 $R=8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

また Zn の溶解，酸化膜溶解の活性化エネルギー E_{a1} , E_{a2} がそれぞれ $E_{a1}=21.5\text{kJ/mol}$, $E_{a2}=26.2\text{kJ/mol}$ となり，酸化膜が Zn と比較して溶解しにくい物質であることが分かる。

誤差係数 χ の原因として，どのような H_2SO_4 初期濃度 c_0 においても式(5.21)で表せるはずの濃度減少率 c_r が，酸化膜の影響により差が生じたことが考えられる。

$$c_r = \frac{c}{c_0} = \exp(-k \cdot S \cdot t) \quad (5.21)$$

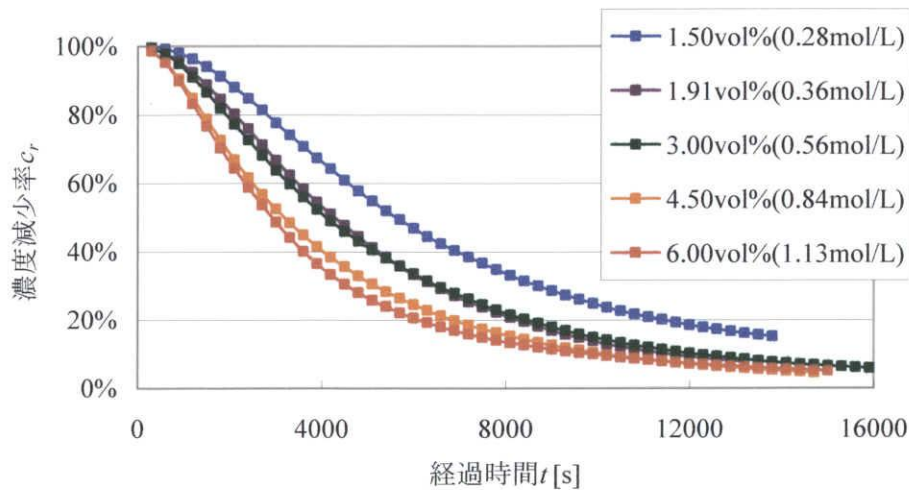


図 5.23 実験結果から求めた濃度減少率 c_r

濃度減少率 c_r は水素の発生効率 η が 90%以上と非常に高いことから，酸化膜除去に使われる H^+ は非常に少ないとして，発生水素から時間 t における H_2SO_4 濃度 $c(t)$ を(5.32)式のよ

うに定義し算出した.

$$c(t) = c_0 - \int_0^t r \cdot dt \quad (5.32)$$

5.12.3 Zn 板面積濃度 c_s

“ポテンシャル概念の導入と反応の次数”の節において, Zn の濃度として Zn 板面積 S を用いたが, 本来は $c_{Zn}[\text{mol/L}]$ として“体積”という概念を含む値を定義するのが一般的である. これは無電源水素発生器の設計を行なう上で, 反応速度 r を無次元化するにあたり非常に重要となってくる. そこで, 一般的な“濃度”, つまり“体積 $V[\text{L}]$ の溶液に含まれる溶質の量 $n[\text{mol}]$ ”という基本概念に立ち返り, Zn 板面積 $S[\text{m}^2]$, 溶液体積 $V[\text{L}]$ を用いて Zn の“面積濃度 $c_s[\text{mol/L}]$ ”を式(5.33)のように定義する.

$$c_s = \frac{S}{V} \quad (5.33)$$

以下, 面積濃度 c_s を等しく置いた条件において, 発生速度 r が等しくなるかを実験にて確認した.

確認実験の前準備として, Zn 板面積 S は同一でありながらも Zn 板形状が異なる条件において, 発生速度 r が形状に関わらず等しくなるかを確認した.

表 5.7 同一面積で Zn の形状が異なる実験

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%]$	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	3.00	0.34	Zn	50×40×2	H_2SO_4	400	313
②	3.00	0.39		50×40×2			
③	3.00	0.42		25×40×4			

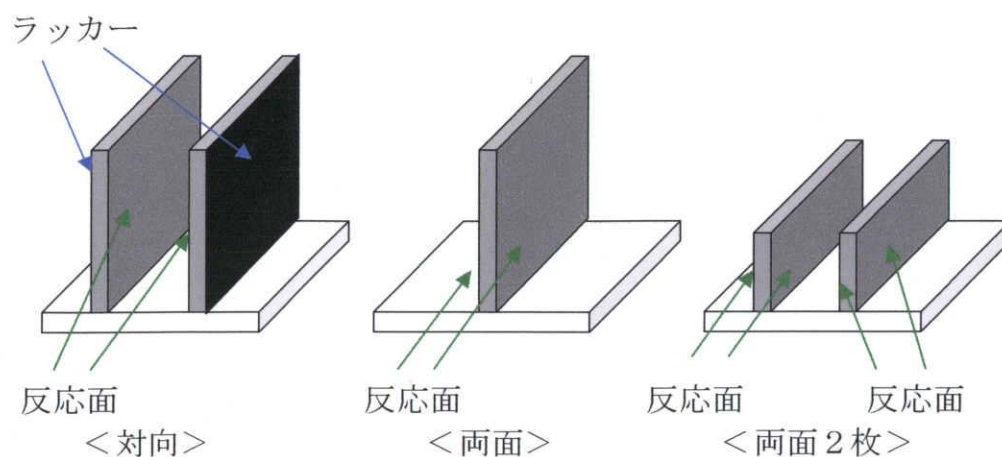


図 5.24 Zn 板形状（左から表 5.7 での①，②，③）

実験結果を図 5.25 に示す。

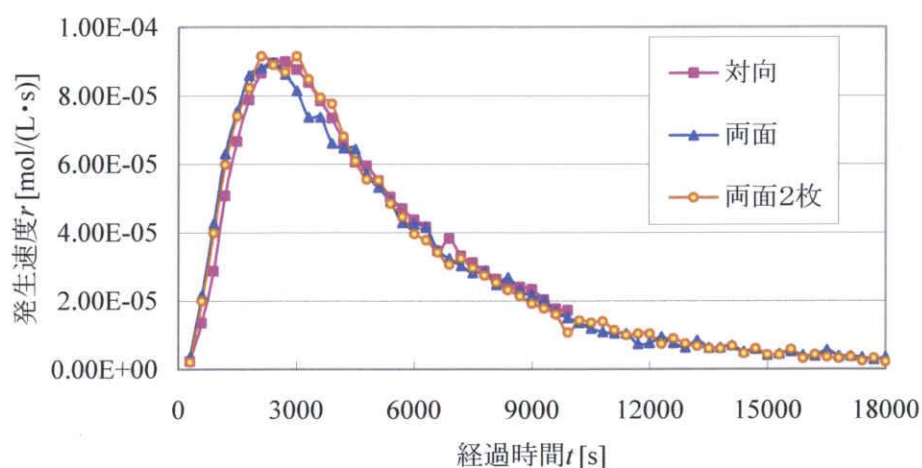


図 5.25 同一面積で Zn の形状が異なる実験の実験結果

図 5.25 から、Zn 板面積 S が等しければ多少の形状の差に関わらず、同等の水素発生速度 r が得られることが分かった。しかし、ハニカム（蜂の巣 Honeycomb）構造などの溶液の拡散や対流を妨げるような構造では、水素発生速度 r が下がることが予想されるため注意が必要である。

本研究で新しく定義した面積濃度 c_S の有効性を確認するための実験条件を表 5.8 に示す。面積濃度 c_S は全て $c_S = 10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{L}$ に統一してある。

表 5.8 Zn の面積濃度 $c_s(=S/V)$ を等しくおいた実験

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%]$	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	3.00	0.34	Zn	$50 \times 40 \times 2$	H_2SO_4	400	313
②	3.00	0.41		$50 \times 35 \times 2$		350	
③	3.00	0.37		$50 \times 30 \times 2$		300	
④	3.00	0.38		$50 \times 20 \times 2$		200	

実験結果を図 5.26 に示す。

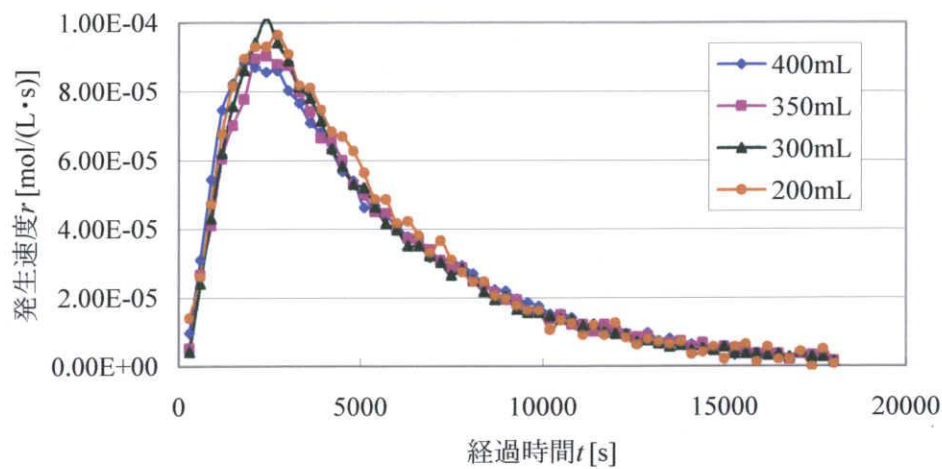
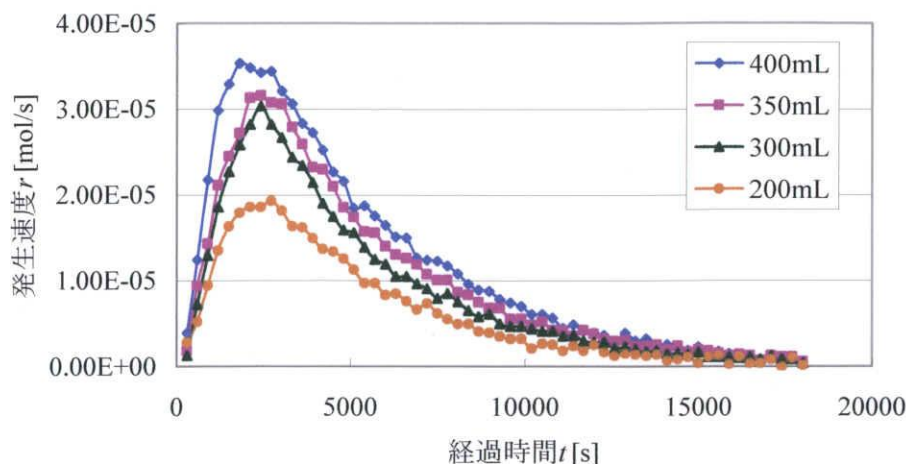
図 5.26 Zn の面積濃度 $c_s(=S/V)$ を等しくおいた実験の実験結果

図 5.26 より、面積濃度 c_s を用いることで、溶液体積 V が異なる条件においても発生速度 r を無次元化できることが分かる。これにより発生器のサイズ、つまりは溶液体積 V が変化しても発生速度 r を予測することが可能である。

図 5.26 は無次元化されているため、溶液体積 V の違いによる水素発生速度 r の絶対量の差が分かりにくくなっているため、溶液体積 V で無次元化されていない実際の発生速度 $r[\text{mol/s}]$ を図 5.27 に示す。

図 5.27 溶液体積 V で無次元化されていない実験結果

面積濃度 c_S の有効性が認められたことにより，式(5.29)，(5.30)を面積濃度 c_S に合わせて修正．

$$\begin{aligned} r &= A_{Zn} \cdot k_1 c_S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 c_S t) \\ &= \{1 - \exp(-k_2 c_0 t)\} k_1 c_S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 c_S t) \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$k_1 = 97.8 \exp(-21.5 \times 10^3 / RT) \quad (5.35)$$

$$k_2 = 37.8 \exp(-26.2 \times 10^3 / RT) \quad (5.31)$$

5.12.4 遅延時間 t_d 、最大反応速度 r_{max} の化学的意味

これまで，化学反応の現象解明を行なう上で遅延時間 t_d という概念を定義し扱ってきたが，今一度の遅延時間 t_d 化学的意味について考えていきたい．遅延時間 t_d は上の反応速度半実験式(5.34)において $dr/dt=0$ のとき $t=t_d$ であるため，遅延時間 t_d は，

$$\begin{aligned} t_d [s] &= \frac{1}{k_2'} \ln\left(\frac{k_1' + k_2'}{k_1'}\right) \\ (k_1' &= k_1 c_S [1/s] \quad k_2' = k_2 c_0 [1/s]) \end{aligned} \quad (5.36)$$

となる．

式(5.36)により予測した遅延時間 $t_{d,calulate}$ と実験により得られた遅延時間 $t_{d,real}$ を表 5.9 に示す.

表 5.9 遅延時間 $t_{d,calulate}$ と遅延時間 $t_{d,real}$

実験条件	$t_{d,calulate}[s]$	$t_{d,real}[s]$
20°C-0.002m ²	4829	5400
20°C-0.003m ²	3957	4200
20°C-0.004m ²	3384	3600
40°C-0.002m ²	2570	2700
40°C-0.003m ²	2122	2400
40°C-0.004m ²	1825	1800
60°C-0.002m ²	1473	1500
60°C-0.003m ²	1224	1500
60°C-0.004m ²	1057	1200

表 5.9 の結果は誤差を最大 23%含むが, おおよその遅延時間 t_d を知るには有効であると言える. また式 (5.36) を式(5.34)に代入することによって, 最大発生速度 r_{max} の予測も可能となる.

しかし, 遅延時間 t_d はあくまで Zn 出現率 A_{zn} と濃度減少率 c_r を掛け合わせた結果としての遅れに過ぎず, 酸化膜を除去し終えた時間は Zn 出現率 A_{zn} のみで決まる. 式(5.36)からも遅延時間 t_d , 最大反応速度 r_{max} に化学意味を見出すことはできない.

5.12.5 反応速度半実験式と実験結果の比較

今回作成した反応速度半実験式(5.34)と実験結果の比較を図 5.28～5.31 に示す。

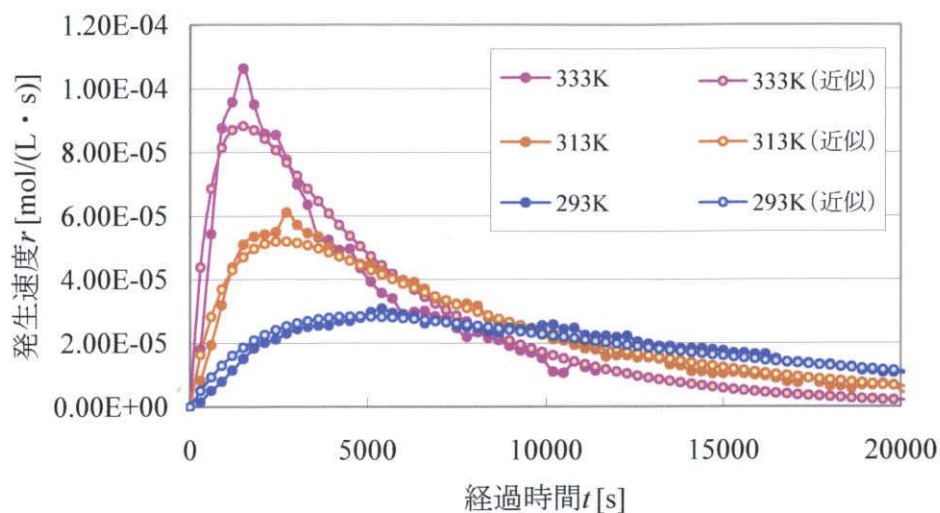


図 5.28 H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$, 面積濃度 $c_s=5.00 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

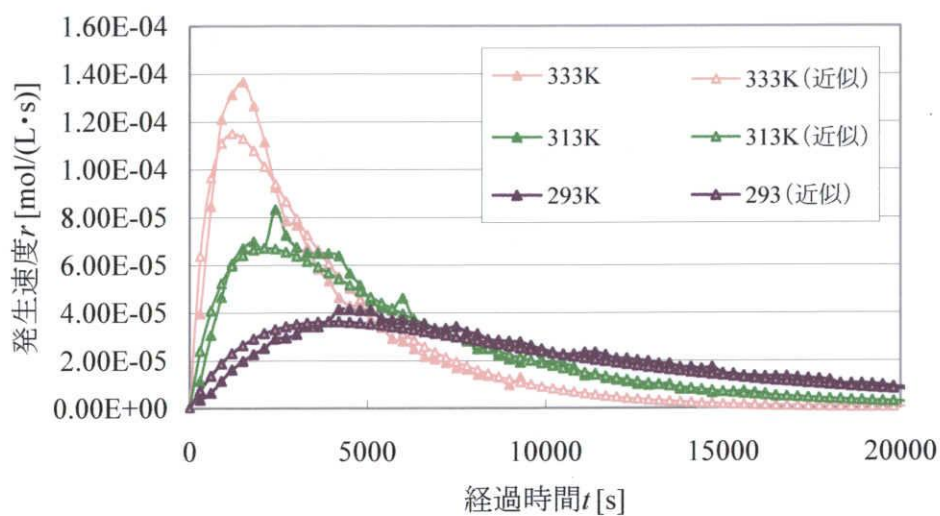


図 5.29 H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$, 面積濃度 $c_s=7.50 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

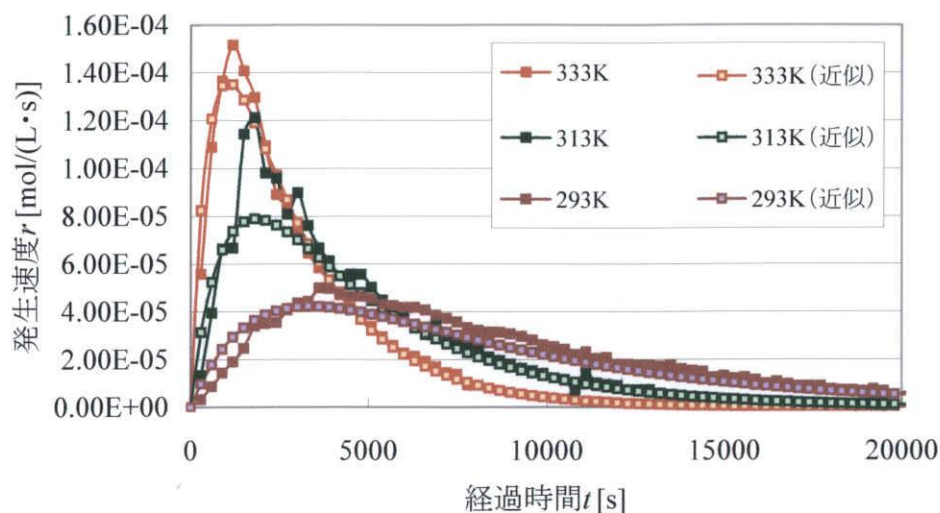


図 5.30 H_2SO_4 初期濃度 $c_0=3\text{vol}\%$, 面積濃度 $c_s=10.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

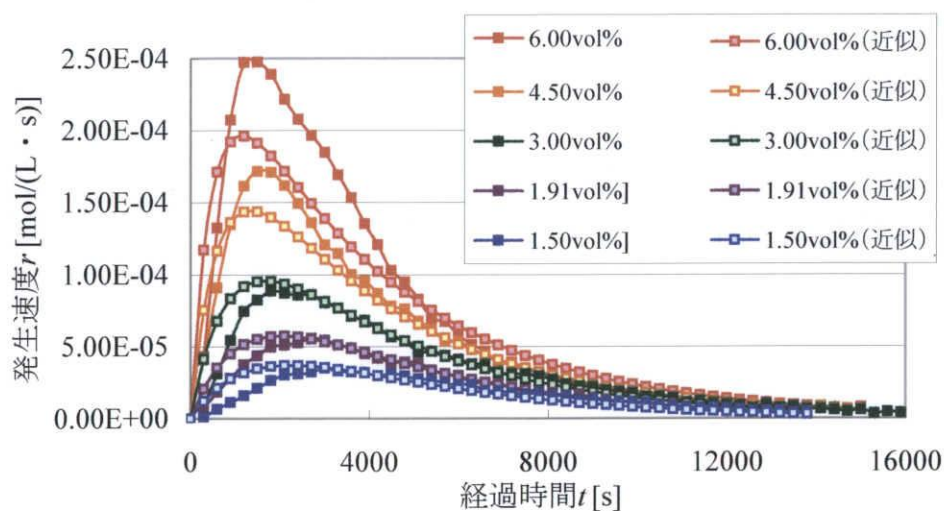


図 5.31 H_2SO_4 初期濃度 $c_0=1.50 \sim 6.00\text{vol}\%$ ($0.28 \sim 1.13\text{mol/L}$), 面積濃度 $c_s=10.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

図 5.28～5.30 においては半実験式の有用性が高いと判断できるが、図 5.31 において H_2SO_4 初期濃度 $c_0=4.50, 6.00\text{vol}\%$ の結果の誤差が大きい、これは H_2SO_4 初期濃度 c_0 が高くなるにつれて溶液の粘性が高まり、今回考慮しなかった拡散や対流の影響が無視できなくなるからだと考えられる。よって、より高い濃度の H_2SO_4 が求められ場合には、溶液自体の物質移動も加味した半実験式を作成する必要となるであろう。

5.13 黒くなる Zn 板

前節までで水素の反応速度半実験式の作成は終了したが，発生実験において気になる事柄があるため，以下これについて考察を行なっていきたい。

水素発生実験終了後（6 時間経過）の Zn 板は，図 5.32 に示すように，表面が金属光沢を失い黒くなってしまう。水洗いすることで黒い粉末として多少取れることはあるが，Zn が金属光沢を取り戻すことは無く，40 番の粗い紙ヤスリで表面を削るなどしない限り，元の Zn の金属光沢は取り戻せない。この Zn 表面の黒い物質が何かを解明することで，発生速度 r に含まれる誤差の低減や発生効率 η を向上させることが可能なのではないかと考えた。

黒い物質の可能性としては，溶存酸素により生成される Zn(OH)_2 ， H_2SO_4 との腐食生成物である ZnSO_4 ，または Zn そのものである可能性が挙げられる。以下，この黒い物質の正体について観察及び考察を行っていく。

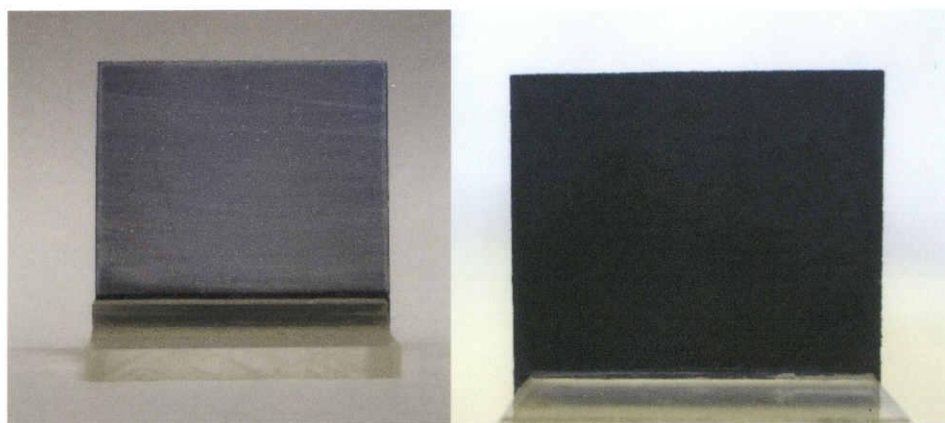


図 5.32 実験開始前と実験終了後（6 時間経過）の Zn 板

5.13.1 過去の事例

本研究室の平成 11 年度の上田氏の学位論文「自給分散型水素エネルギーシステムの構築」において，今回のケースに良く似た例を発見した。

論文に記述されていることの概要としては「50%のクエン酸($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)と Zn の反応により H_2 を取り出すと，実験終了後 Zn 板表面は“黒い膜”で覆われる。黒い膜が付着した Zn 板は通常の Zn 板と比べ H_2 が発生しやすく，黒い膜を削ると元の Zn 板の表面が表れる。加熱すると Zn と同じように白く変色し，X 線回折分析法を用いてこの黒い膜を調査しても Zn のピークしか得られなかった。」とあった。

このことを踏まえ，黒い物質の正体を解明していく。

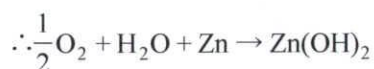
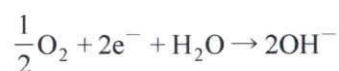
5.13.2 X 線回折分析法

X 線回折法の歴史は極めて古く，かつ現在もその重要性を少しも失うことなく使われている有用な測定法である。その様な地位をもたらしている理由は，この方法が結晶の構造（原

子の配置，正確には電子密度の分布）を原子レベルのスケールで完全に明らかにできるためである．結晶構造を調べるために用いる X 線回折実験技術は数多く存在するが，物質の結晶構造を同定するのに，最も普通に用いられているのは粉末法である．この方法では，X 線ビームを微粉末の形をした資料に入射させる．X 線による回折現象は，周知のブラッグの式であらわされる．粉末法は，十分に微細な結晶粒が多数含まれている試料を想定して，その試料からの X 線の回折パターンを測定データとする．十分に微細な結晶粒が多数含まれている試料を各粒子の配列がランダムな状態で測定すれば，その結晶中に存在する格子面に対応した回折パターンが得られる．この回折パターンと既知物質に関するデータを対比して結晶種の同定を行うのが粉末法 X 線回折の原理である．

5.13.3 溶存酸素による腐食

実験の条件から，表面の黒い物質は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ， ZnSO_4 あるいは Zn そのものである可能性が考えられるが，水サビと呼ばれる $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は，式(5.37)のように水に含まれる溶存酸素（約 8.8ppm）で生成されるため，水中に放置した Zn 板にも実験と同じように黒い物質が生成されるか確認した．実験条件は溶液を純水，溶液量 $V=400\text{mL}$ ， Zn 板面積 $S=4\times 5\text{cm}^2$ で 3 日間放置した．



3 日間放置した Zn 板を図 5.33 に示す．



図 5.33 Zn 板の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ （水サビ）

図 5.33 のように純水中では局所的に水サビが発生し，明らかに発生実験で確認される全面腐食とは異なる．実験では全面に黒い物質が付着していることから，黒い物質は少なくとも溶存酸素ではなく，酸との反応において生成されたものであると判断し， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ではないと結論付けた．

5.13.4 発生実験における黒い物質生成の様子を観察

これまでは実験開始前と実験終了後の 2 枚の Zn 板しか観察してこなかったため， H_2SO_4 との反応で時間とともにどのように黒い物質が生成されているのか確認するために，実験開始からそれぞれ 1, 2, 3, 4, 5 時間経過した Zn を発生器から取り出すことで表面を観察した．発生器から完全に取り出すのは， H_2SO_4 との反応中には Zn 板表面が気体 H_2 によって覆われ，表面観察が困難であるためである．実験条件を表 5.10 に，実験結果を図 5.34 に示す．

表 5.10 実験条件

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%]$	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	3.00	Zn	$50 \times 40 \times 2$	H_2SO_4	400	313

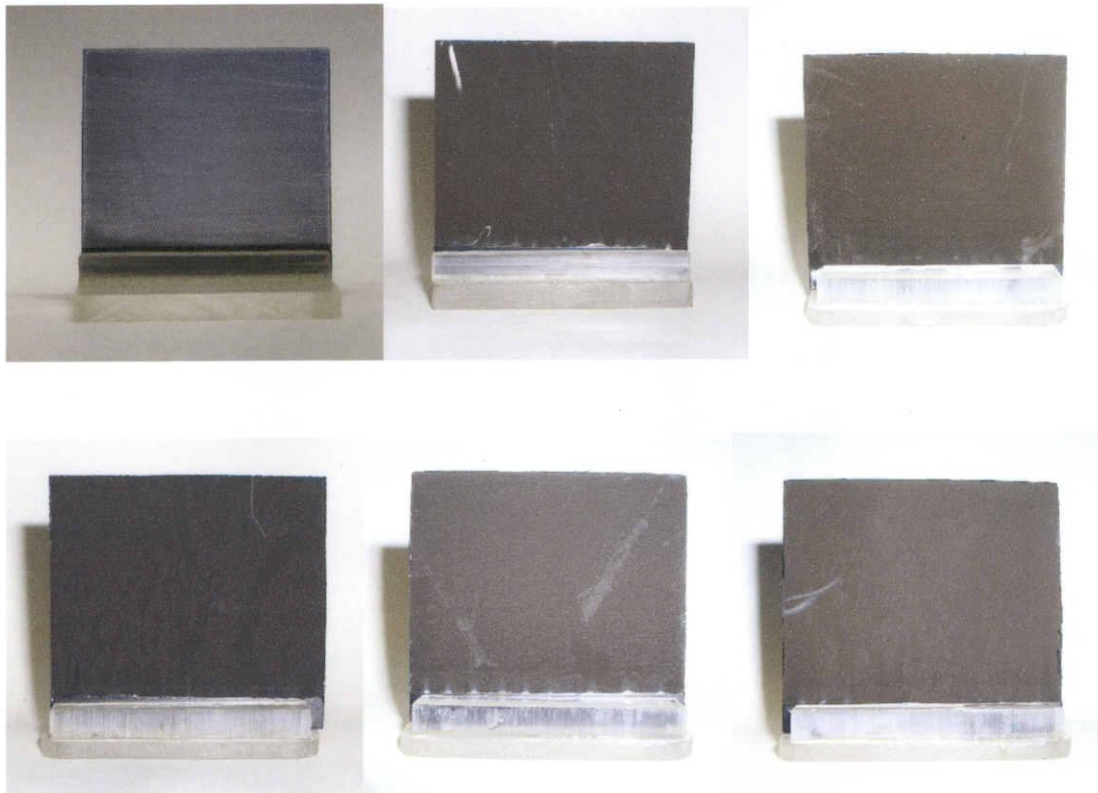


図 5.34 時間経過と Zn 板の表面（左上から右に実験前と 1～5 時間経過）

図 5.34 より比較的早い時期に黒い物質が生成されていることが分かる。もし H_2SO_4 と Zn の反応により生成される ZnSO_4 が Zn 板表面に付着しているのであれば、局部電池機構の節で述べたように ZnSO_4 が不動態として働き、反応速度は抑制されるはずである。しかし、黒い物質が付着しているにも関わらず水素発生は止まることなく、おおよそ理論通りの発生傾向を示すため、黒い物質が不動態である ZnSO_4 とは考えにくい。

また、Zn 板に含まれる不純物が H_2SO_4 と反応したと考えた場合、Zn 板に含まれる不純物としては Cu が 0.3~0.5% と最も多いため Cu との化合物が考えられる。しかし、Zn 板上の黒い物質は粗めの紙ヤスリを使用しないと削れないほど硬く厚い。そのため、0.3~0.5% ししか含まれていない Cu が反応したと物質であるとは考えにくい。また、Zn、Cu の化合物両方に関して言えるが、これらの化合物は H_2SO_4 によって溶解するものがほとんどであり、実験終了後まで Zn 表面に堆積しているとは考えにくい。

5.13.5 金属表面の凹凸

金属が金属光沢を失う原因の一つとして、金属表面の形状が考えられる。“ガラス”と“すりガラス”を比較すると分かりやすいが、無色透明なガラスに対して、表面に砂を吹きつけ無数の凹凸を作ったすりガラスは光を乱反射させ不透明となる。金属の場合も同様で、“白金”と電極に使われる白金が微粒子化した“白金黒（こく）”のように、全く純粋な Pt からできている両物質であっても、白金黒の表面はきめ細かい凹凸があり、これに光が当たると表面の凹凸で乱反射が起こり金属光沢を失う。白金黒に限らず、表面に傷がついたり、凹凸の激しい金属は、例え純粋な金属であっても金属光沢を失ってしまうのである。



図 5.35 白金（リング）と白金黒

図 5.34 の Zn 板をそれぞれ非接触型表面粗さ計測装置により表面粗さの計測を行なうと、経過時間が増加するにつれて Zn 板の表面粗さが増加しているのが分かった。このことから、Zn 板上の黒い物質の正体を、Zn が表面の凹凸によって金属光沢を失ったものであると結論付けた。

参考程度ではあるが、黒い物質を削り取ったもの（図 5.36）と粉末状にした Zn である亜鉛粉（図 5.37）が非常に良く似ていることから、上の結論の裏付けができると考える。

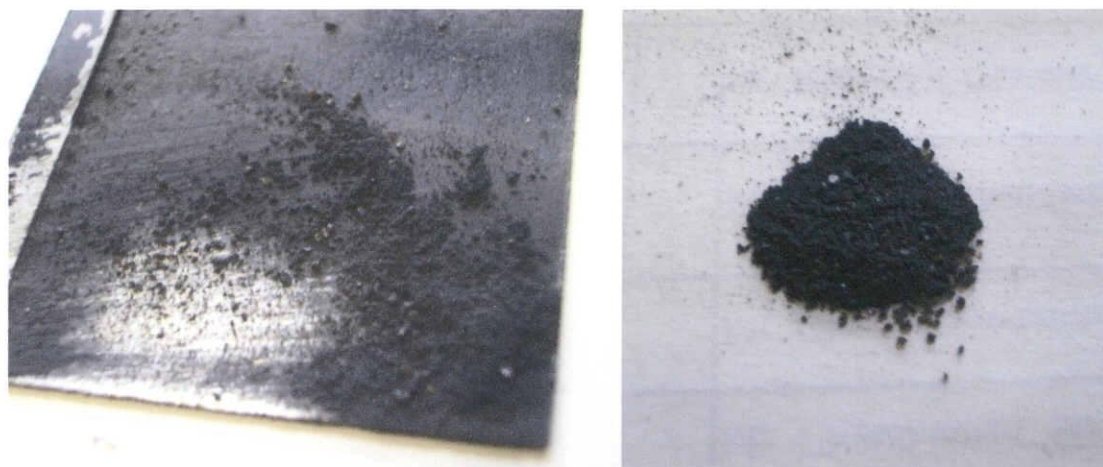


図 5.36 黒い物質を削り取ったもの



図 5.37 亜鉛粉

上田氏の論文にあった記述「50%のクエン酸($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)と Zn の反応により H_2 を取り出すと、実験終了後 Zn 板表面は“黒い膜”で覆われる。黒い膜が付着した Zn 板は通常の Zn 板と比べ H_2 が発生しやすく、黒い膜を削ると元の Zn 板の表面が表れる。加熱すると Zn と同じように白く変色し、X 線回折分析法を用いてこの黒い膜を調査しても Zn のピークしか得られなかった。」を思い起こして欲しいが、Zn 板上の黒い物質の正体が表面の粗くなった Zn であるならば、上田氏の論文にあった“黒い膜を削ると元の Zn 板の表面が表れる”も“黒い物質は X 線解析で Zn のピークしか出ない”も完璧に説明が可能であり、“黒い膜が付着した Zn 板は通常の Zn 板と比べ H_2 が発生しやすい”も Zn 表面積 S が表面の凹凸により微視的に増加し、反応面積が増加したためだと説明できる。“加熱すると Zn と同じように白く変色する”も Zn が加熱によって O_2 と反応し、白色の ZnO に変化したためだと考えられる。

5.14 大気中に放置した Zn 板と活性化した Zn 板

これまでの実験において、一度開始した H_2SO_4 と Zn の反応を途中で停止させることなく、水素発生が終了するまで続けていた。しかし、水素発生の実際の使用においては、 H_2 が必要なくなれば H_2SO_4 から Zn 板を引き抜き反応を停止させることも、必要となればすぐに Zn 板を再投入し反応を再開させることもあり得るため、

(1)長時間水素発生を必要とせず、大気中に放置された Zn 板で水素発生を再開する場合

を表面が黒くなった Zn を大気中に放置したものを使用することで、

(2)水素発生停止後、すぐに水素が必要となった場合

を予め H_2SO_4 に浸けておくことで、Zn 表面の酸化膜を除去し活性化させた Zn 板を使用することで再現した。

実験条件を表 5.11 に示す。 H_2SO_4 初期濃度 c_0 、Zn 面積濃度 c_S は統一してある。

表 5.11 実験条件 (①, ②が大気中に放置, ③が活性化させた Zn)

実験	初期濃度 $c_0[\text{vol}\%]$	初期 pH	使用金属	Zn 板面積 $[\text{mm}^2]$	使用溶液	使用溶液量 $[\text{mL}]$	溶液温度 $[\text{K}]$
①	3.00	0.37	Zn	50×35×2	H_2SO_4	350	313
②	3.00	0.36		50×30×2		300	
③	3.00	0.30		50×20×2		200	

実験結果を図 5.38 に示す。

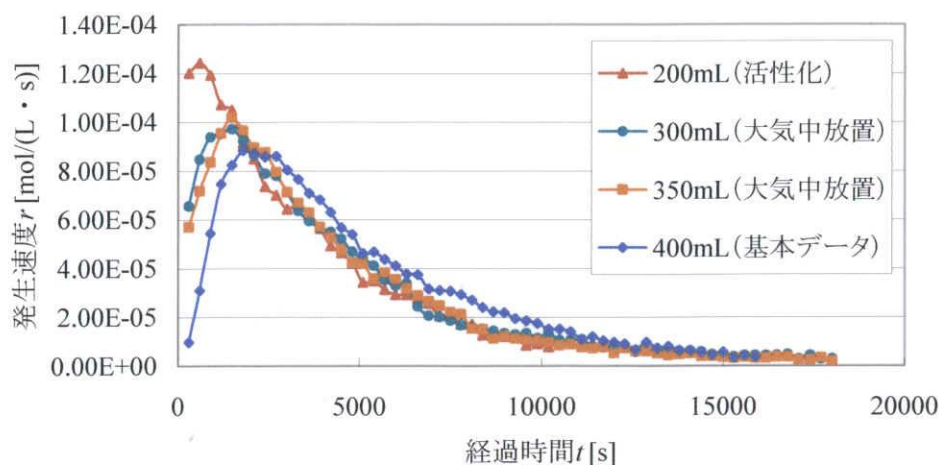


図 5.38 大気中に放置，活性化させた Zn 板の実験結果

大気中に放置した Zn 板は H_2SO_4 に投入するとすぐに表面の黒い物質が剥がれる。それに伴い急速な水素発生が起こり，図 5.38 に示すように，金属光沢のある Zn 板で発生実験を行なった基本データと比較しても，遅延時間 t_d が短く，最大発生速度 r_{\max} が大きくなる。

Zn 板の表面の黒い物質が剥がれる原因としては，表面が黒くなった Zn 板は表面に凹凸ができていてだけでなく，手で触ると取れるほどの微粒子化した Zn で覆われており，この微粒子化した Zn 上に酸化膜が形成され，内部の Zn を酸化から保護することで酸化は内部まで進行せず，微粒子化した Zn と Zn 板との結合も弱いことから， H_2SO_4 に浸けると容易に表面が剥がれることが考えられる。(図 5.39)

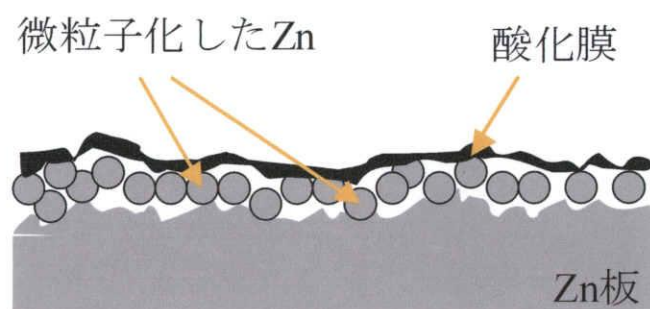


図 5.39 黒くなった Zn 板のイメージ

図 5.40 に大気中に放置した Zn 板の実験後の写真を示す。

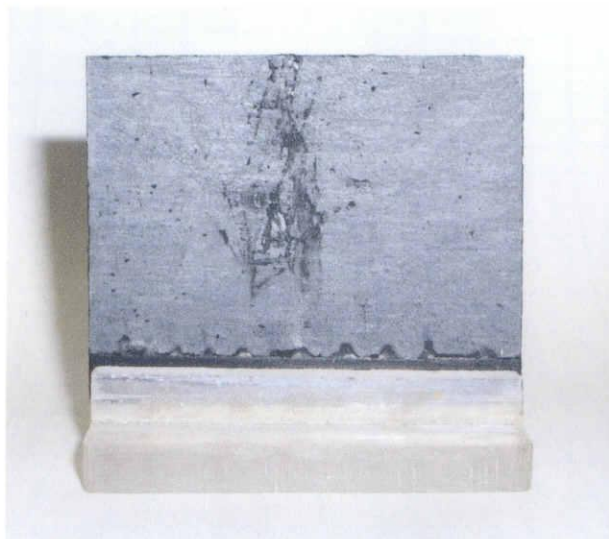


図 5.40 大気中に放置した Zn 板の実験後

H_2SO_4 に浸けておき酸化膜を除去し活性化させた Zn 板は、反応速度論の理論通り H_2SO_4 に浸けたとほぼ同時に最大発生速度 r_{\max} を示す。少しだけではあるが最大発生速度 r_{\max} がずれている原因として、実験装置の都合上、ごく短時間ながらも活性化した Zn 板が大気と触れる時間が存在するため、微量ながら酸化膜が生成されることが考えられる。図 5.41 に H_2SO_4 に浸けておき活性化させた Zn 板の実験後の写真を示す。



図 5.41 H_2SO_4 に浸けておき活性化させた Zn 板の実験後

5.15 結論

今回、実験結果と化学的な根拠の双方を満足する反応速度半実験式を作成した。式(5.34)は H_2SO_4 初期濃度 c_0 、溶液量 V 、溶液温度 T 、Zn 板面積 S を与えることで単位体積当たりの水素発生速度 $r[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$ の時間変化を予測できるものとなっている。

$$\begin{aligned} r &= A_{\text{Zn}} \cdot k_1 c_S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 c_S t) \\ &= \{1 - \exp(-k_2 c_0 t)\} \times k_1 c_S \times \chi c_0 \times \exp(-k_1 c_S t) \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$k_1 = 97.8 \exp(-21.5 \times 10^3 / RT) \quad (5.35)$$

$$k_2 = 37.8 \exp(-26.2 \times 10^3 / RT) \quad (5.31)$$

この半実験式を用いることで、水素ガスタービンや燃料電池などで求められる出力、つまり水素発生速度を満足する H_2SO_4 初期濃度 c_0 、溶液温度 T 、溶液量 V 、Zn 板面積 S を算出できることになり、図 5.42 に示すように同じ水素発生量 G_{sum} (図 5.42 における面積が等しい) でも、

緑：高出力、短時間

赤：中出力、中時間

黄：低出力、長時間

のように、需要に応じた水素発生速度傾向を示す発生器の設計が可能となる。

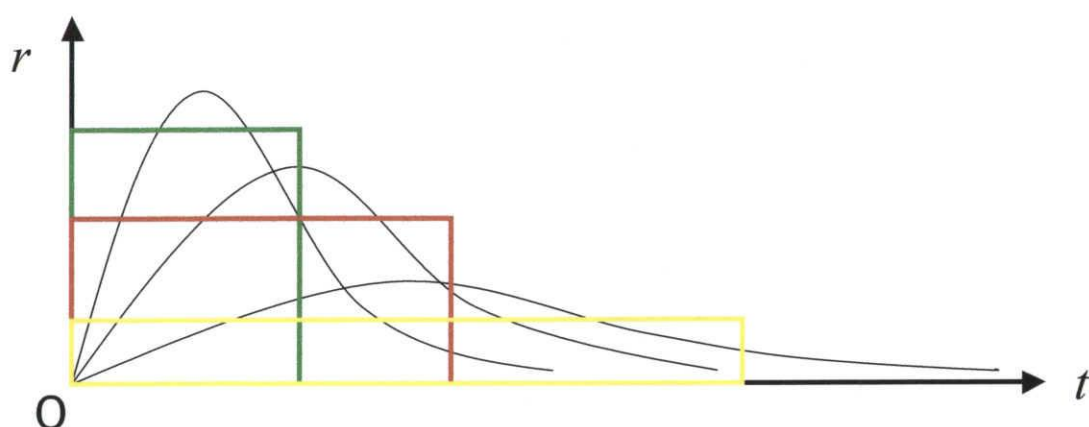


図 5.42 水素発生速度傾向と需要

また、断続的に水素の発生・停止を繰り返すような使用状況においても、反応を停止させるために H_2SO_4 から Zn 板を引き抜き大気に晒すと、大気中に放置した Zn 板は多少ながら遅延時間 t_d が存在するものの、切り出してすぐの金属光沢のある Zn 板と比べると、遅延時間 t_d を短縮でき、最大発生速度 r_{\max} も大きくすることができることから、図 5.43 近い発生傾向で、使用期間 A→使用停止→使用期間 B→使用停止→使用期間 C と断続的利用が可能である。使用期間が長時間になればなるほど、Zn を大気に放置したことによる遅延時間 t_d の占める割合を小さくすることができ、発生傾向が限りなく図 5.43 に近づく。

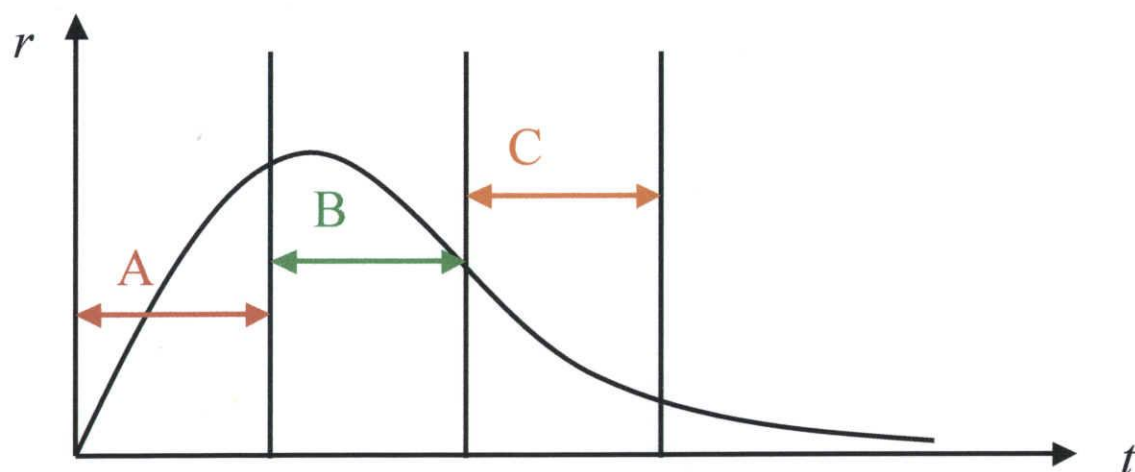


図 5.43 使用期間と水素発生速度 r

第 6 章

亜鉛製錬技術の応用



第6章 亜鉛製錬技術の応用

6.1 無電源水素発生器の循環利用

第5章において，“無電源水素発生器”つまり“発生器”としての特性の解明，設計指針の提案を行なった．しかし，水素を発生し終えた廃液(ZnSO_4)は重金属を含んだ溶液であり，これ廃棄することは環境保護の面から見ても有効ではない．

ここで注目すべき技術がある．鉱物から必要な金属を高純度で回収する“製錬”は現在も盛んに行なわれており，Znは主に閃亜鉛鉱から製錬されているが，その製錬過程において ZnSO_4 を電解し純金属としてZnを回収する工程が存在する．この製錬技術は工業的に成功しており，現在の亜鉛製錬技術において最もポピュラーなものであるため信頼度も高い．

水素発生器を電池に例えるなら，廃液を回収し，亜鉛製錬の技術を利用し工業的に ZnSO_4 から H_2SO_4 とZnを再生させることは“一次電池のリサイクル”に過ぎない．(図6.1)

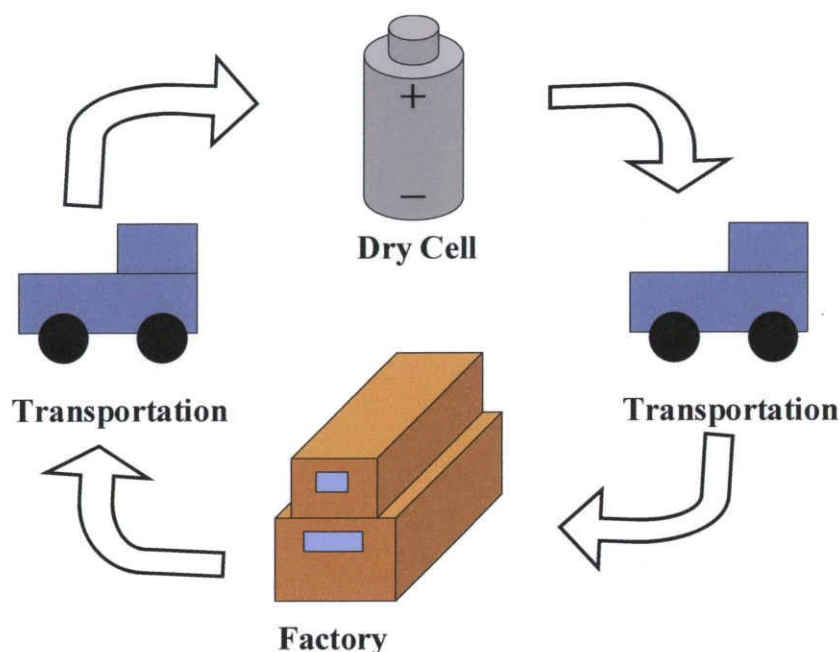


図6.1 一次電池（乾電池）リサイクルのイメージ

そこで，工業的に利用されている亜鉛製錬技術を小型化し，無電源水素発生器に搭載することで“二次電池”のように繰り返し利用が可能であり，重金属を含んだ廃液を環境に排出することのない“資源循環型”無電源水素発生器の構築を行なうことを本研究の目的とする．

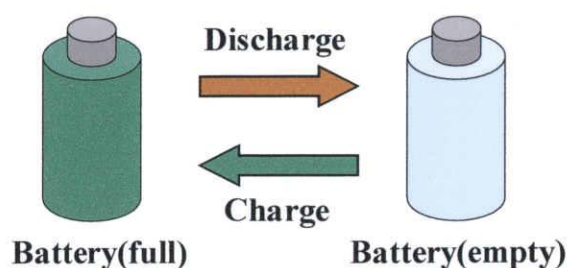
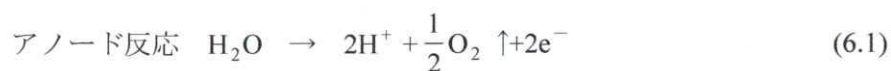


図 6.2 二次電池（バッテリー）放電・充電のイメージ

しかし、工業的に成功しているからといって、その技術を小型化することが容易であるとは限らない。小型ガスタービンや自動車用燃料電池など、発電所レベルの技術を家庭で扱えるサイズにまでダウンス・ケールしようとしている技術は数々あるが、そのいずれも小型化による効率の低下や、発電所では問題とならない騒音や排熱などの多くの問題点を生んでいる。先に無電源水素発生器の繰り返し利用を二次電池に例えたように、無電源水素発生器の電気分解による繰り返し利用は電気化学的には“充電”に相当するものであり、この場合貯蔵される電荷に相当するものは水素である。ここでの“繰り返し利用”という点が本研究で提案する資源循環型無電源水素発生器において最も大きな壁であり、これを打ち砕くことが最も重要である。

6.2 Zn の湿式製錬法と還元理論

Zn は天然には閃亜鉛鉱（主成分 ZnS ）、炭酸亜鉛鉱として産出する。これらの鉱物から純亜鉛を取り出すために湿式製錬が世界的に用いられている。方法としては、炉の中で空気を送り 800°C 以上で ZnS をばい焼し ZnO とする。そして ZnO を H_2SO_4 に浸出し ZnSO_4 水溶液とする。これを Pb-Ag(1\%) 合金をアノード、 Al または Zn をカソードとして電気分解し、カソード上に Zn を析出させる。化学反応式はアノード、カソードそれぞれ、



となり、全体では



の反応となる。

本研究における $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zn}$ 再生法は、この工業的な亜鉛製錬法の後半で用いられている方法が適している。その理由として、 H_2SO_4 溶解した Zn^{2+} を回収しようとすることは本研究

の目的と完全に一致しており、工業的に成功を収めている方法を用いることが出来るのは有益であるためである。

水素発生過程においてにおいて、 H_2 よりイオン化傾向において著しく卑である Zn を用いたわけであるから、 H_2SO_4 中に溶け込んだ Zn を電氣的に回収するということは理論的には不可能であるように思える。しかし金属の“水素過電圧”という特性を利用することで溶解した金属を回収することが可能となるのである。Zn 上の水素過電圧が高いため、電流密度 i を上げ Zn^{2+} の濃度を上げると比較的高い電流効率で析出させることが可能である。ただ、水素過電圧の低い不純物の存在が警戒されたため表 6.1 にその許容濃度を示す。

表 6.1 不純物の許容濃度

不純物	許容濃度[mg/L]
アンチモン(Sb)	0.3
ヒ素(As)	1.0
コバルト(Co)	1.0
ニッケル(Ni)	1.0
ゲルマニウム(Ge)	1.0
鉄(Fe)	30
カドミウム(Cd)	50
塩素(Cl)	50
マンガン(Mn)	350

6.2.1 溶解塩電解

イオン結晶からなる金属塩を加熱溶融すると、粘度が低く電気伝導性の高いイオン伝導性液体となる。適当な電極を用い電圧を印加すると水溶液の場合と同様にカソード上に金属が析出する。これを利用して、イオン化傾向において、水素よりも著しく卑な Na, Al, Mg などの金属を電解採取する、あるいは電解精製する精錬法を溶融塩電解という。

溶融塩電解により金属を得る方法には、まず原鉱石から金属塩を抽出し精錬する。これは主として湿式法によるもので、十分に生成した原料を得ることが大切である。例えば Al, Mg, Be などの電解では純 Al_2O_3 , 純無水 $MgCl_2$, 純 BeO を製造する。溶融塩電解はアルカリ金属(Li, Na, K), アルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba), 土類金属(Al)などの製造に利用されており、特に Al 製造は大規模工業の一つである。そのほか希土類金属(Ce, La など)や Mo, W, Nb, Ta, Bi, Ge あるいは Ti, Zr, U, Th などの製造にも利用されたいたり、あるいは利用されることの検討が進められている。

6.2.2 電気めっき

電気めっきの原理は、めっきしようとする金属イオンを含む電解溶液中で、被めっき材を陰極として直流電解をすれば、金属イオンが陰極（被めっき材）の表面で放電して析出する電気化学反応である。すなわち、電気化学反応を利用した表面処理とも言える。

金属イオン M^{n+} を含む水溶液からの電気めっきを例に説明する。 M^{n+} が金属 M に還元され析出する反応は、次の3工程に分けて考えることができる。

- ① M^{n+} イオンが電極表面まで移動する（物質移動過程）
- ② M^{n+} イオンが電子を受け取り還元されて金属原子となる（電荷移動過程）
- ③ 金属原子が陰極金属の結晶格子に組み込まれ結晶の一部となる（結晶化過程）

被めっき物の表面に到達した金属イオンは、電子を受け取って金属に還元され、金属結晶の1原子として結晶格子の中に取り込まれる。金属の表面はマクロ的には均一にみえるが、ミクロ的には不均一で金属イオンの還元は、金属表面の化学的に活性な場所で起こると考えられている。

金属イオンの電極表面への到達数が活性点の数に比べそれほど多くない場合、言い換えれば、低電流密度で電気めっきしている場合は、規則的に結晶の成長が促進され、金属の本来持つ大きな結晶が成長することになる。

一方、金属イオンの電極表面への到達数が、活性点の数に比べ極端に多い場合、言い換えれば、電流密度が非常に高い状態で電気めっきした場合は、金属イオンは活性点以外にも析出する場所を求めることになる。一般に結晶の再配列をする時間もないほどの急激な電気めっきは、結晶核が増大し、微粒子化されることになる。

従って製品品質と操業の両面を考慮し最適な電流密度を選択すべきである。この結晶の微粒子化は、電極表面に到達する金属イオンの数が多い時ばかりでなく、吸着性の強い異種のイオン、例えば有機物イオンがめっき溶液中に存在した場合にも起こる。すなわち、吸着性の強い異種のイオンは、金属イオンの析出サイトとなる活性点に吸着するために、金属イオンは他の場所に析出するようになり、結晶核の増大と微粒子化を促進する。

装飾を目的として電気めっきする場合は、めっき層の光沢が要求されることが多い。鏡面光沢とは表面の凹凸が小さく、その結果光の乱反射率の小さい表面になっている必要がある。このためには光学的に充分なほど微粒子化されることが必要で、こうした表面を電気めっきで得ようとするならば上述した通り電着結晶の成長過程において微粒子化を行えばよい。

こうした考えから光沢めっきを得るために、めっき浴に添加される光沢剤の大部分は、吸着性の強いイオンであり陰分極を増大させることが知られている。これらの目的を達成するための光沢剤、添加剤の選択は、電気めっき工業における重要な技術要素であり、特許請求の対象となっている。

6.2.3 ファラデーの法則

電極反応により流れた電気量と反応量の間には一定の対応関係があり、物質 1 グラム当量（電子 1mol の電気量で反応する物質の量）の電気化学変化を起こすために要する電気量は $F=9.65 \times 10^4 [\text{C/mol}]$ である。これをファラデーの法則という。また、ファラデーの法則は、直流でも交流でも全ての電極反応に対して成り立ち、圧力、温度、濃度、電流密度、電解質の性質などにはまったく無関係で不変な法則である。

ゆえに、一般に次式で示されるような反応では、



M^{z+} のイオンが 1mol 反応するために、電子は $n[\text{mol}]$ 消費されるから、 M^{z+} が 1mol 反応する間に流れる電気量は $nF[\text{C}]$ になる。

しかし、実際にはこの法則を満足しない場合がある。それは注目している反応以外の別の反応（副反応という）が同時に発生するからである。しかし、その場合にも同時に発生するそれぞれの電極反応に対してファラデーの法則は成り立つ。いくつかの反応のうち、目的の反応に使われた電荷量の割合を電流効率 η_i といい、以下のように表せる。

$$\eta_i = \frac{\text{目的の反応に使用された電荷量}[\text{C}]}{\text{電気分解に使用された総電荷量}[\text{C}]} \quad (6.5)$$

6.2.4 電気二重層と電解槽における電圧

電極反応は電解質溶液と接する電極表面で発生する。図 6.3 に電極と接している近傍の電解質溶液の構造を模式的に示す。図 6.3 は負に帯電した場合を示しており、電解質溶液中の陽イオンが電極表面に引きつけられてくる。陽イオンとしてはヒドロニウムイオンや、電解質として加えられている物質が解離して生じる陽イオンなどがある。しかし、水の一分子層が電極表面に吸着しており、陽イオンはその外側までしか接近できないことが多い。吸着した水分子層をはさんでイオンが電極に接近可能な最も短い距離の層をヘルムホルツ二重層という。 Fe^{3+} や Fe^{2+} では 6 個の水分子が配位しているが、このように配位した水分子を持っているイオンはヘルムホルツ二重層の外側の面にきて電極と電子のやりとりをする。この面のことを外部ヘルムホルツ面という。これに対し、有機分子やそのイオンあるいは I^- などのある種の無機の陰イオンなどは、これらが電極と直接接触することが多い。

電極が負に帯電していると、それと接する電解質溶液側には陽イオンが引きつけられてくるが、電極表面近傍の溶液層には陰イオンも存在する。陰イオンの存在割合は外部ヘルムホルツ面には少なく、電極側から電解質溶液方向へ離れるにしたがい徐々に増加する。このように、外部ヘルムホルツ面の外側には、単位体積当たりの電解質溶液中に存在する陽イオンと陰イオンの電荷の総数に過不足の生じている層が存在する。この層のことを拡

散二重層といい、ヘルムホルツ二重層と併せて電気二重層と呼ぶ。

電極の帯電状態は印加電圧を変化させることで変えることができ、それに応じて電極表面に集まってくる反対電荷を持ったイオンの分布状態も変化する。この状況はコンデンサに電圧を加えて電気を溜めることに似ており、電気二重層は電気を溜める性質を持っている。電気二重層では、主にヘルムホルツ二重層に電圧が印加され電気が溜まる。

以上より、電極間に電圧を加えて電気分解を行う際には、大部分の印加電圧は電気二重層、とりわけヘルムホルツ二重層にかかる。電解質溶液のイオン濃度が大きいほど電解槽内における液抵抗などの iR_s 降下は小さくなるため、この傾向は更に助長される（図 6.4）。

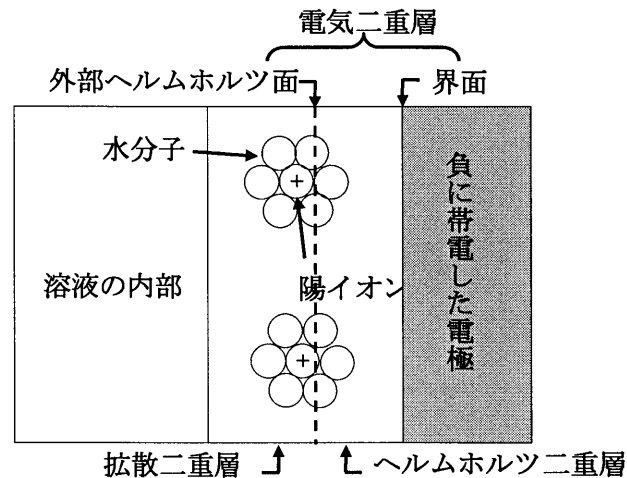


図 6.3 電気二重層の構造

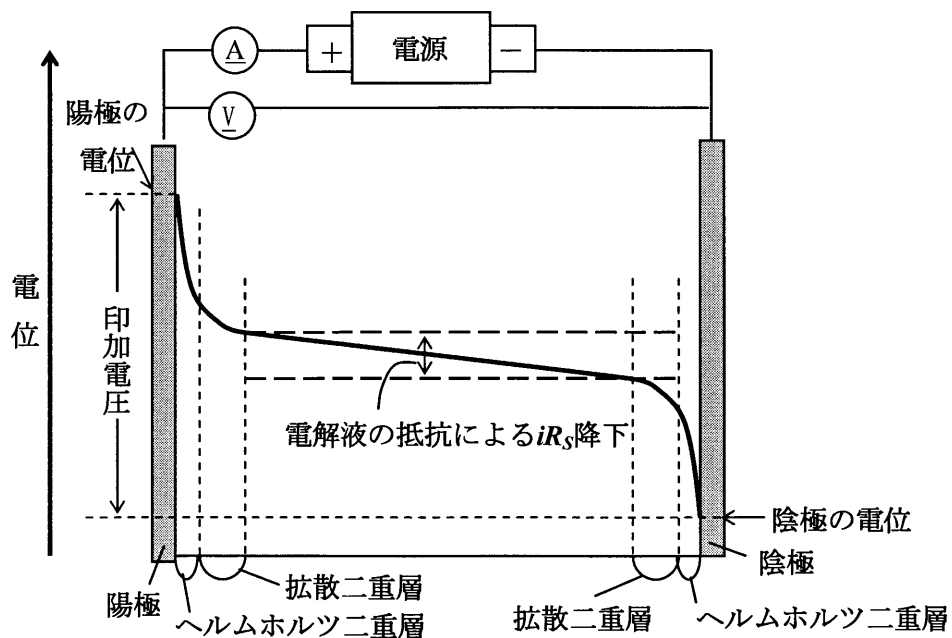


図 6.4 電気分解における電解槽内の電位分布と印加電圧の関係

6.2.5 Fick の法則

一様な温度、圧力のもとにある静止した均一相内における特定の着目成分の濃度が場所によって異なるとき、相内の濃度を均一化する方向に成分の移動が起こる現象を拡散(Diffusion)という。拡散には分子の熱運動に基づく分子拡散(Molecular Diffusion)と、流体の乱れによる乱流拡散(Eddy Diffusion)とがある。

分子拡散において定常状態における着目成分の拡散速度は、濃度勾配および接触界面の大きさに比例し、拡散成分および媒体成分の種類に関係していることが知られている。すなわち、

$$J_A = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (6.6)$$

と表される。ただし、 J_A は単位面積当たりの物質 A の拡散速度または拡散流束(Diffusion Flux)[mol/(m²・s)], D_A は物質 A の拡散係数[m²/s], c_A は物質 A の濃度, y は拡散方向の距離である。式(6.6)は Fick の第一法則と呼ばれ、1855 年、A.Fick による食塩の溶解実験において、熱伝導の Fourier の法則にならって経験的に得られたものである。

濃度勾配が時間と共に変化する場合、拡散は非定常となる。いま、図 6.5 に示すような単位断面積を持つ長さ dy の体積を考え、ここを物質 A が左から右に拡散するものとする。左側の面における濃度を c_A とすると右側の面での濃度は $c_A + (dc_A/dy)dy$ となるので、この体積に入出入りする流束は式(6.6)より、

$$J_1 = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (6.7)$$

$$J_2 = -D_A \frac{d}{dy} \left(c_A + \frac{dc_A}{dy} dy \right) = -D_A \frac{dc_A}{dy} - D_A \frac{d^2 c_A}{dy^2} dy \quad (6.8)$$

となり、入口と出口の物質収支を求めると、

$$J_2 - J_1 = -D_A \frac{d^2 c_A}{dy^2} dy \quad (6.9)$$

の分だけこの体積から流出していることとなる。この流出した分はこの体積中における濃度の時間変化 dc_A/dt に等しい。したがって次式が成り立つ。

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (6.10)$$

ここで、偏微分形式にしているのは、左辺がある場所 y における濃度の時間変化を示し、右辺がある時間 t における濃度の距離に対する変化を示すためである。この偏微分方程式は Fick の第二法則と呼ばれ、非定常拡散の基本式である。

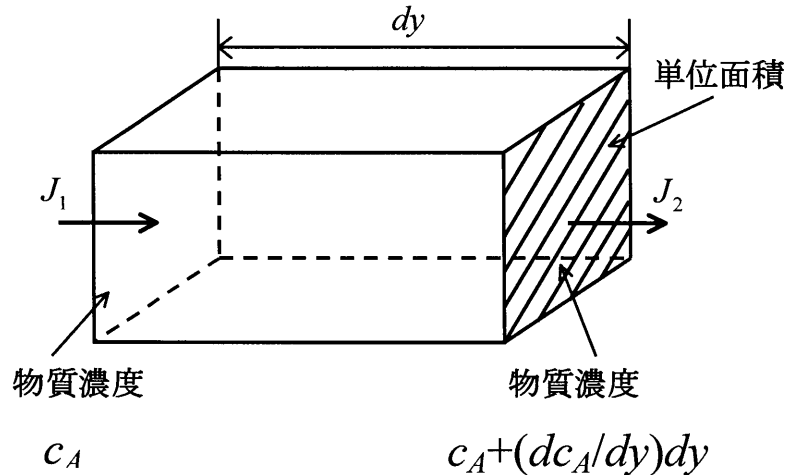


図 6.5 微小体積を通過する流束

6.2.6 電極反応と物質移動

電極反応が連続的に進行するためには、反応物質が電解質溶液内から電極表面近傍まで移動してこなくてはならない。したがって、電極表面において反応物質 (A とする) の消費される速度 $i_A/nF[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ は電解質溶液側からの物質移動速度 J_A と等しい。

$$\frac{i_A}{nF} = J_A \quad (6.11)$$

J_A は式(6.6)を用いると平面電極に対して、

$$\frac{\xi i_A}{nF} = -D_A \frac{dc_A}{dy} \quad (6.12)$$

が成り立つ。ここで、 ξ は電流の符号と dc_A/dy の符号を一致させるためのものであり、酸化体に対しては +1、還元体に対しては -1 とする。また、 i_A は物質 A が消費されている際の電流、 n は反応電子数、 F はファラデー定数である。 $y=0$ は電荷移動反応が発生する場所であり、式(6.12)の dc_A/dy は $y=0$ における濃度勾配である。また、式(6.12)は拡散が定常においても非定常においても成り立つ境界条件である。

6.2.7 理論電解電圧と過電圧

標準電極電位は電池反応に起因する電位である．ところで実際の反応槽内の電位は，溶液中の金属イオンの濃度や温度，液抵抗により変化する．そこで電池反応にあずかる物質の活量に電位を関係づけて考える． Q を反応比， ΔG_r を反応におけるギブスエネルギー変化とすれば反応進行度に対する反応ギブス関数は，

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (6.13)$$

によって組成と関連付けられることがわかっている．したがって反応槽内の電位は，

$$E = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6.14)$$

である．この式の右辺第一項を標準電極電位といい， E_0 で表す．これを用いて書き直せば，

$$-nFE_0 = \Delta G_r^\circ \quad (6.15)$$

と表せる．これは，反応の標準反応ギブス関数を電位で表したものである．先ほどの式に代入すれば，反応槽の電位は，

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (6.16)$$

E : 酸化還元電位[V]

n : 電子数[-]

E_0 : 標準電極電位[V]

F : ファラデー数[C/mol]

R : 気体定数[J/(mol・K)]

a_O : 酸化剤の活量[-]

T : 温度[K]

a_R : 還元剤の活量[-]

である．これは活量により変化する電位を，標準電極電位から補正した値で理論的に示したネルンスト(Nernst)の式である．右辺第二項は，活量の変化による標準電極電位とのずれを表しており，過電圧分に相当する．

6.2.8 過電圧

全槽電圧のうち，標準電極電位（理論電解電圧）以外の成分，すなわち過電圧について簡単に説明する．

過電圧は大きく3種類に分類できる．これら3つの過電圧，すなわち抵抗過電圧： η_R ，

濃度過電圧： η_D ，及び活性化過電圧： η_A 全てと理論分解電位を加算したものが，実際に計測できる全槽電圧： U_t である．以下にこの関係を示す．

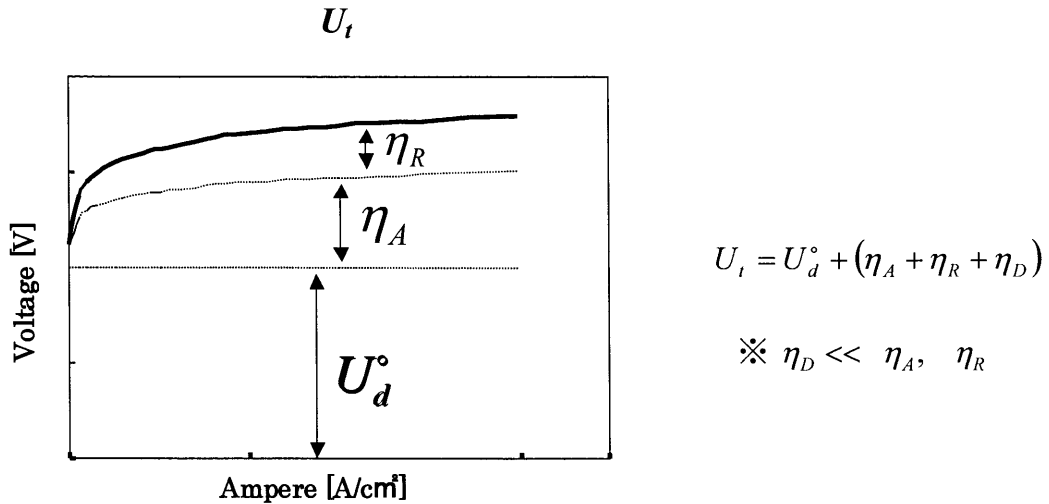


図 6.6 過電圧と全槽電圧

(1) 抵抗過電圧： η_R

抵抗過電圧は電極表面層の抵抗膜による電位降下と，電解液の液抵抗による電位降下とで合成される．充電反応において陽極側では通常抵抗膜を考えなくてもよいが，陰極側では酸化物を中心とする高抵抗の皮膜を生ずることがあり，本研究の場合極板表面に析出する亜鉛がこの主因である．

(2) 濃度過電圧： η_D

濃度過電圧は拡散過電圧とも呼ばれる．ここでは，濃度過電圧の因子のみを抽出して考える．いま電流密度を次第に大きくしていくと，陰極の近傍では金属イオンの析出のためにイオンの活量が小さくなる．電極から十分に離れたところを沖合(bulk)と呼ぶが，沖合でのイオン濃度は通電開始前と変わらないと考えてよいから，低濃度になった電極界面層に向かって沖合から活イオンの拡散がおこる．図 6.7 において，**a** の線で示されるようにある電流密度 i のもとでは拡散によって，電極界面の活量はある定常濃度を持つことができる．この場合，拡散の遅れを考えない状態と比べて活量の値にずれが生じるはずであり，ずれ分の活量をネルンスト式第二項に代入したものが濃度過電圧である．

さらに電流密度を大きくすると，ついには図 6.7 の **b** で示されるように電極界面の活量が 0 に近づく．この状態で流れる電流を限界電流といい，電極両端に印加する電圧を増大させてもこれ以上電流密度 i は上がらない．これは，還元反応の最大速度が拡散速度に支配されていることを示す．

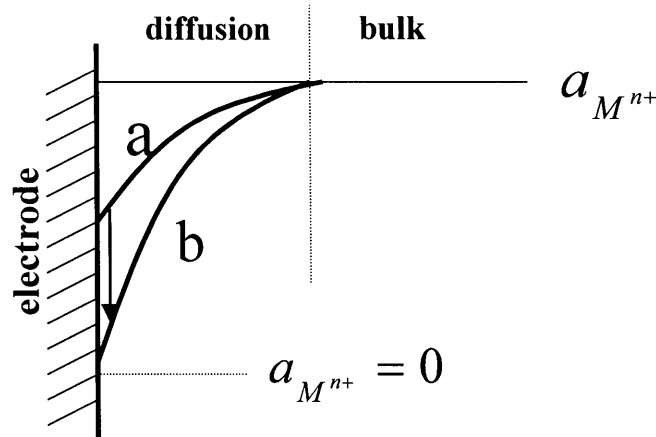


図 6.7 濃度過電圧

本研究においては、反応槽内をスターラーで攪拌することにより濃度過電圧による制約を避けるものとした。さらに使用する電解質は十分に高濃度であり充分な反応イオン数が確保できるため、濃度過電圧は十分に小さく、無視できるといえる。

限界電流を実験的に求め、試算した結果を以下に示す。

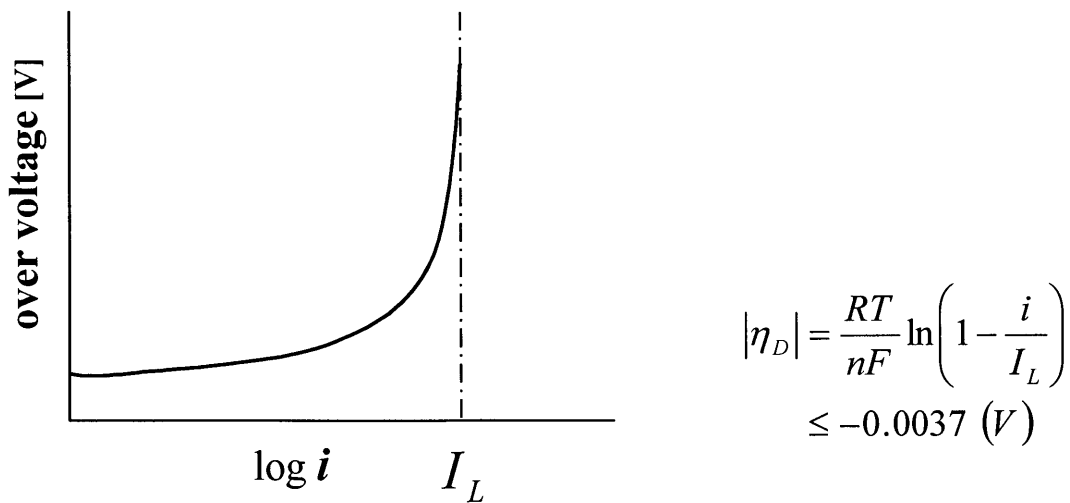


図 6.8 電流と過電圧の関係

よって本研究において、濃度過電圧は無視できるとする。

(3) 活性化過電圧： η_A

諸種の過電圧の中で最も重要であり、影響が大きいものが活性化過電圧である。電解液中のイオンが電極で放電する反応、およびその前後で起こる反応のいずれかに抵抗がある

場合に生ずる過電圧であり、水素過電圧もこれに相当する。以下に水素過電圧の説明を記す。

6.2.9 水素過電圧

先述の通り、化学反応の平衡電位は、

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

で表されるが、実際には過電圧分だけ卑な電位で水素が発生し、この過電圧分を水素過電圧と呼ぶ。水素過電圧は電極、電解質の種類や不純物、また電極の表面性状によりかなり変化する。表 6.2 に金属の種類による水素過電圧の大きさを示す。

本研究では、この水素過電圧を利用し金属のイオン化傾向を逆転させることで、 H_2SO_4 中での Zn 析出を可能にしている。

表 6.2 代表的な金属の水素発生過電圧（酸性水溶液中）

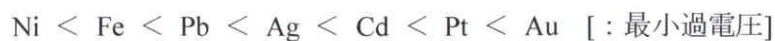
金属	水素過電圧[V]	金属	水素過電圧[V]
金(Au)	0.02	パラジウム(Pd)	0.46
鉄(Fe)（水酸化ナトリウム液）	0.08	カドミウム(Cd)	0.48
白金(Pt)（平滑）	0.09	錫(Sn)	0.53
銀(Ag)	0.15	鉛(Pb)	0.64
ニッケル(Ni)	0.21	亜鉛(Zn)	0.70
銅(Cu)	0.23	水銀(Hg)	0.78

本研究において、電氣的に亜鉛回収を試みるため電極に電圧を印加した場合、 Zn/Zn^{2+} 系の標準電極電位は-0.76Vであり、酸性水溶液中では水素発生(0.0V)が優先的に起こると予想される。しかし実際には、表 6.2 に示した通り Zn 上での水素過電圧は極めて大きく、実際の水素発生はより高い電位でしか起こり得ないため、酸性水溶液中から高効率で Zn を回収できる。本研究ではこれらの特性を利用し、イオン性金属として Zn を用いて廃液中の Zn の回収、 H_2SO_4 の再生を行う。

なお、上記のように求められた順序は必ずしも再現性があるわけではないが、水素過電圧の小さい Pt や Fe では水素が発生しやすく、その値が大きい Pb や Hg では水素発生が起こりにくいことは明快であろう。

酸化反応領域を制限している酸素の発生電位も金属によって異なる。この酸素発生に対する最小過電圧（酸化過電圧）の正確な値を測定するのは水素発生の時以上に難しいが、

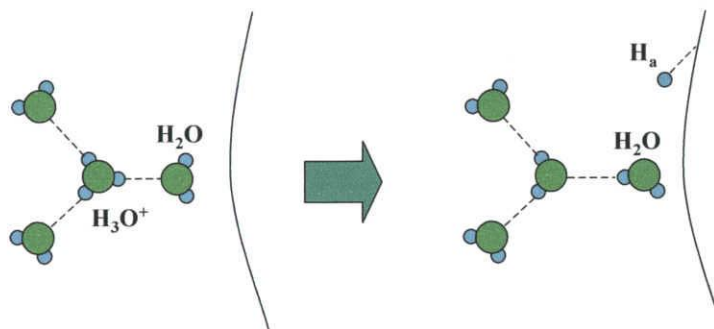
第略次のような傾向がある。



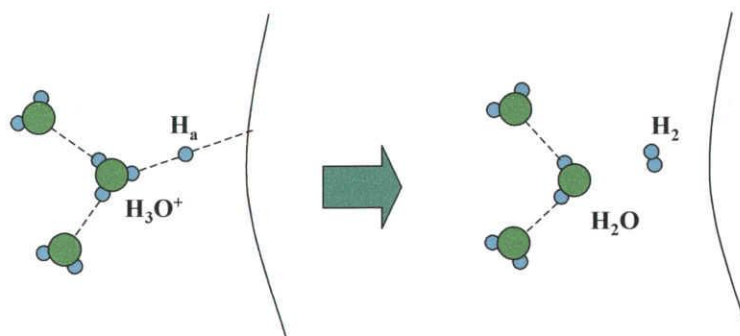
Ni の酸化過電圧は小さく、特にイオウを含んだ黒 Ni めっきされた電極は、水電解アノードとして有力である。一方 Pt は、水素過電圧は小さいものの酸素過電圧はかなり大きい。そのため、有機物や無機物の電解酸化のための作用電極として、Pt は Au と共によく用いられる。また二酸化鉛(PbO_2)も電解用アノードとして、しばしば使われる材料である。

この水素過電圧、酸素過電圧の両過電圧とも、金属の種類によってなぜそのように大きく異なるかの原因や理由についての詳細な解釈は、現在様々な機関で研究中である。

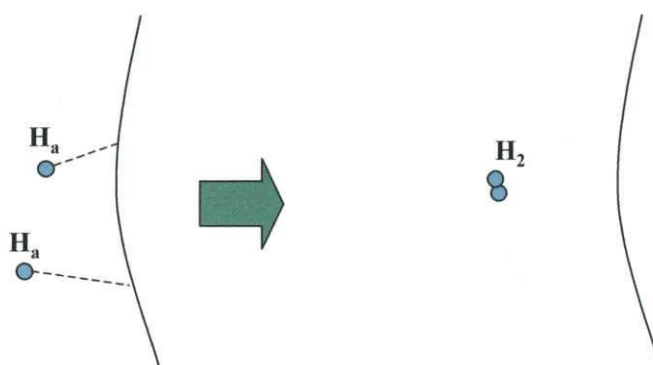
また、この水素電極反応の機構について以前から、また現在でも多くの研究がなされている。現在では図 6.9 に示すような機構が提案されている。



(1) 電気化学的放電過程



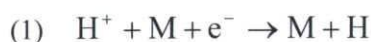
(2) 電気化学的脱着過程



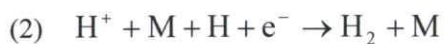
(3) 触媒的脱着過程

図 6.9 水素電極反応の機構(1)～(3)

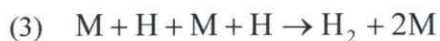
つまり，金属電極を M，ヒドロニウムイオン(H_3O^+)を H^+ で表すと



吸着水素原子の生成 (Volmer 反応)



吸着水素原子上での 2 番目のプロトン(H)の放電反応 (Heyrovsky 反応)



2 つの吸着水素原子の結合による水素生成反応 (Tafel 反応)

(1)の反応が起こり，ついで(2)あるいは(3)の反応が進行して水素ガスの発生となる．

(1)～(3)のいずれかが律速になっているわけで，荒く分類すれば，

(1)が律速 : Hg, Zn, Pb など

(2)が律速 : Ag, Ni

(3)が律速 : Pt, Pd

となる．つまり，(1)が律速だと水素過電圧が大きく，(3)が律速だと水素過電圧が小さいといえる．

水溶液として，水(H_2O)と重水(D_2O)の混合液を用い，様々な金属電極上での水素(H_2)，重水素(D_2)の発生反応を行わせて，生成した気体中の H_2 ， D_2 ， HD の生成割合から機構を調べる電解分離率(Separation Factor)を用いた水素電極反応の研究も現在研究されている．

6.2.10 理論電解電圧

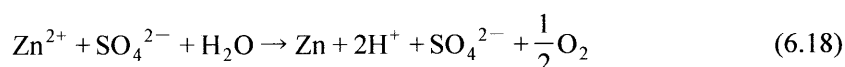
先述のネルンスト式右辺第一項より理論電解電圧が得られ、これを熱力学的に書き直せば、

$$U_d^\circ = \frac{\Delta G_r}{nF} \quad (6.17)$$

となる。

$$\left[\begin{array}{ll} \Delta G_r & : \text{反応のギブスエネルギー変化[J/mol]} \\ U_d^\circ & : \text{理論電解電圧[V]} \\ F & : \text{ファラデー定数[C/mol]} \\ n & : \text{荷電粒子当量[-]} \end{array} \right]$$

ここで、反応槽では



の反応が起こっており、この反応のギブスエネルギー変化 ΔG_r は反応に関わるそれぞれの物質の ΔG_f を用いて、 $\Delta G_r = 384.3 \text{ kJ/mol}$ となる

この反応は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$ 、 $n = 2$ であるから、式(6.17)に代入すれば、

$$\begin{aligned} U_d^\circ &= \frac{384.3 \times 10^3}{2 \times 9.65 \times 10^4} \\ &= 1.99 \text{ V} \end{aligned} \quad (6.19)$$

となり、亜鉛生成の理論電解電圧は 1.99V であると言える。これに水素過電圧分の 0.7V を加算すれば、実際にはさらに活量による過電圧を約 2.7V あたりから亜鉛が析出し始めることが説明できる。よって本反応の開始電圧は、約 2.7V である。

また同様に、酸素過電圧から水の電気分解の開始電圧について考察すれば反応の最大電圧が求まるが、本研究において重要なのは、でき得る限り分解電圧を下げ電力効率を向上させることである。分解電圧を上げて過電圧分が増大することは本研究の趣旨に反するため、最大値について深く考察する必要は無い。よって最大分解電圧については割愛する。

6.3 Zn 回収・ H_2SO_4 再生実験

これまでの研究において、Zn 回収・ H_2SO_4 再生実験の最適条件は以下のようである。

- ・ 電解電圧は $E=3\text{V}$ とし、極板間感覚は短絡防止の余裕を確保し $d=5\text{mm}$
- ・ 極板面積は大きいほど液抵抗の影響に対して有利
- ・ 溶液はスターラーで攪拌

6.3.1 実験装置

この節では $\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 再生実験に使用した装置について述べる。繰り返し利用という点に重きを置いており、再生した $\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて容易に水素発生実験が行なえることが重要であることと、過去の論文において電解の最適条件が判明していることを踏まえ、電解装置を極力簡素化した。(図 6.10)

過去の論文から、溶液温度 T があまり重要でなく、ヒーターによって溶液の温度を一定に保持することはエネルギーの余分な利用に繋がるため、溶液温度 T は室温と同等とした。拡散過電圧の影響を薄めるため、反応槽内はスターラーにより攪拌した、電源には KIKUSUI の PMC18-2 及び PAB18-3A を使用した。

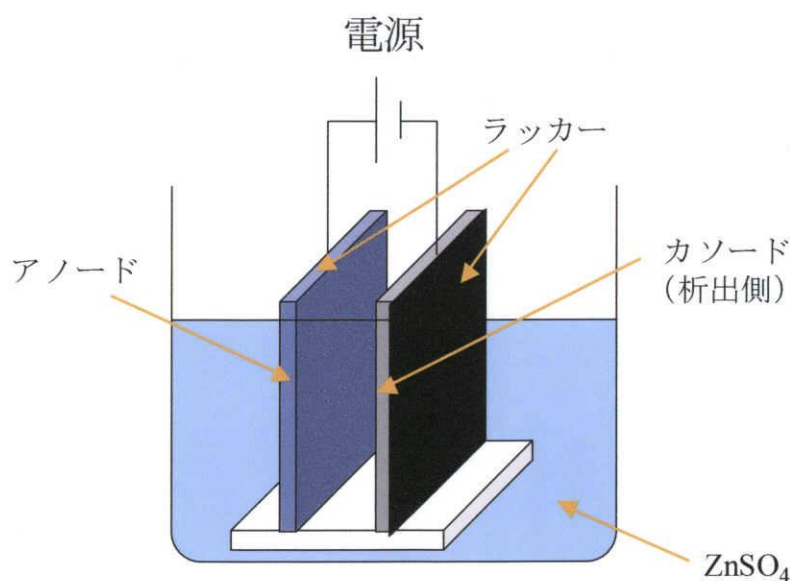


図 6.10 実験装置

6.3.2 電極板

過去の研究では Pb を電極板として使用していたが、本年度はより効率の良い電極板を選択するために Pb に加え Zn, Al も電極板として使用した。使用した電極の基本サイズは $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ で、溶液量の都合上、極板としての有効面積 $S_E=35\text{mm} \times 50\text{mm}$ である。対向

電極面以外の部分は反応領域を限定するためにラッカーを塗布し反応が起こらないよう配慮し、極板間間隔 $d=5\text{mm}$ とした。

表 6.3 各金属の純度

金属	純度
Zn	99%以上
Pb	99.99%
Al	99+%

6.4 循環利用実験

過去の研究によって得られた電解の最適条件、電解電圧 $E=3\text{V}$ 、極板間間隔 $d=5\text{mm}$ で電解実験を行ない、電解により再生された Zn を用いて水素発生実験を行なうことで、循環利用の特性を把握する。

6.4.1 実験結果及び考察

電解により再生された Zn を用いた発生実験では H_2 はほとんど発生しなかった。再生された H_2SO_4 に購入した Zn 板を組み合わせ発生実験を行なったところ、5章の発生実験の結果と同様の結果が得られたため、 H_2SO_4 は再生されていると判断し、 H_2 が発生しない原因は Zn の析出物にあるとする。

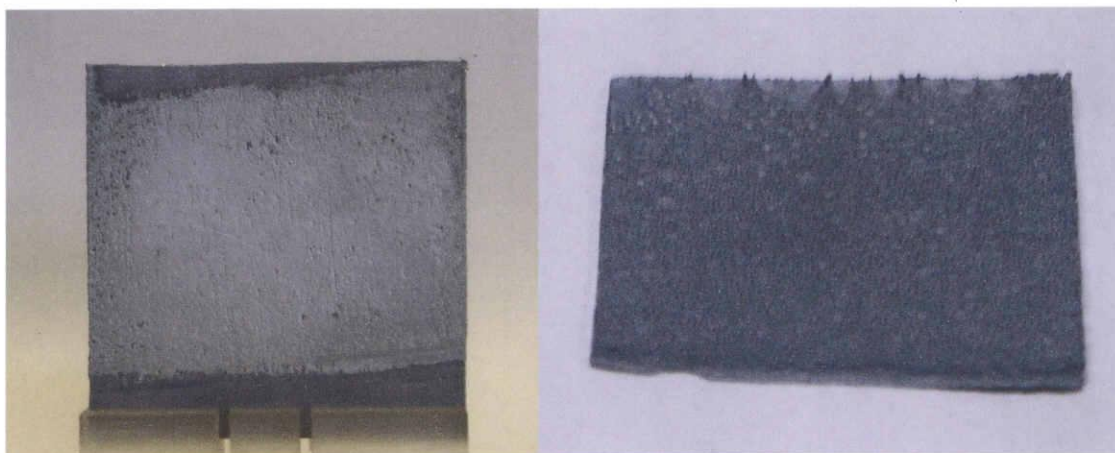


図 6.11 電解による析出物

6.4.2 実験条件の変更

電解実験によって析出した Zn に金属であることを示す金属光沢が全く見られなかったことから、析出物が純 Zn ではなく、Zn の化合物になってしまっている可能性を考えた。スターラーで攪拌することにより実験装置内にはアノードから発生する O_2 が大量に舞っており、

この O_2 と Zn が反応することにより先の発生実験において H_2 が発生しない結果となってしまったのだからと考え、スターラーによる攪拌を中止し、アノードから発生した O_2 とカソードが接触しないよう、極板間間隔 $d=25, 40\text{mm}$ と変化させ実験を行なった。

6.4.3 実験結果及び考察

実験における測定値を表 6.4 に示す。

表 6.4 実験条件と測定値 ($S_E=35\text{mm} \times 50\text{mm}$, $d=40\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.13	3.50	27
1	0.13	3.50	27
2	0.14	3.50	25
3	0.15	3.50	23
4	0.16	3.50	22
5	0.17	3.50	21

測定した電流値 I 、電圧値 E から式(6.20)関係を用いて液抵抗値 R_S を算出した。

$$E=I \times R_S \quad (6.20)$$

Zn^{2+} 濃度の減少、 H_2SO_4 濃度の増加はともに溶液の導電率を増加させるため、 H_2SO_4 が再生されていることが分かる。しかし実験条件を変更しても、発生実験では H_2 は発生しなかった。

Al 上の析出物は比較的簡単に剥がすことができるため、Al と分離させることで、Al との接触面（裏面）の観察も行なった。また析出物の表面に不動態が生成されているために H_2 が発生しないのではないかと考え、1000 番の紙ヤスリで表面を磨き発生実験に用いたが、析出物の表面・裏面ともに H_2 はほとんど発生しなかった。

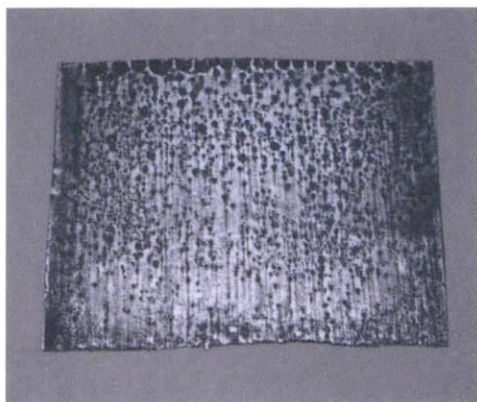


図 6.12 1000 番の紙ヤスリで表面を磨いた析出物

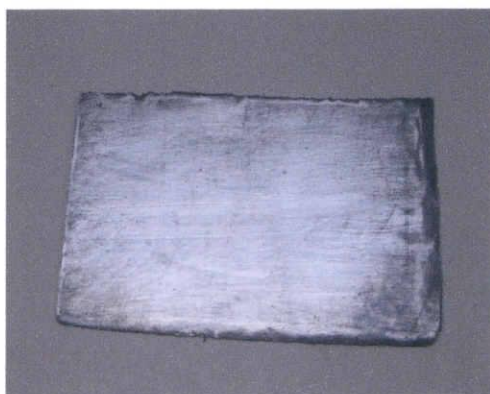


図 6.13 1000 番の紙ヤスリで裏面を磨いた析出物

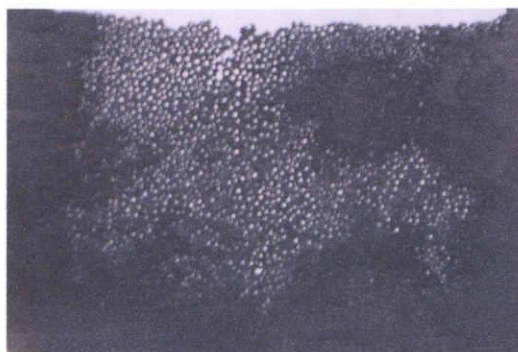


図 6.14 腐食面

析出物から H_2 はほとんど発生しないながらも、析出物は多少溶けている。しかし、図 6.13 のように一見金属のように見える物質を用いても発生実験において見られたような全面腐食は認められず、図 6.14 のように局所的な腐食が多い。

6.4.4 X線回折分析法

極板間間隔 d を大きくしたにも関わらず、析出物は H_2SO_4 に溶けることは無かった。そのため析出物が Zn でない可能性を考え、析出物の X 線回折分析を行なった。

5 章で少し触れたが、X 線回折法の歴史は極めて古く、かつ現在もその重要性を少しも失うことなく使われている有用な測定法である。その様な地位をもたらしている理由は、この方法が結晶の構造（原子の配置、正確には電子密度の分布）を原子レベルのスケールで完全に明らかにできるためである。

今回は本学にある機器分析センターの X 線回折測定装置（Rigaku 製、ロータフレックス RU-200 型）を使用し、電極板として使用した Zn, Pb, Al, そして、それぞれの電極板を使用したときの析出物、計 6 種類を測定した。

6.4.5 X線回折分析測定結果及び考察

測定結果を図 6.15～6.20 に示す。

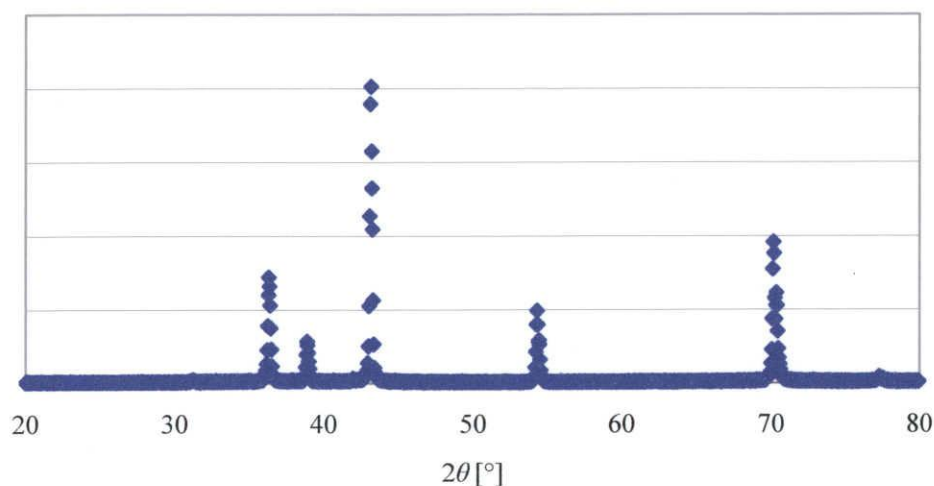


図 6.15 電極板 Zn

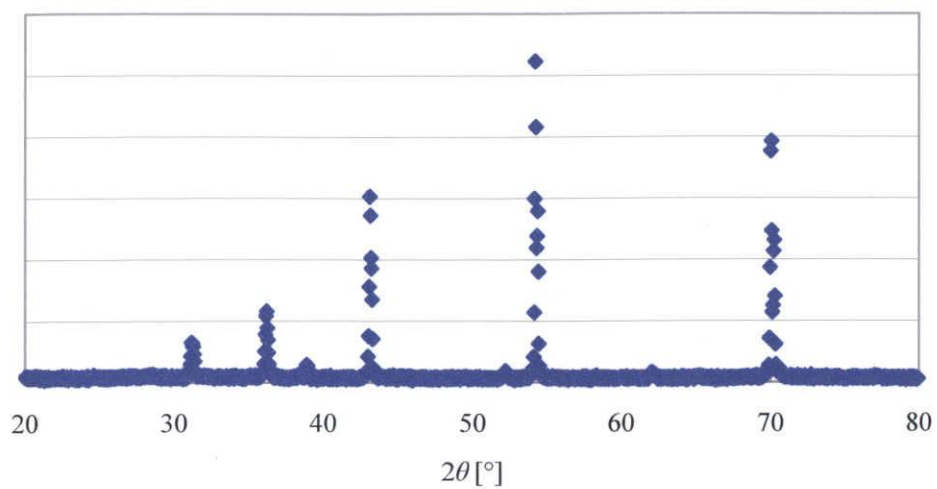


図 6.16 電極板 Zn 上の析出物

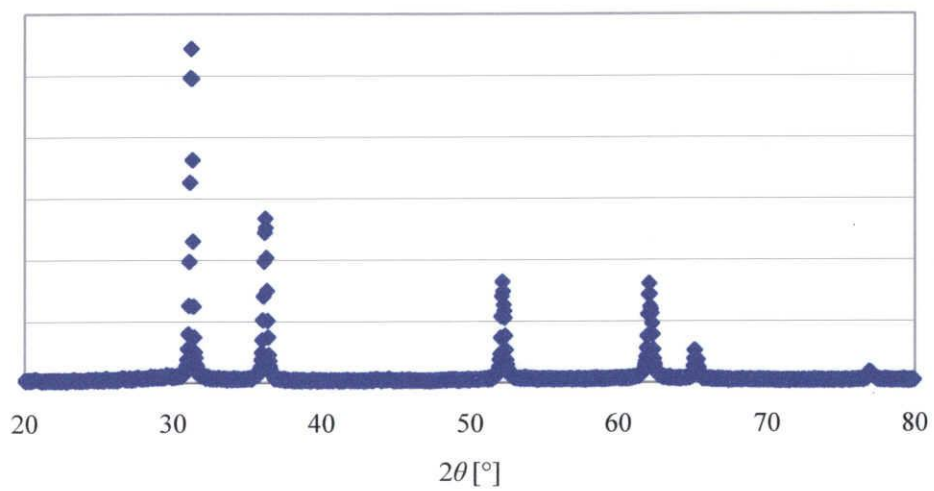


図 6.17 電極板 Pb

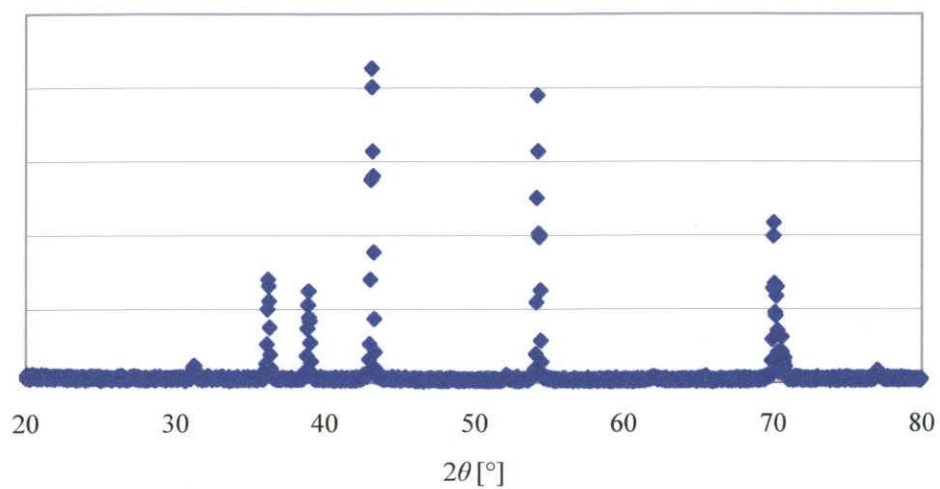


図 6.18 電極板 Pb 上の析出物

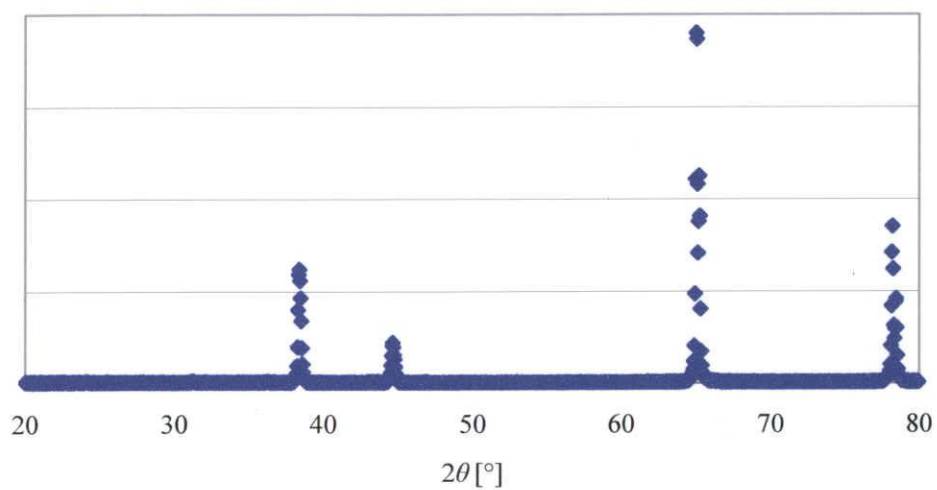


図 6.19 電極板 Al

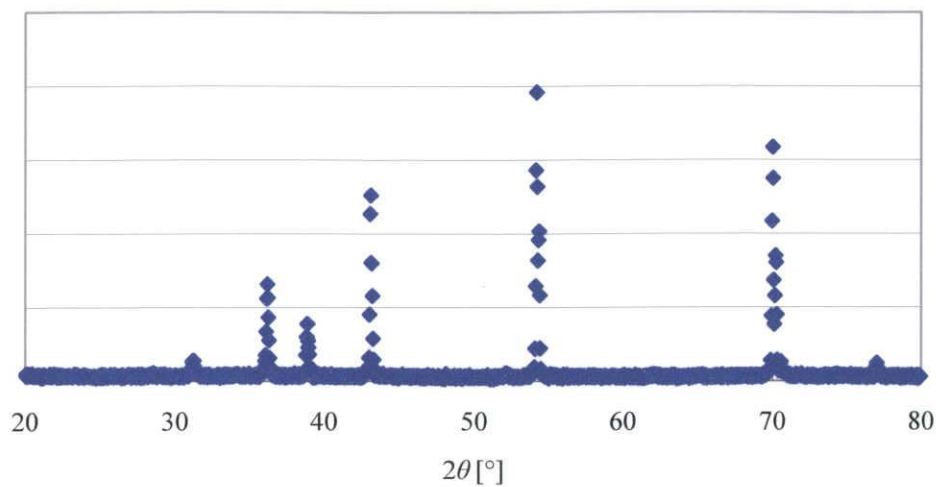


図 6.20 電極板 Al 上の析出物

析出物そして考えられる物質とその 2θ を表 6.5 に示す.

表 6.5 物質と 2θ [°]

Zn	Pb	Al	ZnO
2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]
36.5	31.4	38.6	31.8
39.2	36.4	44.8	34.4
43.5	52.6	65.2	36.5
54.6	62.3	78.5	47.6
70.8	65.3	82.6	57.2
			63.1
			66.7
			68.0
			69.4
			72.6
			77.2

Zn と析出物からは全て Zn のピークが確認され、Pb からは Pb、Al からは Al のピークが確認できた.

今回主に使用した Rigaku 製 X 線回折測定装置に加え、より新しい X 線回折測定装置を用いての測定も行なったが、ともに析出物に Zn 以外のピークを特定できなかった. この理由

としては、析出物がアモルファスのように結晶化していない、もしくは析出物に X 線回折測定装置で測定できないほどの薄膜が形成されており、この薄膜が Zn の反応を阻害している、などが考えられる。

6.4.6 Zn の再結晶

析出物が Zn でありながら H_2SO_4 に溶解しない原因として、電解で強制的に金属を析出させたため、析出した Zn がミクロレベルで結晶構造が異なるものになってしまったのではないかと考えた。そこで Zn の結晶構造を正常に戻すため、それぞれ 100°C に設定した加熱炉と約 100°C のお湯で半日以上加熱し、発生実験に使用した。Zn の再結晶温度は $15\sim 50^\circ\text{C}$ である。

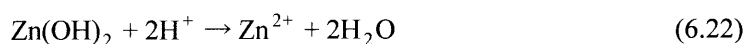
6.4.7 実験結果及び考察

析出物を Zn の再結晶温度以上に加熱したが、発生実験では H_2 は発生しなかった。これについては再結晶における加熱時間が短い可能性も考えられるが、実際の水素発生器の循環利用において、このような高温での長時間の加熱はエネルギーの面から見ても実用的ではないため、これ以上の加熱時間の延長は行なわなかった。

6.4.8 酸化亜鉛(ZnO)

X 線回折測定を用いても析出物に Zn 以外のピークは確認できなかったが、析出物に金属光沢が認められないことから、Zn は化学的に卑（反応し易い）な物質であるため、アノードから発生した O_2 や溶存酸素と反応し、 ZnO や Zn(OH)_2 になったと考える。

式(6.21)、(6.22)のように ZnO や Zn(OH)_2 と H^+ との反応では気体は一切発生しない。



ZnO と亜鉛粉を H_2SO_4 に溶解させた確認実験でも、図 6.22 のように亜鉛粉からは H_2 が発生したが、 ZnO は反応性に乏しく、気体も発生しなかった。

図 6.21 酸化亜鉛(ZnO)

図 6.22 亜鉛粉溶解の様子

しかし、析出物を用いた発生実験では微量ながら H_2 が発生している。そのことから、析出物は Zn , ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ など単体だけではなく、 $[\text{ZnO}+\text{Zn}]$ や $[\text{Zn}(\text{OH})_2+\text{Zn}]$ のように、溶けにくい Zn の酸化物と Zn が同時に積層し析出物を成しているのだと考える。

6.4.9 電流密度 i を変化させた実験

水素の析出過電圧は一般に Zn の析出過電圧と比べて、電流密度 i とともに急に増大するため、図 6.23 の交点以上の電流密度 i で電解を行なう必要があり、また、電流密度 i が小さいと粗い皮膜になることがある。

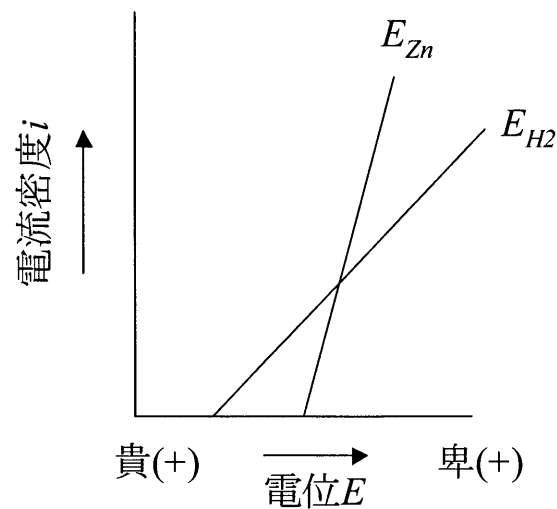


図 6.23 電流密度 i と放電電位 E の関係

ここで、表 6.4 を再掲する。表 6.4 の実験条件では電流密度 i が小さいのではないかと考え、これまでの定電圧実験から電流密度 i を考慮した定電流実験に移行する。

表 6.4 実験条件と測定値 ($i=100\text{A/m}^2$ 未満, $S_E=35\text{mm}\times 50\text{mm}$, $d=40\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.13	3.50	27
1	0.13	3.50	27
2	0.14	3.50	25
3	0.15	3.50	23
4	0.16	3.50	22
5	0.17	3.50	21

6.4.10 実験結果及び考察

定電流実験に変更した実験条件と測定値を表 6.6～6.9 に示す。

表 6.6 実験条件と測定値 ($i=274\text{A/m}^2$, $S_E=35\text{mm}\times 50\text{mm}$, $d=25\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.48	4.70	9.8
1	0.48	4.36	9.1
2	0.48	4.12	8.6
3	0.48	4.00	8.3
4	0.48	3.95	8.2

表 6.7 実験条件と測定値 ($i=406\text{A/m}^2$, $S_E=35\text{mm}\times 50\text{mm}$, $d=25\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.71	5.33	7.5
1	0.71	4.62	6.5
2	0.71	4.33	6.1
3	0.71	4.15	5.8

表 6.8 実験条件と測定値 ($i=286\text{A/m}^2$, $S_E=35\text{mm}\times 50\text{mm}$, $d=40\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.50	5.46	11
1	0.50	4.86	9.7
2	0.50	4.56	9.1
3	0.50	4.34	8.7

表 6.9 実験条件と測定値 ($i=400\text{A/m}^2$, $S_E=35\text{mm}\times 50\text{mm}$, $d=40\text{mm}$)

経過時間 $t[\text{hour}]$	電流 $I[\text{A}]$	電圧 $E[\text{V}]$	液抵抗 $R_S[\Omega]$
0	0.70	6.62	9.5
1	0.70	5.25	7.5
2	0.70	4.99	7.1
3	0.70	4.69	6.7

全ての条件の析出物において発生実験で H_2 は発生しなかった。

測定値から、極板間間隔 d と液抵抗 R_S が線形の関係にないことが分かる。電流密度 i に関して、同じ極板間間隔 d でも電流密度 i が高いほうが液抵抗 R_S が小さいことが分かる。電解反応における電流効率 η_i は 90%以上と高効率であるため、ファラデーの法則より電流密度 i がそのまま電解の反応速度を表している。これにより電解反応において最適な電流密度 i 、つまり最適な反応速度があるのではないかと考えたが、電流密度 i を 400A/m^2 以上に上げてしまうと、電解電圧 E が 6V を超えてしまい現実的ではないため断念した。

6.5 結論

今回、電解で H_2SO_4 と反応し H_2 を発生させる Zn を再生することはできず、循環利用機能を備えた無電源水素発生器の提案は行なえないという結論に至ったが、これまでの実験では電解電圧 E のみしか考慮されてこなかったが、電流密度 i も電解において非常に重要な因子であることが判明したことは収穫である。今後、電子(e^-)のみを通し O_2 や溶存酸素を通さない電解質膜の利用、 O_2 の拡散を抑える電極板形状、 O_2 を優先的に消費する還元剤などの開発により、純度の高い Zn を析出させることが可能となると考えられる。

工業的に行なわれている電解の小型化を目指し、工業的に用いられている条件を多く利用したが、未だ亜鉛製錬技術の全てを知り尽くしたとは到底言えない。さらには小型化ならではの最適パラメーターも存在すると考えられるため、今後より詳しく現象の解明を行なっていく必要があると考えられる。

第7章 総括



第7章 総括

本研究は、無電源水素発生器を軸とした資源循環型水素発電システムの構築を目指し研究を行っている。本年度は、無電源水素発生器における水素発生反応の機構を解明及び水素発生速度 r を算出可能な半実験式の作成、水素発生器の循環利用を目指した亜鉛製錬技術の応用、を行い以下の結論に至った。

無電源水素発生器

今回、実験結果と化学的な根拠の双方を満足する反応速度半実験式を作成した。式(7.1)は H_2SO_4 初期濃度 c_0 、溶液量 V 、溶液温度 T 、Zn 板面積 S を与えることで単位体積当たりの水素発生速度 $r[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$ の時間変化を予測できるものとなっている。

$$r = A_{\text{Zn}} \cdot k_1 c_S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 c_S t) \\ = \{1 - \exp(-k_2 c_0 t)\} k_1 c_S \cdot \chi c_0 \exp(-k_1 c_S t) \quad (7.1)$$

$$k_1 = 97.8 \exp(-21.5 \times 10^3 / RT) \quad (7.2)$$

$$k_2 = 37.8 \exp(-26.2 \times 10^3 / RT) \quad (7.3)$$

この半実験式を用いることで、水素ガスタービンや燃料電池などで求められる出力、つまり水素発生速度を満足する H_2SO_4 初期濃度 c_0 、溶液温度 T 、溶液量 V 、Zn 板面積 S を算出でき、設計者の思想を汲んだ水素発生器の設計が可能となる。

また、断続的に水素の発生・停止を繰り返すような使用状況においても、使用期間 A → 使用停止 → 使用期間 B → 使用停止 → 使用期間 C と半実験式に沿った断続的利用が可能である。使用期間が長時間になればなるほど、発生傾向が限りなく半実験式に近づくと考えられる。

亜鉛製錬技術の応用

今回、電解で H_2SO_4 と反応し H_2 を発生させる Zn を再生することはできず、循環利用機能を備えた無電源水素発生器の提案は行なえないという結論に至ったが、これまでの実験では電解電圧 E のみしか考慮されてこなかったが、電流密度 i も電解において非常に重要な因子であることが判明したことは収穫である。今後、電子(e^-)のみを通し O_2 や溶存酸素を通さない電解質膜の利用、 O_2 の拡散を抑える電極板形状、 O_2 を優先的に消費する還元剤などの開発により、純度の高い Zn を析出させることが可能となると考えられる。

工業的に行なわれている電解の小型化を目指し、工業的に用いられている条件を多く利用したが、未だ亜鉛製錬技術の全てを知り尽くしたとは到底言えない。さらには小型化ならではの最適パラメーターも存在すると考えられるため、今後より詳しく現象の解明を行なっていく必要があると考えられる。

資源循環型水素発電システム

化石燃料に替わるエネルギー源として水素に着目し、無電源水素発生器、水素ガスタービン、バッテリーの充電特性把握、EV の駆動と、多岐にわたり 10 年以上の期間行われてきた本研究だが、未だ実用的なレベルに達したとは言えない。しかし地球温暖化や化石燃料枯渇問題の深刻化を受け、新エネルギーとしての水素の必要性・重要性は語るまでも無く、今後の一刻も早い技術の開発が望まれる。

参考文献

- [1] 大角泰章：クリーンエネルギー・水素（アグネ技術センター，1992）
- [2] 太田 時男 監修：水素エネルギー最先端技術（株式会社 NTS，1995）
- [3] 藤田 秀臣・加藤 征三：熱エネルギーシステム（共立出版株式会社，1999）
- [4] Michael J. Moran・Howard N. Shapiro：FUNDAMENTALS OF ENGINEERING THERMODYNAMICS（John Wiley & Sons, Inc. 1988）
- [5] 土方 邦夫：エクセルギー増進による高度エネルギー利用（1997）
- [6] 日本規格協会：有効エネルギー評価方法通則，JIS Z 9204
- [7] 吉田 邦夫 編：エクセルギー工学 理論と実際（共立出版株式会社，1999）
- [8] 渡辺 正・金村 聖志・益田 秀樹・渡辺 正義：電気化学（丸善株式会社，2001）
- [9] 小久見 善八：電気化学（株式会社 オーム社，2000）
- [10] 米山 宏：電気化学（大日本図書株式会社，1986）
- [11] 電気化学協会 編：新しい電気化学（培風館，1984）
- [12] 高橋 武彦：電気化学概論（槇書店，1971）
- [13] 大堺 利行・加納 健司・桑畑 進：ベーシック電気化学（株式会社 化学同人，2000）
- [14] 玉虫 伶太・高橋 勝緒：エッセンシャル電気化学（株式会社 東京化学同人，2000）
- [15] A. R. DENARO, 本多 健一 訳：基礎電気化学（株式会社 東京化学同人，1970）
- [16] 高橋 正雄・増子 昇：工業電解の化学（株式会社 アグネ，1979）
- [17] 慶伊 富長：反応速度論（株式会社 東京化学同人，1969）
- [18] James H. Espenson：化学反応の速度と機構（マグローヒルブック株式会社，1984）

- [19] 井口 洋夫：金属の話（倍風館，2000）
- [20] 腐食防食協会 編：金属防蝕技術便覧（日刊工業新聞社，1972）
- [21] 岡本 剛・井上 勝也：腐食と防食（大日本図書株式会社，1987）
- [22] 北村 義治・鈴木 紹夫：防蝕技術 腐蝕の基礎と防食の実際（株式会社 地人書館，2002）
- [23] 日根 文男：腐食工学の概要（株式会社 化学同人，1977）
- [24] 大野 勝美・川瀬 晃・中村 利廣：X 線分析法（共立出版株式会社，1987）
- [25] 久保 輝一郎・加藤 誠軌 共編：X 線回折による化学分析（日刊工業新聞社，1955）
- [26] 社団法人 日本分析化学会：pH の理論と測定（株式会社 東京化学同人，1967）
- [27] 社団法人 日本化学会：化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂 4 版（丸善株式会社，1993）
- [28] 社団法人 日本化学会：化学便覧 応用編 改訂 3 版（丸善株式会社，1980）
- [29] 志田 正二：化学辞典（森北出版株式会社，1981）
- [30] 岡 俊平・永井 芳男：化学工業辞典 無機篇（株式会社 東京堂，1959）
- [31] 電気化学協会 編：電気化学便覧（丸善株式会社，1964）
- [32] 矢沢彬・江口元徳：硫酸溶液による磁硫鉄鉱の溶解速度（東北大学選鉱製錬研究所彙報，1968）
- [33] 上田 康史：自給分散型水素エネルギーシステムの構築，三重大学工学部機械工学科平成 11 年度卒業論文（2000）
- [34] 清水 達哉：酸性溶液を用いた循環型水素発生・貯蔵法と超希积水素燃焼器の提案，三重大学工学研究科機械工学専攻平成 14 年度修士論文（2003）
- [35] 妻鹿 健太郎：水素エネルギーシステムの構築に向けた水素発生，再生・貯蔵法の確立と SOC 特性把握，三重大学工学部機械工学科平成 14 年度卒業論文（2003）
- [36] 鈴木 雅季：水素自給型電気自動車の開発に向けた周辺要素の研究～水素貯蔵法とタービン発電時期の最適化～，三重大学工学部機械工学科平成 15 年度卒業論文（2004）
- [37] 鈴木 純一：循環型水素発電システムの構築～エネルギー密度評価と最適 EV 走行モード～，三重大学工学部機械工学科平成 16 年度卒業論文（2005）

謝辞

研究を行うにあたり，御多忙な中終始懇切丁寧なご指導賜り，かつ研究室の管理運営にご尽力頂きました下記の皆様に心より感謝申し上げます．研究という貴重な経験を得るにあたり，至極の環境を与えて頂いたこと重ねて御礼申し上げます．

加藤征三 教授
丸山直樹 助教授
西村顕 助教
倉田繁子 秘書
浅野仁美 元秘書
高橋正浩 技官

中でも，多方面に亘るご指導，甚大なるご協力を頂きました修了生 清水達哉 氏に最大限の感謝の意を表すと共に，格別厚く御礼申し上げます．

また，論文作成にあたり有益な御意見を多数頂きました機械工学科 鈴木実平 教授，中西栄徳 助教，分子素材工学科 今西誠之 助教授に深く感謝の意を表します．

本研究を進めるにあたり，数々の助言をくれた同研究室の藤田光将 氏をはじめ，実験や装置製作において一緒に実験棟を盛り上げてくれた加藤和也 氏，前田善敬 氏，西田志郎 氏，小野浩一 氏，玉置泰三 氏，田中大輔 氏に感謝の意を表します．

最後に，プライベートでも充実した学生生活を共に送ってくれたエネルギーシステム設計研究室の先輩方，後輩方，そして３年間という多くの時間を共有し，共に慰め励ましあい，笑い合った同期生の皆様に感謝の意を表します．

平成 19 年 2 月 6 日
エネルギーシステム設計研究室
鈴木 純一