

氏 名	まつ しま ひさ よし 松 島 永 佳
学位の種類	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エネ博第 82 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
学位論文題目	Iron Electrodeposition in High Magnetic Fields and Its Application to a New Electrochemical Deuterium Separation System (強磁場中における鉄電析と新規な電気化学的重水素分離システムへの応用)
論文調査委員	(主 査) 教授 伊藤靖彦 教授 吉田起國 教授 足立基齊

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水電解法による重水素分離効率の飛躍的な向上を目指して、強磁場環境を利用した電極材料開発を行い、作製した鉄電極を使って重水素分離を行った結果について述べている。さらに、水電解と燃料電池を組み合わせた新規な水素同位体分離・濃縮法を提案するとともに、その評価も行っており、全 8 章から成っている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。その中で、強磁場環境を利用した材料開発の現状と問題点を論じるとともに、電気化学プロセスをこれに適用する可能性について説明している。また、既存の重水素分離・濃縮法の問題点を論じるとともに、水電解と燃料電池を組み合わせた新規な分離・濃縮法の可能性についても述べている。最後に、本論文の内容について総括的に説明している。

第 2 章では、硫酸鉄水溶液 (298K) を用いて、強磁場中 (0T-5T) で定電流電解 (10mAcm^{-2}) で鉄電所を行った結果について述べている。得られた電析膜の表面 SEM 観察から、磁場強度の増加によって、より平滑な電析膜が得られることを示した。また、磁場中で得られた電析膜の集合組織を XRD 分析し、電場方向に (221) 面、磁場方向に (110) 面を配向制御できることを明らかにした。

第 3 章では、強磁場中 (5T) で様々な電流密度で電析を行った場合について検討している。高電流密度 (30mAcm^{-2}) でも、磁場方向に (110) 面を配向制御できることを示した。また表面 SEM 観察から、低電流密度 (3mAcm^{-2}) では、三角錐状の析出物が観察され、高電流密度 (30mAcm^{-2}) では星型の析出物が得られることを見出した。

第 4 章では、原子間力顕微鏡 (AFM) に用いて、強磁場が鉄電析の初期過程に与える影響について検討している。磁場を銅基板に対して垂直方向に印加した場合、丸みを帯びた鉄結晶粒が得られ、平行方向に印加した場合、波状の鉄結晶粒が得られることを見出した。また、この原因が、電極表面の電析物の凹凸によって生じる電気力線の歪みに磁場が作用することで、結晶粒周りに微細な渦状の対流が発生することにあることを明らかにした。

第 5 章では、水電解に関する基礎的知見を得るために、微小重力環境下での水電解反応について検討している。水酸化カリウム水溶液中で電解を行うと、発生する気泡同士が会合せず、電極表面にフロス状の気泡層が形成された。一方、硫酸水溶液中では気泡同士が激しく会合し、大きな単一気泡が得られた。この水電解での気泡挙動の相違が、両電解液の電極との界面張力の違いによることを明らかにした。

第 6 章では、磁場中で作製した鉄電析膜を水電解の陰極とし、水酸化カリウム水溶液中 (298K) で重水素分離を行った結果について述べている。磁場中で得られた鉄電析膜の分離係数は最大 12.3 (電流密度: 210mAcm^{-2}) となり、工業的に使われている軟鉄 (分離係数: 7) よりも極めて優れた電極材料であることを示した。また、インピーダンス法やカレントインタラプター法から電気二重層容量を求め、これに基づいて電極の実効表面積を補正することで、磁場中で得られた電析膜は、水素発生反応に活発な電極であることを明らかにした。

第 7 章では、磁場中で作製した鉄電極を使用した水電解と、これに燃料電池を組み合わせた新規な重水素分離・濃縮カス

ケードシステムを提案し、その評価を行っている。理想カスケードモデルを用いて理論段数を計算すると、現在工業的に使われている軟鉄の場合では段数が16段であったのに対し、本システムでは12段まで段数削減が可能であることを明らかにした。また、水電解で生じる水素ガス、酸素ガスを燃料電池の活物質として再利用することで、電力消費量が大幅に改善されることを示した。具体的には、従来の電解法では、重水1kgを生産するのに約100MWhの電気エネルギーが必要であるが、新規なシステムでは、約20MWhまで電気エネルギーを削減できる、との試算結果を得た。また、本システムの水電解および燃料電池の電圧効率がそれぞれ87%をこえれば、採算性の点で他法を凌駕できるとの見通しを示した。さらに、本システムが小規模生産かつオンサイト型を目的とした、重水の保守繊維管理に適していると結論づけるとともに、トリチウムの分離・濃縮システムとしての展開の可能性を指摘した。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水電解による重水素分離効率の飛躍的な向上を目指して、強磁場環境を利用して電極材料開発を行い、作製した鉄電極を使って重水素分離を行なうとともに、水電解と燃料電池を組み合わせ、新規な水素同位体分離・濃縮法を提案・評価した結果をまとめたものであり、主な成果は以下のとおりである。

1. 強磁場環境下 (0T-5T) で鉄電析を行い、表面SEM観察の結果から、得られる電析膜は平滑になり、表面形態が著しく変化することを見出した。さらに、XRDによる集合組織分析の結果から、特定の結晶面 (110) のみを磁場方向に配向制御できることを明らかにした。
2. AFMを使い強磁場中で鉄電析の初期過程を観察した結果、電析薄膜の表面形態が磁場の印加方向に依存することを見出した。また、この現象が、電極表面の電析物の凹凸によって生じる電気力線の歪みに磁場が作用することで結晶粒周りに発生する、微細な渦状の対流によることを指摘し、上記1の原因を明らかにした。
3. 上記1で得られた、配向制御された鉄電析膜を水電解の陰極として、水酸化カリウム水溶液中で重水素分離を行い、分離係数が最大12.3と著しく向上することを見出した。さらに、電気二重層容量の測定値に基づいて電極の実効表面積を補正することで、磁場中で得られた鉄電析膜は、水素発生反応に活性な電極であることを明らかにした。
4. 水電解と燃料電池を組み合わせた新規な水素同位体分離・濃縮法を提案し、この新規な分離・濃縮法では、燃料電池を組み込むことにより、電力消費量が従来の電解法と比較して約1/2に削減できることを示した。また、水電解の陰極に磁場中で作製した特定の結晶面 (110) に配向制御された鉄電析膜を用い、電解電圧を従来の2.1Vから最新の電解槽での値、1.6Vにまで削減できるとすれば、電力消費量が従来の約1/5にまで削減できることを示した。さらに、現在の主要な重水素分離・濃縮法であるGS法と経済性の観点から比較・検討し、この新規な分離・濃縮法は、小規模生産かつオンサイト型を目的とした、重水素の保守維持管理用として優れているとの結論を得た。加えて、この分離・濃縮法のトリチウムの分離・濃縮への展開の可能性を指摘した。

以上、要するに本論文は、新規な水素同位体分離・濃縮法の確立を目指して、強磁場環境を利用した電極材料開発を行い、さらには、水電解と燃料電池を組み合わせた新規なカスケードシステムを提案し、具体例をもってその有効性を立証したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成16年1月6日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。