平成10年度成果報告書
NEDO－WE－NET－989

水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)
サブタスク９
革新的、先導的技術に関する調査・研究

平成11年３月

新エネルギー・産業技術総合開発機構
財団法人 エネルギー総合工学研究所

NEDO 図書・資料室
010013875-9

「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（ＷＥ－ＮＥＴ）
サブタスク９　革新的、先導的技術に関する調査・研究」

財団法人　エネルギー総合工学研究所
平成１１年３月　27頁

ＷＥ－ＮＥＴは水素を利用するエネルギーネットワークの実現を可能にするための技術の確立を目的にした長期間の研究である。従って全体のシステムの有効性を保つためには関連技術の動向を正確に把握し構成技術を常に最適化していく必要がある。

本研究は、現時点で開発対象外の新技術を調査・評価し、更に必要ならば、その実現可能性の研究する。その上で、得られた結果より新たな技術開発分野・項目の必要性を検討し、研究開発の方向性に有益な示唆・提案を行うことを目的とした。

「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（ＷＥ－ＮＥＴ）
サブタスク９　革新的、先導的技術に関する調査・研究」

目　　次

まえがき …… (1)

革新的、先導的技術に関する調査・研究関係者名簿 …… (2)

Ⅰ　概　要 …… (3)

Ⅱ　本　編

第１章　第Ｉ期の計画 …… 1
1.1　研究項目 …… 1

第２章　革新的・先導的技術の調査・評価 …… 4
2.1　革新的・先導的技術の収集 …… 4
2.2　革新的・先導的技術の評価 …… 5
2.2.1　ＡＨＰを使った採点評価 …… 5
2.2.2　委員会における調整評価 …… 12

第３章　革新的・先導的技術の研究 …… 15
3.1　平成９年度概念検討結果の評価 …… 15
3.1.1　波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造 …… 15
3.1.2　磁気冷凍技術による大規模な水素液化の経済性評価 …… 17
3.1.3　バイオマス水素の可能性検討 …… 18
3.2　平成10年度の概念検討 …… 19
3.2.1　太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討 …… 19
3.2.2　メタノール発電システムに関する調査 …… 20
3.2.3　10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計 …… 21
3.2.4　水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討 …… 22
3.2.5　水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価 …… 23

第４章　新規開発分野・項目の検討 …… 24
4.1　水素エネルギー関連文献調査 …… 24
4.2　ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術の検討 …… 25
4.2.1　検討内容 …… 25

第５章　今後の課題 …… 27
5.1　第Ｉ期６年間の自己評価 …… 27
5.2　今後の課題 …… 27

Ⅲ　付　録
＜平成10年度　海外調査報告書＞ …… 付－ 1

＜平成10年度　新規提案＞
・10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計 …… 付－ 3
・風力発電のポテンシャル調査 …… 付－ 4
・CO_2循環メタノール燃料電池 …… 付－ 5
・水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討 …… 付－ 6
・水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発 …… 付－ 8
・移動式排熱回収水素エネルギー生成システム …… 付－ 9

＜平成10年度　概念検討報告書＞
・太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討 …… 付－ 13
・メタノール発電システムに関する調査 …… 付－ 69
・10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計 …… 付－133
・水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討 …… 付－209
・水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価 …… 付－243

＜第Ｉ期　総括的評価＞ …… 付－317

＜研究発表・講演、文献、特許等の状況＞ …… 付－320

まえがき

ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトのサブタスクの中で、サブタスク９「革新的、先導的技術に関する調査・研究」は他のサブタスクといささか趣を異にする。その役割は、新技術の発見、研究開発の進捗、環境や資源など基盤的条件の変化など、さまざまな状況の変化に迅速的確に対応することであろう。

革新的、先導的とはいっても、エネルギー問題において、熱力学の制約を覆すようなことを期待するわけにはいかない。この点は、新材料、バイオ技術など他分野とは本質的に問題の性質が違っている。そうした状況の中で、いかにして革新的・先導的技術のシーズを発掘していくかの議論を行い、現在は公募と委員の努力による二本立てでテーマの探索を行っている。特に委員の並々ならぬ努力の結果、優れたシーズ的研究の発掘に成功していると考えている。また、シーズ研究の他に、ＷＥ－ＮＥＴが再生可能エネルギーをエネルギー資源として想定していることに鑑み、特に太陽エネルギーの利用に関して、その本質に関係するテーマ、新しいシステムの開発につながりうるテーマを企画している。

また、こうして提案された研究テーマのなかからどれを採択するかの手法、すなわち研究計画を評価する方法論を検討した。一昨年からその方法論に基づいて具体的研究テーマの選定を行っている。

本年度は、メタノール発電システム、太陽エネルギーを有効利用する水素製造法、水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システム、１０ＧＷ／ｙ規模の生産プロセスによる高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計、水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の評価といった、５つのテーマを選択した。これらのいくつかからは、今後に期待を持たせる結果もでている。たとえば触媒燃焼システムからは、当初の目的には明示的には入っていなかった等温膨張タービンへの展開可能性が、委員会の議論の中から生まれてきた。また、太陽電池の大規模生産システムの概念設計からは、金属シリコンを原料とするリサイクル生産システムが太陽電池の価格を飛躍的に低下させる可能性があることが示された。

エネルギーという基盤的テーマのなかでも、まだまだ技術革新の可能性があるのだと痛感した次第である。

サブタスク９委員長
東京大学教授　　小宮山　宏

革新的、先導的技術に関する調査・研究関係者名簿

（順不同、敬称略）

1．委員会

委員長	小宮山　宏	東京大学　大学院工学系研究科　化学システム工学専攻 教授
委員	藤井　丕夫	九州大学　機能物質科学研究所　教授
	堂免　一成	東京工業大学　資源化学研究所　教授
	堤　　敦司	東京大学　大学院工学系研究科　化学システム工学専攻 助教授
	上原　　斎	通商産業省　工業技術院　大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部　金属材料化学研究室　室長
	赤井　　誠	通商産業省　工業技術院　機械技術研究所　研究調査官
	増田　俊久	通商産業省　工業技術院　電子技術総合研究所 エネルギー基礎部　主任研究官
ｵﾌﾞｻﾞｰﾊﾞｰ	吉澤　由香	通商産業省　工業技術院 ニューサンシャイン計画推進本部　研究開発官付
	土方　常夫	新エネルギー・産業技術総合開発機構 水素・アルコール・バイオマス技術開発室　主査
	濱田　秋義	電源開発株式会社　新エネルギー・技術開発部 新エネルギーグループ　課長

2．財団法人エネルギー総合工学研究所　研究担当者

稲葉　裕俊	主席研究員
高倉　　毅	副主席研究員
福田　健三	副主席研究員
大野　哲雄	主管研究員
丸山　文夫	主管研究員
川本　　忠	主任研究員（実施責任者）
木村真由美	研究員

Ⅰ　概　　要

Summary

1 R&D goals

WE-NET is a long-term project. Therefore, in promoting the project, there may be some certain innovative and leading technologies not included in present objects of R&D, although they are promising for the future. On the other hand, incorporation of existing technologies into WE-NET project may be necessary depending upon their technological improvements.

Such innovative and leading technologies and existing technologies are to be studied, investigated, and evaluated, and depending on the situation further studies are to be conducted so that useful suggestions and proposals may be made as to the course for the WE-NET project to follow, as well as its R&D.

2 Results in FY 1998

2.1 Research and evaluation of innovative and leading technologies

6 proposals were collected in FY 1998. And 7 proposed technologies, including 1 proposal collected in the latter half of FY 1997, were evaluated to prioritize for feasibility study. These are summarized in table 2.2-1.

Table 2.1-1 Proposals and evaluation results

Year - No.	Proposal	Scoring
FY1997 - 3	Methanol-fueled power generation turbine system	7.237
FY1998 - 1	Conceptual design of high-efficiency production system for high-efficiency solar cell by the 10GW/year scale production process	6.912
FY1998 - 2	Investigation of potential of wind power	4.576
FY1998 - 3	CO_2 recycling methanol fuel cell	6.786
FY1998 - 4	Investigation of catalysis materials for hydrogen combustion and catalytic combustion systems	5.352
FY1998 - 5	Development of reversible high-temperature steam electrolysis cell / solid oxide fuel cell by the synthesis from aqueous solutions	7.071
FY1998 - 6	Mobile heat recovery hydrogen production system	6.766

2.2 Study of innovative and leading technologies

(1) Evaluation of feasibility studies conducted in FY 1997

3 feasibility studies conducted in FY 1997 were evaluated. They were evaluated as

follows:

①Feasibility study of hydrogen production by effective utilization of wavelength dependent on solar energy

This study investigated hydrogen production systems utilizing high-temperature steam electrolysis cells combined with selective transmission/reflection film and solar cells. In these systems, the film transmits wavelengths in the sunlight used by solar cells for conversion to electricity, and reflects those not used by the solar cells for heat collection, then these electricity and heat are supplied to high-temperature steam electrolysis cells to produce hydrogen. Though the systems investigated this time turned out to be wasting heat not using up all, efficiency will be improved further by taking in the technologies to increase heat utilization. To judge how good the system utilizing selective transmission/reflection film is, it should be compared with various other hydrogen production systems utilizing solar energy and be evaluated. Therefore, "Feasibility study of hydrogen production by effective utilization of solar energy" will be conducted in FY 1998.

②Evaluation of economic feasibility of magnetic refrigeration technology for large-scale liquefaction of hydrogen

The efficiency and capital cost of a 300 ton/day magnetic liquefier were calculated to be 60% and US$100 million, respectively. Magnetic refrigeration is an interesting technology for a hydrogen liquefier that has possibility to have great advantage over gas-cycle refrigeration in both efficiency and capital cost, and the idea of cooling from 300K to 20K only by magnetic refrigeration is innovative. However, it is not clear whether high-speed heat exchange between large amount of helium gas and magnetic materials rotating at high speed is technically feasible or not. Therefore, this point will be the subject to be examined from now on.

③Feasibility study of hydrogen production from biomass

The comprehensive investigation of the status of biomass resources and technology gave the valuable information. From the viewpoint of cost, it was suggested that there were more advantageous biomass conversion such as to bio-oil than that to hydrogen for the time being, but biomass conversion to hydrogen pays enough from the viewpoint of energy because its energy payback time is short enough. We are going to utilize the obtained information for the examination of hydrogen introduction strategies, scenarios, and so on.

(2) Feasibility studies conducted in FY 1998

Based on the additional examination theme derived from above-mentioned evaluation results of feasibility studies conducted in FY 1997 and on the evaluation results of proposals summarized in table 2.2-1, theme of feasibility studies in FY 1998 were selected and 5 feasibility studies were conducted. They were evaluated as follows:

①Feasibility study of hydrogen production by effective utilization of solar energy

At first the system using selective transmission/reflection film, which separates sunlight into for solar photovoltaic use and solar thermal use according to its wavelength, were expected to be promising. However, contrary to our expectations, the system combined with solar reflector and stirling engine turned out to be more excellent from the viewpoint of both efficiency and energy payback time. This study resulted in confirming the extremely ordinary matter because the efficiency of stirling engine is 48% and higher than that of solar cell; however, this study could clarify what kind of system utilizes solar energy most effectively to produce hydrogen. We have decided to put an end to this study and not to put it into the fundamental research stage.

②Feasibility study of methanol-fueled power generation systems

It was shown that carbon dioxide recovery power generation system fueled by methanol can be constructed, which efficiency is a little higher than existing LNG-fueled thermal power generation. And this power generation cycle fueled by methanol turned out to be about the same economics as the one fueled by LNG. This technology seems to be worth investigating as a power generation technology in the intermediate term of transition to WE-NET system. We have decided to entrust further examination to the "Carbon dioxide recovery closed cycle high-efficiency gas turbine" project, which is being planned as an independent project from WE-NET, and to watch how it would go.

③Conceptual design of high-efficiency production system for high-efficiency solar cell by the 10GW/year scale production process

A large-scale production process, which uses vapor deposition considering the recycling of material gas and substrates, was proposed for manufacturing of thin-film crystal silicon photovoltaic (PV) cell. And it was clarified that this method could drastically reduce the percentage of silicon wafer cost in the PV module. Although we

need to reduce the cost of not only wafer manufacturing process but also module assembly processes, support, and so on, for the economic improvement in PV generation system, the cost reduction of Si wafer will become an incentive to that. Because this technology can make it more feasible economically to produce hydrogen by utilizing PV cells and electrolysis, we are going to utilize the obtained information for the examination of hydrogen introduction strategies, scenarios, and so on.

④Investigation of catalysis materials for hydrogen combustion and catalytic combustion systems

In the catalytic combustion of hydrogen, the possibility of precise control of combustion speed by optimizing catalysis materials and reaction conditions over a wide range of temperature, from room temperature to 1000℃, was showed. And as one of the strong application utilizing these good points, an idea of high-efficiency gas turbine, even with a relatively low combustion temperature, using isothermal expansion combustion was proposed. This isothermal expansion combustion gas turbine has large possibility as a hydrogen utilization technology. It is necessary to clarify the system image of the gas turbine and to investigate the feasibility of isothermal expansion combustion further.

⑤Evaluation of technological and economic feasibility of production of high-temperature steam electrolysis cell / solid oxide fuel cell by the synthesis from aqueous solutions

There is no doubt that this method has possibility as a production technology for high-temperature steam electrolysis cells or solid oxide fuel cells. However, though particles of ceramic materials, such as electrolyte, electrode, interconnection, and so on, have been synthesized from aqueous solutions, this technology is still in the stage that films have not been made. Furthermore, in the actual high-temperature use of the films synthesized from aqueous solutions at ordinary temperature, there must be some problems to be solved, such as shrinkage, deformation, crack, and so on. Therefore, we are going not to adopt this technology in the WE-NET project but to collect information about the progress in research and development for the time being.

2.3 Examination of new areas and items of technology development

Promising technologies to be reflected on the WE-NET project were examined based on the trends in the new technologies acquired from the research and investigation so far. And then the following 2 candidates were selected for the fundamental research

subjects to be started in Phase Ⅱ (final decision is to be made at the first fiscal year of Phase Ⅱ):

①Hydrogen liquefaction by magnetic refrigeration technology

②Catalytic combustion gas turbine

3 Subject in future

In Phase Ⅰ, the trend of related technologies were continuously watched, and from among them the innovative and leading technologies those incorporation into WE-NET project may be necessary were extracted, investigated and evaluated. In consequence, we could find promising seeds such as hydrogen liquefaction by magnetic refrigeration and could provide the project with useful information to forecast the hydrogen technology in the future, so we could almost achieve the goal of Phase Ⅰ of this study.

For keeping effectiveness of the WE-NET project also from now on, the trend of related technologies should be watched continuously.

概　要

1　研究開発目標

ＷＥ－ＮＥＴは長期プロジェクトであり、これを推進していく上で、将来的には有望であるものの当面の開発対象から外れている革新的・先導的技術が成熟してくることも大いに考えられる。また、在来型技術についても、その技術改良等の動向によっては、ＷＥ－ＮＥＴ構成技術の一つとして取り込みが必要となってくる。このような革新的・先導的技術、在来型技術についての調査・検討・評価を行い、必要に応じて更に研究することにより、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの方向性に有益な示唆・提案を行い、研究開発に資することを目的とする。

2　平成10年度の研究開発成果

2.1 革新的・先導的技術の調査・評価

平成10年度は６件の新技術提案を収集した。さらに、平成９年度下期の１件を併せ合計で７件の新技術提案について、概念検討を行う優先度付けのための採点評価を行った。これらを表2.1－1に示す。

表2.1－1　平成９年度下期および平成10年度新技術提案の採点評価結果

年度-No.	提　案	得点
H 9-3	メタノール発電タービンシステム	7.237
H10-1	10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計	6.912
H10-2	風力発電のポテンシャル調査	4.576
H10-3	CO_2循環メタノール燃料電池	6.786
H10-4	水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討	5.352
H10-5	水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発	7.071
H10-6	移動式排熱回収水素エネルギー生成システム	6.766

2.2 革新的・先導的技術の研究

(1)平成９年度概念検討結果の評価

平成９年度に実施した３件の概念検討結果の評価を実施した。評価結果は以下の通り。

①波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造

選択透過反射膜を利用して、太陽電池で使う波長は透過させて電力にし、太陽電池で使われない波長は反射させて集熱し、高温水蒸気電解で水素製造するシステムを検討した。今回検討したシステムでは熱を使い切れずに捨てている結果になったが、熱利用分を増大

させる要素技術を取り入れれば、さらに効率が向上する。また、選択透過反射膜を利用したシステムがどの程度良いかどうかを判断するためには、他の種々の太陽エネルギー利用水素製造システムと比較し、評価する必要がある。したがって、平成10年度に概念検討「太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討」を実施する。

②磁気冷凍技術による大規模な水素液化の経済性評価

300ton/day規模の磁気冷凍水素液化装置が、効率60%、設備費１億ドルと試算された。磁気冷凍は、水素液化装置として効率の面でも設備費の面でもガス冷凍を大きく凌ぐ可能性を秘めた興味ある技術であり、300Kから20Kまで磁気冷凍だけで冷却するアイデアも革新的である。ただし、大量のヘリウムと高速回転する磁性材料デバイス間の高速熱交換の工業的可能性等に不明な点があり、今後の検討課題である。

③バイオマス水素の可能性検討

包括的にバイオマスの資源および技術の現状を調査し、貴重な情報が得られた。当面、コスト的には、水素への変換よりも燃料油など相対的に有利な変換方法が示唆されているが、水素への変換もエネルギー回収期間は十分短く、エネルギー的には十分成立する。得られた情報は、ＷＥ－ＮＥＴの水素導入戦略・シナリオ検討などに活用したい。

(2) 平成10年度の概念検討

前項の平成９年度概念検討結果評価から派生した追加検討項目および表2.1-1の新技術提案の採点評価結果をもとに、平成10年度の概念検討項目を選定し、５件の概念検討を実施した。概念検討結果の評価は以下の通り。

①太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討

当初期待した太陽光を選択透過反射膜で太陽電池用と熱利用用とに波長帯域別に分離して利用するシステムよりも、選択透過反射膜は使わず、反射鏡で集熱してスターリングエンジンで発電するシステムの方が、効率の面からもエネルギー回収期間の面からも優れているという結果になった。スターリングエンジンの効率が48%と太陽電池より高効率であることから、極めて常識的なことを追認したことになったが、太陽エネルギーを有効利用する水素製造とはどのようなシステムになるかを明らかにできた。ＷＥ－ＮＥＴでの選択透過反射膜利用水素製造システムの研究はこれで終了とし、基礎研究段階への移行は行わないものとする。

②メタノール発電システムに関する調査

既存のLNG火力発電をやや上回る効率を持った、メタノールを燃料とした二酸化炭素回収型発電システムを構築できることが分かった。また、メタノール発電サイクルは、経

済性の面において天然ガスとほぼ同等であることが分かった。この技術はＷＥ－ＮＥＴに至る中間段階の発電技術として検討に値すると思われる。今後、別プロジェクトとして計画中の「二酸化炭素回収対応クローズド型高効率ガスタービン」プロジェクトに検討を委ね、その状況を見守ることとする。

③10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計

薄膜結晶Si太陽電池の製造方法として、原料ガスと基板のリサイクルを考慮した気相成長法による大規模製造プロセスが提案され、太陽電池モジュールに占めるSiウエハコストを大幅に低減できることが明らかになった。太陽光発電システムとしての経済性向上のためには、ウエハ製造工程だけでなく、モジュール組立工程、架台等のコスト低減を図る必要があるが、Siウエハコスト低減はそのためのインセンティブになる。太陽電池－水電解による水素製造の経済的実現可能性を高める技術であり、得られた情報は、ＷＥ－ＮＥＴの水素導入戦略・シナリオ検討などに活用したい。

④水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

水素の触媒燃焼では、触媒材料と反応条件の最適化により室温から1000℃までの幅広い温度において燃焼速度を制御できる可能性があることが示された。また、その特長を生かした有力な利用法の一つとして、等温膨張燃焼を行うことで比較的低い燃焼温度でも高効率が得られるガスタービンのアイデアが示された。この等温膨張燃焼ガスタービンは、水素利用技術として大きな可能性を秘めており、今後、ガスタービンの具体的なシステムイメージを明確にするとともに、等温膨張燃焼の実現可能性など、さらに検討する必要がある。

⑤水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価

可能性を秘めた技術ではあるが、水溶液中から電解質材料や電極材料が合成できたとはいうものの、現状では粒子が析出し薄膜ができかけた段階である。さらに、常温の水溶液中でできた膜を実際に高温で使用するためには、収縮・変形・亀裂等の解決すべき課題も考えられる。当面はＷＥ－ＮＥＴプロジェクトでは取り上げず、研究開発動向の情報収集にとどめる。

2.3 新規開発分野・項目の検討

これまでの調査・研究により得られた新技術の動向を踏まえて、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補として以下の二つを選定した（課題の最終決定は第Ⅱ期初年度に実施予定）。

①磁気冷凍による水素液化
②触媒燃焼ガスタービン

3　今後の研究開発課題

関連技術の動向を常に監視し、その中からＷＥ－ＮＥＴプロジェクトを有益に開発するものとして取り込みが必要になる可能性のある新技術を抽出、検討、評価することにより、磁気冷凍による水素液化などの有望なシーズを発掘するとともに、水素の将来見通しを立てる上で有益な情報をプロジェクトへ提供することができ、第Ｉ期における本研究の目標はほぼ達成できた。

今後ともＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの有効性を保つためには、引き続き関連技術の動向を常に監視していく必要がある。

Ⅱ　本　編

第１章　第Ｉ期の計画

要　旨

ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトは、水素を２次エネルギーとして使用する、再生可能エネルギーの国際的なネットワークを実現可能にする技術を獲得することを目的にした長期間のプロジェクトである。

現在、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトでは固体高分子電解質水電解、水素燃焼タービンなど多岐にわたる要素技術の研究がなされている。もちろん現時点でシステムとしての整合性はとれていると考えられているが、プロジェクトが長期にわたることを考えると、将来的には現在の開発の延長線上とは別の優れた技術が登場してくる可能性が考えられる。

従ってプロジェクトの有効性を保つためには、将来の技術動向の予測を慎重に行い、全体システムの構成技術を常に最適化していくことが必要である。具体的には、各サブタスクにおける当面の開発対象ではない新技術について調査・研究を進めることとなる。

調査対象となる新技術およびその提案の、重要性・成熟度を評価し、更に必要があれば実現可能性を検討していく必要がある。そうした結果を踏まえて、新たな技術開発分野・項目として将来のＷＥ－ＮＥＴプロジェクトにどのような技術が必要かを検討する。

本研究では上記の手順を経て、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの方向性に有益な示唆・提案を行い、研究開発に資することを目的としている。

また、本研究の調査対象は、革新的・先導的な技術はもちろん、既存の技術であっても、改良したり組み合わせたりしたシステムに新規性を見いだせるものも含める。これにより長期短期、大規模小規模を問わず、あらゆる方面の新技術を対象にプロジェクトの最適化を研究している。

1.1 研究項目

第Ｉ期においては、ＷＥ－ＮＥＴの将来に有益な示唆および提案として可能性のある新技術の動向を調査することが重要である。

既成概念にとらわれず広く革新的・先導的技術の調査を行う。その後、得られた情報をもとに第Ⅱ期以降の新規開発分野の可能性についても検討を行う。研究は以下の項目に沿って実施する。

・革新的・先導的技術の調査・評価
・革新的・先導的技術の研究
・在来型技術の調査・評価
・新規開発分野・項目の検討

上記、各項目の詳細については以下に示す。

(1) 革新的・先導的技術の調査・評価

ＷＥ－ＮＥＴを構成する技術は、再生可能一次エネルギー、水素製造、水素輸送・貯蔵、水素利用等多岐にわたる。将来的には、これらの技術の中に現時点ではＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの開発対象から外れている革新的・先導的技術が登場してくる可能性が大いにある。

本研究では、現時点で開発対象技術となっていない革新的・先導的技術全般について調査を実施する。

また、調査においては概念的な制限は設けず、あらゆる可能性を調査する。

提案された新技術は、有用性・成熟度等を総合的に検討・評価される。これらの検討結果は、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの方向性に示唆・提案を行うための出発点となる。従って、評価に際してはその革新性・先導性はもちろんＷＥ－ＮＥＴプロジェクトへの有効性も重要な判断要素となる。

また、プロジェクトは長期間にわたって継続されるため、構成技術が成熟するタイミングの違いも問題になる。新技術の調査・評価を通じてこれらを見極め、必要ならば代替案を見つけることにより、プロジェクトの円滑な推進に役立てる。

(2) 革新的・先導的技術の研究

本研究において調査・評価される新技術は本格的に研究されていないものが大部分になると予想される。従って、その実現可能性を見極めるためには概念検討を実施する必要のあることが予想される。

本研究で調査・評価された新技術において、有望であり実現可能性を研究する必要があると判断されたものについて基礎的研究を行う。研究の規模は必要に応じて決定され、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトにおけるその技術の必要性を提言するための資料となる。

(3) 在来型技術の調査・評価

本研究の目的のひとつは、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの方向性に影響を与える新技術を見つけることにある。従って、革新性・先導性の強い要素技術ばかりでなく、既存の技術の組み合わせや延長上にあるものも同様に調査・評価の対象とする。

在来型技術においても、改良やその組み合わせのシステムに新規性・有用性の出てくる可能性は大きいと考えられる。改良することにより飛躍的に有用性の増すものや、個々の要素技術に新規性はなくともシステム技術としての新規性・有用性の大きいものを検討・評価する。

(4) 新規開発分野・項目の検討

本研究は、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの将来の技術開発分野の最適化を図ることを目的としている。前項までの調査・研究により、有望な新規技術の動向が得られると考えられ

るので、それらの情報をもとにして、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの将来の新規開発分野・項目の追加・変更の必要性を検討する。

表1.1－1　第Ｉ期　全体計画

項　目	Ｈ５	Ｈ６	Ｈ７	Ｈ８	Ｈ９	Ｈ10
１．革新的・先導的技術の調査・評価						
２．革新的・先導的技術の研究						
３．在来型技術の調査・評価						
４．新規開発分野・項目の検討						

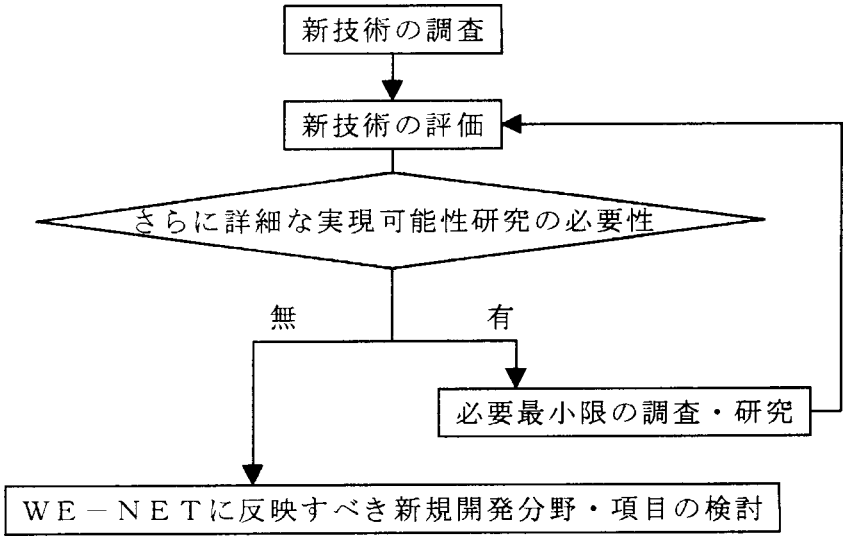


図1.1－1　本研究のフロー

第２章　革新的・先導的技術の調査・評価

要　旨

本研究では、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに有益な示唆および提案として可能性のある技術を調査・収集してきた。本研究で調査・収集される技術は本格的に研究されていないものが大部分になるため、その実現可能性を見極めるための詳細検討を実施する必要が生じる。そこで、調査・収集した技術については、概念検討を行う優先度付けのための採点評価を実施ししている。

平成10年度は６件の新技術提案を収集し、これらの提案技術について採点評価した。

2.1 革新的・先導的技術の収集

本研究では、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに有益な示唆および提案として可能性のある技術を調査・収集してきた。革新的・先導的技術はもとより、在来型技術であっても、その改良や組合せが有効なものは調査対象にした。また、国内、国外を問わず、新規提案に対して常に窓口を開けて随時新規提案を受け付ける体制をとる一方、サブタスク９委員会委員による技術シーズの発掘（形式上は提案の形をとった）という手法により、調査・収集を行った。

平成10年度は６件の提案を受けた。これで第Ｉ期を通しての提案は34件となった。

表2.1－1　平成10年度新技術提案

年度-No.	タイトル	提案者
10- 1	10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計	東京大学
10- 2	風力発電のポテンシャル調査	東京大学
10- 3	CO_2循環メタノール燃料電池	通商産業省　工業技術院 電子技術総合研究所
10- 4	水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討	九州大学
10- 5	水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発	京都大学
10- 6	移動式排熱回収水素エネルギー生成システム	大阪大学

表2.1－2　提案の累積件数

年　度	提案件数	累積件数
平成５年度	１０	１０
平成６年度	１０	２０
平成７年度	３	２３
平成８年度	２	２５
平成９年度	３	２８
平成10年度	６	３４

2.2 革新的・先導的技術の評価

本研究で調査・収集される技術は本格的に研究されていないものが大部分になるため、その実現可能性を見極めるための概念検討を実施する必要が生じる。そこで、調査・収集した技術については、概念検討を行う優先度付けのための採点評価を実施している。

平成10年度は、未評価であった平成９年度下期提案１件、および平成10年度提案６件、合計７件の提案技術の内容検討、評価を行った。

提案技術を評価するには、「階層化意志決定法（ＡＨＰ:Analytic Hierarchy Process)」を使った採点評価と委員会における調整評価の２段階の手順を経て評価する手法をとった。

これらの評価行動は、サブタスク９が概念検討を必要とする順番を決定するために実施した。したがって、優れた技術提案であっても我々の調査対象としての価値が低いものは評価が低くなっている。つまり、ここで得られた順位は提案技術の優劣を評価したものではないという点に注意されたい。

2.2.1 ＡＨＰを使った採点評価

(1) 方法

本研究では、各評価項目毎に設定した基準に従ってサブタスク９評価ワーキンググループの専門家がポイントを判定し、これに各評価項目の重みを掛け合わせて加重和により総合得点を求め、その値を比較する方法を採用した。各評価項目の重みは、意志決定者の価値判断が反映するよう、プロジェクト推進者である通商産業省工業技術院が実施したＡＨＰを利用した評価項目の一対比較から決定されている。本研究では、評価技術を４つの型に分類し、評価項目の一対比較は４つの技術分類毎に実施して技術分類毎に異なる「重み」を採用することで、提案技術の性質に適合した得点が得られるようにしている。(詳細は平成８年度報告書"NEDO-WE-NET-969"参照)

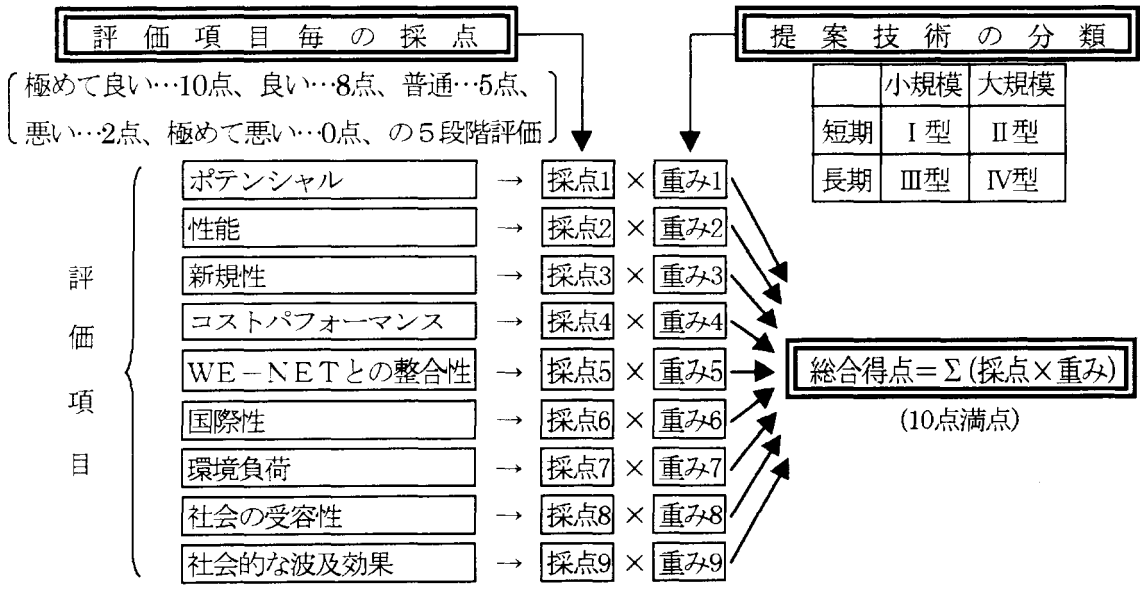


図 2.2－1　提案技術の採点評価方法

(2) 提案技術の分類および評価項目毎の採点

7件の提案技術について、サブタスク9評価ワーキンググループにて、技術分類および評価項目毎の採点を行った。

① メタノール発電タービンシステム

＜検討内容＞

・水素燃焼タービンの特徴を生かした純酸素燃焼でクローズドのシステムのメタノール発電というのは大いにあり得る。

・全部技術的にはフィージブルであり、効率も上がる。

＜評価内容＞

・技術分類　…短期大規模（Ⅱ型）
　技術的にはフィージブルであるため短期。

・ポテンシャル　…◎（良い）
　ＷＥ－ＮＥＴの水素燃焼タービンと同じである。

・性能　…◎（良い）

・新規性　…○（普通）
　水素燃焼タービンと類似であり新規性はないが、CO_2循環を組み合わせている。

・コストパフォーマンス　…◎（良い）

・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…◎（良い）
　ＷＥ－ＮＥＴに至るステップとしてのオプションになる。

・国際性　…△（悪い）
　技術的に成熟の近い企業提案。

・環境負荷　…◎（良い）

・社会の受容性　…◎（良い）
　CO_2を回収するということで受け入れやすいだろう。

・社会的な波及効果　…◎（良い）
　発電部門での波及効果は大きい。

② 10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計

＜検討内容＞

・ＷＥ－ＮＥＴの枠組みから若干はみ出しているように思えるが、ＷＥ－ＮＥＴでは太陽光発電を使った水電解による水素製造も視野に入れている。この点については、「ＷＥ－ＮＥＴとの整合性」の項で評価する。技術一般論からは評価できる。

＜評価内容＞

・技術分類　…長期大規模（Ⅳ型）
　現在より3けた大きい生産システムとなるため大規模。

・ポテンシャル　…◎（良い）
・性能　…◎（良い）
　他の方法と比較して技術的な性能が上がる。（コストが下がる）
・新規性　…◎（良い）
　生産システムとして見た場合、新規性がある。
・コストパフォーマンス　…◎（良い）
・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…○（普通）
　ＷＥ－ＮＥＴでは、太陽光発電を使った水電解による水素製造も視野に入れている。
・国際性　…○（普通）
・環境負荷　…◎（良い）
　高効率生産により省エネルギーになる。
・社会の受容性　…◎（良い）
・社会的な波及効果　…◎（良い）
　半導体生産への波及も考えられる。

③ 風力発電のポテンシャル調査

＜評価内容＞

・技術分類　…短期小規模（Ｉ型）
　風力発電自体はある程度技術開発されているため短期。また、ユニットで考えると小規模
・ポテンシャル　…○（普通）
・性能　…○（普通）
・新規性　…△（悪い）
・コストパフォーマンス　…◎（良い）
・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…◎（良い）
　再生可能エネルギーを利用して水素を製造する。
・国際性　…△（悪い）
　他と研究協力の可能性が低い。
・環境負荷　…◎（良い）
・社会の受容性　…◎（良い）
・社会的な波及効果　…○（普通）

④ CO_2循環メタノール燃料電池

＜評価内容＞

・技術分類　…長期大規模（Ⅳ型）

メタノールの輸送まで考えれば大規模になる。

・ポテンシャル　…○（普通）

分散型システムとしての住み分けは起きても、既存の大規模発電システムに取って代わることはないだろう。

・性能　…◎（良い）

・新規性　…○（普通）

燃料電池自身の新規性はないが、CO_2循環を組み合わせている。

・コストパフォーマンス　…◎（良い）

・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…◎（良い）

燃料電池による水素利用技術としてのオプションになる。

・国際性　…○（普通）

・環境負荷　…◎（良い）

・社会の受容性　…◎（良い）

CO_2を回収するということで受け入れやすいだろう。

・社会的な波及効果　…◎（良い）

燃料電池技術への波及はある。

⑤ 水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

＜検討内容＞

・高温域での触媒材料は難しく、研究としてはおもしろい。

・高温域で大規模に発電させる場合に、触媒燃焼だとホットスポットができず等温燃焼に近いので、エクセルギー損失が少ない。それがうまくいったら確かにいい。

＜評価内容＞

・技術分類　…長期小規模（Ⅲ型）

高温域をねらうとすると長期。

・ポテンシャル　…○（普通）

火炎燃焼に比べると触媒燃焼の速度は遅いから、燃やす量が制限されて高負荷ができにくいだろう。そうすると大規模なガスタービンには難しく、既存の大規模発電システムに取って代わることはないだろう。

・性能　…◎（良い）

うまく触媒が使えたら性能は良い。NO_X排出も抑制できる。

・新規性　…○（普通）

・コストパフォーマンス　…◎（良い）

・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…○（普通）

水素利用技術。

・国際性　…○（普通）

・環境負荷　…○（普通）

触媒材料が環境に及ぼす影響はないとはいえない。

・社会の受容性　…○（普通）

・社会的な波及効果　…◎（良い）

高温域をねらっているのであれば波及はある。

⑥ 水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発

＜検討内容＞

・大面積で複雑な形状を有する薄膜の製作が可能になれば、低コストで大量生産が可能になるであろう。

＜評価内容＞

・技術分類　…長期小規模（Ⅲ型）

・ポテンシャル　…○（普通）

・性能　…◎（良い）

他の方法と比較して技術的な性能が上がる。（コストが下がる）

・新規性　…◎（良い）

・コストパフォーマンス　…◎（良い）

・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…○（普通）

燃料電池は水素利用技術。

・国際性　…○（普通）

・環境負荷　…◎（良い）

水溶液合成法だから、従来のCVD法等のようには高エネルギーを使わない。

・社会の受容性　…◎（良い）

・社会的な波及効果　…◎（良い）

⑦ 移動式排熱回収水素エネルギー生成システム

＜検討内容＞

・実際に排熱があって、その何割かでも使える可能性があるなら、経済性はつきまとうが、効率の問題ではなく利用した方がいい。

・厳密に議論すれば、熱電発電にしても効率はどうか、もっと良い材料はないか、設備の割には全体効率が低くないかとか、いろいろ議論があり得る。ただ、今でもシステム化して現実に動く、見えるものができ、それが将来まったく役立たないというものでない限り、この程度の予算でできるならおもしろい。

＜評価内容＞

・技術分類　…短期小規模（Ｉ型）

・ポテンシャル　…○（普通）

車載のシステムだから取り扱うエネルギーの総量はそれほど多くはないだろう。

・性能　…○（普通）
・新規性　…◎（良い）
・コストパフォーマンス　…◎（良い）
・ＷＥ－ＮＥＴとの整合性　…◎（良い）

捨てられているエネルギーを利用して水素製造を行う。

・国際性　…○（普通）
・環境負荷　…○（普通）

熱電素子等には重金属が使われている。

・社会の受容性　…◎（良い）
・社会的な波及効果　…◎（良い）

(3) 採点評価結果

前項までで得られた各評価項目の重みと評価項目毎の採点結果とを掛け合わせた加重和により、提案技術の得点計算を行った。計算結果は次の通り。

① メタノール発電タービンシステム　…7.237点
② 10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計　…6.912点
③ 風力発電のポテンシャル調査　…4.576点
④ CO_2循環メタノール燃料電池　…6.786点
⑤ 水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討　…5.352点
⑥ 水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発　…7.071点
⑦ 移動式排熱回収水素エネルギー生成システム　…6.766点

昨年度までの評価分もふくめて、今までに採点評価した全提案技術について、得点順に一覧表にしたものを表2.2－1に示す。

表2.2－1　ＡＨＰを使った採点評価結果一覧表

順位	提案番号	提案技術	提案者	分類	得点	備　考
1	6-10	水素－酸素内燃型スターリング機関の解析・評価	通商産業省工業技術院機械技術研究所	Ⅲ	7.356	・H8概念検討実施
2	9- 1	波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造	豊橋技術科学大学	Ⅳ	7.341	・H9概念検討実施
3	9- 3	メタノール発電タービンシステム	株式会社東芝	Ⅱ	7.237	今回評価実施分
4	7- 2	Hydrogen Production by Solid Oxide Electrolysis	Westinghouse Electric Corporation	Ⅳ	7.155	・H8概念検討実施
5	7- 3	Development of Magnetic Refrigeration Technology for Liquefaction of Hydrogen	University of Quebec	Ⅲ	7.119	・H9概念検討実施
6	10- 5	水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物燃料電池リバーシブルシステムの開発	京都大学	Ⅲ	7.071	今回評価実施分
7	6- 1	Solar Thermal Hydrogen Production with Iron Sponge Technology	Daimler-Benz Aerospace AG	Ⅳ	7.017	・H7, H8概念検討実施
8	10- 1	10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計	東京大学	Ⅳ	6.912	今回評価実施分
9	6- 5	層状化合物による水分解用光触媒の開発	株式会社ニコン	Ⅲ	6.852	・H8光変換プロセス比較の概念検討実施
	5- 1	光触媒を用いた水素製造技術	住友金属鉱山株式会社	Ⅲ	6.852	・H8光変換プロセス比較の概念検討実施
11	10- 3	CO_2循環メタノール燃料電池	通商産業省工業技術院電子技術総合研究所	Ⅳ	6.786	今回評価実施分
12	10- 6	移動式排熱回収水素エネルギー生成システム	大阪大学	Ⅰ	6.766	今回評価実施分
13	6- 2	太陽熱を利用したUT-3熱化学分解法による水素製造	東京大学	Ⅳ	6.747	
14	5- 2	太陽エネルギーを利用した水素製造技術	中部電力株式会社	Ⅲ	6.714	・H8光変換プロセス比較の概念検討実施
15	9- 2	Hydrogen Storage via Reversible Fullerene Hydrogenation at Moderate Temperatures Catalyzed by Liquid Hydride Complex	University of Hawaii	Ⅲ	5.661	
16	10- 4	水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討	九州大学	Ⅲ	5.352	今回評価実施分
17	6- 3	三相流動層電極を用いた水素貯蔵機能を持つ水電解－燃料電池システム	東京大学	Ⅲ	5.016	
18	5- 9	高表面積活性炭による水素貯蔵	関西熱化学株式会社	Ⅰ	5.005	
19	5-10	ニッケルを使用する水素燃焼システム	住友金属鉱山株式会社	Ⅳ	4.854	
20	6- 4	固体電解質流動層による水電解	東京大学	Ⅲ	4.824	
21	6- 8	鉄複合酸化物光触媒による二酸化炭素の還元と水の分解	熊本大学	Ⅲ	4.713	・H8光変換プロセス比較の概念検討実施
22	10- 2	風力発電のポテンシャル調査	東京大学	Ⅰ	4.576	今回評価実施分
23	7- 1	独立分散型水素エネルギーシステム	通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所	Ⅰ	4.429	
24	5- 3	スラッシュ水素	石川島播磨重工業株式会社	Ⅱ	4.072	
	5- 4	スラッシュ水素	岩谷産業株式会社	Ⅱ	4.072	
	5- 5	スラッシュ水素	日本酸素株式会社	Ⅱ	4.072	
	5- 6	スラッシュ水素	三菱重工業株式会社	Ⅱ	4.072	
28	5- 7	水素輸送媒体としてのメタンの変換技術	東北電力株式会社	Ⅱ	2.395	
	5- 8	水素のメタンへの変換技術	株式会社日立製作所	Ⅱ	2.395	

2.2.2 委員会における調整評価

ＡＨＰを使った採点評価の後、さらにサブタスク９委員会において提案技術の評価を行った。

① メタノール発電タービンシステム

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討件名とする。

＜検討内容＞

・CO_2循環型のグローバルシステムとリンクして見るのではなく、メタノール発電のところだけ見ると、高効率であり発電技術として興味ある。従来のガスタービンが空気燃焼でオープンシステムになっているのを、酸素燃焼でクローズドにすることで効率を上げ、作動媒体が水蒸気と炭酸ガスだけになることで炭酸ガスの分離を容易にする。システム評価をしっかりやって酸素製造のところを含んでも現在のオープンサイクルのガスタービンより効率が良くなる可能性があるかどうかをはっきりさせる必要がある。

・CO_2循環型のグローバルシステムの提案というよりは、水素燃焼タービンに至る前の段階の水素リッチガスを燃やす発電技術で、このサイクルでどの程度発電効率を上げられるかがポイント。

・ＷＥ－ＮＥＴに至る中間段階ではメタノールを使うこともあり得る。

・予算の問題もあるだろうが、燃料電池も含めてメタノールを燃料に使ったCO_2回収型の高効率発電システムの横並び評価に広げられるとよい。

② 10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討件名とする。

＜検討内容＞

・太陽電池は、現在のように半導体用シリコンウエハーの副生産物をシリコン供給源とする方法では、もう生産が需要に追いつかない状況にある。これくらいのことをしないと抜本的に安くならないということで、概念設計をしておく意味はあると考える。

・以下の理由から、サブタスク９で実施してもよい内容である。

ａ．他のプロジェクトと具体的中身について重複することはない。

ｂ．先駆的研究である。

ｃ．ＷＥ－ＮＥＴでは太陽光からの水素も視野に入れている。

③ 風力発電のポテンシャル調査

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討としてはペンディングとする。

＜検討内容＞

・アメリカで蓄積を考慮に入れた風力のポテンシャルを極めて大きく見積もっている。評価とは別に、日本、オーストラリア、中国のポテンシャルをきちんと押さえておく必要はある。

④ CO_2循環メタノール燃料電池

＜結　　論＞

「①メタノール発電タービンシステム」の範囲を少し広げ、メタノールを燃料に使ったCO_2回収型の高効率発電システムの横並び評価ということで、燃料電池の一例についても検討を行う。

＜検討内容＞

・メタノールを燃料として改質して燃料電池を動かすと、空気を使うが空気極と燃料極は混ざらないのでCO_2はそのまま出てくるからCO_2回収が容易である。

・酸素分離の必要がないため、確かにメリットはあると思う。酸素分離で効率が5%ほども落ちるが、燃料電池を空気で発電した場合は、酸素の時より1%程度効率が落ちるだけである。

・CO_2回収型のメタノール燃料発電システムとして、「①メタノール発電タービンシステム」と「④CO_2循環メタノール燃料電池」を横並び評価するとよい。

・第Ⅱ期では「システム研究」というタスクが考えられており、そこでは、今までのＷＥ－ＮＥＴのように水素を大量に運んでくるだけでなく、この提案のような多様なシステムを想定して評価しようとしている。その中で検討することも考えられる。

⑤ 水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討件名とする。

＜検討内容＞

・低温域での水素燃焼用触媒の研究は行われているが、この提案のポイントは高温域をねらったものであろう。高温で使える触媒材料というのは、将来的にも興味深い。

・提案書が、触媒の開発のところに重点を置いた記述で、どういうところに適用可能でどういうシステムを想定しているかというところの記述がほとんどないため、その辺のイメージがよく分からない。ＡＨＰを使った採点評価において得点が低かったのは、システムのイメージがよく分からなかったためだろう。

⑥ 水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物燃料電池リバーシブルシステムの開発

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討件名とする。

＜検討内容＞

・提案されている水溶液合成法によるセル製作とリバーシブルセルとの関係が不鮮明。リバーシブルセルの課題は何であって、それを解決するために本提案の手法が有効である、という論理が必要だが、提案はこのような論理構成になっていない。単に燃料電池または電解セルの作り方の提案のように見える。

・この提案の目的は、安く燃料電池または電解セルを作ることだろう。

⑦ 移動式排熱回収水素エネルギー生成システム

＜結　　論＞

平成10年度の概念検討としてはペンディングとする。

＜検討内容＞

・熱電をやるのなら、熱電のところの設計を徹底的にやってもらった方がよい。熱電発電がどういうふうに使いうるかを具体例で、熱伝導率・厚さがいくつで、どこにどれだけの温度差がついて…、これは非常に難しい。

・熱電発電の最大の問題点は、熱電素子に必要な温度勾配を持たせるような設計が可能かどうかである。実際問題として、これは非常に難しい。熱電発電の設計をしてみると、温度差が熱電素子に付かず、周りに付いてしまう。熱電素子に温度差を付けようとすると、熱電素子がどんどん厚くなってしまい、なかなか使えない。たとえば、熱が逃げているところに熱電素子を付ければ電気が少しでも得られるだろうと考え、熱電素子を付け、他のところは一生懸命断熱する。そうすると、断熱材のところには温度差が付くが、熱電素子は半金属だから熱が逃げやすく温度差が付かない。温度差を付けようとすると熱電素子がどんどん厚くなる。それでも熱が逃げる。熱が逃げるから逃げた熱の一部が電気として取り出せるのである。それより、熱が逃げているところに熱電素子を使う代わりに、断熱材で熱が逃げないようにした方が熱源側機器にとって得になる。

第３章　革新的・先導的技術の研究

要　旨

本研究では、さらにその実現可能性を調査する必要があると判断された新技術について、概念検討を実施している。

平成10年度は、平成９年度に実施した３件の概念検討結果の評価を行った。さらに、この概念検討結果評価から派生した追加検討項目および前章での提案技術評価結果をもとに、本年度の概念検討項目を選定し、５件の概念検討を実施した。

3.1 平成９年度概念検討結果の評価

平成９年度に実施した３件の概念検討結果について、調査研究した新技術の今後の取り扱い等の観点から、第１回委員会において検討、評価した。(概念検討報告書は平成９年度報告書の巻末に付録として掲載)

表3.1－１　平成９年度に実施した概念検討

テーマ	依頼先
波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造	豊橋技術科学大学
磁気冷凍技術による大規模な水素液化の経済性評価	University of Victoria
バイオマス水素の可能性検討	東京大学

3.1.1 波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造

(1) 目　的

提案「9-1 波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性についてさらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

太陽光を太陽電池用と集熱用に分ける選択透過反射膜等の波長帯域別分離技術の可能性の調査、太陽エネルギーを有効利用する高温水蒸気電解のシステム構成と効率の検討。

(3) 評価結果

a．結　論

今回検討したシステムでは熱を使い切れずに捨てている結果になったが、熱利用分を増大させる要素技術を取り入れれば、さらに効率が向上する。また、選択透過反射膜を利用したシステムがどの程度良いかどうかを判断するためには、他の種々の太陽エネルギー利用水素製造システムと比較し、評価する必要がある。したがって、平成10年度に概念検討「太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討」を実施する。

b．検討内容

・選択透過反射膜に関しては、アモルファスシリコン太陽電池との組み合わせでは現在でもかなり良いものがあるが、結晶シリコン太陽電池との組み合わせでは今のところは良いものはないなど、この報告で明らかになったと評価できる。問題は、高温水蒸気電解と組み合わせた場合のシステムをどう評価するかである。このシステムだけの話をしていたのでは、これがどの程度良いものかどうか評価できないため、他のオプションとの比較を行う必要がある。

・集光で1000℃というのは大変だが、その必要があるのかどうか、電流密度を上げたらどうなるかである。簡単に書いているが、集光鏡による集熱で1000℃の蒸気を供給するのは非常に難しい。スタート時に1000℃まで立ち上げることは必要だが、一度立ち上げたら、電流密度を上げれば自分自身の発熱で温度をキープできるのではないか。

・アモルファスシリコン太陽電池だけだと効率10%のものが、波長を分けて熱を高温水蒸気電解で使うことによって5%アップして15%になる。しかし、今のシステムだと圧倒的に熱が余ってしまう。これは、太陽電池の効率が低すぎるてマッチングしないためである（発生電力が少ないため、それに比例して高温水蒸気電解で利用できる熱が少なくなり、エネルギー利用効率が低下している)。余っている熱を使えるシステムをもう一つ組み込めれば別だが。

・最初の問題提起は、波長帯域別に太陽エネルギーをうまく使えるシステムを組むとどうなるかというところから出発した。必ずしもアウトプットが水素でなくても良かった。太陽電池でも発電し、熱を使ってスターリングエンジン等でも発電するともっと効率が良くなるかもしれない。水素が必要だったら、その電気を使って固体高分子型水電解で作ればよい。そうすれば、1000℃もの温度も必要なくなるのではないか。高温水蒸気電解を組み合わせる必然性があるのかどうか、他のオプションとの比較をする必要がある。

・アモルファスシリコン太陽電池と選択透過反射膜を組み合わせる場合には、波長を730nmで分けるが、この時エネルギーは50：50に分けられる。太陽電池への入力50の内10が電気に変換されるのだから、その波長だけに関してみれば20%の効率である。例えば全波長での効率は必ずしも良くなくても、もっと短波長側だけを100%近く変換できる太陽電池があれば、選択透過反射膜との組み合わせでもっと効率が上がる可能性がある。つまり、これは波長のマッチングの問題で、マッチングしたところの太陽電池の効率が、トータル熱として熱発電した時の効率より高いと、選択透過反射膜との組み合わせのメリットがある。

・選択透過反射膜については、カットオフ波長を決定する物性、カットオフ波長シフトの可能性、太陽エネルギー有効利用に適した選択透過反射膜の将来見通し、技術的課題の抽出などをさらに調査する必要がある。

3.1.2 磁気冷凍技術による大規模な水素液化の経済性評価

(1) 目　的

提案「7-3 Development of Magnetic Refrigeration Technology for Liquefaction of Hydrogen」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性、経済性についてさらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

水素の磁気液化システムの概念設計、大規模な水素液化システムと既存液化システムとの経済性比較。

(3) 評価結果

a．結　論

磁気冷凍は、水素液化装置として効率の面でも設備費の面でもガス冷凍を大きく凌ぐ可能性を秘めた興味ある技術であり、300Kから20Kまで磁気冷凍だけで冷却するアイデアも革新的である。ただし、大量のヘリウムと高速回転する磁性材料デバイス間の高速熱交換の工業的可能性等に不明な点があり、今後の検討課題である。

b．検討内容

・ＷＥ－ＮＥＴでは300t/日規模のガス冷凍サイクル液化装置の設備費を490億円と見積もっているが、同規模の磁気冷凍サイクル液化装置がUS$100milion(=120億円)で、しかも高効率(約60%)だとすると非常に優れている。

・熱交換流体として使っている圧縮ヘリウムガスの循環量が最大109kg/sで、このように大流量のヘリウムと8Hzもの速さで回転する蓄冷器の磁気冷媒とが熱交換することになるが、熱容量等を考えて熱交換がスムーズにできるのだろうか。

・技術としては興味深いが、今ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの中でこの研究を進めるインパクトがあるかどうかが問題である。液化水素を巨大タンカーで海外から運んで水素燃焼タービンで大量に消費するのはかなり先であるため、大規模な液化水素を扱う技術について今から研究開発に着手しなければいけないかどうかである。ただ、将来のための技術として今から少しずつ積み上げるというやり方はある。少ない予算でじっくり構えてやるか、それとも今はまだ着手する段階でないとして休止するかのどちらかであろう。

・磁気冷凍の扱いについて、サブタスク５とコンタクトしたが、サブタスク５で扱う場合は、かなりオブリゲーションを背負うことになるので、それにはまだ少し荷が重いとサブタスク５では感じている。ＷＥ－ＮＥＴの今後の展開の中で整合性に問題があるが、サブタスク９で拾い上げた技術で内容的にも非常に興味深く、優れた部分を持っているという意味では、サブタスク９で扱った方がよいと思う。

3.1.3 バイオマス水素の可能性検討

(1) 目　的

欧米は、再生可能エネルギーとしてバイオマスに大きな関心を寄せている。また、平成８年度に実施した概念検討「光変換プロセスのシステム効率の比較」でもバイオマスの可能性が指摘されている。そこで、バイオマス水素の可能性について検討する。

(2) 研究内容

海外および日本におけるバイオマスの資源としてのポテンシャル、水素へのバイオマス変換技術、水素以外へのバイオマス変換技術、バイオマス水素の経済性の検討。

(3) 評価結果

a．結　論

包括的にバイオマスの資源および技術の現状を調査し、貴重な情報が得られた。当面、コスト的には、水素への変換よりも燃料油など相対的に有利な変換方法が示唆されているが、水素への変換もエネルギー回収期間は十分短く、エネルギー的には十分成立する。得られた情報は、ＷＥ－ＮＥＴの水素導入戦略・シナリオ検討などに活用したい。

b．検討内容

・バイオマスのエネルギー資源としての供給ポテンシャルの検討を行い、さらに、バイオマスから水素および水素以外への変換技術、経済性を比較評価した報告書であり、貴重な情報が得られたと評価できる。このよに同一の技術カテゴリに属する様々なシステムを対等な条件の下、横並びで比較評価する形で整理した情報は今まであまりなく、水素導入戦略・シナリオ検討など、水素の将来見通しを立てる上で有用な情報が得られた。

・バイオマスからのエネルギー変換形態としては、水素よりも、液化油、エタノールの方が低コストであることが報告されている。ただし、バイオマスから水素への変換もエネルギー的には十分成り立つ。つまり、投入エネルギーに対して十分大量のエネルギーを取り出すことが可能である。

・ここで考えたバイオマス変換プロセスにのせるには、バイオマスの規模もある程度大きくないといけない。日本のバイオマスをこのプロセスにのせるのは難しい。

・日本の場合には、人件費、土地代が高いため、コストが増加し、経済的にかなり困難であろう。

・バイオマス供給ポテンシャルは、バイオマス残さとしてはかなりある。しかし、ここで検討したバイオマス変換プロセスに供給するために、新たにエネルギープランテーションを行おうとすると、アマゾンを相当開発することを考えざるを得ない。

3.2 平成10年度の概念検討

第２章での提案技術評価結果および3.1項での平成９年度概念検討結果評価をもとに、平成10年度の概念検討項目を選定し、５件の概念検討を実施した。

概念検討は、第２回委員会において検討状況の発表を行い、その時の委員会の指摘事項を踏まえて最終報告書が作成された（付録として巻末に掲載）。

概念検討結果については、調査した新技術の今後の取り扱い等の観点から、第３回委員会において検討、評価した。

表3.2－１　平成10年度の概念検討

テーマ	依頼先
太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討	豊橋技術科学大学
メタノール発電システムに関する調査	株式会社東芝
10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計	東京大学
水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討	九州大学
水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価	京都大学

3.2.1 太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討

(1) 目　的

平成９年度に実施した概念検討「波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造の検討」では明確にならなかった点について、さらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

a．現状の選択透過反射膜の特性調査、選択透過反射膜のカットオフ波長を決定する物性、カットオフ波長シフトの可能性、太陽エネルギー有効利用に適した選択透過反射膜の将来見通し、技術的課題抽出。

b．太陽エネルギーを有効利用する水素製造法として、選択透過反射膜＋太陽電池＋高温水蒸気電解システムと、その他有効と思われるシステムについての効率および経済性の比較検討。

(3) 評価結果

a．結　論

当初期待した太陽光を選択透過反射膜で太陽電池用と熱利用用とに波長帯域別に分離して利用するシステムよりも、選択透過反射膜は使わず、反射鏡で集熱してスター

リングエンジンで発電するシステムの方が、効率の面からもエネルギー回収期間の面からも優れているという結果になった。スターリングエンジンの効率が48%と太陽電池より高効率であることから、極めて常識的なことを追認したことになったが、太陽エネルギーを有効利用する水素製造とはどのようなシステムになるかを明らかにできた。ＷＥ－ＮＥＴでの選択透過反射膜利用水素製造システムの研究はこれで終了とし、基礎研究段階への移行は行わないものとする。

b．検討内容

・当初期待した太陽光を選択透過反射膜で太陽電池用と熱利用用とに波長帯域別に分離して利用するシステムよりも、選択透過反射膜は使わず、反射鏡で集熱してスターリングエンジンで発電するシステムの方が優れているという、あまりおもしろい結果にはならなった。
・今回の検討では、スターリングエンジンの効率が48%で、太陽電池よりはるかに高い効率だから、何を使ってもスターリングエンジンで変換した方が一番よいという結果になった。
・極めて常識的なことを追認したことになったが、太陽エネルギーを有効利用すると考えられる様々なシステムを横並びで比較、評価した上での結果であり、このように詳細に検討したこと自体に意義がある。

3.2.2 メタノール発電システムに関する調査

(1) 目　的

提案「9-3 メタノール発電タービンシステム」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性についてさらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

メタノールを燃料とした各種の二酸化炭素回収型発電システムについて、効率、経済性を比較評価する。

(3) 評価結果

a．結　論

既存のLNG火力発電をやや上回る効率を持った、メタノールを燃料とした二酸化炭素回収型発電システムを構築できることが分かった。また、メタノール発電サイクルは、経済性の面において天然ガスとほぼ同等であることが分かった。この技術は、ＷＥ－ＮＥＴに至る中間段階の発電技術として検討に値すると思われる。今後、別プロジェクトとして計画中の「二酸化炭素回収対応クローズド型高効率ガスタービン」プロジェクトに検討を委ね、その状況を見守ることとする。

3.2.3 10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計

(1) 目　的

提案「10-1 高変換効率太陽電池の高効率生産システム」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性についてさらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

10GW/y規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の高効率生産システムの概念設計を行い、エネルギー効率とコストの両面から評価する。

(3) 評価結果

a．結　論

薄膜結晶Si太陽電池の製造方法として、原料ガスと基板のリサイクルを考慮した気相成長法による大規模製造プロセスが提案され、太陽電池モジュールに占めるSiウエハコストを大幅に低減できることが明らかになった。太陽光発電システムとしての経済性向上のためには、ウエハ製造工程だけでなく、モジュール組立工程、架台等のコスト低減を図る必要があるが、Siウエハコスト低減はそのためのインセンティブになる。太陽電池－水電解による水素製造の経済的実現可能性を高める技術であり、得られた情報は、ＷＥ－ＮＥＴの水素導入戦略・シナリオ検討などに活用したい。

b．検討内容

・『この検討で安くなるのはセルの価格だから、例えば屋根に載せるには、いろいろな付随のコストがかかる。現時点でパネルの価格と付帯設備の価格とが同じくらいである。それで、セルが安くなっても、付帯設備は安くならない。さらに、大規模太陽電池発電所を作る場合、いくらセルが安くなっても架台の価格などが安くならない。』という言い方はある。しかし、『これが安くなれば、こっちも安くなるというふうに、インセンティブが働くと思う。だから、この部分が安くなると、ガラスが高いのが目につくとか、そのような形でだんだん少しずつ全体が安くなると思う。セルは、その中の一番のポイントだと思う。そういう意味では、太陽電池の価格は、まだまだ安くなり得る可能性はある。』という言い方はできる。

・セルのコストは安くなり、今回の検討結果の価格になったとし、その他のものは現時点のコストとすると、家庭用で300万円のものが200万円になるだろう。大きなインパクトがある。

・欧米では、太陽電池－水電解システムで水素製造し、自動車を走らせるシステムの実証を行っているが、コスト計算すると他の方法に比べて非常に高い水素になり、ペイしないが、このようなシステムの可能性が出てくるかもしれない。例えば、今

回の検討をベースにして、架台も含めて大規模発電に展開した時にコストがどの程度になるとか見直し、将来のシステム検討する時のデータとして活用できればよい。

3.2.4 水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

(1) 目　的

提案「10-4 水素燃焼用触媒材料調査と触媒燃焼システム検討」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性についてさらに詳細な概念検討を実施する。

(2) 研究内容

高温触媒燃焼の動向調査、水素の低温酸化活性に優れる複合酸化物触媒材料の調査、高い耐熱性を有する触媒材料の調査、触媒燃焼システムの設計と評価。

(3) 評価結果

a．結　論

水素の触媒燃焼では、触媒材料と反応条件の最適化により室温から1000℃までの幅広い温度において燃焼速度を制御できる可能性があることが示された。また、その特長を生かした有力な利用法の一つとして、等温膨張燃焼を行うことで比較的低い燃焼温度でも高効率が得られるガスタービンのアイデアが示された。この等温膨張燃焼ガスタービンは、水素利用技術として大きな可能性を秘めており、今後、ガスタービンの具体的なシステムイメージを明確にするとともに、等温膨張燃焼の実現可能性など、さらに検討する必要がある。

b．検討内容

・このようなものが基礎研究によいのかもしれない。ただし、実験する前に、もう少し評価した方がよい。たとえば、触媒の反応速度の温度依存性や活性が与えられた時に、そこでどの程度の圧損になるかとか。そのようなことが評価できればよい。
・それには、タービンのサイクル計算を行えばよいのではないか。そうすれば、どのような触媒スペックが必要になるかというのが分かる。同時に、効率が実際にどの程度になりそうだというのが分かる。
・このようなアイデアが出たら、そのようなシステム設計をすべきである。そうすれば、今ある触媒ではどうしようもないのか、あるいはもう少し活性の高い触媒ができれば可能性があるのかなどが分かる。まずは、お金を掛けた詳細設計に近いＦＳを行うべきである。基礎研究というのは、必ずしもすぐ実験を行うものではなく、このような詳細設計後に必要なら実験に入るというテーマであってよい。
・原理は皆、比較的よく分かるが、等温で膨張できるかの実験などやりだしたら大変である。まず、どういうものがあればうまくいくのかという設計をして、必要なら

実験に入るというのが、絶対に大事なアプローチである。

・これは一種の熱機関の理想形だから、研究を続けることを考えた方がよい。

3.2.5 水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価

(1) 目　的

提案「10-5 水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製」が高く評価されたため、提案技術の実現可能性についてさらに詳細な検討を実施する。

(2) 研究内容

水溶液合成法を用いた高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価

(3) 評価結果

a．結　論

可能性を秘めた技術ではあるが、水溶液中からの電解質材料が合成できたとはいうものの、現状では粒子が析出し薄膜ができかけた段階である。さらに、常温の水溶液中でできた膜を実際に高温で使用するためには、収縮・変形・亀裂等の解決すべき課題も考えられる。当面はＷＥ－ＮＥＴプロジェクトでは取り上げず、研究開発動向の情報収集にとどめる。

b．検討内容

・コスト試算結果が一人歩きするようなことがないか気になる。現時点ではまだ膜ができていないのに、水溶液合成法でＥＶＤ法と同じ電解質ができたとすると、あるいはプラズマ溶射法と同じ空気極ができたとすると、水溶液合成法ではこれだけ安くなるという評価である。

・膜がきれいにできていないのに、システム設計してコスト評価して下さいというのは、少し無理のあるお願いだったかもしれない。

第４章　新規開発分野・項目の検討

要　旨

これは、本研究の目標であるＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、「新規開発分野・項目の提言」に至るためのものである。

平成10年度は、平成９年度に調査した水素エネルギー関連文献について、ＷＥ－ＮＥＴとして取り上げる価値がある技術かどうかのスクリーニングを実施した。さらに、本年度は第Ｉ期最終年度であり、第Ｉ期全体を通して評価を行い、これまでの調査・研究により得られた新技術の動向を踏まえて、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補を選定した。

4.1 水素エネルギー関連文献調査

平成９年度は、水素に関してどのような研究が行われているのか、有望な技術とはどのような方面に考えられるのか、を検討するため、技術分野毎の水素エネルギー関連文献調査を実施し、451件の文献を抽出した。（詳細は平成９年度報告書参照）

平成９年度に実施した文献調査は、コンピュータを使って、技術分野毎のキーワードの組合せで機械的に文献を検索、抽出する方法を採っている。そこで、平成10年度は、ＷＥ－ＮＥＴとして取り上げる価値がある技術かどうか（ＷＥ－ＮＥＴへの適合性、水素の社会導入へのインパクト、新規性等）の観点からスクリーニングを実施した。スクリーニング結果を表4.1－１に示す。

結果的には、ＷＥ－ＮＥＴとして新たに取り上げる価値がある技術は見出せなかった。今回の文献検索方法では、本当に「革新的な」というのがキーワードで拾えなくて抜けている可能性もある。もとより、エネルギーに関する問題であり、原理的に新しいというものは簡単には見つからなかった。

表4.1－１　水素エネルギー関連文献のスクリーニング結果

スクリーニング項目	ふるい落とされた数
２分野以上で重複してカウントしていたもの	４３
ＷＥ－ＮＥＴとは無関係のもの	９８
ＷＥ－ＮＥＴとの整合性に問題があるもの	３０
新規性なし	１４８
他のサブタスクで取り扱っている範疇のもの	１０９
特殊分野の水素利用など、波及効果やインパクトのないもの	１７
悪い結果になってしまったという論文	２
既にサブタスク９で調査・収集したりしているものと同様のもの	４
合　計	４５１

4.2 ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術の検討

本年度は第Ｉ期最終年度であり、第Ｉ期全体を通して評価を行い、これまでの調査・研究により得られた新技術の動向を踏まえて、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補として次の２件を選定した。

①磁気冷凍による水素液化　［水素液化技術］

②触媒燃焼ガスタービン　［水素利用技術］

ただし、基礎研究着手は第Ⅱ期２年次（平成12年度）からの計画であるため、それまでの間にまだ他に基礎研究の有力なテーマが出てくる可能性があることを考慮し、最終決定は第Ⅱ期初年度（平成11年度）に実施することとした。

以下に、サブタスク９委員会での検討内容を示す。

4.2.1 検討内容

(1) 磁気冷凍による水素液化　［水素液化技術］

- 平成９年度に実施した磁気冷凍による水素液化の概念検討結果は、我々委員の評判は良かった。ガス冷凍に代わる水素液化技術として大きな可能性を秘めている。
- WE-NETの壮大な構想を背景に、300t/day規模の大型装置の概念設計をしたため、少し無理がかかったところもあると思うが、指摘されているヘリウムと回転する磁性材料デバイス間の熱交換の問題も含めて、小型の方がより有利に対応できることもあるので、規模にとらわれず、要するに300Kから20Kまで全て磁気冷凍で水素を液化するという技術を育てるという意味で、基礎研究をやってみたいという気はある。
- Ⅱ期計画の水素供給ステーションでは液体水素は考えていないので、現時点でのWE-NETとの直接のリンケージは取りにくい。しかし、ダイムラー・クライスラーはNECAR4の搭載燃料を液体水素にすると言っているから、いろいろなオプションという意味では、液体水素は当然あり得る。
- ビクトリア大学の磁気冷凍の研究は、主としてメタンの液化である程度商売になっているため、水素については少しやっている程度で、本格的にはこちらの予算があれば水素の液化もやってみせる、という状況である。

(2) 触媒燃焼ガスタービン　［水素利用技術］

- 平成10年度に実施した触媒燃焼の概念検討においてアイデアが示された触媒燃焼ガスタービンは、従来不可能と考えられていた等温膨張燃焼ガスタービンサイクルを実現し高効率を達成しようというものであり、基礎研究のテーマとして有望である。
- 基礎研究はH12年度からなので、H11年度に概念検討を、ある意味では詳細検討のスペックを作るというような形で続けたらいいのではないか。H11年度に詰めた上で、さらに展開すべきということなら、H12年度から基礎研究に着手することにするのがよい。

(3) カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーによる水素貯蔵［水素貯蔵技術］

・平成10年度の海外調査（報告書は巻末に付録として掲載）で情報収集した、カーボンナノチューブおよびグラファイトナノファイバーは、水素貯蔵材料としての可能性が最近話題になっている。

・米国ＮＲＥＬ(National Renewable Energy Laboratory)のナノチューブは、室温で10%ぐらいまで貯蔵できる可能性があると言っている。確かなところはもう少し研究が必要かもしれないが、おもしろい。

・米国Northeastern大学のグラファイトナノファイバーは、水素吸蔵量が67.55wt%と言っており、話半分どころか、一桁少なくてもものすごい水素吸蔵量である。材料そのものは電子顕微鏡などの解析でしっかりしているが、吸着実験に問題があるのではないかということで、世界中で追試が行われている。まもなく、その結果が分かると思う。

・自動車の燃料タンクなどへの適用として有益である可能性がある。

(4)太陽電池セル-光電気化学セル一体型デバイスによる水素製造　［水素製造技術］

・平成10年度の海外調査（報告書は巻末に付録として掲載）で情報収集した、米国ＮＲＥＬの太陽電池セル-光電気化学セル一体型デバイスによる水素製造は、タンデム型半導体電極を用いる光電気化学的セルで可視光領域まで利用可能波長を拡大することで12.4%のエネルギー効率を達成しており、今後の動向を監視する必要があるのではないか。

・ガリウムやインジウムなど、資源量の少ない高価なものを使うのはＷＥ－ＮＥＴとしてはよくない。ガリウムを使えば太陽電池の効率が二十数%いくが、シリコンでも16%はいく。太陽電池の種類をいろいろやってみるのも問題であると思う。

第５章　今後の課題

要　旨

第Ｉ期における本研究の目標はほぼ達成できた。今後ともＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの有効性を保つためには、引き続き関連技術の動向を常に監視していく必要がある。

5.1 第Ｉ期６年間の自己評価

(1) 全般的評価

関連技術の動向を常に監視し、その中からＷＥ－ＮＥＴプロジェクトを有益に開発するものとして取り込みが必要になる可能性のある新技術を抽出、検討、評価することにより、磁気冷凍による水素液化などの有望なシーズを発掘するとともに、水素の将来見通しを立てる上で有益な情報をプロジェクトへ提供することができ、第Ｉ期における本研究の目標はほぼ達成できた。

(2) ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトへの寄与

ａ．プロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補を選定した。

ｂ．関連技術の動向を常に監視し、国内、国外を問わず、新規提案に対して常に窓口を開けて、ＷＥ－ＮＥＴシステムに取り入れる可能性のある革新技術の内容を評価することにより、ＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの先進性を担保することができた。また、海外からの提案技術は、5件であったが、提案についての引き合いはこの数倍はあり、国際協力プロジェクトとしてのＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの推進にも寄与できた。

(3) 成果の有用性

サブタスク９では、同一の技術カテゴリに属する様々なシステムを対等な条件の下で横並びで比較評価し、検討してきた。例えば、

・光変換プロセス（太陽電池、バイオマス、水の光分解）の効率および経済性比較

・バイオマスから各種燃料（水素、燃料油、ｴﾀﾉｰﾙ、ﾒﾀﾉｰﾙ）への変換の経済性比較

など。この様な形で整理した情報は今まであまりなく、水素の将来見通しを立てる上で有用な情報が得られ、プロジェクトに寄与できた。

5.2 今後の課題

現時点ではＷＥ－ＮＥＴプロジェクトで取り上げる必要はないと判断したものであっても、その後の研究開発の進捗によっては有望になる可能性もある。今後ともＷＥ－ＮＥＴプロジェクトの有効性を保つためには、関連技術の動向を常に監視していく必要がある。

Ⅲ　付　　録

WE－NET．サブタスク９　海外調査報告書（1／2）

項　　目	訪 問 先	訪問日	目　　的	対 応 者	概　　要
革新的、先導的技術に関する調査・研究 (WE-NETｻﾌﾞﾀｽｸ9) 期間： 平成10年10月25日 ～11月6日 参加者 福田健三 (エネ総研) 川本　忠 (エネ総研)	ミュンヘン空港 (ドイツ、ミュンヘン)	平成10年10月26日(月)	ミュンヘン空港の車両水素化計画における水素自動車、水素供給ステーションの開発状況、問題点、課題等の調査。	Mr. Frank Neumann (Munich Airport GmbH)	・水電解による水素ガス製造設備、タンクローリーによる液体水素受入設備、水素貯蔵設備、ディスペンサーからなる液体水素／圧縮水素ガス供給ステーションを建設し、水素エンジンバス３台、水素エンジン乗用車１台を空港内車両として運行するプロジェクト。 ・1998年11月から水素バス１台の運行で開始し、全面的な稼働は1999年３月の予定。1999～2000年の２年間運転試験を行う予定。 ・水素供給ステーションは無人。水素バスへは350barの圧縮水素ガスを、水素乗用車へは液体水素を供給する。特に、乗用車への液体水素補給は供給ロボットによる完全自動である。
	BMW社 (ドイツ、ミュンヘン)	平成10年10月27日(火)	水素自動車および関連技術の研究開発状況、課題等の調査	Dr. Franz J. Wetzel	・他の多くの自動車メーカーが燃料電池自動車を主体に開発を進めている中、水素エンジン車の開発を進めている理由は、効率とコストを考慮した結果ということであった。 ・既存のガソリン車並みの出力を目指し、80～150kW (=109～204PS)の水素エンジン車開発を進めており、現状の燃料電池車の出力50kW(=68PS)を大きく上回る。エンジンへの燃料供給・燃焼制御が鍵となる技術。 ・水素エンジンに供給されるのは水素ガスであるが、燃料搭載の容積効率の観点から、液体水素燃料タンクを選択している。液体水素の気化によるロスを少なくするための燃料系の研究開発には注目すべきものがあり、全自動供給システムの採用、カップリングの改良、燃料タンクの改良等により、燃料補給時のロスはゼロにしたとのこと。タンク容積140ﾘｯﾄﾙ、2.8cm厚スーパーインシュレーション断熱で、運転していない状態での液体水素の気化率は1～2%。
	Sydkraft社 Varnamo IGCCﾌﾟﾗﾝﾄ (ｽｳｪｰﾃﾞﾝ、ベーナム)	平成10年10月29日(木)	バイオマスの高効率利用として、また水素製造技術として期待されているバイオマスガス化複合発電プラントの開発状況調査	Mr. Magnus Neergaard	・木材チップを燃料とする世界初のバイオマスガス化複合発電プラント（発電容量6MW、地域暖房用熱供給9MW）で、バイオマスガス化複合発電の技術的・経済的可能性の確認、商業規模プラント設計のためのデータ採取を目的としたプロジェクトで、1996年～2000年の間運転する ・腐食の問題は生じていないが、原料、温度、圧力等の条件によって付着・堆積のトラブルが生じることがあり、燃料種毎に試験を積み重ねる必要がある。 ・ガス化装置は加圧流動床型で、950～1000℃、20barで燃料を熱分解しガス化する。発生ガスの発熱量は5.3～6.3MJ/Nm^3、成分（体積%）は CO　H_2　CH_4　CO_2　N_2 16～19%　9.5～12%　5.8～7.5%　14.4～17.5%　48～52% である。ここではガス化反応の酸素源として空気を用いているが、水素製造の目的のためには、空気を用いる代わりに純酸素用いる方が容積効率がよく、ガス精製も容易であるが、経済性比較を行う必要がある。

WE－NET．サブタスク９　海外調査報告書（2／2）

項　　目	訪　問　先	訪問日	目　　的	対　応　者	概　　要
	Northeastern University (アメリカ、ボストン)	平成10年11月2日(月)	グラファイトナノファイバーによる水素貯蔵研究の調査	Dr. Terry Baker Dr. Nelly M. Rodriguez	・ここではグラファイトナノファイバー(GNF)による水素貯蔵の研究を行っている。チューブ型、プレート型、ヘリングボーン型の３タイプのGNFを99%純度（1%は触媒）で作ることができ、実験結果から、ヘリングボーン型GNFが67.55wt%の水素吸蔵量を示したと報告している。これは信じがたいほどの水素吸蔵量であるが、実験装置および実物のGNF（かなりの量生成されていた）を見て実験手順の説明を受けた限りでは、安易に実験ミスとは考えられなかった。GNFのサンプルを市場に提供する（売る）用意があるとのことなので、他の研究者による検証が待たれる ・GNFは軽量で経済的な水素吸蔵材料として水素貯蔵システムへの利用の可能性を秘めており、今後も情報交換できるようお願いした。
	National Renewable Energy Laboratory (NREL) (アメリカ、デンバー)	平成10年11月4日(水)	NRELにおける水素研究の調査	Ms. Eileen Kalim Dr. Stefan Czernik Dr. Richard French Dr. Michael J. Heben Mr. Carl E. Bingham Dr. James M. Ohi	・NRELでのバイオマスからの水素製造は、①バイオマスを急速熱分解してバイオオイル製造→②バイオオイルを水蒸気改質して水素製造、という２ステップのプロセスを採用している。これは、輸送の容易なバイオオイルをバイオマス原料の豊富な地方で製造し、水素利用・流通インフラの整った場所に輸送した後水素に変換する、という考えに基づいている。バイオオイルの収量は75wt%（ドライベース）、バイオオイルの水蒸気改質による水素の収量は化学量論値の85%。急速熱分解によるバイオオイル製造技術は商業化に近い段階にあり、再生可能エネルギー起源の水素製造法の一つとして注目すべきものがある。 ・米国エネルギー省は、水素貯蔵エネルギー密度の目標を 6.5wt%、62kgH_2/m^3（=燃料電池自動車で500km走るのに必要な水素3.1kgを典型的なガソリンタンクの重量・体積で貯蔵するのに相当する値）に設定している。NRELでのカーボンナノチューブによる水素貯蔵研究では、直径 20Åのカーボンナノチューブで水素貯蔵エネルギー密度 4wt%、50kgH_2/m^3と目標に近づいている。 ・太陽光を使って水から水素を取り出すには、通常は太陽電池で発電し、その電気で水電解するという２ステップのプロセスであるが、NRELでは、半導体技術を応用して太陽電池と電解装置の２つの機能を１つのチップに作り込んだデバイスを開発し、変換効率12.40%を達成した。 ・NRELは水素エネルギー分野のみならず再生可能エネルギー分野全般にわたり高い研究開発能力を有する機関であり、今後も情報交換できるようお願いした。日本との共同研究実績も有しており、研究協力については歓迎するとのこと。

平成 10 年度新規提案(10- 1)

「10GW/y 規模の生産プロセスによる、高変換効率太陽電池の
高効率生産システムの概念設計」

昨年、バイオマスからの水素を検討したが、太陽電池についての検討が必要である。規模が一つの鍵。百万 kW 級の火力発電所に匹敵する量の太陽電池を１年で生産するためには、標記の規模になる。現在より３けた大きいシステムとなる。シリコンの生成量は、膜厚５０ミクロンの薄膜型で１万ﾄﾝ／年、結晶をスライスする場合には１０万ﾄﾝ／年となる。これまでの、半導体感覚の製造はあり得ないし、それを前提としたコスト評価とは相当異なるものとなる可能性が高い。しかしながら、こうした検討は全くなされていない。変換効率 25% のシリコン太陽電池を、鉄鋼、化学といったコモディティ製品並の高効率で製造するための大規模プロセスを、具体的に設計し、エネルギー効率、コストの両面から評価する。

平成 10 年度新規提案(10- 2)

「風力発電のポテンシャル調査」

風力発電に関しては、その資源量は水力と同程度とする見方がある。そうだとすると、水力と違いそれ自身には蓄積効果のない風力の資源量は限られたものになる。一方、最近米国で提出された、大統領科学技術諮問委員会／エネルギー研究開発パネルによる「２１世紀に向けた挑戦のための連邦政府エネルギー研究開発」と題する報告書のなかでは、「Wind and Storage」すなわち、蓄積を考慮に入れた風力のポテンシャルをきわめて大きいものと見積もっている。日本国内での資源量と、オーストラリア・中国などのポテンシャルを正しく評価しておくことは重要であろうと思われる。

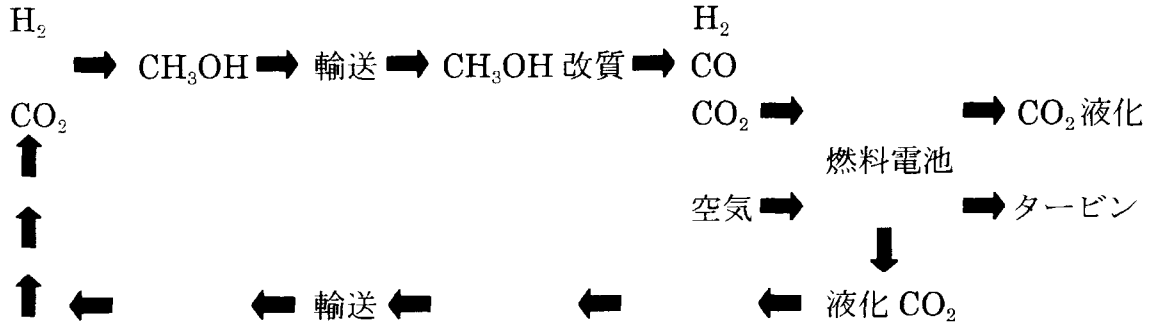
平成 10 年度新規提案(10- 3)

「CO_2循環メタノール燃料電池」

燃料電池は高効率で有害物質の排出が極めて少ないなどの優れた特性から世界各国で精力的に開発が進められている。燃料電池は発電の際、原理的に空気と燃料が混じらないため排出ガスに空気中の窒素が混入せず、二酸化炭素を分離・濃縮する際、比較的システムが簡単である。

CO_2循環メタノール燃料電池は、供給地において水素と二酸化炭素からメタノールを合成し、これを需要地に輸送し、需要地でメタノールを改質し燃料電池で発電するとともに排ガス中の二酸化炭素を液化し、これを供給地に輸送するシステムである。このシステムは水素輸送の WE-NET システムとは相違するが、燃料電池による水素利用技術の一つのオプションとして検討したい。

検討項目は、動作温度がそれぞれ異なる、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池とメタノール改質器を組み合わせ、燃料極の排ガス中の二酸化炭素を液化するシステムの、発電規模別の熱バランス、発電効率、水素輸送 WE-NET システムとの比較などである。



平成 10 年度新規提案(10- 4)

調査研究課題名：水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

触媒燃焼は燃焼温度に応じて白金かいろ、水素燃焼器などの低温型（室温～300℃）、触媒バーナー、石油ストーブ、脱臭装置、自動車排ガス浄化などの中温型（300℃～800℃）および発電用、暖房機用、自動車用のガスタービン、ボイラーなどの高温型（800℃～1500℃）に分類される。触媒燃焼の特徴は通常の火炎燃焼と比較して以下のような特徴を有する。

長所:
（１）燃焼温度が低くNOx発生量が少ない。
（２）希薄ガスを燃焼できる。
（３）赤外線放射が多い。
（４）燃焼速度が大きく、燃焼効率も高い。
（５）火炉容積を小型化できる。

短所:
（１）燃焼負荷が小さく、燃焼温度が低い。
（２）気体または液体燃料以外の燃焼は難しい。
（３）触媒の劣化損耗による取り替えが必要。
（４）触媒の価格が高い。

図に（１）通常の燃焼炉、（２）予備混合、予備加熱による低NOx低CO燃焼炉および（３）触媒燃焼炉におけるCOおよびNOxの発生状況を比較して示す。触媒燃焼では非常に希薄な燃料でも安定かつ高効率な燃焼が可能なため、他の燃焼方式と比較してNOxおよびCO両者の生成を著しく抑制できる。また燃焼器内での最高温度がNOxの発生する温度以下に抑制できる。触媒燃焼は燃料と空気の完全予備混合、予備加熱後行われしかも酸化反応は触媒表面で開始する。したがって燃焼は均一にかつ同一温度で進行する。混合ガスの温度は均一反応が支配的になるのに十分な高温になるまで表面反応により上昇し、この温度で完全な燃焼効率に達する。また同時に触媒自身の大きな熱容量による表面化学反応は燃焼反応を安定化しかつ促進させる。以上の複合効果により希薄燃料の安定かつ高効率な燃焼、Thermal NOxの生成抑制が達成される。

水素を利用するエネルギーシステムが構築された場合、エネルギー変換機器や反応器において燃焼反応を利用する必要がある。上記に示すように、特に安定な燃焼が可能で低公害性の触媒燃焼法は、簡単な熱源や未燃水素の処理から高負荷燃焼器まで多くの応用例が期待できる。水素の触媒燃焼では（１）水素供給割合を制御して室温から500℃までの温度を維持でき、しかも広い発熱量範囲を取れる。（２）火災の危険性およびNOxの放出がない。（３）火炎燃焼範囲外の従来では利用していない希薄な水素－空気混合ガスを燃料として利用できる。（４）PtやPd貴金属触媒およびCo, Mnなどの遷移金属酸化物触媒でも高活性が得られる、等の利点が注目され、高温の不要な民生用小型燃焼器（暖房、加熱、乾燥など）への応用が期待されているが、水素は比較的着火しやすく、また爆発性が高いため、希薄条件下でも安定した高い燃焼効率を維持する触媒が必要となる。

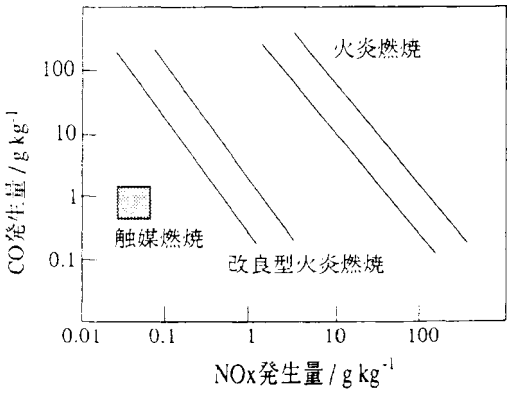
また現在さらに高い温度の利用を目的としてThermal NOxの生成が殆どない高温型触媒燃焼が最も精力的に研究が行われている。高温触媒燃焼は高効率でNOx生成を抑制できるが、（１）点火温度(酸化開始温度）が低いこと、（２）燃焼継続に必要な予熱温度が低いこと、（３）触媒表面での燃焼が均一であること、（４）容積燃焼率が高いこと、（５）汚染物質の排出量が少ないこと、（６）耐熱性（耐高温性、耐熱衝撃性）に優れること、（７）多様な燃料が使用可能なこと、（８）長寿命であること、（９）通風抵抗（圧力損失）が小さく、機械的強度に優れること、等と中・低温燃焼器にない特性が構成材料に要求されており、燃焼システムを含めた材料探索が行われている。

しかしながら高温触媒燃焼の分野ではメタンをはじめとする炭化水素系の化石燃料資源については最適の燃焼触媒と触媒反応の特性は活発に研究されているが、水素の触媒燃焼については燃焼器への応用という観点からは研究例が少ないのが実状である。特に実用面からは貴金属系ではなく、安価な複合酸化物系の触媒材料の開発が望まれる。着火が高温となる天然ガスと異なり、水素ではパイロットバーナーが不要となるため、触媒燃焼の特徴である低公害性を十分発揮できる可能性がある。このように触媒燃焼をタービン用燃焼機として応用した場合は200℃程度の低温から1500℃程度までの広

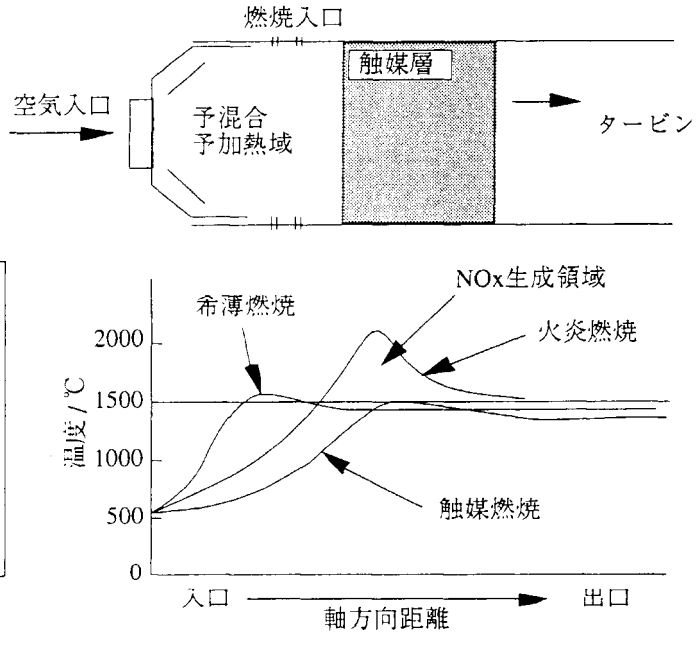
い温度範囲において安定な水素の燃焼を対象としており、また1500℃以上の高温環境下で耐える材料の開発が重要な課題となっている。このような燃焼器に用いられる触媒材料や燃焼挙動、水素燃焼タービン等への応用を想定した場合の問題点はほとんど明確でなく、これらについて知見を得ることが本調査の目的である。

研究スケジュール

年月	'99 4	5	6	7	8	9	10	11	12	'00 1	2	3
水素の低温酸化活性に優れる複合酸化物触媒材料の調査	■	■	■	■	■	■	■					
高い耐熱性を有する触媒材料の調査	■	■	■	■	■	■	■					
複合酸化物の調製法、評価法に関する調査						■	■	■	■	■		
触媒燃焼システムのまとめ									■	■	■	



燃焼器の一酸化炭素および窒素酸化物排出量



触媒燃焼器の温度プロファイルと窒素酸化物発生量

平成 10 年度新規提案(10- 5)

「水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバージブルシステムの開発」

概要

水の電気分解においては、エントロピーの寄与により、高温になるほど理論分解電圧が低下し、高いエネルギー効率で水素を製造することが可能となる。一方、高温で作動する固体酸化物型燃料電池は、高出力、高効率変換が可能であり、燃料の高効率利用が可能となる。 両者は互いに逆反応の関係にあるため、同じ装置を用いて、高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの構築が可能となる。例えば、夜間の余剰電力を使って水素を製造して電気エネルギーを水素エネルギーとして変換貯蔵し、今度は電力需要の大きい昼間にその水素を使って発電する、水素を仲介とする電力の平準化が実現する。

高温で動作する高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池は、セラミックスからなるカソード、電解質、アノードの 3 層がサンドイッチ状に重なった構造を有する。高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの実用化のためには、広い表面積、低い電気抵抗、軽量・コンパクトな多層構造等を実現する必要があり、セラミックスを薄膜の形態で使用することが重要である。水溶液からのセラミックス薄膜合成法は、従来の CVD 法、スパッタ法あるいはゾル - ゲル法に比べ、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が可能であり、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無く、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く押さえることができる等の特長を有する。水溶液からの合成法は、高い将来性を持つものである。提案者は、すでに、電解質材料としてのジルコニア及び電極材料としてのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物の水溶液からの合成反応の開発を行っており、これを更に発展させることにより、水溶液合成法による高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池リバーシブルシステムの開発を行う。

平成 10 年度新規提案(10- 6)

研究題目：移動式排熱回収水素エネルギー生成システム

I. アブストラクト

熱電発電装置と水素ガス発生能力を持つ固体高分子電界質膜(SPE)利用水電解水素製造装置をトラックに搭載し、移動先の分散熱源からの熱回収ー熱電発電ーSPE水電解水素生成を一貫して行わせるシステムとそれを実現するプラントについて研究する。研究の重点は、熱から電気および電気から水素への両エネルギー変換過程を総合して水素の収率を最大とするシステム構成を見出す点にある。実現するプラントに関しては、従来から固定装置として使用されている熱電発電器とSPE水電解装置を車載して一体化する技術を開発する。最終的には、システム解析に基づいて、１kW熱電発電装置と0.2Nm^3/hの水素ガス発生能力を持つSPE水電解装置を車載するプラントの設計・試作・運転を行い、移動式熱回収による分散熱源からの高効率な水素エネルギー生成の検証を行う。以上を総合して、経済性も含め、本提案システムの成立条件を明らかにする。

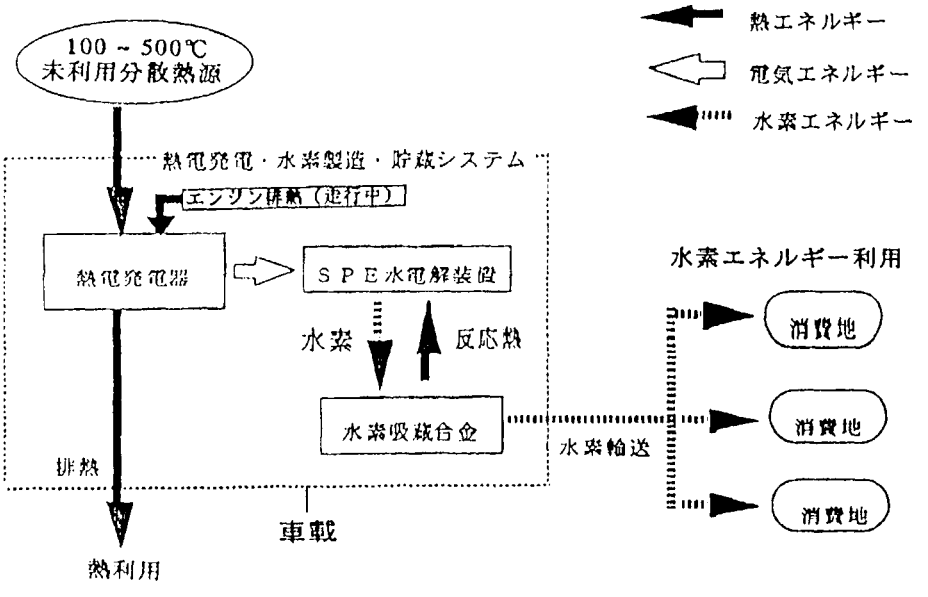
II. 提案の詳細

1. 熱電発電器ーSPE(固体高分子電解質）水電解装置ー水素吸蔵合金からなる系で水素を高効率に生成.

2. 上記の系を搭載した移動車が100 ~ 500℃未利用分散熱源を訪問し、熱→電気→水素(貯蔵)変換を行って利用地へ水素エネルギーを輸送.

3. 移動車が走行中も車のエンジン排熱を利用して車載している熱電発電器で熱→電気変換を行う.

システムの概要



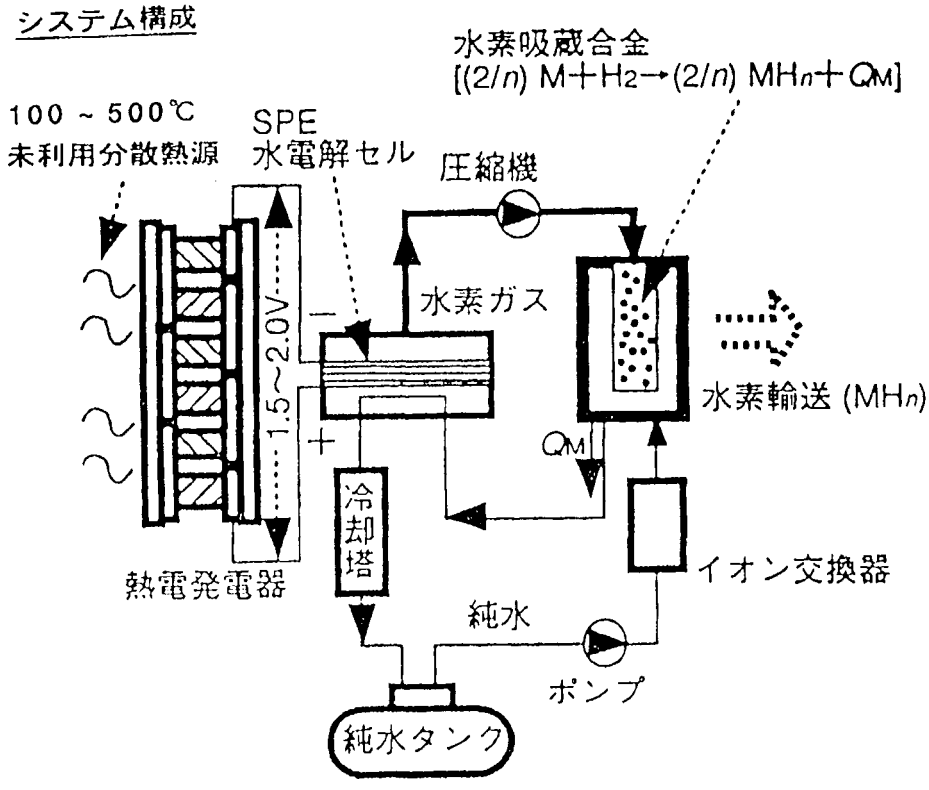
高効率 熱→電気→水素エネルギー変換系

* SPE(Solid Polymer Electrolyte)水電解は電解温度が高くなる程電解電圧が下がり電気→水素エネルギーへの変換効率が大きくなる

* 生成した水素ガスと水素吸蔵合金(M)との反応熱(Q_M)をSPE電解槽へ正帰還させ電解温度を上げ効率の増加を図る.

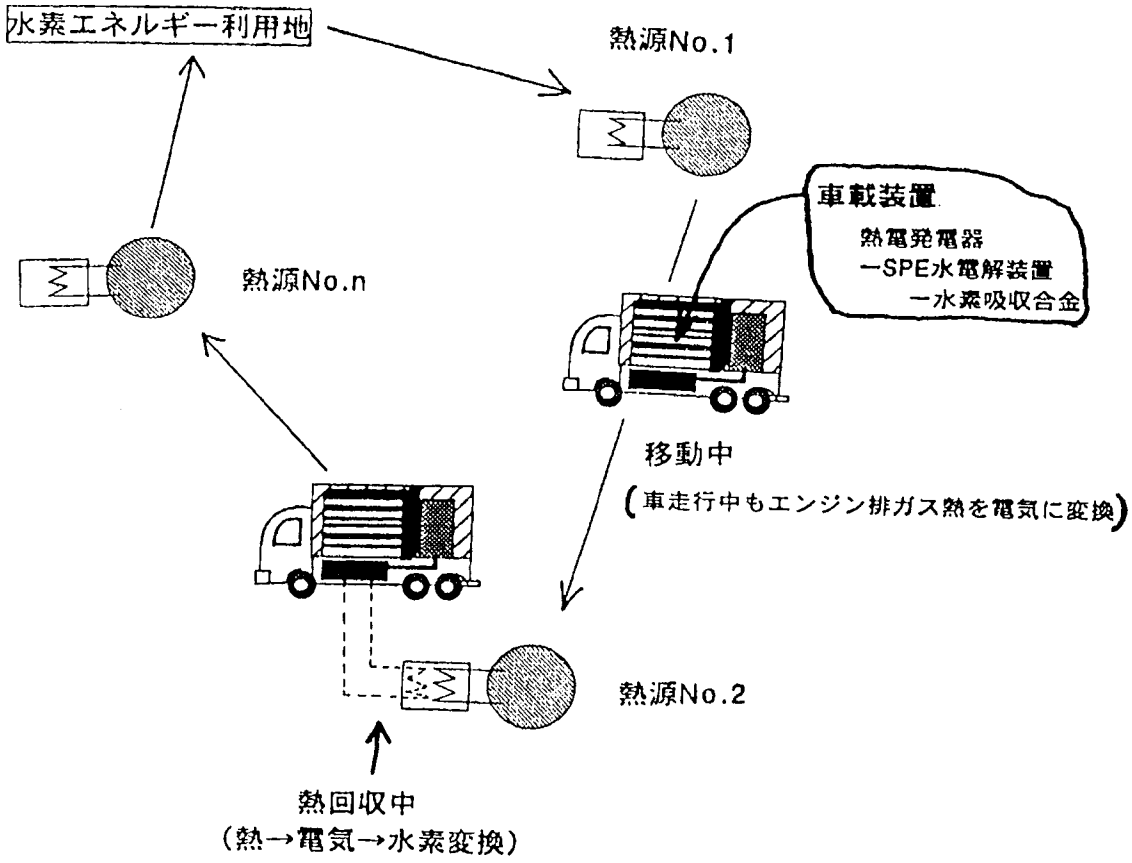
* SPE水電解では1A/cm²の高電流密度電解が可能で従来のアルカリ水電解(0.2A/cm²)よりも小型化出来車載に適する.

システム構成



車載装置が100~500℃未利用分散熱源を訪問し熱回収

イメージ図



平成 10 年度　概念検討報告書

太陽エネルギーを有効利用する
水素製造の検討

平成１１年２月

豊橋技術科学大学

目　次

第1章　まえがき ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

第2章　透過反射膜の特性調査 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2.2　市販の選択透過反射膜 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2.2.1　ホットミラー ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
2.2.2　ショートパスフィルタ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
2.3　まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

第3章　選択透過反射膜の設計と将来見通し ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
3.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
3.2　薄膜の光学 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
3.2.1　単層膜の反射および透過 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
3.2.2　周期多層膜の光学特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
3.3　多層膜の光学特性シミュレーション ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
3.3.1　周期数の増大による反射率の増加 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
3.3.2　光学膜厚の変更によるカットオフ波長のシフト ・・・・・・・・・・・ 15
3.3.3　屈折率を変えた場合の透過率の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
3.3.4　システムへ適用可能な選択透過反射膜の設計 ・・・・・・・・・・・・ 15
3.4　選択透過反射膜の将来見通し，技術的課題 ・・・・・・・・・・・・・・ 19
3.4.1　膜設計の現状と将来見通し ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
3.4.2　光学材料とその将来見通し ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
3.4.3　技術的課題 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
3.5　まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

第4章　太陽エネルギーを有効利用した水素製造システム ・・・・・・・・・・・ 22
4.1　はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
4.2　選択透過反射膜と太陽電池の特性に基づいた熱と電気出力 ・・・・・・・ 22
4.2.1　熱と電気出力の計算法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
4.2.2　計算結果の考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
4.3　システムの構成要素 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
4.3.1　集光器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
4.3.2　受光器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29
4.3.3　高温水蒸気固体酸化物電解セル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29
4.3.4　ソーラースターリングエンジン ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
4.3.5　固体高分子水電解セル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 34

4.4 システム性能の計算と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
4.4.1 計算法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 35
4.4.2 計算結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 37
4.5 システムのエネルギー回収期間の試算 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
4.5.1 計算法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40
4.5.2 計算結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
4.6 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46

第5章 まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
5.1 選択透過反射膜の現状調査 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
5.2 選択透過反射膜の設計と将来見通し ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
5.3 太陽エネルギーを有効利用する水素製造システム ・・・・・・・・・・・・・・ 48

参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51

第1章　まえがき

水を電気分解する時，動作温度を上げると外部からの熱が水電解に寄与する割合が大きくなり，少ない電力で水が電気分解できるようになる。イットリア安定化ジルコニア（yttria-stabilized zirconia，YSZ）などの固体酸化物電解質膜を1000℃程度の高温で水電解に用いると，これまでも指摘されている様に，電気入力1に対して最大1.6倍の水素が得られる[1]。すなわち，固体高分子膜による水電解は0.9程度の電気効率であるのに対し，固体酸化物電解質膜では1以上の電気効率となり，利用価値の高い電力の消費を抑える事ができる。

一方，砂漠や洋上に設置される太陽電池に到達する太陽エネルギーの20%程度は電力に変換されるが，残り80%は利用されない。この散逸している太陽光の波長帯域を分け，選択透過反射膜などを利用して集熱し，高温水蒸気電解の吸熱に利用し，太陽光だけで効率良く水を水素に変換しようとするのが本提案である。また，本年度は太陽電池の外にソーラースターリングエンジンで発電したり，固体酸化物電解質の外に固体高分子膜で水電解するサイクルや，サイクルのエネルギー回収期間も併せても検討し，太陽エネルギー有効利用効率の優劣を構成サイクル間で明らかにした。

すなわち，本報告は前年度に引き続き，まず，太陽光を太陽電池用と集熱用に分ける選択透過反射膜の現状，設計法や将来見通しを調査・検討した。次に，タンデム型アモルファスシリコン，多結晶シリコンやガリウム砒素の各種太陽電池を用い，短波長側を太陽電池へ透過させ，長波長側を集熱用に反射する選択透過反射膜のカットオフ波長をパラメータに，太陽エネルギー有効利用率の高い高温水蒸気電解システムを検討した。また太陽エネルギーだけを利用して，ソーラースターリングエンジンによる発電や固体高分子膜による水電解セルを使ったシステムも検討し，これらの太陽エネルギー有効利用率も明らかにした。以上，本提案で検討したサイクルは次の5つである。

(a)　選択透過反射膜＋太陽電池＋高温水蒸気電解セル
(b)　選択透過反射膜＋太陽電池＋スターリングエンジン＋高温水蒸気電解セル
(c)　選択透過反射膜＋太陽電池＋スターリングエンジン＋固体高分子電解セル
(d)　全反射鏡＋スターリングエンジン＋固体高分子電解セル
(e)　全反射鏡＋スターリングエンジン＋高温水蒸気電解セル

ところで，水の電気分解の逆が燃料電池である。最近，各種燃料電池の研究開発が急速に進み，YSZを使った固体電解質燃料電池の性能がWestinghouse社などにより著しく向上している。YSZを使った高温水蒸気電解はそれ程開発されている訳ではないが，これら固体電解質燃料電池の技術は水蒸気電解技術にもそのまま応用できる。最近，YSZ以外の固体酸化物電解質を使って低温化を図る固体電解質燃料電池の研究が多いが，電極やインターコネクターとの整合性が解決されている訳ではないので，ここではYSZを使った約1000℃で動作する固体電解質燃料電池を参照し，水蒸気電解セルを構成した。

以下2章では市販の選択透過反射膜の現状を調べ，3章では選択透過反射膜の設計法と将来見通しを述べ，4章では3章の設計による選択透過反射膜や全反射鏡を用い，各種水電解システムの太陽エネルギー有効利用率を計算し，システム構成要素の概要について述べると共に，各システムのエネルギー回収期間を試算し，5章で本報告のまとめを導いた。

第2章　透過反射膜の特性調査

2.1　はじめに

太陽光スペクトルを太陽電池用と集熱用とに分ける波長選択膜を太陽電池の前面に設置したシステムを構築する場合，選択透過反射膜としては，主に可視光を太陽電池側に透過させ，赤外光を集熱器の集光部へ反射させる機能を呈する必要がある。このような可視領域と赤外領域との境界のある波長において，それより低波長側の光を透過させ，長波長側の光を反射させる膜を透明基板上に担持させた光学素子は，一般にホットミラーと呼ばれる。これは，いわゆる熱線である赤外領域における反射機能から見たときの呼び名である。従って，低波長，すなわち，熱線でない可視領域の波長を透過させるという観点から見た場合，コールドフィルタと呼ばれる。また，熱線を反射し，その他を透過させるという意味から，熱反射フィルタ，赤外反射ミラー，赤外線カットフィルタなどとも呼ばれる。これらはすべて基本的に機能は同じであり，設計の点においても大差はない。本章ではこのような光学素子に関し，現在国内で市販されており，かつ容易に入手可能なものを各メーカのカタログから調査し，その光学特性をまとめる。

2.2　市販の選択透過反射膜

2.2.1　ホットミラー

低波長域を透過し長波長域を反射する光学素子に関し，現在市販されているものを調査し，一覧としてまとめたものを表2.1に示す。同表には，各メーカが用いている呼称，カットオフ波長，平均透過率，平均反射率，膜の材料および構成を示した。更に，参考として，素子のサイズと価格も示した。また，それらの素子の透過率および反射率スペクトルを図2.1～2.11に示す。

素子1～7は，異なる呼称が使われているものもあるが，いずれもいわゆるホットミラーである。カットオフ波長は，675～750 nmの範囲で，特に700 nmのものが多い。これは，ホットミラーが，元来，可視光（380～770 nm）を透過させ，それより長波長の近赤外を反射させるように設計されているからである。例えば，素子1の場合，図2.1に示すように，400～700 nmの光が透過し，700～1000 nmの光が反射する。素子2（図2.2）および7（図2.7）も同様である。素子3～6（図2.3～2.6）に関しては，反射率が不明であるが，ホットミラーと称している限り，反射率の特性は他のものと同様であろうと考えてよい。以上の素子は，カタログに記載の無いものもあるが，その材料と構造は，基本的には高屈折率の誘電体（TiO_2）と低屈折率の誘電体（SiO_2，MgF_2）の薄膜を交互に積層した多層薄膜を透明基板に担持したものである。一般に，光学用誘電体材料の場合，複素屈折率 $n=n-ik$ の消衰（消光）係数 k が極めて小さいので，吸収損失は極わずかである。そのため，透過範囲における透過率は，80～95%と十分高く，かつ，反射も90～95%と高い。

表2.1に示した市販の光学素子は，すべて海外製品であるが，国内で入手可能である。しかしながら，今回の調査では，カットオフ波長が750 nm以上のものは見つけられなかった。

表 2.1 市販の選択透過反射膜一覧

素子番号	呼　称	カットオフ波長 (nm)	平均透過率 (%)	平均反射率 (%)	材料および構成	メーカ	型番	サイズ	価格(円)	図番
1	ホットミラー	700	90	95	誘電体多層膜	エドモンド	J43	50×50 mm^2	7,400～	図2.1
2	ホットミラー	750	90	90	(記載無し)	CORION	HR-750-	φ1 inch～	16,300～	図2.2
3	ホットミラー	750	80	95	(記載無し)	CVI	HR-00-	φ1 inch～		図2.3
4	ホットミラー	700	80	(記載無し)	誘電体多層膜	メレスグリオ	03MHG	50×50 mm^2	8,800～	図2.4
5	熱反射ミラー	700	95	90	(記載無し)	ORIEL	57401	2 inch角		図2.5
6	赤外線カットフィルタ	700	95	(記載無し)	表:誘電体多層膜, 裏:MgF_2	エドモンド	J53	φ15 mm～	5,700～	図2.6
7	赤外域カットフィルタ	675	90	95	誘電体多層膜	CORION	NR-400-	φ1 inch～	38,400～	図2.7
8	ショートパスフィルタ	450～1000	80	99	(記載無し)	ニューポート	10SWF-	φ25 mm～	23,500～	図2.8
9	ショートパスフィルタ	400～1000	85	98～99	(記載無し)	メレスグリオ	03SWP	φ25 mm～	18,800～	図2.9
10	ショートパスフィルタ	450～1000	65	95	(記載無し)	ORIEL	58893	φ1 inch～		図2.10
11	ショートパスフィルタ	400～1000	50～80	(記載無し)	(記載無し)	CVI	SPF-600-	φ1 inch～		図2.11

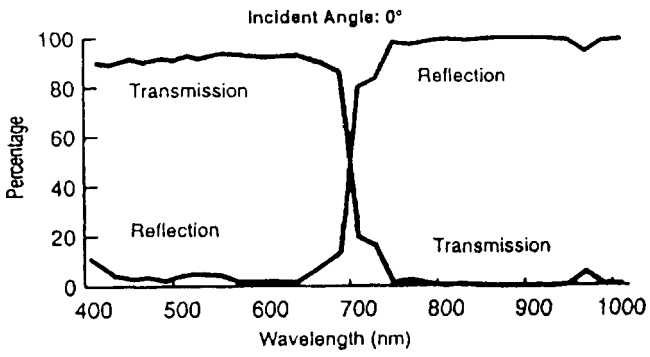


図 2.1　ホットミラー(エドモンド)

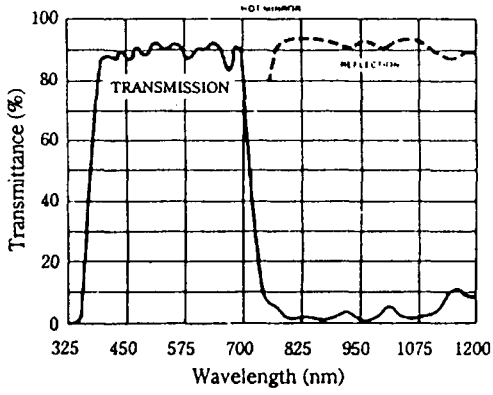


図 2.2　ホットミラー(CORION)

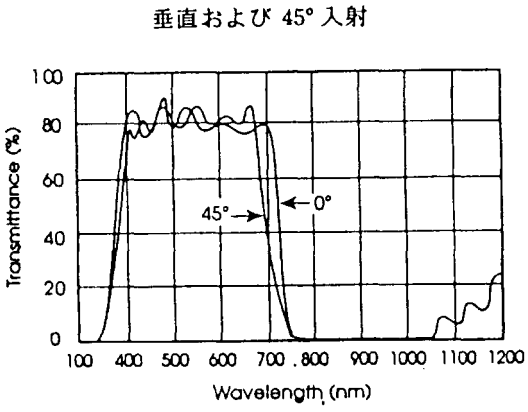


図 2.3　ホットミラー(CVI)

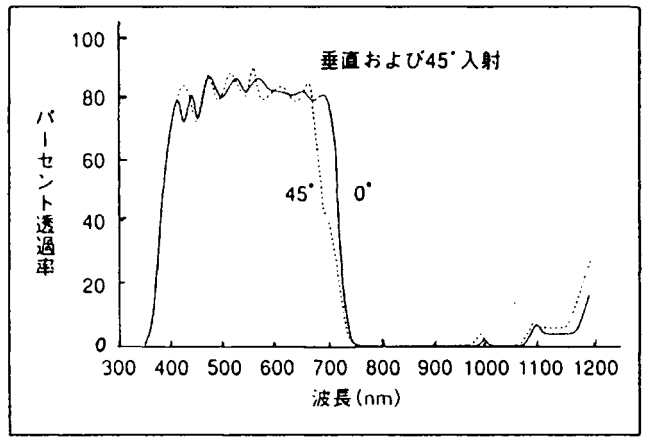


図 2.4　ホットミラー(メレスグリオ)

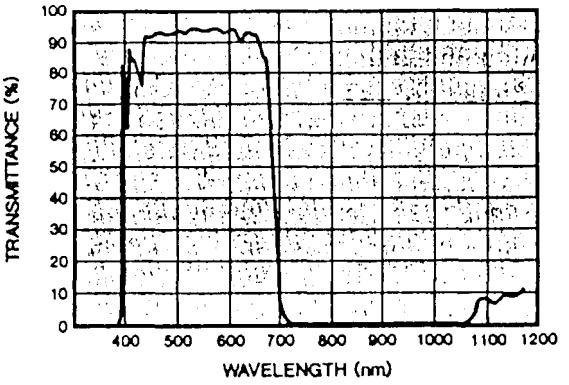


図 2.5　熱反射ミラー(ORIEL)

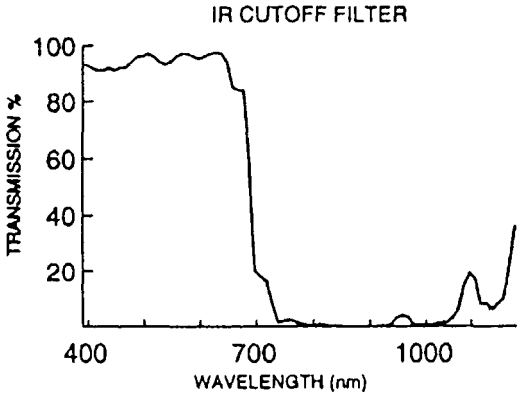


図 2.6　赤外線カットフィルタ
(エドモンド)

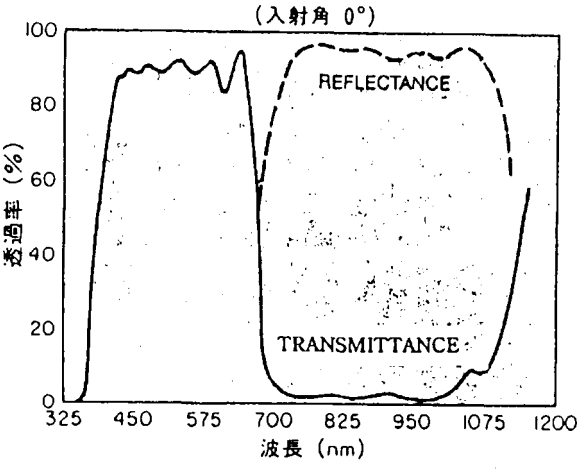
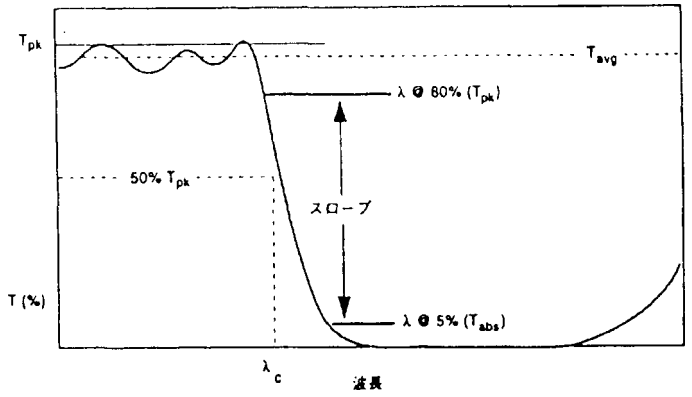
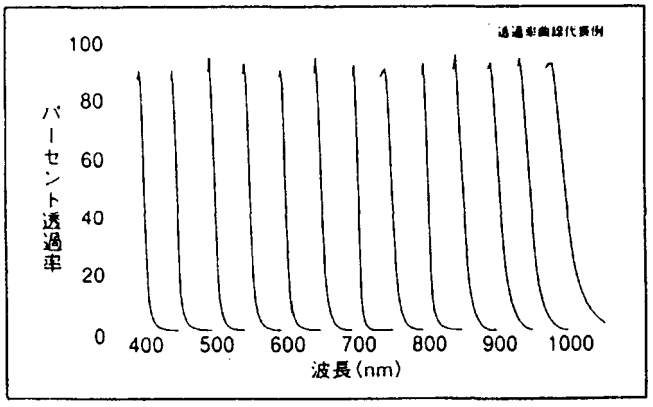


図 2.7　赤外域カットフィルタ
(光洋：CORION)



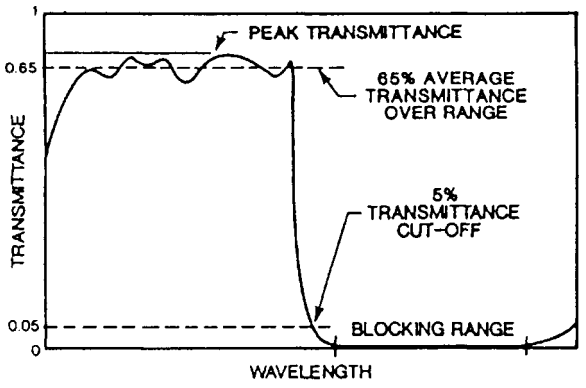
カットオフ波長(nm)	透過帯平均透過率(%)	不透過帯(nm)
500	85	525-625
600	85	630-750
700	85	735-875
800	85	840-1000
900	85	998-1188
1000	85	1050-1250

図 2.8　ショートパスフィルタ(ニューポート)



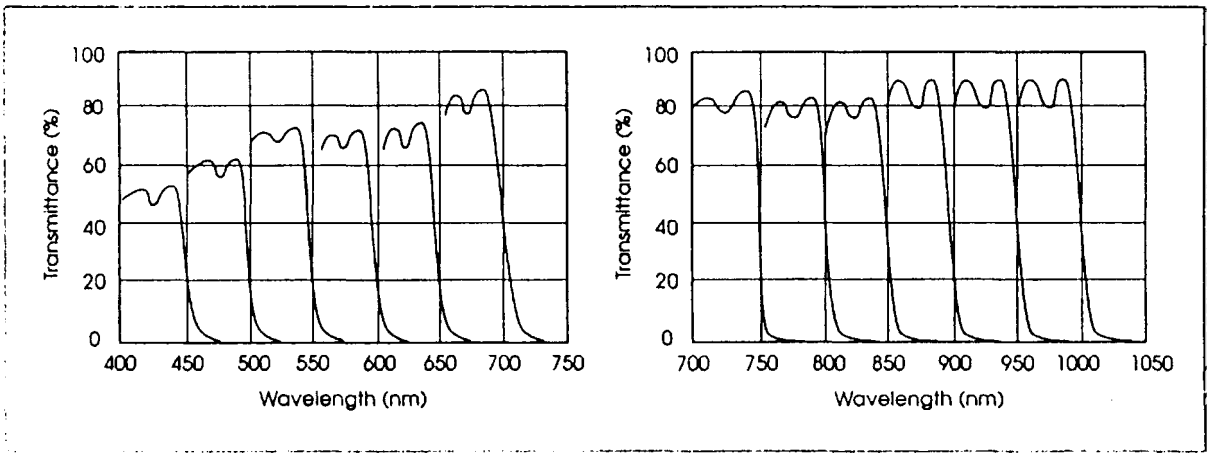
カットオフ波長(nm)	透過帯平均透過率(%)	不透過帯(nm)
400	85	420-470
500	85	525-610
600	85	620-790
700	85	720-930
800	85	830-1030
900	85	940-1150
1000	85	1040-1250

図 2.9　ショートパスフィルタ(メレスグリオ)



カットオフ波長(nm)	透過帯平均透過率(%)	不透過帯(nm)	
		反射	吸収
500	65	530-689	689-1200
600	65	635-827	827-1200
700	65	740-965	965-1200
800	65	845-1241	(記載無し)
900	65	950-1241	(記載無し)
1000	65	1055-1400	(記載無し)

図 2.10　ショートパスフィルタ(ORIEL)



カットオフ波長(nm)	透過帯平均透過率(%)	不透過帯(nm)
400	50	480-1200
500	60	600-1200
600	70	720-1200
700	80	840-1200

カットオフ波長(nm)	透過帯平均透過率(%)	不透過帯(nm)
800	80	960-1200
900	80	1080-1200
1000	80	1200-

図 2.11　ショートパスフィルタ(CVI)

2.2.2 ショートパスフィルタ

できるだけ効率的に太陽光を利用する選択透過反射膜としては，前小節で示したホットミラーのように，透過率も反射率も高いものが望まれる。しかしながら，カットオフ波長が750 nm以上のものは市販されていないようである。そこで，類似した機能を持つショートパスフィルタを利用するという手がある。この種のフィルタの調査結果も，表2.1に示した。素子8～11がそれである。ショートパスフィルタの場合，図2.8～2.11の中に附記した表からわかるように，カットオフ波長の選択はかなり自由であり，400～1000 nmの間で適当な値のカットオフ波長のものを選ぶことができる。表にないカットオフ波長のフィルタを容易に製作できる。

ショートパスフィルタのなかでも，素子8（図2.8）および9（図2.9）のように，カットオフ波長が可視領域の場合，不透過帯が近赤外まで及ばないものがある。これは，ホットミラーと同じように，誘電体多層膜で構成していると考えられる。ただし，透過率はホットミラーより低いが，不透過帯の反射率は極めて良く，ほぼ100%である。一方，素子10や11の場合，不透過帯が1200 nmまで確保されている。これは，誘電体膜に加えて金属薄膜も利用しているためであると考えられる。この場合，金属を使っているため，吸収が生じて透過帯の透過率はかなり悪くなる。逆に不透過帯の反射率は優れている。

以上のように，選択透過反射膜として，カットオフ波長が自由に選べるショートパスフィルタを利用することも考えてよい。しかしながら，多少，透過率を犠牲にしなければならないことになる。

2.3 まとめ

本章では，市販されている光学素子を調査し，本システムに利用可能な素子の一覧をまとめた。その結果を以下にまとめる。

(1) 透過および反射が高効率で設計されている素子はホットミラーであるが，市販のホットミラーのカットオフ波長は700 nm前後のものしかない。

(2) カットオフ波長を自由に選択できる素子はショートパスフィルタであるが，この素子では透過率を多少犠牲にしなければならない。

以上のことから，市販のホットミラー，ショートカットフィルタの双方とも，本システムにそのまま利用できるとは言い難い。従って，適切な選択反射透過膜を新たに設計・製作する必要があると言える。

なお，類似した機能を持つ素子としてダイクロイックミラーがある。その素子の調査も行ったが，本システムの仕様にほとんど適さなかった。

第3章　選択透過反射膜の設計と将来見通し

3.1　はじめに

ある波長を境にそれより低波長側を透過し，長波長側を反射させるような選択透過反射機能を持つ光学素子は，一般に，誘電体の多層薄膜を用いて製作される。本章では，単層膜および多層膜における基本的な光学的性質[2, 3, 4]を示した上，多層膜の透過率および反射率の計算シミュレーションを通して，多層膜の層数が光学特性に及ぼす影響，カットオフ波長をシフトさせる方法，使用する材料の影響を明確にする。その後，選択透過反射膜製作の将来見通しおよび技術的課題について述べる。

3.2　薄膜の光学

3.2.1　単層膜の反射および透過

図3.1に示すように，媒質（屈折率n_0）－厚さdの薄膜（屈折率n_1）－基板（屈折率n_2）の系で，媒質側から光が入射する場合，薄膜の両界面において多重反射が起こり，光の干渉が生じる。A点で反射した膜とB点から出ていく波との位相差2δは，スネルの法則（$n_0\sin\phi_0=n_1\sin\phi_1$）と幾何学的考察から，

$$2\delta_1=\frac{4\pi}{\lambda}n_1 d\cos\phi_1 \tag{3.1}$$

となる。この位相差を考慮して反射波の総和をとったものが振幅反射率である。垂直入射の場合，振幅反射率およびその共役複素数をそれぞれ $\mathcal{R}$ および$\mathcal{R}_0^*$とすると，フレネル係数と屈折率との関係を用いて，エネルギー反射率R_0は次式のようになる。

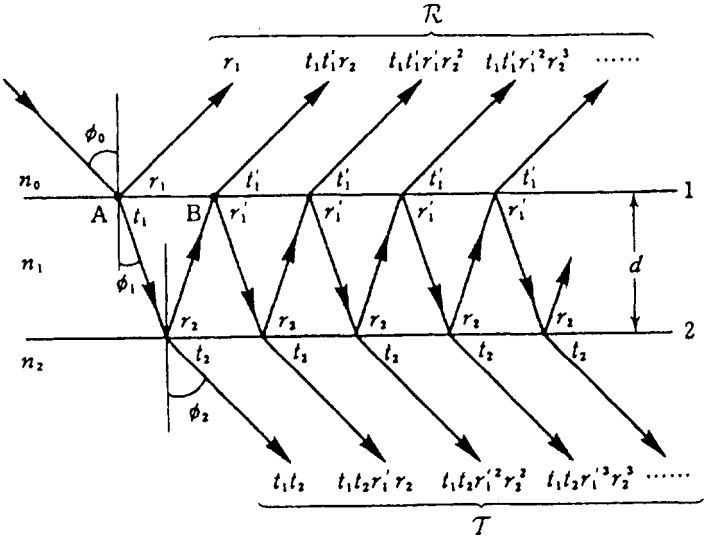


図 3.1　単層膜の反射率と透過率[3]

$$R_0=\mathcal{R}\cdot\mathcal{R}_0^*$$

$$=1-\frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2+n_1^2)(n_1^2+n_2^2)+4n_0n_1^2n_2+(n_0^2-n_1^2)(n_1^2-n_2^2)\cos 2\delta_1} \tag{3.2}$$

この式から，R_0は$\delta_1=(2\pi/\lambda)n_1d$に対して振動し，光学膜厚$n_1d=(2m+1)\ \lambda/4$および$n_1d=2m\ \lambda/4$（$m$は正の整数）で，それぞれ，極小値$R_{0\,\min}$および極大値$R_{0\,\max}$をとる。

$$R_{0\,\min}=\left(\frac{n_1-n_0n_2}{n_1+n_0n_2}\right)^2,\qquad R_{0\,\max}=\left(\frac{n_2-n_0}{n_2+n_0}\right)^2 \tag{3.3}$$

この様子を図3.2に示す。屈折率は，$n_1>n_2$のとき，$\lambda/4$および$3\lambda/4$の位置で膜がない場合より大きくなり，$n_1<n_2$のとき小さくなることがわかる。なお，吸収や散乱がない場合，エネルギー保存則から，エネルギー透過率T_0は，$T_0=1-R_0$である。

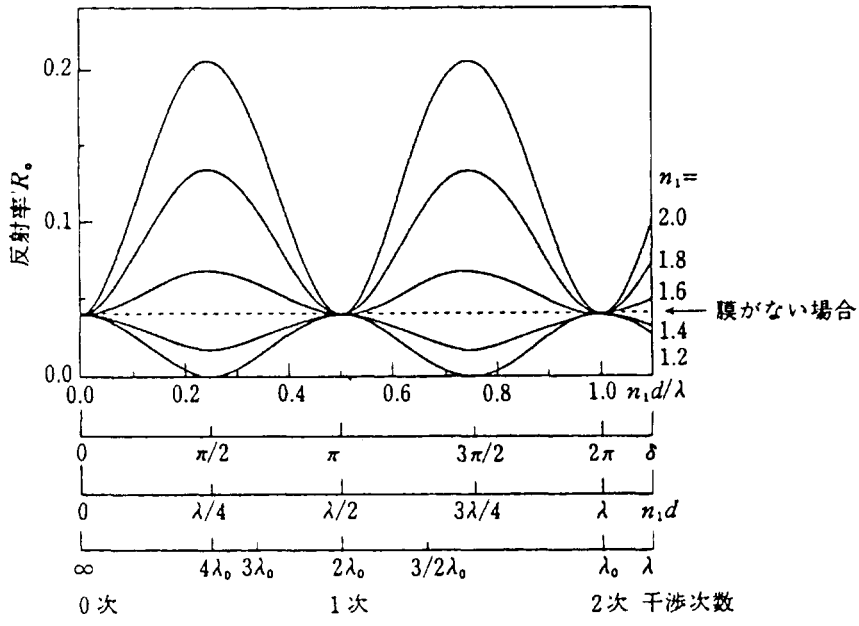


図 3.2　種々の屈折率の単層膜の反射率[3]
($n_0=1.0, n_2=1.5$)

3.2.2　周期多層膜の光学特性

前小節で示したように，薄膜内で多重反射が生じる場合，光学距離に依存してある波長の光は反射したり透過したりする。薄膜を積層すれば，全体の振幅反射率は，各層の境界における振幅反射率の重ね合わせになるため，ある波長の反射率を増加させたり減少させたりできる。一般に，特定の波長領域を反射させたり透過させたりすることを目的とした光学素子には，透明基板上に高屈折率と低屈折率の薄膜を交互に積層した誘電体多層膜が広く利用されている。そこで，以下，多層膜の光学特性について述べる。

ここでは，多層膜の基本形である周期多層膜について見てみることにする。ただし，多層膜の各層は均質，基本多層膜は高屈折率（n_H）膜と低屈折率（n_L）膜の2層型，その基本2層膜が周期的に繰り返された多層膜，光学膜厚が高屈折率膜と低屈折率膜とで等しい（すなわち，

$n_H d_H = n_L d_L = \lambda_0/4$: d_Hおよびd_Lはそれぞれ高屈折率膜および低屈折率膜の膜厚，λ_0は不透過帯の中心波長（後述）），光の入射角度は0°とする。この場合，不透過帯（＝反射帯）の端点の波長 λ_R は次式のようになる[3,4]。

$$\lambda_R = 2\pi n_H d_H / g_a \tag{3.4}$$

ここで，g_aは位相膜厚であり，次式で表される。

$$g_a = \cos^{-1}\left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}\right) \tag{3.5}$$

また，不透過帯の幅を$2\Delta g$とすると，Δgは，

$$\Delta g = \frac{2}{\pi}\sin^{-1}\left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L}\right) \tag{3.6}$$

となる。この様子を図3.3に示す。また，ここで，図3.4のように，透過率特性における不透過帯に関し，長波長側の端点波長，中心波長，短波長側の端点波長を，それぞれ，λ_R，λ_0，および λ_V

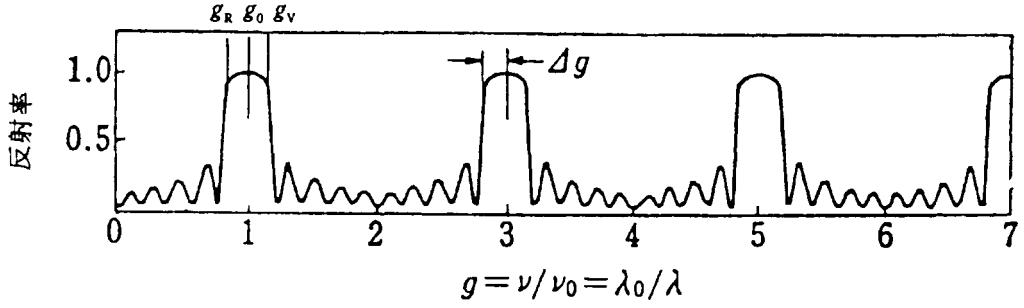


図 3.3　周期多層膜 $n_0/[LH]^9/n_S$ の反射率スペクトル[3]

L：クライオライト，n_L=1.35
H：ZnS，n_H=2.35
n_0=1.0
n_S=1.52

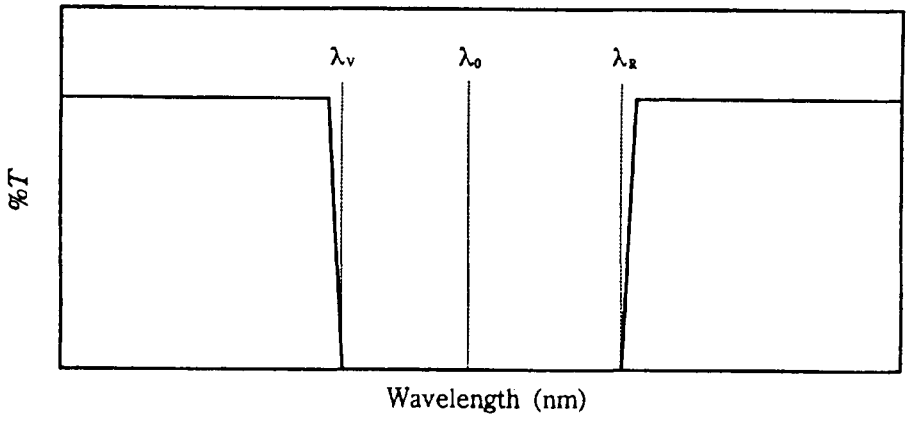


図 3.4　透過率特性における不透過帯

とする。そうすると，$g=\lambda_0/\lambda$であるので，λ_Rおよび λ_Vは，λ_0およびΔgを用いて次のように書き表せる。

$$\lambda_R=\frac{1}{1-\Delta g}\lambda_0 \tag{3.7}$$

$$\lambda_V=\frac{1}{1+\Delta g}\lambda_0 \tag{3.8}$$

この (3. 8) 式で表される λ_Vが選択透過反射膜のカットオフ波長であり，λ_0を大きくすれば，すなわち，光学膜厚（$\lambda_0/4=n_Hd_H=n_Ld_L$）を厚くすれば，カットオフ波長は長波長側にシフトすることがわかる。

なお，図3.3は，ZnS (n=2.35) とクライオライトNa_3AlF_6 (n=1.35) との $\lambda_0/4$ 厚膜で構成した 9 層交互積層膜の反射スペクトルであり，波長 $\lambda_0/(2m+1)$を中心とする高次の不透過帯が存在することも示している[5]。

一方，不透過帯の中心における反射率は，

$$R_0=\left(\frac{n_0p^{2q}-n_s}{n_0p^{2q}+n_s}\right)^2 \tag{3.9}$$

で与えられる。ただし，$p=n_H/n_L$（屈折率比），qは基本多層膜の周期数，n_0は入射側の媒体の屈折率，n_sは基板の屈折率である。この式は，$(n_0/n_s)p^{2q}\gg1$の場合，屈折率比が大きいほど不透過帯の反射率が高く（=透過率が低く），また，周期qの増大とともに反射率が100%（=透過率が0%）に近づくことを示している。

以上のことから，周期多層膜の透過および反射特性を支配するパラメータは，周期数q，光学膜厚nd（あるいは，不透過帯中心波長 λ_0），および材料の屈折率nの3つあることがわかる。

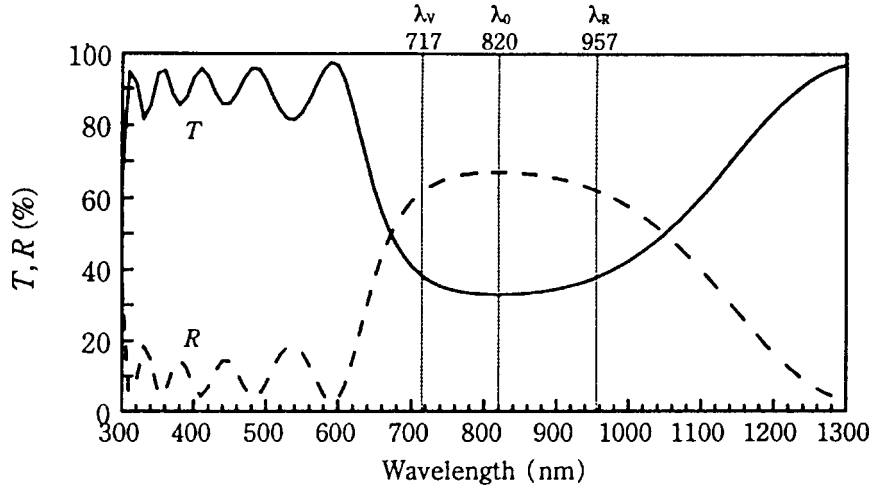
3.3 多層膜の光学特性シミュレーション

基本周期が2層の周期多層膜に関し，周期の数，光学膜厚，および屈折率を変えた場合に，それらが光学特性に及ぼす影響，ならびに実際に太陽光の選択透過反射膜として利用できる膜が設計可能かどうかを明らかにするため，光学薄膜設計計算プログラムを用いて透過率および反射率特性のシミュレーションを行った。シミュレーションには，薄膜計算プログラムOPTAS-FILM デモ版（サイバネットシステム株式会社）を用いた。基板は BK-7 (n_s=1.52)，入射側媒体は空気 (n_0=1.0) とした。結果の図には反射率が示してないものあるが，反射率R（%）=1−透過率T（%）である。

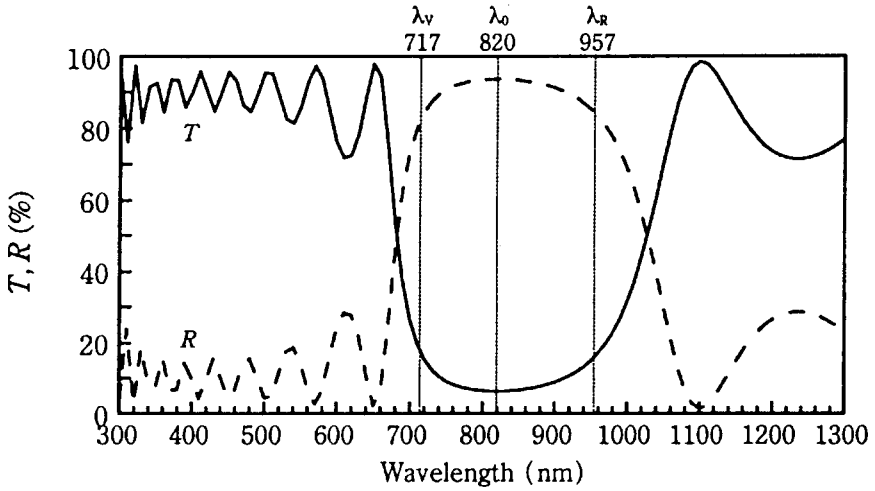
なお，高屈折率で光学膜厚(n_Hd_H)が $\lambda_0/4$の膜をH，低屈折率で光学膜厚(n_Ld_L)が $\lambda_0/4$の膜をLと書き，多層膜の表示を簡単にすることにする。例えば，x倍の光学膜厚のq周期多層膜をn_sの基板上に担持し，光がn_0媒体から入射する系は，$n_0/[xLxH]^q/n_s$と書き表す。

3.3.1 周期数の増大による反射率の増加

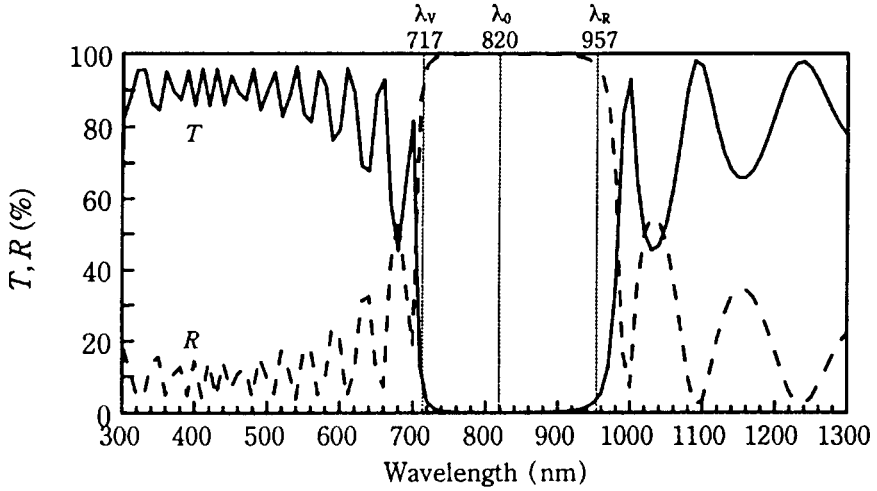
HおよびL層の材料を，それぞれ，TiO_2 (n_H=2.3) およびSiO_2 (n_L=1.46)，不透過帯中心波長λ_0を820 nm (=$4nd$)とし，周期数qを，3，5，10と変化させてシミュレーションを行った。その結果を図3.5に示す。図(a)のq=3の場合，透過率は300～670 nmで約90%であり，波長が長くな



(a) $q=3$



(b) $q=5$



(c) $q=10$

図 3.5　基本 2 層周期多層膜の周期数 q を変えた場合の透過率特性
($n_0/[LH]^q/n_S$, $n_0=1.0, n_L=1.4, n_H=2.3, n_S=1.52, \lambda_0=820$ nm)

ると徐々に減少して820 nmで最小値約30%となり，その後また上昇する。これに対し，q=5の場合，カットオフ領域における透過率の立ち下がりはq=3の場合より急峻となり，また，不透過帯の透過率は10% 以下に減少する。更に，周期数を増加させ，q=10とすると，カットオフ波長での透過率の立ち下がりはますます急峻となり，また，不透過帯の透過率は0%となる。確認のため，(3. 8)式でカットオフ波長を求めたところ，717 nm であった。図(c)を見ると，シミュレーション結果はこの値とほぼ一致していることがわかる。

以上のことから，周期数qを増加させると，カットオフ波長における立ち下がりが急峻になるとともに，不透過帯の透過率が減少，言い換えれば，反射帯の反射率が増加することがわかる。なお，透過帯における平均透過率は周期数を変化させてもあまり変化はない。

3.3.2 光学膜厚の変更によるカットオフ波長のシフト

カットオフ波長は，前述したように，周期多層膜の光学膜厚を変えることで変更できる。これを確かめてみる。前小節と同じようにHおよびL層にそれぞれ TiO_2およびSiO_2を用い，周期数q=10の多層膜とし，4×光学膜厚 λ_0を820，930，および1050 nmと変化させてシミュレーションを行った。その結果を図3.6に示す。反射率特性は省いた。同図から，光学膜厚を厚くすることで，カットオフ波長がそれぞれ 700，800，および 900 nmと長波長側へシフトできることがわかる。

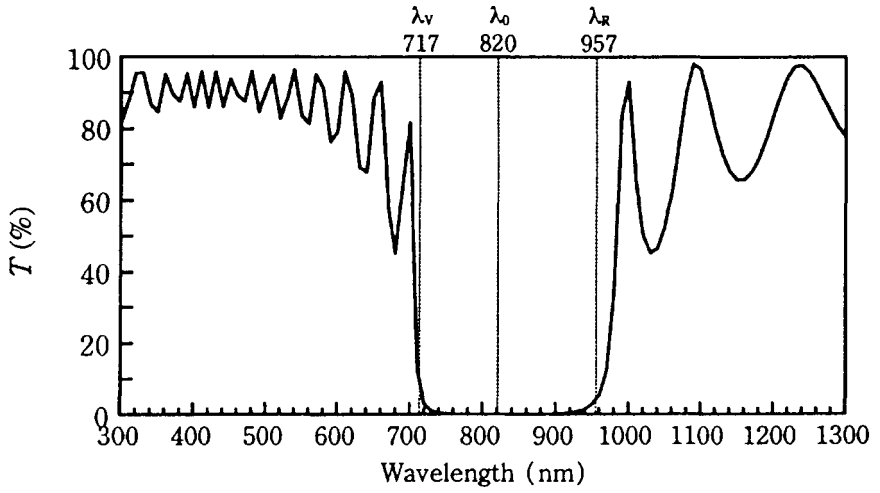
なお，図(c)から，λ_0=1050 nmと長波長にした場合，350 nm（$\lambda_0/(2m+1)$=350 nm，m=1）に高次の不透過帯が現れることがわかる（3.2.1節参照）。図(b)で，300 nmで透過率が0%になっているのも高次の不透過帯が現れているためである。

3.3.3 屈折率を変えた場合の透過率の変化

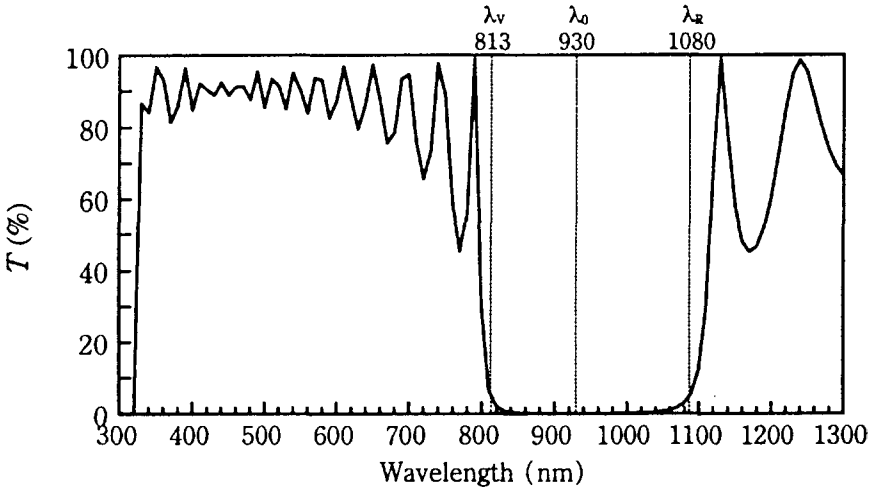
以上のシミュレーションでは，H層としてn_H=2.3のTiO_2を用いてきた。ここでは，その屈折率を変化させる（n_Hとn_Lとの差を変える，あるいは，n_Hとn_Lとの比を変える）ことで，透過率特性がどのように変化するかを調べた。n_L=1.46（SiO_2），$\lambda_0=4nd$=1050 nm，q=10一定とし，n_Hの値を，2.5，2.3，および 1.75と変化させた。その結果を図3.7 に示す。同図から，n_Hの値が小さくなる，すなわち，n_Hとn_Lとの差が大きくなるに従い，不透過帯の幅が広がっていくことがわかる（(3. 6)式参照）。また，n_Hの値が小さいほど，すなわち，屈折比$p=n_H/n_L$が小さいほど，不透過帯における透過率が増大する（=反射率が低下する）ことがわかる（(3. 9)式参照）。しかしながら，それらの代わりに，n_Hの値が小さくなると，透過帯の透過率がやや改善される傾向が見られる。

3.3.4 システムへ適用可能な選択透過反射膜の設計

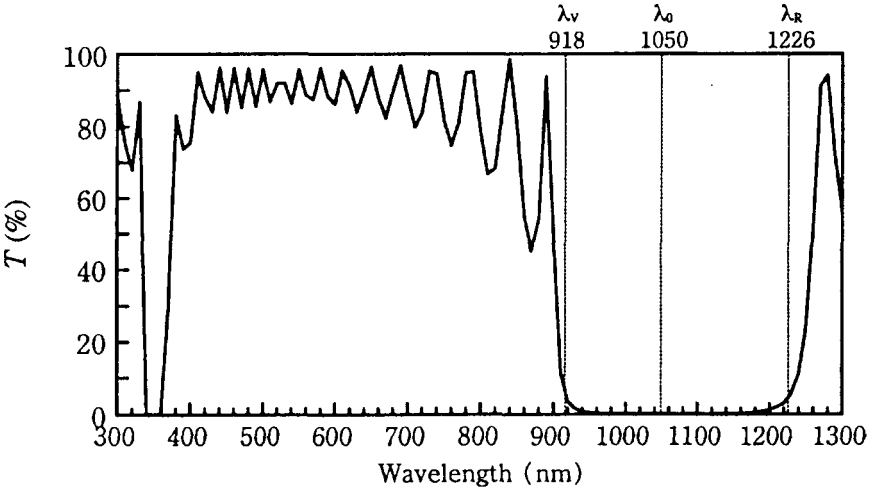
次章で詳しく述べるが，太陽光の選択透過反射膜としては，カットオフ波長を $\lambda_c(=\lambda_V)$とすると，約350 nmからλ_cの光を透過し，λ_cから約1300 nmの光を反射させる機能を持つ膜が望ましい。λ_cの範囲は700～900 nmである。そこで，カットオフ波長を700，800，900 nmと変化させ，そのような機能を有する膜を設計してみた。その結果を図3.8に示す。図(c)の λ_c=900 nmの結果は，図3.7 (a)の結果と同じであり，この特性は前述の仕様をほぼ満足している。しかしながら，λ_c=700 および800 nmの場合，一つの光学膜厚の基本2層周期多層膜では赤外領域における広い不透過帯



(a) λ_0=820 nm

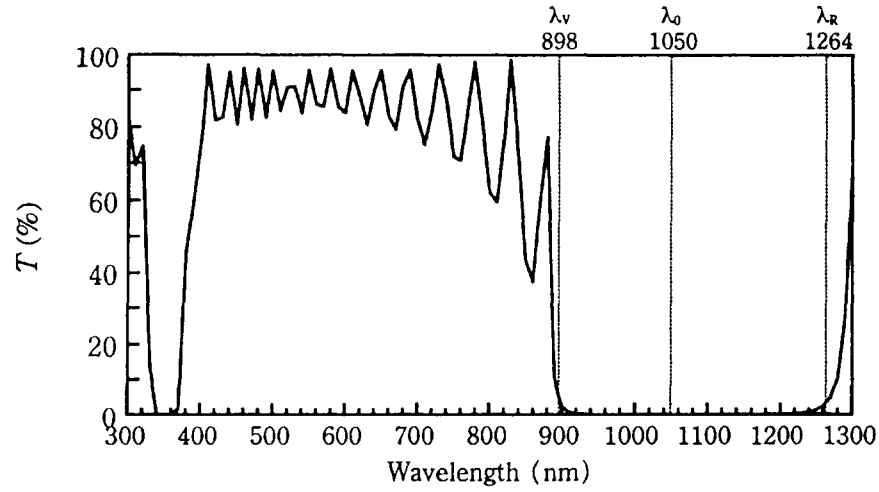


(b) λ_0=930 nm

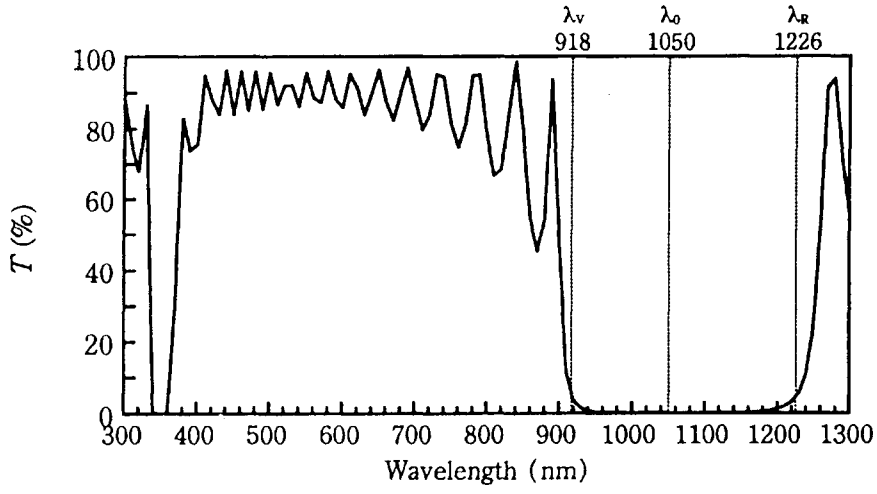


(c) λ_0=1050 nm

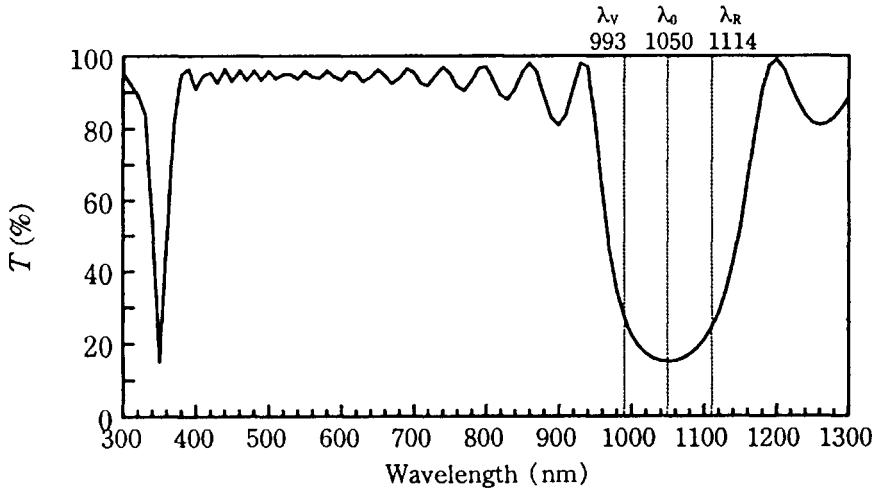
図 3.6　基本 2 層周期多層膜の光学膜厚($\lambda_0/4=nd$)を変えた場合の透過率特性
($n_0/[LH]^q/n_S$, $n_0=1.0, n_L=1.46, n_H=2.3, n_S=1.52, q=10$)



(a) $n_H=2.5$



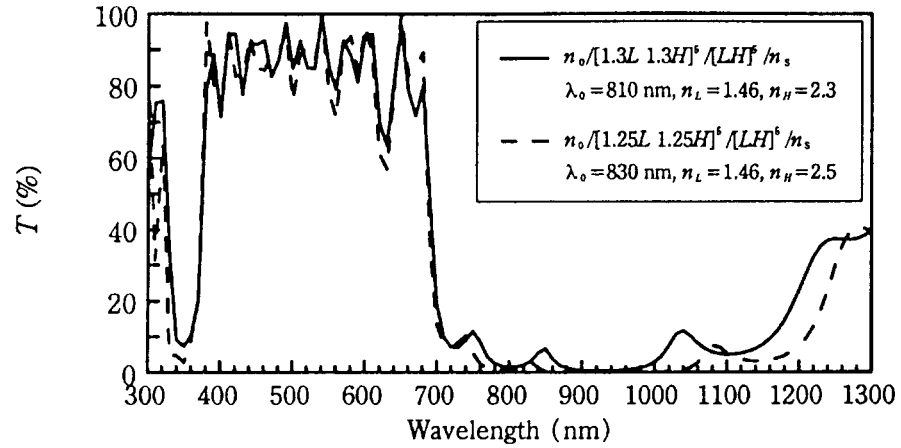
(b) $n_H=2.3$



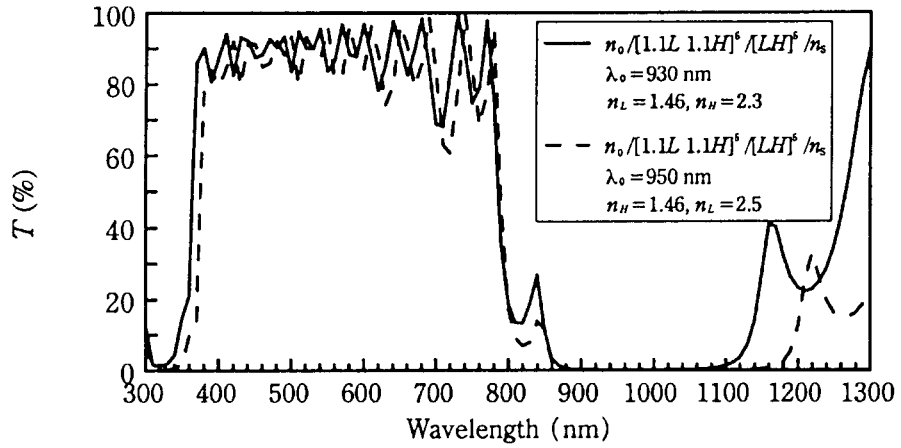
(c) $n_H=1.75$

図 3.7　基本 2 層周期多層膜の高屈折率 n_H を変えた場合の透過率特性

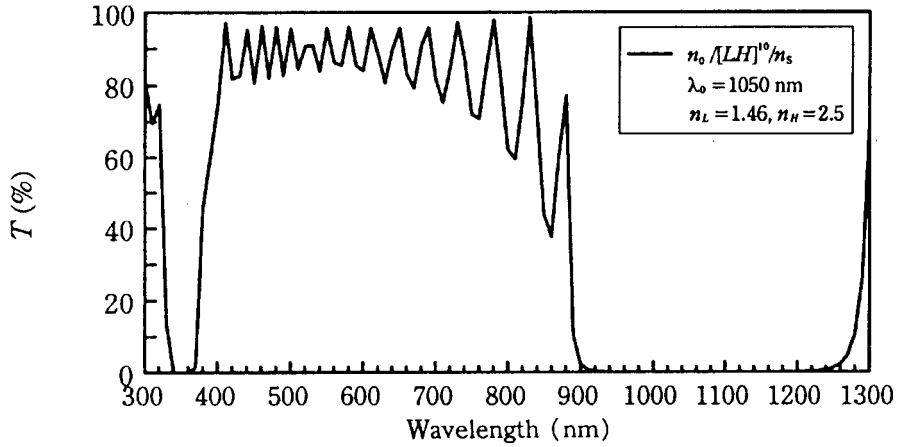
$(n_0/[LH]^q/n_S$, $n_0=1.0, n_L=1.46, n_S=1.52, \lambda_0=1050$ nm)



(a) $\lambda_C=700$ nm



(b) $\lambda_C=800$ nm



(c) $\lambda_C=900$ nm

図 3.8　カットオフ波長 λ_0 を変えた場合の選択透過反射膜の設計例

($n_0=1.0$, $n_S=1.52$)

（=反射帯）を設計することは困難であったので，異なる光学膜厚を持つ基本2層周期多層膜を積層するように工夫してみた。また，低屈折率の値はSiO_2の1.46としたが，高屈折率の値はn=2.5を多少変化させn=2.3とした。その結果，図(a)および(b)に示すように，前述の仕様をほぼ満足できる光学特性が設計できた。

3.4 選択透過反射膜の将来見通し，技術的課題

3.4.1 膜設計の現状と将来見通し

今回のシミュレーションでは，選択透過反射膜として基本2層の誘電体周期多層膜を取り上げた。しかしながら，基本多層膜を3層や4層にする，異なる基本周期の多層膜を積層する，各周期層の光学膜厚を変化させる，多層膜の一部にAgやAl，Auなどの金属透過薄膜を利用する，基板の表面に多層膜を積層するだけでなく裏面にも積層する，など，多様な設計を試みることにより，より適切な選択透過反射膜の設計が可能であると考えられる。そのような複雑な構造の多層膜の設計は，光学多層膜の設計や特性解析を行うミュレーションソフトウェアプログラムを利用することで比較的手軽に行えるであろう。今回は，OPTAS-FILM（サイバネットシステム株式会社）を用いたが，その他，CAOS-II（㈱光学技術開発）や TFCalc（米国 Software Spectra, Inc.）などがある。それらは国内で販売されており，利用可能である。そのような光学多層膜設計プログラムを利用して，今後多様な構成の多層膜の光学特性に関するシミュレーションを行うことで，今回提示したシミュレーション結果よりも更に適切な光学特性を持つ多層膜の設計が行えると考えられる。

3.4.2 光学材料と将来見通し

選択透過反射膜の透過反射特性は，前述したように，多層膜の積層数，光学膜厚，および材料の屈折率に依存する。このうち，積層数や光学膜厚は設計上の問題である。しかしながら，屈折率は材料固有のものであるため，希望する屈折率を持つ材料が利用可能かどうかを調べておく必要がある。図3.9にいくつかの薄膜材料の光学的性質を示す。同図は，各材料の一般的な透過波長範囲と屈折率の代表値を示している。誘電体多層膜の選択透過反射膜に利用可能な材料は，通常，高屈折材料として，ZnS，TiO_2，TiO_x，CeO_2などの利用され，一方，低屈折材料としては，SiO_2，MgF_2，Na_2AlF_6などが利用される。なかでも，TiO_2膜やSiO_2膜などは，機械的特性，光吸収特性，耐化学性，および耐久性にも優れており，反応性スパッタ法に代表される現在の薄膜成膜技術で比較的容易に作成できる。

また，一つの材料でも，成膜手法や条件を変えると異なる屈折率の薄膜が得られる。一例として，図3.10にステアド型および磁気フィルタ型真空アーク蒸着法で作製したTiO_2膜の屈折率を示す。550 nm における屈折率を約2.2～2.6の範囲で変化させることができることがわかる。

以上のように，シミュレーション結果と材料の調査結果とから，誘電体多層膜を利用すれば，現状の技術で，要求される仕様をほぼ満たす選択透過反射膜を設計し，製作することは困難ではないと言える。

3.4.3 技術的課題

前節までに，選択透過反射膜が設計上可能であり，また，必要な光学薄膜材料も存在すること

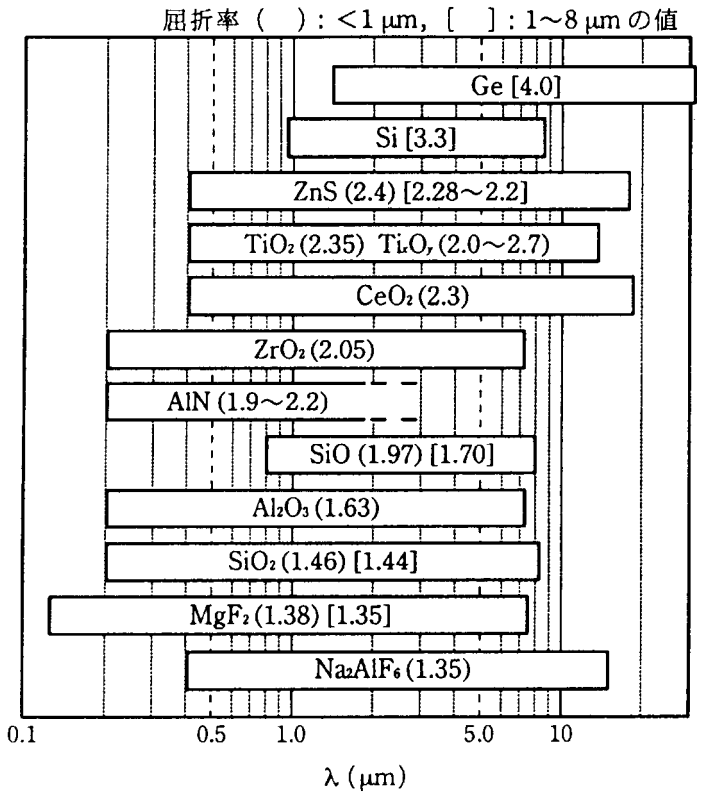


図 3.9　各種薄膜材料の光学的性質

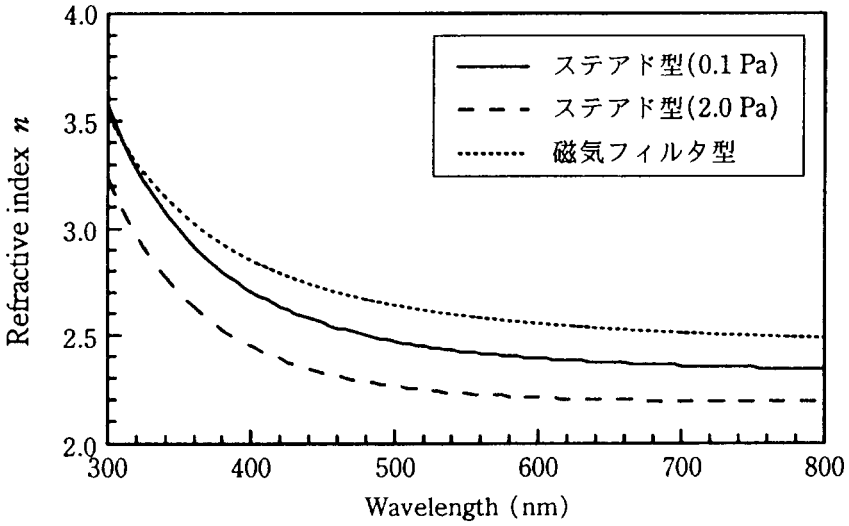


図 3.10　真空アーク蒸着法で生成した TiO_2 膜の屈折率

を述べた。しかしながら，実際に，設計通りの膜を製作し，太陽光を有効に利用するためのシステムに適用するためには，いくつかの課題がある。主要な点は以下の2点であろう。

まず，第１に，膜自体の光学的，機械的，化学的特性に関する課題である。太陽光のエネルギーを失わず利用するためには，膜が光エネルギーを吸収しないようにしなければならない。そのためには，基板および各層の膜の消衰係数（あるいは，消光係数：複素屈折率 $n=n-ik$ における k）が，利用する波長範囲において0である（=吸収損失がない）必要がある。また，膜の表面が粗いと，散乱によるエネルギー損失が生じる。従って，各膜は光学的に平坦でなければならない。次に，機械的性質に関しては，誘電体多層膜の材料は，一般に内部応力が高い。その応力をそのままにしておくと剥離の原因になる。従って，そのような応力を緩和するような多層膜構造にする必要がある。また，材料によっては，基板との付着性が悪い，あるいは，硬度が十分でないこともあり得る。基板との間に付着性を改善する膜を余分に積層したり，オーバーコート膜を貼ったりする技術も必要になる。更に，今回のシステムでは，選択透過反射膜は，厳しい自然状況（特に酸性雨）に長時間さらされることになるため，化学的に安定であることや，特性の経時変化が少ないこと，耐久性が十分であること，などに対する対策を施す必要がある。

第２に製造コストの問題である。例えば，現在市販されているホットミラーを見てみると，前章の表2.1に示したように，最も低価格のもので約 3万円/10cm^{2}である。これを150 m^{2}の面積に配置するとすれば，単純に見積もって，4億5千万円にもなる。大量生産によりコストが10分の1になったとしても，4,500万円である。現在，選択透過反射膜を製造する最も有力な手法は反応性スパッタ法であろう。従って，選択透過反射膜の実用化に向けては，その手法を洗練し，生産行程のコストダウンを計る技術を確立することや，あるいは，より安価にかつ大量に選択透過反射膜が製造できる新しい成膜手法，例えば光学薄膜生成用の真空アーク蒸着法などの技術の開発が必要である。

3.5 まとめ

本章では，選択透過反射膜を設計するのに必要な単層膜および多層膜に関する基礎光学について簡単に述べ，誘電体基本2層周期多層膜の光学特性シミュレーションを介して次の点を明らかにした。

(1) 選択透過反射膜のカットオフ波長は，多層膜の周期数，光学膜厚，および材料の屈折率で決定される。

(2) カットオフ波長のシフトは，光学膜厚を変えれば良い。また，反射帯の幅は，異なる周期の多層膜を積層することで広げることが可能である。

(3) 多層周期膜に使用する材料は，現在知られている材料で可能である。

以上のように，本調査で想定している選択透過反射膜は，設計および製作の観点から現状において困難ではないと言える。ただし，実際に使用できるかどうかという点においては，光学的，機械的，および化学的特性に関し，経時的に十分耐久性があるものにする必要がある。更に，現状では膜の生産コストが極めて高いため，コスト削減のための技術開発が必須である。

第4章　太陽エネルギーを有効利用した水素製造システム

4.1　はじめに

太陽電池と選択透過反射膜を張り付けた集光器から，熱と電気を得ることができる。本章では，このような太陽エネルギーからの熱と電気を入力とした水素製造システムを5つ提案し，それぞれのシステムについて，効率，及びエネルギー回収期間の試算を行う。

提案する5つのシステムを，図4.1に示す。各システムの提案理由と特色は，以下の通りである。

(a)は，選択透過反射膜と太陽電池を張り付けた集光器（以下，集光器）から得た熱と電気を，高温水蒸気固体酸化物電解セル（SOEC）に供給し，水素を製造するシステムである。SOECでは，水蒸気を電気分解して水素を得るが，この反応過程が吸熱反応であること，また，温度が高いほど電気入力に対する水素生成量が多くなることから，電気のみならず，熱も与えると，高い効率が期待できる。

(b)は，(a)にスターリングエンジンを加えたシステムである。選択透過反射膜と太陽電池の組み合わせ条件よっては，集光器からSOECへの熱が過剰となりうる。過剰となる分の熱をスターリングエンジンに与え，発電し，その電力をSOECに供給すると，さらに高効率な水素製造システムとなろう。

(c)は，スターリングエンジンの電気と，太陽電池からの電気を，固体高分子水電解セル（PEEC）に供給し，水素を製造するシステムである。スターリングエンジンや，PEECは，比較的に高い効率を有するので，高効率な水素製造システムが期待できる。

(d)は，集光器に選択透過反射膜や太陽電池を張り付けず，集光器から熱のみを出力し，これを熱源としてスターリングエンジンで発電し，この電力から固体高分子水電解セルで水素を製造するシステムである。システムが比較的簡便であるので，エネルギー回収期間の点で，優位であろう。

(e)は，(b)における太陽電池を取り除いたシステムである。スターリングエンジンと高温水蒸気固体酸化物電解セルはともに高効率であり，最も総合効率の高いシステムとして期待できる。

以下，4.2節では，選択透過反射膜と太陽電池の特性に基づき，集光器からの熱と電気出力を与え，4.3節では，システム要素である集光器，受光器，高温水蒸気固体酸化物電解セル，スターリングエンジン，固体高分子水電解セルの特徴を示し，4.4節では，システムの効率を計算し，4.5節では，システムのエネルギー回収期間を試算する。

4.2　選択透過反射膜と太陽電池の特性に基づいた熱と電気出力

4.2.1　熱と電気出力の計算法

地表で得られる日射量は，Air Mass（AM：空気通過量）により変化する。このAMの値は，時刻・季節・緯度により変化するが，おおむね1～2の範囲である。図4.2には，エアマス：1.5，直達日射：1kW/m^{2}での太陽光の放射スペクトルを示す[6]。短波長側で放射スペクトルは大きくなり，長波長側に行くほど放射スペクトルは小さくなる傾向にある。

図4.3には，現在実用化されている代表的な3種類の太陽電池（タンデム型アモルファスシリコン：T-a-Si，多結晶シリコン：P-c-Si，ガリウム砒素：GaAs）の分光感度特性[7, 8]から求めた波長別変

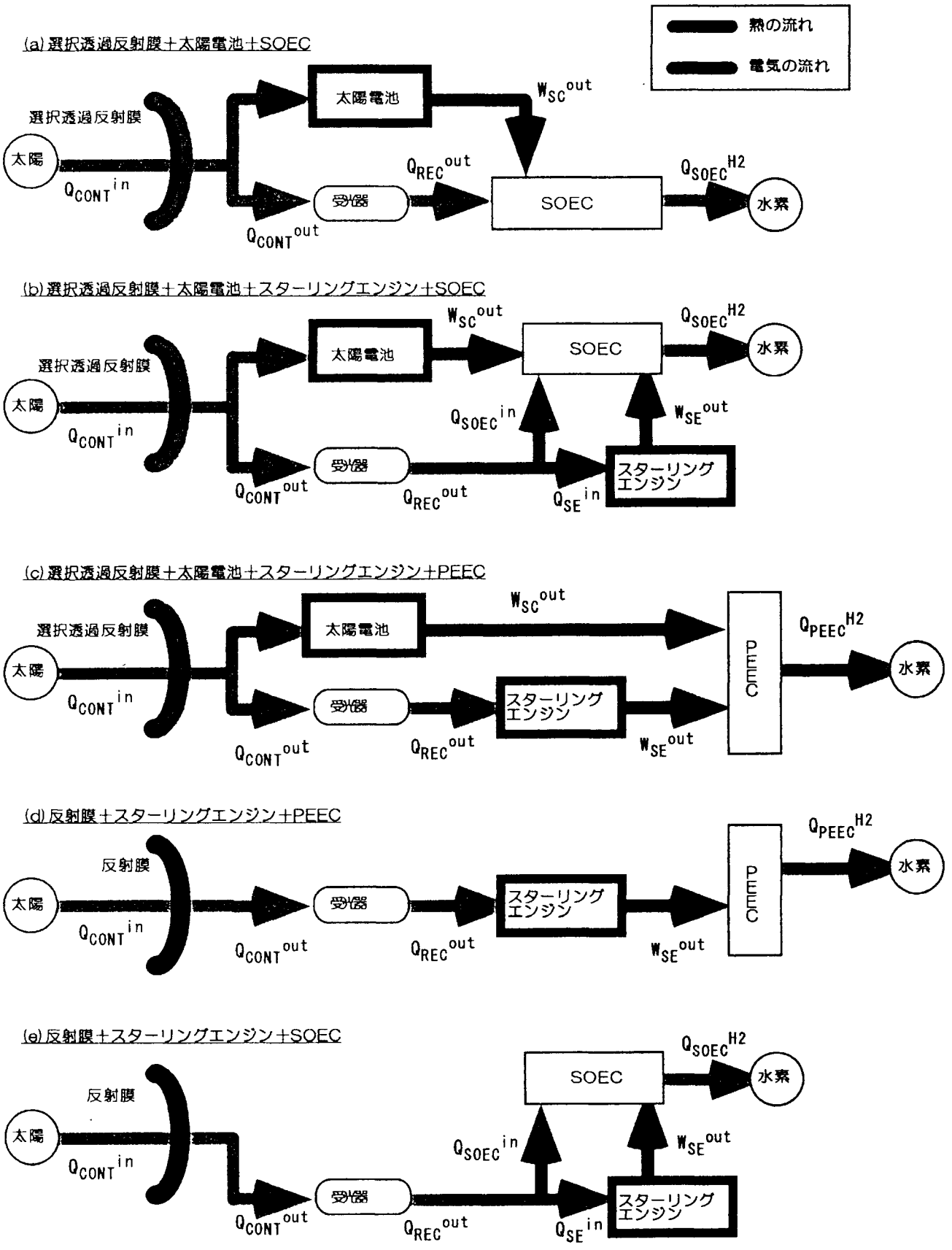


図4.1　水素製造システムのエネルギーフローチャート

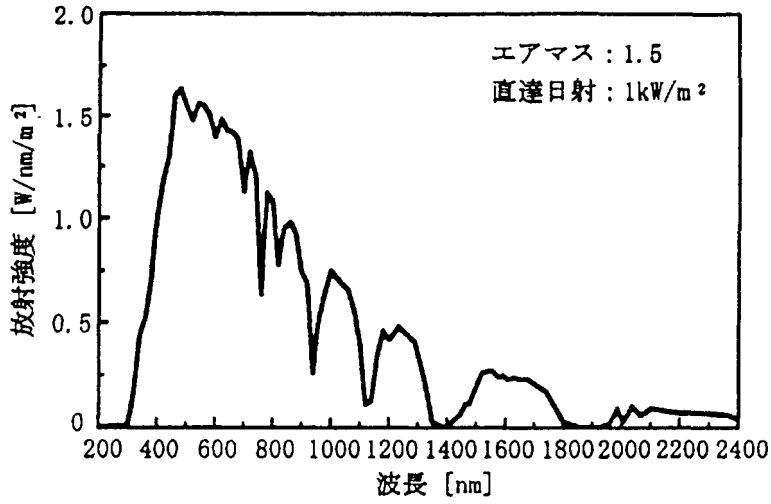


図4.2 基準太陽光の放射強度

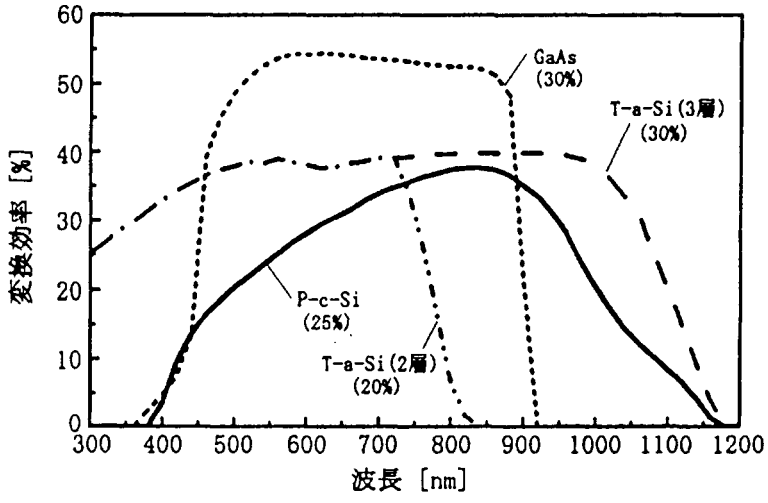


図4.3 太陽電池の波長別の変換効率

換効率を示す。このように，太陽電池は全ての波長帯域の太陽光を必要とするわけではない。そのため，太陽電池で必要となる波長帯域の太陽光だけを太陽電池に供給し，その他の波長帯域の太陽光を熱利用すれば，システム全体の太陽エネルギー利用率を高めることが期待できる。

こうしたことから，本報告では，選択透過反射膜を利用し，太陽光の短波長側を主に太陽光発電に，長波長側を主に太陽熱としてSOECの加熱やスターリングエンジン（SE）の熱源として利用するシステム（図4.1のシステム(a)，(b)，(c)）を検討した。この短波長側と長波長側の境界となる波長を，本報告では，便宜上，カットオフ波長と呼ぶ。図4.4には，想定した選択透過反射膜の透過・反射特性を示す。カットオフ波長は，600～900nmの範囲で設定可能である。350nm～カットオフ波長，および1250nm以上の太陽光は膜で透過され，太陽電池に到達する。その透過率は，95%とした。カットオフ波長～1250nmの太陽光は膜で反射され，受光器に集光される。その反射率は90%とした。

本報告で検討した4種類の太陽電池の変換効率を表4.1に示す。それらの値は，理論的な限界効率[8]

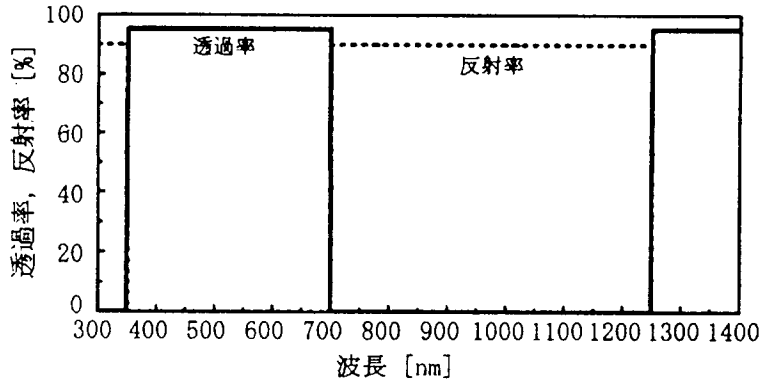


図4.4 選択透過反射膜の透過・反射特性
（カットオフ波長：700nm）

表4.1 3種類の太陽電池の将来の効率の仮定

太陽電池の種類	変換効率
T-a-Si（2層）	20.0%
T-a-Si（3層）	30.0%
P-c-Si	25.0%
GaAs	30.0%

および将来的な技術開発に対する期待から，現状の値よりも高めに設定した。なお，T-a-Si太陽電池は，2層および3層のタンデム型を想定した。

以上のように想定した場合，太陽電池の電気出力W_{SC}^{out}および集光器から受光器に集光される太陽熱（熱出力）Q_{CONT}^{out}は，それぞれ以下の式で計算できる。

$$W_{SC}^{out} = \int \rho \cdot T(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \eta(\lambda) d\lambda \tag{4.1}$$

$$Q_{CONT}^{out} = \int \rho \cdot R(\lambda) \cdot I(\lambda) d\lambda \tag{4.2}$$

ここで，

ρ：遮光率（= 0.98）

$T(\lambda)$：選択透過反射膜の透過率

$R(\lambda)$：選択透過反射膜の反射率

$I(\lambda)$：太陽光の放射強度

$\eta(\lambda)$：太陽電池の分光感度特性

なお，実際に受光器で得られる太陽熱は，（4.2）式の値に受光器での吸収率，放射損失および伝導・対流損失を考慮しなければならない。本報告では，SOECの運転温度を1000℃，受光器での集熱温度を1075℃に設定している。そのため，受光器での放射損失は非常に大きなものとなる。この点の詳細に関しては，次節以下で述べる。

4.2.2 計算結果の考察

図4.5には，カットオフ波長および使用する太陽電池と，太陽電池の電気出力および集光器からの熱出力との関係を示す。カットオフ波長を高くすると，太陽電池への入力太陽光が多くなり，従って，太陽電池の出力は増大する。しかしながら，T-a-Si太陽電池（2層）の場合，850nm以上の太陽光は必要としないため，カットオフ波長800nmと900nmでの太陽電池の出力は，ほぼ同じ値である。

一方，受光器への熱出力は，カットオフ波長600～900nmの範囲内では，カットオフ波長を100nm高めると，熱出力はおおよそ10 kW程度低下する。

SOECによる水素製造システムを1000℃で運転する場合に必要となる電力：熱の比率は，おおよそで3：1である。その電力を主に太陽電池により供給する場合には，カットオフ波長は高い方がよい。しかしながら，スターリングエンジンによる熱発電システムを加えた場合には，必要となる熱量は増大し，カットオフ波長を高くすることは，必ずしも好ましくない。カットオフ波長の設定には，太陽電池からの電気出力，スターリングエンジンからの電気出力，それらの電力を入力とするSOECの運転で必要となる熱の3つのエネルギーをどのようにバランスさせるかが必要となる。

4.3 システムの構成要素

システムを構成する要素，すなわち，集光器，受光器，高温水蒸気固体酸化物電解セル，スターリングエンジン，固体高分子水電解セルについて，システム内での位置付け，特色，仕様を述べる。また，熱や電気入力に対する出力の計算方法を示す。

4.3.1 集光器

集光器は，図4.1に示したように，システムの入り口に位置する。その出力からシステム全体の規模が決定づけられることから，重要な要素といえる。

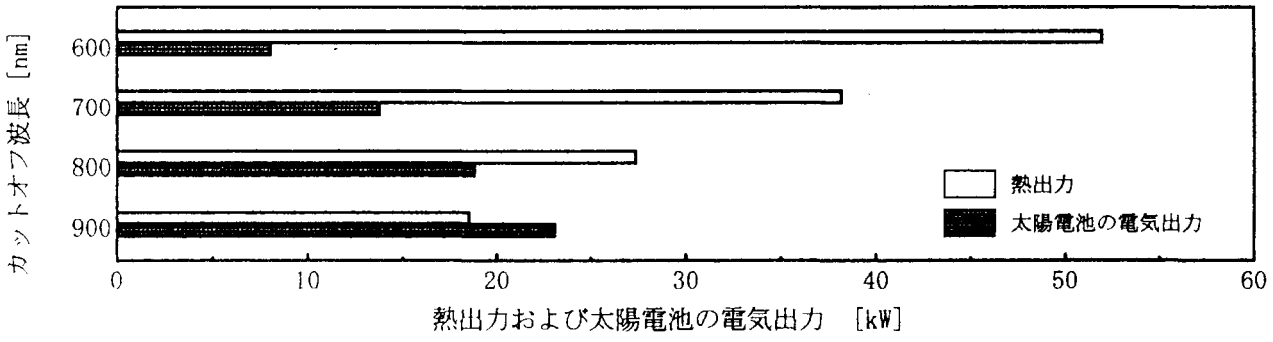
集光器には，金属をメッキしたガラス面を複数枚設置して太陽光を集光するガラス面型[9]，一枚の大きなパラボラ形状の面で集光する全面一体パラボラ型[10]，膜と真空引きによる曲面で集光する引張り膜型[11]などがある。

ガラス面型は，アルミや銀をメッキした曲面状のガラス板を単位集光面とし，図4.6の様に，多数の集光面を敷き詰め，太陽光を集光する。単位集光面の大きさが比較的小さいことから，幾何光学的に高い精度を出すことが可能で，高い集光比を得ることができる。こうした利点を持つことから，本報告では，ガラス面型集光器を想定する。

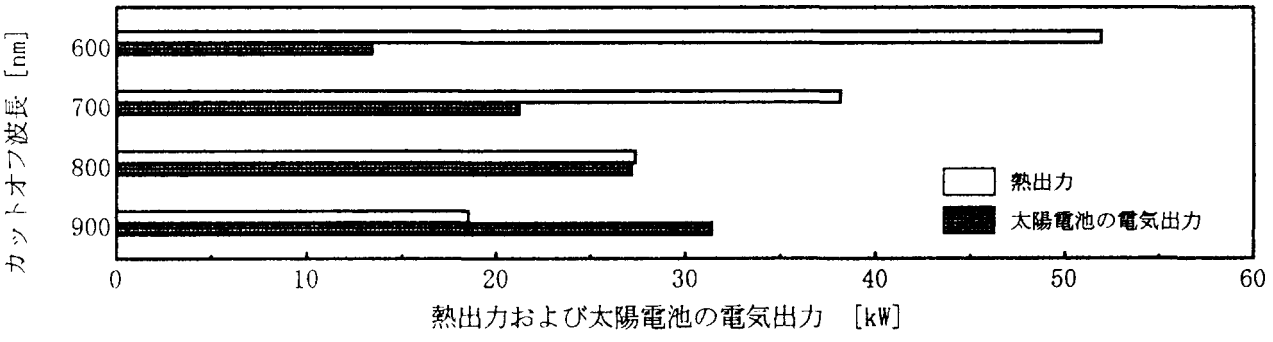
単位集光面の面積を1.1m^{2}程度とし，これを136枚設置し，総面積を150m^{2}とする。太陽の追尾は，極方向，アジマス方向に可能である。

集光器から熱のみ要求される場合，すなわち，図4.1 (d)と(e)のシステムでは，アルミや銀をメッキしたガラス板を集光面としてよい。しかし，熱と電気が要求されるシステム(a)，(b)，(c)では，集光面に選択透過反射膜と太陽電池を形成(張り付け)した集光器を利用する。

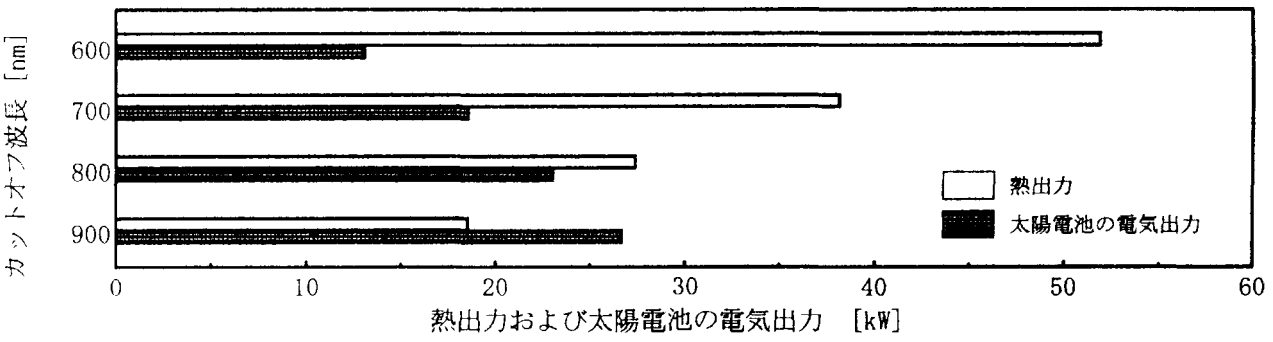
選択透過反射膜や太陽電池を張り付けた集光器からの熱量と電気量は，集光器の面積，選択透過



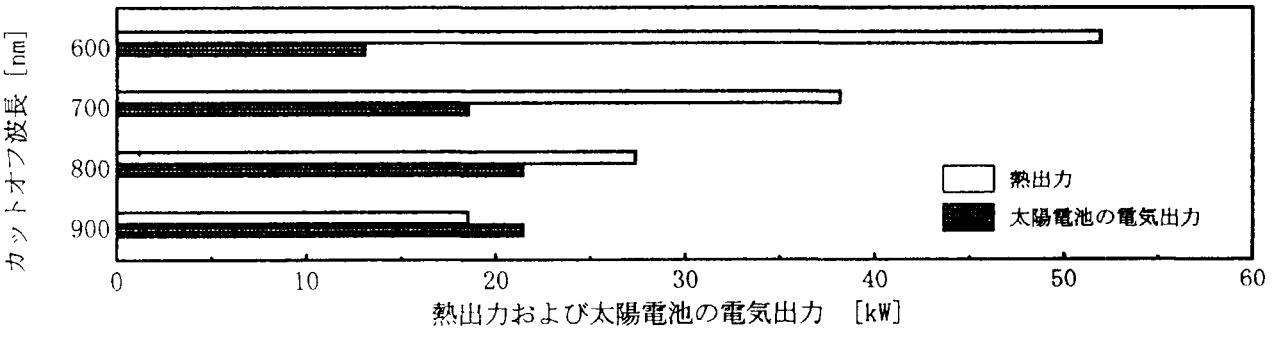
(a) P-c-Si (25%)



(b) GaAs (30%)



(c) T- a-Si (3層, 30%)



(d) T- a-Si (2層, 20%)

図4.5 カットオフ波長による熱出力/太陽電池の電気出力の変化
(直達日射：750W/m^2, 集熱温度：1075℃)

反射膜や太陽電池の特性で決まり，前節の図4.5の通りである。

4.3.2 受光器

受光器は，集光器からの熱(放射熱)を受け，高温水蒸気固体酸化物電解セルやスターリングエンジンに熱を供給する。受光器の吸収体面積を小さく設計し，吸収体を高温に維持し，高温での熱供給が理想であるが，吸収体面積が小さくなると，集光が困難になり，また，吸収体温度の上昇に伴い大気中への熱損失も増大する。そこで現状の報告例[12]をもとに，吸収体の面積を0.1m^{2}にし，集光比を1500，吸収体温度をおよそ1075℃とし，熱の損失の低減と高温での熱供給の妥協点とした。

受光器には，ダイレクトチューブ型[13]，プールボイラー型[14]，ヒートパイプ型[15]などがあるが，本報告では，比較的簡便な，ダイレクトチューブ型を想定する。ダイレクトチューブ型では，図4.7に示すように，吸収体をコーティングした折り重なるパイプ群に，集光器からの放射熱を直接吸収させ，吸収した熱がパイプ内を循環するヘリウムに伝わる方法となっている。

受光器は，図4.1に示したように，熱Q_{CONT}^{out}をうけとり，熱Q_{REC}^{out}を高温水蒸気固体酸化物電解セルやスターリングエンジンに供給する。Q_{REC}^{out}は，大気中への放射損失を考慮して，熱のバランスから，

$$Q_{REC}^{out} = \alpha_{REC} Q_{CONT}^{out} - A_{REC}\varepsilon\sigma\left(T_{REC}^4 - T_{ANBIENT}^4\right) \tag{4.3}$$

となる。ここで，A_{REC}は吸収体の面積で0.1m^2，εは吸収体の放射率で1，σはステファンボルツマン定数で5.68×10^{-8}Wm^{-2}K^{-4}，T_{REC}は吸収体の温度で1075℃(1348K)，$T_{ANBIENT}$は周辺大気温度で25℃(298K)，α_{REC}は吸収体の吸収率で0.95とする。

4.3.3 高温水蒸気固体酸化物電解セル

固体電解質を利用した高温水蒸気固体酸化物電解セル（Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC）による水素製造は，熱エネルギーも電解に利用できるため，高い電気効率が予測される。そのためSOECは，自然エネルギーによる水素製造システムやエネルギー貯蔵技術として注目を集めている。

ある温度Tで水を電気分解する場合，電気エネルギーに相当する△Gと，熱エネルギーに相当するT△Sが必要である。また，水蒸気を電気分解する場合には，さらに水蒸気を生成するための熱エネルギーも必要となる。この熱エネルギーの一部は，生成した酸素，水素の廃熱により補うことが出来るが，おおよそ蒸発潜熱分だけ不足する。図4.8に1000℃の水蒸気を電解した場合と，25℃の

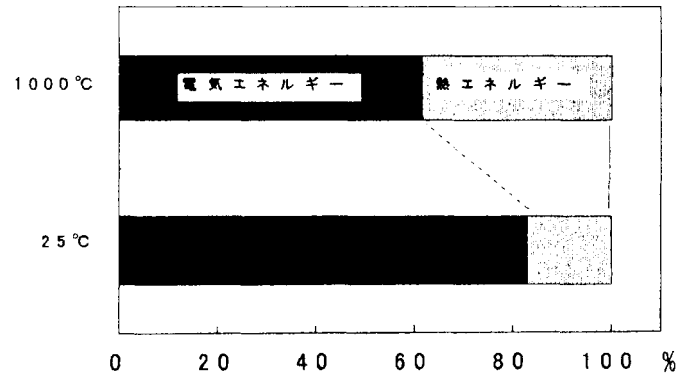


図4.8 室温，高温における電解エネルギーの内訳

液体の水を電気分解した場合の全電解エネルギー電気エネルギーと熱エネルギーの比を示す。電気

エネルギーはΔGに相当し，熱エネルギーは，25℃の場合にはTΔS，1000℃ではTΔS ＋（水蒸気の顕熱と蒸発潜熱）-[（水素の顕熱)＋（酸素の顕熱）]に相当する。1000℃で水蒸気を電気分解したときの方が，25℃の水を電気分解するより，全電解エネルギーに占める熱エネルギーの割合が大きくなる。つまり，太陽熱など外部から高温の熱供給が可能な場合，より少ない電力で水素が生成できることが期待される。

図4.9に，今回採用した平板型SOECを示す。昨年度との違いは，加熱したヘリウムを流す流路を設けたこと，及びエネルギーバランス式を解いたことである。採用したSOECの材料は，固体酸化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）に用いられている代表的なものを考えた。材料の抵抗率，熱伝導率，電極の空隙率，屈曲係数は文献[16, 17, 18]を参考にした。図4.9のインタコネクタの上下面は等電位とし，スタッキングは単純に単セルを積み上げて計算した。電解反応に伴う吸熱は，加熱したヘリウムを流すことにより補うものとした。物質移動は対流のみを考え，反応に伴う活性化過電圧は文献[19, 20, 21]を参考に求めた。多孔質電極内のガスの濃度分布は，流れを図4.9のy方向の一次元流で近似し，並列細孔モデル[22]を用いて求める。また，セル内の電流分布は等価回路を用いて計算した[23]。

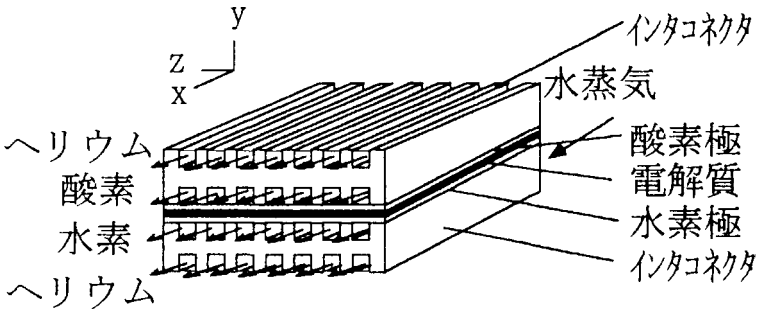


図4.9 平板型SOECの概念図

電解質温度の平均値をヘリウムの流量を調整して，温度分布一定と仮定した場合の温度に合わせれば，温度変化を考慮した時と考慮しない時のSOECのI-V特性は，ほぼ同じとなった[24]。よって，高温水蒸気電解システムの電気効率（生成水素の高位発熱量/電気入力）を求める場合，SOECの特性は等温で解析した結果を用いた。

高温水蒸気電解システムは，4種類の熱の供給法を考え，それぞれの電気効率を求めた。図4.10, 4.11, 4.12, 4.13に，4種類の熱供給法における，それぞれの高温水蒸気電解システムの構成を示す。図4.10は，電解反応における吸熱分，及び水蒸気生成における損失分は，すべて太陽熱などの外部熱源により加熱する方法であり，これを運転法1とする。図4.11は，電解反応における吸熱分をSOECのジュール損失により補い，水蒸気生成に必要な交換熱損失分を電気により加熱する方法であり，これを運転法2とする。図4.12は，電解反応における吸熱分，水蒸気生成に必要な交換熱損失分を外部から電気加熱する方法であり，これを運転法2'とする。また，図4.13は，必要な熱は，

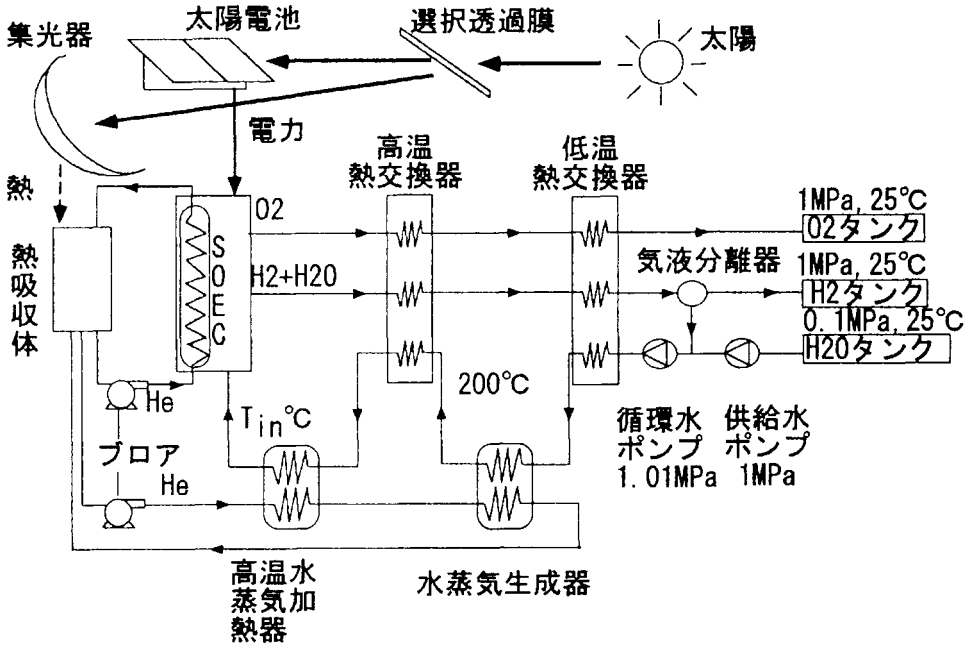


図4.10 高温水蒸気電解システム(運転法1)

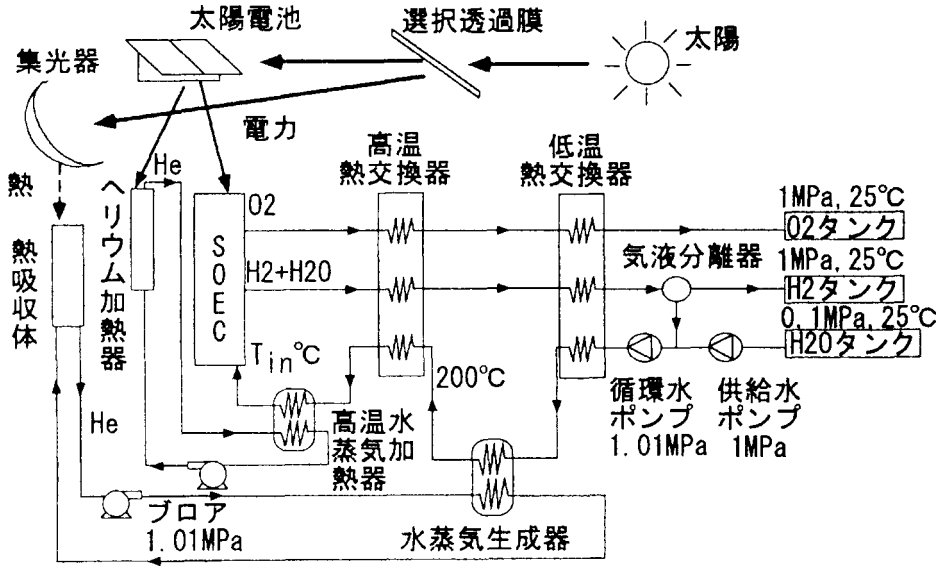


図4.11 高温水蒸気電解システム(運転法2)

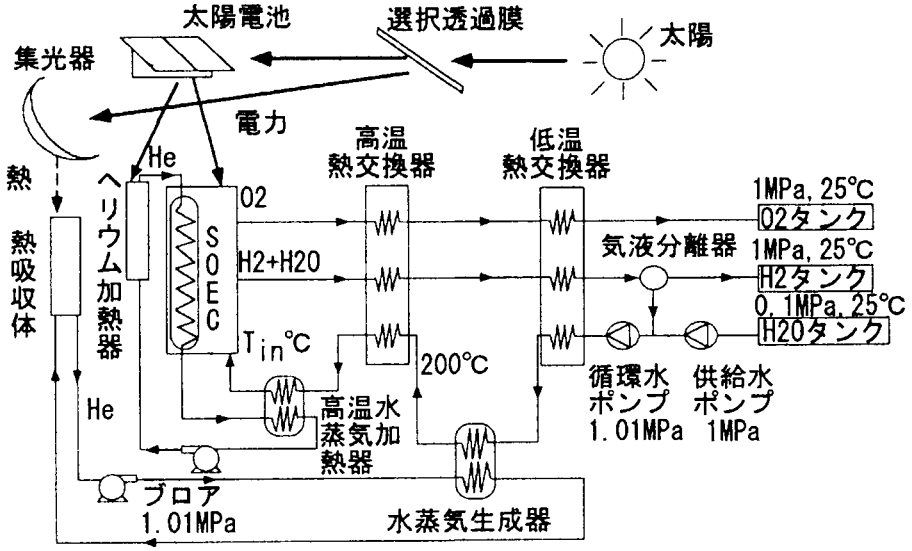


図4.12 高温水蒸気電解システム(運転法2')

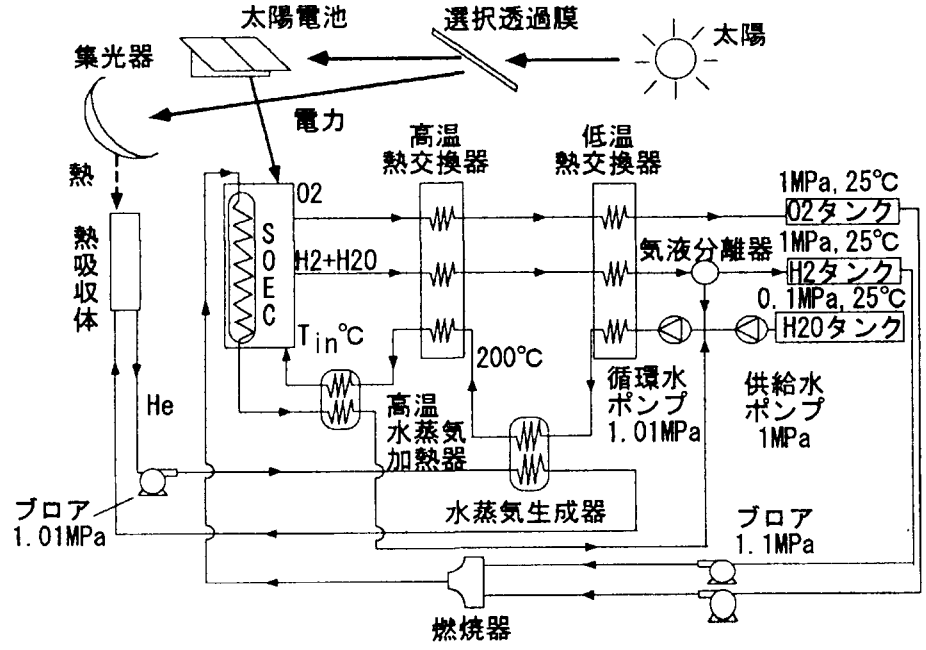


図4.13 高温水蒸気電解システム(運転法3)

生成した酸素・水素の一部を燃焼させることにより加熱する方法であり，これを運転法3とする。

すべての運転法において，水を蒸発させるのに必要な熱は，太陽熱から与えることとした。また，電解圧力は，生成した水素の貯蔵性を考慮して1MPaとした。高温水蒸気システムにおけるインバータやポンプなどの諸損失を考慮して求めた電気効率を，図4.14に示す。

現在のSOFCの平均運転電流密度は0.3A/cm^2，運転温度は1000℃程度であるので，本計算でも，これらの値を使った。この時，運転法1の電気効率は，図4.14より約122%となった。

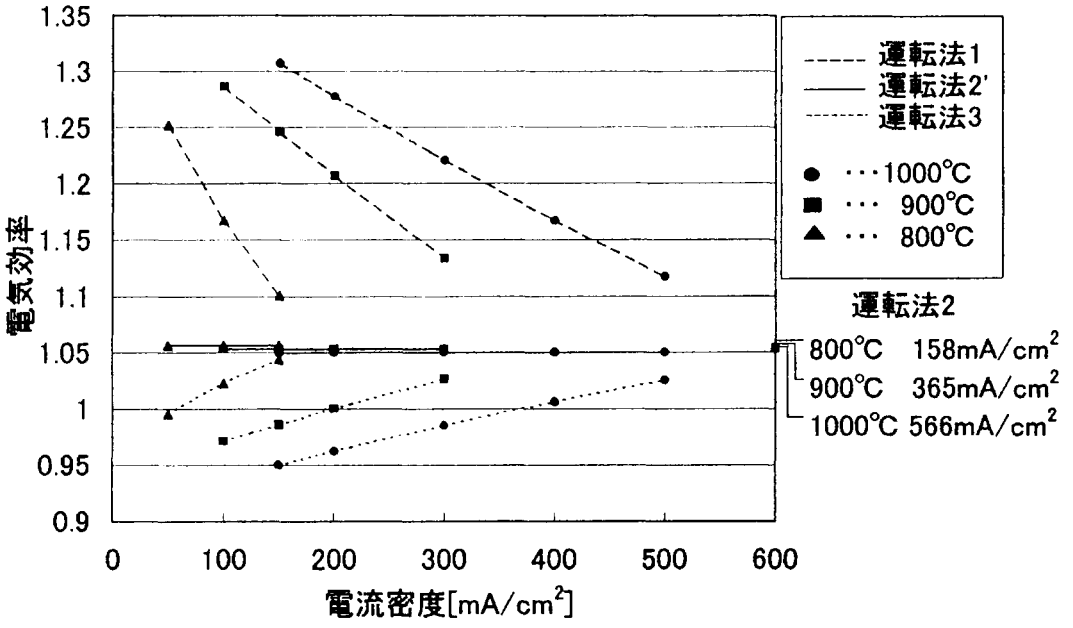


図4.14　高温水蒸気電解システムの電気効率

4.3.4　ソーラースターリングエンジン

太陽電池以外に太陽エネルギーを熱源として，効率的に発電し，その電力をSOECやPEECに供給し得る装置としてソーラースターリングエンジンがある。

スターリングエンジン（SE）は，1815年のロバート・スターリングによって発明された。当時は，安全な動力源として期待されたが，蒸気機関の改良や内燃機関の出現によって，姿を消した。しかし，1973年のオイルショックを機会に高効率，低公害，燃料の種類を問わない等の特徴が見直され，近年，活発に研究開発が進められている[25]。

SEは，高温の熱源により，高い熱効率を実現し，その真価を発揮する。一方，本報告のシステムのように，太陽光を集光する方式では，比較的容易に，高い温度の熱源を実現できるので，太陽光集光型の熱源とSEは，効果的な組み合わせである[12]。

現在までに，様々なスターリングエンジンが開発されている。最近のソーラースターリングエンジンの性能を，カルノー効率と共に，図4.15にまとめた。現状の複合発電所の効率が45%程度であることを考慮すると，スターリングエンジンが高効率であることが分かる。

スターリングエンジンからの電気出力W_{SE}^{out} を

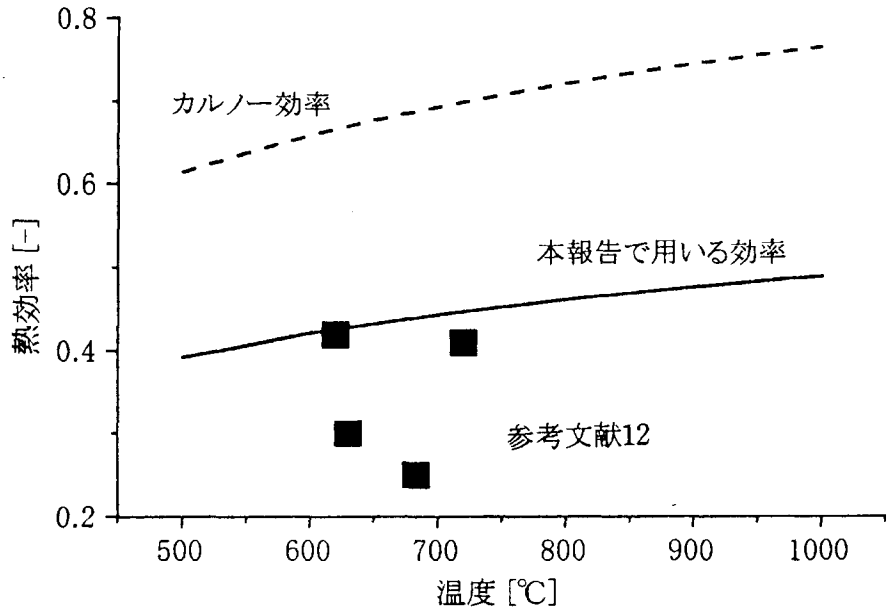


図4.15　スターリングエンジンの熱効率

$$W_{SE}^{out} = \left(1 - \frac{T_{SE}^{low}}{T_{SE}^{high}}\right)\eta_{Ca\text{-}SE} Q \tag{4.4}$$

と，算出する。ここで，Q はスターリングエンジンへの熱入力，$\eta_{Ca\text{-}SE}$ はカルノー効率からの減少割合を表す係数で0.64，T_{SE}^{high} は高温熱源の温度で900℃(1123K)，T_{SE}^{low} は低温熱源の温度で25℃(298K)とする。図4.15に，本計算で想定した $\left(1 - T_{SE}^{low}/T_{SE}^{high}\right)\eta_{Ca\text{-}SE}$ を，実線で示す。

4.3.5　固体高分子水電解セル

固体高分子水電解セル（Polymer Electroryte Electrysis Cell, PEEC）は，プロトン伝導性のフッ素樹脂系イオン交換膜を電解質とした水電解セルで，図4.16のような構成である。電解質が固体

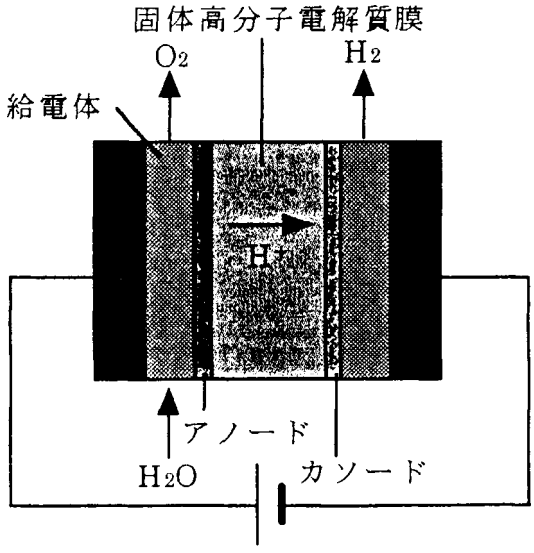


図4.16　PEEC原理図

の高分子膜なので，高純度の水素を製造できる。また，他の水電解水素製造法に比べて，電流密度が高いことから，機器のコンパクト化を図ることができる。PEECの動作温度はおよそ100℃以下で，外部から積極的に熱を加える必要はなく，太陽電池やスターリングエンジンからの電気入力のみの水素製造装置として適している。

今回採用したPEECの仕様は，文献[26]に報告されている値を参照し，電極面積200cm^{2}セルを５０個積んだ型とした。PEECの過電圧は，温度が高いほど小さくなるので，セル運転を80℃と比較的高温に設定した。電気効率は，平均電流密度0.5A/cm^{2}において95.7%と仮定した[26]。

以上述べた仕様や効率は，常圧型の水電解セルの場合である。将来的には，製造後の水素の貯蔵を考慮し，加圧型水電解セルが採用されよう。ガスの圧力を1MPaにすると，ネルンスト式から単セル当り約50mV電解電圧の上昇が見込まれるが，今後の研究開発による分極低減により相殺でき，仮定した96%程度の高い電解効率も実現可能であろう。

4.4　システム性能の計算と考察

太陽エネルギーから水素を製造するシステムの効率を，集光器，受光器，SOEC，PEECなどの性能も使って，太陽電池の種類と選択透過反射膜のカットオフ波長をパラメーターとして，次の様に求める。

4.4.1　計算法

太陽エネルギーを有効に利用して水素を製造するシステムの評価をするために，太陽エネルギー有効利用率を，

$$\eta = \frac{\text{生成水素エネルギー量(高位発熱換算で)}}{\text{太陽エネルギー量(直達日射量}\times\text{コンセントレーター面積)}} \tag{4.5}$$

と定義する。

水素生成量は，太陽エネルギーを出発点として，図4.1のエネルギーフローに従って，各要素の入出力を順番に計算して得られる。GaAs型太陽電池，カットオフ波長700nmの選択透過反射膜からなる集光器で，図4.1の選択透過反射膜＋太陽電池＋スターリングエンジン＋SOECのシステム(b)を例に，計算手順を示す。

集光器への太陽エネルギーの入力Q_{CONT}^{in}は，直達日射量Q_{SUN}を750W/m^2，集光器の面積A_{CONT}を150m^{2}として，

$$Q_{CONT}^{in} = Q_{SUN}\ A_{CONT} = 112.5 \quad \text{kW}$$

である。この太陽エネルギーを入力とし，GaAs型太陽電池とカットオフ波長700nmの選択透過反射膜付き集光器から，図4.17に示す様に，電気（W_{SC}^{out}）が21.2kW，熱（Q_{CONT}^{out}）が38.2kW出力される。

この熱Q_{CONT}^{out}を入力として，大気中への放射熱損失と，熱交換の際に生じる損失も考慮して，受光器から15.8kWの熱（Q_{REC}^{out}）が出力される。

受光器から出力される熱は，高温水蒸気固体酸化物電解セル（SOEC）の熱入力（Q_{SOEC}^{in}）として9.3kW，スターリングエンジン（SE）の熱入力（Q_{SE}^{in}）として6.5kWづつ分配される。分配の割合は，SOECとSEで，すべてのエネルギーが有効に使われるよう入出力計算を繰り返して求めた。

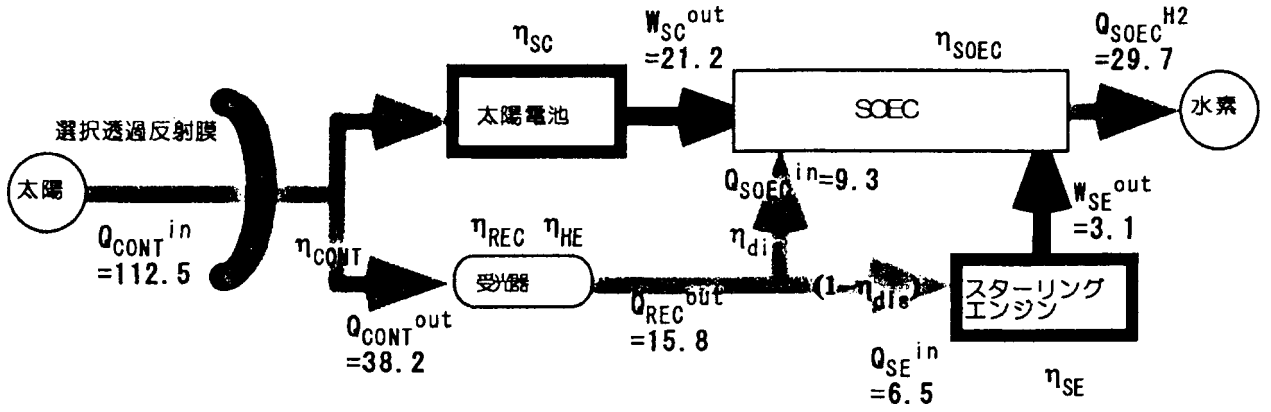


図4.17　各要素での入力、出力の大きさ

（システム(b)、GaAs太陽電池、カットオフ波長700nm）

その結果，SEからの電気出力（W_{SE}^{out}）は3.1kW，SOECからの生成水素エネルギー量は，29.7kWとなった。SOECへの電気入力の大部分は太陽電池で担われている。

太陽エネルギー有効利用率は，式（4.5）より，

$$\eta = \frac{Q_{SOEC}^{H2}}{Q_{CONT}^{in}} = \frac{29.7}{112.5} = 0.264$$

となる。

図中に示すη_{CONT}，η_{SC}，η_{REC}等は，各要素における効率である。η_{SC}は，全太陽エネルギーに対する発電電力を示し，

$$\eta_{SC} = \frac{W_{SC}^{out}}{Q_{CONT}^{in}} = \frac{21.2}{112.5} = 0.188$$

である。η_{CONT}は，全太陽エネルギーに対する集光器から受光器への熱出力を示し，

$$\eta_{CONT} = \frac{Q_{CONT}^{out}}{Q_{CONT}^{in}} = \frac{38.2}{112.5} = 0.340$$

である。

η_{REC}は受光器の効率である。SOECの動作温度を1000℃に設定し，熱交換温度差も考慮して受光器の温度を1075℃と高めに設定したので，放射熱損失が大きくなり，η_{REC}は0.460と低くなった。

η_{HE}は，熱をSOECとSEに分配する際の熱損失を表す効率で，0.9を仮定した。また，その分配率は，

$$\text{SOEC} : \text{SE} = \eta_{dis} : \left(1-\eta_{dis}\right) = 0.588 : 0.412$$

である。η_{SE}はSEの効率で，図4.15より，0.477とした。

η_{SOEC}は，SOECにおける電気入力と熱入力に対する生成水素エネルギー量で，

$$\eta_{SOEC} = \frac{Q_{SOEC}^{H2}}{W_{SC}^{out} + W_{SE}^{out} + Q_{SOEC}^{in}} = \frac{29.7}{21.2+3.1+9.3} = 0.883$$

である。SOEC本体のみのη_{SOEC}は，内部過電圧による損失が吸熱分として有効に使われるので1となるが，SOEC本体以外の損失，すなわち，SOECに供給する水蒸気の生成にともなう交換熱量の損失やインバータ効率等を考慮したのでη_{SOEC}は低下した。

これらの効率を使って，SOECへの電気入力と熱入力に着目して，太陽エネルギー有効利用率の概略を示すと，

$$\eta = \left[\eta_{SC} + \eta_{CONT}\ \eta_{REC}\ \eta_{HE}\ \eta_{dis} + \eta_{CONT}\ \eta_{REC}\ \eta_{HE}\ (1-\eta_{dis})\ \eta_{SE} \right] \eta_{SOEC}$$

太陽電池からの電気入力　SOECの吸熱　SEからの電気入力　SOEC効率

$$\approx \left[0.19 + 0.34\times0.46\times0.9\times0.59 + 0.34\times0.46\times0.9\times(1-0.59)0.48 \right] \times 0.88$$
$$\approx \left[0.19 + 0.08 + 0.03 \right] \times 0.88$$
$$\approx 0.26 \qquad (4.6)$$

となる。

4.4.2 計算結果と考察

4種類の太陽電池（P-c-Si，GaAs，T-a-Si（3層），T-a-Si（2層））と，4つのカットオフ波長（600，700，800，900nm）をパラメータにして，図4.1に示す(a)～(e)の5つのシステムに対する太陽エネルギー有効利用率ηを，前項の計算法に従って求める。W_{SC}^{out}，Q_{CONT}^{out}などと供に，太陽エネルギー有効利用率ηを表4.2に示す。

カットオフ波長の長波長側の空欄は，熱の不足を表す。先述した様に，受光器の温度を1075℃と高温に設定したので，η_{REC}が低い。一方，カットオフ波長が長くなると，集光器からの熱出力（表4.2のQ_{CONT}^{out}）は減少し，ついには熱損失量と同等となり，熱の不足を生じ計算不能となる。また，受光器からの熱出力が，高温水蒸気固体酸化物電解セル（SOEC）に必要な吸熱量に満たない場合もある。このような場合も，計算不能である。

表4.2は，以下の様にまとめられる。

①GaAs型太陽電池，カットオフ波長700nmに着目し，システム(a)～(e)間で太陽エネルギー有効利用率ηを比較すると，すなわち，表4.2の□で囲んだ数値を比較すると，<u>反射膜＋SE＋PEEC</u>のシステム(d)が31%と，最も高い。

システム(a)の太陽エネルギー有効利用率は，SOECに着目して，太陽電池からの電気入力と，吸熱量から，

$$\eta_a = \left[\eta_{SC} + \eta_{CONT}\ \eta_{REC} - \eta_{CONT}\ \eta_{REC}\ \eta_{waste} \right] \eta_{SOEC}$$

太陽電池　吸熱　余った熱　SOEC効率

$$\approx \left[0.19 + 0.34\times0.46 - 0.34\times0.46\times0.54 \right] \times 0.88 \qquad (4.7)$$
$$\approx \left[0.19 + 0.16 - 0.08 \right] \times 0.88$$
$$\approx 0.23$$

となる。受光器からSOECへの熱が過剰なので，その分をη_{waste}とした。

システム(b)の太陽エネルギー有効利用率は，SOECに着目して，太陽電池とスターリングエンジン(SE)からの電気入力と，吸熱量から，

表 4.2　各システムの太陽エネルギー有効利用率と入出力の大きさ

太陽電池	カットオフ波長 nm		(a) 選択透過反射膜 太陽電池 SOEC					(b) 選択透過反射膜 太陽電池 SOEC SE							(c) 選択透過反射膜 太陽電池 PEEC SE					
			W_{SC}^{out}	Q_{CONT}^{out}	Q_{REC}^{out}	Q_{SOEC}^{H2}	η	W_{SC}^{out}	Q_{CONT}^{out}	Q_{REC}^{out}	Q_{SOEC}^{in}	Q_{SE}^{in}	W_{SE}^{out}	Q_{SOEC}^{H2}	η	W_{SC}^{out}	Q_{CONT}^{out}	Q_{REC}^{out}	W_{SE}^{out}	Q_{PEEC}^{H2}	η
		P-c-Si 600	8	52	31	10	*9*	8	52	28	7	21	10	22	*20*	8	52	31	15	22	*19*
		P-c-Si 700	14	38	18	17	*15*	14	38	16	7	9	4	22	*20*	14	38	18	8	21	*19*
		P-c-Si 800	19	27	7	23	*20*	19	27	6						19	27	7	3	21	*19*
		P-c-Si 900	23	19				23	19							23	19				
		GaAs 600	13	52	31	16	*15*	13	52	27	9	19	9	27	*24*	13	52	31	15	27	*24*
		GaAs 700	21	38	18	26	*23*	21	38	16	9	7	3	30	*26*	21	38	18	8	28	*25*
		GaAs 800	27	27	7	33		27	27	6						27	27	7	3	29	*26*
		GaAs 900	31	19				31	19							31	19				
		T-a-Si (3 層) 600	13	52	31	16	*14*	13	52	28	8	19	9	27	*24*	13	52	31	15	27	*24*
		T-a-Si (3 層) 700	19	38	18	23	*20*	19	38	16	8	7	4	27	*24*	19	38	18	8	26	*23*
		T-a-Si (3 層) 800	23	27	7	28		23	27	7						23	27	7	3	25	*23*
		T-a-Si (3 層) 900	27	19				27	19							27	19				
		T-a-Si (2 層) 600	13	52	31	16	*14*	13	52	28	8	19	9	27	*24*	13	52	31	15	27	*24*
		T-a-Si (2 層) 700	19	38	18	23	*20*	19	38	16	8	7	4	27	*24*	19	38	18	8	26	*23*
		T-a-Si (2 層) 800	21	27	7	26		21	27	7						21	27	7	3	24	*21*
		T-a-Si (2 層) 900	21	19				21	19							21	19				

(d) 反射膜 SE PEEC

Q_{CONT}^{out}	Q_{REC}^{out}	W_{SE}^{out}	Q_{PEEC}^{H2}	η
99	75	36	34	*31*

(e) 反射膜 SE SOEC

Q_{CONT}^{out}	Q_{REC}^{out}	Q_{SE}^{in}	Q_{SOEC}^{in}	W_{SE}^{out}	Q_{SOEC}^{H2}	η
99	68	58	10	27	33	*30*

ηは%表示

Q、W の単位は kW

$$\eta_b = \left[\eta_{SC} + \eta_{CONT}\,\eta_{REC}\,\eta_{HE}\,\eta_{dis} + \eta_{CONT}\,\eta_{REC}\,\eta_{HE}\,(1-\eta_{dis})\,\eta_{SE}\right]\eta_{SOEC}$$

太陽電池　吸熱　スターリングエンジン　SOEC効率

$$\approx [0.19 + 0.34\times 0.46\times 0.9\times 0.59 + 0.34\times 0.46\times 0.9\times (1-0.59)0.48]\times 0.88$$
$$\approx [0.19 + 0.08 + 0.03]\times 0.88$$
$$\approx 0.26 \qquad (4.8)$$

となる。

システム(c)の太陽エネルギー有効利用率は，固体高分子水電解セル（PEEC）に着目して，太陽電池とSEからの電気入力より，

$$\eta_c = \left[\eta_{SC} + \eta_{CONT}\,\eta_{REC}\,\eta_{SE}\right]\eta_{PEEC}$$

太陽電池　スターリングエンジン　PEEC効率

$$\approx [0.19 + 0.34\times 0.46\times 0.48]\times 0.96 \qquad (4.9)$$
$$\approx [0.19 + 0.08]\times 0.96$$
$$\approx 0.25$$

となる。

システム(d)の太陽エネルギー有効利用率は，SEからPEECへの電気入力のみで決まり，

$$\eta_d = \left[\gamma\,\rho\,\eta_{REC}\,\eta_{SE}\right]\eta_{PEEC}$$

スターリングエンジン　PEEC効率

$$\approx [0.98\times 0.9\times 0.76\times 0.48]\times 0.96 \qquad (4.10)$$
$$\approx [0.32]\times 0.96$$
$$\approx 0.31$$

となる。ここで，γとρは，集光器における反射率と遮光率である。

システム(e)の太陽エネルギー有効利用率は，SOECに着目して，吸熱量とSEからの電気入力より，

$$\eta_e = \left[\gamma\,\rho\,\eta_{REC}\,\eta_{HE}\,\eta_{dis} + \gamma\,\rho\,\eta_{REC}\,\eta_{HE}\,(1-\eta_{dis})\,\eta_{SE}\right]\eta_{SOEC}$$

吸熱　スターリングエンジン　SOEC効率

$$\approx [0.98\times 0.9\times 0.76\times 0.9\times 0.15 + 0.98\times 0.9\times 0.76\times 0.9\times (1-0.15)0.48]\times 0.88$$
$$\approx [0.09 + 0.24]\times 0.88$$
$$\approx 0.30 \qquad (4.11)$$

となる。

これら式（4.7）～（4.11）を比較すると，期待されたSOECの電解効率が，実際には，PEECのそれより8%低い。PEECの方はポンプ動力やインバータ効率を考慮してないが，PEECを水電解装置に使ったシステムの方が，SOECを使ったシステムより，太陽エネルギー有効利用率も高くなり得ることを示す。さらに，PEECを水電解装置として使うシステム(c)と(d)で比較すると，(c)はSEより効率の低い太陽電池もつかってPEECに電力を供給しているので，SE単独のシステム(d)のほうがPEECへより大きな電力を供給できる。

システム(d)よりわずかに太陽エネルギー有効利用率が小さいシステム(e)は，水電解水素製造装置への入力は，システム(d)のそれより大きい。しかし，SOECの効率はPEECの効率より小さいので，システム(e)は(d)より太陽エネルギー有効利用率が劣る。

システム(e)と(b)は，いずれもSOECを電解装置としているが，(b)の方の太陽エネルギー有効利用率が低い。これは，システム(b)はSEより効率の低い太陽電池も利用しているため，SOECへの入力が，システム(e)に比べ小さいためである。

システム(b)と(a)の太陽エネルギー有効利用率を比較すると，(b)の方が高い。システム(a)では，集光器からの熱をすべてSOECの吸熱として消費していない。この余剰の熱も使ってSEで発電するシステム(b)は，(a)に比べ，SOECへの電気と熱入力の整合性が改造されるので，(b)の方が高効率となる。

②あるカットオフ波長に着目し，異なる太陽電池で太陽エネルギー有効利用率を比較すると，(a)～(c)のいずれのシステムにおいても，GaAs型が最も高い。

カットオフ波長が増加すると，すべての太陽電池でQ_{CONT}^{out}は，52，38，27，19kWと減少する，一方，太陽電池出力 W_{SC}^{out}は，例えば700nmでは，P-c-Si，GaAs，T-a-Si（3層），T-a-Si（2層）の順に，14，21，19，19kWで，GaAs型が最も大きい。(a)～(c)システムでは，熱入力が同じなら，電気入力の大きい方が，もちろん効率は高くなる。よって，GaAs型の太陽エネルギー有効利用率が最も高い。

4.5　システムのエネルギー回収期間の試算

4.5.1　計算法

システムが効率的に水素を生成しているかどうかを判断するためには，そのシステムにより取り出せる水素（エネルギー）とそのシステムを製造するために必要となるエネルギー（投入エネルギー）とを比較する必要がある。本報告では，システムの投入エネルギーをシステムの年間水素製造量（高位発熱量換算）で割ることによりシステムのエネルギー回収期間（EPT）を計算し，効率的なシステム形態および選択透過反射膜のカットオフ波長を求めた。

システムの年間水素製造量は，システムを直達日射750W/m^{2}で年1,000時間，運転できるとして年間の太陽エネルギーを計算し，これに表4.2に示す太陽エネルギー有効利用率を掛け合わせて計算した。

システムの投入エネルギーを計算する際には，

(1) システム機器で使用される素材エネルギー

(2) システム機器の製造時に必要となる製造エネルギー

(3) 各システム機器を組立て，システムを完成させる際に必要となる組立エネルギー

(4) 素材およびシステム機器を輸送する際に必要となる輸送エネルギー

を考慮する必要がある。これらの中で，輸送エネルギーはシステム機器をどこで製造するか，またシステムをどこに設置するかで，その計算値が大きく変化する。そこで，本報告では，(1)～(3)を合計して投入エネルギーを計算した。

投入エネルギーを簡易に計算する手法として，産業連関表を用いた「産業連関法」[27]が提案されている。しかしながら，本報告で提案するシステムで使用するシステム機器は，現在，商業レベルでは製造されていない機器が多く，従って産業連関法から計算することが困難である機器が多い。そのため，基本的には，(1)～(3)の各エネルギーを計算し，それらを足し合わせる「積み上げ法」に

表4.3　各システム機器の使用素材量

システム機器	部位	素材	重量[kg]	備考
集光器	太陽電池	P-c-Si（多結晶シリコン）	153.6[m^2]	-
		GaAs（ガリウムヒ素）	153.6[m^2]	-
		T-a-Si（2層，3層）	153.6[m^2]	-
	選択透過反射膜	SiO_2	6.11E-01	-
		TiO_2	7.67E-01	-
		石英ガラス	3.38E+02	-
	支持体	鉄	8.75E+03	-
受光器	吸収体	Haynes 230 alloy	1.21E+00	文献[33]
スターリングエンジン（電気出力10kW）	-	銅	2.03E+01	
	-	アルミニウム	2.10E+01	
	-	ステンレス	1.47E+01	
SOEC（入力電力1kW）	インタコネクタ	$La(Mg)CrO_3$	5.86E+00	-
	酸素極	$La(Sr)MnO_3$	4.79E-02	-
	水素極	Ni-YSZサーメット	5.08E-02	-
	電解質	YSZ	1.78E-01	-
	ヘリウム	He	≒0	-
PEEC 5スタックセル（電極面積200cm^2×5層）（入力電力0.77kW）	膜電極接合体	固体高分子膜	2.20E-02	文献[34]
		陽極　：IrO_2	3.02E-03	-
		陰極　：Ｐｔ黒	5.04E-04	-
	給電体	陽極　：チタン繊維焼結板	2.04E-01	-
		陰極　：SUS316繊維焼結	2.65E-01	-
	パッキン板	バイトンゴム	2.20E-01	-
	複極板	カーボン焼結板＆フェノール樹脂	5.36E+00	-
	セルフレーム	陽極　：純チタン	5.56E-01	-
		陰極　：SUS316	9.63E-01	-

より計算した。

素材エネルギーは，使用されている各素材のエネルギー原単位にその素材の使用重量を掛け合わせ，計算した。その際，素材のエネルギー原単位をどのように決定するかが重要である。この素材のエネルギー原単位は基本的には産業連関法[27]から求め，産業連関法により求められない場合には，文献[28]およびLCAソフトウェア「NIRE-LCA」[29]の値を参考にした。

なお，製造エネルギーはシステム機器の素材エネルギーの30%として，また組立てエネルギーはシステム機器の素材エネルギーおよび製造エネルギーの合計値の10%として，それぞれ計算した。

表4-3には各システム機器の使用素材とその使用重量を，また，表4-4にはそれらの使用素材のエネルギー原単位を，それぞれ示す。なお，SOECは新素材が多く使用されており，これらの素材のエネルギー原単位を算定することは，現状では困難である。

表4.4　使用素材のエネルギー原単位表

システム機器	素材	エネルギー原単位[kWh/kg]	備考
集光器	SiO_2	1.52E+02	文献[28]
	TiO_2	2.67E+01	-
	石英ガラス	7.67E+00	文献[28]
	鉄	7.12E+00	-
受光器	Haynes 230 alloy	2.08E+01	-
スターリングエンジン	銅	5.33E+00	文献[29]
	アルミニウム	1.05E+01	-
	ステンレス	1.67E+01	-
SOEC	$La(Mg)CrO_3$	-	-
	$La(Sr)MnO_3$	-	-
	Ni-YSZ サーメット	-	-
	YSZ	-	-
	He	-	-
PEEC	固体高分子膜	6.98E+01	文献[28]
	IrO_2	5.67E+04	-
	Pt 黒	4.36E+04	-
	チタン繊維焼結板	3.39E+01	-
	SUS316繊維焼結	1.67E+01	-
	バイトンゴム	3.02E+01	-
	カーボン焼結板	9.44E+00	-
	フェノール樹脂	2.28E+01	-
	純チタン	3.39E+01	-
	SUS316	1.67E+01	-

4.5.2　計算結果と考察

表4-5には，各システム機器の素材・製造エネルギーを示す。T-a-Si（2層）およびP-c-Si太陽電池の素材・製造エネルギーは，文献[30]の値を参考にした。T-a-Si（3層）の素材・製造エネルギー

表4.5　各システム機器の投入エネルギー

システム機器		素材 [kWh]	製造 [kWh]	素材+製造 [kWh]
集光器	P-c-Si	-	-	3.98E+04
	GaAs	-	-	4.75E+04
	T-a-Si（3層）	-	-	1.99E+04
	T-a-Si（2層）	-	-	1.32E+04
	選択透過反射膜	8.26E+03	2.48E+03	1.07E+04
	反射膜	-	-	2.59E+03
	支持体	-	-	6.23E+04
受光器		-	-	2.51E+01
スターリングエンジン（出力10kW）		5.73E+02	1.72E+02	7.45E+02
SOEC（入力電力10kW）		4.20E+03	2.48E+03	6.68E+03
PEEC（入力電力10kW）		4.20E+03	2.48E+03	6.68E+03

は，T-a-Si（2層）の1.5倍とした。GaAsは，現状では非常に高価であり，そのEPTも単結晶と同等，あるいはそれ以上と言われている[31]。しかし，将来，薄膜化が進められれば，そのコストは$0.167/kWhとP-c-Siの将来予想されているコスト$0.140/kWhに近い値になる可能性がある[32]。こうしたことから，GaAsの投入エネルギーは，P-c-Si の投入エネルギーにGaAsとP-c-Siのコスト比を掛け合わせ，求めることとした。

反射鏡の素材・製造エネルギーは，産業連関法により求めた。

支持台は，鋼材が利用されているだけなので，製造エネルギーは特に考慮しなかった。

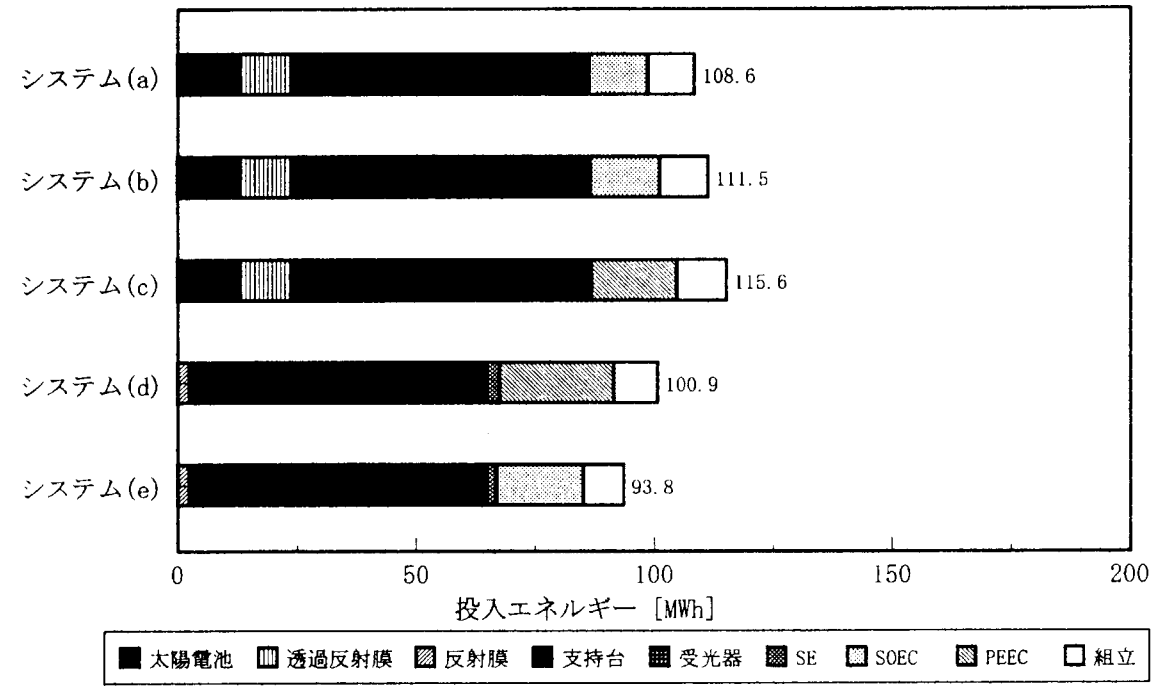
PEECは，膜電極接合体（陽極，使用素材：IrO_2）の素材・製造エネルギーが非常に大きく，全体の4割近くを占めている。なお，SOECについては，前述したように使用されている素材のエネルギー原単位を算定することが困難であるため，同じ電気入力のPEECの素材・製造エネルギーを用いることとした。

図4-18には，システムの投入エネルギーの内訳の一例を示す。図の投入エネルギーの内訳は，各システム機器の素材・製造エネルギー，およびシステム全体の組立エネルギーである。図(a)はT-a-Si（2層）太陽電池を用いた場合について，システム構成による投入エネルギーの違いを示している。この図から，パラボラ型集光器の支持体の素材・製造エネルギーが，システムの投入エネルギーの約半分を占めることがわかる。この他に，SOEC（PEEC），太陽電池，選択透過反射膜の素材・製造エネルギーも大きく影響している。

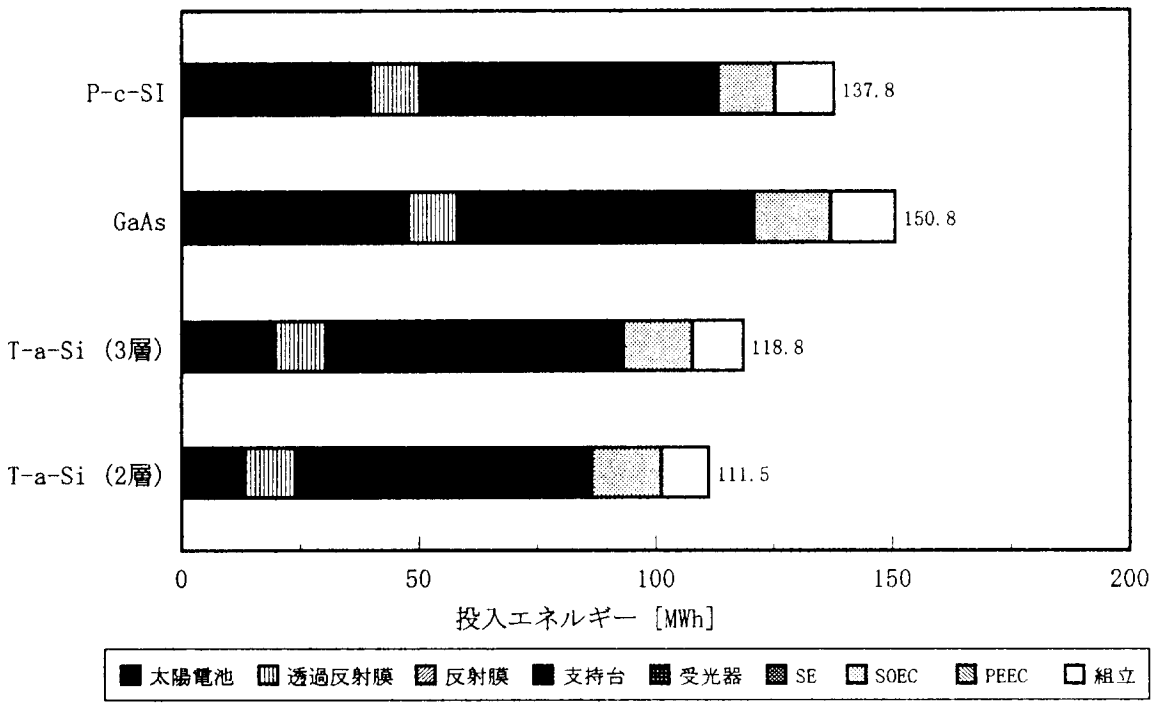
システム(e)は，使用されるSOECの電気入力がシステム(d)のPEECの電気入力よりも小さい分，投入エネルギーが小さくなっている。

図(b)はシステム(b)について，太陽電池による投入エネルギーの違いを示している。この図から，P-c-Si，GaAs太陽電池と比較して，T-a-Si太陽電池の投入エネルギーは30%程度小さくなっていることが分かる。

表4-6には，各システムのエネルギー回収期間を示す。選択透過反射膜を利用したシステム(a)～(c)の中で最もエネルギー回収期間が短いのは，システム(b)（太陽電池：T-a-Si（2層），カットオフ波長：700nm）の4.13年である。GaAs太陽電池を利用したシステムは，太陽エネルギー有効利用



(a) システム構成による比較
(太陽電池：T-a-Si (2層)，カットオフ波長：700nm)



(b) 太陽電池による比較
(システム(b)，カットオフ波長：700nm)

図4.18 システム構成による投入エネルギーの内訳の比較

表4.6　各システムのEPTの比較

		課題のシステム				
		選択透過反射膜 太陽電池 SOEC	選択透過反射膜 太陽電池 SOEC SE	選択透過反射膜 太陽電池 PEEC SE	反射鏡 SE PEEC	反射鏡 SE SOEC
c-Si	600nm	13.18	6.30	6.53		
	700nm	8.00	6.27	6.66		
	800nm	6.00	-	6.59		
	900nm	-	-	-		
GaAs	600nm	8.68	5.46	5.75		
	700nm	5.72	5.08	5.47		
	800nm	-	-	5.29		
	900nm	-	-	-	2.92	2.80
T-a-Si (3層)	600nm	7.00	4.40	4.67		
	700nm	5.11	4.40	4.75		
	800nm	-	-	4.81		
	900nm	-	-	-		
T-a-Si (2層)	600nm	6.55	4.13	4.39		
	700nm	4.79	4.13	4.47		
	800nm	-	-	4.76		
	900nm	-	-	-		

率が高い反面，投入エネルギーがT-a-Siの約3倍であるため，エネルギー回収期間はT-a-Siよりも長くなる。また，T-a-Siを2層にした場合と3層にした場合とでは，同じカットオフ波長での太陽エネルギー有効利用率が等しいにもかかわらず3層にした場合には投入エネルギーが増大するため，エネルギー回収期間は2層の方が短くなる。

一方，選択透過反射膜を用いないシステム(d)および(e)の投入エネルギーは，選択透過反射膜を用いたシステムよりも短くなる。システム(d)は，システム(a)～(c)と比較してシステム構成機器が少ないためにシステムの投入エネルギーが10%程度小さく，また太陽エネルギー有効利用率が30.7%と高いために，そのエネルギー回収期間は2.92年とシステム(b)（T-a-Si（2層））よりも1.2年程度短くなる。PEECの代わりにSOECを用いるシステム(e)は，太陽エネルギー有効利用率が30%弱とシステム(d)とほぼ同程度であり，投入エネルギーが他のシステムよりも小さいため，そのエネルギー回収期間は最も短く，2.80年である。

なお，4.4節でも述べたように，システム(d)では，本来，スターリングエンジンを800～900℃で運転できるために，集熱温度を今回の設定温度（1075℃）よりも低く設定することが可能である。その場合，集熱時の熱損失は大きく減少し，システム(d)の太陽エネルギー有効利用率が上昇するため，そのエネルギー回収期間はより短くなると予想される。

選択透過反射膜を用いたシステムのエネルギー回収期間をより短くするためには，700nmまでの波長の太陽光を高効率で電力に変換できる薄膜型太陽電池の開発が求められる。また，どのシステムにおいても，その投入エネルギーを削減してエネルギー回収期間を短縮するためには，支持体の素材・製造エネルギーを削減することが重要である。

4.6 まとめ

本章では，提案した5つのシステムについて，選択透過反射膜と太陽電池の特性に基づいて集光器からの熱と電気出力を与え，システムの太陽エネルギー有効利用率を計算するとともに，システムのエネルギー回収期間を試算した。

選択透過反射膜と太陽電池を組み合わせた電気出力と熱出力の関係を見ると，カットオフ波長を600nmから順次900nmに変えることにより，太陽電池の電気出力は大きくなり，熱出力は小さくなっている。ただし，電気出力は太陽電池の波長感度や変換効率によって異なり，2層タンデムアモルファスは800nm以上で感度が無いため，カットオフ波長800nm以上で電気出力は変わらず，ガリウム砒素と3層タンデムアモルファスは変換効率が高いことを反映して，大きな電気出力を与えている。

それらの熱および電気出力を基に，システムの太陽エネルギー有効利用率を計算した。SOECの内部過電圧による損失を吸熱分として有効に使えるため，SOECの効率（生成水素エネルギー量／（電気入力＋熱入力））がほぼ1であること，また，高温熱源があると，SOECの電解効率（生成水素エネルギー量／電気入力）が1を大きく超えることから，太陽電池と選択透過反射膜を有する集光器により，電気と熱をSOECに供給し，高効率な水素製造法を調査するのが，当初の目的であった。しかし，実際のシステム計算においては，SOECに供給する高温水蒸気の生成にともなう熱損失やインバータ効率等を考慮すると，SOECの効率は，構成の簡単なPEECの効率（生成水素エネルギー量／電気入力）と同等となった。PEECシステムの場合も，インバータ効率などの諸損失を考慮すべきであるが，1000℃付近のSOECの技術的問題を考えれば，SOECよりPEECの方が優れているといえよう。

SOECを用いる場合，太陽電池と選択透過反射膜を有する集光器により太陽エネルギーを電気と熱に分配し，さらに余剰の熱をSEで電気に変換し，その電力も使うよりは，太陽エネルギーをすべて熱に変換し，この熱入力をSOECとSEに分配し，発電効率の高いSEで電気を供給した方が，SOECへの電気入力と熱入力の和は増加し，太陽エネルギー有効利用率も増加する。

本報告では，SOECが高効率となる高温運転を前提とし，受光器の温度を1075℃と高温にしたため，受光器での熱損失が大きくなった。高温熱源を必要としないPEECシステムについても，比較のために，1075℃と受光器温度を高くしてSEで電気をまかなった。受光器温度をもっと低くすると，SEの効率は幾分低下するが，受光器部での熱損失が低下するので，さらに高い太陽エネルギー有効利用率が期待できる。PEECシステムについては，専門的知識をもってサイクルを構成し，その効率を計算する必要があろう。

また，本報告では，選択透過反射膜，太陽電池，受光器，スターリングエンジンに対し，現状より高い性能を仮定し，計算を進めた。これら各要素には，今後，解決すべき技術的課題がある。現状の研究開発レベルでは，受光器の吸収体温度は900℃，SEの高温熱源の温度は800℃程度であるが，本計算では，前者を1075℃，後者を900℃と設定した。

最後に，システムの太陽エネルギー有効利用率と積み上げ法により求めた設備の製造エネルギーから，エネルギー回収期間を試算した。選択透過反射膜を使った太陽電池によるサイクル(a)，(b)，(c)のエネルギー回収期間は，4から6年程度であり，また集光器の支持台や太陽電池，水電解装置の製造エネルギーが大きい。それに対して全反射鏡を使うSEによるサイクル(d)および(e)は，太陽エネルギー有効利用率が高くなり，更に，システム構成が簡単になり，太陽電池や選択透過反射膜の製造エネルギーが消えるため，エネルギー回収期間は2.8-2.9年と短くなった。以上，エネルギー回収期

間の面からも，発電効率の高いSEを使った単純なサイクル(d)や(e)の方が優れていることが分かった。

第5章　まとめ

太陽光を太陽電池に適した波長域で選択透過させ電気に変換したり，太陽電池に使われなかった波長を選択反射・集光させ，受光器で1000℃程度の高温熱に変換したり，あるいは，1000℃近い温度でソーラスターリングエンジンを動かし発電したりして，これら電気と熱で，高温水蒸気を固体酸化物電解質で電解したり，あるいは固体高分子電解質で水を電解したりして，太陽エネルギーを効率よく水素に変換するサイクルをいくつか検討した。検討は，選択透過反射膜の現状調査，選択透過反射膜の設計と将来見通し，太陽エネルギーを有効利用する水素製造システムの順に進めたので，以下この順に従って結果をまとめる。

5.1　選択透過反射膜の現状調査

本システムでは代表的太陽電池として，2層及び3層のタンデム型アモルファスシリコン（変換効率20%，30%），多結晶シリコン（変換効率25%），ガリウム砒素（変換効率30%）の4種類の太陽電池を選定したので，その波長感度に合わせて，600-900nmのカットオフ波長を持つ現状の選択透過反射膜を調査した。カットオフ波長より短い波長側の可視域を太陽光は選択透過し，太陽電池を照射し，カットオフ波長より長い波長側を太陽光は選択反射され，集光器で集熱され，水蒸気電解の高温熱源となる。太陽電池の変換効率は将来技術を期待して，現状より高めの値を採用した。選択透過反射膜を調査した結果，市販されていて，高い透過率，高い反射率を持つ選択膜はカットオフ波長が700nm前後のものしかなく，また，カットオフ波長を自由に設定できる市販膜は透過率が低いことが分かった。そのため本システムでは市販膜をそのまま用いることは適当ではなく，適切な選択透過反射膜を設計・製作する必要があると結論した。

5.2　選択透過反射膜の設計と将来見通し

ある波長を境にそれより低波長側を透過し，長波長側を反射させる選択透過反射機能は，普通，誘電体を多層に薄く堆積させた膜で行う。そこで選択透過反射膜の設計法を調査し，市販の計算プログラムを用いて，実際に2層周期の多層膜の光学特性を計算した。その結果，カットオフ波長は多層膜の周期数，光学膜厚，材料の屈折率で決定され，カットオフ波長は光学膜厚で変えられ，異なる周期の多層膜を積層すれば反射波長域は広げられ，目的とするカットオフ波長600-900nmの選択透過反射膜は現在知られている材料で作れることが分かった。これらの結果を用い，350nmからカットオフ波長までと，1250nm以上の太陽光は太陽電池に透過・照射され，カットオフ波長から1250nmまでの太陽光は反射・集光され，高温熱源になるとして，以下の水蒸気電解システムを検討した。本提案で使う選択透過反射膜は製作するのに難しくないと思われるが，厳しい日射条件で機能がどの位の時間維持できるか，また，現状では多層膜の価格は高いが，今後どの程度の価格低下が望めるかは今後の課題として残される。

5.3　太陽エネルギーを有効利用する水素製造システム

図4.1に示したサイクルの概要構成は次のようになる。エアマス1.5の太陽光スペクトルを元に，

直達日射量を750W/m^2，年間稼働時間を1000時間とし，カットオフ波長を600nmから900nmまで変え，前述の選択透過反射膜で4種類の太陽電池で発電したり，集光器で高温熱を発生し，これら電気・熱エネルギーをイットリア安定化ジルコニアを電解質とする平板型セルで高温の水蒸気を電解するシステムに供給し，集光器に入った太陽エネルギーの内，どれだけ水素エネルギー（高位発熱量換算）に変換されたか，太陽エネルギー有効利用率を計算した。ただし，本システムの可能性を明らかにすることを目標に，以下では定常状態だけを検討した。

まず，ソーラースターリングエンジンの現状技術を参照し，パラボラ状の集光面136枚を150m^{2}の集光器面に，面精度の高い1500の集光比で精度良く一体化した集光器構成を明らかにした。反射太陽光は0.1m^{2}の小さいな受光面積に集光・吸収させ，ヘリウムを1050℃に加熱した。このヘリウムは吸熱反応する水蒸気電解セルに供給し，セル動作温度を1000℃付近に維持した。この時，電解セルへの電気入力は数十kWとなるが，電気出力10kW級の固体電解質燃料電池は外部加熱源を必要としない，熱的自立型の下限とされているので，本提案の大きさは，現状のソーラースターリングエンジンの集光器の大きさとも概略一致し，整合性の取れた大きさと思われる。必要な水素製造量は，本提案の小規模水蒸気電解システムを多数台設置して賄うことを考えた。なお，現状のソーラースターリングエンジンの動作温度は最高800℃程度であるから，900℃の運転は今後の技術開発による所が大きいが，現状のソーラースターリングエンジンは40%を越す発電効率を持つので，太陽電池に較べるとその変換効率は高い。本提案では900℃動作のスターリングエンジンの発電効率を48%とした。

昨年度と同様に，水蒸気電解セルの設計は各種分極損失を考慮し，吸熱反応に必要な熱の供給法は3通りを考え，今年度は更に，電流分布の外にエネルギー収支式を解き，温度分布も解析し，より実際の状態を考慮した設計に改善した。固体高分子膜による水電解は，現在，WE-NET 計画で主要な水素製造法として研究開発されているので，その成果である電解効率96%を用いてサイクル効率を試算した。しかし，電解システムを構成する時，サイクルの構成法が充分理解できなかったため，固体酸化物電解質の場合のように熱交換損失などの諸損失は考慮しなかった。

選択透過反射膜と太陽電池を組み合わせた電気出力と熱出力の関係は図4.5のようになる。カットオフ波長を600nmから順次900nmまで変えると，太陽電池の電気出力は大きくなり，熱出力は小さくなる。ただし，電気出力は太陽電池の波長感度や変換効率によって異なり，2層タンデムアモルファスは800nm以上で感度が無いため，カットオフ波長800nm以上で電気出力は変わらず，ガリウム砒素と3層タンデムアモルファスは変換効率が高いことを反映して，大きな電気出力を与えている。集光器からの熱は輻射損失を考慮した受光器でヘリウムを1050℃まで加熱し，電気出力と共に高温水蒸気電解セルに供給されたり，スターリングエンジンの熱入力となる。カットオフ波長をパラメータに，サイクル(a)，(b)，(c)の太陽エネルギー有効利用率は表4.2のようになった。なお，同表で空欄部は熱が不足し，サイクルが組めない場合を示す。サイクル(a)は太陽電池の発電効率が低いこと，また高温水蒸気電解に供給される熱が過剰気味であることを反映し，最大23%の太陽エネルギー有効利用率となった。この余り気味の熱をスターリングエンジンで発電し有効利用するサイクル(b)は，太陽電池による発電が主であるため，スターリングエンジンによる利用率改善はまだ少なく，最大26%と少ししか上がらない。サイクル(b)の固体酸化物電解質を固体高分子膜セルに代えたサイクル(c)は，サイクル(b)とほぼ同じ太陽エネルギー有効利用率となった。

これは僅かであるがスターリングエンジンにより発電効率は改善されるが，高分子膜では熱が利用できず，高分子膜セルの太陽エネルギー利用率が低下するため，サイクル(b)とほぼ同じになったと考察される。

太陽電池より発電効率が高く，高温熱も供給できるソーラスターリングエンジンで水を電解したら，どんな太陽エネルギー有効利用率になるであろうか？　太陽熱を全反射鏡で集め，スターリングエンジンで発電し，高分子膜セルに供給し，水電解するサイクル(d)は約30%の有効利用率になった。固体酸化物電解質により熱と一緒に高温水蒸気を電解するサイクル(e)も，約30%と同じ有効利用率になった。有効利用率がサイクル(a)，(b)，(c)より高いのは，スターリングエンジンが太陽電池より発電効率が高くなったためである。また，48%のスターリングエンジンと電気効率が1より高い高温水蒸気電解で，有効利用率が30%と低いのは，動作条件にもよるが受光器の放射熱損失が大きく，受光効率がそれ程高くないためと，固体酸化物電解質セルで生じる過電圧による発熱がエントロピーによる吸収熱を一部賄ってしまったり，1000℃付近での熱交換などにある程度の損失が避けられないためである。つまり，高温水蒸気電解は1000℃と苦労して温度を上げるわりには，高分子膜による水電解に較べて，それ程太陽エネルギー有効利用率は上昇しないことが分かった。

積み上げ法によるエネルギー回収期間の試算結果を表4.6に示す。選択透過反射膜を使った太陽電池によるサイクル(a)，(b)，(c)のエネルギー回収期間は4から6年程度で，集光器の支持台や太陽電池，水電解装置の製造エネルギーが大きい。それに対して全反射鏡を使うスターリングエンジンによるサイクル(d)，(e)は太陽エネルギー有効利用率が高く，更に，システム構成が簡単になり，太陽電池や選択透過反射膜の製造エネルギーが消え，エネルギー回収期間は2.8-2.9年と短くなった。以上，エネルギー回収期間の面からも，発電効率の高いスターリングエンジンを使った単純なサイクル(d)や(e)の方が優れていることが分かった。特に，固体高分子膜を使った水電解システムは1000℃の熱を必要としないので，現状の700℃付近で太陽電池より高い発電効率でソーラスターリングエンジンを運転し，水から水素を電気分解するのが，技術的にも開発要素が少なく，太陽エネルギー有効利用率も高い優れたサイクルと言える。

【参考文献】

[1] 嘉藤・門馬・永田・恩田：「固体電解質による高温水蒸気電解の現状と課題」，電総研彙報59-2, 129(1995)

[2] 田畑・黄：真空技術による高機能コーティング，日刊工業新聞社，1987

[3] 吉田・矢嶋：薄膜・光デバイス，東京大学出版社，1994

[4] 藤原 編，石黒・池田・横田 著：光学薄膜，共立出版株式会社，1985

[5] H. A. Macleod: Thin-Film Optical Filters, Adam Hilger, 1969

[6] 桑野幸徳，「太陽電池とその応用」，パワー社，p34，1994

[7] 桑野幸徳，「太陽電池とその応用」，パワー社，p38，1994

[8] 浜川，桑野幸徳，「太陽エネルギー工学」，培風館

[9] C.W. Lopez and K.W. Stone, Design and Performance of the Southern Calfornia Edison Stirling Dish, *ASME-JSES-KSES International Solar Energy Conference*, **2**, 945(1992)

[10] R.B. Diver ed., Proceedings of the Solar Thermal Technology Conference, SAND86-0536, Sandia National Laboratories, (1986)

[11] J.R. Bean and R.B. Diver, The CPG-5kWe Dish-Stirling Development Program, *Proceedings of the 27th IECEC*, **5**, 221(1992)

[12] W.B. Stine and R.B. Diver, A Compendium of Solar Dish / Stirling Technology, SAND93-7026, Sandia National Laboratories, (1994)

[13] R.B. Diver, C.E. Andraka, J.B. Moreno, D.R. Adkins and T.A. Moss, Trends in Dish-Stirling Solar Receiver Designs, *Proceedings of the 25th IECEC*, **5**, 310(1990)

[14] J.B. Moreno, C.E. Andraka, T.A. Moss, P.G. Cordeiro, V.E. Dudley and K.S. Rawlinson, First On-Sun Test of a NaK-78 Pool-Boiler Solar Receiver, *Proceedings of the 28th IECEC*, **2**, 511(1993)

[15] C.E. Andraka, R. Diver, D. Adkings, S. Rawlinson, P. Cordeiro, V. Dudley and T. Moss, Testing of Stirling Engine Solar Reflux Heat-Pipe Receivers, *Proceedings of the 28th IECEC*, **2**, 525(1993)

[16] R. J. Bratton, P. Reicher & L. W. Montgomery: "FUEL CELL PRODUCTION PROGRESS CONTROL AND QUALIFICATION OF FINISHED CELLS", Fuel Cell Seminar Abs., 80(1986)

[17] 加賀・大野・中島：「固体電解質型燃料電池構成要素のガス透過性評価に関する研究」，電学論B，109，146(平元-4)

[18] 化学工学会編：化学工学便覧p.154：1111(昭63)丸善

[19] Akihiro Sawata, Kikuji Tsuneyoshi, Junichiro Mizusaki & Hiroaki Tagawa: "OXYGEN CHEMICAL POTENTIAL PROFILE IN A SOLID OXIDE FUEL CELL AND SIMULATION OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE", Solid State Ionics,415(1990)

[20] Toshihiko Setoguti, Kotaro Okamoto, Koichi Eguchi & Hiromichi Arai: "Effect of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells" J.Electrochem.Soc.,Vol.139, No.10,2875(1992)

[21] 永田・門馬・春日・嘉藤：「内部改質型SOFCの特性予測」，第６回SOFC研究発表会講演要旨集，65(1997)

[22] 丸本・綾・松井：「ガス透過率計測による固体電解質燃料電池構成要素の評価」，機械学論B，Vol.56，No.532，268（1990）
[23] 彦坂・富家・伊藤・恩田：「平板型固体電解質セルによる高温水蒸気電解システムの電気効率」平成10年度電気学会電力エネルギー部門大会論文集，#264，102(1998)
[24] 彦坂・岩田・伊藤・恩田：「平板型固体電解質セルによる高温水蒸気電解システムの電気効率」，第7回SOFC研究発表会講演要旨集，p51(1998)
[25] 一色　尚次，スターリングエンジンの開発，工業調査会
[26] 新エネルギー・産業技術総合開発機構編：「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）サブタスク4.水素製造技術の開発 平成8年度成果報告書NEDO-WE-NET 964」，p163(1997)
[27] LCA実務入門編集委員会，「LCA実務入門」，（社）産業環境管理協会，1998
[28] 化学工学会第1種研究会，「太陽光発電技術の評価Ⅱ」，p117，平成7年5月
[29] 稲葉敦，「NIRE-LCA Ver.2の開発」，資源環境技術総合研究所，1996
[30] 稲葉敦 他,「太陽光発電システムのエネルギー評価」,化学工学論文集, Vol.19, No.5, pp.809-817, 1993
[31] 桑野幸徳，「太陽電池とその応用」，パワー社，p30，1985
[32] 山口真史，「高効率化合物太陽電池」，光ライアンス，No.5，pp.5-8，1996
[33] P. M. Dussinger, Proceedings of 26th IECEC, Vol.5, p171, 1991
[34] 新エネルギー・産業技術総合開発機構編：「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）サブタスク4.水素製造技術の開発 平成8年度成果報告書NEDO-WE-NET 964」，pp.164-166(1997)

平成10年度　概念検討報告書

メタノール発電システムに関する調査

報告書

平成11年2月

(株)　東芝

目次

1章　はじめに……1

2章　研究期間……2

3章　研究体制……3

4章　研究成果の概要……4

5章　研究内容と成果……7
5.1　目標……7
5.2　全体システムフロー図……7
5.3　タービン発電システム……10
5.3.1　発電プラント……10
5.3.1.1　ヒートバランスと性能……10
5.3.1.1　プラント配置図……11
5.3.2　メタノール合成プラント……20
5.3.2.1　メタノール合成方法……20
5.3.3　全体エネルギーバランス……21
5.3.4　経済性評価……22
5.3.4.1　建設コスト試算……22
5.3.4.2　各設備の生産原価……30
5.4　膜分離ＡＳＵ概念検討……36
5.4.1　分離方法……36
5.4.2　酸素分離効率設計条件……36
5.4.3　ヒートバランスと性能……36
5.4.4　膜分離ＡＳＵを使用したメタノール発電システム……36
5.5　ＭＣＦＣコンバインドサイクル概念検討……43
5.5.1　ＭＣＦＣ設計条件……43
5.5.2　ヒートバランスと性能……43
5.5.3　全体エネルギーバランス……44
5.6　結果及び考察……53

6章　まとめ……54
参考文献……56

1章　はじめに

将来の水素燃焼タービン発電に至るステップとして、メタノール発電システムが挙げられる。水素を燃料とした場合は、炭酸ガスを含まないので、発電過程で二酸化炭素を生成しないクリーンな燃料である。一方、メタノールを燃料とした場合は、燃焼により二酸化炭素を生成するので、何らかの手段を講じないと、発電システムから二酸化炭素が排出される。手段の一つとして、生成した二酸化炭素を完全に回収し、地中や海中等へ処分することにより、大気中への二酸化炭素の排出は抑制できる。しかしながら、回収段階で多量のエネルギーを消費するために、これまでは経済性が問題視されてきた。本研究では最新の発電技術を適用することにより、既存の火力発電所を上回る性能を持った二酸化炭素回収型発電システムを構築できるかを検討、評価することを目的とする。

一方、メタノールは天然ガスから合成することができ、遠隔地にある天然ガス田で得られるガスのエネルギーをメタノールの形として日本まで運ぶことがこれまで検討されてきた。現在我が国では液化された天然ガスをタンカーにより輸送するのが主流であるが、本研究では、前述の発電システムを適用した場合に、メタノールによるエネルギー輸送が液化天然ガスによるものに対して経済的に対抗しうるかを比較評価することを目的とする。

以上の目的を達成するために、表1-1のようなケースで発電システム概念設計を実施した。

メタノールは200～300℃程度の比較的低温で改質でき、改質過程で大量の熱を吸収する。タービン排ガスの熱（600℃以下）によりメタノールを改質し、改質ガスをタービン上流にある燃焼器で燃焼することにより、低温の熱を再生する効果が得られ発電システムの効率向上が達成できる。この効果はケミカル再生と呼ばれており、ケース1ではこれを最大限に利用しようというものである。それに対してケース2はタービン排ガスの熱をタービン作動媒体に与え、同様の熱再生効果を狙っている。両ケースともに極限まで低温熱を再生、利用し、廃熱を最小化することができる。

ケース3はメタノールとの比較のために液化天然ガスを燃料としたケースであり、発電システム基本構成はケース2に準じている。故に、このケースでも熱再生効果を追求している。

ケース4は二酸化炭素回収型発電システムの経済性向上のネックとなっている空気分離装置の原単位向上を狙ったものである。イオン透過型の膜を利用することにより空気分離に必要な動力削減が期待されている。

ケース5、6は溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）をタービンと組み合わせ、タービン発電システムからの大幅な熱効率向上を狙っている。将来の効率向上の可能性を探る意味がある。

表1-1　メタノール発電ケーススタディ

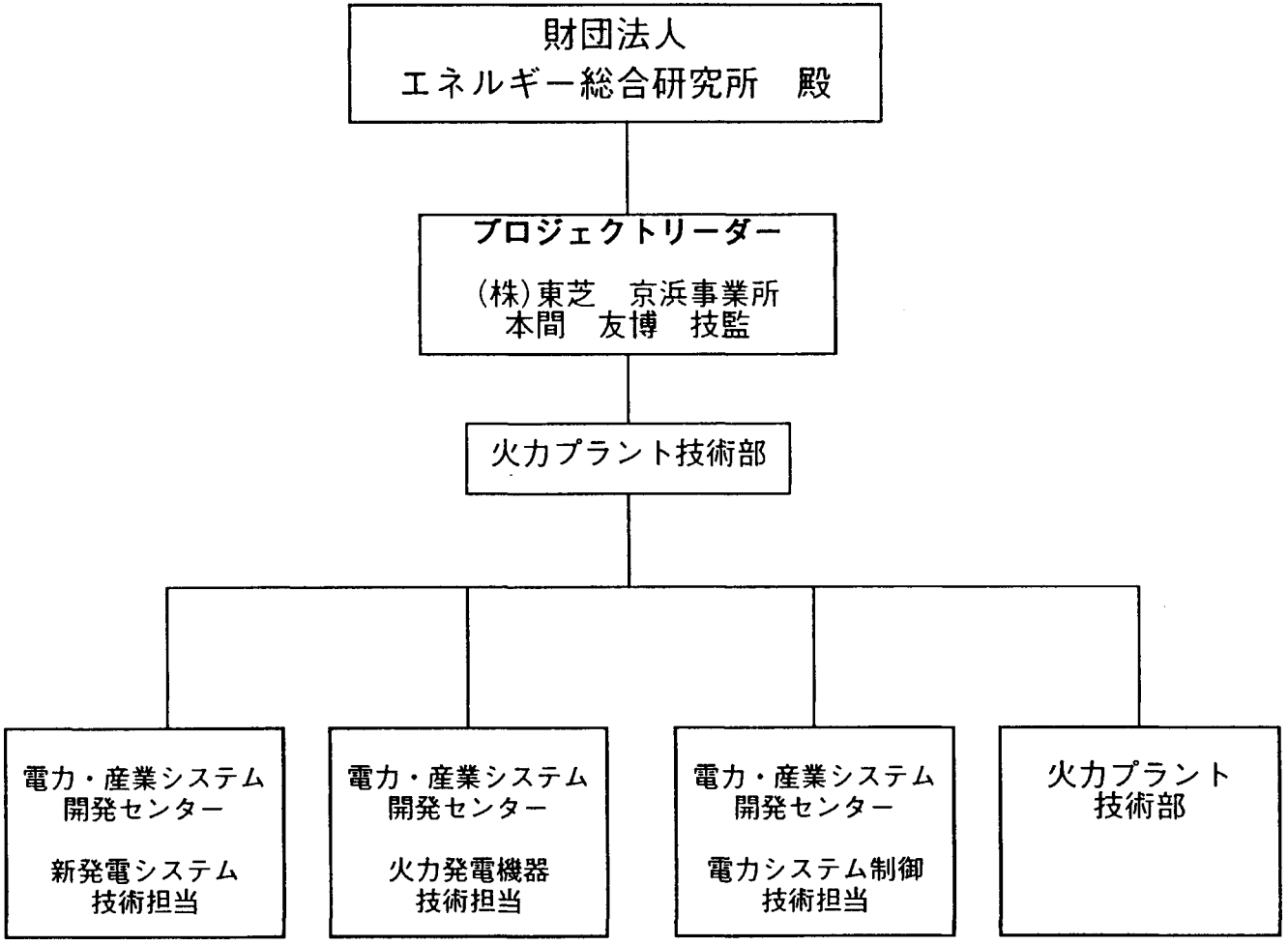
	ケース1	ケース2	ケース3	ケース4	ケース5	ケース6
燃料	メタノール	メタノール	液化天然ガス	メタノール	メタノール	メタノール
発電システム方式	メタノール改質 CO_2回収クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2回収クローズドサイクル	天然ガス対応C O_2回収クローズドサイクル	メタノール改質 CO_2回収クローズドサイクル	MCFC コンバインドサイクル	MCFC コンバインドサイクル
酸素製造方式	深冷分離	深冷分離	深冷分離	膜分離	深冷分離	膜分離

2章　研究期間

実施期間　平成10年度8月から平成11年度2月26日完了

3章　研究体制

図3-1参照


財団法人
エネルギー総合研究所　殿
プロジェクトリーダー
(株)東芝　京浜事業所
本間　友博　技監
火力プラント技術部
電力・産業システム
開発センター
新発電システム
技術担当
電力・産業システム
開発センター
火力発電機器
技術担当
電力・産業システム
開発センター
電力システム制御
技術担当
火力プラント
技術部

〈図 3-1　(株)東芝　体制表〉

4章　研究成果の概要

(1)　目的

既存の火力発電所を上回る性能を持ったメタノールを燃料とした二酸化炭素回収型発電システムを構築できるかを検討、評価することを目的とする。また、メタノールによるエネルギー輸送が液化天然ガスによるものに対して経済的に対抗しうるかを比較評価することを目的とする。

(2)　目標

・発電端効率60%以上（ＨＨＶ）
・CO_2を、100%分離及び回収
・NO_X、SO_X等の環境影響物質の排出無し
・空気分離装置、CO_2回収装置等の動力を差引いた送電端熱効率は、現状の発電設備以上

(3)　検討内容

・上記目的を達成するために、以下に示すケースでサイクル検討を行った。(表4-1参照)

ケース1(メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル)

発電設備において、メタノールをタービン排ガスで改質し、タービン上流にある燃焼器で燃焼させることによって低温の熱を再生する効果を得て、効率向上を達成する。

ケース2(メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル)

発電設備において、タービン排ガスをタービン作動流体に与えることによって、熱再生する効果を得て、効率向上を達成する。

ケース3(天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル)

メタノールとの比較のために、燃料に液化天然ガスを用いたケースである。基本サイクルは、ケース2とほぼ同じとした。

ケース4(メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(膜分離ＡＳＵ))

発電設備への酸素を供給するために、酸素製造にかかる動力を削減を狙ったケースである。酸素製造に膜分離を利用した。発電システム構成は、ケース1に準じている。

ケース5(ＭＣＦＣコンバインドサイクル)

発電設備に、ＭＣＦＣとタービンを組み合わせることによって、大幅な効率向上を狙ったケースである。

ケース6(ＭＣＦＣコンバインドサイクル(膜分離ＡＳＵ))

発電設備に、ＭＣＦＣとタービンを組み合わせ、酸素製造に膜分離を利用したケースである。

・プラントのイメージをつかむために、ケース 1(メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル)及び、ケース 2(メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル)について機器配置図を作成した。
・メタノールによるエネルギー輸送が液化天然ガスによるものに対して経済的に対抗しうるかを比較評価するために、ケース 1～3 について発電原価を算出した。

(4)結果

・表 4-1 に本検討で得られた結果を示す。これより、メタノール発電サイクルが、経済性と送電端効率の両面において従来技術である天然ガスでの発電を上回り、その有用性が見出された。
・将来的な技術として、ＭＣＦＣコンバインドサイクル及び膜分離ＡＳＵの検討を行った。ＭＣＦＣコンバインドサイクルは、メタノール改質CO_2回収クローズドサイクルに比べ 4.2%、膜分離ＡＳＵは、深冷分離ＡＳＵに比べ 0.6%効率が上昇し、両者とも、将来型発電技術として有望であることが分かった。

表 4-1　メタノール発電ケーススタディ

	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4	ケース 5	ケース 6
燃料	メタノール	メタノール	ＬＮＧ	メタノール	メタノール	メタノール
発電システム方式	メタノール改質 CO_2 回収クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2 回収クローズドサイクル	天然ガス対応 CO_2 回収クローズドサイクル	メタノール改質 CO_2 回収クローズドサイクル	MCFC コンバインドサイクル	MCFC コンバインドサイクル
酸素製造方式	深冷分離	深冷分離	深冷分離	膜分離	深冷分離	膜分離
発電端効率（%）	61.2	63.3	62.1	61.2	65.5	65.5
送電端効率（%）	55.6	54.7	54.1	56.2	59.8	60.4
発電原価（円/kWh）	8.5	7.6	8.1	—	—	—

5章　研究内容と成果

5.1　目標

・発電端効率60%以上（ＨＨＶ）
・CO_2を、100%分離及び回収
・NO_X、SO_X等の環境影響物質の排出無し
・空気分離装置、CO_2回収装置等の動力を差引いた送電端効率は、現状の発電設備以上

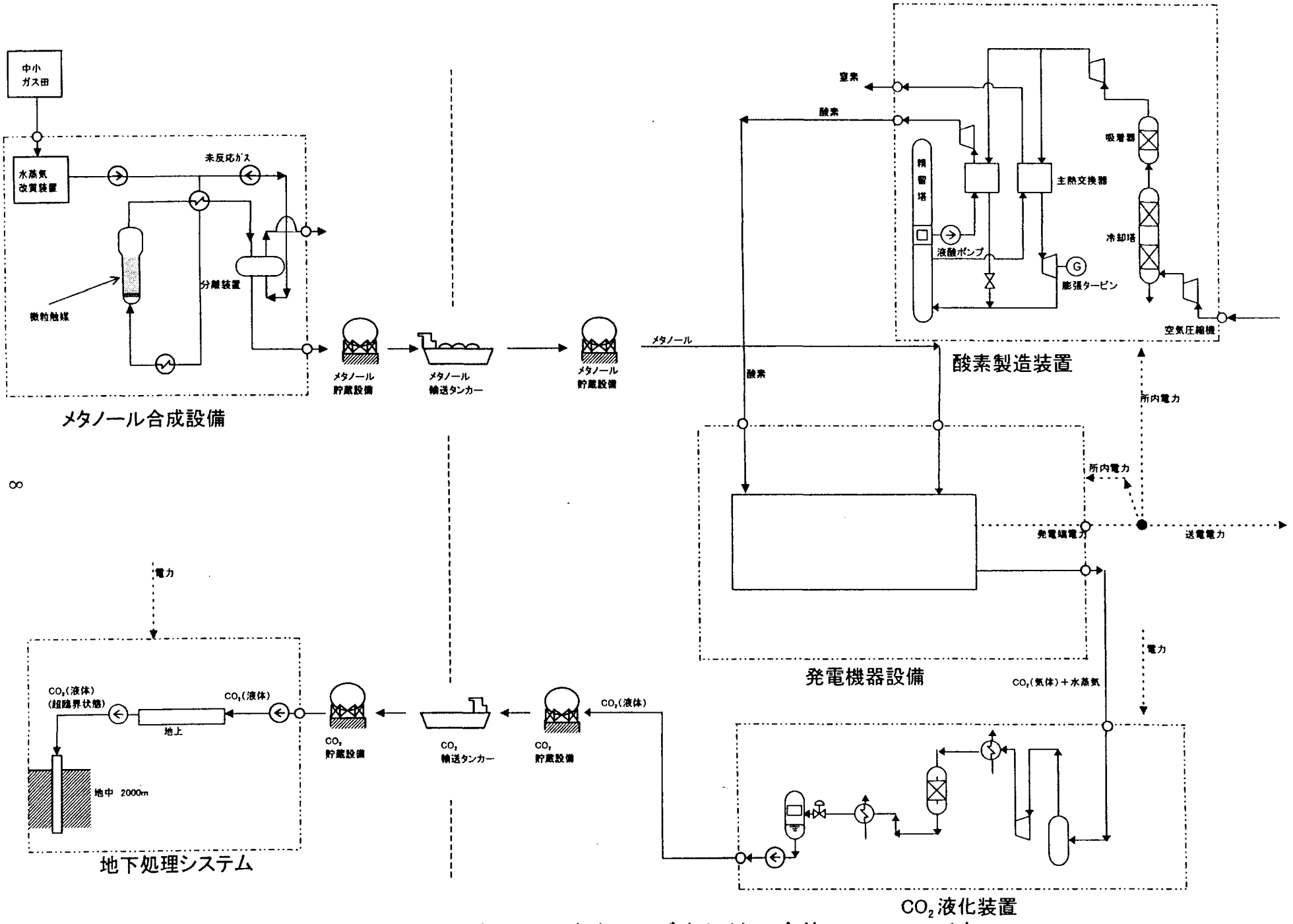
5.2　全体システムフロー図

(1)メタノールを燃料とした全体システム

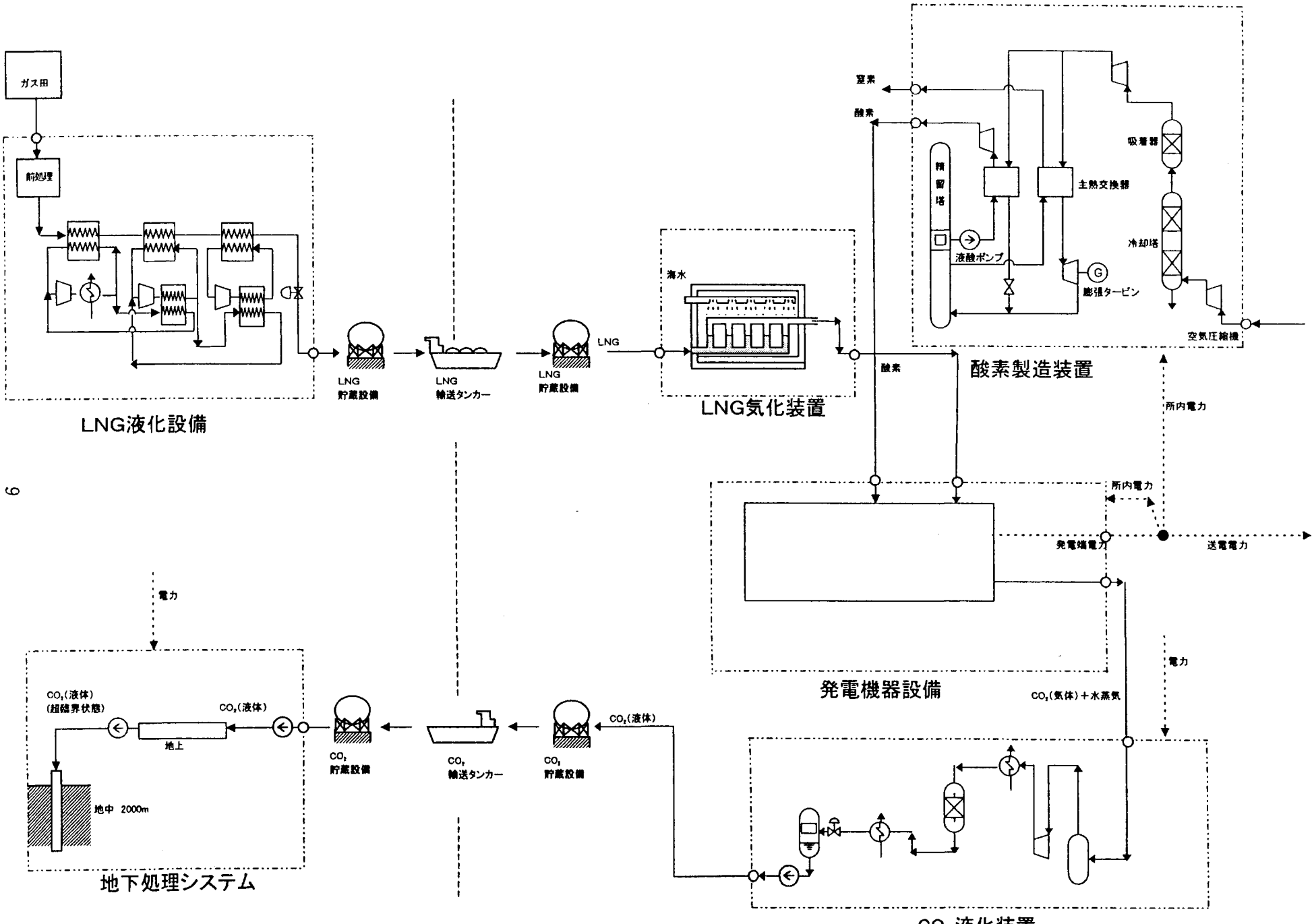
図5.2-1にメタノールを燃料とした全体フローチャートを示す。
海外の中小ガス田からの天然ガスより、メタノールを合成し、メタノール発電設備にて利用する。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、地下処理を行なうシステムである。

(2)天然ガスを燃料とした全体システム(メタノールによるシステムとの比較用)

図5.2-2に天然ガスを燃料とした全体フローチャートを示す。
海外のガス田からの天然ガスより、天然ガス発電設備にて利用する。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、地下処理を行なうシステムである。



〈図 5.2-1 メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル全体フローチャート〉



〈図 5.2-2 天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル全体フローチャート〉

5.3 タービン発電システム

5.3.1 発電プラント

5.3.1.1 ヒートバランスと性能

(1) メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル

メタノール改質CO_2回収クローズドサイクルの基本システム構成として、図5.3.1.1-1にヒートバランス、表5.3.1.1-2に性能要項を示す。

本サイクルは、ガスタービン(ＨＴＴ)、圧縮機(ＨＰＣ)、高圧蒸気タービン(ＨＰＴ)、低圧蒸気タービン(ＬＰＴ)の４つのタービン、燃焼器、改質器、加熱器、蒸発器、CO_2分離器から構成される。作動媒体は、燃焼器に投入される燃料（酸素とメタノール）を除くと、二酸化炭素と水である。その流れを示すと、燃焼器を出た高温高圧の二酸化炭素と水は、ガスタービン→加熱器→改質器→蒸発器の順に進み、CO_2分離器で二酸化炭素と水に分離され、一部の二酸化炭素は圧縮機→燃焼器に入った後サイクルに戻り、一部は系外に放出される。

蒸気発生器で、高圧蒸気タービンへの蒸気を発生と、メタノール燃料の加温に熱量を奪われる。

加温されたメタノールは、蒸気と共に改質器で水素、二酸化炭素、一酸化炭素に改質され、燃焼器に投入される。

(2) メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル

メタノール対応CO_2回収クローズドサイクルの基本システム構成として、図5.3.1.1-3にヒートバランス、表5.3.1.1-4に性能要項を示す。

本サイクルは、ガスタービン(ＨＴＴ)、高圧圧縮機(ＨＰＣ)、低圧圧縮機(ＬＰＣ)、高圧蒸気タービン(ＨＰＴ)、低圧蒸気タービン(ＬＰＴ)の４つのタービン、燃焼器、メタノール蒸発器、再生器、蒸気再生器、水蒸発器、メタノール加熱器、CO_2分離器から構成される。作動媒体は、燃焼器に投入される燃料（酸素とメタノール）を除くと、二酸化炭素と水である。その流れを示すと、燃焼器を出た高温高圧の二酸化炭素と水は、ガスタービン→蒸気再生器→メタノール加熱器→再生器→水蒸発器の順に進み、その後、一部は低圧蒸気タービン→CO_2分離器で二酸化炭素と水に分離され系外に放出され、一部はメタノール蒸発器→低圧圧縮機→高圧圧縮機に入り、再生器で加熱してから燃焼器に入った後サイクルに戻る。

水蒸発器で、高圧蒸気タービンへの蒸気を発生、メタノール蒸発器で、メタノール燃料の加温に熱量を奪われる。

加温されたメタノールは、メタノール加熱器でさらに加熱され、燃焼器に投入される。

(3) 天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル

天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクルの基本システム構成として、図5.3.1.1-5にヒートバランス、表5.3.1.1-6に性能要項を示すを示す。

本サイクルは、ガスタービン(ＨＴＴ)、高圧圧縮機(ＨＰＣ)、低圧圧縮機(ＬＰＣ)、高圧蒸気タービン(ＨＰＴ)、低圧蒸気タービン(ＬＰＴ)の４つのタービン、燃焼器、メタン加熱器、蒸気再生器、再生器、水蒸発器、給水加熱器、CO_2分離器から構成される。作動媒体は、燃焼器に投入される燃料（酸素とメタン）を除くと、二酸化炭素と水である。その流れを示す

と、燃焼器を出た高温高圧の二酸化炭素と水は、ガスタービン→蒸気再生器→メタン加熱器→再生器→水蒸発器の順に進み、その後、一部は低圧蒸気タービン→CO_2分離器に進み、CO_2分離器で二酸化炭素と水に分離され系外に放出される。その他は、メタン蒸発器→低圧圧縮機→高圧圧縮機に入り、再生器で加熱してから燃焼器に入りサイクルに戻る。

水蒸発器で、高圧蒸気タービンへの蒸気発生、メタン加熱器で、メタン燃料の加温に熱量を奪われる。

加温されたメタンは、メタン加熱器でさらに加熱され、燃焼器に投入される。

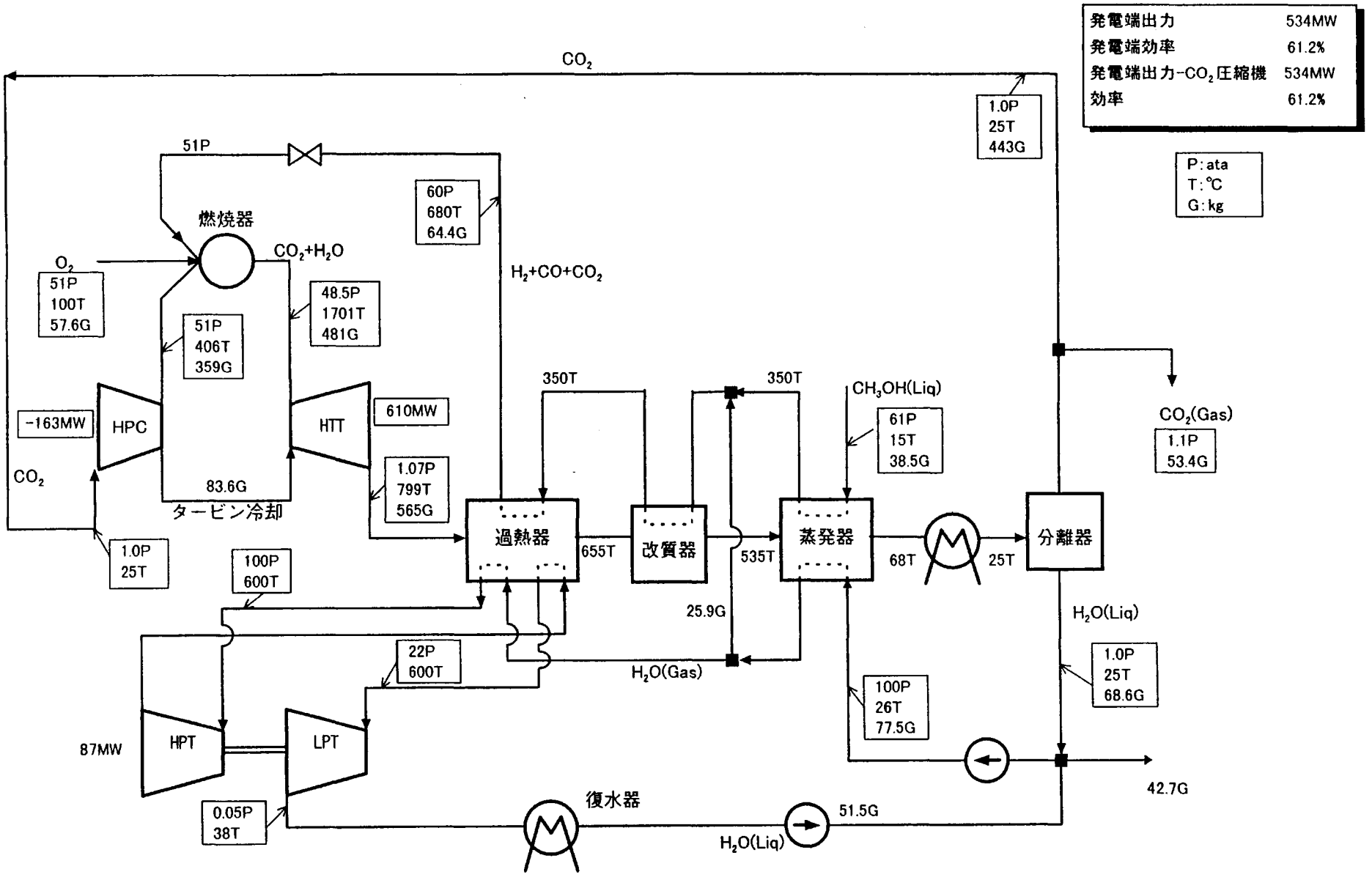
5.3.1.2　プラント配置図

(1)　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル

平面図を図5.3.1.2-1に示す。図では、タービン建屋の2階を示しており、1階には、復水器等が配置される。また、加熱器、改質器、蒸発器の配置は、排ガスが通常のコンバインドサイクルのように系外に排気するようなことはなく圧縮機（ＨＰＣ）へ供給されるため、U字型とした。

(2)　メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル

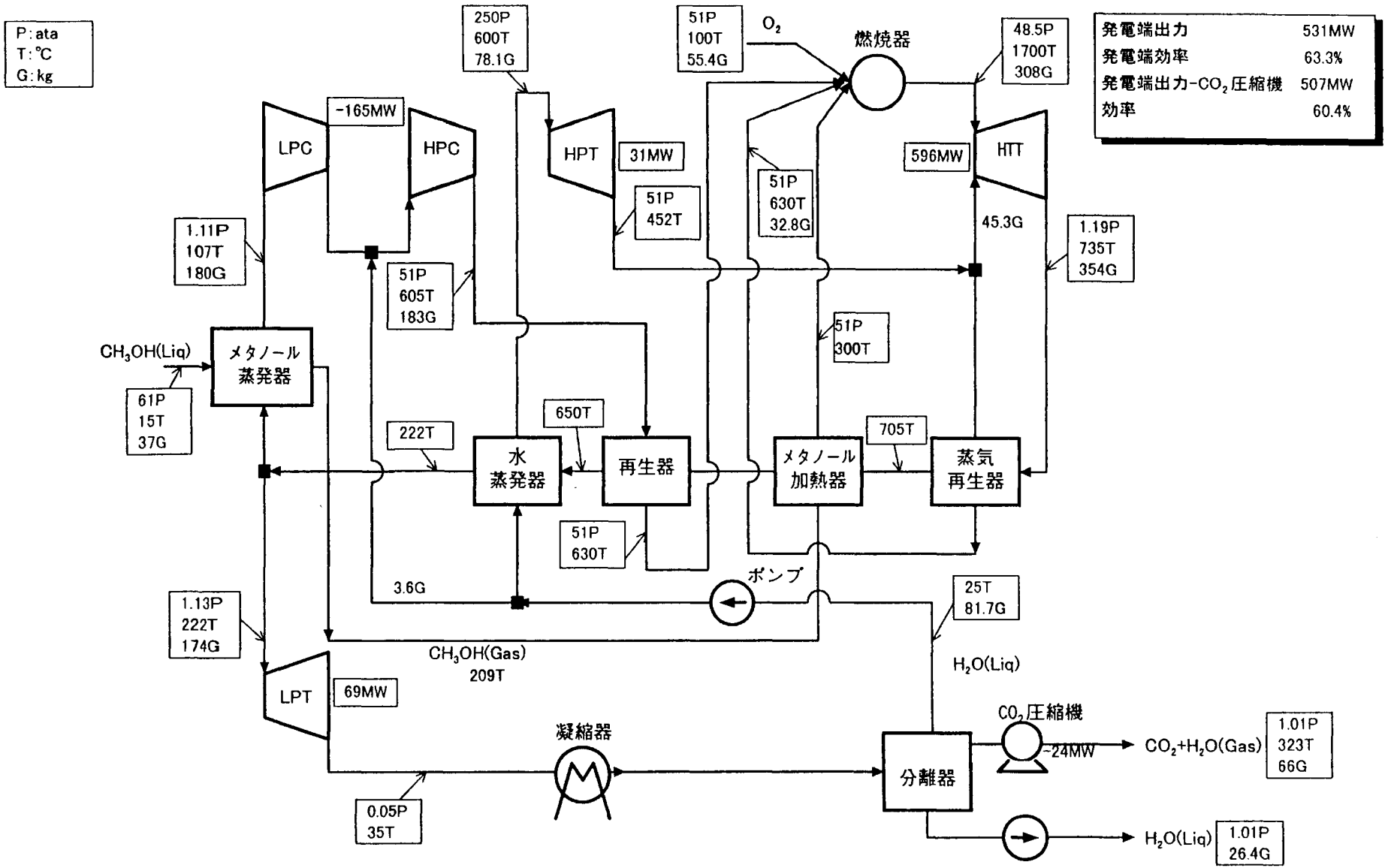
平面図を図5.3.1.2-2に示す。図では、タービン建屋の2階を示しており、1階には、復水器等が配置される。また、蒸気再生器、メタノール加熱器、再生器、水蒸発器、メタノール蒸発器の配置は、排ガスが通常のコンバインドサイクルのように系外に排気するようなことはなく低圧圧縮機（ＬＰＣ）へ供給するため、U字型とした。



〈図 5.3.1.1-1　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクルヒートバランス〉

表 5.3.1.1-2　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル性能要項表

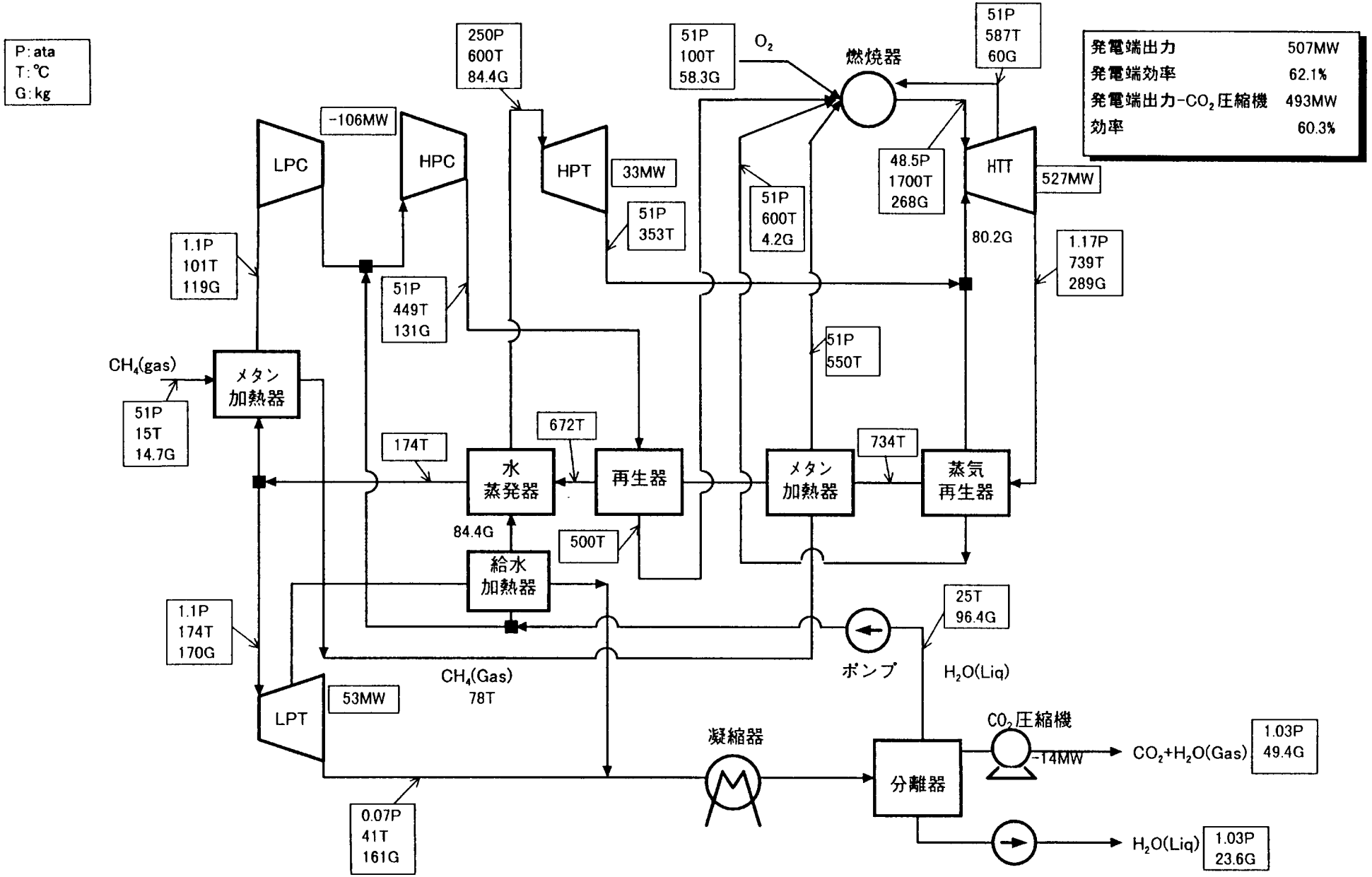
項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
冷却蒸気：オープン	%	15
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
ガスタービン(HTT)	MW	+618
圧縮機(HPC)	MW	−165
蒸気タービン(HPT+LPT)	MW	+88
合計出力	MW	+541
①：発電端出力	MW	534
(合計出力×0.987)		
燃料流量	kg/s	38.5
発熱量(HHV)	kcal/kg	5420
②：投入熱量	MW	873
効率(発電端)　①／②	%	**61.2**
③：ポンプ動力	MW	1.0
酸素流量	kg/s	57.6
酸素製造原単位	kWh/Nm3	0.33
酸素比熱	kg/Nm3	1.4289
④：酸素製造動力	MW	48
効率(送電端)　(①−③−④)／②	%	**55.6**



〈図 5.3.1.1-3　メタノール対応ＣＯ２回収クローズドサイクルヒートバランス〉

表 5.3.1.1-4　メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル性能要項表

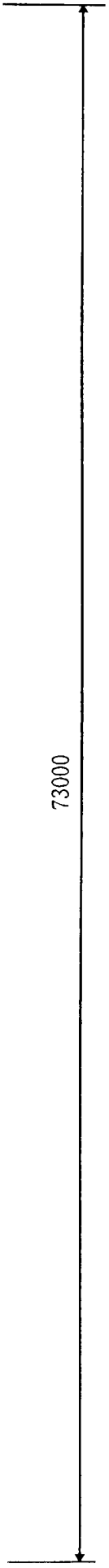
項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
冷却蒸気：オープン	%	15.0
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
ガスタービン(HTT)	MW	＋604
圧縮機(HPC)	MW	－167
高圧蒸気タービン(HPT)	MW	＋31.4
低圧蒸気タービン(LPT)	MW	＋70.0
合計出力	MW	+538
①：発電端出力	MW	531
（合計出力×0.987）		
燃料流量	kg/s	37
発熱量(HHV)	kcal/kg	5420
②：投入熱量	MW	839
効率(発電端)　①／②	%	**63.3**
③：ポンプ動力	MW	2.0
④：CO_2排出圧縮機	MW	24.0
酸素流量	kg/s	55.4
酸素製造原単位	kWh/Nm3	0.33
酸素比重	kg/Nm3	1.4289
⑤：酸素製造動力	MW	46
効率(送電端)　(①－③－④－⑤)／②	%	**54.7**



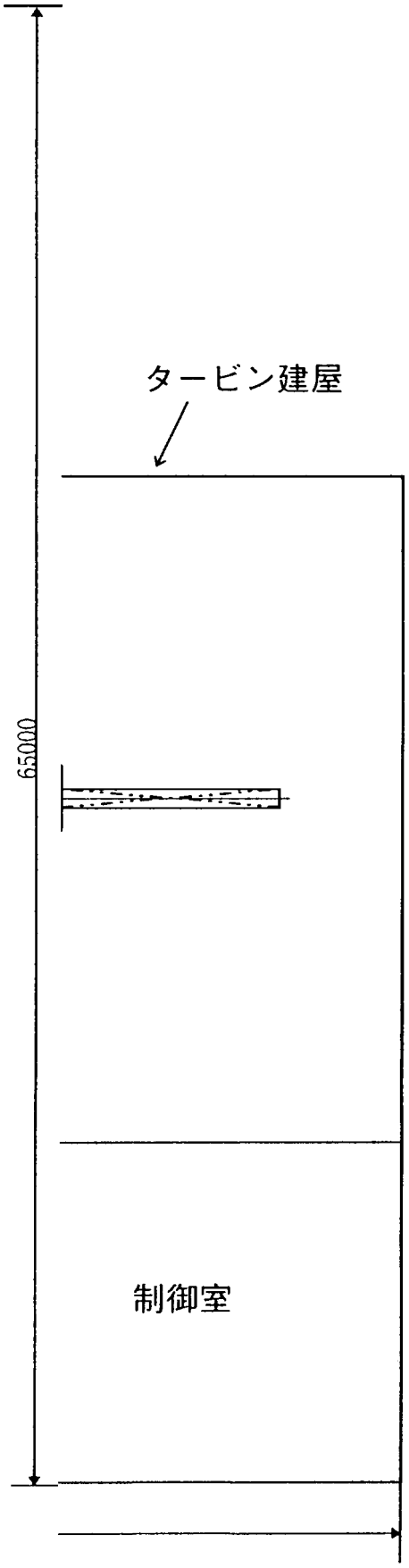
〈図 5.3.1.1-5　天然ガス対応ＣＯ２回収クローズドサイクルヒートバランス〉

表 5.3.1.1-6　天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル性能要項表

項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
冷却蒸気：オープン	%	7.6
クローズ	%	22.4
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
ガスタービン(HTT)	MW	+534
圧縮機(HPC)	MW	−107
高圧蒸気タービン(HPT)	MW	+33.4
低圧蒸気タービン(LPT)	MW	+53.7
合計出力	MW	+514
①：発電端出力 (合計出力×0.987)	MW	507
燃料流量	kg/s	14.7
発熱量(HHV)	kcal/kg	13270
②：投入熱量	MW	817
効率(発電端)　①／②	%	**62.1**
③：ポンプ動力	MW	3.0
④：CO_2排出圧縮機	MW	14.0
酸素流量	kg/s	58.3
酸素製造原単位	kWh/Nm3	0.33
酸素比重	kg/Nm3	1.4289
⑤：酸素製造動力	MW	48
効率(送電端)　(①−③−④−⑤)／②	%	**54.1**



平面配置図〉



図〉

5.3.2　メタノール合成プラント

5.3.2.1　メタノール合成方法

図5.3.2.1-1に、天然ガスを原料とするメタノール合成プロセスの概略フローを示す。メタノール合成プロセスは、脱硫工程、改質工程、合成工程、蒸留工程などからなる。以下に、各工程の概要を簡単に説明する。

①脱硫工程

原料となる天然ガスは硫化水素H_2Sの形で微量の硫黄分を含有する。天然ガスは、改質器からの燃焼排ガスによって脱硫温度まで予熱された後、脱硫器に入る。脱硫器には脱硫材であるＺｎＯ（固体）が充填されており、下記の反応により硫黄成分が除去される。

$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$$

②改質工程

脱硫された天然ガス（メタンCH_4）は中圧水蒸気と混合し、改質器からの燃焼排ガスによってさらに加熱された後、改質器に入る。中圧水蒸気は、メタノール合成で生じた反応熱の回収によって造られる。通常、水蒸気改質器は、触媒を充填した多数の改質管と、燃料を燃焼させるバーナーと、燃焼ガスの排熱回収部などで構成されている。改質管にはペレット状のニッケル触媒が充填されており、メタンと水蒸気の混合ガスは改質管内で850−900℃まで加熱されて、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスに改質される（その他に，二酸化炭素やメタンなどが含まれる）。主たる反応は、

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 206.3kJ/mol$$

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2 + 41.2kJ/mol$$

で、全体としては大きな吸熱反応である。必要な熱は合成ループからパージされた未反応ガスと天然ガスを燃焼させて得られる。

生成された合成ガスや燃焼排ガスの有する顕熱は、排熱回収部の排熱回収ボイラーなどで水蒸気として回収され、圧縮装置駆動用や粗メタノールの蒸留に使われる。

③メタノール合成工程

メタノール合成ループは圧縮装置、合成反応器、熱交換器、メタノール凝縮器、メタノール分離器などからなる。水蒸気改質により得られた合成ガスは、メタノール分離器で分離された未反応ガスとともに圧縮された後、合成反応器に供給される。現行の反応器は、銅・亜鉛系の触媒を充填した気相反応器で、下記の反応によりメタノールが生成される。当社では、将来の高収率合成技術として、超臨界溶媒中での合成法を開発中である。

$$CO + 2H_2 = CH_3OH + 90.6kJ/mol$$

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O + 49.4kJ/mol$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O - 41.2kJ/mol$$

通常の反応条件は、圧力8-10MPa、温度240-270℃で、反応熱は中圧水蒸気として回収さ

れる。反応器を出たガスは合成ガスと熱交換した後、さらにメタノール凝縮器で冷却され、粗メタノールが凝縮分離される。未反応ガスは再圧縮されて反応器に戻る他、一部は水蒸気改質用の燃料として消費される。

④蒸留工程

粗メタノールの主成分はメタノールと水であるが、他に微量の高級アルコールや炭化水素などを含む。通常、蒸留工程は2塔式が採用され、最初の蒸留塔（トッピング塔：図中ではトッピング塔は省略してある）でメタンなどの低沸点物を除去し、次の蒸留塔（リファイニング塔）で水およびエタノールなどを除去する。

5.3.3 全体エネルギーバランス

(1) メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル

図5.3.3-1に全体マスヒートバランス、図5.3.3-2全体エネルギーバランスを示す。

海外の中小ガス田からの天然ガスからメタノールを合成し、発電設備(メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル)にて利用する。ここで、発電設備に供給される酸素は、深冷分離ASUより供給される。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、地下処理を行なうシステムである。なお、全体エネルギーバランスは、中小ガス田からの天然ガスの熱量を100%としたときのエネルギー損失を示す。

以下に設定条件を示す。

・メタノールタンカーは、17万tを利用した。
・メタノールの供給側、需要側の貯蔵は、4週間とした。
・メタノール合成効率は、78%とした。
・CO_2液化効率は90%とした。

(2) メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル

図5.3.3-3に全体マスヒートバランス、図5.3.3-4に全体エネルギーバランスを示す。

上記のメタノール改質CO_2回収クローズドサイクルの場合の発電設備をメタノール対応CO_2回収クローズドサイクルにしたものである。設定条件は、上記と同じとした。

(3) 天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル

図5.3.3-5に全体マスヒートバランス、図5.3.3-6に全体エネルギーバランスを示す。

海外のガス田からの天然ガスから輸送し、発電設備(天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル)にて利用する。ここで、発電設備に供給される酸素は、深冷分離ASUより供給される。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、地下処理を行なうシステムである。なお、全体エネルギーバランスは、ガス田からの天然ガスの熱量を100%としたときのエネルギー損失を示す。

以下に設定条件を示す。

・液化天然ガスのボイルオフを0.3%/dayとした。
・液化天然ガス液化効率を90%とした。
・CO_2液化効率は90%とした。

5.3.4 経済性評価

5.3.4.1 建設コスト試算

(1) 試算条件の設定

・メタノール合成プラント建設コスト

2500t/day プラントの建設費は、インフラの整った地域で約 250 億円、整ってない地域で約 350 億円程度と言われている[1]。したがって、2500t/day プラントの建設費を 300 億円とし算出した。

(2) 各設備の建設コスト

以上の試算条件をベースにして、以下の 3 ケースにつき試算を行った。

表 5.3.4-1 ケース別建設コスト

	単位	メタノール改質 CO_2回収 クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2回収 クローズドサイクル	天然ガス対応 CO_2回収 クローズドサイクル
メタノール合成プラント	百万円/(t/day)	9.96	10.08	—
発電プラント(ＡＳＵ含)	円/kW	178,081	128,754	127,683
〈内訳〉				
機械関係		101,761	73,574	72,962
電気関係		15,264	11,036	10,944
土木、建築関係		61,056	44,144	43,777

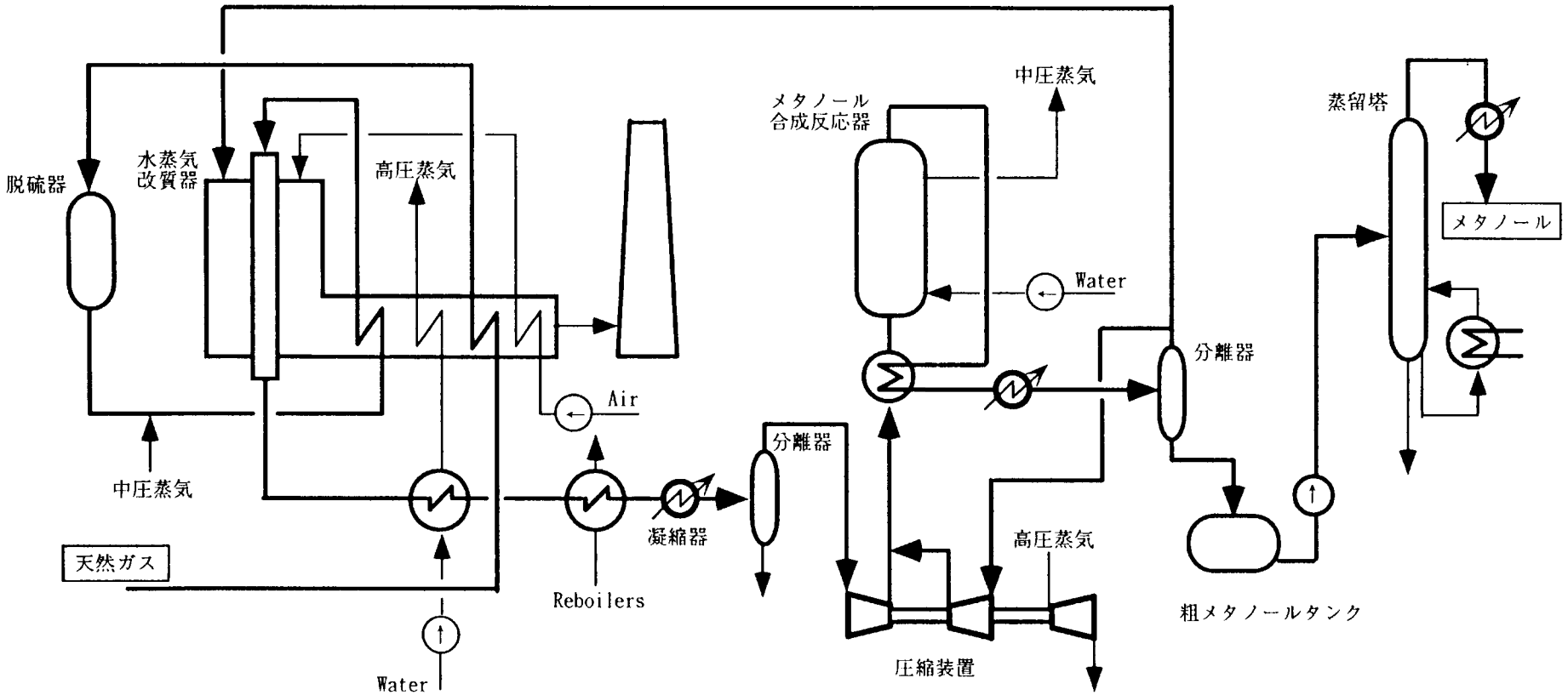
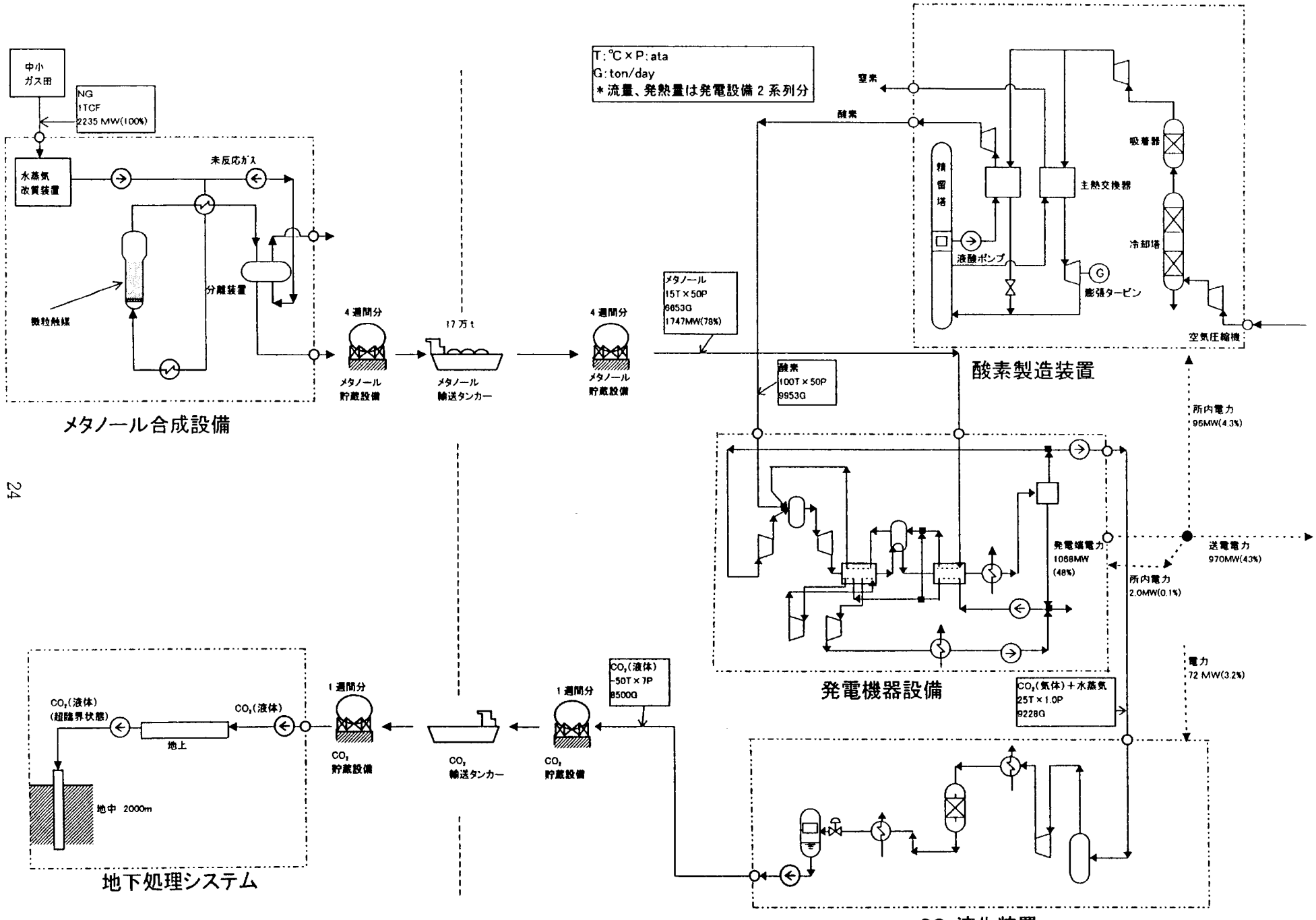
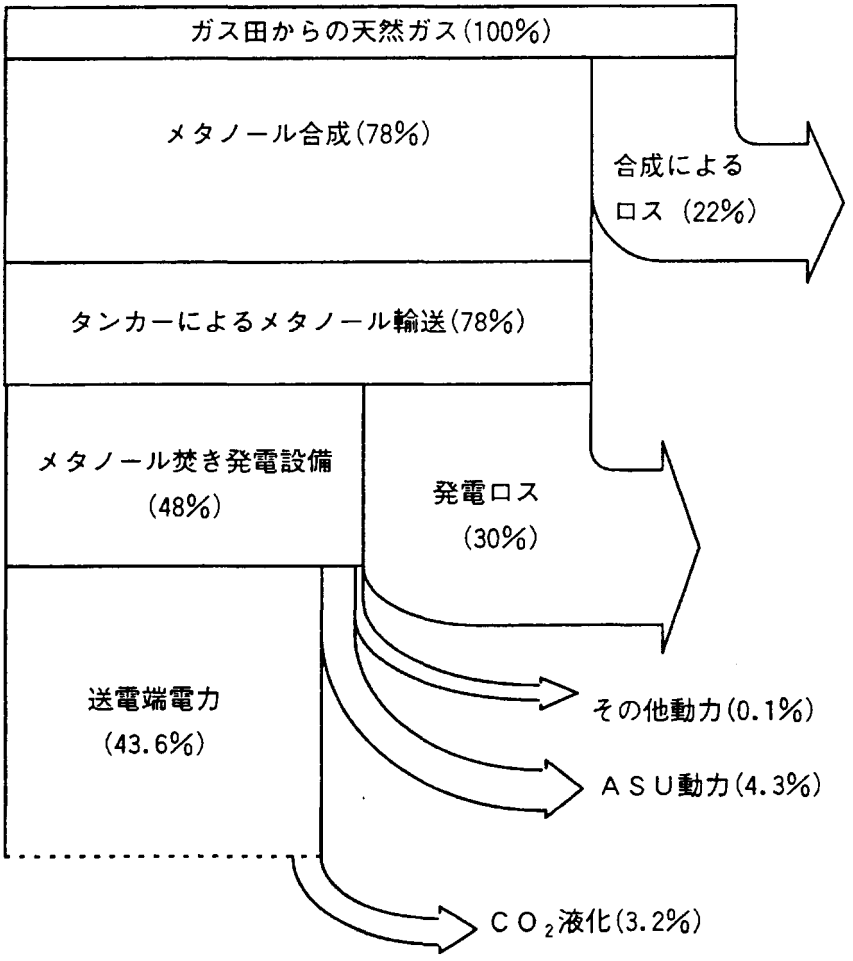


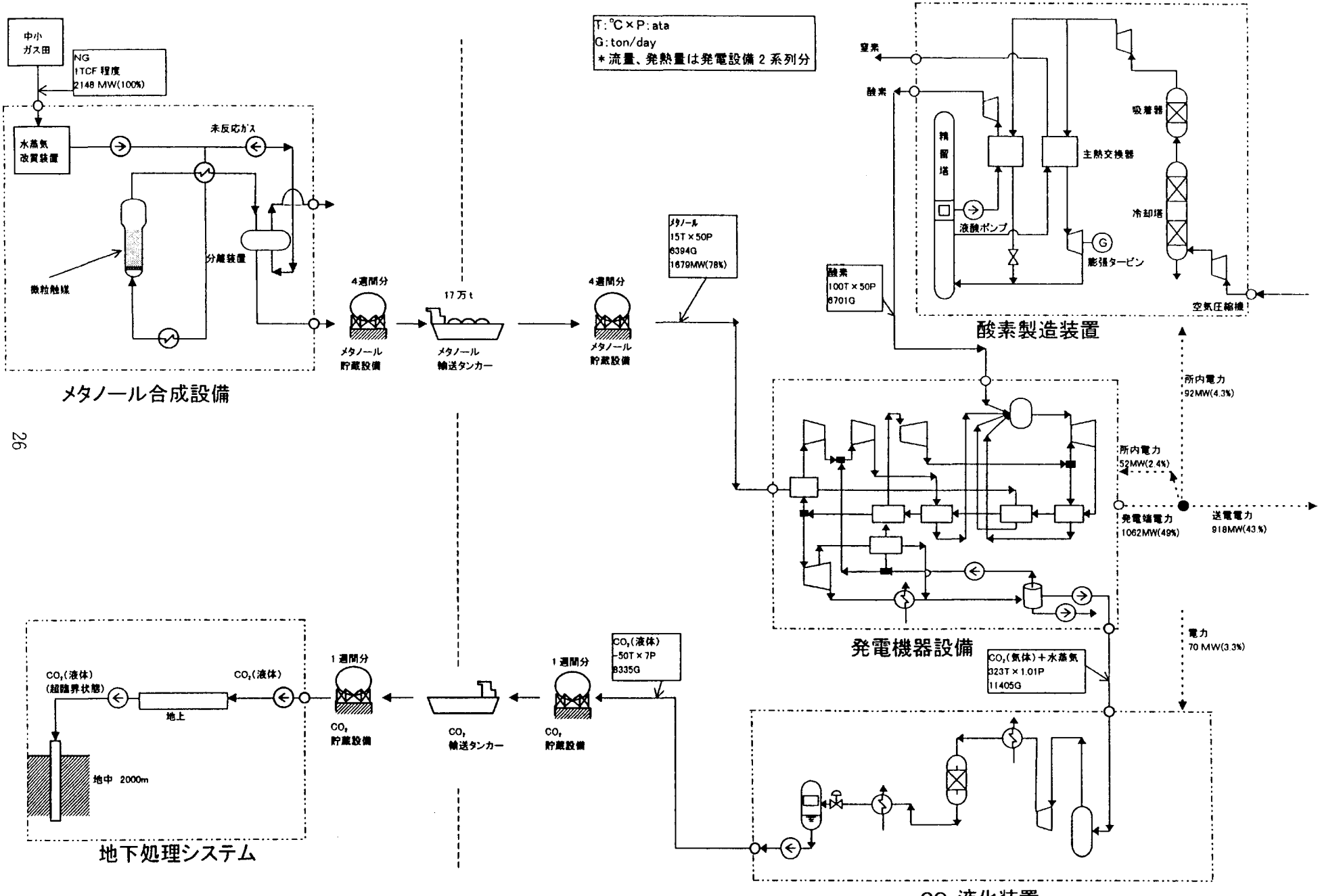
図5.3.2.1-1　メタノール合成プロセスフロー



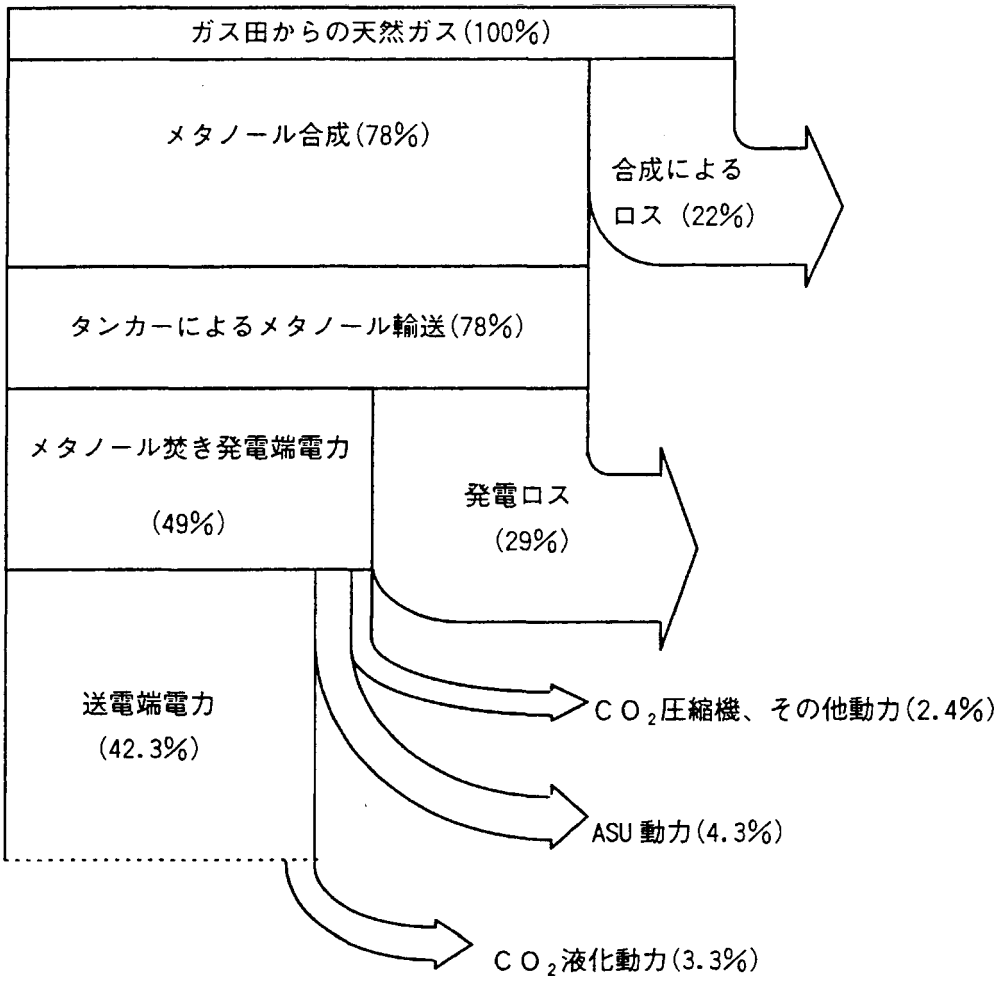
〈図 5.3.3-1　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル全体マスヒートバランス〉



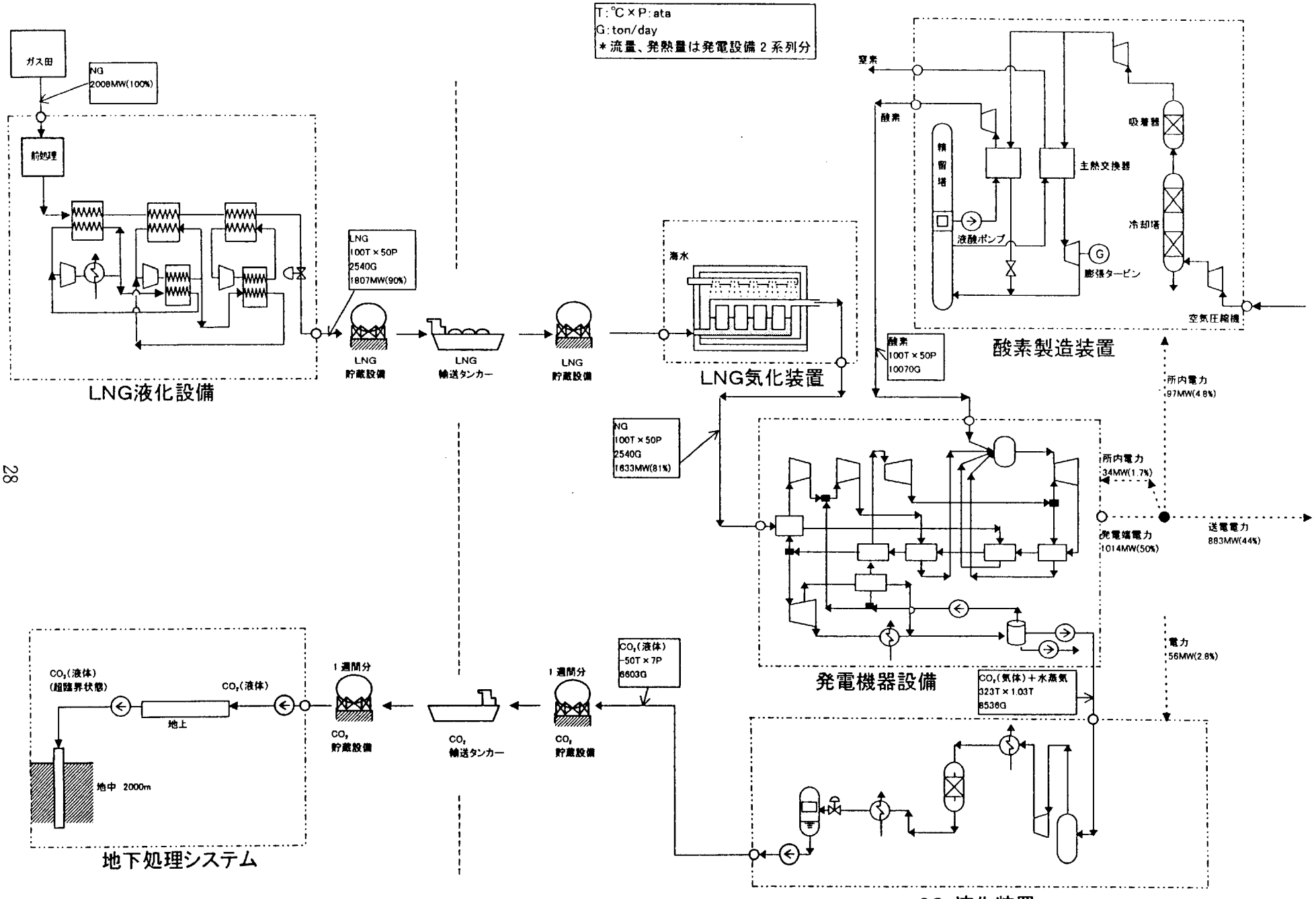
〈図 5.3.3-2　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル発電エネルギーバランス〉



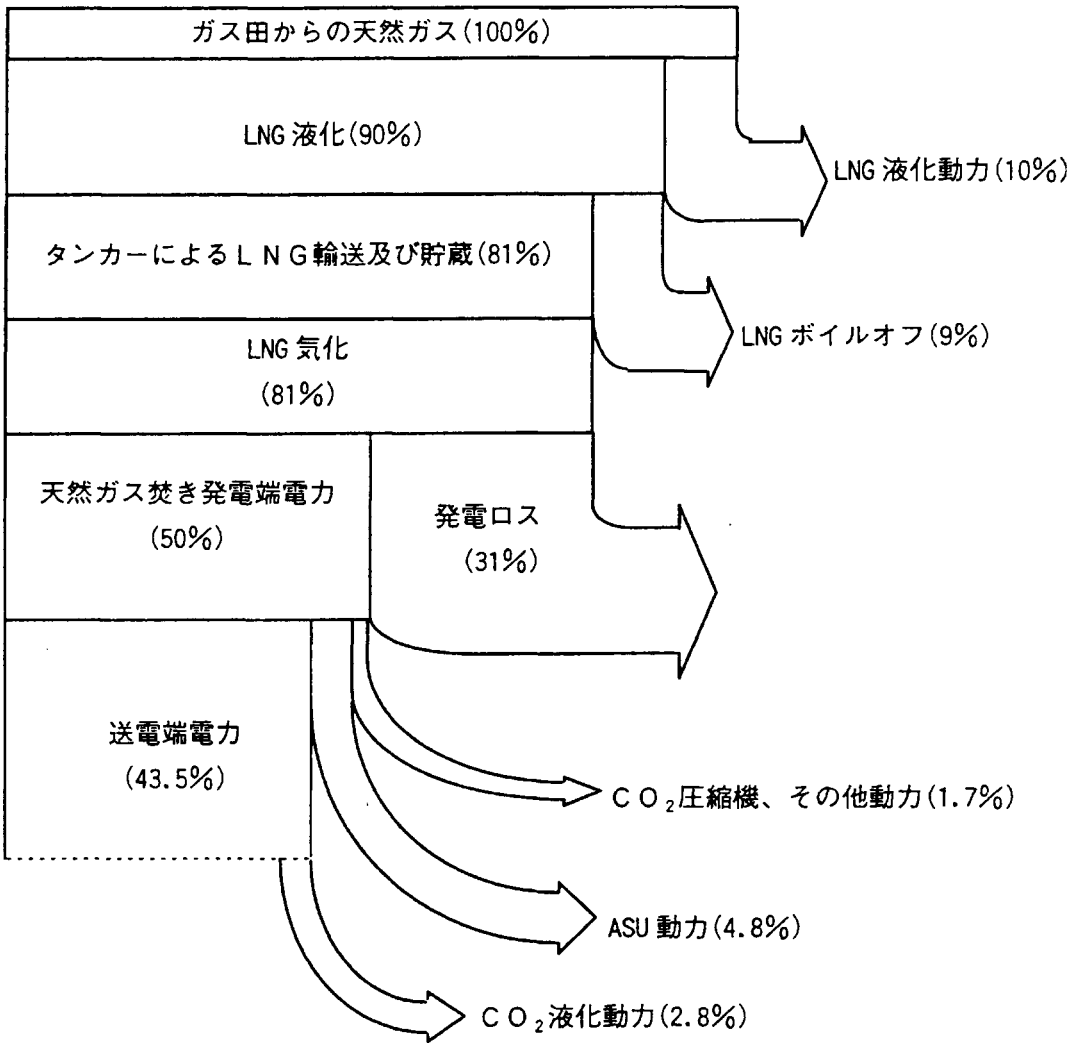
〈図 5.3.3-3　メタノール対応ＣＯ２回収クローズドサイクル全体マスヒートバランス〉



〈図 5.3.3-4　メタノール対応CO_2回収クローズドサイクルエネルギーバランス〉



〈図 5.3.3-5　天然ガス対応ＣＯ２回収クローズドサイクル全体マスヒートバランス〉



〈図 5.3.3-6　天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクルエネルギーバランス〉

5.3.4.2　各設備の生産原価

(1)　メタノール合成プラント

①試算条件の設定

・燃料単価

燃料単価は、"WORLD ENEGY OUTLOOK Table A1:Full Cost Gas:Delivered to European Union Border"[2]を参照し、Deposit size が small,medium の平均値である 1.2$/Mbtu とした。なお、1$=120 円とした。

・金利

長期プライムレート＋αとして 3.5%と設定した。

・減価償却

メタノール合成設備は 15 年定額とした。

・固定資産税

標準税率 1.4%と設定した。

・直接費

一般的なプラントより、建設費の 2.7%と設定した。

・一般管理費

業務費分担ともよばれ、直接費の 8%と設定した。

②生産原価試算

以上の試算条件をベースとして、表 5.3.4.2-1 にメタノール合成プラントの生産原価を試算した。

表5.3.4.2-1　メタノール合成プラントの生産原価

項目		単位	メタノール改質 CO_2回収 クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2回収 クローズドサイクル
プラントの大きさ		ton/day	4,657	4,476
メタノール発熱量		kcal/kg	5,420	5,420
設備利用率		%	90	90
生産メタノール熱量		千kcal/year	8,292,000,000	7,969,000,000
建設費		百万円	46,370	45,098
メタン燃料流量		ton/day	2,397	2,338
燃料発熱量		kcal/kg	13,270	13,270
燃料価格		円/Mkcal	571.4	571.4
年間燃料費		百万円	6,635	6,472
資本費		百万円	4,591	4,465
	金利	百万円	1,623	1,578
	減価償却	百万円	2,318	2,255
	固定資産税	百万円	649	631
直接費		百万円	1,252	1,218
関連費		百万円	292	284
	一般管理費	百万円	100	97
	事業税	百万円	192	187
総経費		百万円	12,770	12,440
製造コスト		円/千kcal	1.54	1.56

(2)メタノール貯蔵及び輸送タンカーコスト

①試算条件の設定

・メタノール貯蔵コスト

発電規模設備 70 万 kW×2 の大型設備の場合、0.2～0.3 円/千 kcal[3]であることより算出した。

・メタノール輸送タンカーコスト

メタノールタンカーを17万tクラスとした場合、東南アジアからのタンカーコストが0.15円/千 kcal であることより設定した[4]。

②メタノール貯蔵及び輸送タンカーコスト試算

以上の試算条件をベースとして、メタノール貯蔵及び輸送タンカーコストを試算した。

表 5.3.4.2-2　メタノール貯蔵及び輸送タンカーコスト試算

	単位	
メタノール貯蔵コスト	円/千 kcal	0.2
メタノール輸送タンカー	円/千 kcal	0.15

(3)　CO_2貯蔵、輸送コスト

①試算条件の設定

・CO_2貯蔵コスト

平成 7 年度　二酸化炭素の隔離技術に関する調査研究[5]より算出。

・CO_2輸送タンカーコスト

平成 7 年度　二酸化炭素の隔離技術に関する調査研究[5]より算出。

②CO_2貯蔵、輸送コスト試算

以上の試算条件をベースとして、CO_2貯蔵、輸送コストを試算した。

表 5.3.4.2-3　CO_2貯蔵及び輸送タンカーコスト試算

	単位	
CO_2貯蔵コスト	円/t	740
CO_2輸送タンカー	円/t	2400

(4)　発電原価

①試算条件の設定

・最大出力

送電端の出力とした。

・燃料価格

メタノール燃料価格・・・・・ガス田からのＮＧ＋合成コスト＋貯蔵コスト＋輸送コスト

天然ガス燃料価格・・・・・・・ガス田からのＮＧ＋液化コスト＋輸送コスト＋気化コスト

それぞれのコストが、燃料価格に占める割合は図 5.3.4.2-4 に示す。

・金利

長期プライムレート＋αとして 3.5%と設定した。

・減価償却

発電設備は 15 年定額とした。

・固定資産税

標準税率 1.4%と設定した。

・直接費

一般的なプラントより、建設費の 2.7%と設定した。

・一般管理費

業務費分担ともよばれ、直接費の 8%と設定した。

②発電原価試算

以上の試算条件をベースとして、表 5.3.4.2-5 に 3 ケースの発電原価を試算した。

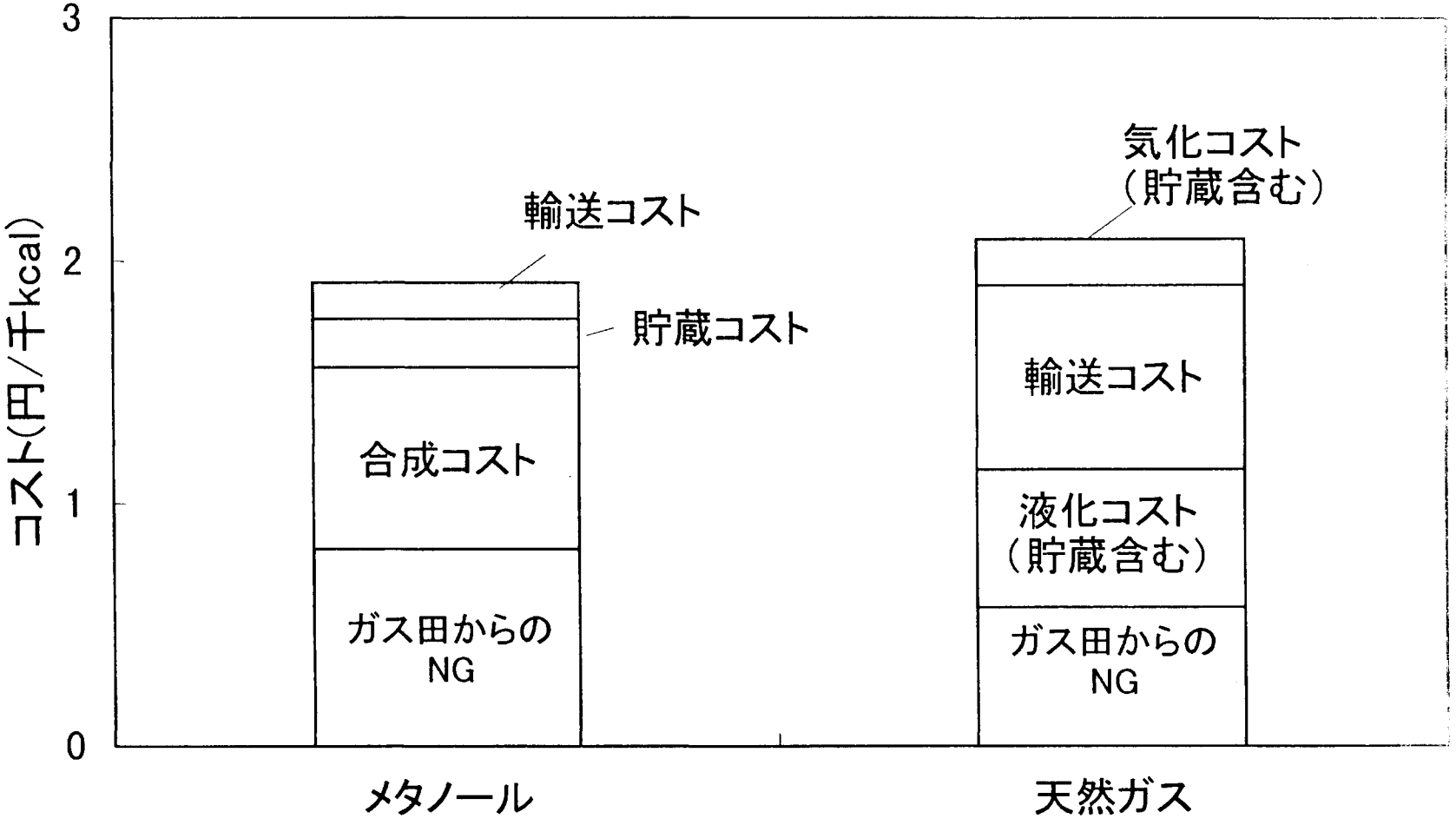

3
2
1
0
コスト(円/千kcal)
輸送コスト
貯蔵コスト
合成コスト
ガス田からの
NG
気化コスト
(貯蔵含む)
輸送コスト
液化コスト
(貯蔵含む)
ガス田からの
NG
メタノール
天然ガス

図5.3.4.2-4　燃料費

表 5.3.4.2-5　発電原価

項目		単位	メタノール改質 CO_2回収クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2回収クローズドサイクル	天然ガス対応 CO_2回収クローズドサイクル
最大出力		MW	485	459	442
設備利用率		%	70	70	70
年間発電電力量		MWh	2,974,020	2,814,588	2,710,344
建設費合計		百万円	97,519	69,978	67,676
	発電設備建設費	百万円	86,369	59,098	56,436
	ＡＳＵ建設費	百万円	11,150	10,880	11,240
燃料流量		kg/s	38.5	37.0	14.7
燃料発熱量		kcal/kg	5,420	5,420	1,3270
燃料価格		円/千kcal	1.9	1.9	2.1
年間燃料費		百万円	12,440	12,090	12,890
資本費		百万円	9,654	6,928	6,700
	金利	百万円	3,413	2,449	2,369
	減価償却	百万円	4,876	3,499	3,384
	固定資産税	百万円	1,365	980	947
直接費		百万円	2,633	1,889	1,827
関連費		百万円	590	472	475
	一般管理費	百万円	211	151	146
	事業税	百万円	380	321	328
総経費		百万円	25,320	21,380	21,890
発電コスト	CO_2液化処理不含	円/kWh	8.5	7.6	8.1

5.4 膜分離ＡＳＵ概念検討

5.4.1 分離方法

膜分離 ASU の分離方法は、酸素分圧の異なる高温流体（700～900℃）を酸素イオン・電子混合導電体膜の両側に流すと、高酸素分圧側で反応(1)により酸素分子が酸素イオンに変換される。

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (1)$$

生成した酸素イオンは低酸素分圧側に拡散後、低酸素分圧側で反応(2)により酸素イオンが酸素分子に変換される。

$$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \quad (2)$$

この結果、高酸素分圧側から低酸素分圧側へ酸素が選択的に分離される。一方、電子は低酸素分圧側から高酸素分圧側へ混合導電体膜内を拡散・移動するので外部電極・外部回路は不要である。

5.4.2 酸素分離効率設計条件

酸素分離膜としては USP5,261,932、特許第 2533832 号に $La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.6}$ が示されている。分離膜形状は直径約 3/4 インチ、厚さ 2mm である。787℃で 0.5cc/min、835℃で 0.68cc/min の酸素が分離できるとしている。なお、固体酸化物燃料電池（ＳＯＦＣ）では $1A/cm^2$ に相当する酸素を透過できることを考えると、

$$1x10^4A/m^2 \times 22.4 \times 10^{-3}m^3 \times 3600 / (4 \times 96500) = 2.1Nm^3/h$$

の酸素が製造可能である。

15atm の空気（酸素分圧 3atm）から圧力 1atm の酸素を分離する場合、分離可能な酸素量を x とすると、

$$15\{(21-x)/(100-x)\}=1 \qquad x=15.35$$

が成立する。従って、最大 73%の酸素が理論的に分離可能である。今回は余裕を見て 60%に設定した。

5.4.3 ヒートバランスと性能

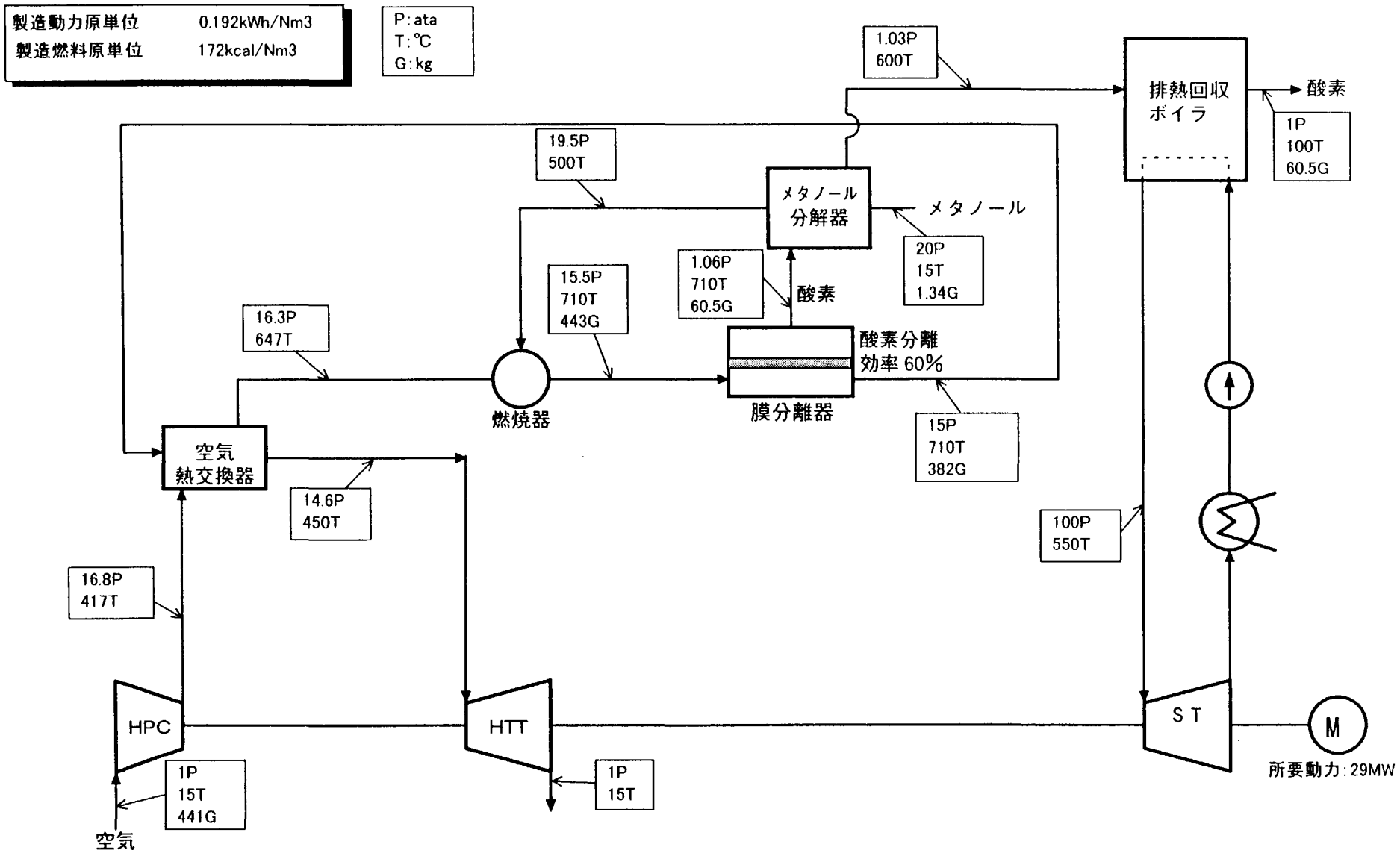
膜分離ＡＳＵの基本構成として、図 5.4.3-1 にヒートバランス、表 5.4.3-2 に性能要項を示す。

上記原理を用いた膜分離ＡＳＵ概念設計のフローは以下の通りである。まず、酸素含有気体である空気を 15 気圧に圧縮して高酸素分圧（3 気圧）にする。次に膜分離器から排出された酸素抽出空気により予熱後、メタノールを少量燃やして温度を 700～900℃にする。この高温空気を膜分離器に供給すると、酸素分離膜の反対側から常圧の純酸素が分離される。膜分離器から排出された酸素抽出空気は圧縮空気を予熱後、再燃してタービンを駆動して空気圧縮機動力の一部を回収する。一方、分離された酸素はメタノールを分解するのに熱を奪われた後、またタービン排ガスは排熱回収ボイラで水蒸気を発生させ、蒸気タービンを駆動して空気圧縮機動力の一部を回収する。

5.4.4 膜分離ＡＳＵを使用したメタノール発電システム

図5.4.4-1に全体マスヒートバランス、図5.4.4-2に全体エネルギーバランス、表5.4.4-3に性能要項を示す。

海外の中小ガス田からの天然ガスからメタノールを合成し、発電設備(メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル)にて利用する。ここで、発電設備に供給される酸素は、膜分離ASUより供給される。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、二酸化炭素地下処理するシステムである。なお、全体エネルギーバランスは、中小ガス田からの天然ガスの熱量を100%としたときのエネルギー損失を示す。

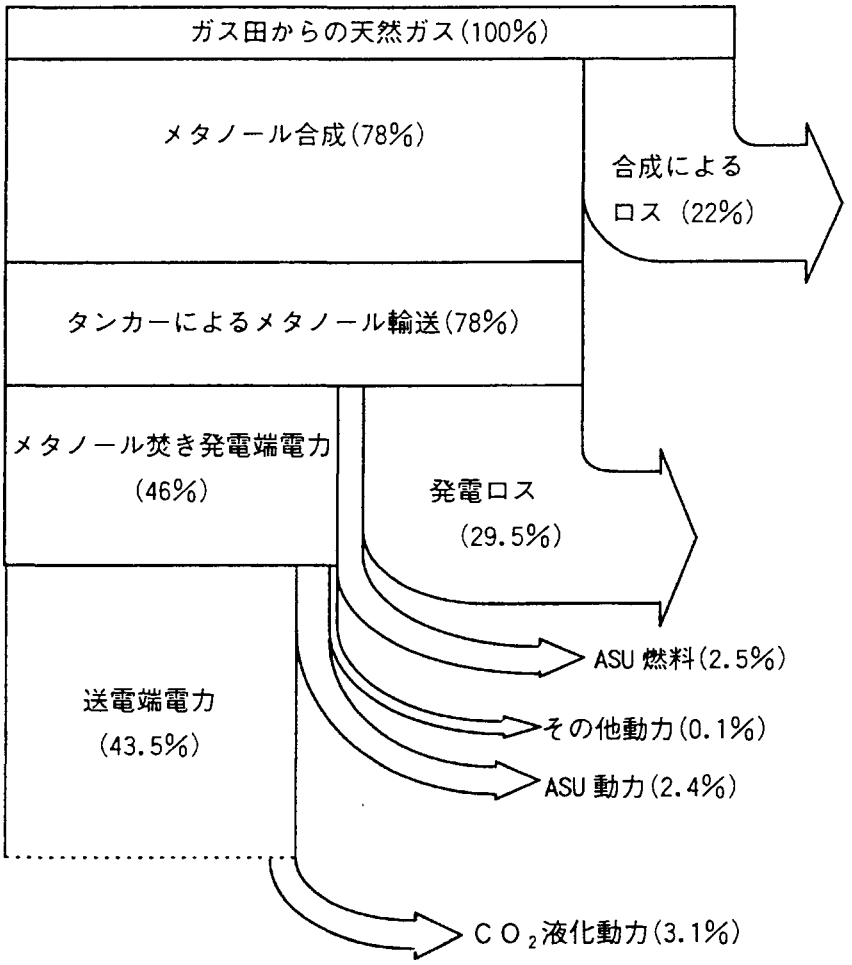


〈図 5.4.3-1 膜分離ＡＳＵヒートバランス〉

表 5.4.3-2　膜分離ＡＳＵ性能要項表

項目	単位	
●システム基本条件		
酸素分離効率	%	60
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
熱交換器圧損	%	3
●性能		
①：製造酸素量	Nm3/s	42
ガスタービン(HTT)	MW	143
圧縮機(HPC)	MW	-184
蒸気タービン(ST)	MW	12
合計投入動力	MW	-29
②：製造動力原単位	kWh/Nm3	**0.192**
燃料流量	kg/s	1.3
発熱量(HHV)	kcal/kg	5420
③：投入熱量	kcal/s	7236
製造燃料原単位　③／①	kcal/Nm3	**172**
	kg/Nm3	0.031
発電効率		0.5
④：燃料消費量を投入動力に換算	kWh/Nm3	0.100
製造動力原単位②+投入動力換算燃料原単位④	kWh/Nm3	**0.292**

〈図5.4.4-1　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(膜分離ASU)全体マスヒートバランス〉



〈図 5.4.4-2　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(膜分離 ASU)エネルギーバランス〉

表 5.4.4-3　メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(膜分離ASU)性能要項表

項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
冷却蒸気：オープン	%	15.0
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
ガスタービン(HTT)	MW	+618
圧縮機(HPC)	MW	−165
蒸気タービン(HPT+LPT)	MW	+88
合計出力	MW	+541
①：発電端出力	MW	534
(合計出力×0.987)		
燃料流量	kg/s	38.5
発熱量(HHV)	kcal/kg	5420
②：投入熱量	MW	873
効率(発電端)　①／②	%	**61.2**
③：ポンプ動力	MW	1.0
酸素流量	kg/s	57.6
投入動力+投入動力換算燃料消費量	kWh/Nm3	0.292
酸素比重	kg/Nm3	1.4289
④：酸素製造動力	MW	42
効率(送電端)　(①−③−④)／②	%	**56.2**

5.5 ＭＣＦＣコンバインドサイクル

5.5.1 ＭＣＦＣ設計条件

表5.5.1-1にＭＣＦＣ設計条件を示す。

表5.5.1-1 ＭＣＦＣ設計条件

項目	単位	
●運転条件		
運転圧力	atm	1
運転温度（平均）	℃	650
燃料組成	mole%	CH_3OH/H_2O=66.7/33.3
燃料利用率	%	80
酸化剤組成	mole%	$O_2/CO_2/H_2O$=28.4/56.7/14.9
酸素利用率	%	50
二酸化炭素利用率	%	50
負荷電流密度	A/cm^2	0.15
●性能		
単電池電圧	V	0.832
出力密度	W/cm^2	0.124
内部抵抗	$\Omega\ cm^2$	1.2
平均開路電圧	V	1.012
●形態		
単電池発電面積	m^2	1
単電池出力	kW	1.24
積層単電池数	—	800
積層体出力	MW	0.992
積層体総数	—	404

5.5.2 ヒートバランスと性能

ＭＣＦＣコンバインドサイクルの基本構成として、図5.5.2-1にヒートバランスを示す。本サイクルは、メタノールは水と混合された後、ＭＣＦＣ燃料極へ供給される。燃料極へ供給されたメタノールは水蒸気改質されて二酸化炭素と水素とを発生する。

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$：改質反応（吸熱） (1)

さらに、発生した二酸化炭素と水素とから逆シフト反応により一酸化炭素が発生する。

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$：逆シフト反応 (2)

燃料極上で水素は電気化学的に炭酸イオンと反応して水蒸気と二酸化炭素とを生成する。

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$$：燃料極反応 (3)

燃料極反応(3)で水素が消費されると、逆シフト反応(2)の逆反応により水素が生成する。

一方、酸化剤極上では二酸化炭素が酸素と反応して生成した炭酸イオンが電解質層を燃料極

側へ移動する。

$O_2 + 2CO_2 + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$：酸化剤極反応　(4)

全反応はメタノールの電気化学的酸化で二酸化炭素、水蒸気とともに電気と熱が発生する。燃料電池内で発生する熱量は改質反応(1)に十分である。

$CH_3OH + 3/2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 3H_2O$：全反応　(5)

このサイクルにおいて全メタノール燃料の約 90%がほぼ常圧で熱交換器 1,2 で予熱された後、ＭＣＦＣ燃料極に供給される。メタノールはＭＣＦＣ内部で水素と一酸化炭素に改質される。改質反応に必要な水はメタノール燃料に混合して供給される。水素と一酸化炭素の 80%が燃料極で消費され、直流電力が発生する。酸化剤極で消費された二酸化炭素は燃料極側で回収される。未反応の水素と一酸化炭素は燃焼器に流れ込み、酸素と理論比燃焼して 1110℃の水蒸気・二酸化炭素混合ガスとして排出される。排出された水蒸気・二酸化炭素混合ガスは熱交換器 3 で 710℃に冷却される。冷却された水蒸気・二酸化炭素混合ガスの内、約 32%は熱交換器 1 で 30℃まで冷却されてCO_2分離器で水と二酸化炭素とに分離・回収される。

残りの約 68%は熱交換器 2 でメタノール燃料を予熱後、酸素・二酸化炭素・水蒸気混合ガスであるタービン排ガスとともに、ＭＣＦＣ酸化剤極に供給される。供給された酸素、二酸化炭素の 50%が酸化剤極で炭酸イオンに変換され、燃料極に移動する。残りの酸素・二酸化炭素・水蒸気混合ガスは 700℃でＭＣＦＣ酸化剤極から排出される。排出された酸素・二酸化炭素・水蒸気混合ガスは排熱回収ボイラで 600℃・100 気圧の水蒸気を発生させた後、気水分離器で冷却されて水を分離する。水を分離した酸素・二酸化炭素混合ガスはガスタービン圧縮機で 30 気圧に圧縮後、熱交換器 3 で加熱され、ガスタービン燃焼器に供給される。ガスタービン燃焼器には全メタノール燃料の約 10%が供給される。酸素・二酸化炭素・水蒸気混合ガスである燃焼ガスはタービン駆動後、ＭＣＦＣ酸化剤極に供給される。

5.5.3　全体エネルギーバランス

①深冷分離ＡＳＵ利用の場合

図 5.5.3-1 に全体マスヒートバランス、図 5.5.3-2 に全体エネルギーバランス、表 5.5.3-3 に性能要項を示す。

海外の中小ガス田からの天然ガスからメタノールを合成し、発電設備(ＭＣＦＣコンバインドサイクル)にて利用する。ここで、発電設備に供給される酸素は、深冷分離ＡＳＵより供給される。そして発電設備にて回収された二酸化炭素を液化し、地下処理を行なうシステムである。なお、全体エネルギーバランスは、中小ガス田からの天然ガスの熱量を 100%としたときのエネルギー損失を示す。

設定条件を以下に示す。

・メタノールタンカーは、17 万ｔを利用した。
・メタノールの供給側、需要側の貯蔵は、4 週間とした。
・メタノール合成効率は、78%とした。
・CO_2液化効率は、90%とした。

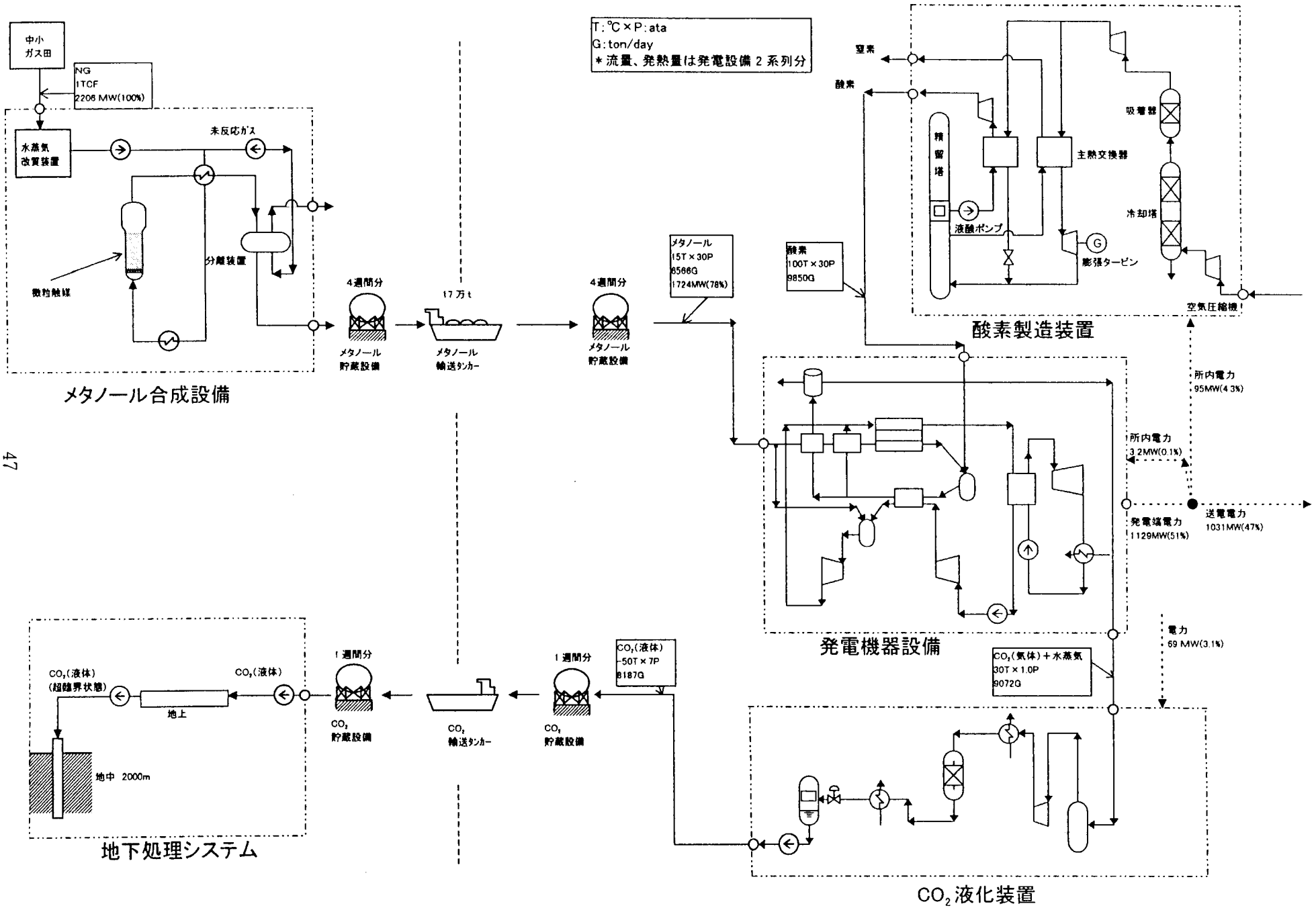
②膜分離ＡＳＵ利用の場合

図 5.5.3-4 に全体マスヒートバランス、図 5.5.3-5 に全体エネルギーバランス、表 5.5.3-6

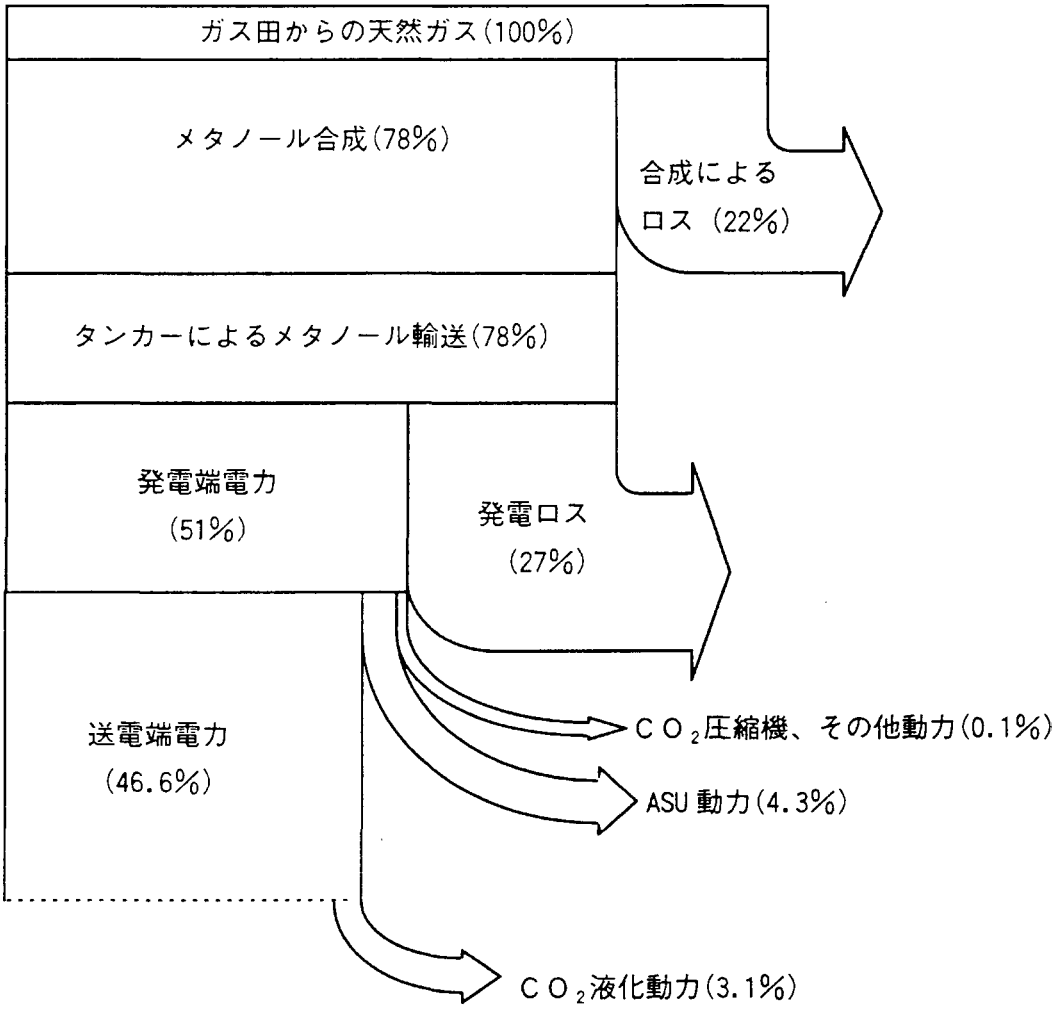
に性能要項を示す。

酸素製造設備に膜分離ＡＳＵを利用したものである。設定条件は、上記と同じとした。

〈図5.5.2-1 MCFCコンバインドサイクルヒートバランス〉



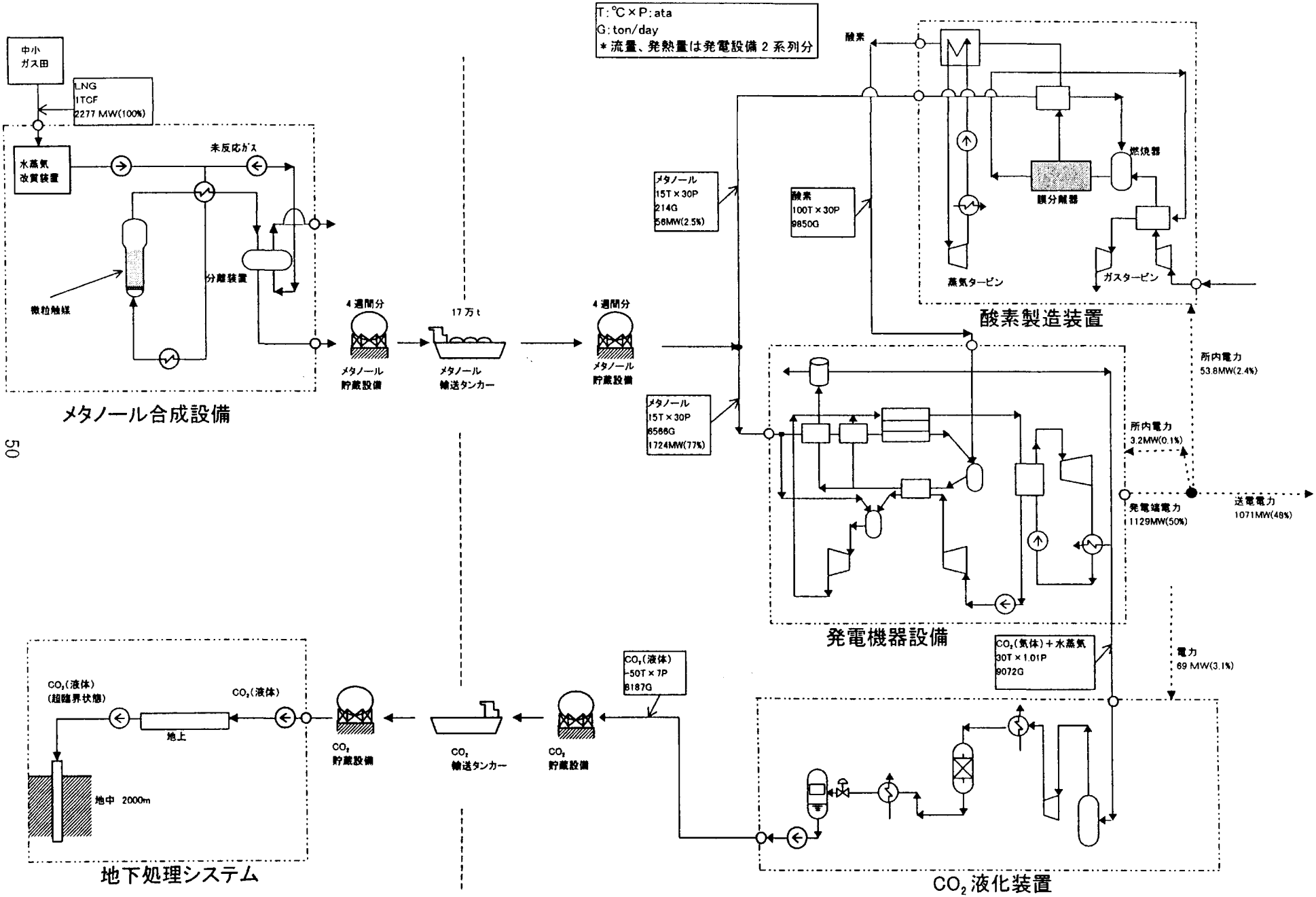
〈図 5.5.3-1　ＭＣＦＣコンバインドサイクル全体マスヒートバランス〉



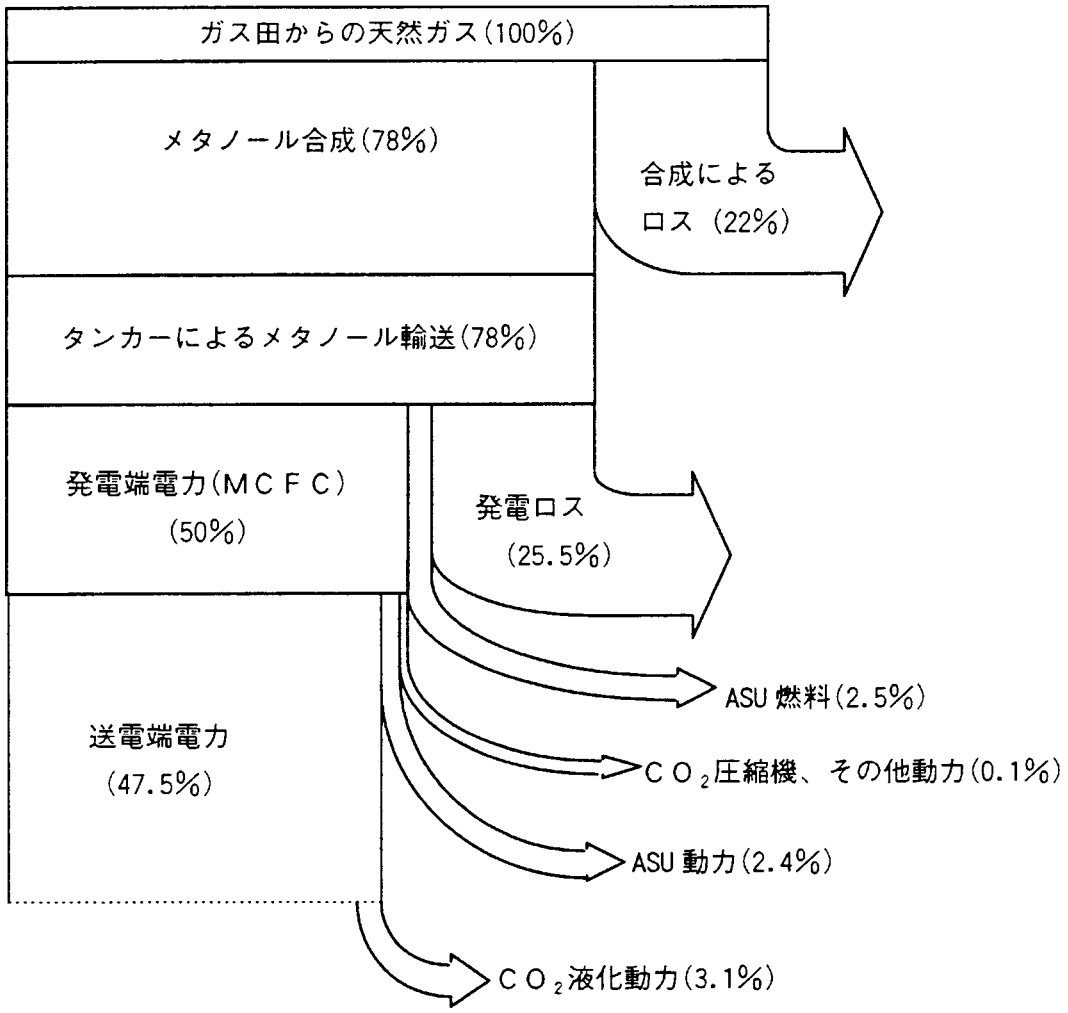
〈図 5.5.3-2　ＭＣＦＣコンバインドサイクルエネルギーバランス〉

表 5.5.3-3　ＭＣＦＣコンバインドサイクル性能要項表

項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
電気出力	MW	＋380
（インバータ効率 0.95）		
ガスタービン	MW	＋193.7
圧縮機	MW	－110.3
蒸気タービン	MW	＋103.4
回転機合計出力	MW	＋186.8
①：発電端出力	MW	564.4
（電気出力＋回転機合計出力×0.987）		
燃料流量(HHV)	kg/s	38
発熱量	kcal/kg	5420
②：投入熱量	MW	861.7
効率(発電端)　①／②	%	**65.5**
③：ポンプ動力	MW	1.6
酸素流量	kg/s	57
酸素製造原単位	kWh/Nm3	0.33
酸素比重	kg/Nm3	1.4289
④：酸素製造動力	MW	47.4
効率(送電端)　(①－③－④)／②	%	**59.8**



〈図 5.5.3-4　ＭＣＦＣコンバインドサイクル(膜分離ＡＳＵ)全体マスヒートバランス〉



〈図 5.5.3-5　ＭＣＦＣコンバインドサイクル(膜 ASU)エネルギーバランス〉

表 5.5.3-6　ＭＣＦＣコンバインドサイクル(膜分離ＡＳＵ)性能要項表

項目	単位	
●システム基本条件		
圧縮機効率	%	90
ガスタービン効率	%	93
蒸気タービン効率	%	85
燃焼器圧損	%	5
冷却蒸気：オープン	%	15.0
機械効率及び発電機効率	%	98.7
●性能		
電気出力	MW	＋380
（インバータ効率 0.95）		
ガスタービン	MW	＋193.7
圧縮機	MW	－110.3
蒸気タービン	MW	＋103.4
回転機合計出力	MW	＋186.8
①：発電端出力	MW	564.4
（電気出力＋回転機合計出力×0.987）		
燃料流量	kg/s	38
発熱量(HHV)	kcal/kg	5420
②：投入熱量	MW	861.7
効率(発電端)　①／②	%	**65.5**
③：ポンプ動力	MW	1.6
酸素流量	kg/s	57
製造動力原単位+投入動力換算燃料原単位	kWh/Nm3	0.292
酸素比重	kg/Nm3	1.4289
④：投入動力	MW	42
効率(送電端)　(①－③－④)／②	%	**60.4**

5.6 結果及び考察

表5.6-1に本研究で検討したケース1～6の結果を示す。以下にケース1～6の結果及び考察を述べる。

(1) メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(ケース1)

本ケースでは、タービン排ガスの熱でメタノールを改質し、改質ガスをタービン上流にある燃焼器で燃焼することにより、低温の熱を回収する(ケミカル再生)効果が得られ、発電システムの効率向上が達成できる。

検討により、以下の目的が達成された。

・発電端効率60%以上（ＨＨＶ）
・CO_2を、100%分離及び回収
・NO_X、SO_X等の環境影響物質の排出無し
・空気分離装置、CO_2回収装置等の動力を差引いた送電端熱効率は、現状の発電設備以上

一方、発電原価は、8.5円/kWhとなり、ほぼ妥当な範囲に入ってきたと考えられる。

(2) メタノール対応CO_2回収クローズドサイクル(ケース2)

ケース2は、タービンの排ガスの熱を作動媒体に与えて熱再生効果を狙ったものである。ケース1と比較して発電端効率は、2.1%良い結果となったが、酸素製造動力およびCO_2回収装置動力を考慮した送電端効率で比較すると、ケース2の方が0.9%低い。この理由としては、ケース1は、分離された二酸化炭素がほぼ大気圧で回収されるため、CO_2排出動力が0となるのに対して、ケース2では0.07ataから大気圧までの昇圧動力が必要となるからである。

一方、発電原価はケース2で7.6円/kWhとなり、ケース1よりも0.9円/kWh低い値となった。ケース2は、タービン機器がケース1よりも小型で、建設コストが低いためである。

(3) 天然ガス対応CO_2回収クローズドサイクル(ケース3)

本ケースは、メタノールとの比較のために燃料に液化天然ガスを利用したケースである。発電システムの構成はケース2に準じている。本検討結果より、ケース1～3の送電端効率を比較すると、以下のようになった。

①メタノール改質CO_2回収(ケース1)　55.6%
②メタノール対応CO_2回収(ケース2)　54.7%
③天然ガス対応CO_2回収(ケース3)　54.1%

また、この上記の3ケースで発電原価を比較すると以下のようになる。

①メタノール対応CO_2回収(ケース2)　7.6円/kWh
②天然ガス対応CO_2回収(ケース3)　8.1円/kWh
③メタノール改質CO_2回収(ケース1)　8.5円/kWh

このことより、メタノールが液化天然ガスより劣るものではなく、発電燃料として有用であることが分かる。さらに、燃料費に占める合成コストの大きさ(図5.3.4.2-4)から明らかなように、高収率な合成技術が確立されれば、よりメタノール発電の経済性を高めることができる。

(4) メタノール改質CO_2回収クローズドサイクル(膜分離ＡＳＵ)(ケース4)

本ケースでは、酸素製造に膜分離ＡＳＵを用いた場合の検討を行った。膜分離ＡＳＵを用いることによって、従来技術である深冷分離法より酸素製造動力を抑えられ送電端効率を上げることができる。発電システム基本構成は、ケース１と同じである。

ケース１と比較すると膜分離を使用したことによって送電端効率0.6%向上が見られた。

(5) ＭＣＦＣコンバインドサイクル(ケース5)

将来的な技術として、発電システムに溶融炭酸塩型燃料電池(ＭＣＦＣ)とタービンを組み合せることによって、大幅な熱効率向上を狙ったものである。本検討の結果、ケース１のメタノール改質CO_2回収クローズドサイクルと比較して送電端効率で 4.2%の効率上昇となった。将来の効率向上の手段として期待できる。

(6) ＭＣＦＣコンバインドサイクル(膜分離ＡＳＵ)(ケース5)

本ケースは、酸素製造に膜分離ＡＳＵを用いた場合の検討を行った。発電システム基本構成は、ケース５のＭＣＦＣコンバインドサイクルと同じである。検討の結果、ケース５と比較すると0.6%の効率向上となった。開発課題は多いが、全ケース中最高の送電端熱効率60.4%が達成された

6章　まとめ

メタノール発電システムは、中小ガス田を利用でき、かつ発電コストも天然ガス利用よりも削減できた。このことより、液化天然ガスに対するメタノールの優位性を見出すことができた。また、メタノールを用いたＭＣＦＣコンバインドサイクル及び酸素製造法として膜を利用したサイクル技術は、将来の効率向上の手段として期待できる。

表 5.6-1　メタノール発電ケーススタディ

	ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4	ケース 5	ケース 6
燃料	メタノール	メタノール	ＬＮＧ	メタノール	メタノール	メタノール
発電システム方式	メタノール改質 CO_2 回収クローズドサイクル	メタノール対応 CO_2 回収クローズドサイクル	天然ガス対応 CO_2 回収クローズドサイクル	メタノール改質 CO_2 回収クローズドサイクル	MCFC コンバインドサイクル	MCFC コンバインドサイクル
酸素製造方式	深冷分離	深冷分離	深冷分離	膜分離	深冷分離	膜分離
発電端効率（%）	61.2	63.3	62.1	61.2	65.5	65.5
送電端効率（%）	55.6	54.7	54.1	56.2	59.8	60.4
発電原価（円/kWh）	8.5	7.6	8.1	—	—	—

参考文献

(1) 廣屋邦雄:資源・エネルギー多様化時代への対応、化学装置、1998年1月

(2) WORLD ENERGY OUTLOOK:OIL,GAS&COAL SUPPLY OUTLOOK、1995年

(3) (財)エネルギー総合工学研究所:メタノール発電技術、1997年3月

(4) 高倉毅:メタノールの発電利用技術とその経済性、エネルギー総合工学、20(3) 58-68(1997)

(5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)地球環境産業技術研究機構、(社)化学工学会:平成7年度 酸化炭素の隔離技術に関する調査研究

平成 10 年度　概念検討報告書

10GW/y 規模の生産プロセスによる高変換効率太陽電池の高効率生産の概念設計

平成１１年２月

東京大学

目次

序論
1.太陽電池生産量の推移

2.今後への期待

3.太陽電池の種類
3-1　シリコン以外の可能性
3-2　シリコン系太陽電池

4.シリコン原料に関する緒現と現状
4-1　シリコン必要量
4-2　アモルファス太陽電池のシリコン供給から見た意義

5.太陽電池とその生産プロセスの長期視点に立ったあるべき姿
5-1　アモルファス／薄膜多結晶20%セル
5-2　金属シリコンからの一貫生産プロセス
5-3　金属シリコンを原料とする発電効率20%タンデム型セルの一貫製造プロセス

6.本報告書の位置づけ

「薄膜結晶 Si 太陽電池の大規模製造プロセスとそのライフサイクル分析」
1.目的

2.提案する製造プロセスとその概要

3.プロセス設計のための前提条件
3-1　エッチング反応と製膜の圧力・温度条件
3-2　薄膜 Si 太陽電池の年間生産量および性能
3-3　原料ガスリサイクル時の流動層およびCVD反応装置での平衡ガス組成
3-4　プロセス設計に用いたその他の条件

4.プロセスの設計
4-1　流動層
4-2　熱交換器

4-3　昇温ヒータ
4-4　CVD反応装置
4-5　CVD反応装置出口ポンプ
4-6　流動層出口ポンプ
4-7　基板予熱用電気炉およびSi薄膜再加熱用電気炉

5.薄膜結晶Si太陽電池モジュール製造工程のライフサイクル分析
5-1　ライフサイクル分析の前提条件
5-2　年間投入エネルギー量、年間CO_2排出量および年間投入コストの算出
5-2-1　設備製造
5-2-2　設備運転
5-2-3　直接材料投入
5-2-4　人件費
5-2-5　セル製造工程およびモジュール組立工程
5-2-6　ライフサイクル分析のまとめ

6.考察
6-1　薄膜Siウェハ製造の投入エネルギー、CO_2排出量および投入コスト
6-2　薄膜結晶Si　太陽電池モジュールの投入エネルギー、CO_2排出量と投入コスト
6-3　薄膜結晶Si太陽電池モジュールを用いた「逆潮流あり／蓄電なし」住宅用システムのEPT、CO_2排出原単位と発電コスト
6-4　10GW/年での投入エネルギー、CO_2排出量および経済性

7.結論

序論

1 太陽電池生産量の推移

電力用の太陽電池の導入は、図1に示すように、最近になって相当大きな伸びを示している。１９９７時点での世界の総生産量は１２６ＭＷｐ、日本はその約３分の１、３５ＭＷｐを占めている。３ｋＷｐのパネルが、集中発電所との逆潮流を行えば一世帯がほぼ自立できる発電量であるから、世界で約4万軒分に相当する量が1年間に生産されていることになる。

太陽電池の発電量はピーク時の値で表示する。ｋＷｐ、ＭＷｐのｐはそれを表現する。日本の場合、昼夜、晴雨を平均した発電能力はピークの８分の１程度である。したがって、年間製造量３０ＭＷｐは、火力発電所などに対応させると約４ＭＷである。日本の発電設備の総容量は約２億ｋＷ＝２０万ＭＷ，平均的な発電量は１０万ＭＷ程度であるから、太陽電池の年間製造量は、その１０万分の４、0.004％に相当することになる。成長したとはいっても、発電量的にはまったく問題にならないほどわずかであるといわざるを得ない。

生産金額にすると、現在家庭用のパネルが、逆潮流・設置費込みでｋＷｐ当たり約百万円であるから、日本の年間生産量３０ＭＷｐは、３００億円に相当する。

以上が、太陽電池の現在の規模である。

2 今後への期待

太陽電池の日本における導入可能量は太陽光発電組合などによって、詳細な検討がなされている。例えば、建造物、施設への潜在導入規模のうちで、最も容易に導入可能な部分（Ａランク；緩やかな制約条件と分類されたもの）のみで、７万５千ＭＷｐ、現在の日本の発電量の１０％に達するとしている。その他を合わせると２５％が導入可能量であるとしている。

一方、発電量安定性の悪い太陽電池を逆潮流で大規模発電と並列に運転することによる、系統側に対する負荷の観点から導入量には限界があるとされる。

こうした検討を総合すると、導入可能量は日本の現在の総発電量の５％～２５％であると考えられる。

例えば、１５％の導入量を想定すると、１千５百万ｋＷ＝１万５千ＭＷ＝１５ＧＷである。これをピーク発電量で表示する太陽電池の量に換算すると、１２０ＧＷｐと

なる。この量を２０年で生産することを可能にする年間生産量は、６ＧＷｐである。したがって、現在の生産規模の２００倍になる必要がある。その程度にならないと、電力としての評価には至らないことが分かる。このときの年商額は、現在の価格のままであると想定すれば6兆円、単価が3分の1になると仮定すると、２兆円である。

世界を見れば、日本の電力使用量が世界の７％、エネルギー使用量が５％であることから、この１５倍程度の市場と考えられよう。したがって、年間生産量９０ＧＷｐ、年商額３０兆円程度の市場になる可能性を期待できるのである。

3 太陽電池の種類

太陽電池の種類は多様である。図２に、各種電池の現在の生産量を示す。一般市場でに限定すると、シリコンが中心材料となることは明らかである。このほか、GaAsなどの化合物半導体、CuInSe、TiO2を発電材料に用いるセルが、いずれも１０％を越える効率を記録する。

3.1　シリコン以外の可能性

シリコン以外の電池のうち、GaAsなどの化合物半導体を用いるものは、効率的には２４％を越え高性能である。そのため、宇宙用や自動車レース用など特殊用途には利用されているが、電力用としては高価すぎる。また、Gaの生産量が年間百トン程度しかなく、アルミナ製造の副生品であることを考えると将来も年産５００トンを越すことは考えられない．シリコンの現在の太陽電池用の消費量が3千トンを越えていることから考えても量的には問題にならない。

CuInSeは、製法も簡便で期待する向きもあるが、Seの毒性や価格、発電効率などの面から、大規模な用途が拓けるとは考えにくい。また、Gaと同様にInの生産量も百数十トンであり、大規模化はあり得ない。

Glatzel（グレェツェル）セルとして知られるチタニアベースのセルは、半透明な美観があるといった特徴があり、一部用途に利用可能性があるものの、いまだ技術的に開発途上である。また、シリコンを凌駕する根拠は見あたらない。

結論として、シリコンをベースとする太陽電池が、一般電力用としては圧倒的に本命である。

3.2シリコン系太陽電池

シリコン太陽電池を大きく、結晶とアモルファスとに分類することができる。

結晶は、数十センチ径の単結晶を用いる単結晶セルと、数十ミクロンから数センチの結晶粒の集まりである多結晶のスライスを用いる多結晶セルと呼ばれるものがある。多結晶といっても、太陽電池の機能から見ると、電子の走る方向である、面に垂直な方向にはグレインはないので、単結晶と機能的に大きな差があるわけではない。この点、誤解されることが多いので注意を要する。

多結晶の中には、ゾーンメルトのような方法で造ったインゴットをスライスして用いるものと、ＣＶＤなどの薄膜プロセスに基づく薄膜多結晶型と呼ばれるものがある。現状は、単結晶あるいは多結晶のスライスを用いるものが主体を占める。これらのセルのシリコン部の膜厚は、３００ミクロン程度である。光吸収の観点からは５０ミクロン程度で良いので、３００ミクロンという厚さのうち２００ミクロン以上が無駄である。原因はスライス可能な厚さの限界によっている。スライス型のセルにおいては、シリコンの使用量が多いため、シリコン関連のエネルギーやコストの全コストに占める比率が大きい。市販のセルの発電効率は１５％程度である。

アモルファスはプラズマＣＶＤという薄膜プロセスで造られる。光吸収係数が大きいために必要膜厚は３ミクロン程度であり、薄膜プロセスは膜厚コントロールが容易であるため、最適膜厚に制御される。結晶系の百分の１位のシリコンしか使用しない。したがって、シリコン原料の合成・精製・薄膜化などに関連するエネルギーの全エネルギー使用量に占める比率は大きくない。一方、コストは、必ずしも小さいとはいえない。

アモルファス太陽電池の発電効率は、時間とともに劣化する。市販のセルの安定時の発電効率は、８％程度で、結晶系の半分くらいである。

4　シリコン原料に関する諸元と現状

4.1シリコン必要量

シリコン層の厚さが３００ミクロン、発電効率が１５％で１平方メートルのセルが１５０Ｗｐとすると、シリコンの比重は2.33ｇ／ｃｃであるから、Ｗｐ当たりの

セルに含まれるシリコンの量は、４.７ｇ／Ｗｐである。一方、現在太陽電池の製造に使われるシリコンの量は、１９ｇ／Ｗｐとされている。これらの値の差は、インゴットからスライスする際の切りしろ等のプロセスの損失である。

１９ｇ／Ｗｐを使って、太陽電池用のシリコンの必要量を計算すると、世界で１００ＭＷｐに対して、１９００トン／年、日本で３０ＭＷｐに対して５７０トン／年である。

一方、このシリコンの多くを供給する半導体用シリコンウェハーの生産量は、４５００トンである。したがって、今後の太陽電池の伸びをシリコンウェハーの副生産物に期待することはできない。一方、金属シリコンの供給量は、１００倍以上大きい７８万トン／年であり、その主要用途はケイ素鋼の生産である。価格は、高純度化した多結晶シリコンが５千円／ｋｇ程度であるのに対して、２００円／ｋｇである。したがって、金属シリコンを原料として太陽電池を製造するというプロセスが注目を集めるのは当然である。

結論として、太陽電池の需要は、屋根置き型のパネルを中心に大きな伸びを示している。しかしながら、供給能力は十分とはいえない。特に結晶系に関しては、半導体用のシリコンのオフスペック部分がこれまで原料の中心をなしてきたが、それでは間に合わない状況になりつつある。こうした状況に対応して、金属シリコンを原料として高純度化し、太陽電池用シリコンインゴットを得るプロセスの開発が行われている。

４.２アモルファス太陽電池のシリコン供給から見た意義

もう一つの対応が、アモルファスシリコンへの傾斜である。アモルファスは結晶と比較して効率が低い反面、形態が自由に選べる、シリコン必要量が二けた少ないというメリットがある。そのメリットを生かして、建材と一体化して屋根材とすれば、コストを屋根材によって吸収できる、屋根材であれば全面に用いた方が美観的にも優れるから、広い面積を利用することになり、効率は低くても構わないという考え方である。こうした方針で、アモルファスの１０ＭＷ規模プロセスの生産が行われようとしているといえよう。

５太陽電池とその生産プロセスの長期視点に立ったあるべき姿

５・１アモルファス／薄膜多結晶２０％セル

太陽電池は、内需のみでも現在の２００倍規模の生産が必要である。世界的には、現在の日本の生産の３千倍の規模の需要が発生する可能性がある。セルの発電効率は高いことが望ましい。現在、屋根材一体化により効率が低くても許されるとはいえ、効率が高いものが生産されればそちらが有利なことはいうまでもない。また、パネルとして利用する場合、ｋＷあたりのガラスやアルミニウムなどの付帯材料の負担は発電効率に逆比例する。したがって、高効率化は極めて重要である。

スライスタイプは、おそらく２００ミクロンといったていどの薄膜化の限界があり、スライス時に同程度の切りくずが発生するということも考慮すると、５０ミクロンという必要膜厚に対して８倍のシリコンを必要とするという問題がある。効率と膜厚の双方を考慮すると、薄膜多結晶型のセルが望ましい。

さらにいえば、薄膜多結晶の窓側にアモルファスシリコンをタンデム型に積層することによる高効率セルが、今後の姿と考えられる。すなわち、単独の材料の場合、その材料のバンドギャップ以下のエネルギー帯は吸収できず、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光の成分は吸収はされるが、光子エネルギーのうちバンドギャップを越えるエネルギーは利用されないということからくる発電効率の限界がある。それを、異種の材料を積層することで、まず窓側にバンドギャップの大きな例えばアモルファスシリコンを用いてエネルギーの大きな光の成分を高効率で利用し、そこを透過した光の成分をバンドギャップの小さい結晶シリコンで利用することで、効率を向上させるわけである。

こうしたタンデム型の採用を想定すると、すべてＣＶＤ，プラズマＣＶＤなどの薄膜プロセスで行うというシステムが、全体合理性を有する可能性が高い。

５・２金属シリコンからの一貫生産プロセス

以上から、高効率電池、例えば２０％程度の効率の電池を、高効率に合成する生産システムの開発が不可欠であることが分かる。高効率な生産ということに意味は、

１シリコン原料が金属シリコンなど安価であること
２シリコン原料から製品への収率が高いこと
３プロセスのエネルギー消費が小さいこと
４有害物の発生が少ないこと

などと考えられる。

シリコンの収率の重要性は、前述のように、スライスタイプの電池では、必要最少量の１０倍ほどものシリコンを必要とすることを考えてみれば理解できる。

また、薄膜プロセスは原料の利用効率が、一般的には高くない。例えば、半導体では数%以下、アモルファスシリコンでは１０%程度、光ファイバーなどで５０%といったところである。半導体、アモルファスシリコンなどで特に低い理由は、収率を高めようとすると、原料濃度分布による製膜速度分布の発生、粉体などの発生、副生成物の濃度上昇などが顕著になり、操作が困難になるからである。

原料利用率を高める一般的コンセプトは、未反応原料をリサイクル使用することである。しかし、特に粉体などを含有する出口ガスをリサイクル使用することは、粉体が欠陥発生の原因の最大のものと考えられている半導体プロセスでは行われていない。

有害物は、塩素含有物であることが多い。特にシリコンの精製は、薄膜プロセスの原料の場合塩素でシリコンをガスあるいは液化し、気体や液体の状態で蒸留などによって精製する。したがって、現在のように原料を化学会社が合成し、電池の製作を薄膜プロセスなどを含めセルメーカーが行うような体制であると、化学会社が金属シリコンをガス化する段階で塩素を消費し、セルメーカーが薄膜プロセスでシリコンにするプロセスで塩素を発生することになる。塩素は、単に高純度化のキャリアであるに過ぎないのだが、消費され公害発生の原因となることになる。

5.3 金属シリコンを原料とする発電効率２０%タンデム型セルの一貫製造プロセス

以上述べたすべての問題点を解決するプロセスの基本コンセプトは、金属シリコンを原料として、SiH4, SiClxH1-x などのＣＶＤ原料ガスを合成し、薄膜プロセスによる多結晶シリコンセル、長期的にはアモルファスとのタンデム型のセルを生産する、太陽電池の一貫生産プロセスである。

すなわち、

1 原料を金属シリコンとすることによりシリコン制約から開放される。
2 薄膜多結晶を基本とするから、膜厚を最適値に設定できる。さらに、一貫生産とすることにより、薄膜プロセスの未反応原料を化学プロセスにリサイクルすることができるから、シリコン収率の向上が期待できる。
3 一貫生産とすることにより、エネルギー利用のインテグレーションが可能になる。

シリコンに関する収支が良くなる。塩素は循環使用されるから、塩素の消費がなくなる。これらによって、エネルギー効率が向上する。

4 塩素が循環使用されることにより、有害物質の発生を極小化できる。

こうした大規模生産を可能にする、高効率の生産システムの構築に成功したところが、巨大市場となるであろう太陽電池の利潤を享受することになるであろう。

6 本報告書の位置づけ

以上のような認識のもとで、年産１０ＧＷｐプラントを対象に本設計は行われた。始めての試みであるので、まず、一貫生産というコンセプトが可能かどうかの判定を行うことを第一に考えたため、セル構造は薄膜多結晶を想定し、タンデムを想定した設計は行っていない。

金属シリコンを塩素でガス化する行程と、生成したガスからシリコンを析出する行程は、逆プロセスである。温度や圧力の設定により、これらの両者を一貫プロセスとして行いうるか否かが最大の検討課題である。可能性を評価するために、ガス化装置や、ＣＶＤ装置の概略の設計を行い、プロセスのエネルギーと物質の収支を計算し、最終的にはコスト計算を行って、一貫生産プロセスの可能性評価を行うのが本報告書の目的である。

参考文献：

平成９年度「太陽発電技術研究組合（ＰＶＴＥＣ）研究成果報告書：太陽光発電産業動向調査」、平成１０年３月、太陽光発電技術研究組合

序論の図表

図１　世界の太陽電池生産量の推移
図２　種類別太陽電池生産量の推移
図３　日本の用途別太陽電池生産量の推移
図４　世界の太陽電池用シリコン消費量（推定）

図５　世界の単結晶シリコン生産量（半導体）

表１　世界の太陽電池生産能力と増産計画
表２　日本の太陽電池生産額

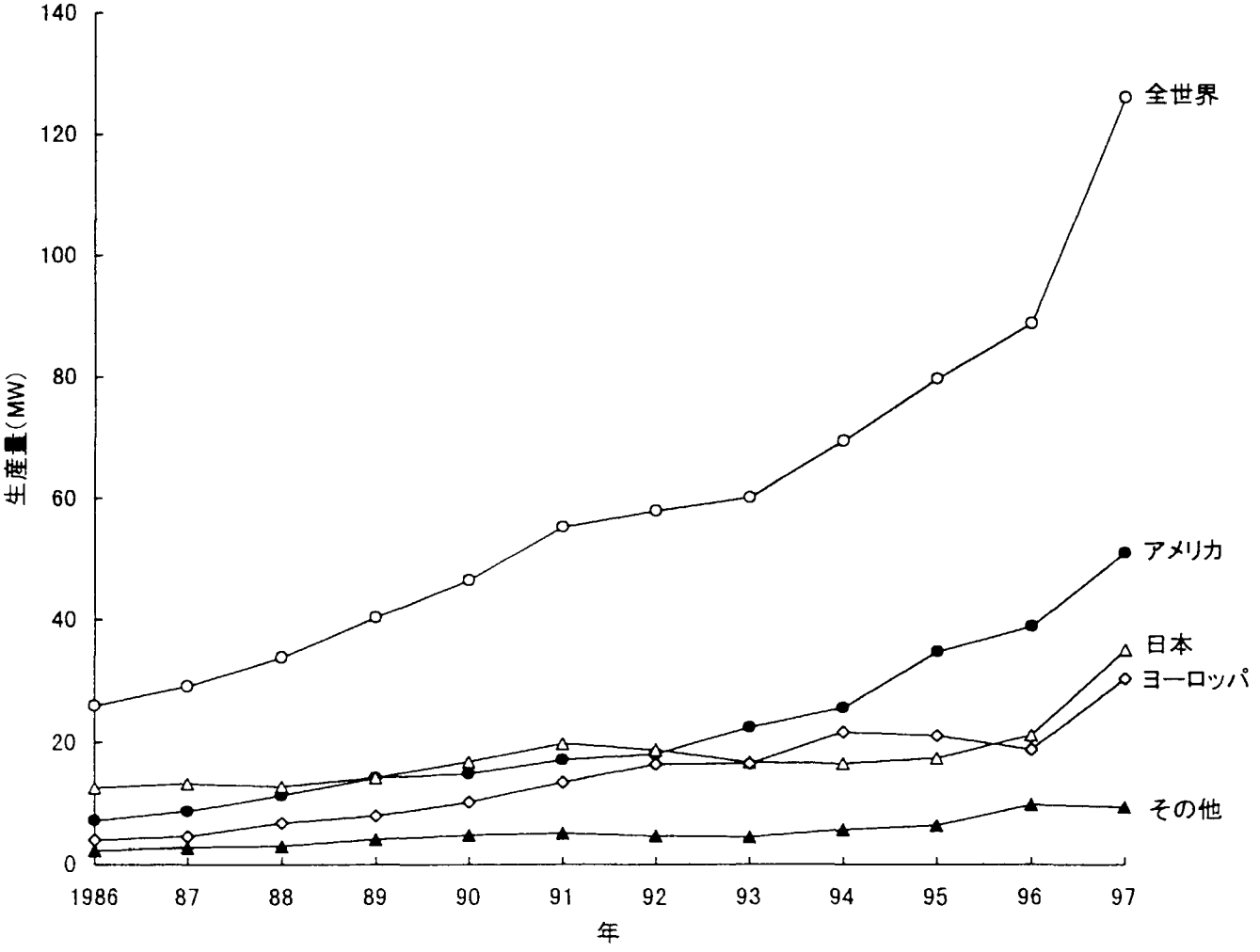


図1　　世界の太陽電池生産量の推移

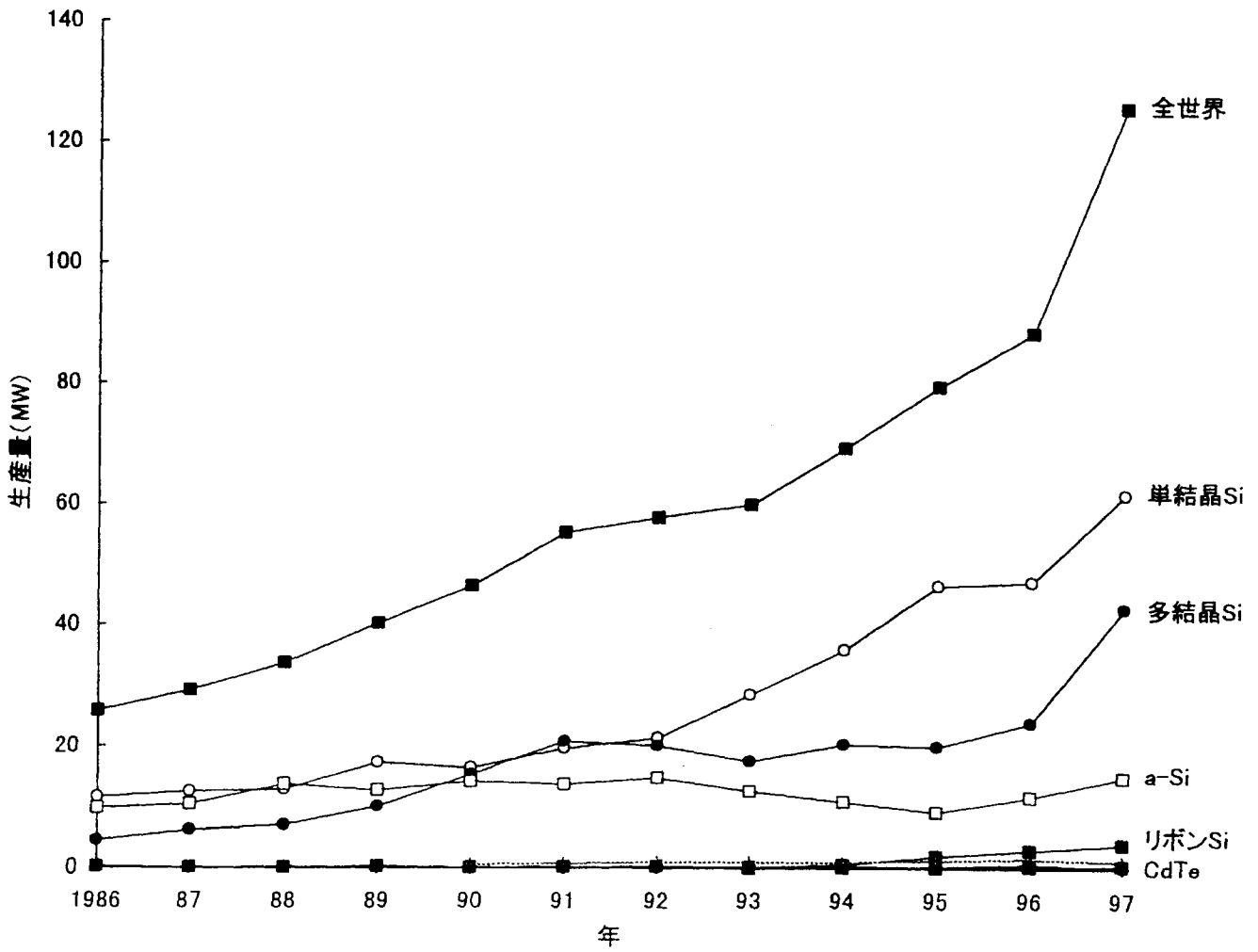


図２　　種類別太陽電池生産量の推移

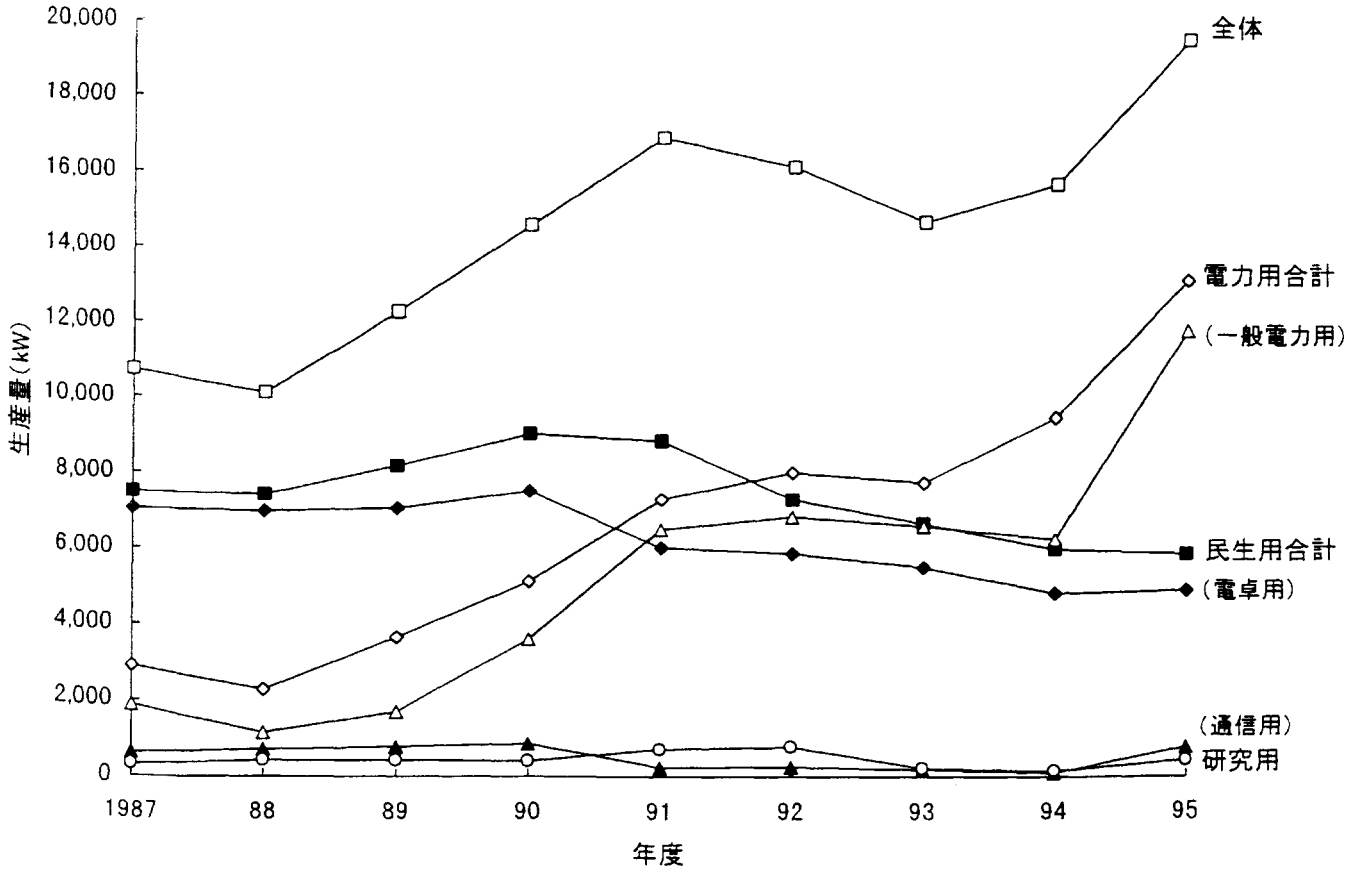


図3　　日本の用途別太陽電池生産量の推移

＊3. シリコン消費量は、太陽電池生産量に対する原単位を
1984～1994年：20g/W、1995年：19.5g/W、1996年：18.5g/W、1997年：19g/W
とした。

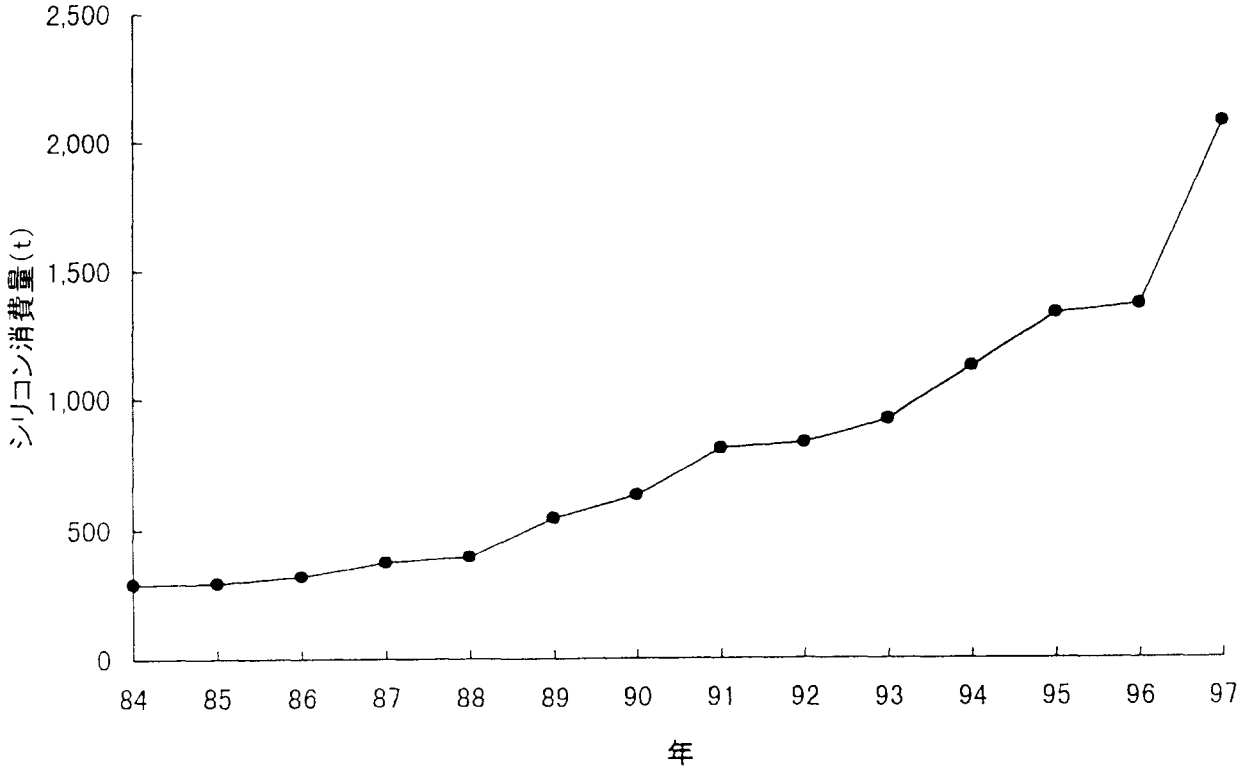


図4　　世界の太陽電池用シリコン消費量（推定）

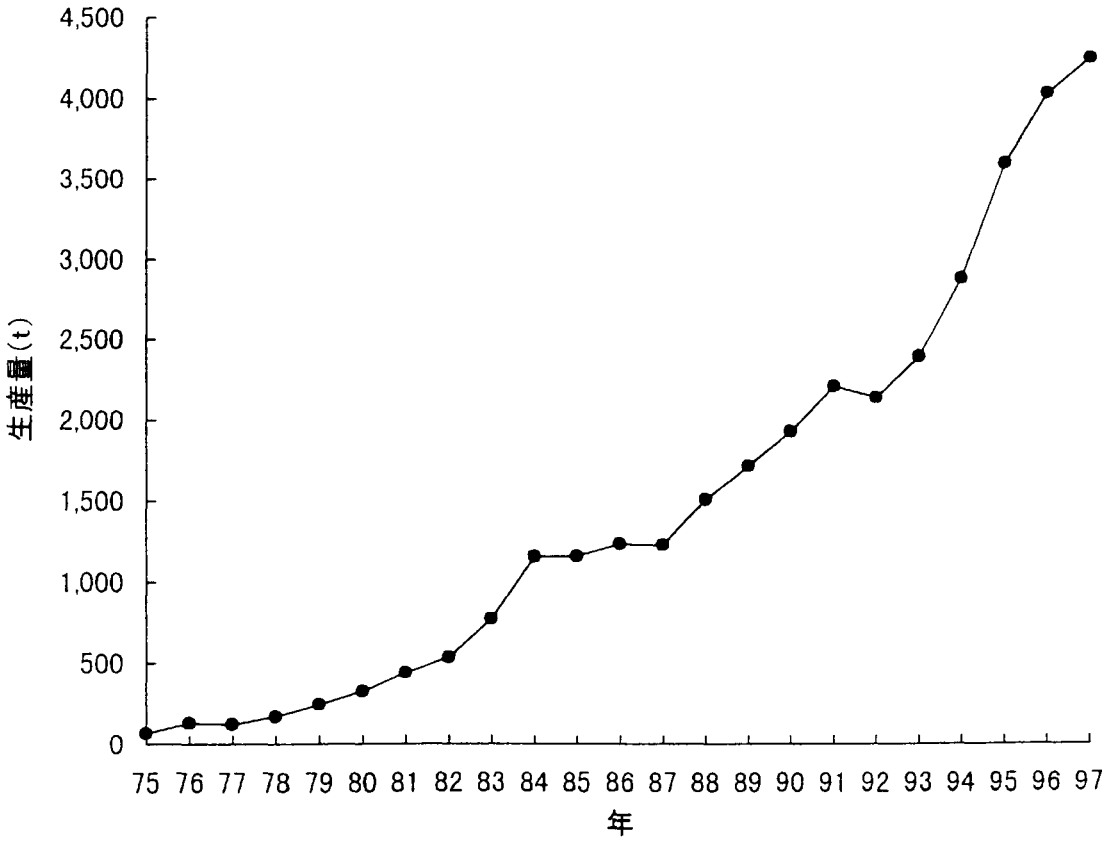


図５　　世界の単結晶シリコン生産量（半導体）

表1　世界の太陽電池生産能力と増産計画

（単位：MW）

国名	企業名	生産能力（1997年）	拡張計画（増設分/新設分）	拡張後の生産能力	使用技術（拡張終了）
日本	京セラ	30	30	60	多結晶Si（2000年）
	シャープ	22	38	60	単結晶Si、多結晶Si、a-Si(1998年)
	三洋電機	8	?	8?	a-Si
	キヤノン	10	-	10	a-Si
	松下電池工業	2	?	2?	CdTe
	鐘淵化学工業	1	10	11	a-Si(？)
	大同ほくさん	1	-	1	単結晶Si、多結晶Si
	三菱電機	0	20+40	60	多結晶Si(1998年+2000年)
	三菱重工業	0	10	10	a-Si(2000年？)
アメリカ	Siemens Solar Industries	20	10	30	単結晶Si(？)
	Solarex	12	5	17	多結晶Si
		10	-	10	a-Si
	Solec International	12	?	12?	単結晶Si
	United Solar Systems	5	25？	30?	a-Si（1996年）
	ASEアメリカ	3	10	13	リボンSi(1998年)
	AstroPower	3	5～10	8～13	単結晶Si、多結晶Si薄膜（1998年？）
	Solar Cells	パイロット	10	10	CdTe
	Ebara Solar	パイロット	2～3	2～3	リボンSi
	Energy Photovoltaics	0	10	10	CIS(？)
	Ever Green	パイロット	5	5	リボンSi(？)
	Iowa Thin Film	パイロット	?	?	a-Si
	GSE	0	1.5	1.5	CIS(1998年)
	BP Solar（アメリカ）	0	10	10	CdTe(1998年)
ヨーロッパ	BP Solar（イギリス）	9	40	49	単結晶Si(？)
	Intersolar（イギリス）	2	?	2?	a-Si
	Siemens Solar（ドイツ）	-	10	10	CIS(？)
	ASE(ドイツ)	3	13	16	単結晶Si、多結晶Si、リボンSi(1998年)
	シェルソーラー(オランダ)	3	?	3?	多結晶Si
	フォトワット(フランス)	5	10	15	多結晶Si
	Eurosolare（イタリア）	3	2～3	5～6	単結晶Si、多結晶Si(？)
	ヘリオス(イタリア)	3	—	3	単結晶Si
	Isophoton(スペイン)	3	—	3	単結晶Si
	ANTEC(ドイツ)	0	10	10	CdTe(2000年)
	シェルドイツ/ピルキントンソーラー	0	25	25	多結晶Si(1999年)
	EPV(ドイツ)	-	5	5	CIS(1999年)
	EPV(ハンガリー)	—	5	5	a-Si(1999年)
オーストラリア	パシフィックソーラー	パイロット	20	20	多結晶Si薄膜(2000年)
	Sustainable Technologies	—	?	?	Graetzel型（1998年～）
合計		61.15	139.5～141.5	200.65～202.65	

表2　　日本の太陽電池生産額

年度	生産額	生産量 kW	平均単価 円／W	NEDO 買上価格 円／Wp
昭和58年度	90億6800万円	4,826	1,879	1,750
昭和59年度	90億9700万円	6,918	1,315	1,480
昭和60年度	105億6500万円	9,520	1,110	1,200
昭和61年度	100億9400万円	11,140	906	1,030
昭和62年度	103億5200万円	10,725	965	900
昭和63年度	97億3300万円	10,101	963	800
平成元年度	116億4000万円	12,252	950	720
平成2年度	138億4200万円	14,570	950	650
平成3年度	163億3900万円	16,883	967	635
平成4年度	155億6000万円	16,107	966	600
平成5年度	139億3600万円	14,669	950	600
平成6年度	148億9600万円	15,680	950	600
平成7年度	167億9000万円	19,505	860	580
平成8年度	190億3600万円	24,703	771	−
平成9年度 （見込み）	305億円	−	−	−

薄膜結晶 Si 太陽電池の大規模製造プロセスとそのライフサイクル分析

1． 目的

大規模普及の早期実現や導入量のより一層の拡大には、太陽電池コストをさらに低減する必要がある。

poly-Si 太陽電池は高効率が得られる反面、太陽電池セル単位出力あたりの Si 消費量が大きく、また、a-Si 太陽電池は薄膜であることから Si 消費量は少ないが、セル効率が低いために太陽電池モジュール単位出力あたりのモジュール構造材の必要量が大きくなる。さらに、生産規模の拡大と製造技術が進展していくと、エネルギー投入量や CO_2 排出量、投入コストに占める投入材料の割合が大きくなることから、太陽電池のコスト低減のためには投入材料の節減を目指す必要もある。

そこで、本研究は、太陽電池製造技術に関する太陽光発電システムの大規模普及方策として、Si 使用量が少なくかつ高効率が期待できる薄膜結晶 Si 太陽電池に着目し、投入材料の少ない原料リサイクル型の大規模製造プロセスを提案する。そして、そのライフサイクル分析を行い、提案するプロセスのエネルギー採算性、CO_2 排出削減効果、および経済性を明らかにするとともに、実用化のための技術開発課題を明確にする。

詳細設計は年産 1GW プラントについて行い、その結果を基に年産 10GW へのスケールアップをした。ここでは 1、10GW 両方の場合の評価結果を示す。

2． 提案する製造プロセスとその概要

薄膜結晶 Si の製造方法は、液相からの成長方法と気相からの成長方法に大別できる。液相成長には、SOC（Silicon on Ceramics）法[1]や RAFT（Ramp Assisted Foil-casting）法[2]、LPE（Liquid-Phase Epitaxy）法[3][4]などがある。これらは結晶粒径を大きくするための再結晶化は必要ないが、高温プロセスであり、また、大幅な薄膜化は困難である。これに対し、気相成長は膜の結晶粒径が小さいために再結晶化が必要であり、基板を必要とするものの、高速製膜が可能であることから大量生産による低コスト化が期待できる。薄膜 Si の製膜には CVD 法を用いるのが一般的であり、有本らは ZMR での再結晶化により 15%のセル効率を得ている[5]。気相成長法では原

料ガスとなる SiH_4 や $SiHCl_3$ などの Si/H/Cl 系ガスは別に製造される。SiH_4 の代表的な製造方法は不均化法（UCC 法）[6]であり、$SiHCl_3$ の代表的な製造方法にはシーメンス法がある。

荻原らは**図 2-1** に示す薄膜 Si 結晶 Si を用いた太陽電池製造プロセスを提唱している[7]。この製造プロセスは、薄膜 Si の製膜と原料ガスの製造を温度と圧力の制御のみで同時に行うものである。主原料は金属 Si とドーパントのみであり、Si/H/Cl 系ガスはリサイクルされるため塩素は系外に排出されないという環境影響上の利点がある[8]。このプロセスも気相成長であるため基板を必要とするが、基板のリサイクルが可能であれば投入材料の節減が可能なプロセスであり、再結晶化による高効率化によって、大幅なコスト低減が期待できる。しかし、この製造方法の大規模製造プロセスに関する定量的な分析はなされていない。

そこで、本研究ではこの薄膜結晶 Si 太陽電池製造方法に着目し、**図 2-2** に示す原材料のリサイクルを考慮した薄膜結晶 Si 太陽電池の大規模製造プロセスを提案する。

薄膜 Si の原料には金属 Si を用いる。金属 Si は原料珪石によって製造される純度が 98.5%前後の Si であり、既存の結晶 Si 太陽電池のように高価な高品質 Si を必要としないことから材料コストの低減が可能である。

金属 Si は循環している Si/H/Cl 系ガス(①)とともに流動層に供給され、エッチング反応によって Si/H/Cl 系ガスに取り込まれる。エッチング反応後の流動層出口ガス(②)は、CVD 出口ガスとの熱交換と昇温ヒータ(③)による加熱で CVD 反応装置の製膜温度まで昇温され、B_2H_6 などの p 型不純物ガスとともに CVD 反応装置に供給される(④)。CVD 反応装置内では Si/H/Cl 系ガスから固体 Si が析出し、基板上に p 型の結晶 Si 薄膜を形成する。

CVD 反応装置を出た Si/H/Cl 系ガス(⑤)は熱交換器によって降温され、再び流動層に供給される。なお、熱交換器、流動層、昇温ヒータでの圧力損失を補うために二カ所にポンプを設ける。

Si を堆積させる基板は、リサイクル時に問題となる「反り」を防ぐために予熱用電気炉で CVD 装置の反応温度まで加熱する[9]。薄膜結晶 Si 成長後は再結晶化のために再び電気炉で加熱する。このようにして基板上に形成された薄膜結晶 Si は、Si と基板材料との熱膨張率の違いを利用して基板から剥離し、基板は再利用する。

3．プロセス設計のための前提条件

3.1 エッチング反応と製膜の圧力・温度条件

図 2-2 で示したプロセスフローの反応条件を定める。

圧力はすべて 1atm とした。また、CVD 反応装置での製膜温度 T_D は**図 2-1** を参考に 1373K（=1100℃）とした。一方、流動層でのエッチング反応温度は流動層の

設計に関係する。**図 3-1** は大川らが Si のエッチング反応実験で得た 300～500℃の温度範囲における表面反応速度のアレニウスプロットである[10]。この実験結果を参考に、後述する平衡計算モデルと流動層設計手順によって、エッチング反応温度を表面反応速度の遅い 573K（=300℃）とした場合の流動層の層高を求めたところ 29m という結果となった。この層高では流動層全体の高さが大幅に大きくなり現実的とはいえない。そこで、表面反応速度の高い温度範囲から流動層の反応温度を 743K（=470℃）とした。

3.2 薄膜 Si 太陽電池の年間生産量および性能

太陽電池の生産規模は年産 1GW 級を想定した。薄膜結晶 Si 太陽電池の膜厚およびセル寸法（基板寸法）は 100μm、20cm 角とし、20%のセル効率を仮定した。このとき、年間の薄膜結晶 Si ウェハ生産面積は 5×10^{6}m^2/年、重量は 1.17×10^{3}t/年、生産枚数は 1.25×10^{8} 枚/年となる。

また、セル製造およびモジュール組立については、表 1-1、2Case3 製造技術前提をそのまま適用した。セル化製造工程では歩留まりを 96%としているため、セル生産面積および生産量は 4.8×10^{6}m^2/年、9.6×10^{8}[W/年]となる。

また、モジュール組立工程では表面ガラス反射率が 4%であるため、年間モジュール生産量は 9.22×10^{8}W/年となる。

製造プロセスの年間操業時間 OH を 7992 時間/年（稼働率 90%）、CVD 反応装置内での Si 堆積効率 η_D を 0.9 とすると、一秒間に投入する金属 Si の重量 w_{Si}[g/s] は、

$$w_{Si}=\frac{1.17\times10^{3}}{3600\cdot OH\cdot\eta_D}=45.2\text{g/s} \qquad \text{(3-1)式}$$

であり、これを mol 数にすると 1.61mol/s となる。

3.3 原料ガスリサイクル時の流動層および CVD 反応装置での平衡ガス組成

本プロセスでは、流動層と CVD 反応装置で同量の Si が出入りすることを想定した。そこで、前項で示した温度と圧力で、この条件を満足する流動層および CVD 反応装置での Si/H/Cl 系ガスの平衡ガス組成（モル分率）を、熱力学的平衡計算の反復により算出した。なお、平衡組成の逐次計算には Gordon らの開発した平衡計

算モデルを利用した[11]。これは指定された温度や圧力、反応物の初期組成（重量分率やモル分率）のもとでの平衡組成を計算するモデルであり、反応に関与する物質の比熱 C_p、エンタルピー H_0 およびエントロピー S_0 は、以下に示す多項式近似のフィッティングパラメータとして与えられている。

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \qquad \text{(3-2)式}$$

$$\frac{H_0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \qquad \text{(3-3)式}$$

$$\frac{S_0}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \qquad \text{(3-4)式}$$

計算の際に考慮した Si/H/Cl 系の物質とそのフィッティングパラメータは**表 3-1** に示すとおりである。このモデルを用いた計算により、本プロセスで 1mol の固体 Si が出入りする場合の Si/H/Cl 系ガスのモル流量、およびモル分率を求めた結果を**表 3-2** に示す。なお、CVD 出口では $SiCl_2$ ラジカルが平衡組成に含まれたが、これについては熱交換器による降温中に全量が理想的に他のガス種に変化すると想定した。なお、薄膜結晶 Si を p 型とするためにドープする不純物（B_2H_6 など）については、その使用量が製膜される Si に比べて微量であることから、Si/H/Cl 系ガス中である平衡組成のもとに存在しているとして、平衡計算では考慮に入れなかった。

したがって、1GW/年の生産規模で薄膜結晶 Si 太陽電池を製造するための本プロセスの一秒間あたりと一時間あたりの物質収支はそれぞれ**表 3-3** と**図 3-2** のように整理される。

3.4 プロセス設計に用いたその他の条件

上記に加え、基板材料やガス粘度、材料の物理的性質に関して以下の前提条件を設けた。

(1) 基板

薄膜結晶 Si を堆積させる基板には Si（TEC=4.1×10^{-6}/K (800K)）との熱膨張係数（TEC）の差が大きいアルミナ（TEC=8.0×10^{-6}/K）を想定した。厚さは 0.002m とし一枚の基板寸法は 20cm 角とした。

(2) ガス粘度 μ

表 3-2 からわかるように循環する Si/H/Cl 系ガスのほとんどは水素であることから、原料ガスの粘度 μ [μPa·s]は水素の粘度 20.3μPa·s（970K）で代表させた。

(3) 材料の熱伝導率、比重およびライフサイクルデータ

後述するように、このプロセスの設計にはアルミナ、SiC、断熱材（ロックウール）、ステンレスを材料として想定した。また、Si 原料として金属 Si が投入される。

これらの熱伝導率、比重およびライフサイクルデータを**表 3-4** に示す。焼結アルミナ、SiC および断熱材の材料 CO_2 排出原単位は材料投入エネルギーを石炭（103.44g-C/Mcal）で評価した数値である。なお、表中にある材料加工乗数とは、材料の成型や加工に要するエネルギーや CO_2 排出、コストを考慮するためのものである。また、ステンレスと金属 Si の各原単位は第 2 章の**表 1-3** や**表 1-4** に示したものと同じ値である。

4．プロセスの設計

4.1 流動層

流動層の設計には**表 4-1** を条件として与えた。

(1) 流動層内径 d_F

表 3-3 に示した物質収支から 1GW/年規模の太陽電池生産に必要な流動層入口の全体積流量 $v_{F,in}$ は 7.94m³/s である。したがって、流動層の必要総断面積 S_F[m²] は、

$$S_F = \frac{v_{F,in}}{u_{F,in}} = \frac{7.94}{4.0} = 1.99 \qquad \text{(4-1)式}$$

となり、流動層内径 d_F[m]は

$$S_F = \frac{1}{4}\pi d_F^2 \qquad \text{(4-2)式}$$

より d_F=1.6m を得る。

(2) 流動層反応体積 V_F および層高 h_F

流動層内のエッチングが HCl 濃度の一次反応と仮定すると、流動層の反応体積 V_F[m³]は以下の式で与えられる。

$$V_F = \frac{v_{F,in}}{k_c n_p \pi d_p^2}\left\{(1+\varepsilon_A)\ln\frac{1}{1-x_a} - \varepsilon_A x_a\right\} \qquad \text{(4-3)式}$$

ただし、$v_{F,in}$[m³/s]：流動層入口の全体積流量

n_p[個]：流動層内の Si 粒子個数

d_p[m/個]：流動層内粒子の平均粒径

x_a[-]：流動層内での HCl の反応率

$\varepsilon_A = \delta_A y_{a0}$

δ_A：流動層内の反応における HCl1mol あたりの mol 数変化

y_{a0}：流動層入口での HCl のモル分率

k_e[m/s]：HCl の表面反応速度定数

表面反応速度 k_e[m/s]は、HCl の反応速度 k_A[m³/s]を流動層内の全 Si 粒子表面積で割ったものである。すなわち

$$k_A = k_e \cdot \left(\pi d_p^{\,2} n_p\right)$$

である。

流動層内の Si 粒子個数 n_P は

$$n_P = \frac{\varepsilon_{F,p} V_F}{\frac{1}{6}\pi d_P^{\,3}} = \frac{6\varepsilon_{F,p} V_F}{\pi d_P^{\,3}} \qquad \text{(4-4)式}$$

であり、また $V_F = S_F H_F$ であるから、これらを(4-3)式に代入すると、

$$V_F = \sqrt{\frac{\nu_{F,in} d_P}{6 k_e \varepsilon_{F,P}} \left\{(1+\varepsilon_A)\ln\frac{1}{1-x_a} - \varepsilon_A x_a\right\}} \qquad \text{(4-5)式}$$

HCl の表面反応速度定数 k_e については、**図 3-1** のアレニウスプロットから

$$k_e = 2.6\times10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{2.4\times10^4}{T_F}\right) \qquad \text{(4-6)式}$$

が成り立つ[10]。T_F=743K では k_e=2.44×10⁻³m/s となる。

一方、流動層内粒子の平均粒径 d_p は、投入する金属 Si の初期粒径を 120μm として、流動層の粒度分布が単純な対数正規分布にしたがうと仮定した場合の個数平均粒径である d_P=67.4μm を用いる。

流動層内での HCl の反応率 x_a は、**表 3-3** に示した物質収支より

$$x_a = \frac{3.24 - 0.06}{3.24} = 0.981 \qquad \text{(4-7)式}$$

となる。同様に δ_A も**表 3-3** での物質収支から δ_A=-0.512 であり、また**表 3-2** から y_{a0}=0.024 である。これら値を(4-5)式に代入することにより、V_F=0.8m³ が得られる。したがって、流動層の層高 h_F は

$$h_F = \frac{V_F}{S_F} = \frac{0.8}{1.99} = 0.4\,\text{m} \qquad \text{(4-8)式}$$

となる。この層高を考慮して流動層の全体高さ H_F を 2.5m とする。

(3) 断熱材の最小必要厚さ $t_{F,i}$

まず、断熱材に移動する熱量$q_{F,i}$[J/s]を求める。

単位時間に流動層内を移動する平均熱量 Q_F[J/s]は、流動層入口ガスが有する熱量$Q_{F,in}$[J/s]と流動層内での反応熱$Q_{F,r}$[J/s]の和である。

$$Q_{F,in} = C_{p,1} \cdot M_1 \cdot T_1 \qquad \text{(4-9)式}$$

流動層内の反応熱 $Q_{F,r}$[J/s]は、反応前後におけるギブス自由エネルギー変化⊿Gの計算から$Q_{F,r}$[J/s]≒-125kJ/s となる。

したがって、Q_Fは

$$Q_F = Q_{F,in} + Q_{F,r} = C_{p,1} \cdot M_1 \cdot T_1 + Q_{F,r} = 3.4 \times 10^6 \qquad \text{(4-10)式}$$

と求められる。熱損失率の上限を5%とするので、断熱材に移動する熱量$q_{F,i}$[J/s]は、

$$q_{F,i} = 0.05 \cdot Q_F = 1.7 \times 10^5 \qquad \text{(4-11)式}$$

である。

一方、断熱材の厚さを$t_{F,i}$[m]とすると$q_{F,i}$[J/s]は

$$q_{F,i} = \frac{\Delta T}{\left(t_F \ k_{SiC} A_{F,lm}\right) + \left(t_{F,i} \ k_i A_{F,i,lm}\right)} \qquad \text{(4-12)式}$$

で表される。ただし、

ΔT[K]=T_F-$T_{F,a}$：流動層内と断熱材外表面の温度差

$A_{F,lm}$[m^2]：流動層内壁の対数平均伝熱面積

$A_{F,i,lm}$[m^2]：断熱材の対数平均伝熱面積

である。流動層の内表面積をA_F[m^2]、断熱材の内表面積および外表面積を$A_{F,i1}$[m^2]、$A_{F,i2}$[m^2]とすると、断熱材の内半径と外半径$r_{F,1}$[m]および$r_{F,2}$[m]によって

$$A_F = \pi d_F H_F \text{、} \quad A_{F,i1} = 2\pi r_{F,1} H_F \text{、} \quad A_{F,i2} = 2\pi r_{F,2} H_F$$

と表されるから、

$$A_{F,lm} = \frac{A_{F,i1} - A_F}{\ln\left(A_{F,i1} \ A_F\right)} = \frac{\pi\left(2r_{F1} - d_F\right)H_F}{\ln\left(2r_{F1} \ d_F\right)} = \frac{2\pi t_F H_F}{\ln\left(2r_{F1} \ d_F\right)} \qquad \text{(4-13)式}$$

$$A_{F,i,lm} = \frac{A_{F,i2} - A_{F,i1}}{\ln\left(A_{F,i2} \ A_{F,i1}\right)} = \frac{2\pi\left(r_{F2} - r_{F1}\right)H_F}{\ln\left(r_{F2} \ r_{F1}\right)} = \frac{2\pi t_{F,i} H_F}{\ln\left(r_{F2} \ r_{F1}\right)} \qquad \text{(4-14)式}$$

となる。これらを(4-12)式に代入して変形すると次式となる。

$$q_{F,i} = \frac{2\pi H_F \left(T_F - T_{F,a}\right)}{\frac{\ln\left(2r_{F,1} \ d_F\right)}{k_{SiC}} + \frac{\ln\left(r_{F,2} \ r_{F,1}\right)}{k_i}} \qquad \text{(4-15)式}$$

(4-15)式中の未知数は $r_{F,2}$ (=$r_{F,1}$+$t_{F,i}$) だけであるから、この式を $r_{F,2}$ につい

て解くと、

$$r_{F,2} = r_{F,1} \cdot \exp\left[\frac{2\pi k_i H_F (T_F - T_{F,a})}{q_{F,i}} - \frac{k_i}{k_{SiC}} \ln\left(\frac{2r_{F,1}}{d_F}\right)\right] \quad (4\text{-}16)\text{式}$$

となる。よって流動層に必要な断熱層の厚さ $t_{F,i}$[m]は

$$t_{F,i} = r_{F,2} - r_{F,1} = r_{F,1} \cdot \exp\left[\frac{2\pi k_i h_F (T_F - T_{F,a})}{q_{F,i}} - \frac{k_i}{k_{SiC}} \ln\left(\frac{2r_{F,1}}{d_F}\right)\right] - r_{F,1} \quad (4\text{-}17)\text{式}$$

で求められる。この式に既知である $r_{F,1}$=0.80+0.005=0.805、d_F=1.6、k_i=7.2×10^{-2}（断熱材の対数平均温度504Kより**表3-4**中の式により計算）、$q_{F,i}$=1.7×10^5、k_{SiC}=15、T_F=743、$T_{F,a}$=323、h_F=0.4 を代入すると、$t_{F,i}$=3.36×10^{-4}m が得られる。これは1cm未満であることから、断熱材の厚さは0.01m（=1cm）とする。

(4)圧力損失および摩擦損失

流動層内の全圧力損失 Δp_F[Pa]は、流動層内粒子層の圧力損失 $\Delta p_{F,f}$[Pa]と底部分散板における圧力損失 $\Delta p_{F,d}$[Pa]の和であり、$\Delta p_{F,d} \fallingdotseq 0.4\,\Delta p_{F,f}$ で近似できる[12]。したがって、

$$\Delta p_F = \Delta p_{F,f} + 0.4\Delta p_{F,f} = 1.4\Delta p_{F,f} \quad (4\text{-}18)\text{式}$$

となる。また、$\Delta p_{F,f}$ は流動層断面積あたりの粒子総重量で近似することができる[14]。すなわち、

$$\Delta p_{F,f} \approx \frac{w_{F,p} \cdot g}{S_F} \quad (4\text{-}19)\text{式}$$

となる。ただし、

$w_{F,p}$[kg]：流動層内の粒子総重量

g[m/s^2]：重力加速度（=9.81）

である。流動層の反応体積は V_F=0.8m^2 であり、流動層内金属 Si 粒子の流動時空隙率 $\varepsilon_{F,p}$=0.45 としていることから、流動層内金属 Si 粒子の総重量 $w_{F,p}$ は Si の密度 ρ_{Si}=2.34×10^{3}kg/m^3 を用いて、

$$w_{F,p} = (S_F \cdot H_F) \cdot \varepsilon_{F,p} \cdot \rho_{Si} = 842kg \quad (4\text{-}20)\text{式}$$

と求められる。したがって、(4-18)式および(4-19)式より流動層内の全圧力損失 Δp_F は、

$$\Delta p_F = 1.4 \cdot \frac{w_{F,p} \cdot g}{S_F} = 1.4 \cdot \frac{842 \cdot 9.81}{1.99} = 5.81 \times 10^3\ \mathrm{Pa} \quad (4\text{-}21)\text{式}$$

となる。また、流動層入口ガスの密度 ρ_1=0.167kg/m^3 より、流体 1kg あたりの摩擦損失 F_F[J/kg]は

$$F_F = \frac{\Delta p_F}{\rho_1} = \frac{5.81\times10^{3}}{0.167} = 3.48\times10^{4}\ \mathrm{J/kg} \qquad \text{(4-22)式}$$

となる。

以上の流動層の設計結果を**図 4-1** および**表 4-2** にまとめた。

表 4-3 熱交換器の設計条件

内管材質	SiC
SiC の総括伝熱係数 U	20W/(m^2·K)
内管内径 $d_{E,in}$	0.02m
内管厚 $t_{E,in}$	0.001m
内管の空間占有率 ε_E	0.5
熱損失率上限	5%
外管材質	SiC
外管厚 $t_{E,\cdots}$	0.005m

4.2 熱交換器

多管式の向流熱交換器を想定する。内管に低温（T_2=743K）の流動層出口ガスを流すことにより、外管を流れる高温（T_5=1373K）の CVD 出口ガスを 873K に降温する。設計の条件は**表 4-3** に示すとおりである。

(1) 内管ガスの熱交換器出口温度 T_3

外管を流れる CVD 出口ガスのモル熱容量 $C_{p,5}$=31.51 J/(mol·K)、および全モル流量 M_5=132.54mol/s であり、また、熱交換器入口温度 T_5 および出口温度 T_6 はそれぞれ 1373K と 873K であるから、熱交換器外管内を流れる高温ガスから内管を流れる低温ガスに移動する熱 $q_{E,v}$[J/s]は、

$$q_{E,v} = C_{p,5} M_5 (T_5 - T_6) = 31.51 \cdot 132.54 \cdot (1373 - 873) = 2.09 \times 10^6 \qquad \text{(4-23)式}$$

である。一方、$q_{E,v}$ によって上昇した低温ガスの熱交換器出口温度を T_3[K]とすると、モル熱容量 $C_{p,2}$=34.44J/(mol·K)、全モル流量 M_2=128.74mol/s、熱交換器入口温度 T_2=743K より、

$$q_{E,v} = C_{p,2} M_2 (T_3 - T_2) = 34.44 \cdot 128.74 \cdot (T_3 - 743) \qquad \text{(4-24)式}$$

となる。これに(4-23)式を代入することにより T_3=1214K（941℃）が得られる。

(2) 総内管本数、熱交換器管長および熱交換器必要台数

熱交換器入口および出口を流れるガスの温度差 $\Delta T_{E,5}$[K]と $\Delta T_{E,6}$[K]は、

$$\Delta T_{E,5} = T_5 - T_3 = 1373 - 1214 = 159 \qquad \text{(4-25)式}$$

$$\Delta T_{E,6} = T_6 - T_2 = 873 - 743 = 130 \qquad \text{(4-26)式}$$

であるから、熱交換器の全体の対数平均温度差 $\Delta T_{E,lm}$[K]は

$$\Delta T_{E,lm} = \frac{\Delta T_{E,5} - \Delta T_{E,6}}{\ln\left(\Delta T_{E,5} \ \Delta T_{E,6}\right)} = 144 \qquad \text{(4-27)式}$$

となる。したがって、熱交換器の総必要伝熱面積A_E[m²]は、

$$A_t = \frac{q_{E,s}}{U \cdot \Delta T_{E,lm}} = \frac{2.09 \times 10^6}{20 \cdot 144} = 726 \qquad \text{(4-28)式}$$

である。

一方、内管を通過するガスの対数平均温度$T_{E,in,lm}$[K]はT_2およびT_3より$T_{E,in,lm}$=959Kと求められるので、内管ガスの総平均体積流速$v_{E,in}$[m³/s]は総モル流量M_2から$v_{E,in}$=10.1m³/s となる。内管の総必要本数を$N_{E,in}$[本]とすると、内管ガスの平均流速$u_{E,in}$[m/s]は

$$u_{E,in} = \frac{v_{E,in}}{\frac{1}{4}\pi d_{E,in}^{\ 2} \cdot N_{t,s}} \qquad \text{(4-29)式}$$

となる。$u_{E,in}$の上限を15m/s程度とする場合、上式から$N_{E,in}$≧2143が得られることから$N_{E,in}$=2400本とする。したがって、総伝熱面積A_Eが(4-28)式で求めた726m²に等しくなるための管長L_E[m]は

$$A_E = \pi d_{E,in} N_{E,in} L_E \geq 726 \qquad \text{(4-30)式}$$

でなければならない。この式からL_E≧4.81≒5.0mとする。

次に熱交換器台数N_E[台]を求める。熱交換器外管の最大許容内径を1mとすると、一台の熱交換器の内断面積を占有することができる総内管断面積は、熱交換器内内管の空間占有率ε_E=0.5より$(1/2)^2\pi \times 0.5 = 0.125\pi$[m²/台]である。一方、一本の内管の外断面積$s^*_{E,in}$[m²/本]は、

$$s^*_{E,in} = \frac{1}{4}\left(d_{E,in} + 2t_{E,in}\right)^2 \pi = 1.21\pi \times 10^{-4}\,[\text{m}^2/\text{本}] \qquad \text{(4-31)式}$$

であるから、一台の熱交換器に配置可能な内管の最大本数$n_{E,in,max}$[本/台]は、

$$n_{E,in,max} = \frac{0.125\pi[\text{m}^2/\text{台}]}{1.21\pi \times 10^{-4}[\text{m}^2/\text{本}]} = 1033[\text{本/台}] \qquad \text{(4-32)式}$$

この$n_{E,in,max}$と総内管必要本数$N_{E,in}$=2400より、熱交換器台数N_E=3台、一台あたり内管本数$n_{E,in}$=800本/台とする。したがって、熱交換器外管の内径$d_{E,out}$[m]は、

$$\frac{1}{4}\pi d_{E,out}^{\ 2} = \frac{s^*_{E,in} \cdot n_{E,in}}{\varepsilon_E} \qquad \text{(4-33)式}$$

より、$d_{E,out}$=0.88≒0.9mとなる。

(3) 断熱材厚さ

断熱材の厚さ$t_{E,i}$[m]の算出には、流動層の断熱材厚さを求める際に導出した(4-17)

式を用いる。

外管内を通過するガスの対数平均温度 $T_{E,out,lm}$[K]は

$$T_{E,out,lm} = \frac{T_5 - T_6}{\ln(T_5\ T_6)} = 1104\ \mathrm{K} \qquad \text{(4-34)式}$$

であるから、流動層と同様に熱損失率の上限を 5%とすると、一台の熱交換器に関して断熱材に移動する熱量 $q_{E,i}$[J/s/台]は、

$$q_{E,i} = 0.05\frac{C_{p,5}M_5T_{E,out,lm}}{N_E} \quad [\mathrm{J/s/台}] \qquad \text{(4-35)式}$$
$$= 0.05\cdot\frac{31.51\cdot132.54\cdot1104}{3} = 7.68\times10^4$$

である。したがって、(4-17)式において k_i=8.65×10^{-2}（断熱材の対数平均温度 635K より**表 3-4** 中の式により算出）、k_{SiC}=15、$q_{F,i}$= $q_{E,i}$=7.68×10^4、T_a=323、h_F=L_E=5.0、d_F=$d_{E,out}$=0.90、T_F=$T_{E,out,lm}$=1104、および

$$r_{F,1} = r_{E,i} = \frac{1}{2}d_{E,out} + t_{E,out} = 0.455\ \mathrm{m} \qquad \text{(4-36)式}$$

を代入すると、$t_{E,i}$=1.30×10^{-2}m（=13mm）となる。

(4) 摩擦損失および圧力損失

a) 内管

上述したように、内管ガスの総平均体積流速 $v_{E,in}$=10.1m^3/s であり、また内管の総内断面積 $S_{E,in}$[m^2]は $d_{E,in}$=0.02 および $N_{E,in}$=2400 より $S_{E,in}$=0.754 であるから、内管ガスの平均流速 $u_{E,in}$[m/s]は

$$u_{E,in} = \frac{v_{E,in}}{S_{E,in}} = 13.4\ \mathrm{m/s} \qquad \text{(4-37)式}$$

である。また、内管ガスの密度 ρ_2=0.174kg/m^3、粘度 μ=20.3 μ Pas より、レイノルズ数 Re は

$$Re = \frac{\rho_2 u_{E,in} d_{E,in}}{\mu} = 2297 > 2100 \qquad \text{(4-38)式}$$

となる。したがって、内管内ガスを乱流とみなし粗面管を仮定すると、以下の実験式[14]から摩擦係数 $f_{E,in}$=1.26×10^{-2}が得られる。

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 3.2\log\left(Re\sqrt{f}\right) + 1.2 \qquad \text{(4-39)式}$$

したがって、摩擦損失 $F_{E,in}$[J/kg]はファニングの式[15]より

$$F_{E,in} = 4f_{E,in}\frac{u_{E,in}^2}{2}\frac{L_E}{d_{E,in}} = 1.13\times10^3\ \mathrm{J/kg} \qquad \text{(4-40)式}$$

となり、また圧力損失 $\Delta p_{E,in}$ は

$$\Delta p_{E,in} = \rho_2 F_{E,in} = 197\mathrm{Pa} \qquad \text{(4-41)式}$$

となる。

b) 外管

外管ガスの対数平均温度は(5.4-34)式より $T_{E,out,lm}$=1014K であり、熱交換器一台あたりのモル流量は M_5/N_E=44.2mol/s/台であるから、一台あたりの平均体積流速 $v_{E,out}$[m³/s/台]は状態方程式より $v_{E,out}$=4.0 となる。また、熱交換器一台あたりの外管流路断面積 $s_{E,out}$[m²/台]は外管内断面積と熱交換器一台あたりの内管外断面積の差から $s_{E,out}$=0.322 である。したがって、外管ガスの平均流速 $u_{E,out}$[m/s]は

$$u_{E,out} = \frac{v_{E,out}}{s_{E,out}} = 12.0\mathrm{m/s} \qquad \text{(4-42)式}$$

である。

また、管群内容積からみた相当直径 $d_{E,v}$[m]は $d_{E,v}$=4×(管群内の全空間容積)/(管の全外表面積)であるから[15]、

$$d_{E,v} = 4 \cdot \frac{s^{*}_{E,in} n_{E,in}}{(d_{E,in} + 2t_{E,in})\pi n_{E,in}} = 2.2 \times 10^{-2} m/\text{台} \qquad \text{(4-43)式}$$

となる。よってレイノルズ数 Re は、

$$Re = \frac{\rho_5 u_{E,out} d_{E,v}}{\mu} = 1268 < 2100 \qquad \text{(4-44)式}$$

と求められるので、外管ガスの流れは層流である。摩擦係数 $f_{E,out}$ は

$$f_{E,out} = \frac{16}{Re} = 1.26 \times 10^{-2} \qquad \text{(4-45)式}$$

であるから、摩擦損失 $F_{E,out}$[J/kg]および圧力損失 $\Delta p_{E,out}$ は次式となる。

$$F_{E,out} = 4 f_{E,out} \frac{u^2_{E,out}}{2} \frac{L_E}{d_{E,v}} = 825\mathrm{J/kg} \qquad \text{(4-46)式}$$

$$\Delta p_{E,out} = \rho_5 F_{E,out} = 76.3\mathrm{Pa} \qquad \text{(4-47)式}$$

以上の熱交換器の設計結果を**図 4-2** および**表 4-4** にまとめた。

4.3 昇温ヒータ

熱交換器によって T_3=1214K まで昇温された熱交換器内管出口ガスを CVD 反応装置に供給するために T_4=1373K まで加熱する。この昇温ヒータは熱交換器と同じ断面構造とし、内管の直接加熱によって内管ガスを所定の温度まで昇熱する。また、この昇温ヒータは熱交換器に接続して配置されるものとする。したがって、ヒーター台数 N_H[台]およびヒーター一台あたりの内管数 n_H[本/台]なども熱交換器と同じである。

昇温ヒータの設計条件を**表 4-5** に示す。

(1) ヒータの必要長さ

内管を流れるガスとヒータの入口と出口での温度差 $\Delta T_{H,3}$[K]と $\Delta T_{H,4}$[K]は、

$$\Delta T_{H,3} = T_H - T_3 = 1573 - 1214 = 359 \qquad \text{(4-48)式}$$

$$\Delta T_{H,4} = T_H - T_4 = 1573 - 1373 = 200 \qquad \text{(4-49)式}$$

であるから、ヒータ全体の対数平均温度差 $\Delta T_{H,lm}$[K]は

$$\Delta T_{H,lm} = \frac{\Delta T_{H,3} - \Delta T_{H,4}}{\ln\left(\Delta T_{H,3} \ \Delta T_{H,4}\right)} = 272 \qquad \text{(4-50)式}$$

となる。

一方、内管ガスがヒータから受け取る熱 Q_H[J/s]は

$$Q_H = C_{p,3} M_3 \left(T_4 - T_3\right) = 7.05 \times 10^5 \text{ J/s} \qquad \text{(4-51)式}$$

であるから、ヒータの総必要伝熱面積 A_H[m^2]が

$$A_H = \frac{Q_H}{U \cdot \Delta T_{H,lm}} = \frac{7.05 \times 10^5}{20 \cdot 272} = 130 \text{m}^2 \qquad \text{(4-52)式}$$

と求められる。

内管の内径を $d_{H,in}$[m]、総本数を $N_{H,in}$[本]、ヒータ管長を L_H[m]とすると、

$$\frac{A_H}{N_{H,in}} = \pi d_{H,in} L_H \qquad \text{(4-53)式}$$

であり、ヒータに関する前提条件より $d_{H,in}$= $d_{E,in}$=0.02、$N_{H,in}$= $N_{E,in}$=2400 を上式に代入すると、L_H=0.863≒0.9m となる。

(2) 断熱材の厚さ

(4-17)式をヒータに適用してヒータ外壁に用いる断熱材の厚さ $t_{H,i}$ を求める。

ヒータ外管内には CVD 出口ガスが流れていることから $T_{H,out}$=1373K である。

よって、熱損失率の上限を 5%とすると一台のヒータに関して断熱材に移動する熱量 $q_{H,i}$[J/s/台]は、

$$q_{H,i} = 0.05\frac{C_{p,5}M_5T_{H,out}}{N_H} \quad \text{J/s/台} \qquad \text{(4-54)式}$$
$$= 0.05\cdot\frac{31.51\cdot132.54\cdot1373}{3} = 9.55\times10^4$$

である。また、断熱材外表面温度 T_a=323K（=50℃）、k_i=9.50×10^{-2}（断熱材の対数平均温度 726K より**表 3-4** 中の式により算出）、k_{SiC}=15、H_F=L_H=0.9、d_F=$d_{H,out}$=0.90、T_F=$T_{H,out}$=1373、および

$$r_{F,1} = r_{H,i} = \frac{1}{2}d_{H,out} + t_{H,out} = 0.455\,\text{m} \qquad \text{(4-55)式}$$

を(5.4-17)式に代入すると、$t_{H,i}$=3.0×10^{-3}m（=3mm）が得られる。これは 1cm 未満であることから $t_{H,i}$=0.01（=1cm）とする。

(3) 摩擦損失および圧力損失

a) 内管

(5.4-50)式より、ヒータ全体の対数平均温度差 $\Delta T_{H,lm}$=272K であるから、内管ガスの平均温度 $T_{H,in,lm}$[K]=T_H-$\Delta T_{H,lm}$=1301 となる。また、内管ガスの全モル流量は M_s=128.74mol/s であるから、状態方程式より内管ガスの全平均体積流速 $v_{H,in}$=13.7m^3/s である。したがって、内管ガスの平均流速 $u_{H,in}$[m/s]は

$$u_{H,in} = \frac{v_{H,in}}{\frac{1}{4}\pi d_{H,in}^2 N_{H,in}} = 18.2\text{m/s} \qquad \text{(4-56)式}$$

となる。内管ガスのガス密度 ρ_3 および粘度 μ よりレイノルズ数 Re は、

$$Re = \frac{\rho_3 u_{H,in} d_{H,in}}{\mu} = 3120 > 2100 \qquad \text{(4-57)式}$$

が得られることから、粗面管内を乱流が流れる場合の摩擦係数に関する実験式である(4-39)式を適用することにより、摩擦係数 $f_{H,in}$=1.16×10^{-2} と求められる。

したがって、内管ガスの摩擦損失 $F_{H,in}$[J/kg]および圧力損失 $\Delta p_{H,in}$[Pa]は

$$F_{H,in} = 4f_{H,in}\frac{u_{H,in}^2}{2}\frac{L_H}{d_{H,in}} = 346\text{J/kg} \qquad \text{(4-58)式}$$

$$\Delta p_{H,in} = \rho_3 F_{H,in} = 60.2\text{Pa} \qquad \text{(4-59)式}$$

となる。

b) 外管

外管ガスの温度 $T_{H,out}$=1373K、熱交換器一台あたりのモル流量 M_S/N_H=44.2mol/s/台より、一台あたりの外管ガス平均体積流速 $v_{H,out}$=4.97m^3/s/台となる。また、一台あたりの外管流路断面積 $s_{H,out}$[m^2/台]は熱交換器の場合と同様 $s_{H,out}$=0.322 である。したがって、外管ガスの平均流速 $u_{H,out}$[m/s]は

$$u_{H,out} = \frac{v_{H,out}}{s_{H,out}} = 15.0\text{m/s} \qquad \text{(4-60)式}$$

である。また、管群内容積からみた相当直径 $d_{H,v}$[m]も熱交換器と同様であるから $d_{H,v}= d_{E,v}$=2.2×10^{-2}m/台である。よって、レイノルズ数 Re は、

$$Re = \frac{\rho_S u_{H,out} d_{H,v}}{\mu} = 1504 < 2100 \qquad \text{(4-61)式}$$

と求められるので、外管ガスの流れはやはり層流である。このときの摩擦係数 $f_{H,out}$ は

$$f_{H,out} = \frac{16}{Re} = 1.06\times10^{-2} \qquad \text{(4-62)式}$$

であるから、摩擦損失 $F_{H,out}$[J/kg]および圧力損失 $\Delta p_{H,out}$ は次式となる。

$$F_{H,out} = 4 f_{H,out} \frac{u_{H,out}^2}{2} \frac{L_H}{d_{H,v}} = 195\text{J/kg} \qquad \text{(4-63)式}$$

$$\Delta p_{H,out} = \rho_S F_{H,out} = 18.0\text{Pa} \qquad \text{(4-64)式}$$

(4)電力消費量

昇温ヒータは、内管ガスを昇温させるためのエネルギー供給および昇温ヒータ外への熱損失分に対して電力を供給する。したがって、昇温ヒータの年間電力消費量 E_H[kWh/年]は(4-51)式、(4-54)式と年間操業時間 OH より

$$E_H = \left(Q_H + q_{H,i} N_H\right) \cdot OH = 7.93\times10^6\,\text{kWh/年} \qquad \text{(4-65)式}$$

と求められる。

図 4-3 および**表 4-6** は、昇温ヒータの設計結果をまとめたものである。

4.4CVD 反応装置

CVD 反応装置の設計条件を**表 4-7** に示す。

(1)必要台数

内寸法が 2m 幅（W_D）×1m 高（H_D）×25m 長（L_D）の二段配置型の CVD 反応装置を想定する。**図 4-4** に示す実験データ[10]などを参考に、製膜速度を u_D=10^{-6}m/

分（=1μm/分）とした。製膜膜厚 t_{Si}=10^{-4}m（100μm）より、一台の CVD 反応装置が一時間に処理できる基板面積 $s_{D,s}$[m^2/h/台]は、

$$s_{D,s} = \frac{L_D}{t_{Si}\ u_D} \cdot W_D \cdot 2 \cdot 60 = 60\mathrm{m}^2/\mathrm{h}/\text{台} \qquad \text{(4-66)式}$$

である。一方、前述の物質収支より、年産 1GW 規模の太陽電池生産には 5×10^{6}m^2/年の基板を処理する必要があり、また年間操業時間 OH=7992 時間であるから、一時間あたりの必要基板処理面積 s_s[m^2/h]は、

$$s_s = \frac{5\times10^6}{7992} = 626\mathrm{m}^2/\text{年} \qquad \text{(4-67)式}$$

となる。したがって、CVD 反応装置の必要台数 N_D[台]は

$$N_D \geq \frac{s_s}{s_{D,s}} = 10.4$$

(5.4-68)式

でなければならない。ここでは N_D=11 台とする。

(2)断熱材厚さ

断熱材の厚さを $t_{D,i}$[m]とした場合、CVD 反応装置の内表面積、断熱材の内表面積および外表面積をそれぞれ A_D[m^2/台]、$A_{D,i1}$[m^2/台]、$A_{D,i2}$[m^2/台]とすると、

$$A_D = 2(W_D + H_D)L_D = 6L_D \qquad \text{(4-69)式}$$

$$A_{D,i1} = 2(W_D + H_D + 4t_D)L_D = 6.04L_D \qquad \text{(4-70)式}$$

$$A_{D,i2} = 2(W_D + H_D + 4t_D + 4t_{D,i})L_D = (6.04 + 8t_{D,i})L_D \qquad \text{(4-71)式}$$

したがって、CVD 反応装置内壁の対数平均伝熱面積 $A_{D,lm}$[m^2/台]、および断熱材の対数平均伝熱面積 $A_{D,i,lm}$[m^2/台]は次式となる。

$$A_{D,lm} = \frac{A_{D,i1} - A_D}{\ln(A_{D,i1}\ A_D)} = 6.02L_D \qquad \text{(4-72)式}$$

$$A_{D,i,lm} = \frac{A_{D,i2} - A_{D,i1}}{\ln(A_{D,i2}\ A_{D,i1})} = \frac{8t_{D,i}L_D}{\ln\left(1 + \frac{8t_{D,i}}{6.04}\right)} \qquad \text{(4-73)式}$$

CVD 反応装置装置一台あたりの入口モル流量 m_4=M_4/N_D=128.74/11=11.7mol/s/台、CVD 反応装置内温度 T_4=1373K より、一台あたりの熱流量 q_D[J/s/台]は

$$q_D = C_{p,4}m_4T_4 = 5.53\times10^5\ \mathrm{J/s/台} \qquad \text{(4-74)式}$$

であるから、断熱材に移動する熱 $q_{d,i}$[J/s/台]は

$$q_{D,i} = 0.05q_D = 2.77\times10^4\ \mathrm{J/s/台} \qquad \text{(4-75)式}$$

CVD 反応装置内と断熱材外表面との温度差 $\Delta T_D=T_4-T_a=1050$K であり、また、内壁および断熱材の熱伝導率はそれぞれ $k_A=18$、$k_i=9.50\times10^{-2}$（断熱材の対数平均温度 726K より**表 3-4** 中の式により算出）であるから、(4-17)式より以下が得られる。

$$q_{D,i}=\frac{\Delta T_D}{\left(t_D\ k_A A_{D,lm}\right)+\left(t_{D,i}\ k_i A_{D,i,lm}\right)}$$

$$2.77\times10^4=\frac{1050}{\dfrac{0.005}{18\cdot6.02L_D}+\dfrac{\ln\left(1+\dfrac{8t_{D,i}}{6.04}\right)}{9.50\times10^{-2}\cdot8t_{D,i}L_D}} \qquad \text{(4-76)式}$$

これに $L_D=25$m を代入して $t_{D,i}$ について解くと、$t_{D,i}=0.793\fallingdotseq0.8$m を得る。

(3)年間電力消費量

CVD 装置の電力消費は熱損失の 5 倍のエネルギー量で評価した。

(4-75)式より、装置一台あたりの熱損失 $q_{D,i}=2.77\times10^4$J/s/台であるから、装置台数 $N_D=11$ および年間操業時間 $OH=7992$ より、CVD 反応装置の年間電力消費量 E_D[kWh/年]は

$$E_D=5\cdot q_{D,i}\cdot OH\cdot N_D=1.22\times10^7\,\text{kWh/年} \qquad \text{(4-77)式}$$

となる。

(4)基板搬送ローラー本数

一台あたりの基板搬送ローラ本数 $n_{D,r}$[本/台]は

$$n_{D,r}=\frac{2L_D}{d_{D,r}+d_{D,i}}=334 \qquad \text{(4-78)式}$$

となる。

以上の結果を**図 4-5** および**表 4-8** に示す。

4.5CVD 反応装置出口ポンプ

昇温ヒータ外管、熱交換器外管および流動層で生じる圧力損失を補うためのポンプである。装置台数は 1 台とし、ポンプの総合効率 $\eta_{pl}=0.7$ とする。

(1)必要動力および年間電力消費量

(4-63)式、(4-46) 式および(4-12)式より、昇温ヒータ外管、熱交換器外管および流動層の摩擦損失は、それぞれ $F_{H,out}=195$J/kg、$F_{E,out}=825$J/kg、$F_F=3.48\times10^4$J/kg である。他の配管部分で生じる摩擦損失を $F_{H,out}$ と $F_{E,out}$ の和と同量だけ見込む場合、CVD 出口ポンプで補う必要のある全摩擦損失 F_{Pl}[J/kg]は、

$$F_{P1} = F_F + 2\left(F_{H.out} + F_{E.out}\right) = 3.68\times10^4\,\mathrm{J/kg} \qquad \text{(4-79)式}$$

となる。熱交換器外管および流動層入口を流れるガスの質量流量 w_5=1.38kg/s であるから必要動力 P_{P1}[kW]は

$$P_{P1} = \frac{w_5 F_{P1}}{\eta_{P1}} = 7.25\times10^4\,\mathrm{J/s} = 72.5\mathrm{kW} \qquad \text{(4-80)式}$$

と得られる。また、年間操業時間 OH=7992 より年間電力消費量 E_{P1}[kWh/年]は

$$E_{P1} = P_{P1}\cdot OH = 5.79\times10^5\,\mathrm{kWh/年} \qquad \text{(4-81)式}$$

である。

(2)重量

文献[16]によれば、通常のポンプに関する動力 P_P[W]と重量 W_P[kg]（鉄鋼）には、

$$W_P = 0.027P_P^{0.596} \qquad \text{(4-82)式}$$

の関係がある。本プロセスで用いるポンプは作動温度が高温であるため、セラミクス被覆などによる耐食性の確保が必要と考えられることから、CVD 出口ポンプの重量 W_{P1}[kg]は (4-82)式 で得られる重量の 2 倍で評価した。すなわち、

$$W_P = 0.054P_P^{0.596} \qquad \text{(4-82')式}$$

とする。この式に上で求めた P_{P1} を代入することにより、CVD 出口ポンプの重量 W_{P1}=42.6kg が得られる。

4.6 流動層出口ポンプ

熱交換器内管と昇温ヒータ内管で生じる圧力損失を補うためのポンプである。装置台数 N_{P2} は熱交換器および昇温ヒータ台数にあわせて N_{P2}=3 台とし、これもポンプ総合効率は η_{P2}=0.7 とした。

(1)必要動力および年間電力消費量

(4-40)式および(4-58)式より、熱交換器内管と昇温ヒータ内管の摩擦損失は $F_{E.in}$=1.13×10^{3}J/kg と $F_{H.in}$=346J/kg である。CVD 出口ポンプと同じように他の配管部分で生じる摩擦損失を $F_{E.in}$ と $F_{H.in}$ の和と同量だけ見込むとすると、流動層出口ポンプによって補うべき全摩擦損失 F_{P2}[J/kg]は、

$$F_{P2} = 2\left(F_{E.in} + F_{H.in}\right) = 2.95\times10^3\,\mathrm{J/kg} \qquad \text{(4-83)式}$$

となる。一台の熱交換器外管および流動層入口を流れるガスの質量流量は w_2/N_{P2}[g/s]であるから、ポンプ一台の必要動力 P_{P2}[kW/台]は

$$P_{P2} = \frac{w_2 F_{P2}}{N_{P2}\eta_{P2}} = 1.99\times10^3\,\mathrm{J/s} = 1.99\mathrm{kW} \qquad \text{(4-84)式}$$

となる。また、年間操業時間 OH=7992 より、年間電力消費量 E_{P2}[kWh/年]は

$$E_{P2} = P_{P2} \cdot OH \cdot N_{P2} = 4.77 \times 10^4 \text{kWh/年} \quad \text{(4-85)式}$$

である。

(2)重量

CVD 出口ポンプと同様の考えにもとづき(4-82')式を用いると、流動層出口ポンプ一台あたりの重量 W_{P2}=5.0kg/台が得られる。

4.7 基板予熱用電気炉および Si 薄膜再加熱用電気炉

(1)基板予熱用電気炉

CVD 反応装置内で Si を堆積させためのアルミナ基板を、室温（298K）から反応条件温度である 1373K まで加熱する。装置の仕様および台数は CVD 反応装置と同じとし、基板の加熱に必要な年間電力消費量を求めた。

一年間の基板処理面積は 5×10^6m^2/年であり、基板の厚さは 0.002m である。したがって、アルミナの比重（=4）より一年間に処理される基板の重量 W_s[t/年]は

$$W_s = \left(5 \times 10^6 \cdot 0.002\right) \cdot 4 = 4 \times 10^4 \text{t/年} \quad \text{(4-86)式}$$

である。基板 1t あたりの昇温に必要な電力を 1.7×10^3kWh とすると、基板予熱用電気炉の総年間消費電力量 E_{EF1}[kWh/年]は、

$$E_{EF1} = 1.7 \times 10^3 \cdot W_s = 6.8 \times 10^7 \text{kWh/年} \quad \text{(4-87)式}$$

となる。

(2) Si 薄膜再加熱用電気炉

CVD 反応装置内で製膜された Si 薄膜の結晶品質を向上させるために 1573K（=1300℃）まで再加熱する。装置の断面形状および台数は CVD 装置と同じとするが、昇温温度が 200K と基板予熱の 1/5 であることから装置長は 5m とする。基板搬送用ローラには SiC を想定した。本数は 334/5≒70 本となる。また、基板 1t あたりの昇温に必要な電力も基板予熱の場合の 1/5 である 3.4×10^2kWh とした。

したがって、この場合に必要な総年間消費電力量 E_{EF2}[kWh/年]は E_{EF1} の 1/5 となる。すなわち、

$$E_{EF2} = \frac{E_{EF1}}{5} = 1.36 \times 10^7 \text{kWh/年} \quad \text{(4-88)式}$$

5． 薄膜結晶 Si 太陽電池モジュール製造工程のライフサイクル分析

前節で算出した装置設計と、poly-Si 太陽電池モジュールのライフサイクル評価モデルのセル製造およびモジュール組立工程を用いて、薄膜結晶 Si 太陽電池製造プロセスの投入エネルギー量、CO_2 排出量および投入コストを導出した。

5.1 ライフサイクル分析の前提条件

表 5-1 は、ライフサイクル分析の前提条件を整理したものである。

(1)材料のライフサイクルデータ

材料のライフサイクルデータは**表 3-4** に示した数値を用いた。

(2)装置について

各装置の必要台数は前節ですでに求めているが、実際の操業を考えて各工程には何台かの予備を考慮した。また、各装置は外側を 0.001m 厚のステンレスで保護する。さらに、**表 3-4** を用いて算出される装置の投入エネルギー、CO_2 排出量には周辺装置乗数=2 を適用し、投入コストには周辺装置乗数=3 を適用した。なお、年間量は耐用年数を 10 年（エネルギーおよび CO_2）、年経費率を 15%（減価償却：5%、補修費：3%、金利：3%、税金その他：3%）として算出した。

(3)消費電力量の換算について

製造工程内で消費される電力の一次エネルギー量への換算と CO_2 排出量の算出については、表 1-1、1-2 の生産規模 1GW の分析ケースで用いた前提条件より、一次エネルギー換算係数を 9.23MJ/kWh（熱効率=0.37）とし、CO_2 排出原単位を 100g-C/kWh とした。また、電力単価も第 2 章や第 3 章で用いられている 12 円/kWh とした。

5.2 年間投入エネルギー量、年間 CO_2 排出量および年間投入コストの算出

5.2.1 設備製造

前節の装置設計の結果は**表 5-2** のように整理される。各装置の一台あたりの重量は以下のように計算される。

(1) 流動層

内壁部分（SiC）： $\left(0.805^2 - 0.8^2\right)\cdot\pi\cdot 2.5\cdot 2.3 = 145\text{kg/台}$

断熱材部分： $\left(0.815^2 - 0.805^2\right)\cdot\pi\cdot 2.54\cdot 0.1 = 12.7\text{kg/台}$

外壁部分（SUS）： $\left(0.816^2 - 0.815^2\right)\cdot\pi\cdot 2.5\cdot 8 = 102\text{kg/台}$

底部分散板（SiC）： $0.8^2\cdot\pi\cdot 0.005\cdot 2.3 = 23.1\text{kg/台}$

(2) 熱交換器

内管（SiC）： $\left(0.011^2 - 0.01^2\right)\cdot\pi\cdot 5\cdot 800\cdot 2.3 = 607\text{kg/台}$

外管（SiC）： $\left(0.455^2 - 0.45^2\right)\cdot\pi\cdot 5\cdot 2.3 = 163\text{kg/台}$

断熱材部分：$(0.468^2 - 0.455^2)\cdot\pi\cdot 5\cdot 0.1 = 18.8$kg/台

外壁部分（SUS）：$(0.469^2 - 0.468^2)\cdot\pi\cdot 5\cdot 8 = 118$kg/台

(3) 昇温ヒータ

内管（SiC）：$(0.011^2 - 0.01^2)\cdot\pi\cdot 0.9\cdot 800\cdot 2.3 = 109$kg/台

外管（SiC）：$(0.455^2 - 0.45^2)\cdot\pi\cdot 0\cdot 2.3 = 29$kg/台

断熱材部分：$(0.465^2 - 0.455^2)\cdot\pi\cdot 0.9\cdot 0.1 = 2.6$kg/台

外壁部分（SUS）：$(0.466^2 - 0.465^2)\cdot\pi\cdot 0.9\cdot 8 = 21.1$kg/台

(4) CVD 装置

内壁部分（アルミナ）：$(2.01\times 1.01 - 2\times 1)\cdot 25\cdot 4 = 3.01\times 10^3$kg/台

断熱材部分：$(3.61\times 2.61 - 2.01\times 1.01)\cdot 25\cdot 0.1 = 1.85\times 10^4$kg/台

外壁部分（SUS）：$(3.612\times 2.612 - 3.61\times 2.61)\cdot 25\cdot 8 = 2.49\times 10^3$kg/台

ローラー（アルミナ）：$0.025^2\cdot\pi\cdot 2\cdot 334\cdot 4 = 5.25\times 10^3$kg/台

(5) ポンプ

表 5-2 に示すように、ポンプ 1（CVD 出口ポンプ）およびポンプ 2（流動層出口ポンプ）の重量はそれぞれ 42.6kg/台、5.0kg/台である。材質は SUS で評価した。

(6) 予熱用電気炉

基板予熱用電気炉の装置仕様は CVD 装置と同様である。

(7) 再加熱用電気炉

再加熱用電気炉は CVD 装置の 1/5 の長さであるから内壁部分、断熱材部分および外壁分の一台あたり重量は次のようになる。

内壁部分（アルミナ）：$3.01\times 10^3/5 = 602$kg/台

断熱材部分：$1.85\times 10^4/5 = 3.7\times 10^3$kg/台

外壁部分（SUS）：$2.49\times 10^3/5 = 498$kg/台

また、ローラーの材質は SiC で一台あたり 70 本であるから、その重量は

ローラー（SiC）：$0.025^2\cdot\pi\cdot 2\cdot 70\cdot 2.3 = 633$kg/台

以上の計算結果から、各製造設備一台あたりの重量、投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストを求めた結果を**表 5-3** に示す。

5.2.2 設備運転

本プロセスで想定した製造設備の運転に用いられるエネルギーはすべて電力であり**表 5-2** に示してある。この結果と電力の一次エネルギー換算係数

（=9.37MJ/kWh）、CO_2 排出原単位（=100g-C/kWh）および単価（=12 円/kWh）から年間投入エネルギー量、年間 CO_2 排出量および年間投入コストを算出した。

5.2.3 直接材料投入

本プロセスに直接投入され消費される材料は、金属 Si とアルミナ基板である。

p 型とするためにドープする不純物については、前述したように消費量が微量であることから考慮しなかった。また、プロセス内を循環する Si/H/Cl 系ガスは漏れなどによる 1%程度の損失が考えられるが、それを補充するためのコストはモジュール製造コストの 1/1000 程度と小さいことから、これも考慮しなかった。

(1) 金属 Si

物質収支より金属 Si の年間消費量は 1.3×10^6kg/年であるから、**表 3-4** に示したライフサイクルデータにより、金属 Si の消費にともなう年間投入エネルギー量、年間 CO_2 排出量および年間投入コストを算出した。

(2) アルミナ基板

アルミナ基板の厚さは 0.002m とし、100 回の基板リサイクルが可能とする。5×10^6m^2/年の年間処理面積に相当する基板重量は、

$$5\times10^6\cdot0.002\cdot4=4\times10^7\text{kg/年}$$

である。アルミナのライフサイクルデータより、この重量に相当する投入エネルギー量、CO_2 排出量および投入コストは、それぞれ 1.20×10^{10}MJ、2.97×10^5t-C、8×10^{10} 円であるから、基板のリサイクル回数を 100 回とする場合の年間投入エネルギー量、年間 CO_2 排出量および年間投入コストは

$$\text{年間投入エネルギー量：}\frac{1.2\times10^{10}}{100}=1.2\times10^8\,\text{MJ/年}$$

$$\text{年間 CO}_2\text{ 排出量：}\frac{2.97\times10^5}{100}=2.97\times10^3\,\text{t-C/年}$$

$$\text{年間投入コスト：}\frac{8\times10^{10}}{100}=8\times10^8\,\text{円/年}$$

となる。

5.2.4 人件費

本プロセス全体の操業人員として、10 人の作業員（四直三交代）と 10 名の管理者を想定した。一人あたりの年間人件費を 800 万円とすると、年間の総人件費は$(10\times4+10)\times(8\times10^6)=4\times10^8$ 円/年となる。

5.2.5 セル製造工程およびモジュール組立工程

セル製造工程とモジュール組立工程については、poly-Si 太陽電池モジュールの Case3-1GW での分析結果で得られた年間エネルギー投入量、CO_2 排出量および年間投入コストをそのまま利用した。

5.2.6 ライフサイクル分析のまとめ

以上をもとに、装置台数と耐用年数、年経費率を用いて本プロセスに関するすべての年間投入エネルギー量、年間 CO_2 排出量および年間投入コストを整理した結果を**表 5-4**、**表 5-5** および**図 5-1** に示す。

6．考察

6.1 薄膜 Si ウェハ製造の投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コスト

図 6-1 は、薄膜結晶 Si ウェハ 1m^2 あたりの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストを、第 4 章の poly-Si 太陽電池に関する Case3-1GW の poly-Si ウェハの分析結果と比較して示したものである。薄膜結晶 Si ウェハの投入エネルギー、CO_2 排出量、投入コストはそれぞれ 227MJ/m^2、3.39×10^{3}g-C/m^2、715 円/ m^2 となった。これを poly-Si ウェハと比べると、投入エネルギーは 26%、CO_2 排出量は 23%、投入コストは 11%と、いずれも大幅な低減を示した。

図 6-2 および**表 6-1** は薄膜 Si ウェハ 1m^2 あたりの投入エネルギー量、CO_2 排出量および投入コストに占める各投入要素の構成を示したものである。設備製造では投入コストに占める CVD 装置、予熱用電気炉、再加熱用電気炉の比率が大きく、その他の装置は小さいことがわかった。設備製造がウェハ全体に占める割合は、投入エネルギーや CO_2 排出量では 4～6%程度であったが、投入コストでは約 25%を占めた。

逆に、直接電力消費は投入エネルギーや CO_2 排出量で最も大きな割合を占め、また、投入コストでも全体の約 1/3 を占めた。電力消費量が最も大きい工程は基板予熱であり、総直接電力消費の 67%を占めた。

材料投入は、投入エネルギー量に占める割合は 13%程度と小さいが、CO_2 排出量や投入コストでは全体の 30%前後を占めた。特に基板は 100 回のリサイクルを想定したにもかかわらず、ウェハ全体の投入コストの約 1/5 を占めたことから、基板リサイクルは不可欠であり、また、より低コストな基板材料の探索も必要であると考えられる。

なお、人件費はウェハ投入コストの 11%であった。

6.2 薄膜結晶 Si 太陽電池モジュールの投入エネルギー、CO_2 排出量と投入コスト

表 6-2 は、**表 5-5** に示した薄膜結晶 Si 太陽電池モジュール 1W あたりの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストを、poly-Si 太陽電池の Case3-1GW の値とともに示したものである。薄膜 Si 太陽電池モジュールの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストは 4.95MJ/W、74.2g-C/W、82.9 円/W となった。poly-Si 太陽電池ではウェハ製造までの投入エネルギーと CO_2 排出量が全体の 55%前後を占めていたが、薄膜結晶 Si 太陽電池では 25%までに低減することが示された。一方、poly-Si 太陽電池の投入コストに占めるウェハ製造コストは 30%であったが、薄膜結晶 Si 太陽電池モジュールでは 5%にまで低減した。薄膜結晶 Si 太陽電池モジュールでは、モジュール組立工程のコストが全体の 7 割以上を占めており、その大半が構造材料であることが第 2 章での分析からわかっている。したがって、より一層のコスト低減にはモジュール構造材料の節減やリサイクルが必要である。

図 6-3 は、基板のリサイクル回数を変化させたときの薄膜結晶 Si モジュール 1W あたりの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストの変化を示したものである。この図からわかるように、数回程度の基板リサイクルではモジュール全体に占める基板の寄与が大きく、モジュール 1W あたりの投入エネルギーや CO_2 排出量、投入コストは大きくなってしまうが、リサイクル回数が 20 回程度を越えれば基板の寄与が小さくなり、投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストの低減が飽和することがわかった。

6.3 薄膜結晶 Si 太陽電池モジュールを用いた「逆潮流あり/蓄電なし」住宅用システムの EPT、CO_2 排出原単位と発電コスト

表 6-3 は、「逆潮流あり/蓄電池なし」の住宅用太陽光発電システム（モジュール容量：3.5kW）に、ここで分析した薄膜結晶 Si 太陽電池を用いた場合のライフサイクル分析の結果を示したものである。

薄膜結晶 Si 太陽電池を用いたシステムの EPT、CO2PT、CPT は 0.73 年、0.66 年、9.7 年となり、poly-Si 太陽電池を用いたシステムに比べてそれぞれ 30%、31%および 16%の減少となった。

薄膜結晶 Si 太陽電池を用いた場合の発電コストは 16.8 円/kWh となったが、依然としてその約半分をモジュールコストが占めている。したがって、システムの経済性の向上を図る観点からも、モジュール組立工程のコスト低減が必要である。

6.410GW/年での投入エネルギー、CO_2 排出量および経済性

ここでは、1GW/年規模の生産規模を想定したプロセス設計とその評価を行ってきた。この生産規模をさらに 10GW/年とした場合には、流動層や配管設備などに設備製造のスケールアップ効果を見込むことができるであろう。しかし、**表 5-4** からもわかるように、設備で大きな割合を占めているのは CVD 反応装置や予熱用

電気炉であり、これらに関しては、年産1GWでの想定以上の大きなスケールアップは期待できない。

そこで、以下の前提のもとに、年産10GWでの薄膜結晶Siウェハの投入エネルギー量、CO_2排出量および投入コストを推定した。

1) 薄膜結晶 Si ウェハ製造プロセスについては、設備製造とその運転エネルギーにスケールアップファクタ0.9を適用する、
2) 薄膜結晶 Si ウェハ製造プロセスの操業は 1GW/年と同じ人員数（10 人の作業員と 10 人の管理者）で行う、
3) ウェハ $1m^2$ あたりの材料投入量は1GW/年と同じとする、
4) セル製造工程およびモジュール組立工程については、Case3 の技術条件を想定した年産 10GW（Case3-10GW）での分析結果を適用する。

表 6-4 は、上記前提にもとづいて、年産10GWでの薄膜結晶Siウェハ $1m^2$ あたりの投入エネルギー量、CO_2排出量および投入コストを試算した結果である。**表 5-4** と比較すると、10倍の生産規模の拡大によってこれらのライフサイクル指標を20%程度低減させることが可能であることがわかった。

また、**表 6-5** は太陽電池モジュールとした場合のライフサイクル指標の算出結果である。**表 5-5** に示したように、薄膜結晶 Si ウェハを用いた太陽電池モジュールでは、1GW/年の生産規模でもモジュール全体の投入エネルギーや CO_2 排出量、投入コストに占めるウェハの比率が小さい。したがって、薄膜結晶 Si ウェハ生産規模の拡大によるモジュール全体への寄与は小さく、2～4%程度の低減が得られるにすぎないことがわかった。

7. 結論

ここでは、太陽光発電システムのさらなる普及拡大を可能とする薄膜結晶 Si 太陽電池の製造方法として、原料ガスと基板のリサイクルを考慮した気相成長法による大規模製造プロセスを提案し、そのプロセス設計にもとづいたライフサイクル分析を行った。

本章で得られた知見は以下の通りである。

(1) 薄膜 Si ウェハの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストは 226MJ/m^2、3.36 ×10^3g-C/m^2、689 円/ m^2 となり、poly-Si 太陽電池の Case3-1GW の分析ケース（通常の還元、一方向凝固法）での poly-Si ウェハに比べてそれぞれ 26%、23%、11% と大幅な低減が可能であることを明らかにした。

(2) 薄膜結晶 Si ウェハでは設備運転と投入材料が大きな割合を占めた、設備運転

では基板予熱のための電力消費が大きく、また、投入材料では基板の占める割合が高いことが明らかとなった。

(3) 薄膜 Si 太陽電池モジュールの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コストは 4.95MJ/W、74.2g-C/W、82.9 円/W となった。太陽電池モジュールに占めるウェハコストが 5%にまで低減することが可能であることを明らかにした。

(4) 薄膜結晶 Si 太陽電池を用いた住宅用「逆潮流あり/蓄電池なし」システムの EPT、CO2PT、CPT は 0.73 年、0.66 年、9.7 年となった。また、薄膜結晶 Si 太陽電池を用いた場合の発電コストは 16.8 円/kWh となったが、依然としてその約半分をモジュール組立工程が占めていることが示された。

今後この製造プロセスを実用化していくためには、以下にあげる技術課題を検討していく必要がある。

(1) 高いセル効率の実現

本章では薄膜結晶 Si 太陽電池のセル効率を 20%と想定したが、これを実現するためには Si 薄膜の高純度化や再加熱時の結晶品質の向上が重要な技術課題である。

(2) 製膜の低温化と基板のリサイクル方法の具体的検討

本章でのライフサイクル分析から、薄膜 Si ウェハの投入コストに占める割合の高い要素が基板コストとその予熱のための消費電力であることが明らかになった。

本研究では、基板材料に温度条件と熱膨張係数の差を利用した基板からの Si 薄膜の剥離を想定してアルミナを選択したが、具体的な剥離方法までは検討しなかった。今後安価な基板剥離方法の具体的検討が必要である。また、高温での Si 薄膜の製膜は基板材料の選択の幅を狭めることから、今後は圧力条件なども含めた最適な製膜条件の検討が必要である。

(3) 装置材質の耐食性に関する実験的検討

本プロセスで想定した各装置の材質の耐食性に関する問題の有無を実験的に明らかにする必要がある。

(4) 原料ガスの組成に関する実験的検討

本章で設計・評価した薄膜結晶 Si 太陽電池の大規模製造プロセスでは、流動層および CVD 反応装置内の原料ガス組成が平衡状態にあると想定したが、今後は実際の反応時における原料ガスの組成を実験によって明らかにする必要がある。

(5)　未利用不純物ガスの処理

本プロセスで製造する薄膜 Si ウェハを p 型とするには、CVD 反応器に B_2H_6 などのドーパントを投入する必要があるが、Si/H/Cl 系ガスの循環量に比べてその消費量が微量であることから、本論文の評価では考慮に入れなかった。また、Si 以外の不純物として金属 Si 中の不純物の混入が考えられる。今後はこれらの不純物が本プロセスにどのような影響を及ぼす可能性があるかを検討していく必要がある。

(6)　モジュールの構造を考慮した製造プロセスの検討

本分析結果から Si ウェハ製造までのコスト低減が進んだ場合には、モジュールの構造材料がモジュール全体に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。したがって、太陽光発電システムとしての経済性の向上には、ウェハ製造工程だけでなく薄膜太陽電池の特徴を損なわないデバイス化技術やモジュール構造や構造材料のリサイクルを検討することが重要である。

また、ライフサイクル分析に関連した今後の課題としては以下があげられる。

(1) 生産規模をパラメータとしたライフサイクル分析

本章では、生産規模を 1GW/年および 10GW/年と想定したプロセス設計にもとづくライフサイクル分析を行った。今後は太陽光発電システムの大規模普及の早期実現の観点から、より小規模での生産規模を想定した場合のライフサイクル分析を行い、既存技術との定量的な比較評価を行う必要がある。

(2) 各種利用システムのライフサイクル評価

ここで得られた薄膜結晶 Si 太陽電池評価結果を都市に用いたり、砂漠で用いたりした場合のシステムの導入可能量と CO_2 排出削減可能量を分析する必要がある。

略号一覧

T	K	温度
T_D	K	CVD 反応器での製膜温度
T_a	K	断熱材外表面温度
OH	時間/年	製造プロセスの年間操業時間
η_D	-	CVD 反応器内での Si 堆積効率
w_{Si}	t/年	一秒間に投入する金属 Si の重量
C_p	J/(mol·K)	モル比熱
TEC	/K	熱膨張係数
μ	μPa·s	粘度
k_j	W/(m·K)	熱伝導率（j=SiC：SiC、j=i：断熱材、j=A：アルミナ）
M_i	mol/s	全モル流量
w_i	kg/s	全質量流量
V_i	m^3/s	全体積流量
ρ	kg/m^3	密度
g	m/s^2	重力加速度（=9.81）
Re	-	レイノルズ数
f	-	摩擦係数

<流動層>

u_F	m/s	流動層入口流速
$\varepsilon_{F,p}$	-	流動層内粒子の流動時空隙率
T_F	K	エッチング反応温度
t_F	m	流動層内壁厚さ
d_F	m	流動層内径
$V_{F,in}$	m^3/s	流動層入口の全体積流量
S_F	m^2	流動層の必要総断面積
V_F	m^3	流動層の反応体積
H_F	m	流動層の全体高さ
k_r	m/s	HCl の表面反応速度定数
n_p	個	流動層内の Si 粒子個数
d_p	m/個	流動層内粒子の平均粒径
x_a	-	流動層内での HCl の反応率
δ_A	-	流動層内の反応における HCl1mol あたりの mol 数変化
y_{a0}	-	流動層入口での HCl のモル分率
h_F	m	流動層の層高
$q_{F,i}$	J/s	断熱材に移動する熱量

Q_F	J/s	単位時間に流動層内を移動する平均熱量
$Q_{F,in}$	J/s	流動層入口ガスが有する熱量
$Q_{F,r}$	J/s	流動層内での反応熱
$t_{F,i}$	m	断熱材の厚さ
ΔT	K	流動層内と断熱材外表面の温度差
$A_{F,lm}$	m^2	流動層内壁の対数平均伝熱面積
$A_{F,i,lm}$	m^2	断熱材の対数平均伝熱面積
A_F	m^2	流動層の内表面積
$A_{F,i1}$	m^2	断熱材の内表面積
$A_{F,i2}$	m^2	断熱材の外表面積
$r_{F,1}$	m	断熱材の内半径
$r_{F,2}$	m	断熱材の外半径
Δp_F	Pa	流動層内の全圧力損失
$\Delta p_{F,f}$	Pa	流動層内粒子層の圧力損失
$\Delta p_{F,d}$	Pa	底部分散板の圧力損失
$w_{F,p}$	kg	流動層内の粒子総重量
F_F	J/kg	流体 1kg あたりの摩擦損失

<熱交換器>

U	$W/(m^2 \cdot K)$	SiC の総括伝熱係数
$d_{E,in}$	m	内管内径
$t_{E,in}$	m	内管厚
ε_E	-	内管の空間占有率
$d_{E,out}$	m	熱交換器外管の内径
$t_{E,out}$	m	外管厚
$q_{E,r}$	J/s	高温ガスから低温ガスに移動する熱量
$\Delta T_{E,5}$	K	熱交換器入口を流れるガスの温度差
$\Delta T_{E,6}$	K	熱交換器出口を流れるガスの温度差
$\Delta T_{E,lm}$	K	熱交換器の全体の対数平均温度差
A_E	m^2	熱交換器の総必要伝熱面積
$T_{E,in,lm}$	K	内管を通過するガスの対数平均温度
$v_{E,in}$	m^3/s	内管ガスの総平均体積流速
$u_{E,in}$	m/s	内管ガスの平均流速
$N_{E,in}$	本	内管の総必要本数
L_E	m	管長
N_E	台	熱交換器台数
$s^*_{E,in}$	m^2/本	内管の外断面積
$n_{E,in,max}$	本/台	一台の熱交換器に配置可能な内管の最大本数

$n_{E.in}$	本/台	一台あたり内管本数
$t_{E.i}$	m	断熱材の厚さ
$T_{E.out.lm}$	K	外管内を通過するガスの対数平均温度
$q_{E.i}$	J/s/台	熱交換器一台あたりの断熱材に移動する熱量
$S_{E.in}$	m^2	内管の総内断面積
$F_{E.in}$	J/kg	内管の摩擦損失
$\Delta p_{E.in}$	Pa	内管の圧力損失
$T_{E.out.lm}$	K	外管ガスの対数平均温度
$v_{E.out}$	m^3/s/台	一台あたりの平均体積流速
$s_{E.out}$	m^2/台	一台あたりの外管流路断面積
$u_{E.out}$	m/s	外管ガスの平均流速
$d_{E.v}$	m	管群内容積からみた相当直径
$F_{E.out}$	J/kg	外管の摩擦損失
$\Delta p_{E.out}$	Pa	外管の圧力損失

<昇温ヒータ>

$T_{H.out}$	K	ヒータ外管温度
$T_{H.in.lm}$	K	内管ガスの平均温度
N_H	台	ヒーター一台数
n_H	本/台	ヒーター一台あたりの内管数
$N_{H.in}$	本	内管総本数
L_H	m	ヒータ管長
T_H	K	ヒータ温度
$d_{H.in}$	m	内管内径
$t_{H.in}$	m	内管厚
ε_H	-	内管の空間占有率
$t_{H.out}$	m	外管厚
ΔT_{H3}	K	内管ガスのヒータ入口での温度差
ΔT_{H4}	K	内管ガスのヒータ出口での温度差
$\Delta T_{H.lm}$	K	ヒータ全体の対数平均温度差
Q_H	J/s	内管ガスがヒータから受け取る熱量
A_H	m^2	ヒータの総必要伝熱面積
$t_{H.i}$	m	断熱材の厚さ
$q_{H.i}$	J/s/台	断熱材に移動する熱量
$v_{H.in}$	m^3/s	内管ガスの全平均体積流速
$u_{H.in}$	m/s	内管ガスの平均流速
$F_{H.in}$	J/kg	内管の摩擦損失
$\Delta p_{H.in}$	Pa	内管の圧力損失

$v_{H,out}$	m^3/s/台	一台あたりの外管ガス平均体積流速
$s_{H,out}$	m^2/台	一台あたりの外管流路断面積
$u_{H,out}$	m/s	外管ガスの平均流速
$d_{H,s}$	m	管群内容積からみた相当直径
$F_{H,out}$	J/kg	外管の摩擦損失
$\Delta p_{H,out}$	Pa	外管の圧力損失
E_H	kWh/年	昇温ヒータの年間電力消費量

<CVD 反応装置>

W_D	m	CVD 反応装置の内寸法（幅）
H_D	m	CVD 反応装置の内寸法（高）
L_D	m	CVD 反応装置の内寸法（長）
u_D	m/分	製膜速度
t_{Si}	m	製膜膜厚
$s_{D,s}$	m^2/h/台	CVD 反応装置一台あたりの処理能力
s_s	m^2/h	一時間あたりの必要基板処理面積
N_D	台	CVD 反応装置の必要台数
$t_{D,i}$	m	断熱材厚さ
A_D	m^2/台	CVD 反応装置の内表面積
$A_{D,i1}$	m^2/台	断熱材の内表面積
$A_{D,i2}$	m^2/台	CVD 反応装置の外表面積
$A_{D,lm}$	m^2/台	CVD 反応装置内壁の対数平均伝熱面積
$A_{D,i,lm}$	m^2/台	断熱材の対数平均伝熱面積
q_D	J/s/台	CVD 反応装置一台あたりの熱流量
$q_{d,i}$	J/s/台	断熱材に移動する熱量
ΔT_D	K	CVD 反応装置内と断熱材外表面との温度差
E_D	kWh/年	CVD 反応装置の年間電力消費量
$n_{D,r}$	本/台	一台あたりの基板搬送ローラ本数

<ポンプ>

η_p	-	ポンプの総合効率
F_{P1}	J/kg	CVD 出口ポンプが補う摩擦損失
P_{P1}	kW	CVD 出口ポンプの必要動力
E_{P1}	kWh/年	CVD 出口ポンプの年間電力消費量
W_{P1}	kg	CVD 出口ポンプの重量
N_{P2}	台	流動層出口ポンプの台数
F_{P2}	J/kg	流動層出口ポンプが補う摩擦損失
P_{P2}	kW/台	流動層出口ポンプ一台の必要動力

E_{P2}	kWh/年	流動層出口ポンプの年間電力消費量
W_{P2}	kg/台	流動層出口ポンプ一台あたりの重量

<予熱用電気炉および再加熱用電気炉>

$W_{\cdot}$	t/年	基板の年間処理重量
E_{H1}	kWh/年	基板予熱用電気炉の総年間消費電力量
E_{H2}	kWh/年	基板再加熱用電気炉の総年間消費電力量

参考文献

[1] J.D.Zook et al：Supported Growth of Sheet Silicon from the Melt、Journal of Crystal Growth、Vol.50、p.260-278（1980）

[2] A.Bech et al.：Status of the Direct Solidification of Silicon Wafers by RAFT、p.600-603、Proc. of Conf. 21st IEEE PVSC（1990）

[3] T.F.Ciszek et al.：Si thin layer growth from metal solutions on single-crystal and cast metallurgical-grade multicrystalline Si substrates、p.65-72、Proc. of Conf. 23rd IEEE PVSC（1993）

[4] Z.Shi et al.：Investigation of polycrystalline silicon deposition on glass substrates、Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.31、p.51-60（1993）

[5] S..Arimoto et al.：High-efficient operation of large-area (100cm2) thin fiilm polycrystalline silicon solar cell based on SOI structure、Vol.34、p.257-262（1994）

[6] ユニオン・カーバイド・コーポレーション：高純度シランおよびシリコンの製造、公開特許公報、昭 58-217422

[7] 萩原和典：太陽電池用 SiH_XCL_{4-X}/H_2CVD 装置の設計および原料のリサイクルに関する研究、東京大学大学院工学系研究科修士論文（1997）

[8] 小宮山宏：原料ガスリサイクルを含むシリコン薄膜太陽電池高効率製造プロセスの研究、第 35 回太陽エネルギー推進委員会講演予稿集、p.269-272（1998）

[9] 森川浩昭、隈部久雄、有本智、石原隆：薄膜分離プロセスを用いた薄膜 Si 太陽電池、三菱電機技報、Vol.69、p.567-571（1995）

[10] 大川浩、小宮山宏：原料リサイクル型太陽電池製造プロセスにおける Si エッチング機構の検討、化学工学会春季大会にて発表予定（1999）

[11] S.Gordon et al.：Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and C-J Detonations, NASA SP-273 (1971)

[12] (社)化学工学協会：化学工学便覧（改訂五版）、丸善、p.281（1988）

[13] (社)化学工学協会：化学工学便覧（改訂五版）、丸善、p.278（1988）

[14] 小島ら：入門化学工学、p.150、培風館（1994）

[15] (社)化学工学協会：化学工学便覧（改訂五版）、丸善、p.261（1988）

[16] 田中加奈子：東京大学大学院工学系研究科博士論文（1999）

表 1-1 各分析ケースの poly-Si セル・モジュールの性能および形状と製造技術に関する前提条件

製造技術条件	単位	Case1	Case2	Case3
セル効率	-	0.15	0.17	0.2
セル（ウェハ）寸法	m 角	0.1	0.15	0.2
モジュール幅	m	0.445	0.645	0.64
モジュール長	m	0.985	1.28	1.27
モジュール 1 枚あたりのセル数	cells/module	36	32	18
入射光透過率	-	0.96	0.96	0.96
モジュール効率	-	0.118	0.142	0.170
SOG-Si 製造工程				
水ガラス化歩留まり	-	0.99	0.99	0.99
SiO_2 還元歩留まり	-	0.85	0.90	0.90
Si 精製歩留まり	-	0.95	0.95	0.95
方向性凝固	-	0.80	0.80	0.85
高純度カーボン製造の原料歩留	-	0.8	0.85	0.9
インゴット鋳造工程				
歩留まり	-	0.8	0.85	0.9
インゴット寸法	m 角	0.206	0.306	0.806
引出速度	mm/分	2	3	4
ウェハ切断工程				
歩留まり		0.93	0.95	0.97
カーフロス	um	280	250	200
ウェハ厚	um	250	200	200
1 バッチあたり切断インゴット数	本/batch	2	3	3
切断線速	m/min.	300	400	500
セル製造工程				
歩留まり	-	0.94	0.95	0.96
年間最大稼働時間	h/y	5040	8760	8760
処理能力比	-	1	1.5	2
モジュール組立工程				
保護ガラス厚	m	0.0032	0.002	0.002
モジュール幅あたりアルミ枠重量	kg/m	0.28	0.19	0.19
モジュール長あたりアルミ枠重量	kg/m	0.28	0.29	0.29

注）1：スライス時の切り代、2：Case1 に対する単位時間あたりの処理枚数比

表 1-2　各分析ケースの a-Si セル・モジュールの性能および形状と製造技術に関する前提条件

製造技術条件	単位	Case1	Case2	Case3
セル効率		0.08	0.13	0.16
セル構造		Single	Tandem	Tandem
セル（基板）寸法	m／m	0.3／0.4	0.4／1.2	0.4／1.2
セル製造工程歩留まり		0.9	0.9	0.95
基板ガラス厚	mm	2.0	-	-
透明電極厚	A	6000	5000	4500
a-Si 膜厚	A	4500	3000	3000
a-Si 膜製膜速度	A/s	2.5	15.0	20.0
裏面電極厚	A	5000	4000	3000
モジュール幅	m	1.26	1.24	1.24
モジュール長	m	0.43	0.43	0.43
モジュール1枚あたりのセル数	cells/module	4	1	1
入射光透過率	-	1.0	1.0	1.0
モジュール効率(標準状態)	-	7.09%	11.7%	14.4%
モジュール構造		SS 注1	DSS 注2	DSS 注2
保護ガラス厚	mm	3.2	2.0	2.0
幅あたりアルミ枠重量	g/m	280	190	190
長さあたりアルミ枠重量	g/m	280	290	290

注）1：スーパーストレート構造、2：ダイレクトスーパーストレート構造

表 1-3 各種材料のエネルギー消費原単位およびコスト

材料	単位量	エネルギー原単位				コスト原単位	備考・出所	
		電力	化石エネルギー					
			石油	石炭	計			
		kWh	Mcal	Mcal	Mcal	千円	エネルギー	コスト
鋼鉄 鉄筋	t	500		5,000	5,000	-	[15]	
(インバータ用)	t	600		6,000	6,000	-		
ステンレス鋼	t	1,000		10,000	10,000	-	[15]	
銅	t	1,700	5,900	1,000	6,900	-	[15]	
(配線材料)	t					1,000		(注 1)
アルミニウム	t	17,500	11,000		11,000	590	[15]	(注 1)
(モジュール枠)	t					630		(注 2)
セメント	t	130	460	440	900	-	[15]	
コンクリート	t	20	104	61	165	-	[15]	
ガラス 強化ガラス	t	230	3,200		3,200	748	[15]	[16]
ガラス 基板ガラス	t					250		(注 3)
H_2 ガス	t	50,000			0	1,512	(注 4)	(注 5)
SiH_4 ガス	t	215,000			0	50,000	[17]	
O_2 ガス	t	420			0	16.8		[18]
N_2 ガス	t	670			0	16.8		[18]
Na_2CO_3	t	900			0	45	(注 6)	(注 6)
鉱酸	t		1,000		1,000	20	(注 7)	(注 7)
石灰石	t	-	-	-	-	20		[1]
アセチレンブラック	t		11,000		11,000	650		[1]
レゾール	t		18,700		18,700	400		[1]
Cl_2 ガス	t	1,360			0	66		[1]
NaOH	t	1,200			0	250		[1]
KOH	t	1,200			0	250	(注 8)	(注 8)
煉瓦	t			600	600	-		
Ar ガス	t		75		75	400		[1]
SiC 砥粒	t			15,000	15,000	900		[1]
ピアノ線	t			9,000	9,000	2,000		[1]
イソプロピルアルコール	t			7,200	7,200	250		[1]
蒸留水	t	-	-	-	-	1		[1]
$POCl_3$	t	1,500		8,300	8,300	28,000		[1]
石英管	t	230	3,200		3,200	-	(注 9)	
	個	-	-	-	-	300		[1]
石英ホルダ	t	230	3,200		3,200	-	(注 9)	
	個	-	-	-	-	50		[1]
$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$				10	10	6,281		[1]
スクリーン	t	17,500	11,000		11,000	-	(注 10)	
	個	-	-	-	-	20		[1]
ペースト (Ag-Al, Ag)	t	17,500	11,000		11,000	80,000	(注 10)	
Xe ランプ	個	-	-	-	-	60		[1]
ケース	個	-	-	-	-	5×10^{-3}		[1]
テフロン治具	t			30,000	30,000	28,450		[1]
EVA	t			15,300	15,300	1,000		[1]
PVF	t			29,000	29,000	-		
裏面シール	t	-	-	-	-	9,000		[1]
ブチルゴム	t			27,000	27,000	1,000		[1]
絶縁材料 架台	t	2,800		18,000	18,000	-	[15]	
絶縁材料 インバータ	t	3,000		20,000	20,000	-	[15]	

注) 1：実勢価格　2：アルミサッシの実勢価格を適用　3：フロート板ガラスの実勢価格
4：水の電気分解に要するエネルギー　5：「高圧ガス」平成4年6月の高圧ガス生産/出荷/在庫統計より推定　6：NaOHからの推定　7：硫酸で評価　8：NaOHで評価
9：ガラスで評価　10：アルミニウムで評価

表 1-4 金属 Si 製造工程のエネルギー・物質収支

（1t-金属 Si あたり）

投入材料	原料珪石	t	2.4
	石炭	kg	550
	木炭	kg	600
	ウッドチップ	kg	300
	石油コークス	kg	200
投入エネルギー	電力（水力）	MWh	15
排出	CO_2	t-C	2.08

表 3-1 平衡計算で考慮した物質とそのフィッティングパラメータ

物質	温度	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
CL	高温	2.92E+00	-3.60E-04	1.29E-07	-2.16E-11	1.38E-15	1.37E+04	3.26E+00
	低温	2.38E+00	8.89E-04	4.07E-07	-2.17E-09	1.16E-12	1.38E+04	6.02E+00
CL2	高温	4.27E+00	3.72E-04	-1.89E-07	5.34E-11	-5.06E-15	-1.33E+03	2.26E+00
	低温	3.44E+00	2.87E-03	-2.39E-06	2.89E-10	2.92E-13	-1.13E-03	6.47E+00
H	高温	2.50E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.55E-04	-4.60E-01
	低温	2.50E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.55E+04	-4.60E-01
H2	高温	2.99E+00	7.00E-04	-5.63E-08	-9.23E-12	1.58E-15	-8.35E+02	-1.36E+00
	低温	3.30E+00	8.25E-04	-8.14E-07	-9.48E-11	4.13E-13	-1.01E+03	-3.29E+00
HCL	高温	2.76E+00	1.47E-03	-4.97E-07	8.11E-11	-5.07E-15	-1.19E+04	6.52E+00
	低温	3.34E+00	1.27E-03	-3.67E-06	4.70E-09	-1.84E-12	-1.21E+04	3.19E+00
HSICL	高温	4.90E+00	1.98E-03	-3.63E-07	-2.29E-10	7.63E-14	6.91E+03	1.38E+00
	低温	3.07E+00	9.06E-03	-1.16E-05	8.31E-09	-2.48E-12	7.32E+03	1.03E+01
SI	高温	2.78E+00	-6.21E-04	4.84E-07	-1.28E-10	1.13E-14	5.34E+04	4.54E+00
	低温	3.11E+00	-2.33E-03	3.52E-06	-2.42E-09	6.39E-13	5.34E+04	3.01E+00
SI(S)	高温	2.53E+00	8.52E-04	-3.22E-07	1.28E-10	-1.85E-14	-8.40E+02	-1.25E+01
	低温	5.75E-01	1.03E-02	-1.78E-05	1.46E-08	-4.49E-12	-4.97E+02	-3.40E+00
SI2	高温	4.23E+00	4.32E-04	-2.96E-07	9.82E-11	-1.30E-14	6.96E+04	3.31E+00
	低温	2.99E+00	6.05E-03	-1.02E-05	7.91E-09	-2.35E-12	6.99E+04	9.15E+00
SI2CL6	高温	2.10E+01	6.89E-04	-3.88E-07	1.01E-10	-9.85E-15	-1.24E-05	-6.43E+01
	低温	1.37E+01	2.62E-02	-3.46E-05	2.02E-08	-4.37E-12	-1.22E-05	-2.83E+01
SI2H2	高温	5.78E+00	4.07E-03	-4.26E-07	-7.92E-10	2.38E-13	3.98E+04	-5.39E+00
	低温	1.62E+00	1.49E-02	-8.71E-06	-1.70E-11	1.10E-12	4.10E+04	1.62E+01
SI2H3	高温	7.26E+00	5.12E-03	-7.63E-07	-6.66E-10	2.05E-13	5.06E+04	-1.03E+01
	低温	3.34E+00	2.16E-02	-2.93E-05	2.29E-08	-7.27E-12	5.15E+04	8.66E+00
SI2H5	高温	8.45E+00	9.29E-03	-1.09E-06	-1.44E-09	4.25E-13	2.47E+04	-1.71E+01
	低温	1.58E+00	3.55E-02	-4.27E-05	3.06E-08	-9.36E-12	2.63E+04	1.67E+01
SI2H6	高温	8.88E+00	1.15E-02	-1.22E-06	-1.91E-09	5.54E-13	5.97E+03	-2.27E+01
	低温	5.30E-01	4.18E-02	-4.69E-05	3.18E-08	-9.48E-12	7.95E+03	1.88E+01
SI3	高温	7.02E+00	6.98E-04	-4.82E-07	1.72E-10	-1.93E-14	7.43E+04	-8.18E+00
	低温	5.31E+00	5.92E-03	-5.08E-06	5.30E-10	7.03E-13	7.47E+04	4.04E-01
SI3H8	高温	1.34E+01	1.56E-02	-1.94E-06	-2.39E-09	7.12E-13	9.17E+03	-4.16E+01
	低温	6.32E-01	6.41E-02	-7.77E-05	5.49E-08	-1.65E-11	1.21E+04	2.13E+01
SICL	高温	4.26E+00	4.02E-04	-2.89E-07	1.01E-10	-1.41E-14	1.78E+04	4.13E+00
	低温	3.10E+00	5.74E-03	-9.74E-06	7.64E-09	-2.28E-12	1.80E+04	9.60E+00
SICL2	高温	6.49E+00	8.24E-04	-5.77E-07	1.97E-10	-2.71E-14	-2.23E+04	-3.57E+00
	低温	3.83E+00	1.31E-02	-2.23E-05	1.76E-08	-5.27E-12	-2.18E+04	8.97E+00
SICL2H2	高温	7.73E+00	5.03E-03	-1.10E-06	-4.42E-10	1.63E-13	-4.03E+04	-1.17E+01
	低温	1.10E+00	3.26E-02	-4.69E-05	3.49E-08	-1.04E-11	-3.89E+04	2.02E+01
SICL3	高温	9.10E+00	1.41E-03	-9.32E-07	2.98E-10	-3.82E-14	-4.14E+04	-1.46E+01
	低温	4.49E+00	2.24E-02	-3.79E-05	2.97E-08	-8.86E-12	-4.06E+04	7.20E+00
SICL3H	高温	9.66E+00	3.56E-03	-1.21E-06	-1.61E-11	5.64E-14	-6.30E+04	-1.89E+01
	低温	2.88E+00	3.31E-02	-5.17E-05	3.95E-08	-1.17E-11	-6.16E+04	1.34E+01
SICL4	高温	1.17E+01	1.97E-03	-1.27E-06	3.90E-10	-4.76E-14	-8.35E+04	-2.79E+01
	低温	5.25E+00	3.12E-02	-5.25E-05	4.10E-08	-1.22E-11	-8.23E+04	2.58E+00
SICLH3	高温	5.96E+00	6.28E-03	-8.21E-07	-9.28E-10	2.80E-13	-1.85E+04	-6.40E+00
	低温	5.06E-01	2.70E-02	-3.30E-05	2.30E-08	-6.78E-12	-1.73E+04	2.04E+01
SIH	高温	3.11E+00	1.09E-03	2.90E-08	-2.75E-10	7.05E-14	4.52E+04	4.19E+00
	低温	3.84E+00	-2.70E-03	6.85E-06	-5.42E-09	1.47E-12	4.51E+04	9.35E-01
SIH2	高温	4.14E+00	2.15E-03	-2.19E-07	-2.07E-10	4.74E-14	3.11E+04	2.93E-01
	低温	3.48E+00	2.14E-03	7.67E-07	5.22E-10	-9.90E-13	3.15E+04	4.44E+00
SIH2CL	高温	5.56E+00	4.05E-03	-6.58E-07	-5.03E-10	1.60E-13	1.91E+03	-1.91E+00
	低温	1.70E+00	1.96E-02	-2.62E-05	1.94E-08	-5.85E-12	2.74E+03	1.68E+01
SIH3	高温	5.02E+00	3.73E-03	-3.61E-07	-3.73E-10	8.47E-14	2.19E+04	-4.29E+00
	低温	2.95E+00	6.47E-03	5.99E-07	-2.22E-09	3.05E-13	2.27E+04	7.35E+00
SIH4	高温	6.89E+00	4.03E-03	-4.18E-07	-2.29E-10	4.38E-14	1.11E+03	-1.75E+01
	低温	2.48E+00	9.00E-03	2.19E-06	-2.68E-09	-6.62E-13	2.93E+03	7.75E+00
SIHCL2	高温	7.23E+00	2.87E-03	-8.85E-07	-7.50E-11	5.75E-14	-1.97E+04	-7.05E+00
	低温	2.37E+00	2.40E-02	-3.72E-05	2.85E-08	-8.53E-12	-1.88E+04	1.61E+01

注)「高温」：1000～5000K、「低温」：300～1000K

表 3-2 熱力学的平衡計算による Si/H/Cl 系ガスのモル流量およびモル分率

		①流動層入口		②流動層出口/CVD 入口		③CVD 出口	
		mol 数	mol 分率	mol 数	mol 分率	mol 数	mol 分率
Si/H/Cl 系ガス	H_2	75.24	0.9290	75.19	0.9400	72.83	0.885
	HCl	2.01	0.0240	0.04	0.0005	5.75	0.070
	$SiCl_4$	3.66	0.0460	2.63	0.0330	1.33	0.016
	$SiHCl_3$	0.08	0.0010	2.07	0.0260	1.00	0.012
	SiH_2Cl_2	-		0.04	0.0005	0.08	0.001
	$SiCl_2$	-		-		1.33	0.016
	計		1.0000		1.0000		1.000
固体 Si	投入	1.00		-		-	
	析出	-		-		1.00	

表 3-3 年産 1GW 規模の薄膜結晶 Si 太陽電池製造の原料ガス収支（1 秒あたり）

		熱交換器出口/流動層入口	流動層出口/熱交換器入口	熱交換器出口/ヒータ入口	ヒータ出口/CVD 入口	CVD 出口/熱交換器入口
i		①	②	③	④	⑤
温度 T_i [K]		743	743	(未知)	1373	1373
圧力		1atm	1atm	1atm	1atm	1atm
mol 流量 [mol/s]	H_2	121.14	121.06	121.06	121.06	117.26
	HCl	3.24	0.06	0.06	0.06	9.26
	$SiCl_4$	5.89	4.23	4.23	4.23	2.14
	$SiHCl_3$	0.13	3.33	3.33	3.33	1.61
	SiH_2Cl_2	-	0.06	0.06	0.06	0.13
	$SiCl_2$	-	-	-	-	2.14
全 mol 流量 M_i [mol/s]	計	130.4	128.74	128.74	128.74	132.54
全質量流量 w_i [kg/s]		1.38	1.42	1.42	1.42	1.38
全体積流量 V_i [m^3/s]		7.95	7.84	(未知)	14.5	14.9
ガス密度 ρ_i[kg/m^3]		0.167	0.174	(未知)	0.0979	0.0925
モル比熱 $C_{p,i}$ [J/(mol·K)]		33.74	34.44	34.44	34.44	31.51

表 3-4 プロセス設計に用いる材料の比重、熱伝導率およびライフサイクルデータ

材料	比重	熱伝導率 [W/(m·K)]	原単位			材料加工係数	
			Energy [MJ/kg]	CO_2 [g-C/kg]	Cost [円/kg]	Energy·CO_2	Cost
SiC	2.3	k_{SiC}=15	380	9.39×10^3	5×10^3	2	3
断熱材	0.1	k_i=-319.14+144.74·log(T[K])	150	3.71×10^3	10^3	2	2
焼結アルミナ	4	k_A=18	150	3.71×10^3	10^3	2	2
ステンレス	8	-	51.6	1.13×10^3	2×10^3	2	3
金属 Si	2.3	-	21.4	2.08×10^3	2×10^2	-	-

表 4-1 流動層の設計条件

流動層入口流速 u_F	4.0m/s
流動層内粒子の流動時空隙率 $\varepsilon_{F,p}$	0.45
反応温度 T_F	743K(=470℃)
内壁材質	SiC
内壁厚さ t_F	0.005m
熱損失率上限	5%
断熱材	ロックウール保温材
断熱材外表面温度 $T_{F,a}$	323K（=50℃）

表 4-2 流動層の設計結果

T_F	エッチング反応温度	K	743
u_F	流動層入口流速	m/s	4.0
$\varepsilon_{F,p}$	流動層内粒子の流動時空隙率	-	0.45
t_F	流動層内壁厚さ	m	0.005（材質：SiC）
d_F	流動層内径	m	1.6
S_F	流動層断面積	m^2	1.99
V_F	流動層の反応体積	m^3	0.8
H_F	流動層の全体高さ	m	2.5
h_F	流動層の層高	m	0.4
$w_{F,p}$	流動層内の粒子総重量	kg	842
$t_{F,i}$	断熱材の厚さ	m	0.01
Δp_F	流動層内の全圧力損失	Pa	5.81×10^3
F_F	流体 1kg あたりの摩擦損失	J/kg	3.48×10^4

表 4-3 熱交換器の設計条件

内管材質	SiC
SiC の総括伝熱係数 U	20W/(m^2·K)
内管内径 $d_{E,in}$	0.02m
内管厚 $t_{E,in}$	0.001m
内管の空間占有率 ε_E	0.5
熱損失率上限	5%
外管材質	SiC
外管厚 $t_{E,out}$	0.005m
断熱材材質	ロックウール保温材
断熱材外表面温度 T_a	323K（=50℃）

表 4-4 熱交換器の設計結果

N_E	熱交換器台数	台	3
T_2	内管入口温度	K	743
T_3	内管出口温度	K	1214
$d_{E,in}$	内管内径	m	0.02
$t_{E,in}$	内管厚	m	0.001 （材質：SiC）
ε_E	内管の空間占有率	-	0.5
$n_{E,in}$	一台あたり内管本数	本/台	800
$N_{E,in}$	内管の総必要本数	本	2400
$F_{E,in}$	内管の摩擦損失	J/kg	1.13×10^3
$\Delta p_{E,in}$	内管の圧力損失	Pa	197
T_5	外管入口温度	K	1373
T_6	外管出口温度	K	873
$d_{E,out}$	外管の内径	m	0.9
$t_{E,out}$	外管厚	m	0.005 （材質：SiC）
L_E	管長	m	5.0
$t_{E,i}$	断熱材の厚さ	m	0.013
$F_{E,out}$	外管の摩擦損失	J/kg	825

表 4-5 昇温ヒータの設計条件

ヒータ台数 N_H	3 台
ヒータ一台あたりの内管数 n_H	800 本/台
ヒータ温度 T_H	1573（=1300℃）
内管材質	SiC
SiC の総括伝熱係数 U	20W/(m^2·K)
内管内径 $d_{H,in}$	0.02m
内管厚 $t_{H,in}$	0.001m
内管の空間占有率 ε_H	0.5
熱損失率上限	5%
外管材質	SiC
外管厚 $t_{H,out}$	0.005m
断熱材材質	ロックウール保温材
断熱材外表面温度 T_a	323K（=50℃）

表 4-6 昇温ヒータの設計結果

N_H	昇温ヒータ台数	台	3
T_H	ヒータ温度	K	1573
T_3	内管入口温度	K	1214
T_4	内管出口温度	K	1373
$d_{H,in}$	内管内径	m	0.02
$t_{H,in}$	内管厚	m	0.001（材質：SiC）
ε_H	内管の空間占有率	-	0.5
$n_{H,in}$	一台あたり内管本数	本/台	800
$N_{H,in}$	内管の総必要本数	本	2400
$F_{H,in}$	内管の摩擦損失	J/kg	346
$\Delta p_{H,in}$	内管の圧力損失	Pa	60.2
$d_{H,out}$	外管の内径	m	0.9
$t_{H,out}$	外管厚	m	0.005（材質：SiC）
L_H	管長	m	0.9
$t_{H,i}$	断熱材の厚さ	m	0.01
$F_{H,out}$	外管の摩擦損失	J/kg	195
$\Delta p_{H,out}$	外管の圧力損失	Pa	60.2
E_H	電力消費量	kWh	7.93×10^6

表 4-7 CVD 反応装置（二段配置型）の設計条件

内寸法（幅）W_D	2m
内寸法（高）H_D	1m
内寸法（長）L_D	25m
CVD 装置内温度 T_D	1373K
断熱材外表面温度 T_a	323K
内壁材質	焼結アルミナ
内壁厚 t_D	0.005m
熱損失率	5%
搬送ローラー直径 $d_{D,r}$	0.05
搬送ローラー間隔 $d_{D,i}$	0.1
搬送ローラー材質	焼結アルミナ

表 4-8 CVD 反応装置の設計結果

W_D	m	CVD 反応装置の内寸法（幅）	2
H_D	m	CVD 反応装置の内寸法（高）	1
L_D	m	CVD 反応装置の内寸法（長）	25
$n_{D,r}$	本/台	一台あたりの基板搬送ローラ本数	334
u_D	m/分	製膜速度	1
t_{Si}	m	製膜膜厚	100
$s_{D,s}$	m^2/h/台	CVD 反応装置一台あたりの処理能力	60
N_D	台	CVD 反応装置の必要台数	11
$t_{D,i}$	m	断熱材厚さ	0.8
E_D	kWh/年	CVD 反応装置の年間電力消費量	1.22×10^7

表 5-1 装置のライフサイクル分析に関する前提条件

外壁厚（材質：ステンレス）		0.001m
周辺装置乗数	エネルギー	2
	CO_2 排出量	2
	コスト	3
耐用年数		10 年
年経費率		0.15
消費電力	一次エネルギー換算係数	9.23MJ/kWh
	単価	12 円/kWh

表 5-2 各装置の仕様と年間電力消費量の整理

		流動層	熱交換器	加熱ヒータ	CVD	ポンプ 1	ポンプ 2	予熱電気炉	再加熱電気炉
台数[注]	台	2 (1)	4 (1)	4 (1)	14 (3)	2 (1)	4 (1)	14 (3)	14 (3)
長さ (高さ)	m	2.0	5.0	0.9	25			25	5
外管									
内径	m	1.6	0.9	0.9	2×1			2×1	2×1
厚さ	m	0.005	0.005	0.005	0.005			0.005	0.005
材質		SiC	SiC	SiC	アルミナ			アルミナ	アルミナ
内管		内管	内管	内管	ローラー			ローラー	ローラー
本数	本/台		800	800	334			334	70
内径	m		0.02	0.02	0.05			0.05	0.05
厚さ	m		0.001	0.001					
材質			SiC	SiC	アルミナ			アルミナ	SiC
断熱材									
厚さ	m	0.01	0.013	0.01	0.8			0.8	0.8
外壁									
厚さ	m	0.001	0.001	0.001	0.001			0.001	0.001
材質		SUS	SUS	SUS	SUS			SUS	SUS
重量	kg/台					42.6	5.0		
材質						SUS	SUS		
年間電力消費量	kWh/年			7.93×10^6	1.22×10^7	5.79×10^5	4.77×10^4	6.8×10^7	1.36×10^7

注) 括弧内は予備台数（内数）

表 5-3 製造設備一台あたりの重量、投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コスト

	材質	重量 [kg/台]	投入エネルギー [GJ/台]	CO_2排出量 [t-C/台]	投入コスト [10^6円/台]
流動層					
内壁	SiC	145	220	5.45	6.53
断熱材		12.7	8	0.19	0.08
外壁	SUS	102	21	0.46	1.84
分散板	SiC	23.1	35	0.87	1.04
計		282.8	284	6.96	9.48
熱交換器					
内管	SiC	607	923	22.80	27.32
外管	SiC	163	248	6.12	7.34
断熱材		18.8	11	0.28	0.11
外壁	SUS	118	24	0.53	2.12
計		906.8	1,206	29.73	36.89
昇温ヒータ					
内管	SiC	109	166	4.09	4.91
外管	SiC	29	44	1.09	1.31
断熱材		2.6	2	0.04	0.02
外壁	SUS	21.1	4	0.10	0.38
計		161.7	216	5.32	6.61
CVD反応装置					
内壁	アルミナ	3010	1,806	44.67	18.06
ローラ	アルミナ	5.25	3	0.08	0.03
断熱材		18500	11,100	274.54	111.00
外壁	SUS	2490	514	11.25	44.82
計		24005	13,423	330.54	173.91
予熱用電気炉					
内壁	アルミナ	3010	1,806	44.67	18.06
ローラ	アルミナ	5.25	3	0.08	0.03
断熱材		18500	11,100	274.54	111.00
外壁	SUS	2490	514	11.25	44.82
計		24005	13,423	330.54	173.91
再加熱用電気炉					
内壁	アルミナ	602	361	8.93	3.61
ローラ	SiC	633	962	23.78	28.49
断熱材		3700	2,220	54.91	22.20
外壁	SUS	498	103	2.25	8.96
計		5433	3,646	89.87	63.26
ポンプ1	SUS	42.6	9	0.19	0.77
ポンプ2	SUS	5	1	0.02	0.09

表 5-4 薄膜結晶 Si 太陽電池製造プロセスのライフサイクル分析の結果

（年間投入量、薄膜 Si ウェハ $1m^2$ あたり投入量）

	年間投入量			薄膜 Si ウェハ $1m^2$ あたり					
	Energy	CO_2	Cost	Energy		CO_2		Cost	
	[GJ/年]	[t-C/年]	[10^6円/年]	[MJ/m^2]		[$g\text{-}C/m^2$]		[円/m^2]	
設備製造									
流動層	**5.68E+01**	**1.39E+00**	**2.84E+00**	**1.14E-02**		**2.79E-01**		**5.69E-01**	
内壁	4.41E+01	1.09E+00	1.96E+00	8.82E-03		2.18E-01		3.92E-01	
断熱材	1.52E+00	3.77E-02	2.29E-02	3.05E-04	**0.0%**	7.54E-03	**0.0%**	4.57E-03	**0.1%**
外壁	4.21E+00	9.22E-02	5.51E-01	8.42E-04		1.84E-02		1.10E-01	
分散板	7.02E+00	1.74E-01	3.12E-01	1.40E-03		3.47E-02		6.24E-02	
熱交換器	**4.82E+02**	**1.19E+01**	**2.21E+01**	**9.65E-02**		**2.38E+00**		**4.43E+00**	
内管	3.69E+02	9.12E-00	1.64E+01	7.38E-02		1.82E+00		3.28E+00	
外管	9.91E+01	2.45E+00	4.40E+00	1.98E-02	**0.0%**	4.90E-01	**0.1%**	8.80E-01	**0.6%**
断熱材	4.51E+00	1.12E-01	6.77E-02	9.02E-04		2.23E-02		1.35E-02	
外壁	9.74E+00	2.13E-01	1.27E+00	1.95E-03		4.27E-02		2.55E-01	
昇温ヒータ	**8.63E+01**	**2.13E+00**	**3.96E+00**	**1.73E-02**		**4.25E-01**		**7.93E-01**	
内管	6.63E-01	1.64E+00	2.94E-00	1.33E-02	**0.0%**	3.28E-01	**0.0%**	5.89E-01	**0.1%**
外管	1.76E-01	4.36E-01	7.83E-01	3.53E-03		8.71E-02		1.57E-01	
断熱材	6.24E-01	1.54E-02	9.36E-03	1.25E-04		3.09E-03		1.87E-03	
外壁	1.74E+00	3.81E-02	2.28E-01	3.48E-04		7.63E-03		4.56E-02	
CVD 反応装置	**1.88E+04**	**4.63E+02**	**3.65E+02**	**3.76E+00**		**9.26E+01**		**7.30E+01**	
内壁	2.53E-03	6.25E+01	3.79E+01	5.06E-01	**1.7%**	1.25E+01	**2.7%**	7.59E+00	**10.2%**
ローラ	4.41E+00	1.09E-01	6.62E-02	8.82E-04		2.18E-02		1.32E-02	
断熱材	1.55E+04	3.84E-02	2.33E+02	3.11E+00		7.69E+01		4.66E+01	
外壁	7.20E-02	1.58E+01	9.41E+01	1.44E-01		3.15E-00		1.88E+01	
予熱用電気炉	**1.88E+04**	**4.63E+02**	**3.65E+02**	**3.76E+00**		**9.26E+01**		**7.30E+01**	
内壁	2.53E+03	6.25E+01	3.79E+01	5.06E-01	**1.7%**	1.25E+01	**2.7%**	7.59E-00	**10.2%**
ローラ	4.41E+00	1.09E-01	6.62E-02	8.82E-04		2.18E-02		1.32E-02	
断熱材	1.55E+04	3.84E-02	2.33E+02	3.11E+00		7.69E+01		4.66E+01	
外壁	7.20E+02	1.58E+01	9.41E+01	1.44E-01		3.15E+00		1.88E+01	
再加熱用電気炉	**5.10E+03**	**1.26E+02**	**1.33E+02**	**1.02E+00**		**2.52E+01**		**2.66E+01**	
内壁	5.06E+02	1.25E+01	7.59E+00	1.01E-01	**0.5%**	2.50E+00	**0.7%**	1.52E+00	**3.7%**
ローラ	1.35E+03	3.33E+01	5.98E+01	2.69E-01		6.66E+00		1.20E-01	
断熱材	3.11E+03	7.69E+01	4.66E+01	6.22E-01		1.54E+01		9.32E+00	
外壁	1.44E+02	3.15E+00	1.88E+01	2.88E-02		6.30E-01		3.76E+00	
ポンプ 1	**1.76E+00**	**3.85E-02**	**2.30E-01**	**3.52E-04**	**0.0%**	**7.70E-03**	**0.0%**	**4.60E-02**	**0.0%**
ポンプ 2	**4.13E-01**	**9.04E-03**	**5.40E-02**	**8.26E-05**	**0.0%**	**1.81E-03**	**0.0%**	**1.08E-02**	**0.0%**
設備製造計	**4.33E+04**	**1.07E+03**	**8.92E+02**	**8.66E+00**	**3.8%**	**2.13E+02**	**6.3%**	**1.78E+02**	**24.9%**
設備運転	**9.42E+05**	**1.02E+04**	**1.22E+03**	**1.88E+02**	**83.1%**	**2.04E+03**	**60.2%**	**2.45E+02**	**34.2%**
昇温ヒータ	7.32E+04	7.93E+02	9.52E+01	1.46E+01	6.5%	1.59E+02	4.7%	1.90E+01	2.7%
CVD 反応装置	1.13E-05	1.22E+03	1.46E-02	2.25E+01	9.9%	2.44E-02	7.2%	2.93E+01	4.1%
予熱用電気炉	6.28E+05	6.80E+03	8.16E-02	1.26E+02	55.4%	1.36E+03	40.1%	1.63E+02	22.8%
再加熱用電気炉	1.23E+05	1.33E+03	1.60E-02	2.46E+01	10.8%	2.66E+02	7.8%	3.19E-01	4.5%
ポンプ 1	5.34E+03	5.79E+01	6.95E-00	1.07E+00	0.5%	1.16E+01	0.3%	1.39E-00	0.2%
ポンプ 2	4.40E+02	4.77E-00	5.72E-01	8.81E-02	0.0%	9.54E-01	0.0%	1.14E-01	0.0%
投入材料	**1.48E+05**	**5.67E+03**	**1.06E+03**	**2.96E+01**	**13.0%**	**1.13E+03**	**33.5%**	**2.12E+02**	**29.6%**
金属 Si	2.78E+04	2.70E+03	2.60E+02	5.56E+00	2.5%	5.41E+02	16.0%	5.20E+01	7.3%
基板	1.20E+05	2.97E+03	8.00E+02	2.40E+01	10.6%	5.94E+02	17.5%	1.60E+02	22.4%
人件費			**4.00E+02**	**0.00E+00**	**0.0%**	**0.00E+00**	**0.0%**	**8.00E+01**	**11.2%**
合計	**1.13E+06**	**1.69E+04**	**3.58E+03**	**2.27E+02**	**100.0%**	**3.39E+03**	**100.0%**	**7.15E+02**	**100.0%**

表 5-5 薄膜結晶 Si 太陽電池製造プロセスのライフサイクル分析の結果

（セル 1 枚あたり投入量、モジュール 1W あたり投入量）

	セル1枚あたり						モジュール1Wあたり					
	Energy [MJ/cell]		CO_2 [g-C/cell]		Cost [円/cell]		Energy [MJ/W]		CO_2 [g-C/W]		Cost [円/W]	
設備製造												
流動層	**4.74E-04**	**0.0%**	**1.16E-02**	**0.0%**	**2.37E-02**	**0.0%**	**6.17E-05**	**0.0%**	**1.51E-03**	**0.0%**	**3.08E-03**	**0.0%**
内壁	3.67E-04		9.08E-03		1.63E-02		4.78E-05		1.18E-03		2.12E-03	
断熱材	1.27E-05		3.14E-04		1.91E-04		1.65E-06		4.09E-05		2.48E-05	
外壁	3.51E-05		7.68E-04		4.59E-03		4.57E-06		1.00E-04		5.98E-04	
分散板	5.85E-05		1.45E-03		2.60E-03		7.62E-06		1.88E-04		3.38E-04	
熱交換器	**4.02E-03**	**0.0%**	**9.91E-02**	**0.0%**	**1.84E-01**	**0.1%**	**5.23E-04**	**0.0%**	**1.29E-02**	**0.0%**	**2.40E-02**	**0.0%**
内管	3.08E-03		7.60E-02		1.37E-01		4.00E-04		9.90E-03		1.78E-02	
外管	8.26E-04		2.04E-02		3.67E-02		1.08E-04		2.66E-03		4.78E-03	
断熱材	3.76E-05		9.30E-04		5.64E-04		4.90E-06		1.21E-04		7.34E-05	
外壁	8.12E-05		1.78E-03		1.06E-02		1.06E-05		2.31E-04		1.38E-03	
昇温ヒータ	**7.19E-04**	**0.0%**	**1.77E-02**	**0.0%**	**3.30E-02**	**0.0%**	**9.36E-05**	**0.0%**	**2.31E-03**	**0.0%**	**4.30E-03**	**0.0%**
内管	5.52E-04		1.36E-02		2.45E-02		7.19E-05		1.78E-03		3.19E-03	
外管	1.47E-04		3.63E-03		6.53E-03		1.91E-05		4.73E-04		8.50E-04	
断熱材	5.20E-06		1.29E-04		7.80E-05		6.77E-07		1.67E-05		1.02E-05	
外壁	1.45E-05		3.18E-04		1.90E-03		1.89E-06		4.14E-05		2.47E-04	
CVD反応装置	**1.57E-01**	**1.0%**	**3.86E+00**	**1.8%**	**3.04E+00**	**1.7%**	**2.04E-02**	**0.4%**	**5.02E-01**	**0.7%**	**3.96E-01**	**0.5%**
内壁	2.11E-02		5.21E-01		3.16E-01		2.74E-03		6.79E-02		4.12E-02	
ローラ	3.68E-05		9.09E-04		5.51E-04		4.79E-06		1.18E-04		7.18E-05	
断熱材	1.30E-01		3.20E+00		1.94E+00		1.69E-02		4.17E-01		2.53E-01	
外壁	6.00E-03		1.31E-01		7.84E-01		7.81E-04		1.71E-02		1.02E-01	
予熱用電気炉	**1.57E-01**	**1.0%**	**3.86E+00**	**1.8%**	**3.04E+00**	**1.7%**	**2.04E-02**	**0.4%**	**5.02E-01**	**0.7%**	**3.96E-01**	**0.5%**
内壁	2.11E-02		5.21E-01		3.16E-01		2.74E-03		6.79E-02		4.12E-02	
ローラ	3.68E-05		9.09E-04		5.51E-04		4.79E-06		1.18E-04		7.18E-05	
断熱材	1.30E-01		3.20E+00		1.94E+00		1.69E-02		4.17E-01		2.53E-01	
外壁	6.00E-03		1.31E-01		7.84E-01		7.81E-04		1.71E-02		1.02E-01	
再加熱用電気炉	**4.25E-02**	**0.3%**	**1.05E+00**	**0.5%**	**1.11E+00**	**0.6%**	**5.54E-03**	**0.1%**	**1.37E-01**	**0.2%**	**1.44E-01**	**0.2%**
内壁	4.21E-03		1.04E-01		6.32E-02		5.49E-04		1.36E-02		8.23E-03	
ローラ	1.12E-02		2.77E-01		4.98E-01		1.46E-03		3.61E-02		6.49E-02	
断熱材	2.59E-02		6.41E-01		3.89E-01		3.37E-03		8.34E-02		5.06E-02	
外壁	1.20E-03		2.63E-02		1.57E-01		1.56E-04		3.42E-03		2.04E-02	
ポンプ1	**1.47E-05**	**0.0%**	**3.21E-04**	**0.0%**	**1.92E-03**	**0.0%**	**1.91E-06**	**0.0%**	**4.18E-05**	**0.0%**	**2.50E-04**	**0.0%**
ポンプ2	**3.44E-06**	**0.0%**	**7.53E-05**	**0.0%**	**4.50E-04**	**0.0%**	**4.48E-07**	**0.0%**	**9.81E-06**	**0.0%**	**5.86E-05**	**0.0%**
設備製造 計	**3.61E-01**	**2.4%**	**8.89E+00**	**4.2%**	**7.44E+00**	**4.2%**	**4.70E-02**	**0.9%**	**1.16E+00**	**1.6%**	**9.68E-01**	**1.2%**
設備運転	**7.85E+00**	**51.2%**	**8.50E+01**	**40.3%**	**1.02E+01**	**5.8%**	**1.02E+00**	**20.7%**	**1.11E+01**	**14.9%**	**1.33E+00**	**1.6%**
昇温ヒータ	6.10E-01	4.0%	6.61E+00	3.1%	7.93E-01	0.4%	7.94E-02	1.6%	8.60E-01	1.2%	1.03E-01	0.1%
CVD反応装置	9.38E-01	6.1%	1.02E+01	4.8%	1.22E+00	0.7%	1.22E-01	2.5%	1.32E+00	1.8%	1.59E-01	0.2%
予熱用電気炉	5.23E+00	34.1%	5.67E+01	26.9%	6.80E+00	3.9%	6.81E-01	13.8%	7.38E+00	9.9%	8.85E-01	1.1%
再加熱用電気炉	1.02E+00	6.7%	1.11E+01	5.3%	1.33E+00	0.8%	1.33E-01	2.7%	1.44E+00	1.9%	1.73E-01	0.2%
ポンプ1	4.45E-02	0.3%	4.83E-01	0.2%	5.79E-02	0.0%	5.80E-03	0.1%	6.28E-02	0.1%	7.54E-03	0.0%
ポンプ2	3.67E-03	0.0%	3.98E-02	0.0%	4.77E-03	0.0%	4.78E-04	0.0%	5.18E-03	0.0%	6.21E-04	0.0%
投入材料	**1.23E+00**	**8.0%**	**4.73E+01**	**22.4%**	**8.83E+00**	**5.0%**	**1.60E-01**	**3.2%**	**6.15E+00**	**8.3%**	**1.15E+00**	**1.4%**
金属Si	2.32E-01	1.5%	2.25E+01	10.7%	2.17E+00	1.2%	3.02E-02	0.6%	2.93E+00	4.0%	2.82E-01	0.3%
基板	1.00E+00	6.5%	2.47E+01	11.7%	6.67E+00	3.8%	1.30E-01	2.6%	3.22E+00	4.3%	8.68E-01	1.0%
人件費	**0.00E+00**	**0.0%**	**0.00E+00**	**0.0%**	**3.33E+00**	**1.9%**	**0.00E+00**	**0.0%**	**0.00E+00**	**0.0%**	**4.34E-01**	**0.5%**
薄膜Siシート合計	**9.44E+00**	**61.5%**	**1.41E+02**	**67.0%**	**2.98E+01**	**16.9%**	**1.23E+00**	**24.8%**	**1.84E+01**	**24.8%**	**3.88E+00**	**4.7%**
セル製造	5.90E+00	38.5%	6.96E+01	33.0%	1.47E+02	83.1%	7.68E-01	15.5%	9.06E+00	12.2%	1.91E+01	23.1%
セル合計	**1.53E+01**	**100%**	**2.11E+02**	**100%**	**1.76E+02**	**100%**	**2.00E+00**	**40.4%**	**2.74E+01**	**37.0%**	**2.30E+01**	**27.8%**
							モジュール組立	2.95E+00	59.6%	4.68E+01	63.0%	5.98E+01	72.2%
							モジュール合計	**4.95E+00**	**100%**	**7.42E+01**	**100%**	**8.28E+01**	**100%**

表 6-1 薄膜 Si ウェハの投入エネルギー量、CO_2 排出量
および投入コストに占める各投入要素の構成

	Energy [MJ/m^2]		CO_2 [g-C/m^2]		Cost [円/m^2]	
設備製造						
CVD 装置	4	2%	93	3%	73	10%
予熱用電気炉	4	2%	93	3%	73	10%
再加熱用電気炉	1	0%	25	1%	27	4%
その他の装置	0	0%	3	0%	6	1%
設備運転						34%
CVD 装置	23	10%	244	7%	29	4%
予熱用電気炉	126	55%	1,360	40%	163	23%
再加熱用電気炉	25	11%	266	8%	32	4%
その他の装置	16	7%	171	5%	21	3%
金属 Si	6	2%	541	16%	52	7%
基板	24	11%	594	18%	160	22%
人件費					80	11%
計	227	100%	3,389	100%	715	100%

表 6-2 薄膜結晶 Si 太陽電池モジュール 1W あたりの投入エネルギー、
CO_2 排出量および投入コスト（poly-Si 太陽電池の Case3-1GW との比較）

	Energy [MJ/W]				CO_2 [g-C/W]				Cost [円/W]			
	poly-Si Case3-1GW		薄膜Si		poly-Si Case3-1GW		薄膜Si		poly-Si Case3-1GW		薄膜Si	
SOG-Si製造	3.20	55%			52.0	57%			13.7	30%		
ウェハ製造	1.32		1.23	25%	21.5		18.4	25%	19.6		3.9	5%
セル製造	0.77	9%	0.77	16%	9.1	7%	9.1	12%	19.1	17%	19.1	23%
モジュール組立	2.95	36%	2.95	60%	46.8	36%	46.8	63%	59.8	53%	59.8	72%
合計	8.23	100%	4.95	100%	129.3	100%	74.2	100%	112.1	100%	82.8	100%

表 6-3 薄膜結晶 Si 太陽電池を用いた住宅用「逆潮流あり/蓄電池なし」システムのライフサイクル分析結果（poly-Si 太陽電池の Case3-1GW 分析ケースとの比較）

分析ケース	poly-Si/Case3-1GW			薄膜結晶Si		
モジュール効率	0.17			0.17		
システム容量	3.5 kW			3.5 kW		
年間日射量	1295 kWh/m²/年			1295 kWh/m²/年		
モジュール面積	20.6 m²			20.6 m²		
有効発電電力量	3,795 kWh/年			3,795 kWh/年		
(一次エネルギー換算)	36.9 GJ/年			36.9 GJ/年		
耐用年数	20.0 年			20.0 年		
CO_2排出削減可能量	675.5 kg-C/年			675.5 kg-C/年		
回収可能コスト	94.3 千円/年			94.3 千円/年		
エネルギー投入量とEPT	投入量	EPT		総投入量	EPT	
	GJ	年		GJ	年	
モジュール	28.8	0.78	75%	17.3	0.47	64%
架台	5.1	0.14	13%	5.1	0.14	19%
パワーコンディショナ	1.7	0.05	5%	1.7	0.05	7%
配線材料	2.8	0.08	8%	2.8	0.08	11%
合計	38.5	1.04	100%	27.0	0.73	100%
CO_2排出量とCO2PT	排出量	CO2PT		総排出量	CO2PT	
	kg-C	年		kg-C	年	
モジュール	453	0.67	70%	260	0.38	58%
架台	112	0.17	18%	112	0.17	26%
パワーコンディショナ	27	0.04	4%	27	0.04	6%
配線材料	47	0.07	7%	47	0.07	11%
合計	639	0.95	100%	446	0.66	100%
投入コストとCPT	投入コスト	年経費		初期コスト	年経費	
	千円	千円/年		千円	千円/年	
モジュール	577			426		
架台/配線材料	208			208		
設置工事	23			23		
パワーコンディショナ	206			206		
修繕･保守費用		6.7			5.7	
合計	1,014	7		863	6	
CPT [年]	11.6			9.7		
発電コスト	年経費	発電コスト		年経費	発電コスト	
	円/年	円/kWh		円/年	円/kWh	
モジュール	3.88E+04	10.2	52%	2.87E+04	7.55	45%
架台/配線材料	1.40E+04	3.7	19%	1.40E+04	3.69	22%
設置工事	1.51E+03	0.4	2%	1.51E+03	0.40	2%
パワーコンディショナ	1.38E+04	3.6	18%	1.38E+04	3.64	22%
修繕･保守費用	6.74E+03	1.8	9%	5.72E+03	1.51	9%
合計	7.49E+04	19.7	100%	6.37E+04	16.79	100%
CO_2排出原単位	総排出量	原単位		総排出量	原単位	
	kg-C	g-C/kWh		kg-C	g-C/kWh	
モジュール	453	5.96	71%	260	3.42	58%
架台	112	1.48	18%	112	1.48	25%
パワーコンディショナ	27	0.36	4%	27	0.36	6%
配線材料	47	0.62	7%	47	0.62	11%
合計	639	8.42	100%	446	5.88	100%

表 6-4 生産規模を 10GW とした場合の薄膜結晶 Si ウェハ $1m^2$ あたりの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コスト

	投入エネルギー	CO_2 排出量	投入コスト
	MJ/m^2	$g\text{-}C/m^2$	円/m^2
設備製造	6.9	169.5	141.8
設備運転	149.6	1621.3	194.6
投入材料	29.6	1134.4	212.0
人件費			8.0
合計	186.1	2925.2	556.3

表 6-5 生産規模を 10GW/年とした場合の薄膜結晶 Si 太陽電池モジュール 1W あたりの投入エネルギー、CO_2 排出量および投入コスト

	投入エネルギー	CO_2 排出量	投入コスト
	[MJ/Wl]	[g-C/W]	[円/W]
薄膜結晶Siウェハ	1.01	15.9	3.0
セル製造	0.77	9.0	18.4
モジュール製造	2.95	46.8	59.6
合計	4.73	71.7	81.0

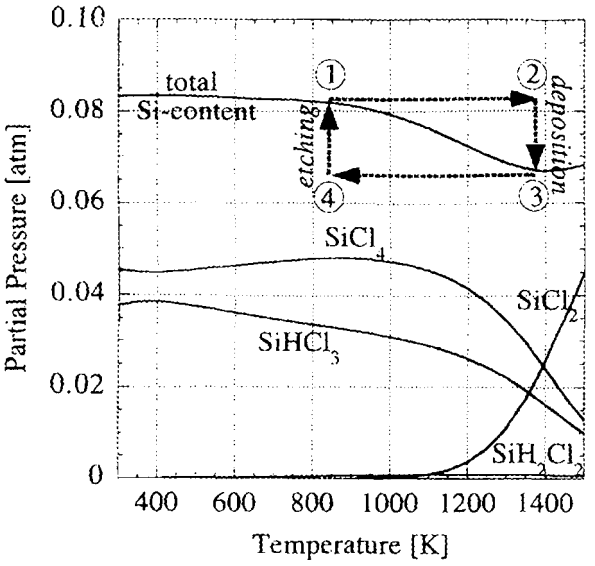


図 2 -1 Si を含むガスの分圧と温度の関係と
リサイクルプロセス

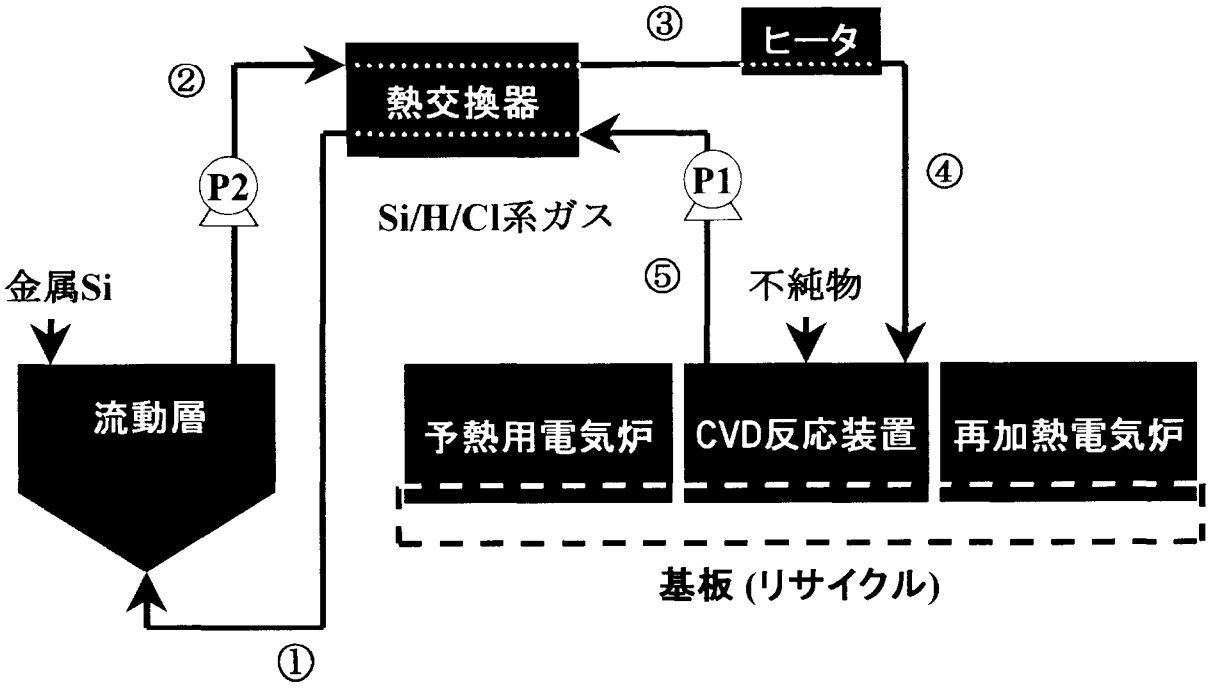


図 2-2 本章で提案する薄膜結晶 Si 太陽電池の製造プロセスフロー

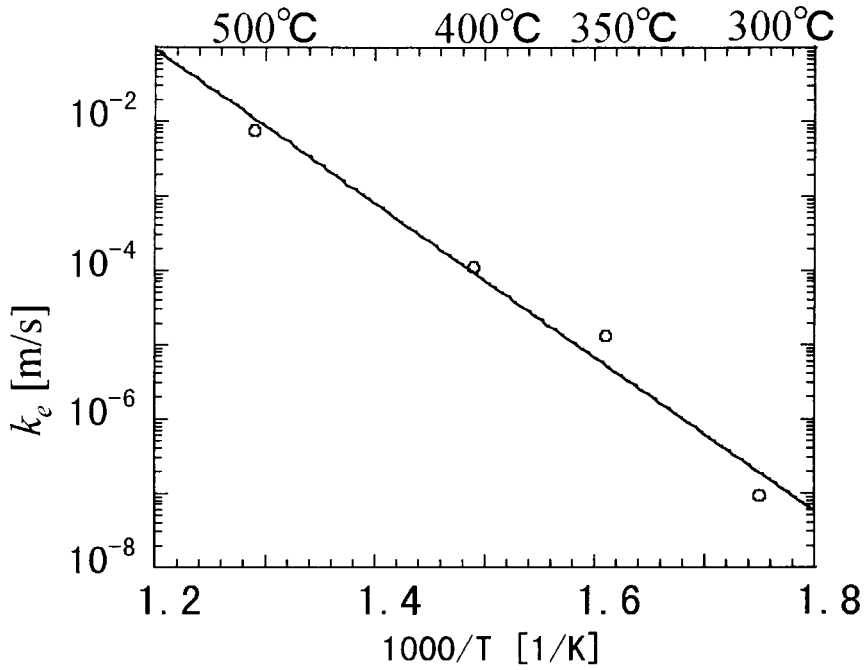


図 3-1 エッチング反応における表面反応速度のアレニウスプロット

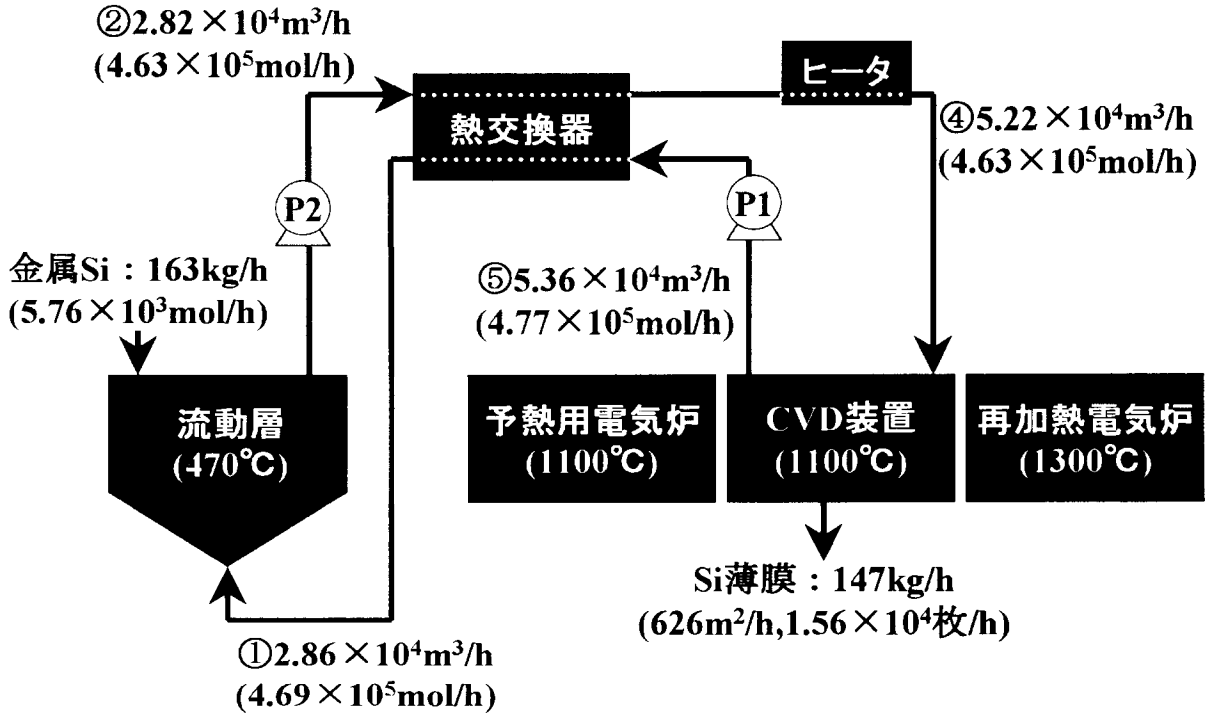


図 3-2 薄膜結晶 Si 太陽電池製造プロセスにおける一時間あたりの物質の流れ

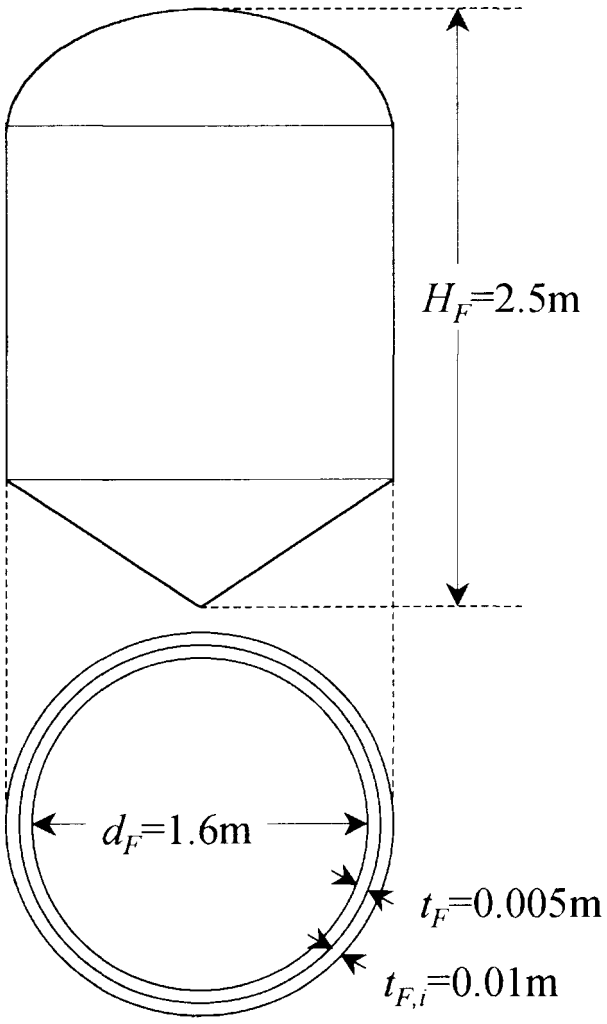


図 4-1 設計によって得た流動層の

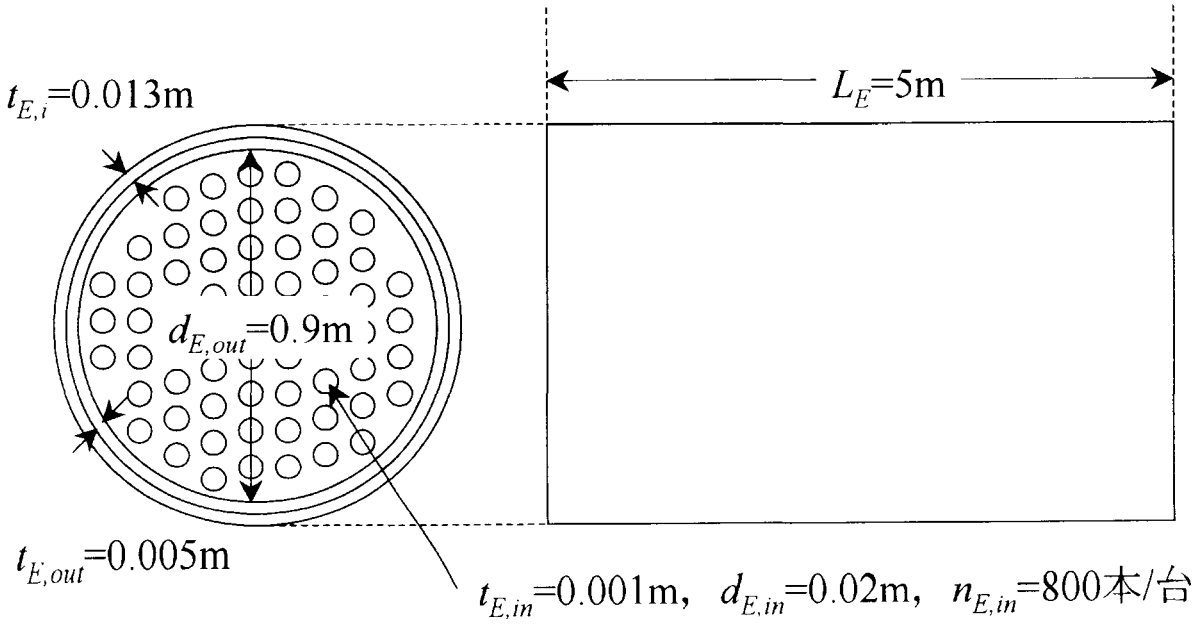


図 4-2 設計によって得た熱交換器の寸法

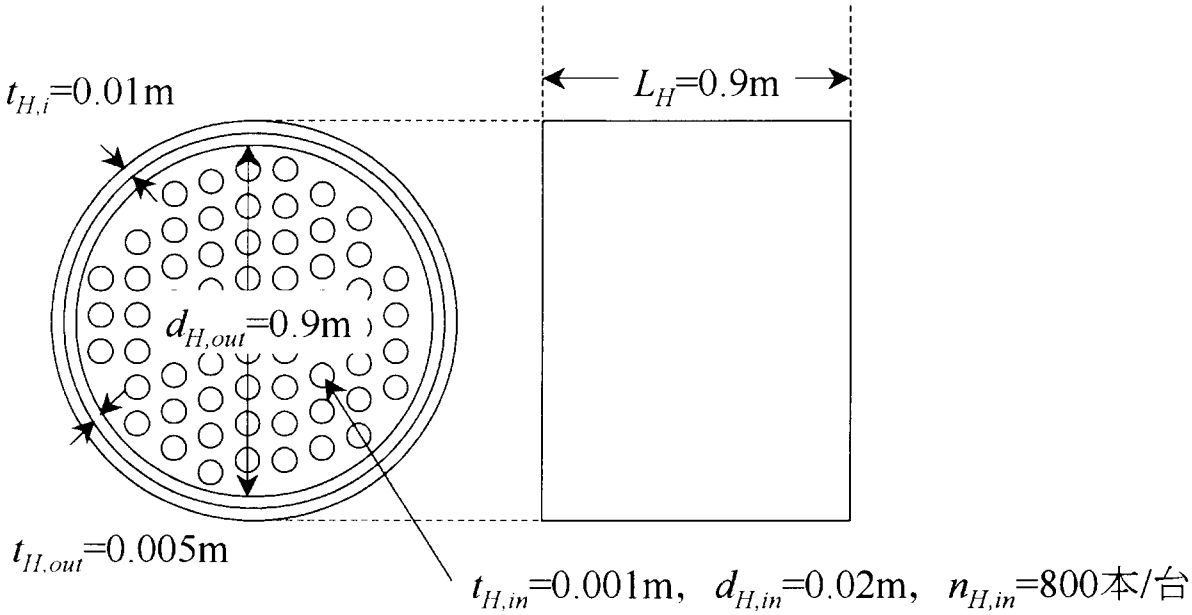


図 4-3 設計によって得た昇温ヒータの寸法

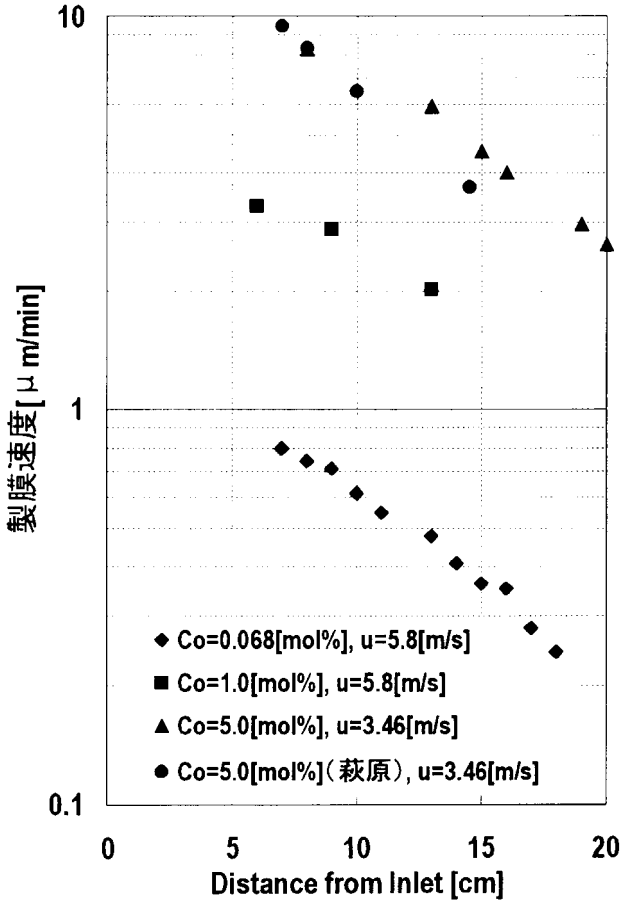


図 4-4 反応器からの入口距離
と製膜速度に関する実験データ

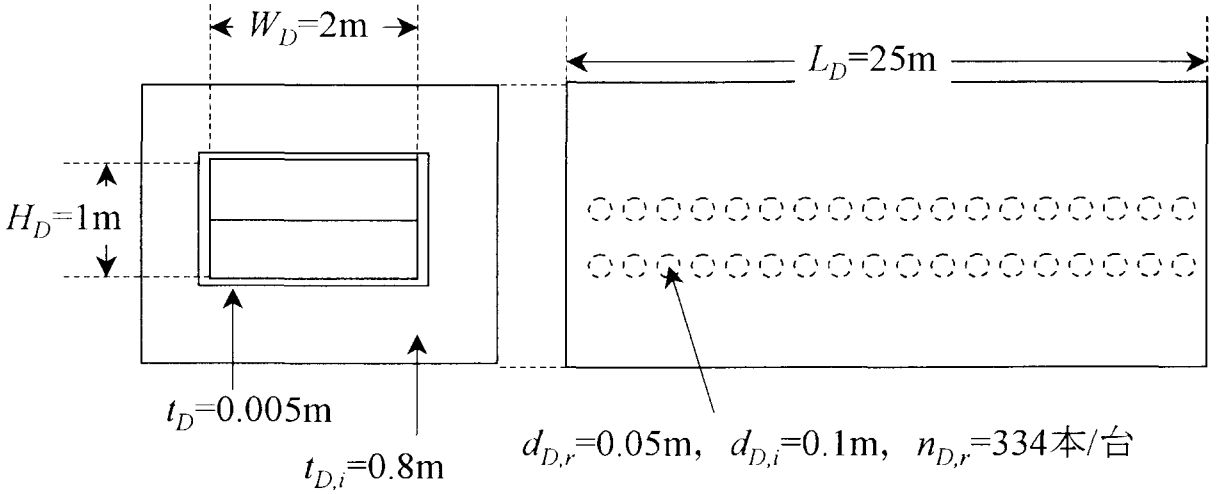


図 4-5 設計によって得た CVD 反応装置の寸法

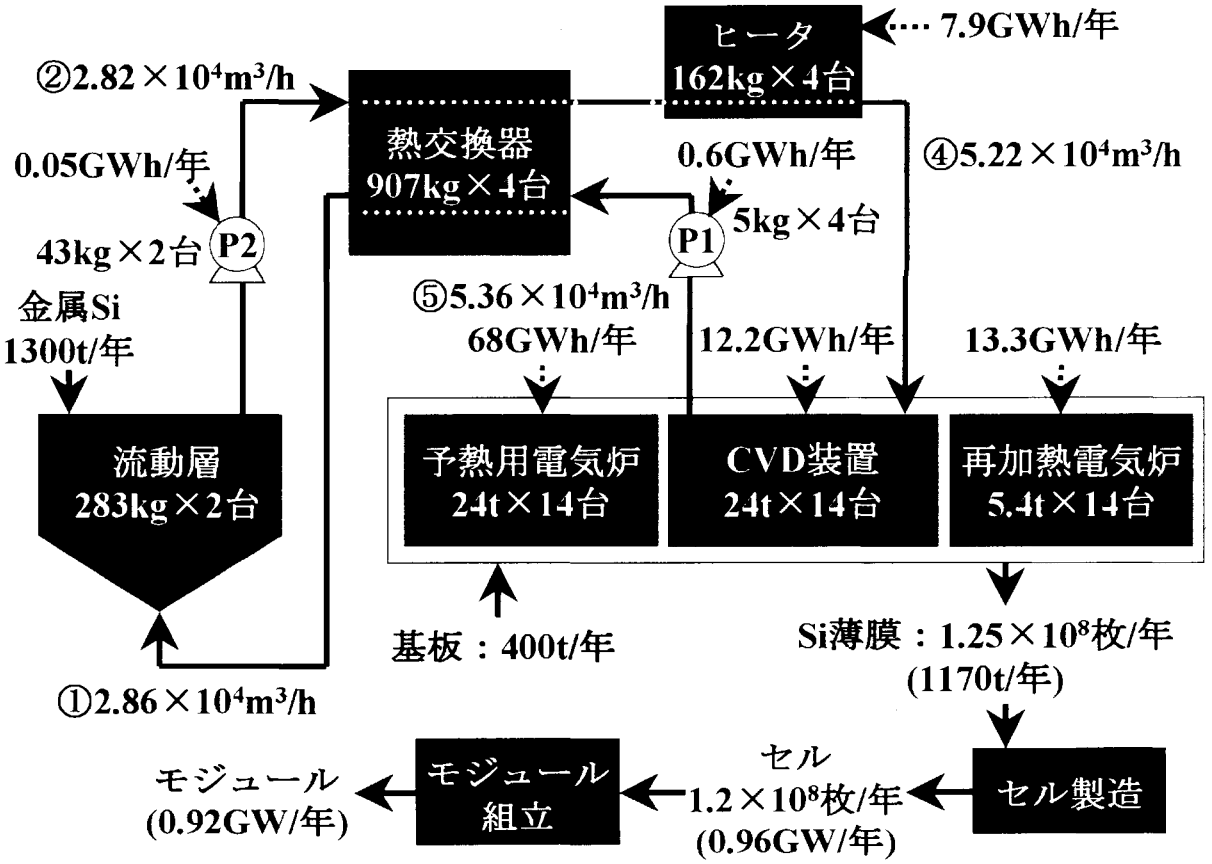


図 5-1 プロセス設計によって求めた装置の重量、台数、電力消費量と物質の流れ

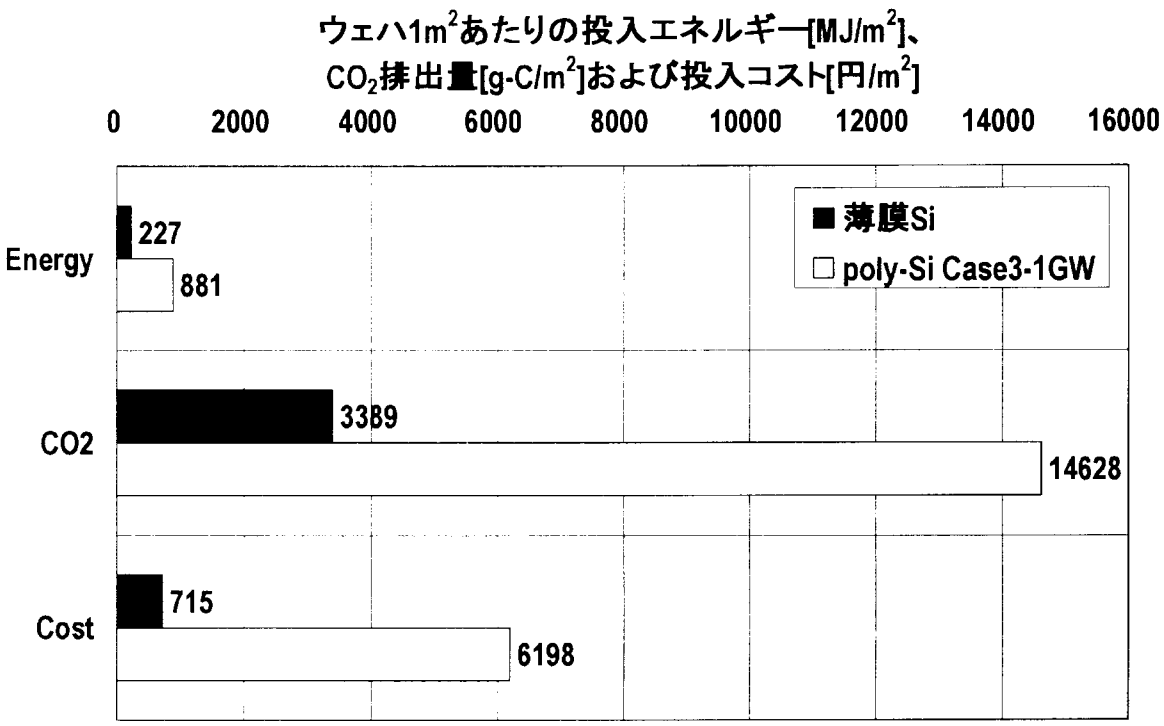


図 6-1 薄膜結晶 Si ウェハと poly-Si ウェハの投入エネルギー、
CO_2 排出量および投入コストの比較結果

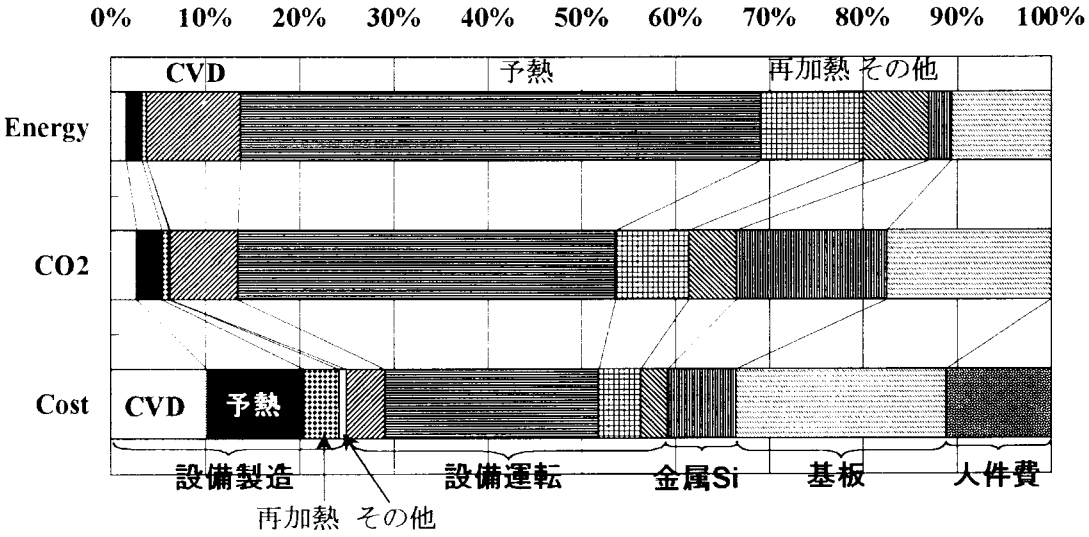


図 6-2 薄膜 Si ウェハの投入エネルギー量、CO_2 排出量および投入コストに占める各投入要素の構成

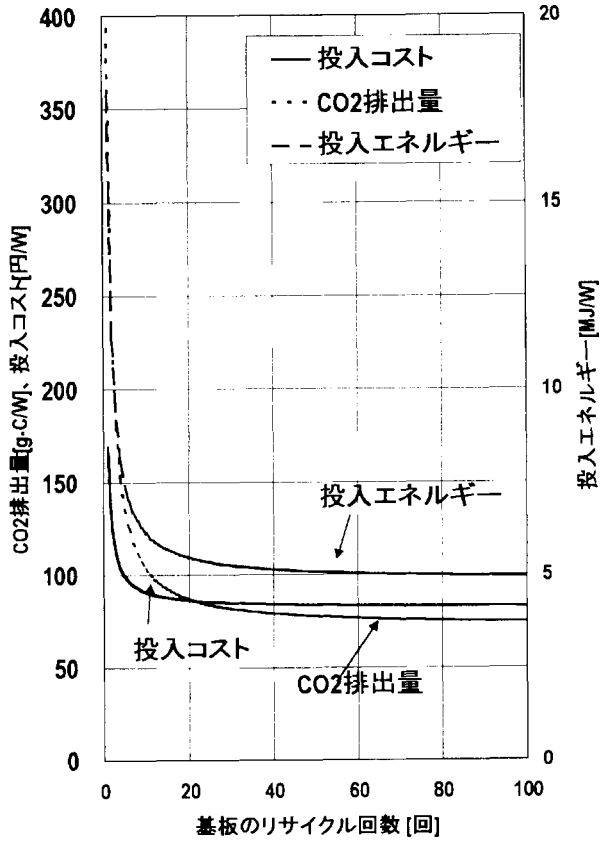


図 6-3 基板のリサイクル回数による投入エネルギー、CO_2排出量および投入コストの変化

平成 10 年度　概念検討報告書

水素燃焼用触媒材料の調査と触媒燃焼システムの検討

平成１１年２月

九州大学

水素の触媒燃焼に関する検討

１．はじめに

現在の国内の化学工業原料と燃料の殆どは石油に依存している。石油は地域性の強い資源で日本では特にその依存度が高い。また石油は同時に政治的戦略に利用される性格が強い資源でもあるので石油に対する依存度の高い日本では、価格や供給量の不安定性がつねにつきまとう。公害問題と二度の石油危機と数次に亙る中東戦争を経た結果、石油に代替または補完する資源の開発・創製は現代の重大な課題となった。主要エネルギー技術は産業革命以来、石炭－石油と変遷をしてきたが、現在の複合化する環境汚染や廃棄物問題等を考慮した場合、化石エネルギーよりも太陽光、自然流体エネルギー(風力・波力)などの利用は一つの理想と考えられる。しかし太陽エネルギーは受光量は現在の化石燃料需要をはるかに上回るが単位面積当たりのエネルギー密度が希薄であり、また日本では太陽の日射量や自然流体は季節的な変化が激しく、定常的なエネルギー供給についてはにわかに見通しは立たないのが現況である。それらに移行するまでの一時的な技術として核エネルギーは必須であるが、安全性と廃棄物に問題を残しており、現在に於いてエネルギー産業の中心にはやはり成りにくいのが実状である。

21世紀を含めたエネルギー政策の再構築を検討していく上で、新規エネルギーの創製は数十年前から行われている。次世代のエネルギーには(１)可搬性、(２)多方面への応用性、(３)利用効率、(４)環境調和性、(５)安全性、(６)経済性等に優れることが考慮せられねばならない。エネルギー(Energy)、環境(Environment)、経済(Economy)の3Eを中心とするトライレンマに対し、明確にその解決－特に地球環境保全に対応し得るエネルギー利用の効率化と最適配置－が要求される。現在、その種々のエネルギー源の中で水素が注目されている。水素は化石燃料とは異なり水の分解や化石燃料の改質などにより得られる二次燃料であるが、資源的に制約のない水または化石燃料の中で供給安定性が高く、石炭や石油などの他の化石燃料と比較して、硫黄分を全く含まず環境負荷が小さい天然ガスの改質などから得ることができる。現況では脱石油に変わるエネルギーとして石炭・原子力・天然ガスが挙げられているが、水素燃料の普及によって環境保全とエネルギー政策に貢献できると考えられ、国内の水素燃料に対する関心はますます高まっている。

２．本研究の目的

水素は最終燃焼物が水であり、硫黄酸化物、窒素酸化物、炭素酸化物の環境汚染物質やＨＣなどの未燃物質を発生しないため、クリーンな燃料の最右翼に挙げられる。炭化水素系燃料と比較して水素は容積あたりの発熱量は小さいが、質量あたりの発熱量が高い特徴を有する。ま

た可燃範囲が非常に広く希薄燃焼が可能である。固体材料表面上での表面化学反応に優れているので触媒燃焼への応用が期待されている。また熱機関以外への応用として燃料電池のような水素や炭化水素の持つ化学エネルギーを直接利用する研究も積極的にされている。最近のエネルギー利用技術の一つにガスタービンやボイラ、燃焼炉などを組み合わせるコジェネレーション(熱電併給; CGS)が注目されている。これは天然ガスなどの化石燃料を燃焼させて得られる高温の熱を熱機関で動力化し、温度を下げて排出された熱を熱として用いる方法で、従来のCGSはボイラと蒸気タービンで発電と熱を賄う500℃程度の設備であるが、熱効率の面からみるとできるだけ高い温度から熱機関を利用することが望ましい。その為タービン入口ガス温度を上げる研究が盛んに為されている。しかし小型ガスタービンでは燃焼器の構成機器が小型になることから冷却機構が難しい為、自ずと構成材料の耐熱限界以下に抑えられる。その為、最近では高い燃焼効率とNOxの発生を抑制できることから高温触媒燃焼技術が注目され、天然ガスガスタービンへの応用が研究されている。本研究では水素燃料を用いる小型ガスタービンの触媒燃焼技術の応用についてそのシステム構築に関する知見をまとめた。まず最初に触媒燃焼について述べ、次に現在までに報告されている触媒燃焼を利用したガスタービン(天然ガス)の問題点について検討した。その次に触媒燃焼に要求される触媒材料の方向性について検討し、最後に水素を燃料とする場合のシステムの方向性についてまとめた。またガスタービンサイクルの効率の向上について、等温・膨張燃焼が有する潜在性について現在の燃焼サイクルと比較して、熱力学的見地から考察した。

3．触媒燃焼

触媒燃焼[1-4]は、炭化水素や含酸素化合物、水素、一酸化炭素などの燃焼反応を触媒を用いて通常の火炎燃焼よりも低温で効果的に進行させる方法で、生成物は全てCO_2, H_2Oとなる完全酸化反応である。応用としては排ガス中の未燃ガス、有害物質、悪臭物質の除去・無害化などの環境浄化用を目的とするものと、種々の民生用加熱機器、暖房用ヒーター、熱機関用燃焼器などの熱発生(回収)を目的とするものの2種がある。使用温度域によって低温(室温～300℃)、中温(300～800℃)、高温(800℃以上)に分類される(Table 1)。触媒燃焼を利用した点火装置、燃

Table 1 Applications of catalytic combustion

Operation Temp.	Applications
300°C and below	Radiation heater, Body warmer, Hydrogen combustor, Deodorizer of regrigeator, Gas sensor
300 - 800°C	IR combustion dryer, NOx free combustor, Soldering iron, Exhaust purifier of gasoline-powered vehicle, Smoke remover of wood stove, Exhaust purifier of industrial combustor, Paticulate filter of diesel-powered vehicle
800°C and up	Boiler, Gas turbine, CO_2 laser

焼による温度上昇を検出する可燃性ガスセンサ、ストーブの排ガス浄化、アイロン、ドライヤー、ヒーターなどの加熱機器は身近に見られる実用例である。特に最近では有害な溶媒や塗料、未燃排ガス中の揮発性有機化合物の燃焼除去や後述のガスタービン燃焼器などへの応用が期待されている。触媒燃焼の技術的な特徴を火炎燃焼と比較すると次のようにな利点が挙げられる[2,5-8]。

（1）　燃焼温度が低くNOx発生量が少ない
（2）　希薄ガスを燃焼できる
（3）　赤外線放射が多い
（4）　燃焼速度が大きく、燃焼効率も高い
（5）　火炉容積を小型化できる

上記のような利点を有する一方、問題としては以下のようなものがある。

（1）　燃焼負荷が小さく、燃焼温度が低い
（2）　気体または液体燃料以外の燃焼は難しい
（3）　触媒の劣化損耗による取り替えが必要
（4）　触媒の価格が高い

3－1．低(中)温触媒燃焼

触媒燃焼バーナー(触媒バーナー)は触媒燃焼の原理によって炎を発生させずに供給燃料を燃焼させ、その燃焼熱を触媒から直接赤外線として、放射させるように構成した新しい異相燃焼バーナーである[9]。この触媒バーナーは火災安全性、無公害性、省エネルギー性が注目されている。Fig. 1に示すように、触媒バーナーの内部構成は最表面の保持金網の中に触媒マットがあり、さらにその内側に保温材マットがある。保温材内部には触媒層を燃焼開始温度に予熱するための電熱ヒーターが組み込まれて、その奥にガスの分散管がある。このバーナーは燃焼に必要な空気の全量

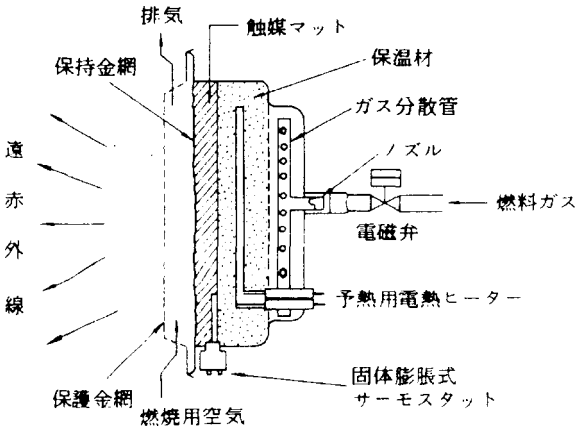


Figure 1 Schematic illustration of catalytic heater.

を外気からの拡散によって取り込む拡散空気燃焼方式である。この方法では燃焼反応は触媒層の全面で行われる為、従来の赤外線バーナーと比べて二倍近い赤外線放射効率が得られる。熱効率を上げるためには、活性な触媒の開発が必要であり、Pd-Pt-アルミナファイバーが優れた活性と寿命を示す。

触媒バーナーに関しては水素の触媒燃焼も研究されている。暖房システム、調理システム、塗料、プラスチックなどの有機化合物の乾燥、触媒、製薬工業における乾燥、加熱および道路暖房用には、低温の水素触媒燃焼が特に有用である。水素の低温触媒燃焼には次のような特徴がある。

（1）　水素供給割合を制御して室温から500℃までの要求温度を維持できる
（2）　触媒によっては予熱を必要とせず常温から直ちに燃焼を開始する
（3）　広い発熱量範囲を取れる
（4）　火災・爆発の危険およびNOxの放出がない
（5）　火炎燃焼範囲外の希薄な燃料の燃焼ができる
（6）　Pt, Pd等の貴金属だけでなくCo, Mn等の卑金属でも高い燃焼活性が得られる
（7）　排気ガスが水蒸気である

3－2．高温触媒燃焼

近年まで低温型と中温型に於ける触媒燃焼器は幅広く応用されてきたが、高温触媒燃焼は可能性は殆ど考えられていなかった。これは通常の触媒表面反応のみでは高温高負荷の火炎燃焼器に要求される容積熱放出速度に到達することが困難であるためである。最近では都市部におけるボイラ、ガスタービン、燃焼炉などを組み合せたCGSの設置が新たに数多く計画されている。この通常の燃焼システムの最大の弱点は、NOxの発生量が極めて高いことにある[1]。火力発電所などの大型固定発生施設については既にNH_3脱硝法が確立している。この方法はTiO_2系酸化物触媒を用い、アンモニアを還元剤として選択還元を行う。

しかしNH_3を還元剤とするNOxの選択還元は、還元剤のNH_3は毒性が高いため、大規模な施設が要求される。また最近では炭化水素を還元剤とする触媒システムも提案されているが、共存ガスの影響を大きく受けるため未だ実用化には至っていない。どちらにしても燃焼器とは別に脱硝器が必要となるためオンサイト的な利用には、したがってNOx発生の非常に少ない燃焼システムの開発が要求され、触媒燃焼法が強く期待されている。一方、脱石油が叫ばれている中で、天然ガスおよび水素の利用が増えているが、これらを燃料とする触媒燃焼技術の開発も進められている。初期の頃は酸化物担持金属触媒が中心であったが、現在研究はセラミックハニカム触媒へと展開され、活性、耐熱性、寿命に優れた触媒探索が行なわれている。

ガスタービン用高温触媒燃焼器の概念はPfefferleらによってCST(Catalytically Stabilized Thermal)燃焼と呼ばれる表面反応により安定化された気相希薄燃焼が提案されて以来、理想的な高温触媒燃焼器が研究され続けてきた[10]。高温触媒燃焼は、不均一触媒反応と気相均一燃焼との組み合わせからなり、その特徴は触媒層内で物質移動支配の表面不均一反応とそれに伴う高速な気相ラジカル均一反応によって燃焼を完結させる点にある。触媒燃焼炉ではFig. 2に示すように、空気と燃料の予備混合と予備加熱層および触媒層から構成されている。触媒層の最初の部分では触媒温度は低く、化学反応律速となり、即ち全反応速度は触媒の表面化学反応速度に支配されている(Fig. 3の領域A)。この表面化学反応律速領域では反応速度は温度に対して指数関数的に増大する。より高活性な触媒、より高温もしくはより高濃度な燃料で反応を行うと、表面化学反応は非常に速くなり全反応速度は表面への反応物の移動が律速となる(Fig. 3の領域B)。物質移動は温度によって大きく変化しないので反応速度は温度上昇とともにあまり大きくならない。物質移動支配領域では触媒上の表面化学反応が全反応速度を律する過程ではないので、触媒間の活性は比較はできない。表面において発熱反応がさらに進むと、ガスの流れ軸方向の温度は急に高くなり、結局は触媒層のある点から気相ガス温度が著しく高くなり、触媒反応によって生じたOH·、H·、O·などのラジカルが気相中に拡散し、気相均一反応と触媒不均一反応が同時に起こり、完全燃焼に至る(Fig. 3の領域C)[10-11]。Fig. 4にハニカム構造の燃焼器における触媒壁での燃焼機構を示した。最初に気相反応は境

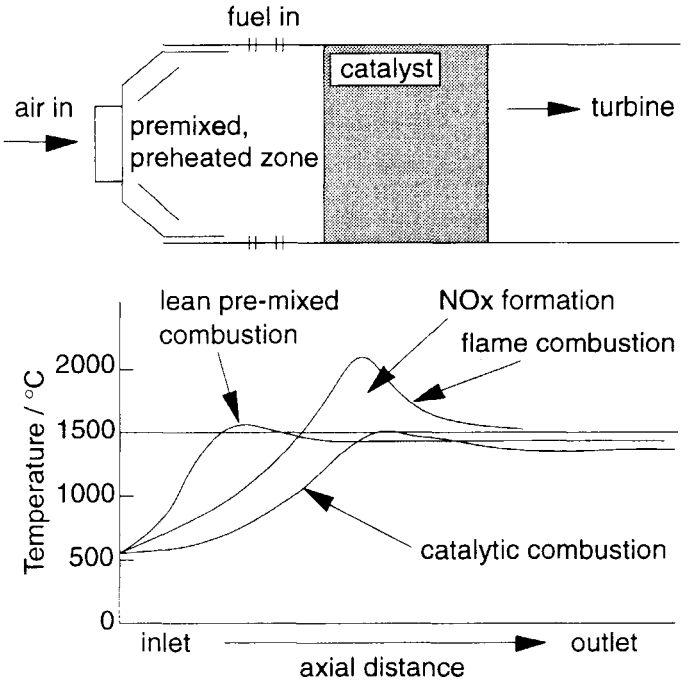


Figure 2 Schematic profiles of temperature and NOx emission in a combustor.

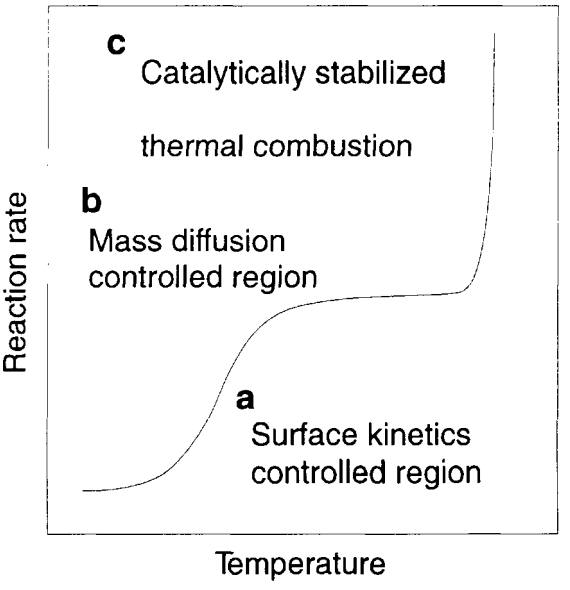


Figure 3 Temperature dependence of overall reaction rate in catalytic combustion.

界層領域(実線部)では起こらず、下流になるに従って気相燃焼からの放熱により境界層が拡大する。一度気相反応が開始すれば直ちに管の中心部に伝播する。或る温度(Tin)と燃料濃度(Cin)についての断面の分布を検討すると、壁付近ではガス温度が断熱火炎温度に近づくが、中心線のガス温度は入口温度に近いままである。これは気相反応が未だこの領域に拡大しておらず、また表面反応からの全熱放出は反応速度が速いときでも比較的小さい為である。また燃料濃度は物質移動支配反応のために壁付近では殆どゼロになり、一方中心部は気相燃焼が伝播するまでは入口濃度に近い。しかし更に下流になると境界層の気相燃焼は管の断面全体に伝播する。また触媒表面で発生するラジカル群は気相燃焼を促進させる[10]。

窒素成分を含まない燃料を希薄条件で燃焼させた場合、発生するNOxのほとんどはZeldvich機構により生ずるThermal NOxである。この反応は次式で表される様に温度依存性が強く1500℃以上ではNOxの生成速度は温度が40℃増すごとに倍増する[1]。

$N_2 + O \rightarrow NO + N$ $\quad k = 7.6 \times 10^{13} \exp(-75500\, R^{-1} T^{-1})$ $\quad [cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}]$

$N + O_2 \rightarrow NO + O$ $\quad k = 6.4 \times 10^{9}\, T \exp(-6250\, R^{-1} T^{-1})$

$N + OH \rightarrow NO + H$ $\quad k = 3 \times 10^{13}$

したがって1500℃以下の低い温度で完全燃焼を行わせればNOx生成は避けることができる。特に小型ガスタービンではタービン翼等の高温に曝される材料の冷却加工の難しさから、ある温度以下に制限されるので、むしろ低温の方が有利である。

通常の燃焼炉ではThermal NOxを減らすために予備混合と予備加熱Zoneの設定など運転条件

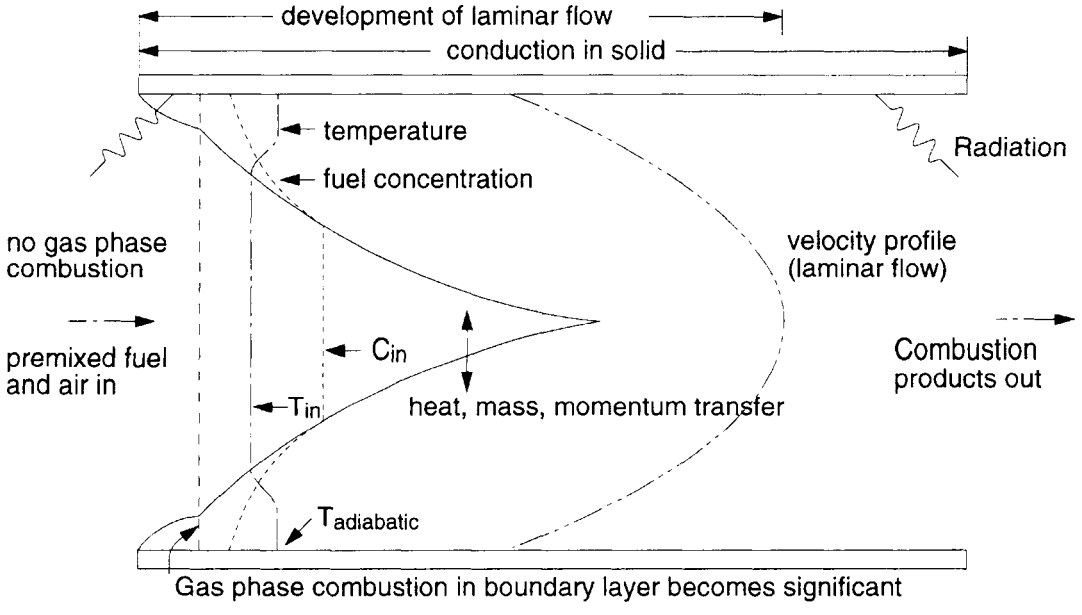


Figure 4 Schematic of important mechanisms in a catalytically stabilized reactor.

を工夫している。しかしこのような燃焼炉は安定な燃焼の確保が難しい。燃焼温度を下げるとCOや未燃物質の排出が著しく増加する。特に$CO + OH \rightarrow CO2 + H$の燃焼にとり最も重要なのは素反応の速度が著しく低下する。通常の燃焼炉ではCOとNOx放出を環境基準に合わせてバランスさせている。Fig. 5に(1)通常の燃焼炉、(2)予備混合、予備加熱による低NOx低CO燃焼炉および(3)触媒燃焼炉におけるCOおよびNOxの発生状況を比較して示す[1]。触媒燃焼炉はNOxおよびCO両者の生成を著しく低下できる。また高温触媒燃焼器を用いた場合は従来の燃焼器では燃焼が維持できない希薄予混合ガスを触媒表面での接触酸化反応により安定に燃焼できるため、火炎温度をThermal NOx生成温度以下に抑えることができる。このThermal NOxの低減が高温触媒燃焼法の最大の特徴である。また熱放射速度も大きく、ほぼ断熱燃焼になるため、気相燃焼を持続するのに十分な触媒表面温度が維持され、触媒表面での燃焼反応が気相中に伝播し、全反応速度を高める。触媒燃焼は触媒の耐熱性によって使用温度の制約を受けるため、燃焼範囲濃度下限値以下(水素; 4.0~75.0%、メタン; 5.3~15.0%)での無炎希薄燃焼になる。燃焼温度は燃料と空気の混合比を変えることで調節でき、しかもその均一性が高いことからNOx生成量は他の燃焼方式の場合よりも著しく少ない。

高温触媒燃焼はガスタービン、ボイラ、エンジンなどの化石燃料の燃焼システムへの適用に向け研究開発が進められている。課題を大別すると触媒開発、燃焼方式の選択とそれに合せた燃焼器の開発である。触媒に要求される条件とは、主として以下の条件があげられる。

(1)　低い着火温度(低温高活性)
(2)　燃焼維持に必要な予熱温度が低い
(3)　燃焼の均一性(熱勾配やlocal heatingがない)
(4)　優れた高温耐熱性と耐熱衝撃性

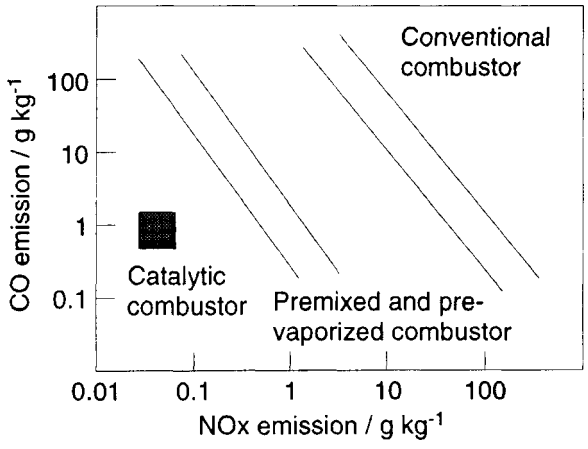


Figure 5 Schematic profiles of temperature and NOx emission in a combustor.

（５）　高活性と活性種の維持（揮散、溶融等がない）

（６）　高表面積（多孔質）

（７）　高速ガス導入に耐える強度

（８）　圧力損失が少ない

（９）　長寿命（1年以上）

触媒燃焼器は触媒装置であると同時に均一気相燃焼器である。燃料は触媒により着火し、下流側の触媒表面上で燃焼反応が進み、温度が上昇し、燃焼器出口で完全に燃焼する。触媒表面で低温着火し、出口までに完全燃焼が起こる理想的な場合NO_xは殆ど発生しない。この理想的な触媒燃焼システムの完成にはFig. 6に示すような課題を解決する必要がある[12]。まず表面触媒反応領域に於いて可能な限り低温で着火させるための高活性な触媒、次に局部加熱が起きず、徐々に温度上昇が進み、更にその状態を維持するための触媒活性の制御、最後に高温部に於ける触媒活性と触媒の耐熱性(特にシンタリングや触媒活性種の揮散防止)が要求される。

３－３．触媒燃焼器の開発状況

現在の高温触媒燃焼技術では理想的な触媒燃焼は達成されておらず以下の形式が考えられている、（１）理想的な全領域触媒燃焼、（２）プリバーナーでの予燃焼、触媒燃焼、下流気相燃焼のハイブリッド燃焼、（３）プリバーナーでの予燃焼と触媒燃焼、（４）触媒燃焼と下層気相燃焼の4種類である(Fig. 7)。分類（２）に属する東芝で検討されているハイブリッド触媒燃焼器の例

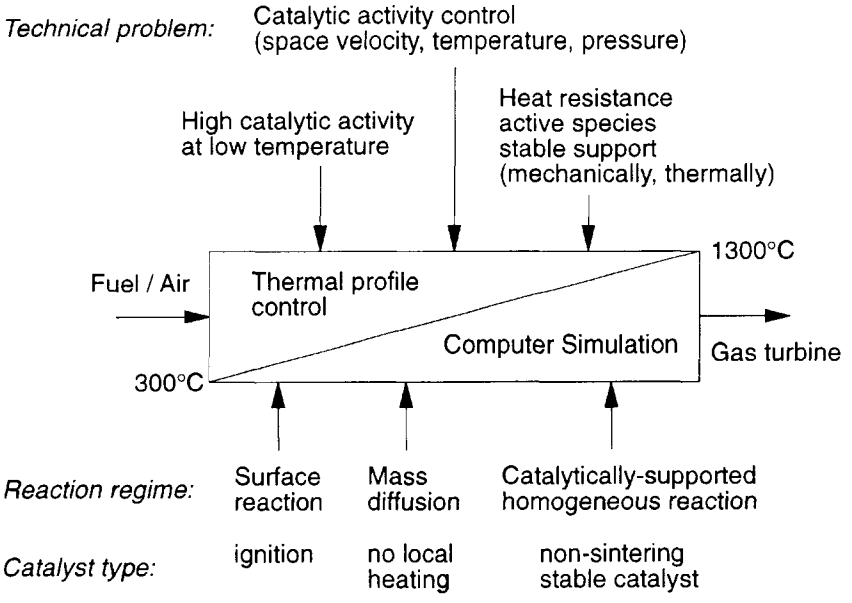


Figure 6 The factors for ideal complete catalytic combustion.

をFig. 8に示す[13]。ハイブリッド触媒燃焼とは触媒材料が高温で急速に劣化することを避けるために触媒層で完全燃焼させずに、下流に気相燃焼領域を設け1500℃程度までの高温燃焼を行なわせる方法である。この方法では触媒の使用温度は1000℃程度まで抑えることができるため、Pdなど貴金属触媒の使用も可能となる。この燃焼器では径25～30mmのハニカム触媒(Pd/Al_2O_3/コーディエライト)を用いた実験において、触媒層出口ガス温度が1000℃以下でもその下流領域で完全燃焼すること、気相燃焼領域での安定な均一反応のためにNOx生成量が数ppmであることを報告している。

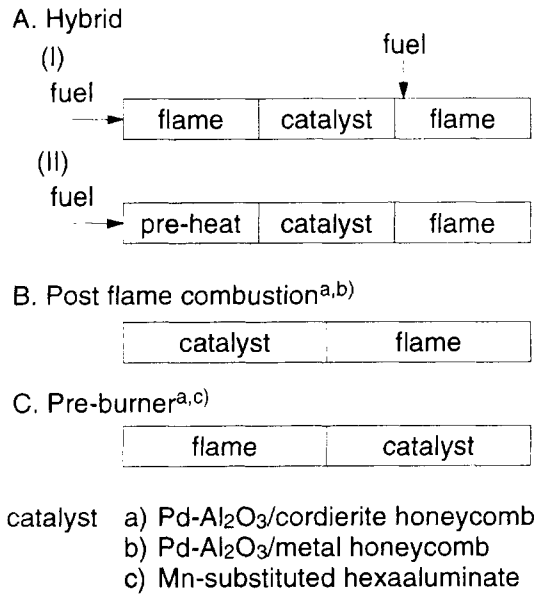


Figure 7 Proposed catalytic combustors types.

ハイブリット触媒燃焼と同様の概念で電力中研ではFig. 9に示すような複合型触媒燃焼の研究が進められている[14,15]。この方法では、小型ハニカム触媒を内蔵したセグメントと予混合供給部を一体化した構造を採用している。触媒燃焼した燃焼ガスと燃料—空気予混合ガスを混合し、安定な希薄予混合燃焼を形成するため、触媒燃焼部と予混合ノズルを交互に配置し、尾筒にバイパス弁を設置したことによって、触媒を1000℃以下に保持しつつ、ガスタービンの50%(燃焼器出口ガス温度930℃の条件)から100%の負荷に対応する条件で、NOx濃度10ppm以下、燃焼効率99%以上の安定した低NOx燃焼が可能である。

分類(3)に属する方法については大阪ガス、神戸製鋼、東洋CCIの共同研究によって、Mn置換系ヘキサアルミネート触媒($La_{0.2}Sr_{0.8}MnAl_{11}O_{19}$)を用いたガスタービン用高温触媒燃焼器の開

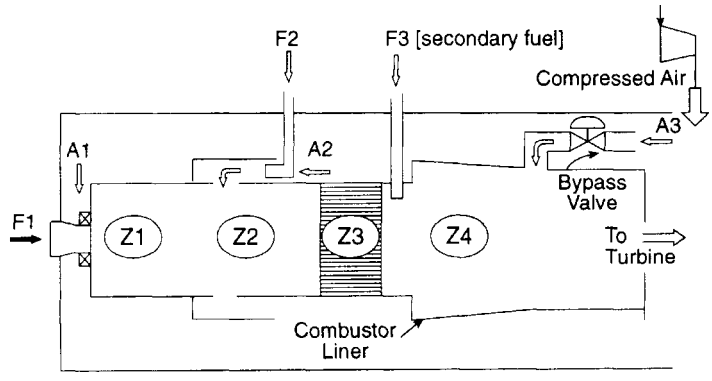


Figure 8 Conceptual model of hybrid catalytic combustor.
Z1, precombustion zone; Z2, premixing zone; Z3, catalyst zone; Z4, gas phase combustion zone; A1, A2, A3, air in; F1, F2, F3, fuel in.

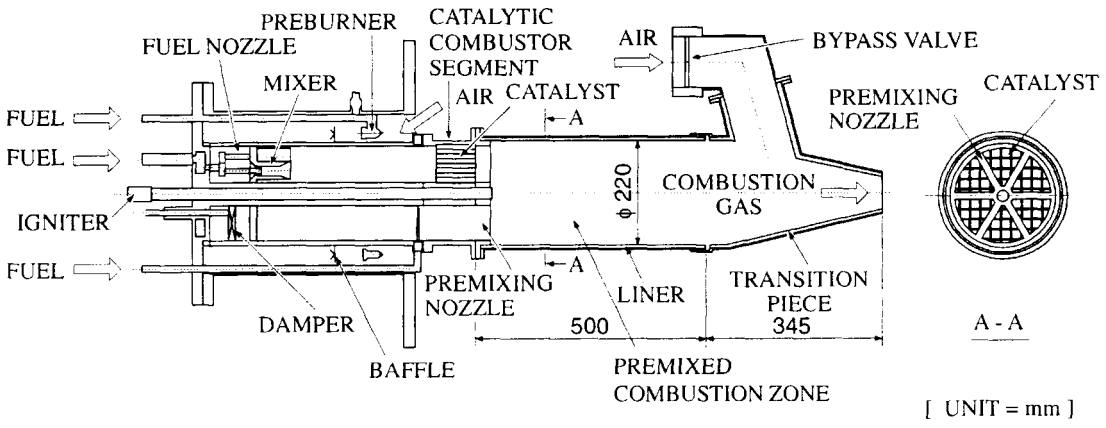
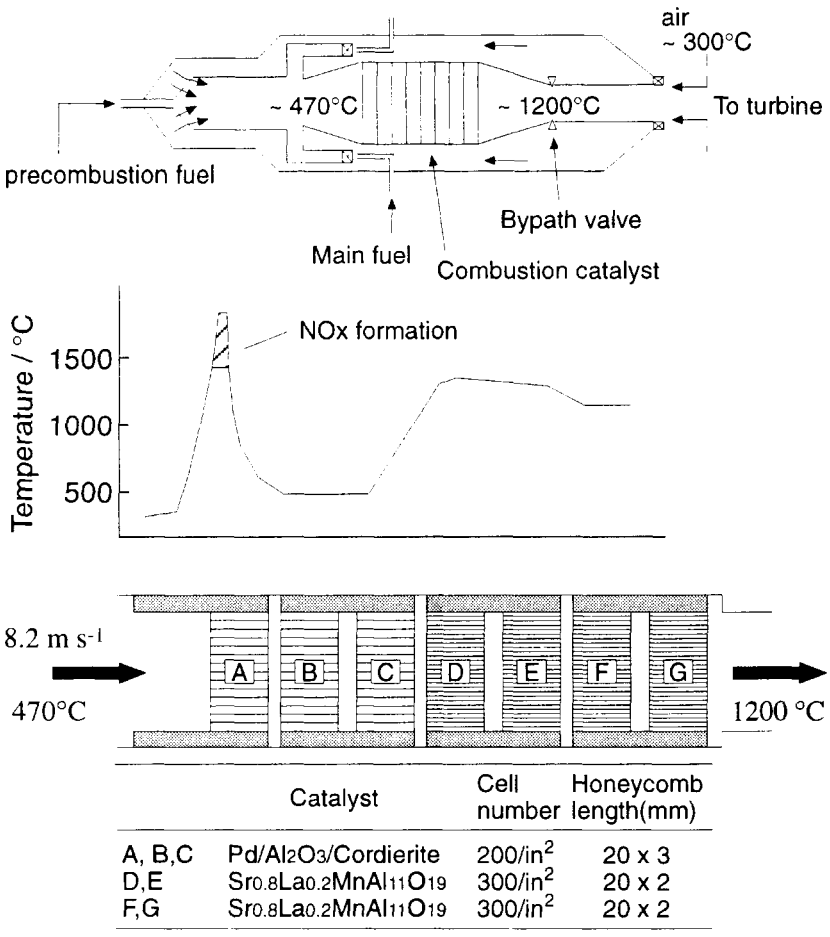


Figure 9 Schematic illustration of catalytic combustor for gas tuebine developed by CRIEPI.

発が進められている(Fig. 10)[16-18]。燃焼器は予燃焼、予混合部、及び触媒層から構成される。予燃焼部でのNOx発生が支配的になるため、触媒層入口温度をできるだけ下げる必要がある。このため、低温域で十分な活性を有する担持Pd触媒を第一段に用いている。ガスタービンに適応可能な線速度10 m s^{-1}における99%以上の高い燃焼効率が達成する。線速度10 m s^{-1}における触媒層の温度プロファイルの結果から第1段目の担持Pd触媒の出口温度は約710℃で(天然ガス供給濃度：2.9%)、続くヘキサアルミネート触媒層で順調に昇温しており、1000℃以上の燃焼温度が達せられる。燃焼耐久性については1500時間の燃焼試験において燃焼効率の低下は全く認められなかった。しかし予備燃焼領域では一時的に1500℃を越える領域が存在する為、NOxが発生する。その為、より優れた低温活性触媒が要求される。

以上、天然ガスを燃料とするこれらの燃焼器では、どの方式に於いても燃料を触媒層に導入する前に予燃焼領域を設ける必要がある。これに対し水素を燃料とする場合は、貴金属触媒等を用いれば、室温で着火させられることから、予燃焼部の必要のない触媒燃焼器の構築が可能と考えられる。Table 2~4に水素とメタンの発熱量や燃焼範囲などの基本的な定数を示す[19, 20]。水素は燃焼反応において酸素消費量が少ないことから燃焼ガス容積が小さく、高い温度が得られる。水素は極めて燃焼しやすい燃料で、他の炭化水素と比較しても燃焼速度、燃焼範囲、分子運動速度において優れた特性を示す。これらの長所をまとめると以下のようになる。

（1）最終生成物が水のみであるので、温室効果ガスを排出しない
（2）クローズドシステムの構築が可能である
（3）貴金属触媒を用いれば室温で着火するので予熱領域を必要としない
（4）広い燃焼領域を持つのでより希薄な燃料を燃焼させることができる
（5）容積あたりの発熱量は小さいが、質量あたりの発熱量が大きい



	Catalyst	Cell number	Honeycomb length(mm)
A, B,C	$Pd/Al_2O_3/Cordierite$	200/in^2	20 x 3
D,E	$Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$	300/in^2	20 x 2
F,G	$Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$	300/in^2	20 x 2

Figure 10 Schematic construction of the catalytic combustor and gas turbine operation results.

Table 2 Combustion rate at laminar flow of various fuels

ϕ	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	S_{max}	ϕ at S_{max}
H_2	120	145	170	204	245	273	290	325	1.80
CO				28.5	32.0	34.8	38.0	52.0	2.05
CH_4	30.0	38.3	43.4	44.7	39.8	31.2		44.8	1.08
C_2H_6		42.3	45.6	46.2	42.2	34.3		46.4	1.06
C_2H_4	50.0	60.0	68.0	73.0	72.0	66.5	60.0	73.5	1.13

S_{max}: maximum combustion rate at laminar flow (cm s^{-1}); at 25°C; 0.31 vol% steam in air.

Table 3 Physical propaties of CH_4 and H_2

	H_2	CH_4
molecular weight	2.016	16.04
boiling point / °C	-252.79	-161.4
critical temperature / °C	-239.9	-82.5
critical pressure / atm	12.8	45.8
carolific value / kcal kg^{-1}	28 570	11 930
/ kcal N^{-1} m^{-3}	2 570	8 550
diffusion rate (0°C) / cm^2 s^{-1}	0.628	0.22
maximun flame temperature / °C	2045	1875

また短所としては

（１）低い線速度では逆火が起きる

（２）逆火が起きやすい

（３）軽元素であるので洩れやすい

Table 4 Combustion range of H_2 and CH_4

mixed fuel	lowent	highest
H_2/air	4.0%	75.0%
H_2/O_2	4.0%	94.0%
CH_4/air	5.3%	15.0%
CH_4/O_2	5.1%	61.0%

などが挙げられる。水素の燃焼を行う場合は、上記の理由から拡散燃焼が望ましいと考えられる。その為タービン入口側の燃料混合部におけるノズルの改良など設計上の問題の解決が必要になると考えられる。

水素の最終生成物は水のみであることを利用して、水蒸気をリサイクルするクローズドタービンシステムの構築が可能である。石川島播磨重工業で検討された水素タービンのクローズドシステムの例をFig. 11に示す[21]。燃焼器で発生した高温・高圧の水蒸気はタービンに送られ、一部は熱交換機を介して圧縮機に戻され、残りの水蒸気は低圧タービンを経由後、復水器によって凝縮し、排水される。さらに残りの水はポンプで昇圧後、熱交換器で蒸気となって高々圧タービンを巡回する。この燃焼器では水素と酸素を当量燃焼となるように混合ガスを導入しており、また燃焼器には通常の燃焼方法の利用を配慮している。その為、燃焼器出口温度が1700℃であってもNOxは発生しない。しかし1700℃では平衡転化率が低下するため水蒸気のリ

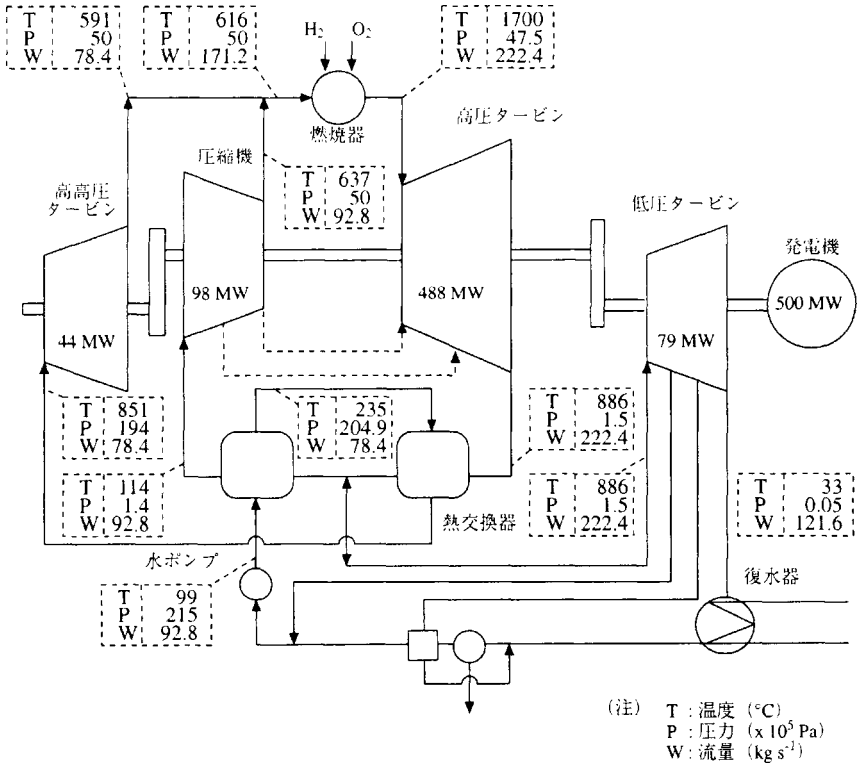


Figure 11 Diagram of the hydrogen combustion turbine.

サイクル過程に於いて未反応ガスが残りやすくなるため、系内に未反応ガスが蓄積されて性能低下の原因になる得る。この燃焼器部分に触媒燃焼を利用することにより、当量付近に於いても極めて高い反応率が得られると考えられる。現在開発されている触媒材料は1500℃以上の温度では焼結などの劣化が激しく、高温に耐えうる触媒材料が要求される。

以上のように水素を燃料とする小型ガスタービンに高温触媒燃焼法を適用することは、燃焼効率の向上とまたはNOxの発生抑制の観点から見ても非常に望ましいことが分かる。次に触媒燃焼に用いられる触媒材料の現況について述べる。

4．活性成分

触媒材料は大きく担体、ウォッシュコート材、触媒に分類される。担体はそれ自身は直接反応に関与しないが、触媒成分を分散させ気固接触面積を増大させるため高い表面積が要求される。一方、構造材料として機械的強度が要求される場合には、その表面にウォッシュコートを行い表面積を増大させる方法が採られる。ここでは活性成分と担体材料についてそれぞれ述べる。

活性成分を大別すると金属と金属酸化物になる。Table 5に種々の触媒の活性序列を示す[22]。優れた触媒活性を有するのは貴金属であり、多くの燃料に対して最も大きな活性を示す。卑金属触媒の活性は低く完全酸化温度は貴金属に比べて高くなる。酸化反応は金属酸化物触媒などの格子中の酸素が反応に用いられる場合と、Ptなど一部の貴金属の表面上に吸着した酸素が反応に関与する場合に大別される。金属酸化物及び貴金属に於ける触媒作用は一般的に気相酸素による触媒の酸化と燃料による還元によって進むとされており、Fig. 12~13に示すように水素及びエチレンの触媒酸化活性と酸化物の生成熱の関係を求めると貴金属を頂点とした火山型序列曲線が得られる[23-25]。この関係はメタンの完全酸化反応等に於ても認められる。ここでは燃料による触媒からの酸素の引き抜き(還元)と気相酸素による触媒の酸化の二つの素反応から構成される。山の右側では燃料による還元、すなわち金属－酸素結合の切断が律速である。一方、山の左側では酸素による触媒の酸化、すなわち金属－酸素結合の生成が律速である。一般に、酸化物の山の右側では触媒表面の酸素濃度は高く、格子酸素が反応に使用される場合には気相中の酸素濃度に対する依存性は一般に小さい。逆に山の左側では表面酸素濃度は低く、反

Table 5 Order of catalytic activities for combustion of hydrocarbons (HCs) and hydrogen

Methane	$Pd>Pt>Co_3O_4>PdO>Cr_2O_3>Mn_2O_3>CuO>CeO_2>Fe_2O_3>V_2O_5>NiO>MoO_3>TiO_2$
Methane	$Pd/Al_2O_3>Pt/Al_2O_3>Cr_2O_3/Al_2O_3>Cr_2O_3\text{-}MnO_2\approx Cr_2O_3\text{-}Fe_2O_3$
Propane	$Pt>Co_3O_4>Cr_2O_3>Pd\approx MnO_2>CuO>NiO>Fe_2O_3>CeO_2\approx ThO_2$
Propylene	$Pt>Pd>>Ag_2O>Co_3O_4>CuO>MnO_2>Cr_2O_3>CdO>V_2O_3\approx Fe_2O_3\approx NiO>>CeO_2>Al_2O_3>ThO_2$
Hydrogen	noble metals$>>Co_3O_4>CuO>MnO_2>NiO>Fe_2O_3>ZnO>Cr_2O_3>V_2O_5>TiO_2$

応速度は酸素濃度に依存する場合が多い。この過程に於いて酸化反応に関与する酸素は触媒表面上に配位し、解離する。格子酸素が反応種となる場合はさらに酸化物格子内への取り込まれての活性化となる。水素の触媒燃焼には吸着酸素、格子酸素、両方の酸素種が関与する。格子酸素を有しないPtなどの一部の貴金属種を除いては、低温では気相の反応ガスと表面吸着酸素との反応が主であり、高温になると格子酸素の影響が大きくなり、さらに高温になると格子酸素が酸化反応を支配する傾向にある。

春田等は種々の酸化物触媒による水素の低温燃焼について調べた[24]。それによると室温で燃焼が開始できる触媒は貴金属に限られており、予熱すれば利用可なのがp型半導体の3d遷移金属酸化物、IB金属およびその酸化物であり、n型半導体および絶縁性の金属酸化物は活性が低い傾向にあるとしている。

燃料中に含まれる硫黄や鉛化合物は従来の触媒反応においては、反応を阻害するものであるが、高温触媒燃焼ではその使用温度域に於いては、触媒表面で安定な化合物を形成することはほとんどない。また水素を燃料とする場合、硫黄分や重金属類が含まれないことから被毒の影響は無視される。そのため高温触媒燃焼における劣化の主要因は被毒よりも触媒自身の揮散と焼結が主である。それ故、触媒活性成分は低い蒸気圧を有し担体材料と強く結合するものが望まれる。触媒として金属や金属酸化物が使用されることは少なく、多成分系金属酸化触媒では以下の効果が期待できる。

（1）redox系における酸化還元特性の制御

（2）金属酸化物の結合状態、電子状態の制御および欠陥の導入と反応性の変化

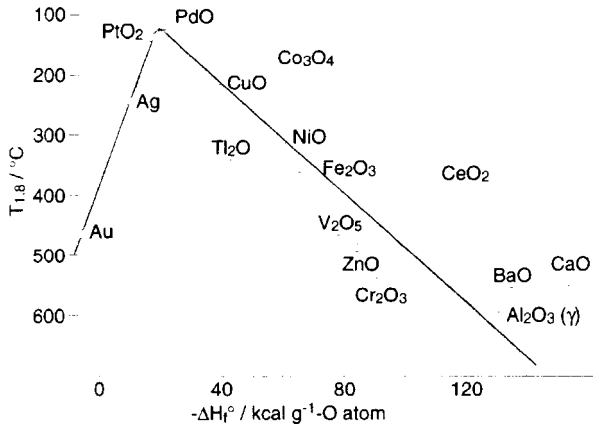


Figure 12 Correlation between the catalytic activity of ethylene oxidation and heat of oxide formation. T1.8%: Temperature at which conversion level is 10%. Reaction conditions: CH_4, 1vol%; air, 99 vol%; S.V., 48 000 h^{-1}.

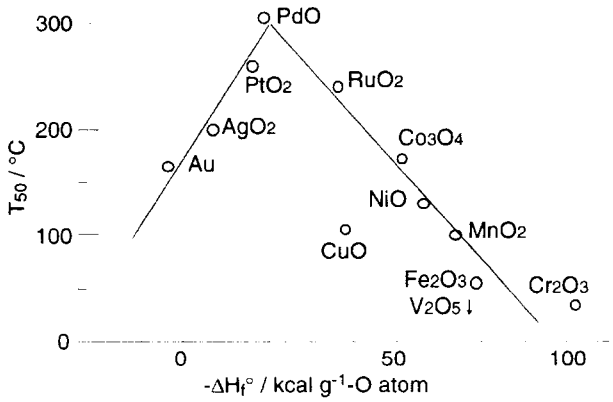


Figure 13 Correlation of the catalytic activity with heat of oxide formation in H_2 conversion. T50%, Temperature at which conversion of H_2 is 50%. Reaction conditions: H2, 1vol%; air, 99 vol%; S.V., 20 000 ml g^{-1} h^{-1}.

（3）酸塩基性の発現と制御

（4）多元機能の発現

（5）触媒構造の安定化

複合化による原子価の制御例として、高原子価が不安定な酸化物の安定化を利用した触媒に、Co_3O_4→$LaCoO_3$（ペロブスカイト）、CuO→$CuCr_2O_4$（スピネル）などがある。

4－1．貴金属

貴金属は低温に於いて最も燃焼活性に優れた触媒であり、燃焼は低温で始まる。しかし、揮散し易いものも多く、高温燃焼用の触媒には向いていない。Pdを除き、金属状態の方が一般に蒸気圧は高く高温での使用には揮散が促進され、劣化し易い。また500~900°Cの中温度領域に於てシンタリングする傾向が強い。現在のところ低級の炭化水素の酸化に対し活性が高く、アルミナ（担体）との相互作用も大きいPdが高温触媒燃焼の研究には良く用いられる[26-30]。高温触媒燃焼にPd触媒を応用する場合にもシンタリング防止と揮散の抑制が必要となる。そのためPdに助触媒(La, Ni, Mg)を加えるなど触媒システムの熱安定性を向上させる試みは多数なされており、自動車排ガス触媒などがその成功例として挙げられるが、高温触媒燃焼器への応用のためにはより高い熱安定性が必要とされる。

また金は貴金属の中でも特に安定な金属であり、表面での種々の分子を吸着、活性化する能力に本質的に乏しく、そのため触媒として使用された実績はない。しかしその粒径を小さくすると表面の欠陥が緩やかな結合を持つ吸着サイトとして機能する。不飽和炭化水素に対してはPt及びPdの触媒活性には及ばないが、飽和炭化水素に対しては同等の活性を示すことが報告されている。

4－2．卑金属

一般に触媒活性が高いのは貴金属触媒であるが、卑金属触媒についても研究が進められている。卑金属の中でも典型元素酸化物は特定の酸化状態が極めて安定である為、価数変化を起こさない。従って、一般に酸化反応に必要な酸化還元サイクルは進行しない。しかし遷移金属とその化合物は価数変化が容易で反応性の高いd軌道電子が存在する為、多くの反応(水素化、水素化分解、改質、FT合成、酸化等)に触媒作用を示す。種々の遷移金属酸化物の融点をTable 6に示す。Co, Fe, Mn, Ni等の遷移金属酸化物は低温に於ける酸化活性はある程度優れているが耐熱性が低く構造が変化したり揮散したりする。そのため耐熱性や耐還元性を挙げるために安定で耐熱性に優れる典型元素と組み合せた複合酸化物に期待が寄せられている。卑金属酸化物

触媒の有利な点はコストが低いことと、適当な組成を選ぶことにより高い熱安定性が得られることである。これに対して欠点は活性が低いために点火温度が高くなるということである。

4－3．ペロブスカイト型酸化物

卑金属系酸化物は貴金属より活性は低いが、廉価であるだけでなくある種の用途には貴金属より優れていることから注目されている。ペロブスカイト型複合酸化物はABO_3の組成式で表され、その組み合せから約300の化合物が得られる。理想型では大型カチオン(A)と3個の酸化物イオンが面心立方の最密充填をしてその八面体の隙間に小さいカチオン(B)が入っている(Fig. 14)。AサイトにLa等の希土類、BサイトにCo, Mn等の遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物が高い酸化活性を示す[31, 32]。その触媒作用はLn^{3+}の一部をSr^{2+}, Ce^{4+}で置換することにみられるような原子価(格子欠陥)制御に起因する。例えば$LaCoO_3$のLaの一部をSrで置換すると

$La(III)Co(III)O_3 \rightarrow$

$La(III)_{1-X}Sr(II)_XCO(III)_{1-X}Co(IV)_XO_3$

となるがCo(IV)は不安定であるため酸素を放出してCo(III)に戻る傾向を示す。

$La_{1-X}Sr_XCo(III)_{1-X}Co(IV)_XO_3 \rightarrow$

$La_{1-X}Sr_XCo(III)_{1-X+2d}O_{3-\delta} + \delta/2O_2$

この結果酸化力が増大する。一般にperovskite型酸化物は900°C以下の領域で高い活性を示すので中温ないし高温域の低温側の使用に適している。

4－4．ヘキサアルミネート系酸化物

上述のように低温での燃焼触媒の設計は簡単で、既に室温で着火する触媒や中温域まで活性な触媒など用意できている。それに対して高温域では触媒成分の揮散やシンタリングなど劣化

Table 6 Heat resistance of oxides

Oxide	Melting point / °C
Co_3O_4	900-950 (decomposition)
CoO	1935
Cr_2O_3	2266
Fe_2O_3	1565
Fe_3O_4	1594
MgO	2852
MnO_2	535 (decomposition)
MnO	1785

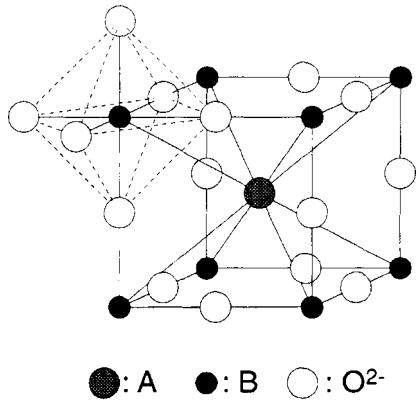


Figure 14 Structure of perovskite type oxides.

し易いためその材料設計は難しい。特定の結晶相が難焼結性である点を利用した高温触媒材料としてはLa-β-アルミナ[33]、ヘキサアルミネート[34-37]等の化合物がある。これらの化合物はFig. 15に示すような酸素イオンが最密充填するスピネルブロックと鏡映面が交互に重なる層状構造を有している。鏡映面に位置するカチオンがNa, K, Baの場合はβ-alumina型をCa, Sr, 希土類元素の場合はmagnetoplumbite型を示す。ヘキサアルミネート系化合物は優れた耐熱性を示し、1300。C焼成後も20 $m^2 g^{-1}$の高い表面積を有する。高温焼成後のヘキサアルミネート化合物の電子顕微鏡による観察では径約200nm、厚さ20-50nmの厚さ方向が垂直軸と一致する六角板状微粒子で結晶径の増加は結晶厚さの増加に比べて極めて早く、成長速度の異方性を示す(Fig. 16)。この結晶成長異方性はスピネルブロック間の充填率の低い単原子層(鏡映面)が優先的な物質移動経路であり、耐熱性の発現は層状構造に起因するイオン拡散速度の異方性に強く関係している。

また表面積は調製法を従来の粉末混合法から金属アルコキシドの加水分解により調製することで向上する[34]。例えばAl_2O_3とBaOの粉末混合法では$BaAl_2O_4$等の中間層を経由して$BaAl_{12}O_{19}$が形成するため反応が完結するまで固相反応による粒子成長を受けるが、$Al[OCH(CH_3)_2]_3$と金属Baを利用する方法では、構成成分が同一粒子内で非常に高い混合状態にあるため中間生成物を経由せず直接ヘキサアルミネート相を形成するのでより微細化した粒子が調製できる。一度ヘキサアルミネート相が形成されれば、その後の表面積の低下は抑制される。

不均一触媒は担体上に固体触媒を担持する形状が普通であるが、高温においては担体と触媒が固相反応を起こして劣化してしまうなど問題がある。ヘキサアルミネートでは結晶構造内のAlサイトの一部をMn, Fe等の遷移金属で置換することにより触媒活性が発現する[36]。Table 7に各種置換型アルミネートの表面積とメタン酸化活性を示す。活性成分は置換元素として結晶格

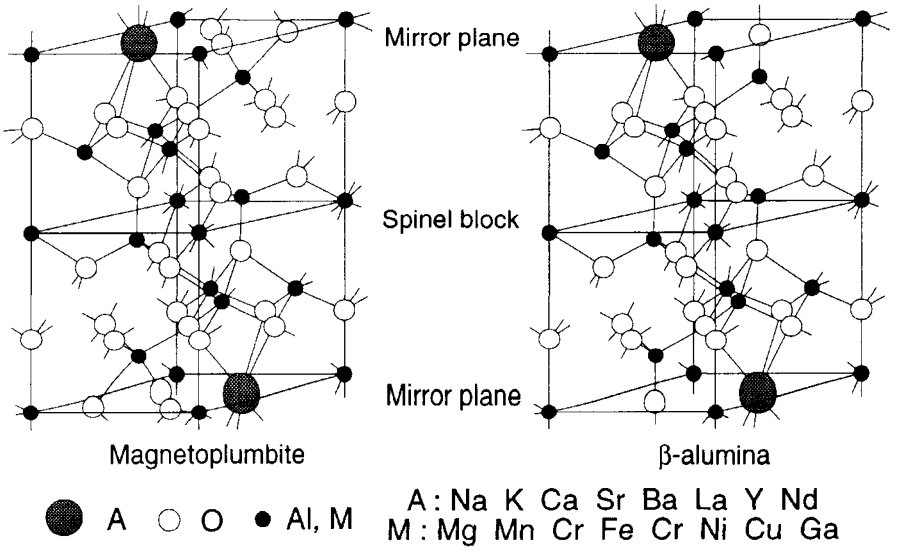


Figure 15 Crystal structure of hexaaluminate compounds.

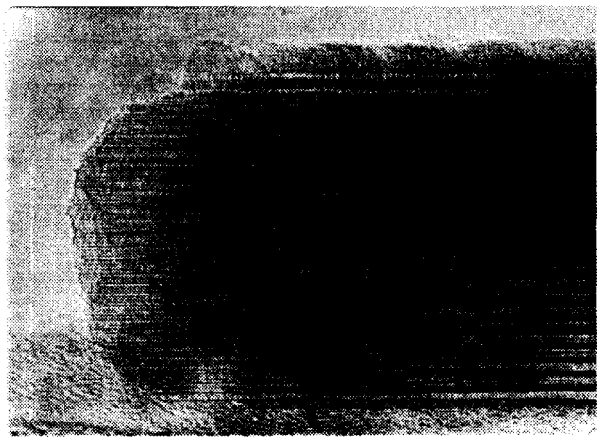


Figure 16 TEM photograph of $BaO{\cdot}6Al_2O_3$ calcined at 1300°C.

Table 7 Surface areas and catalytic activity of $BaMAl_{11}O_{19}$

M	Surface area[a] / $m^2\ g^{-1}$	$T_{10\%}$[b] / °C	$T_{90\%}$[b] / °C
Al	15.3	710	730
Co	15.7	700	770
Cr	13.7	540	740
Fe	11.1	560	780
Mn	13.7	540	740
Ni	11.1	710	770
thermal reaction[c]	-	810	860

a) Samples were calcined at 1300°C.
b) Temperature at which methane conversion levels are 10% and 90%.
c) An empty reactor packed with alumina beads.
Reaction conditions; CH_4, 1 vol%; air, 99vol%; S.V., 48 000h^{-1}.

子内に取り込まれているため全体としてヘキサアルミネート単一相が保たれるために高い表面積が維持される。置換型ヘキサアルミネートのメタン燃焼活性は鏡映面の大型カチオンの種類によっても影響を受ける。

高耐熱性と触媒性能の併有する特性を利用して、Mn置換系ヘキサアルミネート触媒を用いたガスタービン用CST燃焼器の開発が進められている[16-18]。この燃焼器は予燃焼、予混合部、触媒層の3つで構成され、触媒層入口は低温着火性に優れる貴金属触媒を配置し、温度の高くなる中・後部にハニカム状に押し出し成形したヘキサアルミネート触媒を配置する形式をとっている(Fig. 10)。この燃焼器を用い天然ガスを含む燃料をガスタービンに適応可能な線速度で供給した結果、1500時間以上の燃焼耐久性があることが報告されている。しかし線膨張係数が $8.8 \times 10^{-6}\ K^{-1}$と一般の構造材料と比較して高いため、熱応力破壊が起きやすい。高温触媒燃焼を実現できる可能性の最も高い材料であるため今後の応用研究が期待される。

5．代表的な触媒担体材料

担体はガスを反応させるために触媒が広く分散して安定する構造・性質が要求される。担体は触媒を担持するだけでなく機械的強度及び比表面積が大きく熱安定性が要求される。担体は形状により、モノリス、ペレット、マット、クロス、発砲体等の形状があり、目的に応じて利用される。ガスタービンや自動車用触媒等、供給ガスの線速度が非常に大きい場合には圧力損失の小さく幾何学的表面積が得られるハニカム型モノリスが用いられる。モノリス担体はTable 8に挙げるような低熱膨張のセラミクス材料が利用される[38-40]。高温、高負荷、高腐食条件下で使用されるタービン等では共有結合性セラミクス材料の窒化物が高強度高耐熱衝撃性構造材料としての研究が進んでいる。また合金は高温での利用は制限されるが壁厚を薄くでき、圧力

Table 8 Support materials

Material	Composition	Heat resistance / K	Linear expansion coeff. / x 10^{-6} K^{-1}	Thermal stability
hexaaluminate	$BaMnAl_{11}O_{19-\alpha}$		8.0	Good
alumina	Al_2O_3	1811	8.5	Good
alumina titanate	Al_2TiO_5	1800	2.0	
beryllia	BeO		8.8	Excellent
cordierite	$2MgO\text{-}2Al_2O_3\text{-}5SiO_2$	1478	2.5	Good
fecralloy	Fe-Cr alloy	1350	-	
mullite	$3Al_2O_3\text{-}2SiO_2$	1700	4.9	Fair / Good
quartz	SiO_2	1100	0.55	
silicon carbide	SiC	1922	4.3	Excellent
siricon nitride	Si_2N_3	1811	2.5	Excellent
spondumene	$Li_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}4SiO_2$	1367	1.9	Good
zirconia	ZrO_2	1978	11.0	Fair / Good

損失を抑えて幾何学的表面積を高めることができることから、注目されている。

ヘキサアルミネートのように自身が触媒活性と耐熱性を併有する材料は高温での使用を目的としているため耐熱性に重点が置かれる。その為ヘキサアルミネート触媒の活性はペロブスカイト酸化物や貴金属と比較して本質的に低い。耐熱性をあまり問題としない中・低温域での燃焼反応では活性成分を担持する方法が有効である。代表的な触媒担体であるアルミナは150 m^2 g^{-1}以上の表面積を有するが1000°C以上では焼結及び相転移(α化)に伴う低表面積化が促進される。最近では高表面積と熱安定性を併有する材料が数多く報告されている。微粒子の焼結は構成原子が表面及びバルクを通じて移動することによって進行するが、Li, K等のアルカリ金属[41]、Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属[42, 43]、La, Pr, Nd等の希土類[44]などを添加することにより焼結抑制や相転移を阻害され熱安定性が向上することが知られている。これらの添加物は焼結に必要な物質移動経路を断ち、焼結や相転移を抑制するためと考えられている。また最近では元素添加によらずに高表面積のアルミナを合成する方法も報告されている[45, 46]。國武等は有機物をテンプレートに用いたaluminaの合成法で1200°C以上で100 m^2 g^{-1}以上を達成している[46]。

6．種々の酸化物による触媒燃焼と速度過程

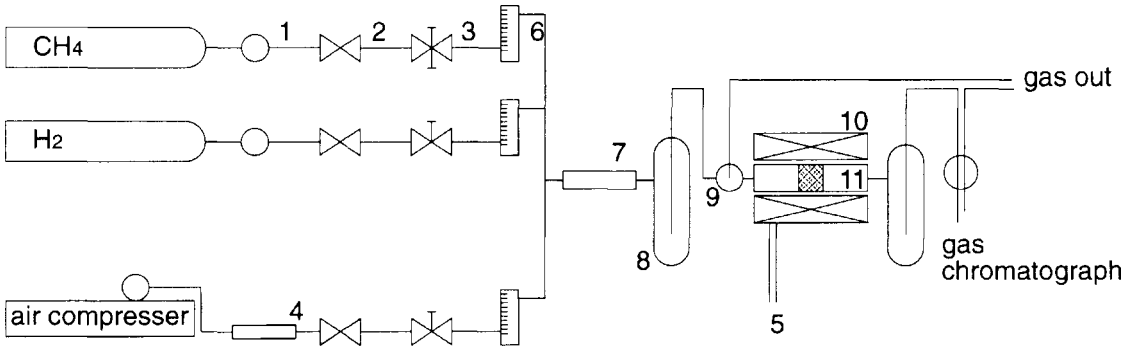
6－1．燃焼速度に対する触媒活性と表面積の効果

触媒燃焼では異種の反応機構が複雑な相互作用を及ぼしあう。特に高温領域では触媒表面反応以外に物質移動過程や気相反応が強く関与するため、触媒燃焼の制御や燃焼触媒の設計に於いてはこれらの相互作用に関する知見が必要になる。そこで耐熱性微粒子であるヘキサアルミネート系触媒を用いたメタンの燃焼反応を例に取り、高温触媒燃焼反応と触媒特性の関係について検討した。

二種類のヘキサアルミネート化合物－$Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$（SLMAと略す）及び$BaMAl_{11}O_{19}$, M = Co, Cr, Fe, Mn, Ni（BMAと略す）－は金属アルコキシドの加水分解を空気中1200～1300℃で焼成して得た。得られたヘキサアルミネート粉末を10～20meshに加圧成型後、石英反応管（内径15mm）に充填した。SLMAを用いた反応では触媒層の厚さを一定に保つようにSLMAとα-Al_2O_3（表面積 2 $m^2 g^{-1}$）を混合した。また活性成分のMnを種々の濃度で含む試料による触媒燃焼反応を行い、反応温度及びガス流速が反応速度に及ぼす影響を調べた。またBMAについては結晶構造の一部に遷移金属を導入してその触媒活性と高温における窒素酸化物の発生についても検討した。これらの反応はFig. 17に示すような常圧流通反応装置を用いて行った。生成ガスはガスクロマトグラフまたはNOx計によりオンライン分析した。

SLMAとα-Al_2O_3を種々の体積比で混合した触媒層を用いてメタンの触媒燃焼を行い、見掛け上、触媒活性と触媒表面積を変化させた場合の触媒燃焼に及ぼす影響を調べた（Fig. 18）。転化率は各反応温度での定常値を示している。触媒活性の乏しいα-Al_2O_3のみの場合では酸化反応は650°C以下ではほとんど認められず650°C付近で反応開始と同時に転化率は急激に上昇し、100%に達した。本実験では反応条件が高流速でかつ背圧が低いため、ガス境膜における拡散過程による影響が大きいため、これは気相反応に起因するものと推定される。気相ラジカル反応では着火温度は高いが、一旦着火すると一気に完全燃焼まで至る。一方、SLMAを多く用いた燃焼試験では低温酸化活性は大幅に向上し300°C付近から反応が始まり900°Cで完結した。α-Al_2O_3と比較して燃焼完結温度が高いのは、例えば800°C近傍に於いて、SLMAは触媒活性が高いので触媒表面近傍でのメタン濃度が殆ど0に等しくなり、気相からの物質移動が反応の律速となっている状態と推定される。一方、触媒活性の乏しいSLAlではCH_3・等のラジカルが酸化物表面近傍で発生し気相に伝播して連鎖反応により燃焼が完結したと考えられる。

SLMA 80vol%、α-Al_2O_3 20vol%を混合した触媒層の場合、燃焼反応は500℃以下から開始し、メタン転化率は温度の上昇とともに増加するが、高転化率ではプラトー的になる傾向にある。



1.regulator 2.stop bulve 3.needle bulve 4.silica-gel tank 5.controll unit 6.flow-meter
7.mixture 8.ethanol-dryice trap 9.junction 10.furnace 11.reactor

Figure 17 Schematic illustration of atalytic combustor of methane and hydrogen.

このプラトー的領域は触媒層を占めるSLMAの比率が減少するに従って低転化率側に移行し、より高温側で転化率が急激に上昇する。この為、100%近くの転化率で見かけ上、触媒活性の序列が、低い転化率の領域の序列とは逆転する現象が認められた。プラトー的領域の現れる位置は反応ガス流速の増加若しくは触媒表面積の減少に伴い低転化率側にシフトするため、物質移動律速(Fig. 3の領域A)に起因すると考えられる。注目されるのは触媒を用いた場合、転化率100%に至る温度が無触媒の時よりも高温となることである。触媒表面上ではラジカル生成が抑制されるため気相燃焼へと伝播するラジカル連鎖反応が無触媒よりも起こりにくい。結果的には触媒の使用により完全燃焼が抑えられ、燃焼の制御が可能となる、いわゆる負触媒作用の可能性を示す。これらの現象は水素などの他の燃料でも予想される。このように1000℃以下の温度では触媒燃焼の導入により極めて制御良く燃焼を進行させることができる。このため適度な活性を有する触媒材料の選択やまたその形状制御により任意の燃焼速度を設定することができ、特に水素のような室温で燃焼しやすい燃料では全温度域にわたって完全に触媒で反応速度を制御できるプロセスを構築できる可能性がある。

Fig. 19にSLMA 6vol%、α-Al_2O_3 94vol%混合触媒に種々の空間速度で反応ガスを供給した場合の燃焼結果を示す。空間速度が小さい場合、燃焼反応は300℃付近から開始し、転化率100%近くでプラトー的挙動を示した。空間速度が大きくなるに従ってプラトー的領域は低転化率側にシフトし、800℃以上に於いて転化率の急激な上昇が認められた。これらの傾向はFig. 18で示した触媒層におけるSLMAの比率の効果と類似している。触媒燃焼の生成物はCO_2及びH_2Oであるが、α-Al_2O_3のみの場合のように転化率が急激に上昇する反応では例外的に生成ガス中にCOやH_2が多く含まれていることが確認された。

気相反応の開始は空燃比と反応温度に強く依存する。ラジカルの生成は固体表面で起きるが

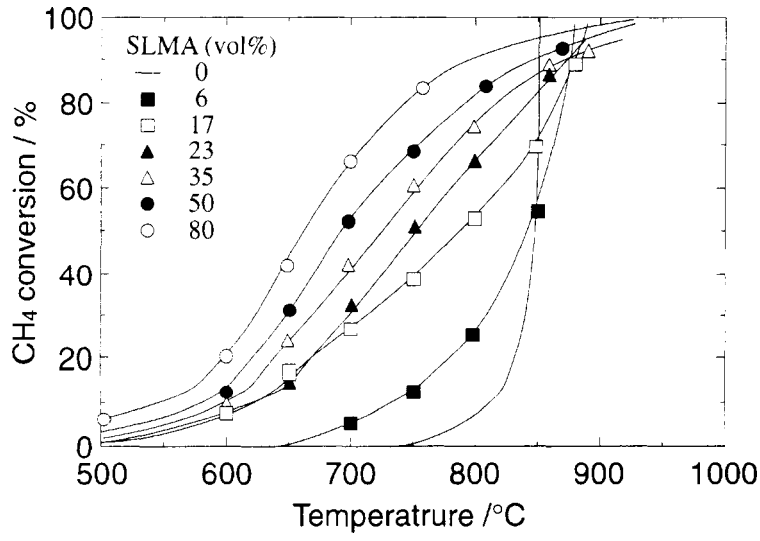


Figure 18 Catalytic oxidation of methane over SLMA/α-Al_2O_3 mixtures. Reaction conditions: CH_4 1vol%, air 99 vol%, S.V., 48 000 h^{-1}.

これは固体表面の触媒活性に大きく依存する。高い触媒活性を有する固体表面の近傍では表面反応による燃料の消費に伴って燃料濃度が低くなるため、ラジカル生成及び気相反応は起こりにくい。これに対して、活性の低い固体表面では高温まで低い空燃比が維持される為ラジカルの生成に有利となる。このため高活性の触媒では低活性の触媒と比較して気相反応はより高温で認められる。以上のように触媒表面反応はラジカル生成を抑制する働きを有し、気相反応の開始を遅らせることが示された。高温高圧では触媒の存在無しでも気相燃焼が進行する。触媒の使用により制御の可能性はあるが、高温における多孔質表面が存在する場合の燃焼の機構についてはまだ不明の点が多い為、より詳細な検討が必要とされる。高温では固体表面でラジカルが生成し気相へ伝播するのでSiCなど耐熱性多孔質表面でも触媒としての効果があるという意見もある。このような機構は未だ明らかにはなっておらず、いずれにしろ触媒の耐熱性、耐焼結性はこのような使用目的では重要な部分となってくる。

次に触媒活性の低い固体の表面積と気相反応の開始温度との関係について検討した。メタン酸化活性に乏しいAl_2O_3を種々の温度で焼成して約1～160 $m^2\ g^{-1}$に表面積を制御した試料についての触媒活性を測定した(Fig. 20)。燃焼反応はAl_2O_3の表面積が大きいほど低温で開始し、反応温度の上昇に伴い急激に転化率は上昇し、100%に達した。この場合Al_2O_3の触媒活性は低いために、反応は固体表面で開始する気相反応であると考えられる。固体表面積が大きいほど上述のラジカル反応が多く進行するため、気相反応が低温で開始すると考えられる。

高温触媒燃焼に於いて触媒の活性が窒素酸化物の生成速度に与える影響について検討した。ヘキサアルミネート系化合物はスピネルブロックの一部を種々の遷移金属で置換できることから表面積が殆ど同じで、触媒活性が違う試料を得ることができる。そこで$BaMAl_{11}O_{19}$ (M = Co, Cr, Fe, Mn, Ni)についてその触媒活性と高温におけるNOx生成について測定した(Fig. 21, 22)。

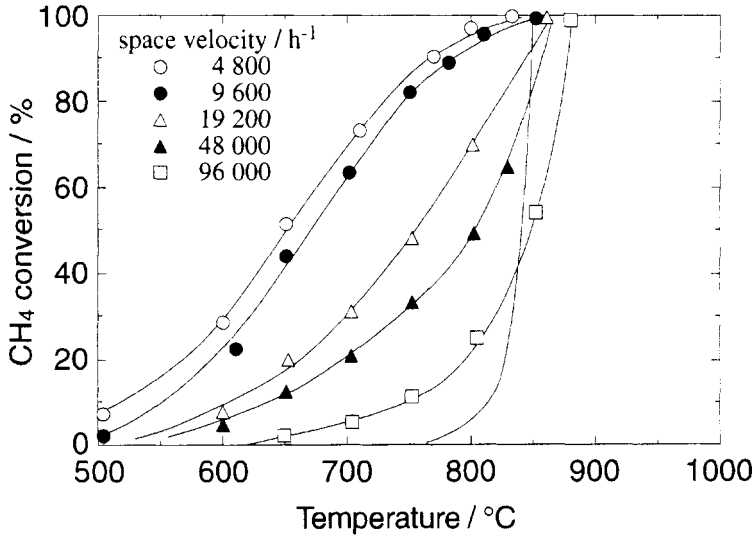


Figure 19 Catalytic oxidation of methane over SLMA (6 vol%)/α-Al_2O_3 (94 vol%) mixtures at various space velocities. Reaction conditions: CH_4 1vol%, air 99 vol%.

最も高い酸化活性を示したM = Mnでは500℃付近で着火し、反応温度の上昇とともに徐々に転化率は上昇し800℃で100%に達した。一方M = Coは触媒活性に乏しく、650℃付近で着火後、700℃で急激に転化率は上昇しM = Mnより低温で完全燃焼を達成した。着火を基準とした場合の触媒活性の序列はM = Mn > Fe > Ni > Cr = Coとなった。しかしこれらの触媒を高温で運転したときのNOx生成速度を調べると発生量は触媒活性序列の逆になる傾向が示された。これは気相燃焼が起こりやすい(燃焼活性が乏しい)触媒では低い空燃比が高温まで維持される。そのためラジカルの生成し易さがそのままNOxの生成に結びつくと考えられる。

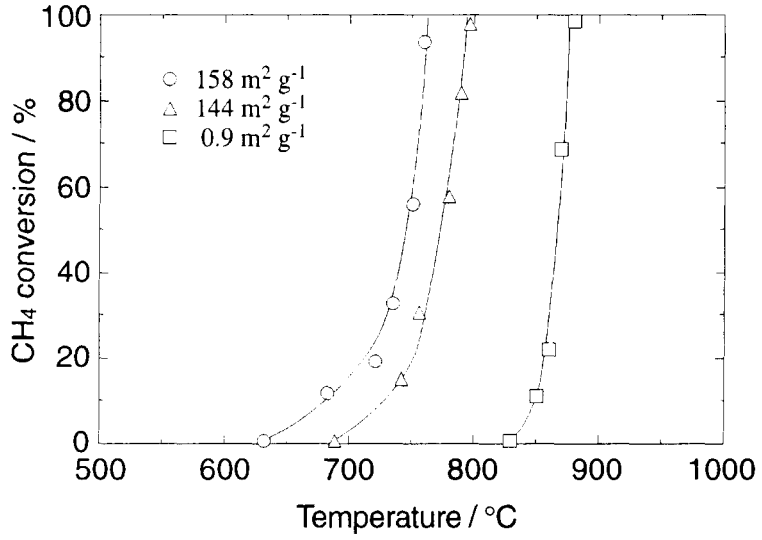


Figure 20 Catalytic combustion of methane over alumina with different specific surface area. Reaction conditions: CH_4, 1vol%; air, 99 vol%; S.V., 48 000 h^{-1}.

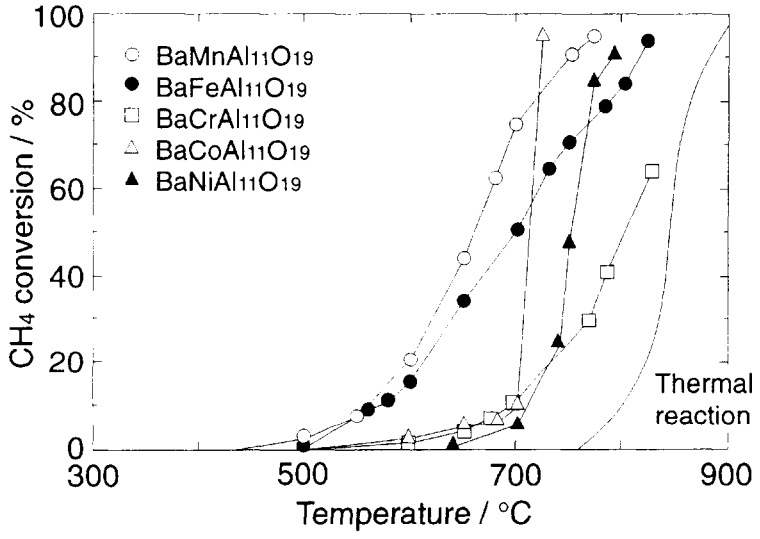


Figure 21 Catalytic combustion of methane over BaMAl$_{11}$O$_{19}$ (M = Co, Cr, Fe, Mn, and Ni) Each samples was calcined at 1300°C. Reaction conditions: CH_4 1vol%, air 99 vol%, S.V.=48 000h^{-1}.

以上の結果から触媒表面の酸化活性が低いほど、また同じ程度の活性であれば表面積が低いほど、或いは空間速度が大きいほど気相反応の開始温度が低くなった。気相反応の開始温度は触媒表面近傍での空燃比と温度に依存することが示された。これから水素燃焼ガスタービンに高温触媒燃焼技術を適用する際の高温部における材料設計の指針としては、触媒活性と高い表面積を併有する触媒材料が必要であると考えられる。

6－2．メタンと水素の触媒燃焼

次に種々の触媒によるメタンと水素の低温酸化活性について検討した。触媒としては貴金属触媒からはメタン酸化活性の高いPdを用いた。また卑金属酸化物からは酸化活性の高いペロブスカイト型酸化物、酸化活性と耐熱性を併有するヘキサアルミネート系化合物を用いた。ペロブスカイト型酸化物($La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$; 以下LSM)は金属酢酸塩にキレート剤としてクエン酸を加えた混合水溶液を蒸発乾固し、1300℃で5時間焼成して得た。Pd触媒は$Pd(NO_3)_2$水溶液を酸化物担体に含浸担持し、800～1200℃で焼成して得た。

SLMA、Pd/SLMA、Pd/SnO2触媒のメタン酸化活性及び水素酸化活性を比較してFig. 23に示す。本質的に触媒活性があまり高くないSLMAと低温着火触媒として開発したPd/SnO2[47]ではメタン燃焼において着火温度及び完全燃焼温度に大きな差が生じた。水素燃焼についても同様の傾向が認められたが、同じ転化率における反応温度は大きく低温側へシフトし、高いメタン酸化活性を示さなかったPd/SLMAにおいても低温で燃焼が開始し100℃で水素転化率100%を達成した。これはガスタービンなどを構築する際に、天然ガスガスタービンのような予加熱領域

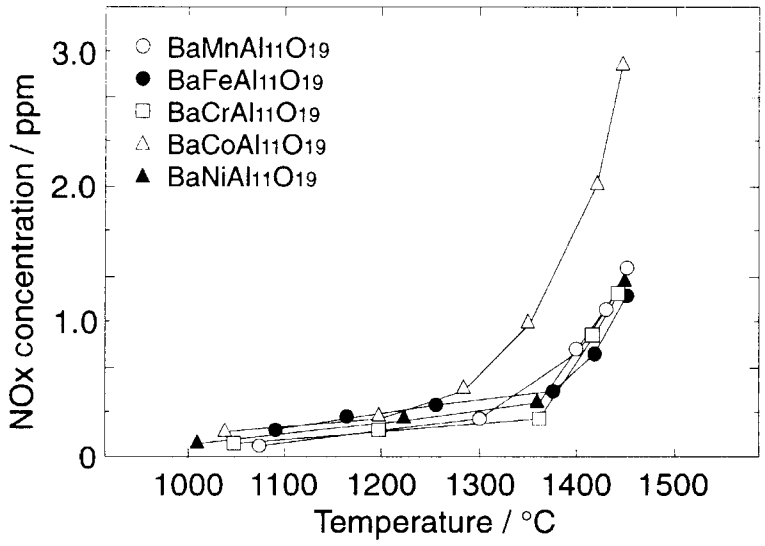


Figure 22 Thermal NOx emission in methane combustion over $BaMAl_{11}O_{19}$ (M = Co, Cr, Fe, Mn, and Ni) Each samples was calcined at 1300°C. Reaction conditions: CH_4 2 vol%, air 98 vol%, S.V.=48 000h^{-1}.

を必要としない理想的な触媒燃焼器の設計が可能であることを示唆している。

そこでさらに水素の触媒燃焼について卑金属系酸化物について検討した(Fig. 24)。メタン酸化活性に乏しいAl_2O_3、$SrTiO_3$であっても反応温度に対する水素転化率の挙動は表面反応律速領域及び物質移動律速領域の間に準ずる傾向を示した。これから触媒材料及び反応条件の最適化により室温～1000℃までの幅広い温度に於いて燃焼速度を制御できる可能性があることが示された。

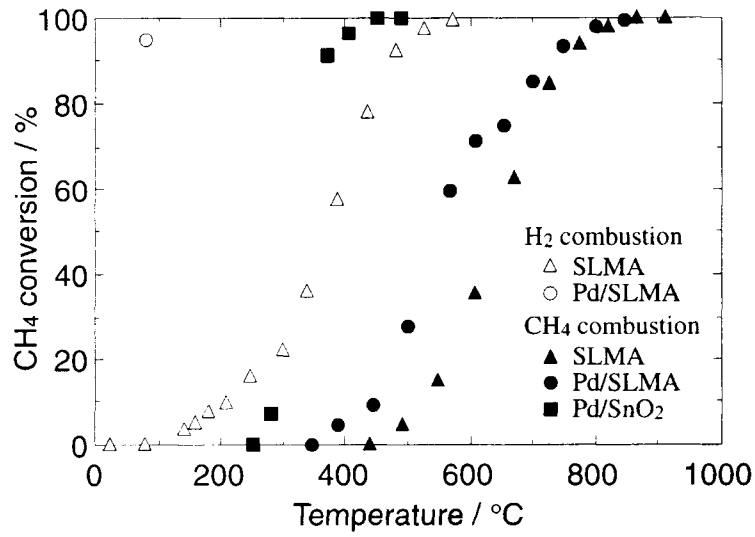


Figure 23 Catalytic combustiom of methane and hydrogen over SLMA, Pd/SLMA, and Pd/SnO_2. Reaction conditions: CH_4 (or H_2), 1 vol%; air 99 vol%; S.V., 48 000 h^{-1}.

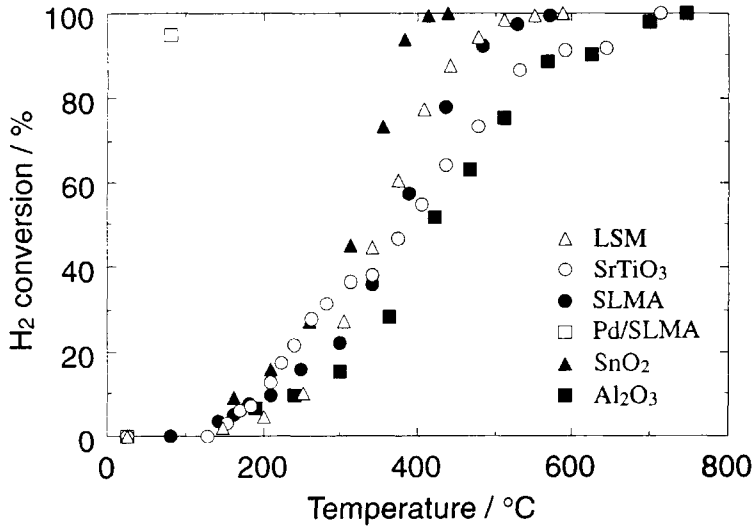


Figure 24 Catalytic oxidation of hydrogen over metal oxides. SLMA; $Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl_{11}O_{19}$. SLM; $Sr_{0.4}La_{0.6}MnO_3$. Reaciton conditions: H_2, 1 vol%; air, 99 vol%; S.V., 48 000h^{-1}.

6－3．今後の方針

以上の結果から今後の以下のようなことを検討課題とする。

・*高温耐熱、耐熱衝撃性触媒材料の開発*

・*高温固体表面における燃焼機構の解明*

・ラジカルの生成、消滅の観察

・固体表面から気相への燃焼反応の伝播

・ハニカムチャネル内に於ける層流条件下での燃焼

・*複数の触媒を組み合わせた燃焼制御*

・負触媒を併用した1000℃以下の精密温度分布制御の可能性

・触媒燃焼開始部に於ける水素の導入方法

7．水素触媒燃焼の応用システム

7－1．はじめに

本章では、燃焼温度のレベルおよび燃焼速度が制御できるという水素の触媒燃焼の特徴を有効に利用する応用システムとして、どのようなものが考えられ、また触媒燃焼を利用することのメリットがどの程度期待できるかを検討する。火炎燃焼に比して燃焼の制御が容易だとすれば、エネルギー関連分野だけでなく、伝熱の分野でも様々な応用が考えられる。例えば、比較的低い温度レベルに保ちながら燃焼を持続できる燃焼器は、沸騰伝熱面への溶存物質の析出が軽減される低温ボイラとして広範な応用が期待される。しかし、水素は本来高いエクセルギーを持つ燃料であり、これを比較的低温の熱エネルギーとしてのみ利用することはエネルギー経済の観点からも現状では利点は少ないと思われる。したがって、この価値の高い燃料の有効利用を図り、また触媒燃焼の特徴を生すという観点に基づき、ガスタービンシステムへの応用を考える。

越後らは、燃料が本来もっている質の高いエネルギーを効率よく利用する観点から、等温・膨張燃焼の概念を提唱し、それを実現する手段として、等温膨張ノズルや等温膨張燃焼ガスタービンを考え、熱力学的な考察を行っている[48]。等温膨張過程では加熱熱量がそのまま力学的エネルギーに変換されることに着目したものであるが、実現に際しては、膨張過程での温度低下に見合うだけの加熱が必要で、燃焼を高精度に制御しなければならない。等温膨張過程を取り入れたガスタービンサイクルについての解析結果では、従来のガスタービンサイクルとは異なり、高圧力比の領域でも効率の低下がないことが示されている。一方、熱機関における再熱過程が、無限段の場合、近似的に等温膨張過程に相当することから、Hiraokaらはタービンのノズルベーンの冷却用水素をベーン出口で燃焼させるタービン内再熱を行った[49]。これにより

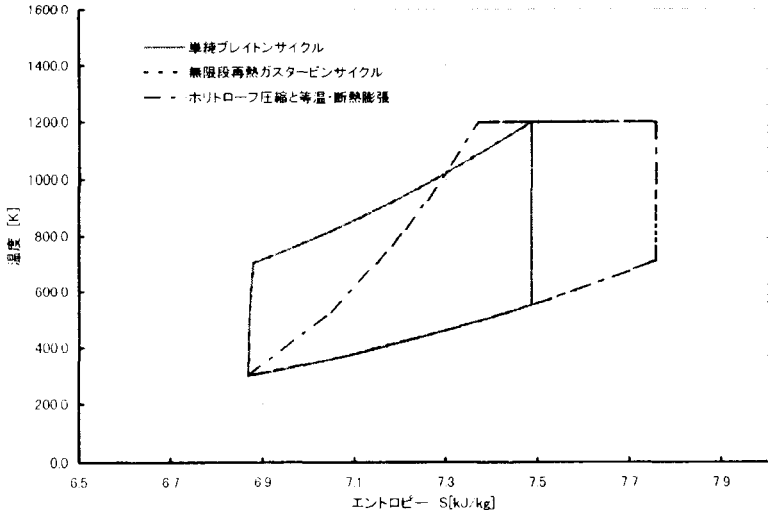


Figure 25 ガスタービンサイクルT-S線図 --A--.

Table 9 ガスタービンサイクルの比較 --A--

サイクル	圧力比（圧縮比）	最高温度比	比出力(kJ/kg)	熱効率(%)
単純ブレイトン	20 (8.5)	4	310	55
無限段再熱	20 (8.5)	4	465	52
等温膨張	29.6 (7.3)	4	380	51

比出力の上昇が得られている。

水素の触媒燃焼で、温度レベルや燃焼速度を任意に制御することが可能になれば、等温膨張燃焼ガスタービンを実現することは不可能ではないと考える。以下には、越後らの解析に基づき、空気を作動流体とするガスタービンサイクルの効率の計算例を示すとともに、実用化に向けての今後の課題について記述する。

7－2．ガスタービンサイクルの比較

Fig. 25に、単純ブレイトンサイクル、これに等温膨張過程を追加したサイクルすなわち無限段再熱サイクルに相当、および越後らの提案によるポリトロープ圧縮(ポリトロープ指数1.7)、等温膨張、断熱膨張過程からなるサイクルを比較して示す。圧力比 ψ (圧縮比 ε)はそれぞれ、20 (8.5), 20 (8.5), 30 (7.3)に 、最高温度T3は1200 Kに設定してある。前二者は圧力比と最高温度を等しく、最後のサイクルはポリトロープ圧縮のみで同じ最高温度となるように圧力比が調整されている。この場合、いずれも圧縮機およびタービンの断熱効率は 1 と仮定した。したがって、単純ブレイトンサイクルの効率は温度比T2/T1のみによって決まり、最高温度T3は効率には無関係となる。Table 9に示すように、それぞれの場合について、比出力および効率は310

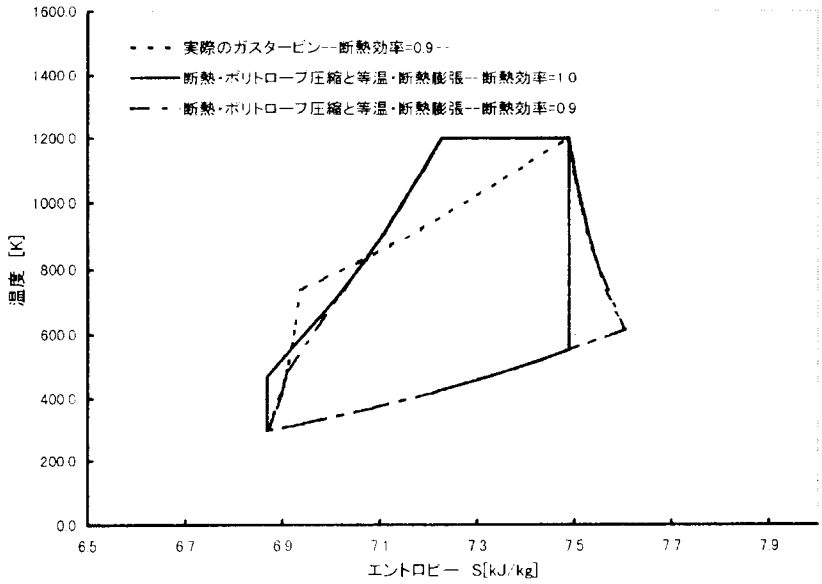


Figure 26 ガスタービンサイクルT-S線図 --B--.

Table 10 ガスタービンサイクルの比較 --B--

サイクル	圧力比（圧縮比）	最高温度比	比出力(kJ/kg)	熱効率(%)
実際のガスタービン、断熱効率＝0.9	20 (8.6)	4	202	38
断熱・ポリトロープ圧縮、等温・断熱膨張、断熱効率＝1.0	49 (12)	4	518	67
断熱・ポリトロープ圧縮、等温・断熱膨張、断熱効率＝0.9	49 (12)	4	429	57

[kJ kg^{-1}], 55%、465 [kJ kg^{-1}], 52% および380 [kJ kg^{-1}], 51% となり、等温膨張過程を含むサイクルはいずれも比出力が増加している。ただし、単純ブレイトンサイクルに比して効率が若干低くなる。また、越後らのサイクルにおいてはポリトロープ圧縮を採用しており、他のサイクルと同じ最高温度にするためには圧力比が高くなるが、圧縮比は小さい。

越後らのサイクルの利点は、圧縮機およびタービンの断熱効率が1でない実際のガスタービンと比較することでより明確になる。Fig. 26に、これらの断熱効率をいずれも0.9としたときの実際のガスタービンサイクル、および越後らのサイクルにおいて、圧縮過程の前段を断熱圧縮、後段をポリトロープ圧縮とし、それぞれ断熱効率が1の場合と0.9の場合のサイクルが描かれている。効率等をTable 10に示す。実際のガスタービンサイクルの圧縮比および最高温度はFig. 25の場合と同じにしてある。このサイクルの効率は38%である。このように断熱効率が1でない実際のガスタービンでは、ここに示した圧力比のレベルでは効率が著しく低下する。一方、越後らのサイクルのように等温膨張過程を含む場合には断熱効率の影響が相対的に小さくなるため、効率の低下はすくない。Fig. 26に示した断熱圧縮過程を考慮したサイクルの場合、断熱効率が1のときサイクル効率は67%と非常に高く、断熱効率が0.9の場合でもサイク

ル効率は57%までの低下に留まる。さらに、Fig. 25の場合と比較して明らかなように、圧縮過程を断熱とポリトロープの2段にすれば理論効率が向上する。なお、この例の場合、1 barから5 barまで断熱圧縮、以後温度が1200 Kになるまでポリトロープ圧縮としている。したがって、圧力比は約50と非常に高くなる。

越後らの系統的な解析によれば、ポリトロープ圧縮－等温膨張－断熱膨張－等圧排気の過程からなるサイクルは以下の特徴を持っている。すなわち、

・ 従来の実際のガスタービンとは異なり、高圧縮化による効率低下がない。

・ したがって、最高温度比が比較的小さくても高効率が維持できる。

・ 排ガス温度が高くとれ、複合サイクルとしたときに高い総合効率が得られる。

ここで示した計算は極端な例の可能性があるが、上記の特徴が明確に表されている。したがって、水素の触媒燃焼の技術をうまく応用することで、従来不可能と考えられていたこのような等温膨張燃焼ガスタービンサイクルが実現できれば、エネルギー有効利用の観点からも大きな効果が期待できる。

7－3． 今後の研究課題

上記サイクルの実現を目指すためには、触媒の耐熱特性と寿命および触媒層による燃焼速度の制御など触媒燃焼そのものに関する研究とは別に以下の事項についてより詳細な検討が必要である。

・*現状のシステムに比べての利点を熱力学的により詳細に検討すること*

例えば、圧縮行程を断熱とポリトロープの2段にすることで高い効率が得られることが分かったが、最適な状態変化過程の組み合わせについて系統的な解析を行う必要がある。また、等温膨張ノズルについても、規模や触媒燃焼速度を考慮した上で熱力学的考察を行う必要がある。

・*等温燃焼の実現可能性についての予備実験*

上記の等温膨張ノズルに関する解析結果に基づき、膨張による温度低下に丁度見合うだけの燃焼加熱を行うことが可能か否か、天然ガス等を燃料とした触媒燃焼を行うことで実験的に調べる。

・*タービンの構造と触媒の装着の関係等装置としての実現可能性の検討*

燃焼やガスタービンの専門家と緊密な連携により、実用装置を設計する上での問題点を明らかにする。

8．まとめ

高温触媒燃焼法は従来の火炎燃焼方式と比較して高い燃焼効率(希薄燃焼)と窒素酸化物の発生を抑制させる優れた燃焼方式である。特にこれからのオンサイト型のコジェネレーションで必要とされる小型燃焼器ではタービン翼の冷却加工が難しいために、構成材料の耐熱性において1500℃以下での運転が要求されることから、触媒燃焼式ガスタービンが望ましい。現在研究されている天然ガスタービンでは予加熱が必要であることから、ここで窒素酸化物が発生することが問題となる。しかし水素は室温から燃焼が可能であり、極めて反応性が高いことから、着火触媒(燃料入口側)として貴金属触媒を後部(同出口側)に高耐熱性触媒を用いることにより、予加熱領域を必要としない完全な触媒燃焼器が設計できる可能性を有している。また水素と酸素だけで構成する閉鎖系の循環型燃焼システムに於いても触媒燃焼を用いて高い反応率を達成することにより効率の向上が期待される。触媒反応により水素のある温度での燃焼速度を任意に制御できれば等温膨張過程を取り入れたガスタービンサイクルの構築が可能であり、最高温度比が比較的小さくても高い運転効率が得られるシステムの設計が可能になる。

【参考文献】

1. R. Prasad, L. Kennedy, R. Ruckenstein, Catal. Rev. -Sci. Eng., 26(1), 1 (1984).
2. D. L. Trimm, Appl. Catal., 7, 249 (1984).
3. 服部英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, 新しい触媒化学, p.113, 三共出版, 1988.
4. 小野哲嗣, 触媒講座9(触媒学会編) 1985, p.189, 講談社サイエンティフィック.
5. 福沢久, 石原義己, エネルギー・資源, 2, 19 (1981).
6. 荒井弘通, 化学装置, 25(3), 31 (1982)
7. 森川茂, 触媒, 26, 13 (1984).
8. 切貫久司, 下山好美, 触媒, 23, 142 (1981).
9. 山中龍雄, 化学と工業, 24, 4 (1973).
10. L. D. Pfefferle, W. C. Pfefferle, Catal. Rev. -Sci. Eng., 29, 219 (1987).
11. 清山哲郎, 荒井弘通, サンシャインジャーナル, 6(5), 8 (1985).
12. H. Fukuzawa, H. Arai, Catal .Today, 26, 1 (1995).
13. T. Furuya, K. Sasaki, Y. Hanakata, K. Mitsuyasu, M. Yamada, T. Tsuchiya, Y. Furuse, Proc. 3rd Int'l Workshop Catal. Combus. (1994), Tokyo, 162
14. Y. Ozawa, T. Fujii, S. Kikumoto, M. Sato, H. Fukuzawa, Proc. 3rd Int'l Workshop Catal. Combus. (1994), Tokyo, 166.
15. 小沢靖, 藤井智晴, 金沢孝明, 井上等, 第20回触媒燃焼に関するシンポジウム (1996), 東京, 12.
16. 貞森博己, 松久敏雄, 谷岡隆, 第13回触媒燃焼に関するシンポジウム (1992), 東京, 23.
17. H. Sadamori, T. Tanioka, T. Matsuhisa, Catal. Today., 26, 337 (1995).
18. H. Sadamori, Catal. Today, 47(1-4),325 (1999).

19. I. Glassman, "Combustion", p. 460, 2nd Ed., Academic Press, Orland, Florida, 1987.
20. B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases", p. 707, 3rd Ed., Academic Press, Orland Florida, 1987.
21. 村山元, 英斎藤司, 藤秀実, 安昭八, 石川島播磨技報, 38(6), 375 (1998).
22. 諸岡良彦, 石油学会誌, 16, 596 (1973).
23. 鹿川修一, 梶原良史, 徳永栄之, 清山哲郎, 触媒, 8, 306 (1966).
24. 春田正毅, 第2回触媒燃焼に関するシンポジウム (1986), 東京, 13.
25. 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, 金属酸化物と複合酸化物, p.375, 講談社, 1978.
26. C. F. Cullis, B. M. Willatt, J. Catal., 83, 267 (1983).
27. T. R. Baldwin, R. Burch, Appl. Catal., 66, 359 (1990).
28. R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, R. G. Lee, J. Catal., 122, 280 (1990).
29. P. Briot, M. Primet, Appl. Catal., 68, 301 (1991).
30. R. Burch, F. J. Urbano, P. K. Loader., Appl. Catal. A, 123, 173 (1995).
31. 御園生誠, 第2回触媒燃焼に関するシンポジウム (1986), 東京, 25.
32. H. Arai, T. Tamada, K. Eguchi, T. Seiyama, Appl. Catal., 26, 265 (1986).
33. S. Matsuda, A. Kato, M.Mizumoto, H. Yamashita, Proc. 8th Int'l Congress on Catalysis, Berlin (1984), 4, 879.
34. M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, Chem. Lett., 1986, 1993.
35. M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal., 103(2), 385 (1987).
36. M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal., 120, 377 (1989).
37. M. Machida, T. Shiomitsu, K. Eguchi, H. Haneda, H. Arai, J. Mater. Chem., 2, 455, (1992).
38. 黄木正美, セラミックス, 17, 19 (1982).
39. 羽山清寿, 第2回触媒燃焼に関するシンポジウム (1983), 東京, 11.
40. 宗宮重行, 猪俣吉三, 炭化珪素セラミックス, p.9, 内田老鶴圃, 1988.
41. R. M. Revy, D. J. Bauer, J.Catal., 9, 76 (1967).
42. I. Amoto, D. Martorama, D. Silengo, "Sintering and Catalysis", p. 187, Ed. by G. C. Kuczunski, Plenum Press, NY and London, 1975.
43. M. F. L. Johnson, J. Catal., 123, 245 (1990).
44. F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux, J. Catal., 114, 112 (1988).
45. 石川敬郎, 牛島正人, 小林大作, 角田範義, 上野晃史, 触媒, 33, 436 (1991).
46. N. Tsutsumi, K. Sakata, T. Kunitake, Chem. Lett., 1992, 1465.
47. H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, Chem. Lett., 1998, 3.
48. 越後亮三, 斎藤元浩, 吉田英生, 小林健一, 土方邦夫, 日本機会学会誌論文集(B編), 63, 2531 (1997).
49. K. Hirokawa, S. Kan, T. Kumakura, M. Ikame, K. Harumi, H. Shirota, T. Morishita, Proc. 1995 Yokohama Int'l Gas Turbine Congress, 95-Yokohama-IGTC-84, 1995.

平成 10 年度　概念検討報告書

水溶液合成法による
高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池セル
作製の技術的・経済的評価

調査研究報告書

平成 11 年 2 月

京 都 大 学

水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価

1. はじめに

水の電気分解においては、エントロピーの寄与により、高温になるほど理論分解電圧が低下し、高いエネルギー効率で水素を製造することが可能となる。一方、高温で作動する固体酸化物型燃料電池は、高出力、高効率変換が可能であり、燃料の高効率利用が可能となる。高温で動作する高温水蒸気電解槽並びに固体酸化物型燃料電池は、いずれもセラミックスからなるカソード、電解質、アノードの３層がサンドイッチ状に重なった構造を有する。この実用化のためには、広い表面積、低い電気抵抗、軽量・コンパクトな多層構造等を実現する必要があり、セラミックスを薄膜の形態で使用することが重要となる。従来セラミックス薄膜を得る方法として、CVD法やスパッタ法等の気相法、あるいはゾル-ゲル法等が用いられている。CVD法やスパッタ法では、複雑で高価な真空装置を必要とするため、大面積の薄膜を作製するのが困難であったり、また薄膜作製のためのコストも高いという欠点がある。一方、ゾル-ゲル法では、製膜後の加熱過程が不可欠で、これが製造行程を煩雑にすると共に熱膨張による膜の変形や亀裂を生じる原因となる。また、いずれの方法も、複雑な形状を持つ薄膜の製作には適していない。これに対して水溶液からのセラミックス薄膜合成法は、従来のCVD法、スパッタ法あるいはゾル-ゲル法に比べ、高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストを低く押さえることができるうえ、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が容易になり、また加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れも無くなる等の特長を有する。水溶液からの合成法は、高い将来性を持つものである。報告者は、電解質材料としてのジルコニア及び電極材料としてのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物の水溶液からの合成反応の開発を行っており、これを更に発展させることにより、水溶液合成法による高温水蒸気電解槽並びに固体酸化物型燃料電池の作製が可能になると考えるに至った。製作コストの大幅な低減が実現すると、装置の寿命や効率に対する考え方にも波及し、システム全体に対する概念にも大きく影響を及ぼすことも考えられる。水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的・経済的評価について報告する。

2. 高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セル

2.1. 高温水蒸気電解[1-3]

水から水素を作製するための方法の一つとして熱エネルギーに加えて、電気エネルギーを用いる電気分解法がある。水の電気分解反応は、次に示す反応式に従って水素と酸素が生成する。

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (2.1)$$

この反応の自由エネルギー変化は25℃、常圧においては239 kJ / molであり、熱の

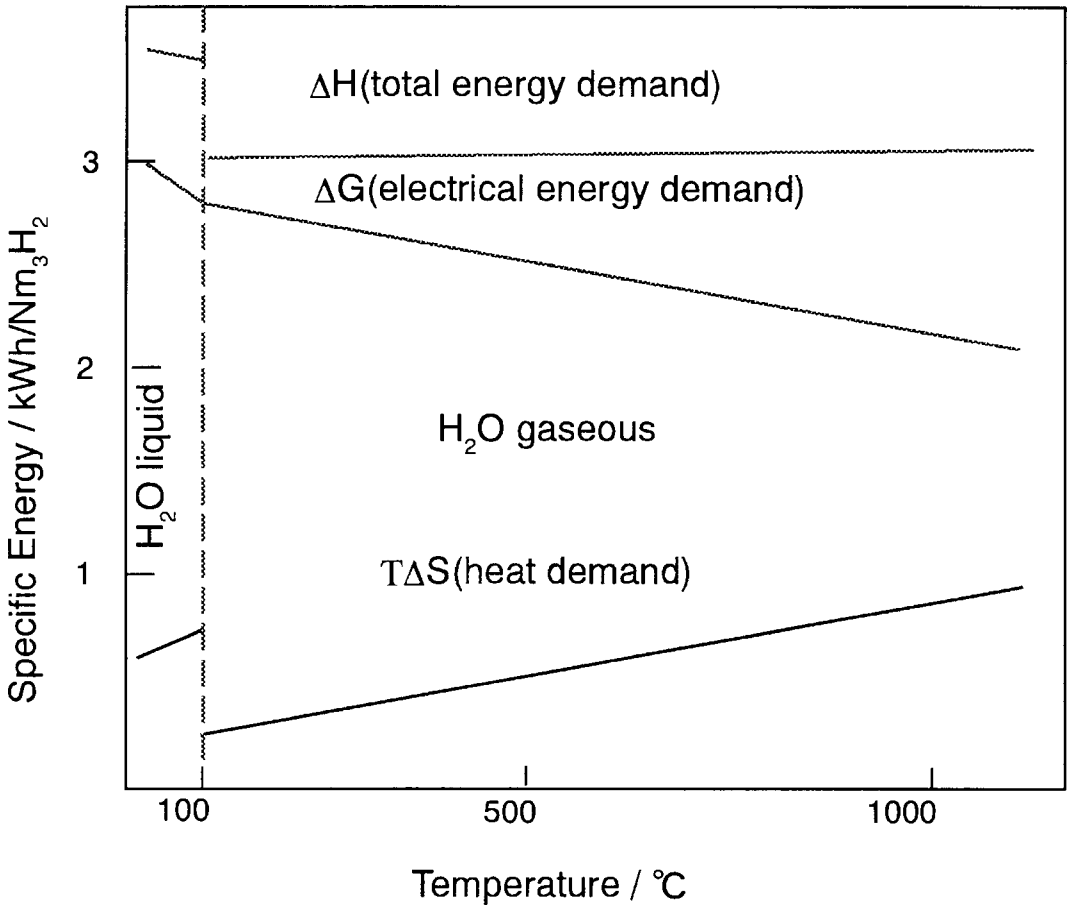


図2.1　水電解における熱力学因子の温度依存性

みによっては反応は進行せず、電気エネルギーを賦与しなければならない。すなわちこの自由エネルギー変化に相当する理論分解電圧以上の電圧を印加する必要がある。理論分解電圧は、25℃、常圧においては1.23 Vとなる。

この水電解反応のエネルギー効率を考えるときに、電流効率と電圧効率の両面を考える必要がある。電流効率は次式で定義される。

$$\varepsilon_F = w_j / w_j^0 = Q_0 / Q \qquad (2.2)$$

ここで、w_j は実際に得られた目的生成物（水電解の場合、水素および酸素）、w_j^0 は流した電気量から計算される目的生成物の理論生産量であり、単位重量を得るのに流した電気量Qと理論電気量Q_0の比で表すこともできる。電流効率は、副反応の存在、電解質における電子導電性の発現等の理由による短絡電流、残余電流等の理由により低下する。しかし、上記のような電流効率の低下は水電解においては考えにくく、エネルギー効率を考慮するには主に電圧効率のみを考えればよいことになる。　　電圧効率は、理論上必要とされる電圧（理論電圧）と実際に加えられた電圧の比として表される。理論電圧の計算には電解時の熱力学因子を計算する必要がある。

図2．1に、水分解における熱力学因子の温度依存性を示す。反応のギブスに自由エネルギーを基礎にした電解電圧の理論値は理論分解電圧U_rとよばれ、次式で表される。

$$U_r = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \left(\frac{2.303RT}{2F}\right)\log\left(\frac{P_{H_2}\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right) \qquad (2.3)$$

ここで、P_{H_2}、P_{O_2}はそれぞれ水素、酸素の分圧を意味しており、a_{H_2O}は水の活量である。気相で水電解を行う高温水電解の場合には、自由エネルギーに水、水蒸気の相変化による変化が見られ、理論分解電圧は次式で示される。

$$U_r = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \left(\frac{2.303RT}{2F}\right)\log\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) \qquad (2.4)$$

すなわち、次式のような温度依存性の関係がある。

$$U_r = 1.290 - 0.292\times10^{-3}T \qquad (2.5)$$

ここで、T は温度であり、これより、電気的仕事として賦与しなければならない自由エネルギー変化Δ G は、温度が高くなるにつれて減少し、分解に必要な残りのエネルギーは低質な熱エネルギーで供給すればよいことがわかる。

すなわち、水電解反応を利用するプロセスでは、高温で反応を行うほど反応の自由エネルギー変化が小さくなり、理論電解電圧が低下するため、高温電解が総

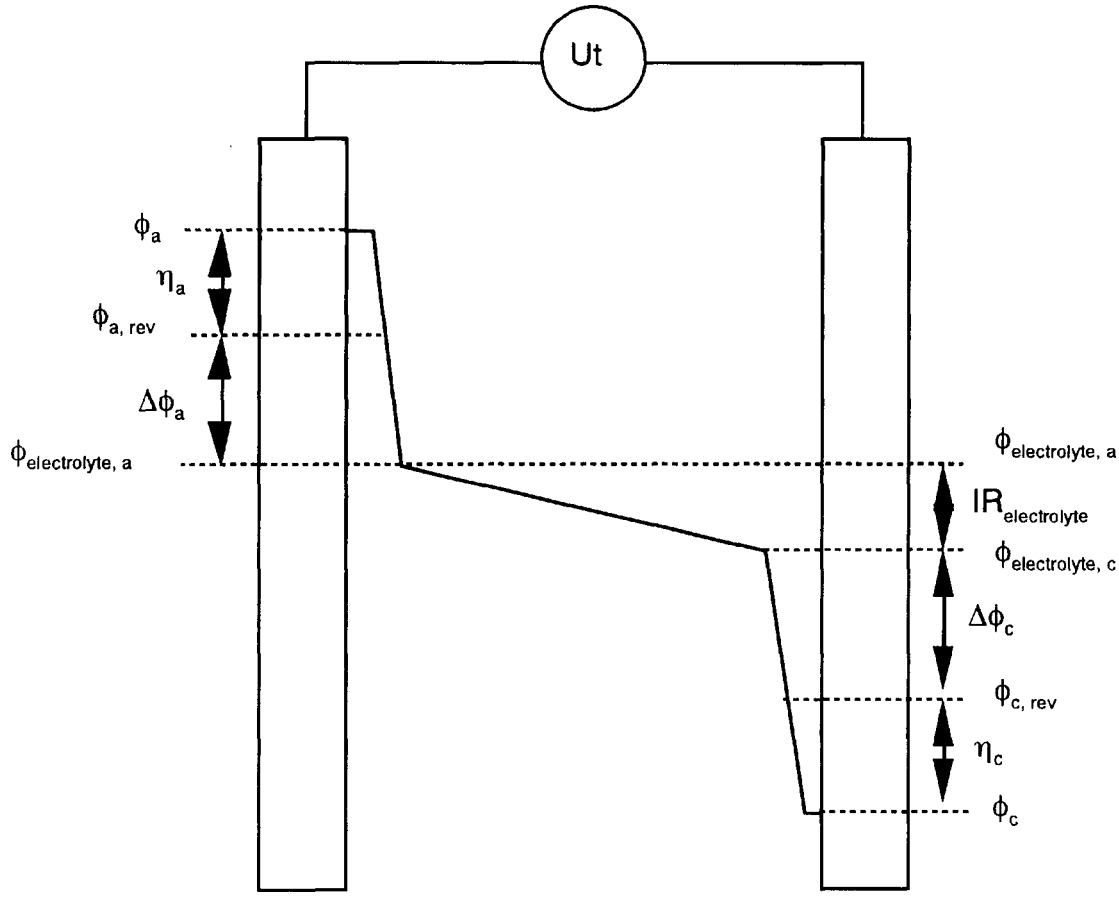


図2.2　水電解時におけるセル電圧の構成要素

合的な効率の観点では非常に有利となる。

また、実際に水電解を行う際には、種々の原因で生ずる過電圧やオーミックドロップを考慮する必要がある。水電解時の槽電圧U_tは、次式で表される。

$$U_t = (\Delta\phi_a + |\Delta\phi_c|) + (\eta_a + \eta_c) + I(R_{electrolyte} + R_L) \qquad (2.6)$$

ここで、$U_r = \Delta\phi_a + |\Delta\phi_c|$であり、$\eta_a$、$\eta_c$はそれぞれアノードおよびカソード過電圧を示している。また、$R_{electrolyte}$は電解質部のオーム抵抗、R_Lは電流から電源までの導体抵抗を示す。セル電圧の成分を模式的に図2.2に示す。

電極面積をAとし、電流密度J = I / Aで示すと次式となる。

$$U_r = (\Delta\phi_a + |\Delta\phi_c|) + (\eta_a + \eta_c) + J(\beta_{electrolyte} + \beta_L) \qquad (2.7)$$

ここで、$\beta = RA$である。

先に述べたように、$U_r = \Delta\phi_a + |\Delta\phi_c|$であり、これ以下の電圧で電解反応を進行させることは出来ない。出来るだけ少ない槽電圧U_tで電解を行うためには、アノードおよびカソードの過電圧を低減することおよび、電解槽のオーミック成分β特に、電解質のオーミック成分$\beta_{electrolyte}$を減少させることが必要である。

これまで、水電解システムとして、アルカリ水溶液を用いるプロセスが提案されていた。これは、電解質としてKOH もしくはNaOH水溶液を用いるものであり、アノードにはステンレススチールにニッケルをメッキしたもの、カソードにはステンレススチール電極が用いられる。生成ガスの分離のためのセパレータにはこれまではアスベストが用いられる場合が多かった。電解温度は75～85℃で行われることが多く、アノード、カソードの過電圧の低減のために、種々の触媒を添加する試みがなされている。しかし、このアルカリ水溶液水電解システムは、効率が低く、低電流密度であり、腐食性の電解質溶液を用いるために腐食の問題がある。

先に述べたようにエネルギー密度を増加させるためには高温での運転が望ましい。すなわち、高温では電極反応速度が速くなり、アノードおよびカソード過電圧の低下、電流密度の増加が可能となる。

数百℃以上の高温での水蒸気電解を実現するためには、電極並びに電解質が全てセラミックスで構成された電解槽を作製する必要がある。図2．3 に高温水蒸気電解槽の原理図を示す。カソード、電解質、アノードの３層がサンドイッチ状に重なった構造をとる。カソードでは(2.8)式の反応が進行し、水蒸気から水素ガスと酸化物イオンが生成する。酸化物イオンは固体電解質中を拡散し、アノードで(2.9)式の反応により、酸素ガスとなる。

$$\text{カソード：} 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 2O^{2-} \qquad (2.8)$$

$$\text{アノード：} \quad 2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \qquad (2.9)$$

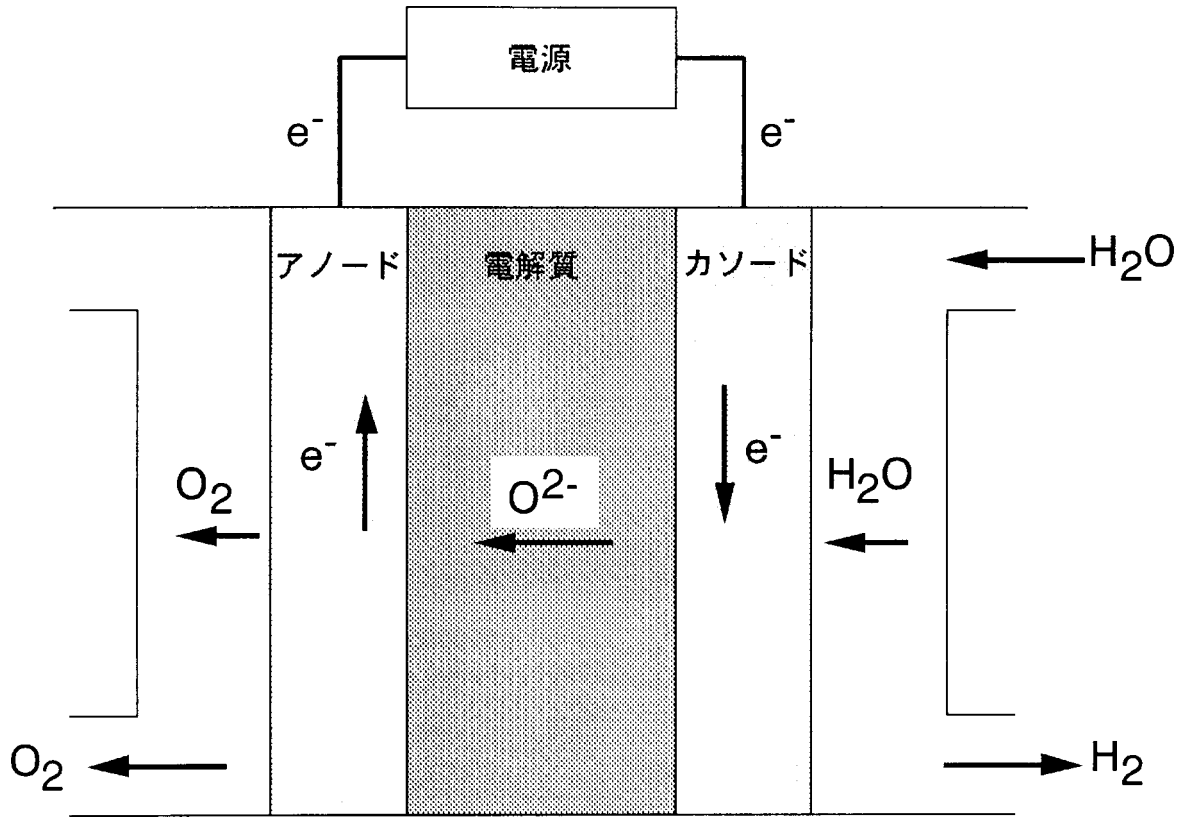


図2.3　高温水蒸気電解槽の原理図

加えて、高温水蒸気電解槽は、腐食性の薬品を全く使わず複雑な化学反応も伴わないのでプロセスが比較的単純となること、カソードとアノードが固体電解質で仕切られているので差圧に耐え生産性を高めるため高圧での操業が可能となること等の特長を有している。高温水蒸気電解のシステムを実現するには、電解槽を構成する固体電解質や電極等の各構成要素に対し、優れた特性をもつ材料を開発することが重要である。現在、最も有力な構成材料は、アノードとしてランタンマンガン系ペロブスカイト型酸化物、電解質としてイットリア安定化ジルコニア、カソードとしてニッケル/安定化ジルコニアサーメット電極である。

以上まとめると、高温水蒸気電解槽の特徴は以下のようになる。

1. 固体電解質を用いているため、セル構造が単純に出来る。
2. 腐食性の薬品を全く使わず複雑な化学反応も伴わないのでプロセスが比較的単純となる。
3. カソードとアノードが固体電解質で仕切られているので差圧に耐え生産性を高めるため高圧での操業が可能となる。また、ガスの分離度が高い。
4. アルカリ水電解に比べて高い電流密度で運転できる。
5. 高温では電極反応速度が速くなり、アノードおよびカソード過電圧の低下、電流密度の増加が可能となる。
6. 水の電気分解においては、エントロピーの寄与により、高温になるほど理論分解電圧が低下し、高いエネルギー効率で水素を製造することが可能となる。

2.2 固体酸化物型燃料電池

燃料電池は、水素などの燃料が持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すエネルギー変換デバイスである。[4]酸化物イオン伝導性およびプロトン伝導性電解質を用いた燃料電池の発電原理を図2.4に示す。これは、水蒸気電解の逆反応である。いずれの場合も基本的には負極で燃料（水素など）の酸化反応、正極では酸化剤の還元反応が起こることにより起電力を得る。つまり燃料電池は、火力発電のように熱エネルギーや運動エネルギーの過程を経ないで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるので、高いエネルギー変換効率を得ることができる。その様子を図2.5に示す。また燃焼反応を用いていないために騒音や振動が小さく、排ガスもクリーンであるといった特徴がある。さらに廃熱を直接熱源として有効利用するコージェネレーションシステムにより総合エネルギー効率を高くできることから、将来のエネルギー変換デバイスとして注目されている。

燃料電池は、用いる電解質によってリン酸型、固体高分子型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型に分類され、各燃料電池の作動温度は電解質により決定される。リン酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池などの低温型燃料電池では電極触媒として高価な白金を使用しなければ高電流密度を得ることができない。一方、溶融炭酸塩型燃料電池や固体酸化物型燃料電池[5,6]といった高温型の燃料電池では、電極反応が容易に進行す

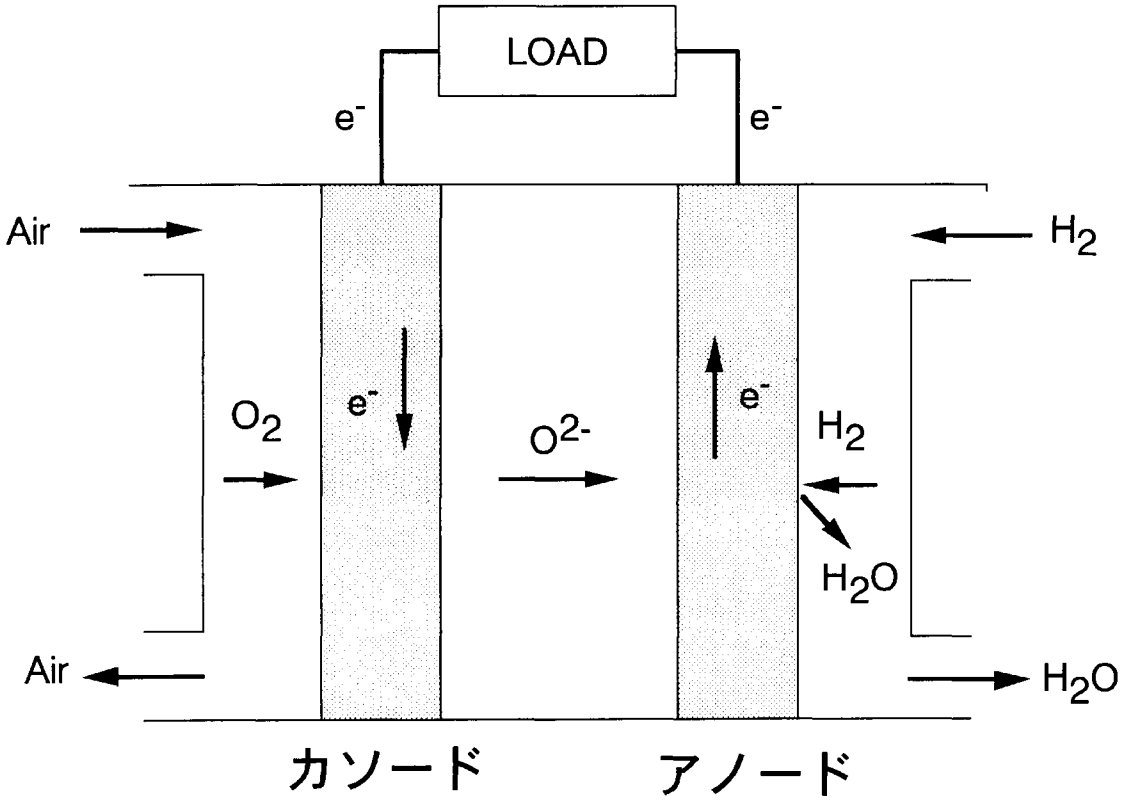


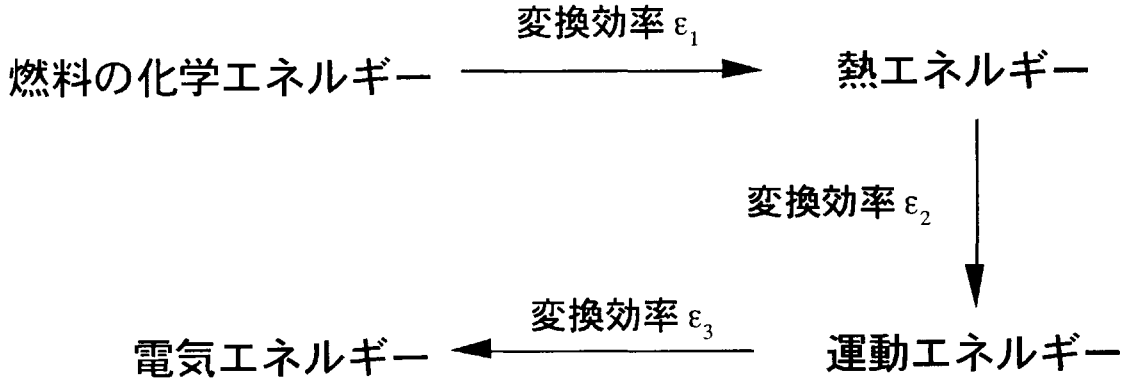
図2.4　固体酸化物型燃料電池の原理図

燃料電池の場合…

理想熱効率(H_2/ O_2 発電)

温度（K)	理想熱効率（%）
400	92.2
500	90.0
700	85.2
1000	77.6
1300	70.5

火力発電の場合…



エネルギー変換効率＝ $\varepsilon_1 \times \varepsilon_2 \times \varepsilon_3$

ε_1:ボイラーの効率(> 90%)

ε_2: タービンの効率(カルノーサイクルに制限される)
(<44.5%)

ε_3: 発電機の効率(> 99%)

図2.5　燃料電池発電と火力発電の効率

るために高価な白金触媒を必要としない。さらに高温型燃料電池の特徴として、高温の廃熱によってガスタービンや蒸気タービンを利用するボトミングサイクル発電により、エネルギーの利用効率を高めることができることが挙げられる。とくに固体酸化物型燃料電池は作動温度が約1000℃と最も高く、その性能が最も高くなることが期待される。また固体酸化物型燃料電池は構成要素がすべて固体であるため、リン酸型燃料電池のように電解液が蒸発することがなく、溶融炭酸塩型燃料電池で危惧される腐食の問題がないという特徴を持っている。

固体酸化物型燃料電池の特徴をまとめると、以下のようになる。

1. 固体電解質を用いているため、セル構造が単純に出来る。
2. 腐食性の薬品を全く使わず複雑な化学反応も伴わないのでプロセスが比較的単純となる。
3. カソードとアノードが固体電解質で仕切られているので差圧に耐え生産性を高めるため高圧での操業が可能となる。また、ガスの分離度が高い。
4. 電解装置を逆作動させて燃料電池として発電することができ、水素一電力相互直接システムに発展させることができる。
5. 廃熱を利用して、コージェネレーションシステムにより総合エネルギー効率を高くできる
6. 高温での電極反応が容易に進行するために高価な白金系触媒を必要としない。

2.3 高温水蒸気電解／固体酸化物型燃料電池の材料

高温水蒸気電解槽・固体酸化物型燃料電池セルの固体電解質は、広い酸素分圧下で電子伝導を示さず高いイオン伝導性を有し、高温で化学的に安定で、かつ緻密である必要がある。これらの条件を満たすものとして一般に、アルカリ土類金属酸化物(CaOなど)や、希土類金属酸化物(Y_2O_3など)を固溶させた酸化ジルコニウムが広く用いられている。[7-10]また、電極材料は高い電子伝導性を有し、電解質との密着性が良好でかつ多孔質である必要がある。これらの観点から、高温水蒸気電解時のカソード、燃料電池作動時のアノードとしては還元雰囲気下で化学的に安定で、水素酸化の活性に優れるニッケルと安定化ジルコニアのサーメットが用いられる。[11-15]一方、高温水蒸気電解時のアノード、燃料電池作動時のカソードとしては　　酸化雰囲気下で化学的に安定で電極活性の高い、$La_{1-x}Sr_xMnO_3$などの希土類-遷移金属系ペロブスカイト型酸化物が広く用いられている。[16-21]単セルを直列に接続するためのインターコネクターは、酸化還元雰囲気下で安定で、イオン伝導を発現せずに高い電子伝導性を有し、かつ緻密である必要があることから、他の材料と熱膨張率が適合するペロブスカイト型$LaCr_{1-x}Sr_xO_3$等が候補とされている。[22-24]

2.4 高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セルの構造

高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セルの電解槽・電池形状には種々のデザインが提案され、製作されている。円筒型は、一端を封じた多孔質支持管によっ

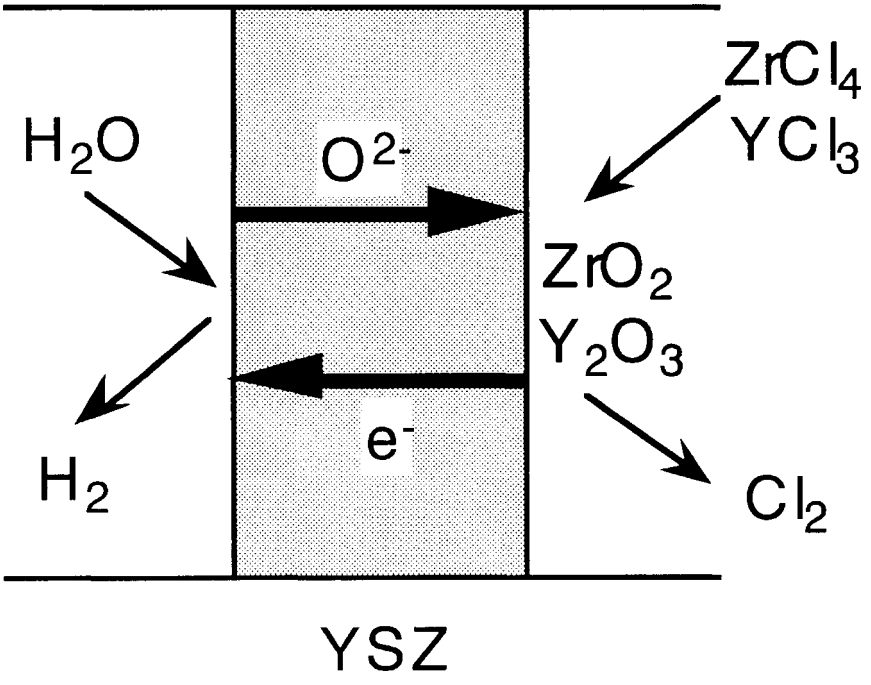


図2.6　電気化学気相成長法の原理図

て　保持しており、これを基板として電極、電解質、電極と構成要素を積層する。この場合、多孔質支持体として電極自体を用いることも出来る。スタックを組むときの円筒単セルと単セルの間の接続は、ニッケルフェルトを用いる。円筒型では、一方の端面を封じており、一方の端面のみが開放になっている。平板型は、電極、電解質、電極、インターコネクタ（セパレータ）が平板状に積層された構造である。平板型には、自立できる膜厚の電解質（一般に150 μ m以上）を用いた自立膜型と、形状の保持は円筒型と同様の多孔質基板によって行い、その上に薄膜の電解質を積層する支持膜型の2種類がある。支持膜型では、電解質の薄膜化による内部抵抗の軽減が期待できるために、原理的にはすべての構造の中で、最も内部抵抗が小さい。

電解槽／燃料電池構成のためには、緻密な薄膜電解質の作製が不可欠である。これまで、薄膜作製法として様々な気相プロセスが用いられている。プラズマスプレー法[25, 26]やDC, RFスパッタ法[27, 28]、さらに化学気相成長法（chemical vapor deposition: CVD）[29-31]などがその代表的なものであり、理論、実用両面から盛んに研究が行われている。しかしこれらの方法により、緻密な固体イオニクス材料薄膜を得るためには、様々な実験パラメータを精密に制御する必要がある。この問題点を克服するために、電気化学気相成長法(Electrochemical vapor deposition: EVD)[32-36]が開発された。この方法では、多孔質な基板の両側に金属塩化物($ZrCl_4$, YCl_3)と酸素源として酸素もしくは水蒸気を導入する。最初、多孔質基板上で、両方のガスが反応し、酸化物（安定化ジルコニア）が生成する。これによって多孔質基板のポアがふさがる。その後は、図2.6に示したように、生成した安定化ジルコニア層を介して、金属塩化物ガス相と酸素もしくは水蒸気相との酸素分圧の差を駆動力として安定化ジルコニア層が成長する。すなわち、水蒸気もしくは酸素が安定化ジルコニア表面で還元されて酸化物イオンが生成する。生成した酸化物イオンは酸化物イオン導電体である安定化ジルコニア層を泳動し、安定化ジルコニア/金属塩化物ガス相界面で金属塩化物と反応して安定化ジルコニアが生成する。これによって、安定化ジルコニア層が成長する。電気的中性条件を満たすために、酸化物イオンの泳動方向と逆方向に電子が動く必要がある。EVD法では、成長している薄膜中での電子の移動が律速になるために、抵抗の小さい、つまり膜厚の薄い部分に集中的に電流が集中し、原理的に均一で緻密な薄膜が得られる。しかし、膜中の酸化物イオン導電率に比べて電子導電率は低いために、電子の膜中での移動が律速となる。そのために、製膜速度が遅い問題点がある。また、この電子の移動が律速なため、膜の成長速度が放物線則によって記述できる。もともと、電気化学デバイス用の電解質としての使用が考えられる固体電解質においては、電子の輸率は低いことが望まれるため、EVD法によって作製すると膜の成長速度が遅いことは当然である。また、大規模な薄膜作製装置が必要なために、製膜コストが高く、これが実用上の問題となっている。

3. 水溶液合成法の技術的評価

高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セルを作製するためには、広い表面積、低い電気抵抗、軽量・コンパクトな多層構造等を実現する必要があり、セラミックス材料を薄膜の形態で使用することが重要である。従来、薄膜を得る方法としては、CVD法やスパッタ法等の気相法、あるいはゾル-ゲル法等が知られている。しかしながら、CVD法やスパッタ法においては、複雑で高価な真空装置を必要とするため、大面積の薄膜を作製するのが困難であり、また薄膜作製のためのコストも高いという欠点がある。一方、ゾル-ゲル法では、結晶化のための加熱過程が不可欠であり、製造行程を煩雑にすると共に熱膨張による膜の変形や亀裂を生じる原因となる。また、いずれの方法も、複雑な形状を持つ薄膜の製作には適していない。これに対し、水溶液からの合成法は、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作成が可能であり、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無く、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く押さえることができる。水溶液からの合成法は、高い将来性を持つものである。それにもかかわらず、水溶液からのセラミックス合成は今までほとんど試みられることがなく、その可能性が真剣に検討されることもなかった。しかし、自然界に目を向けると、我々の骨[37]、卵の殻、あるいは貝殻等、生物は多種多様なセラミックスを水溶液中から合成しており、また地球上の岩石にも水溶液から合成されたものが数多く知られている。この様な事実に鑑み、我々は水溶液からのセラミックス合成に取り組んできた。本研究では、電解質材料としてのジルコニア及び電極材料としてのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物の水溶液からの合成反応の開発について報告する。

3.1 水溶液からのジルコニアの合成[38,40]

3.1.1 原理

水溶液中では、ZrF_6^{2-}錯イオンは、(3.1)式のようにZrO_2及びF^-イオンと化学平衡の関係にある。F^-イオンと安定な化合物を生成するホウ酸を加え、(3.2)式のようにF^-イオンを消費すると、(3.1)式の平衡はF^-イオンを増やすため、ZrO_2生成の方向に進むと考えられる。

$$ZrF_6^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows ZrO_2 + 6F^- + 4H^+ \quad \cdots(3.1)$$

$$BO_3^{3-} + 4F^- + 6H^+ \rightarrow BF_4^- + 3H_2O \quad \cdots(3.2)$$

ZrF_6^{2-}錯イオンを得る方法として、錯イオン試薬を用いる方法とジルコニアをフッ化水素酸に溶解する方法の２種類がある。以下に、それぞれについて述べる。

3.1.2 錯イオン試薬を用いる合成[38]

3.1.2.1 方法

Na_2ZrF_6を蒸留水に溶解し、ZrF_6^{2-}錯イオン水溶液を作製した。水溶液中の化学平衡を

一旦ZrF_6^{2-}錯イオン生成側に完全に偏らせるため、試薬のZrO_2粉末を加えて24 h 撹拌した。ZrO_2を濾過して取り除き、サンプル溶液を得た。このサンプル溶液に、アルコール中で超音波洗浄したガラス基板（15 mm × 10 mm × 1 mm）を浸漬し、その後、F^-イオンと安定な化合物を生成するホウ酸をサンプル溶液に対して、0.4×10^{-3}mol ずつ1 h毎に5回加えた。これは、サンプル溶液中のF^-イオンが(3.2)式の反応によって全てBF_4^-錯イオンとなるのに必要なホウ酸量を1当量と定義した場合の3当量に相当する。また、比較のためにホウ酸を加えないサンプル溶液においても基板を浸漬した。30 ℃で1 d及び3 d保持後基板を取り出し蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた。基板表面をX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、及びエネルギー分散X線分析(EDX)により分析した。

3.1.2.2　結果と考察

図3.1にXRD測定結果を示す。参照のため、試薬の単斜晶酸化ジルコニウムの粉末XRD測定結果を併せて示す。ホウ酸を加えなかった場合、基板のXRDパターンには何のピークもなく、基板のブロードな山のみが観察された。これに対してホウ酸を加えた場合、基板のXRDパターンに単斜晶酸化ジルコニウムに帰属する、2θが28° および31° 付近にピークが観察され、基板表面にZrO_2が生成していることが示された。ピークの形状は鋭く、生成したZrO_2は結晶性がよいと考えられる。またピーク強度を比較すると、浸漬期間が1 dの場合よりも、3 dの方が強度が増大した。水溶液からのジルコニアの合成反応は、少なくとも1 d以上継続すると考えられる。図3.2にガラス基板表面のSEM写真を示す。粒子が基板状に多数生成し、各粒子が互いに接合し、膜へと成長している状態が観察された。Zrの存在する領域と粒子が一致することをEDX分析により確認した。

3.1.3　ジルコニアを用いる合成[24]

3.1.3.1　方法

試薬のジルコニア粉末をフッ化水素酸溶液に加え、$[ZrF_6]^{2-}$錯イオン水溶液を調製した。不溶のジルコニアを濾過して取り除き、サンプル溶液を得た。得られたサンプル溶液にアルコール中で10分間、超音波洗浄を行ったソーダ石灰ガラス基板（10mm × 15mm× 1 mm）を浸漬し、その後、ホウ酸を加えた。ホウ酸を各サンプル溶液に対して4当量ずつ加えた。また、比較のためにホウ酸を加えないサンプル溶液においても基板を浸漬した。1当量を越えて過剰にホウ酸を加えた際、ジルコニア生成反応が急速に進行し、基板表面ではなく水溶液中でジルコニアの生成が起こる恐れがあるため、ホウ酸は2/3当量ずつ1 h毎に計6回加えた。30℃で3 dあるいは6 d保持後、基板を取り出して蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた。基板に対して加熱などの処理を全く行わず、そのままの状態で薄膜X線回折により生成物の同定、結晶性についての評価を行った。また、SEMにより基板表面を観察し、EDXにより生成物の元素分析を行った。

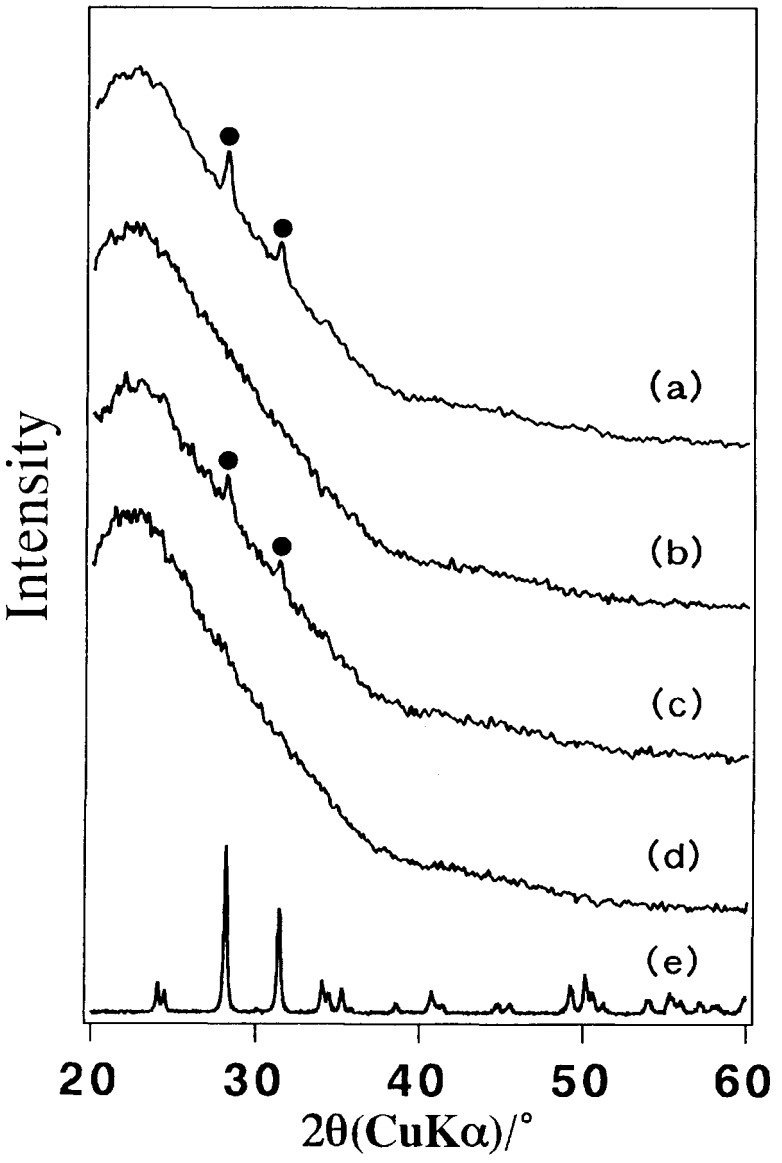


図 3.1　ガラス基板表面の薄膜X線回折パターン。(a) ：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(b)：ホウ酸を加えずに3 d浸漬、(c)：ホウ酸を加えて1 d浸漬、 (d)： ホウ酸を加えずに1 d浸漬、 (e) ：試薬のジルコニアの粉末X線パターン。(a)と(c)には、試薬のジルコニアのピークと一致するピーク（黒丸）が観測されたが、(b)と(d)では観測されなかった。

3.1.3.2　結果と考察

図3.3に４当量のホウ酸を加えたサンプル溶液にソーダ石灰ガラス基板を3 dあるいは6 d浸漬した時のXRD測定結果を示す。参照のため、試薬のジルコニアの粉末XRD測定結果を併せて示す。

ホウ酸を加えなかった場合、基板のXRDパターンには何のピークもなく、基板のブロードな山のみが観察された。ホウ酸を加えた場合、2θが24°、34°、35°、41°、44°、45°、49° および50° 付近に酸化ジルコニウム試薬に帰属されるピークが観察された。ピークの形状は十分鋭く、生成した酸化ジルコニウムの結晶性がよいことが示された。ピーク強度には浸漬時間による差はほとんど見られなかった。この反応は、3 d以内に完了するものと考えられる。以上の結果より、ジルコニアをフッ化水素酸に溶解して作製したサンプル溶液を用いて、水溶液から結晶性酸化ジルコニウムを合成することが可能であることが示された。また、ホウ酸を加えた場合のピーク強度を比較すると、加えるホウ酸量が増加するにつれてピーク強度が増大した。酸化ジルコニウムの生成量はホウ酸添加量に依存することが示された。

図3.4(a)にホウ酸を加えたサンプル溶液に3 d浸漬したソーダ石灰ガラス基板の表面のSEM写真を示す。多数の粒子が基板表面に密集して生成している状態が観察された。EDXにより、これらの粒子がジルコニウムを含むことを確認した。図3.4(b)に図3.4(a)の拡大図を示す。小さな粒子が互いに接合し、より大きな粒子へと成長している状態が観察された。

3.2　水溶液からのランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物の合成[39,40]

3.2.1　方法

ランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物においても、フルオロ錯体との間に、ジルコニアの場合と同様、（3.3）式のような化学平衡関係が成立すると考えられる。

$$LaF_p^{3-p} + MeF_q^{3-q} + 3H_2O \rightleftarrows LnMeO_3 + (p+q)F^- + 6H^+ \qquad \cdots (3.3),$$

where Me=Cr, Mn, Fe or Co ; and p≥4, q≥4.

本研究では、焼成により作製した$LaMeO_3$をフッ化水素酸に溶解することによってランタンと遷移金属のフルオロ錯体を含む水溶液を作製した。この方法では、フッ化水素酸は遷移金属イオンを酸化も還元もしないと考えられるため、遷移金属イオンが固相中にあるときと同じ原子価を保存することが可能であり、また他の化学種の混入がないという利点がある。酸化ランタンと酸化クロム、炭酸マンガン、酸化鉄、炭酸コバルトをいずれもランタンと遷移金属のモル比が1:1になるように混合し、1400℃で5時間焼成し、$LaCrO_3$[41]、$LaMnO_3$[42]、$LaFeO_3$[43]あるいは$LaCoO_3$[44]を作製した。これらランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物結晶をいずれも細かく粉砕後、フッ化水素酸を加えて撹拌し、その後濾過により不溶分を取り除いた。この溶液にホウ酸を添加したのち、poly-ethylenterephthalate (PET)基板を浸漬した。30 ℃で3 dあるいは6 d

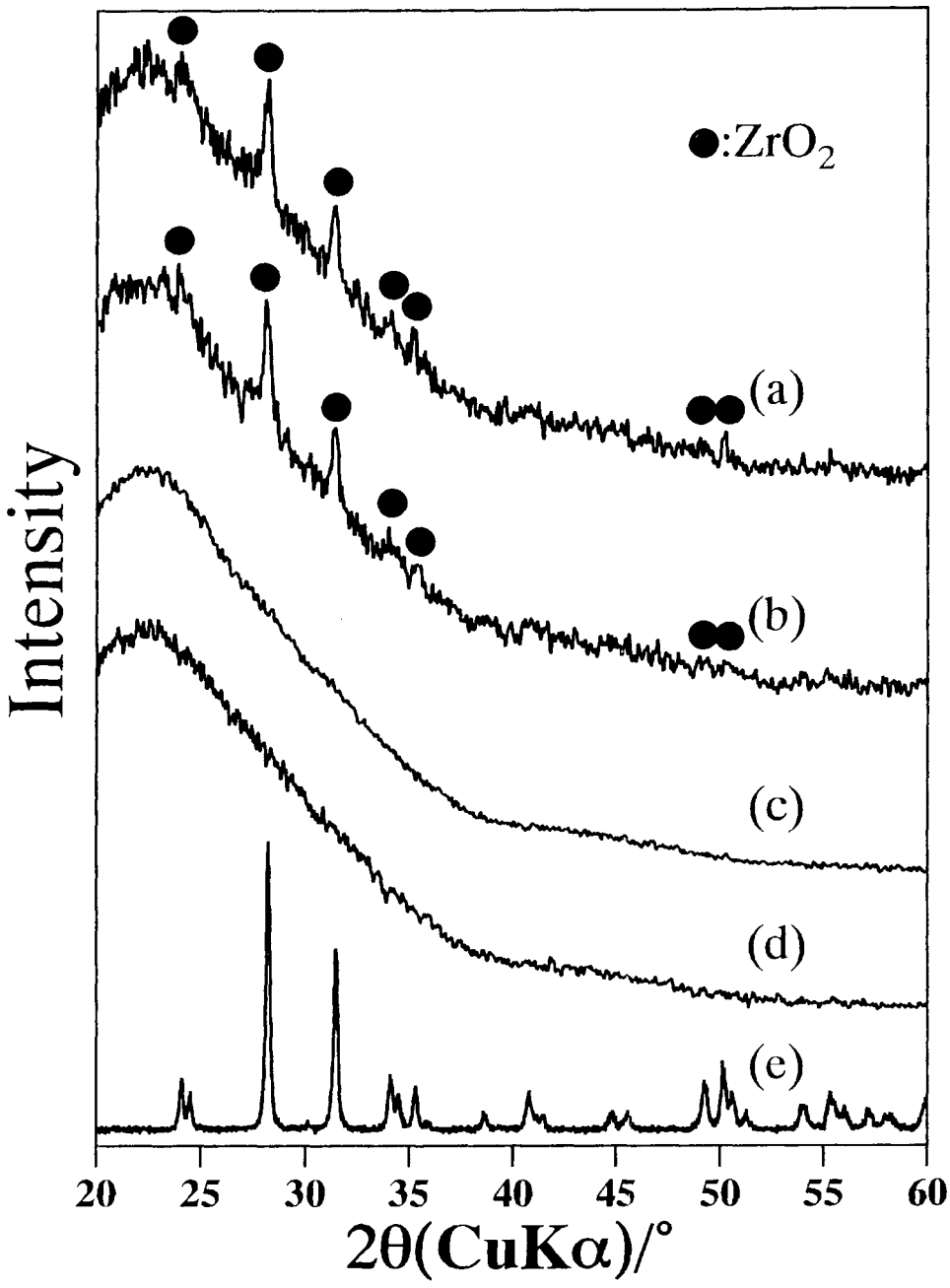


図3.3　ガラス基板表面の薄膜X線回折パターン。(a)：ホウ酸を加えて6 d浸漬、(b)：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(c)：ホウ酸を加えずに6 d浸漬、(d)：浸漬前のガラス基板、(e)：試薬のジルコニアの粉末X線パターン

保持後、基板を取り出し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させた。基板表面をXRD、SEM、EDXにより分析した。

3.2.2 結果と考察

3.2.2.1 $LaCrO_3$ 合成

図3.5に、$LaCrO_3$において、3 d及び6 d 浸漬後の基板表面のXRD測定結果を示す。ホウ酸を加えなかった場合は、基板によるもの以外のピークは観察されなかったのに対し、ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板では、焼成$LaCrO_3$のピークと一致するX線回折ピークが観察され、基板表面に$LaCrO_3$が生成していることが示された。焼成$LaCrO_3$をフッ化水素酸に溶解することにより、ランタンとクロムのフルオロ錯体が生成し、この溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ素を加えることにより、フルオロ錯体溶液から$LaCrO_3$結晶が析出したものと考えられる。回折ピークの形状は鋭く、析出した$LaCrO_3$は結晶性のよいことが推察される。X線の回折強度は、3 d 浸漬よりも6 d浸漬の方が増加しており、水溶液中での$LaCrO_3$生成反応は少なくとも3 d以上継続すると考えられる。図3.6に基板表面のSEM観察の結果を示す。基板上には2～5μmの多数の粒子が広く分散して析出しているのが観察された。EDXにより、ランタン及びクロムの存在する領域と粒子が一致することを確認した。基板上には他のものは観察されなかった。XRD測定結果と合わせて考えると、これらの粒子は、$LaCrO_3$微結晶と結論される。図3.7に、$LaCrO_3$が薄膜状に析出した部分を示す。基板表面の状態により、$LaCrO_3$の析出が影響されると考えられる。

3.2.2.2 $LaMnO_3$ 合成

図3.8に、$LaMnO_3$において、3 d及び6 d 浸漬後の基板表面のXRD測定結果を示す。ホウ酸を加えなかった場合は、基板によるもの以外のピークは観察されなかったのに対し、ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板では、焼成$LaMnO_3$のピークと一致するX線回折ピークが観察され、基板表面に$LaMnO_3$が生成していることが示された。焼成$LaMnO_3$をフッ化水素酸に溶解することにより、ランタンとマンガンのフルオロ錯体が生成し、この溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ素を加えることにより、フルオロ錯体溶液から$LaMnO_3$結晶が析出したものと考えられる。回折ピークの形状は鋭く、析出した$LaMnO_3$は結晶性のよいことが推察される。X線の回折強度は、3 d 浸漬よりも6 d浸漬の方が増加しており、水溶液中での$LaMnO_3$生成反応は少なくとも3 d以上継続すると考えられる。図3.9に基板表面のSEM観察の結果を示す。基板上には2～5μmの多数の粒子が広く分散して析出しているのが観察された。EDXにより、ランタン及びマンガンの存在する領域と粒子が一致することを確認した。基板上には他のものは観察されなかった。XRD測定結果と合わせて考えると、これらの粒子は、$LaMnO_3$微結晶と結論される。図3.10に、$LaMnO_3$が薄膜状に析出した部分を示す。基板表面の状態により、$LaMnO_3$の析出が影響されると考えられる。

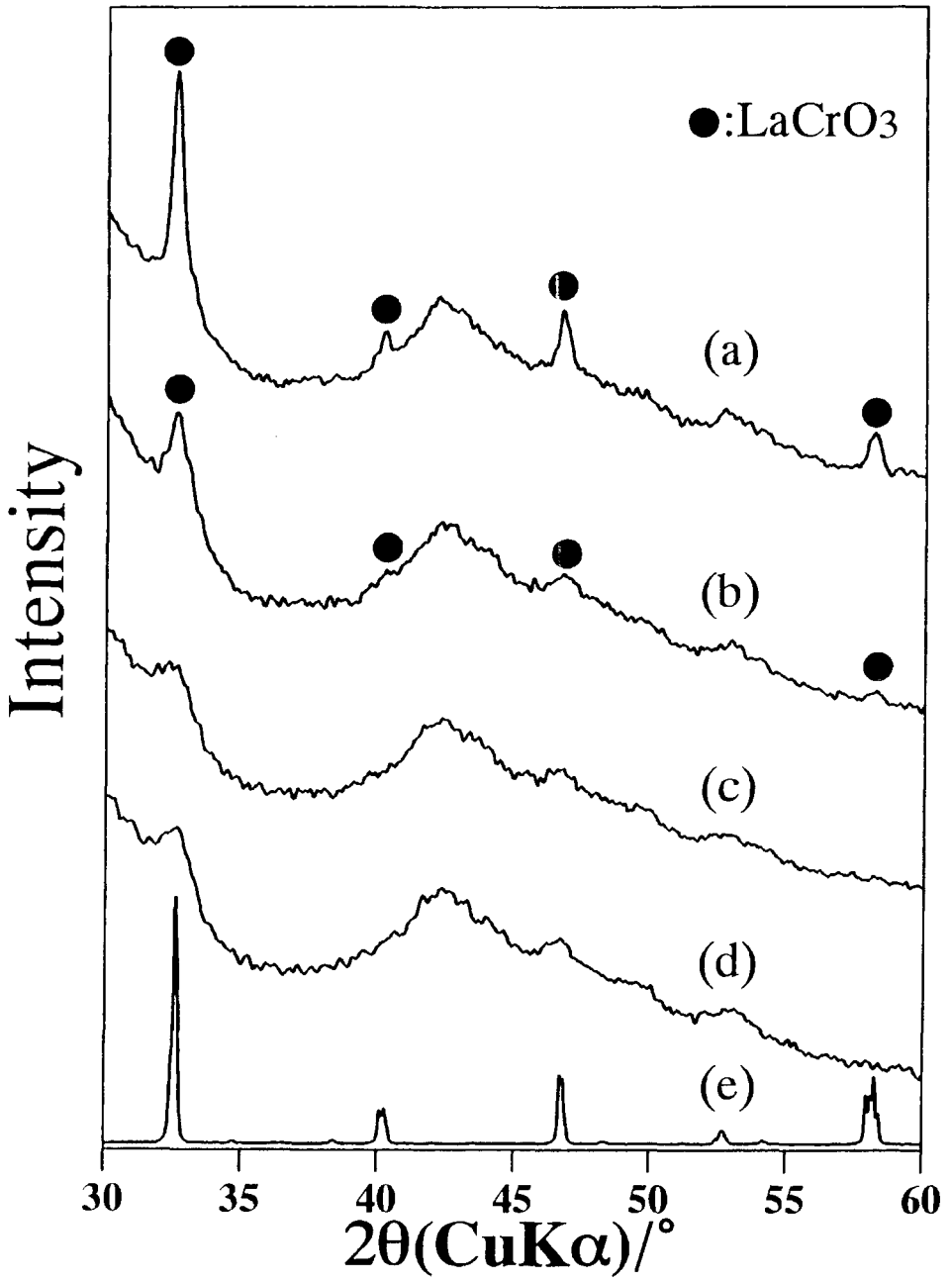


図 3.5　$LaCrO_3$ 合成におけるPET基板表面の薄膜X線回折パターン。(a) ：ホウ酸を加えて6 d浸漬、(b) ：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(c) ：ホウ酸を加えずに6 d浸漬、(d) ：浸漬前のPET基板、(e) 焼成$LaCrO_3$の粉末X線回折パターンXRD。焼成$LaCrO_3$のピークと一致するピークを黒丸で示す。(a) と(b)には$LaCrO_3$のピークが観測されたが、(c) では観測されなかった。

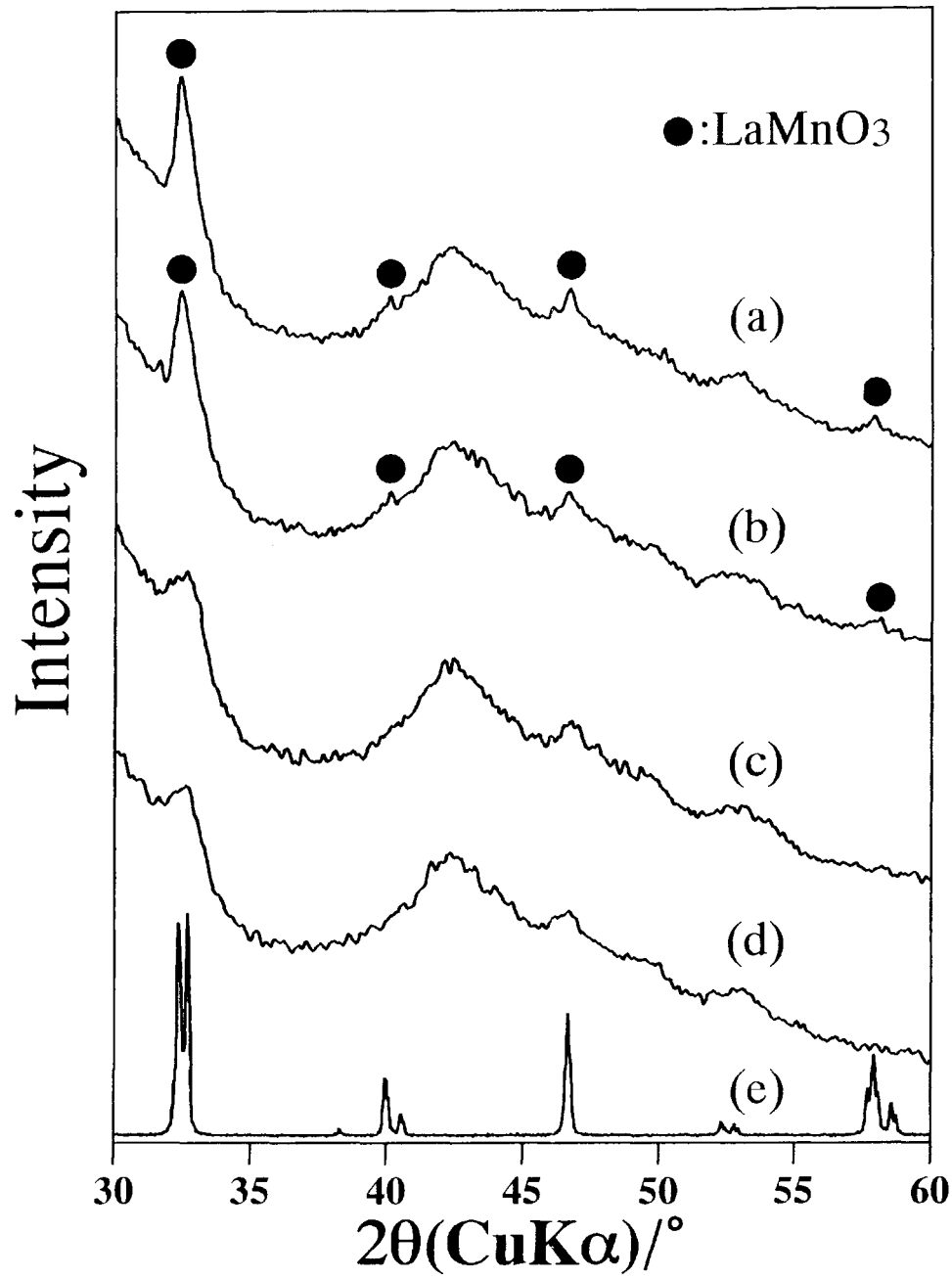


図3.8　$LaMnO_3$ 合成におけるPET基板表面の薄膜X線回折パターン。(a) ：ホウ酸を加えて6 d浸漬、(b) ：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(c) ：ホウ酸を加えずに6 d浸漬、(d) ：浸漬前のPET基板、(e) 焼成$LaMnO_3$の粉末X線回折パターンXRD。焼成$LaMnO_3$のピークと一致するピークを黒丸で示す。(a) と(b)には$LaMnO_3$のピークが観測されたが、(c) では観測されなかった。

3.2.2.3　$LaFeO_3$ 合成

図3.11に、$LaFeO_3$において、3 d及び6 d 浸漬後の基板表面のXRD測定結果を示す。ホウ酸を加えなかった場合は、基板によるもの以外のピークは観察されなかったのに対し、ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板では、焼成$LaFeO_3$のピークと一致するX線回折ピークが観察され、基板表面に$LaFeO_3$が生成していることが示された。焼成$LaFeO_3$をフッ化水素酸に溶解することにより、ランタンと鉄のフルオロ錯体が生成し、この溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ素を加えることにより、フルオロ錯体溶液から$LaFeO_3$結晶が析出したものと考えられる。回折ピークの形状は鋭く、析出した$LaFeO_3$は結晶性のよいことが推察される。X線の回折強度は、3 d 浸漬よりも6 d浸漬の方が増加しており、水溶液中での$LaFeO_3$生成反応は少なくとも3 d 以上継続すると考えられる。図3.12に基板表面のSEM観察の結果を示す。基板上には2～7μmの多数の粒子が広く分散して析出しているのが観察された。EDXにより、ランタン及び鉄の存在する領域と粒子が一致することを確認した。基板上には他のものは観察されなかった。XRD測定結果と合わせて考えると、これらの粒子は、$LaFeO_3$微結晶と結論される。

3.2.2.4　$LaCoO_3$ 合成

図3.13に、$LaCoO_3$において、3 d及び6 d 浸漬後の基板表面のXRD測定結果を示す。ホウ酸を加えなかった場合は、基板によるもの以外のピークは観察されなかったのに対し、ホウ酸を加えた溶液に浸漬した基板では、焼成$LaCoO_3$のピークと一致するX線回折ピークが観察され、基板表面に$LaCoO_3$が生成していることが示された。焼成$LaCoO_3$をフッ化水素酸に溶解することにより、ランタンとコバルトのフルオロ錯体が生成し、この溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ素を加えることにより、フルオロ錯体溶液から$LaCoO_3$結晶が析出したものと考えられる。回折ピークの形状は鋭く、析出した$LaCoO_3$は結晶性のよいことが推察される。X線の回折強度は、3 d 浸漬よりも6 d浸漬の方が増加しており、水溶液中での$LaCoO_3$生成反応は少なくとも3 d以上継続すると考えられる。図3.14に基板表面のSEM観察の結果を示す。基板上には2～8μmの大量の粒子が広く分散して析出しているのが観察された。EDXにより、ランタン及びコバルトの存在する領域と粒子が一致することを確認した。基板上には他のものは観察されなかった。XRD測定結果と合わせて考えると、これらの粒子は、$LaCoO_3$微結晶と結論される。

3.3　水溶液からのストロンチウム固溶ランタンマンガン系ペロブスカイト型酸化物の合成[45]

$LaMnO_3$ のLaサイトの一部をSrで置換した$(La,Sr)MnO_3$は、高い電子導電性や、酸化物イオン導電性を持ち、高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セルの電解質に用いられるイットリア安定化ジルコニアと熱膨張率が近いこと、電極活性が高くなることなどから、電極材料としての実用性が極めて高い材料である。ランタン遷移金属

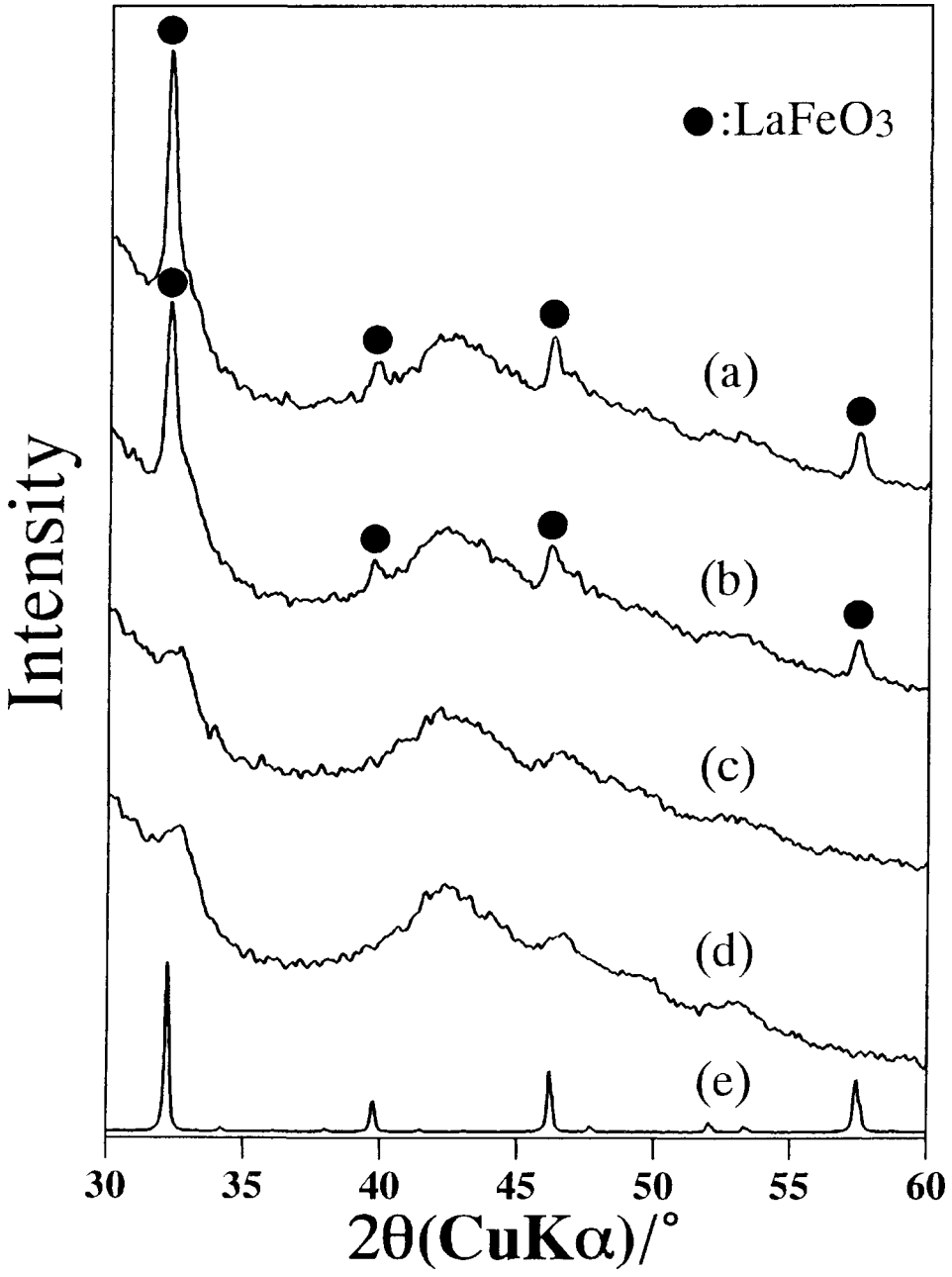


図3.11　$LaFeO_3$ 合成におけるPET基板表面の薄膜X線回折パターン。(a) ：ホウ酸を加えて6 d浸漬、(b) ：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(c) ：ホウ酸を加えずに6 d浸漬、(d) ： 浸漬前のPET基板、(e) 焼成$LaFeO_3$の粉末X線回折パターンXRD。 焼成$LaFeO_3$のピークと一致するピークを黒丸で示す。(a) と(b)には$LaFeO_3$のピークが観測されたが、(c)では観測されなかった。

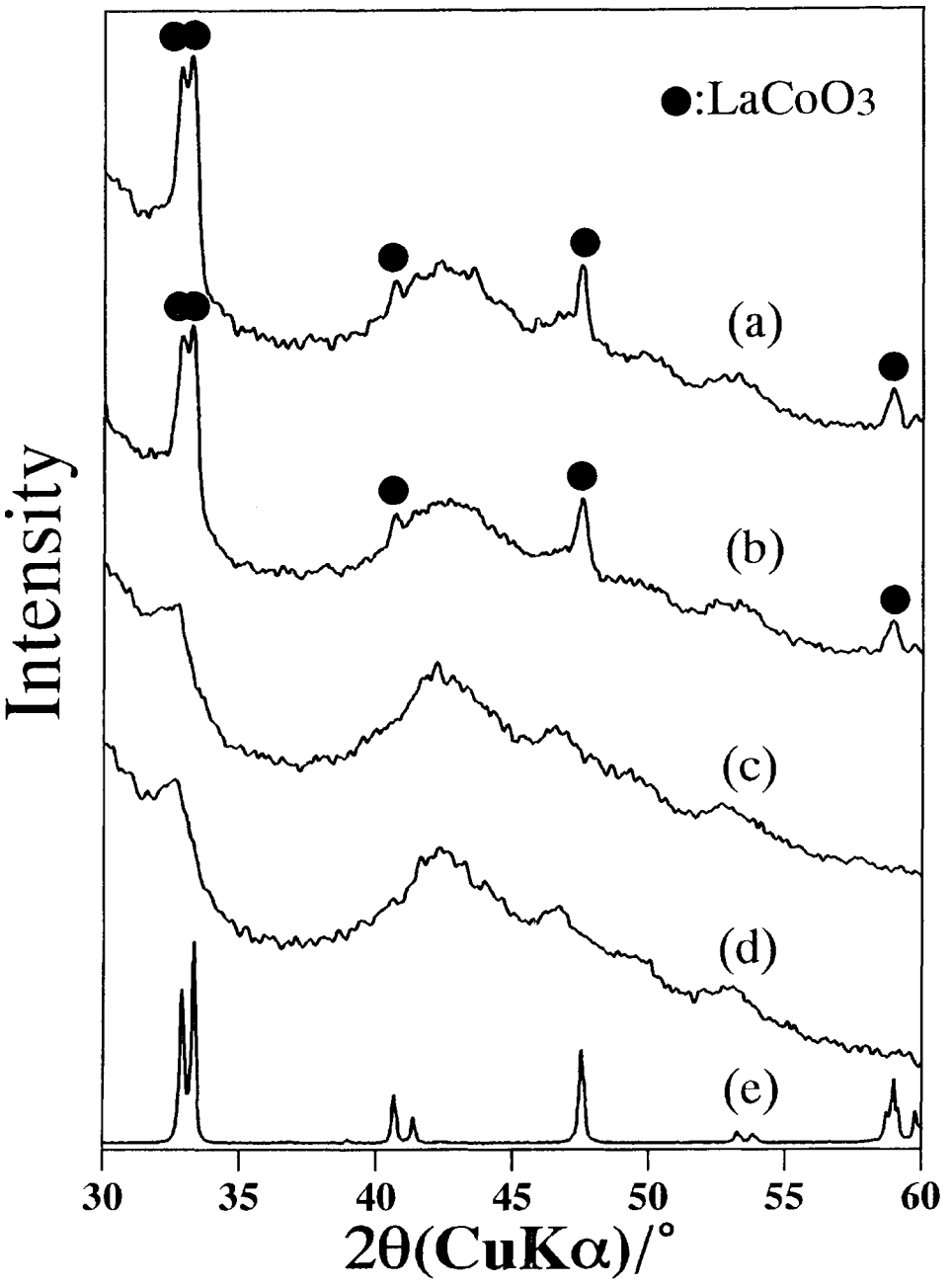


図3.13　$LaCoO_3$ 合成におけるPET基板表面の薄膜X線回折パターン。(a) ：ホウ酸を加えて6 d浸漬、(b) ：ホウ酸を加えて3 d浸漬、(c) ：ホウ酸を加えずに6 d浸漬、(d) ： 浸漬前のPET基板、(e) 焼成$LaCoO_3$の粉末X線回折パターンXRD。 焼成$LaCoO_3$のピークと一致するピークを黒丸で示す。 (a) と(b)には$LaCoO_3$のピークが観測されたが、(c)では観測されなかった。

系ペロブスカイト型酸化物の水溶液合成の手法を発展させ、$(La,Sr)MnO_3$の水溶液合成を行った。

3.3.1 方法

La_2O_3と$SrCO_3$と$MnCO_3$をランタンとストロンチウムとマンガンのモル比が1-x : x : 1.0になるように秤量し、自動乳鉢で5時間混合粉砕を行い、混合物を加圧成形後、空気中1400℃で5時間焼成し、$La_{1-x}Sr_xMnO_3$を得た。焼成物を自動乳鉢で細かく粉砕し、これにフッ化水素酸を加えて、24時間撹拌し、溶け残った粉末を濾過により除去した。この濾液を30mlずつ分取し、ホウ酸を添加してサンプル溶液とした。表面を研磨した後、エタノール中で10分間超音波洗浄を行ったポリエチレンテレフタレート基板をこのサンプル溶液に浸漬し、30℃で6d保持した。保持後、基板を取り出し蒸留水で洗浄後、室温で乾燥させた。その後、基板表面をXRD測定、SEM観察、EDX分析を行った。

3.3.2 結果と考察

各サンプル溶液にホウ酸を添加後、6d浸漬した基板のXRD測定結果を図3.15に示す。いずれもペロブスカイト型結晶の鋭いピークが観測され、これらの結晶が水溶液中から生成したことが示された。ストロンチウム量が増加するに伴いピーク強度は一旦x=0.10で減少した後、x=0.15で増加し、その後はストロンチウム量の増加に伴いピーク強度は減少した。ストロンチウム量増加に伴い、XRDピークの高角度側への移動が観察された。これは生成した結晶にストロンチウムが固溶し、格子定数が減少したことによると考えられる。

x=0.2のサンプル溶液に浸漬した基板の表面のSEM観察の結果を図3.16に示す。基板表面には、多数の粒子が分散して析出している様子が観察された。高倍率像より、各粒子は2～6μmの大きさであることが分かる。析出した粒子のEDX面分析より、粒子の位置とランタン、ストロンチウム、マンガンのそれぞれの存在する領域は一致しており、これらの粒子がランタン、ストロンチウムそして、マンガンを含んでいることが確認された。

3.3.3 EDX測定によるSrの定量

0.00～0.50の種々のxのサンプル溶液から合成した試料のストロンチウム量を、EDXを用いて測定した。出発原料の組成$La_{1-x}Sr_xMnO_3$に対し、合成試料の組成を$La_{1-y}Sr_yMnO_3$と記す。xとyの関係の図3.17に示す。直線の傾きはほぼ1であるが、xが大きくなるとyの増加が小さくなる傾向が見られた。フッ化水素酸は、酸化、還元を行わないため、水溶液中のマンガンの原子価は、溶解する原料中の原子価を保存し、そのためxとyがほぼ等しくなる結果が得られたものと考えられる。

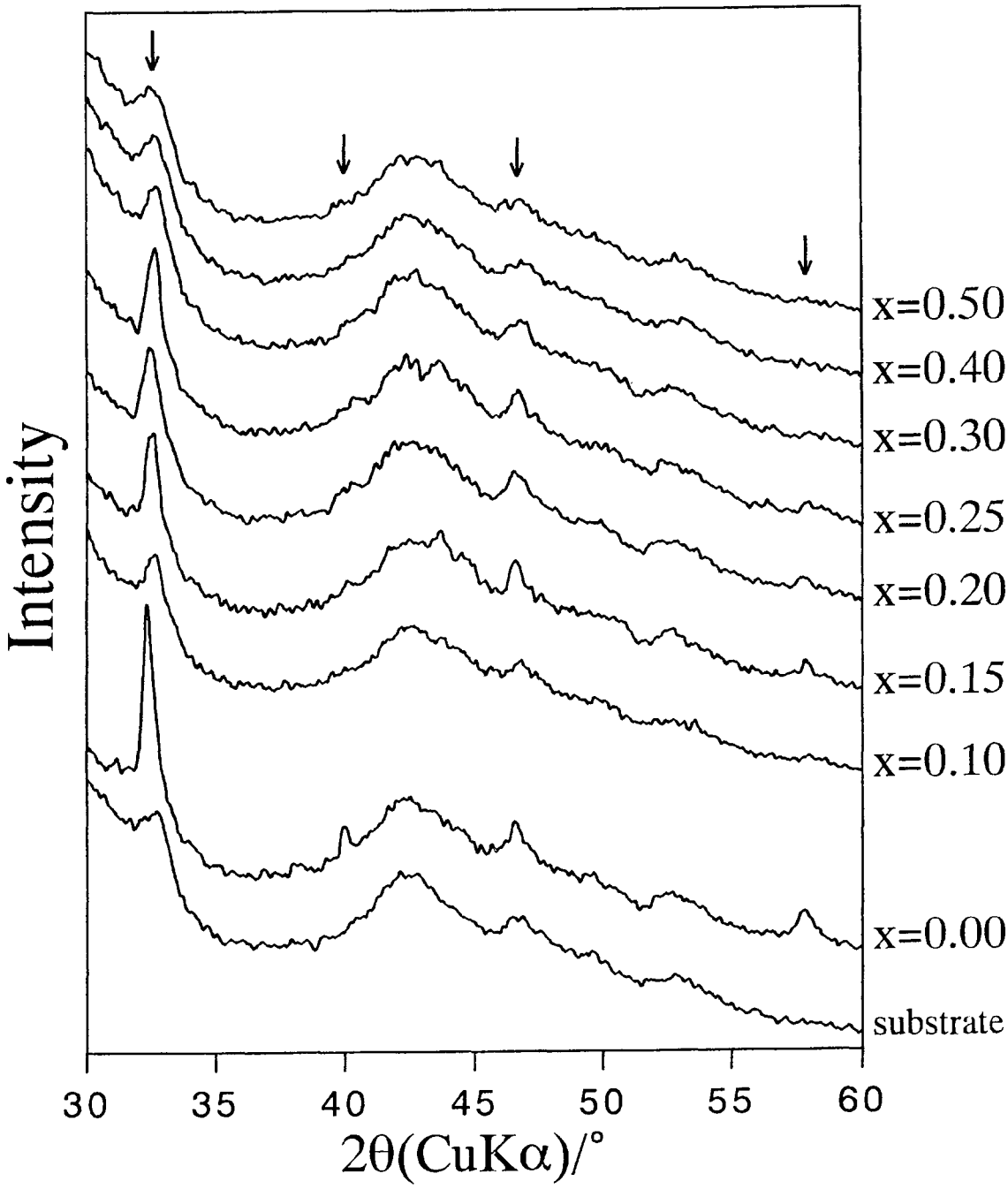


図3.15　$La_{1-x}Sr_xMnO_3$をフッ化水素酸に溶解したサンプル溶液に6ｄ浸漬したガラス基板表面の薄膜Ｘ線回折パターン。矢印は、$(La,Sr)MnO_3$のピーク位置を示す。

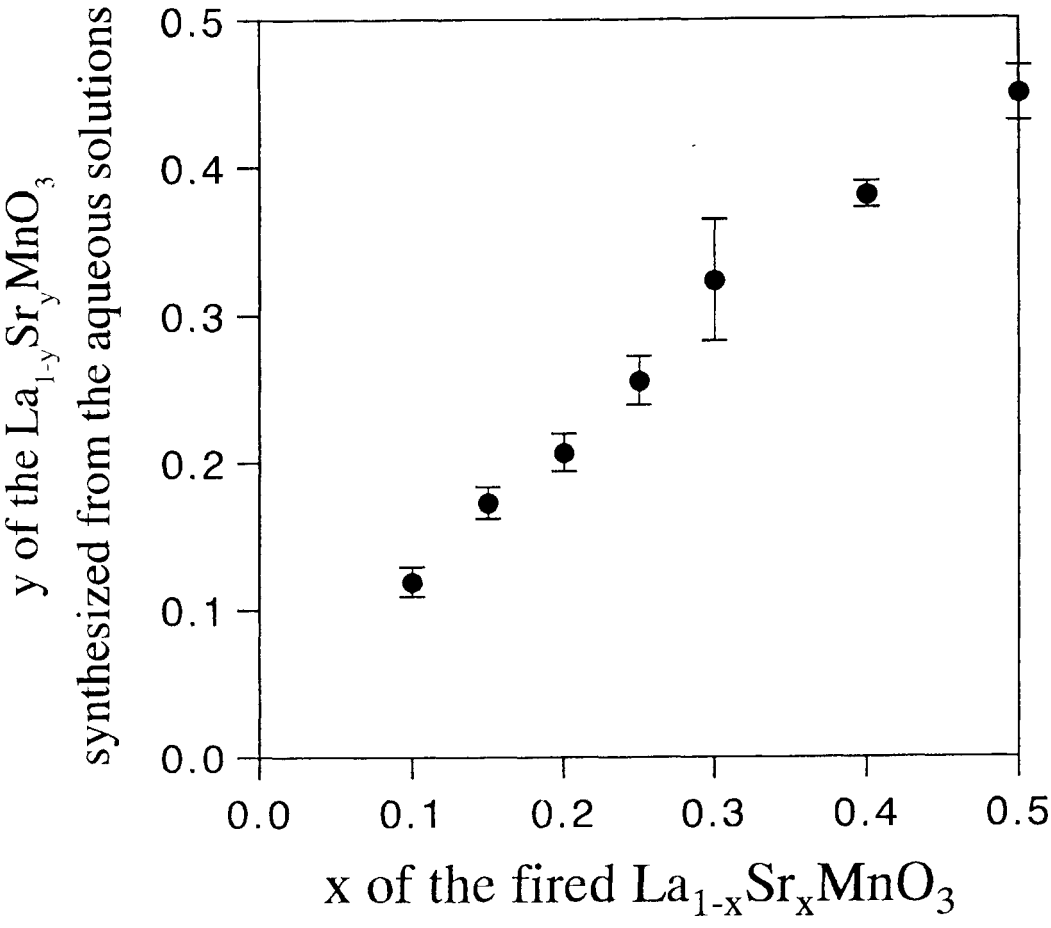


図 3.17　原料の組成 x ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$)と生成結晶の組成 y ($La_{1-y}Sr_yMnO_3$)の関係。

3.4 電解質上への$LaMnO_3$の積層[46]

3.4.1 方法

実際の水蒸気電解槽作製を想定し、固体電解質であるイットリア固溶安定化ジルコニア(YSZ)上への$LaMnO_3$の積層を行った。酸化ランタンと炭酸マンガンをランタンとマンガンのモル比が1:1になるように混合し、1400℃で5時間焼成し、$LaMnO_3$を作製した。これを細かく粉砕後、フッ化水素酸を加えて撹拌し、その後濾過により不溶分を取り除き、サンプル溶液を得た。基板として、東ソー株式会社製YSZ板を1600℃で24h熱処理したものを用いた。この基板を、エタノール中で10分間超音波洗浄を行った後に、ホウ酸を添加したサンプル溶液に浸漬した。保持後、基板を取り出し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させ、薄膜XRD測定、SEM観察、EDX分析を行った。

3.4.2 結果と考察

基板表面全体が、黒色粒子で薄くおおわれている様子が肉眼で確認された。基板表面のSEM観察の結果を図3.18に示す。YSZ基板上に多数の粒子が一様に分散して析出している状態が観察された。また高倍率の像から、粒子の大きさが3～5μmでほぼ均一であることが示された。EDX分析の結果、ランタンの存在する領域とマンガンの存在する領域は一致し、更に、これらの領域は、粒子の位置と一致しており、図3.18に見られる粒子は間違いなく$LaMnO_3$であることが確認された。析出粒子の表面には、多数の凹凸があり、非常に反応性の高いことが推察される。水溶液からの合成により、常温・常圧下でYSZ電解質上に$LaMnO_3$を高分散に積層できることが示された。

3.5 水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セル作製の技術的評価

高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セルの実用化のためには、広い表面積、低い電気抵抗、軽量・コンパクトな多層構造等を実現する必要があり、セラミックス材料を薄膜の形態で使用することが重要である。従来のCVD法やスパッタ法、あるいはゾル-ゲル法に対し、水溶液からの合成法は、均質性にすぐれた、大面積で複雑な形状を有する薄膜の作製が可能である、また、加熱過程を必要としないため膜の変形や亀裂の恐れが無い、更に高価で特殊な装置を使用しないため、製造コストも低く押さえることができる、等の特長を有する。

金属フルオロ錯体溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ酸を加えることにより、フルオロ錯体の加水分解反応が進行した。この反応により、電解質ならびに電極の材料となるジルコニア及びランタン遷移金属系ペロブスカイト型酸化物等のセラミックスを水溶液から合成することが可能となった。水溶液からの合成により常温・常圧下で、YSZ基板上に$LaMnO_3$を積層させることが可能であった。高分散、均一に$LaMnO_3$粒子が分布しており、反応性の高い電極界面の構築が期待される。これらの材料は高温で使用されるため、合成結晶の加熱時における挙動を調べる必要がある。本水溶液合成法では、目的とする組成のセラミックスが直接合成されるため、加熱時

に化学変化が起こることは考えにくく、大きな熱的変形を伴わないことが期待されるが、焼結の及ぼす影響についてはまだ明かではなく、今後詳しく調査検討すべき重要課題と考える。

4. 水溶液法を用いた高温水蒸気電解槽 / 固体酸化物型燃料電池セルのコスト試算

4-1. はじめに

高温水蒸気電解槽 / 固体酸化物型燃料電池セルを新規に開発した水溶液からのセラミックス合成法を用いて作製した場合のコストの試算を行った。コストの試算は、従来法である電気化学気相成長法（EVD法）、プラズマ溶射法、およびドクターブレード法との比較に重点を当てた。そのために、作製法によってコストが大幅に異なるスタック部分の製造コストを算出した。なお、従来法によるスタック部分の製造コストの算出は、電力中央研究所によって試算された結果（参考文献[47,48]）を参考にした。

4-2. 各製造法による製造コスト算出の前提条件

4-2-1 高温水蒸気電解槽 / 固体酸化物型燃料電池セルの材料

現在検討されている高温水蒸気電解槽 / 固体酸化物型燃料電池セルの材料には、電解質としてほとんどすべてがイットリアをドープした安定化ジルコニア（YSZ）が用いられている。また、高温水蒸気電解のアノード、固体酸化物型燃料電池のカソードとしてアルカリ土類金属をドープしたランタンマンガン系ペロブスカイト型酸化物が、高温水蒸気電解のカソード、固体酸化物型燃料電池のアノードとしてニッケルジルコニアサーメットが、インターコネクタとしてアルカリ土類金属をドープしたランタンクロム系ペロブスカイト型酸化物が用いられている。前章で述べたように、電解質、カソード、アノードで用いられる上述の酸化物結晶は、水溶液法での合成が可能である。

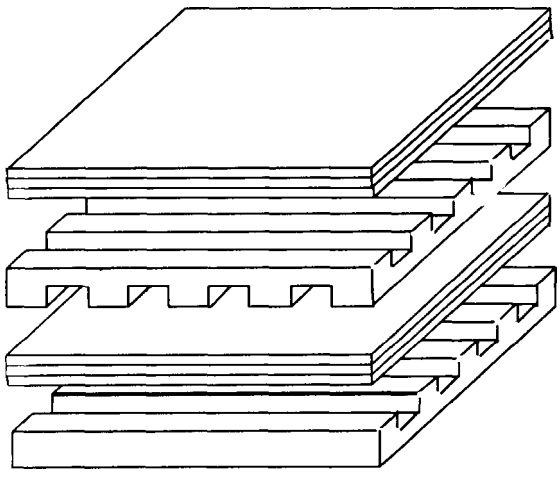
4-2-2 高温水蒸気電解槽・固体酸化物型燃料電池セルの形状

高温水蒸気電解槽 / 固体酸化物型燃料電池セルの電解槽・電池形状には種々のデザインが提案され、製作されている。燃料電池として、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体高分子電解質型などのタイプが検討されているが、これらの燃料電池に比べて、固体酸化物型燃料電池では、すべての構成要素がセラミックスもしくは金属固体であるために、形状の自由度が高い。現在検討されている高温水蒸気電解槽・固体酸化物型燃料電池の電解槽・電池形状として最も代表的なものは、円筒縦縞型（以下、円筒型と略す）[49,50]、平板型自立膜型[51,52]、平板型支持膜型[53]である。それぞれの形状を図4.1に示す。

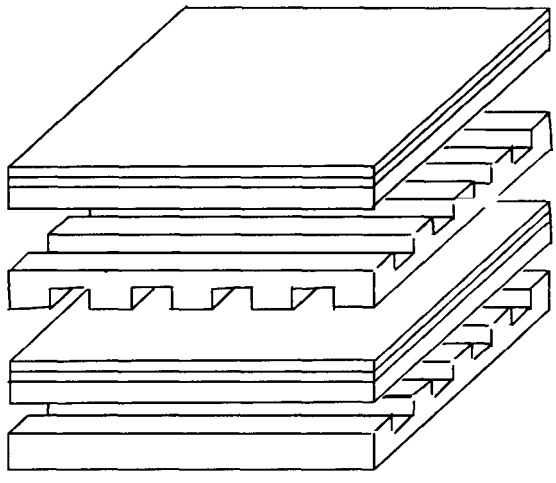
円筒型は、ウェスティングハウス社によって開発された形状で、現在まで最も開発が進んでいる。この構造は、一端を封じた多孔質支持管によって形状を保持しており、これを基板として電極、電解質、電極と構成要素を積層する。この場合、多孔質支持体として電極自体を用いることも出来る。スタックを組むときの円筒単セルと単セルの間の接続は、ニッケルフェルトを用いる。円筒型では、一方の端面を封じており、一方の端面のみが開放になっている。したがって、セル全体に対する開放端面の面積比が小さく、タイトなガスシールを必要としない特徴を有する。

平板型は、電極、電解質、電極、インターコネクタ（セパレータ）が平板状に積層

平板型SOFC



自立膜型



支持膜型

円筒型SOFC

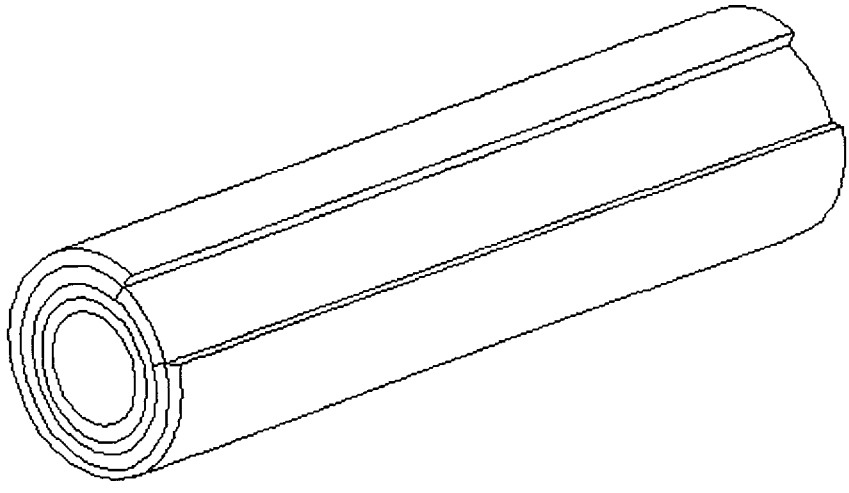


図4.1　円筒縦縞型（円筒型）、平板型自立膜型、平板型支持膜型の模式図

された構造である。この構造は、他の燃料電池の構造と共通である。先に述べた円筒型では、発電電流が電極の面方向を通る経路が長いためにセルの内部抵抗が増大する可能性があるが、平板型では理想的には積層方向に電流が流れるだけであり、セルの内部抵抗を軽減できると考えられる。平板型では、スタックを組むときにはガスシールが必要である。ガスシール材として、ガラス、セラミックスおよびそれらの複合材料が用いられているが、電解質材料、電極材料、インターコネクタ（セパレータ）材料と異なり、現段階では技術的に確立されたシール材はない。そこで、本報告では、シールに関するコスト試算は行わない。平板型には、自立できる膜厚の電解質（一般に150 μ m以上）を用いた自立膜型と、形状の保持は円筒型と同様の多孔質基板によって行い、その上に薄膜の電解質を積層する支持膜型の2種類がある。支持膜型では、電解質の薄膜化による内部抵抗の軽減が期待できるために、原理的にはすべての構造の中で、最も高出力密度が可能である。しかし、機械的強度は支持膜型に比べて低いという問題がある。

4-2-3　製造コストの算出方法について

各製造法における高温水蒸気電解槽・固体酸化物型燃料電池の製造コストの算出には、燃料電池として用いた際の一定出力のモジュールを作製するときのコストを基本として用いた。これは、各形状の固体酸化物型燃料電池の単セル性能に関して、多くの文献が発表されており、それに基づく出力数を算出するのが容易であるのに対し、高温水蒸気電解槽に関する各電解槽形状に対する槽電圧等の基礎的データに関する論文がほとんど知られていないためである。

製造コストの算出手順は、電力中央研究所による試算法（参考文献[47,48]）と同様に行った。すなわち、手順として、(1) 燃料電池セルおよびスタックの形状、膜厚の決定とそれに基づく性能の決定。また、セル、スタックの形状に基づく製造法の決定。(2) 各製造工程における原材料の歩留まりの決定。(3) 月産2000 kWのモジュールを作製するのに必要な材料費の算出。(4) 月産2000 kWのモジュールを作製するのに必要な設備費、維持費の算出。(5) 光熱費の算出。(6) 労務費と諸雑費の算出。(7) すべてのコストを合計し、1 kW当たりの製造コストを求める。算出されたコストは、図4.2に示すように、設備費、維持費、材料費、労務費、維持費、および光熱費に分類し、整理した。

4-2-4　コスト試算に用いたセル、スタックの仕様

円筒型および平板型（自立膜型）のセル、スタックの仕様は、学会、論文発表、さらに電力中央研究所における発電性能を検討して、電力中央研究所において決定された仕様を用いた。(表4.1) 平板型（支持膜型）の仕様は後述の理由により、平板型（自立膜型）の仕様を基に決定した。平板型は、単セル20枚、セパレータ19枚を交互に積層したブロックの上下に、出力取り出し用のインターコネクタを取り付けたものを1スタックとした。セルとセパレータの接触抵抗等による出力ロスを単セル当たり1 Wとしている。円筒型は、20本で1 kWモジュールとしている。一ヶ月当たりの生産量

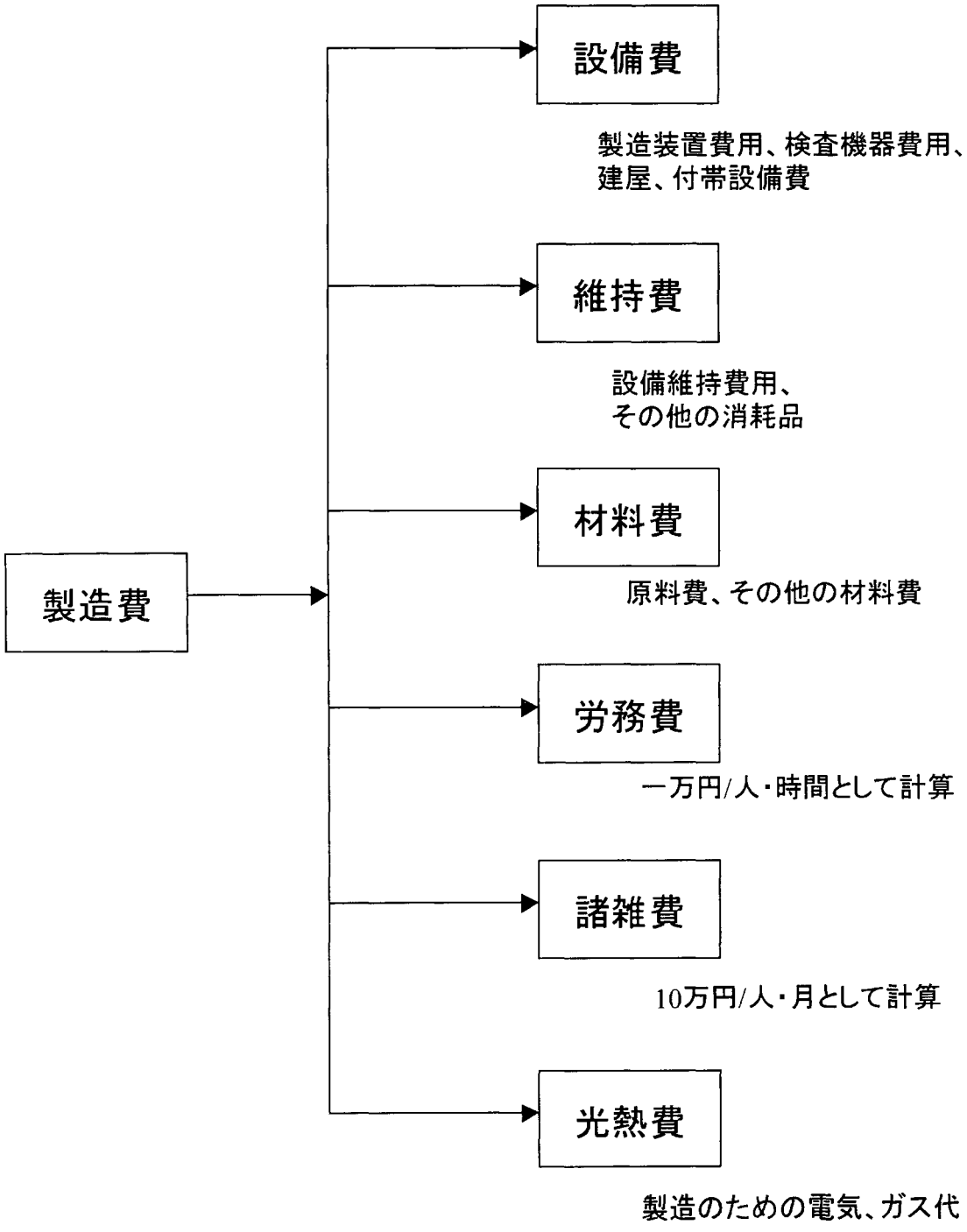


図 4.2　製造コストの内訳

表 4.1　コスト計算に用いたスタック性能

	円筒型 （支持膜型）	平板型 （自立膜型）	平板型 （支持膜型）
単セル性能	0.25 A cm^2 0.70 V	0.30 A cm^2 0.70 V	0.30 A cm^2 0.86 V
単セル 発電面積	291 cm^2	100 cm^2	100 cm^2
単セル出力	51 W	21 W	26 W
1スタック中 の単セル数	20 本	20 枚	20 枚
月産出力	2000 kW	2000 kW	2000 kW

は、月産出力2000 ｋＷとした。

4-2-5　円筒型セルの形状と仕様

EVD法、プラズマ溶射法、水溶液法（1）で作製する単セルの概念図を図4.3ａ、仕様を表4.2に示す。多孔質支持体としてカルシア安定化ジルコニア（CSZ）基体管を用いている。基体管の上に、空気極（カソード）、電解質、燃料極（アノード）の順番で積層する。電解質の膜厚は、EVD法、水溶液法（1）では、0.04mm、プラズマ溶射法では0.15mmとした。これは、プラズマ溶射法は基本的にはセラミックス粒子の焼結によって製膜が進行するために、緻密膜の生成にある程度の膜厚が必要と考えられるのに対し、EVD法、水溶液法ではそれぞれ、金属塩化物、金属フッ化物からの分子オーダーによる製膜のために緻密膜の形成が容易であることによる。水溶液法（2）で作製する単セルの概念図を図4.3ｂに示す。多孔質支持体としてストロンチウムをドープしたランタンマンガン系ペロブスカイト酸化物空気極を用いている。その他の構成要素は水溶液法（1）と同様に設定した。

4-2-6　平板型セルの形状と仕様

平板型セル（自立膜型と支持膜型）の形状と仕様を表4.3および図4.4に示す。平板型（自立膜型）セルは、ドクターブレード法によって作製した。その際、電解質の厚さは、0.3ｍｍとしている。水溶液法による製膜の特徴は、緻密な薄膜が形成できるということであり、自立膜型の作製よりも支持膜型のセルの作製に適していると考えられる。そこで、平板型（支持膜型）の電解質膜の作製に水溶液法を適用した。基体板にはニッケルフェルトを用い、機械的な強度とフレキシビリティーはこのフェルトで保持している。電解質をこの基体上に水溶液法によって作製し、電解質の膜厚は円筒型と同様に0.04mmとした。その際、自立膜型に比べ、支持膜型は電解質の膜厚が薄いために、電解質部分のオーム損による内部抵抗の軽減が期待できる。作動温度におけるYSZの酸化物イオン導電率を10^{-1} S cm^{-1}としてオーム損の軽減を計算し、平板型（支持膜型）の単セル性能を決定した。平板型（自立膜型）の単セル出力が21Wに対して、平板型（支持膜型）の単セル出力は26Wである。

4-2-7　コスト試算に用いた原料の価格と密度

コスト試算に用いた原料の価格と密度を表4.4に示す。

4-3. 円筒型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト試算

4-3-1　基体管の製造コスト

円筒型セルは、基本的に支持膜型であるので、薄膜電解質の基板が必要となる。ここでは、多孔質CSZを基板（基体管）として用いた場合と多孔質ランタンマンガン系ペロブスカイト型酸化物を基体管および空気極として併用した場合の2種類の場合に対してそのコストを計算した。試算は電力中央研究所の結果を基に行った。基体管の

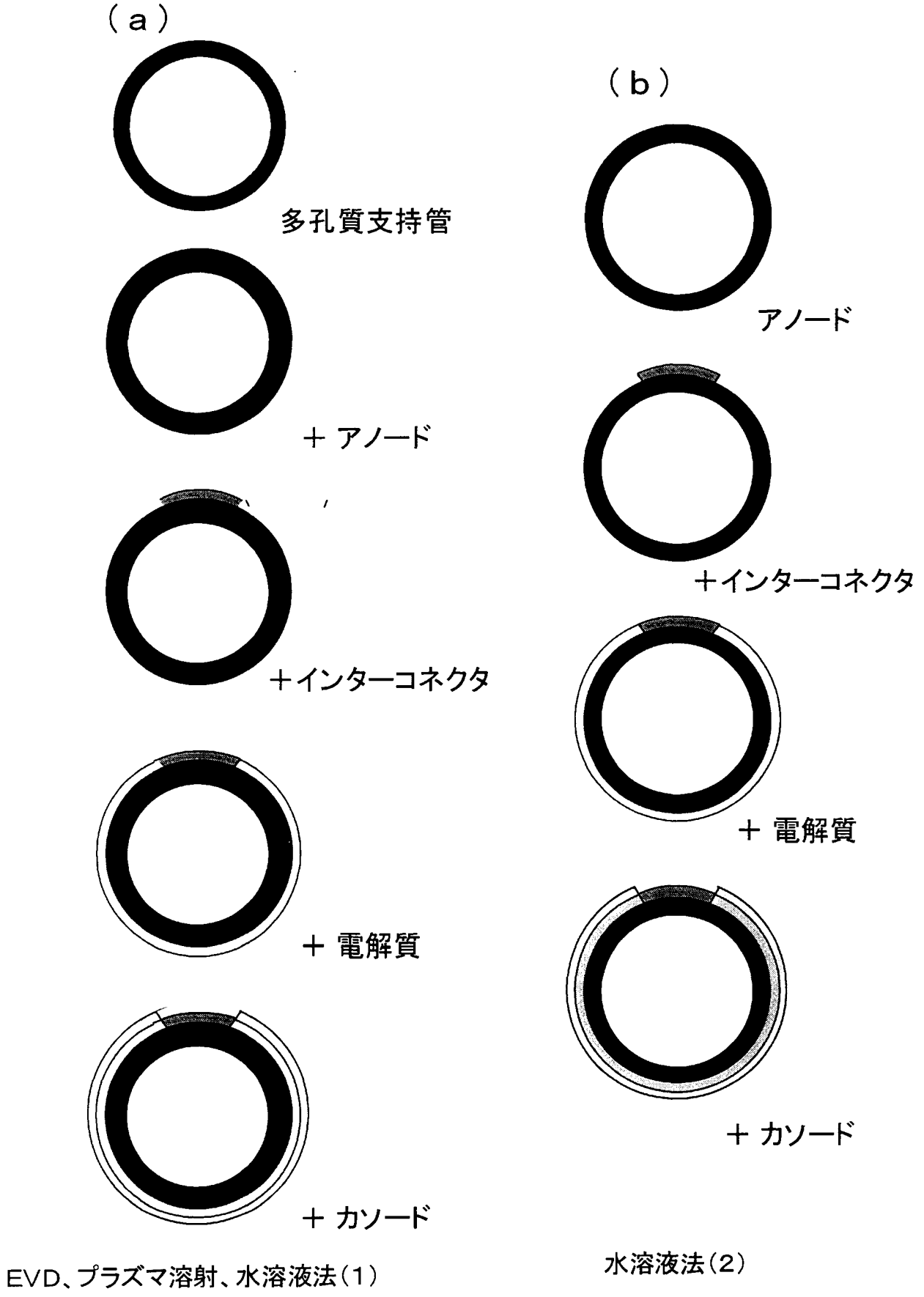


図 4.3　(a) EVD 法、プラズマ溶射法、水溶液法（1）で作製する単セルの概念図、
(b) 水溶液法（2）で作製する単セルの概念図

表4.2　コスト計算に用いた円筒型セル性能

製造方法		EVD法	プラズマ溶射法	水溶液法(1)	水溶液法(2)
大きさ(cm)		75	75	75	75
単セル性能		0.25 A cm^2 0.70 V	0.25 A cm^2 0.70 V	0.25 A cm^2 0.70 V	0.25 A cm^2 0.70 V
単セル出力		51 W	51 W	51 W	51 W
各セル部材の厚さ(mm)	電解質 (8 mol% YSZ)	0.04	0.15	0.04	0.04
	燃料極 (40 vol% Ni-8YSZ)	0.1	0.1	0.1	0.1
	空気極 ($(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$)	1.4	0.2	0.2	1.2
	インターコネクタ ($La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$)	0.04 (巾8 mm)	0.25 (巾8 mm)	0.04 (巾8 mm)	0.04 (巾8 mm)
	基体管 (CSZ)	1.2	1.2	1.2	—

表4.3　コスト計算に用いた平板型セル性能

製造方法		ドクターブレード (自立膜型)	水溶液法 (支持膜型)
大きさ(cm)		10×10	10×10
単セル性能		0.30 A cm^2 0.70 V	0.30 A cm^2 0.86 V
単セル出力		21 W	26 W
各セル部材の厚さ(mm)	電解質 (8 mol% YSZ)	0.3	0.04
	燃料極 (40 vol% Ni-8YSZ)	0.1	—
	燃料極+基体 Ni felt	—	1.0
	セパレータ インターコネクタ ($La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$)	3.0 1.5	3.0 1.5
	空気極 ($(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$)	0.1	0.1

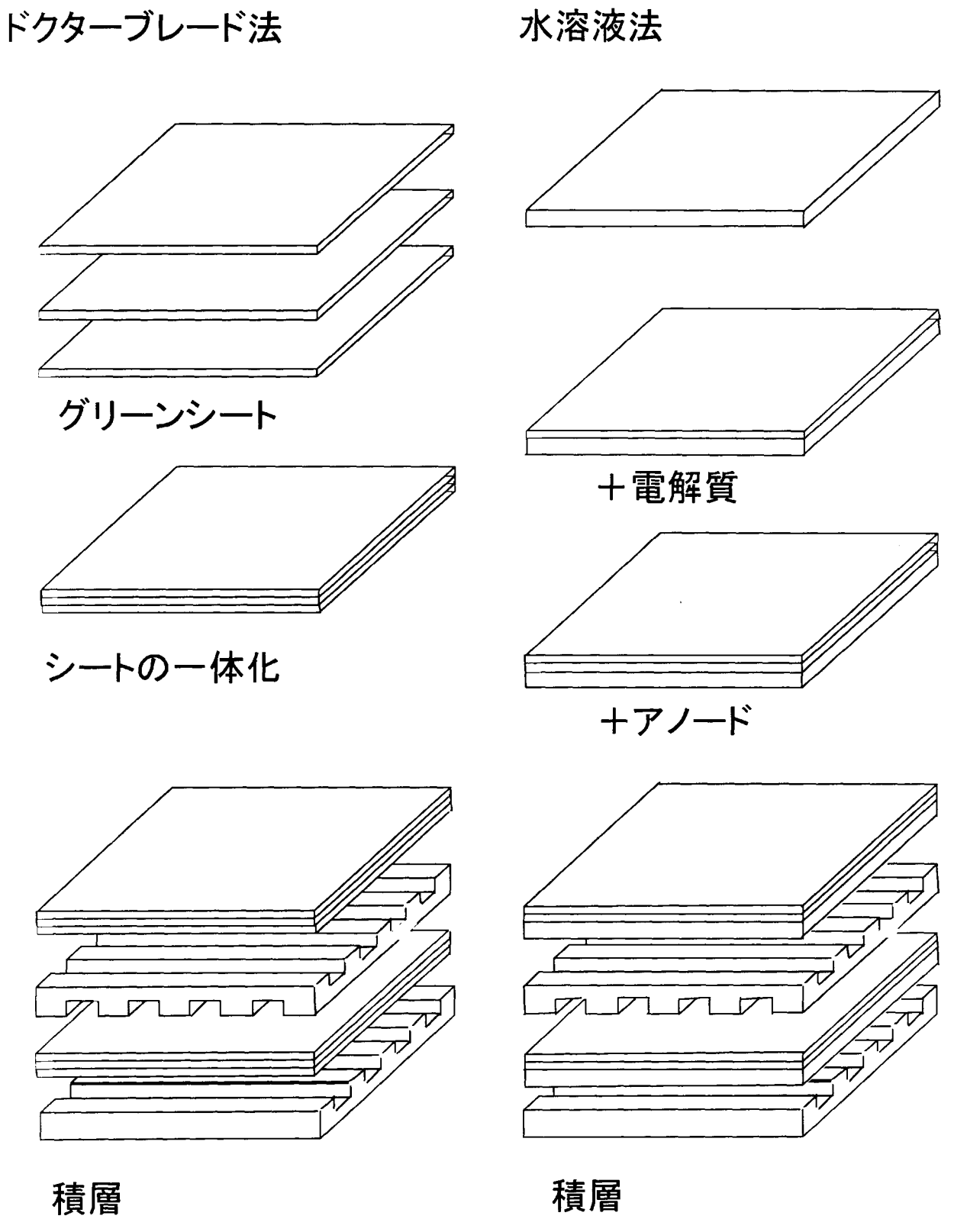


図4.4　平板型セル（自立膜型と支持膜型）の形状

表4.4　コスト試算に用いた原料の価格と密度[47,48]

部材	材料	単価（円/kg）	理論密度（g cm^{-3}）
電解質	8 mol% YSZ	7000	5.90
燃料極	40 vol% Ni-8YSZ	6000	6.32
空気極	$(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$	6300	6.27
インターコネクタ	$La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$	7000	6.11
基体材	CSZ	6000	5.20
インターコネクタ	$LaCl_3$	15000	—
インターコネクタ	$CrCl_3$	5000	—
電解質	$ZrCl_4$	5000	—
電解質	YCl_3	24000	—
ホウ酸		140	—
フッ酸(100%換算)		400	—
マスキング材		200	—
マスキング除去材		200	—

生成にはCIP(Cold Isostatic Pressing)法を用い、連続CIP成形されたグリーン体をトンネル炉内で焼成することにより作製する。結果として基体管を製造するために、多孔質CSZ管の場合には3847円/本、多孔質ランタンマンガン系ペロブスカイト型酸化物管の場合には4295円/本のコストが必要となる。

4-3-2　EVD法による円筒型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

EVD法による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を図4.5に示す。基体管として多孔質CSZ管を用い、これに空気極として$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$粉末をスラリーディッピングによりコーティングする。これを焼成した後、ランタンクロマイトによりマスキングし、マスキングしていない部分にEVD法により、インターコネクタとして$LaCr_{0.90}Mg_{0.10}O_3$緻密薄膜層を作製する。マスキングを除去およびマスキングを行った後、$ZrCl_4$, YCl_3を原料として用い、YSZ緻密薄膜電解質層を作製する。その後、燃料極としてNi/YSZ層をスラリーディッピングにより作製し、さらに再びEVD法によりYSZ薄層をNi/YSZ層中に成長させ、燃料極の固定化を行う。コスト計算の詳細については、参考文献[1,2]を参照されたい。

4-3-3　プラズマ溶射法による円筒型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

プラズマ溶射法による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を図4.6に示す。基体管として多孔質CSZ管を用い、これにマスキング、ブラスト処理を行い、アセチレン溶射により、空気極として$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$多孔質層を作製する。マスキングの後、プラズマ溶射によりYSZ薄膜層を作製するが、リークの恐れがあるために封孔処理を行う。マスキング除去および新たにマスキングした後、インターコネクタ層をプラズマ溶射により作製する。その後、燃料極として多孔質Ni/YSZ層を作製する。コスト計算の詳細については、参考文献[47,48]を参照されたい。

4-3-4　水溶液法（1）による円筒型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

水溶液法（1）による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を図4.7に示す。基体管として多孔質CSZ管を用い、これにスラリーコーティングにより、空気極として$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$多孔質層を作製する。これをマスキングし、マスキングしていない部分に水溶液法により、インターコネクタとして$LaCr_{0.90}Mg_{0.10}O_3$緻密薄膜層を作製する。マスキングを除去およびマスキングを行った後、水溶液法によりYSZ緻密薄膜電解質層を作製する。その後、燃料極としてNi/YSZ層をプラズマ溶射法により作製する。コスト計算の詳細については以下に示す。

(設備費・維持費)

水溶液法（1）による円筒型セル作製の設備費・維持費を表4.5に示す。プラント機器の据付コスト、配管などのコストはラング法によるが、建屋付帯設備等は3億円と

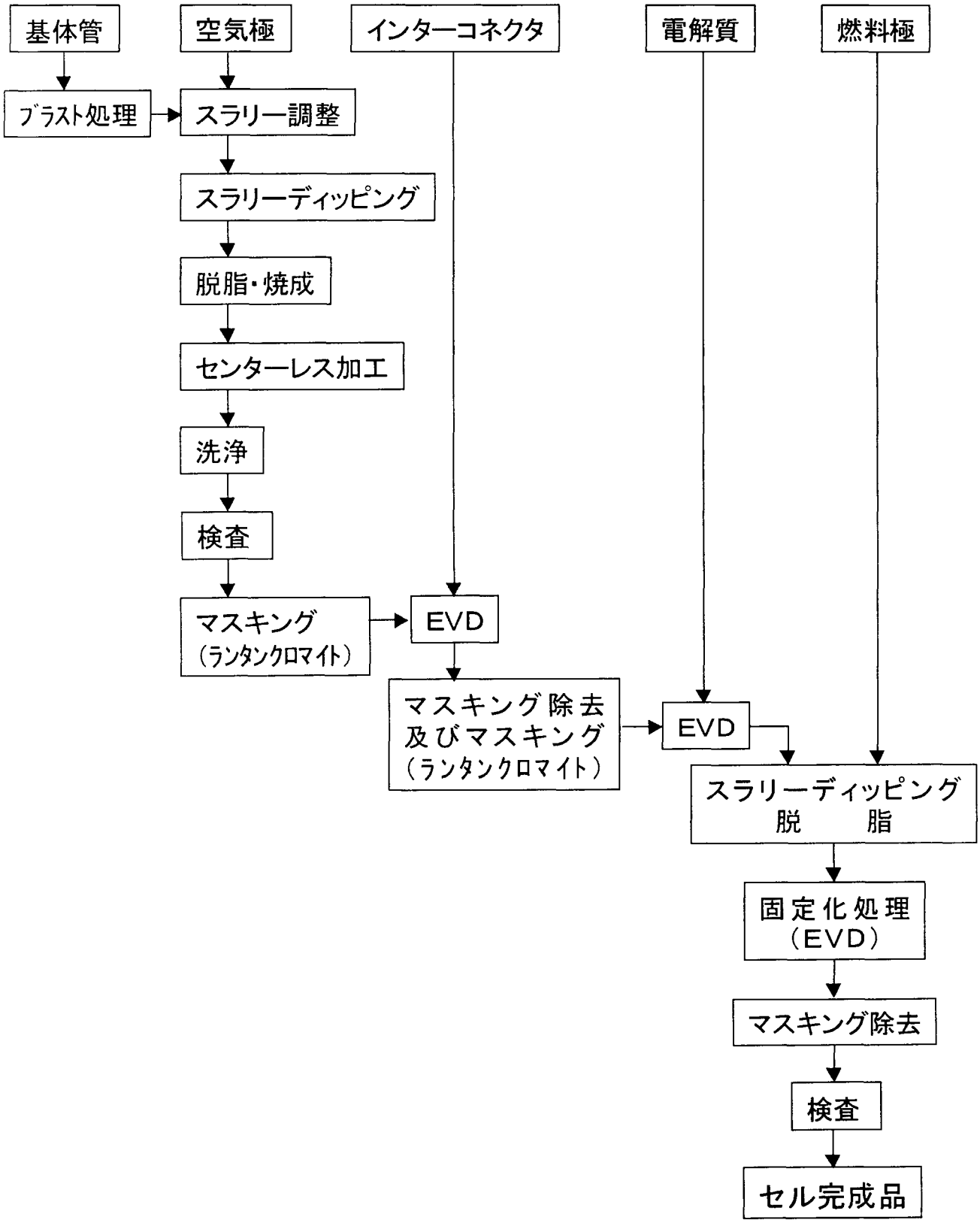


図4.5　EVD法による円筒型セルの製造工程

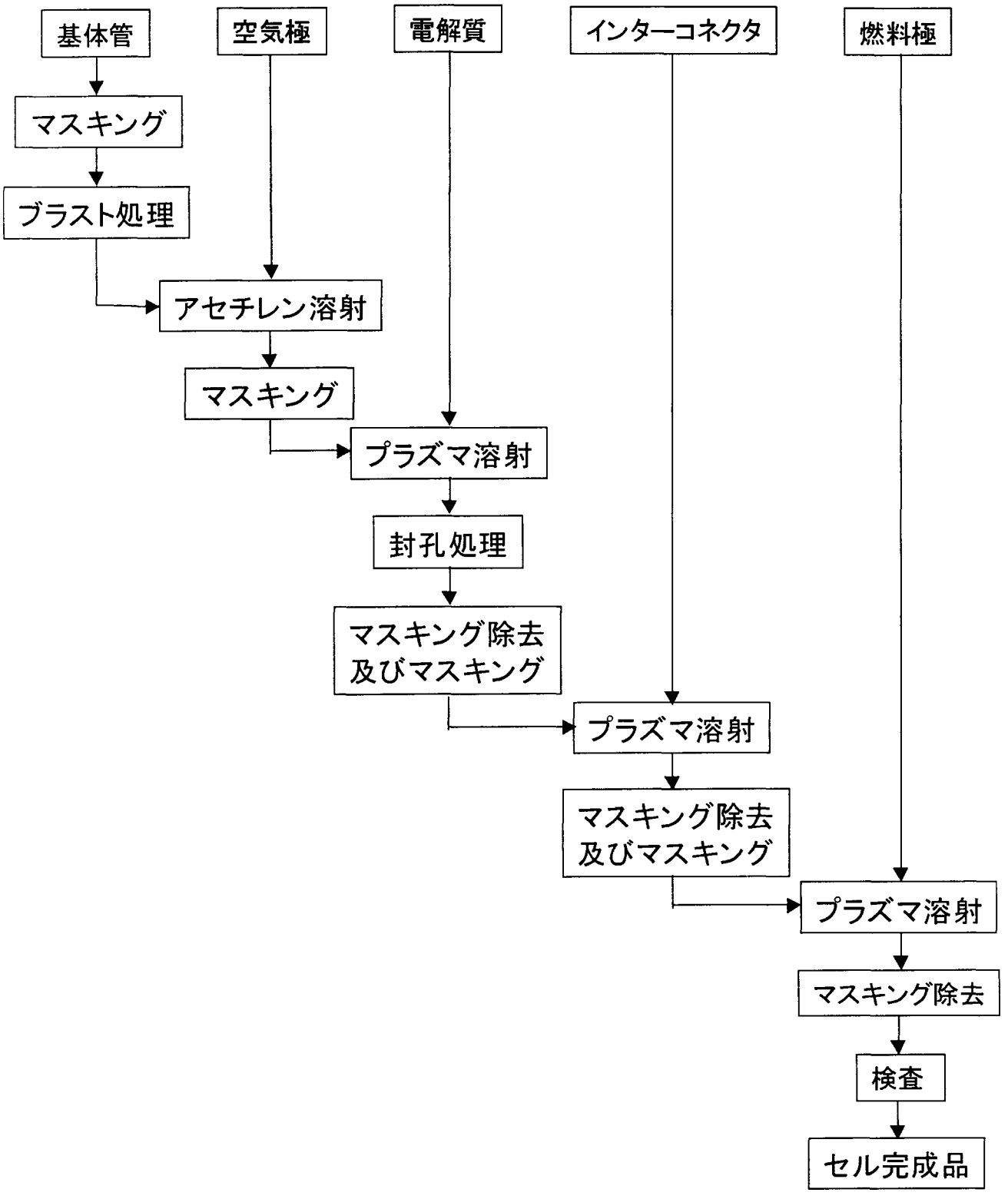


図4.6　プラズマ溶射法による円筒型セルの製造工程

し、これはラング法によらない。すなわち、プラントの全建設費は以下のようになる。

プラント建設費＝プラント機器のコスト×1.43　（据え付けたときのコスト）
×1.25　（固体・流体取り扱いプラントの配管など）・・・（B）
×1.5　（全建設費）・・・（C）
×1.35　（全諸経費込み）・・・（D）

ただし、建屋付帯設備等が３億円で別に入っているため、プラントの建設費は（B）＋（D）－（C）とした。なお、この方法によって計算されるプラント建設コストは水溶液法部分のみとする。

また、全設備費から得られる、1ヵ月あたりの設備費は利率を15%、7年償却とすると、

1ヵ月あたりの設備費＝全設備費×1.2125/（７年×12ヶ月）

となる。また、各設備費の年間維持費は各設備費の１５％とする。すなわち、1が月あたりの維持費は

1ヵ月あたりの維持費＝各設備費×0.15/（12ヶ月）

となる。

（原材料費）

表4.6に燃料電池の各部分における原材料の歩留り、原材料費を示す。浸漬成膜過程での歩留まりを90%とし、完成品の検査時における不良品率を5%とした。

4-3-5　水溶液法（2）による円筒型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

水溶液法（2）による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を図4.8に示す。基体管として多孔質$La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$管を用い、これを空気極としても用いる。これをマスキングし、マスキングしていない部分に水溶液法により、インターコネクタとして$LaCr_{0.90}Mg_{0.10}O_3$緻密薄膜層を作製する。マスキングを除去およびマスキングを行った後、水溶液法によりYSZ緻密薄膜電解質層を作製する。その後、燃料極としてNi/YSZ層をプラズマ溶射法により作製する。水溶液法（2）による円筒型セル作製の設備費・維持費を表4．7に、原材料費表4.8に示す。設備費、維持費、原材料費は、水溶液法（1）と同様に考えた。

4-4. 平板型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト試算

4-4-1　ドクターブレード法による平板型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

ドクターブレード法による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を図4.9に示す。電解質、空気極、燃料極はそれぞれボールミルによって調整剤と混合してスラリー化し、グリーン状態のまま空気極、電解質、燃料極の順で積層し、圧着ローラーで一体化する。このシートを打ち抜き、トンネル炉で焼成して、空気極、電解質、燃料極からなる単セルシートを作製する。セパレータは原料粉末を調整した後プレス成型し、トン

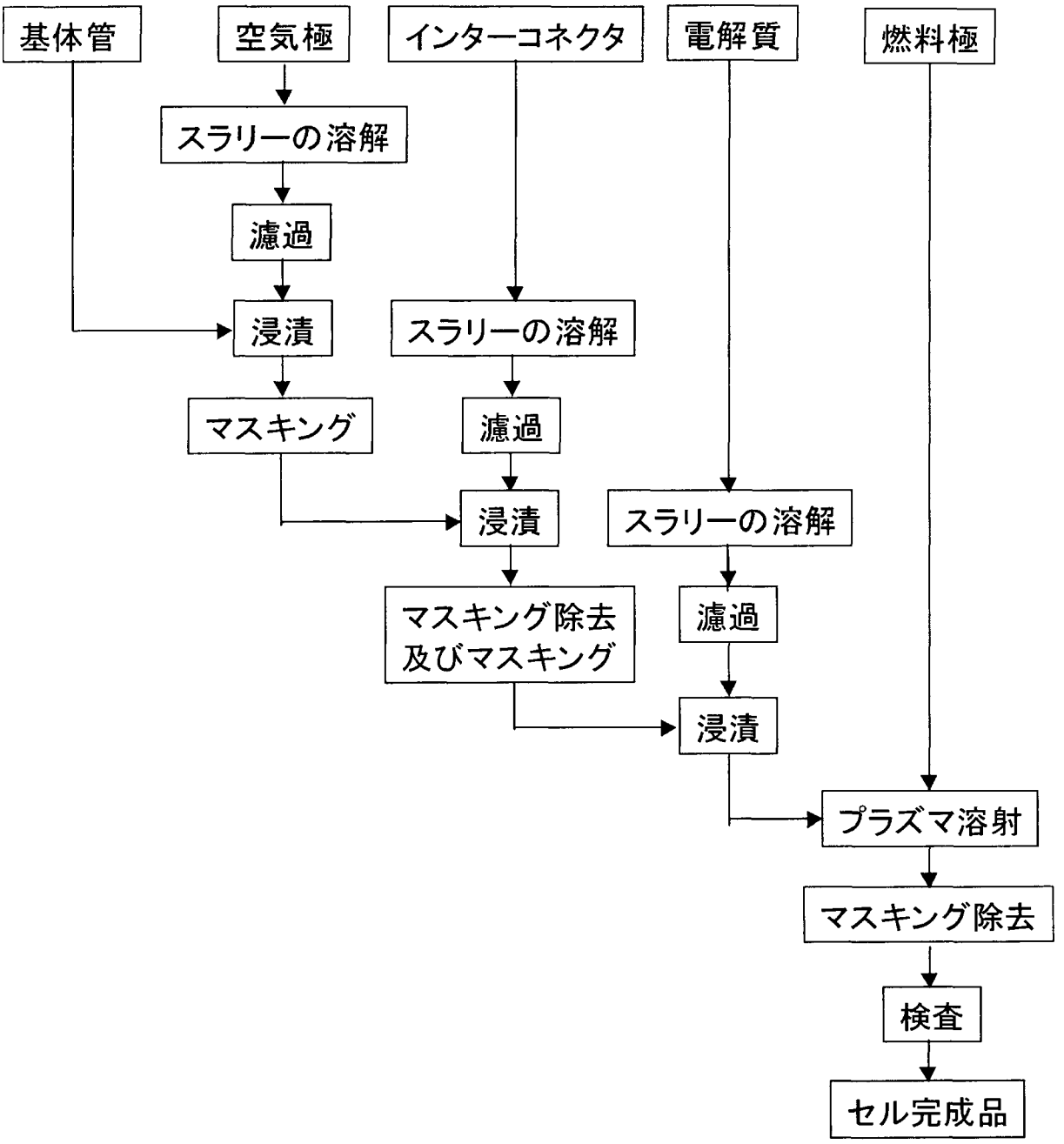


図 4.7　水溶液法（1）による円筒型セルの製造工程

表 4.5　水溶液法（1）による設備および設備維持費（万円 / 月）

設備	規格等	単価	数量	小計	設備費（万円/月）	維持費（万円/月）
タンク（フッ酸貯蔵用）	1000m3	5000	1	5000		60
攪拌槽（フッ酸調整用）	25000l	1000	3	3000		40
回分反応器	3000l	800	1	800		10
回分反応器	15000l	2000	2	4000		50
フィルタープレス	10m^2	1120	3	3360		40
攪拌槽（浸漬溶液作成用）	15000l	1100	3	3300		40
浸漬槽	15000l	700	10	7000		90
浸漬槽	3000l	500	8	4000		50
プラント建設費（水溶液法部分）				87120	1260	
フォークリフト		2000	2	4000	60	50
ブラスト機		500	3	1500	20	30
ブース・集塵機等		1200	4	4800	70	60
溶射ロボット		500	10	5000	70	60
プラズマ装置		2500	10	25000	360	310
自動溶射器		2000	3	6000	90	3170
プラズマガン		210	10	2100	30	30
ガスリーク検査装置		2000	1	2000	30	30
電機抵抗測定装置		5000	1	5000	70	60
建屋付帯設備等		30000	1	30000	430	380
合計				172520	2490	4560

表 4.6　水溶液法（1）による原材料費（万円 / 月）

部材	材料	単価（円/Kg）	歩留り（%）	原料必要量（Kg/月）	原料必要量÷歩留り（Kg/月）	費用（万円/月）
燃料極	40vol% Ni-YSZ	6000	63	580	921	553
電解質	8mol% YSZ	7000	85	363	427	299
空気極	$(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$	6300	85	1100	1294	815
ｲﾝﾀｰｺﾈｸﾀ	$La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$	7000	85	77	91	64
ホウ酸		140	85	196713	232121	3250
フッ酸（100%換算）		400	85	301272	355501	14220
マスキング剤	158.7301587	200			9000	180
マスキング除去剤		200			9000	180
水						1200
合計						20760

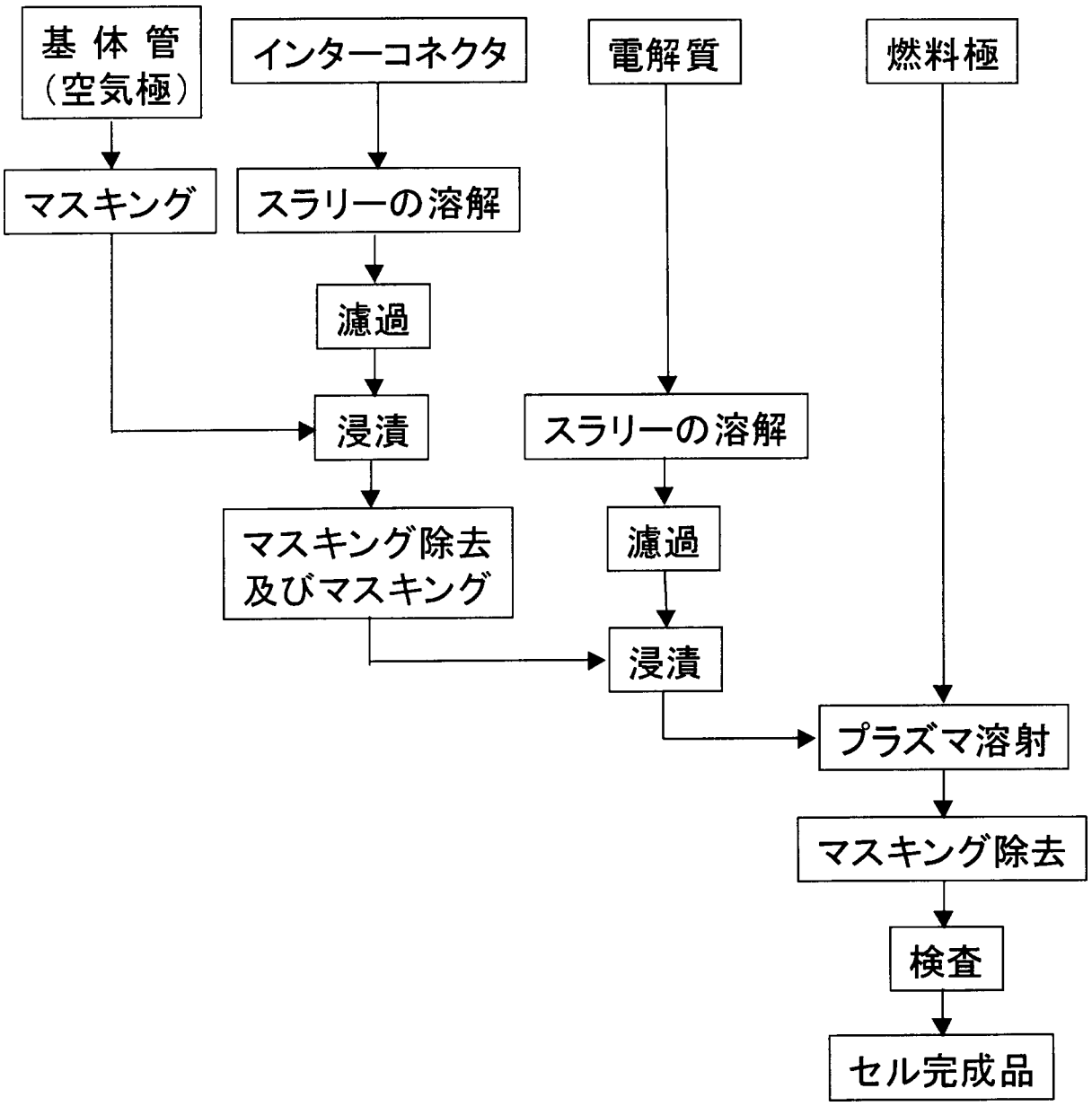


図4.8　水溶液法（2）による円筒型セルの製造工程

表 4.7　水溶液法（2）による設備および設備維持費（万円 / 月）

設備	規格等	単価	数量	小計	設備費（万円/月）	維持費（万円/月）
タンク（フッ酸貯蔵用）	1000m^3	5000	1	5000		60
攪拌槽（フッ酸調整用）	25000l	1000	2	2000		30
回分反応器	3000l	800	1	800		10
回分反応器	5000l	1100	1	1100		10
フィルタープレス	10m^2	1120	2	2240		30
攪拌槽（浸漬溶液作成用）	5000l	600	2	1200		20
浸漬槽	5000l	600	6	3600		50
浸漬槽	3000l	500	8	4000		50
プラント建設費（水溶液法部分）				57030	820	
フォークリフト		2000	2	4000	60	50
ブラスト機		500	3	1500	20	30
ブース・集塵機等		1200	4	4800	70	60
溶射ロボット		500	10	5000	70	60
プラズマ装置		2500	10	25000	360	310
自動溶射器		2000	3	6000	90	3170
プラズマガン		210	10	2100	30	30
ガスリーク検査装置		2000	1	2000	30	30
電機抵抗測定装置		5000	1	5000	70	60
建屋付帯設備等		30000	1	30000	430	380
合計				142430	2050	4440

表 4.8　水溶液法（2）による原材料費（万円 / 月）

部材	材料	単価(円/Kg)	歩留り	原料必要量（Kg/月）	原料必要量÷歩留り(Kg/月)	費用(万円)
燃料極	40vol% Ni-YSZ	6000	63	580	921	553
電解質	8mol% YSZ	7000	85	363	427	299
空気極	$(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$	6300		基体管に含める		
インターコネクタ	$La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$	7000	85	77	91	64
ホウ酸		140	85		16156	226
フッ酸（100%換算）		400	85		23679	947
マスキング剤		200			9000	180
マスキング除去剤		200			9000	180
水						500
合計						2950

ネル炉で焼成して得る。単セルとセパレータを順次重ねてブロック化し、上下をインターコネクタで挟んでスタックを完成させる。コスト計算の詳細については、参考文献[47,48]を参照されたい。

4-4-2　水溶液法による平板型固体酸化物型燃料電池セルの製造コスト

図4.10に水溶液法による固体酸化物型燃料電池セルの製造工程を示す。水溶液法によって作製する平板型燃料電池は支持膜型であり、基体を必要とする。基体として、ニッケル多孔質フェルトを用いる。フェルトはフレキシビリティーを有するため、これを基体として単セルを積層した場合には機械的な強度は高いと考えられる。水溶液法により、ニッケルフェルトに一部YSZが侵入するように浸漬条件を設定し、高活性なNi/YSZサーメット電極を作製する。さらに電極活性を高めるためにはニッケルフェルト上にニッケル微粒子を塗布した後に水溶液法で固定化を行うほうが良いと考えられるが、今回はそのコスト計算は行わなかった。Ni/YSZ層の上にYSZ電解質層を水溶液法により積層する。その上に、ディップコーティングによって空気極を積層させる。空気極層は前述のように水溶液法によって作製できるため、電解質層、空気極層を連続して水溶液法で作製することも可能である。ディップコーティングによって積層させた空気極をトンネル炉で焼成することにより、単セルを作製する。セパレータは原料粉末を調整した後プレス成型し、トンネル炉で焼成して得る。単セルとセパレータを順次重ねてブロック化し、上下をインターコネクタで挟んでスタックを完成させる。水溶液法による平板型セル作製の設備費・維持費を表4.9に、原材料費表4.10に示す。

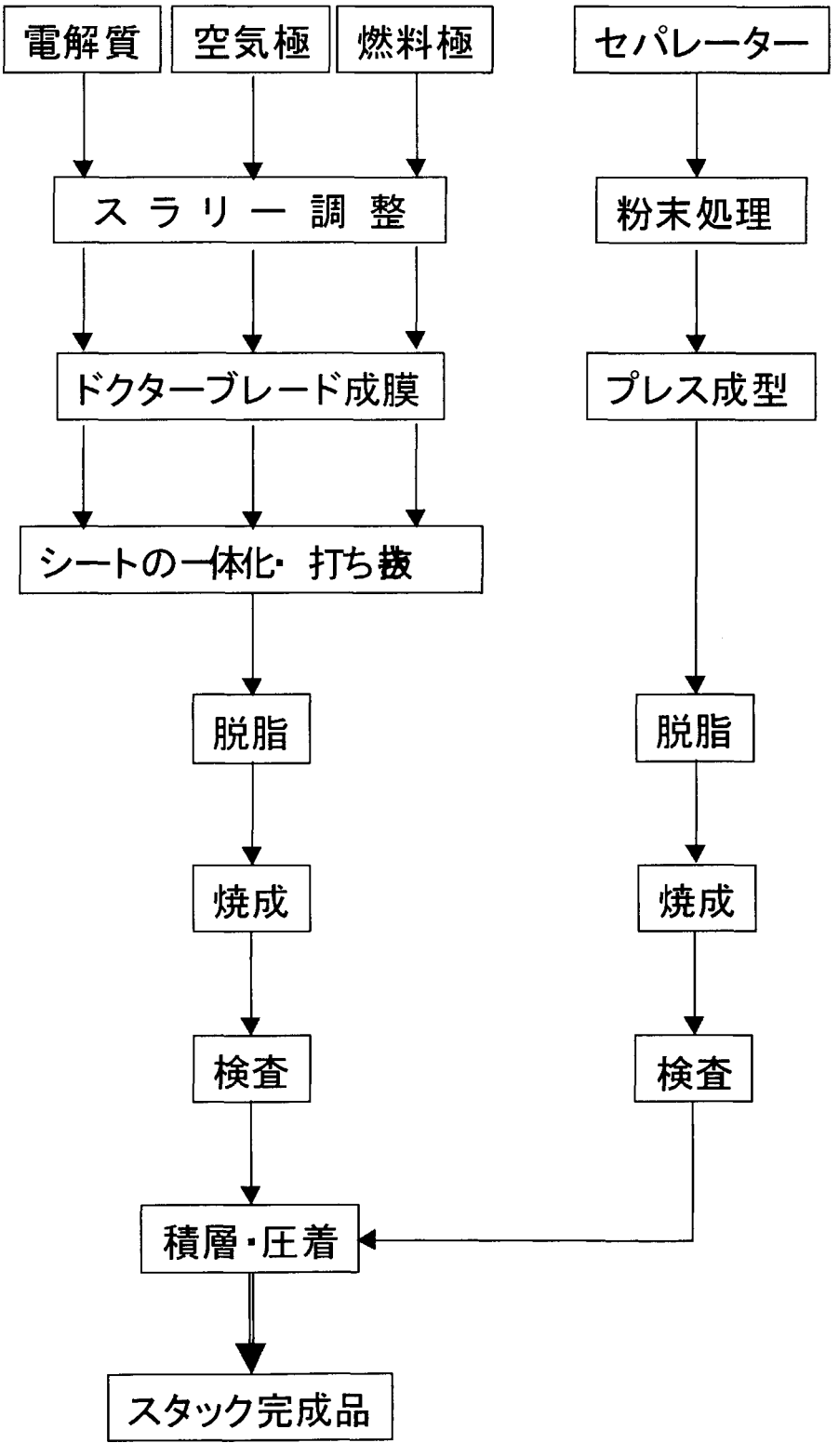


図4.9　ドクターブレード法よる平板型セルの製造工程

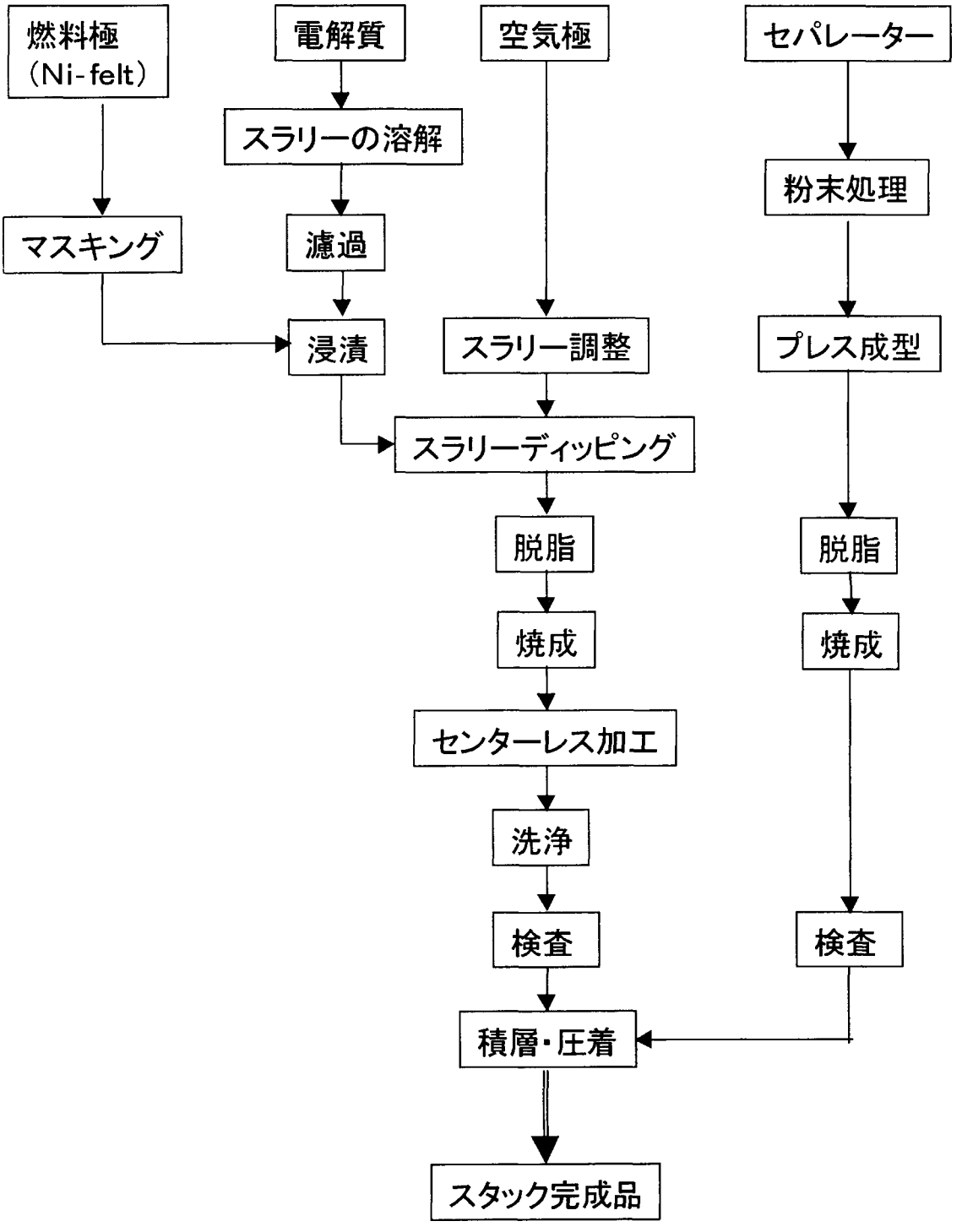


図 4.10　水溶液法よる平板型セルの製造工程

表 4.9　水溶液法による平板型セル作製の設備および設備維持費（万円 / 月）

設備	規格等	単価	数量	小計	設備費（万円/月）	維持費（万円/月）
攪拌槽（フッ酸調整用）	10000l	800	1	800		10
回分反応器	10000l	1500	1	1500		20
フィルタープレス	10m^2	1120	1	1120		10
攪拌槽（浸漬溶液作成用）	10000l	800	1	800		10
浸漬槽	10000l	600	4	2000		30
プラント建設費				19640	280	
フォークリフト		2000	1	2000	30	30
ボールミル	300kg用	1200	3	3600	50	50
ボールミル	100kg用	800	1	800	10	10
自動プレス		8000	1	8000	120	100
スラリーディッピング		5000	1	5000	70	60
乾燥機		2000	1	2000	30	30
トンネル炉		10000	2	20000	290	250
センタレス加工機		3000	1	3000	40	40
超音波洗浄機		3000	1	3000	40	40
X線回析装置		1000	2	2000	30	30
そり測定装置		1500	2	3000	40	40
電気抵抗測定装置		5000	2	10000	140	130
建屋付帯設備		30000	1	30000	430	380
消耗品						710
合計				112040	1620	1980

表 4.10　水溶液法による平板型セル原材料費（万円 / 月）

部材	材料	単価（円/Kg）	歩留り	原料必要量（Kg/月）	原料必要量÷歩留り（Kg/月）	費用（万円/月）
燃料極	Ni－felt	100※1	95	100000※2	105263※2	1053
電解質	8mol%　YSZ	7000	86	239	278	195
空気極	$(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.96}MnO_3$	6300	79	380	481	303
ｾﾊﾟﾚｰﾀ	$La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$	7000			15000	10500
ｲﾝﾀｰｺﾈｸﾀ	$La_{0.70}Ca_{0.32}CrO_3$	7000			790	553
調製剤						31
水						600
フッ酸		400			302	12
ホウ酸		140			700	10
マスキング剤						500
合計						13760

※1～単位は(円/枚)

※2～単位は(枚/月)

表4.11　各固体酸化物型燃料電池生産コスト

	設備費	維持費	材料費	労務費	諸雑費	光熱費	合計（万円/月）	製造費（円/kW）
円筒型（EVD）	5210	6210	69130	36480	2280	4030	123340	617000
円筒型（プラズマ溶射）	4270	7630	8460	31200	1950	5160	58670	293000
円筒型（水溶液法(1)）	4030	6370	25380	18480	1160	1290	56710	283600
円筒型（水溶液法(2)）	3590	6250	9360	18000	1130	1250	39580	197900
平板型（ドクターブレード）	1470	2600	13650	4820	310	710	23560	118000
平板型（水溶液法(3)）	1310	1600	11170	7360	460	580	22480	112400

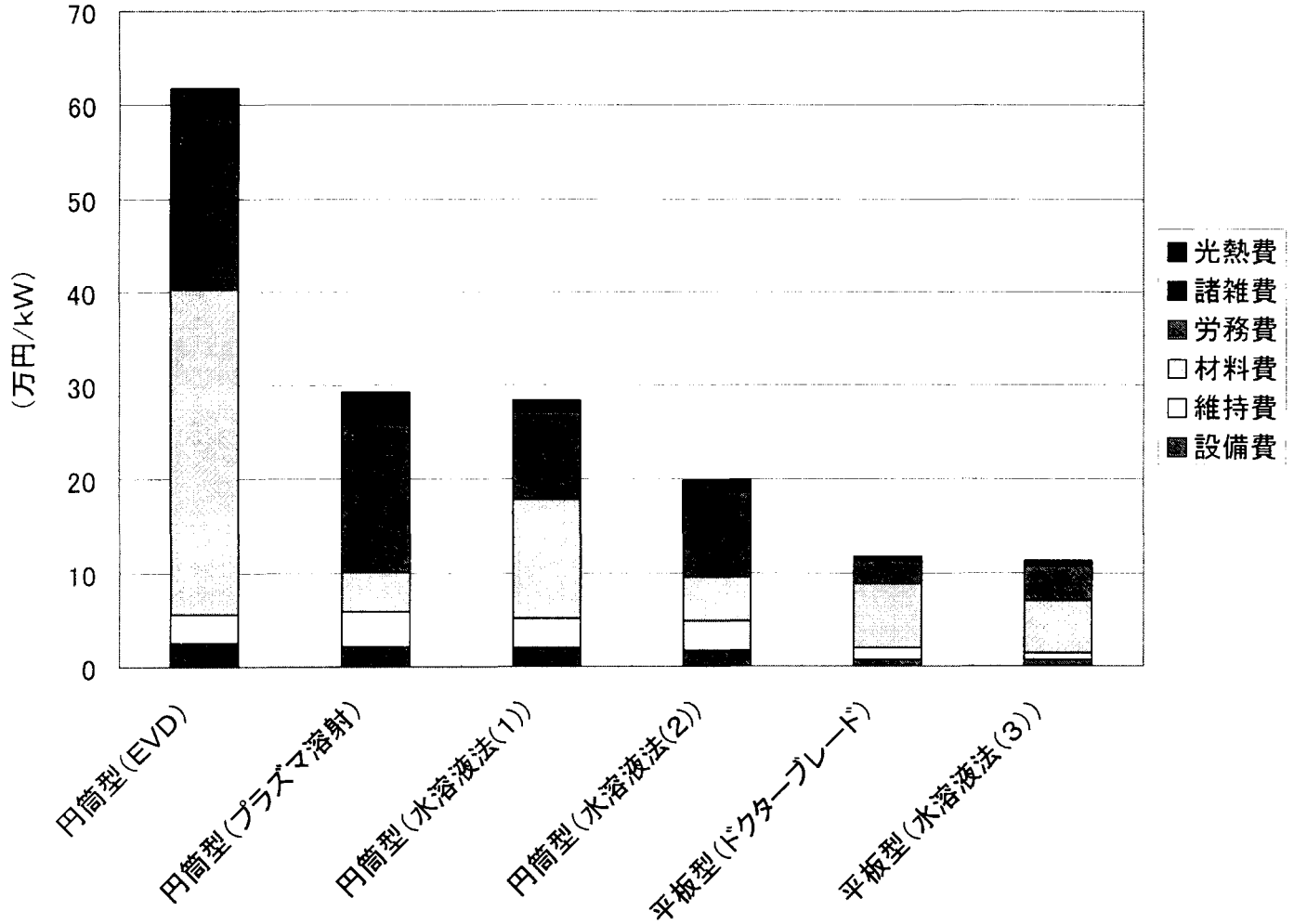


図 4.11　各固体酸化物型燃料電池生産コスト

表 4.12　各固体酸化物型燃料電池生産コストの内訳

	設備費	維持費	材料費	労務費	諸雑費	光熱費
円筒型（EVD）	4	5	56	30	2	3
円筒型（プラズマ溶射）	7	13	14	53	3	9
円筒型（水溶液法(1)）	7	11	45	33	2	2
円筒型（水溶液法(2)）	9	16	24	45	3	3
平板型（ドクターブレード）	6	11	58	20	1	3
平板型（水溶液法(3)）	6	7	50	33	2	3

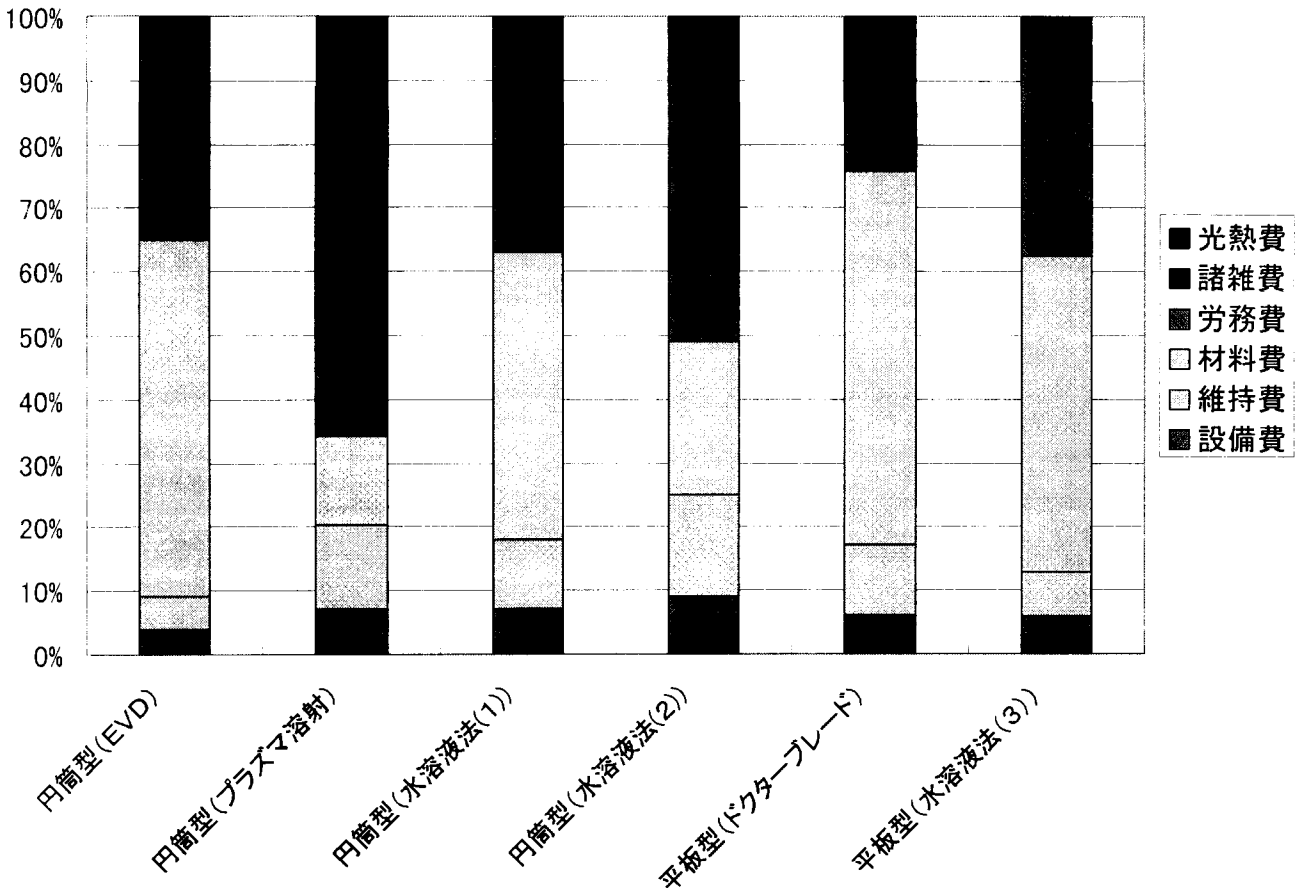


図 4.12　各固体酸化物型燃料電池生産コストの内訳

4.5　各製造法のコスト比較

各固体酸化物型燃料電池のタック部分の製造コスト（月産2000 kWのモジュールを作製）を表4.11、図4.11に示す。また、その内訳を表4.12、図4.12に示す。製造法によるコストの比較では、水溶液法による平板型のセル作製コストが11.2万円/kWと最も低く、その次にドクターブレード法による平板型作製コストが低い値を示した。円筒型セルの作製法では、基体管を空気極材料にした水溶液法（2）が19.8万円/kWと最も低く、以下、水溶液法（1）、プラズマ溶射法、EVD法の順番となった。平板型に比べ、円筒型では全体に製造コストが高いが、これは、円筒型ではマスキングを行いながらセル部材を逐次構築していくコストがかかるためである。

以上まとめると、本研究で提案した水溶液合成法による電解槽/電池セル作製は、従来法であるドクターブレード法、プラズマ溶射法、EVD法と比べてもコスト的に優れた方法であることが明らかとなった。水溶液法は、複雑な形状の基板上に製膜できる、大面積化が容易である等の特長を有しており、これらの特徴を生かすことで更なるメリットが生じる可能性がある。

4.6　水溶液合成法による高温水蒸気電解槽／固体酸化物型燃料電池セル作製の経済的評価

水溶液合成法を用いて固体酸化物型燃料電池セルを作製するためのコストを、円筒型では、EVD法およびプラズマ溶射法と、平板型では、ドクターブレード法と比較した。いずれにおいても、従来法に比べ、水溶液合成法のコストが低くなる結果が得られた。水溶液合成法では、コストに占める材料費の割合が高いが、今後合成方法を改良することにより、材料費を削減していくことが可能と考えられる。水溶液合成法の特長を生かした電解質の薄膜化並びに電極物質の高活性化により、燃料電池の性能が向上することも十分予測される。電池の性能も含めた総合的な評価が重要と考えられる。高温水蒸気電解槽については、コスト比較のための資料を得ることができなかったが、構造的には固体酸化物型燃料電池と同様であるため、ここに得られた結果を適用できると考えられる。

参考文献

[1] R.L. Leroy, C.T. Bowen, and D.J. Leroy, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1954 (1980).

[2] M.V. Perfiliev, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 227 (1994).

[3] 電気化学協会編、「先端電気化学」、pp. 68、丸善(1994).

[4] A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).

[5] J. T. Brown, *Energy*, **11**, 209 (1986).

[6] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** , 563 (1993).

[7] T.H. Estell and S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).

[8] E.C. Subbarao abd H,S. Matini, *Solid State Ionics*, **11**, 317 (1984).

[9] J.W. Patterson, E.C. Borgen and R.A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 752 (1967).

[10] Y. Suzuki, A. Shimada, and S. Senda, *Solid State Ionics*, **42**, 121 (1990).

[11] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2129 (1994).

[12] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Isobe, M. Tajika, I. Koshiro, H. Maruyama, and K. Hirano, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1674 (1994).

[13] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee, and F. C. Mrazek, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2141 (1987).

[14] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, and T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3042 (1990).

[15] S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, Y. Miyake, M. Nishida, Y. Itoh, T. Saito, and N. Furukawa, *Denki Kagaku*, **59**, 320 (1991).

[16] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2656 (1987).

[17] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, **87**, 55 (1990).

[18] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **53-56**, 597 (1992).

[19] A. Belzner, T. M. Gür, and R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, **57**, 327 (1992).

[20] K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi, and T. Nakamura, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 49 (1978).

[21] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, **83**, 52 (1989).

[22] N, Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and T. Iwata, *Solid State Ioniocs*, **40/41**, 394 (1990).

[23] I. Yasuda and T. Hikita, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1699 (1993).

[24] U.B. Pal and S. Singhal, *High Temp. Sci.*, **27**, 251 (1990).

[25] G. Chiodelli, A. Magistris, M. Scagliotti, and F. Parmigiani, *J. Material Science*, **23**, 1159 (1988).

[26] M. Scagliotti, F. Parmigiani, G. Samoggia, G. Lanzi, and D. Richon, *J. Material Science*, **23**, 3764 (1988).
[27] A. Negishi, K. Nozaki, and T. Ozawa, *Sold State Ionics*, **3/4**, 247 (1981).
[28] N. Nakagawa, H. Yoshioka, C. Kuroda, and M. Ishida, *Solid State Ionics*, **35**, 249 (1989).
[29] J. Minet, F. Langlais, and R. Naslain, *J. Less-Common Metals*, **132**, 273 (1987).
[30] H. Yamane and T. Hirai, *J. Crystal Growth*, **94**, 880 (1989).
[31] Y. Takahashi, T. Kawae, and M. Nasu, *J. Crystal Growth*, **74**, 408 (1986).
[32] A. O. Isenberg, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Process for Energy Conversion and Strage*, J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, and F. G. Will, Editors, The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ (1977).
[33] A. O. Isenberg, *Solid State Ionics*, **3/4**, 431 (1981).
[34] M. F. Carolan and J. N. Michaels, *Solid State Ionics*, **25**, 207 (1987).
[35] U. B. Pal and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2937 (1990).
[36] M. F. Carolan and J. N. Michaels, *Solid State Ionics*, **37**, 189 (1990).
[37] T.Kokubo, H.Kushitani, S.Sakka, T.Kitsugi and T.Yamamuro, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 721 (1990)
[38] T.Yao, T.Inui and A.Ariyoshi, *J.Am.Ceram.Soc.*, **79**, 3329 (1996)
[39] T.Yao, A.Ariyoshi and T.Inui, *J.Am.Ceram.Soc.*, **80**, 2441 (1997)
[40] T.Yao, *J.Mater.Res.,13*, 1091 (1998)
[41] JCPDS No.44-333
[42] JCPDS No.32-484
[43] JCPDS No.37-1493
[44] JCPDS No.25-1060
[45] T. Yao, Y. Uchimoto, K. Kajihara, T. Sugiyama and A. Ariyoshi, *11th International Conference on Solid State Ionics Extended Abstracts* p.196-197 (1997)
[46] T. Yao, Y. Uchimoto, and K. Kajihara, *Hydrogen Energy Progress XII*, Edited by J.C. Bolcich and T.N. Veziroglu, p.2139-2148, (1998).
[47] H. Itoh, M. Mori, N. Mori, and T. Abe, *J. Power Sources*, **49**, 315, (1994).
[48] 伊藤　譽、森　昌史、森　則之、阿部　俊夫、電力中央研究所報告 (1993).
[49] W. Feduska and A.O. Isenberg, *J. Power Sources*, **10**, 89 (1983).
[50] J.T. Brown, *Energy*, **11**, 209 (1986).
[51] A. Khandler and S. Elangovan, *Denki Kagaku*, **58**, 551 (1990).
[52] L.W. Tai and P.A. Lessing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 501 (1991).
[53] T. Iwata and H. Shundo, *Proceedings of 3rd International Solid Oxide Fuel Cell Conference*, p.792, Hawaii (1993).

WE-NET　第Ｉ期　総括的評価

サブタスク９　革新的・先導的技術に関する調査研究　　（財）エネルギー総合工学研究所

１．第Ｉ期の開発目標

WE-NET は長期プロジェクトであり、これを推進していく上で、将来的には有望であるものの当面の開発対象技術から外れている革新的・先導的技術が成熟してくることも大いに考えられる。また、在来型技術についてもその技術改良等の動向によっては、WE-NET 構成技術のひとつとして取り込みが必要となってくる。このような革新的・先導的技術、在来型技術についての調査・検討・評価を行い、必要に応じて最小限度の要素研究をも行うことにより、有望技術を WE-NET プロジェクトに反映させる。

２．第Ｉ期の研究開発項目とスケジュール

項　目	Ｈ５年度	Ｈ６年度	Ｈ７年度	Ｈ８年度	Ｈ９年度	H10年度
1.革新的・先導的技術の調査・評価						
2.革新的・先導的技術の研究						
3.在来型技術の調査・評価						
4.新規開発分野・項目の検討						

各年度毎の成果のポイント		
	Ｈ５年度	10 件の提案を収集した。
	Ｈ６年度	10 件の提案を収集した。また、提案技術の評価手法を策定した。
	Ｈ７年度	3 件の提案を収集した。また、H6 年度に策定した提案技術の評価手法の一部見直しを行い、詳細検討を行う優先度付けのための手法として確立した。
	Ｈ８年度	2 件の提案を収集した。また、下記 4 件の概念検討を実施・評価した。 ①水素内燃スターリングエンジン ②リバーシブル SOEC/SOFC による電力貯蔵 ③鉄スポンジ技術による太陽熱水素製造 ④光変換プロセスの比較
	Ｈ９年度	3 件の提案を収集した。また、下記 3 件の概念検討を実施・評価した。 ①波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造 ②磁気冷凍による水素液化 ③バイオマス水素の可能性
	H10 年度	6 件の提案を収集した。また、下記 5 件の概念検討を実施・評価した。 ①メタノール発電システム ②高変換効率太陽電池の高効率生産システム ③太陽エネルギーを有効利用する水素製造 ④水素燃焼用触媒材料調査と触媒燃焼システム検討 ⑤水溶液合成法による SOEC/SOFC セル作製 さらに、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補として、下記２件を選定した。 ①磁気冷凍による水素液化 ②触媒燃焼ガスタービンシステム

3．各年度の成果の概要

<table>
<tr><th>項目</th><th>H５年度</th><th>H６年度</th><th>H７年度</th><th>H８年度</th><th>H９年度</th><th>H10年度</th></tr>
<tr><td>1.革新的・先導的技術の調査・評価
(改良や組合せが有効な在来型技術も含む)</td><td>提案10件収集</td><td>提案10件収集、提案技術評価手法策定</td><td rowspan="2">・提案案3件収集
・H6年度に策定した評価手法の評価項目を見直し、期間・規模による技術分類毎に異なる重みを採用することにより、提案技術の評価手法を確立
(階層化意志決定法を使った採点評価と委員会による調整評価の２段階の手順を経て評価する手法)</td><td>・提案2件収集
・H7年度までの提案技術を採点評価した結果、委員会評価と合致しており、本手法の妥当性が検証された。</td><td>提案3件収集</td><td>提案6件収集</td></tr>
<tr><td>2.革新的・先導的技術の研究</td><td></td><td></td><td>予備調査を２件実施し、関連技術の提案を評価するための基本的情報が得られた。
①太陽熱利用による水素製造の可能性
②夜間電力利用による水素製造の合理性</td><td>概念検討４件実施
①水素内燃スターリングエンジン→様々な課題があるが、最も問題なのは、水素・酸素を数MPaの高圧でエンジン内に注入する必要がある点。技術的には可能と考えられるが、それを克服するためのコストを上回る効果を期待できる用途を見出すのは困難。
②リバーシブルSOEC/SOFCによる電力貯蔵→リバーシブルセルの構成・性能等技術的細部に不明な点が多い。
③鉄スポンジ技術による太陽熱利用水素製造→反応温度が2000℃と高温のため可能性は低い。
④光変換プロセス比較→太陽電池、バイオマス、水の光分解の３つを比較評価し、効率では太陽電池が優れ、エネルギーペイバックタイムではバイオマスが優れていることが明らかになった。経済性を考察すると、植物の生育に適した土地が低価格で得られるなら、バイオマスは優れた資源となり得ることが予測された。</td><td>概念検討３件実施
①波長帯域別に太陽エネルギーを有効利用する水素製造→選択透過反射膜を利用して、太陽電池で使う波長は透過させて電力にし、太陽電池で使われない波長は反射させて集熱し、高温水蒸気電解で水素製造するシステムを検討したが、このシステムでは熱を使い切れずに捨てている結果になった。
②磁気冷凍による水素液化→300t/day規模で、効率60%、設備費1億ドルと試算された。大量のヘリウムと高速回転する磁性材料デバイス間の高速熱交換の工学的可能性等に不明な点があり、この点は今後の検討課題であるが、可能性を秘めた有望技術である。
③バイオマス水素→バイオマスから水素、燃料油、エタノール、メタノール等への変換を比較した結果、水素への変換よりも燃料油など相対的に有利な変換方法が示唆された。</td><td>概念検討５件実施
①メタノール発電システム→既存のLNG火力発電をやや上回る性能を持った、メタノールを燃料としたCO2回収型発電システムを構築できることが分かった。また、メタノール発電サイクルは、経済性の面において天然ガスとほぼ同等であることが分かった。この技術はWE-NETに至る中間段階の発電技術として検討に値すると思われる。
②太陽エネルギーを有効利用する水素製造→当初期待した太陽光を選択透過反射膜で太陽電池用と熱利用用とに波長帯域別に分離して利用するシステムよりも、選択透過反射膜は使わず、反射鏡で集熱してスターリングエンジンで発電するシステムの方がよいことが分かった。
③水素燃焼用触媒材料調査と触媒燃焼システム検討→触媒燃焼の特徴を生かした利用法の一つとして、高精度な燃焼制御により、等温膨張燃焼を行うことで高効率を目差すガスタービンのアイデアが示された。
④水溶液合成法によるSOEC/SOFCセル作製→現状では水溶液中から粒子が析出し、薄膜ができかけた段階であり、常温の水溶液中でできた膜を実際に高温で使用した場合に変形や亀裂が生じるかどうかも不明である。当面は研究開発動向の情報収集にとどめる。
⑤高変換効率太陽電池の高効率生産システム→太陽電池－水電解による水素製造の実現可能性を高める技術であり、得られた情報は水素導入戦略・シナリオ検討に活用したい。</td></tr>
<tr><td>3.新規開発分野・項目の検討</td><td></td><td></td><td></td><td>水素関連技術分野の実状把握のため、水素関連技術分野の抽出と技術分類を実施</td><td>分類した技術分野毎に実状把握のため、水素エネルギー関連文献調査を実施</td><td>第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補として以下の二つを選定
①磁気冷凍による水素液化
②触媒燃焼ガスタービン</td></tr>
</table>

4．自己評価結果および今後の課題

＜研究開発項目＞
サブタスク９　革新的・先導的技術に関する調査・研究

＜研究開発目標＞
WE-NETは長期プロジェクトであり、これを推進していく上で、将来的には有望であるものの当面の開発対象技術から外れている革新的・先導的技術が成熟してくることも大いに考えられる。また、在来型技術についてもその技術改良等の動向によっては、WE-NET構成技術のひとつとして取り込みが必要となってくる。このような革新的・先導的技術、在来型技術についての調査・検討・評価を行い、必要に応じて最小限度の要素研究をも行うことにより、有望技術をWE-NETプロジェクトに反映させる。

自己評価	全般的評価： 関連技術の動向を常に監視し、その中からWE-NETプロジェクトの開発目標に修正を加える可能性のある新技術を抽出、検討、評価することにより、磁気冷凍による水素液化などの有望なシーズを発掘するとともに、水素の将来見通しを立てる上で有益な情報をプロジェクトに提供することができ、第Ⅰ期の目標はほぼ達成できた。 WE-NETプロジェクトへの寄与： 1.プロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、第Ⅱ期に基礎研究に着手すべき課題の候補として以下を選定した。 ①磁気冷凍による水素液化 …効率及び設備費で優れ、有望である。 ②触媒燃焼ガスタービン …触媒燃焼の特徴を生かした利用法の一つとして、高精度な燃焼制御により、等温膨張燃焼を行うことで高効率を目差すもの。 2.関連技術の動向を常に監視し、国内、国外を問わず、新規提案に対して常に窓口を開けて、WE-NET システムに取り入れる可能性のある革新技術の内容を評価することで、WE-NET プロジェクトの先進性を担保することができた。また、海外からの提案技術は、5 件であったが、提案についての引き合いはこの数倍はあり、国際協力プロジェクトとしてのWE-NETプロジェクトの推進にも寄与できた。 成果の有用性： サブタスク９では、同一の技術カテゴリに属する様々なシステムを対等な条件の下で横並びで比較評価し、検討してきた。例えば、 ・光変換プロセス（太陽電池、バイオマス、水の光分解）の効率及び経済性比較 ・バイオマスから各種燃料（水素、燃料油、ｴﾀﾉｰﾙ、ﾒﾀﾉｰﾙ）への変換の経済性比較 など。このような形で整理した情報は今まであまりなく、水素の将来見通しを立てる上で有用な情報が得られ、プロジェクトに寄与できた。
今後の課題	WE-NET プロジェクトの有効性を保つためには、今後も関連技術の動向を常に監視していく必要がある。
特記事項	第Ⅱ期で基礎研究に着手すべきテーマの最終決定は、第Ⅱ期初年度に実施する。

研究発表・講演、文献、特許等の状況

1．研究発表・講演

発表者	川本　忠（(財) エネルギー総合工学研究所）
発表題目	革新的・先導的技術に関する調査研究
講　　演	ＷＥ－ＮＥＴ水素エネルギーシンポジウム
発表日	平成 11 年 2 月 25 日
場　　所	科学技術館（東京）

2．文献

なし

3．特許等

なし

4．その他の公表

なし

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ新エネルギー・産業技術総合開発機構 水素・アルコール・バイオマス技術開発室の許可を受けて下さい。

電話 03-3987-9481