

博士論文

学校教育における次世代型エネルギー資源の実験方法の検討
—メタンハイドレート生成, 水素生成, アンモニア燃料の教材化—

弘前大学大学院

地域社会研究科 地域社会専攻 地域産業研究講座

21GP102 杉江 瞬

指導教員 長南 幸安

目次

第1章 緒論

1.1 背景	4
1.2 メタンハイドレートの開発について	7
1.3 水素エネルギーの開発について	10
1.4 アンモニア燃料の開発について	15

第2章 学習指導要領,教科書の調査

2.1 学習指導要領におけるエネルギー資源や発電方法の取り扱い方	19
2.2 高校・水産高校の教科書におけるメタンハイドレートの取り扱い方	20
2.3 中学校教科書における水素エネルギーの取り組み方	23
2.4 中学校教科書におけるアンモニア燃料の取り組み方	26
2.5 中学校教科書におけるエネルギーの取り扱い方	28

第3章 本研究の目的

3.1 研究目的	30
3.2 研究内容	30

第4章 メタンハイドレートの短時間生成方法の研究

4.1 研究内容	31
4.2 簡易的な方法によるメタンハイドレートの短時間生成の検討	39
4.3 都市ガスを用いたメタンハイドレートの短時間生成の検討	53
4.4 授業実践で用いるための更なる短時間化の検討	61
4.5 まとめ	66

第5章 水素生成方法の研究

5.1 研究内容	67
5.2 簡易的な水蒸気改質の検討	69
5.3 水素生成に対する燃焼時間の検証実験	83
5.4 水滴を用いた改質の検討	85
5.5 燃焼範囲に変えた水蒸気改質の検討	89
5.6 変色したニッケル触媒を用いた水蒸気改質の検討	93
5.7 黒色ニッケル触媒と水滴を用いた改質の検討	97
5.8 まとめ	98

第 6 章 アンモニア燃料の研究	
6.1 研究内容	99
6.2 アンモニア燃焼の検討	102
6.3 アンモニア燃焼の継続確認実験	113
6.4 アンモニアの融点比較の実験	117
6.5 簡易的なアンモニア熱分解の検討	121
6.6 まとめ	125

第 7 章 水産高校における実践	
7.1 研究内容	126
7.2 2021 年に行った授業実践.....	130
7.3 2022 年に行った授業実践.....	146
7.3 まとめ	155

第 8 章 総括

参考文献

謝辞

第1章 緒論

1.1 背景

○日本のエネルギー

現在,日本では一次エネルギーの80%以上を海外からの輸入に依存している.エネルギーの自給率は2010年度には20.2%を記録していたが,2020年度におけるエネルギー自給率は11.3%となっており,他のOECD諸国と比較しても低い水準となっている.エネルギーの資源の大部分は,原油・天然ガス・石炭などの化石燃料が占めており,原油は中東地域,石炭と天然ガスはアジア・太平洋地域への依存度が高い状態である.日本の一次エネルギー供給構成の推移を確認(図1)すると,東北地方太平洋沖地震以降では,原子力発電の供給割合が低下し,化石燃料への依存度が大きくなっており,エネルギー安定供給の観点において,資源の自主開発比率の向上と供給源の多様化が課題となっている¹⁾.

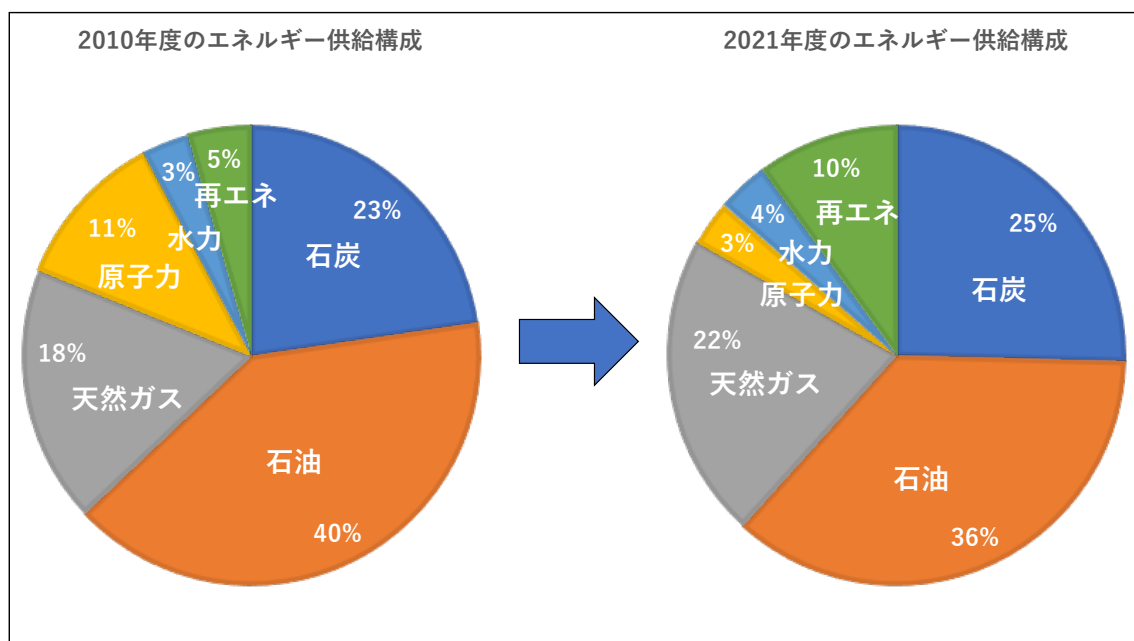


図1.日本のエネルギー供給構成の推移 1)

引用：経済産業省 資源エネルギー庁(2022),

「日本のエネルギー 2022年度版「エネルギーの今を知る10の質問」」

化石燃料の使用によって発生する温室効果ガスについて、国際社会において 1992 年に採択された国連気候変動枠組条約に基づき、1995 年から国連気候変動枠組条約締約国会議(COP)が開催され、世界全体で温室効果ガス排出量削減や炭素循環社会の実現に向けての議論が継続的に行われた。2015 年における国連気候変動枠組条約締約国会議(COP21)では「パリ協定」が採択され、京都議定書に代わる 2020 年以降の温室効果ガス排出削減等のための新たな国際枠組みが設けられた²⁾。2021 年に英国・グラスゴーで開催された COP26 においては、全ての国に対して、石炭火力発電の段階的な縮小及び、非効率な化石燃料補助金からの漸次廃止を含む努力の加速を求めることが盛り込まれた³⁾。日本でも 2020 年に行われた所信表明演説において、「2050 年までに、日本の温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、すなわち 2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指す」ことが宣言された。この目標を背景に、温室効果ガスの排出量を 2030 年度までに 2013 年度比で 46%の削減といった段階的な計画が立てられた。

このように日本の社会活動を維持したまま、化石燃料からの脱却といった両立を達成させ、持続可能な社会を形成させなくてはならず、そのため、様々な改革が行われた。改革の中で、特にエネルギーに関する内容として、「エネルギー基本計画」が制定され、2021 年 10 月に発表された「第 6 次エネルギー基本計画」では、2 つの大きなテーマが設定された。そのうちの 1 つに気候変動対策を進めながら、日本のエネルギー需給構造が抱える課題の克服に向けるものがあり⁴⁾、安全性(Safety)を大前提に自給率(Energy Security)、経済効率性(Economic Efficiency)、環境適合(Environment)を同時達成する取組である「S+3E」を通して、多層的なエネルギー供給構造を構築することが目的づけられた⁵⁾。火力発電においては、電源構成に占める比率の引き下げが計画されるなか、電力の安定的な供給や需給バランスの維持として必要不可欠であるため、2030 年以降も電力の活用されることが計画されている。しかし、二酸化炭素の排出削減の観点から非効率な石油や石炭の脱却が進み、天然ガスを含め新たな資源活用が模索されている⁶⁾。

上記のような新たなエネルギー資源の活用として、本研究では「水素」「アンモニア」「メタンハイドレート」について着目した。「水素」は、電力分野の脱炭素化を可能とするだけでなく、運輸部門や電化が困難な産業部門等の脱炭素化も可能とし、カーボンニュートラルに必要な二次エネルギーである。「アンモニア」については現在、石炭火力への混焼に向けた実証が進んでいるが、それに留まらず、専焼化や船舶への活用も検討されている。各国で水素・アンモニアの活用に向けた取組が活発化する中、カーボンニュートラルの実現に向け、技術的な課題の克服、インフラ整備、コストの低減を行い、分野毎に具体的な社会実装を見据えた取組を進める時期に入っている。また、水素・アンモニアは、複数のエネルギー源から製造することが可能であるため、国内資源の活用を含むエネルギー調達先の多様化を通じ、エネルギー安全保障の強化にも寄与する。余剰の再生可能エネルギー電力等から水素・アンモニアを製造することで、脱炭素電源のポテンシャルを最大限活用

することを可能とするだけでなく、CCUS と組み合わせることで、化石燃料をクリーンな形で有効活用することも可能とする。さらに、水素は、熱や電気の供給源となるだけでなく、アンモニアや合成燃料の製造にも利用されており、需要先の特性に応じて、産業・業務・家庭・運輸・電力部門において、エネルギーを供給することが可能であることから、カーボンニュートラル時代において中心的な役割が期待される⁷⁾。

「メタンハイドレート」は、天然ガスと同様な成分を含み、日本周辺海域の水深 500 メートルよりも深い底や地層に大量に存在しており、日本の固有資源となる可能性を持っている⁸⁾。また、この資源の開発は、地政学リスクに左右されず安定的なエネルギー供給の確保が可能となることに加え、水素・アンモニアの原料としての利用も可能であることから、カーボンニュートラルの社会形成に大いに貢献できる。そのため、メタンハイドレートについては、「海洋基本計画」（2018 年 5 月閣議決定）に基づき策定された「海洋エネルギー・鉱物資源開発計画」（2019 年 2 月経済産業省策定）において定めた、「2023 年度から 2027 年度の間に民間企業が主導する商業化に向けたプロジェクトが開始されることを目指す」という目標の中で、可能な限り早期に成果が得られるよう技術開発等を推進することが明記された⁹⁾。

日本はエネルギー資源に乏しく、安定した資源の確保が大きな課題となっている。また、エネルギー問題の解決と同時に、環境問題において世界をリードしていく立場にあり、両問題を満たす代替エネルギーとしての資源の有効活用が模索されている。特に、温室効果ガスを排出しない「水素」「アンモニア」の開発や、固有資源となり活用方法が多岐にわたる「メタンハイドレート」の開発は、エネルギーと環境保存の両立を図る中で重要な要素となる。そのため、これから日本社会を担っていく次の世代の人々が、これらの資源について認識し、理解していくべきであり、学ぶ機会を総合的に提示・支援するための試みが必要であると考え、次世代エネルギー資源を教材として利用することで、生徒にエネルギー資源や現状の課題への興味・関心を持たせる機会にできると考える。将来のエネルギーとして位置づけられた資源について教育を行うべきだと思う。

1.2 メタンハイドレートの開発について

日本周辺の日本海側や太平洋側の海底,特に東部南海トラフの付近には相当量の賦存が見込まれており,メタンハイドレートの生産技術が確立され,商業化が実現すれば,日本のエネルギー安定供給に極めて貢献する新たな資源になるものとして期待されている。

これまでのエネルギー白書の報告において,太平洋側で確認されている砂層型メタンハイドレートについては,2013年3月に海域において世界初となるガス生産実験(第1回海洋産出試験)を実施し,6日間の連続生産に成功した。2017年4月から6月にかけて第2回海洋産出試験を実施した。この結果,2本の生産坑井のうち,1本目は出砂トラブルによりガス生産試験を中断したが,2本目では出砂トラブルは発生せず,24日間のガスの連続生産を達成するなど,一定の成果が得られた。一方で,いずれの生産坑井においても,生産レートの増加を明確には確認することができず,今後の技術的な課題を残す結果となった¹⁰⁾。第2回海洋産出試験等の研究成果を踏まえた総合的な検証に基づき,太平洋側の砂層型メタンハイドレートについて,技術解決策の検討が計画された。検討結果を踏まえ,日米国際共同研究の一環として計画している米国アラスカ州における長期陸上産出試験に係る生産システムの設計や構築等を進めていく予定となっている。また,日本海側の表層型メタンハイドレートについては,回収技術に関する調査研究の成果を取りまとめ,有望技術の特定を行った。その結果を踏まえ,調査研究段階から技術開発段へ研究開発ステージを移行させ,要素技術に係る陸上での実験や海洋調査等を進めていく予定となっている¹¹⁾。

2022年のエネルギー白書によると,砂層型メタンハイドレートについては,日米国際共同研究の一環として計画している米国アラスカ州における長期陸上産出試験に係る実施計画の策定,試験実施に向けた準備等を実施しており,2022年度内の試験開始に向け準備を進めている。この結果によって,政府は27年度までに日本近海で商用化に向けた事業を始める目標を掲げている。これまで取得されている地震探査データの解析を踏まえ,有望濃集帯の抽出を実施し,これらの結果を基に,簡易生産実験を含む試掘に向けた事前調査を実施した。また,表層型メタンハイドレートについては,令和元年度に特定した回収・生産技術の有望技術に関する要素技術や共通基盤技術について,本格的な研究開発を引き続き推進する。加えて,海底の状況や環境影響の評価のための海洋調査等(海底地盤調査,底層流等のモニタリング,海底画像マッピング,海底環境調査等)を酒田沖,海鷹海脚・上越海丘,丹後半島北方をモデル海域として実施した⁵⁾。

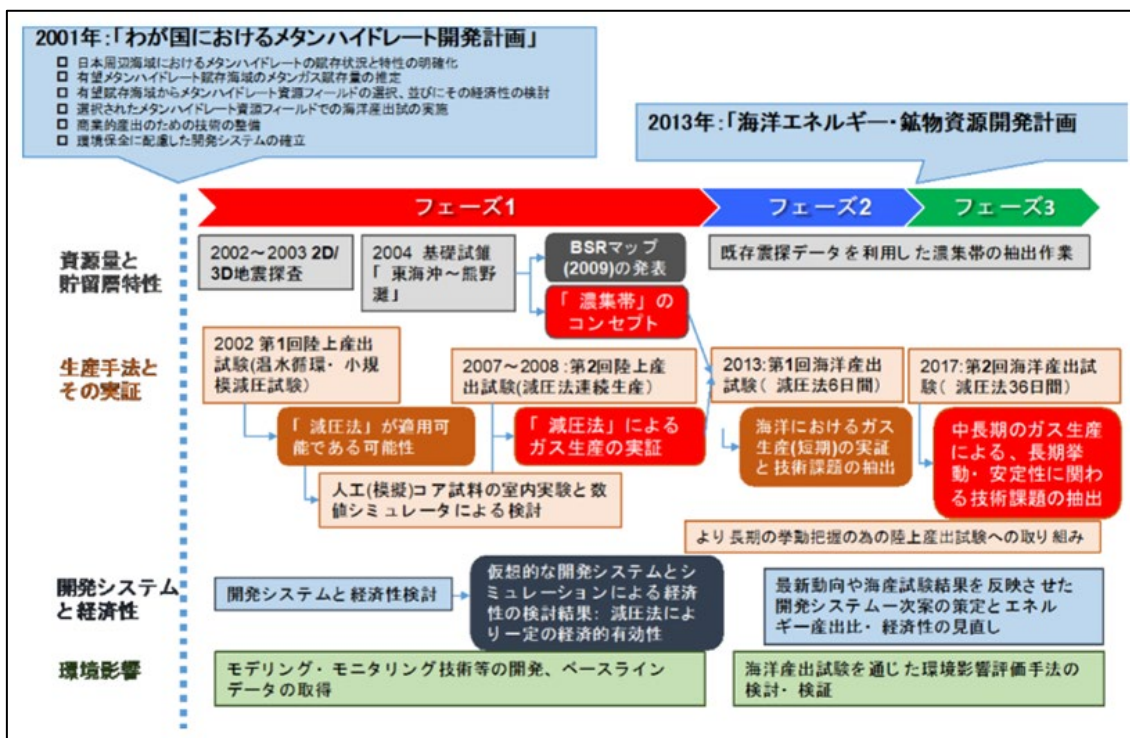


図2.これまでの実施内容と成果¹³⁾

引用：MH21-S 研究開発コンソーシアム(2019),「砂層型メタンハイドレートの研究開発 フェーズ4 (2019年～2022年度) 実行計画(案) 概要」

2001年から2018年までの実施内容と成果(図2)として、2001年に資源開発研究計画(MH21研究コンソーシアム)の産学連携での立ち上げから、3つのフェーズに分けて計画進められた。2001～2008年度のフェーズ1では、東部南海トラフをモデル海域として様々な調査を進め、砂層型のメタンハイドレート濃集帯を発見し、東部南海トラフのメタンハイドレート原始資源量を算出した。特に、2001年度と2007年度には、カナダで2回の陸上産出試験を実施し、1回目の試験では、世界で初となるメタンハイドレート層からメタンガスを5日間連続の生産を行った。さらに2回目の試験では、世界で初となる「減圧法」を用いた6日間連続の生産を確認できた。2009～2015年度のフェーズ2では、2013年に愛知県～三重県沖合(第二渥美海丘)で減圧法を用いた世界初の海洋産出試験を実施し、6日間のメタンガスの生産を確認した。しかし、この試験ではメタンガスと水の分離が十分に行えず、生産井内の圧力を制御することが難しかったり、6日目に出砂対策が正常に機能しなかったりと課題が残ることとなった。2018年12月の時点ではフェーズ3の段階に入っており、海洋試験のデータ分析などを行い、より長期に渡って効率的・安定的にメタンガスを生産する方法を検討する予定となっている¹⁴⁾。

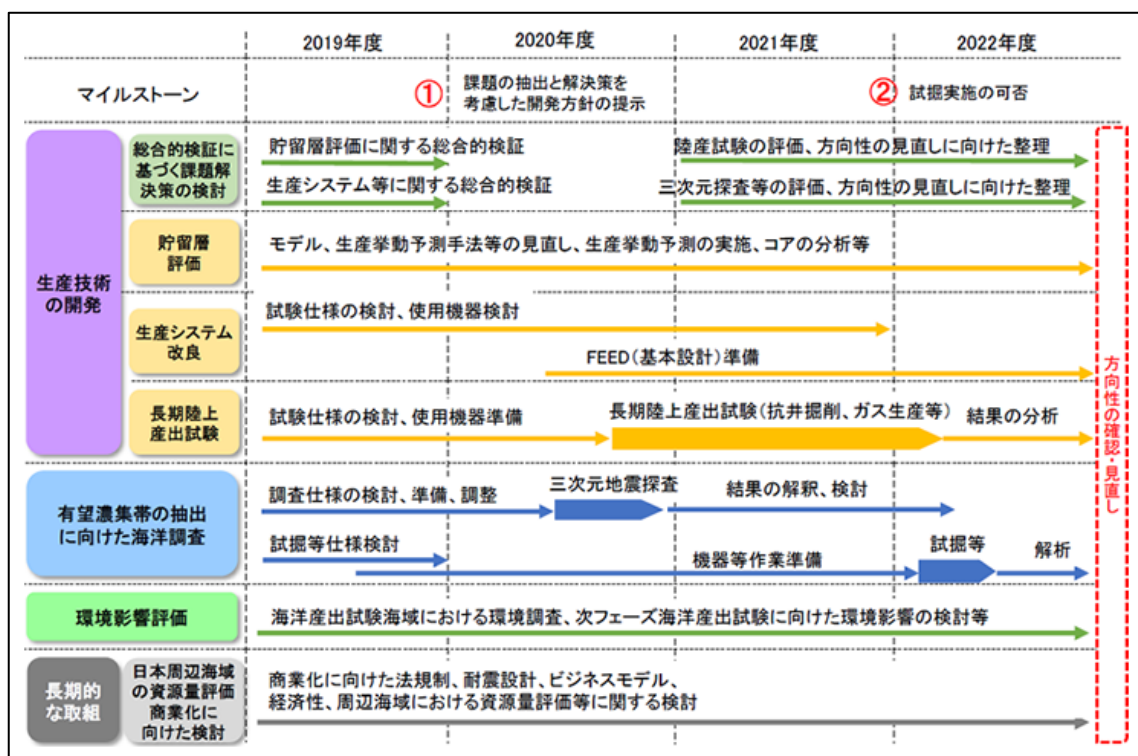


図 3.フェーズ 4 のスケジュール¹³⁾

引用：MH21-S 研究開発コンソーシアム(2019),「砂層型メタンハイドレートの研究開発 フェーズ 4 (2019 年～2022 年度) 実行計画(案) 概要」

2019 年以降はフェーズ 4 の段階(図 3)に入っており、生産技術の開発から、「貯留槽の評価」「生産システムの改良」「長期陸上の産出試験」といったものが計画されており、産出試験の評価により、メタンハイドレートの商業化として方向性が決定する。現時点では、表層型のメタンハイドレートの産出試験も計画されており、地盤の採掘を想定した大口径ドリルによる広範囲鉛直採掘方式の試験や、泥との混合物からのハイドレート分離技術、メタンハイドレートの揚収技術の開発行われている。また、海洋調査から、資源量や地層の強度などの状況を把握し、新たな採掘地点の決定が計画されている¹⁵⁾。

米国アラスカ州での産出試験により、単純で制御された条件の下で長期産出試験を実現できた。今後、長期におけるメタンハイドレートの挙動のデータ収集が行われ、長期的な傾向を明らかにする。また、安定生産阻害要因などの技術的課題の解決策の検証、長期生産に伴う課題の抽出を行うこととなっている。これらの結果より、次フェーズにあたる海洋産出試験と商業化に活用することとする¹⁶⁾。

1.3 水素エネルギーの開発について

カーボンニュートラル社会の形成において、水素は電源のゼロエミッション化、運輸、産業部門の脱炭素化、合成燃料や合成メタンの製造、アンモニア生成、採掘地点の効率的な活用等に用いられ、その活用方法は多岐にわたる。そのため、今後のエネルギー戦略において重要な要素となっている。世界に先駆けて、2017 年に水素に関する国家戦略「水素基本戦略」（再生可能 エネルギー・水素等関係閣僚会議決定）を策定し、水素社会の実現に向けた取組を計画した。安価な水素を長期的に安定的かつ大量に供給するためには、海外で製造された安価な水素の活用と、国内の資源を活用した水素の製造基盤の確立を同時に進めていくことが重要となる。そのため、2030 年までに国際水素サプライチェーン及び余剰採掘地点等を活用した水電解装置による水素製造の商用化の実現を目指すことが考えられている。国内における水素製造について、採掘地点の導入拡大や電力系統の安定化のため、太陽光発電といった自然変動電源の出力変動を吸収し、水素に変換・貯蔵する Power-to-gas 技術に着目している。また、福島県浪江町の「福島水素エネルギー研究フィールド」において、世界有数となる 1 万 kW のアルカリ型水電解装置による、大規模的な水素製造に関する実証プロジェクトが進行中である¹⁷⁾。

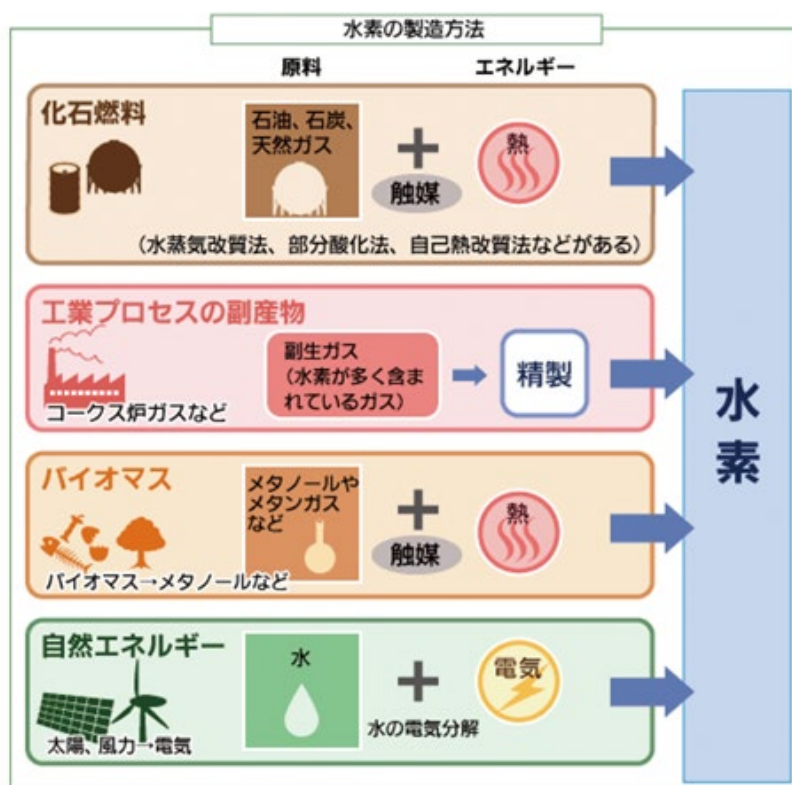


図 4.水素の製造方法¹⁸⁾

引用：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)(2015)「水素エネルギー白書」

水素は多様なエネルギーや資源から製造することが可能である（表 1）. それぞれの水素製造技術には, 安定性や環境性, 経済性などの面でメリットとデメリットがあり, 技術の実用化段階も勘案し, 水素実用化のフェーズにあった展開を考える必要がある. 現在は化石燃料（天然ガス, ナフサ）の改質によって工業的に製造されている他, 製鉄所やソーダ工業からの副生水素が供給源になる. 将来的には, 火力や再生可能エネルギーからの電力を用いて製造されることが期待される他, 長期的に実現が期待されるバイオマスガス化, 水熱分解, 光触媒などの低炭素水素製造技術が研究開発されている¹⁷⁾.

表 1. 水素生成技術のまとめ¹⁷⁾

引用：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)(2015)「水素エネルギー白書」

	実用化段階	安全性	環境性 (CO ₂ 排出)	経済産業省性
副生水素	種類によるが, 既に導入済.	製品の生産量に左右される.	CO ₂ は排出されるが追加的な環境負荷は無い.	福次的に生産されるものを活用するため経済的.
化石燃料改質	既に導入済. 実用化段階	安定的かつ大規模に生産が可能.	CCS 等を用いない限り, CO ₂ が排出される.	技術的に確立しており, 比較的安価に製造が可能.
水分解 (火力)	既に導入済. 実用化段階.	安定的かつ大規模生産が可能.	CCS 等を用いない限り, CO ₂ が排出される.	改質に比べると高コストだが比較的安価.
水分解 (再エネ)	技術的には確立. 再エネ発電の低コスト化が課題.	再エネの種類によっては出力変動が存在.	CO ₂ は排出されない.	再エネ電力を活用するため一般的に高い.
バイオマス	技術的には確立. 再エネ発電の低コスト化が課題.	供給地が分散している.	CO ₂ 排出量はゼロとみなすことができる.	現段階ではコストは高い.
熱分解	研究開発段階.	安定的な供給が可能.	利用する熱によって異なる.	N. A
光触媒	基礎研究段階.	気象条件に左右される.	CO ₂ は排出されない.	N. A

水素はその生成方法によってグレー水素, ブルー水素, グリーン水素に分けることができる(図 5). グレー水素とは化石燃料を用いて発生させた水素のことを指し, 現在工業的に生成している水素のほとんどがこのグレー水素である. グレー水素の代表的なものに水蒸気改質(スチームリフォーミング)がある. ブルー水素は, グレー水素と同じく化石燃料から発生させたものであるが, 発生した二酸化炭素を回収・貯留することで低炭素化したもののことをいう. 今後日本ではこのブルー水素を強化することで低炭素化を実現させる方向にある. 次にグリーン水素は太陽光や風力などの再生可能エネルギー由来の電気で水分解するにより水素を得る方法である. この方法は温室効果ガスを排出しないが, 大量のエネルギーが必要なため生成コストが高いことが問題である¹⁹⁾.

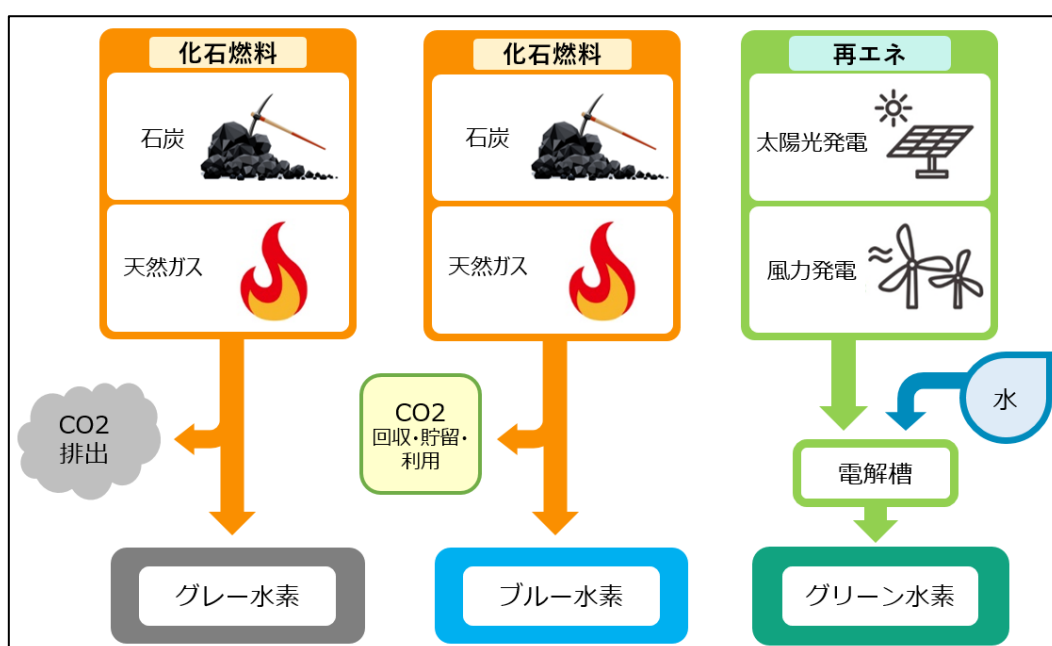


図 5. 水素生成方法による区分¹⁹⁾

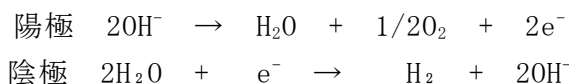
引用：経済産業省 エネルギー庁(2021),「次世代エネルギー「水素」,そもそもどうやってつくる？」

○電気分解による水素生成

水電解装置の技術開発において, 現在の研究では水電解装置の大型化や, 優れた部材装置の実装などを通じて, 装置コストのいっそうの低減(現在の最大6分の1程度)を目指している. 現在実用化されている水電解装置には, 強アルカリ溶液の水酸化カリウムを使用する「アルカリ型水電解装置」と, 純水を使用する「固体高分子(PEM)型水電解装置」の2種類(図 6)がある. アルカリ型水電解装置と固体高分子型水電解装置の反応を以下に示す. 福島で実証が進められているのはアルカリ型で, 固体高分子型については, 山梨県甲府市で国立研究開発法人新エネルギー・

産業技術総合開発機構(NEDO)による実証が進められている。現在,コストや稼働時間の観点からはアルカリ型の方が優れており,発電量が気象に大きな影響を受ける再生可能エネルギーに対する柔軟性やコンパクト化の観点からは固体高分子型がすぐれているとみられています。また,研究段階のものとして,「固体酸化物型水電解(SOEC)装置」もある¹⁹⁾。

(1) アルカリ水電解方法の反応式



(2) 固体高分子型水電解

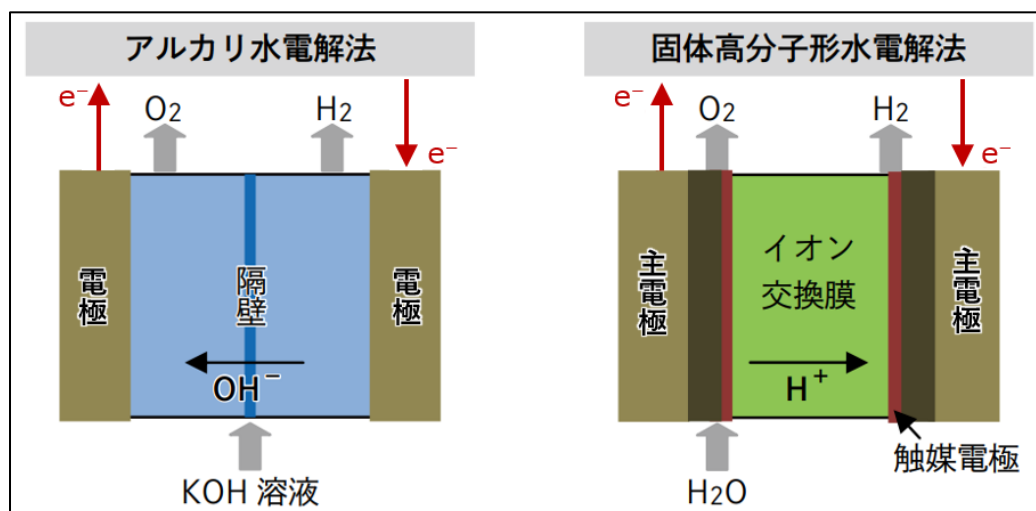
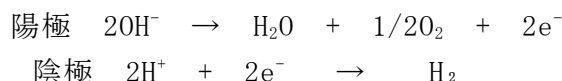
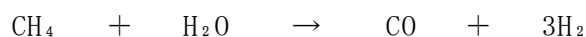


図6. 「アルカリ型水電解装置」(左)と「固体高分子(PEM)型水電解装置」(右)のしくみ¹⁸⁾

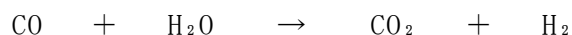
引用：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)(2015)「水素エネルギー白書」

○改質方法による水素生成

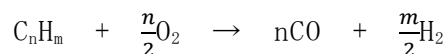
水素製造の大部分は,天然ガスやナフサなどの化石燃料(C_nH_m)を改質した方法が採用されている。改質には水蒸気改質法や,部分酸化改質法,その両方をミックスしたオートサーマル改質法があるが,現在主流なのは水蒸気改質法(図7)であり,特に天然ガス(CH_4)を原料に用いるものを水蒸気メタン改質(SMR: Steam Methane Reforming)と呼び,メタンと水の反応から,水素と一酸化炭素を生成する。メタンを用いた改質反応は以下の通りである。



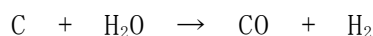
改質反応は吸熱反応であるため、800℃程度の温度が必要であり、通常は原料の一部をバーナーで燃焼して必要な熱量を得ている。この方法によって発生した一酸化炭素は、温度の低下とともに水とさらに反応し、水素と二酸化炭素が発生する。この反応を水性ガスシフト反応といい、この反応を行うのが CO 変成器である。シフト反応は以下の通りである。



他の工業的製法には、部分酸化法や水性ガス反応がある。部分酸化法とは、炭化水素を酸素と反応させて燃焼させることをいい、以下の式で反応する。



水蒸気改質が吸熱反応であったのに対し、部分酸化法は発熱反応である。重油などの重質炭化水素が原料であり、原料と酸素を無触媒で接触させると 1300～1400℃の高温になるため、熱の回収が問題となる。また原料に含まれる重金属、硫黄化合物の除去が必要であるため、精製系が複雑となる。よって 1 つの反応器部分酸化法と水蒸気改質を行うオートサーマル法も提案されている。オートサーマル法とは、必要な熱を炭化水素やメタノールの部分酸化による発熱で供給する方法である。バーナーでの加熱に比べて起動が素早く負荷追従が可能であるため、自動車用燃料電池の改質プロセスとして期待されている。水性ガス反応は赤熱したコークスなどの炭素と水蒸気の反応により、1000℃以上の高温で水素を得る方法であり、触媒は用いられない。この方法は石炭や重質の石油系原料に対して有効であり、次の式で反応する。



製造された水素の純度を高めるために、圧力変動吸着法 (PSA) を用いることが多い。これは、圧力を変化させて吸着と脱着を繰り返すことにより、目的のガスを分離精製する方法のことであり、窒素や酸素、アルゴン、水素といった様々な製品の精製に使われている。水蒸気改質は、大型プラントでの集中的に水素製造に活用されているほか、都市ガス (メタンが主成分でプロパン、ブタンなどを含む) を原料とするオンサイト水素ステーションにも応用できる¹⁸⁾。

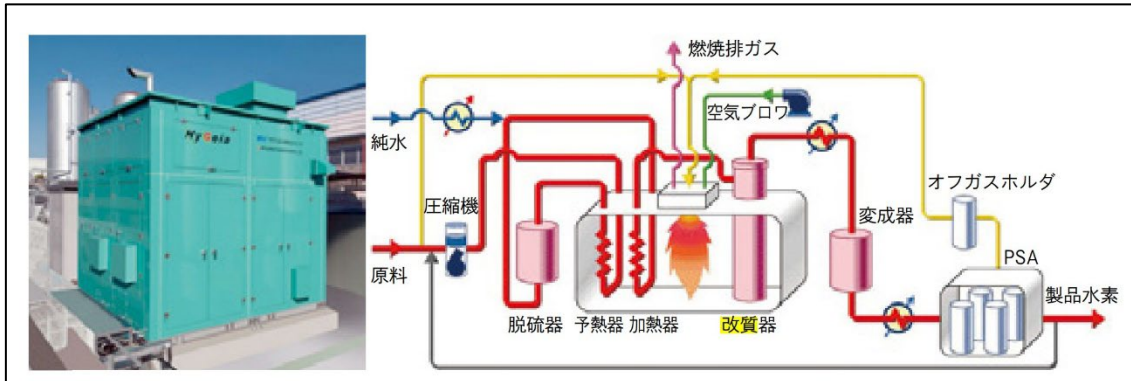


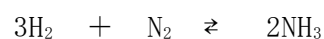
図 7. 水蒸気改質のしくみ¹⁸⁾

引用：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)(2015)「水素エネルギー白書」

1.4 アンモニア燃料の開発について

燃料として利用するアンモニアは、燃焼しても二酸化炭素を排出しない点から、地球温暖化に対する有効な手段となっている。この二酸化炭素の排出をしない特性と、世界全体で生産体制が確立済みであることから、今後、エネルギー資源として輸入するというコンセプトを意識しながら、FS(フィジビリティスタディ)が進められている燃料アンモニアの混焼を含めた技術開発が必要とされている²⁰⁾。

アンモニアの大量生産には、ハーバー・ボッシュ法が用いられ、窒素と水素からアンモニアを生成する方法となっている。ハーバー・ボッシュ法におけるアンモニア生成の化学反応式を以下に示す。



ハーバー・ボッシュ法で材料となる水素は天然ガス、ナフサ、重質油、石炭、石油コークス、使用済みプラスチックなど、これらの炭化水素を原料として部分酸化するか水蒸気改質法を用いて、製造されている。一方で、窒素は空気中から採取する。部分酸化法を用いるプロセスでは、空気分離装置を用いて純窒素を製造してから供給する。また、水蒸気改質法プロセスでは原料の水素を製造する過程で供給する空気に含まれる窒素の量を、製造する水素に対して 1/3 になるように調整することで空気分離装置を用いずに窒素を供給する方法がとられている²¹⁾。

全世界のアンモニア生産量は、2019 年で約 2 億トンとなっている。東アジアが最も多くの生産量を占めており、ユーラシア、北米と並んでいる。また、生産国は上位から中国、ロシア、アメリカ、インドとなっており、世界の生産量の半分以上を占め、これらは水素の生産に欠かせない化石燃料を資源として持つ国々である。しかし、世界全体のアンモニア輸出入量は 2018 年で約 2000 万トンと、生産量の 1 割ほどし

がなく,日本でも生産量のほとんどを国内で使用している.日本のアンモニア消費量は2019年で約108万トンであり,前述のように約8割を国内生産,約2割をインドネシアとマレーシアから輸入している(図8)²²⁾.

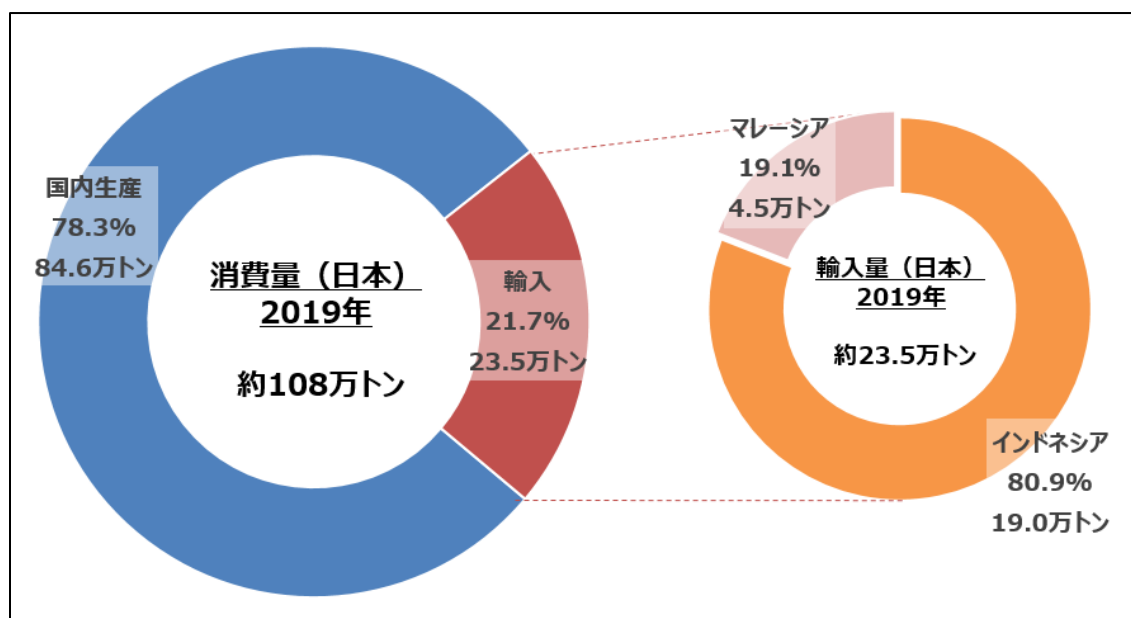


図8.日本のアンモニア消費量²²⁾

引用：貿易統計及び経済産業省生産動態統計年報(2020)

アンモニアを燃料として活用するとき,水素の製造からアンモニアの合成,資源利用といった流れとなっている(図9).アンモニアの製造に用いる水素は,その大部分が天然ガス等の化石燃料から製造されており,技術的には,再生可能エネルギーによる製造も可能となっている.化石燃料の場合は改質反応,再生可能エネルギーの場合は電気分解によって水素を製造し,その後,ハーバー・ボッシュ法によってアンモニアを製造することになっている.製造されたアンモニアは火力発電等で使用されることが計画されており,火力発電や工業炉,船舶,燃料電池等への直接利用が可能となっている.特に火力発電への直接利用においては,アンモニア専焼(アンモニア火力発電)によって発電設備の二酸化炭素の排出量削減に大きな効果を期待できる²⁰⁾.

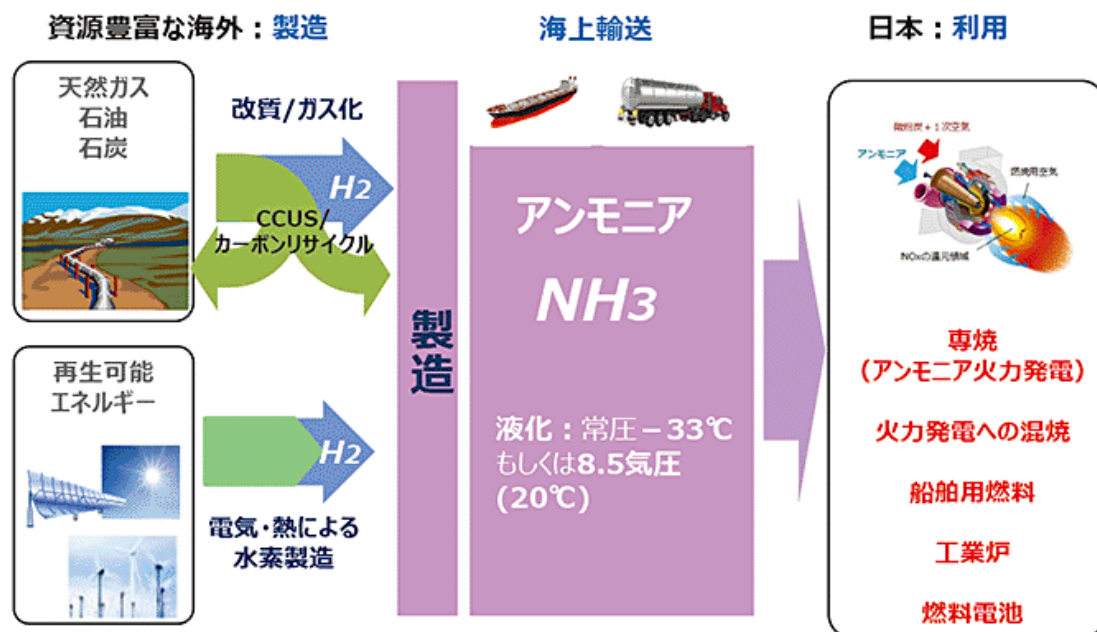


図 9 燃料アンモニア利用の概略 ²⁰⁾

引用：経済産業省 資源エネルギー庁(2021),「第 4 節 燃料アンモニアの導入拡大に向けた取組」

アンモニアの混焼技術については、2014～2018 年における内閣府戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) での研究開発において、燃料時における窒素酸化物の排出抑制が可能となった。これにより、経済産業省の支援の下、2021 年度から JERA が愛知県に保有する碧南火力発電所でのアンモニア混焼の実証事業を実施している。本事業はアンモニア混焼バーナーの開発を目的とし、従来のバーナーにアンモニア供給ノズルを追加した上で、2022 年 3 月までに混焼バーナーとしての試験運転を実施し、アンモニア供給ノズルの材料選定を行った。また、JERA は 2022 年 5 月に、100 万 kW 級石炭火力実機での燃料アンモニア 20%混焼実証の開始時期を 2023 年度から実施することを計画しており、現在その開始に向けて取組を進めている ²³⁾。

二酸化炭素の排出量の削減の道筋を示した「JERA ゼロエミッション 2050 日本版ロードマップ」(図 10)において、2030 年までを「実現に向けて実行する期間」として、非効率な石炭火力発電を全て廃止することを掲げ、火力発電からの二酸化炭素の排出量を排出原単位と比べて 20%減を実現することを目標としている。さらに、アンモニア混焼の本格運用開始、水素混焼の実証・技術的課題の解決を図っていくことが計画されている。また、2050 年までを「実現に向けてチャレンジする期間」とし、2030 年代前半までにアンモニア混焼率 20%を達成、2040 年代の専焼化開始を目指す。水素混焼は 2030 年代に本格的に運用を始め、その後混焼率を拡大する ²⁴⁾。

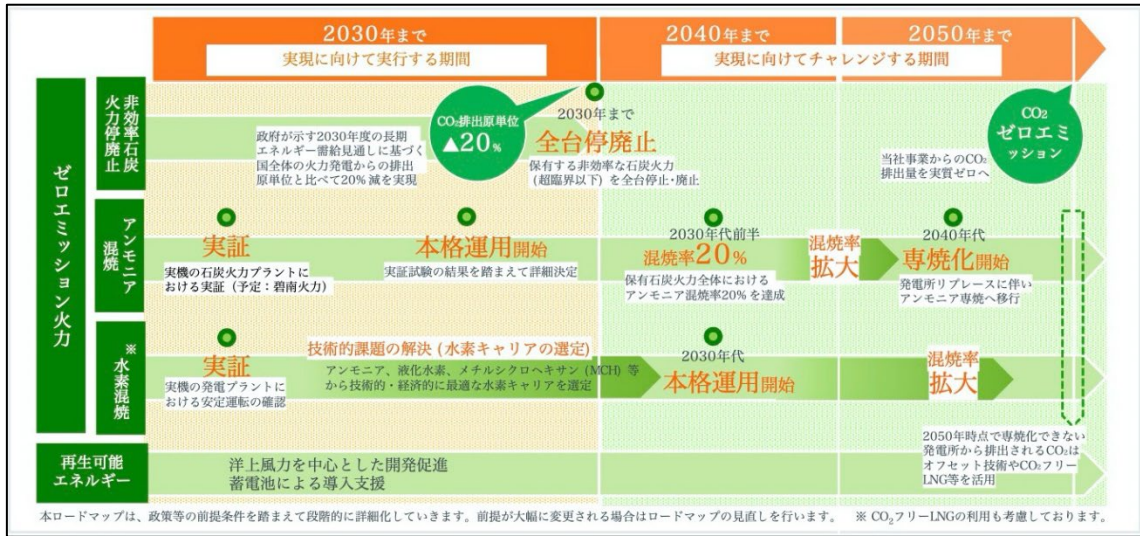


図 10. JERA ゼロエミッション 2050 日本版ロードマップ²⁴⁾

引用：経済産業省 資源エネルギー庁(2021),「第4節 燃料アンモニアの導入拡大に向けた取組」

第2章 学習指導要領,教科書の調査

2.1 学習指導要領におけるエネルギー資源や発電方法の取り扱い方

中学校の理科教育において,「エネルギー」の内容は大きな枠組みの1つとなっている。「中学校学習指導要領(平成29年度告示)解説理科編」において,理科教育における環境保全やエネルギーは主に「科学技術と人間」の内容で取り扱われる²⁵⁾. エネルギー資源や物質を有効に利用することが重要であることを認識させることが主なねらいとして,エネルギーや物質に関する観察・実験などを行い,その結果を日常生活や社会と関連付けながら,理解を深めることが明記されている.学習指導要領の⑦エネルギーとエネルギー資源において,「今後,環境への負荷がなるべく小さいエネルギー資源の開発と利用が課題であることを認識させるとともに,風力,地熱,バイオマスなどのエネルギー資源の利用,燃料電池や新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる」²⁶⁾ことや,⑦自然環境の保全と科学技術の利用についてでは「エネルギー資源など,私たちの生活を支えるための利用可能な資源は有限であることに気付かせる.さらに,限られた資源の中で自然環境との調和を図りながら,持続可能な社会を築いていくことが課題であることを認識させる」²⁷⁾といった内容を取り扱うことが記載されている.また,「エネルギー資源や様々な物質の利用とその課題」といったテーマを設定し,課題解決型の学習をつくることも考えられている.

学習指導要領より,理科教育ではエネルギーや資源に関する学習は必須事項となっており,発電方法や燃料について理解を促す機会が増えている.再生可能エネルギーも取り上げられており,資源が乏しい中でどのように開発・有効活用していくのか,環境との調和を図るのかを問いかける内容となっている.また,上記でも述べられているようにエネルギーに関する観察・実験等を行うことが推奨されており,理解を深めるためには,体験的な学習の導入が必要であると考えている.しかし,2022年に発行された東京書籍²⁸⁾や学校図²⁹⁾,教育出版³⁰⁾,啓林館³¹⁾などの中学校理科の教科書に載っている内容には,火力・原子力といった従来の資源や,水力・電太陽光等の自然エネルギーのみが載っており,リサイクルエネルギーや新エネルギーに関する内容,本研究における「メタンハイドレート」や「アンモニア燃料」についての記載がない.さらに,2016年に記載されていた「メタンハイドレート」の内容も2022年度の教科書では取り除かれている.また,「水素エネルギー」に関する記載はあるが,電気分解の内容のみで扱われている場合も多い.実験や観察についても,発電所の仕組みなどを図表では説明しているが,実物の資源を用いた観察や,発電の仕組みを視覚的に捉える実験等の具体的な内容や方法が記載されていない.

現行の教科書では,エネルギー自給率や環境への影響,日本の現状への反映を考慮せず,従来型の資源や自然エネルギー,バイオマスエネルギーのみを取り扱っている.また,電気分解や太陽光発電の仕組みなどの生成に関する体験的な学習が,

一部の試料のみに限られている。文部科学省が掲げる体験活動の教育的意義では、直接的な体験を通して、「興味・関心、意欲の向上」「問題発見や問題解決能力の育成」「思考や理解の基盤づくり」などに効果があるとされている³²⁾。そのため、次世代のエネルギー資源となる「メタンハイドレート」、「アンモニア燃料」、「水素エネルギー」などについて、資源としての特徴や燃焼の様子、生成方法などを実験・観察を通して学習することができるような教材開発が必要であると考ええる。

2.2 高校・水産高校の教科書におけるメタンハイドレートの取り扱い方

中学校理科におけるメタンハイドレートに関する記載について、2016年に発行された東京書籍³³⁾や大日本図書³⁴⁾、教育出版³⁵⁾の教科書では、エネルギー開発や科学技術の分野でその内容が載っており、新しい資源の可能性として言及されている。しかし、2022年に発行された教科書では、その内容が取り除かれており、図表や単語の言及等がなくなっていた。

中学校理科の教科書以外では、2022年に出版された高校化学の教科書の東京書籍³⁶⁾、実教出版^{37, 38)}、啓林館³⁹⁾、数研出版⁴⁰⁾、第一学習社⁴¹⁾でメタンハイドレートが取り扱われている。また、海洋資源であることから、水産高等学校で用いられる水産海洋基礎⁴²⁾と海洋環境⁴³⁾といった教科書でも詳しい記述がある。

化学の教科書(表 2)では、「単元：有機化合物 脂肪族炭化水素」で扱われており、コラムや参考で炭化水素の一例として載っている。また、一部の教科書ではエネルギー資源や埋蔵量、構造、生成の条件など詳しい説明、燃焼の様子や分子モデルを用いたメタンハイドレートの構造写真を載せていた。

水産高等学校で用いられる水産海洋基礎(表 3)では、「単元：海洋関連産業 海洋資源の開発」で扱われており、海底の原油や天然ガスと同様に、日本の周辺海域に埋蔵の可能性がある重要な資源として紹介されている。メタンハイドレートの説明として、結晶構造の成分内容やエネルギー区分、有力視されている埋蔵地点等が取り上げられている。燃焼しているメタンハイドレートの写真や埋蔵分布図(2009)も載せていた。一方で、現状における採掘の課題が示されている。海洋環境(表 3)では、「単元：海洋工事と環境保全 海洋の再生可能エネルギー」で扱われており、結晶構造を詳細に記述しており、メタンと水分子の位置関係や結合状態についても取り上げている。また、埋蔵地点の温度・圧力やメタンガスの発生原因など、生成条件にも触れている。化石燃料と比較した環境への影響、日本周辺にある有望な採掘場所の説明もある。

2022年発行の教科書で、メタンハイドレートの記述が全教科書から取り除かれているのは、その取り扱いの難しさや資源の分野における学習必要性への違いによるものから、中学校で学ぶ内容には適切ではないと判断されたのではないかと考える。一方で、化学ではコラム等の学習の延長として扱っているおり、「エネルギー資源」や「燃える氷」など抽象的な説明ではなく、分子モデルを用いた構造や生

成条件など詳しい説明も見られ、化学的な性質に着目しているようであった。

水産高等学校の各教科書において、記載の仕方に関する差異はほとんどなく、両方に結晶構造と埋蔵地点に関する説明がある。「水産海洋基礎」に対し、「海洋環境」の方がより詳しい説明が載っており、「海洋環境」では、生成条件や環境への影響といった視点も加わっている。しかし、新たなエネルギー資源としての利点や欠点、採掘方法とその課題といった内容が記載されておらず、物質の特徴に関する内容では全体的に説明不足である部分が多く見られた。

表 2. 高等学校で用いられる化学の教科書の分類

出版社	取り上げている 単元名	取り上げている題材	扱い方 (本文・コラム等)	具体的な学習の内容
化学 Vol.2 物質 編 実教出版 (化学 702)	・有機化合物	●炭化水素 ・章末まとめ ・コラム	・本文 p. 138 写真 p. 138	・石油と天然ガス
化学 実教出版 (化学 703)	・有機化合物	●脂肪炭化水素 ・飽和炭化水素 ・参考	・本文 p. 278 写真 p. 278	・天然ガス資源
化学 実教出版 (化学 704)	・有機化合物	●脂肪炭化水素 ・飽和炭化水素	・本文 p. 210 写真 p. 210	・アルカン
高等学校化学 啓林館 (化学 705)	・有機化合物	●脂肪族炭化水素 ・飽和炭化水素 ・参考	・本文 p. 283 写真 p. 283	・メタンハイドレー ト
化学 数研出版 (化学 706)	・有機化合物	●脂肪族炭化水素 ・飽和炭化水素 ・コラム	・本文 p. 284 写真 p. 284	・メタンハイドレー ト
高等学校化学 第一学習社 (化学 708)	・有機化合物の 特徴	●脂肪族炭化水素 ・飽和炭化水素 ・Plus α	・本文 p. 277 写真 p. 277	・石油と天然ガス

表 3.水産高等学校で用いられる各教科書の分類

出版社	取り上げている 単元名	取り上げている題材	扱い方 (本文・コラム等)	具体的な学習の内容
水産海洋基礎 海文堂 (水産 701)	・水産業と海洋 関連産業のあら まし	●我が国の水産業と海 洋関連産業 ・海底資源の開発	・本文 pp. 112-113 写真 p. 112	・メタンハイドレー ト
海洋環境 海文堂 (水産 313)	・海洋工事と環 境保全	●ウォーターフロント 開発 ・海洋の再生可能エネ ルギーと資源開発	・本文 pp. 202-203	・メタンハイドレー ト

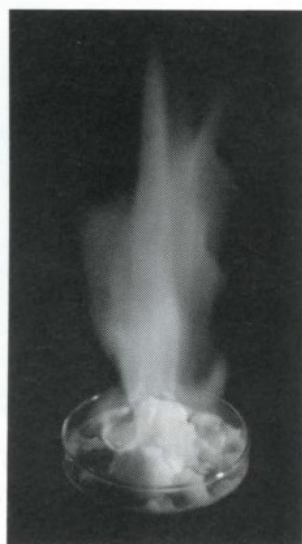


図 2-79 「燃える氷」と称されるメタンハイドレート(人工)



図 2-80 メタンハイドレート起源 BSR 分布図 (2009 年)

図 11.燃えるメタンハイドレートと埋蔵分布図 ⁴²⁾

引用：全国高等学校水産教育研究会(2023),「水産海洋基礎」『海文堂出版株式会社』

2.3 中学校教科書における水素エネルギーの取り組み方

中学校理科における水素の生成やエネルギー活用について、2022 年に発行された東京書籍^{44, 45)}や大日本図書^{46, 47)}、学校図書^{48, 49)}、教育出版^{50, 52)}、啓林館^{53, 55)}など5社の教科書での取り扱い方を調査した。中学校理科の教科書(表4)において、水素の生成・活用は主に電気分解や燃料電池の分野で扱われている。電気分解は、2年生の「単元：化学変化と原子・分子 物質の成り立ち」で取り扱っている。ここでは実験を通して、電気分解を学ぶ体験的な学習を取り入れている教科書もある。分解時に陽極・陰極で発生する気体を、火が付いた線香やマッチ棒で調べる内容まで含まれている。また、水の電気分解の化学反応式が載っており、水素生成を視覚的・体験的に理解できるものとなっている。燃料電池は、3年生の「単元：化学変化とイオン 化学変化と電池」で取り扱っている。ここでは、燃料電池の説明として水素と酸素の反応から、水と電気エネルギーを生成している化学変化が説明されている。また、一部の教科書では燃料電池の活用例として、エコカーの仕組みや産業用・家庭用の燃料電池、水素ステーションの写真が載っているものがある。記載の仕方に関する差異はほとんどなく、図表や写真を用いたり、化学反応式で説明したりする内容であった。

水素生成には水の電気分解や化石燃料の改質、有機物の熱分解、工場における副産物など数多くの方法が存在するが、本調査では電気分解しか記載されていなかった。また、水素の活用においても、エコカーや水素ステーションといった電池以外での活用例を紹介している教科書がある一方で、燃料電池の説明しか書かれていないものも見られた。エネルギー資源に関しても化石燃料や原子力、再生可能エネルギー等は明記されているが、水素エネルギーは載っていなかった。このような現状から、学習指導要領に載っているような「科学的な視点での課題の発見」「グローバルな視点」の部分で、教科書を活用することだけでは目標を満たすことができないと思われる。

電気分解における生成物の確認についてだが、一部の教科書では火の着いたマッチ棒を近づけて確認する形式をとっていた。水の電気分解では水素の生成量を見当づけることが困難であるため、この方法は安全面に関して不安を感じる。安全性を考慮する点から、火を近づけること以外での方法も検討すべきであり、検知管等の実験器具を使用すべきであると考えた。

表 4.各教科書における水素生成や水素エネルギー活用の取り扱い

出版社	取り上げている単元名	取り上げている題材	扱い方 (本文・コラム等)	具体的な学習の内容
新しい科学 2 東京書籍 (理科 801)	・化学変化と原子・分子	●物質のなり立ち ・実験 2	・本文 pp. 23-25 写真 p. 24	・水の電気分解
新しい科学 3 東京書籍 (理科 901)	・化学変化とイオン	●化学変化と電池 ・燃料電池	・本文 pp. 63-64 写真 pp. 63-64	・燃料電池の化学反応式 ・水素とエコカー
理科の世界 2 大日本図書 (理科 802)	・化学変化と原子・分子	●物質の成り立ち ・電気による分解 ・実験 2	・本文 p. 21-22 写真 p. 22	・水の電気分解
理科の世界 3 大日本図書 (理科 902)	・化学変化とイオン	●化学変化と電池 ・いろいろな電池 ・燃料電池	・本文 p. 197 .	・燃料電池の化学反応式
中学校 科学 2 学校図書 (理科 803)	・化学変化と原子・分子	●物質のなりたちと化学変化 ・原子モデルをいかした仮説 ・探究 3	・本文 pp. 32-36 写真 pp. 32-36	・水の電気分解
中学校 科学 3 学校図書 (理科 903)	・化学変化とイオン	●電池とイオン ・電池の種類 ・燃料電池	・本文 pp. 178-179 写真 p. 179	・燃料電池の化学反応式 ・燃料電池の利用
自然の探求 中学理科 1 教育出版 (理科 704)	・身のまわりの物質	●身のまわりの物質 ・さまざまな気体 ・水素の性質	・本文 p. 106 写真 p. 108	・燃料電池
自然の探求 中学理科 2 教育出版 (理科 804)	・化学変化と原子・分子	●化学変化と物質の成り立ち ・実験 1	・本文 pp. 15-16 写真 p. 16	・水の電気分解
自然の探求 中学理科 3 教育出版 (理科 904)	・化学変化とイオン	●電池とイオン ・燃料電池	・本文 p. 61 写真 p. 61	・燃料電池の化学反応式

未来へひろがるサイエンス 1 啓林館 (理科 705)	・身のまわりの物質	●いろいろな気体とその性質 ・水素	・本文 p. 160	・燃料電池
未来へひろがるサイエンス 2 啓林館 (理科 805)	・化学変化と原子・分子	●物質の成り立ち ・水溶液に電流を流したときの変化 ・実験 2	・本文 pp. 151-154 写真 pp. 151-154	・水の電気分解
未来へひろがるサイエンス 3 啓林館 (理科 905)	・化学変化とイオン	●電池とイオン ・日常生活と電池 ・燃料電池	・本文 pp. 139-140 写真 p. 140	・燃料電池の化学反応式 ・燃料電池自動車のしくみ
未来へひろがるサイエンス 3 啓林館 (理科 905)	・自然と人間	●持続可能な社会をめざして ・これからの社会を担う	・本文 p. 306 写真 p306	・燃料電池自動車 ・水素ステーション

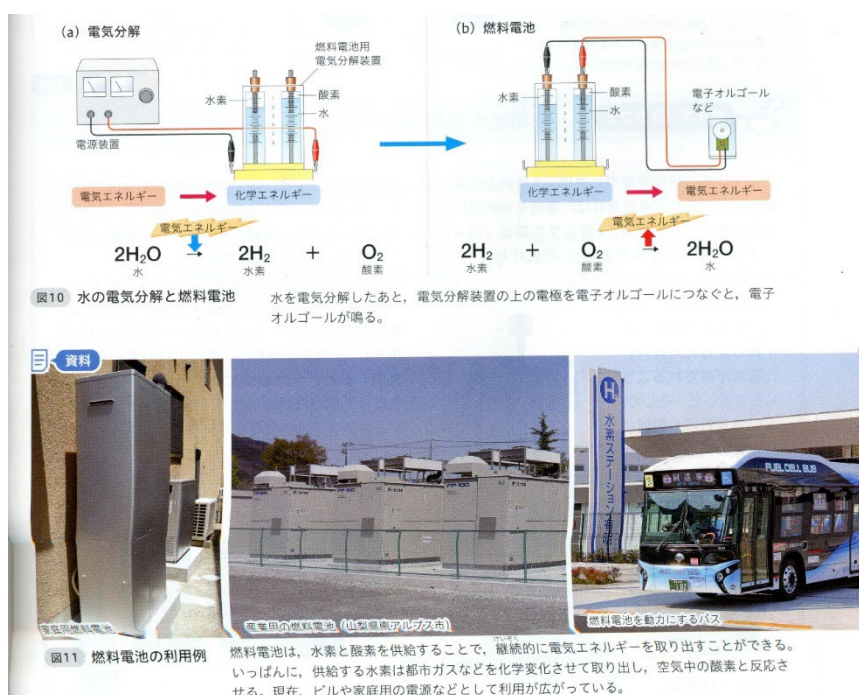


図 12. 燃料電池とその利用 ⁴²⁾

引用：霜田光一,森本信也(2022),「中学校科学 3」『学校図書株式会社』

2.4 中学校教科書におけるアンモニア燃料の取り組み方

中学校理科におけるアンモニアに関する内容について、2022 年に発行された東京書籍⁵⁶⁾や大日本図書⁵⁷⁾、学校図書^{58, 59)}、教育出版⁶⁰⁾、啓林館⁶¹⁾など 5 社の教科書での取り扱い方を調査した。中学校理科の教科書(表 5)において、アンモニアは主に気体の性質の分野で扱われている。アンモニアは 1 年生の「単元：身のまわりの物質 気体の性質」で取り扱っている。ここでは、アンモニアの発生方法と性質について言及しており、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを混ぜ合わせることで発生することや、密度が小さいため上方置換を要することなどが説明されている。また、特有の刺激臭があることや水に溶けやすいこと、その水溶液は塩基性を示すこと、その性質を利用したアンモニア噴水についての記載もある。中学校科学 3⁵⁹⁾のみであるが、その沸点を利用した「海洋温度差発電」を取り上げ、深度による海水の温度差から液体→気体→液体の循環でタービンを回転させる仕組みを図表で示している。

全ての教科書において、アンモニアの性質に関する言及があり、「上方置換で集める」「塩基性を持つ」「刺激臭がある」「密度が小さい」といった内容が記載されている。しかし、空気中で火を近づけると燃焼することや、石炭との混焼による火力発電が計画されていることなど²²⁾がなく、エネルギー資源としての側面についての記載がない。アンモニアを燃料とするとき「酸素富化で燃焼の継続性をもつ」「輸送が簡単である」「水素のキャリアとなる」といったもの⁶²⁾があり、資源としての活用方法が検討されている。炭素循環社会の形成を目指すなか、化学物質はその性質だけでなく、資源としての可能性をもつことも示唆するべきであり、学校教育等で取り上げるべきであると考えている。

表 5. 各教科書におけるアンモニアの取り扱い

出版社	取り上げている単元名	取り上げている題材	扱い方 (本文・コラム等)	具体的な学習の内容
新しい科学 1 東京書籍 (理科 701)	・身のまわりの物質	●気体の性質 ・気体の性質と集め方	・本文 pp. 98-99 写真 pp. 98-99	・アンモニアの発生方法と性質
理科の世界 1 大日本図書 (理科 702)	・物質のすがた	●気体の発生と性質 ・いろいろな気体の性質 ・アンモニア	・本文 pp. 98-99 写真 pp. 98-99	・アンモニアの性質 ・アンモニア噴水
中学校 科学 1 学校図書 (理科 703)	・身のまわりの物質	●粒子のモデルと物質の性質 ・そのほかの気体	・本文 p. 101, p. 104 写真 p. 101, p. 104	・水素、アンモニアの性質を確かめよう

中学校 科学 3 学校図書 (理科 903)	・自然・科学技 術と人間	●エネルギーの供給 ・電気エネルギーの供給 ・再生可能エネルギー ・資料	・本文 p. 250 写真 p. 250	・再生可能エネルギーの取り扱い ・海洋温度差発電
自然の探求 中学理科 1 教育出版 (理科 704)	・身のまわりの物質	●身のまわりの物質 ・さまざまな気体 ・アンモニアの性質	・本文 p. 107 写真 p. 107	・アンモニアの性質 ・アンモニア噴水
未来へひろがる サイエンス I 啓林館 (理科 705)	・身のまわりの物質	●いろいろな気体とその性質 ・アンモニア	・本文 p. 159 写真 p. 159	・アンモニアの性質 ・アンモニア噴水



図 13.アンモニアの発生方法と集め方 ⁵⁶⁾

引用：梶田隆章, 真行寺千佳子, 永原裕子, 西原寛
(2022), 「新しい科学 1」『東京書籍株式会社』



図 14.アンモニアのエネルギー利用 ⁵⁹⁾

引用：霜田光一, 森本信也(2022),
「中学校科学 3」『学校図書株式会社』

2.5 中学校教科書におけるエネルギーの取り扱い方

中学校理科におけるエネルギー資源や発電について、2022 年に発行された東京書籍²⁸⁾や大日本図書⁶³⁾、学校図書²⁹⁾、教育出版³⁰⁾、啓林館³¹⁾ など 5 社の教科書での取り扱い方を調査した。中学校理科の教科書(表 6)において、エネルギー資源や発電方法に関する内容は、3 年生の「単元：地球と私たちの未来のために エネルギー資源の利用」「単元：科学技術と人間 エネルギーの利用」で取り扱っている。ここでは、家電などの日常における電気エネルギーの活用やエネルギー変換といった内容が説明されている。また、日本におけるエネルギー自給率やエネルギー資源別発電電力量の変化などをグラフの数値から説明している。発電方法では、火力発電や水力発電、原子力発電といった主だったものを説明しており、図表や写真で長所や短所、仕組みなども取り扱っている。また、太陽光発電や風力、地熱、バイオマスといった再生可能エネルギーを用いた発電方法も載っており、自然エネルギーを活用した発電方法が紹介されている。

発電において、二酸化炭素の排出量を減らすことと、エネルギーの安定供給が日本の問題点の 1 つとなっている。そのため、従非効率的な化石燃料(石炭、石油)とは異なる資源を利用したエネルギー供給と環境保護の両立を通じた持続可能な社会の形成が求められ、国際社会全体でも様々な方法が模索され、その方法も多岐にわたり、現在も多くの研究が行われている。しかし、学校の教科書に載っている内容は、従来の資源や自然エネルギーのみで、新しい情報が組み込まれていない。本研究のメタンハイドレートや水素エネルギー、アンモニア燃料等の資源、洋上風力や海洋温度差発電等の発電方法など、日本の特徴や所有している有限な資源を活かしたものが開発されている。このような現状において、持続可能な社会を形成していくため、その手段や選択肢を学ぶことは重要である。日本が抱える課題に対する次世代エネルギーの有効性を理解し、どのように使用していくことを考えるかが、今後の教育の中で求められることだと考える。したがって、従来のものだけでなく、様々な資源の特徴や活用方法を学び、体感できるようなエネルギー教育に関する教材開発に臨む必要がある。

表 6.各教科書におけるエネルギーや発電方法の取り扱い

出版社	取り上げている単元名	取り上げている題材	扱い方 (本文・コラム等)	具体的な学習の内容
新しい科学 3 東京書籍 (理科 901)	・地球と私たちの未来のために	●エネルギー資源の利用 ・電気エネルギーの利用 ・発電方法 ・再生可能なエネルギー資源 ●地球環境と私たちの社会 ・発電方法の選択と再生可能エネルギーの利用	・本文 pp. 286-291 pp. 304-305	・エネルギー資源 ・各発電方法の説明 ・再生可能エネルギーの取り扱い
理科の世界 3 大日本図書 (理科 902)	・科学技術と人間	●エネルギーの利用 ・電気エネルギーの利用 ・電気エネルギーのつくり方	・本文 pp. 302-305	・各発電方法の説明 ・再生可能エネルギーの取り扱い
中学校 科学 3 学校図書 (理科 903)	・自然・科学技術と人間	●エネルギーの供給 ・電気エネルギーの供給 ・再生可能エネルギー	・本文 pp. 247-250	・各発電方法の説明 ・再生可能エネルギーの取り扱い
自然の探求 中学理科 3 教育出版 (理科 904)	・自然環境や科学技術と私たちの未来	●エネルギー資源の利用と私たち ・生活に欠かせない電気 ・エネルギー資源の開発と有効な利用	・本文 pp. 299-305	・各発電方法の説明 ・新しいエネルギー資源
未来へひろがる サイエンス 3 啓林館 (理科 905)	運動とエネルギー	●エネルギー資源とその利用 ・生活を支えるエネルギー	・本文 pp. 230-233 写真 pp. 232-233	・各発電方法の説明 ・再生可能エネルギーの取り扱い

第3章 研究目的・内容

3.1 研究目的

学習指導要領において「新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる」や「エネルギーや物質に関する観察・実験などを行うこと」などが明記されている。しかし、現状の各教科書におけるエネルギー資源の取り扱いでは、従来資源や再生可能エネルギーのみを取り合う傾向にあり、日本の開発状況と学習内容を比較すると大きな乖離がある。また、体験的な学習のほとんどなく、図表による説明だけであり、具体的な実験・観察等の活動が明記されていない。

こういった現状に対し、次世代のエネルギー資源について理解を促し、体験的な活動を導入するべきである。そのためには、資源の性質や化学的な反応について観察・実験から学ぶことができ、学校教育等でも扱うことが可能な単純な実験方法を検討すべきである。本研究では、「メタンハイドレート生成」や「水蒸気改質による水素生成」,「アンモニアの燃料活用」といったエネルギー資源の生成方法や化学的な特徴を確認できるような、簡易的な実験方法によるエネルギー資源の教材化を目的とした。

3.2 研究内容

本研究は以下の3つの内容に関する研究である。

[1] メタンハイドレートの簡易的な生成方法

- ・簡易的な実験器具による短時間生成
- ・メタンガスの代替とした都市ガスでの生成
- ・生成時間の更なる短縮

[2] 水蒸気改質をモデルとして化石燃料改質による水素生成の単純化

- ・簡易的な実験器具による生成
- ・燃焼時間による水素濃度の変化
- ・水(水滴)を用いた生成
- ・燃焼面積による水素濃度の変化
- ・触媒を変える

[3] アンモニア燃料の確認実験

- ・アンモニアの継続的な燃焼実験
- ・低温における状態変化の比較
- ・熱分解による水素生成

[4] メタンハイドレートの授業実践

- ・水産高等学校における授業実践

第4章 メタンハイドレート短時間生成方法の研究

4.1 研究内容

4.1.1 メタンハイドレートの基礎物性

メタンハイドレートは、メタンと水からなる氷状の固体物質である。ガスハイドレート（包接化合物）の一種で、水分子が水素結合により多面体のケージを構築し、そのケージの中にメタンガスを包接した構造をとる。複数の水分子が水素結合によってつくる多面体のケージがメタン分子を包接し、その多面体同士が互いに面を共有して結晶構造を形成している。ガスハイドレートの結晶構造にはⅠ型とⅡ型、Ⅲ型があり、それらは水分子で構成する3種類のケージ（5角12面体（ 5^{12} ）、5角12面6角2面体（ $5^{12}6^2$ ）、及び5角12面6角4面体（ $5^{12}6^4$ ））のうち2種類の多面体の組み合わせで結晶構造を構成している（図15）⁶⁴⁾。

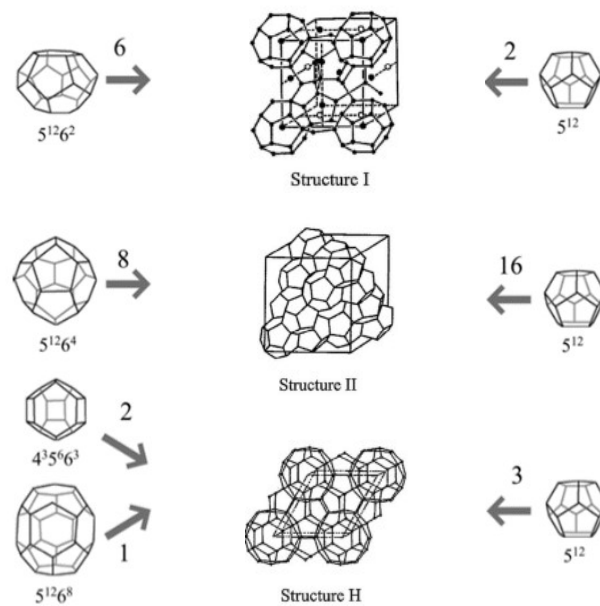


図15.ガスハイドレートの結晶構造

ガスハイドレートは、ケージの内部にガス分子が1個充鎮されることによって安定になる。通常、このガス分子とケージをつくる水分子との間に明確な化学結合は存在せず、ファンデルワールスの相互作用によって構造が安定化されている。これらのうち構造Ⅰ型、Ⅱ型を生成するガス分子は、それぞれに固有の温度・圧力条件を満たすことでハイドレートを生成する²⁰⁾。メタンハイドレートはⅠ型の構造をとり、その単位格子は46個の水分子と8個のメタン分子から構成されるため、化学式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ と表される。このような構造をしたメタンハイドレートを生成するためには、低温・高圧な条件で生成する必要がある。生成における安定条件として、 -80°C で約0.10 MPa、 0°C で約2.60 MPa以上の圧力が必要⁶⁴⁻⁶⁶⁾とされている。宮田⁶⁵⁾や山崎⁶⁶⁾の論文から、平衡領域を表した相図(図16)を作成し、生成実験の参考にした。

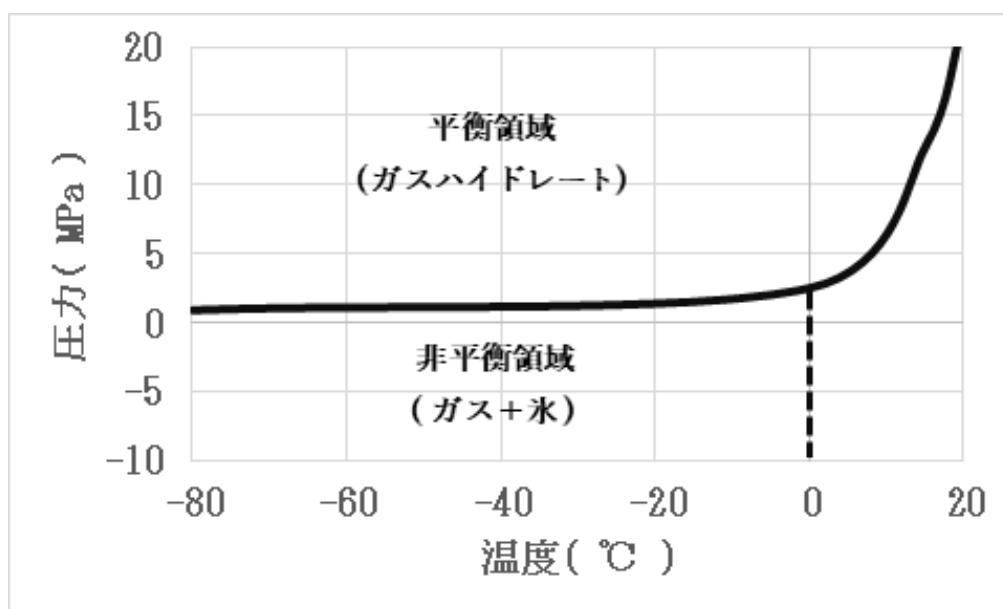


図 16.メタンハイドレート生成の圧力・温度条件

4.1.2 メタンハイドレートに関する生成実験

メタンハイドレート生成方法に関して、井川ら(2004)⁶⁷⁾は高品質なメタンハイドレート生成とその評価を行った。この生成では圧力容器、配管、ガス供給用ポンプ、バルブ類及び圧力計等からなる合成装置を使用した。この装置は大型ものであり、圧力容器が冷凍庫に設置され、温度や圧力を制御できるように設計されている。圧力や温度の条件として、アメリカ地質調査所(USGS)の示した(図17)を参考に行っている。生成の手順として、メタンガス圧を6.00~8.00 MPaにし、冷凍庫の温度を -10°C から氷の融点直上まで上昇させ、130時間の生成を行っている。この研究では、生成したメタンハイドレートに関して、圧力の時間変化や消費されたガス量から包接量を計算し、合成の有無を燃焼によって判断している。

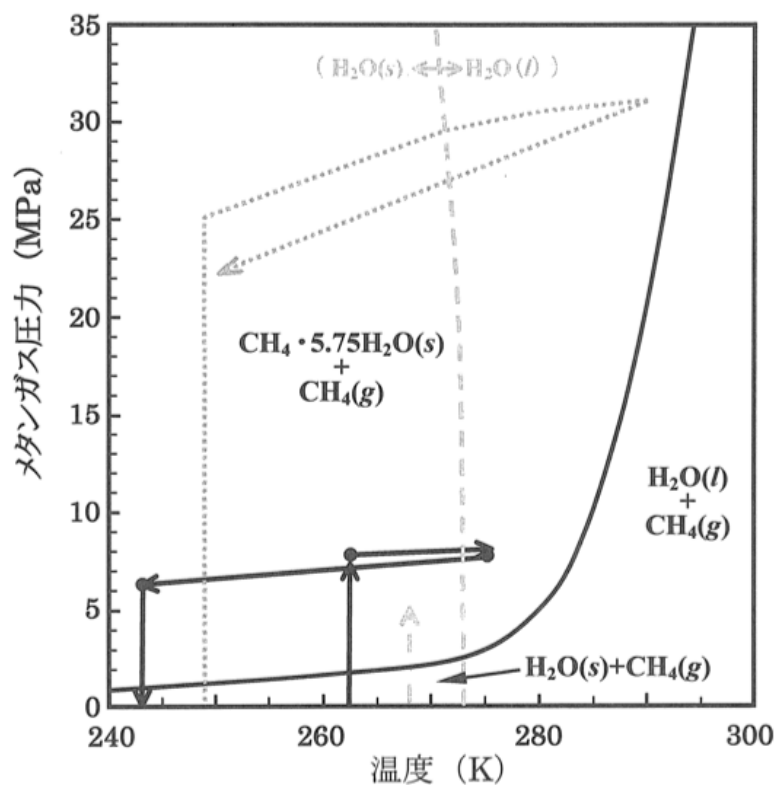


図 17.メタンハイドレートの相図²³⁾

引用：井川直樹,石井慶信,星川晃範,山内宏樹,山下智隆(2004),

「高品質メタンハイドレートの合成と評価」『日本原子力研究所』

(破線は水と氷の境界線を示す.太い実線は日本原子力研究所の合成実験の合成経路,点線

他の生成方法では, 前川ら(1995)⁶⁸⁾が分解条件の測定のためにメタンハイドレートの生成を行った. この生成では圧力容器 温度制御装置, 圧力制御装置, 攪拌装置, メタンハイドレート検出装置から構成された専門的な合成装置が使用された(図 18). この研究では, 光学的検出装置を用いて, メタンハイドレートの生成と分解を明確に検出し, 分解温度・圧力条件を相図でまとめた. 研究結果や相図からメタンハイドレートは圧が高くなると, その分解温度も高くなることが明らかにされた.

井川(2004)⁶⁷⁾や前川ら(1995)⁶⁸⁾によって, メタンハイドレートを人工的に生成するには, 専門的な装置を要すること. また, 前川(1995)⁶⁸⁾や駒井ら(2002)⁶⁹⁾によって, 圧力と分解温度に関係があり, 常圧になった時点でメタンハイドレート表面に分解が起こることなどが報告されている.

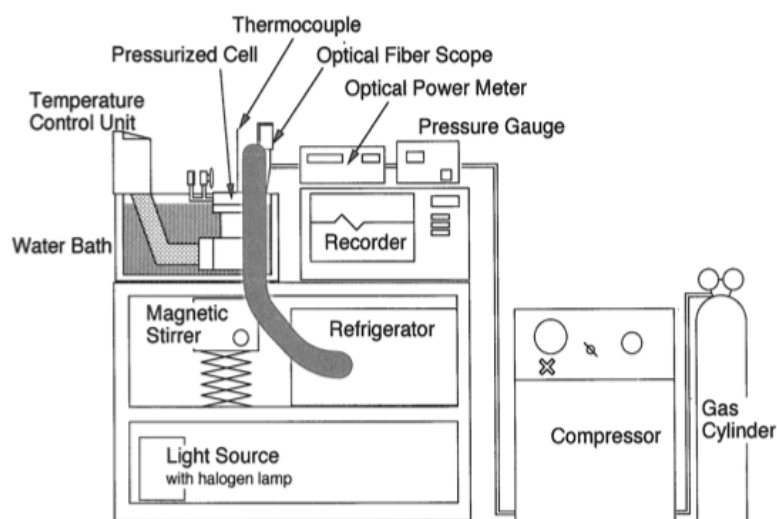


図 18.前川の用いた実験装置の概念図⁵⁾

引用：前川竜男,猪狩俊一郎,坂田将,伊藤司郎,今井登(1995),
「メタンハイドレートの合成と分解条件の測定」『地質調査所月報』

4.1.3 メタンハイドレートを教材とした実践

メタンハイドレートを利用した実践に関して、濁川(2011)⁷⁰⁾は上越教育大学附属中学校の生徒に対し、エネルギー資源の教材としてメタンハイドレートを活用した。この実践では持続可能な開発のための教育(ESD)の視点に立ち、日本のエネルギー問題やメタンハイドレートの特徴の説明、持続可能な社会に向けて話し合いが行われた。メタンハイドレートは燃焼させたり、水をかけて気化させたりするなど様々な実験に用いた。濁川(2011)が行った生成方法では、ガスボンベから金属容器にメタンガスを直接供給し、8.00 MPaの圧力をかけながら冷蔵庫で2日間かけたことが明記されている。

他に実践例で、川崎(2014)⁷¹⁾は学習指導要領の「新たなエネルギーの開発の現状と課題について触れる」という視点から、ガスハイドレートに関する内容を授業で取り入れることを検討した。京都教育大学教育学部の学生に対し、構造や存在場所の説明、新しいエネルギーとしての可能性や課題について解説し、演示実験でガスハイドレートの燃焼を行った。ガスハイドレートを燃焼させることで、「氷が燃える」といった神秘的な事象を提示し、科学に対する関心を深めることが期待された。しかし、川崎(2014)のガスハイドレート生成において、メタンガスでは生成条件を達成することが困難であると考えたため、プロパンガスが使用された。プロパンガスの生成では、氷粒子を用いてガスボンベと直結した冷凍庫内で、 $-10^{\circ}\text{C} \sim -12^{\circ}\text{C}$ 、0.30 MPaの条件下で50時間をかけて生成したことが明記されている。

濁川(2011)⁷⁰⁾や川崎(2014)⁷¹⁾の実践例より、「燃える氷」を体験することで、科学的な現象に興味・関心を促せることが示されている。また、試料の観察や燃焼の様子を通して、化学的性質やその利点・欠点を見出し、エネルギー資源としての活用

方法を考える探究的な学習が展開されていた。このように、メタンハイドレートは、日本のエネルギー問題を考える上で実感を伴った教材として、十分な役割を果たせることが推察できる。

しかし、生成に関して、メタンハイドレートの平衡領域を満たすことが容易ではないため、ガスボンベと容器を直結させた状態で冷蔵保存といった大掛かりな装置を用いる必要があった。また、生成に2日以上要していたため、生成工程のほとんどが事前準備となる。そして、教材としてだが、授業実践におけるメタンハイドレートの活用が、燃焼や分解の様子を観察するだけの試料となっている。

4.1.4 生成実験に関する先行研究

メタンハイドレートを教材として授業等で用いるためには、簡便な生成方法、安定した燃焼、短時間での生成が条件となる。

生成方法において、メタンハイドレートは低温・高圧な条件で生成されることから、生成には高い圧力に耐えられる圧力容器、高い圧力を維持するための圧力制御装置、温度を保つための恒温槽、攪拌装置を必要としている。これまで用いられていた装置は井川(2004)⁶⁷⁾や前川ら(1995)⁶⁸⁾が使用した装置(図 18)のような、ガスボンベと圧力容器をつなぎ、恒温槽で冷却しながら攪拌を行う装置では、教材化に向けた生成方法としては大掛かりなものであり、限られた研究機関以外の実験室では簡単に準備できない装置である。また、授業実践を行った濁川(2011)⁷⁰⁾や川崎(2014)⁷¹⁾も、専門的な装置を用いていないが、ガスボンベと容器を直結させた状態で冷蔵保存といった実験工程を用いて、生成に2日以上要していた。

この課題に対し、福岡(2013)⁷²⁾は厳密な圧力制御や温度制御を必要としない簡易的な装置での生成が可能であるとし、生成装置でメタンハイドレートを生成した(図 19)。ガスボンベからの直接的なメタンガス充填は行わず、ガスを充填したゴム風船を圧力容器へ繋ぎ、圧力容器を液体窒素で冷却することで風船内のメタンガスを容器へ移す。メタンガス充填後、圧力容器を液体窒素から取り出すことで、メタンが気化し容器内を高圧にすることができる。さらに、0℃で約 2.60 MPa 以上という安定条件を考慮し、0℃で約 4.00～5.00 MPa の圧力をかけて攪拌しながら生成している。温度制御装置の代わりとして、細かく砕いた氷で圧力容器の外側を冷却することで、生成中の温度を 0℃に保っている。この生成方法においては、メタンガス封入時の圧力を 4.00 MPa 以上にしておくことでメタンハイドレートが生成でき、圧力制御の必要がないことが確認された。福岡(2013)によると、液体窒素を用いてメタンガスを容器内へ移した後、すぐに 0℃の氷水へ入れ、圧力容器内が 4.00 MPa の状態で攪拌を始めると、攪拌を初めて 5 時間で容器内の圧力が 3.40 MPa まで低下することが確認された(図 20)。この圧力低下はメタンガスが水分子に包接されたことを示し、メタンハイドレートが生成されたと考えられる。福岡(2013)が用いた方法では実際にメタンハイドレートを生成することはできたが、燃焼しないものもあり、安定的な燃焼が見られなかった。

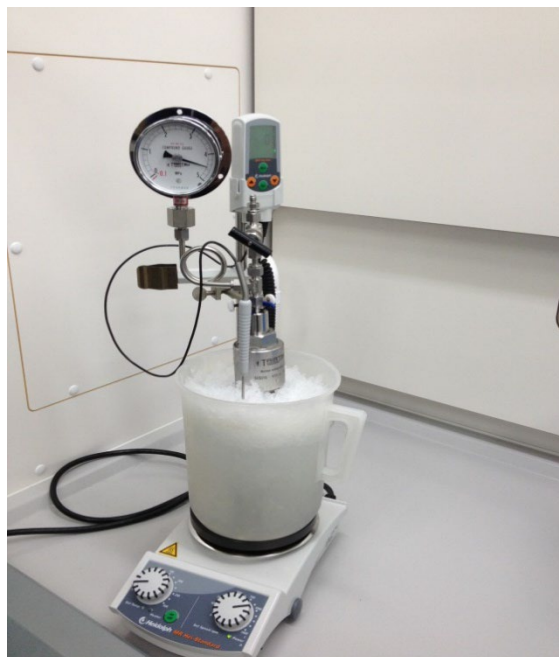


図 19.福岡の用いた生成装置 ⁷²⁾

引用：福岡裕真(2013),「実験室でのメタンハイドレートの合成研究」『学位論文(学士),弘前大学教育学部』

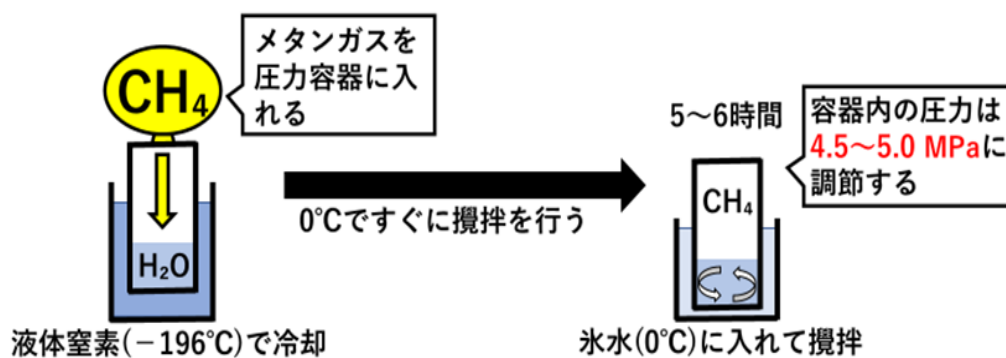


図 20.福岡の用いた生成手順 ⁷²⁾

福岡(2013)⁷²⁾が考案した簡易的な装置(図 19)では,大掛かりなものを必要しない生成方法を確認することができた.しかし,生成されたメタンハイドレートには燃焼しないものも見られ,安定的な燃焼が課題となった.この課題に対して,攪拌時に水分子に対し,メタンガスの効率的な供給を行えるようにすることで,安定的な燃焼が可能であると考えられた.

和田(2015)⁷³⁾は圧力容器を液体窒素から取り出した後,すぐに攪拌を行うのではなく,常温で約 1 時間放置し(図 21),容器内の氷を水にもどしてから攪拌を行った.容器内を水にもどすことで,メタンガスの供給が阻害されず,バランスのよい攪拌を行えるとした.メタンガス封入時の圧力も約 4.00~5.00 MPa と福岡(2013)の研究の時よりも高く,攪拌を始めてから約 4 時間で 4.90 MPa→3.39 MPa まで圧力が低下した.和田(2015)の研究で生成されたメタンハイドレートでは,安定的な燃焼が確認された(図 22).

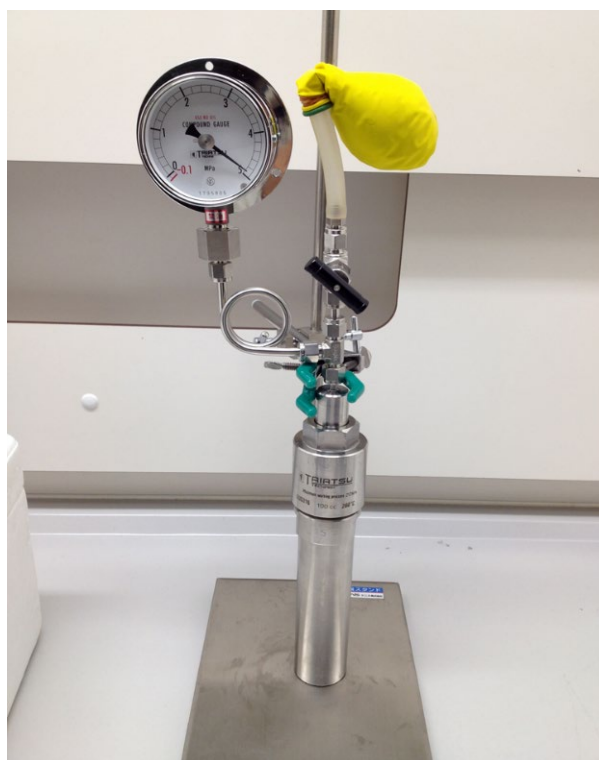


図 21.和田が用いた生成方法⁷³⁾

引用：和田幸恵(2014),「メタンハイドレートの教材化に向けた簡便な生成方法の検討」

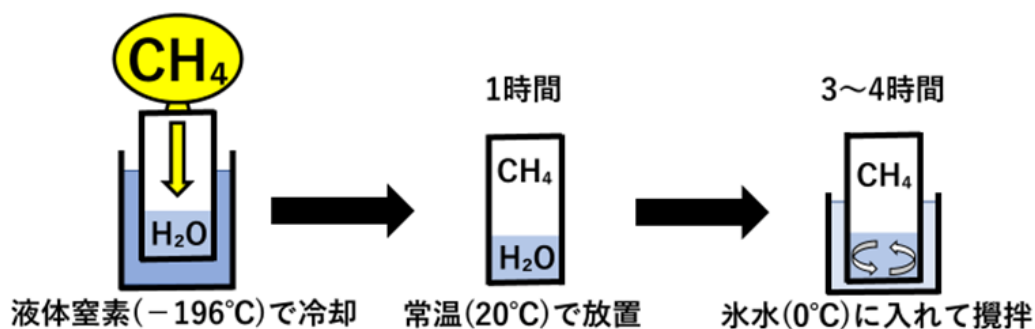


図 22.和田が用いた生成手順⁷³⁾

福岡(2013)と和田(2015)によって、圧力調整装置や温度調節装置を使用しない簡易的な生成方法の確立に近づけた。しかし、この生成方法では、氷を水に戻すのに約 1 時間、攪拌に約 4 時間と合計 5 時間程度の時間がかかってしまう。この要因として、圧力容器内や攪拌子の周りに水の結晶が残っているためか、結晶膜がメタンの供給を邪魔して時間がかかったと考えられた。そこで、本研究ではこの課題を解決し、メタンハイドレートの短時間生成の確立を目的とした。

4.1.5 研究内容

メタンハイドレートを教材として使用する場合、自然物を用意することができないため生成する必要がある。しかし、生成方法や実践より、「生成時間が長い」「専門的な装置やガスボンベと直結した大掛かりな装置が必要」「体験的な部分が生成物や燃焼の観察のみであり、生成工程が組込み難い」といった課題があった。これに対し、簡易的であり短時間の生成を実現することで、授業に生成工程を導入でき、圧力・温度の生成条件や、メタン包接量等の資源としての特徴を実感の伴った教材として提示することが期待できると考えた。

そのため、本研究では広く実践し、生成工程を授業内に取り入れることを考慮し、メタンハイドレートの平衡領域や福岡(2013)⁷²⁾と和田(2015)⁷³⁾の先行研究を参考にし、メタンハイドレートの簡便な生成方法、生成の短時間化を検討した。

4.2 簡易的な方法によるメタンハイドレートの短時間生成の検討

本研究では簡易的な装置を用いて、短時間でのメタンハイドレート生成を行うことを目的とした。

4.2.1 使用した原料及び器具

メタンハイドレートの生成には以下の原料及び器具を使用した。

メタンガスを用いたメタンハイドレートの生成で使用した原料

- ・メタンガス（純度 99.9%以上）（太陽日酸株式会社）
- ・精製水 10 mL（大和薬品株式会社）

圧力容器の組立てに必要とした物

- ・耐圧硝子 TVS-N2-100 mL ポータブルリアクター（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 接続ユニット本体用（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 圧力計 連成 5.00 MPa ϕ 75 mm（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 バルブ 1/4（耐圧硝子工業株式会社）
- ・耐圧硝子 プラスチックパッキン本体用 D - 36S（耐圧硝子工業株式会社）
- ・コンパクトバイス 75 mm TKB-75（トラスコ中山株式会社）
- ・モンキーレンチ

生成に必要とした物

- ・真空断熱容器（デュワー瓶） BTC-451（アズワン株式会社）
- ・マグネティックスターラーSW-RS007D（株式会社日伸理科）
- ・強力攪拌子オーバル型 25 mm（株式会社フロンケミカル）
- ・鉄製スタンド
- ・20 mL メスシリンダー
- ・ビニールチューブ
- ・風船
- ・輪ゴム
- ・発泡スチロール容器
- ・軍手
- ・液体窒素



図 23. 攪拌時に用いたオーバル型の強力攪拌子
横の長さが 25mm, 縦の長さ 12mm.



図 24. 液体窒素冷却時に使うデュワー



図 25. 攪拌に使用したマグネティックスターラー.

4.2.2 メタンハイドレートの生成装置

福岡(2013)や和田(2015)が確立した生成装置をもとに,以下に示す圧力容器と冷却装置,攪拌装置を用いてメタンハイドレートの生成を行った.

本研究ではバランスよく攪拌するために,水とメタンガス接地面積を大きくすることや時間の短縮を行うことを目的とした.そのため,圧力容器を液体窒素で冷却した後,54℃の水で4分間湯煎を行い,容器内の氷を水に戻してから攪拌する生成方法を行った(図26).また,短時間での生成を意識して1時間30分で攪拌を止めて,容器内の確認を行った.

専門的な装置を使わずに生成するため,以下の実験器具と方法を用いた.

本研究で行った実験

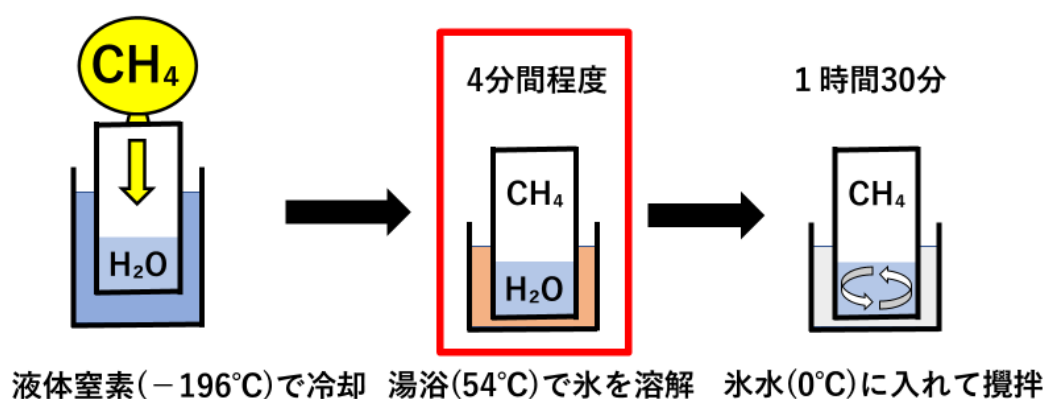


図 26.本研究で行ったメタンハイドレート生成方法

○圧力容器

メタンハイドレートの生成に用いた容器を示す(図28).圧力容器の本体部分は,ステンレス製でできており,内側の底部分が半球状になっている.内容積は100 mLであり,側面の厚さが5 mm,最高使用圧力20 MPa,最高使用温度260℃まで実験を行うことができる.圧力容器には,容器内の圧力を調べるため,20 MPaまで測ることができる圧力計が取り付けられている.圧力容器上部にメタンガスを封入したゴム風船を取り付けことができ,バルブを調節することで密閉することができる.液体窒素を用いて圧力容器を冷却することで風船内のガスを容器内へ移すことができる.



図 27.組み立てる前の圧力容器

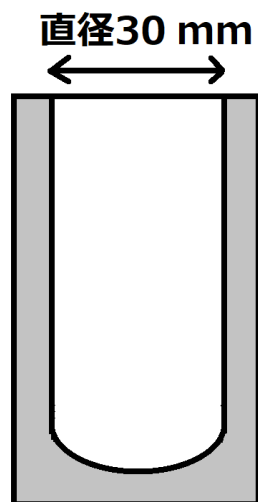


図 28.圧力容器の断面

○冷却装置

圧力容器の温度を一定に保つためには、温度制御装置が必要となる。今回、発砲スチロール容器へ氷水を入れ、 0°C に保つことで圧力容器を冷却した。冷却のための氷は、圧力容器の壁面を接触させるため、細かく砕いた氷を用いた。圧力容器上部まで氷で覆い(図 29)、容器の上下で温度差がでないようにする。この氷は、室温 20°C の部屋でもおよそ4時間溶けきることなく保持できるため、生成に必要な時間 0°C を保つことができる。

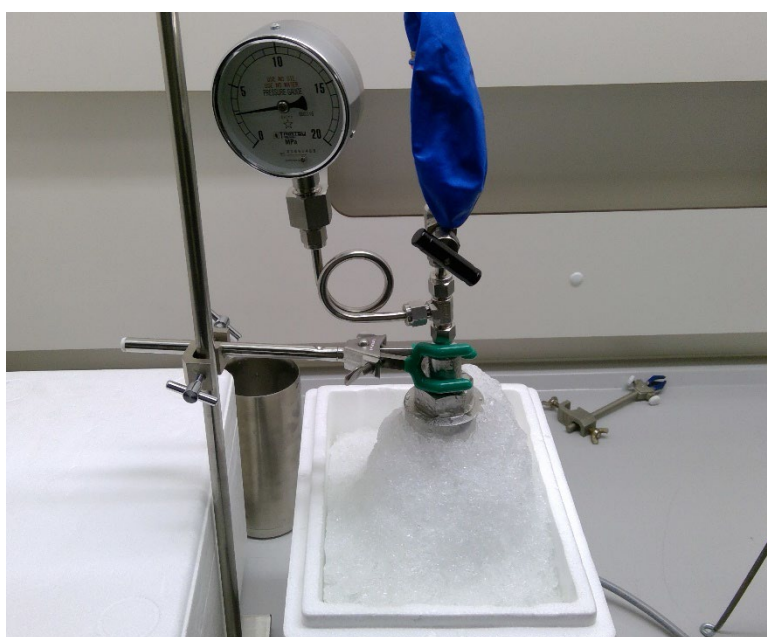


図 29.圧力容器を氷水に入れて、温度を 0°C に保つ

○攪拌装置

メタンハイドレート結晶を生成するには、水と大量のメタンガスが必要となる。しかし、液相の水に溶解するメタンガスは少量であるため、液相中ではメタンハイドレートは生成せず、液相の水とメタンガスの界面である水面付近でメタンハイドレートの結晶が生成し始める。メタンハイドレートの結晶は密度が 0.91 g/m^3 で水より軽いため、水面を膜で覆うように結晶が成長するとされている。水面がメタンハイドレートの結晶膜で完全に覆われると、液相である水へのメタンガスの供給はこの結晶膜を通して行われるようになる。しかし、結晶中のガスの浸透率が低いため、結晶膜を通しての水への供給は行われにくくなり、メタンハイドレート結晶の成長に時間がかかる。このため、メタンハイドレートの生成には、液相の水とメタンガスが十分に接触する必要がある¹⁶⁾。攪拌方法には様々な方法があるが、今回はマグネティックスターラーを用いて攪拌を行った(図 30, 31)。この方法では、外部のマグネティックスターラーで容器内の攪拌子を磁氣的に回転させるため、容器を密閉した状態で攪拌することができるという利点がある。今回は、すべて 1030 回転/分で、攪拌子はオーバル型 25 mm を用いた。攪拌を行う時は、攪拌子が圧力容器の側面にぶつかるようにして、攪拌子が水平に回転するのではなく(図 30)、不規則に回転するようにした(図 31)。水平の回転では、攪拌子が氷で覆われ回転が止まることがあった。そのため、攪拌子が氷に覆われことを阻止し、水とメタンの接地面積を大きくするため、不規則な回転を意識した(図 31)。

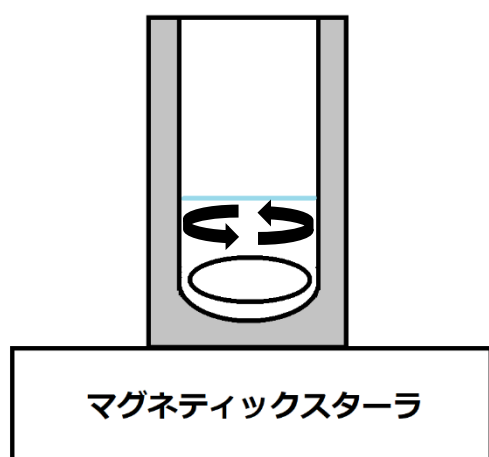


図 30.マグネティックスターラーを用いた攪拌時での断面図 攪拌子が規則的な回転

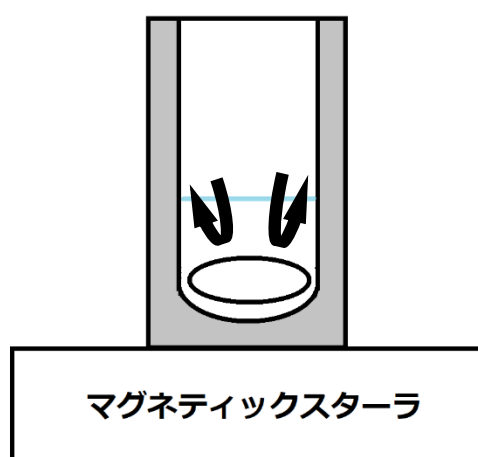


図 31.マグネティックスターラーを用いた攪拌時での断面図 攪拌子が不規則的な回転

4. 2. 3 実験手順

今回の実験では、高純度メタンガスと生成水を圧力容器に密閉し、温度を 0°C に保ちながら、 $4.50\sim 5.00\text{ MPa}$ の圧力でメタンガスと水を攪拌することでメタンハイドレートの生成を行った。容器内の水を攪拌するマグネティックスターラーの回転数は 1030 回転/分 とした。

まず、圧力容器に精製水 10 mL と攪拌子を入れて組み立て、メタンガスを入れたゴム風船を取り付けた。ゴム風船を取り付けた圧力容器を液体窒素 (-196°C) で冷却し、風船内のメタンガスを圧力容器へ入れた (図 33)。攪拌開始時の圧力容器内のメタンガス圧は、風船内にガスを逃がすことで調節した。その後、 54°C の水で4分間湯煎を行い、容器内の氷を水に戻してから (図 34) 攪拌を始めた。1時間30分かけて攪拌し (図 35)、圧力の低下が見られなくなった時点で終了した。本研究では液体窒素で冷却せずに開封した。容器内の生成したメタンハイドレートは容器の壁面に付着して取り出しにくい場合がある。そのため、生成したメタンハイドレートを取り出す際は圧力容器の外側の面を流水で温め、結晶表面の氷を溶かしてから取り出した。



図 32. ゴム風船にガスポンベからメタンガスを封入



(i) 液体窒素での冷却直後



(ii) 液体窒素での冷却から数分後

図 33.ゴム風船内のメタンガスを圧力容器へ移している様子



図 34.約 54°Cで湯煎



図 35.氷水を用いて 0℃に保って攪拌

4.2.4 実験結果

圧力容器を液体窒素で冷却してメタンガスを封入した後, 54℃の水で4分間湯煎を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合, 圧力容器内の圧力は図 36 のように変化した. 湯煎によって容器内の氷は溶けていたため, 0℃の氷水に入れた時に最高圧力 4.92 MPa になっていた. 攪拌を行うと攪拌子がカラカラと音をたてて回り, 圧力はすぐに下がり始めた. 1 時間 30 分経過したところで圧力は 3.05 MPa まで低下し, それ以上の低下は見られなかった. また, 攪拌子も止まることなく回り続けていた.

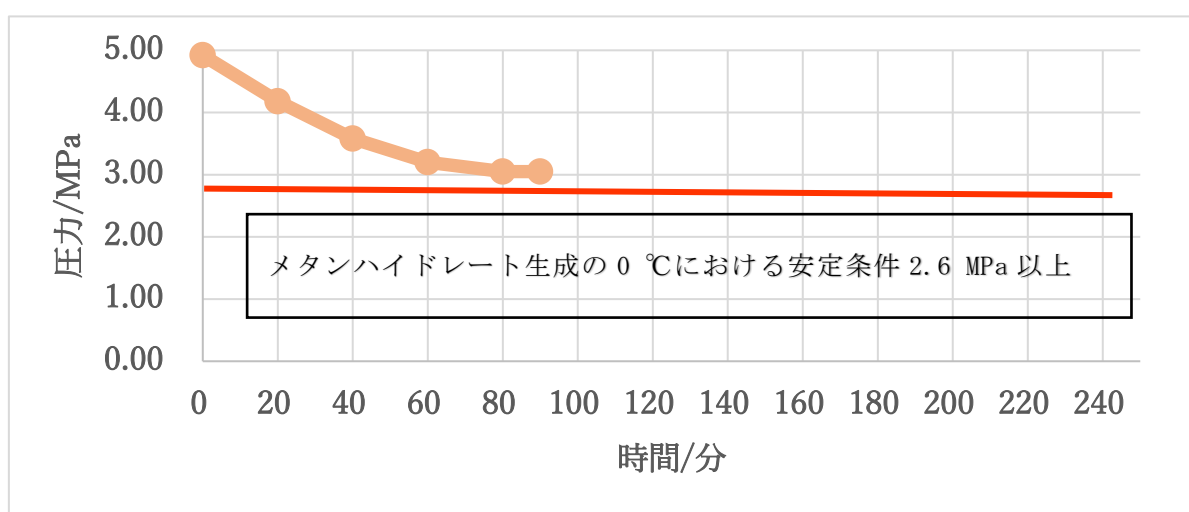


図 36.本研究での圧力低下の様子.

メタンガスの封入後, 54℃の水で4分間湯煎を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合

○本研究と先行研究の圧力の比較

本研究の「湯煎を行ってから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」と福岡(2013)の「氷を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」, 和田(2015)の「水を溶かしてから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」を比較した(図 37). 3つの圧力変化を比べるために, 福岡(2013)のものは最高圧力 4.90 MPa に達した点を 0 分とし, 和田(2015)のものは攪拌を始めた点を生成が始まった点とし 0 分とした. 3つの圧力の低下の仕方を比べてみると, 福岡(2013)のものが 4.59 MPa→3.99 MPa まで圧力が低下し, 和田(2015)のものが 4.90 MPa→3.39 MPa まで低下したが, 本研究のものが 4.92 MPa→3.05 MPa まで低下した¹⁶⁾. これより, 本研究の「湯煎を行ってから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」が最も大きかった.

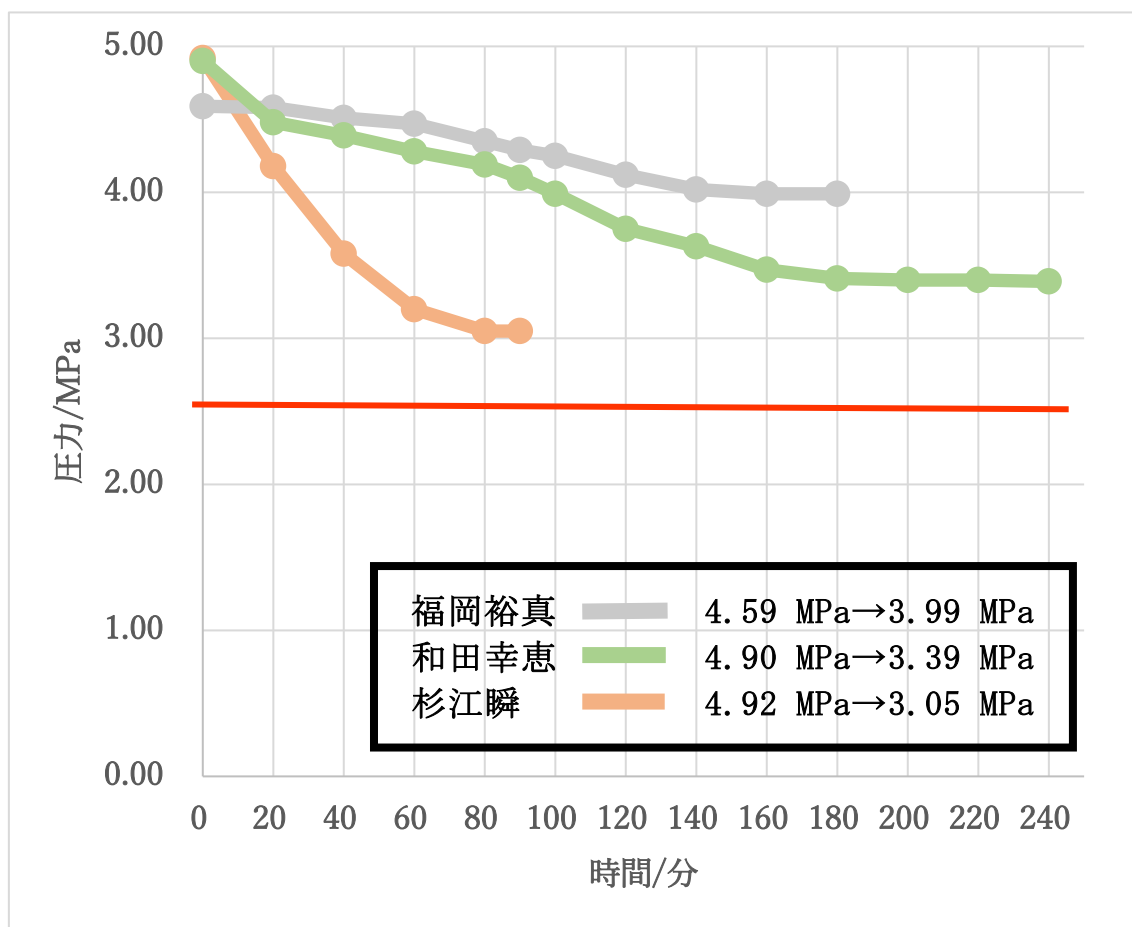


図 37.本研究と先行研究の圧力変化の比較

○本研究と先行研究の燃焼前後の比較

生成したメタンハイドレートの様子を比較した(図 38). 福岡(2013)が生成したメタンハイドレートの形状は, 中心部分が白く周りは半透明で固まりになっていた. 和田(2015)が生成したメタンハイドレートは全体的に白く崩れ易かった. 本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと似て全体的に白く崩れ易いが, 和田のものよりフレック状になっており, 1 つ 1 つの結晶が小さかった. また, 圧力容器内の底の部分には, 半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されていた. 各メタンハイドレートは見た目や形状は異なるが, どちらもシュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた.



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレート



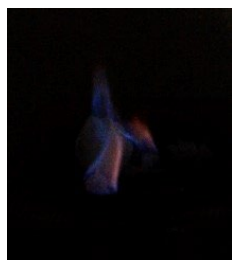
(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレート



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレート

図 38.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較した(図 39). 福岡が生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 39 秒間であり, 燃焼中は炎が大きく揺らぎ, 燃焼の仕方が不安定であった. その後再び火をつけると 3~5 秒ほどの燃焼を 3 回ほど繰り返したが, 1 分以上燃焼しなかった. 和田が生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 11 秒間であり, 炎は安定した形で最後まで燃焼した. 本研究で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり, 炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した. また, 圧力容器内の底の部分にあった半球体状のメタンハイドレートが, 他の部分に比べ長く燃焼していた.



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレート



(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレート



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレート

図 39.各メタンハイドレートの燃焼の比較

燃焼した後のメタンハイドレートの様子を比較した(図 40). 福岡(2013)が生成したメタンハイドレートは燃え残った部分が大きく,しばらくシュワシュワと音を立てていた後,途中で音がしなくなりゆっくりと溶けていった. 和田(2015)が生成したメタンハイドレートは燃え残った量が少なく,炎が消えた後,完全に無くなるまでシュワシュワと気泡を出しながら分解していた. 本研究で生成したメタンハイドレートは燃え残った量が少なかった. しかし,福岡(2013)や和田(2015)のものと異なり,炎が消えた後,特に気泡が出るわけではなくゆっくりと溶けていった.



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレート



(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレート



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレート

図 40.各メタンハイドレートの燃焼後の比較写真

4.2.5 メタン包接量の評価

メタンハイドレートのメタン包接量を, 酒井他 (2006) の方法を用いてメタンハイドレート化率⁷⁴⁾により評価した. 生成したメタンハイドレートのメタンハイドレート化率を求め, 燃焼時間とメタンハイドレート化率の関係性を考えた. 計算式を式(1)に示す.

$$\text{メタンハイドレート化率} = (\text{実際の包接量}) / (\text{理論包接量}) \times 100\% \quad (1)$$

ここで, 理論包接量は, すべてのケージにメタン分子が包接された場合のメタンの物質量である. この理論包接量 x は, メタンハイドレートの理論分子式が $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ で, 本研究で使用した水の量が 10 g であることから, 式(2)で示す計算式により求められる.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} : 5.75 \text{ mol} &= x : 10 \text{ g} \div 18 \text{ g/mol} \\ x &= 0.0966 \text{ mol} \end{aligned} \quad (2)$$

実際の包接量は, 式(3)により求めた. 圧力容器内の空気及び水蒸気の量は, メタンガスの量に比べて少量であるため, 考慮していない.

$$\text{実際の包接量} = V/R \left(\frac{P}{T} - \frac{P'}{T'} \right) \text{ mol} \quad (3)$$

ここで, V : (圧力容器の容積)-(水の体積) = 0.09 L, R : 気体定数 = 8.31×10^3 Pa · L/(K · mol), P : 生成前の圧力容器内の圧力, P' : 生成後の圧力容器内の圧力, T : 生成前の温度, T' : 生成後の温度である(表 7).

表 7 生成したメタンハイドレートの包接量およびメタンハイドレート化率

	P/MPa	T/K	P'/MPa	T'/K	包接量 /mol	メタンハイドレート化 率/%	燃焼時 間/s
1 回目	4.92	273.15	3.05	273.15	0.0440	79.3%	70.56
2 回目	4.95	273.15	3.20	273.15	0.0390	74.2%	31.08
3 回目	4.90	273.15	3.02	273.15	0.0449	79.7%	43.07
4 回目	4.92	273.15	3.05	273.15	0.0440	79.3%	21.47
5 回目	4.90	273.15	2.96	273.15	0.0469	82.2%	18.82
6 回目	4.80	273.15	2.92	273.15	0.0451	79.7%	38.91
平均						79.1%	37.32

表 7 の結果から, 本研究における生成したメタンハイドレートのメタンハイドレート化率は, 平均 79.1%, 最大 79.7%であった. しかし, 攪拌時の温度である生成前の温度 T を実際に容器内の温度を測定して導き出しているわけではないので, メタンハイドレート化率は変化すると考えられる.

4.2.6 考察

メタンハイドレートの短時間生成という点において, 攪拌を始めて 1 時間 30 分で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから, 短時間での生成を確立できたと考えられる. これは, 湯煎で圧力容器内の氷を完全に水に戻して, 攪拌時に水とメタンガス接地面積を大きくし, バランスよく攪拌できるようにしたためと考えた. 本研究では同じ条件で複数回実験を行っており, そこで生成された全てのメタンハイドレートで燃焼が見られた. このことから, 再現性も確認できたと考えられる. しかし, 実験ごとに燃焼時間のばらつきがあり, 最長が 1 分 10 秒間で最短が 19 秒間であった. 圧力の低下の仕方が同じものでも燃焼時間の違いが見られた. これは, 攪拌時における器内の攪拌子の回転の仕方が要因となっていると考えられる. 本研究では, 水平に回転するのではなく (図 30), 容器内の側面に攪拌子を当てて不規則に回転するようにしたため (図 31), 容器内の水が多方面に拡散した. そのため, 生成したメタンハイドレートの結晶体がフレーク状になっていたと思われる. このフレーク状の結晶体 1 つ 1 つにおいて, 水分子の間にメタンガスが入り込んだ安定的なガスハイドレートになったものと, ガスが上手く入り込めず不安定なガスハイドレートになったものが形成され, 両方の差異が燃焼時間の影響を及ぼしたと考えた. 本研究において燃焼時間が短いものは, 攪拌を止めて容器からメタンガスを抜いて圧力を下げる時, 不安定なガスハイドレートが多かったため, 結晶体から大量のメタンが抜け出ていったと考えた.

先行研究との圧力変化の比較より, 本研究での湯煎を行ってから攪拌を始めて生成したものが, 4.92 MPa \rightarrow 3.05 MPa と低下の仕方が最も大きいことが分かった (図 37). また, 攪拌を始めて約 80 分後には圧力の変化が見られなくなり, 福岡 (2013) や和田 (2015) のものに比べても効率的に水分子がメタンガスを取り込んでいるように思える. 常温で 1 時間放置した和田 (2015) のものでは, 容器内の氷が完全に水に戻っていなかったため, 結晶膜がメタンの供給が上手く行われなかったと思われる.

生成したメタンハイドレートの比較より, 本研究で生成したメタンハイドレートは和田 (2015) のものと同様に全体が白く中心部が空洞となっていた (図 38). これはメタンガスが多く取り込まれていることと, 圧力が変化しなくなるまで攪拌子が回転し, 攪拌が継続されていたからだと考えられる. しかし, 和田 (2015) のものと異なる点として, 本研究で生成したものはフレーク状の結晶体となっていた. これは攪拌子が不規則に回転したことと, 攪拌時間が短かったため結晶同士が結

合しなかったからだと考えられる。

メタンハイドレートの燃焼の比較より、本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと同様に小さな揺らぎのある炎を上げて燃焼する様子が確認できた(図 39)。また、炎が一部分からではなく、メタンハイドレート全体を包むように上がったことや、炎が大きく上がり激しい燃焼が確認できたことから全体的にメタンガスが取り込まれていたと考えられる。これはメタンガスが多く取り込まれていることと、フレーク状に形成されたため表面積が大きくなったからだと考えられる。

燃焼後のメタンハイドレートの様子の比較より、本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと同様に燃え残った部分がほとんどなかった(図 40)。福岡(2013)や和田(2015)と異なる点として、燃焼後のメタンハイドレートにシュワシュワという音や、気泡が出でずにゆっくりと溶けていった。これは、メタンガスが十分に取り込まれた表面積の大きいメタンハイドレートだったため、燃焼時に全体のメタンガス使われ、燃焼後の結晶体にはメタンガスが残っていなかったからだと考えられる。

メタンハイドレート化率の平均が 79.1%であったことから、本研究で生成したメタンハイドレートの約 8 割は、水分子による籠状の構造にメタン分子が取り込まれていると考えられる(表 7)。水分子にメタンガスが取り込まれるため、メタンハイドレートが生成されると圧力容器内の圧力が徐々に低下していく。本研究では 3.0 MPa 前後まで圧力が下がったが、これは 0℃でのメタンハイドレート生成には 2.6 MPa 以上の圧力が必要であるため、これ以上の圧力の低下がなかったと仮定し、理想値以上のメタンガスが取り込まれず、メタンハイドレート化率が上がらなかったと考えられる。

メタンハイドレート化率と燃焼時間について、本研究で 1 回目の生成したメタンハイドレート化率 79.3%のものの燃焼時間が最も長く 1 分 10 秒間であった。一方で 4 回目のメタンハイドレート化率 79.3%のものの燃焼時間が最も短く 21 秒であった。このことから、メタンハイドレート化率と燃焼時間が比例しているのではなく、上記で言及したように、燃焼時間には攪拌の仕方が最も関係しているのではないかと考えた。

4.3 都市ガスを用いたメタンハイドレートの短時間生成の検討

本研究では、メタンガスの代替として、都市ガスを用いてもガスハイドレートの短時間生成が可能かどうかの確認を目的とした。

4.3.1 使用した器具及び都市ガスの内容

メタンハイドレートの生成実験において、原料及び器具が容易に入手可能であれば、広く実践を行うことができる。高圧状態を維持する関係から、安価な器具を模索することは難しい。そのため、原料の観点から都市ガスを代替とした方法を考えた。都市ガスは純粋なメタンガスに比べ安価で入手しやすいため、教材として活用しやすい。本実験では、弘前ガス株式会社が供給している「13A」の都市ガスを使用した(表 8)。「13A」の内容成分は、約 90%がメタンガスと、他にエタン、プロパン、ブタンからできている⁷⁵⁾。大部分がメタンガスからできていることから、都市ガスを用いた場合でも、メタンハイドレートの生成が可能かどうかを検証し、その生成物が教材として用いるのに十分な形状や燃焼時間といえるのかを調べた。

表 8.弘前で用いられている都市ガス⁷⁵⁾

引用：ガスの豆知識 天然ガスの一般的特徴 NICIGAS 東日本ガス株式会社

都市ガス	割合
メタン	89.60%
エタン	5.62%
プロパン	3.43%
ブタン	1.35%

4.3.2 実験手順

実験は、4.2 のメタンハイドレート生成方法と同様の手順で行った。都市ガスはゴム風船だと封入することが難しいため、代わりにテドラーバッグを用いて圧力容器への封入を行った。都市ガスの採集には、ガスバーナーの空気調節ネジより上部の部分を取り外したものをを用いた（図 41）。まず、空気調節ネジを取り外した後、ガス調節ネジ中央の凸部分にチューブを取り付けテドラーバッグと接続した。次に、テドラーバッグを付けたまま元栓を開け、ガス調節ネジをゆっくりと回し、ガスをテドラーバッグ内へ採集した。採集したガスは、圧力容器に封入後、メタンガスと同様 0℃の氷水につけ、圧力を 4.5～5.0 MPa に調節して攪拌した。



図 41.ガスバーナーを用いた都市ガスの採集

4.3.3 都市ガスを用いた短時間生成の結果

本研究では1時間30分を経過後、攪拌を止めてメタンハイドレートを確認することとした。圧力容器を液体窒素で冷却して都市ガスを封入した後、54℃の水で4分間湯煎を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合、容器内の圧力は図42のように変化した。0℃の氷水に入れて、攪拌を始めた時に最高圧力4.85 MPaになっており、1時間30分経過したところで圧力は3.10 MPaまで低下した。しかし、メタンガスを用いた場合と異なり、3.90 MPaまで圧力が下がった時に攪拌が止まる場合があった。攪拌の停止状態が続くと、圧力が低下せず、都市ガスがハイドレート化しない。そのため、攪拌子の回転が確認できないようであったら、圧力容器を揺らしたり位置を変えたりして、攪拌が再開させる必要がある。

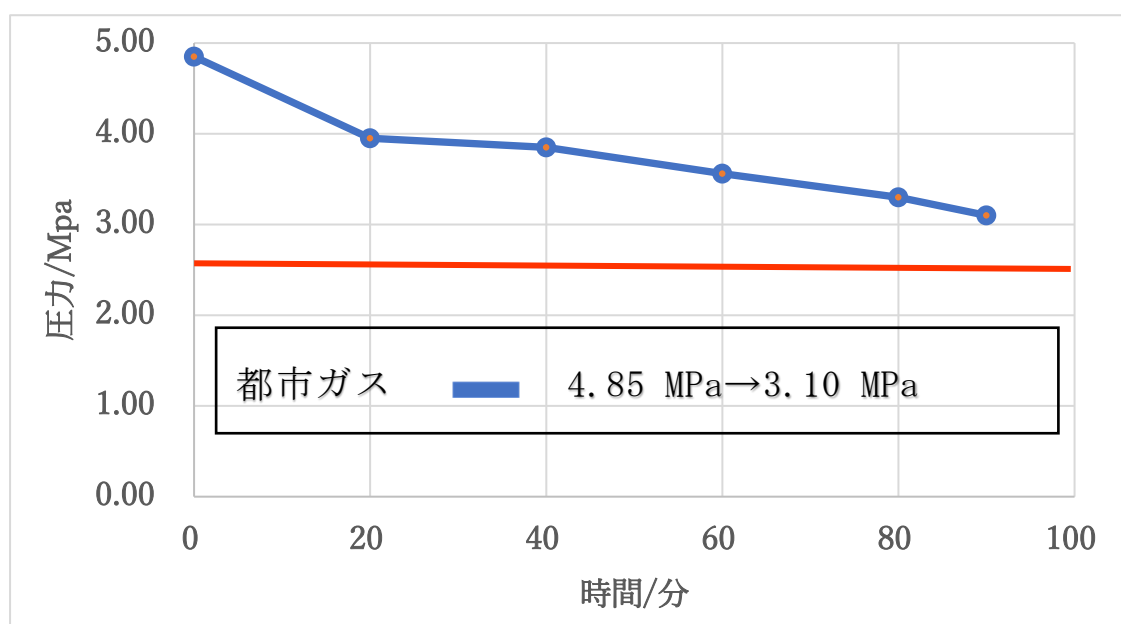


図42.都市ガスを用いた方法での圧力低下の様子。

都市ガスを封入した後、メタンガスを用いた時と同様な手順で攪拌を行った場合

○都市ガスとメタンガスの比較

「都市ガスでの圧力の低下の仕方」と「メタンガスでの圧力の低下の仕方」を比較した(図43)。都市ガスでは4.85 MPa→3.10 MPaまで低下し、メタンガスでは4.92 MPa→3.05 MPaまでの低下が見られた。両方とも圧力の低下の割合に違いはなかった。低下の仕方において、都市ガスの方では3.90 MPaまで大きく低下し、その時点で攪拌子が停止した。そして、3.10 MPaまで小さな低下が見られた。一方で、メタンガスの方では3.20 MPaまで大きく低下し、3.05 MPaまで小さな低下するような滑らかに変化が見られた。

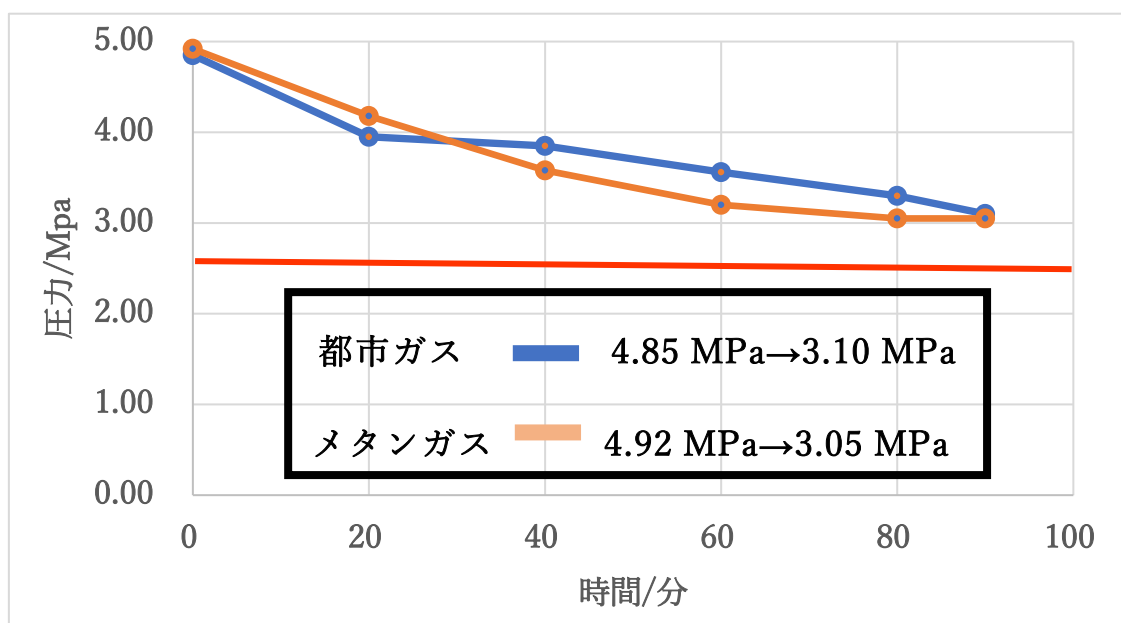


図 43.都市ガスとメタンガス圧力変化の比較.

生成したメタンハイドレートの様子を比較したものを示す(図 44). 都市ガスを用いて生成したメタンハイドレートは, 全体的に半透明でガスが十分に取り込めていないようであり, 氷のような結晶固体となっていた. 一方で, メタンガスを用いて生成したメタンハイドレートは, 全体的に白く崩れ易いフレーク状になっており, 1つ1つの結晶が小さかった. 両方とも見た目や形状は異なるが, どちらも圧力容器内の底の部分には, 半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されており, シュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた.



(i) 都市ガスを用いたメタンハイドレート



(ii) メタンガスを用いたメタンハイドレート

図 44.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較したもの示す(図 45). 都市ガスを用いて生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 12 秒間であり, 炎はかなり小さく不安定な形で燃焼した. 一方, メタンガスを用いて生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり, 炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した. 都市ガスは, メタンガスと異なり最後まで燃えず, 大部分を残す状態となった. 両方とも圧力容器内の底の部分にあった半球体状のメタンハイドレートが, 他の部分に比べ長く燃焼していた.



(i) 都市ガスを用いたメタンハイドレート



(ii) メタンガスを用いたメタンハイドレート

図 45.各メタンハイドレートの燃焼の比較

4.3.4 考察

都市ガスを代替としたメタンハイドレートの短時間生成という点において, 攪拌を始めて 1 時間 30 分で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから, 生成方法を確立できたと考えられる. しかし, 都市ガスで生成したものは, 半透明でガスを十分に取り込めていなかったり, 燃焼時の炎がかなり小さかったり, 燃焼時間が短かったりなど不完全な燃焼であり, メタンガスに比べて質が劣っていた. また, メタンガスで生成したもの全てで燃焼反応があったのに対し, 都市ガスでは燃焼反応しないものもあった. これは, 攪拌時における攪拌子の停止が関係していると考えられる. メタンによるガスハイドレートが生成される前に, 他の結晶固体ができ, 攪拌子の回転が阻害されたことに起因すると考え, 以下の要因を挙げる.

1 つ目は融点の違いである. 都市ガスに含まれる各分子における融点・沸点が関係している(表 9). メタン・エタン・プロパンの融点は -180°C 付近にあり, ほぼ同じ値を示している. 一方で, ブタンの融点は -138°C であり, 他のアルカンに比べて高

い値を示している. 本実験では, 4.50 MPa~5.00 MPa といった高圧状態を維持しているため, 各分子で状態変化が起こる可能性がある. 特に, ブタンは他のアルカンより融点が高いことから, 攪拌中に固体へと変化が起こったと考えた. これより, メタンハイドレートが形成される前に, 他の結晶固体が形成され, 攪拌が阻害されたと予想した. しかし, 各プロパンにおける平衡状態図がなく, 圧力・温度と状態変化の関係が明らかになっていないため, 決定づけることができない.

表 9.各アルカンの融点・沸点の比較

分子の種類	融点	沸点
メタン	-182℃	-164℃
エタン	-183℃	-89℃
プロパン	-188℃	-42℃
ブタン	-138℃	-0.5℃

2 つ目は, 他のガスハイドレートの早期構築についてである. 図 46 はメタンとプロパンのガスハイドレート生成条件を示している相図である⁷⁶⁾. この相図は, 辻智也(2015)のものを引用しており, 「水とメタン」「水とプロパン」の平衡領域について比較したものである. 図 46 より, 各領域における共存相の組み合わせとして, 気相(V), 水相(Lw), 液体プロパン相(Lp), 水の固相(Sw), ハイドレート相(H)のうちの3相が考えられる. 図の見方として, 「水とメタン」では, V-Lw-H 共存線の下側では V-Lw, 上側では Lw-H となるから, V-Lw から低い圧力でメタンハイドレートを生成する場合, 温度を 273 K で圧力が 2.60 MPa を必要とすることを示している. これより, プロパンがハイドレート化する場合, 温度を 273 K で圧力が 0.56 MPa でも可能性であることがわかる. また, 図 47 は各アルカンとガスハイドレート生成条件を示しており, 分子量が大きくなるほど, 低圧力でも平衡領域になることがわかる⁷⁷⁾. この図から, 他のガスハイドレートの方が生成条件も低く, メタンハイドレートの前に他のガスハイドレートが形成されて攪拌が阻害されたと予想した. 分子量が大きい CO₂ でハイドレートを生成したとき, メタンガスのもよりも圧力の変化が早かったことから, 分子による早期構築に違いが影響を与えたと考える.

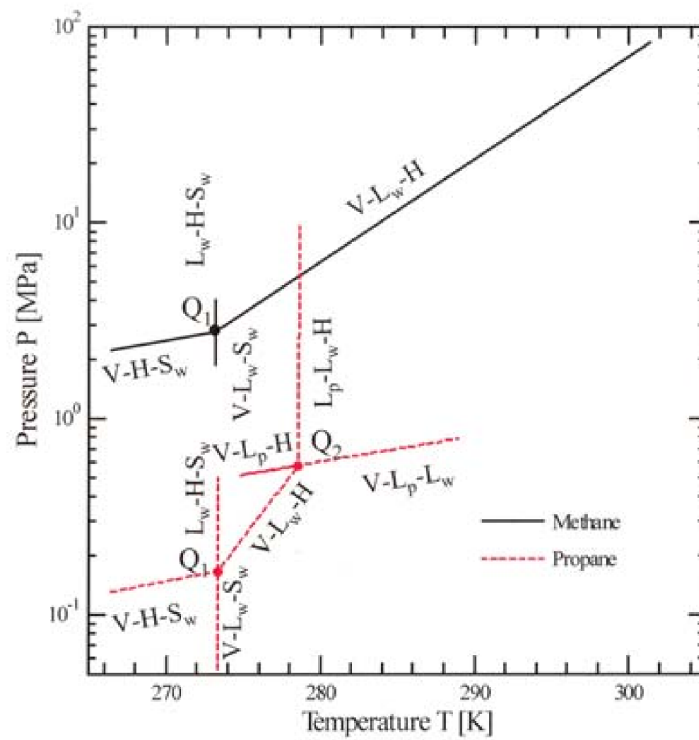


図 46.メタンとプロパンのガスハイドレート生成条件の相図⁷⁶⁾.
直線がメタンを示しており,点線がプロパンを示している.

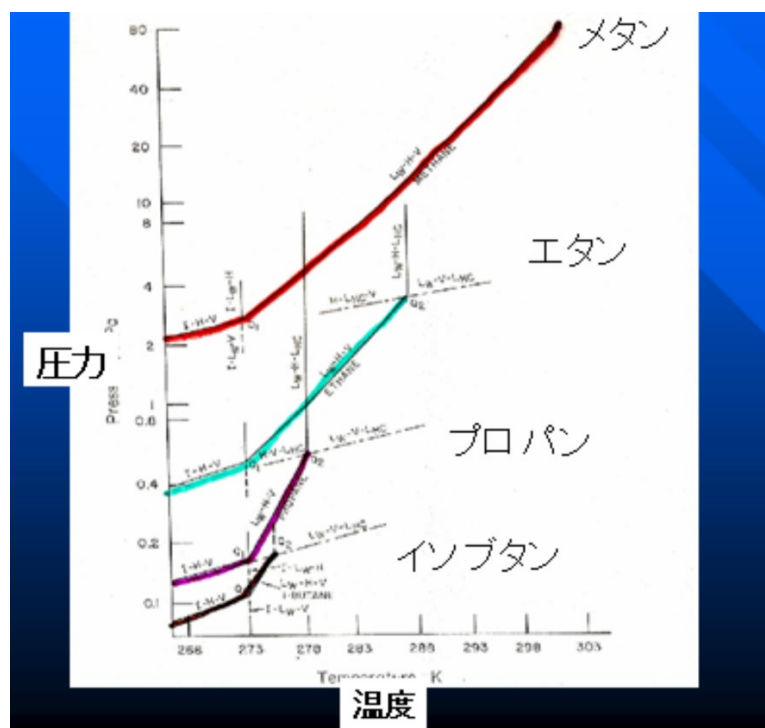


図 47.各アルカンのガスハイドレート生成条件の相図⁷⁷⁾.

3 つ目は異なる型のハイドレートができ、結晶構造の組み合わせが変化したからである。図 48 はメタンとプロパンのガスハイドレート生成条件を示している相図である⁷⁸⁾。ガスハイドレートを形成するとき、メタン・エタン・プロパンでは I 型の結晶構造、ブタンでは II 型の結晶構造となる。また、各分子の大きさから、水和数もエタン・プロパン以外で全て異なる。同じ空間に、異なる構造をもつガスハイドレートが混在する状態になり、他の結晶どうして組み合わせたのではないかと考えた。そのため、生成した結晶固体がフレーク状のものではなく、氷のような状態になり攪拌が阻害されたと予想した。しかし、実際に生成したものが、混合物になっていたのか調べることができないため、決定づけることができない。

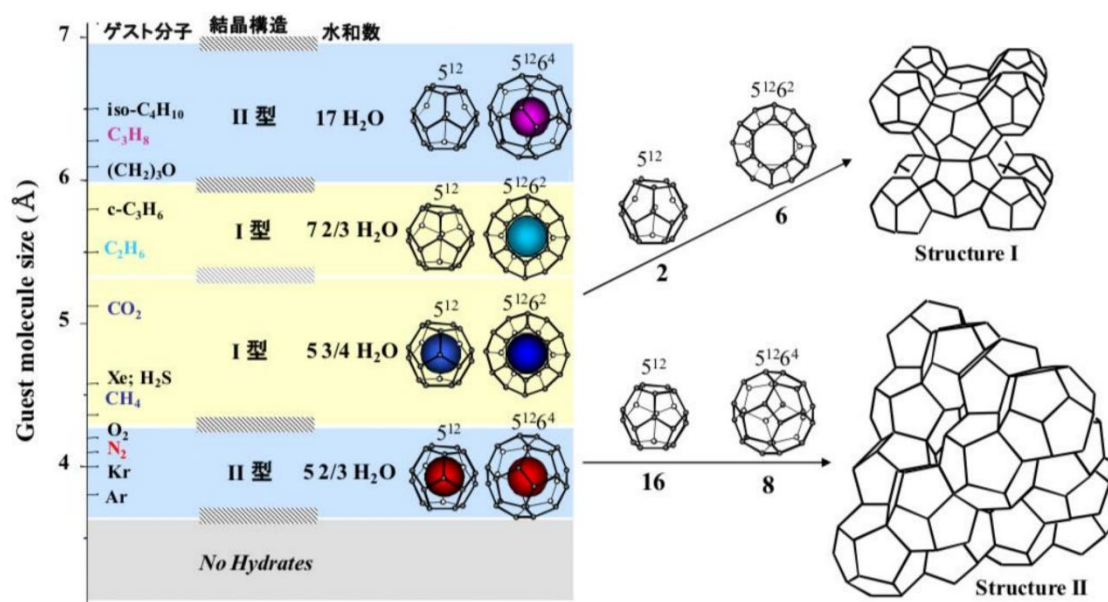


図 48. ゲスト分子とハイドレートの構造の関係⁷⁹⁾

4.4 授業実践で用いるための更なる短時間化の検討

先行研究により, 1 時間 30 分でメタンハイドレートを生成することが可能となった. しかし, 実際に授業実践をする場合, 生徒が主体的に行うことや器具の組み立てること, 意図せず攪拌が停止してしまうことなど, 計画通りに実験が進行しない状況も考えられる. そのため, 授業時間に対して, 余裕をもって生成実験ができるように, 更なる生成時間の短縮を考えた. 時間短縮の方法として, 実験手順の変更を考えた. また, 変更において, 必要以上に実験工程が複雑にならないこと, コストが掛からず教育現場でも実用可能であることといった部分を重要とした.

4.4.1 実験手順

実験は, 4.2 のメタンハイドレートの生成方法の手順を基に, 湯煎の工程と攪拌の時間を変更した. これまでの実験手順では, 液体窒素を用いてメタンガスを圧力容器に封入した後, 氷を融解させるため 54°C で 4 分間程度の湯煎を行っていた. しかし, 生成条件として, 容器内の温度が 0°C に下がってから平衡領域に達する (図 17). そのため, 高い温度で容器内の氷を完全に融解させると, 0°C までの温度の低下に時間がかかり, その分の時間を要することになっていた. そこで, 容器内により多くの氷が混在するような状態まで融かし, 初めから 0°C にした状態で攪拌を始めれば, 時間の短縮になると考えた.

本実験では, 湯煎の工程を常温 ($19\sim 23^{\circ}\text{C}$) で 4 分間程度の湯煎に変更し, 容器内の氷が完全に融解しないようにした (図 49). また, 攪拌の工程において, 氷塊により攪拌子の回転が阻害される可能性を取り除くため, 湯煎の途中で攪拌を行い, 容器内の氷の塊を細かく砕くようにした (図 50). 0°C の氷水につけて, 圧力を $4.5\sim 5.0\text{ MPa}$ で 1 時間の攪拌に変更した.

新しく加える工程

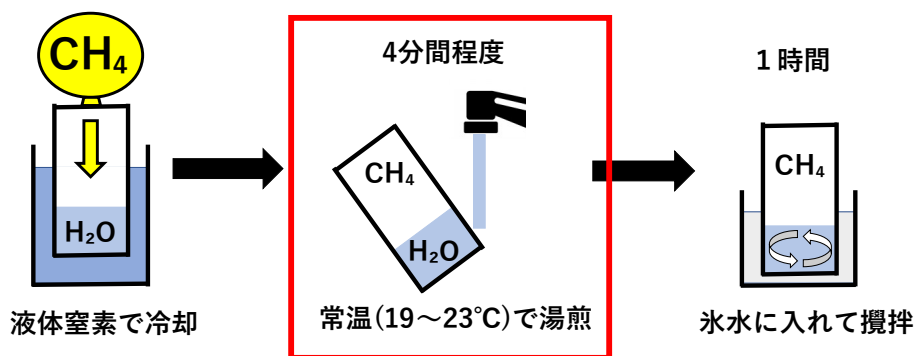


図 49.メタンハイドレートの生成実験で変更した工程①.

枠内の詳細

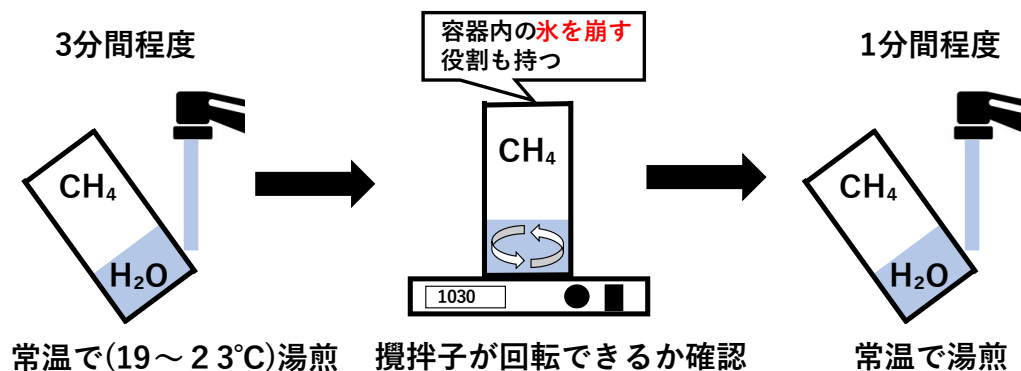


図 50.メタンハイドレートの生成実験で変更した工程②.

4.4.2 短時間生成の結果

1 時間の攪拌では, 容器内の圧力は図 51 のように変化した. 0℃の氷水に入れて, 攪拌を始めた時に最高圧力 4.90 MPa になっており, 1 時間経過したところで圧力は 3.15 MPa まで低下した. 圧力の低下の仕方として, 4.10 MPa まで大きく変化した後, 3.15 MPa まで一定の間隔で変化していった. 途中で, 攪拌子の回転が停止することはなかった.

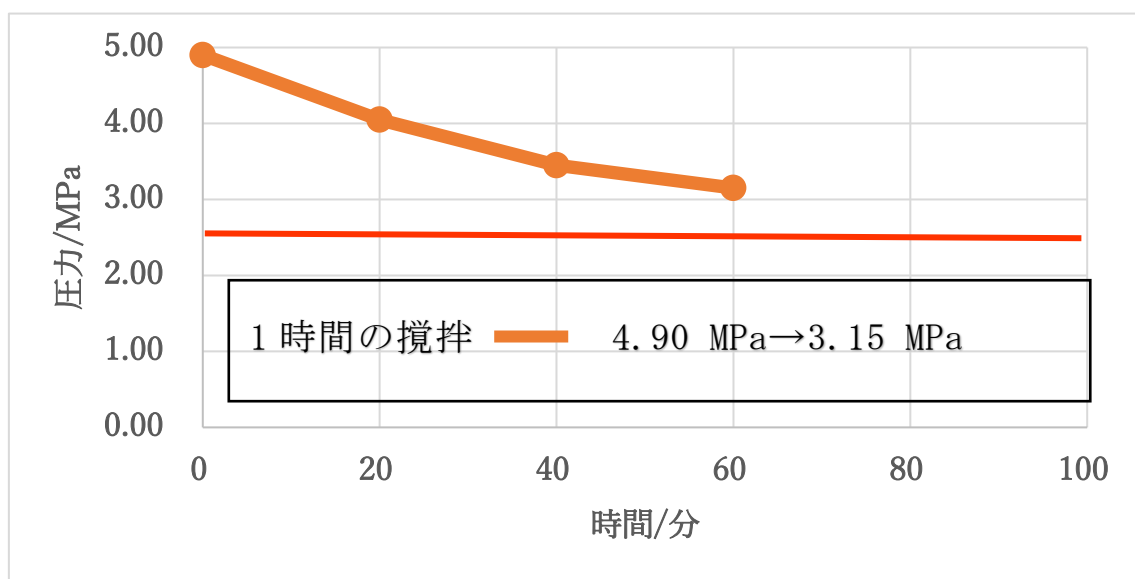


図 51.攪拌を 1 時間行った場合の圧力低下の様子.

湯煎を常温(19～23℃)にして, 1 時間の攪拌を行った場合

○「常温湯煎で1時間生成」と「54℃湯煎で1時間30分生成」の圧力変化の比較

「常温湯煎で1時間生成での圧力の低下の仕方」と「54℃湯煎で1時間30分生成での圧力の低下の仕方」を比較した(図52). 以下, 常温湯煎で1時間生成を「1時間生成」とし, 54℃湯煎で1時間30分生成を「1時間30分生成」とする. 1時間生成では4.90 MPa~3.15 MPaまで低下し, 1時間30分生成では4.92 MPa~3.05 MPaまでの低下が見られた. 1時間生成の方が若干大きく変化したが, 両方とも圧力の低下の割合に違いはほとんどなかった. 低下の仕方において, 1時間生成の方では4.10 MPaまで大きく低下し, 3.15 MPaまで一定の間隔で低下していった. 一方, 1時間30分生成の方では3.20 MPaまで大きく低下し, 3.05 MPaまで小さな低下するような滑らかに変化が見られた

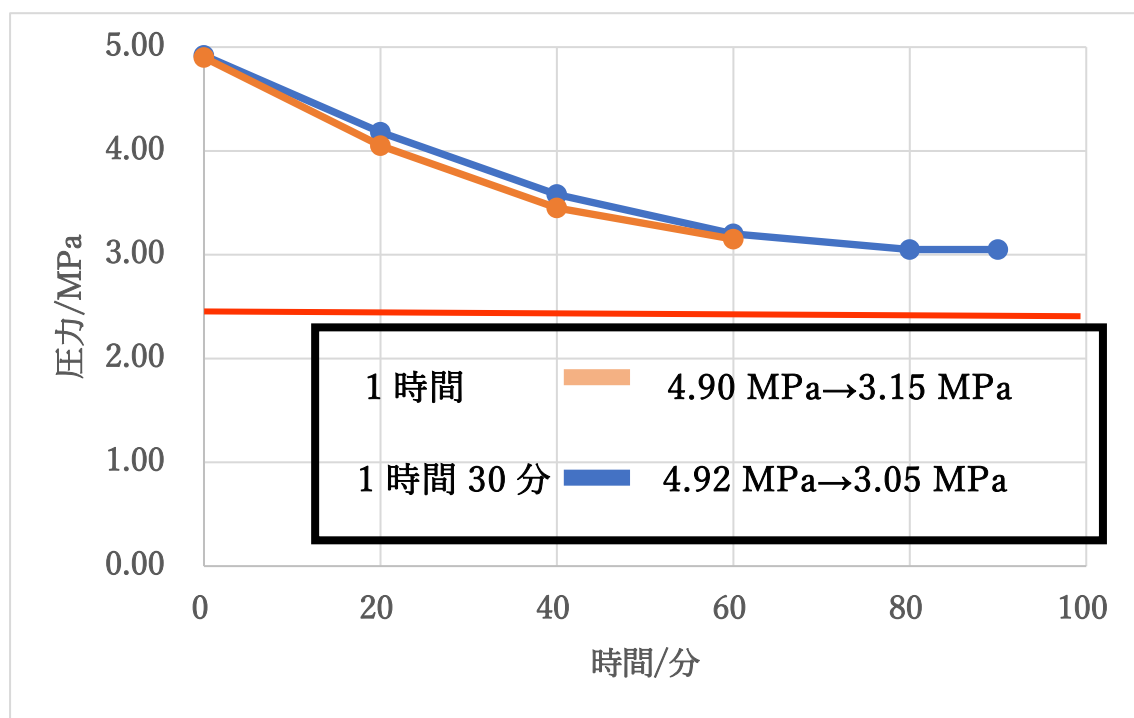


図52. 「常温湯煎で1時間生成」と「54℃の湯煎で1時間30分生成」の圧力変化の比較.

生成したメタンハイドレートの様子を比較した(図 53). 1 時間で生成したメタンハイドレートは, 1 時間 30 分で生成したものと同様に, 全体的に白く崩れ易いフレーク状になっており, 1 つ 1 つの結晶が小さかった. また, どちらも圧力容器内の底の部分には, 半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されており, シュワシュワ音を立てて分解する様子が確認できた.



(i) 1時間生成のメタンハイドレート



(ii) 1時間30分生成メタンハイドレート

図 53.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較したものを示す(図 54). 1 時間 30 分で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり, 炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した. 一方, 1 時間で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 45 秒間であり, 炎もかなり大きく安定していたが, 最後まで燃焼してはいなかった. また, 両方とも圧力容器内の底の部分にあった半球体状のメタンハイドレートが, 他の部分に比べ長く燃焼したことなどが同様に見られた.



(i) 1時間生成のメタンハイドレート



(ii) 1時間30分生成メタンハイドレート

図 54.各メタンハイドレートの燃焼の比較

授業実践を目的としたメタンハイドレート生成という点において、攪拌を始めて1時間で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから、生成方法を確認できたと考える。また、先行研究の1時間30分で生成したものと比べ、生成物の見た目や燃焼の様子、燃焼時間の違いがなく、教育現場でも十分に活用できると感じた。本研究では同じ条件で複数回実験を行っており、そこで生成された全てのメタンハイドレートで燃焼が見られた。このことから、再現性も確認できたと考えられる。しかし、湯煎の間に氷を砕く工程を加えたり、水温が気温に依存するため調節することが難しかったりと、少しだけ複雑な生成方法となった。

本研究の時間短縮に繋がった要因として、攪拌を始める時の温度に依るものであると考えた。これまで、攪拌時に水とメタンガス接地面積を大きくし、バランスよく攪拌することを重要視していた。そのため、高い温度で容器内の氷を完全に融解させてから、0℃で攪拌を行っていた。一方で、本研究では圧力容器内を水と氷が混在(図 55)させ、容器内をより低い温度の状態にした。そのため、攪拌時に引く温度からメタンハイドレートの生成が始めることができ、時間短縮に繋がったと考える。

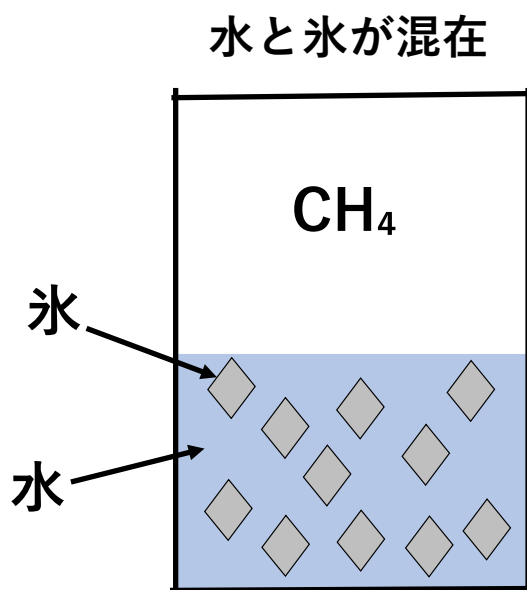


図 55.本研究の攪拌時における圧力容器の内部
水と氷が混在するようになっている。

4.5 まとめ

先行研究や本研究から、簡便な生成方法、安定した燃焼、生成の短時化を確立した。また、その生成方法の改善を重ね、教育現場でも実践可能となり、メタンハイドレートの生成実験を広く行えるようになった。最終的に、1 時間程度で生成できるようになり、教育現場でも 2 コマの授業時間を用いれば実験が可能となった。生徒が自分で生成して、観察したり、燃やしたりといった実感を伴うエネルギー関係を含む教育実践をすることができるようになったと考える。本研究では、生成したメタンハイドレート 1 つ 1 つの燃焼時間が異なり、最長で 1 分 10 秒間、最短で 20 秒程度しか燃え続けなかった。しかし、全てメタンハイドレートで燃焼が確認でき、生成方法が確実性を高めた。

本研究ではメタンガスの代替として、都市ガスを用いて生成実験も行った。1 時間 30 分で生成したものでは、燃焼反応を確認することができた。しかし、メタンガスと比較すると、燃焼反応を示さないものがあったり、燃焼時間がかなり短かったりと不安定な面が見られた。現状として、メタンガスの代わりに授業実践等で用いることは難しい。

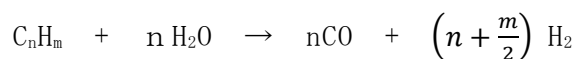
第 5 章 水素生成方法の研究

5.1 研究内容

5.1.1 水素の基礎物性

水素分子は 2 個の水素原子からなり, 常温では無色, ・無臭の気体である. 最も軽い気体であり, 空気の約 14 分の 1 の重さしかない. 液化水素は非常に低い沸点(-252.88 °C)を有し, 同じ重さで気体水素の約 700 分の 1 の体積を有する. しかし, 液化した状態ですら密度は低く 0.007 g/cm³ しかない. 水素分子自体は高い結合エネルギー(435.99 kJ mol⁻¹)を有する安定した分子であるが, 多くの元素と反応して様々な化合物を形成している⁷⁹⁾.

水蒸気改質による水素生成は, 石油や天然ガス由来の炭化水素(C_nH_m)と水蒸気を接触させることで, 一酸化炭素と水素が発生する方法である. 水電解等の反応と比べて設備コストやエネルギー効率の面で優れており, 水素の大部分が水蒸気改質で作られている.



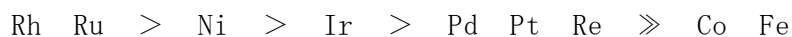
本研究に関わる部分であるが, 天然ガス(CH₄)を原料に用いるものを水蒸気メタン改質と言い, メタンと水の反応から水素と一酸化炭素が発生する方法となっている. 改質反応は吸熱反応であるため, 800°C程度の温度が必要である. また, 反応上はメタンと水の比率は 1:1 であるが, 炭素析出を防ぐために 1:3 の割合にする必要がある¹⁸⁾.



改質反応の問題点は, 一酸化炭素や炭化水素の不均化反応による炭素質の析出が触媒活性の低下や触媒の崩壊, 反応管の閉塞などを引き起こすことである. 不均化反応とは, 一つの化合物から二つの異なる酸化化合物ができる反応のことを言い, メタンの水蒸気改質では発生した一酸化炭素が以下の水性ガスシフト反応を示すことが考えられる.



水蒸気改質の触媒には 8 族遷移金属が有効とされており, メタンの水蒸気改質では, 熱力学的な制約から, 700 °C以上の高温で Ni 系触媒を用いて行われる⁸⁰⁾. 金属の触媒活性には次の順序が見られる. Rh や Ru は活性が高いが高価である. 一方で, Fe や Co は活性が低いが安価である. 比較的に活性が大きく安価な Ni 触媒を用いることが多い⁸¹⁾.



5.1.2 水素エネルギーに関する実践

水素エネルギーに関する実践として、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は川崎市立柁形中学校と広尾学園高等学校から参加した中高生を対象に、普及が期待される水素エネルギーに関する学習プログラムを実施した。実施内容として、講義や実験、施設見学などを通して日本のエネルギーの在り方について探究し、【座学：オンライン講義】【実践：出張授業・実験】【実践：施設見学】【発表】といった4つのプログラムに分けられて行われた。【座学：オンライン講義】では、日本のエネルギー事情や水素エネルギーの現状を知るための講義が行われた。始めに、エネルギーの基礎知識と題し、資源の特徴から電源構成、地球温暖化のメカニズムやその影響といった内容を解説し、日本が抱えるエネルギー問題を整理した。次に、NEDO が水素エネルギーの現在と未来の水素の在り方について講義を行った。水素の活用におけるメリットやパリ協定による機運の高まりや、政策や民間主導の取り組みなど、現在の水素エネルギーの動向をデータや事例とともに解説した。【実践：出張授業・実験】では、東京ガス・学校教育情報センターの小柳が講義と燃料電池実験を行った。また、水素を取り出すことができる天然ガスの主成分メタンは、炭素原子1個あたりの水素原子数が多いことから「水素の優秀な運び屋」として、都市ガスと水素には密接な関係があると説明、改質方法にも触れた。【実践：施設見学】では、水素エネルギーが実際に使われている施設の見学のため、「がすてなーに ガスの科学館」、「イワタニ水素ステーション芝公園」、「TOYOTA MIRAI ショールーム」を見学した。「ガスの科学館」では燃料電池の実物を用いて、仕組みや施設において発電して使用している電気について解説した。「イワタニ水素ステーション芝公園」では、水素供給の設備などについて学習し、「TOYOTA MIRAI ショールーム」ではトヨタの燃料電池自動車に試乗した⁸²⁾。

水素・燃料電池ナノ材料研究センターと NEDO が行った他の実践では、山梨県立甲府南高等学校物質化学部の生徒 11 人と教員 2 人に対し、水素エネルギーについて学ぶ特別授業を実施した。「水素特別授業プログラム」の一環で、水素エネルギー普及と若い世代へ向けた理解促進活動を目的としたものである。授業では、水素エネルギーの特徴や活用方法について実験を交えて講義を行った。参加者は燃料電池の構造や水素を作って貯める方法も学習し、また、車型キットを用いて、水素の力で LED ライトを点灯させたり車を走らせたりした。その後、センター設立の歴史や設備、水素実装に向け取り組んでいる研究を紹介し、世界に誇る最先端の燃料電池研究施設を案内した⁸³⁾。

上記のように、水素エネルギーに関する授業実践は、中学生・高校生中心に行われているおり、水素の生成やエネルギー活用、施設・設備見学など、多岐にわたったプログラムが展開されている。しかし、本研究で紹介した実践は NEDO が主体で、研究員や大学職員などの専門家が関わっており、学校教育等での実施は見られなかった。また、水素の生成実験より、燃料電池などの活用方法がメインであることから、本研究における改質方法はあまり広く浸透できていないように感じた。

5.1.3 研究内容

カーボンニュートラル社会の形成において、温室効果ガスを排出しない水素燃料の需要は大きくなり、様々な生成方法が模索され则认为る。本研究では、水素製造割合の大部分を占めているが、教材化が進んでいないという点から水蒸気改質に着目した。水蒸気改質を教材化するにあたり、学校教育等でも扱うことができる簡略化した方法が必要である。そのため、実験材料や器具は実験室等で手に入りやすいものであり、実験手順はシンプルであるべきだと考えた。

本研究では、水蒸気改質の簡易的な装置を作り、実際に水素が発生するかを検証した。また、触媒には活性の高い酸化ニッケル(Ⅱ)(NiO)や、鉄触媒がメタンの熱分解において高い触媒活性を示す研究⁸⁴⁾から、Fe₂O₃(酸化鉄(Ⅲ))についても検証した。また、生成方法のさらなる簡略化、燃焼時間や燃焼範囲による水素濃度に差が生じるか確かめた。

5.2 簡易的な水蒸気改質の検討

本研究では簡易的な装置をつくり、水素生成を行うことを目的とした。

5.2.1 使用した原料及び器具

簡易的な水蒸気改質における水素生成の確認には、以下の原料及び器具を使用した。

水素生成で使用した原料

- ・メタンガス(純度 99.9%以上) (太陽日酸株式会社)
- ・超高純度アルゴン(純度 99.9999%以上) (太陽東洋酸素株式会社)
- ・酸素ガス(純度 95%) (ケニス株式会社)
- ・酸化ニッケル(Ⅱ)(NiO)(純度 99.9%以上) (富士フイルム和光純薬株式会社)
- ・酸化鉄(Ⅲ)(Fe₂O₃)(純度 99.9%以上) (昭和化学株式会社)
- ・水道水 250 mL

使用した器具

- ・理科実験用ガスコンロ GS-2000(ボンベ無) (ケニス株式会社)
- ・イワタニカセットガス(LPG 液化ブタン) (岩谷瓦斯株式会社)
- ・大型試験管(リム付・30×200 mm) (IWAKI)
- ・300 mL 三角フラスコ
- ・ゴム栓 9 号×2(2 穴, 1 穴)
- ・銅管(外径 3 mm×内径 2 mm)
- ・スタンド×2

- ・ クランプ×2
- ・ シリコンチューブ (外径 12 mm×内径 6 mm) ×4
- ・ 三方コック×2
- ・ L 字ガラス管 (外径 6 mm×内径 4 mm) ×2
- ・ 風船×2
- ・ 輪ゴム
- ・ ガスバーナー×2
- ・ 点火棒

水素検出に使用した物

- ・ 真空法ガス採取器 AP-20 (KITAGAWA)
- ・ 北川式ガス検知管【水素】 (137U)

(光明理化学株式会社)

(光明理化学株式会社)



図 56.北川式ガス検知管

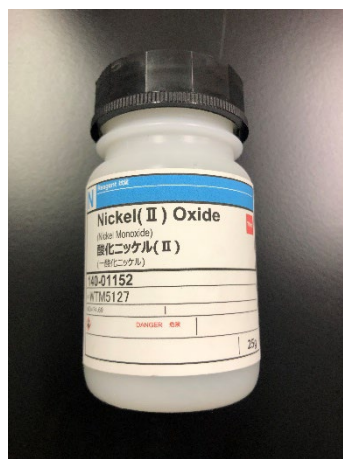


図 57.酸化ニッケル(II)(NiO)



図 58.大型試験管(リム付 30×200)

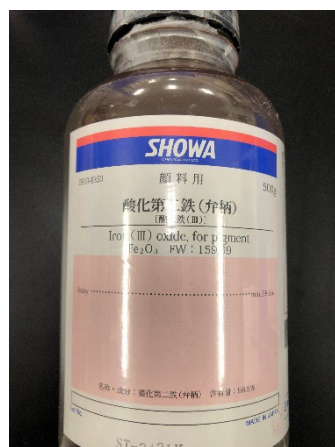


図 59.酸化鉄(III)(Fe₂O₃)

5.2.2 ガス検知管の使い方

本研究では収集した気体の濃度を確認する時, ガス採取器と水素検知管(図 60)を用いて水素濃度を測定する. ガス採取器は光明理化学工業株式会社の北側式ガス採取器(AP-20), ガス検知管は同社の北川式ガス検知管【水素】(137U)を使用した.

○北川式ガス検知管(水素)

測定範囲… 0.05 ~ 0.8 %

資料採取量… 50 mL

測定時間… 30 秒間 / 50mL

検知剤の変色… 黄色→青色(20 °C, 0.1%以上)

黄色→黄緑色(20 °C, 0.1%未満)

検知限度… 0.03 %

使用温度範囲… 0~40 °C(温度補正あり)

湿度の影響… なし

反応原理… 水素が酸素と反応して水蒸気を生成する. 水蒸気が過塩素酸マグネシウムと反応し, 指示薬が変色する. 反応式は以下の通りである.

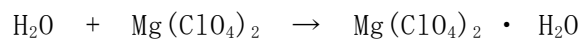
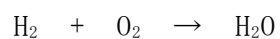


図 60.北川式ガス検知管【水素】 実際に使用したもの

○測定操作

- ①検知管の両端(試料ガス口, 取付口)(図 61)を採取器のチップカッターでとる.
 - ②検知管をガス採取器に取り付ける(図 62, 63).
 - ③シャフトとボトムケースの赤印を合わせる.
 - ④ハンドルをシャフトの切り込みが見えるところまで引いてロックする.
 - ⑤30 秒間放置し, 試料を採取する.
 - ⑥検知管を取り外し, 変色層の先端で濃度を読み取る.
- ※測定には, 一定の酸素濃度が必要であるため, 酸素を供給してから測った.

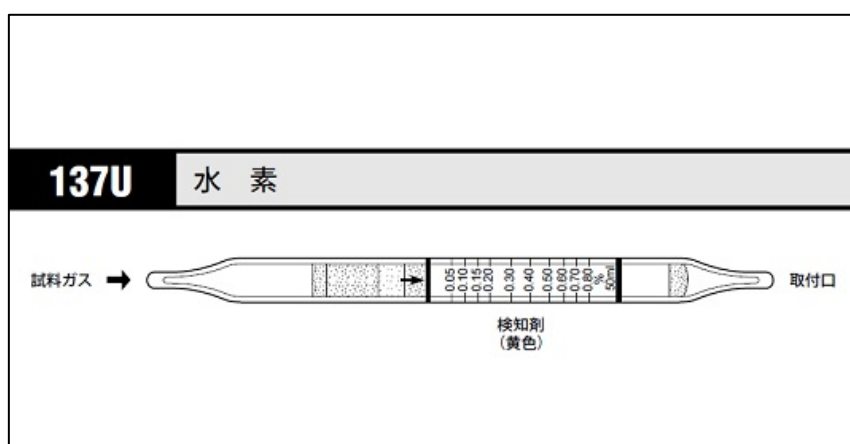


図 61.北川式ガス検知管【水素】



図 62.ガス採取器(取付前)



図 63.ガス採取器と水素検知管(取付後)

○水素検知管の主な使用上の注意事項

- ・ 冷暗所(0～25 ℃)で保存し, 箱上面記載の有効期限内に使用する.
- ・ 本検知管は酸素が存在しないと測定できない. そのため測定前に酸素ガスを注入する必要がある.
- ・ 水素濃度が 12～16%の場合, 化学反応により発熱するため, 検知管には手で触れられないが着火源になることはない.
- ・ 水素濃度が 40%以上の場合, 検知管指示値は 0.8%以下を示します. (変色層の根本が濃い紫色に変色します)
- ・ 測定後は, 直ちに読み取ること.

5.2.3 水蒸気改質の水素生成装置

本研究は水蒸気改質の教材化に向けたものであり、簡易的な装置による水素生成である。そのため、実験室等で準備できる器具だけで、水蒸気改質が可能かどうかを検証することが重要となる。実験手順では、水素が生成可能となる装置を組み立て、そこから触媒や燃焼時間、加熱方法、水の状態など条件を変えることで効率的に水素を生成する方法を調べる。第1章の水素エネルギー白書で紹介されていた水蒸気改質装置(図7)を参考に、本実験の反応装置を考案した(図64)

本実験の反応装置の図

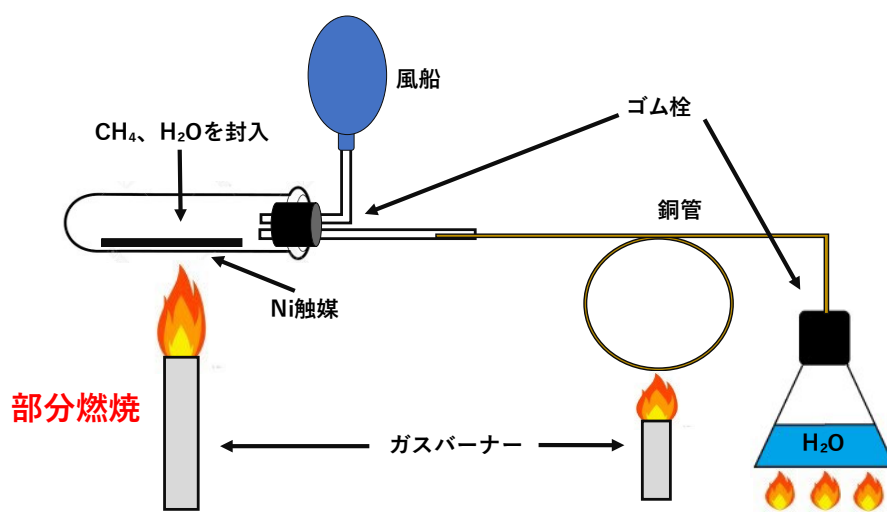


図 64.本実験で用いた水蒸気改質の略図

略図を参考に、実験装置を組み立てた(図65)。水蒸気改質法では、メタンと高温の水蒸気の反応が必要となる。高温の水蒸気は、三角フラスコ内で暖められた水蒸気が銅管を通る時に、ガスバーナーで加熱することで得ることができる。銅管と大型試験管をつなぐアダプター(三方コック付き)は、水蒸気が高温に熱されてから開いて大型試験管に水蒸気を入れるために使用する。対して、大型試験管と風船の間のアダプター(コック付き)は、収集した水素が漏れないようにするために使用する。風船は試験管内の気体が膨張しても膨らむことで圧力の変化に対応することができるために使用し、密閉性を高めるために二重にした。また風船の表面に粉のようなものが付着していたため、裏返して使用した。



図 65.本実験で組み立てた水蒸気改質装置

5.2.4 実験手順

本実験では、高純度メタンガスと水蒸気を試験管に密閉し、ガスバーナーで 30 分間の部分燃焼を行うことで、水素生成を促した。

まず、水道水 250 mL を三角フラスコに入れ、実験用ガスコンロの上に設置する。ニッケル触媒（あるいは鉄触媒）を電子天秤で 450 mg を測り取り、大型試験管に充填する。試験管にアルゴンを 3 分間流し、管内を不活性ガスで満たす。メタンガスを充填した後、試験管と三角フラスコを銅管で繋ぎ、試験管の上部には風船を接続する。試験管を加熱するとともに三角フラスコ内の水を加熱する。水蒸気が発生したら銅管を加熱し、透明で高温水蒸気の発生を確認した後、アダプターの三方コックを開き、試験管に水蒸気を充填する。水蒸気流入から数分後、試験管を振って触媒と気体の接触状態を良くする。30 分間の燃焼した後、ピンチコックを占めてから（図 68）、加熱を終了して風船内を取り外し、風船の中の水素を測定する（図 69）。

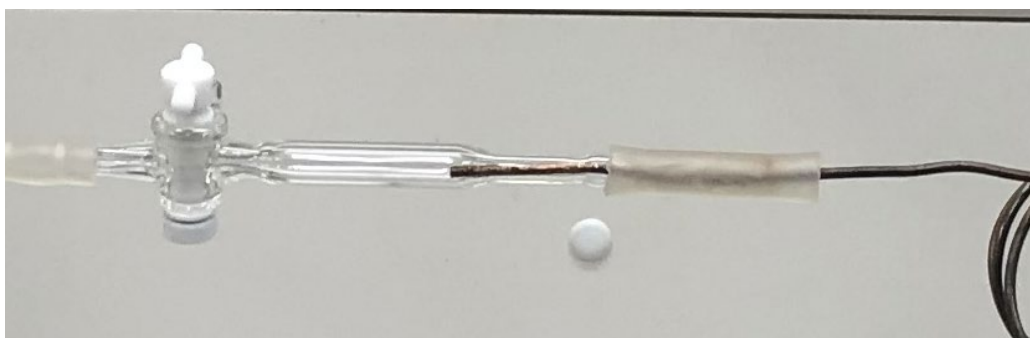


図 66. コック付きのアダプター

本実験では、試験管内に水蒸気を充填する場面があるのだが、低温状態の水蒸気を充填してしまうと、管内に入ってくる途中で水に戻ってしまい、入り口を塞ぐことが考えられた。そのため、コック付きのアダプターを用いることで、高温状態を確認できたときにコックを開けて、低温状態の水蒸気が試験管内に入ってこないようにした。



図 67. クランプでゴム栓を挟む

実験では、試験管をガスバーナーで熱するため、管内で気体の体積が膨張し、ゴム栓が外れる可能性があった。そのため、本実験ではクランプで「試験管のリム」と「ゴム栓」を挟むようにして、外れないように工夫した。



図 68.ゴムチューブ上のピンチコック

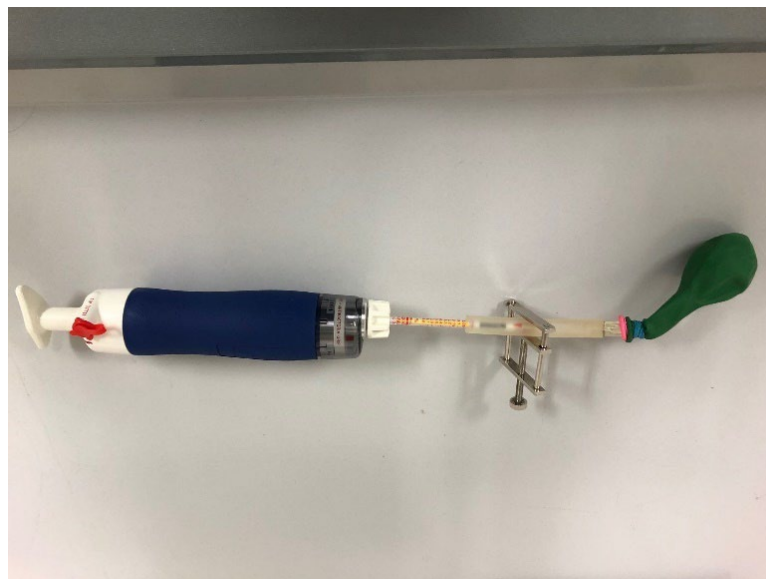


図 69.水素測定

5.2.5 ニッケル触媒(NiO)で生成した水素の濃度

ニッケル触媒を用いた水蒸気改質では、水素の生成を確認することができた(表10)。生成実験は、再現性の確認も含めて合計7回ほど行ったが、2回目の実験以外の全てで水素の発生が確認できた。1回目の実験は全体的に黄緑色に変色しているが、検知剤の一部が青色に変色していることから、5.2.2の「検知剤の変色」と照らし合わせると、0.10%以上の水素が発生していたことが考えられる。3回目の実験では、少しわかりにくいですが、途中まで青色に変わっており、0.50%の水素が得られた(図71)。4回目、7回目では目盛りではそれぞれ0.40%、0.49%の濃度を示したが、検知剤が黄緑色に変化したため、0.10%未満であると判断した。

表10.ニッケル触媒を用いた水蒸気改質の水素測定

	触媒の種類	触媒の質量	燃焼時間	水素濃度
1回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	460 mg	30 分	0.10%～
2回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	460 mg	30 分	0%
3回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.50%
4回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.10%未満
5回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.36%
6回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	460 mg	30 分	0.15%
7回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.10%未満



図 70.1 回目の実験の水素検知管



図 71.3 回目の実験の水素検知管

水蒸気改質のニッケル触媒の変化の比較について、水蒸気改質を行う前では(図 72), 暗緑色であったが実験後では黒色に変色した(図 73). この変色は水素が発生したときに起こり, ガスバーナーの炎が当たっていた部分に変色した.

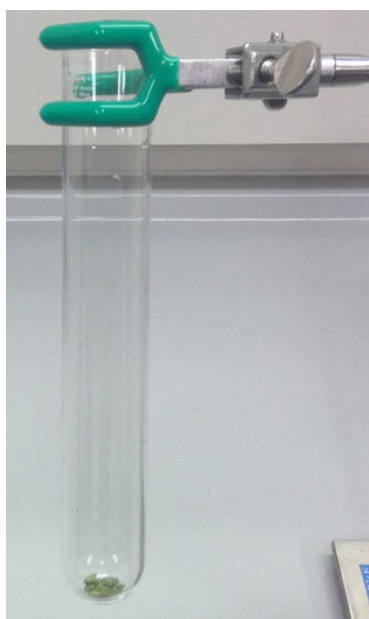


図 72. 燃焼前のニッケル触媒

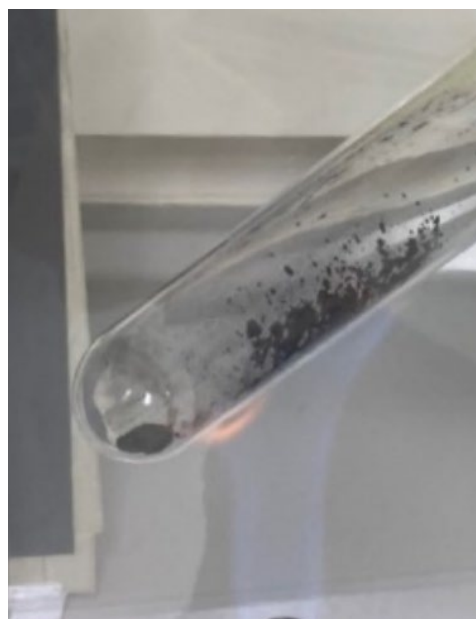


図 73. 燃焼後のニッケル触媒

5.2.6 鉄触媒(Fe_2O_3)で生成した水素の濃度

ニッケル触媒と同様の実験方法で, 鉄触媒 450 mg 使用し 30 分間の燃焼を行った. 再現性の確認を含めて 5 回実験を行ったが, 水素は検出できなかった.

水蒸気改質のニッケル触媒の変化の比較について, 水蒸気改質を行う前では赤褐色であったが, 実験後では黒色に変色した. しかし, 一定の時間が過ぎると, 赤褐色に戻った.



図 74.鉄触媒(Fe_2O_3)を用いた水蒸気改質

5.2.7 考察

ニッケル触媒を用いた水蒸気改質であるが, 全体的に水素生成を確認することができており, 生成実験として十分な結果であったと考える. 水素が生成できた点として, ニッケルの触媒活性の度合が関係していると考え. 水蒸気改質の触媒には 8 族遷移金属が有効とされており, 特にニッケル触媒は他の金属に比べて活性度合が大きく, この化学的性質が要因になっていたと考える⁸¹⁾. 一方で, 鉄触媒で, 水素の生成が確認できなかった要因として, 活性度合が低く, 燃焼温度や燃焼時間が足りなかったのではないかとと思われる.



生成した水素の濃度が異なっていた要因として, 1 つ目は, 風船内に水素があまり入っておらず, 濃度のバラつきがあったと考えた. 2 つ目は部分燃焼が関係していると考えた. 改質反応は吸熱反応で 800 °C 程度の温度が必要であり¹⁸⁾, 本実験で使用したガスバーナーは 1500~1800 °C であったため, 活性に必要なエネルギーを十分に満たしている. しかし, 部分的な燃焼であったため, 燃焼箇所から遠い部分では, 反応が起こっていないことが予想された. また, 試験管の上下で温度差があったためか, 試験管の先端では水滴が発生していた(図 75). 改質は水蒸気の状態で行われるため, 水素濃度が低い実験では, 反応に要する水蒸気が水に変化していたことが原因ではないかと考えた.

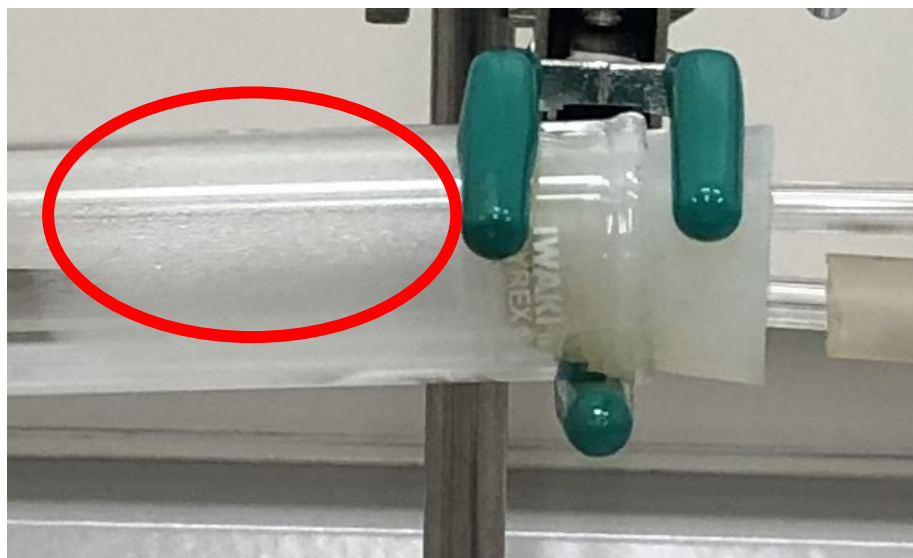


図 75.改質時に発生した水滴

本研究では、一酸化炭素や二酸化炭素が発生する可能性があり、この2つの気体はメタンより重いため試験管の底に溜まってしまう。一方で、メタンガスが試験管に取り付けている風船の部分に溜まってしまい、一部分では反応が起こらなかったことが考えられる。

各実験について、1回目の実験では検知剤の色から十分な量の水素は発生していたと考えられるが、水素検知管を風船近くまで深く差し込めていなかったため、酸素を注入する際に水素が漏れ出たなどの原因で検知管にうまく反映されなかったことが考えられる。2回目の実験では触媒が変色していないことから、水分子の分解が起こっておらず、改質の反応が起こっていなかったことが分かる。原因は水蒸気の加熱が不十分なままコックを開いたことだと考えた。試験管の口付近に水滴が見られ、全体的な加熱ができていなかったため、以降は水蒸気を流入するときは冷えないように試験管の中部や口付近を温め、燃焼中は試験管を全体的に加熱することに注意した。3回目の実験では途中まで触媒に変化が見られなかったが、試験管を振って触媒を分散させるとすぐに触媒の色が変化した。このことから触媒と水蒸気の接触状態を良くすると反応が起こりやすいのではないかと考えた。

触媒の酸化ニッケル(Ⅱ) (NiO) が暗緑色から黒色に変化するのは、酸化ニッケルⅢ (Ni_2O_3) あるいは不定比の酸化ニッケル(Ⅱ) になるためであると考えた。本研究では、水が分解した時に、発生した酸素イオン (O^{2-}) が、酸化ニッケル(Ⅱ) (NiO) に化合したため、このような変化が起こったことが考えられた。しかし、変化による活性の影響については検証しておらず、水素濃度にどのような関係があるかはわかっていない。そのため、本研究では黒色に酸化したと思われるニッケル触媒についても、その活性の有無についての検証を考えた。

鉄触媒では実験室レベルの実験装置での水蒸気改質が起こらないことから、触媒にはニッケル触媒が適していることが分かった。これ以降の実験もこの装置を用いることとした。

5.3 水素生成に対する燃焼時間の検証実験

本研究では, 燃焼時間と水素生成量の関係を明らかにすることを目的とした

5.3.1 各燃焼時間における水素生成の変化

本研究では燃焼時間に対する水素生成の関係を検証するため, 燃焼時間を変えながら, 水素の測定を行った. 実験器具や実験方法は, 5.2.3 の水蒸気改質と同じものを用いて, 燃焼時間を5分毎に短くしていき, 必要最低限な加熱時間を調べた. 燃焼時間は25分, 20分, 15分, 10分とし, 酸化ニッケル(Ⅱ) (NiO) を450 mg 使用した.

5.3.2 燃焼時間と水素生成の結果

燃焼時間と水素生成を検証する実験では, 各時間で水素を確認することができた(表11). 燃焼時間を25分としたときは0.36%まで変色したが, 検知剤が黄緑色だったため水素は0.10%未満であった. また, 燃焼時間でも20分では検知剤が黄緑色に変色し, 水素は0.05%のところまで変化した. 燃焼時間が15分, 10分でも微量の水素が発生することが分かった(図76). 燃焼時間が5分では, 水素の発生が確認できなかった. 全ての燃焼について, 5.2.5の燃焼時間が30分の時に比べて大きく水素の濃度が下がっていることが分かる.

表 11. ニッケル触媒を用いた水蒸気改質の水素測定

燃焼時間	水素濃度
25 分	0.10%未満
20 分	0.05%未満
15 分	0.05%未満
10 分	0.03%未満
10 分	0.05%未満
10 分	0.05%未満
5 分	なし



図 76.各燃焼の時間における水素濃度

5.3.3 考察

燃焼時間 10～30 分の間で, 水素の発生を確認することができた. 水素の発生自体は燃焼時間 10 分でも起こるが, 30 分のもの(図 70, 図 71)と比べると, その濃度は低いことがわかる. また, 各燃焼時間と検知管の色を比べると, 時間が短くなるにつれて色が薄くなり, 変色の範囲も小さくなっている(図 76). このことから, 燃焼時間と水素の発生量には, 一定の関係があることが考えられる. 10 分程度でも水素生成を確認できるが, 十分な量の水素が得られることを示すには燃焼時間が 30 分必要であることが分かった.

5.4 水滴を用いた改質の検討

本実験では、水滴を用いて実験装置の簡易化を確立することを目的とした。

5.4.1 使用した原料及び器具

本研究では生成装置の更なる簡易化を目指し、水蒸気を使用しないで、水を試験管に直接入れる方法を検討した。これまでの実験では水蒸気を使用した改質方法であったため、ガスコンロで水蒸気を生成したり、銅管をガスバーナーで熱したりと手間がかかるものであった。本実験では、予め試験管内に水を入れて熱することで、上記の工程を省略し、実験を簡易的にできるようにした。また、水蒸気を使用しないことで、安全性の確保に繋がった。

本実験では、加熱によって液体から気体になり、体積が大きく変化することが考えられる。体積 1.00 mL の水は加熱することで、体積が約 1.60 L の水蒸気に変化する。そのため、水は数滴ずつ加えていき、水素の生成を確認した。

水素生成で使用した原料

- ・メタンガス（純度 99.9%以上）（太陽日酸株式会社）
- ・超高純度アルゴン（純度 99.9999%以上）（太陽東洋酸素株式会社）
- ・酸素ガス（純度 95%）（ケニス株式会社）
- ・酸化ニッケル（Ⅱ）（NiO）（純度 99.9 %以上）（富士フイルム和光純薬株式会社）
- ・イオン交換水

使用した器具

- ・大型試験管（リム付 ・30×200 mm）（IWAKI）
- ・ゴム栓 9 号×2（2 穴, 1 穴）
- ・スタンド×1
- ・クランプ×1
- ・シリコンチューブ（外径 12 mm×内径 6 mm）×4
- ・三方コック×2
- ・L 字ガラス管（外径 6 mm×内径 4 mm）×2
- ・風船×2
- ・輪ゴム
- ・ガスバーナー×1
- ・点火棒

5.4.2 実験手順

本実験では, 高純度メタンガスと水を試験管に密閉し, ガスバーナーで 30 分間の部分燃焼を行うことで, 水素生成を促した(図 77).

まず, 触媒の酸化ニッケル(II) 450 mg と, 液体の水 4~5 滴を試験管内に加える. この時試験管の底に水がたまった状態で加熱しないよう注意する. 試験管にゴム栓をし, アダプター(三方コック付き)からアルゴンを 3 分間流し, 管内を不活性ガスで満たす. 試験管がアルゴンで満たされたら次はメタンを流し入れ, コックを閉じ, 試験管の上部には風船を接続する. ガスバーナーで試験管を 30 分燃焼させる. ピンチコックを占めてから燃焼を終えて生成ガスを密閉する. 風船内を取り外し, 風船の中の水素を測定する.

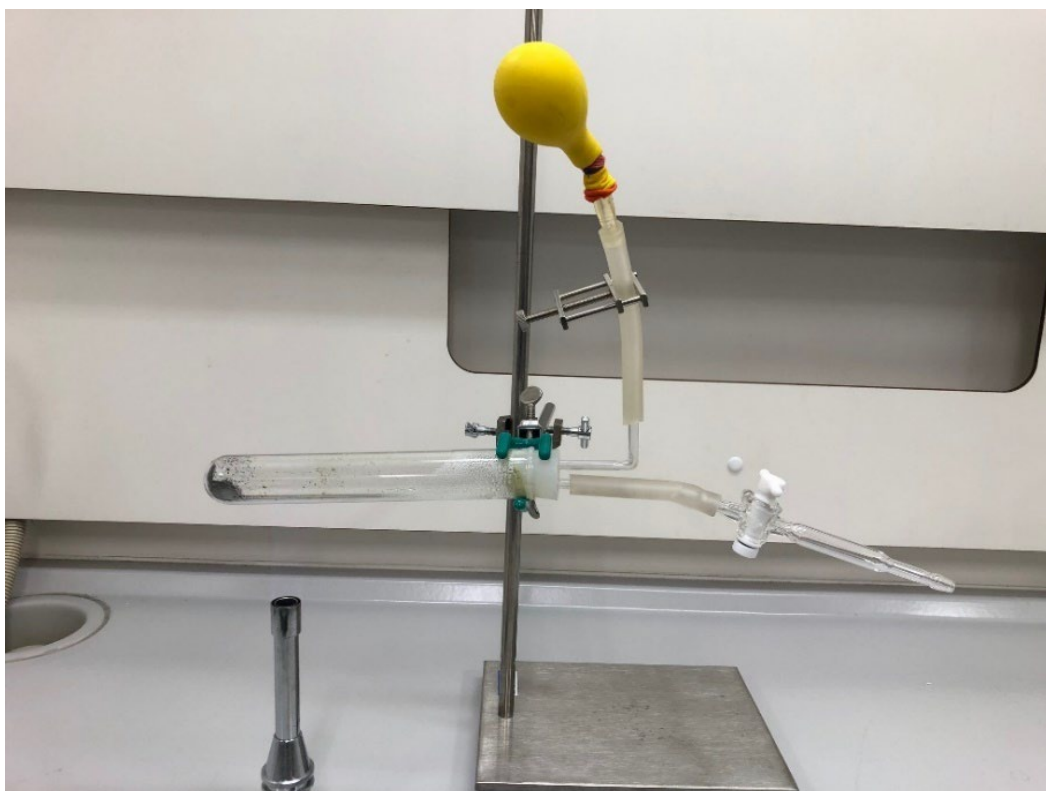


図 77.水を用いた水蒸気改質の実験装置

5.4.3 水滴を用いた改質による水素生成の結果

水滴を用いた改質方法の実験では, 水素発生を確認することができた(表 12). 酸化ニッケル(II)を 450 mg 使用し燃焼時間を 30 分としたところ, 4～5 滴の水滴で水素を発生することができた. しかし, 水素検知管は黄緑色に変色しており, 生成した水素の濃度は 0.10%未満であることが考えられた(図 78, 79). 水を 1 mL 加えた際には風船が破裂寸前になり, 試験管にひびが入ったため実験を中止した.

表 12.水滴を用いた改質方法の水素測定

液体の水の量	水素濃度
水滴 4 滴	～0.10%未満
水滴 5 滴	～0.10%未満
水滴 5 滴	～0.10%未満
1 mL	実験中止



図 78.水 4 滴の水素の濃度



図 79.水 5 滴の水素の濃度

5.4.4 考察

水滴を用いた実験では, 4~5 滴で水素を確認することができたが, 全ての濃度が 0.10%未満を示した. 4 滴のもの(図 78)より, 5 滴のもの(図 79)の方が変色の範囲が大きいことより, 水量の多い方が水素の発生を促すことが考えられた.

水素の生成量が少ない要因として, ニッケル触媒が水に濡れたいたことが要因ではないかと考えた. 本実験では水を直接入れるため, 触媒が濡れて塊状になる(図 80). そのため, 触媒の表面しか反応しなかったり, 失活となったりと分解を促すことができなかったのではないかと考えた.

水素の生成を確認できたことから, 水による改質が可能であることが示唆できた. また, 高温の水蒸気を注入する必要がなくなったため, 安全かつ簡単に実験を進めることができ, 実験装置の小型化や手順の簡略化という面では優れている装置だった. 液体の水が 1 mL では試験管や風船内の気体の膨張が大きくなりすぎていたことや, 発生した水素の濃度から, 水滴を 5 滴用いる方がこの実験に適する.



図 80.触媒と水を入れた試験管

5.5 燃焼範囲を変えた水蒸気改質の検討

本実験では熱する範囲を広げることで、水素生成量を増やすことを目的とした

5.5.1 試験管全体を熱す方法の検討

これまでの生成実験では、試験管の一部を熱する部分燃焼を用いた。そのため、一部の実験では、低い水素濃度が計測されたのではないかと考えた。そこで、本実験ではガスバーナーを2つ用いた方法や、アルミホイルの熱伝導率を利用して方法を用いて、燃焼範囲を広げた。

5.5.2 ガスバーナーを2つ用いた生成実験

本実験では2つのガスバーナーを用いて、試験管の上下に加熱する方法を行った(図 81)。試験管全体が高温になるため、通常 800 °C 以上の高温で行われる水蒸気改質において有効であると考えた。実験器具や方法は 5.2.3 の水蒸気改質と同じものを用いて、銅管の加熱が終わり次第、銅管の加熱に使用したガスバーナーを活用し 30 分間の燃焼を行った。



図 81. ガスバーナーを2つ用いた実験装置

5.5.3 ガスバーナーを2つ用いた生成実験の結果

本実験では水素の生成を確認することができた(図 82). 図 82 ではわかりにくい
が, 水素検知管が青色に変色し, 0.79%の水素が発生したことが示された. 5.2.5 の
ガスバーナーを1つ用いた実験と比べて高い水素濃度を示している.



図 82. ガスバーナーを2つ用いた実験の水素濃度

5.5.4 アルミホイルを用いた生成実験

本実験では試験管にアルミホイルを巻いて, そのアルミホイルを熱する方法を行った(図 83). アルミホイルの熱伝導率は 237 W/mK と非常に高く, またアルミホイルは薄いため, 熱を伝えやすいと考えた. アルミホイルを熱することで, 試験管全体を疑似的に熱している状態とした. 実験器具や実験方法は, 5.2.3 の水蒸気改質と同じものを用いて, 燃焼時間は 15 分とした.



図 83.試験管にアルミホイルを巻いた生成実験

5.5.5 アルミホイル用いた生成実験の結果

本実験では水素の生成を確認できた(図 84). 検知管は黄緑色の値を示しており, 変色の範囲から 0.05%未満の水素が発生したことが考えられた. この結果とアルミホイル無いものの生成実験と比較してみると, アルミホイル無いものより小さい値であった.



図 84. 燃焼時間 15 分の水素濃度
アルミホイルあり（左）, アルミホイルなし（右）

5.5.6 考察

ガスバーナーを 2 つ用いた実験では, 試験管全体が高い温度で熱せられたため, 水素の生成を促したことが考えられる. これまでの実験と比べてとても大きな値であり, 水蒸気改質において全体を高温状態にすることが需要であることが分かる. 水蒸気の流入やガスバーナーを 2 つ使って加熱するため手間はかかるが, 水素を最も発生させることができる. 時間の短縮や生成量で利点があるが, 手間や安全性を考慮し, 例としてのみ提示する場合にこの装置は有効であると考えた.

アルミホイルを用いた実験では, 試験管全体を上手に熱することができず, また, 熱が分散されたため, 水素の濃度が低くなったと考えた. 他の要因として, 触媒と水蒸気の接触状態が悪かったことにあると考えた. 実験中はアルミホイルがかなりの熱を持っており, なかなか試験管を振ることができなかった. そのため燃焼が終了してアルミホイルをはずしたときに触媒が一部黒色に変色せず, 暗緑色のままになっていることが確認できた. このことから, アルミホイルの保温効果で収率が高まることが期待されていたが, 触媒の状態が外から確認できないために収率が下がる結果となった.

5.6 変色したニッケル触媒を用いた水蒸気改質の検討

本実験では水蒸気改質で変色したニッケル触媒を用いて、継続した水蒸気改質を行うことを目的とした

5.6.1 黒色のニッケル触媒による水蒸気改質の検討

これまでの生成実験では水蒸気改質を行うことで、図 72 のような暗緑色のニッケル触媒(NiO)が、図 73 の変色した黒色のニッケル触媒へと変化した。5.2.7 では、水の分解で発生した酸素イオン(O^{2-})が化合したため、酸化ニッケルⅢ(Ni_2O_3)あるいは不定比の酸化ニッケル(Ⅱ)になると考えた。また、この変化が触媒の活性に影響を与え、生成する水素濃度に関わっていたと考えた。

そのため、本実験では、暗緑色のニッケル触媒(NiO)を燃焼させて酸化させた後、その黒色ニッケル触媒を用いて 5.2.4 の実験手順と同様な方法で水蒸気改質を行った。

5.6.2 暗緑色のニッケル触媒(NiO)の酸化

酸化による触媒の変化を確かめるため、ニッケル触媒(NiO)を試験管の中にいれて、上部を開放した状態でガスバーナーを用いて熱した(図 85)。蒸発皿ではなく、試験管を用いた理由として、物質によって熱伝導率が異なることから、実験手順と同じ環境で変化するかどうかを確認するためである。

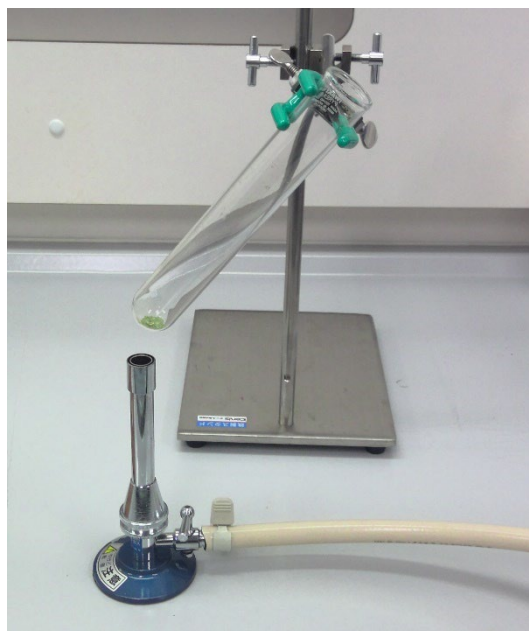


図 85.暗緑色のニッケル触媒の加熱

結果として、ニッケル触媒は暗緑色のままで、黒色に変化しなかった。時間変化による確認から、30 分程度の燃焼継続を行ったが変わらなかった。この結果から、酸化ではないことが考えられた。

5.6.3 暗緑色のニッケル触媒(NiO)のメタンガス充填の試験管内での加熱

黒色のニッケル触媒が酸化を要因としたものではないことから、5.2.4 の実験手順のように、メタンガスで満たした試験管内でニッケル触媒が変化するか確かめた。実験の手順と同様に、暗緑色のニッケル触媒を試験管に入れて、メタンガスで満たした後、密閉した状態でガスバーナーを用いて熱した(図 86)。

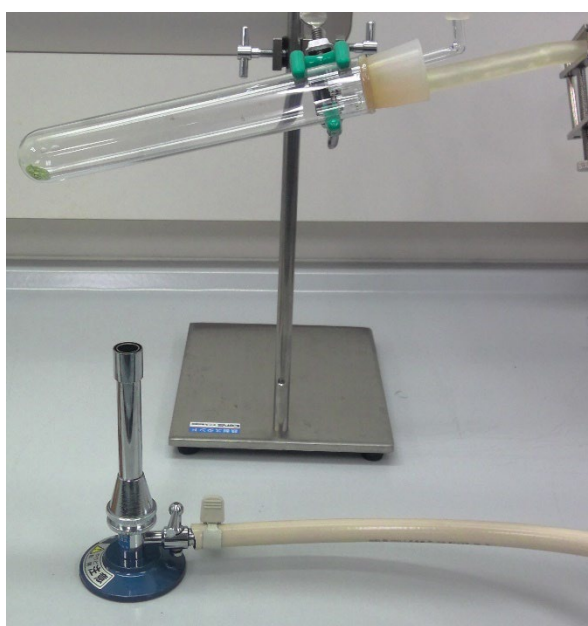


図 86.メタンガス充填下における暗緑色のニッケル触媒の加熱

結果として、10 分程度の燃焼でニッケル触媒は暗緑色から黒色の物質に変化した(図 87)。また、この黒色のニッケル触媒を空気中で長時間放置しても変化せず、空気中で熱しても変化しなかった。

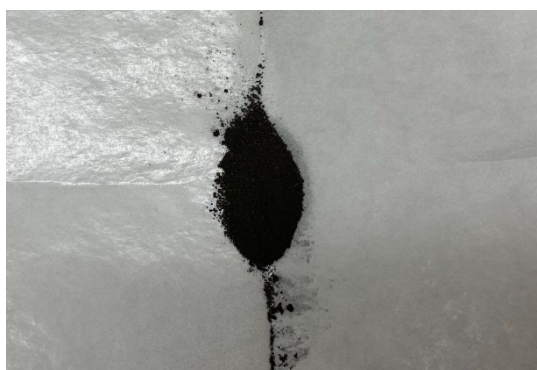


図 87.黒色に変化したニッケル触媒

5.6.4 実験手順

本実験では, 黒色に変色したニッケル触媒を用いて, 5.2.4 の実験と同様に高純度メタンガスと水蒸気を試験管に密閉し, ガスバーナーで 30 分間の部分燃焼を行うことで, 水素生成を促した.

また, 触媒を新しいものに変えず, 同じものを用いて実験を複数回行った.

5.6.5 黒色のニッケル触媒で生成した水素の濃度

黒色のニッケル触媒を用いた水蒸気改質では水素の生成を確認することができた(表 13). 生成実験は, 再現性の確認も含めて合計 5 回ほど行ったが, 全てで水素の発生が確認できた. 3 回目を除く結果では, 検知剤の全てが青色に代わり, 測定することができなかった. 特に 4 回目の結果では, 検知剤が紫色に変わるほどの水素濃度を確認することができた(図 88).

5.2.5 の暗緑色のニッケル触媒(NiO)を用いた実験(表 10)と比べて, かなり高い水素濃度を示した.

表 13.黒色ニッケル触媒を用いた水蒸気改質の水素測定

	触媒の種類	触媒の質量	燃焼時間	水素濃度
1 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上
2 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上
3 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.50%
4 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上
5 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上



図 88.4 回目の実験の水素濃度

5.6.6 考察

触媒の変化について、空気中での燃焼により、黒色のニッケル触媒が NiO の酸化によるものではないことが考えられた。一方で、メタンガスで満たした試験管内で変色したことから、 NiO が還元して Ni に変化したことも予想したが、 Ni は銀白色の金属であることから物質的な特徴が見られない。また、黒色のニッケル触媒を空気中で燃焼を試しても、元の暗緑色に戻らないことから、還元とも異なる反応であること示唆された。酸化や還元ではないことから、 Ni にメタンが付加されたことを考えた。これは、メタンガスで満たされた試験管内で起きた変化であることや、有機物金属錯体が改質に高い水素脱離の反応を示すこと⁸¹⁾が根拠となっており、本実験で生成した黒色のニッケル触媒は、メタンが付加した金属錯体である可能性が考えられた。

黒色のニッケル触媒を用いた水蒸気改質であるが、全体的に高い水素生成を確認することができており、生成実験として十分な結果であったと考える。また、本実験での結果(表 13)と NiO を用いたものの結果(表 10)を比べたとき、本実験で使った黒色のニッケル触媒の方がかなり高い活性度合を示した。

また、全ての実験において、触媒を変えず使用したが、水素生成量の低下などは見られず、継続した活用を見込むことができた。これにより、水の分解によって生じる酸素イオン(O^{2-})や、メタンの分解によって析出する炭素による活性の劣化を考慮せずに使い続けられることが示された。

表 13 において、3 回目の結果は他のものより低い水素濃度を確認することができた。この要因として、実験時の触媒の表面積が関係していることが考えられた。1, 2, 4, 5 回目の実験では試験管を横にして、触媒が全体に広がるように調整していた。しかし、3 回目の実験のみ試験管を縦にしてしまい、触媒が試験管の底の部分に集まってしまった。そのため、メタンガスや水蒸気と触媒と反応する面積が小さくなってしまい、改質がうまく進まなかったと考えられた。また、検知管での採取の仕方で外部の空気がはいってしまい、適切に測ることができなかったことが考えられた。

5.7 黒色ニッケル触媒と水滴を用いた改質の検討

本実験では, 5.4 で行った水滴を用いて改質において, 黒色ニッケル触媒を用いることで, 水素生成量の向上が可能かどうかを確認することを目的とした.

5.7.1 使用した原料及び器具

本研究では生成装置の簡易化と水素の生成量の向上を目指し, 水滴と黒色ニッケル触媒を組み合わせた改質方法の検討を行った. 5.4 では水滴による改質を行うことができたが, 水素の生成量が微量であった. しかし, 5.7 の実験で確認できた黒色ニッケル触媒を用いることで, 水滴でも水素の生成量を確保できると考えた.

本実験では, 予め試験管内に水 1 滴と黒色ニッケル触媒 450 mgを入れて実験することを計画した. また, 実験は複数回行うが, 黒色ニッケル触媒は同じものの再度利用した.

5.7.2 実験手順

本実験では, 5.4.2 の実験手順と同じように, 高純度メタンガスと水を試験管に密閉し, ガスバーナーで 30 分間の部分燃焼を行い, 水素の生成を促した.

5.7.3 黒色ニッケル触媒と水滴を用いた改質による水素生成の結果

黒色ニッケル触媒と水滴 1 滴を用いた改質方法の実験では, 水素発生を確認することができた(表 14). 水素検知管は青色に変色しており, 変色した部分はメモリを超えたため, 生成した水素濃度は 0.80%以上であると見られた. また, 3 回行った実験では全てで水素を確認でき, その濃度は 0.80%以上であった.

表 14.黒色ニッケル触媒と水滴 1 滴を用いた改質方法の水素測定

	触媒の種類	触媒の質量	燃焼時間	水素濃度
1 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上
2 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上
3 回目	黒色ニッケル触媒	450 mg	30 分	0.80%以上

5.7.4 考察

黒色ニッケル触媒と水滴 1 滴を用いた実験では水素を確認することができ, 全ての濃度が 0.80%以上であることがわかった. これにより, 簡易的な方法を用いて, 水素の生成量を十分に確保する方法が確立できたと考える. 本実験方法は 5.4 での実

験方法に比べ、使用した水滴が 1 滴であることから、効率的な生成であることに加え、試験管の損傷を防ぐことができた。また、表 12 と表 14 の生成量を比較しても、十分なものであり、安定的であった。

同じ黒色ニッケル触媒を何度も利用しても、生成量が変化しなかったことから、継続した活用を見込むことができた。5.4 では触媒が水に濡れたため、活性度合が低下したと考えられていたが、黒色ニッケル触媒では活性の劣化を考慮せずに使い続けられることが示された。

5.7 まとめ

実験室にある器具のみで作った装置で水蒸気改質を行えたため、学校現場での教材化は可能であることが分かった。本研究では 30 分の燃焼を行うことにより、水素の生成を確認することができた。また、水素の生成量と燃焼時間や範囲に関係性があり、高濃度の水素を生成するためには、長時間や広範囲の燃焼が必要であることがわかった。本研究では、水蒸気を用いる部分に危険性があつたが、液体の水を数滴用いることで、生成手順の更なる簡易化、安全面の強化を図ることができた。

教育現場で水蒸気改質の実験を行う場合、本研究の基準である 30 分間の燃焼による方法や、10～15 分間の燃焼による収率が低い生成方法、ガスバーナーを 2 つ使用した収率が高い生成方法など、授業時間や安全性の観点から、実験内容を切り替えることができるようになった。授業に合わせた実験手順や、その特徴を利用して燃焼時間や範囲と水素生成量を比較するような授業をデザインすることができると考えられた。

本研究で取り扱っている水素は、爆発しやすく非常に危険な化学物質である。また、生成実験でも試験管を高温で熱する部分や、燃焼の途中で試験管を振って触媒と水蒸気の接触状態を良くするといった場面で危険性があつた。銅管を熱して水蒸気を生成する手順もあるが、水蒸気は高温かつ透明であるため、火傷の危険性があつた。このように多くの危険性があるため、学校教育で実践する場合、指導者がしっかりと注意することや、演示実験を行う方が良いと考えた。

現時点では短時間で高濃度の水素を発生させるために、触媒や加熱方法に改善の余地があると考えられる。黒色のニッケル触媒を用いた水蒸気改質では、高い水素生成と継続的な使用を確認することができたが、短時間での生成が確認できていない状況である。生成される水素の濃度が、燃焼時間に依存するものなのか、触媒に触れる表面積に依存するものなのかを明確にする必要がある。また、触媒の酸化や炭素質の析出による活性劣化等を考慮し、酸素を吸収する化学物質や金属錯体、触媒担体の酸点を中和し水蒸気を活性化させる K, Mg, Ca などのアルカリ金属、アルカリ土類金属を添加することを考えられた。

第 6 章 アンモニア燃料の研究

6.1 研究内容

6.1.1 アンモニアの基礎物性

アンモニアは分子式が NH_3 で表される無機化合物である。アンモニア分子は窒素を中心とした四面体構造を持っており、各頂点には 3 つの水素分子と 1 対の非共有電子対を持っている。常温・常圧では無色で、刺激臭のある可燃性の気体となっている。水に良く溶け、溶液は塩基性を示す、塩基性の程度は水酸化ナトリウムより弱い²²⁾。化学工業では基礎的な窒素源として重要である。また、人間の体液と反応し重篤な皮膚薬傷及び目の損傷の原因となり、生体において有毒である⁸⁵⁾。

アンモニアを燃料として活用する場合に、有利にはたらく特徴がいくつかある。まず、アンモニアの生産についてだが、以下に化学反応式で示しているように窒素と水素からアンモニアを生成することができ、既にハーバー・ボッシュ法による大量生産の方法が確立されている²¹⁾。これは、第 1 章の 1.4 でも言及しているように、日本で供給しているアンモニアの 4 分の 3 は、国内で生産したものであり、他の資源に比べて生産体制が整っている。

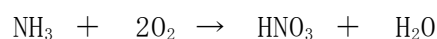


2 つ目の特徴として、アンモニアは高い圧力を加えることで室温でも液化できること。また、ある程度低く温度であれば、常圧でも液化することができる。さらに、液化水素と比べて、1.5～2.5 倍程度の高い体積水素密度を持つことが上げられる。このように液化しやすい性質をもつことから、すでに貯蔵や運搬についての豊富なノウハウが産業界に蓄積されている²⁰⁾。燃料として期待されているメタン⁸⁶⁾、水素⁸⁷⁾と比較すると、アンモニアの沸点・融点⁸⁵⁾が他の気体の融点より遙かに高く、液化することが容易であることが分かる(表 15)。このため、輸送等がかなり行いやすいと考えられる。

表 15. アンモニアと他の気体型資源との沸点・融点比較

気体	沸点(℃)	融点(℃)
アンモニア	-33.35	-77.70
メタン	-161.0	-182.5
水素	-235.0	-259.1

3つ目の特徴として、アンモニアは燃焼によって二酸化炭素を排出しない物質であること。アンモニアと酸素の以下の化学反応式で示されるように、炭素が含まれていないため、温室効果ガスを排出しないことがわかる。



最後の特徴として、水素のキャリアになることができ、アンモニアを分解することで、水素と窒素を生成することができる。これは、熱分解による反応であり、以下の化学反応式より、アンモニアを熱することで、水素、窒素を発生させられる⁸⁸⁾。



このように、アンモニアは燃料として様々な特徴を持つ。特に直接的に燃焼に用いることで、二酸化炭素を排出しない燃料として活用することができ、将来的には、石炭との混焼が予定されている²³⁾。また、熱分解を行うことで水素を生成することができ、水素キャリアとしての能力を有する。アンモニア自体が融点の関係から、極めて輸送が行いやすくなるなどもあり優れた燃料であるといえる。これらの点が、アンモニアが将来的に燃料として期待されている。

一方で、燃料として用いる場合に問題点もある。1つ目はアンモニアを燃焼するとき、難燃性の燃料であることから単体で用いることが難しいといった点である。標準状態において、各気体と各種燃料の熱的性質と燃焼特性⁸⁸⁾を比較した場合に、最大燃焼速度が7 cm/s程度であるため、その速度が最も遅いことがわかる。また、最高断熱火炎温度も1750℃程度で低く、最低時着火温度が651℃で高いため、燃焼の継続が起こりにくい。可燃当量比範囲が0.63から1.4と、爆発の範囲が狭い(表16)。このように、現在エネルギー資源として活躍している気体と比べると、実燃焼器の燃料としてアンモニアを用いることは難しい。もう1つは、燃焼によって生じたHNO₃が空気中の酸素と反応し、窒素酸化物(NO_x)ができてしまうことである。窒素酸化物は硫酸酸化物とともに酸性雨の要因になることから、排出削減が望まれている。酸性雨の影響は全国的に見られ、各地でpHは5.00前後になっており、弱酸性の雨が降っていることが確認できる⁸⁹⁾。このことから、アンモニア燃料に活用において、いかに窒素酸化物を生成しないか、窒素酸化物を取り除くことが重要な点になっている。本研究では燃焼速度や燃焼温度対し、酸素を富化することにより⁹⁰⁾、燃焼の継続を確認や、アンモニアと酸素濃度を混合気体による窒素酸化物(NO_x)を排出しない方法について検討もしていく。

表 16.アンモニアと他の気体の熱的性質と燃焼特性

燃料種	アンモニア (NH ₃)	プロパン (C ₃ H ₈)	メタン (CH ₄)	水素 (H ₂)
可燃当量比範囲(-)	0.63～1.40	0.51～2.51	0.50～1.69	0.10～7.17
最大燃焼速度(m/s)	0.07	0.43	0.37	2.91
最低時着火温度(℃)	651	432	537	500
最高断熱火炎温度(℃)	1750	2020	1970	2120

6.1.2 研究内容

アンモニアはハーバー・ボッシュ法といった生産技術が確立されており、日本でも消費量の 8 割が国内生産となっている。また、燃焼速度が石炭と似ているため単体や混合での使用ができ、代替資源として有効性をもつ。アンモニア燃料の特徴として、「アンモニアは可燃性である」「融点が高く液化しやすい」「熱分解により水素が生成可能」といったものがあり、資源としての可能性が広がっている。このような性質から、実験・観察などの体験的な学習を計画しやすく、エネルギー教材として適している資源でもあると考える。しかし、教材として用いた実践例がなく、エネルギー資源として認知が浸透していないようにも感じる。アンモニアのエネルギー資源としての有効性を広く認知してもらうため、学校教育等で教材として導入するべであると考えた。アンモニア燃料を教材化するにあたり、広く扱うことができるような実験を創出する必要がある。そのため、実験材料や器具は実験室等で手に入りやすいものであり、実験手順はシンプルであるべきだと考えた。

「アンモニアは可燃性である」については単体燃焼だけではなく、酸素富化による燃焼速度の関係からアンモニアと酸素の混合気体をつくり、燃焼とのその継続性を確認した。また、アンモニアは燃焼すると窒素酸化物を生成することから、混合気体の割合を調整し、窒素酸化物の排出量の削減を試みた。「融点が高く液化しやすい」では、低温下におけるアンモニアの液化(凝縮)のしやすさを、他の気体と比較しながら確認した。「熱分解により水素が生成可能」では、アンモニア改質による水素生成をし、水素キャリアとしての能力を確認した。本研究では教材化を目的としているため、学校でも入手・用意することができる簡単な装置での実験を検討した。

6.2 アンモニア燃焼の検討

本実験ではアンモニアと酸素の混合割合から燃焼の有無を調べ、燃焼を確認できる実験手順の確立を目的とした

6.2.1 使用した原料及び器具

アンモニアの燃焼確認実験では以下の原料及び器具を使用した。

アンモニア燃焼で使用した原料

- ・液化アンモニア(純度 99.9%以上) (MRC ユニテック株式会社)
- ・酸素ボンベ(純度 99.9%以上) (株式会社新東)

使用した器具

- ・大型試験管(リム付 ・30×200 m/m) (IWAKI)
- ・ 60 mL シリンジ
- ・ スタンド
- ・ クランプ
- ・ ゴムチューブ
- ・ 点火棒
- ・ テドラーバッグ×2
- ・ 10 L ポリエチレン製の袋(ポリ袋)



図 89.60 mL シリンジ

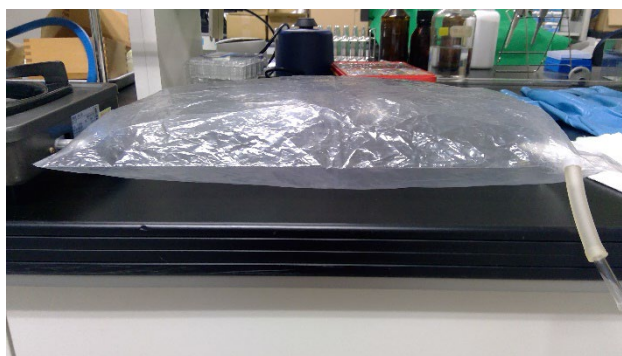


図 90.アンモニアを封入した
10L テドラーバッグ

6.2.2 ザルツマン試薬

本研究では, 燃焼反応で発生した窒素酸化物の量を測定するため, ザルツマン試薬を使用した. ザルツマン試薬は二酸化窒素がアゾ染料になることで, 赤色に発色する化学反応(図 91)となっている⁹¹⁾. 二酸化窒素が多いほど, 濃い赤色を呈する.

ザルツマン試薬(100 mL)に使用した薬品

- ・ N-1-ナフチルエチレンジアミン二酸塩酸
- ・ スルファニル酸
- ・ リン酸
- ・ 蒸留水

○ザルツマン試薬の生成

・ N-1-ナフチルエチレンジアミン二酸塩酸 5.00mg, スルファニル酸 0.500g, リン酸 3.00ml を水に溶かして 100 mL にすることで, ザルツマン試薬を生成することができる.

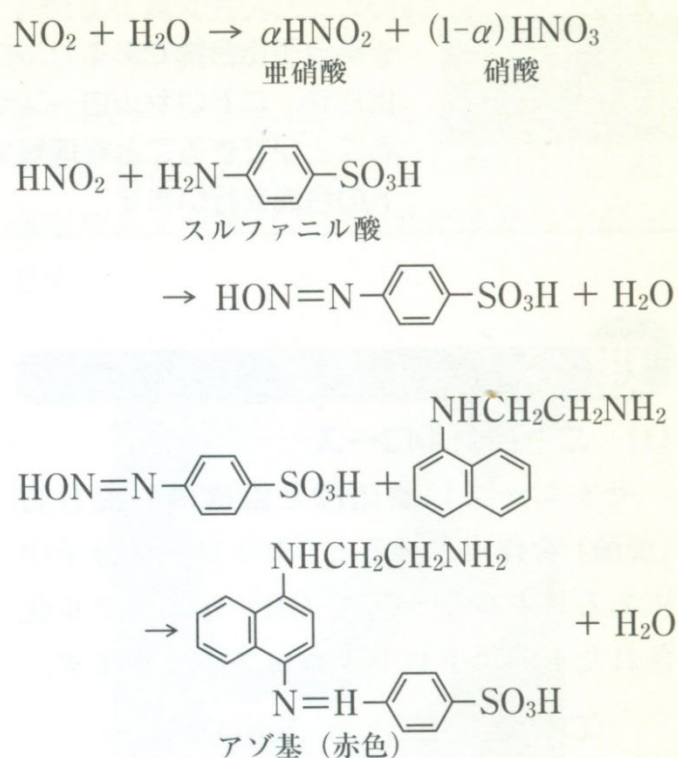


図 91. ザルツマン試薬の反応機構

引用：川村康文, 長南幸安, 秋吉博之, 三浦和彦(2013),
「実験で実践する 魅力ある理科教育-高校編-」『オーム社』



二酸化窒素が多い



二酸化窒素が少ない

図 92.二酸化窒素の量による呈色

6.2.3 酸素富化による燃焼効率の向上

アンモニアは他の燃料に比べて、燃焼しにくい物質である。燃焼性を評価する指標の 1 つとして、予混合気の層流燃焼速度がある。アンモニアの層流燃焼速度は 7.2 cm/s で最大で 8 cm/s を持つことが明らかになっている。この値は、炭化水素系の化石燃料の中で層流燃焼速度が最も遅いメタンと比較しても 23% の値である。そのため、アンモニアを燃料とした実機運用を想定した場合には、燃焼速度の改善が求められる。空気中で燃焼し続けるためには、40cm/s の層流燃焼速度が必要となる。

今回は酸素富化燃焼を用い、燃焼速度を上昇させ、燃焼し続けられるようにする。武石ら(2016)の報告によると、酸素富化燃焼では供給酸化剤中の酸素濃度を高めることで、酸化剤が火炎帯を通過する際に酸化剤中の窒素分への熱損失が低減する。そのため、火炎温度が上昇し、熱効率の向上を期待することができる。酸素を 4% 富化させると、燃焼速度は 20% 上昇することも報告されている⁹²⁾。しかし、空気中の爆発範囲が容量において 15.0%~28.0% であることから、ある一定量の酸素富化になると、燃焼が起らないことも予想される⁸⁵⁾。

そこで、本実験では酸素の量と、アンモニア燃焼について、燃焼の関係を確かめた。

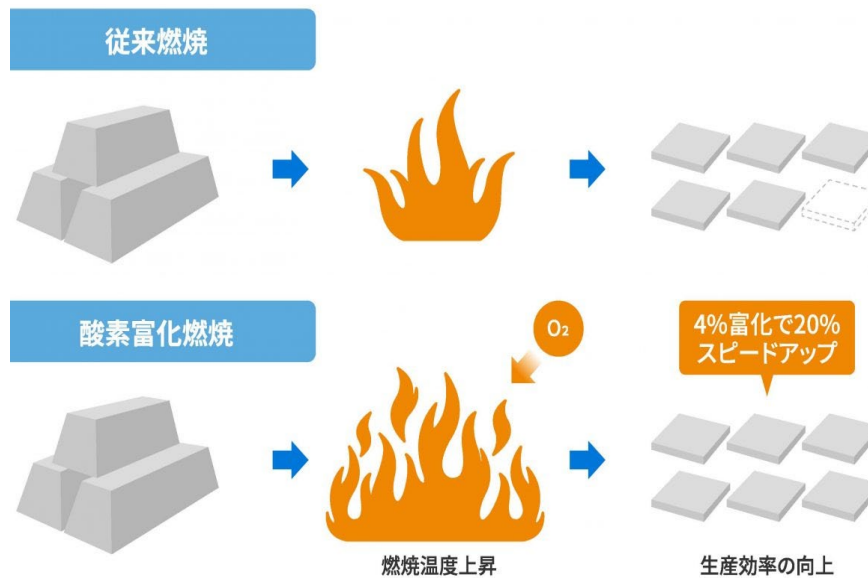


図 93.酸素富化燃焼 ⁹³⁾

引用：岩谷産業株式会社(2022),「酸素富化燃焼による CO₂発生量削減(燃料削減)」

6.2.4 アンモニア燃焼の実験装置

本実験はアンモニア燃焼の教材化に向けたものであり, 学校教育等でも実践可能なものを考えている. そのため, 実験室等で準備できる器具だけで, 安全面も確保しつつ, アンモニア燃焼について検証することを目的とした. 実験はアンモニアと酸素の混合割合から, 燃焼の有無を調べるものである. また, アンモニアと酸素の混合比で窒素酸化物の量がどう変化するか確かめた(図 94).

本研究の燃焼確認実験

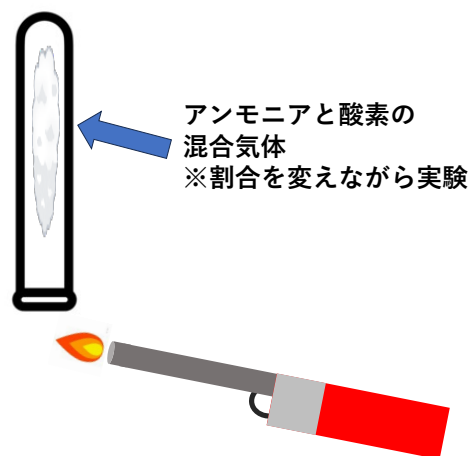


図 94.燃焼確認実験の略図

本実験は燃焼の実験であることから、突発的な爆発も予想された。そのため、安全性を確保の観点からドラフト管内で実験を行った(図 95)。また, 6.1.1 の基礎物性で言及したように, 人間の体液と反応し, 重篤な皮膚薬傷及び目の損傷の原因となる⁸⁵⁾。安全面を考慮し, 本実験ではアンモニアや酸素は, 一度テドラーバッグに封入し, そこからシリンジや傘袋に移して, 必要量を採るようにした(図 96)。テドラーバッグは密封性が高く, 外部に気体がリークしない。その性質を活用し, テドラーバッグを経由することでアンモニアを安全に採取できるように工夫した。



図 95.ドラフト管内での実験



図 96.テドラーバッグから気体の採取

6.2.5 実験手順

本実験では、アンモニアと酸素の混合気体の割合を変えながら試験管に入れ、点火棒を近づけて、燃焼が起こるか確認した。

1つのテドラーバッグに酸素、もう1つのテドラーバッグにアンモニアを封入した。1本のシリンジを用いて、混合気体の体積を 50 ml と一定にし、アンモニア；酸素の比率が 10:0, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 になるように注射器内に混合気体を作った。作った混合気体を大型試験管の中に入れ、燃焼するかどうかをそれぞれ 3 回調べる。結果が曖昧だったものについては、追加で 3 回調べ、燃焼が 3 回起こるか確認した。

燃焼についてであるが、発生した炎が試験管の下部から上部へと移動したこと(図 97)が確認できた場合のみ、燃焼と断定した。

燃焼実験の断定方法

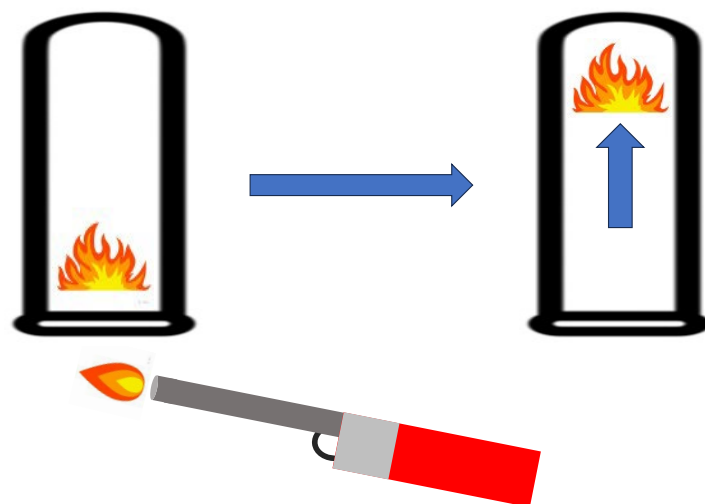


図 97.発生した炎が試験管の下部から上部へと移動

6.2.6 燃焼実験の結果

上記で決めた断定方法より, 燃焼が成功した場合には表に○を, 失敗した場合には×, 断定が難しい場合には△, 実験していない箇所には-を記した(表 17).

燃焼が確認された混合割合は, アンモニア : 酸素 = 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 であった. 燃焼の特徴として, 炎が試験の下部から上部へと移動し, その際に「ピー」と甲高い音になった. アンモニアの割合が多くなればなるほど, 音が高く大きくなることが確認できた. また, アンモニア : 酸素 = 2:8 では, 高い音が聞こえたが, 炎が見えなかった. 一方で, 酸素の割合が多くなればなるほど, 炎がゆっくりと移動することが確認できた.

アンモニアのみを試験管に入れた燃焼では, 点火棒を近づけた部分で, 火が大きくなるが, 爆発・燃焼といったものが確認できなかった.

表 17. アンモニアと酸素の混合割合における燃焼の有無

NH ₃ : O	10:0	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
1 回目	×	×	△	○	○	○	○	○	○	×
2 回目	×	×	△	○	○	○	○	○	○	×
3 回目	×	×	△	○	○	○	○	○	×	×
4 回目	×	×	-	-	-	-	-		×	×
5 回目	×	×	-	-	-	-	-		×	×
6 回目	×	×	-	-	-	-	-		×	×

6.2.7 混合割合における窒素酸化物(NO_x)の濃度測定

窒素酸化物(NO_x)は, 森林を枯らす光化学スモッグ, 光化学オキシダントや酸性雨の原因となるため, 窒素酸化物(NO_x)の排出量を抑制しなくてはならない. このような現状から, 本研究では燃焼が成功した範囲について, それぞれが燃焼した際にどれくらいの窒素酸化物(NO_x)が発生するのかについて検証を行う. 窒素酸化物の測定として, ザルツマン試薬を用いて, その呈色の濃さで比較した. 検証する範囲として, アンモニア : 酸素 = 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 とする. また, アンモニアの量で窒素酸化物の量に変化するため, アンモニアは 20 mL とし, 酸素の量を変えることで, 混合割合を調整した.

6.2.8 実験手順

本実験では気体のリークを可能な限り抑えるために、ポリ袋内に試験管を入れて実験を行った。試験管内にアンモニアと酸素の混合気体を入れて、点火棒を近づけて燃焼を確認後、ザルツマン試薬で窒素酸化物の生成量を測定した(図 98)。

まず、アンモニアを 20mL で固定し、シリンジで用いてアンモニア：酸素＝3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 の混合気体を作る。大型試験管をスタンドに取り付け、その上にポリ袋をかぶせ、半密閉系を作る。点火棒で混合気体を燃焼後、すぐにポリ袋を縛り 2 分放置する。2 分後にザルツマン試薬 2ml をポリ袋に入れる。2 分間ポリ袋を振り、ザルツマン試薬の色の変化を確認する。

※燃焼後に放置したのは、発生した一酸化窒素が酸素と結びつき、二酸化窒素に変化するのを待つためである。



図 98.ポリ袋を被せた実験装置

6.2.9 窒素酸化物の結果

本実験では全ての燃焼で、ザルツマン試薬は呈色を示した。ザルツマン試薬は二酸化窒素の量が少なければ少ないほど、薄い色を示す。図 99 は左から混合割合が、アンモニア：酸素=3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 である。本実験では、アンモニア：酸素=7:3 のとき、ザルツマン試薬は 1 番薄い赤色を呈した。

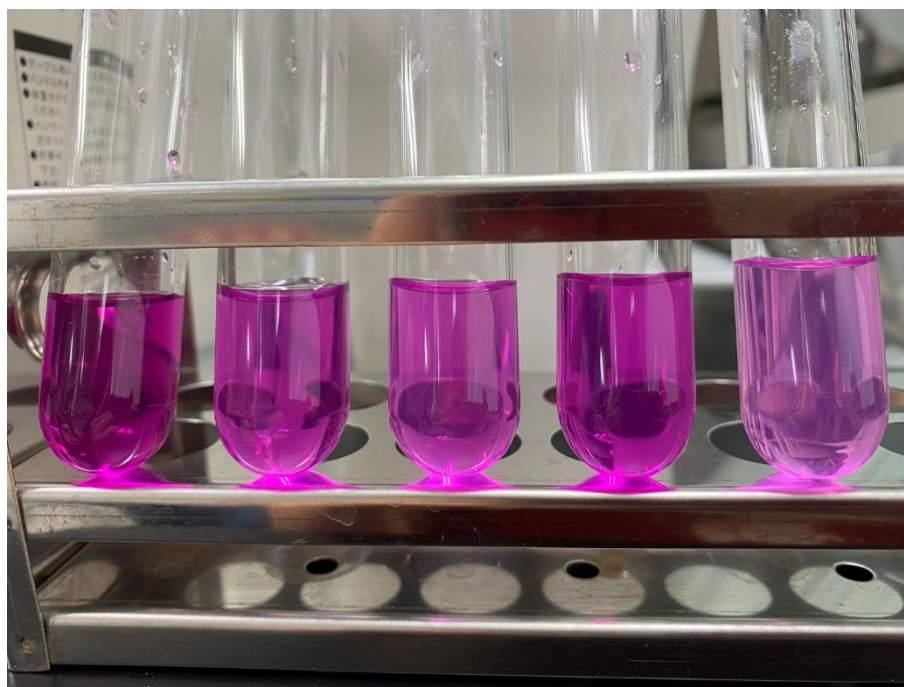


図 99.各混合気体における呈色の濃さ
左から,アンモニア：酸素=3:7,4:6,5:5,6:4,7:3

6.2.10 考察

本研究において、この実験手順からアンモニア燃焼の確認ができる方法を確立した。本実験では空気中でアンモニア単体の燃焼が確認できなかったことから、単体での燃焼が困難であることがわかった。これに対し、酸素を富化することで燃焼が起こることがわかり、アンモニアと酸素の混合気体で、アンモニア：酸素=3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 の割合のときに確認することができた。また、酸素が一定(アンモニア：酸素=7:3)以上増えると、燃焼の速度が遅くなることがわかった。

燃焼速度において、酸素富化されることで、その速度は大きくなることが報告されているが⁹²⁾、酸素が増えすぎることによって可燃性ガスどうしの距離が遠くなり、燃焼が起こりづらくなったのではないかと考えた。可燃性ガスと酸素の混合割合が理想的なものであれば、1つの爆発が次の可燃性ガスに繋がっていく連鎖反応を起こしやすい。しかし、酸素によって、可燃性ガスの距離が空きすぎると、次の反応に繋がりにくくなると考えた(図 100)。

また, 実験において, アンモニア : 酸素 = 8 : 2 でも燃焼が見られる場合もあり, 空気中の爆発範囲 15.0%~28.0%を超えても燃焼が起こったりした. これは, 今回の実験では開放形で実験を行ってしまったため, 空気から酸素が入ってしまい, 表 17 よりも酸素の量が多くなってしまったことが要因であること. また, 試験管内で部分的に混合割合が偏ったことが原因であることが考えられた. そのため, 燃焼が起こったり, 起こらなかったりといった現象になった.

酸素富化によるアンモニア間の距離

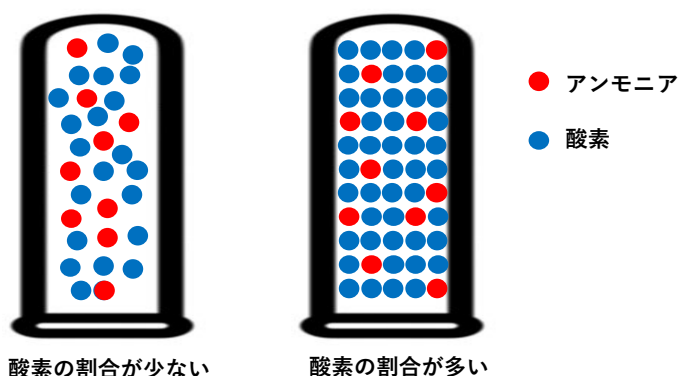


図 100. 酸素富化によるアンモニア間の距離

燃焼に関する音について, これは燃焼振動と呼ばれる現象によって, 音が生じたのではないかと考えた. 燃焼振動は, 燃焼室の中で圧力と炎とがお互いに変動を強めあうように働くことで発生する一種の共鳴現象である⁹⁴⁾. ある特定の周波数で非常に大きな振幅の圧力振動を引き起こしますことが説明されている. 本実験では試験管の筒状のものの内部で, 燃焼時に起こった圧力の波が, 逃げ場のない試験内部で移動し, 圧力振動を引き起こしたことが考えられる (図 101). そのため, アンモニアの割合が大きいと, 可燃性を多く含む混合気体となり, 圧力が大きく高い音を発生することが考えられた.

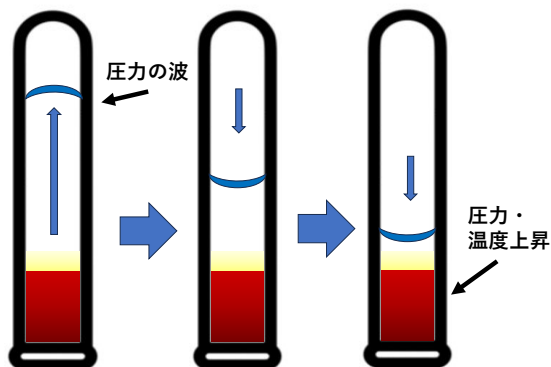


図 101. 試験管における燃焼振動

本実験では、アンモニア：酸素＝7：3 の割合のときに、窒素酸化物の生成量が最も低いことが分かった。しかし、図 99 をみるとアンモニアの混合割合が増加するにつれて、ザルツマン試薬の色が薄くなっているわけではなく、アンモニア：酸素＝7：3 のとき急激に薄くなっていることが確認できた。この要因として、1 つ目に窒素酸化物以外の物質が生成されたことが考えられた。アンモニアと酸素の反応経路は以下のとおりであり（図 102）、これは矢印が太いほど、他の反応と比べ相対的に起こりやすことを示している。この経路では、一定の条件を満たすことで、窒素酸化物以外の物質も生成することができる。アンモニア：酸素＝7：3 では、アンモニアの割合が大きいことから、 N_2 や N_2O が生成されたのではないかと考えられた⁹⁰⁾。

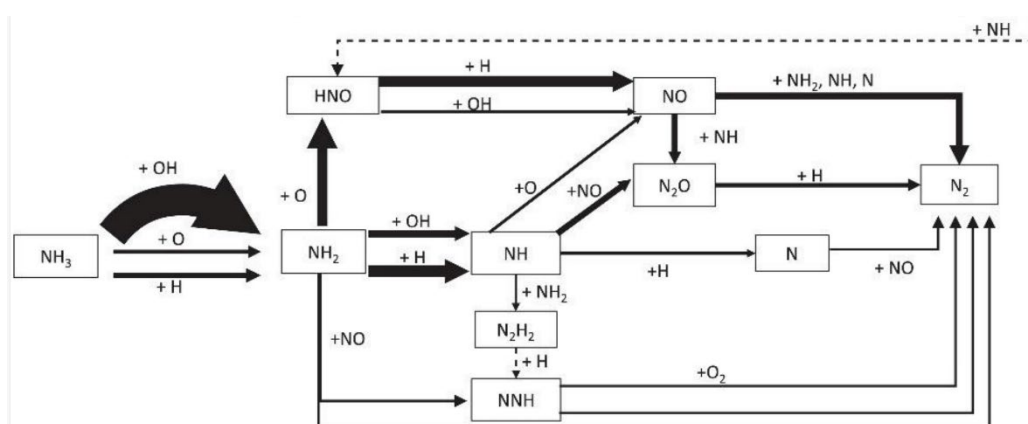
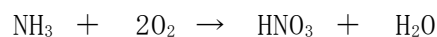


図 102. アンモニアの空気火炎の反応⁹⁰⁾

引用：武石裕行, 林潤, 赤松史光(2016),

「アンモニアを燃料とした層流予混合火炎の基礎燃焼特性」

もう 1 つ、未反応のアンモニアが残っていることが考えられた。アンモニアと酸素反応の化学反応式は以下のとおりであり、アンモニア 1mol と酸素 2mol で完全燃焼することとなる。本実験では、アンモニア量の方が多いため、反応が不完全であったことから、窒素酸化物の生成量が少なかったのではないかと考えた。



小林(2019)⁹⁵⁾の実験でも、空気中の酸素の濃度を上げ、可燃当量比範囲の上限（表 2）であるアンモニア濃度が高い方が、窒素酸化物の発生を抑制することが報告されている。しかし、可燃当量比範囲の上限である 1.40 を超えると、未反応となるアンモニアの量も増えていることも分かった。

6.3 アンモニア燃焼の継続確認実験

本研究では、アンモニアの継続的な燃焼と、窒素酸化物の生成量が少ない混合割合でも燃焼継続可能かどうかを確認方法の確立を目的とした。

6.3.1 使用した原料及び器具

アンモニアの継続確認実験では以下の原料及び器具を使用した。

アンモニア燃焼で使用した原料

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| ・液化アンモニア(純度 99.9%以上) | (MRC ユニテック株式会社) |
| ・酸素ボンベ(純度 99.9%以上) | (株式会社新東) |
| ・超高純度アルゴン(純度 99.9999%以上) | (太陽東洋酸素株式会社) |

使用した器具

- ・ビニールの傘袋(縦 650mm 半径 40 mm)×2
- ・スタンド
- ・クランプ
- ・ゴムチューブ
- ・点火棒
- ・テドラーバッグ×2
- ・Y 字アダプター(Y 字管)

6.3.2 アンモニア燃焼継続の実験装置

本実験はアンモニアの継続的な燃焼の教材化に向けたものであり、簡易的な装置でもアンモニアの継続的な燃焼を確認することが目的である。発電では常に燃焼を起こす必要があり、単発的な爆発ではなく、継続的な連鎖反応でなくてはならない。そのため、本実験装置でもアンモニアと酸素の混合気体から、継続的な燃焼ができるかを確認した。

本実験では1つの傘袋にアンモニア、もう1つの傘袋に酸素とアルゴンガスを封入した。この2つをY字と繋ぐことで、簡易的なガスバーナーを作った(図 103)。アルゴンガスの量を変えることで、アンモニアと酸素の混合割合を変化させた。本実験では、アンモニア：酸素=7：3にする関係から、酸素の傘袋のみにアルゴンガスを封入した。

本研究では傘袋毎に気体を分け、Y字管で気体が合流できるようになっている。1つの傘袋で気体を混合させると、燃焼の炎が逆流した時に爆発を起こす可能性がある。そのため、本実験では気体を分けて行った。

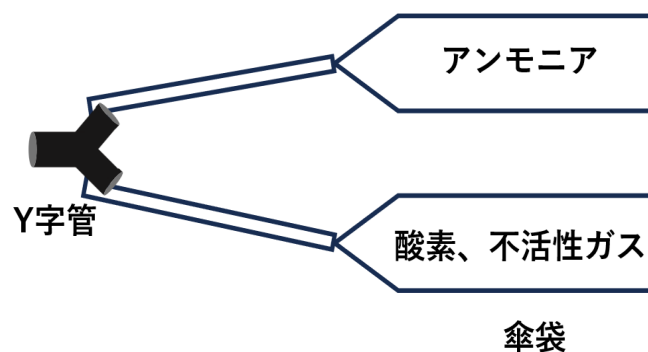


図 103.燃焼継続実験の略図

6.3.3 実験手順

本実験はアンモニア：酸素の割合が 1：1 と 7：3 のもので行う。

1 つの傘袋にアンモニア, もう 1 つの傘袋に酸素とアルゴンガスを封入する. それぞれの傘袋とゴムチューブを繋げ, Y 字管と結びつける. Y 字管から出て来た気体に火をつけ, 燃焼するかどうかを確認する (図 104).



図 104.燃焼継続の実験装置

6.3.4 アンモニア：酸素=1：1 で実験結果

アンモニア：酸素=1：1 で混合した気体では, 継続的な燃焼を確認することができた(図 105). 傘袋を押している間は途切れることなく, 燃え続けており, 安定的な燃焼であった. また, 本実験では, 炎の逆流等は起こらなかった.

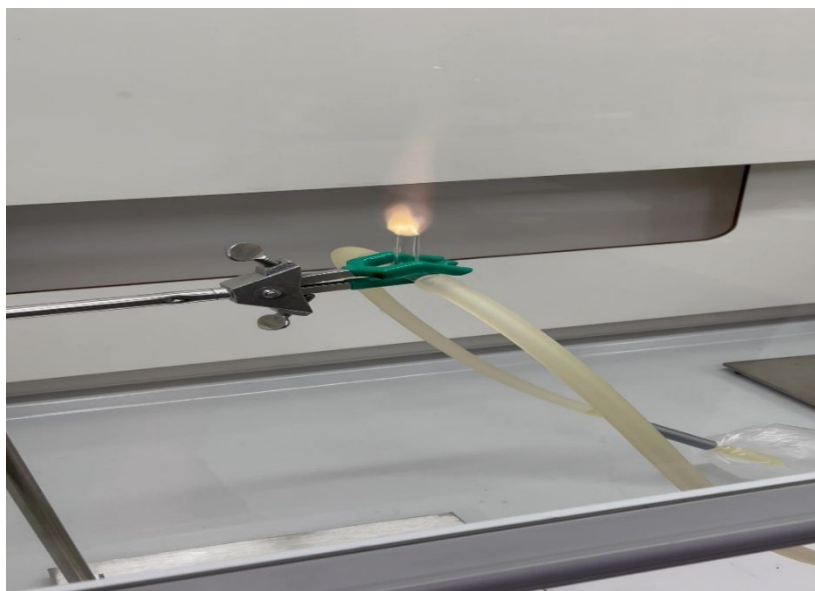


図 105.アンモニア：酸素=1：1 での継続的な燃焼

6.3.5 アンモニア：酸素=7：3(窒素酸化物の生成量が少ない)で実験結果

アンモニア：酸素=7：3 で混合した気体では, 一部分で継続的な燃焼を確認することができた(図 106). 傘袋を押している間, 何度も火が付いたり消えたりしていた. 途中で継続的な燃焼が見られ, 5 秒間ほど燃え続けた.

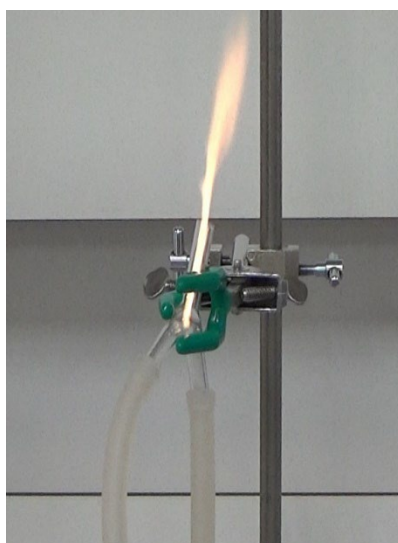


図 106.アンモニア：酸素=7：3 での継続的な燃焼

6.3.6 考察

本研究において、この実験手順からアンモニア燃焼の確認ができる方法を確認した。また、窒素酸化物の排出量が少ない混合気体でも、ある一定の継続性を持つことがわかった。

本実験では、アンモニア：酸素＝1：1の割合で安定的な燃焼を確認することができた。これは、酸素富化により燃焼温度や燃焼速度が向上したため、連鎖反応が起こりやすくなったことが要因であると考えられた。

一方で、アンモニア：酸素＝7：3の燃焼実験では途中で火が消えたり、火が付にくかったりと、不安定な面が見られた。また、燃焼の継続性もアンモニア：酸素＝1：1と比べても、短いものであった。この要因として、酸素濃度にバラつきがあったためであると考えた。本実験では混合割合を調整するため、酸素とアルゴンガスを同じ傘袋に封入している(図 103)。気体が均一に混ざるように心掛けていたが、気体を放出する時に、酸素とアルゴンガスに偏りができたと考えられる。また、気体を押し出す力も常に一定ではないため、アンモニアと酸素の放出量が均一ではなかったことも要因の1つではないかと思う。

本研究では、6.2の実験結果(表 17)や、空気中の爆発範囲が容量において 15.0%～28.0%であることから、可燃性の気体と酸素が混合しない状態にして燃焼が起こらない環境をつくった。アンモニアと酸素を異なる傘袋に入れたため、実験自体は特別な器具を用いらず、一定の安全性を確保することができた。しかし、燃焼実験では気体を燃やす前にアンモニアの一部が放出されたり、不完全な燃焼でアンモニアが残り続けたりなど、一部安全面に欠ける場面も見受けられた。学校等で実験を行う場合は、小型のドラフト管や換気の徹底、実験場所の選定などを気を付けなくてはならないと感じた。

6.4 アンモニアの融点比較の実験

本研究ではアンモニアの輸送のしやすさを,他の資源となる気体と融点を比較して明示することを目的とした.

6.4.1 使用した原料及び器具

アンモニアの融点比較の実験では以下の原料及び器具を使用した.

アンモニア燃焼で使用した原料

- ・液化アンモニア(純度 99.9%以上) (MRC ユニテック株式会社)
- ・メタンガス(純度 99.9%以上) (太陽日酸株式会社)
- ・水素ガス(純度 99.9%以上) (岩谷産業株式会社)
- ・2-プロパノール(純度 98.0%以上) (富士フイルム和光純薬)
- ・ドライアイス

使用した器具

- ・ビニールの傘袋(縦 650mm 半径 40 mm)×2
- ・スタンド
- ・クランプ
- ・ゴムチューブ
- ・デュワー瓶



図 107.デュワー瓶

6.4.2 実験手順

本実験はアンモニアの輸送のしやすさを、他の気体との融点差(液化のしやすさ)の比較で、明示することを目的としている。液化により体積が縮小することを、視覚的に分かりやすくするために傘袋を用いた。傘袋は容量が大きいので、凝縮した物質が見やすいといった特徴がある。

実験では、まず、同じ容量の傘袋を用意し、それぞれにメタン、水素、アンモニアを封入する(図 108)。ドライアイスと熱媒体として 2-プロパノールを用いて、3 つの傘袋を使って同時に冷却(図 109)し、液化のしやすさを確認した。



図 108.メタン,水素,アンモニアを封入した傘袋
左からメタン,水素,アンモニア



図 109.ドライアイスを用いた冷却

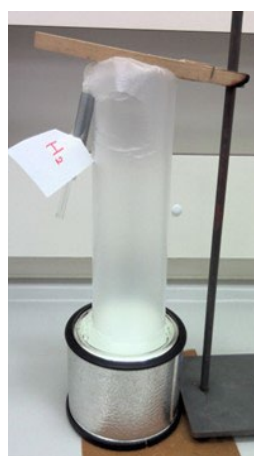
6.4.3 液化のしやすさの比較実験の結果

ほとんどの物質は凝縮, 凝固するにつれて, 体積が縮小する. 本実験ではアンモニアの凝縮のしやすさを, ドライアイスを用いて他の気体との比較から確かめることができた.

一方で, メタンと水素は, 凝縮の様子をみることができなかった(図 110). また, 時間が経過しても, 特に変化は見られなかった. また, ドライアイスによる傘袋の劣化・破損等は見られなかった.



メタン(CH_4)



水素(H_2)

図 110.メタン・水素のドライアイス冷却

アンモニアは, 時間経過とともに徐々に体積が減少していき, 袋がしぼんでいく様子が確認できた(図 111). また, ある程度まで体積が減少すると, 傘袋内部で, アンモニアが液体になっていた. 傘袋を 2-プロパノールの熱媒体から取り出すと, アンモニアが液体から気体に変化する様子を確認することができた.



アンモニア(NH_3)



液化したアンモニア

図 111.アンモニアのドライアイス冷却とその変化

6.4.4 考察

本実験ではアンモニアの凝縮のしやすさを、ドライアイスを用いて他の気体との比較から、視覚的に明確にさせることができた。

アンモニアのみで凝縮が見られ、液化だけでなく体積の縮小なども観察することができた。他の気体については、数値からその融点(表 15)ではドライアイスを用いても、凝縮しないことがわかる。しかし、本実験では実物を比較して、アンモニア以外の気体ではこの変化が起こりにくいことを示すことで、アンモニアが如何に輸送を行いやすいのか、他の気体にはない化学的な特徴を視覚情報からわかるようになっている。また、透明な傘袋を用いたため、傘袋内部でどういった変化が起こっているのか、わかりやすくなっている。

凝縮の実験には圧力をかけて液化させるものもある。しかし、この加圧する実験では、高圧にするための実験器具、高圧に耐えられる容器等が必要となる。また、凝縮は大量の気体が存在しないと、その液化の様子が確認しにくい。こういった点から、本研究の傘袋用いた方法は、加圧せず専門的な器具を用いないことから、簡易的で安全な手順で、アンモニアの液化を伝えられやすいものとなっていると考えられた。

本実験ではアンモニアの液化が起こっているが、液体アンモニアは、皮膚に触れた場合や眼に入った場合、重篤な損傷をもたらすとされている。そのため、本実験を学校教育等で行う場合、実験工程に気を付け、演示実験などの工夫をして、安全を確保する必要がある。

6.5 簡易的なアンモニア熱分解の検討

本研究では, アンモニアが水素キャリアとしての能力をもつことを, 簡易的な装置をつくり, アンモニアの熱分解による水素生成を行うことを目的とした.

6.5.1 使用した原料及び器具

簡易的なアンモニア熱分解による水素生成の確認には, 以下の原料及び器具を使用した.

水素生成で使用した原料

- ・液化アンモニア (純度 99.9%以上) (MRC ユニテック株式会社)
- ・超高純度アルゴン (純度 99.9999%以上) (太陽東洋酸素株式会社)
- ・酸化ニッケル(II) (NiO) (純度 99.9%以上) (富士フイルム和光純薬株式会社)

使用した器具

- ・大型試験管 (リム付 ・ 30×200 mm) (IWAKI)
- ・ 300 mL 三角フラスコ
- ・ ゴム栓 9 号×2 (2 穴, 1 穴)
- ・ スタンド
- ・ クランプ
- ・ シリコンチューブ (外径 12 mm×内径 6 mm)×4
- ・ 三方コック×2
- ・ L 字ガラス管 (外径 6 mm×内径 4 mm)×2
- ・ 風船×2
- ・ 輪ゴム
- ・ ガスバーナー×1
- ・ 点火棒

水素検出に使用した物

- ・ 真空法ガス採取器 AP-20 (KITAGAWA) (光明理化学株式会社)
- ・ 北川式ガス検知管【水素】 (137U) (光明理化学株式会社)

6.5.2 水蒸気改質の水素生成装置

本研究はアンモニアの水素キャリア能力を提示する教材化に向けたものであり,簡易的な装置によるアンモニアの熱分解である.そのため,実験室等で準備できる器具だけで,アンモニアの熱分解が可能かどうかを検証することが重要であった.実験手順では,実験装置を組み立て,アンモニアから水素が生成できるかどうか確かめた.第5章の水蒸気改質(図64)で用いた実験を参考にした(図112).

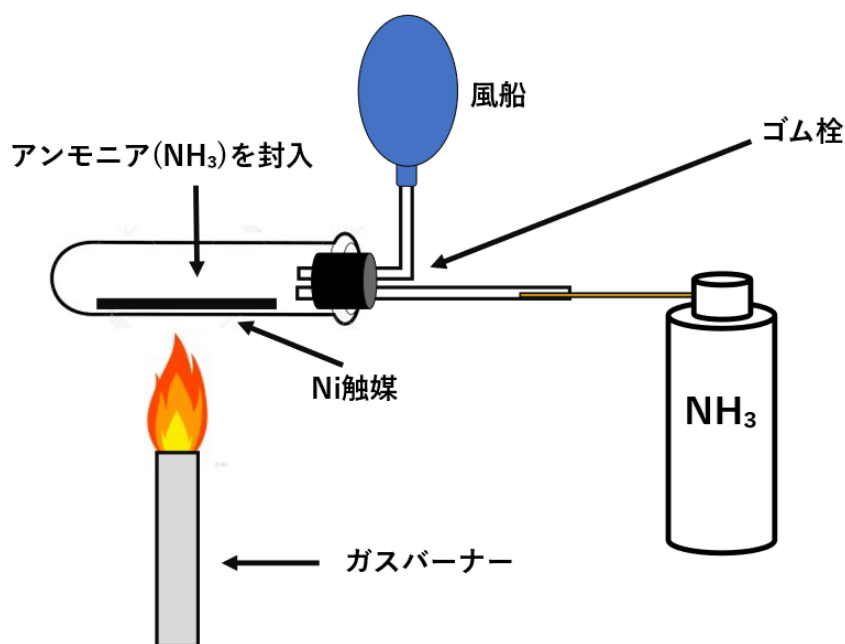


図 112.本実験で用いたアンモニア熱分解の略図

6.5.3 実験手順

本実験では,略図を参考に実験装置を組み立てた(図113).アンモニアと触媒とを試験管に密閉し,ガスバーナーで30分間の部分燃焼を行うことで,水素生成を促した.

まず,ニッケル触媒を電子天秤で450 mgを測り取り,大型試験管に充填する.試験管にアルゴンを3分間流し,管内を不活性ガスで満たす.アンモニアを充填した後,試験管の上部には風船を接続する.試験管をガスバーナーで加熱し,たまに試験管を振って触媒と気体の接触状態を良くする.さらに数分後,試験管と風船の間のコックを開いて気体を採取する.30分間の燃焼した後,ピンチコックを占めてから(図13),加熱を終了して風船内を取り外し,風船の中の水素を測定する.



図 113.本実験で組み立てたアンモニア熱分解装置

6.5.4 アンモニアの熱分解による水素の濃度

ニッケル触媒を用いたアンモニアの熱分解では、水素の生成を確認することができた(表 18). 生成実験は、再現性の確認も含めて合計 5 回ほど行ったが、全て実験で水素の発生が確認できた. 1 回目の実験は全体的に蒼色に変色しており、0.80%の水素が得られた. また、2 回目と 5 回目は変色が、検知管の範囲をこえたため、0.80%以上の水素が発生したとみられる(図 114). しかし、3 回目と 4 回目では、検知剤が黄緑色に変化したため 5.2.2 の「検知剤の変色」と照らし合わせると、0.10%未満の検出であると判断した.

表 18.アンモニア熱分解による水素測定

	触媒の種類	触媒の質量	燃焼時間	水素濃度
1 回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.80%
2 回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.80%以上
3 回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.10%未満
4 回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.10%未満
5 回目	酸化ニッケル(Ⅱ)	450 mg	30 分	0.80%以上



図 114.5 回目の水素検知管

6.5.5 考察

アンモニアの熱分解による水素生成であるが, 全実験で水素生成を確認することができ, 生成実験として十分な結果であったと考える. この結果から, 水素キャリア能力を提示する実験方法を確立したと考える.

水素が生成できた点として, 水蒸気改質同様, ニッケルの触媒活性の度合が関係していると考え. ニッケル触媒は活性度合が大きいことから, 本研究のアンモニアの熱分解にも適用され, アンモニアの分解が促進されたと推察される⁸¹⁾. また, アンモニアの熱分解に必要なエネルギーが小さく, 吸熱反応で 400℃程度の温度で反応が促進する. 本実験は部分燃焼であったが, ガスバーナーの温度が 1500～1800℃であったため, 活性なエネルギーを必要以上に満たしていたことが考えられる.

本実験では水素濃度が 0.10%未満のものもあったが, これは, アンモニアが軽い気体であることから, 風船内にアンモニアが溜まってしまったこと, 水素測定の際に気体がリークしていたことが考えられる.

6.6 まとめ

多くの文献を確認すると、大きなタービン装置などを使い、実験しているものが多かった。しかし、本研究において実験室で用意できるような簡単な装置でもアンモニア燃焼を成功させることができると分かった。また、調べた限りでは、アンモニアを燃料とした実践は学校教育や出前授業等では行われておらず、本研究により、アンモニアの燃料実験が確立されたとみられる。

本研究により、単体や空中では燃焼しないアンモニアが、燃焼酸素富化により燃焼がすること確認された。また、燃焼によって発生する窒素酸化物の生成量も、アンモニアと酸素の混合割合を変えることで減少させることが分かった。ザルツマン試薬を用いた呈色濃度での確認であるが、アンモニア：酸素=7:3のときに窒素酸化物の排出量が最も少ないことが分かった。

アンモニアの燃焼継続では、アンモニア：酸素=1:1で混合することで、安定して継続的な燃焼が確認された。しかし、上記で示した窒素酸化物が少ない混合割合での燃焼では、継続的な燃焼が一部で見られるも、不安定であり簡単に炎が消えたりした。また、アンモニアのエネルギーキャリアとしての能力を確認するため、他の資源と融点の差をビニールの傘袋で比較したり、水蒸気改質の実験装置を活用し、アンモニアから水素の生成を行ったりした。このような研究から、アンモニアの燃料としての性質を確認できる実験が確立できた。

教材化における問題点として、アンモニア自体に危険性があることが挙げられる。学習指導要領では、アンモニアの取り扱いに気を付けることが明記されており、アンモニアは刺激臭だけでなく、皮膚や粘膜に対し痛みのある反応が起こる。また、液化アンモニアは大変危険であるため、実験を行う場合は安全面で気を付けてなくてはならない。

第7章 水産高等学校での授業実践

7.1 研究内容

7.1.1 実践目的

第4章の研究により、メタンハイドレートの「簡便的な生成方法」と「1時間程度での生成方法」を確立することができた。「簡便的な生成方法」では小型の装置を用いた生成方法の簡易化、「1時間での生成方法」では生成時間の大幅な短縮が実現できた。これにより、教育現場においても2コマを用いれば、生成実験全体を授業の中に組み入れるようになった。

これまで、濁川(2011)⁷⁰⁾や川崎(2014)⁷¹⁾では事前に生成したメタンハイドレートの燃焼や分解の様子を観察するだけの実験であった。しかし、本研究による生成方法を用いることで、平衡領域やメタンの包接量を視覚的に確認することができ、生徒が主体的に生成実験を行うことができるようになったと考える。

エネルギー資源に関する扱いとして、学習指導要領には「エネルギーや物質に関する観察・実験などを行い、その結果を日常生活や社会と関連付ける」²⁶⁾や「今後、環境への負荷がなるべく小さいエネルギー資源の開発と利用が課題であることを認識させるとともに、新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる」²⁶⁾といったことが明記され、新しいエネルギーや体験的な学習が重要となっている。また、2030年までの二酸化炭素排出削減の目標とともに、石油や石炭の脱却が計画されており、火力発電では天然ガスを含め新たな資源活用が模索されている⁶⁾。学習指導要領で言及されている新しいエネルギーや資源の安定的な確保から、天然ガスと同等のエネルギーをもつメタンハイドレートは学習に用いるべき資源である。

メタンハイドレートに関する生成や教育実践は、井川(2004)⁶⁷⁾や前川ら(1995)⁶⁸⁾、濁川(2011)⁷⁰⁾や川崎(2014)⁷¹⁾によって行われている。生成では特定の設備が整っている施設で数日間かけて行われるなど、場所や時間が限定されていた。また、実践に関して、その多くが生成実験を含まない非体験的な講義であったり、メタンハイドレートの代わりにプロパンハイドレートを用いたりしている。さらに、生成に時間がかかるため、メタンハイドレートが事前準備となっていた。こういった状況から、生成実験や観察など、生徒が主体的に関わるような実感を伴った教育できていない。

本研究では実際の教育現場で、生徒による生成実験を含んだ授業実践を計画し、メタンハイドレートだけでなく、エネルギー資源や現状の課題への関心を持たせる機会にした。また、化石燃料や原子力、再生可能エネルギーなど様々な資源の中から、環境保全とエネルギー確保の両立を果たすことができる将来的な資源選択機会の創出を目的とした。

7.1.2 対象となった学校

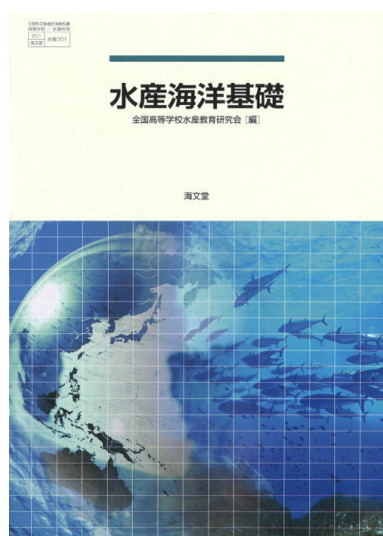
表 19.授業実践を行った学校

実施年	学校名	対象学科	対象学年	人数
2021	青森県立八戸水産高等学校	水産高学科	1 年生	34 人
	山形県立加茂水産高等学校	海洋資源科 (R) 海洋技術科 (S)	1 年生	23 人
	北海道立函館水産高等学校	品質管理流通科	1 年生	17 人
2022	山形県立加茂水産高等学校	海洋資源科 (R) 海洋技術科 (S)	1 年生	20 人
	北海道立函館水産高等学校	品質管理流通科	1 年生	8 人

今回の授業実践では、高等学校生以上を対象に実践を行うことを検討した(表 19)．その理由として、講義に化学式や化学結合、状態図の読み取りなどの高等学校化学の範囲が含まれていることや、生成実験にメタンガスや高圧状態の環境にするなどの危険が伴う場面があり、ある程度の実験に慣れている生徒を確認することが必要だと考えたためである．また、少しだけ専門的な内容となっているため、エネルギーや資源に関する基礎的な知識を習得しているかを考慮した．そういった点から、水産高等学校の生徒を対象とした．

他に、水産高等学校で行った理由として、メタンハイドレートが海洋資源であることや、使用している教科書「水産海洋基礎(図 50)⁴²⁾」「海洋環境(図 51)⁴³⁾」にメタンハイドレートの記載があることが関係している．「水産海洋基礎」では、海底資源の開発といった内容に含まれており、海底の原油や天然ガスと同様に、日本の周辺海域に埋蔵の可能性がある重要な資源として紹介されている．結晶構造の成分内容やエネルギー区分、有力視されている埋蔵地点等が取り上げられている．燃焼している様子の写真や埋蔵分布図(2009)も載せていた．「海洋環境」では、海洋資源開発といった内容に含まれており、エネルギー利用における海底資源の割合に注目し、エネルギー資源の開発の重要性を説明している．結晶構造を詳細に記述しており、メタンと水分子の位置関係や結合状態についても取り上げている．埋蔵地点の温度・圧力やメタンガスの発生原因など、生成条件にも触れている．化石燃料と比較した環境への影響、日本周辺にある有望な採掘場所の説明もある．

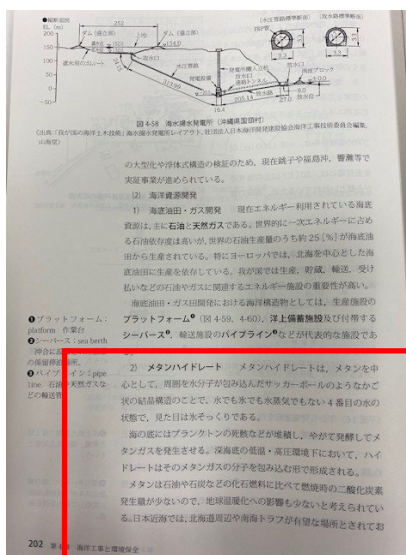
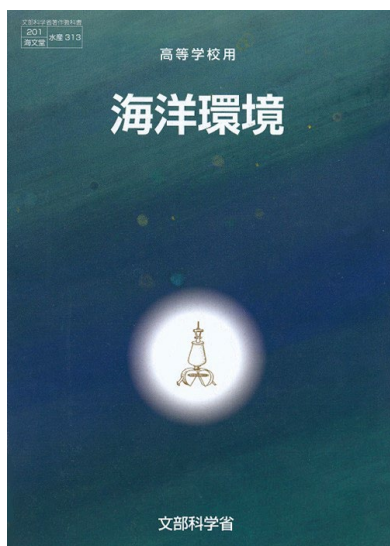
また、高等学校学習指導要領解説(平成 30 年告示)水産編⁹⁶⁾に「海洋深層水や海底の化石燃料、メタンハイドレード等のエネルギー資源、マンガン団塊、レアアース泥、海底熱水鉱床などの鉱物資源について扱うとともに、波力、風力、潮力等を活用した再生可能エネルギーなど、海洋をより活用したエネルギー供給の在り方についても考察できるよう指導する．」と学習の必要性が明記されている．



- 基礎知識
 - 環境への影響
 - 分布箇所
- が記載されている

図 115.水産海洋基礎⁴²⁾

基礎知識や環境への影響,燃焼の様子が載っている.



- 構造
 - 形成条件
 - 環境への影響
 - 分布箇所
- が記載されている

図 116.海洋環境⁴³⁾

構造や生成条件,環境への影響,分布箇所が載っている.

その他に, 加茂水産高等学校では, 過去にメタンハイドレートに関する課題研究を行っており, 山形県付近の日本海にある表層型の採掘を行っていた(図 117). 船に乗って採掘場所に向い, 採掘には特別な採掘用の機材(図 118)を用いた. メタンハイドレートの生成条件や生成実験から, 採掘方法の確立に繋がれると感じた.

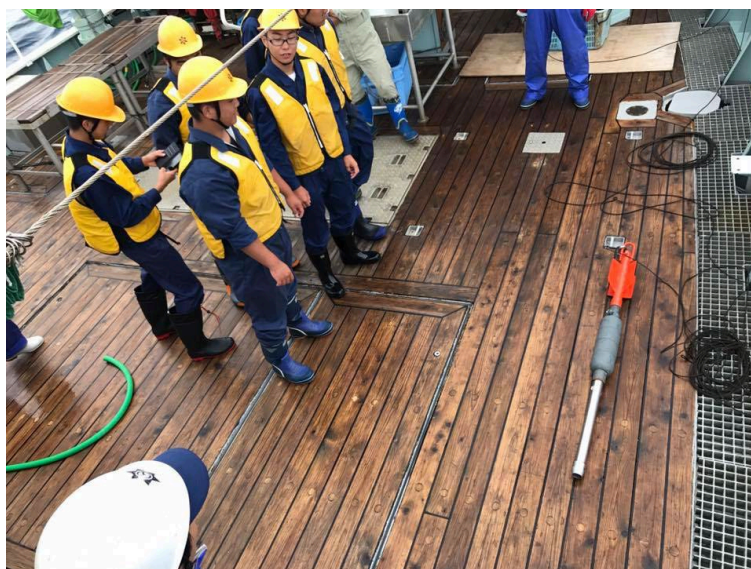


図 117.メタンハイドレートの採掘の様子①
加茂水産高等学校で行われた課題研究



図 118.メタンハイドレートの採掘の様子②
採掘に用いた機材

7.2 2022 年に行った授業実践

7.2.1 授業実践の内容

実践内容として、複数のグループに分かれて、メタンハイドレートの生成実験から始め、生徒が主体的に行うようにした。生成に 1 時間程度を要するため、攪拌の間にパワーポイントを用いた講義を行った。講義では、「メタンハイドレートの特徴・構造・生成条件といった基礎知識」、「代替エネルギーや現在の資源と比較を含めた海底資源としての価値」、「開発・活用することで環境に対する利点・欠点」、「持続可能な社会の形成に関連した日本の現状」といった内容を扱った。エネルギー資源や現状の課題への関心を持たせる機会の創出といった点から、日本のエネルギー自給率との関係、環境問題に対する取り組みなど多方面から、メタンハイドレートの役割を考えた。講義で以下のスライド(一部)を用いた(図 119)。

実験終了後、生成したメタンハイドレートを燃焼させ、燃焼の仕方や燃焼時間の様子を観察し、グループ間で生成物の比較をした。また、この生成実験では、低圧力下での生成も行っており、圧力の違いで生成可能かどうかも確認した(表 20)。

実際に用いたスライドの一部

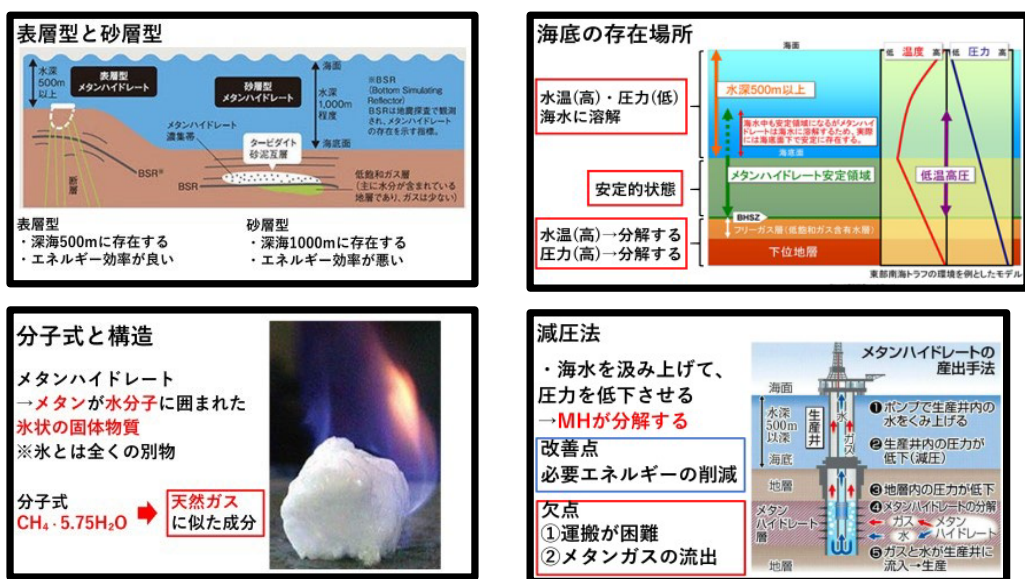


図 119.実際に使用したスライドの一部.

メタンハイドレートに関する基礎知識

表 20.授業実践の内容

時	主な学習活動
事前調査	【事前調査(質問紙調査)】 <ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレートの認知度,資源としての性質の確認 ・メタンハイドレート科学的な性質の確認
第1時	【生成実験】 <ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレート生成実験 【メタンハイドレートに関して】 <ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレートの基礎知識・科学的な性質の確認 ・メタンハイドレートの埋蔵箇所と安定条件の確認 ・メタンハイドレートの利点・欠点を確認
第2時	【観察・燃焼実験】 <ul style="list-style-type: none"> ・生成したメタンハイドレートの観察(接触) ・メタンハイドレートの燃焼の様子を観察 【メタンハイドレートに関して】 <ul style="list-style-type: none"> ・日本のエネルギー問題や自給率について説明 ・火力・原子力・水力発電の仕方や利点・欠点を説明
事後調査	【事後調査(質問紙調査)】 <ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレート科学的な性質の確認 ・授業内容やメタンハイドレート利点・欠点について自身の考を回答

7.2.2 授業実践の様子

生成実験において,危険性を伴う実験手順には補助を付けたものの,全てのグループで安全に準備をすることができた(図 120).特に,メタンガスは発火の恐れがあることや,圧力容器は内部が高圧状態になることといった危険があるため,確認しながら容器を取り扱い,安全の確保に努めた.実験準備では液体窒素を用いて容器内にメタンガスを封入する部分や,攪拌子が回る様子などで,生徒が興味を示していた.しかし,時間内に準備することを目的としていたため,実験器具の説明やその働きを説明することを省略した.

図 121 は,その生成準備中の様子である.実験器具もあまり場所を取らずに,理科室の作業台でも十分に実験を行うことが可能である.生成中の容器内では,圧力が 4.90 MPa から 3.20 MPa まで低下し,フレーク状のメタンハイドレートを生成されていた.燃焼反応も確認され,最短で 20 秒程度,最長で 40 秒程度の継続的な燃焼が観測された.

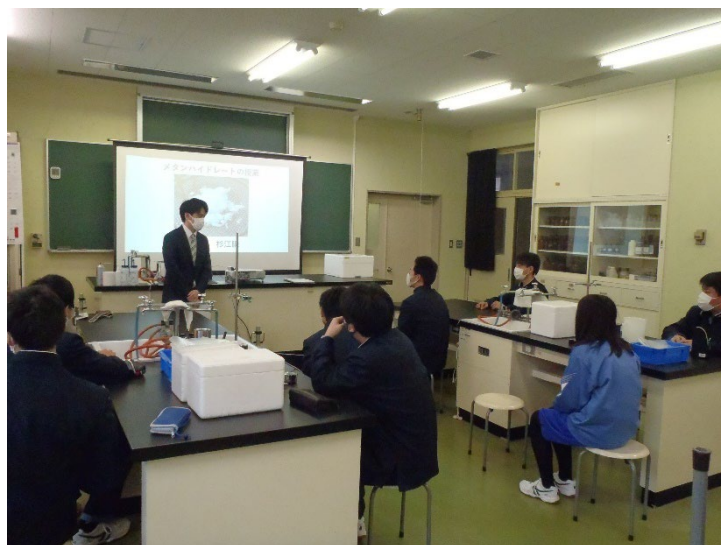


図 120.授業実践の様子
加茂水産高等学校(2021)



図 121.授業実践の様子
函館水産高等学校(2021)

7.2.3 授業前に行ったアンケート

授業前に行ったアンケートについて、本研究では、実践を始める前にメタンハイドレートや日本のエネルギー事情におけるアンケートをとった。これは、簡易的にメタンハイドレートや日本のエネルギーの認知度を確認するものであり、授業後にどの程度理解できるようになったかの目安にするものである。また、適当な回答があまり出ないように「聞いたことがない」「わからない」などの項目を加えた。

○八戸水産高等学校(2021)

表 21.認知度のアンケート【八戸水産高等学校(2021)】

メタンハイドレートについて聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	その他	聞いたことがない
	12	11	6	0	10
メタンハイドレートの分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	19	18	10	1	10
メタンハイドレートの埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	2	5	2	1	24
メタンハイドレートに類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	わからない
	0	0	23	1	10
日本の発電量で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	18	8	2	0	6
日本のエネルギー自給率の割合	10%以下	10～30%	30～50%	50%以上	わからない
	18	4	0	0	12

八戸水産高等学校(表 21)について、【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では、半分以上の生徒がメタンハイドレートについて知っており、多くが「学校」や「テレビ」を通して認知しているようであった。【メタンハイドレートの分布箇所】では、「山形県付近」や「竹島付近」にあることは認知しているが、開発計画が進んでいる「南海トラフ付近」については知っていないようであった。また、生徒の中には、分布箇所を全て知っている生徒も 1 人みられた。【メタンハイドレートの埋蔵量】では、多くの生徒が認知していないようであり、回答にも偏在があった。【メタンハイドレートに類似している資源】では、メタンハイドレートについて聞いたことがある生徒の大半が、天然ガスに似ていることを知っているようであった。【日本の発電量で最も大きいもの】では、半分以上の生徒が火力発電の発電量が多いこと知っている。一方、【日本のエネルギー自給率の割合】では、30%以下の低い値であることは知っているが、詳しい割合についてはわかっていないようであった。

○加茂水産高等学校(2021)

表 22.認知度のアンケート【加茂水産高等学校(2021)】

メタンハイドレートについて聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	その他	聞いたことがない
	6	3	3	0	16
メタンハイドレートの分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	4	1	4	7	12
メタンハイドレートの埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	0	5	5	0	13
メタンハイドレートに類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	わからない
	1	1	14	1	6
日本の発電量で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	9	6	2	2	4
日本のエネルギー自給率の割合	10%以下	10～30%	30～50%	50%以上	わからない
	5	6	5	2	5

加茂水産高等学校(表 22)について,【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では,多くの生徒が「聞いたことがない」と回答しており,残りのほとんどは「学校」で聞いたことがあるようだ.【メタンハイドレートの分布箇所】では,メタンハイドレートについて知らない生徒も回答しており,「南海トラフ付近」に存在していることを認知しているようであった.しかし,全ての分布箇所を選べた生徒はいなかった.【メタンハイドレートに類似している資源】では,メタンハイドレートを聞いたことがある生徒の多くが天然ガスを選んでおり,類似資源について知っているようであった.【日本の発電量で最も大きいもの】では,「火力発電」を選んでいる生徒が多いが,「原子力発電」を選んでいる生徒の割合も多い.【日本のエネルギー自給率の割合】については,回答の偏在があった.また,自給率が 30%以上であると考えている生徒が全体の 3 割ほどいた.

○函館水産高等学校(2021)

表 23.認知度のアンケート【函館水産高等学校(2021)】

メタンハイドレートについて聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	その他	聞いたことがない
	4	5	2	0	9
メタンハイドレートの分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	3	4	4	4	11

メタンハイドレート	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
の埋蔵量	0	4	1	1	11
メタンハイドレート	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	わからない
に類似している資源	1	0	6	1	9
日本の発電量	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
で最も大きいもの	6	10	1	0	1
日本のエネルギー	10%以下	10～30%	30～50%	50%以上	わからない
自給率の割合	3	4	1	0	9

函館水産高等学校について(表 23),【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では,多くの生徒が認知していないようであった.残りのほとんどは学校やテレビで聞いたことがあるようだ.【メタンハイドレートの分布箇所】については,多くの生徒が「わからない」と回答しているが,分布箇所を回答している生徒の中に,全ての分布箇所を選べた生徒が 3 人もいた.【メタンハイドレートに類似している資源】では多くの生徒が「わからない」を回答している.【日本の発電量で最も大きいもの】では,「原子力発電」を選んでいる生徒が多くいた.【日本のエネルギー自給率の割合】では,30%以下の低い値であることは知っているが,詳しい割合についてはわかっていないようであった.

○高等学校全体の結果(2021)

全体を通して,【メタンハイドレートについて聞いたことがある】の回答から,メタンハイドレートに対する認知は低いように思えた.また,【分布箇所】についても,正確に完答出来た生徒も一部見られたが,ほとんどの生徒はそうではなかった.【埋蔵量】では,多くの生徒が「わからない」を選択しているが,【類似している資源】では,多くの生徒が「天然ガス」を選んでおり,資源的な特徴を一部理解しているようであった.

日本のエネルギー事情についても,【発電量の割合】で「火力発電」を選んでいる生徒が最も多いが,「原子力発電」を選んでいる生徒も多かった.また,【日本のエネルギー自給率の割合】では,多くの生徒が「10%以下」を選択しており,低い値であることは知っているが,詳しい割合についてはわかっていないようであった.

7.2.4 授業後の確認問題

授業後のアンケートでは,メタンハイドレートの基礎知識に対する習得度について結果をまとめたものである.メタンハイドレートの構造や化学的な特徴,生成条件などの講義や生成実験で取り扱った内容を振り返るものであり,授業を通し

て、どこまで理解できた確認する内容となっている。また、回答方法は選択式を採用している。

○八戸水産高等学校(2021)

表 24.基礎知識の習得度【八戸水産高等学校(2021)】

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	28	6	34	82.4%
メタンハイドレートの構造	27	7	34	79.4%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	30	4	34	88.2%
メタンハイドレートの安定条件	31	3	34	91.2%
メタンの温暖化係数	14	20	34	41.2%
メタンハイドレートの結合の種類	14	20	34	41.2%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	27	7	34	79.4%

八戸水産高等学校について(表 24),【メタンハイドレートの分子式】【固体 1 m³から得られる気体の体積】【メタンハイドレートの安定条件】で、正答率が全体の 8 割を超えていた。特に、【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が高く、多くの生徒がメタンハイドレートの平衡領域について、理解しているようであった。一方で、【メタンの温暖化係数】【メタンハイドレートの結合の種類】の正答率が低く、全体の 4 割程度でしかなかった。

授業の対象となった水産工学科は、エンジン・電気・冷凍機等の機関関係の学習を優先しているため、化学式や化学結合はまだ授業を行っていないようとのことであった。

○加茂水産高等学校(2021)

表 25.基礎知識の習得度【加茂水産高等学校(2021)】

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	8	15	23	34.8%
メタンハイドレートの構造	16	7	23	69.6%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	8	15	23	34.8%
メタンハイドレートの安定条件	17	6	23	73.9%
メタンの温暖化係数	14	9	23	60.9%
メタンハイドレートの結合の種類	13	10	23	56.5%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	12	11	23	52.2%

加茂水産高等学校について(表 25), 全体的な正答率は 6 割前後になっていた. 【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が最も高く, 平衡領域について理解できているようであった. 一方で, 【メタンハイドレートの分子式】【固体 1 m³から得られる気体の体積】の正答率が低く, 全体の 3 割程度でしかなかった.

また, 加茂水産高等学校でも, 学科の関係から化学式や化学結合について, まだ授業を行っていないようとのことであった.

○函館水産高等学校(2021)

表 26.基礎知識の習得度【函館水産高等学校(2021)】

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	10	7	17	58.8%
メタンハイドレートの構造	10	7	17	58.8%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	8	9	17	47.1%
メタンハイドレートの安定条件	14	3	17	82.4%
メタンの温暖化係数	10	7	17	58.8%
メタンハイドレートの結合の種類	8	9	17	47.1%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	11	6	17	64.7%

函館水産高等学校について(表 26), 全体的な正答率は 6 割前後になっていた. 【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が最も高く, 平衡領域について理解できているようであった. 一方で, 目立つような低い正答率はなく, あえて指摘すれば, 【固体 1 m³から得られる気体の体積】【メタンハイドレートの結合の種類】の正答率が 5 割程度であったことが挙げられる.

○高等学校全体の結果(2021)

全体を通して, 正答率が 5, 6 割前後になっていた. 正答率だけみると, 八戸水産高等学校が最も高く, 授業内容を理解し覚えているようである. 全ての高等学校において, 【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が最も高く, 平衡領域について理解できているようであった. また, 【ハイドレートに構造】でも高い正答率が見られた. 一方で, 高等学校によって, メタンハイドレートの化学的な特徴に関する正答率が異なっており, 【分子式】【固体 1 m³から得られる気体の体積】【結合の種類】では特に偏在が見られた.

7.2.5 授業後のアンケート

授業後のアンケートでは、講義や生成実験を通して、生徒が考えた授業の感想、資源の選択、今後の課題について結果をまとめたものである。

○八戸水産高等学校(2021)

表 27. 授業の感想, 資源の選択, 今後の課題【八戸水産高等学校(2021)】

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	12		22		0	
特に印象に残っている点	メタンハイドレートの燃焼	メタンハイドレートの講義	発電のエネルギーの講義			その他
	24	5	4			1
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存している	安全対策	環境問題	経済面	
	15	24	3	6	8	
今後,化石燃料を使い続けられるか	思う			思わない		
	13			21		
将来的にどんな資源が使えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能エネルギー	メタンハイドレート	水素エネルギー
	3	3	1	14	13	
上記を選んだ理由						
持続的に使用できる	1	0	0	3	6	0
他国への依存脱却	0	0	1	8	8	0
安全面	0	0	0	5	0	0
環境への影響	1	0	0	9	4	0
経済面	0	0	0	3	3	0
エネルギー効率	1	3	0	2	3	0
その他	0	0	0	0	0	0

八戸水産高等学校について(表 27),【授業の時間の長さ】では「丁度いい」や「長い」という回答が多く,「短い」といった回答がなかった.【特に印象に残っている点】では,「メタンハイドレートの燃焼」を挙げる生徒が多く,氷状固体の燃焼が強く印象に残ったことが考えられる.【日本のエネルギーの課題】では,多くの生徒が「海外に依存している」ことが問題であると考えており,次に「資源が少ない」ことが挙げられている.しかし,「環境問題」や「安全面」についてはあまり課題を感じていないようであった.【今後,化石燃料を使い続けられるか】では,「思わない」と考える生徒が多く,【将来的にどんな資源が使えるのか】では「原子力」や「再

生可能エネルギー」,「メタンハイドレート」を選んでおり,「他国への依存脱却」や「環境への影響」を挙げている.一方で,【今後,化石燃料を使い続けられるか】で「思う」と答えている生徒でも,【将来的な資源】として「化石燃料」ではなく,「再生可能エネルギー」や「メタンハイドレート」を選んでおり,「エネルギー効率」「他国への依存脱却」を考えている.

○加茂水産高等学校(2021)

表 28. 授業の感想,資源の選択,今後の課題【加茂水産高等学校(2021)】

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	7		12		4	
特に印象に残っている点	メタンハイドレートの燃焼	メタンハイドレートの講義	発電のエネルギーの講義			その他
	12	3	1			7
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存している	安全対策	環境問題	経済面	
	3	12	1	3	8	
今後,化石燃料を使い続けられるか	思う			思わない		
	5			18		
将来的にどんな資源が使えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能エネルギー	メタンハイドレート	水素エネルギー
	3	3	4	6	7	0
上記を選んだ理由						
持続的に使用できる	2	0	2	0	2	0
他国への依存脱却	0	0	3	4	1	0
安全面	1	1	2	4	0	0
環境への影響	0	2	3	6	1	0
経済面	2	0	0	0	2	0
エネルギー効率	0	3	0	0	1	0
その他	0	0	0	0	0	0

加茂水産高等学校について(表 28),【授業の時間の長さ】では「丁度いい」の回答が最も多く,「長い」「短い」といった回答もあった.【特に印象に残っている点】では,「メタンハイドレートの燃焼」を挙げる生徒が多かった.【日本のエネルギーの課題】では,「海外に依存している」が多く,次に「経済面」に問題であると考えている.しかし,「安全対策」ではあまり課題を感じていないようであった.【今後,化石燃料を使い続けられるか】では,「思わない」と考える生徒が多く,【将来的に

どんな資源が使えるのか】では「水力」や「再生可能エネルギー」、「メタンハイドレート」を選んでおり、「他国への依存脱却」や「環境への影響」を挙げている。一方で、【今後、化石燃料を使い続けられるか】で「思う」と答えている生徒では、【将来的な資源】として「化石燃料」を挙げており、「持続的な活用」「経済面」を理由にしている。

○函館水産高等学校(2021)

表 29. 授業の感想, 資源の選択, 今後の課題【函館水産高等学校(2021)】

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	5		12		0	
特に印象に残っている点	メタンハイドレートの燃焼	メタンハイドレートの講義	発電のエネルギーの講義			その他
	10	4	1			2
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存している	安全対策	環境問題	経済面	
	4	10	6	4	4	
今後,化石燃料を使い続けられるか	思う			思わない		
	2			15		
将来的にどんな資源が使えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能エネルギー	メタンハイドレート	水素エネルギー
	1	2	5	4	4	1
上記を選んだ理由						
持続的に使用できる	0	1	1	0	2	1
他国への依存脱却	1	0	2	1	1	1
安全面	1	1	2	2	0	1
環境への影響	0	1	2	3	1	1
経済面	0	1	3	2	0	0
エネルギー効率	0	1	0	0	2	0
その他	0	0	0	0	0	0

函館水産高等学校について(表 29),【授業の時間の長さ】では「丁度いい」や「長い」という回答が多く、「短い」といった回答がなかった。【特に印象に残っている点】では、「メタンハイドレートの燃焼」や「メタンハイドレートの講義」を挙げる生徒が多く、メタンハイドレートに関わる部分が印象に残っているようであった。【日本のエネルギーの課題】では、「海外に依存している」「安全対策」に問題

があると考えており、次に他の内容が並んでいる。【今後、化石燃料を使い続けられるか】では、「思わない」と考える生徒が多く、【将来的にどんな資源が使えるのか】では「水力」や「再生可能エネルギー」、「メタンハイドレート」を選んでおり、その理由に、「水力」や「再生可能エネルギー」では「安全面」「環境」、「メタンハイドレート」では「持続的な活用」「エネルギー効率」を選んでいる。

○高等学校全体の結果(2021)

全体を通して、【授業の時間の長さ】では「丁度いい」や「長い」という回答が多く、「短い」といった少なかった。【特に印象に残っている点】では、「メタンハイドレートの燃焼」を最も多く、次に「メタンハイドレートの講義」であった。【日本のエネルギーの課題】では、「海外に依存している」が最も多く、「資源が少ない」や「経済面」が続いている。一方で「環境問題」や「安全対策」はあまり選択されていない。【今後、化石燃料を使い続けられるか】では、加茂水産高等学校や函館水産高等学校では「思わない」と答える学生が多いが、八戸水産高等学校では、「思う」と答える生徒も一定数いた。【将来的にどんな資源が使えるのか】では、「再生可能エネルギー」「メタンハイドレート」を選ぶ生徒が多く、その理由として「海外への依存脱却」や「環境への影響」といったものが挙げられた。

7.2.6 メタンハイドレートの利点・欠点

本実践における生成実験、講義、他の資源との比較から、水産高等学校の生徒が考えたメタンハイドレートの利点・欠点についてまとめた。各高等学校で、似たような内容であったため、1つにまとめた。

表 30.メタンハイドレートの利点・欠点(2021)

●印象に残ったメタンハイドレートの利点	●印象に残ったメタンハイドレートの欠点
八戸水産高等学校	
日本にたくさん存在する	南海トラフに影響ある
100年分の資源となる	コストがかかる
少量のメタンハイドレートにたくさんの天然ガスが含まれている	調査に時間がかかる
気化すると160倍のメタンガスが放出する	経済面で実用化が難しい
地球温暖化が促進させない	地震を起こす可能性がある
資源の輸入を減らせる	温暖化係数が二酸化炭素の25倍ある
エネルギー効率的がいい	海底にあるため、運搬が困難である
持続的に運用することができる	環境問題に繋がる

メタンを固体として持ち運べる	活用までにエネルギーがかかる
加茂水産高等学校	
温水をメタンハイドレートに入れると、分解する	使用までにコストがかかる。
メタンガスが使えると石油を減らすことができる	メタンガスが流出する。
日本の海底に大量存在する	運搬が困難である
約 100 年分のエネルギー資源となる	
少しでも大量のエネルギーを手に入る	
函館水産高等学校	
燃やすと炎が上がること	採取時に大量のメタンが放出される可能性がある
新しいエネルギーとして、様々な用途で使うことができる	海底から取り出す時や、取り出した後が危ない
日本の経済がよくなる	地球温暖化に繋がる
火力発電で大きな割合をまかなえる	採取するのにコストがかかる
持続可能的に使うことができる	廃棄が難しい
日本で唯一の資源となりえる	地球温暖化係数が大きい
二酸化炭素の排出量が化石燃料と比べて少ない	
環境に影響が少ない	
メタンから水素エネルギーを取り出すことができる。	

全体を通して(表 30), 利点として, 「日本に豊富にある」「100 年分の資源になる」, など日本周辺に大量に存在していることに着目しており, 「日本の経済が良くなる」や「輸入分を減らせる」など, 日本財政における資源の輸入割合を考えて, 経済的な面からも考えている生徒がいた。また, 「気化すると 160 倍のメタンガスになる」や「二酸化炭素の排出が化石燃料に比べて少ない」などの化学的な特徴について考えている生徒もいた。

一方で, 欠点として「調査費がかかる」「使用までにコストがかかる」「採取するのにコストがかかる」など, 開発・実現までのコストを考えて, 経済的なリスクについて言及している。また, 「地球温暖化が進む」「海底から取り出す時や, 取り出した後が危ない」「地震が起こす可能性がある」など, 温暖化係数や埋蔵箇所から環境に対する問題点を指摘する意見が出た。

利点・欠点について, 抽象的な意見ではなく, 授業で用いた具体的な数字やデータ, メタンハイドレートの化学的な特徴から, 意見を述べる生徒が多く見られた。

7.2.7 考察

メタンハイドレート生成方法を用いた授業実践では、授業時間内に生成から燃焼反応までを収めることができ、生徒が生成したメタンハイドレートの燃焼を確認することができた。アンケートの結果(表 27, 28)より、実験を行うことで、特に燃焼の様子は多くの生徒の興味・関心を促すことができたと考えた。

授業前アンケートより、【メタンハイドレートについて聞いたことがある】の回答から、メタンハイドレートに対する認知は低いように思えた。現在計画されている採掘地点が南海トラフであることや、ニュースや新聞であまり取り上げてないことから、メタンハイドレートの情報が広がっていないことが要因に思えた。また、メタンハイドレートに関する内容が、1 年生の習得範囲でないことや、学科によって学習しない範囲であることも関係している。【分布箇所】について、正確に完答出来ている生徒もいたが、ほとんど生徒はそうではなかった。自身地域にある埋蔵地点や、「南海トラフ」で開発が進んでいることなどを知っている生徒も少なく、分布している環境についてあまり認知していないようであった。特に加茂水産高等学校では、過去に採掘試験を行っていたが、そういった活動内容が次の世代に伝わっていないことが見られた。

日本のエネルギー事情についても、【発電量の割合】で「原子力発電」を選んでいる生徒も多く、特に加茂水産高等学校では、「火力発電」より「原子力発電」を選択する生徒も多かった。これは、単に認知していないか、発電量の総量か単基の発電量かで回答が混同してしまったのではないかと考えた。また、【日本のエネルギー自給率の割合】では、低い値であることは知っているが、詳しい割合については理解していないようであり、日本のエネルギー事情について抽象的に認知しているようであった。

授業後に行った確認問題より、メタンハイドレートについてあまり知識がない状態での実践であったが、全体の正答率が 5, 6 割前後であり、授業を通して知識の習得を促すことができていたと考えた。特に【メタンハイドレートの安定条件】は全ての高等学校で正答率が最も高く、平衡領域について理解できているようであった。これは生成実験を行ったため、生成条件に必要な圧力・温度といった部分を覚えており、回答に繋がったと考えられた。一方で、【分子式】【固体 1 m³から得られる気体の体積】【結合の種類】など、化学的な内容であり、講義のみでしか取り扱っていない部分は、他の部分と比べ正答率が低かった。このことから、化学的な特徴については体験的な活動を通すことで理解に促すことが考えられた。

授業後アンケートより、【授業で時間の長さ】では、50 分 2 コマの授業であったため、授業時間が「長い」と感じる生徒も見られた。授業の最初に生成実験を行い、

生成が完了するまでの間を講義に使ったことも要因である考える。また、本実践では、メタンハイドレートの特徴を記入するようなワークシートを用意しておらず、生徒が単に聞くだけの授業形態となっていたため、振り返りができない生徒もいたと考えられる。【特に印象に残っている点】では、「メタンハイドレートの燃焼」を挙げる生徒が多く、氷状の固体物質が炎を上げて燃える姿は印象に残りやすく、興味・関心を促していたことが示唆された。【日本のエネルギー課題】では、「資源を海外に依存している」こと挙げる生徒が多く見られた。この課題を解決するためか、【将来的にどんな資源が使えるのか】で「再生可能エネルギー」や「メタンハイドレート」を選択した理由として、「他国への依存脱却」を選択しており、自国で開発できるエネルギー資源に注目しているようであった。また、【日本のエネルギー課題】では、「環境問題」を選択する生徒は少ないにも関わらず、【将来的にどんな資源が使えるのか】で、資源選択の理由として環境への影響を取り上げる生徒が多く、将来的な問題として考えているようであった。

7.2.8 水産高等学校の教員による改善点

研究に参加した水産高校の教員より、授業内容に関する以下の問題点が上げられた(表 31)。

表 31.実践した授業内容の改善点

<p>●実験内容について</p> <ul style="list-style-type: none">・メタンハイドレート生成だけでなく、実験器具の説明や使い方なども教えてほしい。実験器具の使い方を説明するだけでも、学びに繋がり、興味・関心を促すことができる。・実験と講義の内容をもっと繋げるようにし、どうしてこの実験工程が必要であるのか提示できるようにするべきであった。
<p>●授業内容について</p> <ul style="list-style-type: none">・授業の目的を提示する。生徒自身がどこに向かっているのか理解できていないため、授業の目的やゴールしっかりと設定する。・講義に関して内容は面白いが、ワークシート等がないため、生徒が振り返ることができない。そのため、体験を知識に落とし込むことが難しい。・化石燃料や原子力などの他の資源に関して、利点・欠点あまり提示されておらず、メタンハイドレートとの比較が難しい。・専門用語の説明が少ない。化学的な部分は、学科によって未習得であるため、丁寧な説明がほしい。

こういった改善点から、生徒の学習段階や専門用語の取り扱い方、ワークシートを用いた振り返りなど、次年度の実践内容を改善した。

7.3 2022 年に行った授業実践

7.3.1 授業実践の内容

実践内容として、2021 年度に行った実践の反省と教員による指摘から内容を変更した。授業の目的として、「従来の資源とメタンハイドレートの化学的性質や利点・欠点を比較して、メタンハイドレートを評価する」といったものにし、ゴールを明確にした。また、実験では器具の確認や使い方などを丁寧に説明してから、生成実験を行うようにした。大量のメタンガスが封入される様子や、生成に必要な圧力・温度条件などを実験から気づけるように促した。

講義では、日本のエネルギー事情や自給率を提示し、どのような問題・課題が日本にあるのかを提示した。化石燃料や原子力に関する国内における運用と、利点・欠点を明確にし、使い続けることで海洋にどんな影響があるか考えた。その後、メタンハイドレートの資源的価値、化学的性質、生成条件、利点・欠点、メタンを用いた技術開発について説明した。また、講義ではワークシートを用いて、授業の内容を振り返り、従来の資源とメタンハイドレートを比較できるように工夫した。

実験終了後、生成したメタンハイドレートを燃焼させ、燃焼の仕方や燃焼時間の様子を観察し、グループ間での比較をした。(表 32)。

表 32. 授業実践の内容

時	主な学習活動
事前調査	【事前調査(質問紙調査)】 <ul style="list-style-type: none">・メタンハイドレートの認知度、資源としての性質の確認・メタンハイドレート科学的な性質の確認
第 1 時	【生成実験】 <ul style="list-style-type: none">・メタンハイドレート生成実験 【メタンハイドレートに関して】 <ul style="list-style-type: none">・日本のエネルギー問題や自給率について説明・火力・原子力・水力発電の仕方を説明、利点・欠点を考える・既存のエネルギーと海洋への影響
第 2 時	【観察・燃焼実験】 <ul style="list-style-type: none">・生成したメタンハイドレートの観察(接触)・メタンハイドレートの燃焼の様子を観察 【メタンハイドレートに関して】 <ul style="list-style-type: none">・メタンハイドレートの基礎知識・化学的な性質の確認・液体窒素を用いた体積変化の確認実験

	<ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレートの埋蔵箇所と安定条件の確認 ・メタンハイドレートの利点・欠点を確認 ・メタンを利用した将来の技術 ・従来の資源とメタンハイドレートの比較, 評価.
事後調査	<p>【事後調査(質問紙調査)】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・メタンハイドレート科学的な性質の確認 ・授業内容やメタンハイドレート利点・欠点について自身の考を回答

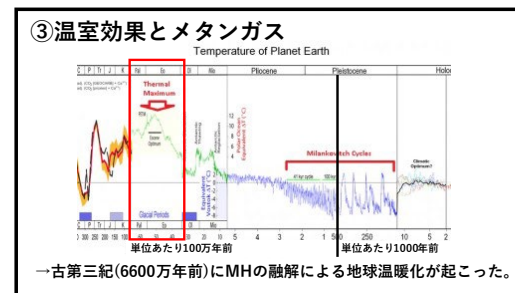
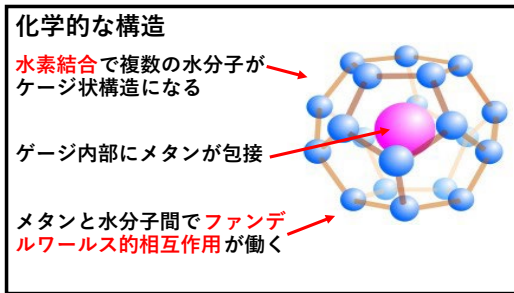
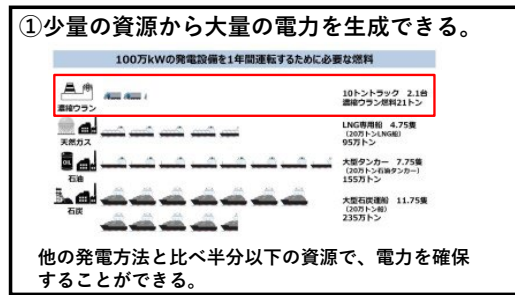
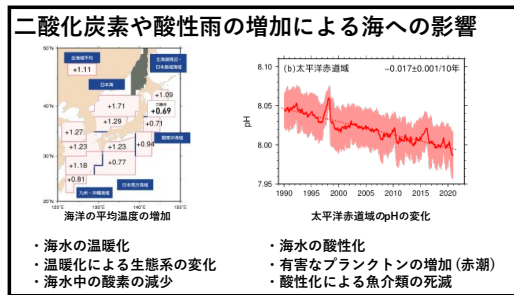


図 122.授業内容の変化

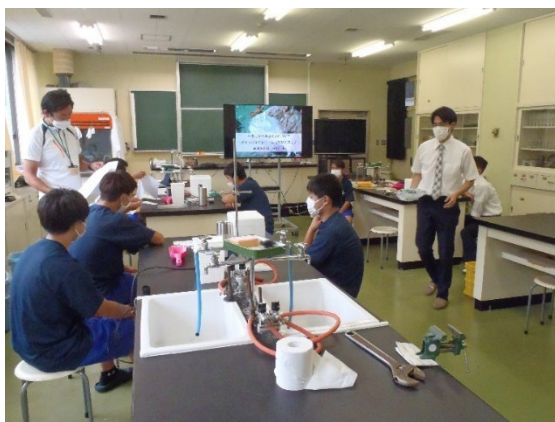


図 123.授業実践の様子
加茂水産高等学校(2022)



図 124.授業実践の様子
函館水産高等学校(2022)

本実践は、加茂水産高等学校と函館水産高等学校で行われたが、函館水産高等学校では、天候の影響でフェリーが欠便したため実験器具を搬入できず、生成実験は行えなかった。そのため、生成実験やメタンハイドレートの燃焼の様子は、事前に撮影していた動画を見せた。

7.3.2 授業前に行ったアンケート

○加茂水産高等学校(2022)

表 33.認知度のアンケート【加茂水産高等学校(2022)】

メタンハイドレートについて聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	その他	聞いたことがない
	13	11	5	3	4
メタンハイドレートの分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	6	1	2	6	12
メタンハイドレートの埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	2	4	4	0	10
メタンハイドレートに類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	わからない
	3	0	12	1	6
日本の発電量で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	13	5	1	0	1
日本のエネルギー自給率の割合	10%以下	10～30%	30～50%	50%以上	わからない
	5	6	0	0	9

加茂水産高等学校(表 33)について、【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では、多くの生徒が「聞いたことがある」と回答しており、特に「学校」や「テレビ」などで聞いたことがあるようだ。【メタンハイドレートの分布箇所】では、多くの生徒が「わからない」と答えており、前質問で「聞いたことがある」と回答した生徒も分布箇所については分からないようだ。一方で、「山形付近」や「南海トラフ付近」に存在していることを知っている生徒も見られた。全ての分布箇所を選べた生徒が 1 人いた。【メタンハイドレートに類似している資源】では、メタンハイドレートを聞いたことがある生徒の多くが天然ガスを選んでおり、類似資源について知っているようであった。【日本の発電量で最も大きいもの】では、「火力発電」を選んでいる生徒が多いが、「原子力発電」を選んでいる生徒の割合も多い。【日本のエネルギー自給率の割合】については、「10%以下」「10～30%」と回答している生徒が多く、自給率が 30%以下であることは知っているが、詳しい割合については、分かっていないようであった。

○函館水産高等学校(2022)

表 34.認知度のアンケート【函館水産高等学校(2022)】

メタンハイドレート について聞いたことが ある	学校	テレビ	インターネット	その他	聞いたことがない
	3	1	1	0	4
メタンハイドレート の分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	3	2	3	4	4
メタンハイドレート の埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	2	2	0	0	4
メタンハイドレート に類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	わからない
	0	0	6	1	1
日本の発電量 で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	5	2	0	0	1
日本のエネルギー 自給率の割合	10%以下	10～30%	30～50%	50%以上	わからない
	3	4	0	0	1

函館水産高等学校(表 34)について,【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では,半数の生徒が「聞いたことがある」と回答しており,特に「学校」が選択されている。【メタンハイドレートの分布箇所】では「山形付近」や「八戸付近」,「南海トラフ付近」に存在していることを知っている生徒も見られ,全ての分布箇所を選べた生徒が 2 人いた。【日本の発電量で最も大きいもの】では,「火力発電」を選んでいる生徒が多いが,「原子力発電」を選んでいる生徒の割合も多い。【日本のエネルギー自給率の割合】については,「10%以下」「10～30%」と回答している生徒が多く,自給率が低いことを知っているが,詳しい割合については,分かっていないようであった。

○高等学校全体の結果(2022)

全体を通して,【メタンハイドレートについて聞いたことがある】では「聞いたことがある」と回答した生徒が半数以上おり,2021 年の結果(表 22, 23)と比較してもメタンハイドレートに対する認知度が高かったことが見られる。また,そのほとんどが「学校」と答えていた。一方で,【メタンハイドレートの分布箇所】について,「わからない」と回答する生徒が多く,メタンハイドレートについては知っているが,詳しい場所までは認知していないようである。【日本のエネルギー自給率の割合】については,「10%以下」「10～30%」と回答している生徒が多く,自給率が低いことについてはわかっているようだ。

7.3.3 授業後の確認問題

○加茂水産高等学校(2022)

表 35.基礎知識の習得度【加茂水産高等学校(2022)】

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	16	4	20	80.0%
メタンハイドレートの構造	19	1	20	95.0%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	13	7	20	65.0%
メタンハイドレートの安定条件	18	2	20	90.0%
メタンの温暖化係数	18	2	20	90.0%
メタンハイドレートの結合の種類	15	5	20	75.0%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	9	11	20	45.0%

加茂水産高等学校について(表 35), 全体的な正答率は 8 割前後であり, 高い正答率であった. 特に【メタンハイドレート構造】【メタンの温暖化係数】【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が最も高かった. 一方で, 【メタンハイドレートの分子式】【固体 1 m³から得られる気体の体積】の正答率が低かった.

○函館水産高等学校(2022)

表 36.基礎知識の習得度【函館水産高等学校(2022)】

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	6	2	8	75.0%
メタンハイドレートの構造	5	3	8	62.5%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	7	1	8	87.5%
メタンハイドレートの安定条件	4	4	8	50.0%
メタンの温暖化係数	6	2	8	75.0%
メタンハイドレートの結合の種類	6	2	8	75.0%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	4	4	8	50.0%

※生成実験は行われなかった

函館水産高等学校について(表 36), 2021 年の結果(表 25)と比べても, 全体的に正答率は高い値となったしかし, 【メタンハイドレートの安定条件】や【エネルギー資源区分】では, 正答率が低くなっていた.

○高等学校全体の結果

全体を通して、2021 年の結果(表 24, 24)と比べ、正答率が上がったとみられる。一方で、【エネルギー資源区分】が低い値であったり、生成実験を行わなかった函館水産高等学校では、2021 年や加茂水産高等学校と比べ、【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が低かった。

7.3.4 授業後のアンケート

○加茂水産高等学校(2022)

表 37. 授業の感想, 資源の選択, 今後の課題【加茂水産高等学校(2022)】

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	9		16		0	
特に印象に残っている点	メタンハイドレートの燃焼	メタンハイドレートの講義	発電のエネルギーの講義			その他
	12	4	1			0
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存している	安全対策		環境問題	経済面
	6	15	1		5	3
今後、化石燃料を使い続けられるか	思う			思わない		
	4			16		
将来的にどんな資源が使えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能エネルギー	メタンハイドレート	水素エネルギー
	1	1	1	8	6	3
上記を選んだ理由						
持続的に使用できる	0	0	0	1	2	2
他国への依存脱却	0	0	0	3	3	1
安全面	0	0	0	1	0	1
環境への影響	0	1	1	6	1	2
経済面	0	0	0	3	1	0
エネルギー効率	1	1	0	1	3	0
その他	0	0	0	0	0	0

加茂水産高等学校について(表 37), 【特に印象に残っている点】では、「メタンハイドレートの燃焼」を挙げる生徒が多かった。【日本のエネルギーの課題】では、「海外に依存している」が多く、次に「資源が少ない」や「環境問題」が並んだ。この回答の内容は、2021 年の回答(表 27)とほとんど同じであり、【将来的にどんな資

源が使えるのか】では「再生可能エネルギー」や「メタンハイドレート」を選び、その理由を「他国への依存脱却」や「環境への影響」と考えている。

○函館水産高等学校(2022)

表 38. 授業の感想, 資源の選択, 今後の課題【函館水産高等学校(2022)】

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	5		2		0	
特に印象に残っている点	メタンハイドレートの燃焼	メタンハイドレートの講義	発電のエネルギーの講義			その他
	1	4	3			0
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存している	安全対策	環境問題	経済面	
	3	3	0	2	1	
今後,化石燃料を使い続けられるか	思う			思わない		
	2			6		
将来的にどんな資源が使えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能エネルギー	メタンハイドレート	水素エネルギー
	1	1	0	3	2	1
上記を選んだ理由						
持続的に使用できる	1	0	0	2	0	1
他国への依存脱却	0	0	0	1	2	0
安全面	0	0	0	0	0	0
環境への影響	0	1	0	2	0	0
経済面	0	0	0	0	1	1
エネルギー効率	1	1	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0

函館水産高等学校について(表 38), 【特に印象に残っている点】では, 「メタンハイドレートの講義」を挙げる生徒が多く, 「メタンハイドレートの燃焼」は低い値となった. 【日本のエネルギーの課題】では, 「海外に依存している」や「資源が少ない」と回答しており, 【将来的にどんな資源が使えるのか】では「再生可能エネルギー」や「メタンハイドレート」で, 「他国への依存脱却」や「環境への影響」を選んでいる生徒がいた.

○高等学校全体の結果

全体を通して,【特に印象に残っている点】では,動画を用いたためか,2021 年や加茂水産高等学校と比べ,函館水産高等学校で「メタンハイドレート燃焼」を選ぶ生徒が少なかった.【日本のエネルギーの課題】に関して,2021 年の結果では「海外に依存している」を多くの生徒が上げていたが,本実践では「環境への影響」を多くの生徒が考えているようであり,【将来的にどんな資源が使えるのか】も環境面に関する部分で,資源を選択していた.

7.3.5 メタンハイドレートの利点・欠点

表 39.メタンハイドレートの利点・欠点(2022)

●印象に残ったメタンハイドレートの利点	●印象に残ったメタンハイドレートの欠点
加茂水産高等学校	
資源を輸入しなくてすむ	地球温暖化を促進させる
化石燃料より効率的に運搬できる	コストがかかる
日本にたくさん存在している	温暖化係数が 25 倍もある
環境にやさしい	採取するのが大変である
エネルギー効率がいい	環境問題に影響を与える
気体から個体にすることで多く運べる	分解しやすいのが良くない
100 年分の燃料分がある	技術的に難しい
体積を小さくできて,気体に戻せる	コストが高い
天然ガスの代わりになり,環境汚染物質の排出が少ない	二酸化炭素より温室効果係数が高い.
結晶体積から 160 倍のメタンガスが得られる	採掘することで,地すべりや地震の原因になる
有害物質の排出が少ない	予算が確保できない
函館水産高等学校	
自国でエネルギーを補うことができる	活用するまでにお金がかかる
日本の経済を補える	採掘するのが難しい
日本に豊富にある	見つけて活用するコストが大きい
燃焼することができる	採るための費用がかかる
日本の近くに埋まっている	地球温暖化が進む
固体から 160 倍の気体を得ることができ,運搬効率が良い	

全体を通して(表 39), 2021 年(表 29)との比較より, 利点として, 経済面や化学的な性質に注目している点は同じであるが, 「有害物質を出さない」「環境にやさしい」, 「天然ガスの代わりになり, 環境汚染物質の排出が少ない」など環境に配慮する内容が多く見られた。

一方で, 欠点として, 「地球温暖化を促進させる」「海底から取り出す時や, 取り出した後が危ない」「二酸化炭素より温室効果係数が高い」など, こちらでも環境に対する問題点を指摘する意見が多くなった。

7.3.6 考察

函館水産高等学校では生成実験を行うことはできなかったが, 加茂水産高等学校では授業時間内に生成から燃焼反応までを収めることができ, メタンハイドレートの燃焼を確認することができた。また, 次年度の反省点や, 現役の教員からのアドバイスによって, 授業の目的や学習段階, 専門用語の扱い方などに配慮したため, 授業の内容が飛躍的に向上したと感じた。講義と実験を切り分けるのではなく, 講義で取り扱った内容が, 実験工程のどこで活かされているのか紐づけることで, メタンハイドレートの基礎知識の習得を促したと考えた。

授業後に行った確認問題より, 2021 年の実践と比べて全体の正答率が上がったことが確認できた。これは, 目的の明確化, ワークシート, 授業と実験の紐づけの授業改善によるものであると考える。また, 本実践により「生成実験を行った授業」と「行っていない授業」を比べることができた。生成実験ができなかった函館水産高等学校(表 36)では, 【メタンハイドレートの安定条件】の正答率が低く, 加茂水産高等学校(表 35)や 2021 年実践(表 25)から, 生成実験の内容が習得に影響を及ぼしていたことが考えられる。しかし, 一方で, 【固体 1 m³から得られる気体の体積】の正答率が, 函館水産高等学校では高く, 加茂水産高等学校や 2021 年の実践では低いことから, 授業における内容の伝え方や実験における紐づけ方がうまくいかなかったと考えられた。

【メタンハイドレートのエネルギー資源区分】の正答率が低かった点として, メタンハイドレートが「化石燃料」なのか「新エネルギー」なのか分かりにくいことが要因であると考えられた。本実践では, メタンハイドレートを新しいエネルギーと呼んでいたが, 火を近づけると燃えること, メタンが含まれることなど, 資源区分として混乱する伝え方になってしまった。

授業後アンケートより, 【授業で時間の長さ】では生成実験を行った加茂水産高等学校(表 37)では, 「丁度いい」と回答する生徒が多かったが, 生成実験を行っていない函館水産高等学校(表 38)では, 「長い」と感じる生徒が多く見られた。また, 2021 年(表 28)と比べても, 「長い」感じる生徒が増えており, 講義だけの授業

では生徒が退屈と感じるようであった【日本のエネルギーの課題】では、「環境問題」を挙げるようになり、また、【将来的にどんな資源が使えるのか】でも「再生可能エネルギー」「メタンハイドレート」を選んだ生徒は、「環境への影響」を理由にしている。これは、化石燃料や原子力の利点・欠点を深く学ぶようになり、処理水の放出による風評被害を受けるようになり、それが要因であると考えた。資源の利点・欠点の説明では、欠点に関する内容が環境問題に繋がっており、授業でその内容を詳しく取り上げたことで環境問題に目を向けるようになったと感じた。

7.4 まとめ

授業実践として、水産高等学校の生徒を対象に行った。生成実験に関して、高校生でもメタンハイドレートの生成を行うことがき、燃焼反応が確認された。また、2コマの授業ではあるが、授業時間内に生成と燃焼反応を観察することができ、学校教育で行う実験としては、十分に適したものであると考えられた。

授業実践の様子より、生成実験を取り込むことによって、メタンハイドレートに対して興味・関心を促すことができたと考ええる。メタンハイドレートの燃焼反応において、氷状物質が火柱を上げる様子は、多くの生徒の関心を引くことができ、印象に残りやすいものとなった。水産高等学校の生徒にとって、メタンハイドレートが海洋資源であることや、他のエネルギー資源との比較、環境問題等と組み合わせることによって、開発・活用するに対する利点・欠点を生徒自身が評価し、自分事として考えることができていた。

第8章 研究の総括

本研究では、「メタンハイドレートの生成」や「水蒸気改質による水素生成」、「アンモニアの燃料活用」といったエネルギー資源の生成方法や化学的な特徴を確認できるような、簡易的な実験方法によるエネルギー資源の教材化を行うことができたと考える。

メタンハイドレートの研究では、これまで大型の装置で数日間かかる実験工程を、簡易的な装置を用いて、1 時間前後で行うことができるようになった。また、都市ガスを活用することで、メタンガスの代わりにハイドレートを生成することができ、学校にある実験室でも簡単に生成できるようになった。

水蒸気改質の研究では、実験室内の道具のみで作る装置での水蒸気改質の教材開発を目的としてきた。そして、触媒を活用した水素を多量に発生させる方法、生成時間を短くする方法、手順を簡略化した方法で教材化が可能であることが分かった。

アンモニアの研究では、酸素富化によるアンモニアの燃焼や、混合気体による継続的な燃焼を確認することができた。また、エネルギーキャリアとしての能力確認するため、融点の比較による液化実験や、熱分解での水素生成を行うことができた。このような結果から次世代型のエネルギーに関する内容を学校教育に落とし込み、新しいエネルギーを用いた体験的な活動を計画できるようになったと考える。

引用文献

- (1) 経済産業省 資源エネルギー庁(2022),「日本のエネルギー 2022 年度版「エネルギーの今を知る 10 の質問」」
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2022/001/>
- (2) 外務省(2022),「気候変動 2020 年以降の枠組み：パリ協定」
https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000119.html
- (3) 環境省(2021),「脱炭素ポータル COP26 の結果概要について」
https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/topics/20211224-topic-18.html
- (4) 経済産業省(2021),「第 6 次エネルギー基本計画が閣議決定されました」
<https://www.meti.go.jp/press/2021/10/20211022005/20211022005.html>
- (5) 経済産業省エネルギー省(2021),「日本のエネルギー 2021 年度版「エネルギーの今を知る 10 の質問」」
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2021/005/>
- (6) 経済産業省エネルギー省(2021),「エネルギー基本計画 令和 3 年 10 月」pp. 76-78
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- (7) 経済産業省エネルギー省(2021),「エネルギー基本計画 令和 3 年 10 月」pp. 33-37
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- (8) 経済産業省 資源エネルギー庁(2017),「知っておきたいエネルギーの基礎用語～メタンハイドレートとは」
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/methanehydrate.html>
- (9) 経済産業省エネルギー省(2021),「エネルギー基本計画 令和 3 年 10 月」pp. 86-87
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- (10) 資源エネルギー庁(2018),「エネルギー白書 2018」 pp. 254-255
- (11) 資源エネルギー庁(2020),「エネルギー白書 2020」 p. 223
- (12) 資源エネルギー庁(2022),「エネルギー白書 2022」 pp. 157-158
- (13) MH21-S 研究開発コンソーシアム(2019),「砂層型メタンハイドレートの研究開発 フェーズ 4 (2019 年～2022 年度) 実行計画 (案) 概要」
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methane_hydrate/pdf/034_04_00.pdf

- (14)MH21-S 砂層型メタンハイドレート研究開発(2022),「MH21 の 18 年の成果」
<https://www.mh21japan.gr.jp/results.html>
- (15) 産業技術総合研究所(2023),「<表層型メタンハイドレートの研究開発>資料 5 進捗状況報告」
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methane_hydrate/pdf/040_05_00.pdf
- (16)MH21-S 研究開発コンソーシアム(2023),「<砂層型メタンハイドレートの研究開発> 2023 年 1 月 13 日 アラスカ陸上産出試験プロジェクト進捗状況について」
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methane_hydrate/pdf/040_04_00.pdf
- (17)資源エネルギー庁(2023),「エネルギー白書 2023」 pp. 238-239
- (18)国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)(2015),「水素エネルギー白書」 pp. 102-117
- (19)経済産業省 エネルギー庁(2021),「次世代エネルギー「水素」, そもそもどうやってつくる?」
https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/suiso_tukurikata.html
- (20)経済産業 資源エネルギー庁(2021),「第 4 節 燃料アンモニアの導入拡大に向けた取組」
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2021/html/3-8-4.html>
- (21)栗山常吉(2018),「アンモニアの工業的製法」『化学と教育』第 66 巻(第 11 号)p. 529
- (22)経済産業省 資源エネルギー庁(2021),「アンモニアが“燃料”になる?! (前編) ~身近だけど実は知らないアンモニアの利用先」
https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/ammonia_01.html
- (23)経済産業省 資源エネルギー庁(2023),「第 4 節 燃料アンモニアの導入拡大に向けた取組」
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2023/html/3-8-2.html>
- (24)株式会社 J E R A (2021),「JERA ゼロエミッション 2050 への挑戦」
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/pdf/020_03_00.pdf
- (25)文部科学省(2018),「中学校学習指導要領解説(平成 29 年告示)理科編」『学校図書』 p. 63
- (26)文部科学省(2018),「中学校学習指導要領解説(平成 29 年告示)理科編」『学校図書』 p. 66
- (27)文部科学省(2018),「中学校学習指導要領解説(平成 29 年告示)理科編」『学校図書』 p. 68
- (28)梶田隆章, 真行寺千佳子, 永原裕子, 西原寛(2022),「新しい科学 3」『東京書

- 籍』 pp. 286-291, pp. 304-305
- (29) 霜田光一, 森本信也(2022), 「中学校科学 3」『学校図書』 pp. 247-250
- (30) 室伏きみ子, 養老孟司(2022), 「自然の探究 中学理科 3」『教育出版』 pp. 299-305
- (31) 矢禎一, 鎌田正裕(2022), 「未来へひろがるサイエンス 3」『啓林館』 pp. 230-233
- (32) 文部科学省(2009) 「1. 1. 体験活動の教育的意義」
https://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/seitoshidou/04121502/055/003.htm
- (33) 岡村定矩, 藤嶋昭(2016), 「新しい科学 3」『東京書籍』 p. 275
- (34) 有馬朗人(2016), 「理科の世界 3」『大日本図書』 p. 295
- (35) 細矢治夫(2016), 「自然の探求 中学校理科 3」『教育出版』 p. 257
- (36) 小川桂一郎, 松尾基之(2023), 「化学 Vol.2 物質編」『東京書籍』 p138
- (37) 大野公一, 松田滋(2023), 「化学」『実教出版』 p278
- (38) 相原惇一, 中村暢男(2023), 「化学」『実教出版』 p210
- (39) 井本英夫, 尾中篤, 松村道雄(2023), 「高等学校 化学」『啓林館』 p283
- (40) 辰巳敬(2023), 「化学」『数研出版』 p284
- (41) 山内薫(2023), 「高等学校 化学」『第一学習社』 p277
- (42) 全国高等学校水産教育研究会(2023), 「水産海洋基礎」『海文堂出版』 pp. 112-113
- (43) 文部科学省(2023), 「海洋環境」『海文堂出版』 pp. 202-203
- (44) 梶田隆章, 真行寺千佳子, 永原裕子, 西原寛(2022), 「新しい科学 2」『東京書籍』 pp. 23-25
- (45) 梶田隆章, 真行寺千佳子, 永原裕子, 西原寛(2022), 「新しい科学 3」『東京書籍』 pp. 63-64
- (46) 有馬朗人(2022), 「理科の世界 2」『大日本図書』 p. 22
- (47) 有馬朗人(2022), 「理科の世界 3」『大日本図書』 p. 197
- (48) 霜田光一, 森本信也(2022), 「中学校科学 2」『学校図書』 pp. 32-36
- (49) 霜田光一, 森本信也(2022), 「中学校科学 3」『学校図書』 pp. 178-179
- (50) 室伏きみ子, 養老孟司(2022), 「自然の探究 中学理科 1」『教育出版』 pp. 106
- (51) 室伏きみ子, 養老孟司(2022), 「自然の探究 中学理科 2」『教育出版』 pp. 15-16
- (52) 室伏きみ子, 養老孟司(2022), 「自然の探究 中学理科 3」『教育出版』 p. 61
- (53) 矢禎一, 鎌田正裕(2022), 「未来へひろがるサイエンス 1」『啓林館』 p. 160
- (54) 矢禎一, 鎌田正裕(2022), 「未来へひろがるサイエンス 2」『啓林館』 pp. 151-154
- (55) 矢禎一, 鎌田正裕(2022), 「未来へひろがるサイエンス 3」『啓林館』 pp. 139-140 p. 306
- (56) 梶田隆章, 真行寺千佳子, 永原裕子, 西原寛(2022), 「新しい科学 1」『東京書

籍』 pp. 98-99

(57)有馬朗人(2022),「理科の世界 1」『大日本図書』 pp. 98-99

(58)霜田光一, 森本信也(2022),「中学校科学 1」『学校図書』 pp. 101-104

(59)霜田光一, 森本信也(2022),「中学校科学 3」『学校図書』 p. 250

(60)室伏きみ子, 養老孟司(2022),「自然の探究 中学理科 1」『教育出版』 pp. 107

(61)矢禎一, 鎌田正裕(2022),「未来へひろがるサイエンス 1」『啓林館』 p. 159

(62)小林 秀昭, 早川 晃弘(2016),「カーボンフリーアンモニア燃焼」『日本燃焼学会』第 58 巻(第 183 号)pp. 41-42

(63)有馬朗人(2022),「理科の世界 3」『大日本図書』 pp. 302-305

(64)辻智也, 山本佳孝, S. P. KANG(2008),「海に眠る新エネルギー, メタンハイドレート」『日本海水学会誌』第 62 巻(第 6 号)pp. 271-273

(65)宮田和明, 奥井智治, 平山裕章(2001),「LNG に代わる新技術!? 天然ガスハイドレート輸送システム」

https://oilgas-info.jogmec.go.jp/_res/projects/default_project/_project_/pdf/0/420/200111_001a.pdf

(66)山崎章弘(2011),「海とガスハイドレート」『日本海水学会紙』第 65 巻(第 1 号) pp. 15-16

(67)井川直樹, 石井慶信, 星川晃範, 山内宏樹, 山下智隆(2004),「高品質メタンハイドレートの合成と評価」『日本原子力研究所』, pp. 2-7

(68)前川竜男, 猪狩俊一郎, 坂田将, 伊藤司郎, 今井登(1995),「メタンハイドレートの合成と分解条件の測定」『地質調査所月報』第 46 巻(第 8 号)pp. 425-426

(69)駒井武, 山本佳孝(2002),「メタンハイドレートの生成・分解機構」『日本海水学会誌』第 56 巻(第 4 号)pp. 288-239

(70)濁川朋也(2011),「「実感」を伴うエネルギー教育ーエネルギー資源としてのメタンハイドレートの教材化」『理科の教育 Science education monthly』第 60 巻(第 2 号)pp. 103-105

(71)川崎善照, 中野英之(2014),「地球・資源工学教育のための簡易ガスハイドレート生成実験装置の開発」『工学教育』第 62 巻(第 2 号)pp. 59-60

(72)福岡裕真(2013),「実験室でのメタンハイドレートの合成研究」『学位論文(学士), 弘前大学教育学部』 pp. 33-37.

(73)和田(2015),「メタンハイドレートの教材化に向けた簡便な生成方法の検討」 pp. 19-21

https://hirosaki.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=3348&item_no=1&page_id=13&block_id=33

(74)酒井有(2006),「雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究-平衡条件および融点近傍における生成特性-」『日本機会学会北海道支部 第 45 回講演概要集』 p. 117

- (75)NICIGAS 東日本ガス株式会社「ガスの豆知識 天然ガスの一般的特徴」
<https://www.hngas.co.jp/know.html>
- (76)辻智也(2015),「ハイドレートの生成条件と相平衡」『水の高度利用に関する研究』
www.cit.nihon-u.ac.jp/2015/pdf/research/p08_20/5-6.pdf
- (77)落合浩志(2003),「代替エネルギーを求めてーメタンハイドレート」『石油公団石油開発技術センター』
<http://www.sinra.jp/2003-03-03/ochiai/lecture-1/pub-web/ochiai-1.html>
- (78)メタンハイドレート資源開発コンソーシアム(2019),「フェーズ 2・3 統括報告書」『我が国におけるメタンハイドレート開発計画』Ⅱ-1-Ⅱ-9
- (79)阿部勲夫(2002),「水素の物性」『水素エネルギーシステム Vol.27』No. I, pp. 48-50
- (80)小河脩平, 矢部智宏, 関根泰(2018),「メタン・二酸化炭素・水素のための触媒」『化学と教育』第 66 巻(第 2 号), pp. 68-71
- (81)田中庸裕, 山下弘巳(2017),「触媒化学」『講談社』pp. 79-81
- (82)日本教育新聞(2021),「水素の学習を通して, これからのエネルギーを考える」
<https://www.kyoiku-press.com/post-228371/>
- (83)国立大学法人山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター(2021),「高校生に向けて水素エネルギーについて学ぶ特別授業を実施しました」
<https://fc-nano.yamanashi.ac.jp/topics/topics20211212/>
- (84)濱口裕昭(2020)「鉄触媒を用いたメタン分解による水素製造」『あいち産業科学技術総合センター研究報告』, pp. 28-31
https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/ammonia_01.html
- (85)厚生労働省(2015),「職場のあんぜんサイト アンモニア」
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/7664-41-7.html>
- (86)厚生労働省(2006),「職場のあんぜんサイト メタン」
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/1402.html>
- (87)厚生労働省(2006),「職場のあんぜんサイト 水素」
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/1399.html>
- (88)小林秀昭, 早川晃弘(2016),「カーボンフリーアンモニア燃焼」『日本燃焼学会誌』第 58 巻(第 183 号), pp41~43
- (89)環境省(2020),「大気環境・自動車対策」
<https://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/r02/index.html>
- (90)武石裕行, 林潤, 赤松史光(2016),「アンモニアを燃料とした層流予混合火炎の基礎燃焼特性」『日本燃焼学会誌』第 58 巻(第 185 号), pp. 38~41
- (91)川村康文, 長南幸安, 秋吉博之, 三浦和彦(2013),「実験で実践する 魅力ある理科教育-高校編-」『オーム社』, pp. 126-127
- (92)武石裕行, 林潤, 河野翔太, 有田航, 飯野公夫, 赤松史光(2015),「酸素富化燃焼

におけるアンモニア層流予混合火炎の基礎燃焼特性」『日本機械学会論文集』第 81 卷(第 824 号), pp. 2~8

(93) 岩谷産業株式会社(2022), 「酸素富化燃焼による CO₂ 発生量削減(燃料削減)」

<https://industry.iwatani.co.jp/suggestion/case/932/>

(94) JAXA 航空技術部門(2013), 「燃焼振動の話」

<https://www.aero.jaxa.jp/topics/column/0196.html>

(95) 小林秀昭(2019), 「アンモニア燃焼の基礎特性解明と基盤技術開発」『SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)』, p. 1, pp. 26-28

(96) 文部科学省(2019), 「高等学校学習指導要領解説(平成 30 年告示)水産編」『海文堂出版』 pp. 44-48

謝辞

本研究を進めるにあたり, 熱心かつ丁寧にご指導していただきました弘前大学教育学部理科教育講座 長南幸安教授に深く感謝致します。

実験を実施するにおいて, 研究を行うにあたり活発な議論や意見を頂いた, 加茂水産高等学校 蛸井朗校長や田代拓教諭, 八戸水産高等学校 福嶋信や嵯峨弘章, 磯部章, 函館水産高等学校 亀山喜明や大山知幸に感謝致す。また, この研究の一部は NUMO からの支援事業のサポートを受けたものである。

2023 年 10 月 杉江 瞬

指導案・ワークシート

水産高等学校 授業実践

1. 題材名：「資源としてのメタンハイドレートの評価」
2. ねらい：生成実験や講義を通して、メタンハイドレートの生成条件などの基礎知識を習得するとともに、資源として価値を考える。
3. 展開

段階	教師の働きかけ	○質問 ・ 反応	留意点
導入	<p><導入></p> <p>2. 電気ができるまでのながれを説明する。また、エネルギー資源は、電気生成における心臓であること印象付ける。</p> <p>3. 日本の純資源の自給率を説明する。</p> <p>4. 各化石燃料の自給率の説明と、現状のままでいられないことを確認する。</p> <p>5. 新聞の切り抜きについて、日本には純資源の可能性を秘める MH の共同研究を説明する。 現在の採掘状況のとして、日米で 2021 年に採掘試験や、2027 年に商業化が計画されている。</p> <p>6, 7. 「メタン」と「ハイドレート」の説明をする。また、MH にはエネルギー資源である「メタン」が含まれることを強調する。</p>	<p>○日本における。主なエネルギー資源は何であろうか</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 石炭 ・ 石油 <p>○自給率について、現状維持で大丈夫であろうか</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ はい ・ いいえ <p>○2027 年までに、商業化を目指すのが、可能だろうか</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 難しい ・ できるかもしれない <p>○メタンは身の回りでどんなことに使っているのか尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ コンロのガス ・ 実験室のガスバーナー 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 自給率の説明をする。 ・ 海外に依存していることや、円安・戦争で値段が高騰していることを説明 ・ 元々は、2024 年に商業化する予定だったことや、事業が一度解体していたことを説明する。 ・ 今回の採掘が、日米の研究が陸上のものであることを説明する。 ・ メタンは天然ガスや都市ガスなどを例にする。

メタンハイドレートの生成実験を行う。		
<p>【①MH の生成実験】</p> <p>メタンハイドレートの生成実験、圧力容器とマグネティックスターラーの説明をする。</p> <p>実験のながれを確認する。 メタンの封入と、「メタン」と「水」の攪拌について</p> <p>実験の流れを確認する。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・実際に電源を付けて攪拌子を回してみる。 ・攪拌時の温度や圧力に注目させる。
<p>●実験</p> <p>メタンハイドレートの製法実験。</p> <p>※手順を1つ1つスライドで確認しながら進めていく。</p> <p>●手順</p> <p>①水(精製水)をメスシリンダーで10mLを図り取る。</p> <p>②圧力容器に水を10mLと攪拌子を入れて圧力計を付ける。</p> <p>※パッキンとモンキーレンチ、コンパクトバイス(万力)を使う。</p> <p>③風船(テドラーパック)をガスボンベに取り付けて、メタンガスを入れる。</p> <p>④風船を圧力容器に取り付けて、容器をデュワー瓶に入れる。</p> <p>⑤液体窒素をデュワー瓶に入れて、圧力容器の栓を開ける。</p> <p>⑥風船がしぼんだら栓を閉めて、容器内を湯煎する</p> <p>⑦栓を開けて、容器内の圧力を5.0 MPaに調節する。</p> <p>⑧容器を氷水に入れ、マグネティックスターラーで攪拌する。</p> <p>※氷が容器全体を覆うようにする。</p>		<p>※注意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・圧力計を付ける時に、圧力容器の結合部に保護スプレーをする。 ・容器内の圧力が高いので気を付ける。 ・定期的に、氷を補充する。 ・氷は圧力容器が隠れるまで加える。
<p>●実験器具(1グループ)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・メタンガス ・水 10mL ・液体窒素 ・氷 ・圧力容器 ・攪拌子 ・圧力計 ・パッキン ・モンキーレンチ ・コンパクトバイス ・テドラーパック ・デュワー瓶 ・マグネティックスターラー 		

展 開	<p>●メタンハイドレートの資源的な特徴や利点・欠点について理解することができる。</p> <p>●エネルギー資源としてのメタンハイドレートを評価することができる。</p>	
	<p>【②従来の資源の利点・欠点】</p> <p>11. 日本における主なエネルギー資源を説明する。また、本授業では枯渇資源を取り上げる</p> <p>12. 発電方法とその資源について説明をする。</p> <p>15. 化石燃料の利点について説明する。また、プリントに利点を記入させる。</p> <p>16. 利点①として、電力供給が安定している。天候に左右されず、電力の増減が調整できる。</p> <p>17. 利点②として、変換効率が良い。化石燃料の中で、天然ガスの効率が最も良い。</p> <p>18. 化石燃料の問題点について説明する。また、プリントに問題点を記入させる。</p>	<p>・「枯渇性資源」「再生可能な資源」の説明をする。</p> <p>・泊原発 ・苫東厚真発電所</p> <p>※プリントに記入 ・発電は、資源を燃やして水を沸騰させ、タービンを回すことで電気を作る</p> <p>・天候における太陽光発電や風力発電を説明する。</p> <p>・変換するまでに手順が多いことや、再生可能エネルギーが低いことに着目する</p> <p>※プリントに記入</p>

<p>19. 問題点①として、CO₂が増えると温暖化に繋がることを説明する。温室効果ガスの中でCO₂は、大きな割合を占めている。</p>	<p>○日本における二酸化炭素の削減目標はいくつか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 2030 年までに 40% ・ 2050 年に完全なカーボンニュートラル化 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 温度上昇の要因は、二酸化炭素のみではないこと。グラウは 1 例であることを説明する。
<p>20. 問題点②として、酸性雨の要因であることを説明する。SO_x や NO_x は酸性である。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸性雨の説明をする。 ・ 二酸化炭素も弱い酸性を持つ。
<p>21. プリントを確認し、火力発電を使い続けることでの、海洋に対する影響を考えて、記入する。</p>	<p>○海洋に対する影響とは、どんなものがあるのか</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 海洋の酸化がおこる。 	<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 悪い点だけでなく、良い点も含める。
<p>23. 原子力 E の利点について説明する。また、プリントに利点を記入させる。</p>	<p>○化石燃料と比べ、資源と発電量の違いはどれほどのものか。</p>	<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 泊原発は発電量についても言及する。
<p>24. 利点①として、少量の資源から大量に電力を生み出すことを説明する。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・ 昔は使った資源を再利用すること也被えられていた。
<p>25. 利点②として、発電時に二酸化炭素が発生しないことを説明する。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・ 発生している CO₂は工場の稼働や資源の輸送によって発生したものである。
<p>26. 原子力 E の問題点について説明する。また、プリントに問題点を記入させる。</p>	<p>○放射線による影響とは何か。</p> <p>○トリチウム水の放出は、北海道に、どんな影響を与えるのか</p>	<p>※プリントに記入</p>

<p>27. 放射性廃棄物から放射線(粒子)が出ること、放射線の中には、「人体を貫通するもの」「DNA を傷つけるもの」がある。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・DNA を傷つけると最悪、ガンや白血病の要因になること。
<p>28. 問題点①として、放射線の透過度について、放射性廃棄物は人体を貫通するβ線とγ線を出すことを説明する。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・透過度とは、物質を貫通する割合である。放射線が強くなると透過度も高くなる。
<p>29. 放射線の安全な基準として、年 100mSv 以内であれば大丈夫とされている。放射性廃棄物は、1 時間あたり、150 万 mSv 出る。</p>	<p>○一般的な人は、年間何 mSv の放射線を受けているだろうか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・1mSv 以下 	<ul style="list-style-type: none"> ・1～100mSv は。パイロットや放射線技師のような特別場合のみ
<p>30. 放射性廃棄物の処理問題として、被曝することと、自然消滅に数世紀かかる。人の手が届かない場所で長期間の保管が必要であることを説明する。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・放射線は「地面を貫通しない」「地下は腐食しにくい」ことを説明する。 ・海外では、この計画が始まっている。
<p>31. 問題点②として、β線を放出していることを説明する。</p>	<p>○β線の貫通力や人体への影響とは、どんなものがあるのか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・人体は貫通しない ・飲用し、体に取り込むと危険 	<p>○トリチウムを説明する。これが自壊する時に、β線を放出することを説明。</p>
<p>33 被ばくの危険性を説明する。薄めることで海洋へ影響を低下させることができる。</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・体内に取り込まれても、最終的に体外に排出される。

<p>34. プリントを確認し、原子力 E を使い続けることによる海への影響を考える。</p> <p>【③MH の基礎知識】</p> <p>＜MH の基礎知識＞</p> <p>36. 従来の資源と比べ、MH の特徴や利点・欠点とは何か。</p> <p>37. 世界の MH の分布の説明として、日本では海底にあること、カナダやロシアは、陸上の地殻にあることを説明する</p> <p>38. 日本の MH の分布の説明として、八戸や山形、南海トラフの部分を説明する。また表層と砂層に分かれる</p> <p>39. MH の表層型と砂層型の分布場所と特徴と、表層型と砂層型のエネルギー効率について説明する。</p> <p>40. 写真で表層型と砂層型の説明として、表層型は「MH の塊」、砂層型は「MH, 砂, 泥」が混ざっている</p>	<p>○海洋に対する影響とは、どんなものがあるのか</p> <ul style="list-style-type: none"> ・海洋生物が被ばくする <p>○「CO₂」「有害物質」といったものは発生するのか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・有害物質は発生しない <p>○海底と陸上では、どんな要因で分けられているか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・温度 <p>○地図から山形付近の海底には、MH が存在するか尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・山形付近には存在する。 ・日本海・太平洋側にある。 	<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・悪い点だけでなく、良い点も含める。 <p>・南海トラフが将来的に有力であることを説明。</p> <p>・南海トラフの砂層型は研究が進んでいること、表層型は他国に近いため、研究しづらい。</p> <p>・砂層型は泥や砂が混じっているため、エネルギー効率の悪い。</p>
---	--	--

<p>41. 埋蔵量の説明として、日本で使用している天然ガスと比較して、どの程度エネルギーを補えるか確認する。</p>	<p>○MH 埋蔵量は、天然ガスの何年分に相当するだろうか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 100 年分 ・ 10 年分 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 南海トラフの埋蔵量という部分を強調する。また、埋蔵量の「100 年」は 100 年分以上の量も考えられる。
<p>42. 南海トラフ 100 年分の埋蔵量を、東京ドームで換算してみる。また、1 年間の使用量もドーム換算する。</p>	<p>○メタンハイドレートの体積と、東京ドームの体積から計算する。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 約 483 万個 	
<p>＜MH の構造や生成条件＞</p> <p>44. 構造と分子式の説明として、MH の説明と天然ガスに成分的に似ていることや、分子式について確認する。</p>		<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「燃える氷」と言われているが、氷と別の物質であることを説明する。
<p>45. 化学的な構造の説明について、「水素結合」と「ファンデルワールス的相互作用」が、どの部分に働いている言及する。</p>	<p>○「水素結合」「ファンデルワールス」について聞いたことがあるか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ ある(ない) 	<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・2種類の結合が合わさって、MH の構造になることも含めて説明する。
<p>46. MH の生成条件にあたる圧力・温度を説明する。また、1 気圧が普段感じている気圧で、圧力計では 0.1MPa にあたることを説明する。</p>		<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実験で容器内の環境を、安定状態と同じ圧力と水温にしたことを説明。 ・MH の籠状のゲージは超高压力では潰れる。 ・26 気圧とは、1 m²あたり 270 t かかることに等しいこと。※大雑把な説明である

<p>47, 48. メタンハイドレート生成には、「メタン」と「水」が必要である。</p>	<p>○海底で存在する MH は、どこから「水」と「メタン」を獲得するのかを尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・魚の死骸の腐敗によるもの ・海底の火山ガスによるもの 	<p>・ヒントとして、パワーポイントの 48 枚目を提示する。</p>
<p>49, 50. メタンガスが発生する仕組みとして、火山や菌が関係していることと、メタンガスがどこから発生したか説明する。</p> <p>火山の形成とプレートの境界線の関係を説明する。</p>	<p>○日本に火山が多い要因について尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・複数のプレートの境界線となっている。 	<ul style="list-style-type: none"> ・生成菌は、炭酸ガスや石灰岩をメタンにする。 ・魚の死骸からもメタンガスが出ることを説明する。 ・どの説が正しいか、明確ではないことも説明する。
<p>【④MH の利点・欠点】</p> <p><MH の利点></p> <p>53～55. MH の利点</p> <ul style="list-style-type: none"> ①天然ガスが代替エネルギーとして利用できる。 ②結晶体積から 160 倍のメタンガスが得られる。 ③有害物質の排出量が少ない 		<p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・結晶から大きなエネルギーが取り出せること、固体での持ち運びがしやすいことを付け加える。
<p><MH の欠点(課題)></p> <p>57～61. MH の欠点</p> <ul style="list-style-type: none"> ①経済面での負担が大きい。MH が存在するか調査するコスト、MH を採掘するコスト、採掘した MH を運搬するコストが最低限かかる。 ②採掘地点の地盤が、どんどん崩れて変形するため、災害が起こってしまう可能性がある。 ③地球温暖化の要因として、二 	<p>○同じ品質で、国産で 1000 円、外国産で 100 円ならどちらを買うか尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・外国産 <p>○温暖化効果として、CO₂ の何倍の効力があるか尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・2 倍 ・25 倍 	<ul style="list-style-type: none"> ・陸か海かという環境の違いに注目させる。 ・使うお金より、手に入るお金が多いことが条件。 ・南海トラフが不安定で将来的に地震が起こる可能性がある。

	<p>酸化炭素の他に、メタンガスも関係している。</p> <p>メタンガスは CO_2 より、地球温暖化を促進させるため、採掘する時に漏れないように気をつける必要がある。</p> <p>古第三紀に MH の融解による地球温暖化が起こったことを説明する。</p> <p><技術革新と MH></p> <p>63～64. メタンの活用として、「強力な温室効果」「燃焼で CO_2 が発生」といった負の面がある。</p> <p>水素社会における活用として、メタンから水素を作る。メタンと水から水素を作る方法を、水蒸気改質という。</p> <p>66, 67. ハイドレート化を用いて、CO_2 ハイドレートを作り、CO_2 を地中や海中に埋める。</p>		
まとめ	<p>【まとめ】</p> <p>本授業で習ったことを振り返る。MH は将来的に資源として活用できるか考える</p> <p>メタンハイドレートを観察し、メタンハイドレートを燃やす</p>	<p>○水素の生成方法を習っているか尋ねる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・水の分解 <p>○MH は将来的に資源として、活用することが可能であるか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・可能である。 ・理由を記入 	<ul style="list-style-type: none"> ・国際的に、将来的に温室効果ガス (CO_2 と CH_4) を減らすことが決定していることを説明する。 ・ CO_2 の削減 ・水分子で気体を囲んで、固体化するハイドレート化を説明し、様々な気体でハイドレート化が可能である。 <p>※プリントに記入</p> <ul style="list-style-type: none"> ・生徒が活動している時に、燃やす準備をしておく。

学校() 学年() 名前()

●化石燃料を使った発電方法について

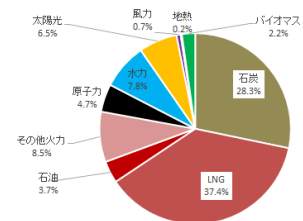
●化石燃料の利点

- ①季節や天候に影響されず、()できる。
②資源 ⇨ 電力への()が良い。

●化石燃料の欠点

- ①()が大量に発生する。
②()や()が発生する。

発電における資源割合



●化石燃料を使い続けると、海洋にどんな影響があるだろうか。

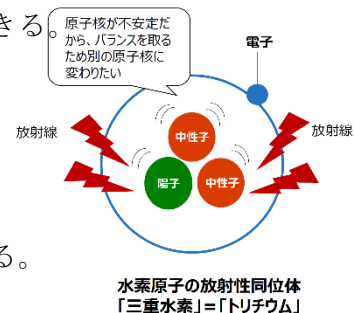
●原子力エネルギーを使った発電方法について

●原子力エネルギーの利点

- ①() (ウラン)で大量の電力を生成できる。
②()が発生しない。

●原子力エネルギーの欠点

- ①放射線を出す()が残る。
②放射線を出す()が海洋に放出される。

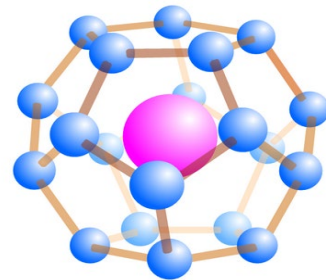


●原子力エネルギーを使い続けると、海洋にどんな影響があるだろうか。

●メタンハイドレートの構造や生成条件について

●メタンハイドレートとは

- ・()が()に囲まれている。
氷上の固体物質である。※氷ではない
- ・分子式()



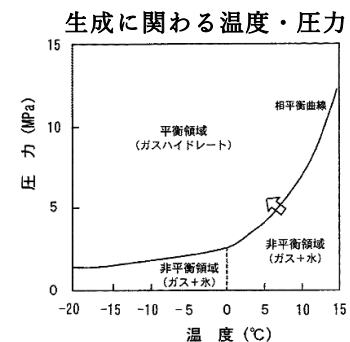
●メタンハイドレートの結合

- ・水分子同士：()
- ・メタンと水分子：()

●メタンハイドレートの生成条件

- ・0℃なら()気圧以上
- ・-80℃なら()気圧以上

※1 気圧=大気圧 1 気圧=0.1MPa



●メタンハイドレートの利点・欠点

●メタンハイドレートとは

- ①()の代わりの資源になる。
埋蔵量は約()年分

- ②結晶体積から約()倍の
メタンガスを獲得することができる。

- ③有害物質の排出量が少ない。



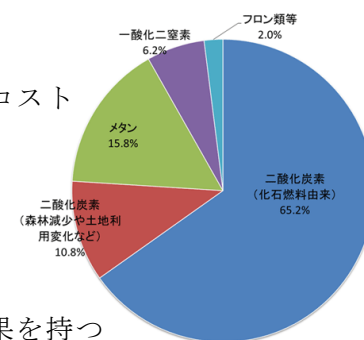
●メタンハイドレートの欠点

- ①経済面での負担が大きい
()コスト、()コスト、()コスト

- ②採掘地点の地盤(南海トラフ)が不安定


- ③メタンガスは地球温暖の要因となる。
メタンガスは二酸化炭素の()倍の温室効果を持つ


温暖化に関わる気体

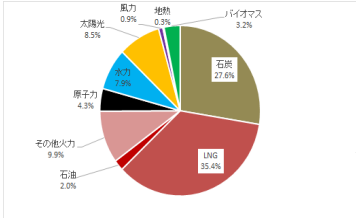


学校() 学年() 名前()

●メタンハイドレートは将来的に資源として活用することが可能であるか。







メタンハイドレート

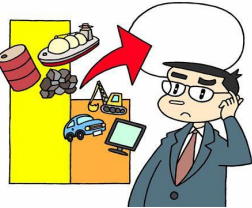
160倍

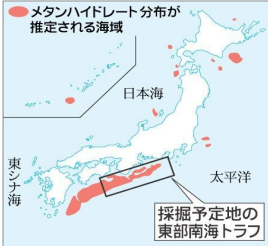
メタンガス


燃焼時の排出量

石炭を100とした場合の発生量

二酸化炭素(CO2)	窒素酸化物(NOx)	硫黄酸化物(SOx)
石炭100	石炭100	石炭100
天然ガス 60	天然ガス 60	天然ガス 60
メタンハイドレート 60	メタンハイドレート 60	メタンハイドレート 60







●メタンハイドレートは資源として、今後活用することができるかどうか。

・活用することはできる ・活用することは難しい ・現時点ではわからない

従来のエネルギーと比較的して、上記の理由を書いてください