

2-2 研究会

(1) 第27回定例研究会

(b) 液体水素利用の現状

帝国酸素株式会社 花田卓爾

1950年代の後半から始まった、米国における工業的規模での液体水素の製造も、宇宙開発計画の発展と共に大きく伸びて、1968年には、最大のピークを記録し、米国全体で170T/日に達している。初めは、高圧自由膨脹のみの簡易ジュール・トムソン・サイクルに依っていた液化装置も、年々と進歩し、膨脹機や膨脹タービンの開発と液化装置への応用がされた結果、液体水素の製造量も飛躍的に増した。1962年から1966年にかけては、全低圧サイクルの大型液化装置が相次いで建設され、1964年に建設された60T/日の液化装置は、現在でも世界最大の装置となっている。

このようにして製造された液体水素の大半は、宇宙開発用として、ロケット打上げのための燃料やロケット・エンジンのテスト用として消費されたため、宇宙開発計画が一段落すると共にその消費量も急速に減少した。

しかし、一方では新しい分野への液体水素の利用が進められ、その中でも、超高純度の水素ガスを必要とする半導体工業への供給が始められた。これは、液体水素温度が、ヘリウムと水素以外のガスは全て固化するため、液体水素で供給し、気化した水素ガスは高い純度となるためである。これと並行して、これまで高圧ポンプ、カードル、長尺容器、配管で供給されていた、ガス水素としての需要先である化学工業、ガラス工業、油脂工業、食品工業などの分野にもガスから液体にとって替っていった。

ヨーロッパでは、1966年に500ℓ/hの液化装置が建設されたが、これは米国とは異なり、主としてその需要先はジュネーブにある世界最大の水素泡箱用を目指したものであった。しかし、同時に米国と同様に宇宙開発用としてエンジンのテストや飛しょう体のタンクの製作や実機テストなどに大量に消費されるにつれて、製造量が不足するようになり、1976年に装置を800ℓ/hに改造した。この液化装置は、建設当初より、将来の増量を見越して製作されたもので、需要に見合った供給が可能のように、寒冷発生源の組合せで、200~250ℓ/h、350ℓ/h、400ℓ/h、600ℓ/h、800ℓ/hと段階的に製造できるフレキシビリティに富んだ液化装置である。このことは、装置の超動停止による空気の混入の可能性を避けられる

ことから、安全性や操作性を高めることができる興味ある方法である。この規模は、米国と比較しても桁違いに小さいものであるが、このフランスに建設された一基で、ヨーロッパの液体水素を供給している。また、ここ数年前より半導体工業向けに、液体水素による高純度水素ガスの供給が始められたが、他の分野への供給は、まだ行なわれていないのが実情である。

日本では、1978年9月に尼崎の大阪水素工業㈱に帝国酸素が、730ℓ/hの液化装置を建設し、初めて工業的規模での供給が開始された。昨年9月までの1年間で、約1,300,000ℓの液体水素が製造されたが、その全量と言える大半が宇宙開発用（主としてエンジンの燃焼テスト用）として消費された。しかし、その他の需要として連続的に使用されているものはなく、水素ガスの供給側の定期点検のための停止に際してスポット的に供給された程度である。

この液化装置は、これまで世界でも採用されていない、ヘリウム・ブライトン・サイクルを採用していて、原料水素は液化量だけを5%に圧縮するだけで、液化のための寒冷は18%のヘリウムとガスベアリング式の膨脹タービンによって与えられているため、極めて安全な装置とすることができるものである。

このような液体水素の需要と供給によって周辺の関連設備の規模も性能も大きく発展した。その主なものについて紹介すると。

(1) 貯蔵設備

液化装置に附属した貯蔵タンクは、フランスや日本では、円筒型製の50,000ℓのものが製作され、米国では、100,000ℓから1,000,000ℓの球型のものまで製作されている。また、標準型の消費設備用の貯槽は、1,000ℓから65,000ℓ位までのものが製作されている。小型の貯槽は、多層巻真空断熱方式のものが多く、大型のものは、パーライト真空断熱方式を採っている。

標準型は、米国が横型としているのに対して、フランスは縦型としている。

(2) 輸送設備

製造された液体水素を消費地へ運ぶ設備として、公道を輸送するタンクローリーと国際規格のコンテナ（写真1、写真2）や小型のコンテナ（写真3）が製作されている。また、米国では河川によるバージ、鉄道の貨車輸送などのタンカーが製作運行されている。米国の輸送設備を表1に、日本のものを表2に示した。

これからも判るように、米国のタンクローリーが、主として49,000ℓ、フランスが42,000ℓに対して日本では、高圧ガス取締法や道路交通法の規制から、最大16,000ℓ



写真1 フランスのタンクローリー42,000ℓ



写真2 フランスのコンテナ40,000ℓ

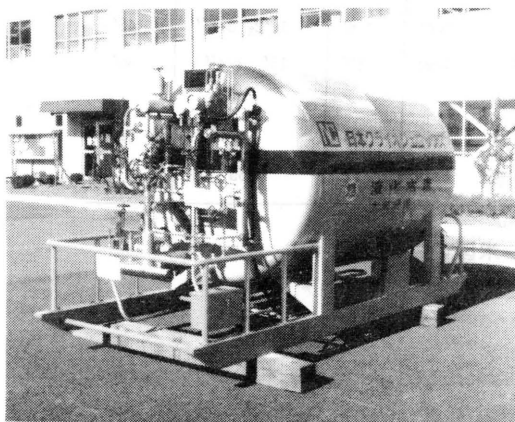


写真3 日本のコンテナ2,200ℓ

位までしか輸送することはできない。各国の道路事情の差といえずの輸送規制は、経済的にも輸送効率の上からも今後検討されてもよい問題ではないだろうか。

(3) 将来の計画

液体水素のこれからの利用計画では、液体水素自動車や液体水素飛行機の計画がある。現在の液体水素が、化石燃料によって得られた水素や電気による水の分解によって得られた水素であるため、これらの計画が、今すぐ実用化されることは経済的にも無理であり、将来の利用を目指した計画であると言える。

		トレー ラー	タンカー	はしけ
タンク容量	gal.	13,275	36,100	270,000
液体容量	gal.	12,348	34,400	240,000
液膨張スペース	%	5.9	5.0	
使用圧力				
積込積降し時	Psig	45	100(MAX.)	
静止時	Psig		3-10(5NORM)	
輸送時	Psig	13	13-17	
蒸発ロス	%/日		0.5 静止状態で	0.15
断熱方式		パーライ ト真空	スーパーインシ ュレーション	パーライ ト真空
全重量				
空重量	lb		179,700	
充てん(95%)重量	lb		200,000	
寸法				
全長	feet	55'	83'-3"	195'
幅	feet	8'	10'2 3/8"	45'
高さ	feet	13'	15' 1/4"	30'
安全弁作動圧力				
定常安全弁	Psig	50	115	70
破裂板	Psig	72	155	

表1 米国の輸送設備 (1)

項	目	タンクローリー	10,000 l 型コンテナ	2,200 l 型コンテナ
型式	—	二重殻円筒横型	二重殻円筒横型	二重殻円筒横型
内容積	l	11,000	11,120	2,457
充てん容積	l	9,900	10,000	2,200
設計圧力	kg/cm ² G	5.0	8.0	6.5
使用圧力	"	4.0	6.8	4.0
設計温度	°C	-253	-253	-253
設計荷重: 下方向	G	3 (2)	3	2.5
: 上方向	"	2 (1)	1	0.5
: 前後方向	"	3 (1)	3	0.6
: 左右方向	"	2 (1)	2	0.5
耐圧試験圧力	kg/cm ² G	8.4	11.3	11.0
気密試験圧力	"	4.5 (5.5)	7.5	7.5
断熱方法	—	スーパーインシュレーション	スーパーインシュレーション	スーパーインシュレーション
外形寸法: 全長	mm	7,400 (7,450)	7,000	3,400
: 外径	mm	1,755 (1,757)	2,218	1,786
材質: 内槽	—	SUS 304	SUS 304 L	SUS 304
: 外槽	—	SS 41	SS 41	SUS 304
空重量	kg	9,200 (9,180)	7,000	1,480
充てん時重量	kg	10,065 (10,050)	7,700	1,620
断熱性能 (保証値)	%/day	0.9	1.0	1.5

表2 日本の輸送設備 (2)

A) 液体水素自動車

日本の武蔵工業大学で研究されており、すでに実用車に近い型で走行テストを行なっている。しかし、液体水素貯蔵用タンクの占める容積が大きく、小型車では特にタンクスペースのために、乗車人員の制限を止むなくされているのが実状である。

B) 液体水素飛行機

1990年の飛行開始を目指して、米国で計画されているもので、亜音速と超音速機の二機種について開発計画が発表されている。それによると、亜音速機(マッハ0.85)を米国内9空港に59便/日、海外4空港へ11便/日を飛ばすと言うもので、この内5便は日本向けとされている。一機当りの液体水素燃料の積込量は、380.730ℓと試算し、2000年には70便/日を運行させようとする、ロスを見込まないでも、7314Ton/日まず液化設備は900Ton/日が必要であるとしている。3)

(4) 液体水素の価格

このように、大量に将来消費する計画を持つ液体水素の価格も、供給量の増大と共に大巾に下がり、米国では表3に示すような変化をしている。ただし、ここで注意をしなければならないことは、原料となる水素は、原油精製のオフガスを使用していることで、その価格評価を0としていること（液化をしなくても燃してしまうので）や液化に必要な電力料は特別価格を充当し、設備費の償却は、政府資産ですでに終わっているというベースのものであること、である。

日本では、水の電解による原料水素である上に、プラントの規模も小さく、稼働率も低く価格について評価するような状態で運転されていないのが実情である。

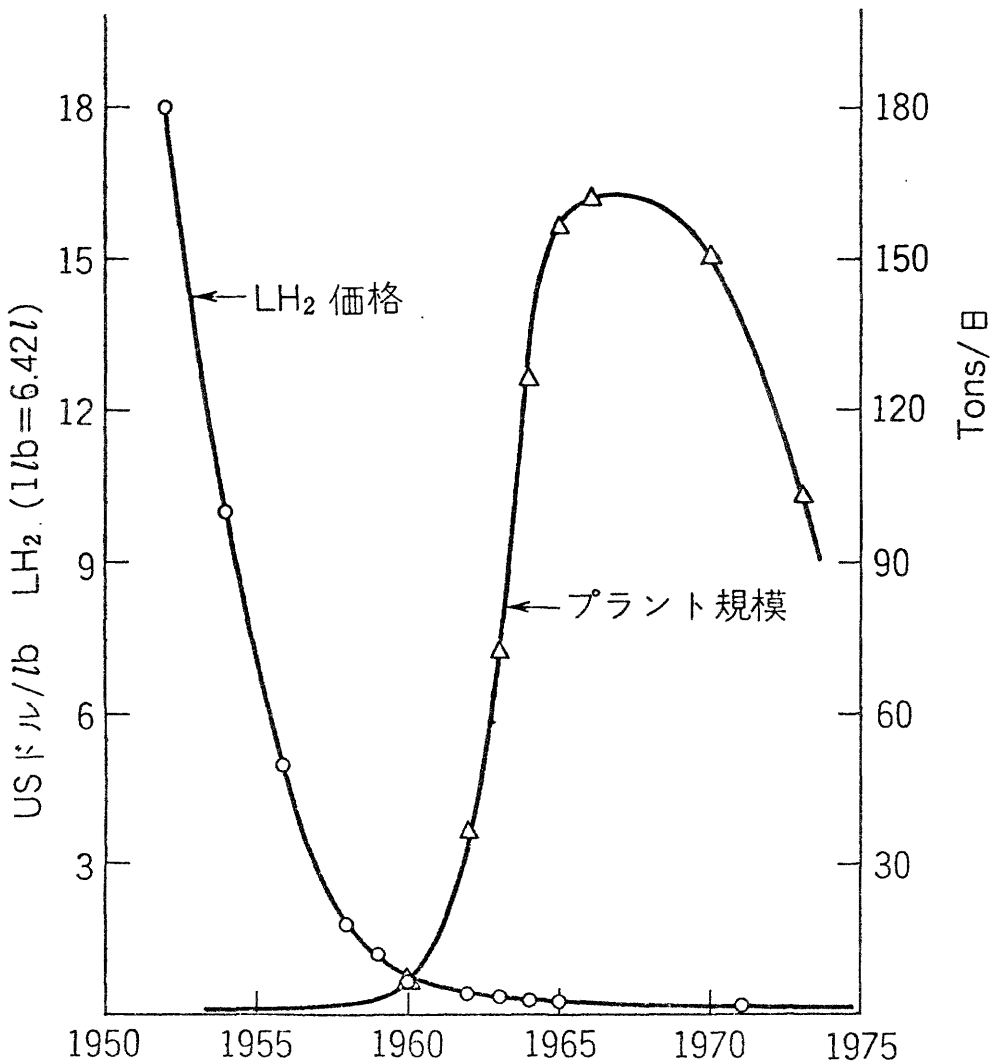


表3 米国における液体水素価格の変遷

液体水素の利用について、原料水素源を化石燃料によらない供給源（例えば、高温ガス炉や核融合炉による水の直接分解や太陽光による電解など）から、安価に得られるようになると貯蔵や利用の方法として有利であり、広く使われるようになろう。

引用文献

- (1) 高圧ガスVol. 15 No. 6 P 18 花田
- (2) 低温工学Vol. 14 No. 1 P 11 花田, 岡崎, 岡本
- (3) Report, LH₂ Airport Requirements Study. 1976-10他
- (4) Cryogenic Engineering News. P 50 8. 1967

(2) 第30回定例研究会

(a-1) 風力-熱エネルギー利用技術の現状

科学技術庁研究調整局 石川圭介*
金属材料技術研究所 佐々木靖男

風力の利用は古くから行なわれ、帆船の駆動力やオランダの揚水用風車などの実用例は多い。わが国ではエネルギー危機に際して風力の有効利用計画が科学技術庁の“風トピア計画”や通産省の“ムーンライト計画”などの国家プロジェクトに採り上げられている。計算上では風力でわが国の総電力需要量の10%程度を賄えるものと試算されている。諸外国でも風力開発は熱心に進められておりカナダでは世界最大の200KW級の風車がマグダレン島に建設され、1977年以降運転されている。アメリカでは21世紀までに全電力需要量の20%を、また西独ではなるべく早く8%を、風力で賄うプロジェクトがある。¹⁾²⁾

わが国で昭和53～55年度に実施された“風トピア計画”においては、1～2KW級の小型風車を愛知県武豊町、群馬県安中市および石川県金沢市の三か所にそれぞれ2～3台ずつ計8台を設置して風力利用システムの予備調査研究がなされた。風車によって発生したエネルギーは8台のうち7台については電気に変換して温室の暖房(武豊町)、ゴルフカートと電気自動車の充電(安中市)および養魚水槽の水の加温と誘蛾灯の点灯(金沢市)に利用された。なお武豊町の1台では、電気に変換せず直接風車回転力を揚水に利用した。

風車1台1日当たりの発生電力量は、武豊地区では2.6Kwh、安中地区では1.0Kwh、金沢地区では0.3Kwhであった。武豊地区のミニ温室(10m²)の暖房システムにおいては、風力エネルギーの約11%を電力に変換できたものの、その後バッテリーに充電する過程でのロスやバッテリーの自己放電ロスがあって、最終的に温室の暖房に用いられたエネルギーは5%にすぎなかった。

ここで視点をかえて、人類の熱利用の実態を考えてみよう。わが国の一般民生用の熱利用は100℃以下の低温が約20%であり、100～300℃までが約25%である。このように低温熱の需要がかなりあり、風力エネルギーを電力に変換せず直接熱エネルギーに変換し利用するシステムは、より有効であり合理的であると考えられる。自然エネルギーの一つである風力による発電はブームではあるが、わが国のエネルギー節約や代替エネルギー創成の立場からすれば、風力エネルギーの熱エネルギー変換利用がより急務と考えられる。また全システムの効率を向上させる可能性も期待できる。

したがって風力エネルギーを直接熱エネルギーに変換して、農業施設（温室）や家屋の暖房、寒冷地における道路の融雪などに役立てる研究が、科学技術庁のプロジェクトとして“風力-熱エネルギー利用技術に関する特定総合研究”の名称で昭和55年度に発足した。

本研究は科学技術庁研究調整局がとりまとめを分担し、昭和55年度から5か年計画で20Kwの風車を製作し、図1に示されるように風車の機械エネルギーによって空気を継続圧縮して高温

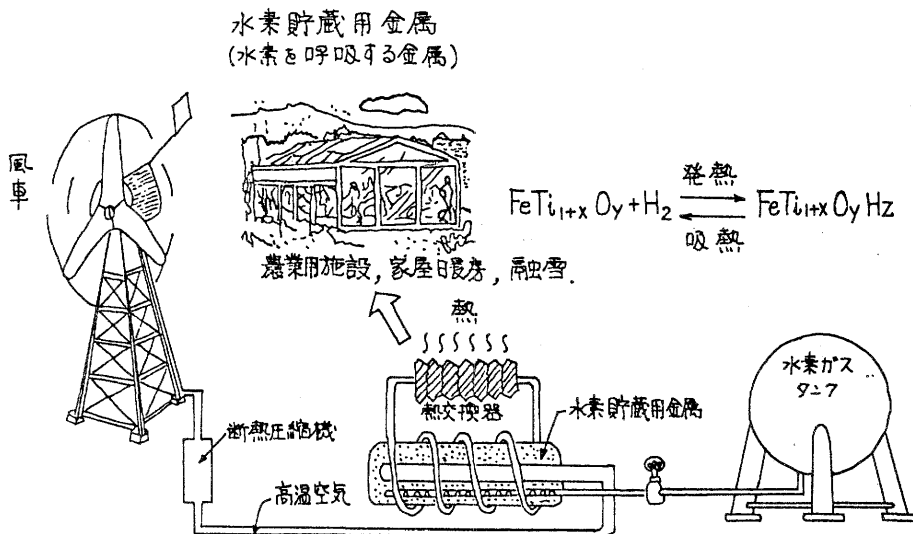


図1 風力-熱エネルギー利用技術に関するシステム概念図³⁾

空気をつくる（航空宇宙技術研究所のとりまとめ分担）。得られた高温空気を金属水素化物タンクに導入し、金属水素化物を加熱して水素貯蔵用合金と水素ガスとに分解させる。風況不調時や夜間寒冷時に再び水素貯蔵用合金と水素ガスとを反応させると金属水素化物が形成されて反応熱が発生する。この反応熱を農業施設や家屋の暖房、融雪などに利用する（金属材料技術研究所のとりまとめ分担）。

本システムを完成させるために横浜国大、東海大、農水省野菜試験所、秋田県立農業短大、防災科学技術センター、運輸省気象研究所、大阪府立工業技術研究所、川崎重工K. K. および日本真空技術K. K. などの分担協力を得て着実に研究を進めている。

本システム研究の下流部のとりまとめを分担している金属材料研究所（以下当研と略称する）では、まず水素貯蔵用合金を選定し、図1の蓄熱器に組み込むに必要な量を製造したのち蓄熱器を運転して本システムの下流部を上流部に連結して全システムを成功に導くための技術開発を昭和59年度までに終了させるべく努力を重ねている。

定評ある水素貯蔵用合金としては、LaNi₅系、Mg₂Ni系およびFeTi系などがある。これらのうちコストが低く、本邦にとって資源的にも比較的豊富な元素からなるFeTi系合金を候補

合金とした。

FeTi 系合金を水素ガスと反応させるためには、予め FeTi 合金を高真空に曝して表面に吸着している O や N を除去する前処理が必要である。この前処理は活性化処理と呼ばれているが、システムに組込んで実用される水素貯蔵用合金としては前処理の不要のものが望ましい。また図 1 からも類推されるように蓄熱器内の水素貯蔵用合金は常温近傍で水素ガスと反応して金属水素化物を生成し、その反応熱を外部に供給する特性が要望される。したがって FeTi 系合金の水素ガスとの反応性を向上させることが必要となる。

反応速度を向上させるためには種々の方法が考えられるが、当研では FeTi 合金の Ti/Fe 比を 1 より大きくして FeTi 金属結晶格子に格子欠陥を導入する方法⁴⁾と生成される金属水素化物を安定化するために格子定数を増大させる合金元素を添加する方法⁵⁾とを試みた。

図 2 に示されるように Nb や Mo の添加は格子定数を増大させるため、水素原子を格子間に安定に保持して金属水素化物を安定に存在させる結果⁵⁾を与え、生地 FeTi 相の成分比 Ti/Fe > 1 とすると反応速度の増大と水素貯蔵量の増大⁴⁾をひき起した。したがって当研では、 $Fe_{1-x}Nb_xTi$ ($x \leq 0.1$) 合金を作製しその水素貯蔵特性を検討した⁶⁾。

図 3 に示されるように $Fe_{1-x}Nb_xTi$ 合金は活性化処理なしに水素ガスと反応し、Nb 成分の増大にともなって反応速度は大きく FeTi 合金に比べるとその反応特性の改善は著しい⁷⁾。しかしながら合金添加元素の Nb は少量ではあるが高価なため $Fe_{1-x}Nb_xTi$ 合金を実用材料とするにはコストの点からやや難点がある。

Sandrock ら⁸⁾は活性化過程を 2 段に分けて、その 2 段目の金属水素化物の生長過程を促進するには $Fe_7Ti_{10}O_3$ 系化合物 ($Fe_7Ti_{10}O_3$) が有効であることを指摘した。したがって当研では生地 FeTi 相の成分比 Ti/Fe > 1 とし、且つ $Fe_7Ti_{10}O_3$ 相を分散させた合金を作製してその水素貯蔵特性を検討した⁹⁾。

図 4 に示されるように本合金は活性化処理なしに常温で水素ガスと反応し $Fe_7Ti_{10}O_3$ 相の量が増大するとその反応速度は増大するが、水素貯蔵量はやや低下する。しかし $Fe_{1-x}Nb_xTi$ 合金と同様反応速度は大きく活性に富むのみならず、将来量産した場合の原材料費が $Fe_{1-x}Nb_xTi$ 合金よりも低廉である。したがって FeTiO 合金を“風力—熱エネルギー利用技術”の本システム研究に用いる水素貯蔵用合金として選択し、現在本合金の量産化研究を進めている。

引用文献

- (1) 太田時男：ソフトエネルギー（1980）講談社新書
- (2) エイロリー・ロビンス：ソフトエネルギー・パス（1979）
室田泰弘，植屋治紀訳，時事通信社

- (3) 科学技術庁研究調整局資料 (1979)
- (4) 佐々木靖男：水素エネルギーシステム研究会講演予稿 (1978年11月) P. 25
- (5) 佐々木靖男, 天野宗幸, 松本武彦：金属材料技術研究所研究報告集No.1 (昭和55年度版) P. 71
- (6) Y. Sasaki and M. Amano: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, (1980) P. 891
- (7) 天野宗幸, 佐々木靖男：日本特許出願公開番号 55-100201
- (8) G. D. Sandrock, J. J. Reilly and J. R. Johnson: Proc. 11th Int. Soc. Energy Conv. Eng. Conf., AICHE. (1976) P. 965
- (9) 天野宗幸, 佐々木靖男：日本特許出願公開番号 56-17901

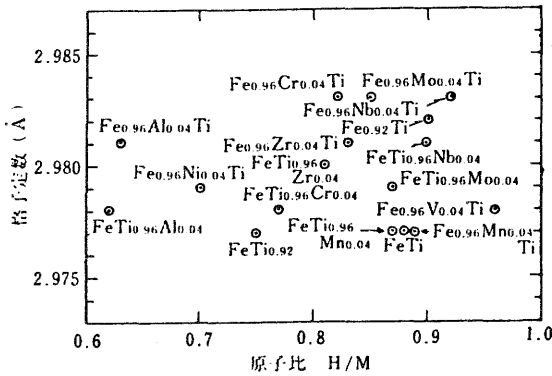


図2. FeTi 基合金の格子定数と40°Cにおける水素貯蔵量との関係。(5)

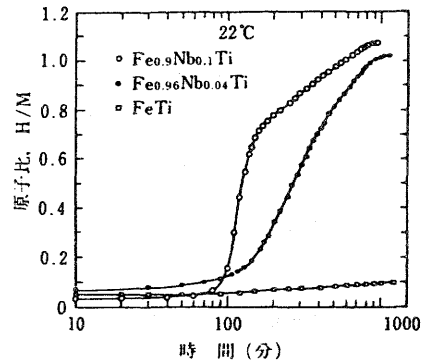


図3. $Fe_{0.9}Nb_{0.1}Ti$, $Fe_{0.96}Nb_{0.04}Ti$ 及び $FeTi$ の22°Cにおける水素吸収曲線。(7)

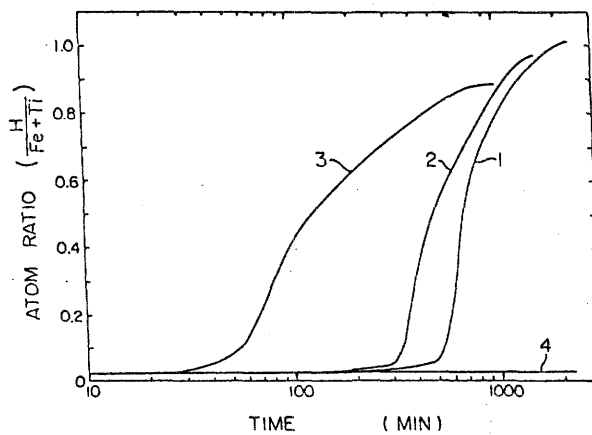


図4 $FeTi_{1.13}$ (1), $FeTi_{1.13} - 1.9 \text{ wt} \% Fe_7Ti_{10}O_3$ (2), $FeTi_{1.13} - 8.8 \text{ wt} \% Fe_7Ti_{10}O_3$ (3) および $FeTi$ (4) の25°Cにおける水素吸収曲線。(9)

(a-2) 「風力-熱エネルギー利用技術の現状」

金属材料技術研究所 石川 圭 介

我が国は石油99.8%, 石炭75.6%, 天然ガス73.9%を輸入しており, 我が国のエネルギー-輸入依存度は88%にも達している。このような状況の下にあって, 近年エネルギー-をとりまく国際環境は我が国にとって厳しい状態になってきており, 石油代替エネルギーの開発が急務となっている。我が国の風力エネルギーの賦存量は, 電力に換算すると年間エネルギー消費量の6%にも相当する総量を有しているが現在ほとんど未利用の状態にあり分散した地域の民生用の補足エネルギー源としての活用の道を拓くことが重要である。今後, 風力エネルギーを民生用等一般用途に利用しようとした場合, 安全性が高く, 保守等も容易でかつ価格の安い風車を開発するとともに, エネルギー変換方式および風力エネルギーを安定的に利用するための風力エネルギー貯蔵方式の研究開発等を行なうことが必要であるとされている。

このような条件を満たす風車利用システムの実用化は, 今後の研究開発に待つところが大きい。我が国では, この方面の研究実績およびデータの累積が少ないため, 今後, 研究開発および普及を図る場合においても現在容易に入手できる風車を用いて, その利用の可能性を明らかにしておくことが当面重要な課題となっている。このようなことから, 当面実用化の可能性の高い小型風車を用いて風力エネルギーの有効利用技術について, 科学技術庁は「風トピア計画」として昭和52年度から2か年計画で実証調査を行なった。本調査は, 一般家庭や農林水産部門等の小規模事業用として在来エネルギーに代替しあるいは補填して風力エネルギーを利用する場合に問題となる安全性, 経済性等について実証することを目的とした。表1には風車の設置場所と諸元

表1 風車の設置場所および諸元

風車設置場所	石川県金沢市			群馬県安中市		愛知県武豊町		
メーカー	東海大学・留原企業	山 田	扇機電機	松下精工	山 田	東海大学・留原企業	富士電機	山 田
種 類	直線翼型直軸	懸吊式プロペラ	プロペラ	プロペラ	垂吊式プロペラ	直線翼型直軸	プロペラ	懸吊式プロペラ
ブレード直径	2.5m ^φ × 2m ^H	4m	3.8m	4m	3.8m	2.5m ^φ × 2m ^H	5.2m	4m
ブレード数(材質)	3枚(A1合金)	2枚(木)	2枚(木)	2枚(FRP)	2枚(木)	3枚(A1合金)	3枚(鉄)	2枚(木)
支持塔高さ	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m	10m
定格風速(m/s)及び定格出力	10m/s, 1500W	9.0m/s, 1500W	12m/s, 2200W	8.5m/s, 1000W	8.0m/s, 1200W	10m/s, 20L	6m/s, 750W	9.0m/s, 1500W
風速4m/sの出力	85W	200W	220W	110W	150W	13L	220W	200W
負 荷 機	交流(48V, 313A)	直流(110V, 14A)	交流(110V, 20A)	交流(24V, 41.7A)	直流(24V, 50A)		交流(24V, 313A)	直流(24V, 63A)
ポ ン プ						120m ³ /1回転		
制 御 機 構	170rpmを超えないように回転制御 7m/sでブレード作動(風速検知により解除)	15m/s以上でプロペラが地面に対し水平となり風を受ける	12m/sでフェーザリング開始, 強風時は昇降装置が風を受け止める	可変ピッチにより, 真回転制御, 強風時に非常停止ピッチ	15m/s以上でプロペラが地面に対し水平となり風を受ける	100rpmを超えないように回転制御 8m/sでブレード作動(風速検知により解除)	7m/sでフェーザリング開始	15m/s以上でプロペラが地面に対し水平となり風を受ける

表2 地区別風力エネルギーの利用効率

地区	事項	発電効率	エネルギー有効化率	バッテリー充電効率	システム全体のエネルギー伝達効率	備考
武 豊		11% (山田 11% 富士電機 12%)	71%	63%	5%	
安 中	ゴルフカート	10% (山田 15% 松下精工 9%)	50% (山田 42% 松下精工 56%)	78% (山田 95% 松下精工 68%)	4% (山田 6% 松下精工 3%)	山田12V充電、 松下精工24V充電、 2台の風車の平均発電 効率12%
	電気自動車	14% (山田)	72%	100%	10%	
金 沢		5.5% (山田 16.4% 湯浅電池 4.8% 東海大学・ 望星企業 △7.3%)	46.1%	13.4%	0.3%	

註 エネルギー有効化率：風エネルギー利用では、発電及びバッテリーの部分でエネルギーがロスするが、それ以外にも利用機器に使用するまでには、バッテリーへの過充電防止回路に流れてロスする分や、送電ロス等がある。これらのロス分（発電及びバッテリー以外のロス）を差し引いて、エネルギーとして有効化した割合をここではエネルギー有効化率としている。

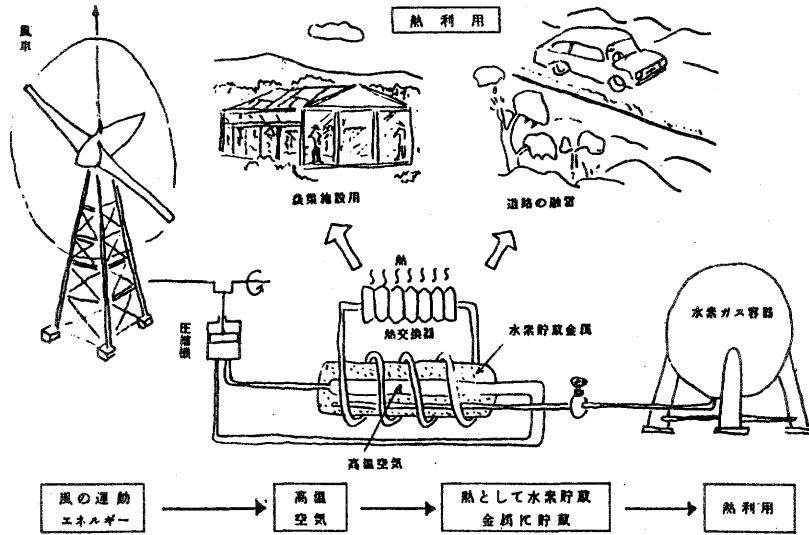
を表2にはそれぞれの風力エネルギーの利用効率の結果を示した。

さらに、この調査に引き続き、風力エネルギーを熱に変えて貯蔵、利用するという世界でも初めての研究開発に科学技術庁は昭和55年度から着手した。

このシステムは、風力エネルギーによりピストンを駆動させ空気を断熱圧縮し、その際発生する熱を、主として水素ガスの運搬、貯蔵用として研究開発が進められてきた水素貯蔵金属材料に導き、10気圧程度の高圧水素ガスとして貯蔵するところにアイデアの真骨頂がある。この計画では、昭和55年度から主要部分の装置と材料の研究開発を開始し、4年後には秋田県と山形県に農業施設と融雪の暖房システムを設置し、フィールドテストを実施することを予定している。このシステムは、風力を電力に変えるこれまでの方式に比べ、エネルギー利用効率が高いため、装置および水素貯蔵金属材料が安く造れば、実用的な新風力エネルギー利用システムになると期待が寄せられている。

本システムは大別すると、風車、発熱装置および蓄熱装置からなる。(図1) まず風車で風の運動エネルギーをピストン運動に変え断熱圧縮によって得られる摂氏250℃ぐらいの高温ガスを得る。この熱の一部は直接利用系に供給するが、ほとんどは水素貯蔵金属へ、高温ガスを導き熱交換することによって、金属が水素ガスを放出する。それを圧力容器に蓄えておき、風が止ま

図1 風力-熱エネルギー利用システム概念図



り熱の必要な際に逆に戻してやる。戻された水素ガスは金属と接触し水素化物を生成する。その際、反応熱を放出し風が吹かないときでも熱を供給することになっている。

科学技術庁は、効率良く風のエネルギーを採取できる風車と水素貯蔵金属を利用した熱貯蔵装置の開発がシステム成功のポイントになると考えている。表3に研究計画のスケジュールを示す。

表3 年次計画

研究項目	第1期		第2期		
	昭和55年度	昭和56年度	昭和57年度	昭和58年度	昭和59年度
(1) トータルシステムの設計・総合評価	トータルシステムの概念設計		トータルシステムの詳細設計		トータルシステムの総合評価
(2) 風車翼の設計・製作に関する研究	モデル風車による要素研究		大型風車の設計・製作		風力エネルギー利用システムのフィールドテスト
(3) 熱変換装置の設計・製作に関する研究	モデル熱変換装置による要素研究		大型熱変換装置の設計・製作		風車及び熱変換システムの運転試験及び調整
(4) 蓄熱システムの設計・製作に関する研究	蓄熱装置の基礎的研究		大型蓄熱システムの設計・製作		蓄熱システムの運転試験及び調整
(5) 水素貯蔵材料の多量製造技術の研究	多量製造技術のための要素研究		量産技術の確立		
(6) 風況に関する調査研究	利用地における風況調査		風況と風力エネルギーの関係		
(7) 利用システムに関する調査研究	熱利用に関する調査		熱利用システムの効率		

風車の開発については、風車翼の材料、形状、制御機構等の基礎的研究を含めた起動性および効率の良い安全な風車を3か年で完成させる予定である。また熱貯蔵については必要な水素貯蔵金属の開発を行ない、本システムでは2トン以上の多量の金属を使用することから、安価なこと、特性の安定していること、取り扱いの容易なことが要求されているが、本装置については鉄-チタン系合金が有望視されている。

これらの要素技術を組合せ、4年後には山形県新庄に融雪システム、秋田県八郎潟に農業施設用暖房システムをそれぞれ設置し、性能、効率、耐久性や経済性などを調査、研究することとしている。

さらに風車システムの設計は、設置場所の風況に大きく依存するため、山形県、秋田県の風況調査をも実施している。

本システムの風力エネルギーの最大出力は20 Kw程度を予定しており、風車の大きさは、設定風速によって変化するが、直径十数メートルになることが見込まれている。この程度の風車は、将来大型化に向う場合に必ず経なければならない中間段階に位置し、小型風車では得られない貴重な資料が得られる最も望ましい寸法と見なされている。したがって、本研究の成否は将来の風力エネルギー開発を占うものといえよう。

(b) 核エネルギーの化学エネルギーへの変換

横浜国立大学 田 川 博 章

1. はじめに

ウラン-235, プラチウム-239などの分裂性原子が中性子を吸収・核分裂を起すと1分裂当り約200 MeVのエネルギーを放出する。その際放出される運動エネルギーと放射線エネルギーのかなりの部分は原子炉中で熱エネルギーに変換される。

原子炉は用途, 核分裂に使われる中性子エネルギーの大きさ, 使用材料などによって幾つもの炉型が開発されているが, 炉型の違いによって使用可能な熱エネルギーの温度が異なる。現在世界的に最も普及している軽水炉では冷却材・減速材に軽水を, 燃料破覆材にジルカロイを使うので, 冷却材出口温度は沸騰水型炉BWRが最高286℃, 加圧水型炉PWRでも325℃に過ぎない。そこで軽水炉からの熱エネルギーは主として電気エネルギーに変換され, 一部はプロセス熱(蒸気供給)として使われているが, 広く利用するには温度が低すぎる。

熱効率の向上, 核熱の用途拡大を目指すには原子炉の高温化が必要になる。高温を得ることを目的とする炉型の一つがガス冷却炉である。ガス冷却炉では材料の制約が水炉よりも少ないので高温化が容易である。原子力開発初期の天然ウラン黒鉛減速炭酸ガス冷却炉, いわゆるマグノックス炉でも386℃, 高温ガス炉と称されるPeach Bottom炉は728℃, AVR実験炉では850℃(1974年に950℃を達成)である。この型式の原子炉はウラン, トリウムの酸化物あるいは炭化物を微粒子にして, その表面を熱分解炭素で被覆したものを成型して燃料体とし, ヘリウムを冷却材に, 構造材と減速材に黒鉛を用いる。^{1,2)} 800℃ないしはそれ以上の高温が得られるので, 発電以外に化学反應用の熱源としての可能性を生じる。

2. 熱エネルギーの取出し

原子炉において発生した熱, いわゆる核熱は冷却材を媒介として炉の外部に取り出す。高温ガス冷却炉では冷却材にヘリウムを用いるが, 熱分解黒鉛で被覆した核燃料と直接熱交換をするために, この1次冷却系は熱交換器を通して2次系と接続する。この熱交換器を化学反応器にする方式と, 3次冷却系を設け, この系を化学反応系にする方式とがあるが, わが国では安全性を優先して後者を採用している。いずれの方式も化学反応器はすべて外熱式になるので, 在来の熱エネルギーを化学エネルギーに変換する方式と異なることになる。

核熱利用は水素製造, 原子力製鉄, ヒートパイプなど目的別に分けて論じられているが, 単位反応操作に分けてみると水素製造は化石燃料の水蒸気改質かあるいは水の熱化学分解法によ

るものであり、原子力製鉄は化石燃料の水蒸気改質によって製造した水素を用いる鉄鉱石ペレットの還元であり、ヒートパイプはメタンの水蒸気改質（高温側）とその逆反応との組合せによる熱輸送ということになる。図1は核熱の利用によって製造できる物質を原料との関係で示したものである。

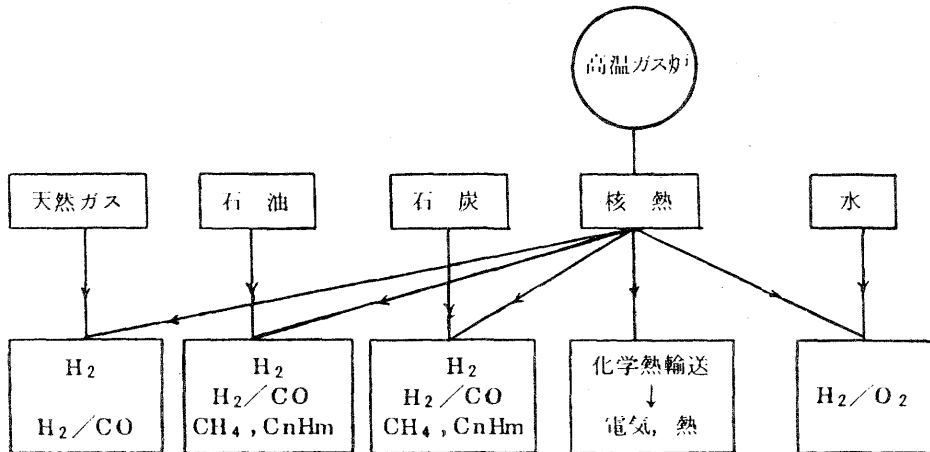


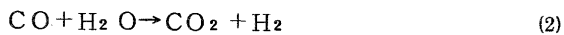
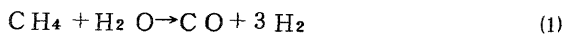
図1 核熱の化学利用によって製造可能な物質

3. 化学エネルギーへの変換

核熱を化学プロセスの熱源とする研究開発が幾つか行なわれている。主なものを以下に述べる。

3.1 メタンの水蒸気改質³⁾

よく知られた反応であって、メタンから水素を製する。主反応は次の2つの化学反応式で示される。



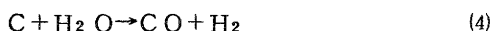
反応(1)は49 Kcalの吸熱反応であって800~850℃、30~40 atmの条件で実行される。圧力条件は1次系ヘリウムが40 atmであることから選ばれた。冷却材ヘリウムは触媒反応器に950℃ではいり、750℃までの熱エネルギーを用いて出る。さらに水蒸気発生器にはいり250℃にて原子炉に戻る。反応(2)はいわゆる水性ガス移行反応であって、10 Kcal程度の発熱反応である。

3.2 石炭のガス化

石炭のガス化にはガスの使用目的によって反応種が変わる。すなわち燃料ガスを目的にするときには炭素と水素との直接反応によるメタン生成

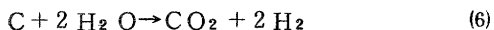


であり、水素を目的とするときには反応(3)の生成物を水蒸気改質するか、炭素と水蒸気との反応、または部分酸化によって水素あるいは一酸化炭素との混合物を製し、一酸化炭素は水性ガス移行反応によって水素に変える。



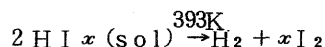
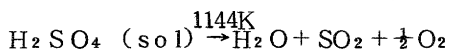
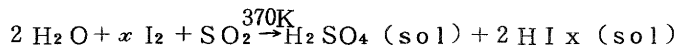
これらの反応のうちで核熱との組合せが検討されているものは反応(3)である。反応(4)は反応温度として1,200℃を必要とするので、その実現はかなり難かしいであろう。⁴⁾ 反応(5)は発熱反応でもあり原子炉と結び付ける必要はない。

反応(3)ではメタンが生成するので、核熱を利用してガス化するには、温度系列を考慮に入れるとまず800℃以上の高温を要する反応(1)のメタンの水蒸気改質を行ない、次にこの反応で生成した水素、一酸化炭素との混合ガスと石炭との反応を低温で行なってメタンを生成するという反応の組合せを利用することになる。副生一酸化炭素は反応(2)によって水素に変える。結局、この反応群は次の反応(6)に帰着する。



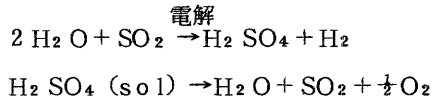
3.3 水の熱化学分解による水素製造

水から水素を製する方法としては従来は電気分解法が使われていたが、1,000℃近い高温の熱エネルギーが原子炉から得られるようになってきたので、この高温の熱を使って化学的に水を分解する方法が提案され、現在わが国をはじめ諸外国においても研究開発が行なわれている⁵⁾。最初に提案した研究者は米国のFunkとReinstromあるが、循環物質にはバナジンと塩素を使う反応系であった⁶⁾。その後核熱を利用する水の化学分解法の研究が進み、循環物質、熱効率、反応行程、材料などが検討された結果、幾つかのプロセスが有望視されるようになった。General Atomics社のプロセスはその一つであって循環物質として硫黄とヨウ素を用いる。反応群は次の通りである。



この反応群の中で核熱は870℃で行なう硫酸の熱分解に使われる。現在ベンチスケール

の研究が行なわれている⁷⁾。循環物質として同じく硫黄を使うサイクルをWestinghouse社が開発している。このサイクルでは電気分解を併用するところに特徴がある。



硫酸の熱分解はG A法と共通であって核熱を用い、低温部分の熱で発電した電気エネルギーを電解に使用する⁸⁾。

3.4 原子力製鉄⁹⁾

原子力製鉄は高温ガス炉で発生した熱を還元ガスの製造と加熱に利用し、この高温還元ガスを使って鉄鉱石を直接還元する方法である。フローシートを図2に示す。鉄鉱石は直径

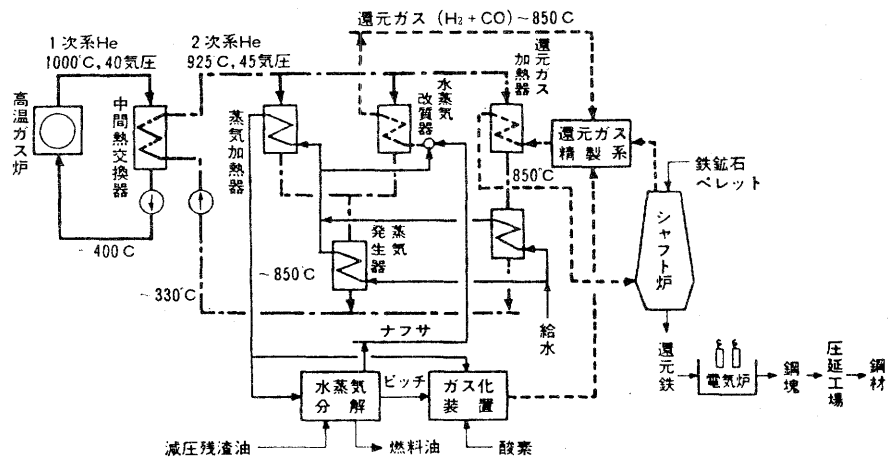


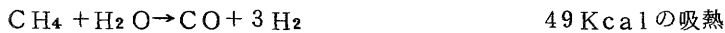
図2 核熱による直接還元製鉄概念図⁹⁾

10数%のペレットにしてシャフト炉に連続投入、排出されるが、高温の還元ガスは炉下部から吹込んで鉱石をスポンジ状鉄に還元する。還元ガスの原料には石油精製副産物の減圧残渣油を用い、これを水蒸気分解して得たナフサ、ピッチ類をさらに改良して還元ガス ($\text{H}_2 + \text{CO}$) に変える。蒸気加熱器、蒸気改質器、還元ガス加熱器、蒸気発生器の熱源は中間熱交換器を介しての二次ループヘリウムになる。

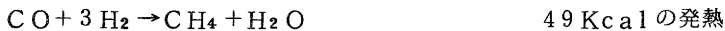
3.5 熱輸送

熱輸送には温水のような熱媒の温度を高めて供給する物理的方法と、都市ガスのように消

費者が燃焼という化学反応を介する化学的方法とがあるが、両者を組合せる方法も検討されている。第3の方法は西ドイツのJülich研究所で研究されている方法であって、EVA-ADAMシステムと呼ばれている。高温ガス炉で発生する熱エネルギーを物質のエンタルピー変化に変えて熱輸送する。高温側（EVA）では



低温側（ADAM，需要者）では逆反応



を行なう。EVA反応はメタンの水蒸気改質であり，ADAM反応はメタン合成になる。

ADAM側では触媒反応器を用いて最高500℃の熱エネルギーを生産できる。EVAとADAMの間を2本のパイプで結び，往管は水素と一酸化炭素，復管はメタンを送ることになる。

水は原子炉側で供給されて混合ガスになり，ADAMでは水として排出される。

あ と が き

石油系燃料に代る一次エネルギーの一つとして核エネルギーが開発されているが，現在実用化されている技術では電気エネルギーへの変換が主である。電気エネルギーは質の良い，他エネルギーへの変換効率の高いエネルギーであるが，燃料の形態を持たないために全エネルギー需要に対する割合は20%程度であって，この割合は将来もそう変わらないことが予想される。そこで核エネルギーの全エネルギーに占める割合が大きくなってもエネルギー源として十分に使用されるためには，他のエネルギーの形態，例えば化学エネルギーへの変換を考えなければならない。原子炉の型も軽水炉以外に高温ガス炉，高速炉などの研究開発が続けられているので，現実に利用できる熱の温度も次第に高くなり，用途も広がるものと思われる。

参 考 文 献

- (1) 長谷川，三島監修，原子炉材料ハンドブック，日刊工業新聞社（1977）
- (2) エネルギー変換懇談会編，エネルギー材料工学（総合エネルギー講座第8巻），P21，オーム社（1980）
- (3) R. Schulten, et al., The pebble bed high temperature reactor as a source of nuclear process heat
Vol. 1, Conceptual design, Jül-1113-RG (1974)
Vol. 2, Processes of nuclear process heat, Jül-1119-RG (1974)
- (4) 玉貫，速水，原子力工業，25〔9〕31（1979）
- (5) Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Vol. 1, 2, 3 (ed. by T. N.

Veziroglu, K. Fueki, T.Ohta), Tokyo (June, 1980)

- (6) J. E. Funk, R. M. Reinstrom, TID-20441 (Vol.2) (Suppl. A) (1964)
- (7) General Atomic Co., Annual Report for the period Oct. 1, 1978 through Sept. 30, 1979 GA-A15788 (March 1980)
- (8) Westinghouse Electric Corp., NASA CR-134976 (1976)
- (9) 中西, 日本原子力学会誌, 21, 147 (1979)

(3) 団体会員特別研究会

(a) 探海底資源開発

読売新聞社解説部 中 村 政 雄

第3次海洋法会議は3月3日からニューヨークで第9会期を開いている。7月28日に再開される第10会期には大筋が決まって、延々と続いた会議に終止符を打ち、80年代末には太平洋の深海底に眠るマンガン団塊を採取する深海鉱業が開幕できる見通しだった。ところが米国にレーガン政権が誕生すると、まとまりかけた草案が途上国寄りであるとして、マンガン団塊採取の企業化は、再び遠ざかろうとしている。

陸上の鉱物は岩にしみ込んでいるが、海底にあるのは、ほとんどが小さなかたまりになっている。ちょうどジャガイモの大きさである。マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅や鉛などを豊富に含んでいる。それが海底に露出し、砂利を敷きつめたようにびっしり並んでいる。

インド洋や大西洋にもあるが、それを合わせたより多いのが太平洋である。全海洋の底にある団塊の総量は1兆5,000万トンを見積られ、毎年1,000万トンの割でふえている。こんご数千年間にわたって銅、ニッケルなどの主要供給源になるといわれている。

あまりにも豊かな資源であるため、国連は1969年の総会で「国際制度が成立するまで、海底の開発をひかえるべきだ。」と決議。つづいて70年「深海底は人類共通の財産である。いかなる国、いかなる個人の取得の対象となるものではなく、開発利益は、途上国の利益をとくに考慮して公平に分配される。」と重ねて総会で決議した。

この決議をよそに、各国企業の技術開発はどんどん進められた。開発OKになれば、すぐにスタートが切れるようにしておこうというわけである。

各国の名だたる金属鉱山会社は4つの企業グループに分かれて、技術開発競争を続けている。4グループがすぎ込んだ開発費は、ここ数年だけでも1,000億円を超えた。

こうした企業の動きをよそに、海底資源の帰属を決める第3次海洋法会議はさっぱり進まない。マンガン団塊がそれほど旨味のある資源なら、これをテコにしぼれるだけしぼってやろうという途上国側が、きびしい開発条件を突きつけてきたからである。

話し合いの結果、国際私企業と、開発のための国連事業団（エンタープライズ）の2本立て開発方式が提案された。

開発したい私企業は、まず入会金として約5万平方Kmの1鉱区ごとに50万ドルの申請料を払う。さらに入場券として100万ドルを毎年払う。そのほか利益の何割かを提出する。この金

は国連の開発機関を通じて途上国に配分される。

米国での試算によると、最高で、利益の72%が国連の開発機関に支払われることになる。

最初の20年間は、1鉱区の採取量は年間ざっと100万トン程度。洋上の仕事は天候に左右され、順調にいくとは限らない。「もうかるかどうかわからない仕事が、そんなにしほり取られてたまるか。」というわけである。レーガン政権が反発したのも無理はない。

アメリカの妥協でまとまりかけた深海底資源開発の討議のゆき詰まりで、第3次国連海洋法会議の結着は来年以降に持ち越されそうだ。

南 極 に 熱 い 目

第3次国連海洋法会議でもめた「海の分割」に続く次の焦点は、南極の資源開発と分配の問題になりそうだ。20年以上にわたる科学観測で、南極は資源の宝庫だとわかったからである。わが国もこの気運に乗り遅れないようにと、通産省資源エネルギー庁は地質調査船「白嶺丸」（1822総トン）による調査団（団長、石和田靖章石油公団理事）をこの冬、南極に送り込んだ。

鉄、石炭、ニッケル、錫、コバルト、金、銀などと並んで石油とガスも、南極には大量に埋蔵されていそうな気配である。

米地質調査所の1973年の報告書は、ロス海、ウエッデル海、ベリングスハウゼン海に150億バレルの石油、3兆立方メートルの天然ガスがあると推定している。その後の報告ではもっとふえた。300-600億バレルと推定されるアラスカ沖の石油に匹敵するともいわれる。ソ連の地質調査によると、アラスカの石油を上回るようだ。

南極条約は、各国の活動を科学観測だけに制限しているが、世界の大勢は、南極開発を進める方向に流れている。

南極に観測隊を送り込んでいる13か国が構成する南極条約協議会は、昭和52年9月にロンドンで会議を開き「制度ができるまで、資源探査も開発も自粛しよう。」という勧告を採択したものの、各国とも活発に調査活動をしている。わが国だけが、各国の開発準備を黙って見逃すわけにはいなくなり、通産省がこの冬から石油開発に備えての調査に乗り出したのである。

石油公団、地質調査所、東海洋研究所などから参加した約20人の調査団は、この冬はベリングスハウゼン海を、あと2年かけてロス海とウエッデル海を調べる。

南極条約協議会の「開発や探査はしない。」という申し合わせに従いあくまで基礎調査。そのあとどうするかはまだ決まっていないうのだが、なにしろ手ぶらでは、データを握っている各国と会議で渡り合えない。各国並みの調査をすることが、まず先決となった。

わが国には白瀬中尉の探検という実績があるものの、サンフランシスコ条約で、南極について

の権利、利益請求権を放棄している。同条約第2章e項には「日本は南極地域のいずれの部分に対する権利、もしくは権限のいずれの部分に関する利益についても、すべての請求権を放棄する」とうたわれている。

これでは、領土権どころか資源開発も主張できない立場にあるように見える。

外務省国連局科学課は「放棄したのは1951年のサンフランシスコ平和条約を結んだ時以前の権利、つまり白瀬中尉の探検などで生じた請求権の放棄である。条約以後の活動から生じる請求権を否定するものではない。」と説明している。

昨年12月ワシントンで開かれた南極鉱物会議では、開発のための制度が先か、領土権を認めるのが先かで紛糾したが、何らかの開発制度が必要であるとの共通認識はできた。6月にブエノスアイレスで開かれる第11回南極条約協議会は、資源開発をめぐるいっそう白熱した議論になりそうだ。

地球は有限資源か

環境審議会は、九州電力八丁原地熱発電所（5.5万Kw）と東北電力葛根田（かっこんだ）地熱発電所（5万Kw）の出力を、それぞれ2倍に拡張する工事を認める方針を決めた。だが、この程度では、昭和70年にわが国の一次エネルギーの1.8%を地熱でまかなおうという代替エネルギー開発は、とても進みそうにない。

地熱発電の魅力は、発電コストが安いことである。九州電力の説明では、原子力と水力の発電原価は1Kwh6～8円、石油火力は同22円だが、地熱発電はその中間である。八丁原発電所を1年間運転すると、石油10万キロリットル（約60億円）節約でき、2年間の運転で、建設費120億円が回収できる。

井戸を掘れば、いくらでも地熱が取り出せるかといえば、そうもいかない。

地熱発電は、火山地帯にたまった蒸気をパイプで地上に取り出しタービンを回して発電するが、蒸気のほかに熱水が出る。発電に利用すると熱水の温度が下がるため、熱水中に溶けていたシリカ（ケイ素）が析出して、パイプに付着する。パイプだけでなく、地下の岩石の割れ目をふさいでしまい、熱水を地下に戻せなくなる。

シリカの付着はいまも厄介な問題で、100度の温度のまま地下に熱水に戻しても、パイプに湯あかのようにこびりつき、3年ごとにパイプを取り換えないと、穴がふさがってしまう。大半の地熱発電所は国立公園の中にある。熱水を戻す井戸を3年ごとに掘り続けるのは、景観上も好ましくない。

わが国は世界の火山の10分の1が存在する地熱資源国。もっとどんどん開発すればよさそうに思えるが、いろいろ難題がある。

有望地域のほとんどが国立公園内にあり、環境庁は、公園内では新規の開発を認めたくない。それに井戸を掘るのに1,000メートルが2～3億円かかる。それも蒸気を掘り当てる成功率は50%しかなく、よほどの有望地域でないと電々公社も着手したがない。

アメリカでは石油会社が新鋭機で掘るが、日本では償却済みの機械で掘るので能率が悪い。それというも、環境庁の規制がうるさくて、新鋭機を持ち込んでも能率よく使えないので採算に合わない。ようやく九州電力が自前で4,000メートルまで掘れる新鋭掘削機を購入し、深部地熱開発に乗り出そうとしている。

地熱は無限のエネルギーと考えやすいが、九電の担当者は「鉱物のような有限の資源のように思える。」という。1本の井戸から蒸気を取り出せるのは3～4年で、そのくらい経つと蒸気の出方が悪くなり、新しい井戸を掘らねばならなくなる。何十年何百年とかかって地下にたまった蒸気である。短期間に急激に取り出せば枯渇してもおかしくない。

地下の熱バランスなども考えながら、ゆっくり開発すべき資源のように思える。

安くて、無限にあって…などという甘い期待の持てるエネルギー源は、存在しないのかもしれない。

(b) 最近の水素エネルギー開発について

(エネルギー媒体としてのアンモニア)

HESS副会長 太田時男
(横浜国大)

昭和55年度の団体会員講演において、標記のテーマの下で、二つの新しいプロジェクトについて話をした。

第1は本稿において概要を紹介する「エネルギー媒体としてのアンモニア」についてであり、第2は「鉄-リン酸系ハイブリッド・サイクル」(ヨコハマ・マークVII)についてであり、後者については、別に稿をしたためることとする。

脱資源の科学・技術の中で人類に大きな寄与をしたのは、何と云っても、20世紀初頭のF・ハーバーによる空中窒素の固定技術であろう。物理学者であったW・ネルンストが高圧によってアンモニア合成を行なうことに焦点を絞ったのに対し、ハーバーは化学者らしく触媒を併用したことが、ネルンストとのしき烈な競争に打ちかつ原因であった。

合成アンモニアは40億を超えた地球人口の食糧供給を賄う基礎となっているが、水素源は石油、天然ガスが石めるため、これが、食糧問題の大きな要因になっていることは見逃せない事実でもある。

第3回世界水素エネルギー会議では、アンモニアに関して注目すべき二つの主張があった。第1は化石燃料によらず、太陽光、水、空気から直接アンモニアを合成する研究と、第2はアンモニアをエネルギー媒体(水素媒体)として積極的に利用した場合の利点の強調である。

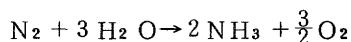
本稿は、これらの諸点に関するものであるが、Brookhaven国立研究所(担当代表、G・Strickland)が、そのプロジェクトとして、1979年10月から1か年、「To develop safe and economic hydrogen energy-storage system based on the storage and cracking of ammonia」なる研究を行なったが、その紹介を兼ね、独特の見解も加味したものである。

なお、本稿には省略したが、Escher:Forster Technology Associateが1980年6月に調査に着手した「State of the Art Assesment of Ammonia as a Vehicle Fuel」の第1次報告書(117頁)もあり、アンモニアが動力源として盛んに研究されているという状況も忘れてはならない。

V. Augugliaro et al (Hydrogen Energy Progress Ed. by Veziroglu, Fueki, Ohta

Vol. 2, P. 589) の発表によれば, 酸化チタンや酸化鉄などの触媒を γ -アルミナの上に支え, 流動床反応器を作り, これに窒素ガスを飽和値まで水に溶かしたものを流し, 光を照射してアンモニアの発生を確認した。

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の反応に必要なギブス自由エネルギーは電子 1 個当り 1.23 V の電圧に相当することは周知であるが,

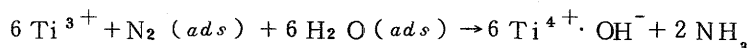
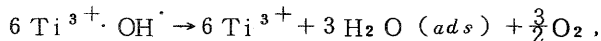
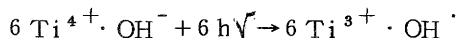


の反応では, この値は 1.17 V で水分解の値より低い。したがって, 酸化チタンや酸化鉄などの半導体に光を照射して, 電子と正孔を作り, 光電気化学法と類似のメカニズムでアンモニアを生成することは十分に可能である。

Augugliaro et al はキセノンランプを用い, また, その光を強めるために, 双曲線反射チャンバーを利用し, 窒素を飽和値まで溶かした液体を 80 °C に加温して反応させている。

流動床の高さは 7 cm, 触媒量 4 g という実験室スケールの装置で, 0.88 mol/mol. N_2 の水の流れ (ガス流量にして 0.3 mol/h の速さ), アンモニアの生成率は 50 ~ 100 $\mu\text{g/h}$ であることがガスクロマトグラフィで確認されている。

化学反応については, つぎのようなものであろうと考えられている。



$\text{Ti}^{4+} \cdot \text{OH}^-$ はチタンイオンと水酸基イオンの結合を表わす。第 1 反応は光で水酸基イオンの電子がとれて単なる基 ($\text{OH} \cdot$) になることを示す。第 2 反応は, この水酸基が分解して酸素を発生し, 生成された水は流動床に吸着される (*ads*) ことを表わす。そこへ, 窒素ガスが送りこまれて, 再び, $\text{Ti}^{4+} \cdot \text{OH}^-$ の結合に戻ると同時にアンモニアが生成するわけである。

Augugliaro の論文を読んでも, 原理となるメカニズムが余り明白でなく, きちんとした理論に欠けているが, まず, 理論を確立し, それに適った高効率の, このようなアンモニア生成法が確立すると産業的にも大きな効果が期待される。

Schrautzer と Guth が 1977 年に初めて, 太陽光によるアンモニア合成に TiO_2 触媒を用いて成功して以来, 着々と進歩しているようである。

効率的な水分解の技術が確立したとき, あるいは, 脱資源的なアンモニア合成法が完成したときには, アンモニアが水素キャリアーとして, いかに位置づけられるか, あるいは, アンモニアを直接 (分解して水素に戻さないで) エネルギーのキャリアーとして考えたときに, いかに, 評価されるかが重要となる。

まず、液体水素、メタノール、アンモニア、ガソリンに対して、水素の含有率、沸点、密度、エネルギー密度（体積当り、重さ当り）、蒸気圧、これらを生成するときに必要なエネルギーを表に示した。メタノールの生成エネルギーは原料をメタンガスにしてあり、ガソリンのそれは採掘エネルギー、精製エネルギーの概算を加えている。

	液体水素	メタノール	アンモニア	ガソリン
H ₂ (%)	100	12.6	17.8	15
沸点 (°C)	-253	64.4	-33.3	—
密度 (kg/l)	0.0709	0.795	0.68	0.728
エネルギー (kcal/Kg)	28,476	4,769	4,416	10,377
密度 (kcal/l)	2,023	37,881	30,110	75,497
蒸気圧 (kcal/cm ²)	—	0.12	9.03	—
生成時入力 (kcal / (kg·H ₂))	32,436	56,512	48,730	11,534

新エネルギーキャリアーの特性

沸点の上からいえば、液体水素は-253°Cという低温なので、石油代替として大量に利用する上で、設備に対する投資が桁外れに大きくて不利であり、航空機などに制限される。

密度からいえば、液体水素は航空機燃料に適していることがわかる。他の3種のもは何れも0.7~0.8Kg/lで同じオーダーである。

体積当りのエネルギーではガソリンが圧倒的に有利であるが、重さ当りでは液体水素がきわめて有利になる。

これらの点を要約すれば、エネルギーのキャリアーとして、ガソリン代替、石油代替の立場からはメタノールとアンモニアは甲乙つけ難いということになる。この両者の優劣は、したがって、生成時の入力エネルギーで比較されるが、この立場からはアンモニアが有利である。単位体積当りのエネルギーを生成時の必要エネルギーで割ったもの（キャリアーとしての効率）は、アンモ

ニアの0.618に対し、メタノールは0.670と、やや、高い値をとるが、ほぼ、等しいみてよい。

一般にアルコール・エネルギーはバイオマスのキャリアーとして盛んに開発が叫ばれているが、これに対し、アンモニア・エネルギーをという声は、ほとんど、聞かない。アンモニアを、もっと、見直してよいのではないだろうか。

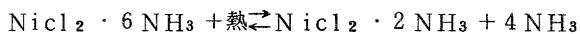
これはアンモニア合成に炭素源が不要であるという理由も強い。すなわち、メタノールの場合は、化石炭化水素かバイオマスが前提となるのに対し、アンモニアの場合は革新技術の目標（近い目標）を空気と水に絞って考えてられるからである。

エネルギー・キャリアーの検討は一般に、(1)液体かどうか（アンモニアは1atmでは-33.4℃で液化する。また、常温では8.5atmほどで液化する。）(2)生成エネルギー(3)エネルギー密度（通常体積当りのものが重要視される）(4)コスト(5)流通・配送・システム（液体水素は低い評価にしかならない。）(6)安全性とハンドリング(7)環境性(8)社会的アクセプタンスなどについて行なわれる。

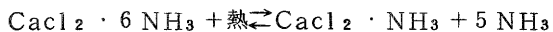
しかし、この何れについても、アンモニアは、(7)に関しての臭気以外では、メタノールと十分対比できる。

エネルギー・キャリアーとして、具体的には、たとえば、水力の豊富な屋久島で発電所を作り、水を電解して水素を製造し、そのキャリアーとしてアンモニアを利用するという方法が考えられる。アンモニア-空気の燃料、電池やアンモニアを燃料にしたレシプロ・エンジンの開発もなされている（前出のEscher 技研調査参照）。

なお、アンモニア塩の解離熱を利用した熱貯蔵システムも開発されている。それは、



あるいは、



という反応を利用するもので、第1反応では175℃、1atmの下で反応物質1Kg当り250Kcalの熱貯蔵が可能である。右辺の物質は固体と気体なので分離して長期に貯蔵ができ、必要時に化合させて熱をうる。

以上でアンモニアの合成についての革新的方法、エネルギー・キャリアーとしての特性、熱貯蔵への利用などにふれたが、当然、肥料としての本来的な利用はもちろん、エンジン燃料や燃料電池への応用、その他、水素エネルギー・システムのような、新しい体系をアンモニアを中心に樹立することもできよう。

金属水素化物はステーション用以外は固体なので大量のキャリアーにはなりにくい欠点をもつ。

アンモニアに、もっと、注目してもよいのではなからうか。

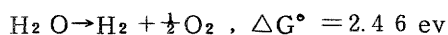
(4) 第32回定例研究会

(a) 「半導体の光触媒作用による水素発生」

分子科学研究所 坂田 忠 良

1. 序

地上で太陽エネルギーを獲得固定しているのは植物といくつかの細菌である。これらの生物による光合成活動によって固定されたエネルギーは 3×10^{21} J/年と推定されている。これは1970年の全世界のエネルギー消費量の約10倍にあたる。しかし、この量も地上にとどく太陽エネルギーの約0.1%にすぎない。人類が植物の光合成の秘密を解き明かし、植物の能力を上まわる“人工光合成”を真に達成したとき、エネルギー・食料問題は解決され化石燃料文明は終焉をつけるだろう。現在は、まさに、この人工光合成の揺籃期にあり、未解決の問題は多い。それらの内、最大の課題は水の光分解による水素製造である。この反応は、



と表わされる。この反応を達成するため、光触媒（光増感剤）系の開発が、世界各地で行なわれている。我々が研究している半導体光触媒はその内の1つであるが、有機物と組み合わせると有効に水を分解し水素を発生させることがわかった。

2. 半導体の光触媒効果

半導体を光励起すると、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、価電子帯に正孔ができる。この電子、正孔は電気的仕事の外に化学反応（酸化還元）を駆動することが出来る。即ち、伝導帯に励起された電子は価電子帯の電子よりバンドギャップ分だけエネルギーが高いため還元力が強い。逆に価電子帯の正孔は伝導帯の空準位より、バンドギャップ分だけ電子親和力が大きく酸化能力がある。従ってこのような電子、正孔は酸化還元反応に利用できる。しかし、この半導体（直径0.1μm程度の微粒子）だけでは光照射しても反応はあまり起らないが、PtやRuO₂等を担持すると10～1,000倍くらい光触媒活性が増大することがわかった。実際の実験は図1に示すようなフラスコに水と光触媒と有機物を入れ光照射する簡単なものである。我々は主として、TiO₂（酸化チタン）微粒子をPt、RuO₂等で表面修飾した光触媒を用いたところ、水を直接分解と酸素と水素を発生させることがわかった（ただし、現在のところ量子効率0.02%と低い）。さらに有機物を加えると、有機物は酸化分解されると共に水素発生率が、水だけの場合と比べ10～1,000倍（有機物の種類に依存する）以上も向上する

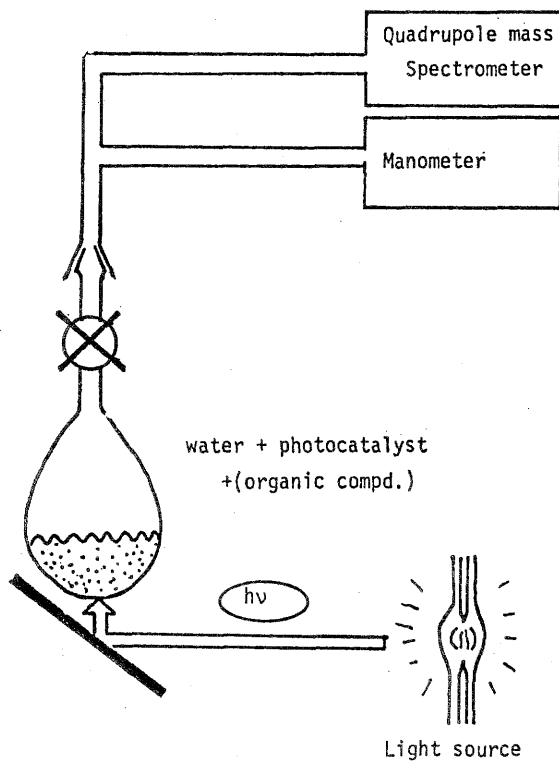
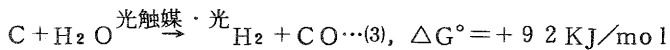
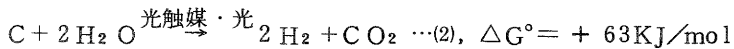


Fig.1. Schematic illustration of experimental setup for photocatalytic reactions and their analysis.

ことがわかった。以下例をあげる。

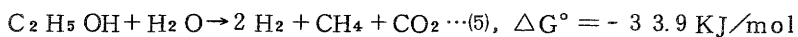
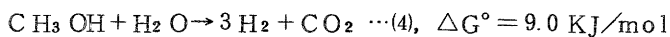
3. 有機物と水の光触媒反応による水素発生

3-1 光水性ガス反応および石炭・オイルサンドと水の反応



活性炭, 石炭, オイルサンド等の炭素が水と反応し, 水素が発生する。この反応は古来水性ガス反応として知られ, 約800℃の高温にして始めて反応するが, 我々の方法では常温で光触媒的に進行するところに特徴がある。

3-2 アルコールと水からの高効率水素発生

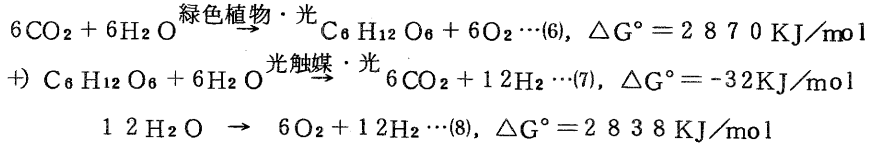


アルコール類は上記のように, はげしく水素を発生する。水素発生の量子効率を

発生水素分子数の2倍/入射光量子数(ただし、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光について)と定義したとき、RuO₂やPtを担持したTiO₂光触媒では、この量子効率異常に高く、40~50%を越える。

3-3 光合成産物と水からの水素発生

炭水化物、脂肪、蛋白質などの有機物が分解され、水を還元し、水素を発生する。この反応はグルコースを例にとって示すと下のようにならされる。



(6)式は植物による炭酸同化作用をあらわし、(7)式は我々の光触媒反応を示す。(6)、(7)式をたすと、結局水の分解になる。植物の光合成で水が酸化され、酸素が発生し、炭酸ガスが炭水化物に固定される。このような自然界の光合成産物であるバイオマスを、光触媒を使って水と反応させると水素を取り出すことができる。表1にTiO₂/Pt光触

Table 1. Hydrogen production from water and various biomasses using TiO₂/Pt photocatalyst.

biomass	H ₂ (μmol) ^a		Q.Y. at 380 nm 5M NaOH	Other Products
	neutral	5M NaOH		
I. NATURAL PRODUCTS				
glucose	1130	490	8.5 ^b	(CH ₃) ₂ CO CH ₃ CHO, C ₂ H ₅ OH,
ethanol	5080	520	38 ^b	C ₂ H ₆ , CH ₃ CHO, CH ₃ COOH
cellulose (cotton)	21	200	1.5	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ OH, (CH ₃) ₂ CO
lignin	12	77	0.6	_____ c)
pyruvic acid	323	205	2.4 ^b	C ₂ H ₅ OH
glycine	220	_____ c)	1.6 ^b	NH ₃
II. FOOD				
sweet potato	39	378	2.8	CH ₃ OH, (CH ₃) ₂ CO
fatty oil	72	212	1.6	C ₂ H ₆
III. GRASS AND WOOD				
cherry wood	_____ c)	148	1.1	C ₂ H ₆ , CH ₃ OH, (CH ₃) ₂ CO
white Dutch clover	54	142	1.1	CH ₄ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, NH ₃
golden-rod	12	55	0.4	CH ₃ OH, NH ₃
water hyacinth	25	130	0.9	_____ c)
rice plant	23	175	1.3	NH ₃
IV. GREEN ALGAE AND SEAWEED				
chlorella	73	270	2.0	NH ₃
seaweed(Wakame)	74	166	1.2	NH ₃
laver	0	332	3.3	_____ c)
V. DEAD ANIMAL AND EXCREMENT				
cockroach	_____ c)	85	0.6	NH ₃
human urine	18	228	1.7	NH ₃ , (CH ₃) ₂ CO c)
cow dung	12	198	1.5	_____ c)

a) 10 h irradiation by a 500 W Xe lamp
b) Q.Y. (%) in a neutral aqueous solution
c) not determined

媒を使った種々のバイオマスの水素発生を示す。また図2にこの方法を模式的に示す。生成するCO₂はもとにもどすと全反応は水の分解になっており、物質循環の原理になっている。また、この方法により、塩化ビニール、ポリエチレン、ナイロンのような分解しにくい人工高分子を分解しながら水素発生が可能であることがわかった。

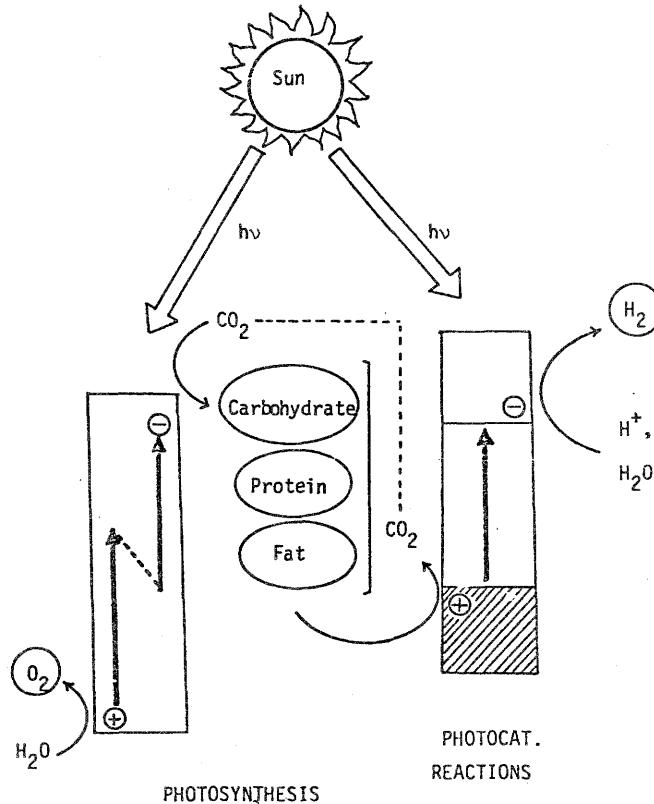


Fig.2 . Combination of the photocatalytic reactions with photosynthesis of green plants. Solar energy is stored in the photosynthetic products which are decomposed to produce hydrogen in the photocatalytic reaction. The whole system is semi-artificial in the sense that the photosynthetic products are indispensable.

4. 可視光による水素発生とその展望

以上、主としてTiO₂光触媒による水素発生について述べたが、TiO₂ (E_g = 3.0 eV)は紫外光しか反応に利用できない欠点がある。可視光で効率よく、安定に働く光触媒の開発が大きな課題である。これを解決するため、我々は種々の半導体/Pt光触媒の活性を研究した。表2にエタノールと水からの水素発生に適用した例を示す。この例に示したように可視光でもかなりの水素発生が見られる。とくにCdSの光活性は著しいものがあるが、その毒性、表面

Table 2. Hydrogen production from water-ethanal mixture by using various platinized semiconductors.

semiconductor	H ₂ production rate (μmol/10h)	
	neutral	alkaline
SiC	120	420
SiC (λ>430nm)	66	290
GaP	42	28
Si	59	—
CdSe	170	1300
CdS	8300	12500
TiO ₂	5800	600
MoSe ₂	380	170
MoS ₂	360	1100
MoTe ₂	110	96
Fe ₃ O ₄	92	180
Fe ₂ O ₃	30	150
WO ₃	10	—
CdTe	102	24
WS ₂	92	530
WSe ₂	480	25
GaAs	48	740
InP	26	25

500 W Xe lamp, platinized photocatalyst:300mg,
ethanol:water ≈1:1.

の不安定性の問題が残る。①可視光を十分利用でき、②安定で、③効率がよく、④無毒、⑤安価な光触媒開発に向けて、さらに努力が必要である。

このような光触媒が開発できたとき、始めて、バイオマス生産と結びつけた水素製造が実用可能となるだろう。またこの光触媒反応は、種々の有機合成反応へ利用することが出来る。例えばセルロースから直接アルコール等の附加価値のある有機物を合成できれば、物質合成と省エネルギーの観点から意味がある。さらに、空中窒素固定、炭酸ガス固定のような問題に、応用することがこれからの課題であろう。

(b) 生化学的光分解による水素製造

石川島播磨 栗田 学
重工業株式会社

1. 緒言

日本は幸いにして広大な海洋とりもなおさず豊富な水資源と太陽にめぐまれており、この水資源こそ物質の根源であり、エネルギー源である。水資源の有効な活用によって我国の不足する資源エネルギーを少しでも充足する方向に進めることが我国に与えられた課題であり役割である。水資源の化学的活用の一つは水素への転換である。本日は水からの生化学的水素生産についてその意義と現状および問題点について要約する。

ところで生化学的水素生産とは光合成システムを利用又はモデル化した方法で水から水素を生産することに定義しますとその方法は次の2つに大別される。

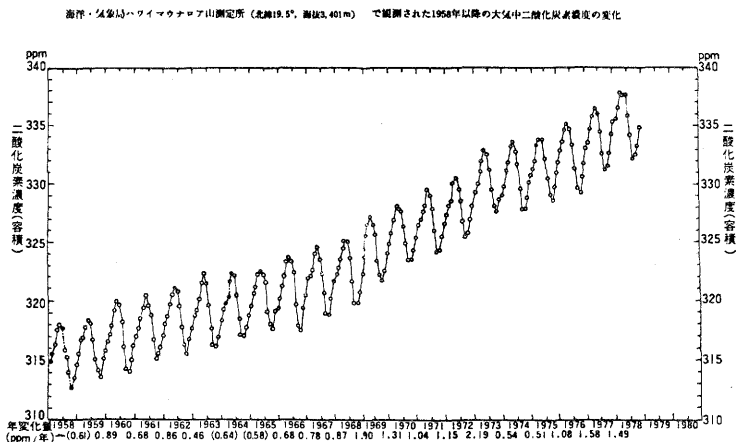
- (1) 緑藻、らん藻などの藻類や光合成細菌による水素生産
- (2) 光合成システムをモデル化した水素生産

2. 水から水素を製造する意義

水から水素を製造する意義は次の3点にある。

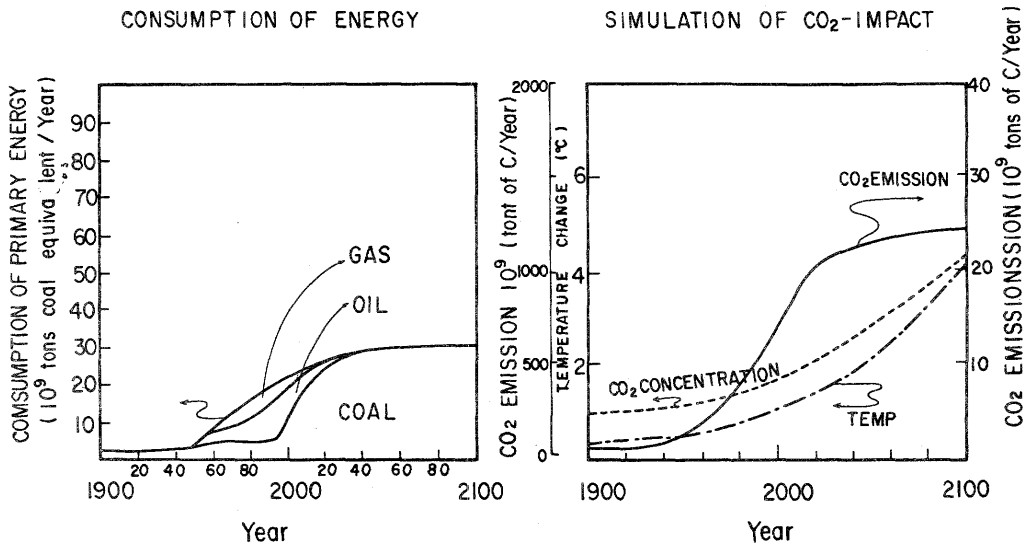
- (1) 炭酸ガス増大による熱公害防止
- (2) 再生資源エネルギーの生産
- (3) 化石燃料に代る水素エネルギー

上記(1)については、このまま化石燃料の消費がいまのまま推移すれば大気中の炭酸ガス濃度は増大し、図1地球上の環境変化をもたらすことになると予測される。つまり炭酸ガスは地



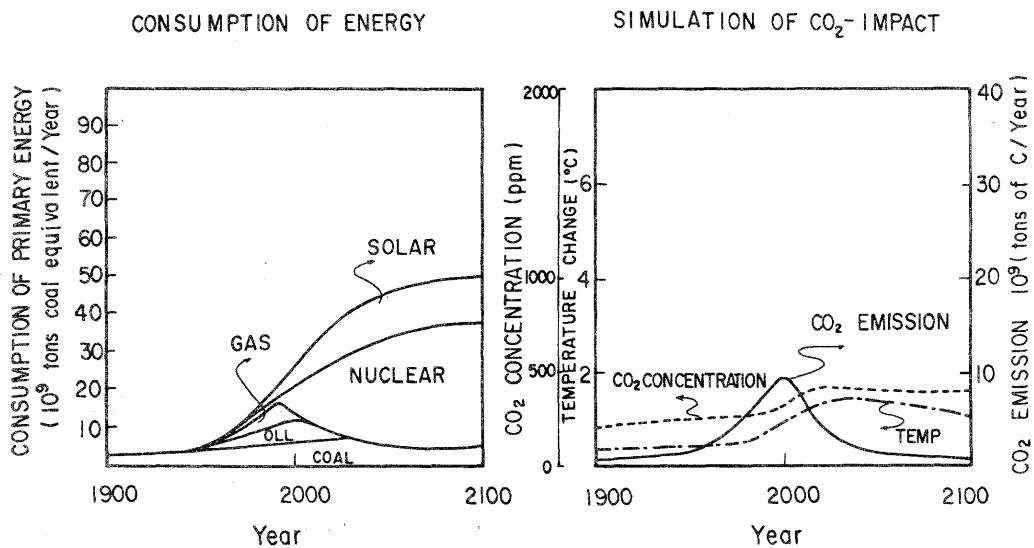
(L. Machta, NOAA Air Resources Laboratory, 1979より)

球表面の赤外放射を反射し、地球上を温室化し大気温度を上昇せしめる。炭酸ガス濃度が2倍になれば気温は2~3℃上昇すると言われ、特に両極に於てその上昇は大きく、氷雪の融解による海面レベルが数m上昇し、陸地の一部は水没することになると警告が専門家によってなされている。かかる事態をさける為にはどうしても水素資源の活用が促進されなければならない。



by Niehaus (1979)

一つのシュミレーション (図2, 3)⁽¹⁾ からわかるように光又は核熱の利用による水からの水素生産が熱公害に有効であることがわかる。



by Niehaus (1979)

(2)については、光分解によって生産された水素と炭酸ガスとの反応でアルコール、炭化水素化合物を生産すればこれらの化合物は資源、エネルギー源の基幹物質となるので再循環して、永久に活用することが出来る。現在は太陽による長年月の生産蓄積物である石油、石炭バイオマス etc を大規模に使用しているがいつかは底をつくことになる。再生資源の活用は地球生存の為にかけぬ大きな目標である。

(3)については化石燃料の不足分を水素エネルギーでまかなおうとするもので、例えば水素航空燃料、自動車燃料、Fuel cell用燃料などが考えられる。水素航空燃料などは超音速マッハ3、7,000 Km 300名の旅客機、更に超音速機マッハ0.7~0.9、10,000 Km 400名の旅客機に適しており騒音も小さく、機体も軽く公害もない理想の航空機と言われている。Fuel cellは既に小規模発電装置として用いられており、水素燃料自動車は活発な研究がつけられている。

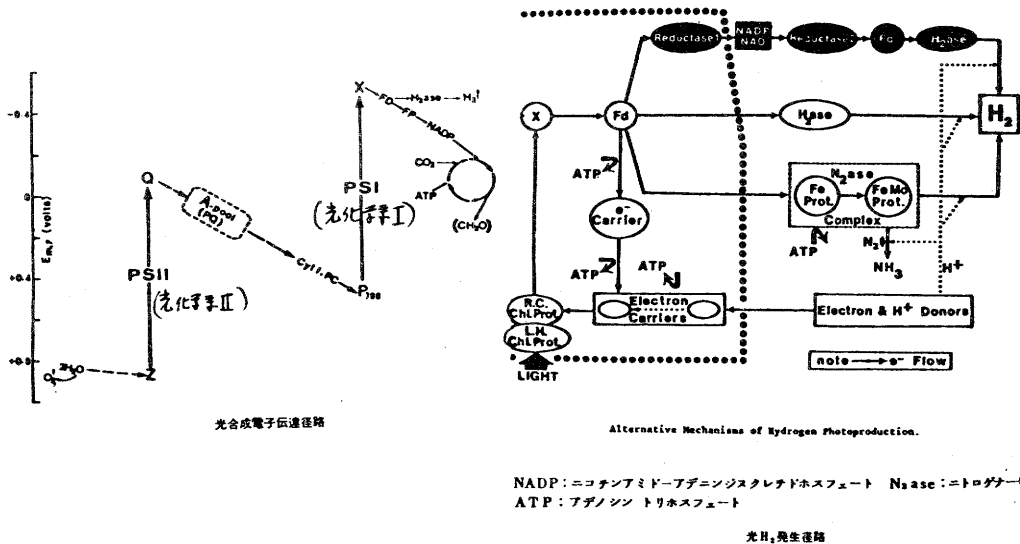
以上3つの要素が相互に関連して重要な意義となっている。

3. 生化学的水素製造

3-1 光合成システム

生化学的水素製造は光合成システムを利用したプロセスであり、光化学系PS II, PSIの2系列とヒドロゲナーゼの系からなりたっており、炭素同化作用のシステムを利用する製造法である。

光合成システムを図4に示す。(2) 光エネルギーはクロロフィルの反応活性点を活性



NADP: ニコチンアミド-アデニンジスチクレチドホスフェート Nase: ニトロゲナーゼ
ATP: アデニン トリホスフェート

光H₂発生経路

化し光化学系PSIIでは活性化されたクロロフィルは電子受容体Qに電子を与え弱い還元体 Q^- をつくる、一方まだ化学的実体が明らかでないZから電子を奪う。電子を失なったZは強い酸化体 Z^+ となる。 Z^+ は水 H_2O を酸化し酸素 O_2 と H^+ を遊離せしめる。光化学系PSIでは同様なプロセスで弱い酸化体P700と強い還元体 X^- が得られる。PSIIとPSIはQ（おそらくキノン化合物）から電子を一時プールするプラストキノン類などの電子受容体プールAから一連の酸化還元電子伝達体チトクロームを通してP700（不明確ながら H_2O の錯体と考えられている。）に電子を輸送するシステムで連結されている。 X^- は強い還元力を有しておりその酸化還元電位は水素電極の $E_0 = -0.42V$ よりはずっと低い。通常の光合成では X^- からフェレドキシン→フラビン酵素→NADPと電子を伝達し、還元されて生じたNADPHは上記2つの電子の流れと共役して生じたATPと共に CO_2 を還元して炭水化物 CH_2O をつくる。この径路とは別の径路でバイパスして H_2 を生産することが出来る。その径路には3つの径路がある。一つはATPの無存在下ヒドロゲナーゼの作用で H_2 を発生する径路、二つめはATPの存在下ニトロゲナーゼ-ヒドロゲナーゼの作用で H_2 を発生する径路（ H_2 を NH_3 として固定するニトロゲナーゼに存在するヒドロゲナーゼ。ラン藻類がこの酵素をもっている。）三つめは通常のNADPとヒドロゲナーゼの作用で H_2 を発生する径路。藻類から水素を得る場合はPSIIとPSIの2つの光化学系が共役して作用するのに対して、光合成細菌はマレイン酸など有機酸や $S_2O_3^{2-}$ のような電子供与体から電子の供給をうけPSIの1つの光化学系の作用で H_2 を発生させうる。

この H_2 発生にかかわるエネルギー効率 η は680 nm (1.83 eV) に対しては

$$\eta = \frac{1.2 \text{ eV}}{2 \times n_p} = \frac{1.2}{2 \times 1.83} = 33\% \text{ となる。}$$

しかし光合成に有効な400 nm~700 nmは地表に達する太陽エネルギーの約43~46%を占めるから量子効率1で作用する条件下でのエネルギー効率は約10%となる。

3-2 光合成微生物による水素製造⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

緑藻、らん藻、光合成細菌など光合成微生物は特に光照射時に水素を発生する。1942年GaffronとRubinらは嫌気条件に適応した緑藻Scenedesmusに光照射することで、1949年Gest & Kamenらは光合成バクテリアの光照射で水素の発生を観察したのが最初であり、その後多くの研究者によって数多くの研究がなされている。このなかで特に最近の現状を中心にして現在の水素発生のレベルがどの辺にきているか要約する。

3-2-1 緑藻による光水素発生

緑藻による光水素発生は H_2O 又は有機基質に起源する結果が得られているがいづれもその水素発生量は比較的小さい。

3-2-2 らん藻による光水素発生

らん藻は生育細胞と異形細胞2つの異なる細胞からなる。生育細胞は、通常の光合成にかかわる光化学系PSIIとPSIを有し酸素は主にここでつくられる。異形細胞はニトロゲナーゼを有しこの酵素が窒素の存在しないとき、又は二酸化炭素存在下で水素発生反応を触媒する。生成する酸素によってニトロゲナーゼの水素生成反応が阻害されないのは酸素が異形細胞の膜で遮断され、而も呼吸作用によって消費されるためと考えられている。一方光水素発生は両細胞に存在するヒドロゲナーゼの触媒作用によると言われ、いっそうこの系を複雑にしている。

らん藻 *Anabena cylindrica*, *Mastigocladus laminosus* *Oscillatoria* Miami BG7 による水素発生を表1, 3に示す。この水素発生量は比較的大きい。最近空气中で水素を生成する *Anabena specis* もみつがっている。⁽¹⁾ Miami BG7を $8m \times 8m \times 1.0m$ (深さ) で培養し約 $1.000 \text{ KWH/月のエネルギー量}$ がまかなえるとしている⁽⁶⁾。

3-2-3 光合成細菌による光水量発生

光合成細菌は非イオウ性、イオウ性-紅色細菌の2つに大別され、前者は有機基質を後者は還元型の無機イオウ化合物を電子供与体とし、有機基質又は CO_2 を主な炭素源として嫌氣的条件下で生育することができる。これら光合成細菌は窒素固定を行なうことが示されており、窒素固定を触媒するニトロゲナーゼ活性を誘導した紅色細菌に適当な有機酸 etc の有機基質又は還元型の無機イオウ化合物を与えると光条件下 N_2 を含まない気相におくと盛んに水素を発生する。この反応はニトロゲナーゼに複合しているヒドロゲナーゼの作用によると考えられる。これらの水素発生量はらん藻に比較して大きい。表2, 表3参照。これらは光化学系PSIの作用による。

3-3 光合成機能のモデルシステムによる水素発生

前項で述べた藻類や光合成細菌による水素生産に近づけるためにはさらに水素生成能の高い微生物の品種改良(遺伝子組替 etc による。)などが必要である。

一方、これらの機能を分子レベルでのモデル化システムによる光水素発生が各地で研究されている。

Comparison of hydrogen production rates in photosynthetic green and blue-green algae. (by Mitsui, A.)
The studies cited include experiments with closed flask and inert gas continuous flow systems.

Organisms	Method ^o	Measurement Period	μmoles of H ₂ Produced per hour		Reference
Green Algae					
<u>Ankistrodesmus braunii</u>	closed flask system, A	minutes	--	11.1/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Chlorella protothecoides</u>	closed flask system, A	minutes	--	16.4/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Coelastrum proboscideum</u>	closed flask system, A	minutes	--	24.6/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Selenastrum sp.</u>	closed flask system, A	minutes	--	11.8/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Scenedesmus obliquus</u>	closed flask system, A	minutes	--	20.2/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Kirchneriella lunaris</u>	closed flask system, A	minutes	--	31.2/mg chl	Bishop <i>et al.</i> , 1977 (46)
<u>Ankistrodesmus braunii</u>	closed flask system, M	hours	--	0.49/mg chl	Stuart and Gaffron, 1972 (63)
<u>Chlamydomonas reinhardtii</u>	closed flask system, M	hours	0.25/mg dry wt	17.0 /mg chl	Healey, 1970 (52)
<u>Chlamydomonas reinhardtii</u>	closed flask system, M	hours	--	3.2/mg chl	Stuart and Gaffron, 1972 (63)
<u>Chlorella fusca</u>	closed flask system, M	hours	--	0.49/mg chl	Stuart and Gaffron, 1972 (63)
<u>Chlorella vulgaris</u>	closed flask system, M	hours	--	11.0/mg chl	Pow and Krasna, 1979 (59)
<u>Chlorella sp.</u>	closed flask system, M	hours	0.16/mg dry wt	11.0 ^{oo} /mg chl	Healey, 1970 (52)
<u>Scenedesmus obliquus</u>	closed flask system, M	hours	0.22/mg dry wt	13.0 /mg chl	Healey, 1970 (52)
<u>Scenedesmus obliquus</u>	closed flask system, M	hours	--	10.2/mg chl	Pow and Krasna, 1979 (59)
Blue-green algae (cyanobacteria)					
<u>Anabaena flos-aquae</u>	closed flask system, A	minutes	0.17/mg dry wt ^{oo}		Jones and Bishop, 1976 (54)
<u>Anabaena cylindrica</u>	closed flask system, GC	hours		0.7/mg chl	Bothe <i>et al.</i> , 1977 (48)
<u>Anabaena cylindrica</u>	closed flask system, GC	hours	0.17/mg dry wt	11 ^{oo} /mg chl	Daday <i>et al.</i> , 1977 (50)
<u>Anabaena cylindrica</u>	closed flask system, GC	hours	0.10/mg dry wt	6.7 ^{oo} /mg chl	Lambert and Smith, 1977 (55)
<u>Calothrix scopulorum</u>	closed flask system, GC	hours	0.13/mg dry wt	8.7 /mg chl	Lambert and Smith, 1977 (55)
<u>Nostoc muscorum</u>	closed flask system, GC	hours	0.03 /mg dry wt	11 ^{oo}	Spiller <i>et al.</i> , 1978 (60)
<u>Oscillatoria brevis</u>	closed flask system, GC	hours	0.17/mg dry wt	11 /mg chl	Lambert and Smith, 1977 (55)
<u>Oscillatoria sp. Miami BG 7</u>	closed flask system, GC	days	0.18/mg dry wt	250/mg chl	Mitsui and Kumazawa, 1977 (16)
<u>Oscillatoria sp. Miami BG 7</u>	closed flask system, GC	days	0.29/mg dry wt	260/mg chl	Kumazawa and Mitsui, 1980 (39)
<u>Oscillatoria sp. Miami BG 7</u>	closed flask system, GC	days	0.38/mg dry wt		Phlips and Mitsui, 1980 (ms. preparation)

<u>Anabaena cylindrica</u>	inert gas continuous sparging system, GC	days	1.4/mg dry wt	320/mg chl	Weissman and Benemann, 1977 (65)
<u>Anabaena cylindrica</u>	inert gas continuous sparging system, GC	days	0.58/mg dry wt		Jeffries <i>et al.</i> , 1978 (53)
<u>Mastigocladus laminosus</u>	inert gas continuous sparging system, GC	days	0.20 ^{oo}		Miyamoto <i>et al.</i> , 1979 (57)
			0.42/mg dry wt		

^o Abbreviations used: M, manometry; A, amperometry; GC, gas chromatography.

^{oo} Converted with following factors: 67 for dry weight to chlorophyll and 6.7 for pcv to dry wt.

Examples of Hydrogen Photoproduction Rates
in Photosynthetic Bacteria

(Modified from Kumazawa & Mitsui, 1979)

Species	H ₂ produced μ moles/mg protein/hr	Electron Donor	Light Intensity	References
<u>Rhodospirillum rubrum</u>	1.7*	malate	10,800 lux	Stiffler & Gest (1954)
	1.68	malate	135 W/m ²	Schick (1971)
	0.96	malate	46 W/m ²	Gogotov & Zorin (1972)
	1.8*	lactate	300 W/m ²	Zürer & Bachofen (1979)
<u>Rhodopseudomonas capsulata</u>	12*	lactate or pyruvate	10,800 lux	Hillmer & Gest (1977)
<u>Rhodopseudomonas capsulata (mutant)</u>	4.8	malate	6,500 lux	Wall & Gest (1979)
<u>Rhodopseudomonas palustris</u>	0.78	glucose	29 W/m ²	Gogotov <u>et al.</u> (1974)
<u>Rhodopseudomonas sphaeroides (mutant)</u>	0.54	glucose	8,000 lux	Macler <u>et al.</u> (1979)
<u>Chromatium D</u>	1.2*	thiosulfate	50,000 lux	Arnon <u>et al.</u> (1961)
<u>Thiocapsa roseopersicina</u>	1.84	pyruvate	20 W/m ²	Gogotov (1978)

* Converted to protein basis with following factors: 2 for dry weight to protein, 13 for cells to protein and 0.16 for nitrogen to protein.

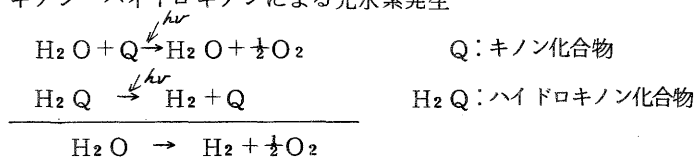
H₂ evolution by blue green algae and photosynthetic bacteria

Specis	H ₂ production rate	Reaction condition	Electron donor	N-source	Reference
Photosynthetic bacteria	1500 μ l/l.r.m/day cell conc. 4mg dw/ml	30°C, pH 7.0 - 7.3 vessel 1l cross sect. 4*12cm	lactate lactic acid waste (containing lactate)	glutamate	Hans Zürer R. Bachofen 1979
<u>Rhodospirillum</u> <u>rubrum</u>	600-700ml/l.r.m/day 80days (cell conc. 4mg dw/ml)	light 30w/cm ² continuous 80 days	"	N ₂	"
Blugreen algae					
<u>Anabena</u> <u>cylindrica</u>	1-10 days 140ml/ l.r.m/day after 10days 50ml/l.r.m/day	26-29 °C pH 7.5±0.5 vessel 45 l solar 100-300cal/cm ² .day continuous 40days	H ₂ O	N ₂	K. Miyamoto P.C.Hallenbeck J.R.Benemann 1979
<u>Mastigocladus</u> <u>laminosus</u>	3100ml/24days/l.r.m 10.8ml/hr/l	33-47 °C pH 7.0-7.3 vessel 1 5cm 500-600cal/cm ² day continuous 24days	H ₂ O	N ₂	K.Miyamoto P.C.Hallenbeck J.R.Benemann 1979
<u>Oscillatoria</u> SF <u>Miami</u> BG7	1.3 l/l.r.m/6days 4000 l/6days/3ml	32 °C pH 7.5 vessel 1 closed black system continuous	H ₂ O	N ₂	A. Mitsu Kumazawa 1980

3-3-1 クロロプラストとヒドロゲナーゼを用いた光水素発生

光化学系 PsII, PSI システムとヒドロゲナーゼによる水素発生システムとを組合せた系での水素発生が提案されている。これはクロロプラストをポリビニールアルコールで固定化膜としてこれを光⊖電極（酸素発生）とし対⊕極（水素発生）にヒドロゲナーゼの触媒作用による H₂ 発生を電気化学的に行なったものである⁽¹¹⁾。その外に抽出無細胞液での光水素発生や、人工膜での光水素発生など試みられているが綜説に譲る。

3-3-2 キノン-ヒドロキノンによる光水素発生⁽¹²⁾



上記の化学式に示すようにキノンを媒介とする光 H₂ 発生反応が金属塩類やメチルビオローゲンの存在下で行なわれることがマノメトリカーにわかった。更に光半導体電極を用いたクローズトシステムを組合わせ屋外で太陽光下連続的に水素発生を行なうことが出来た。図5参照。サンシャイン計画により行なったものである。

光半導体電極を用いた直接光水分解もつまりは生化学的水素発生をモデル化したものと考えられる。これについては本多らの綜説⁽¹³⁾に譲る。

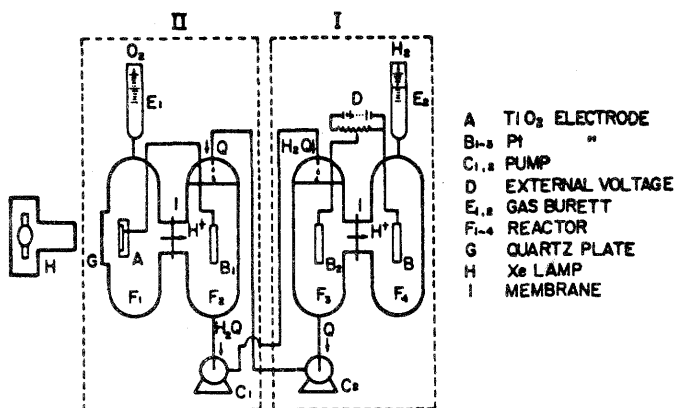


Fig. 5 Photoelectrochemical cell apparatus for photoproduction of hydrogen with quinone-hydroquinone system.

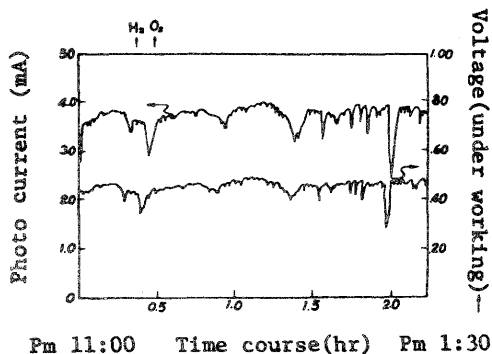


Fig. 5 (a) Photocurrent observed upon hydrogen evolution from water with quinone-hydroquinone system under daylight in fine weather

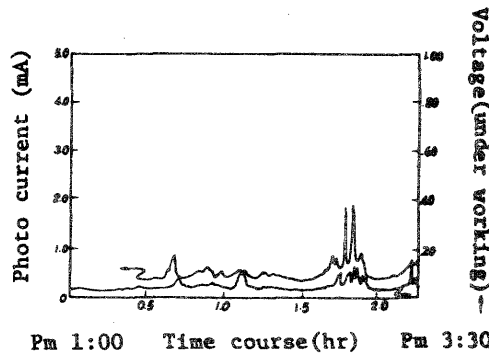


Fig. 5 (b) Photocurrent observed upon hydrogen evolution from water with quinone-hydroquinone system under daylight in cloudy weather

Table 1. Hydrogen evolution by selected algal strains.

Strain	Total H ₂ gas evolved during culture (nmoles/331 hr/tube)	Rate of H ₂ evolution (nmoles/hr/mg of cells)	
		in Air ± CO ₂ (95 : 5)	in Argon ± CO ₂ (95 : 5)
No. 15 ^a	< 2.1	n.d. ^b	n.d.
53-3 ^a	< 2.1	n.d.	n.d.
56-1 ^a	< 2.1	n.d.	n.d.
112-1	< 2.1	n.d.	72.8
161-1	2.1	0.062	104.1
H-141-N-3	40.1	0.24	25.9
N-7363	3432	43.4	114.0
7411	< 2.1	n.d.	25.8
7482	14.7	n.d.	75.6
7573	2.1	0.73	10.1
7584	2.1	n.d.	35.8
7602	18.4	0.18	3.2
<i>Anabaena cylindrica</i>	117.4 ^c	1.1	382.2

The experimental conditions are described in *Materials and Methods*.

a. *Scenedesmus* species

b. Not detectable.

c. Evolved for 179 hr.

文 献

1. Nichaus, F. "Man's Impact on climate" W. Bach et al. Elsevier Dube Co., Amsterdam (1979)
2. Stephen Lien & Anthony San Pietro "An Inquiry into Biophotolysis of Water to Produce Hydrogen" (1975)
3. 東谷, 栗田, 光合成微生物の水素生成とヒドロゲナーゼ活性 P102~111 太陽エネルギー, 生物利用Ⅱ, 学会出版センター (1979)
4. 東谷益良, 微生物による水素生産, ケミカルエンジニアリング11, P19~30 (1979)
5. 八木達彦, 水素発生 P75~115 太陽エネルギーの生物利用Ⅲ, 学会出版センター (1979)
6. A. MITSUI 1ST Proceeding of the Hydrogen Economy Miami Energy CONFERENCE March 1974
2 nd " (1977)
3 rd " (1980)
7. K. Miyamoto, P. C. Hallenbeck, J. R. Benemann, Appl. Environ. Microbiol., 37, 454 (1979)
8. K. Miyamoto, P. C. Hallenbeck, J. R. Benemann, J. Ferment. Technol., 57, 287 (1979)
9. J. C. Weissman, J. R. Benemann, Appl. Environ. Microbiol., 33, 123 (1977)
10. P. C. Hallenbeck, L. V. Kochian, J. C. Weissman, J. R. Benemann, Biotechnol. Bioeng. Symp., 8, 283 (1978)
11. Y. Asada, K. Tonomura, O. Nakayama, J. Ferment. Technol., 57, 280 (1979)
文部省特定研究成果報告委員会, 生物の生産機能の開発 P107~125
12. S. Kurita, K. Toyoda, T. Endo, N. Mochizuki, M. Honya, T. Onami "HYROGEN Photo PRODUCTION FROM WATER", BIOLOGICAL ENERGY CONVERSION P87~100 (1977) ACADEMIC PRESS. NEW YORK
13. 本多, 化学35巻 11号 P44~48 (1980)