

〈一般研究課題〉 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—  
助成研究者 大同大学 武田 秀雄



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—  
武田 秀雄  
(大同大学)

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

**Abstract :**

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  $10^{-2} \text{Pa}$ , the proton current  $0.11 \text{nA}$  was measured. This showed evidence of a new proton creation method “Proton Filter” .

**1. はじめに(研究目的)**

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、および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他ならない。

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。

このようなプロトンの取出しについて、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. 基本原理

### 2. 1. 従来の考え方

プロトンもプラス電荷を持ったイオンである。従来のイオン源を表2.1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。

### 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表2.2、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、吸収または溶解して吸蔵する。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 $H_2$ 分子の吸着(物理吸着)
- ② 金属表面における $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の解離(化学吸着)または $H_2 \rightarrow 2H^0$ として水素原子状態
- ③  $H^+$ (プロトン)、 $H^0$ (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。

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。

この原理図を図2.1に示す。

図2.1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、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。

表2.1 イオン源の種類と主な用途

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

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。

図2.1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。

表2.2 水素の吸収量(室温)

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

表2.3 パラジウムのPdの基本特性

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

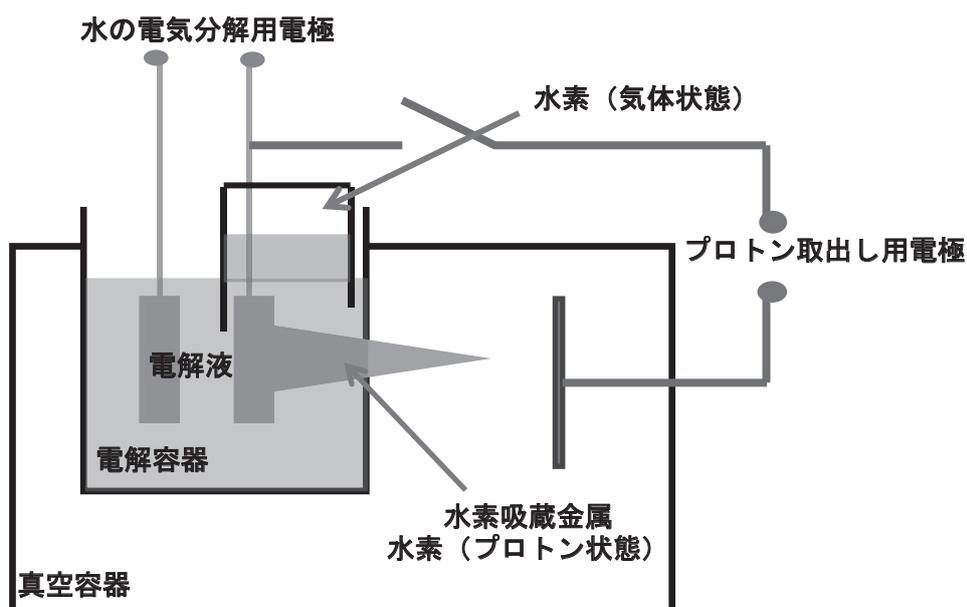


図2.1 プロトン発生、取出しの原理図

### 3. 検証実験の方法

#### 3. 1. 実験装置

図2.1の原理図を実現するために、図3.1の写真に示す実験装置を製作した。また、図3.1中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図3.2である。図3.2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。

図3.3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え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 $-500\text{V}$ 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 $1\text{M}\Omega$ 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。

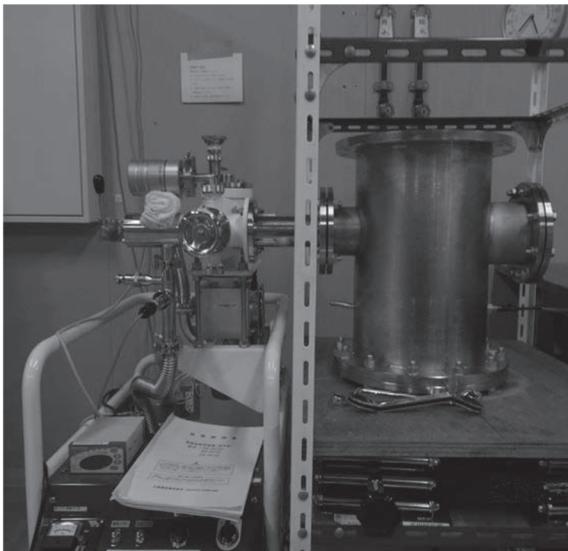


図3.1 プロトンフィルタ実験装置  
左：真空ポンプ  
右：特殊な真空装置

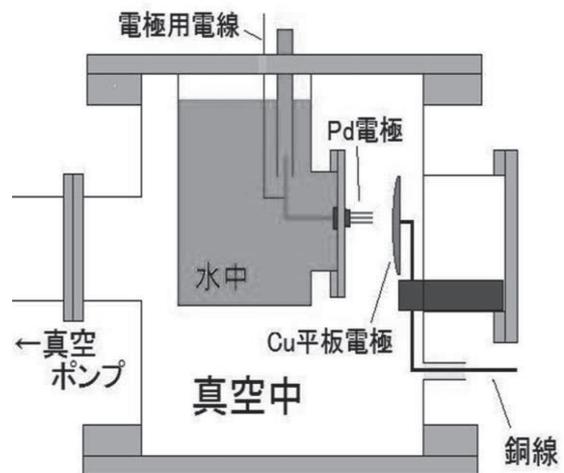


図3.2 真空装置部分の断面図

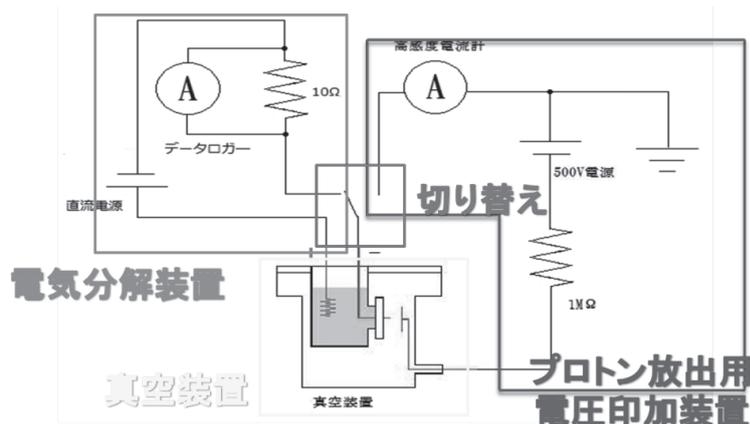


図3.3 プロトンフィルタ実験回路

### 3. 2. 水素吸蔵能力の確認実験とその結果

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、定電流電源を用いて概ね2A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℃ 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。

図3.4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。

図3.4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である。一度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。

### 3. 3. プロトン引出し実験の方法

水の電気分解後、切り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。

図3.5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( $10^{-3}$ Pa程度以上)にする。

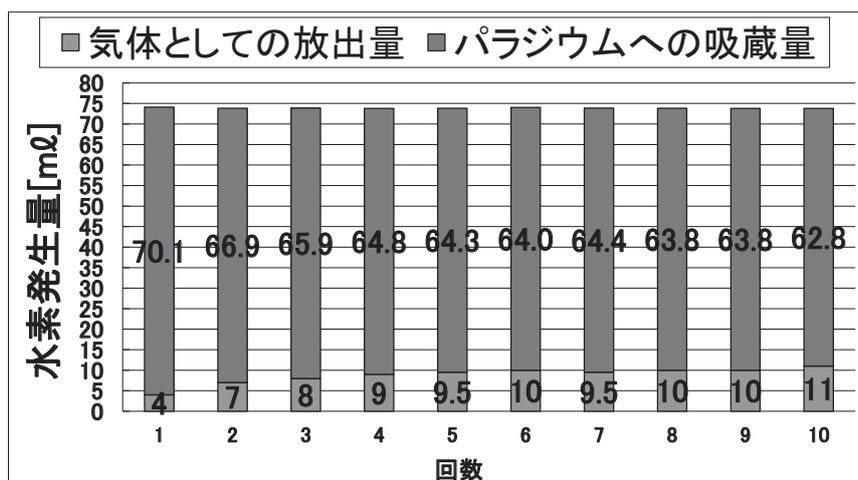


図3.4 パラジウム電極への水素吸蔵量

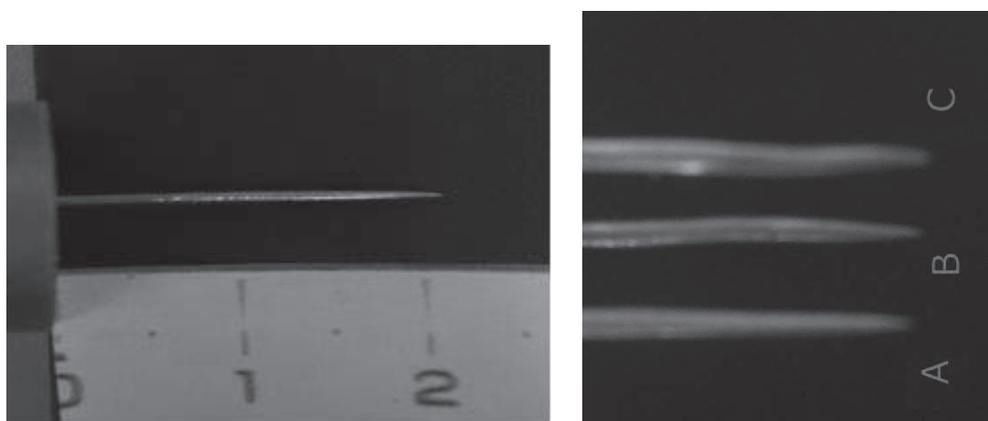


図3.5 パラジウムの針状電極(真空装置側) 左:1本針構成、右:3本針構成

水の電気分解前に $-500\text{V}$ 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 $3\text{A}$ で10分間行う。そして再び $-500\text{V}$ 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。

#### 4. プロトンフィルタ実験結果

表4.1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 $\gamma$ は、図4.1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。

図4.2が水の電気分解前後の電流の差で、表4.1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。

図4.2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かめられた。

図4.2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。

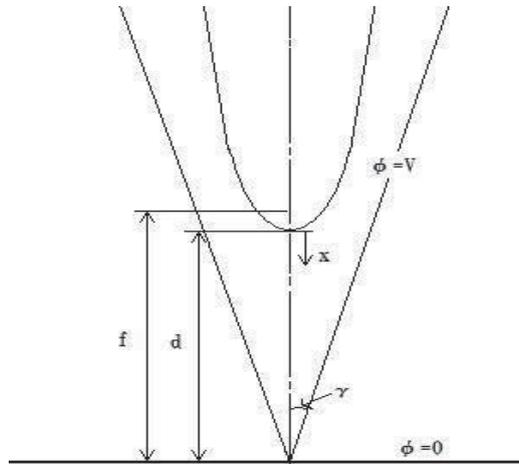


図4.1 針状電極対平面電極における電界強度 (電気工学ハンドブックより)

表4.1 プロトン引出し実験のまとめ

	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]	吸蔵量の プロトン数	吸蔵量の 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 [nA]	備考
1回目	600	17.2	$3.5 \times 10^{-2}$	600	1	73.1	$4.17 \times 10^{24}$	$6.68 \times 10^5$	1本針: $\gamma = 40^\circ$	200	$1.83 \times 10^4$		電線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	17.2	$3.2 \times 10^{-2}$	602.4	1	69.4	$3.96 \times 10^{24}$	$6.35 \times 10^5$	1本針: $\gamma = 40^\circ$	500	$4.59 \times 10^4$	0	0.01 $\mu$ A の電流計では測れなかった。
3回目	600	19.2	$2.5 \times 10^{-2}$	603.4	1.01	74.5	$4.29 \times 10^{24}$	$6.87 \times 10^5$	1本針: $\gamma = 28^\circ$	200	$5.77 \times 10^4$	0.2	若干ではあるがプロトンの反応が見られた
4回目	600	19.2	$2.2 \times 10^{-2}$	1201.6	2	145.9	$8.39 \times 10^{24}$	$1.34 \times 10^6$	1本針: $\gamma = 28^\circ$	200	$5.77 \times 10^4$	0.1	190V 付近から反応が見られるようになった
5回目	600	19.2	$3.8 \times 10^{-2}$	1200.1	2	145.2	$8.35 \times 10^{24}$	$1.34 \times 10^6$	3本針: A針 $\gamma = 28^\circ$ B針 $\gamma = 29^\circ$ C針 $\gamma = 31^\circ$	500	A針: $1.44 \times 10^5$ B針: $1.38 \times 10^5$ C針: $1.30 \times 10^5$	0.1	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だった。
6回目	600	19	$2.9 \times 10^{-2}$	1800.5	3	209.7	$1.21 \times 10^{25}$	$1.93 \times 10^6$	3本針: A針 $\gamma = 28^\circ$ B針 $\gamma = 29^\circ$ C針 $\gamma = 31^\circ$	500	A針: $1.44 \times 10^5$ B針: $1.38 \times 10^5$ C針: $1.30 \times 10^5$	0.05	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	$2.6 \times 10^{-2}$	1800	3	206.1	$1.18 \times 10^{25}$	$1.90 \times 10^6$	3本針: A針 $\gamma = 28^\circ$ B針 $\gamma = 29^\circ$ C針 $\gamma = 31^\circ$	500	A針: $1.44 \times 10^5$ B針: $1.38 \times 10^5$ C針: $1.30 \times 10^5$	0.11	電流値が下がるときもあるが、時間ごとに上昇し、一定の数値になる。

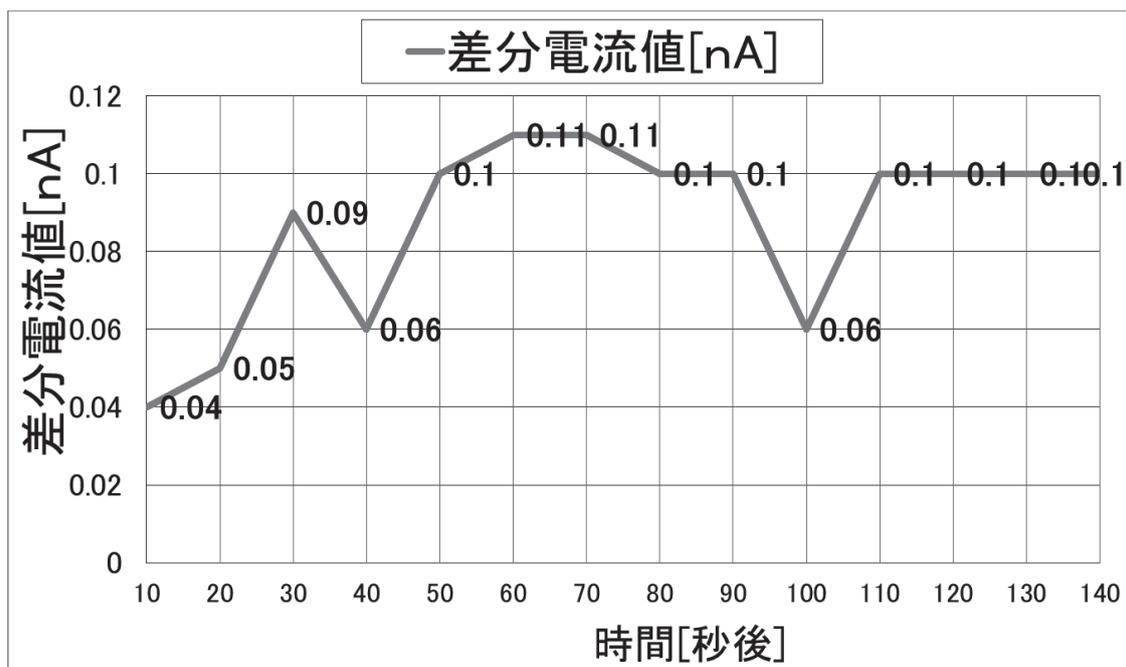


図4.2 電気分解前後の差分電流

## 5. 考察

図4.3は、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。

図4.2の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 $-1.4 \times 10^5 \text{V/m}$ である。

金属を構成している金属イオンは $10^6 \text{V/m}$ 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 $10^5 \text{V/m}$ 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 $\text{H}^+$ 、水素原子 $\text{H}^0$ 、あるいは $\text{H}^-$ 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、針先端に移動するまでには時間がかかるので、吸蔵されていると推定されるプロトン量に対して、今回の実験の引出し時間(-500V印加時間)140秒は、結果的に極めて短時間であった。差電流がほぼゼロになるまで実験継続すべきであったろう。

## 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」図6.1参照)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様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量、その定量的評価、多量にプロトンを発生させ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と水素エ

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。

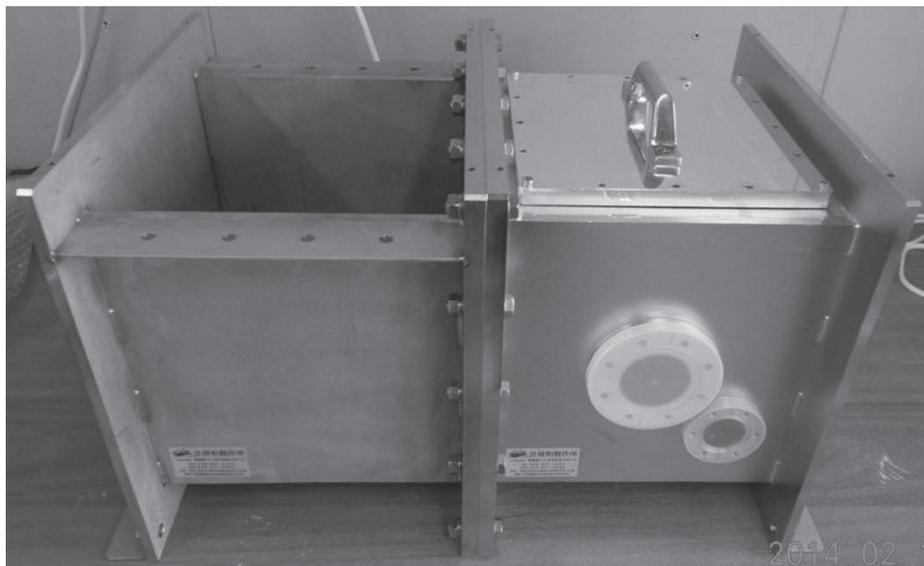


図6.1 新しい実験装置(第2世代プロトンフィルタ検証用真空実験装置)

#### 謝辞

これらの実験を助けてくれた研究室の学生諸君に感謝いたします。

この研究を発展させて再生可能エネルギーの適用拡大と水素エネルギー社会の実現に少しでも貢献したいと考えます。