

持つもう1つの欠点である熱伝導度の悪さをも解決できるものとしてその確認研究を進めている。

以上の他、熱化学法による水素製造として臭素系サイクルの研究、水素の利用技術として触媒燃焼法の研究を進めているが、多くの技術的問題点を1つずつ解決すべく地道な研究を続けている。

## (2) 横浜国立大学環境科学研究センター田川研究室

横浜国立大学 田川博章

### グループ紹介：

本研究室では1970年代の中頃から高温ガス炉の熱利用を目的として、熱化学法水素製造プロセスの基本となる反応サイクルの構成の方法、熱力学的検討、反応の探索法など、基礎的な研究を行ってきた。その後1981年に発足した文部省科学研究費エネルギー特別研究の化学班に参加する機会が与えられ、熱化学法反応サイクルの中で高温を必要とする酸素発生反応、特に硫酸・硫酸塩の熱分解に関する研究を担当している。

### 研究紹介：

熱化学法による水素の製造法では、適当な循環物質と熱エネルギーを用いて閉じた系にて化学的に水の熱分解を行うが、循環物質として硫黄酸化物を用いる反応サイクルは熱力学的にも反応操作の面からも有望であって、General Atomic社とWestinghouse社の両サイクルはその原型とみられる。硫黄サイクルでの酸素発生には硫酸の接触分解： $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 、金属硫酸塩の熱分解： $\text{MSO}_4 \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  のいずれかの反応が組込まれる。

- 1) 金属硫酸塩の熱分解：熱化学法反応サイクルの構成に適した硫酸塩の探索を目的として、各種硫酸塩の熱分解挙動を熱天秤、示差熱分析法、X線回折などの方法を用いて調べてきた。熱力学的検討では、硫酸塩の分解によって生じる $\text{SO}_3$ の圧力は同一温度において金属の酸化状態が高い硫酸塩ほど高くなるが、実験の結果は熱力学的考察とよく一致することを見出すとともに、硫酸塩の探索には熱力学量が有力な尺度になることを明らかにし、これをもとに研究を進めている。
- 2) 硫酸の接触分解：硫酸の熱分解には触媒を必要とするが、白金以外の触媒の探策は系統的に行われていない。触媒探策の指導原理が確立していないので、分解触媒の性質として重要と思われる酸化・還元機能と硫黄酸化物に対する親和性を具備するという2点を指針として、硫酸塩に変わりうる遷移金属酸化物の触媒活性を測定している。白金触媒は $\text{SO}_3$ をほぼ平衡状態

にまで分解する。酸化物では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の触媒活性が大きく、白金触媒にほぼ匹敵する。一般的には、硫酸分解の触媒活性は酸化状態の高い金属酸化物が大きいので、硫酸塩の熱分解との関連を検討している。

3) 金属酸化物の硫酸への溶解：金属硫酸塩の分解によって生成する酸化物は再び硫酸塩に戻す必要がある。生成時の酸化物の性状，溶解挙動，速度を酸化銅をはじめ，熱分解挙動を調べた金属の酸化物について測定を行っている。

なお，これらの結果は昭和56～59年度科学研究費特別研究「化学的エネルギーの研究」成果報告書に詳細が記載されている。

連絡先：田川博章，横浜国立大学環境科学研究センター

〒240 横浜市保土谷区常盤台156

電話 045-335-1451 内線2382