

2. 研究会および団体会員講演会の内容

(1) 第38回定例研究会

(a) 太陽と水の交わり（水素エネルギー論）

東京大学名誉教授 赤 松 秀 雄

水力は自然の営みになつた最も理想的なエネルギーである。しかるにエネルギー需要がその限界を越すに及んでエネルギー消費は歯止めを失つたように進行することとなつた。

化学エネルギーは物質の変化・循環に伴うものであり、その利用は物質の循環を利用することにはかならない。自然界における物質の循環は極めて限られた元素—H, C, N, O— によつてのみ行はれる。これらの元素は有機化合物すなわち生物体の営みを担うことのできる組織を構成するものであり、換言すれば生命の営みはこれらの元素の循環によつて行はれる。生命とは負のエントロピーの生産であるとも言はれるが、地上の生命はこれを太陽の光によつて得ている。また循環というときはその周期が重要な意味をもつ。地上では昼夜の別があり季節の循環によつて生命の営みがコントロールされている。この原理は生物に限つたことではない。広く自然界の諸現象にあてはまる。再生可能なエネルギーを求めるとすればこの原理によるほかないであらう。太陽の光により水から得られる水素をエネルギー媒体として利用することは自然界の命の営みとみなすことができるであらう。化石燃料とよばれる石油、石炭の利用とは根本的に異なる所以である。

水素エネルギー論はいろいろの観点から行われるが、上述する所はいわば理想論の立場からの位置づけである。水素と炭素の循環をたくみに利用することは化学に課せられた使命 — 怖らく永遠の使命であらう。このような観点から現在行はれている研究 — 人工光合成、光電気化学および光触媒反応の研究を紹介してその意義について述べた。

(2) 第39回定例研究会

(a) 第4回世界水素エネルギー会議より

石川島播磨重工業(株) 栗田 学

世界水素エネルギー会議のなかで水素製造と燃料電池を中心にその概要を紹介する。

1. 世界水素会議について

Pasadena, California, USA で第4回の世界水素エネルギー会議が開催された(1982, JUNE 13~18)。講演及びポスターセッション内容は大別すると表-1の通り、水素製造関係が講演79件ポスター32件計111件、水素利用関連が講演47件、ポスター6件計53件；システム関連が講演41件、ポスター5件計46件；一般REVIEW講演が4件、各国の研究状況の紹介報告が7件、以上178件の講演と43件のポスターによる紹介があった。

全体を通して革新的な提案はみられず従来の研究、改良改善にもとづく地道な研究内容の成果発表であった。特に化石資源からの水素製造、分離特製に関する発表およびCO₂の環境汚染問題の討議などが従来になくみられた。

表-1 4TH WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE

PRODUCTION		UTILIZATION		SYSTEM	
LECTURES/POSTERS		LECTURES/POSTERS		LECTURES/POSTERS	
From FOSSIL SOURCES	18/ 3	FUEL & CHEMICALS	3/1	PROGRAM	8/0
ELECTROLYSIS	33/ 8	AIR CRAFT	8/1	ANALYSIS	6/3
THERMOLYSIS	20/11	VEHICLES	13/3	MARKET & ECONOMICS	16/2
PHOTOLYSIS	8/10	FUEL CELL	7/0	SAFETY	4/0
		TRANSPORT	{ M.H. 10/0	ENVIRONMENT	3/0
		& STORAGE	{ L: H ₂ 6/1	MATERIALS	4/0
TOTAL	79/32	TOTAL	47/6	TOTAL	41/5
			167/43		
REVIEWS			4/ 0		
ACTIVITIES			7/ 0		
TOTAL IN ALL			178/43		

2. 水素の利用

1981年現在米国の水素利用状況は、アンモニア>水素化プロセス>石油精製>メタノール>その他の順。将来は新合成燃料や石炭液化ガス化用やエネルギーキャリアー或は燃料として

その用途が広がるであろう。2010年頃ドイツでは天然ガスと水素が競合しうるレベルになると予測している。米国でのエネルギーソースの cost はおおよそ下表のレベルにあるもよう。

エネルギーソース	cost (1980 ベース)
原油	5.8 \$ / 10 ⁶ BTU
ナフサ	6.5 \$ / 10 ⁶ BTU
天然 GAS	3.0 \$ / 10 ⁶ BTU
石炭	1.8 \$ / 10 ⁶ BTU
水素 (石炭から)	6.0 - 9.0 \$ / 10 ⁶ BTU
” (電解) 効率 70 % 3C / kWh	2.0 \$ / 10 ⁶ BTU

3. 水素の製造

3-1 化石資源からの水素製造

水素製造の諸元に関する推算例を表-2に示す。これらの原料からのガス化率は60%代であるが、余剰スチームの回収、又は最適化によって約80%代にあげられるであろうとし現プラントには未だ改良の余地があることを示唆している。

表-2 H₂製造の諸元

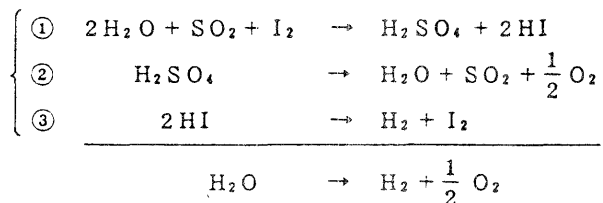
	N G		Heavy oil	coal	Koppers
	Steam Reforming Low P.	High P.	pastial oxidation	gasification Lurgi	
H ₂ PRODUCTION 規模 (MNm ³ /DAY)	1.88	1.88	1.55	6.7	27
H ₂ 純度 (%)	95~97		95~97	98	97
反応圧 (MPa)	2.1	7.0	4.1	2.0	3.5
原料 種類	CH ₄	CH ₄	oil API=5 10,000kcal/kg	Coal Sufbituminous	Coal Bituminous
Feed	{ Feed 0.55MNm ³ /DAY Fuel 0.44 "	{ Feed 0.55MNm ³ /DAY Fuel 0.48 "	870 ton/day	7,140 ton/day	2,695 ton/day
WATER (ton/day)	753	753	639	—	1595
CAPITAL COST M\$	60	70	109	500	437
Cold gas efficiency	68.0	65.7	61.7	60.3	49.6

水素ガスの分離回収において、例えばアンモニア、メタノールプラントのバージガスから水素を分離回収する方法として膜分離技術 (モンスアントプリズム装置) の利用例が紹介された。(膜はポリスルホンにシリコンをコーティングしたもの)。

4. 熱化学法、ハイブリッド法

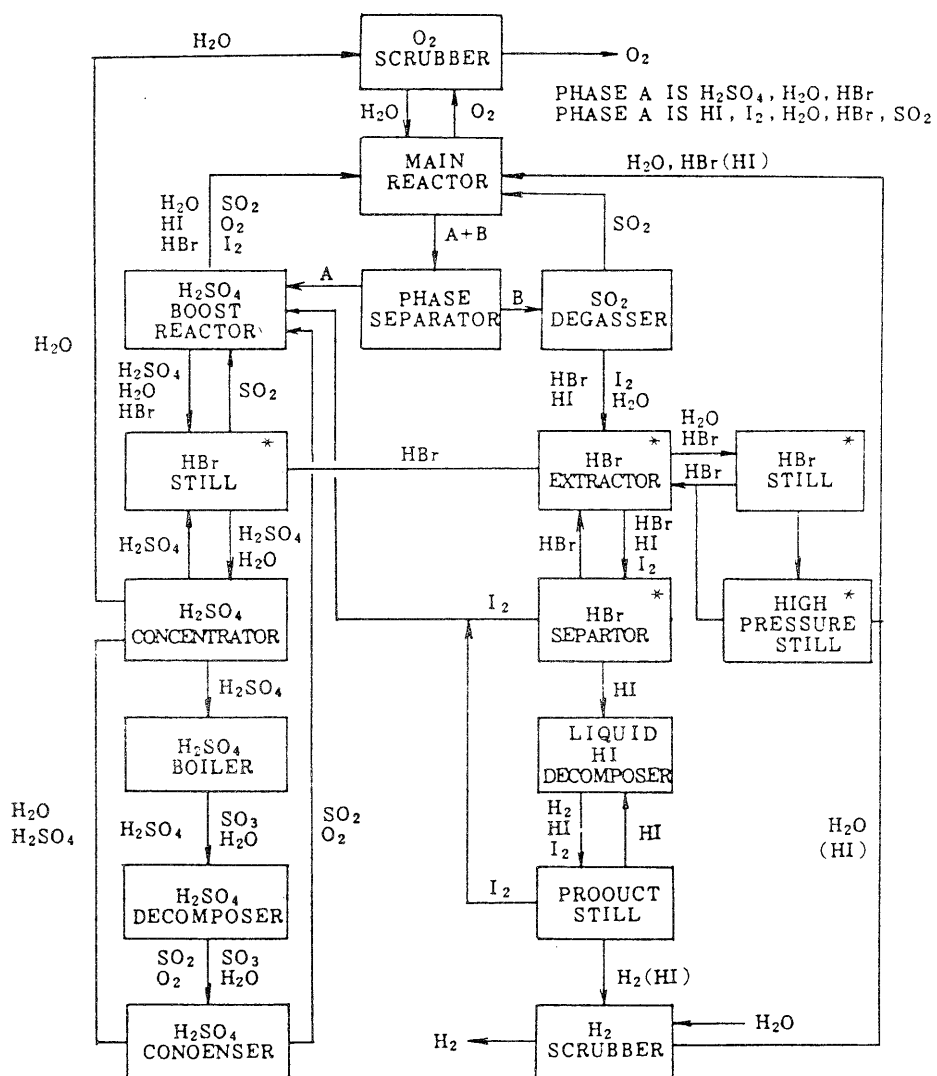
1) GENERAL ATOMIC (GA) Sulfur/Iodine プロセス

このプロセスは次の3つの反応からなる。



この反応でHIを反応水溶液から分離する方法として従来から H_3PO_4 による脱水処理が行われて来ているが、これに代る処理法としてHBrを添加しHIをDry gasとして回収する方法を提示している。しかし経済的優位性は不明確で今後の研究成果がまたれる。図1参照。

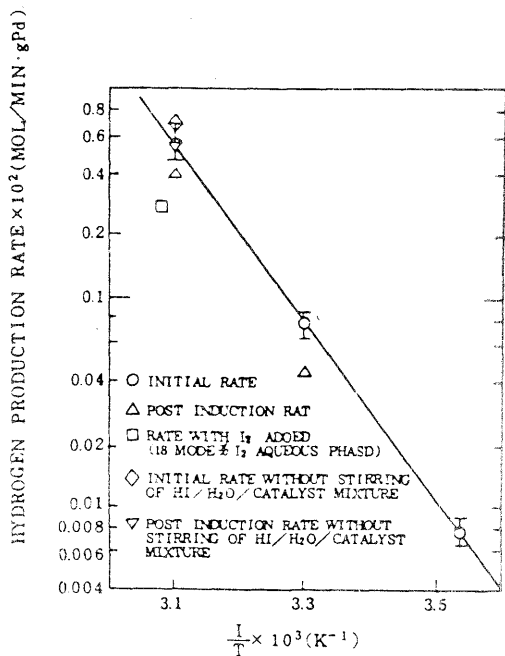
HIの H_2 と I_2 への分解反応は従来不均一触媒Pt/ TiO_2 を適用してきたが、これに代えて PdI_2 をHIにとかした均一触媒系で反応を行ったところ約3倍の反応速度で分解が起り、この均一系触媒の優位性を明らかにした。アレニウスプロットを図2に示す。



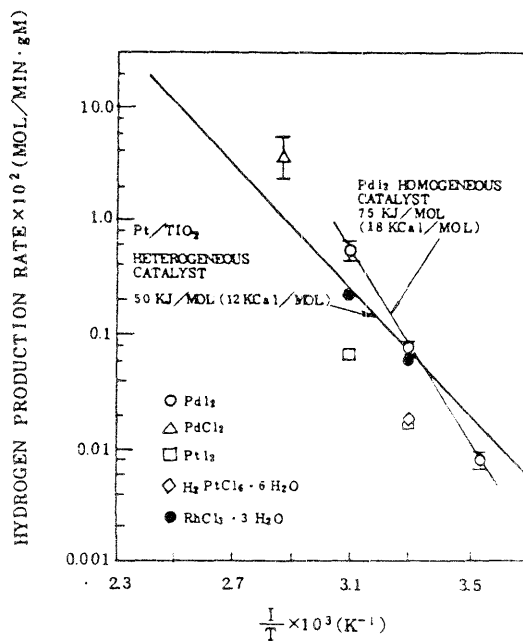
* NEW OR REVISED OPERATION

Block Diagram for the HBr Modification of the GA Sulfur/Iodine Cycle.

図 1. GA の S / I₂ サイクルのブロックダイアグラム



Arrhenius plot for PdI₂ homogeneous catalyst for various experimental conditions.

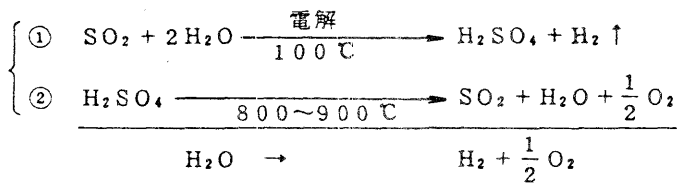


Arrhenius plot for candidate homogeneous catalysts: comparison with heterogeneous Pt/TiO₂ catalyst.

図 2. HI 接触分解におけるアレニウスプロット

2) WESTING HOUSE の Sulfur プロセス

この反応は次の 2 つの反応からなる

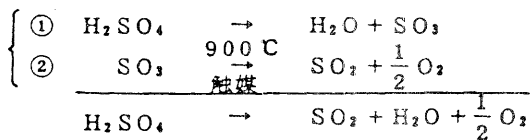


①の電解反応は Pt 1 mg/cm² 触媒電極, 50 wt % H₂SO₄ 200 mA/cm² で 680 mVolt, 400 mA で 910 mVolt (約 75 °C) の分解電圧となる。

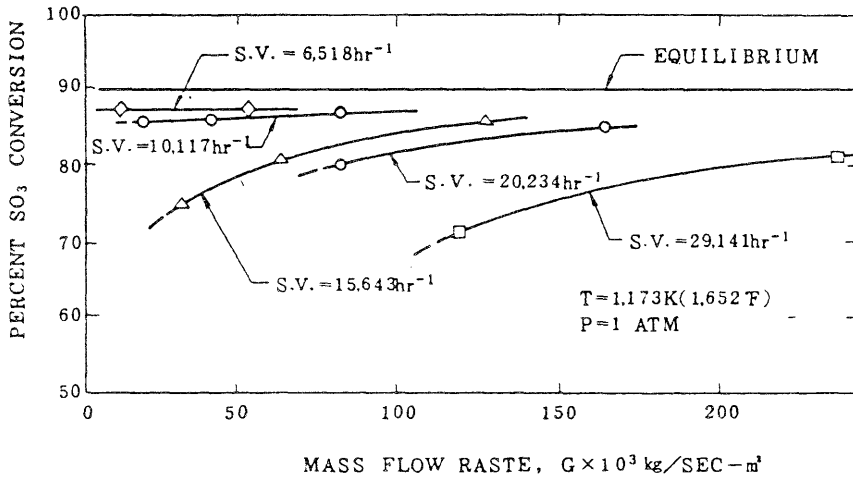
電極はサンドイッチ型 (カーボン紙 / テフロン結合触媒 / カーボン紙) を使用している。

将来のものとして加圧型電解 (20 atm) を考えている。

②の H₂SO₄ 分解反応は次のようになる。



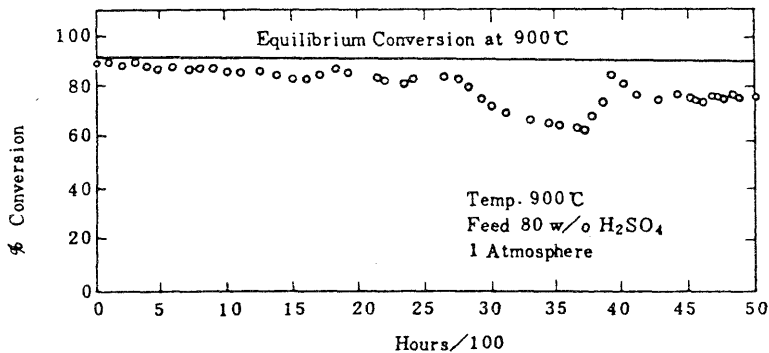
この反応は触媒として20% Fe₂O₃ Al₂O₃ 3.2mmの円筒状を用い900℃, SV6,000 hr⁻¹ ~ 1,000 hr⁻¹で平衡転化率に対し90%以上が得られている。図3参照



SO₃ conversion vs. space velocity and flow rate.
80 wt % H₂SO₄ at 1173°K with catalyst ALFA-4 20% Fe₂O₃ on
3.2 mm Al₂O₃ Cylindrical Pellets

図3. SO₃ 転化率

この触媒は5,000 hr以上のライフがある。図4参照。



Catalyst ALFA-4 endurance test results.

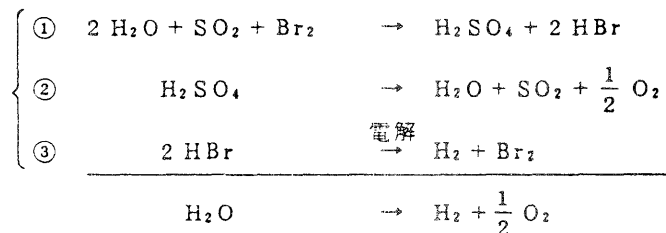
図4. 触媒ライフテスト

H₂SO₄分解反応器材として各種材料テストを行いSSS 4 4 4 (Fe-18Cr-2Mo-1Ni-1Si), Carpenter 20Cb₃ (Fe-34Ni-20Cr-35Cu-3Mo-1Nb-1Si)次いでHastelloy G (Ni-22Cr-19Fe-6Mo-2Co-2Nb-2Cu-1Mn-1W)

INCOLOY 800 (Fe-22Cr-1Mn) がよい。

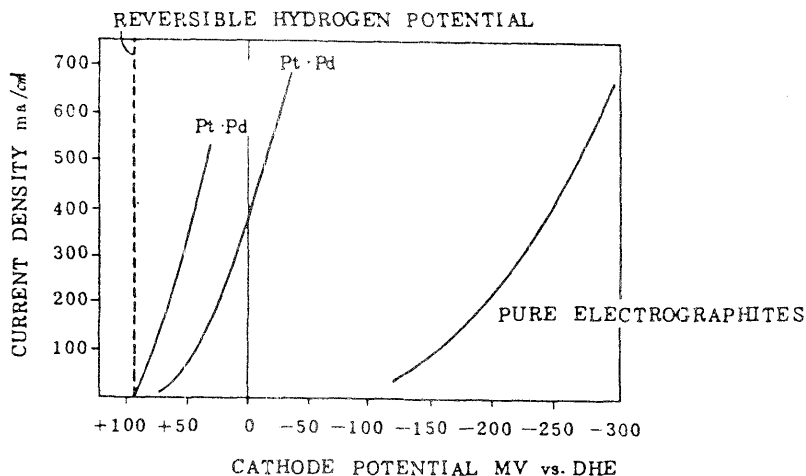
3) Ispra の Sulfur / Br₂ プロセス

この反応は次の3つの反応



③の電解反応においてH₂極に(1 mg Pt + 20 mg Pd / cm²)の触媒を付与することで過電圧を25 mVとし更に分極剤としてSO₂を溶液中に飽和することで従来の0.75~0.80 Volt at 200 mA/cm²の電解条件を0.57 Volt at 200 mA/cm²(200℃)に改善できるとしている。図5, 6参照。

また固体電解質SPEを用いて高圧17~75気圧下で0.59 Volt at 200 mA/cm²が得られている。



Current density - potential curves for hydrogen evolution at graphite electrodes; influence of catalysts and activation methods.

図5. 触媒とHBr分解過電圧(カソード極)

Comparison of Different Types of HBr Electrolysis

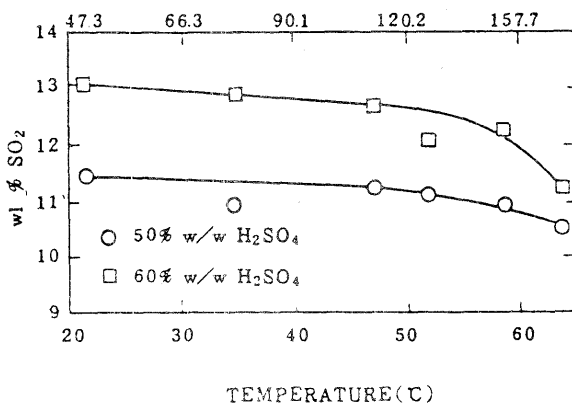
Catholyte	Anolyte [HBr, wt %]	Temp. [K]	Cell Voltage[mV] at	
			200 mA/cm ²	300 mA/cm ²
47.5	47.5	373	750	800
		423	675	720
		473	590 extrap.	625 extrap.
55	55	373	670	720
		383	660	705
		473	500 extrap.	550 extrap.
47.5	47.5 +SO ₂	373	635	700
55	55 +SO ₂	373	600 estim.	650 estim.
47.5	47.5 +Cu ⁺ 0.8M	373	550	625
47.5	47.5 +Fe ⁺⁺ 1.1M	373	400	500

graphite electrodes; electrode distance 5 mm, without diaphragm; Pt-Pd catalyst; cell voltage calculated for anolytes with reagent.

図 6. HBr 電解におけるアノライトとアノード電圧

4) SO₂のH₂SO₄への溶解度測定

K. Chang (カリフォルニア工科大学)の測定結果を図7に示す。

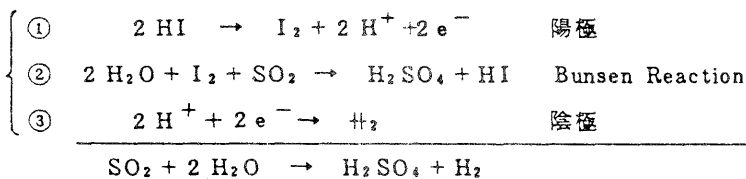


The solubility of sulfur dioxide in 50% and 60% w/w sulfuric acid.

図7. SO₂のH₂SO₄への溶解度

5) Nuclear Research Center, Juelich での硫酸ハイブリッドサイクルでの電解 cell "three-compartment cell" の研究 (図8参照)。

○この方法はMIを陽極触媒として下記の反応を進行させるものである。



cell: 陽極 グラフファイトフェルト

陰極 カチオンイオン交換膜上にグラフファイトPt layer

陽極室 例 50 wt% H₂SO₄ + 0.15 wt% HI + 飽和 SO₂

陰極室 陰極液なし

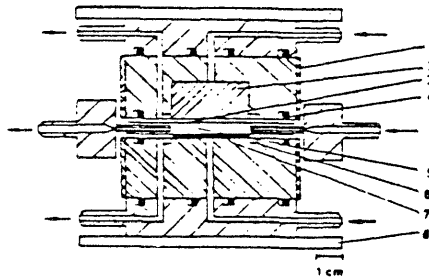
中間室 35 wt% H₂SO₄ 陽極室と中間室との間はカチオンイオン交換膜

NEOSEPTA C66-5T。

反応温度 80°C, 圧力 1 気圧。

実験によると cell 電圧は 100 mA/cm² で 0.6 volt, 150 mA/cm² 以上で電圧は急上昇する。図9参照。問題点は陰極に SO₂ が移動し陰極でイオウの折出が起りイオウ被毒をまねくので効果的対策を要する。

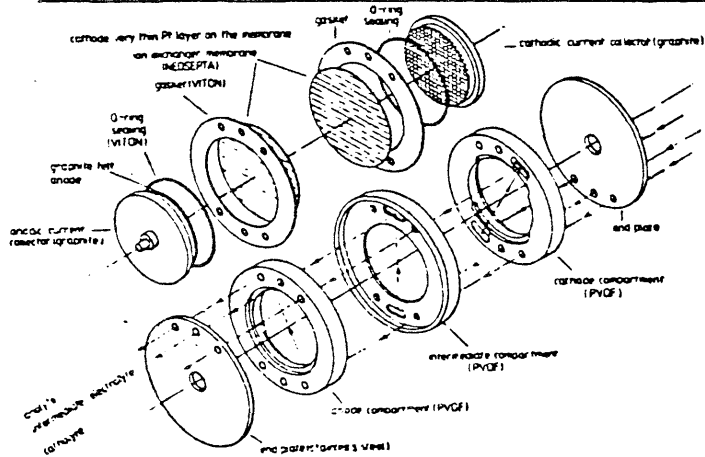
Hydrogen Energy Progress - IV



- graphite
- PVDF
- copper
- electrolyte flow

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1 current collector | 5 intermediate compartment |
| 2 porous anode | 6 ring cans |
| 3 membrane | 7 membrane and cathode |
| 4 O-ring sealings | 8 end plates |

Three Compartment Electrolytic Cell



Basic Units of a Bipolar Electrolytic Cell for Anodic Oxidation of SO_2 and Cathodic Production of Hydrogen

图 8. Three Compartment 電解 cell

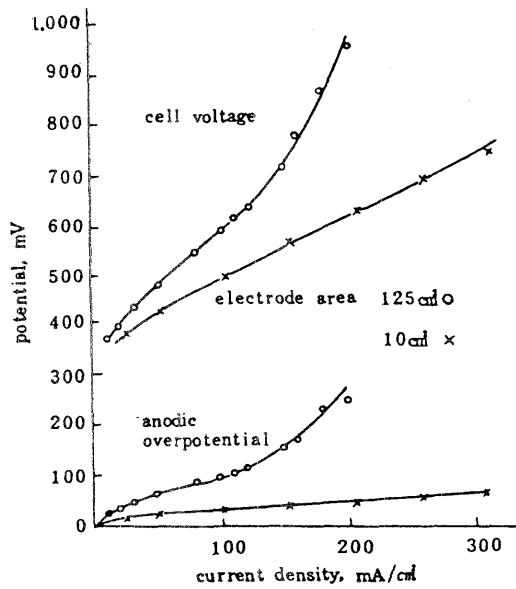
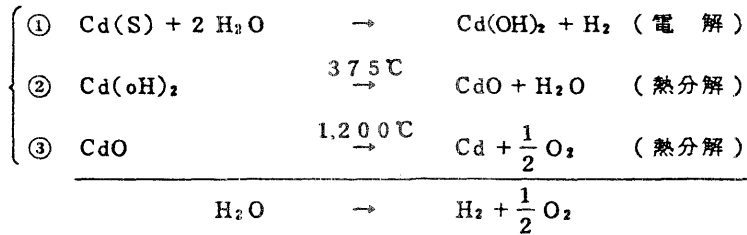


図 9.

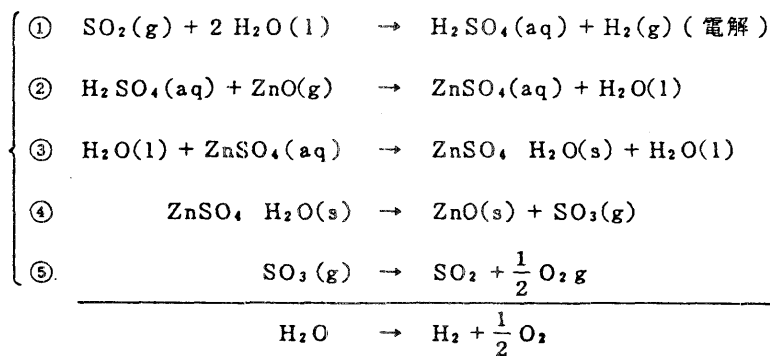
6) Institute of Gas Technology (IGT) Cd Thermochemo-Electrochemical H₂ Cycle

これは次の反応によるものである。



③の反応は太陽炉で実験的に進行させている。J cell

7) IGT, ZnSO₄ Thermochemical H₂ Cycle

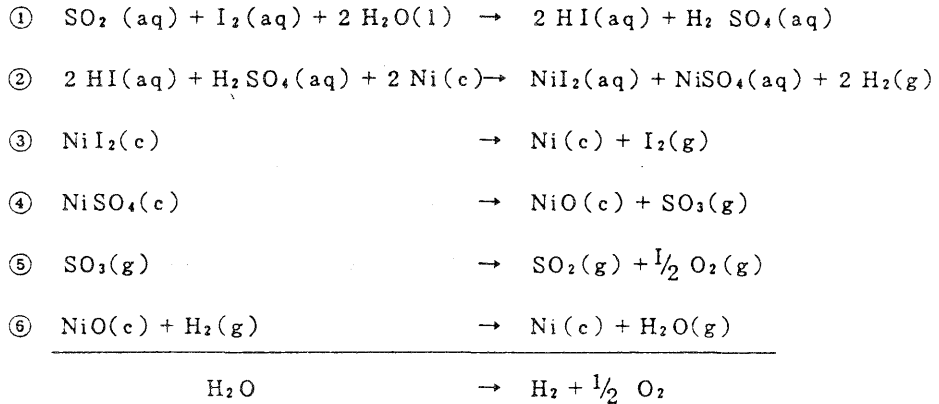


プロセス効果は1,000℃で約29%, 1,200℃で33%と見積っている。

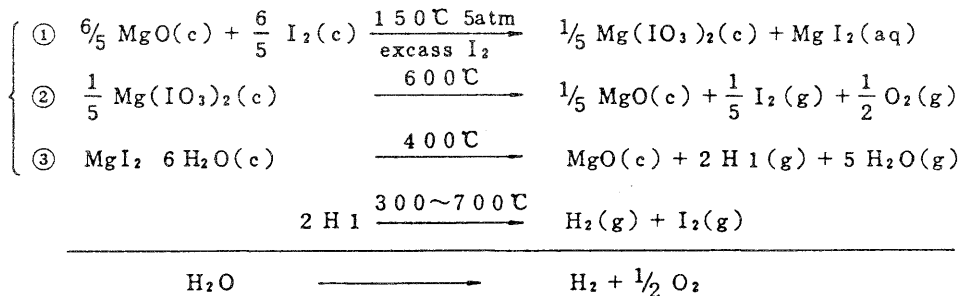
○ University of California Los Alamos 研究所では上記と同様に $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ を経由しての H_2 製造法の研究を検討している。

8) Los Alamos National 研では $\text{MgSO}_3/\text{MgI}_2$ プロセスによる H_2 製造 (熱効率 58~33%) について検討中である。

9) 日本からは原研佐藤らによる Ni-I-S プロセスによる H_2 製造の実験的検討が報告された。



10) 化技研 藤井ら Mg/I_2 プロセスによる H_2 製造

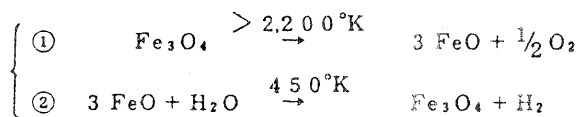


5. 光化学法及び光熱化学法

光化学水素製造研究は近年多くみられるようになったが未だ基礎的研究段階にある。この会議では次の報告があった。

- 1) Pt/クロフィル系での光水分解が Purdue University, Indiana, U.S.A. で, Pt/chla : 光陰極 (反応 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$), 陽極 (反応 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$) の, cell type で研究されている。(chla $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) n^+ の還元電位は 1.05 Volt
- 2) 光半導体触媒粉末 (CdS) 分散系で, 水と H_2S から可視光による H_2 発生研究が B. Borgello. (Lausanne) らによって, Pt と Ru O₂ 付 CdS を用いてなされている。可視光による水分解 H_2 発生を確認。
- 3) IGT では光半導体粉末 Pt/n-TiO₂ でグルコース (バイオマス) からの光 H_2 発生研究がなされている。

- 4) Australia, USW, Loucas Heights Research Labo. D. H. Bradhurst らは Ti 光電極と TiHx 水素化物を用いた H₂ 製造と貯蔵の研究を進めている。
- 5) Oak Ridge National Laboratory では green algae による光合成機能を利用した H₂O の光分解についての動力学的検討を進めている。
- 6) Mo(VI) 光触媒による H₂O の光分解についての A. Bhattacharaya (India) らの研究。
- 7) Fe 酸化物光電極 (200 ~ 400 °C で活性化) による H₂O の光分解について Giordano (Italy) らの研究。
- 8) 光合成細菌による H₂ 生産に関する工学的展望について Salar Energy Research Institute (米国) の計画が示された。H₂ cost 1.57 \$ / 10⁶ BTU を目標にしている。
- 9) Ge Phosphide 電極の光電極挙動について小寺らの研究
- 10) 光電極水分解において Pt, Rh 付の n-TiO₂ 又は n-Fe₂O₃ 光半導体陽極は光電流を向上させることの IGT の研究が報告されている。
- 11) Fe をドープした TiO₂ 触媒によるアンモニアの光合成の研究が英国の Schiavello らによってなされている。
- 12) 太陽炉による H₂O の直接熱分解による H₂ の製造研究がフランス Laho, des Scieuces, du Genie Chimique (France) で行われている。太陽炉をモギしてイメージ炉を使って実験を行った。水をジルコニアノズルで放射し分解後急速に冷却, 分解 O₂ と H₂ の再結合を最少限に抑制する為のジルコニアノズルおよび冷却装置についての研究。ノズルのモデル化および 10⁻⁶ K^o/sec の急速冷却が可能であることが示されている。計算による速度論的検討によると平衡転化率の 90% が 2,200, 25,00, 3,000 °K の温度時中で 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ sec の速度で得られる。このことから再結合を防止する冷却方法が重要となる。
- 13) J. Galindo ら (Ecole Polytechnique, Genie Mecknique, Montreal Canada) は太陽炉による熱化学法を検討している。



W. H. Jones ら (University of California, Los Alamos 研) は CoO/Mg/I₂ プロセスを検討している。

6. 電気分解

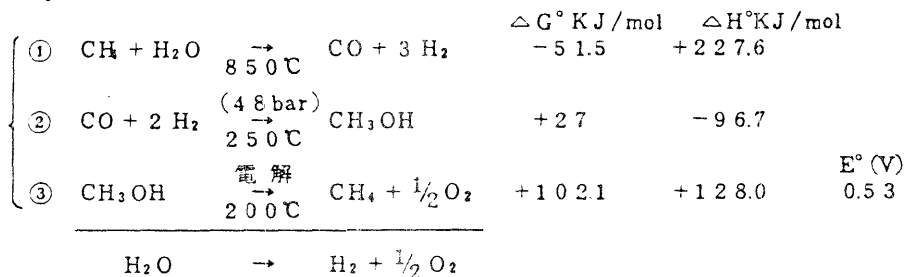
電気分解では電極に触媒を附着せしめ、過電圧を抑制し分解電圧の低下に努力がなされている。例えば次のような技術レベルが示された。

TELEDYNE 社	CATHODE 極	Hi-Mo
	ANODE 極	Ni
		1.75 Volt at 500 mA/cm ² at 100°C
LIFE System		1.85 Volt at 1A/cm ²
		25 ata at 25°C
GE の SPE		1.8 Volt at 1A/cm ² at 80°C
		膜厚 0.14 mm
昭電		1.650 Volt at 400 mA/cm ²
		20 kg/cm ² at 120°C
		High surface Ni 電極使用

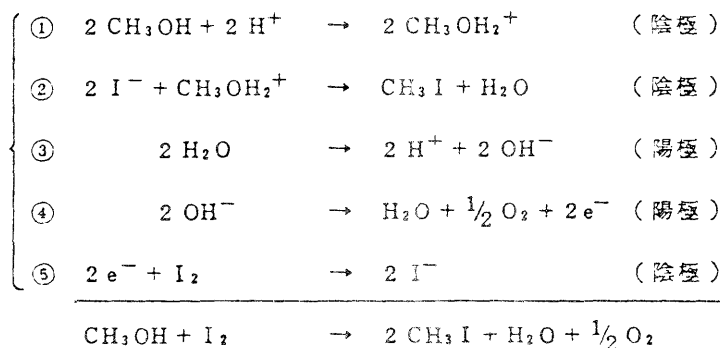
以上

7. その他の方法

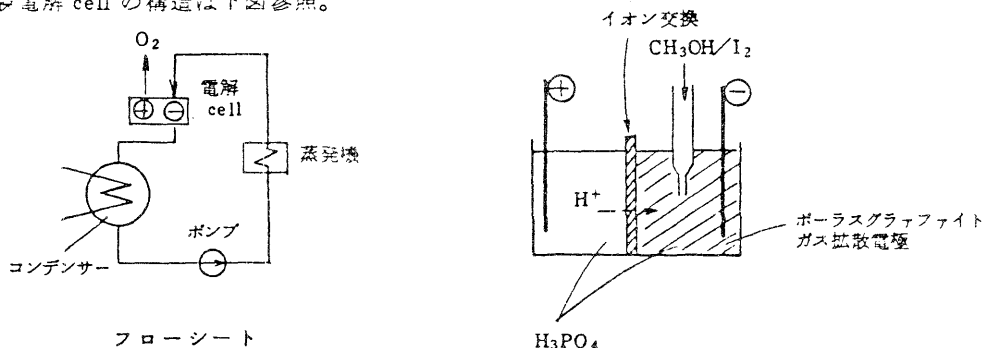
1) ドイツアーヘンの B. Biallas らによるメタン-メタノールハイブリッドプロセス
次の3つの反応からなる。



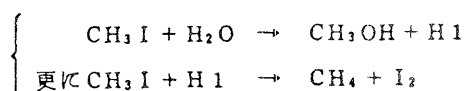
上記 key 反応③について基礎的研究が行われている。この反応は I_2 を触媒とする電極反応で行う。先づガス状の $\text{CH}_3\text{OH}/\text{I}_2$ のガス拡散、陰極では CH_3I の生成がおこる。



実験電解 cell の構造は下図参照。



生じた CH_3I は電極内で次のように反応して CH_4 を生成。



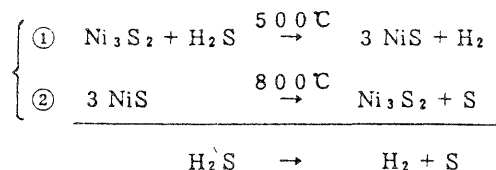
実験によると open cell 電圧は 1 volt, 200 mA で約 1.65 volt (但し Pt Coated 陰性 130°C) メタノールの熱分解の副反応は極めて少量ながら起るようて熱効率は計算で約 40

％～33％と見積っている。

2) H₂S 分解による H₂ 製造

i) NiS 法

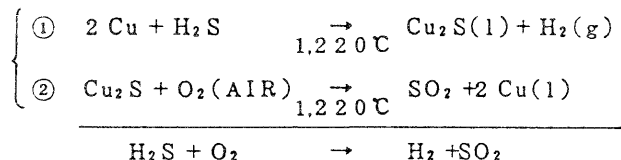
北大の木内, 田中らによって下記反応の実験が行われている。Ni によるシンタリングを



防止するために Al₂O₃ と混合した Ni₃S₂ が用いられている。計算による熱効率は 51～54 ％としている。

ii) CuS 法

SRI では次の反応で 98 ％の純 H₂ の発生が可能であることを実験的に示した。

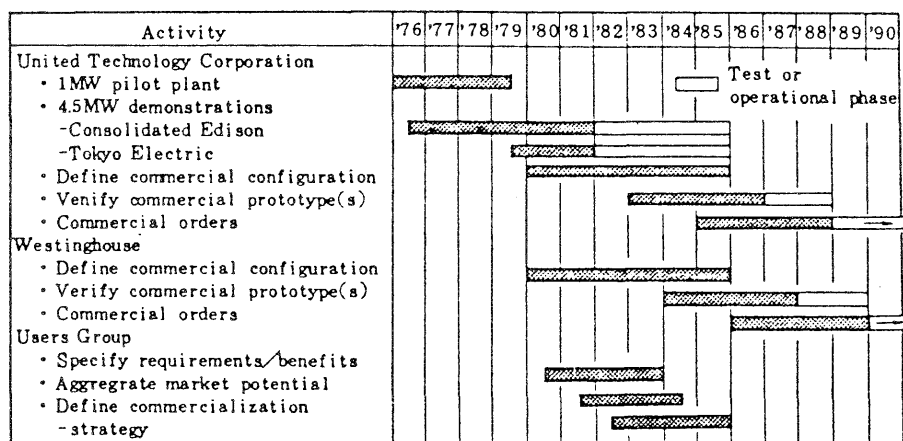


cost は 30 円/m³以下で十分経済的範囲に入るとしている。副生する SO₂ は S の形に還元できるので全システムとして H₂ と S を生産することができる。

8. 燃料電池

1) Electric Power Research Institute (EPRI) は磷酸型燃料電池による 4.5 MW の電力プラントの実証テスト計画を進めている。スケジュールとその開発目標は表 3, 4 の通りである。

表 3. 開発スケジュール



Schedule of phosphoric acid fuel activities

表 4. 目 標

Projected PAFC Power Plant Characteristics

	<u>4.5 MW Demonstrator</u>	<u>Commercial Units</u>
Module Size (MW)	4.5	7.5 (W), 11 (UTC)
Fuel	Naphtha, natural gas, SNG	Clean coal derived liquids and gases, naphtha, natural gas
Efficiency (%) (based on higher heating value)	~37	~41
Capital Cost (1981 \$/kW) (including IDC & installation; based on 1500 MW/yr. prod.)	~950	~600
Projected Life (yrs.)	~1	20

- 2) Austria Graz 大学では自動車用 Fuel Cell として H₂, アルコール, アンモニアを燃料とする電解質メムブラン型のバイポーラ型燃料電池の検討がなされている。
- 3) P. Stonehort (米国) は磷酸型 Full cell 電極の触媒メタルの分散について研究し 10 A° のオーダーで調整できること。陽極 0.25 mgPt/cm² 陰極 0.5 mgPt/cm² のレベルで 200 mA/cm² で 0.75 volt, 300 mA/cm² で 0.65 volt.
- 4) Westing House では石炭ガスを燃料とする燃料電池による発電 (7 MW) システムの経済的検討を行っている。1980 年ベースで 1838 \$/kW の建設費となる。(かなり高価)
- 5) General Electric (GE) では輸送機関用固体電解質燃料電池の開発現状について紹介。3 kW の SPE 型燃料電池を開発し 2,000 時間以上の連続運転がなされている。
自動車用としてメタノールを燃料とする固体電解質型燃料電池の研究も行われている。固体電解質燃料電池の触媒は 0.75 mg/cm² のレベル。
- 6) Los Alamos 国立研究所では自動車用各種タイプの燃料電池を比較検討, 問題点を指摘している。表 5, 6 参照。

表 5. 電気自動車燃料電池の必要条件

Background - Essential Electrochemical Requirements
of Fuel Cells for Electric Vehicles

- High Power Density ($>130 \text{ mW/cm}^2$)
 - High Efficiency ($>30\%$)
 - Low Oxygen Overpotential ($<400 \text{ mV}$)
 - Fast Start-up Time ($<5 \text{ min}$)
 - Fast Response Transients
 - Lifetime of 5,000 – 6,000 h with Operation Under Simulated Vehicle Operating Conditions
 - Stability of Cell Component Materials at Close to Open Circuit Potentials
 - Optimize Systems Engineering of Methanol Reformer and Fuel Cell
 - Reduction in Noble Metal Loading; Finding Noble Metal Substitutes; Low Cost of Other Cell Components
 - Minimal Poisoning of Anode by Impurities
-

表 6. 電気自動車燃料電池の研究問題項目

Needed Areas of Electrochemical Research on Fuel Cell for
Electric Vehicles

- Phosporic Acid Fuel Cell
 - Improvements in Oxygen Reduction Kinetics
 - Evaluation of Performance of Cell Under Simulated Vehicle Operating Conditions
 - Reduction in Noble Metal Loading
- Alkaline Fuel Cells
 - Efficient CO₂ Removal Membrane for Operation With Reformed Methanol
 - Lower Internal Resistance of Cell
 - Substitutes for Noble Metals
- Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells
 - Low Cost Ion Exchange Membrane
 - Efficient Water Management
 - Reduction in Noble Metal Loading
- Superacid Fuel Cells
 - Selection and Synthesis of Higher Molecular Weight Acids
 - Acid Concentration Management With TFMSA
 - Substitutes for Noble Metals

At the same time, it must be kept in mind that the performance and lifetime of a fuel cell system are dependent on the operational characteristics. Until the present time, most studies have been carried out under continuous operation at

7) 溶融炭酸塩燃料電池の複合発電システム（副生H₂を燃料とする）の検討がWHによってなされている。

9. 金属水素化物

金属水素化物の発表は水素自動車用水素貯蔵，汎用水素貯蔵，および各種水素化物の性質，挙動，酸素に対する安定性および水素化物貯蔵システムシュミレーションや水素化物コンテナのデザイン等についてであった。

水素化物としてはTiCr_xH, Mn, Cu, Fe, FeTi + 第3物質の添加効果, MNi_{5-x}Al_x, LaNi₅, Zr₃V₃O (吸脱着が速い) Ti₄MO (M: Fe, Co, Ni) “耐酸素安定性” に関するもの等であった。

(b) 第4回世界水素エネルギー会議

横浜国立大学 太田時男

会の概要 IAHE（国際水素エネルギー協会）主催のWHEC会議（World Hydrogen Energy Conference）は2年毎に、なるべく、世界中万遍ない地点で開催されることになっている。第3回の東京会議の次はモスクワに予定されていたが、いろいろなトラブルが重なり、急ぎょアメリカ・カリフォルニア州のパサデナで開催されることになったものである。

会場はパサデナセンターとカリフォルニア工科大学のベックマンホールで、1982年6月13日から17日まで5日間開催された。

後日発行された参加者名簿や議事録「Hydrogen Energy Progress Vol. 1～Vol. 4」（Pergamon Press）によると参加者は、おおよそ、460人、論文153篇、ポスター部会56篇で、ソ連からはIwanov博士を団長として9名のミッションが参加し、また、中国からも2名の参加者がみられた。わが国からは武蔵工大の古浜教授が液体水素自動車の展示と運転のデモンストレーションをするため学生10余名を率いて参加したのをはじめ、筆者が責任者となって、北大、成蹊大、岩谷産業、大同酸素、日本鋼管、日本酸素、三菱重工、美浜などから9名が団体として参加した。個人参加も多く、30名近い数にのぼったものと考えられる。

全体セッション 6月14日の午前はベックマンホールで開会式があり、引続いて全体セッションが4つの講演として行われた。カリフォルニア工科大は1921年から1946年までR・Millikanが在職したところで、彼は若手教授の時代、有名な油滴法で電子電荷の精密測定を行い、アメリカ人として最初のノーベル物理学賞を受けた（1923年）。そのアイデアと装置の簡潔さに、かねて、敬愛おしあつたわさるものがあつたので、今回の訪問は筆者にとって感ひとしおであった。

総合講演は、(1) 水素生成の今日、明日、その後（W・バルササール・オランダ）、(2) 化学における水素利用（R・プルエット・エクソン）、(3) 水素利用と合成燃料（F・スプロー・エクソン）、(4) 輸送燃料における水素（H・ブッフナー・ベント）で、特に耳新しい内容はなかったが、エクソンの副社長のプルエットやスプローはこの大学の卒業生と聞いた。

理事会・顧問会 筆者はIAHEの8名の理事の1人で、特に、今回は理事の参加者が半数にとどまり、勢い、会長のベゼログラーとともに、もろもろの運営雑務や政治的接渉に時間をとられた。

6月14日の昼食会を兼ねた理事会は3時間の長きにわたったが、第6回のWHECを西独へ誘致しようという理事とオーストリーのビエナがよいとする理事が対立し、たまたま、筆者がキ

キャストिंगボートを握ることになり、オーストリー政府の援助を条件に、はっきりと、ビエアを主張し、ここに決った。ちなみに、第5回はトロント(カナダ)が決定している。第7回(1988年)はモスクワへという提案もあり、また、筆者は第3回の時の経験を踏えてこの提案への意見を述べた。

6月15日の昼食会を兼ねた顧問会では、カナダ、イタリー、スイス、オーストリー、西独、フランス、ソ連、アメリカ、英国、EC、日本(筆者)から代表がでて、水素エネルギー開発の現状とそれに対する意見交換を行った。熱化学法が全体としてダウンしているという話題の時、ソ連のイワノフが筆者に専門的な質問をした。どうもソ連が開発に力を注いでいる放射線による水分解法に焦りがでてきたようだ。

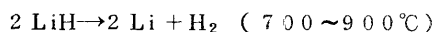
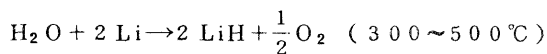
13日から17日まで、昼食とデナーは毎日、何かの会議とともに生まれ、リラックスして食事を味わう時がなかったのは、かえすがえすも残念であった。

Programs & Activitiesセッション　今回はじめて、計画と活動という名で、各国の活動状況をレビューする全体セッションが行われた。300人ほどの聴衆の前で1人25分間の講演である。筆者は日本の開発状況の紹介と後半の座長をつとめた。

(1) W.バンデーレン(ベルギー)がECの開発状況を水素エネルギーシステムを中心に述べた。(2) G.イマルソ(ベルギー)が(1)に続いて要素技術開発の現状を紹介し、エネルギーの大量輸送の面でフィジブルという見分を示した。(3) 太田の講演。(4) F.ブレナード(フランス)はきわめて簡潔な紹介を行っていたが、どうも、準備不足らしくみえた。(5) J.ティラー(カナダ)の講演は詳細をきわめ、カナダは水素エネルギーをCANDU炉と同等の地位にまで持っていきたいという勢いであった。1次エネルギー(水素のための)としては水力を第一義的に考えている由だが、カナダの包蔵水力は

現存(59 GW)、技術的に万能な量(63.5 GW)、全包蔵量(141.3 GW)ということである。

(6) W.ゼイフリッツ(スイス)の核-水素のスイスの方針についての話の後、(7) R.シュテルン(西独)の論文をストラック(ユーリッヒ核研)が代読した。Liは軽水炉の制御棒に用いられるが、西独で企画している目新しい熱化学法(ハイブリッド)として



が紹介された。第1反応はリン酸溶液でNi-陽極を用いる電解である。

(8) E.エックランド(アメリカ)はエネルギー省がタッチしている1975年以来の水素エネルギー研究の紹介をしたが、水素関係のR&D予算は100万ドルを単位として

2.4.3(1976), 2.4.3(1977), 2.1.5(1978), 2.4.1(1979), 2.9.9(1980)

3 0.9 (1 9 8 1) , 2 2.2 5 (1 9 8 2)

という数字になっている。レーガン政権になって73%に落ちたわけであるが、落されたのはエネルギー代替部分で、環境要素、軍事要素の部分は、むしろ、増加している。

特に注目された論文 特に注目されたというのは客観的な意味あいがあるわけではなく、筆者にとって目新しいか、あるいは、筆者が水素エネルギー・システムにとって有意義なものと認めたものである。

§ Development of Hydrogen Gas

Generator Cooling by R. Jones (GE), J. Hyxds (Pub. Service Electric & Gas Co. N. J.), EPRI も協力し、大きな発電機に用いる冷却用水素をオンサイトに水分分解で作るという具体例。1日 20,000 ft³ のものが Sewaren に設置され、1982年5月以来働いている。

§ Production of Hydrogen by Direct

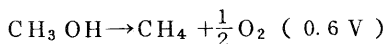
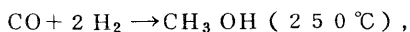
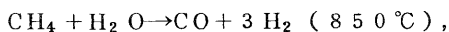
Thermal Decomposition of Water by J. Lede (France), 直接分解での H₂, O₂, HO などの混合ガスから水素分離をする時、急冷して他の成分を液化し取除くというアイデアと実験。予想したほどエネルギーを喰わない。

§ Recent Advance & Possible

Improvement in the Electrolysis of HBr by G. Schultz (J. R. C), マーク13の電解反応の進歩を紹介したもの。4.70 w% の HBr 溶液を用い、373 K の時、200 MA/cm² 0.85 V, 電流効率91% の条件でも、HBr の分解率は水素2%, 臭素で5% しか得られないという。

§ The Methane - Methanol Hybrid

Cycle by B. Biallas et al (F. R. G), ハイブリッドサイクルの一つ。



とりわけ、第3反応の電解では H₂O や CO を生ずることもあり、他の方法(熱化学法)を介在させることも考えている。

§ パネル討論: Status of Hydrogen

Development for Aircraft in Five Countries, U.S.A (Ecklund), Japan (船津), West Germany (Winter), U.K. (Wilkinson), Canada (Mitchell), きわだって熱心なのはカナダだけである。航空業界の人には水素エネルギーが、もっと、一般に普及するのを待ち、一般の水素エネルギー関係の人々は、まず、航空機が活路を開いてくれることを期

待する、というディレンマ。

雑感 特に注目された論文は以上の小数というわけではないが紙数の都合で省略した。雑務で走りまわっていて、肝じんの学術発表の講演を開けないのは、まことに、辛い。ベゼログルーなどみていると、始めから、学術発表とは全く独立に動いているので、あれだけ達観の域に入らぬと会長職は務まらぬものかと思う。

この会議は英一アルゼンチン紛争の最中に開始され、筆者達が理事会を開いている時にアルゼンチン降伏のニュースが入った。理事でベネズエラのマーテネッツは長い電報を寄せて英を非難し、この会議は英国の帝国主義を容認してはいけないと訴え、抗議のため、欠席するといってきた。英国のPergamon Pressがこの会議のバックにあることへの抗議であるとみた。マーテネッツに同情したのは会長のベゼログルーくらいで、他の理事は、返って反撥していたが、筆者は胸中複雑なものを覚え、敢て、沈もくを守った。ともかく、戦争によって学術が影響を受けないことを念願せずにはいられない。

第5回のWHECはトロント(カナダ)で、1984年、7月15日～19に開催される。多数の会員が参加されることを望む。

(3) 第40回定例研究会

(a) 第4回世界水素エネルギー会議報告

— 水素自動車関係について —

古 浜 庄 一

まえがき

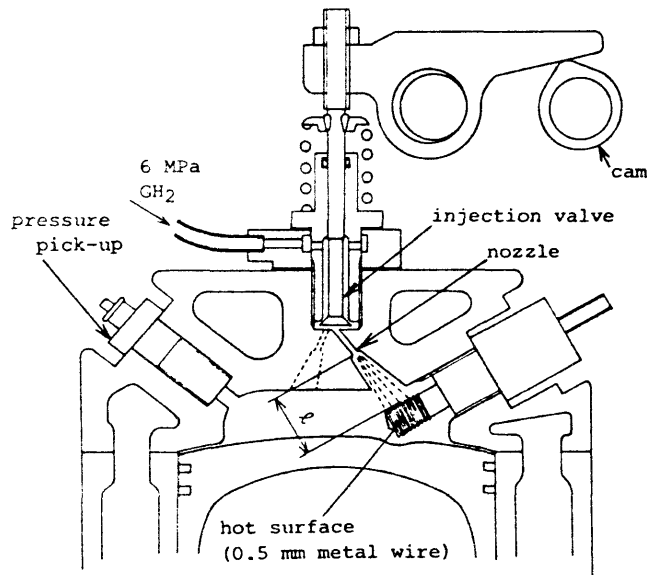
1976年マイアミで開催された第1回の本会議ではビリング社のメタルハイドライドバスが話題の中心であり、第2回のチューリッヒではベンツ社のメタルハイドライドバスが主役であった。このメタルハイドライドを運搬タンクに利用し、水噴射によるバックファイヤ防止および火花点火方式の自動車エンジンはいつの間にか姿を消してきた。その理由はエンジンの低出力性とバックファイヤの完全防止の不可能性およびメタルハイドの重量の過大さにある。

第4回の本会議では自動車エンジン用水素燃料は液体水素、高圧ガスタンクおよびメタノール改質法によるものが展示車として世界から集った。又論文も水素噴射エンジンが主流であった。以下に具体的な論文および展示車の概要を示す。

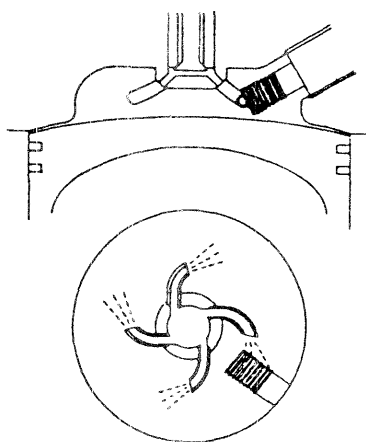
1. 論文、発表の順にあげれば

- (1) S.Furuhama and Y.Kobayashi ; 熱面点火水素噴射, 2サイクルエンジンの開発,
Proceedings Vol.3 P.1009

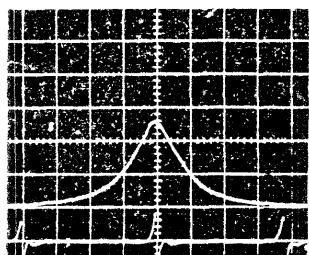
1100 cc スズキ製2サイクルエンジンを改造し、80ℓ液体水素タンクに挿入した液体水素ポンプで60～80気圧に加圧した水素を常温ガスで3シリンダの各々に噴射し、1000℃の白金線で熱面点火ディーゼル燃焼さす。



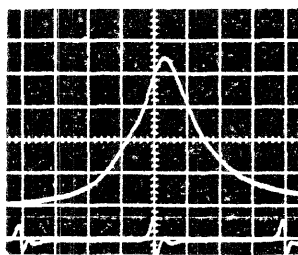
図一 1 熱面点火・高圧水素噴射水素エンジンの断面



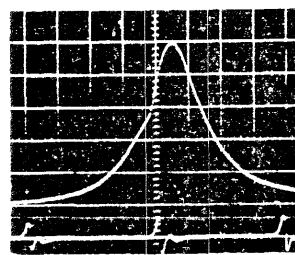
(a) 噴射法



(a) idling at 600 rpm



(c) 13.4 kW at 2000 rpm



(d) 18.7 kW at 2000 rpm

(b) 圧力変化

図-2 接線方向噴射による燃焼の改善

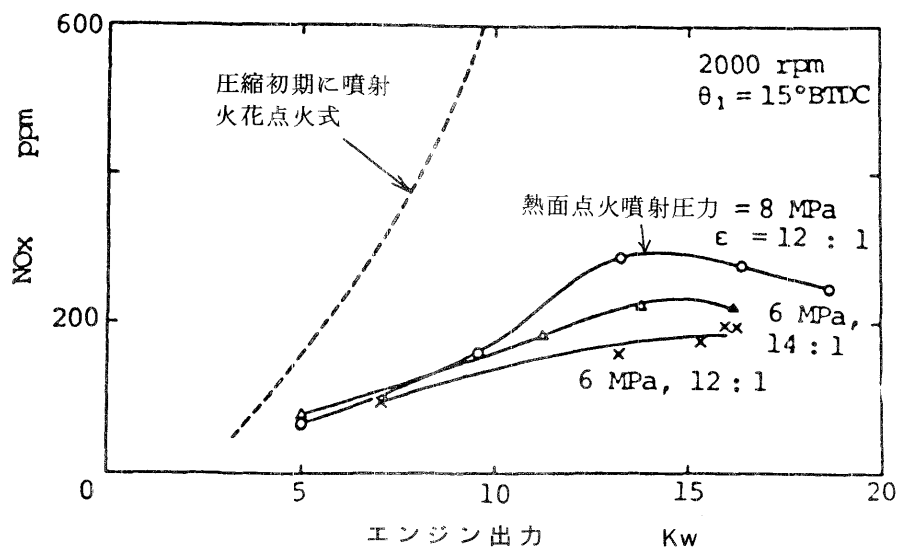


図-3 熱面点火式のNOx 特性

図-1はその作用図である。又、図-2の圧力線図でわかるように点火後噴射しながら燃焼するので圧力上昇がゆるやかな特長をもつ、それによって燃焼衝撃がゆるやかで、かつ図-3のように排気中のNOxは少ない。

このエンジンを搭載した「武蔵5号」車は会場近くで展示および試走された。

(2) G.A.Frame and K.S.Varde (ミシガン大学); 電子制御水素噴射法の燃焼と性能の研究, P. 1021.

ボア76.2, 行程82.5mm, 単筒, 空冷, 側弁式, 圧縮比5.9のエンジンを水素吸気管噴射方式

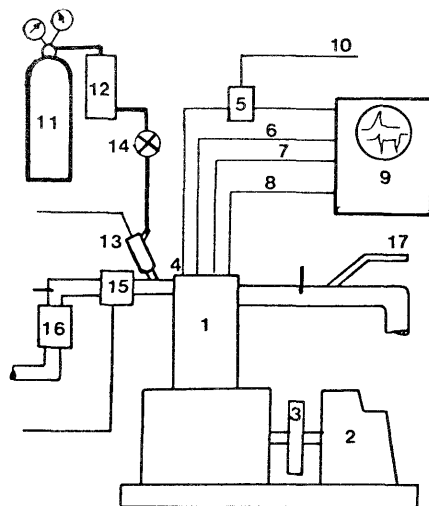


図-4 FrameとVardeの実験装置系統

に改造し図-4の系統で実験した, ここで1はエンジン, 11の水素ポンペから2気圧に減圧したものを12の流量計を通し, 13の噴射弁で吸気管に噴射する。一方16の空気流量計を通った空気が15の気化器よりエンジンに供給される別の方式も使った。実験によってNOx, 火炎速度, 圧力変動率および正味熱効率 B, Th, η を化学当量比 ϕ に対して示した。

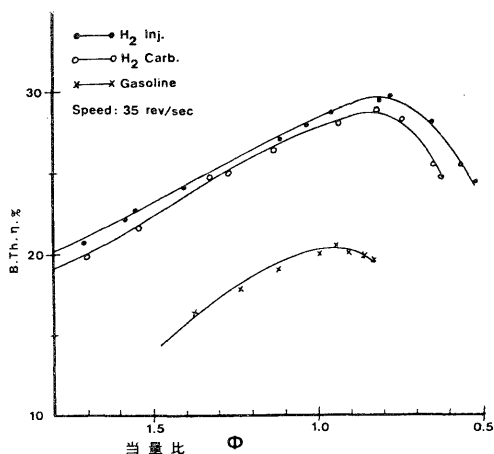


図-5 混合比に対する熱効率特性

図-5 は η 特性でガソリンより水素の η が非常に高いことを示すが、常識外に差が大きいこと、および吸気後期に水素を噴射すれば吸込空気で残留ガスが冷却されてバックファイヤを防止することで $\phi > 1$ の高出力運転ができることは意外に感ぜられる。

(3) F.E.Lynch ; 平行吸気法。水素エンジンの簡単な燃料コントロール法。 P. 1033

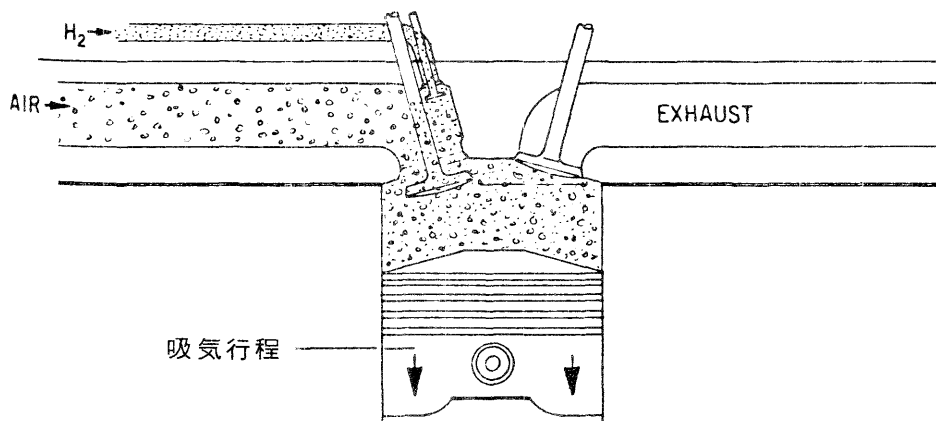


図-6 Lynchの水素吸入弁

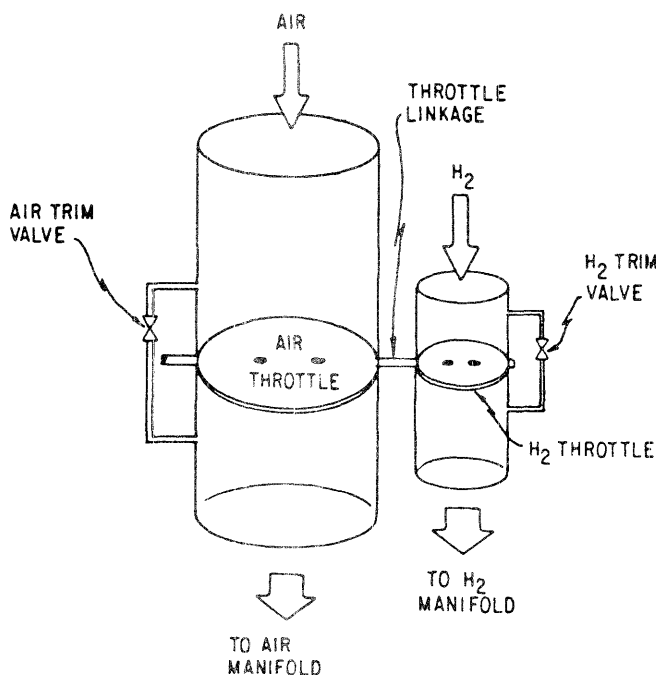


図-7 空気と水素を別々に絞る方式

図-6 のように水素を吸気弁直前に別の弁から供給し、図-7 のような簡単な方法で空・燃量を調節するもので、ターボも応用して燃料の空気に対する濃度がガソリンの約半分でバックファイ

ヤを抑制し、出力不足をターボで補い、ディーゼル並の出力と効率が得られるとしている。図-6の水素供給法と同様なバックファイヤ防止法は従来もいくつか試みられたが効果は薄いことがわかっており、本法でも結局薄い混合気、低出力を採用せざるを得なかった。

又このエンジンは三菱小形トラックに塔積されて展示された。

(4) W. Peschka (西独宇宙航研DFVLR) 車両用燃料としての液体水素-低温技術へのチャレンジ。 P. 1053

ヨーロッパの水素自動車ではベンツのメタルハイドライドタンクとDFVLRの液体水素タン

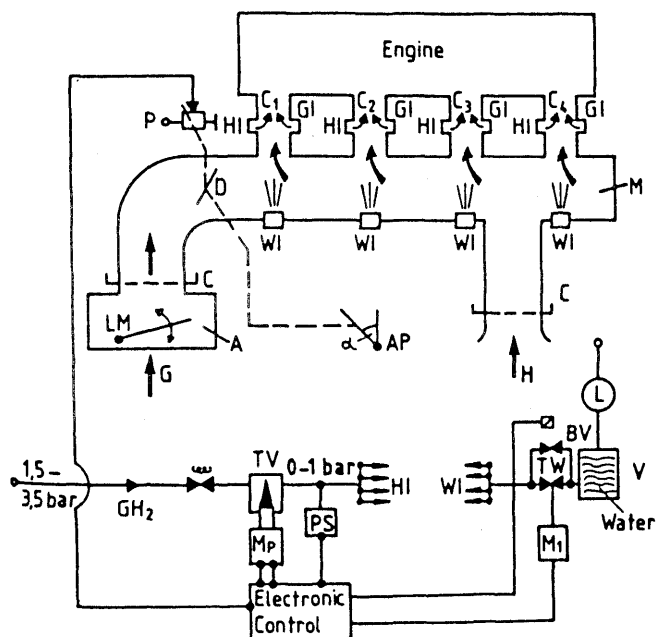


図-8 DFVLRの燃料系統

ク法が競っており、そのうちの後者の報告で、BMW車の2000 ccターボ付エンジンを図-8のように改造した、ここでエンジン吸気系のパイプMからエンジンの各シリンダへの曲った管C₁……C₄の中へ水素噴射HI、ガソリン噴射GIの両方がありどちらでも運転できる。又水素のバックファイヤ防止用としてWIで水噴射を行う。右のHからは水素用空気が絞られないで吸入され、ガソリン運転ではこちらは閉止、左のGから空気が入る、しかしこの方法ではバックファイヤを防止することは困難で、対策として水素噴射法および液体水素ポンプの開発が必要であることを訴えている。

(5) W. F. Stewart (ロスアラマス国立研究所), 液体水素燃料車Buickと燃料補給装置の運転経験, P. 1071

この開発は米政府からの依頼で、西独DFVLRの協力のもとに行われたもので、Buick車

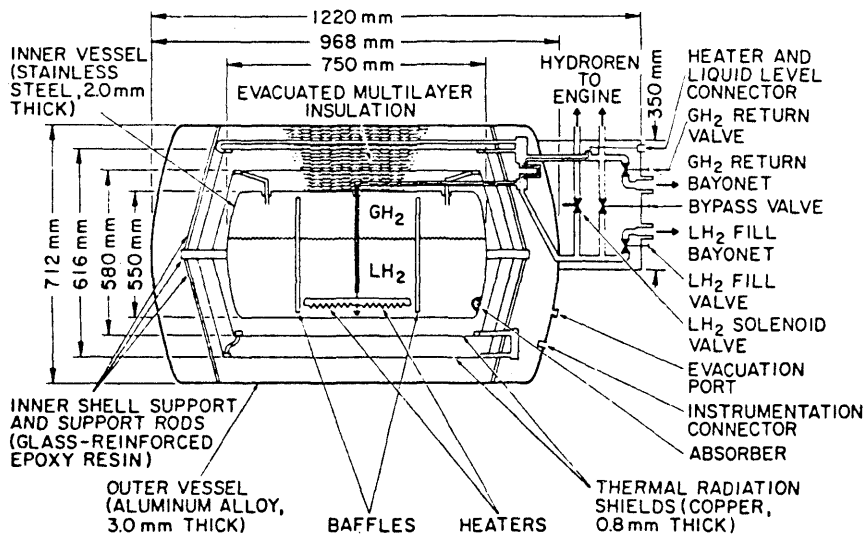


図-9 ロスアラマス研究所のLH₂タンク (155ℓ入)

3.8 ℓ, V-6, ターボ付で, 図-9 に示すような内容積155ℓ, 外容積0.712 m³, 空重量156.4 Kg, 最大圧448 kpa, 蒸発4%/day, 内容器ステンレス2mm, 外はアルミ3mm板, その間に2重の0.8mm銅板輻射熱防止壁をもつ, それ故中身に比して外容積が大きく重い,

又DVFLR製の半自動液体水素供給装置のテストも行った。

しかしエンジンについてはバックファイヤによって気化器やターボコンプレッサーの羽根が溶損しており, そのはげしさがうかがわれ, 又水吸入のためにロッカーアームなどに油の白濁やクリーム状物質の生成がみられた。

(6) L.Martorano and D.Dini (イタリア, ピザ大学), ボア57, ストローク66.5

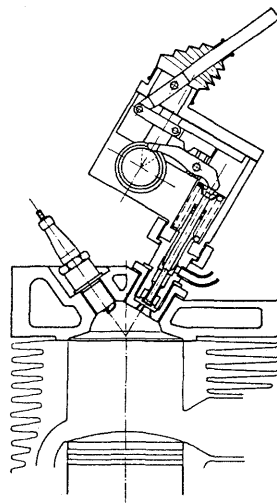


図-10 ピザ大学の水素噴射装置

mm, $V_s = 200 \text{ cc}$, 2サイクル空冷オートバイエンジンのヘッドを図-10のように改造し, 水冷で水素噴射装置をつけたシリンダヘッドに替え, 噴射圧20気圧(2MPa)で

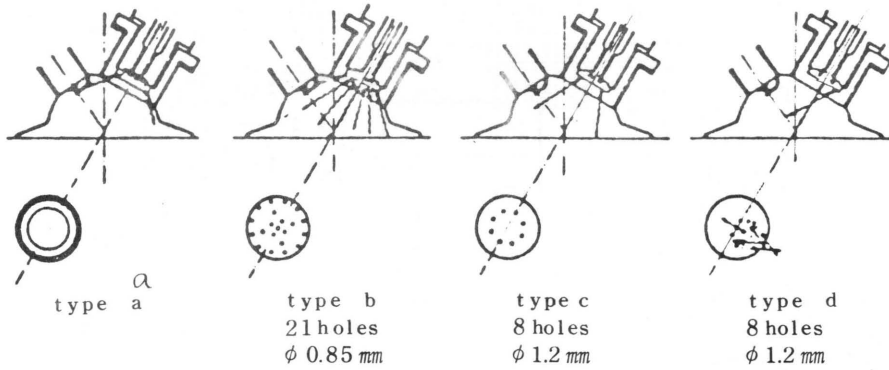


図-11 噴孔の数と方向

図-11のような噴射孔の違うノズルより噴き出したときのエンジン性能を比較した。その際興味ある点は

- (i) 噴射された水素が燃焼室壁に当たるときは性能が悪い
- (ii) ガソリンより高出力および高热効率が得られる。
- (iii) 噴射時期および点火時期も最適値がある。

2. 展示車

(1) 武蔵5号



図-12 武蔵5号のエンジンルーム



図-13 後方トランク中のLH₂タンク



図-14 ユニオンカーバイト社での試走

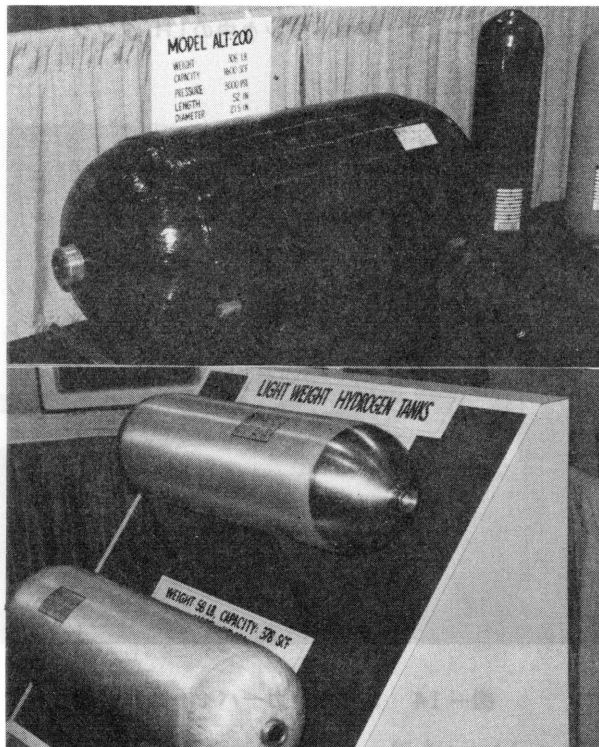
1-1)で説明したエンジンを図-12のように塔積した至極簡単なシステムで、図-13のように80ℓ液体水素タンクを後方トランク内に収め、図-14はユニオンカーバイト社内での試をしているところ。

(2) Hydride Energy Specialeits 出品で、三菱小型トラックに塔積したものでエンジンは1-3)で説明したもので、興味あるものは図-15のトラック荷台に積まれた水素タンク



図一 15 三菱小形トラック水素車の高圧タンク

クで、Clean Fuel Instの開発したアルミ製タンクの外にグラスファイバーを巻いたもので、図一 16の説明によれば、一般に使われている高圧ガスボンベに比し約1/2.5の



図一 16 軽量高圧ガスタンク (Clean Fuel Inst 社製)

重さで同じ水素が貯蔵できる、勿論それが公認されている強度に基いているのかどうかかわからないが、同社はこのタンクを天然ガス容器としても各方面にP・Rしている。

(3) DFVLRの液体水素車

1-(4)のエンジンを塔積したもので、図一 17~19にその120ℓ液体水素タンクで

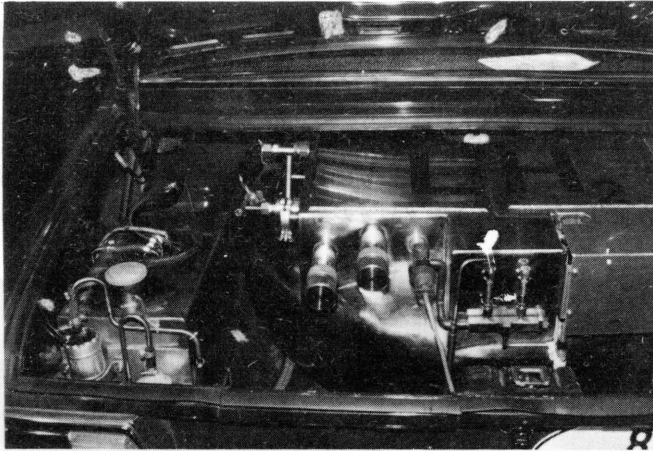


図-17 DFVLRのH₂タンク

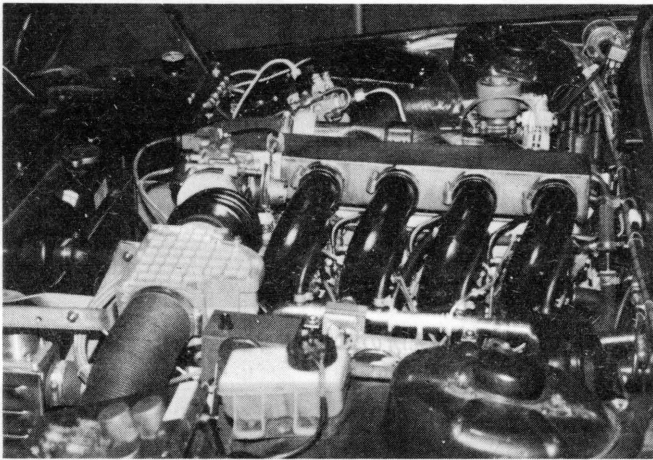


図-18 エンジンルーム



図-19 BMW-2000ccターボ水素自動車

当研究所の最も得意としているもので耐圧 $7\frac{19}{cm}$ で、液体水素が気化して $7\frac{19}{cm}$ の圧力に達するまでには3日もかかるので、それ以内の車庫入れであれば気化水素はロスせず総て吸入して利用できると云うもの。エンジンの吸気系および車全体の写真を示す、

(4) Los Alamos 研究所の液体水素車

図-20はDFVLRの半自動補給機より液体水素を供給しているところであり、155ℓにしては外容積が大きい液体水素タンクを積んでいて図のように後のトラック1台いで



図-20 ロスアラマス研究所の車とDFVLR LH₂供給装置



図-21 後方トランクのLH₂-タンク



図-22 左端 Van Vorst 教授、隣 Kelley 教授
右端 Peschka 教授、隣 Stewart 教授

ある。図-22はこの車の廻りに偶然並んだ今学会の有力者連で、最左側がUCLAのVan Vorst 教授大会会長、つぎはJPLのKelley 実行委員長、最右側がDFULRのPeschka 教授およびその左がLos Alamos のStewart 教授である。

(5) ソーラエネルギー研究所のアルコール改質車

図-23はソーラエネルギー研とJPLが協同で開発中のアルコールを触媒で H_2 とCO



図-23 ソーラエネルギー研のアルコール改質車
右端は Finegold 氏

に改質する方式のエンジンを塔積した車で最左側が主研究者のFinegold氏である。

(4) HESS 団体会員講演会

(a) 熱・電気複合ソーラシステムの研究開発について

電子技術総合研究所 谷 辰 夫

1. はじめに

太陽熱を利用して発電する太陽熱発電プラントは、わが国を初めとして主要先進諸国でパイロットプラントが建設され、現在、本格的な運転研究が行われている。一方、太陽エネルギーの多目的有効利用を目指した、熱・電気複合ソーラシステムの基礎研究が、電子技術総合研究所で行われている。熱・電気複合ソーラシステムは、太陽エネルギーを集熱し、その熱エネルギーを電気エネルギーに変換すると同時に工業用プロセスヒート、冷暖房用に供給するシステムで、低密度の太陽エネルギーを広範囲にしかも出来るだけ有効に利用するシステムとしてその開発が期待されている。ここでは、熱・電気複合ソーラシステムの研究開発の背景、現状、今後の展望について述べることにする。

2. 熱・電気複合ソーラシステム開発の背景

わが国における化石燃料を主体にしたエネルギー供給資源は、将来に亘って安定的に供給されるとの見通しはなく、新エネルギーの開発や省エネルギー対策は今後増々重要な課題になってくるであろう。

表1は、わが国の部門別消費エネルギーを示したものである。例えば、昭和57年度の部門別消費エネルギー

(単位: 10^{12} kcal, (%))

部 門 \ 年 度	47	48	49	50	51
民 生 部 門	630 (19.6)	692 (20.0)	636 (18.8)	729 (21.4)	785 (21.7)
鉄 鋼 部 門	552 (17.2)	640 (18.5)	632 (18.7)	588 (17.2)	604 (16.7)
産 業 部 門 (除鉄鋼, 含農林・水産)	1,039 (32.3)	1,045 (30.2)	1,078 (31.8)	1,047 (30.7)	1,104 (30.5)
運 輸 部 門	413 (12.8)	457 (13.2)	458 (13.5)	477 (14.0)	501 (13.8)
エ ネ ル ギ ー 部 門	226 (7.3)	259 (7.5)	247 (7.3)	260 (7.6)	304 (8.4)
非エネルギー部門	366 (11.1)	368 (10.6)	337 (10.0)	309 (9.1)	323 (8.9)
合 計	3,215 (100)	3,461 (100)	3,387 (100)	3,411 (100)	3,621 (100)

別消費エネルギーを見ると、総エネルギー消費量は 3.621×10^{12} Kcal (4,210億KWh) である。このうち鉄鋼部門、産業部門両部門では、全体の47.2%を消費し、ついで民生部門が21.7%となっている。このように、広い意味での産業部門におけるエネルギー消費量は、全消費エネルギーの約50%を占めており、大きな割合であることがわかる。

一方、産業部門で消費されるエネルギーの消費形態を調べると次のようになる。表2は、産

表2 産業部門におけるエネルギー需要量とその割合

	エネルギー需要量(10 ⁶ kcal/年)	割合
軽工業	(熱)	327,000 0.82
	(電)	73,000 0.18
化学・鉄鋼	(熱)	769,000 0.86
	(電)	126,000 0.14
機械・金属	(熱)	215,000 0.78
	(電)	61,000 0.22

業部門における熱エネルギーと電気エネルギーの利用状況の1例である。全業種の平均では、熱エネルギーが84%、電気エネルギーが16%となっており、熱エネルギーの利用割合が大へん大きいことがわかる。特に熱エネルギーの利用割合の高い部門は、石油・石炭製品、窯業・土石、パルプ・紙などであり、非鉄金属、電気機械、繊維部門は比較的低くなっている。この熱エネルギーの利用温度は、図1のように極めて広い。

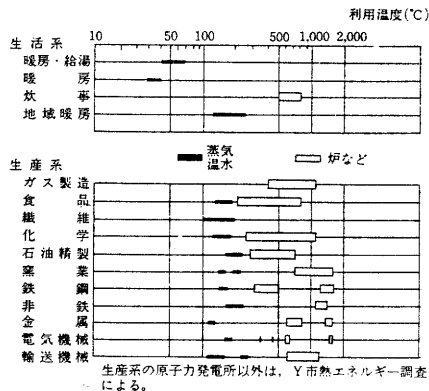


図1 熱エネルギーの利用温度

除くと、生産工程で使われる熱エネルギー（熱水、蒸気、乾燥空気など）の温度は、150℃～350℃程度であることが分かる。さらに、現状でのわが国における産業別1事業所当りの消費エネルギー量を調査すると、勿論業種によってその量は異なるが、電気エネルギーが数100Kw、熱エネルギーが電気エネルギーの数倍の業種が多く、事業所の屋上、未利用空間を有効に使用することによって事業所で消費するエネルギー量のある部分を供給することが可能であることがわかった。

最後にわが国の長期的なエネルギー需要予測によれば、今後とも産業部門におけるエネルギー需要量は大きな比重（2,000年では、総エネルギー需要量の60～66%）を占めるものと予想されている。表3にわが国のエネルギー最終需要構造の推計を示したが、最終エネルギー

表3 熱・電気併給プラントの設置によるエネルギー節約量

工場	年間エネルギー使用量	エネルギー節約量	備考
自動車部品工場	0.87×10^9 kcal 電気：57% 熱：43%	55%	関東地方 従業員数：130人 集熱面積： 1.5×10^4 m ²
精肉工場	13.1×10^9 kcal 電気：35% 熱：65%	50%	九州地方 従業員数：380人 集熱面積： 7.5×10^4 m ²
紡績工場	34×10^9 kcal 電気：65% 熱：35%	50%	中部地方 従業員数：430人 集熱面積： 8.7×10^4 m ²

一の約47%が350℃以下の熱エネルギーとして使用されるものと予想されている。

以上のようにいくつかのデーターを調査した結果、産業部門におけるエネルギー需要量は、将来に亘って大きな比重を占めると予想されること。なかでも、熱エネルギーの需要が大きく、使用温度領域は350℃以下が大部分であることが明らかになった。従って、エネルギー多消費部門である産業部門に熱も電気も供給可能なソーラシステム、すなわち、熱・電気複合ソーラシステムの導入の可能性が極めて高いことが分かる。

表3は、いくつかの事業所における年間のエネルギー消費量と事業所敷地内に設置した熱・電気複合ソーラシステムによるエネルギー節約量試算の1例である。

3. 熱・電気複合ソーラシステムの構成

熱・電気複合ソーラシステムの基本的な構成は、非集光固定型コレクター（逆平板型）と集光追尾型コレクター（南北、東西型樋型放物面鏡）を組み合わせた集熱部、集熱温度に対応した蓄熱装置、蒸気タービン発電機と低沸点媒体タービン発電機を組み合わせた発電部から成り立っている。このシステムでは、日射条件や負荷の需要変動に合わせて電力や熱エネルギーを臨機応変に供給できる。電力は工場内の照明や動力に使用され、熱は工場内のプロセスヒートや冷暖房に用いられる。

熱・電気複合ソーラシステムは次のような特徴を有している。

- ① 集光・集熱した熱エネルギーを電気エネルギー、あるいは工業用プロセスヒート、冷暖房に利用するシステムである。
- ② 集熱コレクターとして、集光型、非集光固定型を併用することによって、直達日射のみならず散乱日射をも利用することができる。

③ 分散、分割蓄熱方式を採用することによって、低温から高温までの熱エネルギーを需要側の要請に合わせて供給できる。

④ 発電方式として複合発電方式を採用しているため、日射条件に応じて発電することが可能となり、システムの稼働率の上昇が期待できる。

3. 熱・電気複合ソーラシステムの実験設備の概要

熱・電気複合ソーラシステムの技術的、経済的可能性を明らかにするため、工業技術院筑波第2研究センター内に熱・電気複合ソーラシステム実験設備を昭和57年3月完成し、現在運転研究を進めている。

熱・電気複合ソーラシステム実験設備は、表4に示すような日射条件のもとで、電気出力15

表4 熱・電気複合ソーラシステム(実験設備)の仕様

項目	仕様	
設計点	春秋分の南中時において集光追尾型集熱装置については、法線面直達日射強度が 0.5 kW/m^2 、非集光固定型集熱装置については傾斜面日射強度が 0.65 kW/m^2 を全体システムにおける設計基準とする。	
集熱装置	集光追尾型 非集光固定型 総集光面積	南北型(3m幅×6m長) 東西型(3m幅×9m長) 逆平板型、真空ガラス管型 (1.8m幅×8m長) 約 630 m^2
蓄熱装置	蓄熱方式 蓄熱容量	熱水による顕熱方式 定格出力の1時間分
出力	電気 熱	15kW(蒸気タービン発電機5kW +フロンタービン発電機10kW) 200℃飽和蒸気45kW相当
備考	<ul style="list-style-type: none"> 設計値より弱い日射強度でも電気、熱エネルギーを発生しうるよう構成されている。 低温度の熱エネルギーは吸収式冷凍機の駆動と給湯にも使用される。 	

kw, 熱出力45kw(200℃の飽和蒸気を60Kg/hの割合で供給)が発生出来る。

図2は、この実験設備のシステム構成図である。このシステムは、集熱系に非集光固定型の改

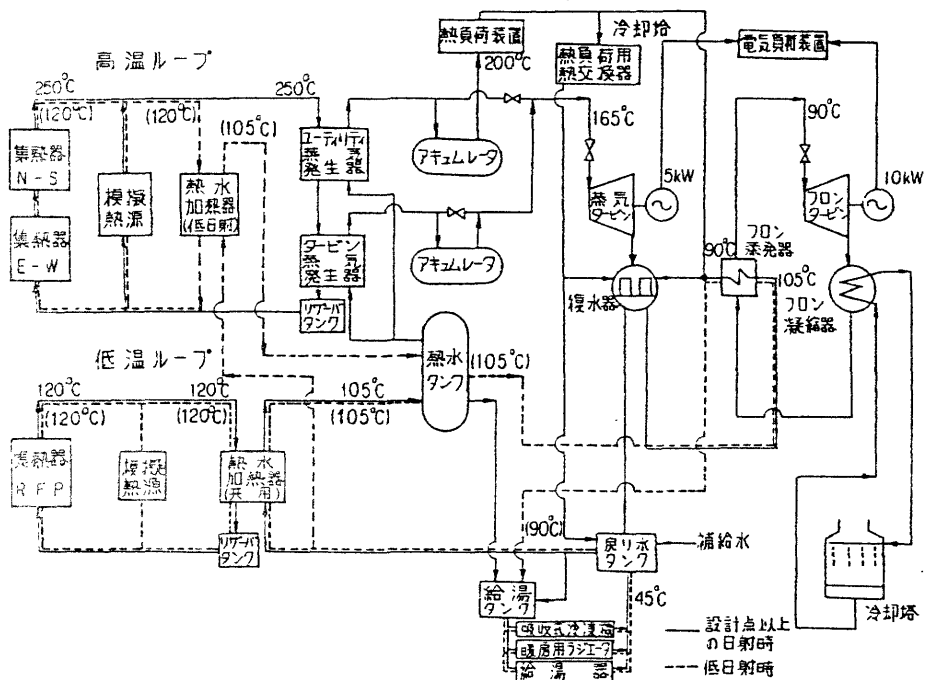


図2 熱・電気複合ソーラシステム実験設備構成図

良逆平板型コレクター（図中のRFP）と集光型の東西、南北軸樋型放物面鏡によるコレクターを組み合わせて集熱量の向上を図るようになっている。また発電系には、蒸気タービンとフロンタービンによる複合発電を採用し、日射条件が悪く規定の温度、集熱量が得られない場合には、フロンタービン単独で発電出来るように構成されている。図中通常日射モードとは、日射強度が設計基準以上の時の運転モードである。戻り水タンクからの水は、改良逆平板型コレクターで構成された低温ループによって105℃に加熱され低温蓄熱装置（熱水タンク）に送られる。その熱の一部は、東西型と南北型コレクターで構成された高温ループからの熱によってプロセスヒートとして最高温度200℃と蒸気タービンを駆動するための約170℃の飽和蒸気を供給するため、各々蓄圧器に蓄えられる。また、熱水は給湯タンクに送られ、実験棟の一部を空調するための熱源となる。発電する場合には、蓄圧器（T）の弁を開いて得られた飽和蒸気により、蒸気タービンを駆動し定格電力（5kw）を発生する。蒸気タービンから出た蒸気は、復水器（T）に送られ、105℃の飽和水となりフロン蒸発器に送られる。ここで蒸発したフロンはフロンタービンを駆動し、定格電力（10kw）を発生する。

一方、設計基準以下の日射条件では、低日射モードでシステムは運転される。高温ループの集熱温度を低温ループと同一の約120℃に下げ、両ループから得られた熱で105℃の熱水

を作り、熱水タンクに送る。タンクから供給される熱水は、フロン蒸発器に送られ、フロンタービンを駆動する。

図3は、実験設備の外観である。

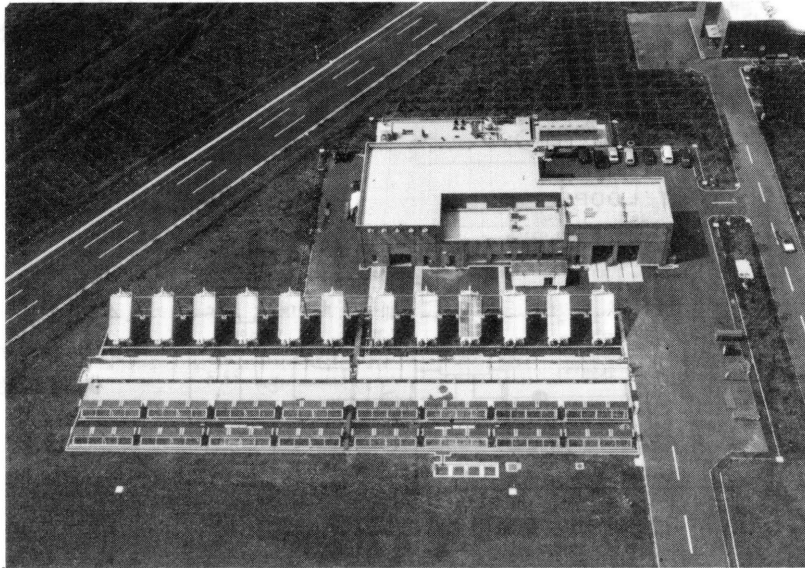


図3 熱・電気複合ソーラシステム実験設備の外観

熱・電気複合ソーラシステム実験設備は調整運転の後、運転研究を行っているが、通常の生産活動を想定して月曜日から土曜日まで連続してデータが取得されている。図4は、通常日射

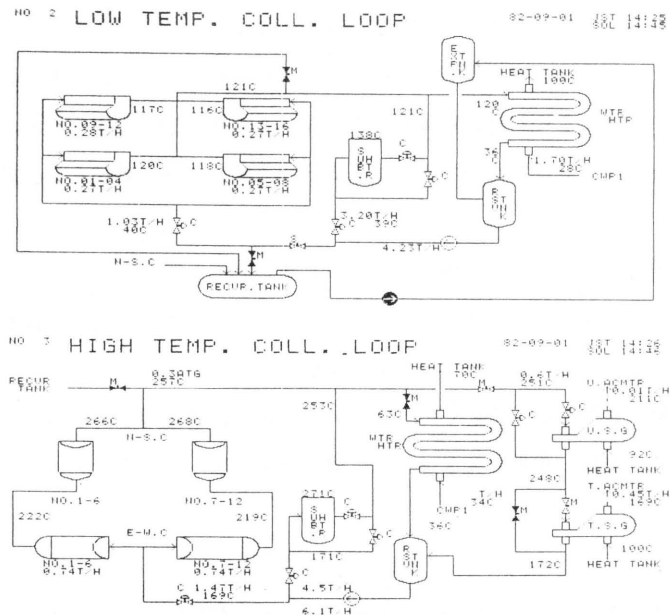
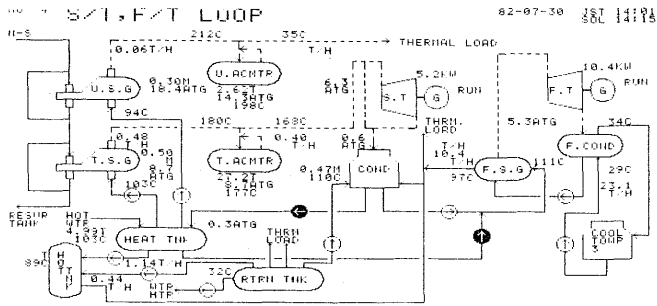
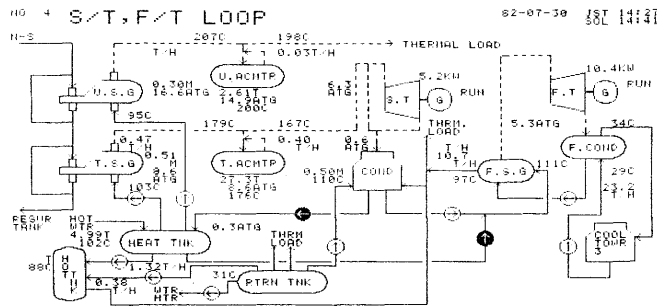


図4-a 低温ループと高温ループの集熱状態（設計点近傍）



13:50
 電気 定格出力開始
 (10:24より発電開始)



14:23
 process heat
 供給開始

図4-b 定格出力時のシステム状況

モードにおける運転状況を示した例である。図4-aは低温ループと高温ループによって得た熱によって、熱水並びに蒸気を発生している状況である。各ループの集熱温度、熱水、蒸気量など設計値を十分満足していることがわかる。図4-bは、発電状態での各機器の状況を示したものである。蓄圧器(T)が蒸気タービン入口条件を満足しており、定格に近い状態で発電が行われている。しかし、蓄圧器(U)が規定の温度(200℃)に達していないため、蓄熱状態にある。この日は、当日を含めて前日から日射条件が良好で、発電に必要な熱量を蓄えることが出来た。またこの日は、約4時間半に亘って定格出力で発電が行われた。また、200℃のプロセスヒートを定格出力するには、3日以上晴れた日が継続する必要があることが分かった。

この実験設備の運転研究が今後も続けられ、次の諸点を明らかにすることにしていく。

- (1) システムの構成法を工夫することによって、システムの効率向上、稼働率向上が計られ、他のシステムにくらべエネルギー単価が安価となるか。
- (2) 日射変動、負荷変動に即応してシステムが最適に制御運用されるか。
- (3) 環境条件、業種、規模の大きさなどに適応出来る熱・電気複合ソーラシステムの設計法を明らかにする。

4. 今後の展望

現在のエネルギーシステムの中で、太陽エネルギー利用技術が含む問題点は、エネルギーコストが石油など既存のエネルギー源より高いことにある。従って、今後太陽エネルギー利用技

術を改良し、大幅なコストダウンを図る必要がある。

熱・電気複合ソーラシステムは、太陽エネルギーの利用率が高いこと、設備費が低く抑えられる可能性があることなどコストダウンにつながるいくつかの利点を有している。今後上記の研究開発課題を明らかにすることによって産業分野での実用化が期待出来るものと思われる。

参考文献

- 1) 谷；太陽エネルギーの利用 日本機械学会誌 85巻768号 P.79～83 (昭和57年11月)
- 2) 通産省工業技術院サンシャイン計画推進本部編；(改訂)輝ける太陽エネルギー P.51～62 大蔵省印刷局発行 (昭和55年12月)
- 3) 田中他；熱・電気複合ソーラシステム実験設備の運転特性 日本太陽エネルギー学会第8回研究発表会 No.45 (昭和57年11月)

(5) 第41回定例研究会

(a) 新しい熱電半導体の開発について

「経済的な FeSi_2 熱発電素子」

金属材料技術研究所 西田 勲 夫

1. はじめに

p型とn型からなる2種の材料の一端を接続し、その接合部を加熱すると両端に電力を発生するゼーベック効果、またこれとは逆に両端から電流を通じると接合部が発熱、吸熱するというペルチェ効果は、キャリア濃度の多い半導体(約 10^{19} cm^{-3})において顕著な現象として生ずる。このような熱電現象を利用したエネルギー直接変換方式は、ソ連の半導体物理学者A. F. Ioffe¹⁾が金属板、p型とn型半導体の3種類からなる π 字形の対を作り、ランプの余熱で直接発電し、ラジオの電源として普及したことから始まる。このIoffeの成功に刺激されて世界的に波及した熱電半導体の開発は、宇宙および海洋開発の電源あるいは冷却装置用として推進されてきた。

わが国でも20年ほど前、冷却装置用熱電半導体の研究開発が精力的に行われ、実験器具、恒温槽など、ごく限られた分野で実用化されているが、一般家庭に普及するまでには至らなかった。

しかし熱エネルギーの有効利用が高まった今日、ただ温度差を与えるだけで電力が得られるという優れた特徴をもつ発電方式が見直され、安価な熱電半導体の開発、さらにはガス・石油温風暖房機用電源²⁾、ガス湯わかし器の強制排気用電源³⁾、各種内燃機関やガスタービンの廃熱を利用した発電装置⁴⁾などへの利用法が注目され始めた。ここでは発電を目的としたp型とn型からなる熱電半導体の対を熱発電素子(Thermoelectric generating element)と呼び、主に FeSi_2 熱発電素子について述べる。

2. 熱電半導体

熱電半導体による発電は、高熱源温度 T_h と熱シンク温度 T_c の間で動作する一種の熱機関であると考えることができ、その最大熱電変換効率¹⁾は、

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \times 100 (\%) \dots\dots\dots(1)$$

$$M = \sqrt{1 + Z(T_h + T_c)} / 2 \dots\dots\dots(2)$$

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa \cdot \rho} \dots\dots\dots(3)$$

で与えられる¹⁾。ここで、 α および ρ はそれぞれ熱電能(ゼーベック係数)、比抵抗および

熱伝導率であり、その物質に固有な温度の関数である。(3)の式のZは熱電性能指数といわれ、熱電半導体を発電材料として用いる場合の適性評価に利用される。(1)式の第1項はカルノー効率を、第2項は非可逆過程による効率の低下を示し、両者とも使用する熱電半導体により左右される。また室温以上の温度領域において、(1)式は

$$\eta = 4.0 \times 10^{-2} T_h Z^{2/3} \quad (\%) \dots\dots\dots(4)$$

のように近似することができる。(4)式からわかるように、 η を高めるには T_h とZを大きくすることが理想的であるが、どちらか一方の場合には T_h を大きくした方が効果的である。しかし、熱電効果を発電に利用しようと考えた当時は、Zの大きな半導体は耐熱性が悪く T_h を低くしなければならず、 T_h を高くすることのできる耐熱材料はZが小さいという関係になっていた。

このような理由で、(i)熱電半導体は数百度以下で利用するZの大きな半導体の開発と、(ii)Zは小さいが高温(1000℃以上)まで利用できる耐熱半導体の開発との2つの流れに沿って研究されてきた。

主に前者の流れに沿って開発されてきたものがカルコゲン化合物で、特殊用途や軍事用の高い変換効率を必要とする熱発電器あるいは電子冷却装置に利用されている。後者の流れに沿って開発されてきたものは遷移金属けい化物で、カルコゲン化合物よりZは1桁ほど小さいが、高温の大気中で安定である(表I)。またこの化合物は工業用の低純度の原料を用いても十分

表1 遷移金属けい化物熱電材料

けい化物	$\alpha (\mu V/K)$	$\rho (\mu\Omega cm)$	$\kappa (Wcm^{-1}K^{-1})$	Z (K^{-1})
CrSi ₂	+100	910	0.100	1.1×10^{-4}
MnSi ₁₇₃	+120	2500	0.080	0.72
FeSi ₂	±250	7500	0.035	2.3
CoSi	-70	150	0.193	1.7

な熱電性能を示し、その製造法が簡単である。このため民生用熱発電素子に適していると考えられる。

2. 1. カルコゲン化合物

図1は現在利用されているカルコゲン化合物のZと温度の関係を示したもので、Zは温度に著しく依存し、比較的狭い温度範囲で大きな値をもつ。しかも、この傾向は温度が低くなるほど大きく、室温近くで利用される電子冷却素子(Thermo electric cooling element)、

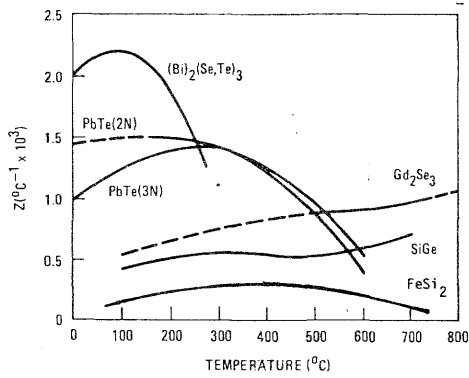


Figure of merit for N-type thermoelectric alloys

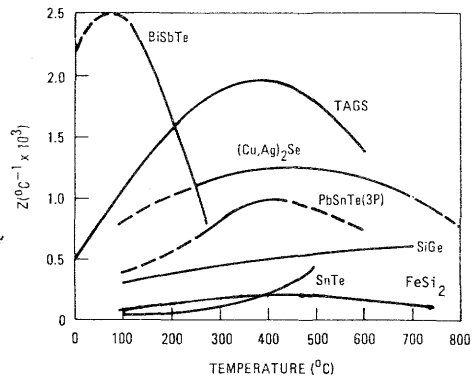


Figure of merit for P-type thermoelectric alloys

図1 現在利用されているカルコゲン化合物の性能指数Zと温度の関係

太陽熱や海水温度差を利用する熱発電素子の場合には、 $Z > 2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ であることがこれらの材料の目標にされる。

最近では、カルコゲン化合物の固溶体系の作製、異種材料の接合およびキャリア濃度の制御技術が高度化し、熱発電素子の各分枝の温度こう配方向でZが最も適合するような素子が開発されている。その結果、実用熱発電素子の効率は温度差600℃で13%にも達するようになった⁵⁾。図2は温度こう配方向に沿ってキャリア濃度が制御された同種材料と異種材料を分

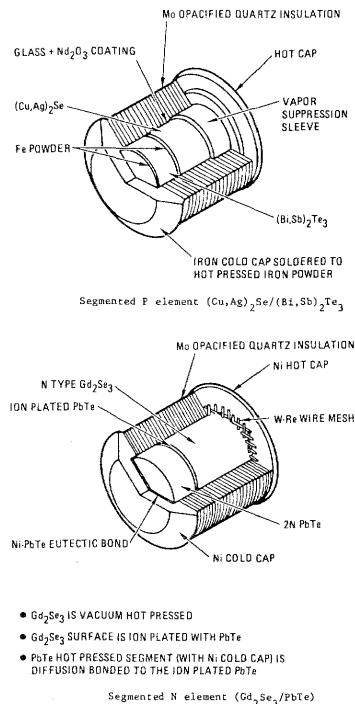


図2 カルコゲン化合物のp型とn型分枝

割接合した発電素子の各分枝を示した⁶⁾。

しかし、これらの化合物は高温になると化学的に不安定で、種々の物質と反応したり、蒸発などが生じ組成が変化するために著しく効率が低下する。そのために、図2に示したように素子の表面を保護するとともに、不活性ガス雰囲気または真空中で使用しなければならず、高温まで利用できる発電器は非常に高価になるという難点がある。

2. 2 遷移金属けい化物⁷⁾

遷移金属けい化物は耐熱材料として開発されてきた化合物であるが⁸⁾、表Iに示すようなZが比較的大きいものは、高温の大気中で利用できる熱発電素子として興味ある物質である。これらの中で最も η の高い熱発電素子の組合せは、p型の CrSi_2 とn型の CoSi で、約1300°Cの高温まで使用することができるので、Zが非常に小さいにもかかわらず、 η は7%にも達する。 FeSi_2 は960°Cに金属半導体遷移をもつもので⁹⁾、この温度以下で使用しなければならない。したがって、 FeSi_2 を熱発電素子として使用する場合、最高使用温度が CrSi_2 - CoSi 素子より低く、 η は3%程度である。

しかし、 FeSi_2 は真性半導体で不純物添加によってキャリア濃度を簡単に制御できるため、p型にもn型にもすることができ、p-n接合も簡単に直接接合することができる。さらに原料として用いる鉄とシリコンが資源的にも豊富で、安価であること、その製造法がきわめて簡単であるということを考えると、経済的な熱発電素子であるといえよう。そこで FeSi_2 について、著者らの研究室で行った実験結果に基づいて述べよう。

3. FeSi_2 熱発電素子

3. 1 製造方法

FeSi_2 はCoを添加するとn型¹⁰⁾に、Mn¹¹⁾またはAl¹⁰⁾を添加するとp型になる。またMnあるいはAlを添加したp型材料、Coを添加したn型材料の熱電性能は、添加量によって大きく変化する。しかしAlを添加したp型材料は、他のものよりその量を正確に制御することが困難である。

現在、製作の容易さ、耐熱・耐酸化性を考慮して、Mn 3.3 at %添加したp型材料とCoを1.7 at %添加したn型材料からなる熱発電素子の実用化研究を行っている。この素子では、温度差を800°Cに保ったとき、開放電圧は0.4 Vで単位重量当りの最大出力は170 W/kgである。この熱発電素子は図3に示す製造法によって簡単に作るができるが、量産性を考慮して図3中の焼結工程は冷間プレス法を採用している。この製造法によって得たU字形熱発電素子を写真1に示す。

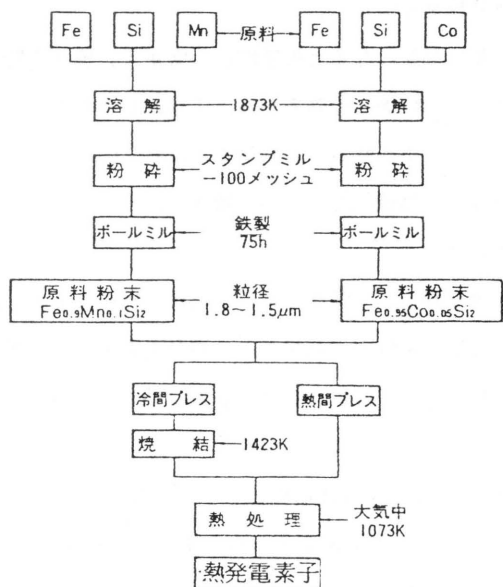


図3 FeSi₂熱発電素子の製造工程

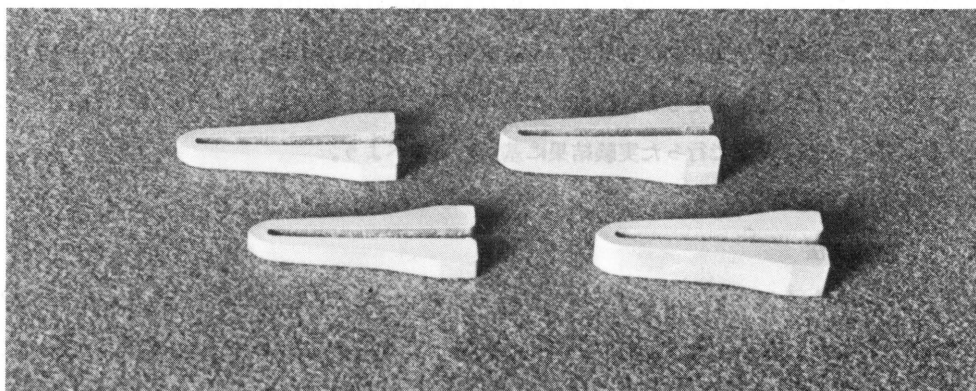


写真1 FeSi₂熱発電素子、左側：センサー用、右側：出力用

3. 2 特徴

FeSi₂熱発電素子は、工業用低純度の原料を使用しても半導性を示し、製造法もきわめて簡単である。Mnを2.67 at %添加したp型とCoを1.00 at %添加したn型からなる熱発電素子は、温度差800℃のとき、0.47Vの大きな熱起電力を発生し、この素子1対を用いて小型送風扇を回転することができる(写真2)。さらに、大気中においてp-n接合部温度を30℃にして5000時間加熱しても開放電圧および出力の低下が認められず、優れた耐熱・耐酸化性を示す。

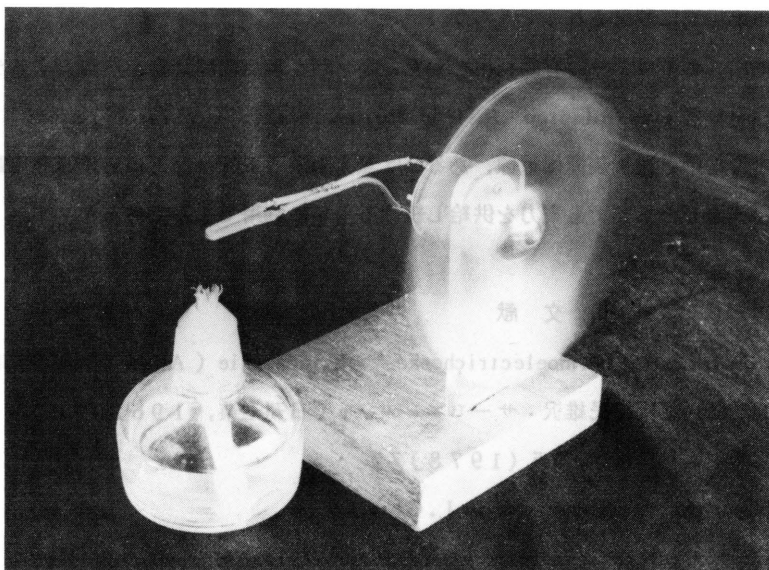


写真2 FeSi₂熱発電素子による小型送風扇の駆動

4. おわりに

ガス・石油温風暖房機の燃焼部のまわりに FeSi₂ 熱発電素子を配置し、その出力を用いて送風扇を駆動させることにより、電気コード不要の温風暖房機が得られ、その実用化が期待されている。著者らの研究室で試作したガス温風暖房機を写真3に示す。またこの素子は、ガス



写真3 電気を必要としない温風暖房機

安全装置の温度センサー、ガス湯わかし器の温度制御や強制排気用電源、ガス・石油小型ストーブの酸欠防止用電源、さらには各種内燃機関の排熱を利用し、その電子機器のノイズレス電

源などの応用面に利用されるであろう。

この他に、エネルギーの有効利用として、高レベル放射性廃棄物を熱源とするラジオアイソトープ熱発電器 (radioisotope fueled thermoelectric generator), いわゆる原子力電池は、その冷却系と監視装置用電源、あるいは無人測候所や灯台などの海洋開発用電源として、十数年間放置したままでも電力を供給し続けるものに利用できるであろう。

引用文献

- 1) A. F. Ioffe : Thermoelectricheskoe Okhlazhdenie (Akad. Nauk SSSR, Moskow, 1956) ; 板田民雄訳 : サーモエレメント (日刊工業, 1962)
- 2) 西田勲夫 : 材料科学, 15 (1978) 72。
- 3) T. Takashi, M. Suzuki and J. Ohta :
Proc. 16th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf, Vol II,
Paper No. 819824, August 1981, P. 2013。
- 4) T. Kajikawa, H. Miyata, T. Ohta, and M. Hirabayashi : Proc. Fourth
International Conf. Thermoelectric Energy Conversion, March 1982,
Arlington, Texas, P. 56。
- 5) J. C. Bass and N. B. Elsner : Proc. Third International Conf, Thermoelectric Energy Conversion, March 1980, Arlington, Texas, P. 5。
- 6) N. B. Elsner, J. Chin and G. H. Reynolds : Proc. Third International
Conf. Thermoelectric Energy Conversion, March 1980, Arlington,
Texas, P. 105。
- 7) 板田民雄・西田勲夫 : 日本金属学会誌, 15 (1976) 11。
- 8) P. V. Geld and F. A. Sidrenko : Silitsid Perekhodnikh Metallov,
Chetvertogo Perioda, (Metallurgia, Moskow, 1971) ; R. Kieffer,
F. Benesovsky and C. Konopiky : Ber. Deut. keram, Ges, 31 (1954) 223。
- 9) U. Birkholz and J. Schelm : Phys. Stat. Sol 34 (1969) K177。
- 10) R. M. Ware and D. J. McNeill : Proc. Inst. Electr., Eng. 111 (1964) 178。
- 11) I. Nishida : Phys. Rev. B 7 (1973) 2710。