平成23年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書

一般廃棄物焼却飛灰,家畜骨粉のリン酸カルシウムハイドロゲルへの
 再資源化と燃料電池への利用
 (K22034, K2315)

平成24年3月

広島大学大学院工学研究科 化学工学専攻 福井国博 吉田英人 山本徹也

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成22年度~平成23年度)
- 所 轄 環境省
- 国庫補助金 18,742,000 円
- 研究課題名 一般廃棄物焼却飛灰,家畜骨粉のリン酸カルシウムハイドロゲルへの 再資源化と燃料電池への利用
- 研究期間 平成22年4月1日~平成24年3月31日
- 代表研究者名 福井 国博(広島大学)
- 共同研究者名 吉田 英人(広島大学) 山本 徹也(広島大学)

本論文に関する学会発表

研究成果を以下に示す形式で学外に報告した。

- 第3回 中四国若手 CE 合宿
 - 開催期間:2009年8月6日(木)、7日(金)
 - 開催場所:かんぽの宿 徳島
 - 発表者名:川越秀平、福井国博、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:家畜骨粉の高プロトン電導性材料への再資源化法とその利用
 - 発表形式:ポスター発表
 - 予稿集:p41(2009)
- 化学工学会 第41回秋季大会
 - 開催期間:2009年9月16日(水)~18日(金)
 - 開催場所:広島大学 東広島キャンパス
 - 発表者名:川越秀平、福井国博、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:家畜骨粉の高プロトン電導性材料への再資源化法とその利用
 - 発表形式:口頭発表
 - 予稿集: p 402(2009)
- 第3回 化学工学3支部合同徳島大会
 - 開催期間: 2010年10月23日(木)、24日(日)
 - 開催場所:徳島大学 常三島キャンパス
 - 発表者名:川越秀平、福井国博、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:家畜骨粉のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化法の開発
 - 発表形式:口頭発表
 - 予稿集:p98(2010)
- 粉体工学会 2011 年度春期研究発表会
 - 開催期間:2011年5月24日(火)、25日(水)
 - 開催場所:総評会館 東京
 - 発表者名:西田幸生、川越秀平、福井国博、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:家畜骨粉のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化法の開発

発表形式:口頭発表

予稿集:p5(2011)

- 第4回 化学工学3支部合同福井大会
 - 開催期間:2011年12月8日(木)、9日(金)
 - 開催場所:ホテルフジタ福井 福井
 - 発表者名:西田幸生、川越秀平、福井国博、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:一般廃棄物焼却飛灰のリン酸Caハイドロゲルへの再資源化
 - 発表形式:口頭発表
 - 予稿集:p135(2011)
- 第4回 化学工学3支部合同福井大会
 - 開催期間:2011年12月8日(木)、9日(金)
 - 開催場所:ホテルフジタ福井 福井
 - 発表者名:福井国博、川越秀平、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:家畜骨粉のリン酸Caハイドロゲルへの再資源化と燃料電池への利用
 - 発表形式:口頭発表(依頼講演)
 - 予稿集:p30(2011)
- 第14回 化学工学会学生発表会宇部大会
 - 開催期間:2012年3月3日(土)
 - 開催場所:宇部工業高等専門学校 山口
 - 発表者名:山本航平、福井国博、西田幸生、山本徹也、吉田英人
 - 発表題目:一般廃棄物焼却飛灰のリン酸Caハイドロゲルへの再資源化とその利用

目次	
第1章	序論8
1.1	一般廃棄物の再資源化
1.1.1	大量廃棄型社会と最終処分場の不足8
1.1.2	家畜骨粉の処理法10
1.1.3	一般廃棄物の焼却により生じる飛灰の利用11
1.1.5	循環型社会形成の推進と循環型社会形成推進基本計画12
1.1.4	ダイオキシンとは12
1.1.5	循環型社会形成推進基本計画の今後の課題13
1.2 工	ネルギー問題14
1.2.1	資源の枯渇化・価格の高騰14
1.2.2	地球温暖化14
1.2.3	日本の温室効果ガス排出量15
1.2.4	地球温暖化対策 ¹³⁾ 16
1.3 燃	料電池17
1.3.1	次世代エネルギーとして期待される燃料電池17
1.3.2	燃料電池の原理 ⁸⁾ 17
1.3.3	分散型発電とコージェネレーション・システム ¹⁰⁾ 20
1.3.4	燃料電池の種類 ¹¹⁾⁻¹³⁾
1.3.5	燃料電池の現状と課題
1.4 빗	ン酸カルシウムハイドロゲル23
1.4.1	コロイド粒子とゾル
1.4.2	ゲルとゾルの違い24
1.4.3	高分子ゲル ^{20),21)}
1.4.4	リン酸カルシウムハイドロゲル24
1.5 本	研究の目的と概要
1.5.1	既往の研究と課題
152	本研究の目的

1.5.3 研究概要	
1.6 References	
第2章 測定機器	
2.1 レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置	
2.1.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.1.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.2 X 線光電子分光装置	
2.2.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.2.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.3 粉末 X 線回折装置	
2.3.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.3.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.4 ケミカルインピーダンスメータ	
2.4.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.4.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.5 電子負荷装置	
2.5.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.5.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.6 コーンプレート型デジタル粘度計	
2.6.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.6.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.7 原子間力顕微鏡	
2.7.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.7.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.8 スピンコーター	
2.8.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.8.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.9 フーリエ変換赤外分光光度計	
2.9.1 装置の名称、メーカー、製造年	
2.9.2 装置の目的と原理、データ処理方法	
2.10 References	
第3章 リン酸カルシウムハイドロゲルの創製法	

3.1 原》	料粉体の分析	49
3.2 従	来のリン酸カルシウムハイドロゲルの創製法	51
3.3 U	ン酸カルシウムガラスの粉砕特性の検討	
3.3.1	実験方法	
3.1.2	実験結果と考察	
3.4 Re	ferences	53
第4章	従来法で創製したハイドロゲルの電気的特性	54
4.1 抵抗	抗測定用セルの改良	54
4.1.1	抵抗測定用セル改良の経緯	54
4.1.2	抵抗測定用セルの改良	54
4.2 抵抗	抗測定用セルの密閉性が電導率に及ぼす影響	55
4.2.1	実験方法	55
4.2.2	電導率測定条件の補足	56
4.2.3	実験結果と考察	56
4.2.4	結晶性と電導率の関係	58
4.3 昇泊	温時と降温時の電導率の挙動の比較	60
4.3.1	実験方法	60
4.3.2	実験結果と考察	60
4.3.3	新規の追加処理の可能性	62
4.4 Re:	ferences	63
第5章	追加的な結晶化処理が電気的特性に及ぼす影響	64
5.1 追知	加処理の概要	64
5.1.1	追加処理装置	64
5.1.2	追加処理のパラメータ	65
5.2 追知	加処理の適切な水分量の決定	66
5.2.1	適切な水分量	66
5.2.2	適切な水分量の予測	66
5.2.3	容積絶対湿度の不確かさの推定と不確かさを減少させる方法	68
5.2.4	実験方法	69
5.2.5	実験結果と考察	70
5.3 追知	加処理の温度が電気的特性に及ぼす影響	71
5.3.1	実験方法	71

実験結果と考察	71
加処理の圧力が電気的特性に及ぼす影響	72
実験方法	72
実験結果と考察	73
和蒸気圧下での追加処理が電気的特性に及ぼす影響	73
実験方法	73
実験結果と考察	74
リン酸カルシウムハイドロゲルの粘性と MEA の性能	75
eferences	78
リン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの簡素化	
製プロセスの簡素化の経緯	
従来のリン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの課題	79
追加的な結晶化処理の課題	80
新規の結晶化処理法の提案	
抗測定用セルの改良	86
抵抗測定用セル改良の経緯	
抵抗測定用セルの改良	
抵抗測定用セルの改良の補足	
規の結晶化処理法	
実験方法	
実験結果と考察	
補足	96
ferences	
粗大な結晶粒子の分析と粘性変化の考察	
大な結晶粒子の分析	
実験方法	
実験結果と考察	100
性変化の考察	105
実験方法	
実験結果と考察	106
合的な考察	110
粗大な結晶粒子の析出について	110
	 実験結果と考察 加処理の圧力が電気的特性に及ぼす影響 実験方法 実験方法 実験方法 実験方法 実験結果と考察 リン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの簡素化 シン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの簡素化 ジン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの開選 ジン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの開選 ジン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの開選 海川のな結晶化処理の課題 新規の結晶化処理の課題 新規の結晶化処理法の提案 抗測定用セルの改良 抵抗測定用セルの改良の編足 紙抗測定用セルの改良の編足 観の結晶化処理法 実験方法 支険方法 支換する 大力 大力 大力 大力 大力 大力 大力<!--</td-->

7.3.2	粘性変化の総合的考察	111
7.4 Re	ferences	
第8章	家畜骨粉から合成したゲルの発電特性	113
8.1 燃	料電池セルの構成	113
8.1.1	燃料電池セルの構成	
8.1.2	MEA の補足	
8.2 常	温での発電特性	115
8.2.1	実験方法	
8.2.2	実験結果と考察	
8.3 噴	霧器の形式と選定 ¹⁾	118
8.3.1	湿度保持と噴霧器	
8.3.2	加圧噴霧器	
8.3.3	空気による霧化	
8.3.4	ロータリーアトマイザー	
8.3.5	超音波噴霧器	
8.3.6	静電噴霧器	
8.3.7	噴霧器の選定	
8.4 発生	電特性の温度依存性	
8.4.1	実験方法	
8.4.2	実験結果と考察	
8.5 R	eferences	
第9章	リン酸カルシウムガラス作製法の簡素化	
9.1 빗	ン酸カルシウムガラスの合成法	
9.1.1	原料粉体	
9.1.1	従来のリン酸カルシウムガラス粉末作製法	
9.1.2	新規のリン酸カルシウムガラス粉末作製法	
9.2 実	験結果	
9.2.1	回収した生成物の結晶性評価	
9.2.2	作製したリン酸カルシウムガラス粉末の粒子径比較	
9.2.3	作製したリン酸カルシウムガラス粉末の形状比較	
第 10 章	リン酸カルシウムハイドロゲルへの合成	
10.1 実	≤験方法	

10.1.1 リン酸カルシウムハイドロゲルの合成方法	
10.2 実験結果	
10.2.1 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶構造	
10.2.2 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの粘性	
第11章 焼却飛灰への前処理による再資源化への影響	140
11.1 焼却飛灰に含まれる物質の影響	140
11.2 前処理およびリン酸添加比による影響	
11.2.1 実験方法	
10.2.2 実験結果と考察	
第 12 章 ハイドロゲルの塗布方法の改良	148
12.1 スピンコーターによる塗布	
12.1.1 実験方法	
12.1.2 実験結果及び考察	
第 13 章 結晶化処理に影響を与える原因の究明	151
13.1 リン酸カルシウムガラス粉末の粒子径が結晶化処理に与える影響	151
13.2 リン酸カルシウムガラス粉末の親水性が結晶化処理に与える影響	
13.2.1 実験方法	
13.2.2 実験結果と考察	
第14章 リン酸カルシウムハイドロゲル合成の改良	154
14.1 撹拌を併用した結晶化処理による合成方法	
14.1.1 実験方法	
14.1.2 実験結果	
14.2 粉砕処理を追加する影響	155
14.2.1 実験方法	
14.2.2 実験結果	
14.3 水との親和性の考察	159
14.3.1 実験方法	
14.3.2 実験結果及び考察	
14.4 ハイドロゲルの水の保持力に関する考察	161
14.4.1 実験方法	161
14.4.2 実験結果及び考察	

14.5 新	規法で作製したガラス粉末における結晶化処理の時間依存性	
14.5.1	実験方法	166
14.5.2	実験結果	166
14.6 新	規法で作製したガラス粉末における結晶化処理の温度依存性	
14.6.1	実験方法	
14.6.2	実験結果	168
14.7 考	察	169
第 15 章	焼却飛灰から合成したゲルの発電特性	
15.1 燃	料電池セルの構成	171
15.2 常	温での発電特性	171
15.2.1	実験方法	171
15.2.2	実験結果	171
15.2.3	考察	172
15.3 発	電特性の温度依存性	173
15.3.1	実験方法	173
15.3.2	実験結果	
第 16 章	結論	

第1章 序論

1.1 一般廃棄物の再資源化

1.1.1 大量廃棄型社会と最終処分場の不足

産業革命を端に発し、20世紀に高度に展開した大量生産・大量消費型の社会 構造は、私たち人類の生活を豊かにし、経済力を向上させた。その反面、大量 廃棄型の社会を形成し、環境保全と健全な物質循環の阻害をもたらした。 Fig.1.1 に各年度における一般廃棄物の処理量及び焼却量とリサイクル率を示す。





まず一般廃棄物とは、産業廃棄物以外の廃棄物をいい、ごみの他にもし尿も 含んでいる。主に過程から発生する生活系廃棄物が主体であるが、事務所や飲 食店から出る事業系のごみも一部含んでいる。これらの中で、爆発性、毒性、 感染性、その他の人の健康または生活環境に係る被害を生じるおそれがあるも のを特別管理一般廃棄物として区別している。

日本の一般廃棄物の処理量は 1999 年度から 2003 年度まで 5 億トンを超えて いたが、2004 年度から処理量が減少し始め、2008 年度以降は、処理量が 5 億ト ンを下回っている。しかし、1986年度の一般廃棄物の年間排出量が4300億トン であってことをふまえると、依然として日本の社会構造は、大量廃棄型である といえる。また、ごみは、無害化処理やさらに資源利用することが望まれる。 各年度の一般廃棄物のリサイクル率は、2007年度に20%を超えて以降、その数 値を維持しており、まだまだ再資源化の取り組みが進んでいるとはいえない。 各年度の処理方法においては、焼却処理による中間処理の比率がおよそ80%と 高くなっている。

また、一般廃棄物の年間排出量は現状維持程度にもかかわらず、新規の最終 処分場建設数が急激に減少しているため、最終処分場の不足が問題となってい る。Fig.1.2に最終処分場の残余容量と残余年数の推移を示す^{1),3)}。近年、最終処 分場の残余年数は増加しているものの、残余容量はひっ迫しており、深刻な状 況と言える。また、経済成長が著しいアジア地域を始めとする途上国において も廃棄物問題が深刻化しつつある。Fig.1.3に示すように世界の廃棄物発生量は 2050年には2000年の2倍以上になるという試算もある。それらとともに、廃棄物 等の多様化に伴う処理の困難化や不適正な処理による環境負荷が増大している。



Fig.1.2 最終処分場の残余容量と残余年数の推移



Fig.1.3 世界の地域別廃棄物発生量(2000-2050)⁴⁾

1.1.2 家畜骨粉の処理法

動植物性残渣は廃棄物全体に占める割合は低く 0.7 wt%である⁵。しかし、動 植物性残渣は、食品製造業など特定の業種の製造工程から排出される廃棄物で あるため、人類が生活を営み続ける限り排出され続ける廃棄物である。また、 人口の増加とともに排出量が増加する廃棄物でもある。日本は人口が減少傾向 にあるものの、世界に目を向ければ、東南アジアの経済成長に伴う人口の増加 は著しい。そのため、動植物性残渣の処分法の確立は大変重要である。

現在、家畜骨粉は肥料へ再資源化されるものもあるが、その再資源化率は高 くなく、多くは埋め立てなどの最終処分をされる。**Table 1.1** に示すように、近 年、様々な企業が家畜骨粉(廃肉骨粉)の新たな再資源化方法として、セメン トの原料に利用する方法やプロセス、システム体系を構築しようと試みている。 しかし、まだまだ課題も多く、また、付加価値が高い再資源化方法とは言えな い。

10

認定年月 日	認定を受けた者	再生の方法	施設所在 地
		廃肉骨粉(化製場から排出されるも	
2004/11/26	東ソー株式会社	のに限る。)に含まれるカルシウム	山口県
		をセメントの原料として使用する。	
	住友大阪セメン	廃肉骨粉(化製場から排出されるも	
2004/12/3	ト株式会社岐阜	のに限る。)に含まれるカルシウム	岐阜県
	工場	をセメントの原料として使用する。	
	菇球セメント	廃肉骨粉(化製場から排出されるも	
2005/1/25	地球ビアンド	のに限る。)に含まれるカルシウム	沖縄県
	体式云江	をセメントの原料として使用する。	
	三菱マテリアル	廃肉骨粉(化製場から排出されるも	
2005/3/10	株式会社横瀬工	のに限る。)に含まれるカルシウム	埼玉県
	場	をセメントの原料として使用する。	
2010/10/28	太平洋セメント	広め骨粉に今まれるカルシウムを	
	株式会社熊谷工	セメントの百材料と1 て毎田	埼玉県
	場		

Table 1.1 産業廃棄物再生利用認定制度の認定状況^の

1.1.3 一般廃棄物の焼却により生じる飛灰の利用

一般に、ごみの処理・処分といった場合には、処理とは中間的な処理を指し、 処分とは最終埋め立て処分を意味することが多い。中間処理の目的は、多岐に わたるが、減容化、無害化、無臭化、資源化、エネルギーの有効利用などにな る。日本では、欧米諸国に比べて焼却処理の比率が高いことが特徴で、一般廃 棄物の処理方法では、焼却処理が最も一般的な方法である。病原菌や腐敗物の 無害化ができるほか、発電、給湯、冷暖房などの熱利用が行えることが焼却処 理の大きな特長である。方式としては、ストーカ方式とガス化溶融炉方式に大別できる。前者は、歴史が古く施設数も圧倒的に多い。後者は、灰溶融との一体化や資源化に有効であり、近年採用されることが多くなっている。Fig.1.4 に ストーカ方式の略図を示す。



Fig.1.4 ストーカ方式の略図

一般廃棄物の処分方法の多くが焼却によるものあり、これにより大量の灰が 排出される。しかし、一般廃棄物の焼却後に生じる焼却飛灰には、ダイオキシ ンが多く含まれているため、ダイオキシンの大気中への流出を大量の消石灰を 散布することで未然に防いでいる。故に、焼却飛灰にはカルシウム成分を多く 含んでいる。焼却飛灰の処理に多大な出費を払わされながら、そのほとんどが 埋め立て処分されており、焼却飛灰の再資源化が推進されていた。近年では、 セメント材料へ再資源化がなされているが、付加価値が低く、さらなる高付加 価値の材料への転換が望まれている。

1.1.4 循環型社会形成の推進と循環型社会形成推進基本計画

循環型社会^{7),8)}とは、生産、流通、消費、廃棄および自然の資源を採取するこ となどの社会経済活動の全段階を通じて、廃棄物等の発生抑制や循環資源の利 用などの取組により、新たに採取する資源をできるだけ少なくした、環境への 負荷をできる限り少なくする社会のことである。上記したように、今日、環境 保全は、人類の生存基盤にかかわる極めて重要な課題である。また、経済活動 のグローバル化に伴って国際的な相互依存は日常生活の様々な分野にまで及ん でいる。世界的に資源制約が顕在化し、循環資源の価値が高騰する昨今におい て、資源に乏しい日本は、国際的に連携をとり、国際社会と協力し合いながら 循環型社会の形成を図っていく必要性がますます高まっている。

循環型社会形成推進基本計画は、循環型社会形成推進基本法第15 条の規定に 基づいた「持続可能な社会」を創り上げるための基本的な計画である。環境の 保全を前提とし、3R の推進と適正処理の実施など、循環型社会の形成推進に当 たって常に持続可能な社会の構築に向けた視点を持ち、低炭素社会に向けた取 組や自然共生社会に向けた取組と統合した取組を進めることを重要項目として いる。2002 年9月のヨハネスブルグ・サミット実施計画に基づき各国が策定す る持続可能な生産・消費形態への転換を加速するための10 年間の枠組みとして 2003年に第1次循環基本計画が定められ、同計画に基づく取組が進められてき た。第2次循環基本計画は、第1次循環基本計画を引き継ぎ、ヨハネスブルグ・ サミット実施計画に基づく計画として位置づけられる。

1.1.5 循環型社会形成推進基本計画の今後の課題

循環型社会の形成に向けて、地域の活力を引き出しつつ、新たなライフスタ イルやビジネススタイルにより環境と経済の好循環を実現していくことが重要 である。また、「3R(Reduce, Reuse, Recycle)」に関する安心を確保しつつ、3R技 術やシステムをさらに高度化し、情報や人材を含めて、国内の基盤を充実させ ていく必要がある。このため、具体的には以下の課題に対応することが求めら れる。

- (1) 地域コミュニティの再生などを通じた地域循環圏の構築
- (2) 100 年後の世代にも伝えられるライフスタイル
- (3) 環境と経済の好循環を実現するビジネススタイル
- (4) 発生抑制を主眼とした3Rの更なる推進と適正処理の確保
- (5) 3Rの技術とシステムの高度化
- (6) 情報の的確な把握・提供と人材育成
- (7) 国際的な循環型社会の構築

1.2 エネルギー問題

1.2.1 資源の枯渇化・価格の高騰

世界経済の発展とともに、化石燃料の消費が増加しており、2030年には世界 のエネルギー消費量は現在の1.4倍に達する見込み⁹であり、その増加分の約半 分はアジアによるものとされている。今後、先進国はもとより、BRICs(ブラジ ル、ロシア、インド、中国)が経済成長を続けていけば、石油や石炭、天然ガ スといった化石燃料の需要がますます大きくなると予想されている。一方、世 界のエネルギー可採年数は石炭が122年、石油は42年、天然ガスは60年、ウ ラン100年とされている⁹。

また、近年、歴史的な原油価格の高騰が続いている。Fig.1.4 に示すように、 2002年の年初には1バレル 20ドル前後であった原油価格は、2007年度末には5 倍以上に上昇し、110ドル台に到達した。このような原油価格の高騰は、世界の エネルギー情勢の変化に大きく影響しており、国内に資源の乏しい日本におい て、エネルギー資源の枯渇化は深刻な問題である。



1.2.2 地球温暖化

20世紀は科学技術の進歩が経済発展をもたらした輝かしい世紀であった。しかし、20世紀後半には地球規模の環境問題が認識されるようになった。地球温

暖化は、環境問題の中でももっとも解決が難しい問題の1つである。それはエ ネルギーを使う人間活動のほとんどすべてが原因だからである。そして、その 影響は先進国や途上国といった区別なく、私たちの世代より後の世代に現れる ため、時代をも地域をも越える大きな問題と言える。

この100年間に地球の平均気温は0.74°C上昇し、日本の平均気温は約1.1°C上 昇したことが明らかになっている¹¹⁾。さらに、東京や大阪などの大都市では、 ヒートアイランド現象も加わり、2~3°Cの上昇が観測されている。このような 気温の上昇によって、様々な現象が現れ始めている。その一例として、成層圏 の温度の低下(成層圏下部で1979年以降、10年当たり0.3~0.6°C低下)、氷河 の融解、北極海の海氷の厚さが減少し、氷覆面積が減少、南極の棚氷の崩壊、 この100年間に地球の平均海面水位が17 cm上昇などの現象が観測されている ことが挙げられる。降水においても、1900年以降、北半球の中・高緯度で降水 量が5~10%増加し、亜熱帯では3%減少、熱帯では2~3%増加した。上記の 兆候は、単に地球温暖化による長期にわたる気候の変化でなく、短期的な気候 変化や異常気象と捉えることもできる。しかし、温度計などの機器での観測デ ータはわずか140年分しかなく、また、異常気象の観測データはそれよりも短 く、現段階では、温暖化と異常気象との関連を観測データからはっきり指摘す ること難しく、世界気象機関(WMO)も、「温暖化と関連があるかどうかは、 現段階でははっきり答えられない」という見解を示している。

しかし、地球温暖化が進むと極端な気象現象が現れる傾向があるのは事実で あり、世界レベルでの対策が急がれている

1.2.3 日本の温室効果ガス排出量

地球は大気の層に覆われていて、地上の多くの生物が大気の存在によってその生命を維持している。また、大気に含まれる水蒸気、二酸化炭素、メタン、フロンなどの温室効果ガスの存在も、地球上の気候を生物の生息に役立っている。それは、温室効果ガスは地球の適度に保つ重要な役割を果たしているからである。現在、地球全体の平均気温は約14℃に保たれているが、温室効果ガスが全くなかった場合、平均気温は-19℃の極寒の天体であったと推定され、人類の繁栄の可能性は皆無に等しいと考えられる。

しかし、温室効果ガス排出量が増加し続けると生態系に悪影響を及ぼす。 Fig.1.6に日本の温室効果ガス排出量の経年変化を示す。2008年度の日本の二酸化 炭素排出量は12億1400万トンであり、前年度より6.6%減少している。しかし、 前年度と比べて排出量が減少した原因は、金融危機の影響による年度後半の急 激な景気後退に伴う、産業部門をはじめとする各部門のエネルギー需要の減少 などが大きい⁹。また、基準年(二酸化炭素、メタン、一酸化炭素は1990年度、 ハイドロフルオロカーボン類、パーフルオロカーボン類、六フッ化硫黄は1995 年度)と比べると、6.1%増加している。このため、温室効果ガス削減の取り組 みを今後も継続的に行う必要がある。さらに、温室効果ガス排出量を抑制する には、二酸化炭素の排出量を減少させることが最も効果的であることが分かる。



Fig.1.6 日本の温室効果ガス排出量の経年変化¹²⁾

1.2.4 地球温暖化対策¹³⁾

1992年に世界各国が、国連の下、大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させることを究極の目標とする国連気候変動枠組条約(United Nations Framework Convention on Climate Change)を採択し、地球温暖化対策に世界全体で取り組んでいくことに合意した。同条約に基づき、1995年から毎年、気候変動枠組条約締約国会議(COP)が開催されている。また、1997年に京都で開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)では、先進国の削減目標(2008年~2012年の5年間で1990年に比べて日本6%、米国7%、EU8%の削減等々)を明確

に規定した京都議定書¹⁴(気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書、

Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change) に合意することに成功し、世界全体での温室効果ガス排出削減の大きな一歩を踏み出した。

2002年に日本も京都議定書を締結し、2005年2月に発効された。今後、更に 地球温暖化対策を加速化し、大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させるとい う条約の目標を達成するには、京都議定書の現行の約束期間が終了する2013年 以降の国際枠組みを設定することが重要である。また、世界全体に占める排出 量の割合が大きい米国、中国、インド等を含めた全ての主要経済国が責任ある 形で参加する、公平かつ実効的な枠組みとすることが不可欠である。

1.3 燃料電池

1.3.1 次世代エネルギーとして期待される燃料電池

近年、クリーンな次世代エネルギーとして燃料電池(Fuel cell)が注目され、 技術開発が活発化している¹⁵⁾⁻¹⁸⁾。燃料電池は「電池」という名前がついている ものの、内燃機関のイメージに近く、外部から燃料となる物質(主に水素と酸 素)を送り込むことによって電気をつくる発電システムである。従来の発電シ ステムのように熱エネルギーや運動エネルギーの過程を経ない直接発電である ので、小規模でも高い発電効率が期待できる。また、窒素酸化物などの排出が 少なく、騒音や振動が少ないので環境性が良い。

燃料電池の原理の発見は意外に古く、1801 年にイギリスのハンフリー・デー ビーが提唱し、同じくイギリスのウィリアム・グローブによって 1839 年に実際 に燃料電池を制作され発電を証明した⁷。しかし、発生した電流が非常に小さく、 実用レベルになるまでには長い年月を要した。最初に実用化されたのは宇宙船 であった。1969 年に人類が初めて月面に降り立ったが、この時のアポロ 11 号の 電源は燃料電池であった。以後、地上での発電に応用させるべく、様々な業界 で開発が進められるようになる。

1.3.2 燃料電池の原理²⁰⁾

燃料電池の発電システムは Fig. 1.7 に示すように電気を発生させる「燃料電池 本体」を中心とし、これに水素リッチガスを供給するための燃料を水蒸気改質 する「改質装置」、発生した直流電気を交流に変える「逆変換装置(インバータ)」 などの周辺装置で構成される。

17

水素を燃料とする場合の電池の電気化学反応を以下に示す。なお、ここでは、 電解質に陽イオン交換膜を用いた形式について示す。

まず、改質装置での水蒸気改質反応(天然ガス燃料の場合)は式(1.1)のようになる。

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow 4H_2(g) + CO_2(g) \tag{1.1}$$

高純度になった水素を供給するアノード(Anode、負極、燃料極)での反応は 式(1.2)のように表せる。

$$H_2(g) \to 2H^+ + 2e^- \tag{1.2}$$

また、空気を供給するカソード(Cathode、正極、空気極)での反応は式(1.3)のようになる。

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \to H_2O(l)$$
 (1.3)

式(1.2)、(1.3)より、全体での反応は式(1.4)のように表される。

 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ (1.4) 全体での反応は水素と酸素から水が生成するもので、水の電気分解の逆の反応 となる。



また、**Fig. 1.8** に標準状態での水生成反応のエネルギー変化を示す。水の生成反応の熱力学方程式は式(1.5)のようになる。

 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) + 285.8kJ$ (1.5) この反応は自発的におこる反応であり、反応の際に外部にエネルギーを放出す る。この放出されるエネルギー(ΔH、エンタルピー)は仕事(ΔG、ギブスエネルギー)と熱 TΔS に分けられる。熱 TΔS は理論的に電気に変換できない部分であるが、仕事 ΔG は原理的には燃料電池を用いると電気エネルギーとして外部に取り出すことが可能で、25 °Cでの電気エネルギーに変換する理論効率は83 %である。熱機関が常温付近では仕事ができない(効率は零)ことを考えると、燃料電池の大きな特徴と言える。

しかし、あくまで理論効率が 83 %であり、仕事 ΔG 分を全て電気エネルギー に変換できるわけではない。このように電気化学反応において、熱力学的に求 められる反応の理論電位(平衡電極電位)と、実際に反応が進行するときの電 極の電位との差のことを過電圧(Overvoltage、Overpotential)²¹⁾という。過電圧 は大きく3 種類に分けることができ、それは以下に示す通りだ。

• 濃度過電圧(Concentration overvoltage)

ガス拡散の抵抗によって生じる過電圧。電極における反応物質および反応生成物の補給・除去が遅く、電極反応が阻害されるため、電圧が下がる現象。カソードに供給された空気のうち、酸素は水素と反応して水となるが、 主成分の窒素は燃料電池の中に取り残されてしまう。そのため、しだいに水素濃度、酸素濃度が低下し内部抵抗が大きくなる。カソードに酸素のみを供給した場合は、大量に水蒸気が発生するため、やはり濃度過電圧がおきる。

• 抵抗過電圧(Resistance overvoltage)

電池が持っている内部抵抗により電圧が下がる現象。電池の内部抵抗は、 電池の部材(セパレータや MEA など)の接触抵抗が大きく影響するため、 電池組み立ての際は十分な注意を要する。

• 活性化過電圧(Activation overvoltage)

水素が水素イオンとなる際に必要となる活性化エネルギーが損失分となって電圧を下げてしまう現象。活性化過電圧の増大・減少は、活性化エネ ルギーを下げる働きをもつ触媒の性能が重要となる。



Fig. 1.8 Energy of the water formation reaction (25 °C)

1.3.3 分散型発電とコージェネレーション・システム²²⁾

現在稼動しているような大規模な発電所から家庭などに送電する場合には、 電線の電気抵抗などから数%の送電ロスが発生する。そのため、電圧を引き上げ て送電を行っているが、各家庭に届くまでにいくつかの変電所を使って 100 V まで引き下げる必要があり、送電システムの建設・維持コストが膨大な金額と なっている。

また発電所にもロスがあり、水力、火力、原子力のいずれの発電方式も発生 したエネルギーを100%電気に変換しているわけではない。最新の発電所でも燃 料を燃やして得た熱エネルギーの50%程度しか電気に転換できず、残りの50% は廃熱として捨てている。この廃熱で温水などを作って利用できればエネルギ 一効率が向上するものの、温水を長距離輸送することは困難である。

上記の課題を解決するためには、小規模な発電所を分散して立地させる必要 がある。そうすれば送電ロスを防ぎ、温水の利用も現実味を帯びてくる。この 分散型発電の中核技術が燃料電池である。燃料電池の発電に伴って発生する熱 は、給湯や暖冷房として利用されやすく、それによって総合エネルギー効率が 高められる。このような電気エネルギーと熱エネルギーを同時に発生させて利 用するシステムをコージェネレーション・システム(Cogeneration system)と呼び、 燃料電池はそのために最適な発電装置とされ、火力発電所に代わる大規模なものから家庭用の小規模なものまで開発が行われている。

1.3.4 燃料電池の種類²³⁾⁻²⁵⁾

燃料電池の主な構成材料は電解質と電極構成材である。また、低温作動の燃料電池では電極触媒も必要となる。電解質には電子による伝導がなくイオン伝導体であること、高いイオン伝導率を有すること、他の構成材料との適合性を 有することなどが要求される。燃料イオンにはH⁺が多用されている。電解質に よる燃料電池の分類を**Table 1.2** に示す。現在は固体高分子電解質に最も大きな 関心がもたれている。

種類	燃料	電解質	酸化剤	作動温度	特徴
アルカリ形	純水素	VOU大游法		室温~	低温作動でも高発電効率
(AFC)	(CO2除去)	KOH 水溶液 O ₂ 、空	02、空风	約 230 °C	貴金属触媒が必要
固体高分子形	改質水素	陽イオン	0 亦信	室温~	低温作動でも高発電効率
(PEFC)	(CO 除去)	交換膜	02、至风	約 100 °C	貴金属触媒が必要
リン酸形	ンディー	濃厚 H ₃ PO ₄ 空気 約 200 °C CO ₂ 含有燃 貴金属	空気約		CO ₂ 含有燃料も使用可能
(PAFC)	以貨水素			新 200 °C	貴金属触媒が必要
溶融炭酸塩形	改質水素	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	索/三、00	約4 (50 °C)	高発電効率、貴金属触媒が不要
(MCFC)	(石炭ガス)	溶融塩	空気+CO2	#1 650 C	材料の腐食、電解質の逸散
固体酸化物形	ンデルギ	70 V 0	the let	約4 1000 °C	高発電効率、貴金属触媒が不要
(SOFC)	以頁水茶	$\Sigma r O_2 - Y_2 O_3$	空気	π9 1000 C	セル構成材料の変質

Table 1.2 電解質の種類による燃料電池の分類

1.3.5 燃料電池の現状と課題

商品化の段階まで到達した燃料電池の開発だが、電源として最重要項目であ る機器信頼性の向上、普及のための製品コストの低減、据付面積の低減(コン パクト化)などまだまだ解決すべき問題も多い。

また、水素供給のインフラ整備も重要な課題である。燃料電池に注目が集まる につれ、水素の生産量は年々増加傾向にある。**Fig. 1.9** に 2008 年度 NEDO によ る 2000 年から 2030 年までの燃料電池用水素の国内需要推移を示す。供給量は 2010 年には 5 億 Nm³足りない状況だが、2020 年、2030 年にはほぼ供給できな い状況に陥ると予測され、2030 年までにはさらに約 300 億 Nm³/year の生産能力 の向上が必要となる。主な水素の製造方法について Table 1.3 に示した。従来法 として電気分解法と水蒸気改質法があり、将来技術としてバイオマス法と IS 法 ²⁰⁾が主に挙げられる。



Fig. 1.9 今後の燃料電池用水素の国内需要²⁷⁾

製造法	電気分解法	水蒸気改質法	バイオマス法	IS 法
原料	水	化石燃料	バイオマス	水
エネルギー源	電気	火力	太陽光	原子炉の廃熱
利点	大量生産	大量生産	CO ₂ の循環	CO ₂ の排出な し
欠点	電力高コスト	燃料の枯渇	生産量少	生産量制限
生産量 [Nm ³ /year]	23 億	189 億	少量	4 億(予測)
コスト	2.5	1	2.5~3	1.5

Table 1.3 水素製造法の比較²⁷⁾

*水蒸気改質法で製造した水素価格を1とした場合のコスト推算

1.4 リン酸カルシウムハイドロゲル

1.4.1 コロイド粒子とゾル

ある物質が他の物質に混ざるとき,その直径が 1~100 nm 程度の大きさの粒 子となって均一に分散する状態をコロイドという。また、分散している粒子を コロイド粒子、粒子を分散させる物質を分散媒、粒子として分散している物質 を分散質という。Table 1.4 に分散媒の種類によるコロイドの名称を示す。分散 媒が液体の場合をコロイド溶液あるいはゾル(Sol:ドイツ語)、固体分散系のコロ イドをソリットゾル、気体分散系のコロイドをエアロゾルと呼ぶ。

Table 1.4 分散媒の種類によるコロイドの名称

分散媒	コロイドの名称
気体	エアロゾル
液体	ゾル、コロイド粒子
固体	ソリットゾル

また Table 1.5 に様々なコロイドの例²⁸⁾を示す。身近なエアロゾルの例として霧 や雲といった空気中に水滴が分散しているがある。また、牛乳は水溶液の中に 脂肪が分散しているためゾルと言える。さらに軽石は石の中に空気が入り込ん でいるためソリットゾルとなる。

		分散媒(分散される相)		
		気体	液体	固体
		(エアロゾル)	(ゾル)	(ソリットゾル)
分散質(分散する相)	気体	なし	気泡	スポンジ、軽石
	液体	霧・雲・もや	牛乳、マヨネーズ	ゼリー、オパール
	固体	煙草の煙		ビー玉、ルビー

Table 1.5 様々なコロイド

1.4.2 ゲルとゾルの違い

ゾルとゲルの違いを定義するのは難しく、今日でも精力的な研究活動が続けられている²⁹⁻³¹⁾。体系的な話をすると、直径が1~1000 nm 程度の粒子が気体、 液体あるいは固体に浮遊あるいは懸濁している系を分散系という。ゾルは当然 分散系である。ゲルもゾルと同じく分散系の一種であり、液体分散媒のコロイ ドである。その液体分散媒のコロイドの中でも、分散質のネットワークにより 高い粘性を持ち、流動性を失い、系全体としては固体状になったものをゲルと いう。つまり、流動性をもつコロイド粒子をゾルといい、ゾルが流動性を失っ て固まったものをゲルという。また、ゲルを乾燥させたものをキセロゲルとい う。

1.4.3 高分子ゲル 32), 33)

高分子ゲルとは、高分子が架橋されて三次元の網目をつくり、それが水などの溶媒を吸って膨潤したものと定義することができる。その構成要素は高分子、 架橋点、溶媒であり、これらに注目してゲルを分類することができる。

高分子

網目を作る高分子にはタンパク質や多糖類などの天然高分子と、有機・無機 の合成高分子がある。

架橋点

共有結合のほか、イオン結合、水素結合や分子間力による結合がある。共有 結合の場合は化学ゲル、水素結合、イオン結合などによる分子間相互作用や、 高分子鎖の物理的な絡み合いによって架橋を形成している場合は物理ゲルと 呼ばれる。

溶媒

水や有機溶媒などの液体が一般的であるが、空気などの気体も考えられる。 水が溶媒の場合はハイドロゲル(Hydrogel)と呼ばれる。

1.4.4 リン酸カルシウムハイドロゲル

現在、最も大きな関心がもたれている燃料電池は固体高分子型である。固体高 分子型燃料電池は高い発電密度を有し、小型、軽量化が容易であるという特徴 があるため、家庭用や自動車用の電源として期待されている。しかし、電導膜 が固体であるため、電極、セパレータの加工に高い精度を要求することから高 コストであるという問題がある。また、作動温度が低いため、排熱を給湯など にしか利用できない。排熱をより有効利用するためには中温域での発電が必要 である。これらの問題を解決するため、近年、リン酸カルシウムが注目されて いる。リン酸カルシウムハイドロゲルは一般的に炭酸カルシウムとリン酸から 創製される高いプロトン電導性を有する材料であり、燃料電池の電解質膜に利 用することができる。またゲル状で無機物質であるため、電極への塗布が容易 であり、中温域で使用できるという特徴がある。さらに、バイオマテリアルに も使用される材料であるため、環境にも優しい電解質である。このことから電 導膜にリン酸カルシウムハイドロゲルを用いることで、燃料電池の低コスト化 と中温域での発電が期待できる。

1.5 本研究の目的と概要

1.5.1 既往の研究と課題

1.4.4 節で記したように、リン酸カルシウムハイドロゲルは低・中温域での作動を想定した電導膜として期待されている。既往の研究では純粋原料である炭酸カルシウム試薬、その他の原料として焼却飛灰³⁴⁾や家畜骨粉^{35),36)}が用いられ、燃料電池への応用が検討されている。しかし、以下のような問題点が挙げられる。

- リン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性が低いため電気的特性が十分に高くない
- ・ リン酸カルシウムハイドロゲルの粘性が低いため MEA の作製が難しい
- リン酸カルシウムハイドロゲルの創製に長い時間を要する

また、**Fig.1.10** に示すように、家畜骨粉から創製したリン酸カルシウムハイドロ ゲルには、純粋原料から創製したハイドロゲルには見られない粗大な結晶粒子 が析出するという問題がある。また、ゲルの強度が不足し、MEA(Membrane electrode assembly: 膜電極接合体)に供給する水素の圧力を高くできないことか ら、低温域における発電特性が低いという問題があった。





(a) Synthesized from bone powder

(b) Synthesized from CaCO₃ reagent

Fig.1.10 Appearance of crystallized calcium phosphate hydrogel

当研究室では、一般廃棄物の処理プロセスから排出される焼却飛灰の再資源 化について研究を行なってきた。そこで、焼却飛灰の再資源化プロセスの1つ として、燃料電池の電導膜として利用されるリン酸カルシウムハイドロゲルへ の再資源化プロセスの開発²²⁾⁻²⁵⁾を行なってきた。既往の研究により、ゲルの合 成プロセスを改良すること²⁵⁾により、焼却飛灰から合成したリン酸カルシウム ハイドロゲルの結晶性や粘性の向上に成功し、燃料電池の発電特性を向上する ことができた。しかし、一般廃棄物からリン酸カルシウムハイドロゲルへの再 資源化プロセスを高効率化する必要がある。

1.5.2 本研究の目的

従来の再資源化プロセスは、Fig.1.11 に示すように、焼却プロセス、ガラス作 製プロセス、ゲル合成プロセスの3つから成り立っている。まず、焼却プロセ スでは、一般廃棄物を焼却し、焼却飛灰を得る。その時、一度常温まで冷却さ れる。次に、ガラス粉末作製プロセスでは、回収された飛灰をリン酸と混合さ せ1200℃で熱処理をし、溶融反応によりガラス化させる。冷却後、粉砕処理を 行い、リン酸カルシウムガラス粉末を作製する。最後に、ゲル合成プロセスに おいて、その粉末からリン酸カルシウムハイドロゲルが合成される。しかし、 このプロセスでは、焼却プロセスとガラス粉末作製プロセスの間で、焼却飛灰 が一度、冷却される点とガラス粉末作製プロセスが回文処理プロセスであると いう問題がある。よって、これらの問題を解決することで、リン酸カルシウム ハイドロゲルの再資源化プロセスの効率化ができると考えた。



Fig. 1.11 従来の再資源化プロセスフロー図

そこで、Fig.1.12 に示すような新規のガラス粉末作製プロセスを提案した。こ のプロセスは、焼却プロセスの熱処理で用いられた排熱をガラス粉末作製プロ セスに利用することで、連続的にリン酸カルシウムガラス粉末を作製するプロ セスである。これにより、従来法におけるガラス作製プロセスの熱処理工程と 粉砕処理工程が不要となり、新たな設備投資の最小化が期待できる。以上より、 焼却プロセスを利用した新規法によるリン酸カルシウムガラス粉末作製プロセ スが実現可能であるか検討することを本研究の目的とした。



Fig. 1.12 新規の再資源化プロセスフロー図

1.5.3 研究概要

リン酸カルシウムガラス粉末を連続的に作製するプロセスを考案し、実際に リン酸カルシウムガラス粉末が作製できるか検討した。また、作製されたガラ ス粉末からリン酸カルシウムハイドロゲルを合成し、従来法で作製されるリン 酸カルシウムガラス粉末から合成されるリン酸カルシウムハイドロゲルと同等 の結晶性を有するものを合成可能であるか検討した。後に、実際に、燃料電池 の電導膜として用いて、発電特性評価を行った。

- 1.6 References
- 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 廃棄物対策課,"日本の廃棄物 処理(平成 20 年度版)", http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h20/index.html
- 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 廃棄物対策課,"日本の廃棄物 処理(平成10年度版)", http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h10/index.html
- 3) 田中勝, 寄本勝美編, "ごみハンドブック", 丸善(2008)
- 4) 吉澤佐江子,田中勝,Ashok V. Shekdar,"世界の廃棄物発生量の推定と将来 予測に関する研究",第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp38-40(2004)
- 5) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部,"平成 21 年度事業 産業廃棄物 排出・処理状況調査報告書 平成 19 年度実績", http://www.env.go.jp/recycle/waste/sangyo.html
- 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部,"産業廃棄物再生利用認定制度の認定状況", http://www.env.go.jp/recycle/waste/sai-nin/jokyo_1.html
- 7) Ministry of the Environment Government of Japan, "Annual Report on the Environment and the Sound Material-Cycle Society in Japan 2010 (General summary of "Sound Material-Cycle Society" section)", http://www.env.go.jp/en/recycle/
- Central Environment Council of Japan, Results of the Second Progress Evaluation of the Second Fundamental Plan for Establishing a Sound Material-Cycle Society", http://www.env.go.jp/en/recycle/
- 経済産業省資源エネルギー庁エネルギー情報企画室,"日本のエネルギー 2010",

http://www.enecho.meti.go.jp/index_pamph.htm

- 10) 経済産業省資源エネルギー庁エネルギー情報企画室,"平成19年度エネル ギーに関する年次報告(エネルギー白書2008)",
 http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2008/index.htm
- Intergovernmental Panel on Climate Change, "Climate Change 2007:Synthesis Report (Summary for Policymakers)", http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf

- 12) 環境省地球環境局地球温暖化対策課, "2008 年度(平成 20 年度)の温室効果 ガス排出量(確定値)について", http://www.nies.go.jp/whatsnew/2010/20100415/20100415.html
- 13) 環境省,"地球温暖化に係る国際交渉の経緯",

http://www.env.go.jp/earth/ondanka/shiryo.html#02

- 14)環境省,"気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書", http://www.env.go.jp/earth/ondanka/shiryo.html#02
- 15) 高須芳雄, 吉武優, 石原達己編, "燃料電池の解析手法", 化学同人(2005)
- 16) 日経エレクトロニクス [ほか] 共同編集,"次世代電池", 日経 BP 社(2007)
- 17) 西川尚男, "燃料電池の技術 固体高分子形の課題と対策", 東京電機大学 (2010)
- 18) Matthew M. Mench, "Fuel cell engines", Hoboken, N.J. Wiley(2008)
- 19) 電池便覧編集委員会編,"電池便覧 増補版", 丸善(1995)
- 20) 燃料電池発電システム編集委員会編, "燃料電池発電システム", オーム社 (1993)
- 21) 日本化学会編, 渡辺政廣責任編集, "燃料電池", 丸善(2005)
- 22) 三洋電機監修, "よくわかる電池", 日本実業出版社(2006)
- 23) 日本セラミックス協会編,"燃料電池発電材料",日刊工業新聞社(2007)
- 24) Ken-ichiro Ota, "Principle of Fuel Cells for Application", GS Yuasa Technical Report, Vol.2 No.1 June 24, 2005
- 25) K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. J. Paddison, Maier, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 178, pp499-509 (2008)
- 26) S.Kubo, H.Nakajima, S.Kasahara, S.Higashi, T.Masaki, H.Abe, K.Onuki, "A demonstration study on a closed–cycle hydrogen production by the thermochemical water–splitting Iodine–Sulfur process", *Nuclear Engineering and Design*, Des. 233, pp347–354 (2004)
- 27) 川越秀平, 佐伯祐太ら, "IS 法による水素製造プラント", 広島大学化学プロ セス工程設計(2008)
- 28) 数研出版編集部編集, "フォトサイエンス化学図鑑", 数研出版株式会社 (2004)

- 29) 石田真大, 佐伯隆, 菊池早織, 貝出絢, "シリカゾルのゲル転移とゲル強度に 及ぼす希釈操作の効果", 化学工学会 第42回秋季大会要旨集, pp1075(2010)
- 30) 菊池早織, 佐伯隆, 石田 真大, 貝出絢, "酸性シリカゾルのゲル転移とゲル 化後の経時変化", 化学工学会 第42回秋季大会要旨集, p1076(2010)
- 31) Saori Kikuchi, Takashi Saeki, Kazuaki Tabata, and Kohzo Ohta, "Study on the Gel Aging of Nano Silica Sol Produced by a Y-shaped Reactor", Journal of Surface Science and Nanotechnology, 7, pp737-734 (2009)
- 32) 高分子学会編,"基礎高分子科学", 東京化学同人(2006)
- 33) Horoyuki wakai, Takuya Momoi, Takeshi Yamauchi, Norio Tsubokawa, "A Simple Preparation of C60-Poly (ethylene glycol) Gel and its Properties", *Polymer Journal*, Vol.41, pp. 40-45(2009)
- 34) 木戸口聡, "焼却飛灰のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化と燃料
 電池への応用", 広島大学修士論文(2008)
- 35) 直原健司, "焼却飛灰のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化に与え る前処理法の影響", 広島大学卒業論文(2008)
- 36) 有満直樹, "Ca及びPを含有する廃棄物からの高プロトン電導性材料の創製", 広島大学卒業論文(2007)

第2章 測定機器

2.1 レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置

2.1.1 装置の名称、メーカー、製造年

装置の名称:LA-920

メーカー:HORIBA

製造年:1998年

2.1.2 装置の目的と原理、データ処理方法

一般的な粉体は、異なる大きさの粒子が集まって構成されており、"どの大き さ"の粒子が"どれくらい"含まれているかがその粉体の特性と機能に深くかかわ ってくる。構成粒子の大きさ(直径)の分布を粒度分布(particle size distribution) と呼び、その測定には顕微鏡法¹⁾や沈降天秤法²⁾など様々な手法がある。本研究 では、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(HORIBA LA-920)を使用した。

粒子に光が入射されると相互作用の結果、光の吸収、透過、反射、散乱ある いは回折現象を引き起こす。この回折光や散乱光の強度の角度依存性は、粒子 の大きさの関数であり、この特性を活かして粒子径分布を求める。ここでレー ザー光の波長を λ、粒子径を D_pとする。粒子径とレーザー光の波長の関係によ って成立する理論が異なり、それは以下に示す通りだ。

- $\lambda \gg D_n$ … Rayleight 散乱理論
- $\lambda \doteq D_n$ … Lorenz-Mie 散乱理論
- $\lambda \ll D_p$ … Fraunhofer 回折理論

【Rayleight 散乱理論】

Rayleight 散乱理論は、主に粒子径が 0.05 µm などの波長と比べて非常に小さ い粒子のときに議論される。また、後で記述する Lorenz-Mie 散乱理論とともに 光を電磁波として考え、マックスウェルの電磁波理論をもとに展開され、さら に、2 つの条件を規定している。第1条件は、粒子が波長よりも十分小さいので、 ほぼ一様な電磁場にさらされることである。第2条件は、粒子の内部の場の位 相は外部の場とほとんど違わないことである。このときの散乱光の強度を式(2.1) に示す。
$$I(\theta) = \frac{I_0 \pi^4 D_p^6}{8R^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}\right) \left(1 + \cos^2 \theta\right)$$
(2.1)

なお、R=散乱粒子からの距離、m=屈折率、 I_0 =入射光強度である。強度は粒径の 6 乗に比例し、波長の4 乗に逆比例する。偏光比は $\cos^2\theta$ で変化し、 θ =90 °にお いて完全に偏光する。

【Lorenz-Mie 散乱理論】

粒子の大きさがレーザー光の波長と同程度となると、散乱パターンは粒子や 分散媒の屈折率に依存し、Lorenz-Mie 散乱理論による解析が必要となる。サブ ミクロン領域では特に粒子径分布に及ぼす粒子屈折率の影響は大きい。しかも、 必要とする屈折率は、光の吸収項を含む複素数で表されたものである。虚数項 である消衰係数を求めることは非常に困難であり、レーザー散乱法の大きな課 題となっている。

粒子径計測に最も利用される光散乱は、等方性の均質球形粒子による平面波の散乱である。この現象に対する厳密な解はLorenz と Mie により独立に導かれた。解法には電磁気学に取り扱われていることもあり、数学的に解くには非常に難しい要素がある。Lorenz-Mie 散乱理論の散乱光強度を式(2.2)に示す。

$$I(\theta) = \frac{I_0 \lambda^2 (i_1 + i_2)}{8\pi^2 R^2}$$
(2.2)

なお、 i_1 =垂直方向のミー強度パラメータ、 i_2 =水平方向のミー強度パラメータである。

【Fraunhofer 回折理論】

粒子の大きさがレーザー光の波長に比べて十分に大きい領域では、Fraunhofer 回折理論が成立する。平面波で照射された球による散乱強度分布は、 $\alpha \gg 1$ 、 $\alpha \mid m-1 \mid \gg 1$ が成り立つ場合、前方の狭角においては、同一半径の円盤あるいは円 形開口による Fraunhofer 回折理論の強度分布による式(2.3)で近似される。

$$I(\theta) = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 R^2} \alpha^4 I_0 \left[\frac{2J_1(\alpha \sin \theta)}{\alpha \sin \theta} \right]^2$$
(2.3)

なお、 $\alpha = \pi D_p / \lambda$ 、 $J_1 =$ 第1種ベッセル関数の第一項である。この近似式がレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置の基礎となっている³⁾。

【粒子径分布の決定】³⁾

光速内の粒子濃度が高くなく多重散乱現象が無視できる場合、観測される散 乱パターンは、個々の粒子の散乱パターンの重ね合わせで表現でき、式(2.4)のよ うになる。

$$I(\theta) \int_{0}^{\infty} i(\alpha, \theta) n_1(D_p) dD_p$$
(2.4)

ここで、 $i(\alpha, \theta)$ は粒子径 D_p の粒子による角度 θ の散乱強度で、 n_l は粒子個数である。測定部の体積を V とし、粒子体積濃度 c とし、体積基準の粒子径分布 q_3 を用いると式(2.5)となる。

$$I(\theta) = \frac{6V_c}{\pi} \int_0^\infty \frac{i(\alpha, \theta)q_3(D_p)}{D_p^3} dD_p$$
(2.5)

検出器に m 個の受光素子があり、散乱角 θ_i から θ_{i+} までの光を受ける第 i 番目の素子の散乱強度 E_i は式(2.6)となる。

$$E_i = \int_{\theta_i}^{\theta_{i+1}} I(\theta) d\theta \qquad (i = 1, 2, \dots, m)$$
(2.6)

粒子径分布の決定には様々な手法があるが、ここではその 1 つを紹介する。粒子径の最大値と最小値を仮定し、その範囲を素数の個数と同じ区間に分割することで、線形連立方程式に変換して粒子径分布を求める方法がある。式(2.7)は粒子径 D_{pj} から D_{pj+} までの体積基準の確立密度を q_j とすると、次のような線形化した連立方程式が得られる。

ここで、影響係数 k_{ij}は j 番目の粒子径区分に入る粒子によって散乱され、i 番目の素子で受光された光のエネルギーに相当する。e_iは測定や離散化などの誤差である。精度よい最小二乗解を得るには、影響行列の対角要素係数 k_{ii}の値が最も大きくなるように、受光素子の配置を含めて散乱角区分、粒子径区分を決める必要がある。しかし、自由度がかなり大きいため、解は一意的ではなく、一部

の確立密度値 q_jが負になるなどの異常な粒子径分布が求まることがある。そこ で、なめらかで非負の確立密度関数が得られるような束縛条件をつけて、解を 求めることが不可欠となる。束縛条件を強くすると安定な解が得られるが、粒 子径分布の細部の変化が得られなくなる。市販の装置のほとんどはこの手法を 採用しているが、装置構成や解析ソフトウェアが統一されていない。これが他 の粒度分布測定の原理より装置機種間の測定結果の差が大きい要因のひとつと 考えられている。

2.2 X線光電子分光装置

- 2.2.1 装置の名称、メーカー、製造年
 - 装置の名称: ESCALAB 220i XL
 - $\prec \neg \neg -$: Thermo Fisher Scientific
 - 製造年:1998年
 - X 線源: AlKα(単色化)、1486.6 eV
 - 分析エリア:250×1000 µm
 - 真空度: 5.0×10⁹ mbar (実験条件により前後する)

2.2.2 装置の目的と原理、データ処理方法

X線光電子分光法は1960年に Siegbahn らによって見いだされた。彼は元素の 化学情報に注目し、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)と名称した。 この業績により Siegbahn は 1981年にノーベル賞を授与した。なお、X線光電 子分光装置は化学系では ESCA、物理系では XPS と呼ばれる傾向にある。ESCA 分析の目的および特徴は以下に示すとおりだ。

- 表面から数 nm の元素分析(定性、定量分析)
- ・ Li 以降の全元素が分析対象となる
- ・ 試料の電気電導性の有無にかかわらず測定できる
- ケミカルシフトを用いて元素の化学状態を検討できる
- 角度変化、アルゴンエッチングを行うことで表面から内面側への元素の深
 さ分布が測定できる



Fig.2.1 X線光電子分光装置

Fig.2.1 に X 線光電子分光装置の外観を示す。本研究では広島県産業科学技術研 究所が所有する X 線光電子分光装置を使用した。

【光電効果】

単色光を物質に照射すると光電効果⁴により電子が放出される。このときに発生する電子を光電子と呼ぶ。この電子のエネルギーおよび強度分布を測定する 方法が光電子分光法である。プローブに X 線が用いられるとき、この分光法を X 線光電子分光法と呼ぶ。この現象は式(2.8) で表される。

 $E_{kin}^{V} = hv - E_b - \phi$

(2.8)

 E_{kin}^{v} は発生した光電子分光の運動エネルギー、hvは入射した X 線のエネルギー、 E_{b} は放出した電子の試料中における結合(束縛)エネルギー、 ϕ は試料の仕事 関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の 比較がしやすく、この場合は式(2.9)のようになる。また Fig.2.2 に ESCA にお ける光電子放出の概要を示す。

 $E_k = hv - E_b$

(2.9)



Fig.2.2 ESCA における光電子放出の概要

①基底状態の原子に X線を照射すると

②ある確率で、内殻電子を原子外に励起し、内殻に空孔が生じる。

③内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定なため、外殻電子が内殻に遷 移する。

④その際、遷移前の状態と遷移後の状態のエネルギー差に相当する光電子が放 出される。

また、定量分析を行う際、光電子のピーク強度を正確に決定しなければなら ない。そのためにはバックグラウンドを差し引くことが必要である。代表的な ものとしては直線法、Shirley法、Tougaard法が挙げられる⁵⁾。本研究ではShirley 法によりバックグラウンドを除去した。さらに、データ処理時の帯電補正は重 要である。C1s による帯電補正は広く使われており、C1s 値には284.5 ~ 285.0 eVが用いられることが多い⁶⁾。本測定では、電子銃中和銃により帯電を中和し、 C1s値を284.5 eVとしてピークエネルギー値を補正した。

37

- 2.3 粉末 X 線回折装置
- 2.3.1 装置の名称、メーカー、製造年 装置の名称: RINT 2000
 - メーカー: Rigaku
 - 製造年:1996年
- 2.3.2 装置の目的と原理、データ処理方法

粉末 X 線回折装置(XRD: X-ray diffractmeter)は、X線を粉末あるいは固体試料 に照射し、散乱してくるX線の強度を測定し、物質中の原子・分子配置の周期 性に関する情報を得るための装置である。この特性を活かし、以下の分析、測 定が可能である。

- ・ 測定固体物質が結晶質であるか非晶質であるかの判別
- 単一物質か混合物かの区別
- 結晶性物質の同定や結晶性の測定
- ・ 結晶の配向性の測定
- ・ 表面の残留応力測定

【X線の発生法】

X 線はドイツの物理学者レントゲンにより、1895 年に発見された⁷。X線が 発生する仕組みは以下のようになる。

- 1. タングステン製のフィラメントに通電して熱電子を発生させる
- 2. 発生した熱電子を 20~50 kV の高電圧で加速して、陽極(対陰極) に衝突 させる
- 3. eV のエネルギーを得た熱電子が陽極の試料に衝突し、X 線が発生する

電子線が物質に当たるとき、原子核のクーロン場によってその電子軌道が曲 げられ、X線が放射される。このX線は連続波長分布を持ち、連続X線と呼ば れる。また、原子や分子、固体などの原子核の近くには強く束縛された内殻電 子があるが、この電子を電子線衝撃などにより外に放出して内殻の軌道に空席 を作ると、より外側の軌道からこの空席軌道に電子が落ちてきて、両軌道のエ ネルギー差に等しいエネルギーを持つX線が放出される。これを特性X線と呼 ぶ。一般的に、機器分析で使用されるX線(単一波長)は特性X線が利用され ており、それは下に示すとおりである。

- (a) 散乱 X 線…XRD 分析に用いられる
- (b) 蛍光 X 線…元素の分析に用いられる
- (c) 透過 X 線… 医療機器に用いられている

また、特性 X 線は、発生源となる元素と電子殻で表記される。2.2 部に記した X 線光電子分光装置には AlKα線、本研究で使用した粉末 X 線回折装置には CuKα 線 (8.048 keV) が使用されている。

【Bragg の反射条件】

XRD で用いる X線(CuK α 線、波長 λ =1.5418Å)は、その波長が原子やイオン の大きさと同程度であるため、結晶によって回折する。**Fig.2.3**に Bragg の反射 条件図を示した。面間隔 d の結晶構造に λ の X線がその結晶構造と角度 θ をな して入射されるとき、散乱角が入射角に等しければ、各散乱波の位相はそろっ ており、波は干渉し互いに強め合う。Fig.2.3 の格子面 I と II からの反射 X線の 位相がそろうのは、2dsin θ が波長の整数倍 (n 倍) になるときであり、これを Bragg の反射条件といい、式(2.10)で表される。

 $n\lambda = 2d\sin\theta$

(2.10)

X線は結晶により特定の方向に回折されるため、それにより間接的に d 値を求めることができ、結晶構造の情報を得ることができる。



Fig.2.3 Bragg の反射条件

【Scherrer の式】

結晶内部の不整などにより、X 線回折の結果より得られる回折線に拡がりが 生じる。そこで式(2.11)に示す Scherrer の式を用いて、回折線の拡がりと結晶子 のおおよその大きさとの関係を求める。

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2.11}$$

ここで d_c は結晶子の大きさ、Kは形状因子であり球形粒子の場合は0.9を使用する。 λ はX線の波長、 β は結晶子の大きさに基づく回折線の拡がり、 θ は回折角を示す。 β の定義は回折線の強度分布曲線において、強度が最大強度の1/2における幅をもって定義するものであり半値幅という。この半値幅をX線回折の結果より求めて、生成粒子の結晶の大きさを評価する。

[JCPDS]

単純で対称性の高い結晶以外、粉末回折を結晶構造の決定に使用することは 難しい。それは、測定試料の結晶構造が複雑になれば回折線が増え、ピークの 重複が深刻な問題となり、反射の指数づけと強度の測定が難しくなるからであ る。そのため、粉末回折の主な使用方法は、測定試料に含まれる既知の物質や 相の存在を知るための指紋法となる。この使用方法は、JCPDS(Joint Committee for Powder Diffraction Standard)ファイルの存在によって可能となる。JCPDS ファイ ルは、定期的に更新される粉末回折図形ライブラリであり、無機物 13 万以上、 有機物 2 万以上の粉末 X 線回折データが入っている。また、毎年無機物が 1500 件、有機物が 1000 件ほど追加される。これらのデータはディスクや CD-ROM を 通してアクセスでき、測定データとコンピューター上で比較できる。また、書 籍[®]のデータベースも存在する。

- 2.4 ケミカルインピーダンスメータ
- 2.4.1 装置の名称、メーカー、製造年

装置の名称:3532-80

- メーカー:HIOKI
 - 製造年:2005年
- 2.4.2 装置の目的と原理、データ処理方法

1826 年にドイツの物理学者 Georg Ohm によって直流回路における電気抵抗 *R_{DC}*、電圧 *V*、電流 *I* について式(2.12)に示す関係が発表された。

 $V = R_{DC}I$

(2.12)

式(2.12)は電気回路の分野における基本概念であり、Ohmの法則と呼ばれる。一 方、交流回路の場合、ある周期で時間とともに変化する正弦波電流を回路に与 えられ、正弦波状の交流電圧が出力される。この場合、式(2.12)では、各パラメ ータを時間の関数として表現することができないので、交流回路における抵抗 値を表現することができない。そこで交流抵抗 R_{AC} は、交流電圧変調 ΔV 、交流 電流変調 ΔI を用いて、式(2.12)を発展させた式(2.13)のような形で表現しなけれ ばならない。

$$R_{AC} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \tag{2.13}$$

このΔV とΔI の比が交流抵抗であり、一般的にインピーダンスと呼ばれる。ケ ミカルインピーダンスメータは、このインピーダンスを測定する装置である。 Fig.2.4 にインピーダンス測定器の構成を示す。発振器から交流信号を印加し、 電圧計で試料電圧を、電流計で試料電流を測定する。



Fig.2.4 インピーダンス測定器の構成

【交流4端子法】

固体電解質のバルク、粒界、電極/固体電解質界面のインピーダンスを等価 回路で表すと**Fig.2.5**のようになる。



Fig.2.5 等価回路

これを2端子法で測定すると、Fig.2.6のように界面インピーダンスが大きく現れ るが、高い周波数で測定することで界面インピーダンスを分離した測定ができ る。ただし、測定結果にはリード線の抵抗が含まれ、また、分極が電解質に影 響を与える可能性もある。一方、4端子法の場合、電流印加端子と電圧測定端 子とを分離するため、測定結果に界面インピーダンスが含まれず、高精度な測 定が可能になる。



2.5 電子負荷装置

2.5.1 装置の名称、メーカー、製造年

装置の名称: 3710A

メーカー: Array

製造年:2005年

2.5.2 装置の目的と原理、データ処理方法

電池やコンデンサなども含む電源の特性を評価するとき、電源の出力には電 流を流すための負荷を接続することが必要となる。最も簡単な方法は可変抵抗 器を接続するだが、可変抵抗器では負荷電流を自由に設定、変更することはで きない。このようなとき、抵抗器ではなくFET などの電子デバイスを使った電子負荷装置が使われる。電子負荷装置(Array 3710A)は、負荷を半導体素子にすることで、きめ細かな負荷状態を作ることができる装置であり、以下のような目的で使用される。

- 電源の定電力負荷試験
- 電源の過渡応答試験
- ・ 電池の定電力放電試験
- ・ 動作試験前のシミュレーション試験

本研究では、燃料電池の発電特性を評価するときに電子負荷装置を使用した。

2.6 コーンプレート型デジタル粘度計

2.6.1 装置の名称、メーカー、製造年

装置の名称: HBDV-II ProCP

メーカー: Brookfield

製造年:2010年

2.6.2 装置の目的と原理、データ処理方法

コーンプレート型デジタル粘度計(Brookfield HBDV-II ProCP)は、任意のせん 断速度における粘度やせん断応力を測定し、流動曲線を求める測定器である。 コーンプレート方式の粘度計には以下のような長所がある。

- ・ コーンとプレートの間隔部に充填する試料が少量で良い
- ・ 試料のどの部分においても一定のせん断速度(せん断応力)が得られるの
 で、角速度(トルク)を変えた測定から非ニュートン液体の流動曲線を直
 接求めることができる

また、コーンとプレートとの間隔が小さいため、分散系の液体では分散質の大きさによって粘度計として適用できない場合がある。HBDV-II ProCP は分散質が13 μm 以下である必要がある。



【せん断速度、粘度、せん断応力の関係】"

Fig.2.7 コーンプレート型粘度計の原理図

Fig.2.7 にコーンプレート型粘度計の原理図を示した。円錐と円板の角度θは **Fig.2.7** では大きくなっているが、実際には非常に小さく、式(2.13)が成り立つ。 したがって、円錐と円板の間隔に充填される試料の量も少なくなる。

 $\theta \approx \sin \theta \approx \tan \theta \ll 1$

(2.13)

ニュートン液体を入れて円板を一定の角速度 Ω で回転させるとき、円板の中 心から r の距離にある円板状の 1 点における線速度 v は $v=r\Omega$ 、試料液体の厚さ は式(2.13)より式(2.14)のようになる。

$$r\tan\theta \approx r\theta \tag{2.14}$$

よって速度勾配は式(2.15)で与えられる。

$$\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{r\theta} = \frac{\Omega}{\theta} \tag{2.15}$$

次に円板状の方位角を φ とすれば、rとr+drおよび φ と $\varphi+d\varphi$ の間に囲まれる 微小な面積要素に作用するトルクは式(2.16)で与えられる。

$$dM = \dot{\gamma} \eta r^2 dr d\varphi = \frac{\Omega}{\theta} \eta r^2 dr d\varphi$$
(2.16)

したがって、全トルク M は式(2.16)をrについてr = 0 からr = R(円錐、円板の 半径)まで、 φ については $\varphi = 0$ から $\varphi = 2\pi$ まで積分することで求められ、それ は式(2.17)のようになる。

$$M = \eta \frac{\Omega}{\theta} \int_0^R \int_0^{2\pi} r^2 dr d\varphi = \frac{2\pi\eta \Omega R^3}{3\theta}$$
(2.17)

したがって試料の粘度ηは式(2.18)のようになる。

$$\eta = \frac{3\theta M}{2\pi\Omega R^3} \tag{2.18}$$

また、せん断応力τは式(2.19)で求められる。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = \frac{3\theta M}{2\pi\Omega R^3} \times \frac{\Omega}{\theta} = \frac{3M}{2\pi R^3}$$
(2.19)

以上の関係は *θ* が十分小さい角度である限り、非ニュートン液体に対しても 成立することが知られている。したがって、毛管粘度計や回転円筒粘度計にお けるような、非ニュートン性に対する特別な補正を必要としない。この点がコ ーンプレート型粘度計の大きな特長でもある。*θ* が大きくなると、慣性の影響の ために、せん断応力が均一でなくなる。

- 2.7 原子間力顕微鏡
- 2.7.1 装置の名称、メーカー、製造年
 - 装置の名称: Nanoscope III
 - メーカー: Digital Instruments
 - 製造年:不明
- 2.7.2 装置の目的と原理、データ処理方法

原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope)の一種である^{10),11}。Fig.2.8 に示すように、小 さいテコ先端の突起(探針)と試料表面間に働く原子間力を測定する顕微鏡で ある。近接する二つの物体間には必ず力が作用するため、AFM には試料に対す る制約が原理的に存在しない。



Fig.2.8 A tip attached to the cantilever

- 2.8 スピンコーター
- 2.8.1 装置の名称、メーカー、製造年
 - 装置の名称:フォトレジストスピンナー K-359S1
 - メーカー: 共和理研

製造年:不明

2.8.2 装置の目的と原理、データ処理方法

スピンコートとは平滑な基材を高速回転させることにより遠心力で薄膜を構 成する装置である。伝統的な陶磁器の製造工程で回転するろくろ上で釉薬を塗 布する方法がこれに該当する。薄膜を能率良く塗布する方法として知られ、試 料を噴射もしくは滴下し、基材を回転させることで膜を形成する。使用する際 は、中心部と外縁部の膜厚みを許容塗布範囲内とする必要がある。試料を基材 上に滴下し、回転数と時間を設定し回転させ、半径方向での薄膜厚みを測定し た。

- 2.9 フーリエ変換赤外分光光度計
- 2.9.1 装置の名称、メーカー、製造年
 - 装置の名称: Nicolet is5
 - メーカー: Thermo scientific 社
 - 製造年:不明
- 2.9.2 装置の目的と原理、データ処理方法

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) とは、赤外線吸収スペクトルを測定する装置である。分子を構成する原子は化 学結合を保ちながら常に振動している。分子振動のエネルギーは赤外線のエネ ルギー領域に相当しているため、分子に赤外線が照射されると赤外線吸収が起 こる。吸収スペクトルは分子を構成する原子の結合状態、つまり官能基の種類 の分析において重要な情報であり、これを測定することは分析する上で重要で ある。装置図を Fig.2.9 に示す。



Fig.2.9 FT-IR の装置図

【赤外線吸収スペクトル測定の仕組み】

フーリエ変換赤外分光光度計は、干渉型と呼ばれる形式の光度計である。干渉 計に試料を透過した連続赤外線を導入し、干渉計の光路差が *x* のときの干渉光 の強さ)を測定する。ある振動数の干渉光の強さは、それぞれ光路差によって変 化するため、ある範囲の光路差で *I(x)*を測定し、これからフーリエ変換によって スペクトルを算出する。FT-IR は分解能および波数精度が高い一方でスペクトル を得るのに大量の計算が必要であったため敬遠されていたが、高速変換法の開 発とコンピューターの普及により一般的な手法となった。

- 2.10 References
- 1) 粉体工学会編,"粒子径計測技術",日刊工業新聞社(1994)
- 福井国博,吉田英人,徳永裕介,"粒子・流体挙動が沈降天秤法による粒度 分布測定に与える影響",化学工学論文集,28(2),pp161-167 (2002)
- 3) 粉对工学会編,"粉体工学便覧 -第2版-",日刊工業新聞社(1998)
- 4) 小出昭一郎著,"量子論(改訂版)", 裳華房(2006)
- 5) 日本表面科学会編,"X 線光電子分光法", 丸善(1998)
- Ayumi KOIZUMI, Kyoko YAMAUCHI, Michiko SATO, "A Status Report on the Energy Calibration for a Charge Correction in XPS - the results of the survey by questionnaire -", *Journal of Surface Analysis*, 13, 3, pp234 - 238 (2006)
- 7) L.Smart, E.Moore 著, 河本邦仁, 平尾一之訳, "入門固体化学", 化学同人(1998)
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data, "Powder diffraction file: alphabetical indexes for experimental patterns: inorganic phases: sets 1-59", JCPDS-International Centre for Diffraction Data (2009)
- 9) 小野木重治著,"化学者のためのレオロジー",化学同人(1982)
- 10) 森田清三編,"走査型プローブ顕微鏡 -基礎と未来予測-",丸善(2000)
- 11) 森田清三編, "走査型プローブ顕微鏡 -最新技術と未来予測-", 丸善 (2005)

第3章 リン酸カルシウムハイドロゲルの創製法



3.1 原料粉体の分析

Fig.3.1 Particle size distribution of raw material powder

原料粉体には、純粋試薬である炭酸カルシウム試薬(試薬特級、純度 99.5 wt%) と市販の家畜骨粉を用いた。Fig.3.1 に粒度分布を示す。炭酸カルシウム試薬の 中位径は 7.5 μm、家畜骨粉の中位径は 74 μm であった。また、炭酸カルシウム 試薬は分布幅が狭いのに対し、家畜骨粉は分布に幅があることがわかる。

	Content (at %)	
Metallic element	CaCO ₃ reagent	Bone powder
Ca	18.5	21.5
Р	-	17.7
Mg	_	3.0
S	_	2.3

Table 3.1Composition of raw material powder

Na	-	2.2
С	35.6	7.9
0	45.9	44.3
Others	-	1.1

原料粉体の組成分析の結果を Table 3.1 に示す。炭酸カルシウム試薬には Ca、 C、Oの3成分のみが含有していることがわかる。一方、家畜骨粉は、炭酸カル シウム試薬とは異なり、Ca、C、Oの3成分以外にも多くの成分が含有している ことがわかる。



Fig.3.2 XRD peak chart of raw material powder

また、原料粉体の XRD ピークチャートを Fig.3.2 に示す。炭酸カルシウム試 薬はカルサイト(CaCO₃, JCPDS#5-586)¹⁾、家畜骨粉はヒドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, JCPDS#74-0566)の結晶構造を有することが確認された。

3.2 従来のリン酸カルシウムハイドロゲルの創製法

炭酸カルシウム試薬 20.0 g に 85 wt%リン酸試薬 27.2 mL を添加する。これを 1200 ℃の炉内で 30 分間溶融反応させ、その後、鉄板に溶融液を注ぎ、他の鉄板 で上部から押さえつけ室温で急冷させることで中間生成物であるリン酸カルシ ウムガラスを作製した。なお、家畜骨粉から作製する場合は、家畜骨粉 20.0 g にリン酸試薬 20.4 mL を添加する。それぞれの原料におけるリン酸添加量は、既 往の研究で最も電気的特性が高くなる添加量である²⁾。また、リン酸添加比 R を式(3.1)のように定義した。

$R = \frac{Volume \ of \ phosphoric \ acid \ reagent \ added \ raw \ material}{27.2 \ mL}$

(3.1)

式(3.1)より、炭酸カルシウム試薬から作製されたリン酸カルシウムガラスのリン酸添加比は R=1.0、家畜骨粉から作製されたガラスのリン酸添加比は R=0.75 となる。また、Fig.3.3 に示すように、得られたガラスはどちらも無色透明であった。



(a) Synthesized from CaCO₃ reagent



(b) Synthesized from bone powder

Fig.3.3 Appearance of calcium phosphate glass

Table 3.2 Composition of calcium phosphate glass synthesized from various

	Content (at %)	
Metallic element	CaCO ₃ reagent	Bone powder
Са	6.8	6.5
Р	29.0	25.5
Si	4.8	1.0
С	6.4	18.6
0	52.6	48.1
Others	0.3	0.3
P/Ca	4.25	3.91

materials

3.3 リン酸カルシウムガラスの粉砕特性の検討

3.3.1 実験方法

炭酸カルシウム試薬 20.0gに85 wt%リン酸試薬 27.2 mL を添加し、これを 1200 ℃の炉内で30 分間溶融反応させる。その後、鉄板に溶融液を注ぎ

A) 他の鉄板で上部から押さえつける(2枚の鉄板を使用)

B) 他の鉄板で上部から押さえつけない(1枚の鉄板のみを使用)

の2 方法で急冷させることで中間生成物であるリン酸カルシウムガラスを制作 した。得られたリン酸カルシウムガラスをハンディプレスで予粉砕し、篩い分 けによって粒子径を0.125-2.38 mmに調整したものを、遊星ボールミルで粉砕し、 処理後の粉末の中位径を評価した。なお、遊星ボールミルの操作条件は250 rpm で1時間とした。

3.1.2 実験結果と考察

Fig.3.10 にそれぞれの急冷方法で作製したガラス粉末の粒度分布を示す。Type A で作製したガラス粉末の中位径は11 µm 、Type B で作製したガラス粉末の中位径よ35 µm であり、Type A の方が Type B で作製したガラス粉末の中位径より 小さくなっていることがわかる。これは、Type A で作製したリン酸カルシウム ガラスの方が粉砕されやすいことを表しており、それは冷却速度に原因がある と考えられる。使用するガラス粉末の中位径に差異がないよう、本研究では Type A を適用した。



Fig.9.10 Particle size distribution of calcium phosphate glass powder synthesized from CaCO₃ reagent(Type A and Type B)

- 3.4 References
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Powder diffraction file: Sets 1-5.", p644, Joint Committee on Powder Diffraction Standards(1974)
- K. Fukui, N. Arimitsu, S. Kidoguchi, T. Yamamoto and H. Yoshida, "Synthesis of calcium phosphate hydrogel from waste incineration fly ash and bone powder", *Journal of Hazardous Materials*, 163, pp391-395 (2009)
- Kasuga, T., M. Nakano and M. Nogami, "Fast Proton Conductor Derived from Calcium

phosphate Hydrogels", Advanced Materials, 14, No.20, pp820-821 (2002)

- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, "Powder diffraction file: Sets 6-10.", p513, Joint Committee on Powder Diffraction Standards(1967)
- 5) Toshihiro Kasuga, "Proton-conducting materials prepared by hydrogelation of phosphate glasses", *NEW GLASS*, Vol.22, No.2, pp3-8 (2007)

第4章 従来法で創製したハイドロゲルの電気的特性

4.1 抵抗測定用セルの改良

4.1.1 抵抗測定用セル改良の経緯

リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率を正確に測定するためには、ハイド ロゲルが湿潤状態を保てる環境を作る必要がある。しかし、従来の抵抗測定用 セルは密閉性が悪いため、100 ℃ 以上の温度域ではハイドロゲル中の水分が蒸 発、乾燥し、正確な測定が行えていなかったと考えられる。そこで密閉性の高 い抵抗測定用セルを設計し、電導率にどのような影響が及ぶのか検討した。

4.1.2 抵抗測定用セルの改良

Fig. 4.1 に抵抗測定用セルの概略図を示す。セルには熱電対が挿入されリン酸 カルシウムハイドロゲル充填部近傍の温度が測定できる。また Fig. 4.2 に従来の セルと新たに設計したセルの違い(断面図)を示す。従来のセルは P-21(内径 20.8 mm)の O リングを1 つ使用していたが、新たなセルは 2 つの O リングを使用し た。1 つの O リングはゲル充填部(内径 10 mm)を囲うように P-11(内径 10.8 mm) の O リングを取り付け、さらにその周りを囲うように P-22(内径 21.8 mm)の O リングを取り付けた。また O リングの材質を硬度 70 から硬度 50 のものに変更 し、密閉機能をさらに高めた。



Fig. 4.1 Schematic diagram of impedance measurement cell



Fig. 4.2 The comparison between conventional cell and revised cell

4.2 抵抗測定用セルの密閉性が電導率に及ぼす影響

4.2.1 実験方法

従来の製法(3.2.1 節を参照されたい)で創製したリン酸カルシウムハイドロ ゲル(原料:炭酸カルシウム試薬)を Fig. 4.2 (b)に示した抵抗測定用セルに充填 した。これを 140 ℃ に設定した恒温器に設置して、ハイドロゲルの温度を上昇 させながらインピーダンスを測定した。インピーダンスは交流 4 端子法によっ てケミカルインピーダンスメータで測定し、式(4.1)を用いて電導率 ρ [S/cm]を 算出した。

$$\rho = \frac{L}{Z \cdot A}$$

(4.1)

なお、*L*[cm]は電圧端子間距離、*Z*[Ω]はインピーダンス値、*A*[cm²]は試料断面 積である。また、交流周波数は100 Hz、印加電圧は1.0 Vの条件で測定した。ま た、従来の抵抗測定用セルでも同様の実験を行い、電導率を比較した。

55

4.2.2 電導率測定条件の補足

通常、インピーダンスは周波数を変えて測定し、実部と虚部を複素平面にプロットしたグラフを作成することで電極界面の反応を解析するコールコールプロット(ナイキスト線図)が使用される¹⁾。しかし、本研究では簡便のため、交流周波数を100 Hz に固定してインピーダンスを測定した。

また、印加電圧を 1.0 V としているのは、1.3.2 節の Fig. 1.7 にも示したように 燃料電池の起電力がおよそ 1.23 V であるからである。しかし、もう少し低い印 加電圧下での測定を指摘されている。しかし、既往の研究により、印加電圧を 1.0 V から 0.1 V、0.01 V に変更して電導率を測定しても大きな変化がなかったこ とが確認されており、本研究では 1.0 V の印加電圧下でインピーダンスを測定し、 電導率を算出した。

4.2.3 実験結果と考察

Fig. 4.3 に従来のセルと改良したセルを用いた場合の電導率と温度の関係を示す。



Fig. 4.3 Electrical conductivity of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent as a function of temperature for various cell

従来のセルで測定すると100 ℃までは温度に対して電導率は指数的に増加する が、100 ℃ 以上ではゆるやかに減少している。これはゲル中の水分が蒸発する ことが原因であると考えられる。しかし、新しく設計したセルを用いて測定す ると、温度を上昇させるにしたがって電導率はゆるやかに増加し、その後、120 ~140 ℃で急激に増加していることがわかる。また、Fig. 4.4 に電導率測定前後 (新たに設計したセルで測定)のゲルの XRD ピークチャートを示す。既往の研 究では、リン酸カルシウムハイドロゲルは、電導率測定後、リン酸カルシウム

水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O)の結晶性は低くなるとされていた。しかし、140 °C に

おける電導率を測定した後のハイドロゲルのピーク強度は、電導率測定前のそれより高くなっていた。さらに、ゲルの形態は固体に近かった状態からペースト状に変化していた。これらの現象は既往の研究²では確認されていなかった現象である。



synthesized from CaCO₃ reagent

4.2.4 結晶性と電導率の関係

XRD ピークチャートにおいて、結晶強度は非晶質(Amorphous)と結晶(Crystal) の割合を示し、それは Fig. 4.5 のようになる。2.3.2 節に示した Scherrer の式を 用いることで、X 線回折ピークの線幅から結晶の大きさを評価でき、線幅が狭 いほど結晶が大きいことを示す。本研究における XRD 測定の評価方法は、簡便 のため、線幅によるものではなく、ピークの高さで代用している。したがって、 ピークの高さが高ければ(急峻であれば)結晶が大きいと評価する。



Fig. 4.5 Amorphous and crystal on XRD peak chart

Fig. 4.6(a) に Amorphous、(b) に Crystal 状態のリン酸塩鎖を示す。 Amorphous ではリン酸塩鎖は無秩序な状態である。一方、 Crystal ではリン酸塩鎖は規則的 に並んでいると考えられる。



Fig. 4.6 Structure of phosphate chain

リン酸塩鎖がきれいに並んでいる Crystal な状態では、H⁺がバケツリレーのよう にホッピング³して移動するため、電気的特性が高くなると考えられる。その模 式図を Fig.4.7 に示す。なお、ホッピングは、Nafion 膜などの電導膜におけるプ ロトン輸送の一般的な考え方であり、リン酸カルシウムハイドロゲル特有の現 象ではない。



Fig. 4.7 Bucket brigade of H⁺

4.3 昇温時と降温時の電導率の挙動の比較

4.3.1 実験方法

これまでの研究では、昇温時のリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の温 度依存性を測定してきた。4.3 部では、温度下降時のリン酸カルシウムハイドロ ゲルの電導率を測定し、温度上昇時の電導率の挙動と比較した。

抵抗測定用セルに 140 ℃ に設定した恒温器に設置して、ゲルの温度を上昇さ せながらインピーダンスを測定した。温度が 140 ℃ 付近に達した後、セルを恒 温器から取り出し、自然放熱させながら温度下降時の抵抗を測定した。なお、 測定試料は炭酸カルシウム試薬から創製したリン酸カルシウムハイドロゲルを 使用した。

4.3.2 実験結果と考察

Fig. 4.5 に昇温時、下降時のリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の挙動を

合わせて示す。温度が上昇するにしたがって電導率はゆるやかに上昇し、その 後、120~140 ℃で急激に増加していることがわかる。さらに、140 ℃まで上昇 させたゲルの温度を下降させながらその電導率を測定すると、△に示すように 昇温時とは異なり直線的に減少していることがわかる。また、降温時の電導率 は、昇温時の電導率より向上していることも確認できる。4.2.3 節より、昇温時 の電導率測定後の結晶性は、電導率測定前のものより向上していることが確認 されている。したがって、降温時の電気的特性が昇温時の電気的特性より向上 しているのは、結晶性の向上に起因していると考えられる。



as a function of rising and falling temperature

さらに再度、昇温、降温時の電導率の挙動を測定した。その結果を Fig. 4.5 の結果と合わせて Fig. 4.6 に示す。1回目の温度下降時に向上した電導率は、2回目の温度上昇時の測定においても維持されていることがわかる。また、2回目の温

度下降時の測定でもでも、1回目の温度下降時に向上した電導率が維持されて いることがわかる。



Fig. 4.6 Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent as a function of second rising and second falling temperature

4.3.3 新規の追加処理の可能性

4.1、4.2、4.3 部より、抵抗測定用セルの改良によりリン酸カルシウムハイド ロゲルの電気的特性、結晶性が従来のものより向上したことが確認された。こ れらの要因について以下のように考察した。

抵抗測定用セルの密閉性が改善されたことで、100°C以上の高い温度領域に おいて、セルの外に漏れ出すリン酸カルシウムハイドロゲルの水分量は大きく 軽減されたと予想される。そのため、電導率測定時のハイドロゲルの湿潤性が 保たれるだけでなく、これまで漏れ出していた分の水蒸気が、抵抗測定用セル のハイドロゲル充填部内に滞留するようになったと考えられる。その水蒸気の 飽和蒸気圧分だけハイドロゲル充填部内の圧力が上昇したと考えられる。事実、 高い電導率が測定できた場合、高い温度の状態にあるセルから熱電対を引き抜 くと、勢い良く水蒸気が吹き出すため、圧力が上昇している可能性は高いと推 察される。温度が高いほど飽和蒸気圧は高くなる(5.2.2 節で詳しく述べる)ため、 高い圧力がかかっていると予想される。したがって、密閉されたセル内におい て、120~140 ℃下での温度、圧力が要因の結晶化反応が促進されたのではない かと考えられる。これより、ハイドロゲル創製時に新たな追加処理を行うこと で、リン酸カルシウムハイドロゲルの電気的特性、結晶性の向上が予想される。

4.4 References

- 1) 板垣昌幸著,"電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析", 丸善(2009)
- Fukui, K., N. Arimitsu, K. Jikihara, T. Yamamoto and H. Yoshida, "Performance of fuel cell using calcium phosphate hydrogel membrane prepared from waste incineration fly ash and chicken bone powder", *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp1617-1621 (2009)
- 3) 光田憲朗, 木本協司, 富家和男, 陸川政弘, 島宗孝之著, "固体高分子型燃料 電池用イオン交換膜の開発", シーエムシー(2000)

第5章 追加的な結晶化処理が電気的特性に及ぼす影響

5.1 追加処理の概要

5.1.1 追加処理装置

Fig. 5.1 に追加処理装置の概略を、Fig. 5.2 に追加処理に使用する圧力容器の概略図を示す。アルミナボールで嵩上げしたテフロンルツボの中にシャーレを入れ、そのシャーレに従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(炭酸カルシウム試薬から作製したガラス粉末4gに対して蒸留水4mLを添加)を充填した。それをステンレスジャケットの中に入れ、パイプレンチ等を用いてきつく締め、上部からエアコンプレッサーを用いて空気を供給し圧力をかけた。その圧力容器をマントルヒーターを用いて加熱し、所定の温度まで上昇させた後(PID 制御)に1時間熱処理した。その後、ヒーターから圧力容器を取り出して常温になるまで自然放熱させた。



Fig. 5.1 Apparatus of additional crystallization treatment



Fig. 5.2 Schematic diagram of pressure vessel

5.1.2 追加処理のパラメータ

Fig. 5.3 に追加処理の概念図を示す。追加処理のパラメータは処理温度、処理 圧力、そしてゲルの水分量である。これらが総合的に影響しあって結晶性、電 気的特性が向上するものと考えられ、5.2、5.3、5.4 部でそれらの影響について 記述する。



Fig. 5.3 Conceptual diagram of additional treatment

5.2 追加処理の適切な水分量の決定

5.2.1 適切な水分量

追加処理を行うとリン酸カルシウムハイドロゲル中の水分が多少蒸発し、キ セロゲル化してしまうことがある。そこで、追加処理を行う前にハイドロゲル に適度な水分を加える必要がある。「最適な水分量」ではなく、「適度な水分量」 としたのは、最適な水分量を決定するためには追加処理時の圧力、温度に応じ て追加的に加える水分量を細かく測定・検討しなければならないからである。 本研究では簡易的に追加する水分量を決定し、その結果を元に実験を進めるこ ととした。

5.2.2 適切な水分量の予測

追加する適切な水分量を簡単な計算で予測した。ハイドロゲル中から水分が 蒸発する要因は圧力容器の体積によるものと考えられる。圧力容器の体積は 50 mL であり、アルミナボールによる嵩上げ等を考慮すると空間率は 50 %程度で ある。

50 mL - volume × 0.5 = 25 mL - volume

(5.1)

また、ある温度 t [℃]における飽和蒸気量 E(t) [hPa]は Tetens の式より算出した。

$$E(t) = 6.11 \times 10^{\frac{7.5t}{t+237.3}}$$

(5.2)

99.5 ℃における飽和蒸気圧の実測値¹は1.0×10³ hPa であり、式(5.2)より算出す ると、1004.03 hPa である。よって不確かさは4.03 hPa である。この不確かさは 温度が上がるにつれて増加する傾向があるが、151.7 ℃での不確かさは138 hPa である。本実験は150 ℃までの温度域で実験を行うので、それ以上の不確かさ になるとは考えにくい。よって本実験における飽和蒸気圧の不確かさは大きく ても140 hPa 程度である。

ここで気体の状態方程式を示す。

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT$$

(5.3)

なお、P [Pa]は圧力、V [m³] は体積、n [mol]はモル量、w [g]は重量、M [g/mol]

は分子量、T [K]は温度、R は気体定数で R=8.31452 J/(mol・K)である。気体の状態方程式を変形すると式(5.4)のようになる。

$$\frac{w}{V} = \frac{PM}{RT} \left[g/m^3 \right]$$

(5.4)

式(5.4)を H₂0 に適用すれば、容積絶対湿度²⁾(Volumetric humidity)が算出できることがわかる。したがって、式(5.3)、(5.4)より、容積絶対湿度で表した飽和蒸気量 VH が以下のように算出できる。

$$VH = \frac{w}{V} = \frac{E(t) [hPa] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$
$$= \frac{100E(t) [Pa] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$
$$= \frac{100E(t) [\frac{N}{m^2}] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$
$$= \frac{100E(t) [\frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{m}] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$
$$= \frac{100E(t) [\frac{J}{m^3}] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$
$$= \frac{100E(t) [\frac{J}{m^3}] \cdot M [\frac{g}{mol}]}{R [\frac{J}{mol \cdot K}] \cdot T [K]}$$

(5.5)

式(5.5)に水の分子量を 18.015 g/m³とし、*R*=8.31452 J/(mol·K)を代入すると式(5.6) のようになる。

$$VH = \frac{w}{V} = 217 \frac{E(t)}{T} = \frac{217E(t)}{(t+273.15)} [g/m^3]$$

(5.6)

130 ℃における飽和蒸気量を式(5.6)より算出すると式(5.7)のようになる。

$$VH_{130} = \frac{w}{V} = 217 \frac{E(t)}{T}$$
$$= \frac{217E(130)}{(140 + 273.15)}$$
$$217 \cdot 2757.70$$

$$=\frac{217\cdot2737.70}{(140+273.15)}=1484.36 \ g/m^3$$

(5.7)

式(5.7)で算出した値を単位変換すると式(5.8)のようになる。

$$\frac{1946.81g - H_2O}{1 m^3 - volume} \cdot \frac{1 m^3 - volume}{1000 L - volume} \cdot \frac{1 L - volume}{1000 mL - volume} \cdot \frac{1 mL - H_2O}{1 g - H_2O} = \frac{1.48 \times 10^{-3} ml - H_2Oml}{1 ml - volume}$$

(5.8)

式(5.1)で算出した空間に蒸発した水蒸気が滞留すると考えると

$$\frac{1.48 \times 10^{-3} mL - H_2O}{1 mL - volume} \times 25 mL - volume = 0.04 mL \times \frac{1000 \mu m}{1 mL} = 40 \mu L$$

(5.9)

となる。ここでは理想気体として計算しているので、実在気体であることや熱 力学的性質を考慮した場合より多くの水蒸気が圧力容器内を滞留しているもの と考えられる。

5.2.3 容積絶対湿度の不確かさの推定と不確かさを減少させる方法

5.2.2 節の式(5.6)で算出するある温度 *t*[℃]における容積絶対湿度 VH の不確か さ Δ VH³⁾⁻⁵⁾を推定すると式(5.10)のようになる。

$$\Delta VH = \left\| \left(\frac{\partial VH}{\partial E(t)} \right) \Delta E(t) \right\| = \left\| \left\{ \frac{\partial \left(\frac{217E(t)}{t + 273.15} \right)}{\partial E(t)} \right\} \Delta E(t) \right\| = \left\| \left(\frac{217}{t + 273.15} \right) \Delta E(t) \right\|$$

(5.10)
式(5.10)より、99.5 ℃における容積絶対湿度の不確かさ *ΔVH_{99.5}* は式(5.11)のようになる。

$$\Delta VH_{99.5} = \left| \left(\frac{217}{99.5 + 273.15} \right) \Delta E(99.5) \right| = 2.5 \ g / m^3$$

(5.11)

また151.7 ℃における容積絶対湿度の不確かさ *ΔVH*1517 は式(5.12)のようになる。

$$\Delta VH_{151.7} = \left| \left(\frac{217}{151.7 + 273.15} \right) \Delta E(151.7) \right| = 70 \ g / m^3$$

(5.12)

式(5.11)、式(5.12)より、温度が高いほど不確かさが増加していることがわかる。 不確かさを減少させる方法として以下の2つの方法が考えられる。

【Tetens の式の使用方法の範囲の設定】

Tetens の式は誤差が小さいとされているものの、5.2.2 節に示したように、温度が上がるにつれて飽和蒸気圧の不確かさが増加する傾向にある。これは、目的量である容積絶対湿度の不確かさに現れた傾向と同様である。よって、高い 温度域では実測した飽和蒸気圧の値を使うことで不確かさが軽減できると考え られる。

【気体の状態方程式の見直し】

容積絶対湿度を算出するあたり、式(5.3)に示した理想気体の状態方程式を使用している。実在気体の状態方程式、例えば virial 状態方程式や van der Waals の式^{6,7)}を用いた方が不確かさを軽減できるだろう。しかし、計算がやや複雑になる。

上記の改善策を踏まえ、本実験では、高い温度域では実測した飽和蒸気圧の 値を使うこととした。

5.2.4 実験方法

従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム ム試薬)に式(5.9)で算出された値を元に水を添加した試料を用意し、130℃、0.4 MPaで1時間追加処理を行った後、電導率を測定した。



Fig. 5.4 Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent after additional treatment as a function of temperature for additional water

Fig. 5.4 に 0.4MPa、130 ℃ で 1 時間追加処理を行った時の水分量が電導率に及 ぼす影響を示す。測定試料として 0、100、200、400 µL の蒸留水を追加的に加え たリン酸カルシウムハイドロゲルを使用した。いずれも温度が上昇するにした がって電導率はゆるやかに上昇していることがわかる。しかし追加した蒸留水 が 0 µL の場合、120~140 ℃ から電導率が急上昇した後、急降下している。また 室温時の電導率に着目すると 200 µL 以外はやや低めの電導率であることがわか る。

次に 0.4MPa、140 ℃ で 1 時間追加処理を行った時の水分量が電導率に及ぼす 影響を Fig. 5.5 に示す。0.4MPa、140 ℃ で処理をしたリン酸カルシウムハイドロ ゲルの電気的特性も 0.4MPa、130 ℃ で処理を行った時と同様の傾向が表れてい ることがわかる。以上より、追加的に加える蒸留水の量は 200 µL 前後が適当で あると判断できる。これ以後の実験では、処理温度、処理圧力を変更する度に 200 μL 前後の水をゲルに追加的に加え、より適切な条件下の元、実験を進めた。



Fig. 5.5 Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent after additional treatment as a function of temperature for additional water

5.3 追加処理の温度が電気的特性に及ぼす影響

5.3.1 実験方法

従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム ム試薬)に5.2部で求めた得られた値を元に蒸留水を添加した試料を用意し、処 理圧力一定(0.4 MPa)の下、各処理温度で1時間追加処理を行った後、電導率を 測定した。

5.3.2 実験結果と考察

Fig.5.6 に追加処理を行ったハイドロゲルの温度と電導率の関係を示す。いず

れの試料も100 ℃付近までは温度が上昇するに従って電導率が上昇している。 しかし、処理温度が80 ℃のハイドロゲルは、100 ℃以降における電導率が減少 している。一方、処理温度が100 ℃以上のハイドロゲルは、温度が上昇するに したがってハイドロゲルの電導率は増加することがわかる。しかし、処理温度 の違いによる電導率の違いは明確には表れなかった。これより、圧力一定下で は、処理温度が100 ℃以上であれば処理温度が電導率に及ぼす影響は大きくな いと考えられる。



Fig. 5.6Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel
synthesized from CaCO3 reagent after additional treatment
as a function of temperature for treatment temperature

5.4 追加処理の圧力が電気的特性に及ぼす影響

5.4.1 実験方法

従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム ム試薬)に5.2部で求めた得られた値を元に蒸留水を添加した試料を用意し、処 理温度一定(120°C)の下、各処理圧力で1時間追加処理を行った後、電導率を測 定した。



Fig. 5.7Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel
synthesized from CaCO3 reagent after additional treatment
as a function of temperature for treatment pressure

Fig.5.7 に追加処理を行ったハイドロゲルの温度と電導率の関係を示す。いず れの試料も温度が上昇するに従って電導率が上昇しており、120 ℃ 一定下では 0.25~1.0 MPa では処理圧力による電導率の違いは明確には表れなかった。なお、 0.25 MPa 以下の圧力で実験を行っていないのは、キセロゲル化を防ぐためであ る。これより、温度一定下では、処理圧力(飽和蒸気圧以上の圧力をかけてい る場合)電導率に及ぼす影響は大きくないと考えられる。

5.5 飽和蒸気圧下での追加処理が電気的特性に及ぼす影響

5.5.1 実験方法

従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム ム試薬)に 5.2 部で求めた得られた値を元に蒸留水を添加した試料を用意し、110 ~140 ℃ で追加処理を行った。その際、処理温度に対応する飽和蒸気圧に等し い圧力をかけて処理した。なお、処理時間は1時間とした。



5.5.2 実験結果と考察



Fig.5.8 に追加処理を行ったハイドロゲルの温度と電導率の関係を示す。いずれ の温度で追加処理した場合も120 ℃まで電導率はゆるやかに上昇し、その後、 急速に増加しており、従来法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルより高 い電気的特性を示していることがわかる。さらに、追加処理の処理温度を高く するにつれて電導率が向上し、従来のゲルの温度下降時の電導率に漸近してい ることも確認できた。

Fig. 5.9 に追加処理前後のリン酸カルシウムハイドロゲルの XRD ピークチャートを示す。いずれの場合も高い電気的特性を有するリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)・H₂O, JCPDS#09-0347)とモネタイト(CaHPO₄, JCPDS#71-1760)

の結晶相が生成されていることが確認された。また、従来の製法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルは結晶性が低いのに対し、140 ℃ で追加処理を行ったハイドロゲルは高い結晶性を有していることがわかる。



Fig.5.9 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent

さらに、Fig. 5.10 に示すように、均一なペースト状になっていることがわかる。 この方法を家畜骨粉から創製したリン酸カルシウムハイドロゲルにも使用すれ ば、1.5.1 節の Fig.1.9(a)に示すような粗大な結晶粒子の析出を抑制できるのでは ないかと考えられる。また、追加処理後のゲルに粘性の向上が確認でき、膜強 度の向上が期待される。これは MEA を作製する上で有利に働くのではないかと 考えられる。

5.5.3 リン酸カルシウムハイドロゲルの粘性と MEA の性能

燃料電池の発電特性を向上させるためには、1.3.2 節の Fig.1.7 に示すように、 種々の過電圧を抑制する必要がある。

既往の研究で創製されたリン酸カルシウムハイドロゲルは粘性が低く、白金

が担持されたガス拡散層付きカーボン電極(MEA の主要部品。第8章を参照されたい)への塗布(薄膜成形)が難しかった。Fig.5.10のようなハイドロゲルを使用すれば、カーボン電極への塗布も容易になると考えられる。そうなれば、カーボン電極とリン酸カルシウムハイドロゲルの接触抵抗を軽減でき、性能の高いMEAの作製が可能となり、燃料電池の内部抵抗を抑制できると予想される。



Fig. 5.10 Calcium phosphate hydrogel after additional crystallization treatment



Fig. 5.11 Voltage and power density as a function of current density at 20 °C

そこで、リン酸カルシウムハイドロゲルを実際に燃料電池の電導膜に加工し、 その発電特性を評価した(発電特性の実験方法等々の詳細については第8章に詳 しく記載したので、そちらを参照されたい)。Fig.5.11 に 20 ℃ における燃料電池 の起電力および電力密度と電流密度の関係を示す。いずれの場合も発電に成功 しており、電流密度が増加するにつれて起電力は減少し、電力密度は増加後、 最大値となった後に減少している。また、追加処理を行ったハイドロゲルは、 従来のハイドロゲルより起電力、電力密度ともに大きく向上していることがわ かる。

さらに、電力密度の最大値(最大電力密度)を発電特性の評価値とし、その 温度依存性を測定した結果を Fig.5.12 に示す。また、固体高分子型燃料電池で一 般的に使用されている Nafion 膜を用いた場合も合わせて示す。リン酸カルシウ ムハイドロゲルでは、いずれの場合も温度が上昇するにつれて電力密度が増加 しているのに対し、Nafion 膜を用いた場合は温度が上昇するにつれて電力密度 が単調に減少していくことがわかる。また、リン酸カルシウムハイドロゲルを 電導膜に持つ燃料電池は、Nafion 膜では発電が不可能である中温域においても 発電が行われていることがわかる。さらに、追加処理を行ったハイドロゲルを 電導膜に持つ燃料電池の方が、従来のゲルを電導膜に持つ燃料電池より、いず れの温度においても高い発電特性を示している。



Fig.5.12 Maximum power density of fuel cell having various types of MEAs as a function of temperature

また、Fig. 5.13 に、最大電力密度の時の電流密度を発電特性の評価値とし、その温度依存性を測定した結果を示す。最大電力密度の温度依存性の場合と同様に、追加処理後を行ったリン酸カルシウムハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池より、いずれの温度においても高い発電特性を示し、Nafion 膜では発電が不可能である中温域においても発電が行われていることがわかる。このことから、リン酸カルシウムハイドロゲルに追加処理を行うことで、低・中温域における発電特性を大きく向上できることが明らかになった。



Fig.5.13 Current density at maximum power density as a function of temperature

- 5.6 References
- 1) 水科篤郎, 荻野文丸著,"輸送現象", 産業図書(2004)
- 2) 橋本健治, 荻野文丸編, "現代化学工学", 産業図書(2006)
- 3) 水田義弘著,"大学で学ぶやさしい微分積分", サイエンス社(2004)
- 4) 池田峰夫著,"応用数学の基礎",廣川書店(2004)
- 5) 西野芳夫,"工学系のための常微分方程式入門", 学術出版社(2005)
- 6) 小島和夫著,"化学技術者のための熱力学", 培風館(2007)
- 7) P.W.ATKINS 著, 千原秀昭, 中村亘男訳",アトキンス物理化学(上) 第6版", 東京化学同人(2005)

第6章 リン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの簡

素化

6.1 創製プロセスの簡素化の経緯

6.1.1 従来のリン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの課題

従来のリン酸カルシウムハイドロゲルは創製時間に合計 57 時間を要していた。 これはゾル化(リン酸カルシウムガラスの粉末と蒸留水の水和反応)に 48 時間 もかかるところに起因する¹⁾。Fig.6.1 に示すように、ガラスの水和反応は、ガラ ス粉末と蒸留水が接触してすぐに始まる。しかし、この状態では液体に近く、 粘性は極めて低い。粘性を持つ物質へ変異するには 48 時間以上静置する必要が ある。

また、結晶化処理時間に要する 6 時間も決して短い時間とは言えない。さら に、ゾル化は室温でのガラス粉末の水和反応、結晶化は 90 ℃ 環境下でのガラス 粉末の水和反応であり、類似した工程であると言える。"このゾル化と結晶化処 理のプロセスを1つにまとめることができないか" という考えがリン酸カルシ ウムハイドロゲル創製プロセス簡素化を検討し始めたきっかけである。



Fig.6.1 ³¹P MAS-NMR spectra before and after the DW addition to CaO \cdot P₂O₅ glass powders. Chemical shifts were measured relative to 85 % H3PO4. (a) as-prepared glass powders and (b-g)products formed by the DW addition to the glass powders. After the DW addition, the products were left to stand at room temperature for (b) 10 min. (c) 3h, (d) 6h, (e) 24h, (f) 120h, and (g) 240h.¹

6.1.2 追加的な結晶化処理の課題

5章で記したように、リン酸カルシウムハイドロゲルに追加的な結晶化処理を 行うことで結晶性、電気的特性そして粘性が向上することが確認された。しか し、追加的な結晶化処理を行うことで、長い時間を要するハイドロゲルの合成 がさらに長くなることになってしまった。また、合成されるハイドロゲルは不 安定であった。その現象は以下のようなものである。

- 目的生成物であるリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の結晶相を安定的に生成することができない
- リン酸カルシウム水和物の結晶相を安定的に生成することができないため、電気的特性が安定的ではない
- ・ ハイドロゲルの粘性が向上せず、ゾル状の物質が合成される

上記の問題点は、圧力容器から蒸気が漏洩するためだと考えられる。飽和蒸気

圧で結晶化処理を行う追加処理にとって蒸気の漏洩は重大な欠陥である。ガラ ス漏洩検知剤を使用したところ、**Fig.6.2** に示すように、圧力容器のフタの中央 にあるねじ部と、フタと胴体の接合部からガス漏れを確認した。



Fig.6.2 Air leak of pressure vessel

そこで Fig.6.3 に示すように、中央部には溶接を施し、フタと胴体の接合部には フランジを取り付け、フランジとフタの間には耐熱性のあるテフロンの O リン グを使用して封止加工を施した。



Fig.6.3 Revised pressure vessel

Fig.6.3 に示すような圧力容器を用いて追加処理(120 ℃、130 ℃ で 1 時間)を行った。追加処理後の XRD ピークチャートを Fig.6.4 に示す。また、従来法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルのデータも合わせて示す。なお、いずれのハイドロゲルも、炭酸カルシウム試薬を原料に創製された。



Fig.6.4 XRD peak charts of crystalized calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent

いずれの場合もリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の 結晶相が生成されていることがわかる。しかし、追加処理を行ったハイドロゲ ルにはモネタイト(CaHPO₄, JCPDS#71-1759)の結晶相の生成が顕著に表れてい る。また、処理温度が高い方がモネタイトのピーク強度が高くなっていること がわかる。次に、これらリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率と温度の関係 を測定した。その結果を Fig.6.5 に示す。いずれのハイドロゲルも温度を上昇さ せるにつれて電導率がゆるやかに上昇し、その後 120~140 °C で急激に上昇し ていることがわかる。また、追加処理を行ったハイドロゲルの方が従来のハイ ドロゲルより電導率が向上していることがわかる。この要因は結晶性の差異に 起因していると考えられる。

しかし、合成されたハイドロゲルはゾル状であり、また、粘性に乏しく、MEA への加工は難しかった。本研究の目的は、1.5.2節で述べたように、リン酸カルシウムハイドロゲルを燃料電池の電導膜に加工することである。さらに、既往の研究より、リン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の方がモネタイト(CaHPO₄, JCPDS#71-1759)の結晶相より電気的特性が高いことが

わかっている^{2),3)}。以上より、圧力容器を使用したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶化処理の改善が必要であると言える。



Fig. 6.5 Electrical conductivity of calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent after additional treatment as a function of temperature

6.1.3 新規の結晶化処理法の提案

6.1.2 節では、リン酸カルシウムハイドロゲル創製時における追加的な結晶化 処理の問題点を指摘した。しかし、従来のリン酸カルシウムハイドロゲルの創 製法と比べ、改善された点や期待できる点が多数あることもまた事実である。 それは以下のような点である。

・ 結晶性の向上や、それに伴う電気的特性の向上が確認された

- ・ 粘性が向上し、性能が高い MEA が作製され、発電特性が向上した
- 家畜骨粉から創製するリン酸カルシウムハイドロゲル中に析出する粗大 な結晶粒子の析出の抑制が期待される

これらは既往の創製法では確認・期待されなかった点であり、圧力容器を使用 したリン酸カルシウムハイドロゲルの合成法の長所と言える。したがって、6.1.1 節、6.1.2 節で挙げた問題点を改善できれば、ハイドロゲルの性能を向上させ、 燃料電池の発電特性を改善できると考えられる。6.1.1 節、6.1.2 節で挙げた問題 点をまとめると以下のようになる。

- リン酸カルシウムハイドロゲルの合成に長い時間を要する
- リン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の結晶相を
 安定的に生成できない
- ・ ゾル状物質が合成される場合があり、ハイドロゲルの粘性が不安定である
- そこで、これらの問題点を以下のような方法で解決できないかと考えた。
 - 1) ゾル化、ゲル化・結晶化を1つの工程で行い、リン酸カルシウムハイドロ ゲルの創製時間を短縮する
 - 従来法より高い温度域で長時間の結晶化処理を行うことでリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の結晶相を安定的に生成させ、 電気的特性を向上させる
 - 3) 脱水処理を行うことで、ガラス粉末と未反応の溶媒(蒸留水)を除去し、 ハイドロゲルの粘性を向上させる

1) について

6.1.1 節に記したように、ゾル化は室温でのガラス粉末の水和反応、結晶化は 90 ℃ でのガラス粉末の水和反応であり、類似した工程である。このゾル化と結 晶化処理のプロセスを1つの工程で行うことができれば、リン酸カルシウムハ イドロゲルの創製プロセスが簡素化され、創製時間を短縮できる。

また、追加的な結晶化処理は、従来法で生成された結晶相をさらに成長させるための工程として提案された。しかし、Fig.6.4 に示したように、目的生成物のみの結晶相を成長させることは難しいと予想される。そこで、非晶質の状態

(ガラス粉末と蒸留水の水和反応が開始した直後)から結晶化処理を行うこと で、1つの工程で結晶性の高い物質を安定的に創製できないかと考えた。 2) について

6.1.2 節に記したようにリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の方がモネタイト(CaHPO₄, JCPDS#71-1759)の結晶相より電 気的特性が高いことがわかっている。これより、リン酸カルシウム水和物を目 的生成物にすべきである。リン酸カルシウムハイドロゲルに追加的な結晶化処 理を行ったとき、目的生成物の結晶相の生成が不安定だったのは、結晶化処理 の時間が不十分だったためだと考えられる。すなわち、従来法(90 ℃, 6h)より 高い温度域、長い時間の結晶化を行えば、結晶性が向上し、電気的特性が向上 すると予想される。これまではハイドロゲル合成プロセスの時間短縮を念頭に おいて実験を行っていたため、結晶化処理時間は、90 ℃の水蒸気に6 時間暴露 する処理と、追加処理の1時間の計7時間としていた。ゾル化、ゲル化・結晶 化を1つの工程で行うことができれば、長い時間の結晶化処理も十分可能であ る。

3) について

6.1.2 節に記したように、追加的な結晶化処理法で創製されたリン酸カルシウムハイドロゲルはゾル状物質になることがある。このゾル状物質は粘性に乏しく、MEAへの加工は難しかった。本研究では、最終的にはリン酸カルシウムハイドロゲルを燃料電池の電導膜に加工するため、このような現象は大変問題である。圧力容器の密閉性を向上させるにつれて、その傾向は顕著になった。したがって、ハイドロゲルに圧力容器を用いた処理を施すとゾル状になる現象は不可逆的な反応だと考えられる。そこで、ゾル状物質が生成される反応を防ぐのではなく、ゾル状になった物質に対し、脱水処理を行うことで、溶媒である蒸留水を除去し、ハイドロゲルの粘性を向上させることを提案する。目的生成物であるリン酸カルシウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)は結晶水という形で水分を保持している。これより、脱水処理によって除去される水は、ガラス粉末と未反応だったもの、あるいは反応には寄与したものの目的生成物には取り込まれなかったものだと考えられる。したがって、脱水処理を行うことで、目的生成物の濃度が向上したハイドロゲルが創製されると予想される。

1)から 3)を十分に考慮し、新規の結晶化処理法を構築した。その詳細について は 6.3 部で述べることとする。

- 6.2 抵抗測定用セルの改良
- 6.2.1 抵抗測定用セル改良の経緯

4.1 部でも記したように、リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率を正確に測定するためにはハイドロゲルが湿潤状態を保てる環境を作る必要がある。4.1.2節のFig. 4.2 に示したように、ハイドロゲルの充填部近くにOリングを設置したこと、Oリングの材質を硬度70から硬度50のものに変更したことで抵抗測定用セルの密閉性は大きく向上した。しかし、本研究では、高い温度域での測定を多数行うため、セルの劣化が早く、歪み等の影響で密閉度が低下する。そこで、セルの構造だけではなく、材質も含めて抵抗測定用セルの設計を行うこととした。



6.2.2 抵抗測定用セルの改良

これまでは二重のOリングを使用していたが、改造したセルはハイドロゲルの 近くに1つだけ使用した。これは、Oリングを2つ使用してもゲル充填部近く のOリングのみが機能するからである。また、これまでの電極板は接着剤を使 用してセル本体と接合していた。本節で提案する抵抗測定用セルは、電極板と セル本体をねじによる接合に設計し、電極板とセル本体の間にもOリングを使 用した。さらに、セルの材質を以前使用していたポリカーボネートから PEEK(polyetheretherketone)に変更した。これにより、セルの耐熱温度が130℃か ら260℃に向上した。なお、Oリングの材質は従来のものと同様に硬度50のも のを使用した。





Fig. 6.7 Electrical conductivity of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO₃ reagent as a function of temperature for various cell

Fig.6.7 に従来のセルと Revised cell(1)、Revised cell(2)を用いた場合の電導率と 温度の関係を示す。従来のセルで測定すると 100 °C までは温度に対して電導率 は指数的に増加するが、100 °C 以上ではゆるやかに減少している。一方、Revised cell(1)、Revised cell(2)を用いて測定すると、温度を上昇させるにしたがって電導 率はゆるやかに増加し、その後、120~140 °C で急激に増加していることがわか る。しかし、Revised cell(2)を用いて測定した電導率は、Revised cell(1)で測定し た電導率より全体的に低い値を示していることがわかる。また、初期電導率(室 温時の電導率)を比較すると、従来のセルと Revised cell(1)の値は同程度である のに対し、Revised cell(2)で測定した値はそれらより低いことがわかる。この原 因について様々な考察を行い、幾多の改善を試みたが原因を解明するには至ら なかった。大雑把に考察すると、Revised cell(2)のハイドロゲル充填部は Revised cell(1)や従来のセルの充填部より直径が大きい。そのことがハイドロゲルの充填 率やセルの密閉度、ハイドロゲルの温まり方(温度分布)に影響を与え、それ が電導率の差異に起因すると考えられる(電導率はそれぞれのセルの直径、高 さを計測し、式(4.1)を用いて算出しており、計算間違いによるものではない)。

したがって、現時点では、既往の研究の電導率と比較するときは補正をかけ る必要がある。

6.3 新規の結晶化処理法

6.3.1 実験方法

家畜骨粉 20.0gにリン酸を 20.4 ml 添加し 1200 ℃で 30 分加熱してガラス化さ せた。これを遊星ボールミルで 1 時間粉砕し中位径 11 µm のガラス粉末を作製 した。従来法では、この粉末に蒸留水を添加し 48 時間静置してゾル化を行った 後、90 ℃ の水蒸気に 6 時間暴露してゲル化・結晶化を行っていた。ゾル化以降 のプロセスが粗大な結晶粒子の析出の一番大きな要因であると考えられ、また、 長い時間を要していた。

そこで、本処理法では、それらのプロセスに代わって新規の結晶化処理を導入した。ガラス粉末の作製までは従来法と同様に行い、得られたガラス粉末 4.0 g に蒸留水を 3.5ml 添加したものを圧力容器に充填した。これを Fig.6.8 に示すように 140 ℃に設定した恒温器に設置し、6~31 時間加熱処理した。この処理後に創製されるものはゾル状物質である。

この試料に対して、Fig.6.9に示すような装置を使って減圧脱水処理を施した。

88

処理時間は15分間とし、開始から7分30秒後に撹拌を行い、均一な処理となるようにした。なお、この処理での重量変化はどの試料においても試料全体の5 wt%程度の減少であった。これらのハイドロゲルの結晶構造をXRD、電導率を ケミカルインピーダンスメータ、粘性を回転式粘度計によって測定した。







6.3.2 実験結果と考察

【結晶構造】

Fig.6.9 に本処理法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶構造を示 す。いずれの場合も目的生成物であり、高いプロトン電導性を有するリン酸カ ルシウム水和物 (Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の結晶相が生成しているこ とがわかる。また、従来法で創製したハイドロゲル(3.2.1 節、Fig.9.7)より、本処 理法で創製したハイドロゲルの方が高い結晶性を有していることがわかる。



(a) Revised method for 6 h



(b) Revised method for 12 h



(c) Revised method for 18 h





Fig.6.9 XRD peak charts of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from bone powder



as a function of treatment time

ここでリン酸カルシウム水和物 (Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)のピーク が最も高く出現する(12-1)面のピーク強度を評価値とし、処理時間との関係を Fig.6.10 に示す。24 時間までは、処理時間が長くなるにしたがってピーク強度が 増加する。しかし、24 時間以降ピーク強度が減少している。また、Fig.6.9 を見 ると、24 時間以外で処理を行ったハイドロゲルには、目的生成物であるリン酸 カルシウム水和物の結晶相以外にモネタイト(CaHPO4, JCPDS#71-1759 や JCPDS#70-0360 など)の結晶相が生成している。一方、24 時間で処理したハイ ドロゲルはリン酸カルシウム水和物以外の結晶相が生成されていないことがわ かる。以上より、処理時間は 24 時間が適切であると判断される。

	Conventional method	Revised method
Melting process	1200 °C, 0.5 h	1200 °C, 0.5 h
Pulverizing process	1 h	1 h
Still standing process	48 h	-
Crystallization process	90 °C, 6 h	140 °C, 24 h
Vacuum drying process		0.25 h
Total treatment time	57 h	26 h

 Table 6.1
 Composition of total treatment time

Table 6.1 に従来法と本処理法のリン酸カルシウムハイドロゲルの創製に要した総時間を示す。本処理法でハイドロゲルを創製することで、創製時間を従来法の半分以下に短縮することができた。これは、従来法で行われていたガラス粉末の水和反応(静置:48 h)と結晶化の工程(90 °C,6h)を、本処理法では新規の結晶化処理(140 °C,24 h)の工程1つで行うことができたからだ。

【電導率の温度依存性】



Fig. 6.11 Electrical conductivity of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from bone powder as a function of temperature for various method

Fig.6.11 に結晶性が最も高かったハイドロゲル(140 ℃, 24h 処理)と従来のハイドロゲルの電導率と温度の関係を示す。高い温度域での差異はあまり見られないが、低い温度域、特に室温から100 ℃付近において、本処理法で創製したハイドロゲルの電導率が従来法のものより勝っていることがわかる。

【形態の変化】

Fig.6.12(a)に従来法(Fig.1.9(a)に対応)、(b)に本処理法で創製したハイドロゲル (140 °C, 24h 処理)の外観を示す。従来のハイドロゲルは粗大な結晶粒子が析出し

ていたが、本処理法で創製したハイドロゲルは均一なペースト状であることが わかる。



Fig.6.12 Appearance of crystallized calcium phosphate hydrogel from bone powder



Fig.6.13 Relationship between shear velocity and shear stress for various calcium phosphate hydrogel

Fig.6.13 にリン酸カルシウムハイドロゲルのせん断速度とせん断応力の関係 を示し、粘性を数値的に評価した。いずれのハイドロゲルもせん断速度が増加 するにしたがって粘度が減少している。また、いずれのハイドロゲルも時間経 過しても粘度の変化が見られなかった。以上より、これらのハイドロゲルは、 非ニュートン流体の擬塑性流体^{4),5)}の特性を示していることがわかる。

また、本処理法で創製したハイドロゲルは、従来法で創製したものより粘性 が向上していることがわかる。さらに、純粋原料である炭酸カルシウム試薬か ら創製したものよりも高い粘性を有していることがわかる。このような粘性の 増大は MEA の作製に有利となると考えられる。このように、ハイドロゲルの形 態が大きく変化した理由は、第7章で詳しく述べることとする。

6.3.3 補足

6.3.2 節で新規の結晶化処理(140 °C, 24h)でリン酸カルシウムハイドロゲルを 創製すると結晶性が向上することを記した。基本的には、処理後すぐに結晶構 造を測定すれば 6.3.2 節の Fig.6.9(e)のような XRD ピークチャートが得られる。 しかし、処理後、1 日経過させてから測定すると Fig.6.14(a)のような結晶構造を 示した。リン酸カルシウム水和物の結晶相よりもモネタイト (CaHPO4, JCPDS#71-1759 など)の結晶相が成長していることがわかる。

さらに、同じ試料(ガラス試料板にハイドロゲルを塗布したもの)を再度、再々 度測定すると **Fig.6.14(b)、Fig.6.14(c)**のような結晶構造を示し、どちらもモネタ イトの結晶相が成長していることがわかる。また、同一試料を測定しているに もかかわらず Fig.6.14(b)のモネタイトと Fig.6.14(c)のモネタイトは明らかに種類 が異なる(モネタイトの種類は付録にまとめてあるのでそちらを参照されたい)。 この原因は解明するに至らなかった。

可能性があるとすれば、ガラス粉末と蒸留水の添加比である。従来法では、 ガラス粉末:蒸留水=1:1 で実験を行っていたが、新規の結晶化処理ではガラス粉 末:蒸留水=2:1.75 であり従来法と比べ蒸留水がやや少なめである。蒸留水の添加 量を削減した理由は、本処理法にある脱水処理の時間を軽減するため、および 粘性の向上のためである。蒸留水の割合を低くしたことで、ガラス粉末と蒸留 水の反応率が低下、あるいは物質収支において、水和物を形成できるだけの水 分子が存在しなかったことが考えられる。従来法と同様にガラス粉末:蒸留水 =1:1 の割合で新規の結晶化処理でハイドロゲルを創製すれば異なる結果が得ら れるかもしれないが、本論文の作製時には、その検討ができず、悔しさを噛み 締めながら執筆をしているところである。



Fig.6.14 XRD peak charts of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from bone powder

6.4 References

- Kasuga, T., T. Wakita, M. Nogami, M. Sakurai, M. Watanabe and Y.Abe, "Hydrogelation of Calcium Metaphosphate Glass", *Chemistry. Letters*, pp820-821 (2001)
- Enzo Montoneri, Giuseppe Tieghi, Giovanni Modica, "Solid State high-temperature reactions of calcium dihydrogen phosphate under steam pressure. Note II", *Solid State Ionics*, 24, pp137-146 (1987)
- Enzo Montoneri, Giovanni Modica, Giuseppe C. Pappalardo, "High temperature proton conductors. Note III : Solid state conductivity of mixtures of calcium phosphates at 200 – 400°C under steam pressure", *Solid State Ionics*, 26, pp203-207(1988)
- 4) Markus Reiner 著,山田嘉昭,柳澤延房訳,"レオロジーの基礎理論 改訂版", コロナ社(1962)
- 5) 化学工学協会編,"化学工学便覧 改訂3版", 丸善(1968)

第7章 粗大な結晶粒子の分析と粘性変化の考察

新規の結晶化処理を行うと、従来法で析出していた粗大な結晶粒子が消失する、粘性が向上するなどハイドロゲルの形態が大きく変化することを第6章で記述した。第7章では、"なぜ粗大な結晶粒子が消失したのか""なぜリン酸カルシウムハイドロゲルの形態が大きく変化したのか"を様々な手法を用いて分析し、考察する。

7.1 粗大な結晶粒子の分析

7.1.1 実験方法

家畜骨粉を原料として創製したリン酸カルシウムハイドロゲル中から、析出 した粗大な結晶粒子のみを取り出した。次に超音波洗浄器を使用して粗大な結 晶粒子に付着したハイドロゲルを除去した。洗浄時間は 30 秒とした(長時間の 洗浄を行うと粗大な結晶粒子が消失してしまう)。洗浄後、Fig.6.8 に示す装置で 減圧脱水処理を5 分行い、結晶粒子を乾燥させた。Fig.7.1 に洗浄、乾燥後の粗 大な結晶粒子の外観を示す。



Fig.7.1 Appearance of coarse crystal particle

色は半透明ないし白濁しており、粒子直径は1~3 mm くらいであることがわか る。これをスパチュラーで押さえつけて粉砕し、粉末状にした。なお、粗大な 結晶粒子は軽く押さえつける程度の力を加えるだけ十分粉砕可能であった。ま た、長時間の超音波洗浄を行うと消失してしまうことからも、結晶粒子の硬度 は高くないものと推定される。この粉末の組成分析、および電子状態の分析に ESCA、結晶構造の分析に XRD を使用した。

7.1.2 実験結果と考察

【組成分析】

Table 7.1に家畜骨粉から創製したリン酸カルシウムハイドロゲル中に析出した粗大な結晶粒子の組成分析の結果を示す。また、炭酸カルシウムと家畜骨粉から創製したリン酸カルシウムガラスの組成も合わせて示す。なお、どの試料からもCやOが検出された。しかし、試料そのものに含まれているCやO以上にコンタミネーションによるCやOが検出されている可能性が高く、議論の対象としないこととした。

既往の研究では粗大な結晶粒子は P や Ca 以外の成分(不純物)が多量に含ま れていると予想していた。しかし、P/Ca が各種原料から作製されたガラス粉末 とやや差異があるものの、組成そのものは家畜骨粉から作製されたガラスの粉 末とほとんど差異がないことがわかる。したがって、粗大な結晶粒子は、不純 物の凝集体ではないことが確認された。

Table 7.1Composition of glass powder from various materials and coarse
crystal particle

Element	Content (at %)			
	Glass _I	Crystal particle		
Raw material	CaCO ₃ reagent	Bone powder	Bone powder	
Ca	6.8	6.5	7.6	
Р	29.0	25.5	25.1	
Si	4.8	1.0	0.9	

from bone powder

С	6.4	18.6	19.0
0	52.6	48.1	47.2
Others	0.3	0.3	0.3
P/Ca	4.25	3.91	3.31

【Pの電子状態】

Fig.7.2 に家畜骨粉から創製したリン酸カルシウムハイドロゲル中に析出した 粗大な結晶粒子および炭酸カルシウム試薬から作製したリン酸カルシウムガラ ス、そして家畜骨粉から作製したリン酸カルシウムガラスの P の電子状態を示 す。いずれの試料も同じような電子状態であることがわかる。しかし、ピーク の立ち上がりに差異があることが確認された。炭酸カルシウム試薬は P を含有 していないため、リン酸試薬を添加し、ガラスを作製する。一方、家畜骨粉は P を含有しており、作製されたガラスにはリン酸試薬の P と家畜骨粉の P が混在 していることになる。このことがピークの立ち上がりの差異に起因したのでは ないかと予想した。



Fig.7.2 Electronic state of phosphorus

そこで、家畜骨粉のPの電子状態を分析した。その結果をFig.7.3 に示す。家 畜骨粉の電子状態は、他の2つの試料の電子状態とは明らかにことなることが わかる。これより、Fig.7.2 に見られるピークの立ち上がりの差は測定誤差によ るものだと推測される。したがって、家畜骨粉から作製したガラスおよび粗大 な結晶粒子のPは、リン酸試薬のPの影響が大きく、家畜骨粉のPの影響はあ まり受けていないと考えられる。以上より、粗大な結晶粒子の生成要因は、原 料のPの電子状態の差異によるものではないことが確認された。



Fig.7.3 Electronic state of phosphorus



Fig.7.4 に粗大な結晶粒子の XRD ピークチャートを示す。20=14.9°、30.4、46.2

°に非常に高いピークが検出された。しかし、JCPDS ファイル中には Fig.7.4 の XRD ピークチャートに対応する物質は存在しなかった。XRD において、一般的 に、Fig.7.4 のように顕著なピークが表れているにもかかわらず、その物質を同 定できないということは考えにくい。そこで、ESCA では検出されなかった微量 成分が結晶構造を構成している可能性も考え、AI や Si (溶融反応時に使用した 蒸発皿は SiO₂ や Al₂O₃ で形成されている)、Fe(溶融反応終了時にガラスを冷却す るためにステンレス皿を利用する)を構成原子として JCPDS ファイルに検索を かけたが、合致する物質は検出されなかった。

そこで、配向性による特異的な結晶成長の可能性を考えた。新規の結晶化処 理法で創製されるリン酸カルシウムハイドロゲルは、リン酸カルシウム水和物 (Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)とモネタイト(CaHPO4, JCPDS#71-1759や JCPDS#70-0360 など)の結晶相で構成される。それらの中で、リン酸カルシウ ム水和物は、粗大な結晶粒子のピーク面と類似した角度(20=15.1°、30.4、46.3°) にもピークが検出される。Fig.7.5 にリン酸カルシウム水和物のピーク強度が最 も高く表れる4つの結晶面のミラー指数およびその相対強度を示す。



Fig.7.5 Specific crystal plane and relative intensity of $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

Fig.7.6 に粗大な結晶粒子とリン酸カルシウム水和物のピークが類似する3つの結晶面のミラー指数およびその相対強度を示す。粗大な結晶粒子の結晶面は(020)面、(040)面、(060)面と平行面であることがわかる。

Fig.7.5 と Fig.7.6 を比較すると、Fig.7.5 の(010)面と Fig.7.6 の(020)面、(040)面、(060)面は平行面であり、Fig.7.7 に示すように同方向に成長している。以上より、
粗大な結晶粒子は、何らかの要因により、リン酸カルシウム水和物の結晶面の 成長の方向が限定されたために析出するものではないかと考えられる。



Fig.7.6 Specific crystal plane and relative intensity of coarse crystal particle



7.2 粘性変化の考察

7.2.1 実験方法

最初に原料の違いによるハイドロゲルの形態の差異について分析を試みた。 AFM を使用して、炭酸カルシウム試薬、家畜骨粉から作製したリン酸カルシウムガラスの粒子と水との親和性を評価した。Fig.7.8 に AFM の実験の模式図を示す。水中において、カンチレバーの先端(探針)にガラス粒子を取り付け、雲母表面に働く相互作用力を測定した。粒子の大きさ、形状によっても相互作用力に違いが生じるため、探針にガラス粒子を取り付けた後に、Fig.7.9 に示すような SEM 画像から粒子径を算出し、相互作用力を粒子半径で割った値を評価値 とした。なお、本測定で使用したガラス粒子はいずれも非球形であったため、 曲率半径を使用した(Fig.7.9 の赤い〇の部分)し、炭酸カルシウム試薬から作 製したガラス粒子の曲率半径も家畜骨粉から作製したガラス粒子の曲率半径も 1.6 μm であった。



Fig.7.8 Schematic illustration of the experimentation used for measurement of the force curves



(a)From CaCO₃ reagent



Fig.7.9 SEM images of calcium phosphate glass particle from various raw materials ndz a tip attached to the cantilever

7.2.2 実験結果と考察

Fig.7.10に液中での雲母表面とガラス粒子間のフォースカーブを示す。どちら

のガラス粒子とも、雲母表面とガラス粒子間の距離が 30~50 nm では、たわみ 量に差異が見られなかった。しかし、雲母表面とガラス粒子間の距離が短くな るにつれて、炭酸カルシウム試薬から作製したガラス粒子は斥力が増加してい る。一方、家畜骨粉から作製したガラス粒子は引力の増加が顕著に表れている。

雲母表面は高い極性を有している。また、ガラス系の物質の表面は水のよう な極性液体と接すると、負の電荷を持つことが知られている。ここで、DLVO 理論を適用すると、斥力が増加するということはその物質が親水性である(電 気二重層に起因する極性同士の斥力が支配的である)ことを示し、引力が増加 するということはその物質が疎水性である(Van der Waals 力が支配的である) ことを示す。したがって、炭酸カルシウム試薬から作製したガラス粉末は親水 性が高く、家畜骨粉から作製したガラス粉末は疎水性が高いと言える。これら の差異がハイドロゲルの構造に寄与していると予想される。



Fig.7.10 Approaching force curves between glass particle and mica surface in water

そこで、SEM を使ってリン酸カルシウムハイドロゲルの構造を確認した。 Fig.7.11(a)に炭酸カルシウム試薬、(b)に家畜骨粉から創製したリン酸カルシウム ハイドロゲルの SEM 画像を示す。なお、いずれも従来の製法で創製したハイド ロゲルである。炭酸カルシウム試薬から創製したハイドロゲルは、均一で緻密 な構造であることがわかる。一方、家畜骨粉から創製したハイドロゲルは荒い 構造であることがわかる。この構造の差異が 6.3.2 節の Fig.6.13 に示した粘性の 差異に寄与していると考えられる。



(a) Synthesized from CaCO₃ reagent



(b) Synthesized bone powder

Fig.7.11 SEM images of calcium phosphate hydrogel synthesized from conventional method



Fig.7.12 SEM image of calcium phosphate hydrogel synthesized from bone powder

(revised method)

Fig.7.12 に新規の結晶化処理で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:家畜骨粉)の SEM 画像を示す。本処理法で創製したハイドロゲルは、従来法で創製した家畜骨粉のハイドロゲルより均一で緻密な構造であることがわかる。また、炭酸カルシウム試薬から創製したハイドロゲルと比べても均一で緻密な構造であることがわかる。この構造の変化が、粘性の向上や結晶性の向上に寄与していると考えられる。

7.3 総合的な考察

7.3.1 粗大な結晶粒子の析出について

7.1.2 節の Table 7.1 で示したように炭酸カルシウム試薬から創製したガラスも 家畜骨粉から作製したガラスも組成に差異がないことがわかる。しかし、ESCA で検出されなかった微量な不純物成分が粗大な結晶粒子の析出に寄与している 可能性は十分に考えられる。この仮説を下に、La Mer の古典的核生成理論を用 いて粗大な結晶粒子の析出理由を考察する。

Fig.7.13 に La Mer の古典的核生成理論の模式図を示す。時間の経過および濃度の上昇による過飽和状態で結晶の種が誕生する。その後、種の誕生と種の凝集が平衡状態となる。さらに時間が経過すると種の凝集体が結晶核になり、その核が成長していく。家畜骨粉の不純物成分が、結晶の種ないし種を誘発したことで、リン酸カルシウム水和物の結晶成長の方向を限定され、それが粗大な結晶粒子となって析出したものと考えられる。また、ガラス粉末の親水性の差異も少なからずこの不純物成分の影響があると考えられる。



Fig.7.13 Schematic illustration of classical nucleation theory

7.3.2 粘性変化の総合的考察

粘性変化の理由を La Mer の古典的核生成理論と、ゲルネットワークを使って 議論していく。まずは原料の違いによる粘性の差異について考察する。7.3.1 節 で記したように、家畜骨粉から創製したハイドロゲルは、不純物の影響で粗大 な結晶粒子が析出しやすい状態であると予想される。そのため、従来法でハイ ドロゲルを創製すると、核成長の速度がゲル化の速度より早いものと推測され る。したがって、Fig.7.14(a)に示すように、核が成長した後にゲル化が進行する ものと考えられる。そのため、核の成長に Ca や P が多く使われ、ゲルの成長に 必要な Ca や P の濃度が低下し、結果、炭酸カルシウム試薬から創製したハイド ロゲルより粘性が低下したものと考えられる。

次に処理法の違いによる粘性の差異について考察する。本処理法は従来法より高い温度で水和反応を行うため、ゲル化の速度が向上し、Fig.7.14(b)に示すように核成長とゲル化が同時に進行したものと予想される。そのため、ゾル中の多くの Ca や P がゲル化の進行に使われたと推測される。そのため、核の成長が従来法より抑えられ、結果、高い粘性を有する均一なペースト状のゲルが創製



(b) Revised method

Fig.7.14 Crystal growth and gel network of calcium phosphate hydrogel synthesized from bone powder

- 7.4 References
- Tetsuya Yamamoto, Yoshitaka Harada, Kunihiro Fukui, Hideto Yoshida: "AFM investigation of the surface properties of silica particles dispersed by bead milling", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (2010) 97-101
- 山本徹也,"高分子微粒子の核生成・成長過程の原子間力顕微鏡法による分子オーダー解析",京都大学博士論文(2005)
- 3) 粉体工学の基礎編集委員会編,"粉体工学の基礎",日刊工業新聞社(1992)

第8章 家畜骨粉から合成したゲルの発電特性

8.1 燃料電池セルの構成

8.1.1 燃料電池セルの構成

燃料電池セルは固体高分子型燃料電池のセルを用いた。その構造を Fig. 8.1 に 示す。燃料電池はプレート、カーボンセパレータ、MEA で構成されている。MEA は Fig. 8.2 に示すように電極と電導膜で構成されており、この電導膜にリン酸カ ルシウムハイドロゲルを使用した。





8.1.2 MEA の補足

MEA の構造模式図を Fig. 8.3 に示す。電導膜の両側に触媒(白金など)とイ オン交換樹脂などの混合物からなる触媒層(Catalyst layer)があり、その外側にガ ス拡散層(Gas diffusion layer)が接合される。本研究で作成した燃料電池では、白 金触媒が担持されたガス拡散層付きカーボン電極を用いて MEA を作成した。



Fig. 8.3 View showing a frame format of MEA

8.2 常温での発電特性

8.2.1 実験方法

白金触媒が担持されたガス拡散層付きカーボン電極に、従来法および本処理 法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:家畜骨粉)をコントロー ル(Matsuo K101)で 50 µmの厚さで塗布した。それらを 100 ℃の恒温器に設置 し 10 分間乾燥させた。その後、この際、水素極側の電極には 10 µL の蒸留水を 滴下し湿らせた。これら 2 枚の電極を圧着させることで MEA を作製した。この 際、水素の漏洩を防ぐため、Fig.8.4 に示すように厚さ 50 µm のテフロンシート で作製したガスケットを挟み込んだ。また、燃料電池セルを組み立てるときに テフロンシートの四隅を切り、ボルト挿入の邪魔になりないようにした。Fig.8.5 に電極板、Fig.8.6 にテフロンシートの寸法を示す。テフロンシートの寸法によ り MEA の有効作動面積は 1.96 cm² である。ボルトの挿入にはインパクター (EARTH MAN DDR-120)を使用し、一定のトルク値でセルを作製した。



Fig. 8.4 Structure of MEA







Fig. 8.7 に燃料電池の発電特性測定装置の概略を示す。作製した MEA を燃料 電池セルに装着し、20 °C に設定された恒温恒湿ボックス内に設置した。水素供 給圧は 1.5 kPa (ゲージ圧)とし、加湿加温された後にアノードに供給した。カ ソードには大気圧で空気が供給されるようにした。電子負荷装置(Array 3710A) により回路の負荷を 2~500 Ωに変化させることで燃料電池の電流密度を変化 させて、その起電力を測定し、電力密度を算出した。





8.2.2 実験結果と考察

Fig. 8.8 に 20°C における燃料電池の起電力および電力密度と電流密度の関係

を示す。いずれの場合も発電に成功しており、電流密度が増加するにつれて起 電力は減少し、電力密度は単調に増加し、最大値となった後に減少している。 しかし、本処理法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルは従来法で創製し たハイドロゲルより起電力、電力密度ともに大きく向上していることがわかる。

発電特性が従来のものより向上した要因は以下のように考えられる。本処理 法で創製したハイドロゲルは従来のハイドロゲルより粘性が高く、また均一な いペースト状に変化した。リン酸カルシウムハイドロゲルがペースト状になっ たことで、電極板にハイドロゲルを均一に塗布することが可能となった。さら に、粘性が向上したことで、白金触媒が担持されたガス拡散層付きカーボン電 極との接合性が向上したと考えられる。これらにより、MEA を作製する上で接 触抵抗を抑制できたと推測される。そのため、従来のゲルでは抵抗過電圧によ り損失していた電圧の一部を電気エネルギーとして取り出すことが可能になり、 発電特性が向上したと考えられる。このような MEA 性能の向上は、より高い温 度域での発電においても有用ではないかと予想される。



8.3 噴霧器の形式と選定¹⁾

8.3.1 湿度保持と噴霧器

燃料電池の作動温度を上昇させるためには恒温恒湿ボックスの温度を上昇さ せる必要がある。しかし、恒温恒湿ボックスの温度が上昇すると、ボックス内 が乾燥し、電導膜のプロトン輸送性が低下する。プロトン輸送性の低下を防ぐ には、電導膜や恒温恒湿ボックスの湿度保持が重要である。8.3 部では、湿度保 持に使用した噴霧器について簡単に説明する。

噴霧原理の最も一般的な特性は、液体の分散に使用されるエネルギーに基づ いて細分化することである。ここで、液体そのものからのエネルギーは、圧力 やガスエネルギーのような外的な媒体や回転などの機械的エネルギーに使用さ れる可能性があり、電気的あるいは音響エネルギーが使用されている。

8.3.2 加圧噴霧器

加圧噴霧はもっとも一般的な形式の噴霧器である。代表例としてアイロンが けに使う霧吹きが挙げられる。この噴霧形式の主な特徴は、高速ガス雰囲気中 で、小さな穴を通して、流体を排出することである。噴霧化のエネルギーは液 体自身によって運ばれ、そして、位置エネルギーは液体の運動エネルギーに変 化する。その液体の排出の形状は、簡素な真っすぐな形式あるいは渦を巻いた 形式である。加圧噴霧は一般的に低粘度流体に使用される。Fig.8.9 に加圧噴霧 の基本的な描写を示す。加圧噴霧では圧力によるエネルギーを用いて、液体を 液柱、液膜に変形させて液体表面を不安定にして分裂させ、液体の微粒化を行 う。



Fig.8.9 Structure of pressure atomizer(full cone flat sheet spray)

Fig.8.10 に旋回型の加圧噴霧の基本的な描写を示す。旋回型の加圧噴霧渦は Fig

8.10 の右側に示されるように接線方向の注入口部分や噴霧器への流体放出ある いは、Fig 8.10 の左側に示されるように、噴霧器上部の羽根つき渦発生器の挿入 によって発生する。旋回液体流れと圧力分布によって、噴霧器から旋回環状フ ィルムとして、吸引と液体放出により噴霧室の中央に空気の芯ができる。単純 な圧力ノズルは円錐形や平板状のスプレーを作り、旋回型の加圧噴霧は、一般 的に中が空洞(内部に空気の芯が存在するような)の円錐形のスプレーを作る。 加圧噴霧の難点として以下のようなものが挙げられる。

- (1) 液体を押し出すことの必要性
- (2) 比較的大きなスプレーの液滴径
- (3) 低い質量流量であること



Fig.8.10Structure of pressure swirl atomizer (hollow-cone spray),internal swirl generator (left panel), tangential inflow (right panel)

8.3.3 空気による霧化

空気霧化は、液体表面と相互作用して液体を分解させる加圧ガスの運動エネ ルギーを使用する。したがって、ガスや液体の内外的混合を伴う噴霧器とは区 別される。両方の原理は Fig.8.11 に示される。内的な混合噴霧において、ガスと 液体は予混合室で混合され、そして、ガスと液体の混合物は噴霧器のオリフィ スから直接押し出される。外的混合を伴う 2 流体噴霧において、ガスは噴霧器 の外側で液体と相互作用する。一般的な 2 流体噴霧では、高質量流量時に、比 較的小さな液滴を伴いながら円筒状の円錐噴霧を製造する。吹き付け塗装で用 いられるスプレーガンなどで空気霧化の原理が使用されている。



Fig.8.11Structure of twin-fluid (pneumatic) atomizer,with internal mixing (left panel), with external mixing (right panel)

8.3.4 ロータリーアトマイザー

ロータリーアトマイザーは、1964 年頃、東北大学教授の堀省一郎博士が亜硫 酸塩の空気酸化反応用として考案された高性能気液接触装置が原点であるとさ れる²⁾。液体は、遠心力の影響により回転している表面に広がって供給される。 回転装置から製造される液体フィルムは超高速で押し出され、そして液滴に分 解される。Fig.8.12に描写されるような回転装置は平らなディスク、カップある いは穴や羽根つきの車輪の形のようだ。したがって、ロータリーアトマイザー 内の液体は微小な経路にも関わらず流れないので、この種類の噴霧器は、危険 性があるノズルの妨害物が多大な問題を引き起こすプロセス工学で使用される。 この簡素なロータリーアトマイザーの主な問題点は、液体と固体表面間の危険 性があるスリップであり、それによってこの装置の使用に制限があるところで ある。



Fig.8.12 Structure of rotary (spinning disc) atomizer

8.3.5 超音波噴霧器

超音波噴霧器は、気体雰囲気内で直接音響エネルギーか、または間接的に超 音波で活性化された表面の振動エネルギーを使用する。超音波定常噴霧(USWA)、 共鳴する音響定常波は、二つの対立する超音波振動子の系によって製造される。 それらは、半波長の倍の距離によって選別される。共鳴波がもたらす音響エネ ルギーは定常波の中心に注ぎ込まれる液体の流れを分解するために使用される。 この原理は Fig.8.13 に描写されるとおりである。



Fig.8.13 Structure of ultrasonic atomizer USWA

超音波噴霧器の他の形式として、Fig.8.14のような装置が挙げられる。これは、 振動している固体を覆う液体に周期的に対して、振動する表面張力波をすばや く形成するために使用される。この装置は小さな水滴径において著しく狭い水 滴分布を形成させる。喘息の患者が薬剤を吸入する際のネブライザーに超音波 噴霧の原理が使用されている。



Fig.8.14 Structure of ultrasonic capillary wave atomization

8.3.6 静電噴霧器





静電噴霧では、Fig.8.15 に示されるように、帯電した液体が電場内で加速し、 液体ジェットを形成し、最終的には噴射口の先端で微小な液滴になる。達成さ れる生産量は比較的少ない。一般的な静電ポテンシャルは 100 kV より小さな桁 数である。サブミクロンより小さな液滴は、大変少ない量が静電噴霧により製 造される。

電場内の液滴の帯電は目的物に向けて追加的に液滴を加速させ、陰になる部 分に噴射しコーテインングする。さらに、プロセス全体の重ね塗りは最小限に 抑えられ、スプレープロセスの十分な生産量に到達する。そのため、近年、工 業用途としての需要が高まっている。

8.3.7 噴霧器の選定

既往の研究では、8.3.2 節で示した加圧噴霧を使用していた。しかし、加圧噴 霧で製造される液滴径は大きいため、微小な液滴径が求められる湿度の制御に は不向きであった。また、ラボラトリーレベルの実験では、少量の噴霧量で良 い。そこで、本研究で使用する噴霧器は超音波噴霧器に選定した。8.3.5 節で記 したように超音波噴霧器はネブライザー等で利用されており、精度の高い噴霧 能力を有する。

8.4 発電特性の温度依存性

8.4.1 実験方法

作動温度が燃料電池の発電特性に与える影響を検討した。発電特性測定装置 の概略は 8.2.1 節の Fig.8.7 に示したとおりだ。従来法および本処理法で創製した リン酸カルシウムハイドロゲル(原料:家畜骨粉)を燃料電池の電導膜に加工 し、MEA を作製した。その MEA を燃料電池セルに装着し、恒温恒湿ボックス 内に設置した。このとき、恒温恒湿ボックスの設定温度を変化させる(20~100 °C)ことで燃料電池の作動温度を変化させた。また、超音波噴霧器(omron NE-U17) を使用して電導膜を保湿した。水素供給圧は 1.5 kPa(ゲージ圧)とし、加湿加 温された後にアノードに供給した。カソードには空気が大気圧で供給されるよ うにした。電子負荷装置(Array 3710A)により回路の負荷を 2~500 Ωに変化させ ることで燃料電池の電流密度を変化させて、その起電力を測定し、電力密度を 算出した。

8.4.2 実験結果と考察

Fig. 8.16 に 60 °C、Fig. 8.17 に 80 °C、Fig. 8.18 に 100 °C における燃料電池の 起電力および電力密度と電流密度の関係を示す。いずれの場合も発電に成功し ており、電流密度が増加するにつれて起電力は減少し、電力密度は増加後、最 大値となった後に減少している。また、本処理法で創製したリン酸カルシウム ハイドロゲルは従来法で創製したハイドロゲルより起電力、電力密度ともに大 きく向上していることがわかる。



124





Fig.8.19 Maximum powder density of fuel cell having various types of MEAs as a function of temperature

さらに、電力密度の最大値(最大電力密度)を発電特性の評価値とし、発電特 性の温度依存性を測定した。その結果を Fig.8.19 に示す。また、固体高分子型燃 料電池で一般的に使用されている Nafion 膜を用いた場合も合わせて示す。リン 酸カルシウムハイドロゲルでは、いずれの場合も温度が上昇するにつれて最大 電力密度が増加しており、固体高分子型燃料電池では発電が不可能であり中温 域においても発電が行われていることがわかる。さらに、本処理法で創製した ゲルを電導膜に持つ燃料電池の方が、従来法で創製したゲルを電導膜に持つ燃 料電池より、いずれの温度においても高い発電特性を示している。



Fig.8.20 Current density at maximum powder density of fuel cell having various types of MEAs as a function of temperature

また Fig. 8.20 に最大電力密度の時の電流密度を発電特性の評価値とし、その温 度依存性を測定した結果を示す。最大電力密度の温度依存性の場合と同様に、 本処理法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池は、 従来のゲルを電導膜に持つ燃料電池より、いずれの温度においても高い発電特 性を示し、Nafion 膜では発電が不可能である中温域においても発電が行われて いることがわかる。このことから、本処理法でリン酸カルシウムハイドロゲル を創製することで、低温域、中温域における燃料電池の発電特性を大きく向上 できることが明らかとなった。

- 8.5 References
- 1) Clayton T. Crowe(EDT), "Multiphase flow handbook", pp8-1 8-15, T&F(2006)
- 2) Kenichi MIZOKAWA, Takakazu NAKANISHI, Michitaka HISHIIKE,

"Rotary-Atomizer Type Exhaust Gas Processing Equipment", *sumitomo chemical*, pp73-82(2001)

第9章 リン酸カルシウムガラス作製法の簡素化

9.1 リン酸カルシウムガラスの合成法

9.1.1 原料粉体

試料粉体の原料には、賀茂環境衛生センター(広島県東広島市)から排出された 一般廃棄物焼却飛灰を使用した。Fig.9.1 に各試料の粒度分布を示す。中位径は、 それぞれ 34.7 μm である。Table9.1 にその組成を示す。焼却飛灰には、Ca の他 に多数の成分が含有していることがわかる。また、焼却飛灰には、Cl が高い割 合で含有していることがわかる。これは、一般廃棄物の焼却中に発生したダイ オキシンが炉内を浮遊している飛灰に含有したためである。

Table 9.1 Composition of incineration ash

Metallic element	Ca	Р	Mg	S	Na	C1	С	0	Others
Content [wt%]	17.2	1.8	2.9	4.8	1.6	30.6	15.0	17.3	8.9



Fig.9.1 Cumulative undersize distribution of incineration ash

Fig.9.2 に焼却飛灰の XRD ピークチャートを示す。焼却飛灰には、塩化カリウムや塩化ナトリウム、酸化カルシウム、そして水酸化カルシウムの結晶相を有していることがわかる。



9.1.1 従来のリン酸カルシウムガラス粉末作製法

序論でも述べたように、既往の研究ではリン酸ガラス粉末を回分処理プロセ スで作製してきた。その作製方法について述べる。焼却飛灰 20.0 g に 85 wt%リ ン酸試薬を 27.2 ml 添加し、混合した。これを 1200 ℃の炉内で 30 分間溶融反応 させ、その後、鉄板に溶融液を注ぎ、他の鉄板で上部から押さえつけ室温で急 冷させた。このリン酸カルシウムガラスをハンディプレスで予粉砕し、篩分け によって粒子径を 0.125-2.38 mm に調整したものを、遊星ボールミル(250 rpm、 1時間)で粉砕をした。Fig.9.3 に粉砕されたガラス粉末の粒度分布を示す。中位 径は、9.5 µm である。このように作製されたリン酸カルシウムガラス粉末の結 晶構造を XRD で測定した。Fig.9.4 に作製したリン酸カルシウムガラス粉末の XRD ピークチャートを示す。作製したリン酸カルシウムガラス粉末には、ピー クが見られず、アモルファス構造であることがわかる。以降、この手法を従来 法と記載する。



Fig.9.3 Cumulative undersize distribution of calcium phosphate glass powder synthesized with incineration ash



Fig.9.4 XRD peak chart of calcium phosphate glass powder synthesized with incineration ash

9.1.2 新規のリン酸カルシウムガラス粉末作製法

次に、新規のリン酸カルシウムガラス粉末作製方法について説明する。Fig.9.5 に実験装置の全体図を示す。この装置では、焼却飛灰にリン酸を散布し、熱処 理によりリン酸カルシウムガラス粉末を作製し回収するプロセスを想定してい る。故に、従来法でのリン酸カルシウムガラスを冷却する工程とガラスを粉砕 する工程を省いた形となっている。しかし、本装置では、焼却飛灰にリン酸を 散布する工程は考慮しておらず、焼却飛灰にリン酸が散布された瞬間の粉末を 試料粉体として模擬的に作製した。以降、この手法を新規法と記載する。



Fig.9.5 Experimental apparatus

試料粉体の作製方法について説明する。焼却飛灰 20.0 g にリン酸試薬(85% liquid) 27.2 ml を混合し、500℃の炉内で 30 分間熱処理した。それをハンディプレスで予粉砕し、篩分けによって粒子径を 0.125-2.38 mm に調整したものを、遊星ボールミル(250 rpm、1 時間)で粉砕をした。Fig.9.6 に試料粉体の XRD ピークチャートを示す。試料粉体は、リン酸カルシウムのピークが検出されており、

ガラス化されていないことがわかる。また、**Fig.9.7** に試料粉体の積算分布を示 す。試料粉体の中位径は、9.9 μm である。





次に、実験方法について説明する。先に作製した試料粉体を、フィーダーを 用いて分散機に 0.5 g/min で定量供給し、エアロゾルとして 20L/min で電気炉内 に供給した。そして、炉内温度 1400℃で設定された電気炉内を通過させ、熱処 理された粉末を、真空ポンプを用いて 20 L/min で吸引し、フィルターにて回収 した。回収した生成物の結晶構造を XRD、粒子径をレーザー回折・散乱式粒度 分布測定装置、粒子形状を SEM によって測定、観察した。

9.2 実験結果

9.2.1 回収した生成物の結晶性評価

Fig.9.8に新規法(b)で回収した生成物のXRDピークチャートを示す。従来法(a) で作製したリン酸カルシウムガラス粉末のデータも合わせて示す。従来法で作 製したリン酸カルシウムガラス粉末は、十分にガラス化されており、ピークが 見られず、アモルファス構造である。新規法で回収した粉末も従来法と同様に ピークが見られず、アモルファス構造であることがわかる。このことから新規 法でもリン酸カルシウムガラス粉末を作製可能であることが確認できた。



Fig.9.8 XRD peak charts of calcium phosphate glass powder synthesized with various methods

9.2.2 作製したリン酸カルシウムガラス粉末の粒子径比較

また、Fig.9.9にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末の積算分 布を示す。新規法及び従来法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末の中位径 は、それぞれ32.7 µm、9.5 µmである。新規法で作製したリン酸カルシウムガラ ス粉末は、従来法で作製したものよりも中位径が大きいことがわかる。これは、 電気炉内で粒子同士が凝集したためであると考えられる。



Fig.9.9 Cumulative undersize distribution of calcium phosphate glass powder synthesized with various methods

9.2.3 作製したリン酸カルシウムガラス粉末の形状比較

Fig.9.10にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末のSEM画像を示す。(a)に示す従来法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末は、リン酸カルシウムガラスを溶融反応により作製した後、一度粉砕処理を行っているため、非球形になっている。一方、(b)に示す新規法で作製したガラス粉末は、電気炉内を通過する粉末一つ一つがガラス化したものを回収しているため、球形になっていると考えられる。



(a) Conventional method



(b) Revised method

Fig.9.10 SEM images of calcium phosphate glass powder synthesized with various methods

第10章 リン酸カルシウムハイドロゲルへの合成

10.1 実験方法

10.1.1 リン酸カルシウムハイドロゲルの合成方法

実際にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末からリン酸カ ルシウムハイドロゲルを合成する。作製したガラス粉末 4.0 g に蒸留水を 3.5ml 添加したものを圧力容器に充填した。これを Fig.6.8 に示す 140 °Cに設定した恒 温器に設置し、24 時間加熱処理した。この処理後に合成されるものはゾル状物 質である。

この試料に対して、Fig.6.9 に示すような装置を使って減圧脱水処理を施した。 処理時間は 15 分間とし、開始から 7 分 30 秒後に撹拌を行い、均一な処理とな るようにした。なお、この処理での重量変化はどの試料においても試料全体の 5 wt%程度の減少であった。これらのハイドロゲルの結晶構造を XRD、粘性を回 転式粘度計によって測定した。

10.2 実験結果

10.2.1 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶構造

Fig.10.1 にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から合成 したリン酸カルシウムハイドロゲルの XRD ピークチャートを示す。





Fig.10.1 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from incineration ash

いずれの場合も、目的生成物であり、高いプロトン電導性を有するリン酸カル シウム水和物(Ca(H₂PO₄)₂・H₂O, JCPDS#09-0347)の結晶相が生成していること が分かる。このことから、新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から リン酸カルシウムハイドロゲルが合成可能であることが確認できる。しかし、 新規法で合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性は、従来法で合成し たリン酸カルシウムハイドロゲルのものよりも低いことがわかる。

10.2.2 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの粘性

また、Fig.10.2 にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの剪断速度と剪断応力の関係を示し、 粘性を数値的に評価した。また、Fig.10.3 にそれぞれの方法で作製したリン酸カ ルシウムガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの剪断速度と 粘度の関係を示す。いずれのリン酸カルシウムハイドロゲルも剪断速度が増加 するにしたがって、粘度が減少していることがわかる。また、いずれのリン酸 カルシウムハイドロゲルも時間経過しても粘度の変化が見られなかった。以上 より、これらのリン酸カルシウムハイドロゲルは、非ニュートン流体の擬塑性 流体の特性を示していることがわかる。また、いずれの剪断速度においても、 新規法で合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの粘度は、従来法で合成した リン酸カルシウムハイドロゲルのものよりも低いことがわかる。これは、新規 法で合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性が低いことに起因してい



Fig.10.2 Relationship between shear velocity and shear stress for various calcium phosphate hydrogel



また、リン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性や粘度が低いことは、燃料電 池の伝導膜に利用する際に、発電特性の低下や伝導膜の耐久性の低下に繋がり、 不利に働くと考えられる。そこで、結晶性を向上させるための新たなゲル化処 理方法を検討する必要がある。

第11章 焼却飛灰への前処理による再資源化への影響

11.1 焼却飛灰に含まれる物質の影響

Table.1 より、焼却飛灰にはいくつもの不純物が含有されている。特に、含有 率が比較的大きく、カルシウムよりもイオン化傾向の高いカリウム、ナトリウ ムはハイドロゲル合成において大きな影響を及ぼしていると考えられる。長い リン酸塩鎖にカルシウムが結びつきリン酸カルシウムハイドロゲルが生成する 過程において、陽イオンとして存在しているカリウム・ナトリウムはゲル作製に 不利になる。そこで、焼却飛灰に前処理を行うことでカリウム・ナトリウムを除 去しながらゲルの結晶性を向上することができるか検討した。

11.2 前処理およびリン酸添加比による影響

カリウム及びナトリウムはイオン化傾向が高く、水によく溶ける。このこと より、焼却飛灰に前処理として水洗を行うことにより、これらを除去できると 考えられる。また、これら前処理が、焼却飛灰に対するリン酸の最適添加量に 影響を与えるかどうか確認するため、リン酸添加比 R を変化させてハイドロゲ ルを合成、評価した。

11.2.1 実験方法

焼却飛灰 20.0gにイオン交換水 200 mL を混合し、マグネティックスタラーを
用いて 5 分間撹拌し、その後吸引濾過を行った。焼却飛灰は、水洗した場合
(Water-washed) と、80℃の温水で水洗した場合(Hot water-washed)、Fig.11.1 に
示すように二酸化炭素を0.7 L/min で吹き込みながら水洗した場合(CO2-washed)
で行った。吸引濾過後、残ったケーク層を 100 ℃の恒温器内で 24 時間乾燥させた。

140


Fig.11.1 Experimental apparatus

10.2.2 実験結果と考察

各前処理を行ったケーク層の結晶構造を XRD を用いて測定した結果を Fig.2 に示す。





Fig. 11.2 XRD peak charts of Cakes of water-washed ash,

hot water-washed ash and CO2-washed ash

ろ過後のケークの質量は原料の 60wt%あった。未処理の焼却飛灰に比べ、いず れの前処理を行ったケークでは、ハイドロゲル創製の際に不純物となる塩化カ リウムと塩化ナトリウムのピークがほぼなくなっていることがわかる。理由と して、水と混合し撹拌する事により、一価の陽イオンが水に溶けたためと考え られる。また、CO2 を吹き込みながら前処理することによって、水酸化カルシ ウムのピークが小さくなるとともに、炭酸カルシウムの結晶相が生成している ことがわかる。これは、二酸化炭素を吹き込むことにより、水酸化カルシウム が炭酸カルシウムになったためと考えられる。次に、吸引濾過を行った際の、 ろ液にどんな物質が含まれているかを調べるために、water-washed ash と CO2-washed ash について、ろ液を遠心分離器で 3000rpm、15 分間分離した際の 沈殿物を取り出し、乾燥させた粉体試料の結晶構造を XRD を用いて測定した。 結果を Fig.11.3 に示す。



a) Powder from filtrate of water-washed ash



Fig. 11.3 XRD peak charts of powder from filtrate of

water-washed ash and CO2-washed ash

いずれのろ液から得た粉末も粉末は白く、重量は撹拌した原料の1wt%程度であった。また、Fig.11.2より、炭酸カルシウムのピークが著しく大きいことがわかり、成分はほぼ炭酸カルシウムであると言える。Fig.11.2b)の粉末の方がよりピークが大きい理由としては、先に述べたように二酸化炭素を吹き込んだため焼却飛灰中の水酸化カルシウムが炭酸カルシウムとなり、ろ液に抜け落ちたためと考えられる。

次に、これらを第3章で述べた方法によりハイドロゲルとして合成した際の 結晶構造を Fig.11.4 に示す。



a) Water-washed ash



Fig11.4 より、b)に比べて a)の方が目的生成物であるリン酸カルシウム水和物 のピークが低下していることがわかる。この理由として、二酸化炭素を吹き込 みながら前処理することによって炭酸カルシウムが生成し、炭酸カルシウムが ケークとして捕集されずろ液に抜け落ちてしまったため、ケークのカルシウム が減少してしまったと考えられる。ここで、それぞれの前処理を行った後、リ ン酸添加比を R=0.75 としてハイドロゲルを合成した際の結晶構造を測定した。 結果を Fig.11.5 に示す。また、Fig.11.5 には前処理を行わずハイドロゲルを合成 した際の結果を併せて示した。







Fig.11.5 を見ると、二酸化炭素を吹き込みながら水洗した焼却飛灰は、リン酸 カルシウム水和物及びリン酸カルシウムのピークが大きく減少していることが わかる。また Fig.11.4 a)に対し Fig.11.5 a)はピークが減少し、Fig.11.4 b)に対し Fig.11.5 b)もピークが減少していることがわかる。以上より、各前処理を行った 場合の、カリウム・ナトリウムを除去する影響よりも、カルシウムが失われる影 響の方が大きくなったため、前処理によりハイドロゲルのピークが減少したと 考えられる。 次に、リン酸添加比に対する、リン酸カルシウム水和物及びリン酸カルシウムのピーク強度を測定した結果を Fig.11.6 に示す。



Fig. 11.6 Relationship between XRD peak intensity

and phosphoric acid additional ratio

Fig.11.6より、高プロトン輸送体として優秀であるリン酸カルシウム水和物の ピークは、リン酸添加比 R=1 で極大値を取った後減少していることがわかり、 リン酸カルシウムはリン酸添加比が大きくなるにつれて徐々に減少しているこ とがわかる。以上より、ハイドロゲルを合成する際は、リン酸添加比 R=1 でガ ラス化させるのが望ましいと考えられる。

第12章 ハイドロゲルの塗布方法の改良

12.1 スピンコーターによる塗布

ここでは、合成したハイドロゲルをスピンコートにより電極板上に塗布可能で あるかを検討する。

12.1.1 実験方法

3章で述べた方法を用いて合成したハイドロゲルを、スポイトで回転軸上から 滴下した。回転基盤には中心に電極板を設置し、1200rpm で 30 秒回転させた後 に 4000rpm で 120 秒回転させ、塗布終了とした。

12.1.2 実験結果及び考察

Fig.12.1 にスピンコーターによる塗布状態を示す。横軸に電極板中心からの距離、縦軸に電極板からのゲルの高さを測定した。また、滴下は 10ml とし、1 度で滴下、2 度に分けて滴下、3 度にわけて滴下、の3 回実験を行った。



Fig.12.1 Relationship between distance and the height of hydrogel

滴下を数回に分割することで膜厚みは小さくなっているが、現在コーターを 用いて塗布している 50 µ m と比較して、すべての位置で薄膜として有効に塗布 できているとは言えないことがわかる。この解決策として、ゲル化の際に、水 分量を増やしてハイドロゲル化し、基盤上に滴下することを試みた。Fig.12.2 に、 ゲル化する際の蒸留水の添加量を 3.75 ml、4 ml として、同様の塗布を行った際 の結果を示す。



Fig.12.2 Relationship between distance and the height of hydrogel

Fig.12.2 をみると、中心から遠い位置では目標に近い厚さでの塗布ができてい ることがわかる。また、滴下を数回に分割して行うことで、その厚みが小さく なって行くことが確認できる。しかし、水分量を増やしてゲル化したものは、 Fig.12.1 と比べて中心近くの膜厚さが増加してしまっている。この理由として、 水分を増やしてゲル化することで水とゲルの粘性が高い部分とに分離してしま い、粘性の高い部分は自ら絡まり合い中心へとうずたかくなり、膜厚みが増加 してしまうと考えられる。

今後の検討課題として、電極板を中心ではなく、Fig.12.2 で得られた有効な膜 厚みが望める位置に電極板を配置し、回転軸真上からハイドロゲルを滴下する ことで電極板上に薄膜を塗布することが考えられる。しかし、本研究ではこの 点に関しては実験を行うことはできなかった。

第13章 結晶化処理に影響を与える原因の究明

13.1 リン酸カルシウムガラス粉末の粒子径が結晶化処理に与える影響

新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルが従来法で作製したものから合成したゲルの結晶性や粘度が低くなったのは、作製されたガラス粉末の粒子径や水との親和性に起因していると考えられる。

第3章で述べたように、新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末は、 従来法で作製したものよりも粒子径が大きい。ゲル合成の際に用いるガラス粉 末が同量の場合、ガラス粉末の粒子径が大きくなると、ガラス粉末と水との接 触面積は小さくなる(Fig. 13.1)。ゲル化処理時間が同じであることを考慮すると、 新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末でゲルを合成した場合、結晶化 処理が十分になされなかったと考えられる。現に、それぞれの方法で作製した リン酸カルシウムガラス粉末の粒子径は、新規法は、32.7 mm、従来法は、9.5 mm と、新規法で作製したガラス粉末の粒子径が、およそ 3.44 倍大きく、表面積で 比較した場合、11.8 倍の違いがある。これより、リン酸カルシウムガラス粉末 の粒子径が、リン酸カルシウムハイドロゲルの結晶化処理に影響を与えたと十 分に考えられる。



Fig.13.1 それぞれの方法で作製したガラス粉末の水との接触頻度の比較

13.2 リン酸カルシウムガラス粉末の親水性が結晶化処理に与える影響

13.2.1 実験方法

次に、ガラス粉末の親水性の差異を、AFM を用いて比較した。水中において、 Fig.7.8 に示すカンチレバーの探針にガラス粒子を取り付け、雲母表面に働く相 互作用力を測定した。

13.2.2 実験結果と考察

Fig. 13.3 に液中での雲母表面とガラス粒子間のフォースカーブを示す。参考 として、親水性の高いリン酸カルシウムガラスの場合の測定結果を示す。水中 では雲母表面は負の電荷を持つことが知られており、粒子表面の電荷が大きい ほど、相互作用力が大きくなり親水性が高いといえる。またここでは正方向の 力を斥力、負方向の力を引力と定義した。



Fig. 13.3 Approaching force curves between glass particle and mica surface in water

それぞれの方法で作製されたガラス粉末の雲母表面のフォースカーブを見る と、どちらの粒子も斥力が弱いことことがわかる。これより、どちらの粒子も 親水性が弱いことがわかる。また、フォースカーブにほとんど違いが見られな いことから、親水性の弱さに差異は、ほとんどないと考えられる。このことか ら、新規の方法で作製したガラス粉末は、従来法のものと同程度の速度でゲル 化が進行すると考えられる。

したがって、ガラス自身の反応性には、ガラス製法に差異はなく、ガラス粉 末の粒子径が増加したことがゲルの結晶性が低くなった原因であると考えられ る。以上のことから、新規法で作製された粒子径の大きいガラス粉末に適した ゲル合成方法を採用することにより、従来法で作製される粒子径の小さいガラ ス粉末から合成したゲルと同等の結晶性を有するゲルを合成できると考えられ る。

第14章 リン酸カルシウムハイドロゲル合成の改良

14.1 撹拌を併用した結晶化処理による合成方法

14.1.1 実験方法

まず、ゲル化処理の際に撹拌処理をさせた場合のゲル合成に与える影響を検 討した。作製したガラス粉末 4.0g にイオン交換水 3.5ml を添加し、圧力容器に 充填した。その容器を、140℃に設定したオイルバスの中に静置し、24 時間スタ ーラーを用いて撹拌しながら、結晶化処理を行った。その後、1 時間冷却し、リ ン酸カルシウムハイドロゲルゲルを合成した。合成したゲルの結晶構造を XRD を用いて測定した。

14.1.2 実験結果

Fig. 14.1 に合成したゲルの XRD ピークチャートを示す。比較として、撹拌を 併用場合のゲルの結晶性も合わせて示す。



Fig.14.1 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from incineration fly ash

新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末からリン酸カルシウムハイドロ ゲルを合成する際に、撹拌操作を併用することで、リン酸カルシウム水和物の 結晶性が向上していることがわかる。これは、ガラス粉末と水を撹拌させるこ とにより、ゲル化の際にリン酸カルシウムガラス粉末と水の接触頻度が増大し たためであると考えられる。以上より、ガラス粉末の粒子径が大きい場合でも、 ゲル合成の際に撹拌操作を併用することで、ゲルの結晶性を向上できることが 確認できた。

14.2 粉砕処理を追加する影響

14.2.1 実験方法

次に、作製したガラス粉末を粉砕処理により、ガラス粉末の粒子径が与える 影響を軽減できるか検討を行った。作製したガラス粉末を、ボールミルを用い て 250 rpm で、1 時間粉砕処理を行った。粉砕後、その粉末 4.0g にイオン交換水 3.5ml を添加し、圧力容器に充填した。その容器を、140℃に設定した恒温器の 中に静置し、24 時間結晶化処理を行った。その後、1 時間冷却し、リン酸カル シウムハイドロゲルゲルを合成した。合成したゲルの結晶構造を XRD を用いて 測定した。

14.2.2 実験結果

Fig. 14.2 に粉砕処理を行ったリン酸カルシウムガラス粉末の積算分布を示す。 比較として、粉砕前の積算分布のデータ及び従来法で作製したリン酸カルシウ ムガラス粉末の積算分布のデータを合わせて示す。



Fig.14.2 Cumulative undersize distribution of calcium phosphate glass powder synthesized with various methods

粉砕処理を行うことで、ガラス粉末の粒子径が 32.7 μm から 4.02 μm まで減少した。これにより従来法で作製したものよりも粒子径が小さくなっている。

また、Fig.14.3 にそれぞれの方法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末の SEM 画像を示す。(a)に示す従来法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末は、 非球形になっており、(b)に示す新規法で作製したガラス粉末は、球形になって いた。(c)に示す新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末は、従来法で作 製したリン酸カルシウムガラス粉末と同様の非球形になっており、かつ、従来 法で作製したものよりも粒子径が小さいように見える。



(a) Conventional method (without milling)



(b) Revised method (without milling)



(c) Revised method (with milling)

Fig. 14.3 SEM images of calcium phosphate glass powder synthesized with various methods

Fig. 14.4 に合成したゲルの XRD ピークチャートを示す。比較として、粉砕処 理を行わず、新規法で作製したガラス粉末から合成したゲルの結晶性も合わせ て示す。





Fig.14.4 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from incineration ash

ゲルを合成させる前に粉砕処理をし、ガラス粉末の粒子径を小さくすること で、リン酸カルシウム水和物の結晶性が向上していることがわかる。これは、 ガラス粉末の粒子径が小さくなることで、ガラス粉末と水の接触頻度が増大し たためであると考えられる。

14.3 水との親和性の考察

14.3.1 実験方法

カンチレバーの先に測定粒子として、リン酸カルシウムハイドロゲルの乾燥 粒子を取り付け、水中でマイカ表面に近づけた際の相互作用力を測定した。そ の際、測定粒子が非球形であった場合は、測定粒子の曲率半径で、球形粒子で あった場合は粒子径で相互作用力を除した値を評価に用いた。

14.3.2 実験結果及び考察

AFM を用いてガラス粒子の水との親和性を評価した際の、粒子-マイカ表面間の 距離と、相互作用力を曲率半径で割った値との関係を Fig.14.5 に示す。またこ こでは正方向の力を斥力、負方向の力を引力と定義している。





新規法及び従来法どちらの合成法においても、焼却飛灰から合成したガラス 粒子は相互作用が小さく、水との親和性が低いことがわかる。一方、純粋試料 から合成したガラス粒子では斥力が大きく表れており、水との親和性が高いと 言える。以上より、ゲルの結晶性の違いは、焼却飛灰からのガラス粉末の合成 法に依存していないことが確認された。

次に、ハイドロゲルについて測定した際の結果を Fig.14.6 に示す。



Fig.14.6 Approaching force curves between dried-

hydrogel particle and mica surface in water

純粋試料から合成したハイドロゲルには斥力が大きく現れており、水との親 和性が高いことがわかる。また、焼却飛灰から得られた、従来法で得られたガ ラス粉末を原料としたもの及び新規法で得られたガラス粉末を原料とした場合 の撹拌処理の有無によって分類した3種類のハイドロゲルにおいて、親水性の 違いは見られず、また親水性が低いと考えられる。

14.4 ハイドロゲルの水の保持力に関する考察

ハイドロゲルを燃料電池の電導膜として加工する上で、ハイドロゲルの保水 カ向上は、燃料電池の発電特性向上や、安定性向上に関わる重要な要素である。 ここでは、FT-IRを用いて、ハイドロゲルに減圧脱水処理を行い経時的にスペク トルを測定し、ハイドロゲル表面の状態を評価した。

14.4.1 実験方法

合成したハイドロゲルを、Fig.4.2 に示す装置で減圧脱水処理し、そのときの FT-IR スペクトル及び重量を測定した。その後、重量からハイドロゲルの含水率 を算出し、含水率と、文献から OH 基の吸収スペクトルと判明している 3300 cm⁻¹ での吸収スペクトルとの関係を評価した。 14.4.2 実験結果及び考察

Fig.14.7 に、それぞれのハイドロゲルについて、脱水処理を行っていない場合、 脱水処理を1時間行った場合、6時間行った場合について FT-IR スペクトルを 示す。。いずれのゲルにも現れている3000~3500 cm⁻¹及び1600 cm⁻¹付近の吸収は、 OH 基に由来するものと考えられる。また、800cm⁻¹付近に現れている鋭い吸収 は、PO₄に由来する吸収であると考えられる。脱水処理時間が増加するにつれて、 いずれのハイドロゲルにおいてもこれらのピークが減少することが確認できる。





c) fly ash (Revised method without strring)



d) CaCO₃ reagent (Conventional method without strring) Fig.14.7 FT-IR spectrums of various Calcium phosphate hydrogel

Fig.14.8 に、脱水処理時間と含水率との関係を示す。焼却飛灰から合成したハ イドロゲルは、炭酸カルシウムから合成したものに比べ含水率が低下しにくい ことがわかる。これは、焼却飛灰に含まれる物質が脱水を妨げている可能性が 考えられる。また、新規法で得られたガラス粉末について、撹拌処理を併用す ることにより、含水率の低下が早くなっていることがわかる。以上から、リン 酸カルシウム水和物を多く含有するハイドロゲルは、同時に含水率が低下しや すいという性質があると考えられる。



Fig.14.8 Relationship between time and moisture content for various calcium phosphate hydrogel

経時的に測定した FT-IR スペクトルのうち、3300 cm⁻¹に現れる吸収を OH 基 の指標として、ゲルの含水率との関係を評価した結果を Fig.14.9 に示す。含水 率が減少するにつれて、いずれのゲルにおいても吸収は減少していることがわ かる。また、新規法で得られたガラス粉末をゲル化処理した場合、撹拌処理を 併用することにより青のプロットから緑のプロットまで OH 基による吸収が増 加している。またこれは、従来法で得られたガラス粉末をゲル化処理した場合 の黒プロットと同程度の吸収が現れていると言える。よって、新規法で合成し たガラス粉末でも撹拌処理を併用してゲル化処理することにより、従来法で合 成したガラス粉末から作製したゲルと同等の OH 基を内包したゲルが作成可能 であると考えられる。



Fig.14.9 Relationship between moisture content and absorbance at 3300 cm⁻¹ for various calcium phosphate hydrogel

14.5 新規法で作製したガラス粉末における結晶化処理の時間依存性14.5.1 実験方法

次に、単位表面積当りのゲル化の進行速度の低下を補うために、ゲル化処理 の時間を延長することにより、ゲルの結晶性に差異が現れるか検討を行った。 結晶化処理の時間を24時間から6時間おきに時間を振って48時間までの4点 のゲル化処理を行った。その後、1時間冷却し、リン酸カルシウムハイドロゲル ゲルを合成した。合成したゲルの結晶構造をXRDを用いて測定した。 14.5.2 実験結果

Fig.14.10の(a)から(d)にゲル化処理時間(t=24h,32h,40h,48h)を変化させ て合成したゲルの XRD ピークチャートを示す。





Fig.14.10 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from incineration ash

ゲル化合成時間を変化させても、リン酸カルシウム水和物の結晶性に変化が現 れていないことがわかる。また、48時間ゲル化処理を行っても、アモルファス な結晶構造が見られることから、完全にゲル化できていないことが確認できる。 これは、焼却飛灰から作製されるリン酸ガラス粉末は水との親和性が弱く、さ らに、新規法で作製したガラス粉末は球形であり、新生表面が従来法で作製し たものよりも少ないため、48時間結晶化処理を行ってもゲル化が進行しなかっ たと考えられる。

14.6 新規法で作製したガラス粉末における結晶化処理の温度依存性

14.6.1 実験方法

ゲル化の進行速度を向上させるため、結晶化処理温度(T[℃])を180℃に設定 し、ゲル化処理を行った。その後、1時間冷却し、リン酸カルシウムハイドロゲ ルゲルを合成した。合成したゲルの結晶構造を XRD を用いて測定した。 14.6.2 実験結果

Fig. 14.11 にゲル化処理温度 180℃で合成したゲルの XRD ピークチャートを示 す。比較として、新規法で作製したガラス粉末から合成したゲルの結晶構造を 合わせて示す。



Fig.14.11 XRD peak charts of calcium phosphate hydrogel synthesized from incineration ash

高いゲル化処理温度(180℃)で、ゲルを合成しても、リン酸カルシウム水和物の 結晶構造にほとんど変化がないことがわかる。また、モネタイトの結晶性が向 上していることがわかる。モネタイトは、リン酸カルシウムハイドロゲルから の脱水反応により生じる。このことから、ゲル化速度は向上し、リン酸カルシ ウムハイドロゲルが合成できたが、そのゲルも、モネタイトへの反応速度も向 上し、結果、リン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性が低くなったと考えられ る。

14.7 考察

以上のことから、結晶化処理の際に、撹拌操作を併用すること、または、作 製したガラス粉末を粉砕し粒子径を小さくすることで、新規法で作製したリン 酸カルシウムガラス粉末でも、結晶性の高いリン酸カルシウムハイドロゲルを 合成できることが確認できた。次に、これらのゲルを実際に MEA に加工し、燃 料電池の電導膜として用い、発電特性の評価を行った。

第15章 焼却飛灰から合成したゲルの発電特性

15.1 燃料電池セルの構成

Fig. 8.1 に示すセル及び Fig,8.2 に示す MEA を用いて、焼却飛灰から MEA を 合成した。その後、合成した MEA の発電特性の評価を行った。

15.2 常温での発電特性

15.2.1 実験方法

Fig.8.7 と同様の装置を用いて、室温 25℃下における燃料電池の発電特性を評価 した。

15.2.2 実験結果

Fig. 15.1に25 ℃における燃料電池の起電力および電力密度と電流密度の関係 を示す。いずれの場合も電流密度が増加するにつれて起電力は減少し、電力密 度は単調に増加し、最大値となった後に減少している。このことから、新規法 で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイド ロゲルでも発電が可能であることがわかる。また、新規法で作製したリン酸カ ルシウムガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルは、従来法で 合成したハイドロゲルより起電力、電力密度ともに低いことがわかる。しかし、 新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末でも、ガラス粉末を粉砕処理し 粒子径を小さくする、また、ゲル合成の際に撹拌操作を併用することで発電特 性を向上することができる。さらに、従来法で作製したリン酸カルシウムガラ ス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルと同等の発電特性を有して いることがわかる。



Fig.15.1 Cell voltage and power density as a function of current density at 25 °C

15.2.3 考察

発電特性が従来のものより向上した要因は以下のように考えられる。新規法 で作製したリン酸カルシウムガラス粉末において、ガラス粉末を粉砕処理し粒 子径を小さくする、また、ゲル合成の際に撹拌操作を併用することで、ゲルの 結晶性が向上し粘性が高くなり、また均一なペースト状に変化した。リン酸カ ルシウムハイドロゲルがペースト状になったことで、電極板にハイドロゲルを 均一に塗布することが可能となった。さらに、粘性が向上したことで、白金触 媒が担持されたガス拡散層付きカーボン電極との接合性が向上したと考えられ る。これらにより、MEA を作製する上で接触抵抗を抑制できたと推測される。 そのため、従来のゲルでは抵抗過電圧により損失していた電圧の一部を電気エ ネルギーとして取り出すことが可能になり、発電特性が向上したと考えられる。 このような MEA 性能の向上は、より高い温度域での発電においても有用ではないかと予想される。

15.3 発電特性の温度依存性

15.3.1 実験方法

作動温度が燃料電池の発電特性に与える影響を検討した。発電特性測定装置の概略は 8.2.1 節の Fig.8.7 に示したとおりである。従来法および本処理法で創製したリン酸カルシウムハイドロゲルを燃料電池の電導膜に加工し、MEA を作製した。その MEA を燃料電池セルに装着し、恒温恒湿ボックス内に設置した。このとき、恒温恒湿ボックスの設定温度を変化させる(20~120 °C)ことで燃料電池の作動温度を変化させた。水素供給圧は 1.5 kPa(ゲージ圧)とし、加湿加温された後にアノードに供給した。カソードには空気が大気圧で供給されるようにした。電子負荷装置(Array 3710A)により回路の負荷を 2~500 Ωに変化させることで燃料電池の電流密度を変化させて、その起電力を測定し、電力密度を算出した。

15.3.2 実験結果

Fig. 15.2に40°C、Fig.15.3に80°C、Fig. 15.4に120°Cにおける燃料電池の 起電力および電力密度と電流密度の関係を示す。いずれの場合も発電に成功し ており、電流密度が増加するにつれて起電力は減少し、電力密度は増加後、最 大値となった後に減少している。また、新規法で作製したリン酸カルシウムガ ラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルは、従来法で合成したハ イドロゲルより起電力、電力密度ともに低いことがわかる。しかし、新規法で 作製したリン酸カルシウムガラス粉末でも、ガラス粉末を粉砕処理し粒子径を 小さくする、また、ゲル合成の際に撹拌操作を併用することで発電特性を向上 することができる。さらに、従来法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末か ら合成したリン酸カルシウムハイドロゲルと同等の発電特性を有していること がわかる。



Fig.15.2 Cell voltage and power density as a function of current density at 40 °C



Fig.15.3 Cell voltage and power density as a function of current density at 80 °C



Fig.15.4 Cell voltage and power density as a function of current density at 120 °C


Fig.15.5 Maximum powder density of fuel cell having various types of MEAs as a function of temperature

さらに、電力密度の最大値(最大電力密度)を発電特性の評価値とし、発電特 性の温度依存性を測定した。その結果を Fig.15.5 に示す。リン酸カルシウムハ イドロゲルでは、いずれの場合も温度が上昇するにつれて最大電力密度が増加 していることがわかる。さらに、新規法で合成したゲルを電導膜に持つ燃料電 池の方が、従来法で創製したゲルを電導膜に持つ燃料電池より、いずれの温度 においても低い発電特性を示していたが、新規法で作製したリン酸カルシウム ガラス粉末でも、ガラス粉末を粉砕処理し粒子径を小さくする、また、ゲル合 成の際に撹拌操作を併用することで発電特性を向上することができる。

即ち、新規法で作製したガラス粒子でも、従来法と同等の性能を有するリン 酸カルシウムハイドロゲルを合成可能であることが確認できた。

第16章 結論

本研究では、リン酸カルシウムガラス粉末を連続的に作製するプロセスが実 現可能であるか検討することを提案した。即ち、その作製されたガラス粉末が、 従来法で作製されるリン酸カルシウムガラス粉末から合成されるリン酸カルシ ウムハイドロゲルと同等の結晶性を有するものを合成可能であるか検討するこ とを目的とした。その結果、以下の知見が得られた。

第4章 従来法で創製したハイドロゲルの電導率特性

抵抗測定用セルを改良したことでリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム試薬)の電導率特性を正確に測定できるようになった。その結果、中温域おいて電導率が急激に上昇することがわかった。また、降温時の電導率は昇温時のそれより上回っていることも確認された。また、電導率測定後のハイドロゲルがペースト状に変化しており、新規の追加的な結晶化処理の可能性が見いだされた。

第5章 追加的な結晶化処理が電気的特性に及ぼす影響

従来法で創製されたリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:炭酸カルシウム 試薬)を飽和蒸気圧下で追加的な結晶化処理をすることで、結晶性、電気的特 性が向上することがわかった。また、追加処理後のハイドロゲルの形態はペー スト状に変化しており、粘性の向上が確認できた。これらの変化は、MEA を作 製する上で有利に働き、従来のハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池より起電 力、電力密度とも大きく向上した。また、燃料電池で一般的に使用されている Nafion 膜では発電が不可能である中温域においても高い発電特性を有している ことがわかった。

第6章 リン酸カルシウムハイドロゲル創製プロセスの簡素化

従来のリン酸カルシウムハイドロゲルの創製プロセスと、追加的な結晶化処 理法の問題点を分析した上で、圧力容器を使用した結晶化処理法の有用性を活 かした新規の結晶化処理法を立案した。その処理法は、家畜骨粉を原料とする リン酸カルシウムハイドロゲルの創製に使用された。

新規の結晶化処理法は、追加的な結晶化処理法と比べて、目的生成物であり

高いプロトン電導性を有するリン酸カルシウム水和物(Ca(H2PO4)2・H2O, JCPDS#09-0347)の結晶相を安定的に生成できることが確認された。また、従来 法よりも本処理法で創製したハイドロゲルの方が高い結晶性を有していること がわかった。さらに、ハイドロゲルの創製時間を従来法の半分以下に短縮する ことができた。

ハイドロゲルの形態も大きく変化した。従来法では粗大な結晶粒子が析出す るという問題があったが、本処理法で創製されたハイドロゲルは均一なペース ト状に変化した。また、本処理法で創製したハイドロゲルは、従来のハイドロ ゲルより粘性が向上していることがわかった。さらに、純粋試薬である炭酸カ ルシウム試薬から創製されたハイドロゲルよりも高い粘性を有していることが 確認された。

第7章 粗大な結晶粒子の分析

新規の結晶化処理を行うと"なぜ粗大な結晶粒子が消失したのか""なぜリン 酸カルシウムハイドロゲルの形態が大きく変化したのか"を様々な手法を用い て分析し、考察した。既往の研究において、粗大な結晶粒子は不純物の凝集体 であると考えられていたが、種々の分析の結果、特異的な配向性に起因する可 能性が高いと考えられる。また、原料の違いによるハイドロゲル(従来法)の 粘性の差異は、親水性の差異によるハイドロゲルの構造の違いによるものでは ないかと予想される。新規の結晶化処理では、従来法より高い温度で結晶化処 理を施すため、ガラス粉末と蒸留水の水和反応が促進され、結果、緻密な構造 体となり、粘性や結晶構造が向上したものと考えられる。

第8章 家畜骨粉から合成したゲルの発電特性

新規の結晶化処理で創製されたリン酸カルシウムハイドロゲル(原料:家畜 骨粉)を燃料電池の電導膜に加工して、その発電特性を評価した。その結果、 室温において、従来のハイドロゲルより起電力、電力密度とも大きく向上して いることがわかった。また、燃料電池で一般的に使用されている Nafion 膜では 発電が不可能である中温域においても高い発電特性を有していることがわかっ た。さらに、中温域でも従来の製法で創製したハイドロゲルを電導膜に持つ燃 料電池より高い発電特性を示すことがわかった。このことから、本処理法でリ ン酸カルシウムハイドロゲルを創製し、燃料電池に加工すると、低・中温域に おける発電特性を大きく向上できることが明らかになった。

第9章 リン酸カルシウムガラス作製法の簡素化

新規法を用いることで、連続的にリン酸カルシウムガラス粉末を作製するこ とに成功した。しかし、そのガラス粉末の粒子径は、従来法で作製したものよ りも大きいものであった。また、ガラス粉末の1つ1つの形状は、従来法で作 製したものは非球形であるのに対し、新規法で作製したものは球形、滑面であ った。

第10章 リン酸カルシウムハイドロゲルへの合成

新規法で作製されたリン酸カルシウムガラス粉末からリン酸カルシウムハイ ドロゲルを合成することができた。しかし、その結晶性は、従来法で作製され たものよりも低いことが明らかになった。また、新規法で作製されたリン酸カ ルシウムガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの粘性も、従 来法で作製されたものよりも低いことが明らかになった。

第11章 結晶化処理に影響を与える原因の究明

新規法で作製されたリン酸カルシウムガラス粉末の水との親和性は従来法で 作製されたものと差異はなかった。このことから、新規法で作製したガラス粉 末は、従来法のものと同程度の速度でゲル化が進行すると考えられ、ガラス自 身の反応性には、ガラス製法に差異はなく、ガラス粉末の粒子径が増加したこ とがゲルの結晶性が低くなった原因であることが明らかになった。以上のこと から、従来法で作製される粒子径の小さいガラス粉末から合成したゲルと同等 の結晶性を有するゲルを合成するには、新規法で作製された粒子径の大きいガ ラス粉末に適したゲル合成方法を採用する必要があることが明らかになった。

第12章 焼却飛灰への前処理による再資源化への影響

焼却飛灰を水洗することにより、飛灰中のカリウム・ナトリウムを除去するこ とができた。また、二酸化炭素を吹き込みながら水洗することで、水酸化カル シウムが炭酸カルシウムに変化することが確認された。しかしカルシウムが水 に溶けてしまうことからハイドロゲルの結晶性は低下してしまうことがわかっ た。リン酸カルシウム水和物は、リン酸添加比に対して極大値を取り、最適値 は R=1.0 付近であることがわかった。

第13章 ハイドロゲルの塗布方法の改良

現在規格化されているハイドロゲルよりも水分量を増やすことで、有効な薄 膜を形成できた。しかしまだ有効な薄膜が形成されたのは一部分であり、ゲル の分離等の課題も存在した。適した遠心力が働くよう電極板を配置してハイド ロゲルを滴下することで、薄く均一な塗布が可能となる可能性が示唆された。

第14章 リン酸カルシウムハイドロゲル合成の改良

新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末に対して、反応性の差異を補 うために、ゲル化処理の時間を変化させたが、結晶性に変化はなかった。また、 反応速度を向上するために、ゲル化処理温度を上げてゲル合成を行ったが、こ れも結晶性にあまり差異が現れなかった。一方、新規法で作製したリン酸カル シウムガラス粉末に粉砕処理を施し、ガラス粉末の粒子径を小さくしてからゲ ル合成を行ったところ、従来法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から合 成したリン酸カルシウムハイドロゲルと同等の結晶性を有するゲルを合成する ことができた。また、水との接触頻度を増加させるためにゲル化処理の際に撹 拌操作を併用することで、新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から 合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性を向上することができた。

第15章 焼却飛灰から合成したゲルの発電特性

新規法で作製したガラス粉末から合成したゲルを燃料電池の電導膜として利 用でき、発電が可能であることが明らかとなった。また、その発電特性は、従 来法で作製したガラス粉末から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルには及 ばなかったが、ゲル合成を工夫する(新規法で作製したリン酸カルシウムガラス 粉末に粉砕処理を施し、ガラス粉末の粒子径を小さくしてからゲル合成を行っ たものや、ゲル化処理の際に撹拌操作を併用したもの)ことで、発電特性を向上 することができ、新規法で作製したリン酸カルシウムガラス粉末から合成した リン酸カルシウムハイドロゲルと同等の発電特性を得られることが明らかとな った。