

燃料電池の構造に關する新原理

ハー・グレーゲル

瓦斯體燃料を酸素と直接に化合せしめて熱エネルギーを生ぜしむる代りに適當な電解質を媒介として電氣化學的變化を起さしめ以て電氣エネルギーを生ぜしむる如く工夫した電池を燃料電池と云ひ燃料の有するエネルギーを極めて能率良く動力に變ぜしめる事を得るもので將來大に發達すべき見込がある

本文は先般萬國工業會議に提出せる論文の抄譯である

緒 論

科學的並に工業的方面の注意を惹く數多い問題の内、動力發生方法に關する進歩は極めて重要な位置を占めてゐる、然し吾人の現在に於ける動力發生を見るに最も良い場合でも燃料の有する總エネルギーの約五分の二乃至三分の一を利用せるに過ぎぬ状態にある、蒸汽機關に於ては平均の熱效率は之より一層低く僅か二〇%以下である

燃料經濟の必要上動力發生に關しては最近に於て非常に研究せられ殊に汽罐焚燒爐式の如きは著しく改良せられ燃料經濟も極めて好成績を示すに到つた即ち勞力發生設備全體を一つの大きな單位に組織し人力を省いて完全に調整した機械的手段を用ひ、且つ精密にして連續的の管理法を採用する結果、燃料の消費量は著しい減少を示したが、蒸汽動力の發生に對する熱效率の眞の増加は未だ達せられぬ、又蒸汽の壓力及び溫度を高める等種々の努力がなされ此の點は明かに進歩が認められるが能率は結局の所未だ満足するに到らぬ、内燃機に於ける熱效率は蒸汽機關に比して著しく良く例へばディーゼル機關にありては曲拐軸に於て燃料の有するエネルギーの約三七%が動力として利用せられるが尙此の效率を以て満足する事は出来ぬ

現世紀の最も主要な特性は機械力の應用に依つて生産力を増大し能率を昂上し以て極力生産費を低下せしめやうとする傾向であつて、其の結果は著しく動力の消費量を増大する事になる、吾人今日の精神文化を築き上げるのに與つて大に力ある機械文明は蒸汽機關の發明に其の端緒を發してゐる、吾人は産業上の進歩に於てワット及びステフensonよりディーゼルに到る科學者並びに技術者、尙下つては極く最近に於ける迄機械力或は電力の發生法を改良し且つ安價ならしめる爲に努力し來つた人々に感謝せねばならぬ、然し

ながら若し吾人が既に成就せられた事を土臺として將來に一瞥を與へるならば、先づ現在の動力發生方法は此上發達すべき可能性は極めて少い事を認めるであらう

然し乍ら何等かの工業上の革命とも云ふべき進歩發達は實に人類奉仕者としての吾が工學界の道德的欲求を満足せしめる爲又は吾が燃料資源を子孫の時代迄保存する爲のみならず、更に又吾が社會問題の解決を容易ならしめ且つ總ての國民をして、其の物質的並に文化的生活をより向上せしめる上に於て年と共に火急の必要事となりつゝある

動力資源としては現在迄尙手のつけられなかつた太陽熱、潮力、火山力及び風力があり動力は之等から極めて豊富に得られる可能性がある、然しながら現在の状態に於ては之等の動力資源の利用は僅かに或特別な好都合の場所にのみ制限せられてゐるから工業の最も隆盛な温帯地方では動力自身を或形に變じ多大の損失無しに長距離に傳達し得るか或は運搬に便利な様に動力を貯へる方法が發明せられぬ限り之等の動力資源の恩恵に浴する事は不可能である、故に現代更に又將來に於ては温帯地方では吾人の現在所有する動力資源例へば石炭石油及び水力に頼る外ない、從て之等を保存し有効に使用し浪費を省く事が現代工業界の重大な使命となつてゐる

燃料の有するエネルギーを一般工業上の目的に適合したエネルギーに變更せしめる最も理想的な方法は疑ひもなく其れを直接に電氣エネルギーに變化せしめる事である、吾人の現在の知識に依れば此の目的を達する最も良い方法は、適當な燃料電池を構成する事である

燃料電池

燃料電池とは適當なる電解質を媒介として瓦斯體燃料の有するエネルギーを電氣化學的變化により直接電氣エネルギーに變ふる裝置である、過去に於て各種水溶液を電解質として使用し常溫或は僅かの高溫度に於て働く様な燃料電池を構成しやうとする試みは幾多あつたが斯の如き考案は總て失敗に歸した、燃料電池の作用は高溫度であること及び酸素を含有する熔融鹽を電解質として使用することが好都合である、ハーバー氏⁽¹⁾ (Harber) は硝子及び磁器の如き珪酸鹽が、或る程度のイオン電導度を示すを以て之等を電解質に使用し、電極として白金及び金を用ひ、三〇〇度以上の溫度に於て水素及び一酸化炭素が共に容易にイオン化し、理論的に計算せると同値の起電力を生ずる事を證明した、此の結果は適當な燃料電池が燃料の有する自由エネルギーを約一〇〇%の能率を以て電氣

エネルギーに變形し得る可能性ある事を示すものである、實際の場合には此の方法の能率は一〇〇%より遙かに低くなるが斯の如き燃料電池は現在のあらゆる動力發生法に比し能率が著しく高く、少く共二倍或は三倍に増す事を得る可能性が有る

燃料電池の實際的條件としては互に相接觸すべき總ての物質が絶對的に安定であつて且つ燃料の酸化以外には反應の絶無なる事を要する、從て電解質、電池の構成材料並びに電極材料が甚だ制限を受ける事になる、各種の電解質中、熔融したアルカリの炭酸鹽が屢々利用せられた、之等は始めにブツハラ氏⁽²⁾ (Bucher) に依り使用せられ最近には彼の有名なイー・パウル氏⁽³⁾ (E. Paul) 及び其の共同研究者に依り用ひられた、バウルの之等の實驗は充分進歩の跡が認められ、其の主なる功績は工業的應用に適當した安價な材料を使出して安定な實驗的電池の構成に成功した點にある、彼等は此の電池に依り、燃料のエネルギーが電氣エネルギーに満足に變形せられる事を證明したが此の電池は七五〇乃至八〇〇度の高温に於て働き從て規模の一層大なる電池が果して安全に且つ有利に使用せられるや否や甚だ疑はしい

温度が高きに過ぐる場合は電解質の蒸發が盛で新に補給せねばならぬのみならず之が冷却された時望ましくない場所に凝着する不便がある

大規模の燃料電池を製作する際には其構成材料は絶對的に氣密な事を必要とする、最近高級耐火材料の製造が著しく進歩した故金屬以外の材料を使用するとも充分目的が達せられるけれ共たとへ之等を使用しても、長年月の間氣密を保證する事は不可能と考へられる、又耐熱性の特殊鋼を使用する事は高價な點に於て不便である、從つて燃料電池を組立てる上に於ては構成材料としては鐵を用して以て差支ない範圍の温度を採用する事が最も望ましい、金屬材料は氣密を保證する以外に壁を薄くし得るから場所の節約となる點に於ても有利である、次に電池の内張りに使用する絶縁性耐火材料は低温に於て電解質による腐蝕の少いことを必要とする

以上の條件を考へ著者は後に詳説する如く五五七度に於て熔融する如き電解質の發見に成功した

次に瓦斯電極に就て云へば此電極を作るに使用し得る材料は工業的に適用せんが爲には主として鐵屬の金屬に制限せられる、然るに不幸にして之等の金屬は一酸化炭素を分解して炭酸瓦斯及び炭素を生ずる強力な觸媒である故多量の一酸化炭素を含有する燃料瓦斯を使用する際其より沈積する過剰の炭素の爲瓦斯通路が閉塞せられる危険がある、從つて鐵製の瓦斯電極は水素の場合或は燃料瓦

斯中の炭酸瓦斯及び水蒸氣の含有量が、一定値以上有する場合に於てのみ瓦斯電極として使用し得る、此の様に鐵は瓦斯電極を製作するに或る限られた條件を有し總ての場合に確實に使用し得るものでない、そこで著者は一酸化炭素の分解に對し觸媒作用を呈せない様な電極材料として實際の使用に際しては明かに缺點はあるが黒鉛炭素が最も適當である事を發見した

茲に於て著者は新しい電解質、炭素電極及び酸素電極を使用し、耐熱性の特殊鋼に依り新しい燃料電池を製作したのである

電解質——電解質は前述の如く酸素並に燃料自身及び其の燃燒生成物に對して充分な安定度を有し實驗條件の下に於て其の組成を變化しない物質であることが最必要である、著者の發見した新しい電解質は之等の要求を充分満足する物質であるが、其の組成及び性質の發表は後日迄保留する、唯此の電解質は既に記載した如く五五七度に於て熔融する事を附言する

瓦斯電極——瓦斯電極の材料として Crypidol 或は熔融爐用骸炭灰分約一五%を使用した、兩者共同一の結果を示した、此の瓦斯電極の端子としては弧燈用炭素を利用した

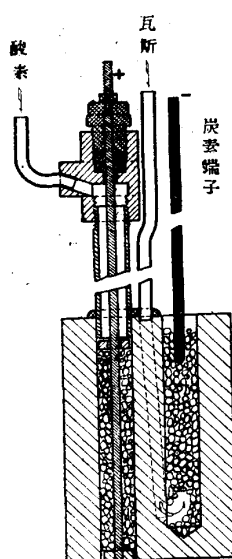
酸素電極——酸素電極の材料として最初の實驗に於ては磁鐵を使用した之は極めて脆く加工する事が甚だ困難な缺點がある、工業的設備に使用するには、電極の成形の自由な事も望ましい事であつて、ニッケルは此の目的に良く適合するが、其の價格が使用を許さず、耐熱性の鐵、ニッケル合金が有利である、後に記載する實驗に際しては、クローム・ニッケル鋼(エッセンのクルップ會社製 V2A 鋼)(V2A-steel of Krupp A. G., Essen)を専ら使用した、實驗の結果、酸素は鐵、ニッケル、磁鐵及びニッケル鋼の上で容易にイオン化し何れも相等しい電壓を生ずる事を證明した

實驗に使用せる電池

實驗に使用した電池は $6 \times 8 \times 10$ ㎝ 程の大きさを有する普通のマグネシヤ煉瓦を用ひ、第一圖に示す如く電極は各々一七耗の直徑を有する二個の平行な穴に収めた、左方は酸素電極を保護する爲めであり右方は瓦斯電極を收容する爲めである、瓦斯體燃料の供給及端子の取付に當りては炭素電極、電解質並に金屬類が相接觸する事は避けねばならぬ、此の爲には煉瓦に他の小孔を穿ち其の下の口を瓦斯電極を収めてゐる穴の底部に開かして目的を達する事が出来る、構造は第一圖に依り明かで特別の説明を要せぬと思ふ、酸素電極の方の特殊の裝置は電極材料を或る程度の壓力の下に保つ方が電極の抵抗を、加熱の變化に對して一定且つ均一に保ち得ることを實驗の結果發見したからである、實驗には空氣の代りに市販の酸素(九七%)を使用した、端子は鐵製で電極材料は直徑約三耗の大

さゝとし、電極を挿入する前に隔膜を前述の電解質を以て飽和せしめた、電池の加熱は瓦斯に依り、隔膜中に小孔を穿ち其處に熱電

第一圖



對を挿入し溫度を常に六〇〇度に保つた

實驗結果

第一表は實驗の結果得られた最高電壓を示す（電壓計の抵抗は一、〇〇〇オームである）此の表中一酸化炭素及び水素の電壓は理論的に計算せられた數値と殆ど一致し殊に興味がある、此の事實に依り一酸化炭素及び水素は炭素電極上に於て電氣化學的に殆ど一〇〇%の能率を以て燃燒せられる事が證明出来る

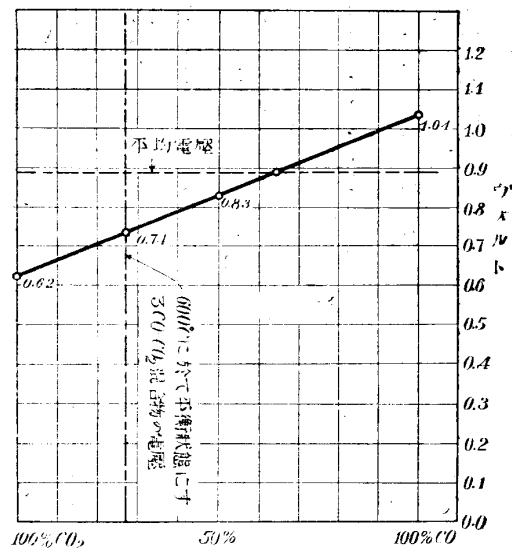
尙一層興味のある點は炭酸瓦斯及び水蒸氣の分極的作用である、純粹の一酸化炭素は一・〇四ヴォルトの電壓を生じ、五〇%の炭酸瓦斯を含有する一酸化炭素は〇・八三ヴォルトを示し、尙純粹ではあるが乾燥せぬ炭酸瓦斯は〇・六二ヴォルトを生ずる、依つて之等の數字を圖示すれば第二圖に示す如く三個の電壓は一直線上に並ぶ事を知る、純粹の一酸化炭素の電壓、及び六〇〇度に於て炭素と平衡状態にあるべき一酸化炭素及び炭酸瓦斯の割合に相當する組成を有する瓦斯の示す電壓即ち〇・七四ヴォルトとの平均値は〇・八九ヴォルトに達し實地に行ふ場合に於て極めて合理的の如く思はれる

第一表

瓦斯の種類	理論上の電壓 (ヴォルト)		實驗にて得たる電壓(ヴォルト)	
	炭素電極の場合	鐵電極の場合	炭素電極の場合	鐵電極の場合
炭酸瓦斯	〇・六二	〇・六二	〇・六二	〇・六二
炭酸瓦斯氣流を止め、 一〇%後の電壓	〇・六六	〇・六六	〇・六六	〇・六六
五〇%炭酸瓦斯を含有 する一酸化炭素(修酸 より製せるもの)	〇・八三	〇・九二?	〇・八三	〇・九二?
一酸化炭素 (蟻酸より製せるもの)	一・〇六	一・〇四	一・〇六	一・〇四
石炭瓦斯	〇・九二	一・〇四	〇・九二	一・〇四
水素(硫酸及び亞鉛よ り製せるもの)	一・一五	一・二四	一・一二	一・一四
水蒸氣	〇・八八	〇・八八	〇・八八	〇・八八

實際して六〇〇度に於ては炭素に原因すると認められる一定の電壓は發見せられなかつた、炭酸瓦斯及び水蒸氣に依つて得られる炭素電極上の電壓は寧ろ望しい様に思はれるが之等の瓦斯を使用して電池より得た電流は比較的弱い、一層強い電流は可燃性瓦斯を使用

第二圖



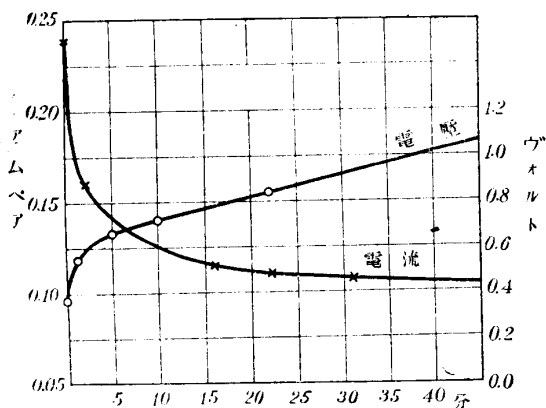
した際に得られる

燃料電池に関する考察

燃料電池の材料として使用した市販のマグネシヤ煉瓦は質が緻密で僅かに一六・五%の氣孔率を有するに過ぎぬ、従て此の様な隔膜を有する電池に於ては電流が電池を流れる際に電極附近の電解質の濃度の變化に依る分極作用の著しい事は豫知せられる處である、此の點は比較的抵抗の多い事と共に隔膜を有する電池の一つの大きな缺點である、今回の實驗に使用したマグネシヤ煉瓦は二五オーム以上といふ異常の抵抗を與へた

若し電池を僅か數分間短絡せしめる時は電壓は殆ど瞬間的に元の値に回復する、第三圖は比較長時間電池を短絡した場合の影響及び其の後に於ける電壓の回復する様を示す、線圖の様子より判斷すれば電流は或る最小の値に落ち、此の事實はイオンの移動と夫等が擴散の爲に反對の方向に輸送せられる速度との間に平衡が生ずる爲なりと想像せられる、イー・パウル氏及び其の共同研究者はもつと氣孔率の大きな隔膜を使用して比較的満足し得べき電流を得た

第三圖

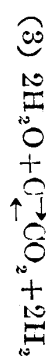
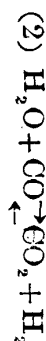
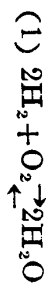


炭素電極を使用する場合は電解質としては其の熔融點が比較的低い事は實用上極めて重大な影響を與へる、即ち第四圖の炭素に依る炭酸瓦斯の還元曲線を檢すれば明かなる如く溫度低い程一酸化炭素の生成量は少い、今新電解質を使用する電池の働く溫度を六〇〇度と假定すれば、平衡は炭酸瓦斯を七二・八%、一酸化炭素を僅か約二七%含む事になる、更に殆ど總ての工業用瓦斯は一酸化炭素の他多少の水素及び炭化水素を含有する、従て炭素電極上に起る反應としては水素の酸化並に一酸化炭素及び炭素水蒸氣の還元が行はれ次式に示すやうに炭酸瓦斯の生成を多くする

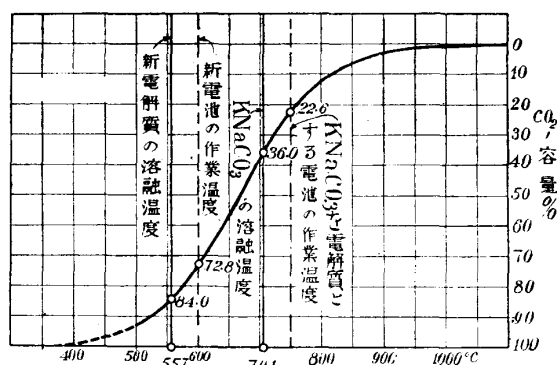
昭和四年十二月

講話及資料 燃料電池の構造に關する新原理 ハー・グレーゲル

一三九〇



第四圖



右の中(2)及(3)の二反應は比較的低温殊に或觸媒質の存在する場合に起り易い、一酸化炭素の多量に生成せられる實際上の最低限度は約六〇〇度である、例へばロング氏は(J. H. Long)六〇〇度に於て炭素と平衡状態にある水性瓦斯の炭酸瓦斯及び一酸化炭素の含有量は夫々二〇・四及び〇・九%であると報告した、電極消耗を避ける爲には(2)反應が(3)より好ましい事は明かである、之等炭素電極は塊狀骸炭より製作せねばならぬであらうが其の酸化は出來得る限り避くべきで其れを保護する様な何等かの簡単な手段が研究されねばならぬであらう

上記諸反應に依り明かなる如く炭素電極上に於ては約六〇〇度で燃料瓦斯中に含まれる大部分の一酸化炭素は直接或は間接に酸化せられ、他方大部分の水素は燃焼せず電極中に残留する、此の状態に適應せんが爲には炭素電極の電池を鐵電極の物と組合はせ使用し、燃料瓦斯は前者に於ては前述の程度迄燃焼し然る後電極に送れば接觸的分解に依り一酸化炭素から炭素の生成する危険無しに瓦斯の完全燃焼を行ふ事が出来る、電氣的效率の點より見ても六〇〇度に於ては水素の電壓は一・二五ヴォルト、一酸化炭素は一・〇六ヴォルトであるから瓦斯中に多量の水素を含有する事は可なり有利である

此他に炭素電極は其製作に當り前述磁鐵より成る炭素電極を製作する場合と同様の困難があり且つ炭素電極は使用する間に漸次酸化せられる缺點を有する、電極の消耗は電極を取代へる事により除かれるが、適當な端子を製作する事が又極めて至難の問題となる

炭素電極に易ふるに鐵電極を使用すれば鐵は如何なる形にも加工せられ且つ燃焼に際して消耗せられる事の無い點に於て明かに有利であるが、電池に供給する燃料瓦斯の組成が制限せられる不便は覺悟せねばならぬ、即ち一酸化炭素、水素、炭酸瓦斯及び水蒸氣が六〇〇度に於て炭素と平衡状態にある如き割合に近い組成を有する瓦斯であらねばならぬ、此の様な組成の瓦斯は現在に於て燃料瓦斯として使用されてをらないが其の生産は或る種の「低温瓦斯化」に依つて此程の困難無く行はれるであらう、何となれば此の方法は

現に化學工業に於て水素製造に使用せられてゐるからであり又此の操作に於ける反應速度の遅い事は觸媒の使用に依り補はれてゐる然し鐵電極を備へる電池の爲には適當な燃料瓦斯の生産が其れ自身一つの問題であるがこゝに論ずる事は出来ぬ、此の方法の熱效率如何は最後に電池を組立てる際の決定的要素となるであらう、現代の瓦斯發生爐の作業に於ては全體の熱效率は八〇—九〇%を示し從て此の際固體燃料の有する發熱量の約八〇%迄は瓦斯體燃料として利用せられる事となる、燃料電池に依り安價な電氣化學的動力が發生せられる事を考慮に入れるならば固體燃料の瓦斯化の目的に酸素或は酸素に富む空氣を使用する事は其の結果瓦斯の品位を良くし瓦斯化作業の能率を著しく増進せしめる故經濟的にも可能であらう、水性瓦斯の製造及び之に類似の作業(低溫瓦斯化を含む)に於ては殊に瓦斯化用空氣を變更する事が有利となる、現在に於ては電氣化學的動力の發生の能率を主として左右する諸要素に就ては未だ判然しないが大體の様子は極めて有望の如く思はれる

最後に電池の加熱に就て述べるに約六〇〇度に於て働く電池の加熱は普通想像せられる如く多大の燃料消費を要するものではない、從來此の燃料消費の爲めに高溫に於て働く電池の能率は結局常溫に於て働く物に比して著しく低いものになると考へられてゐた、然し熱の浪費を極力避け殊に廢瓦斯中に含まれる熱の回收を行ひ且つ石炭の瓦斯化作業に際しての過剰の顯熱を適當に利用する事に依り實際上燃料消費は電池に送られる燃料瓦斯の約五%に過ぎぬ、現代の低溫乾餾工業例へば KSG 爐に於ては原料炭に對し燃料費消は約七・五%なりと報告せられてゐる、故に常溫に於て電池を働かしめる際には發生爐瓦斯に含まれる顯熱は全然無駄となるとするならば高溫及び低溫電池は其の熱經濟に就ては極めて僅かの差異を示すに過ぎない、瓦斯製造として採用し得る方法は使用する燃料の種類及び性質に依り異なる事は勿論であるが、電池の爲の燃料瓦斯を製造するには高溫に於て作業する方法が宜しい、從て常溫で働く電池がもしも可能なりとすれば其の大きな利點は熱經濟以外の要素即ち主として構造が簡單で作業が容易で且つ一層高電壓の得られる點に存する

要 領

本報告に述べられた事を略述すれば燃料電池に於て著者の主張する最も重要な進歩は比較的中庸の溫度即ち五五七度に於て熔融する新電解質の發見であつて其の結果瓦斯電極を製造するに石墨炭素を利用し且つ電池の主要な構成材料として鐵を使用する事を得此の爲に適當な大規模の燃料電池を製造する可能性が著しく増大した、著者は此の新電解質の使用により重大な障礙は除去せられた事

昭和四年十二月

講話及資料 燃料電池の構造に關する新原理 ハー・グレーゲル
を説明し其他構送上及び作業上の障礙に就き論じ、夫等を解決すべき方法を暗示した

文 獻

- (1) *Z. Elektroch.*, 12, 415 (1906)
Z. anorg. Ch. 51, 245 & 289 (1906)
Z. Elektroch. 11, 593 (1905)
 (2) *D. R. P.* 88327.

- (3) *Z. Elektroch.* 27, 199 (1921)
 (4) Mellor, *Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. 5, 812.
 (5) *Chem. Ind.*, 48, 569 (1929)

(秋田鑛山専門學校燃料研究室)

(終)

露國の極東進出計畫 露國政府は極東アジアの經濟的開發に關し年々積極的方針をとつて外國資本に對抗すべく邁進してゐるが今回人民委員會内に『カムチャツカ、北樺太局』を設置し左の通りの具體的方策を實施することを決議したが、この中第五項の北樺太各種企業を打つて一丸とする一大國營會社の創立計畫は我國の對露利權事業の前途に重大なる障害を與ふるものとして注目を要する。即ち北樺太では北樺太石油會社が明年度既に萬噸の原油を、北樺太鐵業が約十二萬噸の石炭を生産することになつてゐるが利權契約が煩雜不利なるため既報の通り中里北樺太石油、川上北樺太鐵業の兩社長が來月上旬相前後してモスコに赴き、利權契約の改訂及び新規利權の獲得を交渉するはずであるが、一方勞農側の開發事業は近年いちじるしく進展し、石油事業の如きは早くも本邦事業を壓迫せんとする形

勢にあり、更に一步を進めてこれが大合同を圖らんとするものであるから、右兩社の利權改訂交渉が果して奏功するかどうか疑問視されてゐる

一、極東漁業に對する金融増額につき諸銀行に指令すること

一、各種工業移民を増殖すること

一、各種企業の機械化なかんづく水稻業設備の具體化

一、通商人民委員部をして極東に對する國產工業製品の供給を増進せしめること

一、北樺太における、各種企業(油田、石炭、林業、漁業)を集中せる一大國營會社を設立すること

一、極東に對する農業移民を奨勵すること(五ヶ年間に移民七十五萬人開墾土地面積四百五十萬ヘクター)(四・十一・二十三、報知)