

水素を用いた再生可能エネルギーの安定化に関する研究 —水から直接プロトンを取り出す「プロトンフィルタ」の可能性検証—

Study for Stabilization of Recyclable Energy by Applying Hydrogen -Possibility Verification for “Proton Filter” that take out the protons directly from water-

武田秀雄*

Hideo Takeda

Summary

The new proton creation method “Proton Filter” is proposed.

Palladium absorbs a large amount of hydrogen, and a part of it exists as proton. Under a high electric field, the proton must be emitted out of palladium into vacuum. This is a principle of “Proton Filter”.

In order to absorb protons, water was electrolyzed with a cathode of the palladium. The other end of the palladium electrode was as an electrode in a vacuum vessel included another electrode of a copper plate. A high voltage was applied between these two electrodes, and electric currents (proton current) were measured.

When palladium needle electrode field was $-1.4 \times 10^5 \text{V/m}$ and vacuum level was 10^{-2}Pa , the proton current 0.11nA was measured. This showed evidence of a new proton creation method “Proton Filter”.

キーワード : プロトンフィルタ、水素、プロトン、水素エネルギー社会、電気分解、

Keywords : Proton Filter、Hydrogen、Proton、Hydrogen Energy System、Electrolysis

1. はじめに

地球上のすべての人類に文明の恩恵をもたらすことと地球環境の維持という、相反する目的の協調を取るためには、人間の活動のためのエネルギー源として再生可能エネルギーを広く取り込む必要がある。ところが一般に再生可能エネルギーを用いた発電の出力は不安定であり、これが既存の電力ネットワークと連系する際のネックになるとともに、強いては再生可能エネルギー導入拡大の阻害要因になっている。

水素を媒介させることによって再生可能エネルギーによる発電の安定性向上、水素をエネルギーキャリアとする水素エネルギー循環社会の実現、および医療分野への新しい応用に貢献することが、本研究の最終的

な目標である。

水素原子は 1 個の陽子（プロトン）と 1 個の電子で構成されている。この水素原子 2 個が結合して水素分子となり、常温常圧では気体（水素ガス）として存在する。すなわち、水素の活用はその構成素子であるプロトンの活用にはならない。

本研究においては、水素活用のための最初のステップである、水から効率的にプロトンを取り出す新しい方式の可能性についてその検証実験を行うことを目的とする。

水素原子が酸素原子と化合して水が生成される反応では同時に発電も行われる。いわゆる燃料電池である。すなわち、プロトンは燃料電池と直接的に関係している。さらにプロトンの用途は、核融合、イオンロケッ

* 大同大学 工学部 電気電子工学科

ト、イオン注入、化合物合成、イオン加工、イオンを用いた各種計測、プロトン照射による医療分野等にまで広がっている。

このような目的のためのプロトン生成について、本研究では新しい方式「プロトンフィルタ」を提案したい。

2. ここで提案するプロトンフィルタの基本原則

2.1 従来のプロトン源の考え方

プロトンもプラス電荷を持ったイオンである。従来のイオン源を Table 1 にまとめた。その原理に共通しているのは、気体を何らかの方法でイオン化し、それを様々な方法で取出し口に誘導して引出す、ということである。いずれの方式も、電源、磁石、真空装置、マイクロ波管等を用いた大規模な構成の設備を要する。

Table 1 Various kinds of ion source and main uses

基本原理	方式	用途例
気中放電による電子の衝突電離を利用	高周波放電形	加速器、イオンロケット、イオン注入
	電離衝撃形	加速器、イオンロケット、イオン注入
	PIG 形	加速器、イオンロケット、イオン注入、多価重イオン源、負イオン源
	電子振動形	イオン注入
	ビームプラズマ形	加速器、イオン注入
	電子ビーム形	加速器、多価重イオン源
	デュアプラズマトロン形	応用範囲が広い
	レーザ照射形	多価重イオン源
	スパッタ形	イオン注入、イオンデポジション
表面電離形： 金属蒸気が高温で仕事関数の大きな他の金属表面でイオン化	表面供給形	イオン注入、イオンマイクロスコープ
	背面供給形	イオンロケット
熱イオン放出形： アルカリ金属を塗布した熱陰極からアルカリイオンが放出		イオンマイクロスコープ、イオンマイクロアナライザー
強電界印加形	電界電離形	イオンマイクロスコープ、イオンマイクロアナライザー
	電界蒸発形	イオンマイクロスコープ、イオンマイクロアナライザー

2.2 本研究において提案する基本的な考え方

パラジウム Pd の基本的な特性と水素吸蔵能力について Table 2、3 にそれぞれまとめた。

パラジウムは非常に大量の水素を吸着、吸収または溶解する。パラジウムが水素ガスを吸蔵する過程は次のようになる。

- ① ファンデルワールス力による金属表面への H₂ 分子の吸着（物理吸着）
- ② 金属表面における H₂ → 2H⁺ + 2e⁻ の解離（化学吸着）または H₂ → 2H⁰ として水素原子状態
- ③ H⁺（プロトン）、H⁰（水素原子）、H⁻ の形態でパラジウム内に拡散、吸収

つまり、パラジウム内での水素はプロトン、水素原子、H⁻ の形で存在している。金属内におおきな欠陥があれば水素分子状態でも存在するであろう。

ここではプロトン状態にある水素に注目する。パラジウムに高電場を与えてプロトンをパラジウム中から引き出す、というのが基本的な考え方である。

Table 2 Absorption quantity of hydrogen (room temperature)

金属	金属の体積に対する吸収量（倍）
パラジウム Pd	300 から最大で 2000
白金 Pt	50
金 Au	40
鉄 Fe	20
ニッケル Ni	20
銅 Cu	5
アルミニウム Al	3
鉛 Pb	0.1

Table 3 Characteristics of palladium

原子番号	46
元素記号	Pd
原子量	106.4
色	銀白色
密度	12.16g/cm ³
融点	1555°C
沸点	2963°C
電気抵抗	105.4nΩ
結晶構造	面心立方構造 fcc
確認埋蔵量	8000t

ガス状の水素をパラジウムに吸蔵するには前述の①～③の過程が必要であり吸着、吸収速度が遅い。そこで、水を電気分解する際の陰極にパラジウムを用い、パラジウム表面にプロトン H⁺ を直接吸着させる方法を用いる。そして、この水の電気分解には再生可能エネルギーによって発電した電力を使用するのである。海辺や洋上において、風力発電や太陽光発電の電力で海水の電気分解を行うことは容易と考えられる。

この原理図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 に示すように、電解容器（水面は大気圧）を真空容器内に組み込み、水の電気分解を行う。電気分解の陰極側の電極にはパラジウムのような水素吸蔵性能の高い電極材料を用いる。パラジウム電極の一端を真空容器中に引き出す。この構成で水の電気分解を行うと、気体として蓄えられる水素とともに陰極のパラジウム内にはプロトンの形で水素が蓄積される。電解容器内の陰極中のプロトンは拡散によって真空容器内の電極

に移動する。この真空中に引き出された電極に対して、プロトン取出し用電極に負電圧を印加することによって負の高電界を与え、プロトンをパラジウム電極から真空中に取出すのである。

印加電圧が低くてもパラジウム先端に高電界が得られるようにパラジウム電極の真空容器側は先端を針状に鋭く尖らせる。

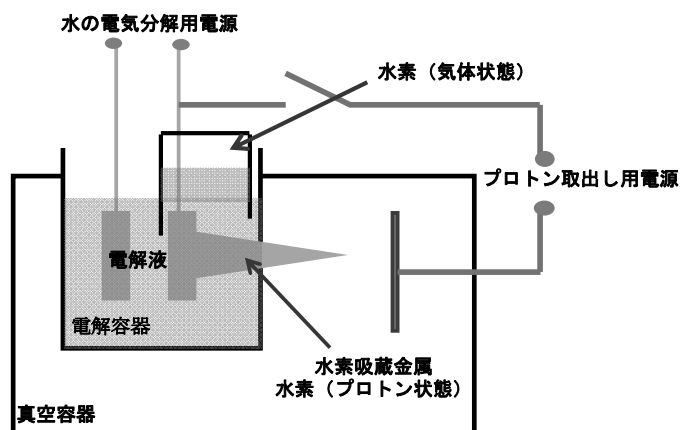


Fig. 1 The principle of "Proton filter"

Fig. 1 の基本構成により水の電気分解と気体の水素およびプロトンの取出しが可能であること、およびこれらの連続運転の可能性について実験的に検証する。

3. 検証実験の方法

3.1 実験装置

Fig. 1 の原理図を実現するために、Fig. 2 の写真に示す実験装置を製作した。また、Fig. 2 の右側部分に見える特殊な真空装置の断面を模式的に描いたものが Fig. 3 である。Fig. 3 において、中央に見える容器が真空容器中に組込んだ電解容器である。ここに水（電気分解し易いように若干のナトリウムを溶解させた電解液）を入れ、水の電気分解を水上置換法で行う。陰極にはパラジウムの針金を用い、真空容器側に突き出す部分の先端はやすりによって針状に尖らした。パラジウム電極としては、長さ 100mm、直径 1mm のものを数本用いた。

Fig. 4 は実験回路図である。図の左上の電気分解装置側では、定電流源を用いて水の電気分解を行う。実際に流れている電流と継続時間をデータロガーで測定する。電気分解が終了したら図の中央の切替部分で電気分解装置からプロトン放出用電圧印加装置にパラジウム電極の回路を切り替える。

プロトン放出用電圧印加装置側は、直流定電圧電源で-500V を Cu 平板電極に印加し、先端を尖らしたパラ

ジウム電極に負の高電界を与える。なお電源保護のために 1 MΩ の抵抗を回路に直列に挿入している。電流計はピコアンペア程度まで測定可能な高精度直流電流計を用いた。

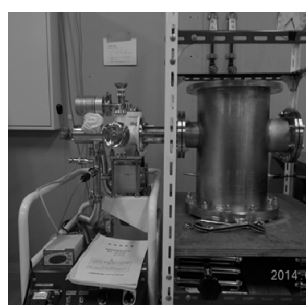


Fig. 2 Experimental Equipment of "Proton filter" vacuum
Left : Vacuum pump,
Right : Special vacuum vessel

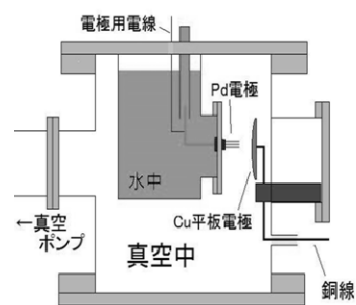


Fig. 3 Cross section of the special vessel

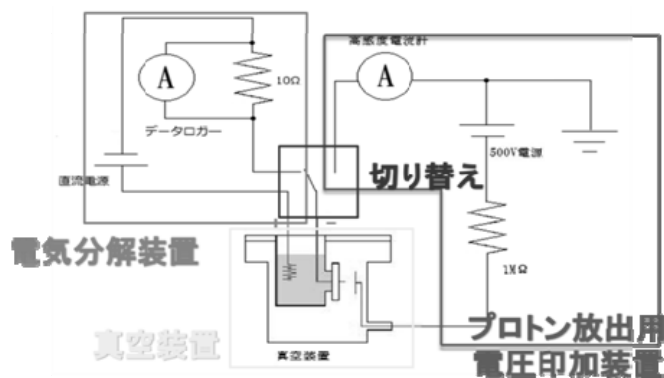


Fig. 4 Experimental circuit for the "proton filter"

3.2 水素吸蔵能力の確認

パラジウムが、水の電気分解によって吸蔵する水素の量を把握するために、次のような水の電気分解実験を行った。

水の電気分解は、定電流源を用いて 2A 程度を維持し、1 回あたり 5 分間行った。つまり通過電荷量は約 600C となり、発生水素量は 20°C 1 気圧の条件で概ね 74ml となる。この発生水素量のうち、気体として検出した量（水上置換法によるシリンダー内の体積から実測）を差し引いた残りがパラジウムに吸蔵された水素量（気体の体積に換算）と考えられる。

Fig. 5 は、水の電気分解を 10 回行った時の、パラジウムの水素吸蔵量と気体としての発生量をまとめたものである。用いたパラジウム電極は直径 1mm、長さ 100mm なので、その体積は 0.0785ml である。仮にパラジウム電極の体積の 1000 倍程度（最大で 2000 倍といわれる）水素を吸蔵すると、吸蔵される水素の量は、気体の体積換算で 78.5ml となる。すなわち、1 回の電気分解で

発生する水素のほぼ全量を吸蔵できる計算になる。

Fig. 5を見ると、実験回数が多くなるにしたがって吸蔵される水素量が減る傾向がある。1回の電気分解を終え、次の電気分解の実験までに電極から水素が気体として放出される。今回の実験では、10回の電気分解の測定間隔は不定期であるとともに、水温の変化もあるので一概にはいえないが、回数が増えるにしたがって新規の吸蔵量が減ることは明らかなようである。パラジウム内に吸蔵された水素が放出し切らないうちに次の電気分解が行われたためであろう。

この実験結果から、電気分解により発生した水素の85%から95%がパラジウム電極内に吸蔵されることがわかった。

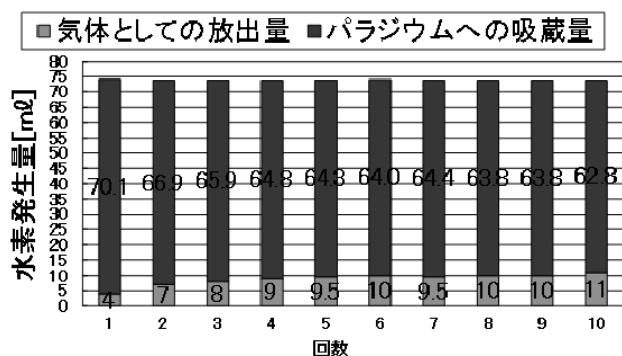


Fig. 5 Absorption quantity of hydrogen in palladium electrode

3.3 プロトン引き出し実験の方法

水の電気分解後、切替え回路でパラジウム電極をプロトン引出しのための高電圧直流電源側に接続する。先端を尖らせて真空中に突き出ているパラジウム電極に対向して置いた銅の平板電極に、-500Vの電圧を与え、パラジウム電極先端に負の高電界を発生させる。パラジウムを針状に尖らせることによって、金属表面からイオンを引きはがす電界蒸発よりもはるかに低い電源電圧でパラジウムからプロトンを引き出すことができると推定する。

Fig. 6にパラジウム電極の真空装置側（針状電極）を示す。

プロトンを引き出し易くするために、針状電極側は高真空 (10^{-2} Pa 程度以上) にする。

水の電気分解前に-500Vを印加して電流を測定する。電流測定は10秒毎に行い電流の変化を観測する。その後水の電気分解を定電流3Aで10分間行う。そして再び-500Vを印加して電流を測定する。電流測定は水の電気分解前と同様に10秒毎に行う。今回は140秒測定した。水の電気分解の前後の電流の差がプロトン引出し量と考えられる。これを、条件を変えて数回繰り返す。

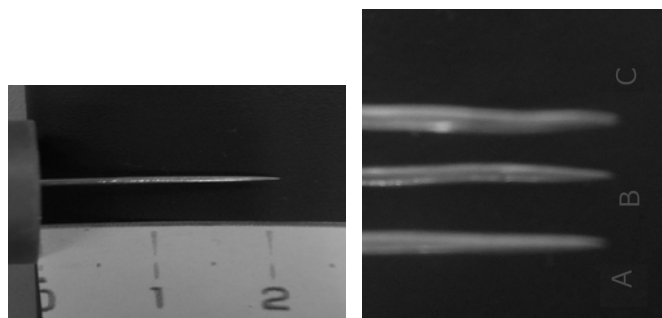


Fig. 6 Needle electrode of palladium in vacuum side
Left : One needle type Right : Three needles type

4. プロトンフィルタ検証実験結果

4.1 プロトン引き出し確認

Table 4に7回行った実験結果をまとめた。水の電気分解は電流値が必ずしも一定ではないため、通過電荷量には差がある。また、パラジウム針状電極の形状、本数およびプロトン引出し印加電圧を変化させた。表中の針電極の γ は、Fig. 7に示す先鋭度を示す角度である。これを用いて針状電極先端部における電界を計算する。

Fig. 8が水の電気分解前後の電流の差で、Table 4の7回目について、時間と差電流の関係を示したものである。電気分解前後の電流の差分を求めることによって、プロトン引出し以外の電流要素を取り除くことができると考える。

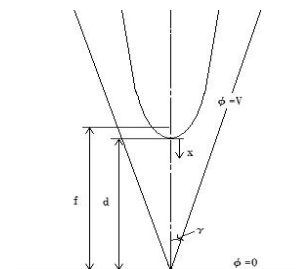


Fig. 7 Electric field of a needle electrode vs. a plane (Electrical Engineering Handbook)

Table 4 Experimental list of the “proton filter” (1)

時間[S]	水温[°C]	真空度[Pa]	電荷量[C]	電気分解電流値[A]	水素吸蔵量[mL]	吸蔵量分のプロトン数	吸蔵量分の電荷量[C]	針電極	最大印加電圧[V]	最大電界強度[V/m]	測定電流値[αA]	備考
1回目	600	172	3.5×10^{-2}	600	1	731	4.17×10^{24}	6.68×10^3	1本針: $\gamma = 40^\circ$	200	1.83×10^{-4}	電極の絶縁性の問題で測定電流値は正しくない恐れがある。
2回目	600	172	3.2×10^{-2}	602.4	1	694	3.96×10^{24}	6.35×10^3	1本針: $\gamma = 40^\circ$	500	4.59×10^{-4}	0.01 μAの電流計では測れなかった。
3回目	600	19.2	2.5×10^{-2}	603.4	1.01	745	4.28×10^{24}	6.87×10^3	1本針: $\gamma = 28^\circ$	200	5.77×10^{-4}	電子ではあるがプロトンの反応が見られた。
4回目	600	19.2	2.2×10^{-2}	1201.6	2	1459	8.39×10^{24}	1.34×10^4	1本針: $\gamma = 28^\circ$	200	5.77×10^{-4}	180V付近から反応が見られるようになった。
5回目	600	19.2	3.8×10^{-2}	1200.1	2	1452	8.35×10^{24}	1.34×10^4	3本針: A針: $\gamma = 28^\circ$ B針: $\gamma = 29^\circ$ C針: $\gamma = 31^\circ$	500	A針: 1.44×10^3 B針: 1.38×10^3 C針: 1.30×10^3	200V付近から反応が見られたが、電圧を上げても数値は一定でなかった。
6回目	600	19	2.9×10^{-2}	1800.5	3	2097	1.21×10^{25}	1.93×10^4	3本針: A針: $\gamma = 28^\circ$ B針: $\gamma = 29^\circ$ C針: $\gamma = 31^\circ$	500	A針: 1.44×10^3 B針: 1.38×10^3 C針: 1.30×10^3	水素発生量を増やしても電流値は上がらなかった。
7回目	600	19	2.6×10^{-2}	1800	3	2061	1.18×10^{25}	1.90×10^4	3本針: A針: $\gamma = 28^\circ$ B針: $\gamma = 29^\circ$ C針: $\gamma = 31^\circ$	500	A針: 1.44×10^3 B針: 1.38×10^3 C針: 1.30×10^3	電流値が下がるときもあるが、時間とともに上昇し、一定の数値になる。

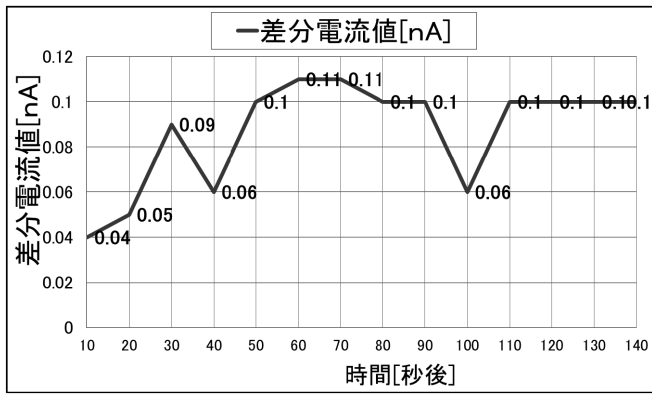


Fig. 8 Difference current before and after electrolysis

Fig. 8を見ると、時間によって差電流に大小はあるものの明らかに電気分解後（パラジウム電極に水素を吸蔵した後）は電流が増加していることから、提案している本方式によってプロトンが電流となって引き出されていることが確認できる。

Fig. 8 の電流グラフと x 軸とで囲まれた面積が引き出された電荷量になる。この面積を求めると 21nAs、すなわち 21nC になる。この実験は直径 1mm、長さ 100mm のパラジウムを 3 本使用しているので水素吸蔵量は 1 本当たり（70ml 程度）の約 3 倍、206ml になる。この水素（プロトン）の持つ電荷量は、約 1800C にもなる。したがって、140 秒間で取り出されたプロトンは、仮に全量をプロトン状態で真空中に引き出すことができるとした場合でも 1.2%程度に過ぎない結果となった。現実には、電気分解停止直後からパラジウム電極表面から水素が気体となって放出されていると思われるので「全量引出し」は、今回の装置では考え難い。

4.2 プロトン電流の測定

前節までの実験により、電気分解によってパラジウムに水素を吸蔵し、パラジウム内でプロトンの形で吸蔵されているプロトンを、真空中に取り出すことができることを確認した。そこで次のステップとして、この現象の様相を把握するために、様々な条件で同様の実験を行った。パラメータとしては、電気分解時間、高電圧印加時間（プロトン引き出し時間）、電極の履歴（初めて水素を吸蔵させるか否か）等を考慮した。この実験結果のうち代表的な例を Table 5 にまとめた。また、この表中の NO.2 のケースについては、印加時間とプロトン電流の関係を Fig. 9 に示した。

Table 5 の吸蔵プロトン個数とプロトン電流として真空中に引き出されたプロトン個数の関係は、10 分間の電気分解では、吸蔵 6.72×10^{19} 、 7.77×10^{19} に対し、それぞれ引き出し 1.45×10^{19} 、 1.64×10^{19} となり、概ね吸蔵

量の 25%程度が高電圧印加時間 10 分間に引き出されている。また、新品のパラジウム電極で 30 分間電気分解した場合は、吸蔵 2.75×10^{21} 、引き出し 3.86×10^{19} と 1%程度であった。新品のパラジウムには水素吸蔵能力に大きな余裕があり、パラジウム内のプロトン拡散時間等を考慮すると、容易に引き出せなかったと考えられる。

Table 5 Experimental list of the “proton filter” (2)

NO.	電気分解時間 (分)	水素発生量 (ml)	水素ガス回収量 (ml)	吸蔵された水素		引き出されたプロトン	
				体積換算 (ml)	プロトン個数換算	電荷換算 (C)	個数換算
1	10	13.65	12.4	1.25	6.72×10^{19} ①	2.32	1.45×10^{19}
2	10	11.04	9.6	1.44	7.77×10^{19} ①	2.63	1.64×10^{19}
3	30	52.96	1.8	51.15	2.75×10^{21} ②	6.19	3.86×10^{19}

①、②は 10 のべき乗を表す

また、NO.2 と 3 のケースについては、プロトン引き出し時間を 30 分とした場合も測定し、Fig 10、11 にそれぞれ示す。電極の履歴（新品か否か）はプロトン吸蔵、引き出しの様相に大きな違いを生じさせている。

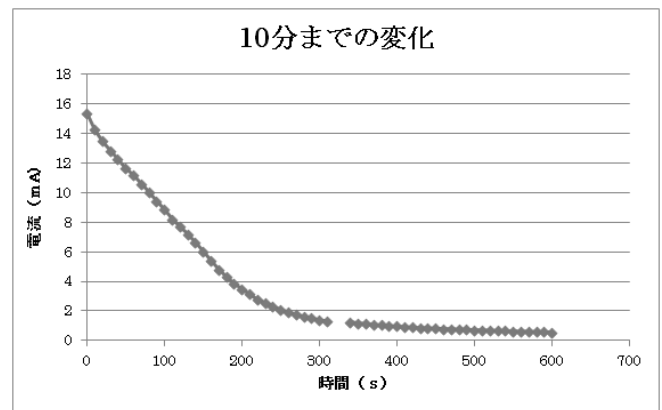


Fig. 9 Time (second) vs. proton current (10 minutes)

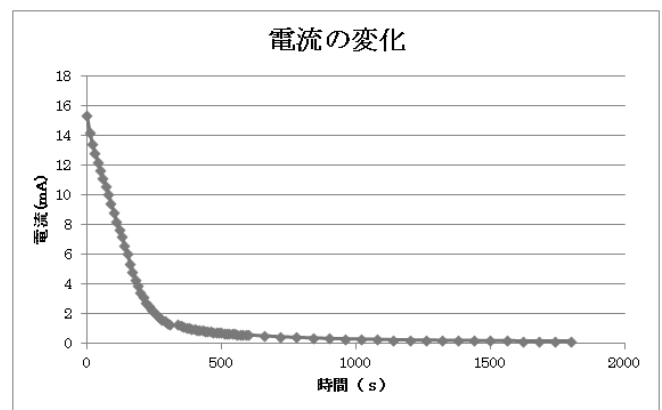


Fig. 10 Time (second) vs. proton current (30 minutes) (No.2)

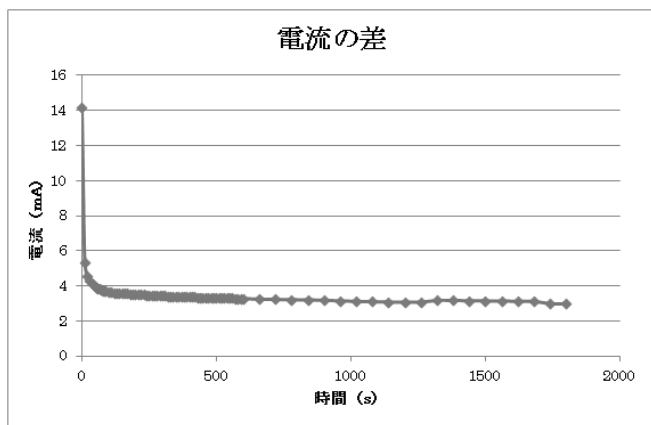


Fig. 11 Time (second) vs. proton current (30 minutes) (No.3)

5. 考察

Fig. 8 は、Fig. 1 に示すような簡易な装置で水の中から選択的にプロトンを取り出すことができる、すなわち本提案の装置は水に対する「プロトンフィルタ」としての動作させることができる可能性を示している。

Fig. 7 に示す方法で針先端の尖鋭度を求め、これから DC-500V 印加した時の針先端での電界強度を求めると $-1.4 \times 10^6 \text{V/m}$ である。

金属を構成している金属イオンは 10^6V/m 程度で真空中に放出される。パラジウムも同様である。パラジウムの質量の約 1/100 であるプロトンは 10^6V/m 程度でも十分に真空中に引き出すことができると考えられる。

パラジウム内の水素は、プロトン H^+ 、水素原子 H^0 、あるいは H の形で存在し、パラジウムの結晶格子内を自由に移動できる状態にあると考えられるが、針先端まで拡散するには時間がかかる。吸蔵されていると推定されるプロトン量に対して、4.1 節のプロトン引き出し確認実験の高電圧印加時間 (-500V 印加時間) 140 秒は短時間であった。

そこで、差電流がほぼゼロになるまで実験継続すべく、4.2 節では高電圧印加時間 (プロトン引き出し時間) を 10 分間まで延長した。

予想通り、電圧印加直後がプロトン電流最大、その後時間とともに指数関数的に電流が減少し、十分な時間が経過すれば差電流 (電気分解前後の電流) がほぼゼロとなった。このように、電気分解後の電流が、印加直後最大で以後時間とともに減少するという結果は、水の電気分解からパラジウム中水素がプロトンとして吸蔵されたこと、吸蔵されたプロトンがパラジウム電極内にある時間をかけて拡散し、そして真空中に突き出た針状のパラジウム電極からプロトンが放出されたという、今回提案したプロトンフィルタの原理が実験的に検証されたことを示している。

6. 結論と今後の課題

今回提案している方式で水から選択的にプロトンを取り出すという「プロトンフィルタ」の可能性を検証することができた。

さらに精密な実験検証を行うために、新しい実験装置 (「第 2 世代プロトンフィルタ検証用真空実験装置」 Fig. 12 参照) を設計、製作した。この装置では、電気分解容器と真空容器の境界面に色々な形状のパラジウム電極を容易に設置できるようになっており、効率的な実験が可能になる。この新しい装置を用いて、様々な条件でのプロトン吸蔵量、その定量的かつ理論的評価、多量にプロトンを発生させる方法、電気分解とプロトン引き出しを同時に進める方法等について研究を進め、最終的な目標である水素を用いた再生可能エネルギーの安定化、医療分野における新しい応用、および水素エネルギー循環社会の実現にいささかでも貢献したいと考える。

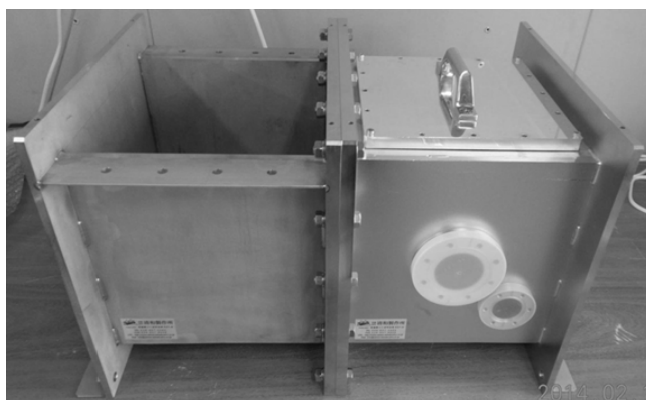


Fig. 12 New experimental equipment for the “proton filter”