

昭和52年度サンシャイン計画

成果報告書概要集

(水素エネルギー)

昭和53年4月

通商産業省工業技術院
サンシャイン計画推進本部

NEDO 図書・資料室



010018307-8

目 次

I 水素の製造技術の研究

電気分解法による水素製造技術の研究	1
熱化学法による水素製造技術の研究（鉄系サイクル）	6
熱化学法による水素製造技術の研究（ヨウ素系サイクル等）	12
熱化学法による水素製造技術の研究開発（ヨウ素系サイクルの装置化）.....	20
熱化学法による水素製造技術の研究（混合サイクル）	29
高温直接熱分解法による水素製造技術の研究	34

II 水素の輸送・貯蔵技術の研究

水素の固化化技術の研究（貯蔵）	37
水素の固化化技術の研究（輸送）	42

III 水素の利用技術の研究

燃焼技術の研究	45
燃料電池の研究（材料）	52
燃料電池の研究（高温固体電解質燃料電池）	56
水素燃料原動機の研究	62

IV 水素の保安対策技術の研究

水素の爆発災害防止の研究	68
水素による使用材料の脆化防止の研究	71
保安技術基準に関する研究	76

V 水素エネルギーシステムの研究

水素エネルギー・トータルシステムの研究	78
水素エネルギーサブシステムの研究（水素自動車システム）	83

VI プラント研究開発

高温高圧水電解法による水素製造技術の研究	89
----------------------------	----

1. 研究項目

中項目 水素の製造技術の研究

小項目 電気分解法による水素製造技術研究

2. 研究の目標

- (1) 高温高圧方法による高電流密度、高効率水電解法の実用化への条件を明らかにする。
- (2) 固体電解質を用いる水電解法の基礎技術を確立する。

3. 研究計画の内容

- (1) 高温高圧水電解法の研究

隔膜及び電極について新しい複合材料の開発を行う。

- (2) 固体電解質電解法の研究

有機高分子イオン交換膜を用いたベンチスケール水電解槽を試作し、電解試験を行う。

4. 従来 の 経 過

- (1) 高温高圧水電解法の研究

隔膜材料の適性試験を、各種の石綿、石綿布、酸化ジルコニウム、チタン酸カリウムのホイスカーなどについて 150°C 、 $25\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、 $30\%\text{KOH}$ 、 150hr の条件下で行い、チタン酸カリウムは耐性が大きい、他の材料は不適との結論を得た。

ついでポラステフロン膜を母体膜にしてこの親水化処理の検討を進め、上記の条件下で適性試験を行った。この結果、ポラステフロン膜にチタン酸を含浸させた後、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ で水熱処理して得られるチタン酸カリウム充てんテフロン膜が、化学的耐性と同時に電解試験においても優れた成績を示した。

電極材料の探索は、ニッケルを主体に網状、発泡体電極を試験セルに組込んで電解した結果、高電流密度における泡抵抗の影響の少ない $1\sim 2\text{mm}$ の発泡ニッケルが良好であったが浴電圧の経時変化や過電圧の低減については問題が残った。

ニッケル、SUS 304、316 などの槽構成材料について $30\%\text{KOH}$ 、 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、 H_2 または O_2 、 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ の条件下で耐性を調べた結果、 H_2 雰囲気では表面変化はないが O_2 雰囲気では表面酸化を強く受け、SUS 材からはクロムの溶出が観察された。

(2) 固体電解質電解法の研究

有機固体電解質に Nafion (Du pont 製品) を用い、膜面に各種触媒金属を取付ける方法を検討し、これらを組込んだミセルによって電解試験を行った。

白金族系金属のなかではイリジウムが最も優れた結果を示し、 20 A/dm^2 で 1.80 V (20°C)、 1.57 V (80°C) の値が得られた。

引続き 100°C 以上の水蒸気電解について検討し、膜の含水率低下による槽電圧の上昇などの問題点を摘出した。

5. 研究成果概要

(1) 高温高圧水電解法の研究

隔膜材料

当所で開発したチタン酸カリウム充てんテフロン隔膜の電解試験 (110°C , 50 A/dm^2 , 100 hr) を行い、電解前後における膜の透水量、電気抵抗、細孔分布の測定と電子顕微鏡観察によって評価した。

ポラステフロン原膜の種類、例えばすき上げ法、延伸法などにより特性に相違がある。延伸法膜は細孔径の分布は良好であるが、チタン酸塩が孔内に充てんされていく膜厚が 0.5 mm 以上になると親水性が低下する。従って現状ではすき上げ法膜が親水性、強度の点を含めて優れており、電解前後における特性も良好であった。

電極材料

電極材料のスクリーニングのための高温高圧型分極試験装置を試作した。

電解槽はテフロン (300 ml) 容器で、電極と照合電極 (Dynamic Hydrogen Electrode) を取付け、これらをオートクレーブ中に装てんして測定するようにした。

この装置によって、Ni, Ni 合金類, Pt, Ir, Pt-Ir 合金, Ag, および Ni または Ti 基体に TiN, TiC, NiO_x などを被覆した電極について室温 $\sim 110^\circ\text{C}$ で分極試験を行い、電流 — 電位曲線を解析した結果、ニッケルに比べて大幅に優れた陽極材料は見出せなかった。

また、陰極材料については、ニッケル黒付ニッケル、微粒ニッケル焼結体などについて同様に分極試験を行った結果、従来のポラスニッケルに比べてこれらの電極は水素過電圧が低いことが認められた。

$8.0\text{ mm}\phi$ の電極面積のミセルによって電解試験を行った結果、 90°C 以上になると陽極

ニッケル表面が定常状態に達するのが遅く、浴電圧が一定値になるのに数時間を要する傾向がある。そこで陽極ニッケル表面に貴金属メッキを施してその効果を調べた。浴電圧は 90°C 、 2.0 A/dm^2 の場合、Pt : 1.80 V 、Ni : 1.75 V 、Pd : 1.74 V 、Rh : 1.72 V で Rh メッキが優れ、約1時間で安定電圧を示した。しかし、貴金属メッキ処理は実用的に好ましくないで、この問題をニッケル極の表面酸化処理によって解決するように検討している。

また、電解試験を 100°C 以上の条件で行った場合に、電解液に接する循環系、とくに陽極液の反応性が強く、SUS316材からCr、Feの溶出が起り、これが陰極に析出する現象が見られたので、酸素含有電解液系統の配管材料について、新たな検討課題が提起された。

この他、電解試験において、 H_2 または O_2 を含むKOH溶液の気液分離にPTFE製の消泡材料が有効であることを見出した。これは気液分離器のコンパクト化と、KOH水溶液循環の1系列化に期待できるのでベンチスケール槽で試験を進める計画である。

(2) 固体電解質電解法の研究

イオン交換膜上への触媒電極の接合性を強化するために、多重メッキ法の改良を続けている。膜面に接合させた下層触媒電極上に異種金属メッキ処理を施し、下層触媒の活性に与える上層メッキの金属種およびメッキ条件の影響、水電解時の内部抵抗などについて検討した。この結果、上層メッキ処理によって下層触媒特性を低下させずに、接合性を改善できることが分った。また、内部抵抗はこの改善によって一層低下した。たとえば、固体電解質としてNafion 125を使用した場合、従来の接合法による 90°C の内部抵抗値 $0.17 \sim 0.21\ \Omega\text{ cm}^2$ に比べ、 $0.12 \sim 0.15\ \Omega\text{ cm}^2$ と低下した。過電圧、内部抵抗に及ぼす上層メッキ量の影響の検討から、接合性の改善に必要な上層メッキ量は、 0.5 mg/cm^2 程度でよいことなどが分った。

一方、水電解の過電圧低下を計るためには、触媒金属種および触媒表面積の増加を検討する必要がある。従来法では表面積の増加は接合性の低下をもたらしたが、多重メッキ法により接合性を改善できることが分ったので、下層触媒の表面積増加方法について検討している。現在、これらの方法によって得られた触媒の小型セルによる電解実験結果の一例を図1に示した。

スタツ酸カリウムに充てんする膜は現在100時間程度の運転実績しかないので実用性に関して十分な評価はできない。この種類の隔膜が高電流密度条件下で発生ガスを十分に排除する場合には、充てん粒子が膜からはく離せず安定かどうかの耐久試験にはさらに十分な試験が必要である。

(1) 高温高圧水電解法の研究

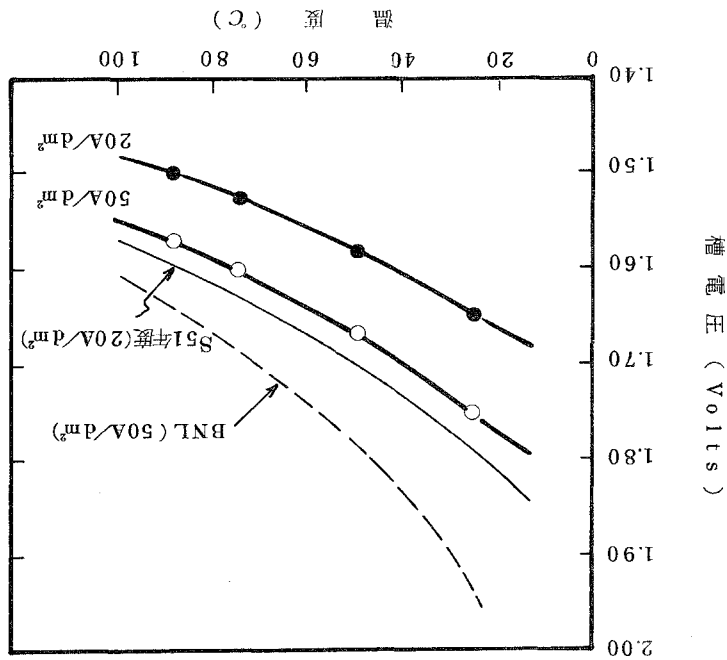
6. 今後の課題

転調整中である。

これらの研究と並行して、高分子固体電解質電解装置(80mmφ, 5tℓ)を製作し、運転、触媒性能がかなり改善されたことがわかる。

槽電圧は1.58Vで、このうち陰極および陽極の過電圧成分の総計は約0.3Vと小さな1976, at 50A/dm²)の結果とを比較して示した。88℃, 50A/dm²における年度の結果(at 20A/dm²)とBNL(Brookhaven National Laboratory, 図1は20A/dm², 50A/dm²における槽電圧の温度依存性を示すもので、当所の51

図1 小型電解槽による槽電圧の温度依存性



一方、隔膜材料の開発はチタン酸塩にこだわることなく、たとえばBNなどの新材料の探索も重要課題である。

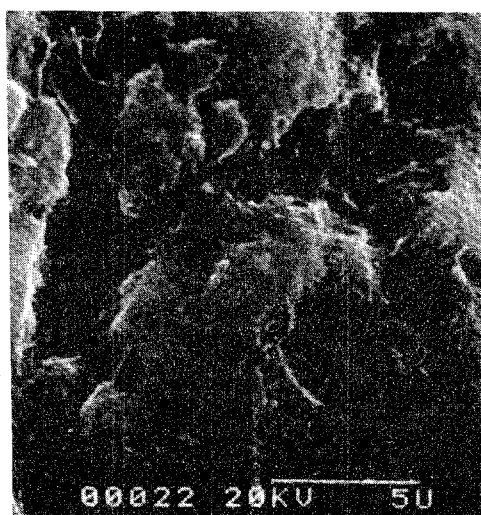
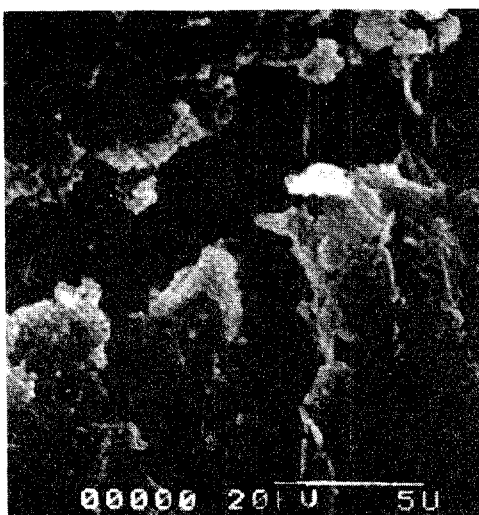
電極材料の研究は、陰陽極共、触媒活性を高める方向に進められる。しかし、実用電極は浴液の温度変化、電流負荷の変動に対して化学的、物理的に安定であり、また微量の他成分によって被毒失活を受けない性能が必要である。このため、電極に関しても、隔膜と同様に適性評価までには十分な耐性試験が必要である。

また、本年度の電解試験で、高温アルカリ水溶液による循環系の溶解成分があり、それが陰極に析出するトラブルなどが明らかになったので、これらの構成材料についての再検討が必要である。

(2) 固体電解質電解法の研究

本年度に製作した80mmφのベンチスケール槽による電解試験で、触媒電極の性能、寿命、安定性、膜の耐性、コレクター電極の材質、接触抵抗などスケールアップ時の問題点が摘出されるので次のパイロット槽に向っての研究課題が明らかになる。

高電流密度槽の開発については、高温加圧型槽の検討が進められる。



チタン酸カリウム充てんテフロン膜の電子顕微鏡写真(×5000)

左・延伸法膜

右・すき上げ法膜

1. 研究項目

中項目 水素の製造技術の研究

小項目 熱化学法による水素製造技術の研究

(鉄系サイクルの研究)

2. 研究の目標

- (1) 総合的な探索研究を行い、新規サイクルを発見する。
- (2) 有望なサイクルについては、その基本反応研究およびサイクル化確認研究を行い、実用化への基礎的条件を明らかにする。

3. 研究計画の内容

鉄-臭素系サイクルを構成する臭化第一鉄の加水分解反応及び臭化第一鉄生成反応の速度論的検討、臭化水素生成反応の反応率向上の検討ならびに装置材料の探索研究を行う。

4. 従来経過

49年度、実用化の可能性のある新しい熱化学サイクルを開発する目的で、各種ハロゲン化鉄の加水分解反応、酸化鉄とハロゲンまたはハロゲン化水素の反応、各種金属ヨウ化物とアンモニアと炭酸ガスの反応、金属炭酸塩あるいは酸化物とヨウ素の反応などの基本反応について、熱力学的、平衡論的検討ならびに確認実験を行い、多くの基礎資料を蓄積した。そしてこれら反応のうちから熱化学サイクルに組み込める可能性のある反応を選択することにより、鉄-塩素系サイクルならびに銅またはバリウムが関与するアンモニア-ヨウ素系サイクルを組み立て、これらサイクルの実用化の可能性についての基礎的検討を行った。

50年度、前年度に組み立てた熱化学サイクルを構成する個々の基本反応について、前年度に引き続きサイクル化を前提とした反応条件(反応温度、反応率、反応速度、生成物の分離など)の検討を行うと同時に、それぞれのサイクルに含まれる問題点の摘出とその改善法について検討した。すなわち、鉄-塩素系サイクルに共通して含まれる塩化第二鉄の熱分解の効率向上法について詳細な実験を行い、塩化ナトリウムを共存させることにより塩化第二鉄を液相の状態で加熱分解させる方法が有効であることを見出した。またアンモニア-ヨウ素系サイクルに共通する基本反応であるヨウ化アンモニウムの熱分解の効率向上について検

討し、ニッケルを用いるサブサイクル（ヨウ化アンモニウムとニッケルの反応によるヨウ化ニッケルの生成とその熱分解反応からなる２段反応）が有効であり、熱分解効率をほぼ８０％にまで向上させることができた。

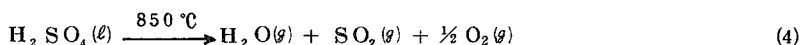
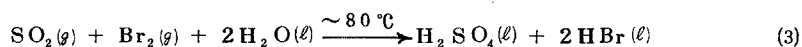
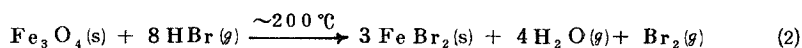
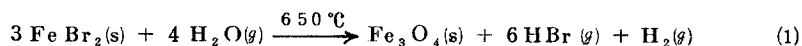
一方、継続して基本反応の探索研究を行ったが、その過程で、ヒ素が関与するアンモニア－ヨウ素系サイクルおよび鉄－臭素系サイクルなどを新しく提案し、これらサイクルを構成する個々の基本反応について基礎的検討を行った。

５１年度、５０年度に提案した鉄－臭素系基本サイクルの反応のうち問題があると考えられた臭化水素生成反応についてとくに詳細な検討を行った。すなわち、水と臭素の直接反応、金属酸化物あるいは亜硫酸ガスを用い反応を２段に分割する方法などについて、反応率向上の可能性を検討した結果、亜硫酸ガスと臭素の反応と、生成した硫酸の熱分解を組み合わせた２段の反応が総合効率において前述の他の方法よりはるかに有利であることを認め、現時点でもっとも実現の可能性があると考えられる４段の鉄－臭素系サイクルに改善することができた。

アンモニア－ヨウ素系サイクルの基本反応の一つであるヨウ化アンモニウムの分解率向上法として、ニッケルを用いるサブサイクルを提案したが、ニッケルをある種の担体に保持させる方法が極めて効果的であることを認めた。この方法を用いて繰返し実験を行い、このサブサイクルが実際操作上有効であることを実証した。しかし、銅、バリウム、ヒ素のそれぞれが関与するアンモニア－ヨウ素系サイクルが包含する問題点の改善を検討したが効果的な方法を見出すに至らなかった。

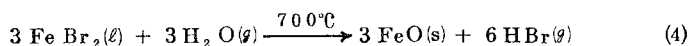
5. 研究成果概要

前年度において、現時点でもっとも実現の可能性があると考えられる下記のような４段の反応からなる鉄－臭素系サイクルに改善したが、５２年度においてはサイクル化を前提として、個々の基本反応について定量的な検討を行った。



(1) 臭化鉄(Ⅲ)の加水分解

臭化鉄(Ⅲ)の融点は 957°K 、沸点は 1200°K であるので、反応は固一気、液一気、気一気の反応が考えられる。 500°C 以上では固一気反応が起り、温度の上昇とともに水素の生成量は徐々に増加するが、 650°C 以上で FeBr_2 が溶融しはじめると反応率は急激に低下する。この場合生成物は FeO であり(1)式と異ったつぎの反応が進行していることを裏



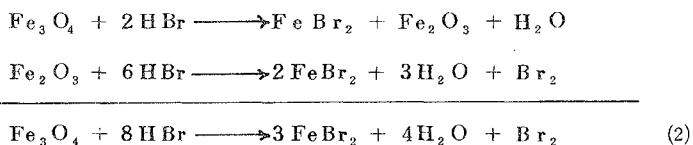
付けている。更に高温で気一気の反応を行わせると、反応速度も大きく有利であると考えられた。そして水蒸気量が少ない場合(4)式の反応が主であり、水蒸気量を増すにしたがって(1)式の割合が大きくなることを確かめた。 FeBr_2 に対しモル比にして $5 \sim 10$ 倍の水蒸気を用いた場合 FeBr_2 の反応率は $65 \sim 80\%$ であった。

臭化鉄(Ⅲ)のブロックを充填した縦型反応装置を用い 650°C で加水分解反応を行ったところ、反応生成物である四三酸化鉄が微粉末となり容積が減少し反応管を閉塞することを認めたので、これを防止するため、予め臭化鉄(Ⅲ)を担体に保持させることを試み比較的良好な結果が得られ、担体を利用することの有効性を確認した。

一方、熱天秤を用いて加水分解反応の反応速度など反応の解析を行った。

(2) 四三酸化鉄の臭素化

(2)式で示される反応は実際には以下に示すような逐次反応として進行することを確認し、それぞれの反応について反応速度など反応の解析を行った。



これら反応はいずれも反応温度は低いほど反応速度が大きく有利であるが、生成物である臭化鉄(Ⅲ)を無水物として得るためには 200°C 前後の温度が適当であり、この場合も担体の使用が有効であることを認めた。

この反応に用いる臭化水素として乾燥ガスあるいは共沸組成の臭化水素酸を用いるとして理論平衡反応率を求めたところ、乾燥ガスを用いた場合のほうが共沸臭化水素酸を用いた場合よりはるかに高いことがわかり、(1)(3)式において生成する臭化水素をできるだけ高濃度で得ることが得策となる。

サイクル化を考慮した場合反応(1)(2)を同一反応装置で行うほうが、固体の移動がなく有利

である。このためには、反応(1)(2)の条件で利用できる適当な担体の選択が今後の課題である。

(3) 臭化水素の生成反応

亜硫酸ガスと臭素と水の反応は水溶液中でもほぼ定量的に進行する。この反応は発熱反応であるので冷却するほうが有利である。生成した硫酸と臭化水素酸は蒸留によって容易に分離することができ、混酸中の臭化水素酸濃度が高いほど臭化水素ガスとして回収できる割合が大きくなる。

鉄-臭素系サイクルの総合効率の向上をはかるためには、この反応における反応生成物を臭化水素ガスと高濃度の硫酸として得ることが反応(2)(4)を行う上で有利となる。そこで、3成分を向流方式で反応させる装置を試作し実験を行った。その結果、反応はほぼ定量的に進行し、しかも臭化水素と硫酸の分離は容易であり、その時の硫酸は90%近い濃度で得られた。また、亜硫酸ガスの供給源として硫酸の熱分解(反応(4))で得られた $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ の混合ガスを用いても反応は支障なく進行し、酸素共存の影響は認められなかった。これらの結果をもとにして現在小型装置の詳細設計を進めている。

(4) 硫酸の熱分解

(3)式の反応で生成した硫酸の熱分解については、触媒の探索、反応速度論的検討および触媒の耐久性などについて検討した。触媒は10～20メッシュのイソライトまたはアルミナを担体とし、これに各種金属酸化物を1.0～1.5重量%付着させて使用した。触媒探索の結果、Pt, CuO, Fe_2O_3 , V_2O_5 などが広い温度範囲にわたって触媒効果を示すことが認められ、これら触媒の使用により理論平衡分解率(850℃で93%)に近い値が得られた。担体としてアルミナを用い、これにCuOまたは Fe_2O_3 (5重量%)を保持した触媒について耐久性の試験を行った。導入ガス SO_3 濃度4.0mol%, 温度850℃, 空間速度5000 hr^{-1} の条件で実験を行ったが、積算時間100hr程度では触媒能の劣化は全く認められなかった。

これら触媒の触媒機構について若干の考察を行い、酸化物と SO_3 の反応による硫酸塩あるいはオキシ硫酸塩の生成・分解の繰り返しも一つの原因と考えられるが、これだけでは十分説明し得い点もあり、なお検討の必要がある。

(5) 装置材料の探索

鉄-臭素系サイクルで使用する臭化水素酸、臭素、臭化鉄(III)などに対する耐食材料について調査を行った。ハロゲンに対し一般にはニッケル合金、高クロム鋼などが比較的耐食性

有するといわれているが、高温かつ湿潤な環境では条件は一段ときびしくなる。これら資料から使用可能と思われる合金あるいはセラミックス関係の各種材料を選択し、試作した動的的材料試験装置を用い、 HBr 、 $\text{HBr} + \text{Br}_2$ 、 Br_2 などの雰囲気における腐食試験を進めている。

昭和52年度における研究発表

年 月	発 表 項 目	発 表 者	講演会または発表誌名
52. 4	臭化鉄(III)の加水分解	石 井 英 一 中 根 正 典 石 川 博 上 原 斎 三 宅 義 造	日化第36春季年会
52. 4	鉄-臭素系サイクルによる水素 の熱化学的製造法 硫酸の接触分解	石 川 博 中 根 正 典 石 井 英 一 上 原 斎 三 宅 義 造	日化第36春季年会 日化誌(1977), 1817
52. 10	ヨウ化アンモニウムおよびヨウ 化水素からの水素とヨウ素の分 離生成	石 川 博 中 根 正 典 石 井 英 一 上 原 斎 三 宅 義 造	日化誌(1977), 1457
52. 11	臭素と亜硫酸ガスと水の反応な らびに生成物の分離	石 井 英 一 上 原 斎 石 川 博 中 根 正 典 三 宅 義 造	水素エネルギーシステ ム研究会 第4回研究発表会
52. 11	熱化学的水素製造法の簡単な熱 収支評価法	上 原 斎 石 井 英 一 石 川 博 中 根 正 典 三 宅 義 造	水素エネルギーシステ ム研究会 第4回研究発表会

6. 今後の課題

鉄-臭素系サイクルの各基本反応については一応基礎的研究を終了したが、臭化鉄(II)の加水分解反応による水素発生反応に若干問題が残ったので、この問題点を解決するため引き続き検討を加えると同時に、水素発生反応として二、三の代替反応についても検討し、より効果的な反応を選択することが課題となる。

一方、サイクル化を前提として、基本反応の化学工学的な検討ならびにそれら反応の組み合わせによる装置化においては、実際操作上効果的な装置型式の決定ならびに反応装置材料の選択が重要となる。

1. 研 究 項 目

中項目 水素製造技術の研究

小項目 熱化学法による水素製造技術の研究

2. 研 究 目 標

- (1) 総合的な探索研究を行い、新規サイクルを発見する。
- (2) 有望なサイクルについては、その各基本反応及び、サイクル化確認研究を行い、実用化への基礎的条件を明らかにする。

3. 研 究 計 画 の 内 容

(1) ヨウ素系サイクルの研究

イ. 反応特性の研究

ヨウ化水素の熱分解に関する反応特性と、その反応法の改良による収率向上の研究、及び熱分解に適したヨウ素酸塩を得るためのヨウ化物の溶液特性と反応条件を検討する。

ロ. 反応及び分離操作の研究

ヨウ素－水素－ヨウ化水素－水蒸気による成る多成分ガスの分離特性に関する研究、及びヨウ素酸塩の熱分解反応における加熱方式等の反応操作に関する研究を行う。

ハ. 装置材料に関する研究

ヨウ素及びヨウ化物を含む水溶液反応装置、及びヨウ素－水素－ヨウ化水素－水蒸気からなるガス雰囲気における分離装置のための材料の耐食試験を行い、実用性のある材料を探索する。

(2) イオウ系サイクルの研究

イオウ系サイクルにおける亜硫酸ガス、ヨウ素を含む水溶液の電池反応、硫酸の熱分解反応を研究する。

4. 従 来 の 経 過

(1) ヨウ素系サイクルの研究

49年度において4段の化学反応からなる本サイクルを提案し、各基本反応について基礎的検討を開始した。50年度には第1段の反応条件と反応生成物との関係、特に濃厚なヨウ化物溶液を得るための条件について検討し、また第2段のヨウ素酸塩の分解について分解温度及びヨウ素の分離回収率について検討した。更に熱効率について70～80%の熱回収率を想定した場合22.2～33.9%なる値が算出した。51年度は第3段に関し、充填層流通

法による速度論的検討及び熱天秤を用いる平衡系測定による反応機構の解析を行い、また化学工学的研究を開始して、分離操作の研究として、第2段反応で生成されるヨウ素と酸素の混合ガスの分離操作に必要なガス物性データの収録及び拡散法で用いる多孔質分離板の最適細孔径及び材料の検討等を行い、拡散法及び急冷法のガス分離装置を試作した。

(2) 硫黄系サイクルの研究

49年度に硫黄を主体とする熱化学サイクル及びハイブリッドサイクルについて探索を行い、塩化銅ハイブリッドサイクル、イオウ系サイクルの基本設計を行った。

50年度に硫化水素熱分解反応には MoS_2 触媒が有効であることを実証し、亜硫酸とヨウ素の反応は白金-活性炭を用いた電池反応として実施しうることを明らかにした。

51年度には硫化水素熱分解反応の実用 MoS_2 触媒を確立し、硫酸熱分解反応の良い触媒として Fe_2O_3 を見出した。又、硫化水素反応で発生する水素を反応条件下で分離し反応収率を向上させる試みをバイコールガラスを用いて行い、その有効性を実証した。

(3) その他

49～51年度において、一酸化炭素を用いる水の分解反応の研究を行い、 200°C で触媒活性と耐久性を兼ね備えたコバルトカルボニル・ビスジフェニルホスフィノエタン系錯体触媒を見出し、その触媒寿命と CO_2 吸収剤である共存塩基との関係、触媒反応機構などについて検討した。

49～51年度において、マンガン系サイクルの研究として、マンガンあるいは鉄の酸化物の分解反応を用いる新しいサイクルの可能性について検討した。

5. 研究成果概要

(1) ヨウ素系サイクルの研究

イ. 反応特性の研究

アルカリ土金属として酸化マグネシウムを用いる場合の第1段反応の反応条件について検討した結果、酸化マグネシウムに化学量論量以上のヨウ素を 150°C 程度の熱水下で反応させることにより、反応は良好に進行し、液相として40～50%のヨウ化物水溶液を得ることが出来た。また第1段反応後液相中に存在する過剰ヨウ素および水を除去する方法として単蒸留を試験した結果、約 200°C においてヨウ化物のほか結晶水程度の水分および若干の遊離ヨウ素を含む液状物が残留した。また第1段反応において生成するヨウ素酸塩液底体はミクロンオーダーの微粒子集合体の形を示した。

第4段反応のヨウ化水素の熱分解を促進する方法として、接触分解法を検討した。触媒

のスクリーニングテストとして第1系列遷移金属のすべて、及びモリブデン、タングステン、パラジウム、白金、銀及び亜鉛を対象とし、それらを γ -アルミナ球形粒子に担持させて試験した。ヨウ化水素試料として57%水溶液を用い、それを気化させ、窒素キャリアガスと共に上記の触媒充填層に流通させた。その結果、パラジウム、白金が優れており、またニッケル、モリブデンも比較的高温では効果的であることが分った。また反応槽出口気体組成が熱力学的平衡分解値を保ち得る最大空間速度はパラジウムの場合427℃で10000、327℃で2000であり、ニッケルの場合427℃で2000であった。

また酸化マグネシウムによるヨウ化水素の吸収反応を検討し、ヨウ化水素の熱分解と分離に応用し得ることを見出した。即ち、酸化マグネシウムはヨウ化水素と水を吸収してヒドロキシヨウ化マグネシウム ($\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{I}$, $\text{Mg}(\text{OH})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$) となり、これらは I_2 を吸収しない。そしてこれらヒドロキシヨウ化物は400℃まで加熱することによりヨウ化水素放出し、酸化マグネシウムに再生される。従ってこの反応により、ヨウ化水素の熱分解により生ずる水素及びヨウ素を分離することが出来る。実験的検討の結果、吸収率は酸化マグネシウムの量に依存し、 $\text{MgO}/2\text{HI}=1\sim4$ (モル基準) にて85~96%であり、また吸収に適した温度は約200℃であった。

また、第3、第4段反応を電解で行う方法について検討した。アルカリ土金属としてヨウ素酸塩の溶解度が最も小さかつ水酸化物の溶解度が最も大きいバリウムを選んだ。この電解では陽極での酸化生成物はヨウ素であり、気体でないという理由から無隔膜式の電解槽を用い、電流密度と浴電圧の関係及び電流効率を調べた。ヨウ化バリウム溶液は30~90℃において約2~2.5 mol/dm³の濃度で液抵抗が最小値を示した。電解液濃度を2 mol/dm³とした場合(70℃)、白金陰極電流密度114 mA/cm²、黒鉛陽極電流密度84 mA/cm²で浴電圧1.55 Vとなった。また電流効率は95.5%となり、陽極から陰極に拡散するヨウ素の影響はそれ程大きくないと思われる。しかし、陰極電位は電流密度の増大と共に陰極側に大きくずれ、陰極での OH^- 生成の影響によると思われる。

ロ. 反応及び分離に関する化学工学的研究

第4段ヨウ化水素熱分解反応において生成する水素、ヨウ素および未反応のヨウ化水素、水蒸気の混合ガスの多孔質隔膜による分離特性の基礎的検討を行うため、多孔質バイコーラガラス (SiO_2 75wt%, B_2O_3 20%, Na_2O 5%に近い組成を持つ多孔質ガラス)、焼結アルミナの隔膜によりヘリウム、窒素、酸素、アルゴンを用いてガス透過の研究を行った。本研究で用いた焼結アルミナは、ポロシメーターで測定した細孔半径が0.35~8ミクロンとかなり大きく、効率的なガス分離が難しいという結果が得られたが、一方バイコーラガラスは細孔半径が約25オンGSTロームと小さく、細孔を透過するガスが分子流と

なり、図1に示すようにガス透過係数が分子量が小さいもの程大きくなっており、第4段反応における水素、水、ヨウ化水素、ヨウ素はそれぞれ分子量が2.0, 18.0, 127.9, 253.8と大きく異なるため、多孔質バイコールガラスによる各ガスの分離が効率良く行えることが判明した。また表1に示すように隔膜の厚さもガス透過係数に大きな影響を有しており、隔膜が薄くなればほぼ反比例して透過係数も大きくなり、ガス透過処理量が増大することも確認された。これらの成果に基づき混合ガス分離特性試験装置を設計・製作した。

第2段熱分解反応については、第1段反応で生成するヨウ素酸マグネシウムが数ミクロン以下と極端に小さいため、この粉体の粒度分布、安息角、付着性、凝集性等基本的物性を測定し、さらに粉体の供給、抜き出し、加熱方式等の基礎実験を行い、第2段熱分解反応実験装置を設計・製作した。

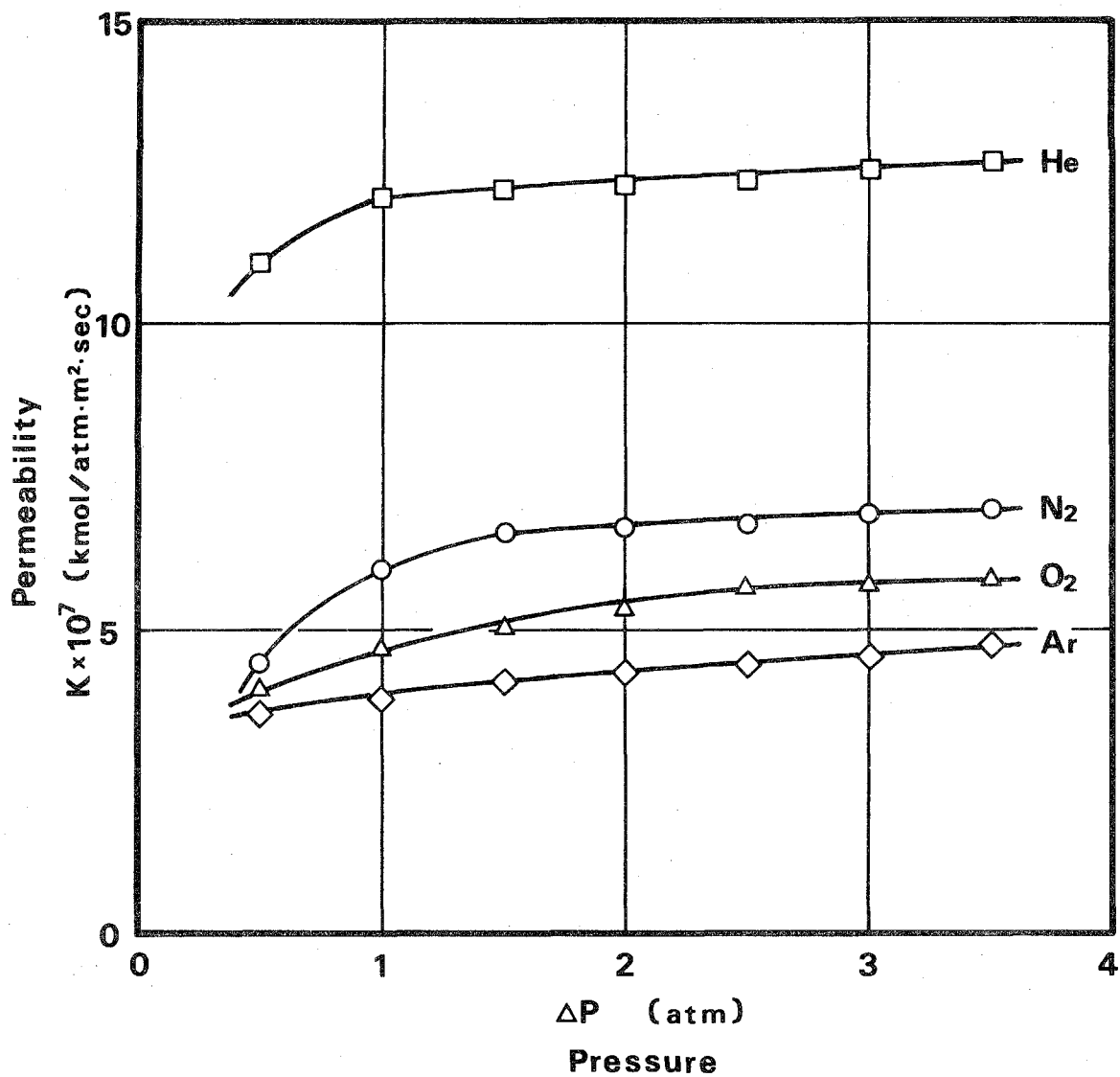
各段の反応装置の設計、操作条件の設定に反応関与物質の物性値が必要なことは当然であるが、ヨウ素、ヨウ化水素を初めとしてこれらの物質の物性データは比較的乏しく、特にヨウ素の蒸気圧データに関しては大気圧以上のものは見当らなかった。そこで腐食性が強くかつ固化し易いヨウ素の蒸気圧を測定するため、新しい測定装置を試作し、116℃～263℃の温度範囲、100 mmHg～3800 mmHgの圧力範囲でヨウ素の蒸気圧を測定した。結果を図2に示した。またこれらのデータを用い非線型最小自乗法により次の Antoine 式の定数を決定し蒸気圧式を得た。

$$\log P (\text{mmHg}) = 7.12338 - \frac{1694.23}{t(^{\circ}\text{C}) + 214.83}$$

上式を用いヨウ素の正常沸点を求めると184.5℃となり文献値184.4℃とはほぼ一致し、本研究の結果が精度の高いものであることが確められた。

ハ. 装置、材料に関する研究

装置材料の研究としては、まず第1段の水溶液反応に対する金属材料と、第3, 第4段の高温反応に対する無機材料のスクリーニングテストを開始した。第1段反応の環境条件(120～150℃の濃厚ヨウ素溶液)ではタンタルとニオブの耐食性が極めて優れていたが、条件次第ではジルコニウムとチタンも良い耐食性を示した。その他試験した金、銀、タングステン、クロム、アルミニウム及び各種の高級ステンレス鋼、ニクロム、ハステロイB、コバルト耐熱合金などは、すべて全面腐食が激しく、実用の対象にならない。無機材料については、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア系等17種類のセラミクス材料を対象として現在スクリーニング試験中である。



Gas Permeability through porous Vycor Glass

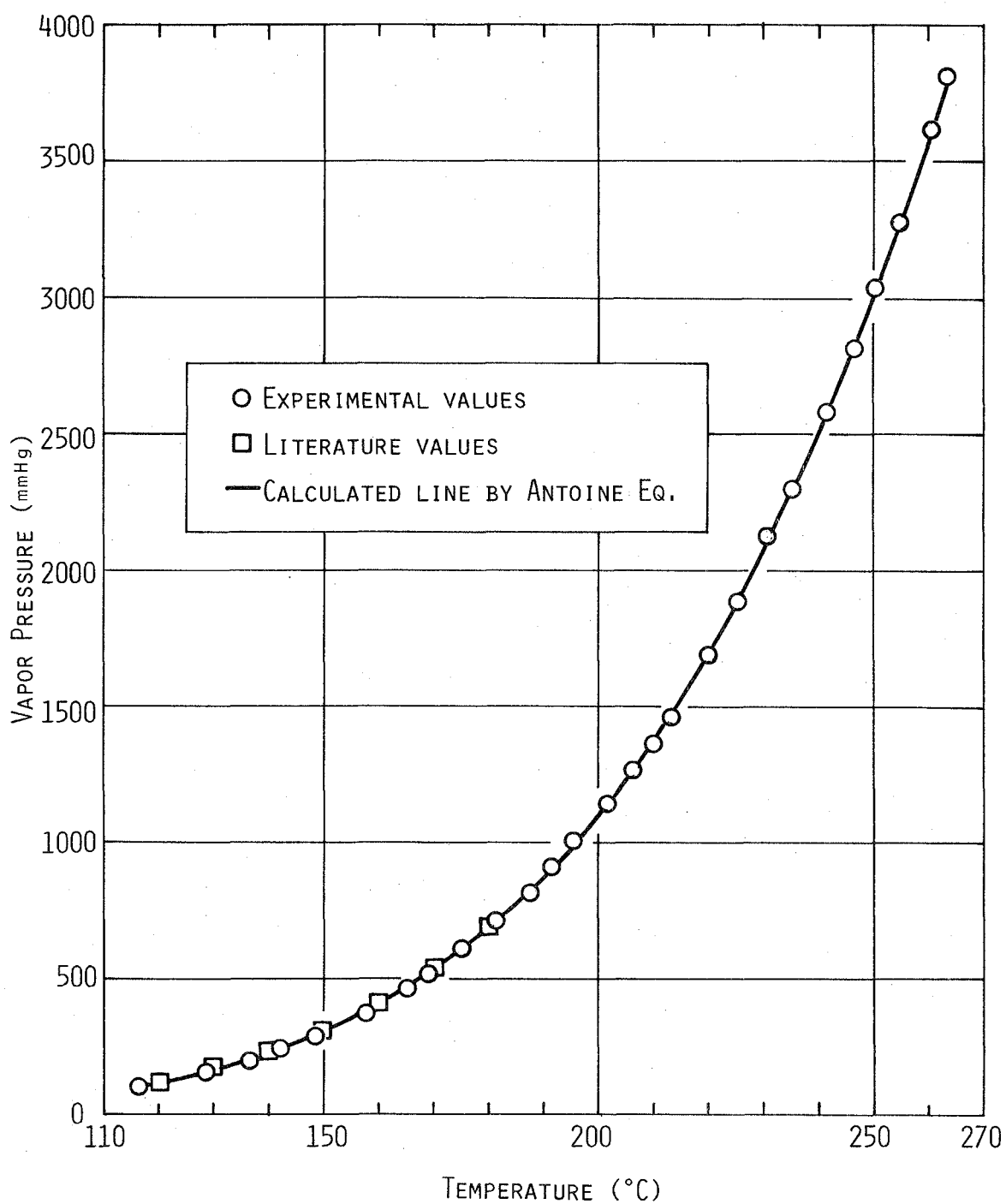
⊠ 1

Permeability

	barrier thickness	
	2.95mm	1.45mm
He (4)	12.0	32.0
N ₂ (28)	6.0	15.0
O ₂ (32)	4.7	13.5
Ar (40)	3.7	—

(10⁻⁷ · kmol/atm·m²·sec)
at ΔP: 1atm

表 1



(2) 硫黄系サイクルの研究

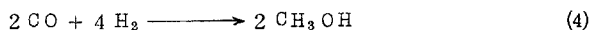
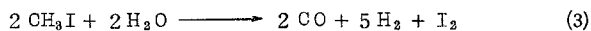
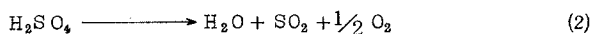
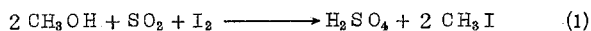
硫酸熱分解反応に用いる Fe_2O_3 触媒の実用化について研究し、焼結 Fe_2O_3 ペレットが好適であることを示した。120時間の活性テストによると、この触媒は使用開始後約25時間で約20%の活性増加を示し以後安定した活性を示した。空間速度約1200 ml/ml -触媒-hr では平衡分解率約80% (850℃) を与える。 Fe_2O_3 は貴金属触媒よりもはるかに安価であり、他の金属に比し環境問題も少いので好適である。この反応で発生した SO_2 、 O_2 の無触媒逆反応について検討し、750℃以下では3時間の反応でも、逆反応率はわずか3%以下であり反応生成物の潜熱顕熱の熱交換プロセスにも何ら支障がないことが示された。また生成した酸素の分離についても、現在酸性ガス分離法として工業的に行われているレクナゾール法を改良すれば適用可能であると予想されるので、その際問題となる SO_2 の液化プロセスにおける逆反応について検討した。高圧液化 SO_2 と酸素との反応は室温、48時間にわたって約1.5%であり SO_2 と酸素の液化分離は可能であると結論された。

以上のことから硫酸熱分解反応は酸素発生反応として好適であることが示され、かつこの反応の反応温度が850℃近傍であることから、現在原研で設計されている高温ガス炉の二次ヘリウムループの出口温度900℃に適応し最適の酸素発生反応が確立されたといえる。

水素発生反応である硫化水素分解反応、ヨウ化水素分解反応の反応収率を上げる方法として、多孔質隔膜を用いて反応条件下で選択的に水素を分離する方法についてすでにその有効性を実証したが、今期は更に好適セラミックス膜の探索を行うため、分離性能測定装置を製作し、室温における各種分離膜の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスの分離性能を調べた。バイコールガラス膜の場合高温では非常に良い分離性能を示すが、室温高圧下では逆に硫化水素が選択的に流出する領域がある。この現象は硫化水素の表面拡散が支配的になるためであることが明らかになった。このことは酸性ガス (SO_2 , HI , H_2S 等) の高速分離を表面処理したセラミックス膜で行う可能性を示している。高温におけるバイコールガラスの分離性能が高いことから、長時間にわたる高温耐性についてテストを行った。600℃、5気圧で6日間、さらに800℃3日間保持したものの例では分離係数、細孔半径共に変化がかなり耐性があることが示された。しかし、900℃以上ではかなり収縮がおきており800℃が限度と考えられる。バイコールガラスよりも強度のある多孔質ニッケルベースアルミナコーティング膜について分離性能を調べたところ、細孔径200Åの膜では45Åのバイコールガラスに比較して分離係数で30%、透過率で100倍の増加が認められた。しかし、ベースのニッケルが硫化水素に腐食され長期の使用に耐えないことが明らかとなった。その他、細孔径0.5~2μのカーボン膜についても検討したが全く分離性能は認められなかった。これらのことから、耐食性のある200Å程度の細孔径をもつ強度のつよいセラミックス膜の開発が次の

課題である。

SO_2 とヨウ素の水溶液から硫酸とヨウ化水素酸をカチオン交換膜を用いて電池反応によって分離生成させる反応に用いる活性炭の電極特性について検討した。天然ヤシノミ活性炭、石油製活性炭、石炭製活性炭について粒度の異なるものを調製し、開放電位と*i-e*曲線を測定した。一連の測定結果からこの活性炭の作用機構について次のことが明らかとなった。すなわち SO_2 が活性炭の官能基（たとえばキノン）を還元し、還元された活性炭の官能基がアノード酸化を受ける。したがってこの電極の電流効率について測定したところ硫酸濃度40～50%以下ではほぼ100%の電流効率を与えるがそれ以上では60%以下に低下する。以上の結果からより高性能の電極の開発が必要となろう。またこの電池反応にかわる基本反応について探索し次のようなサイクルを考案した。



6. 今後の課題

ヨウ素系サイクルに関しては、これまで行われて来た基礎研究をもとにして化学工学的研究が開始されており、各段の反応操作及び装置形式の最適化並びに各基本反応について化学工学的解析から指摘される反応特性の再検討が重要と考えられ、また更に各段を連結する反応物質、生成物及び熱媒体の輸送の方法及び装置の問題並びに装置材料についての装置形式との関連における実用的検討が重要となろう。

イオウ系サイクルに関しては、亜硫酸とヨウ素との電池反応を高める高電流密度電池反応として実施するための電極開発が主たる課題であるが、更に効率のよいイオウ系サイクルを実現する方向として有機物質（例えばメタノール）を用いてヨウ化水素を分離する方法も考えられる。また高速水素分離を行いうる耐食耐高温セラミックス膜の開発も重要である。

1. 研究項目

中項目 水素の製造技術の研究

小項目 熱化学法による水素製造技術の研究

(ヨウ素系サイクルの装置化研究)

2. 研究目標

ヨウ素系サイクルについて、エンジニアリング的な研究開発課題を摘出し、ベンチスケール規模の水素製造装置の開発を行う。

3. 研究計画の内容

(1) ヨウ素系サイクルの装置型式の検討

ヨウ素系サイクルにおけるヨウ素酸塩の熱分解反応及びヨウ化物の加水分解反応の装置型式について検討する。

プロセスシミュレータを利用してヨウ素系サイクルにおける熱効率、物質収支等に影響を及ぼす各種因子の分析を行う。

(2) ヨウ素酸塩分解反応装置の装置材料の研究

固体のヨウ素酸塩、酸化物及び気体のヨウ素、酸素の共存する高温状態における材料の耐食試験を行う。

4. 従来の経過

昭和49年度 鉄-塩素系サイクルを対象に、エンジニアリング的観点から、プロセスシミュレータ基本モデルの作成、パイロットプラント規模を想定した装置型式、機器構造材料の概略選定、研究課題の摘出と研究計画の立案を行った。

昭和50年度 プロセスシミュレータの改良、固気反応装置の基本設計計画を行った。
また、鉄-塩素系要素反応の加圧下での反応特性を実験的に把握するとともに、鉄-塩素系の改良サイクルとして鉄-銅-塩素系サイクルを見出し、プロセス構成の概略検討を行った。

昭和51年度 プロセスシミュレータにつき、マン-マシン対話システム、プロセスフローダイヤグラムの自動製図化による拡充を行うとともに、各種サ

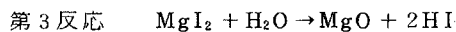
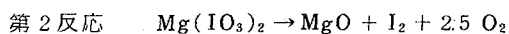
イクルの評価計算を行った。

鉄-銅-塩素系サイクルの反応、分離に関するデータを実験により取得してプロセス検討を行い、このサイクルのフィージビリティ評価を実施した。

5. 研究成果概要

5.1 ヨウ素系サイクルの装置型式の検討

本研究で対象とする反応は下記のヨウ素-マグネシウム系サイクルの第2反応及び第3反応である。



これらの反応工程に関する検討結果は下記のとおりである。

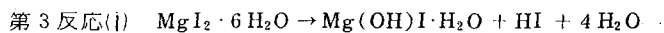
(1) 反応の基礎特性

東工試より受領した実験データをもとにして、一次反応で進行すると仮定して、反応装置設計に必要な反応速度定数の検討を行った。

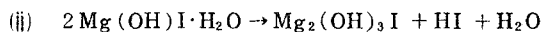
第2反応の速度定数は次式で表われる。

$$K = 8.538 \times 10^{11} \exp(-53.21 \times 10^3/RT)$$

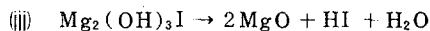
また、第3反応は次の3段階で進行すると言われており、各段階におけるそれぞれの反応速度定数を求めた。



$$K = 3.555 \times 10^9 \exp(-25.01 \times 10^3/RT)$$



$$K = 1.598 \times 10^{16} \exp(-41.13 \times 10^3/RT)$$



$$K = 1.093 \times 10^{12} \exp(-37.02 \times 10^3/RT)$$

ここで K 反応速度定数 (1/min.)

T 温度 (°K)

R ガス定数 (1.987 kcal/kg-mol·°K)

(2) 実験プラントの概略設計

実験プラントの規模として、水素発生量 1 Nm³/Hr を想定し、この規模での物質

収支，熱収支計算を実験データ，および文献データをもとにして行った。

ブロック線図上での物質循環量は図 1 のとおりである。

第 2 反応，第 3 反応の装置型式は，固体を取扱う各種の反応装置の中から，本反応の反応特性及び原料や反応生成物の特性を考慮して適用可能と思われる型式を抽出した。そして，図 1 に示した収支結果をもとに，第 2 反応装置，第 3 反応装置の概略設計計算を行った。

その結果を，適用上の問題点とあわせて表 1 に示す。

(3) ヨウ素系サイクルのプロセスシミュレーション

プロセスシミュレータを利用してヨウ素－マグネシウムサイクルのプロセス計算を行い，熱経済的な観点から，プロセス熱効率の算出を行うとともに，熱効率に大きな影響を与えるプロセス因子の分析を行った。

その結果抽出された主たる因子は，

第 1 反応のヨウ素過剰量

第 1 反応の水溶液濃度

第 4 反応（ヨウ化水素の分解反応）の分解率

水素，ヨウ素，ヨウ化水素，水分混合物の分離方法

等であり，今後熱効率向上のために，これらの点をさらに検討する必要がある。

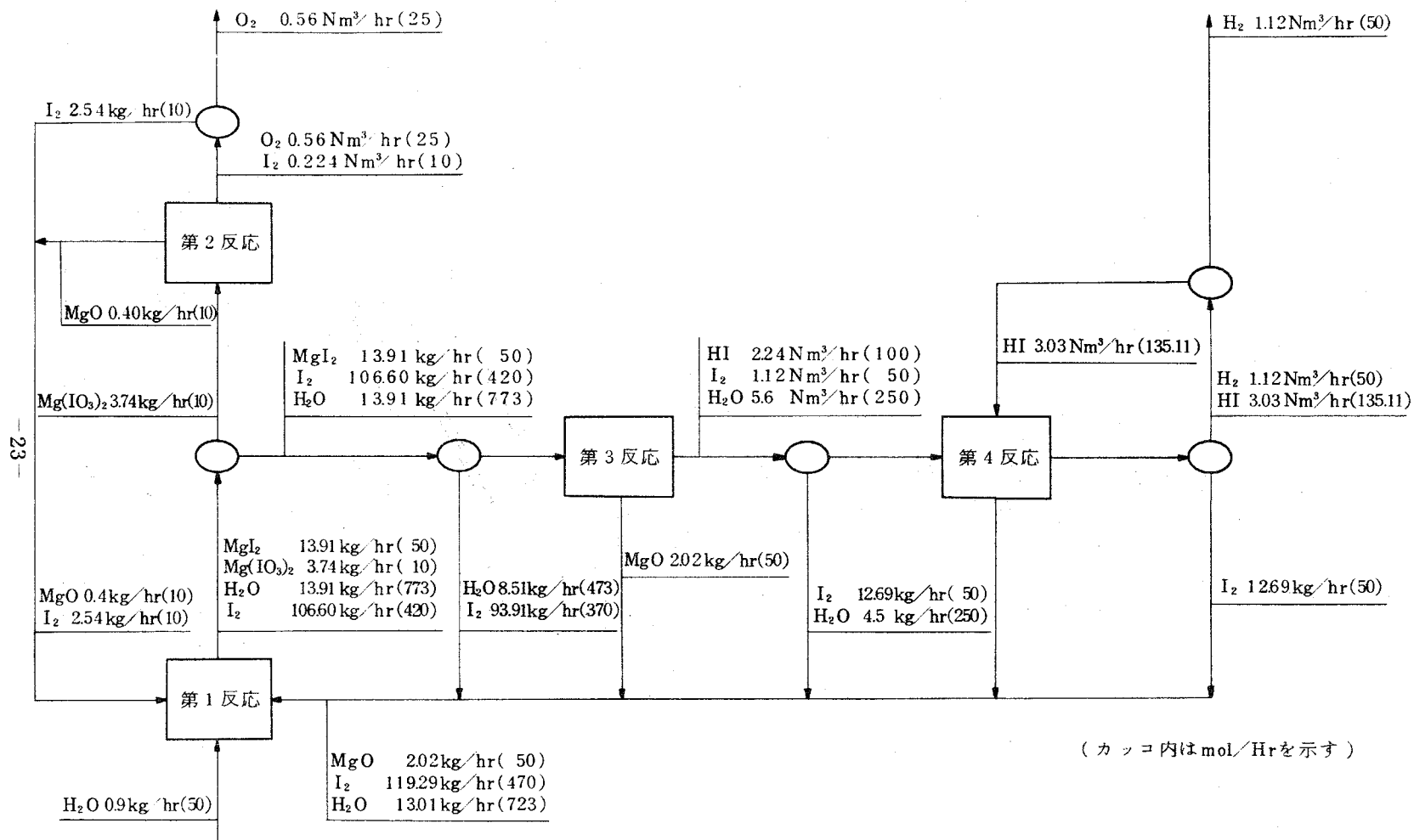
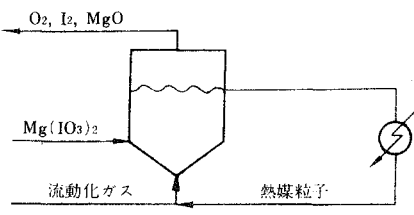
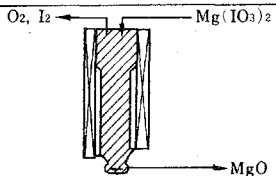
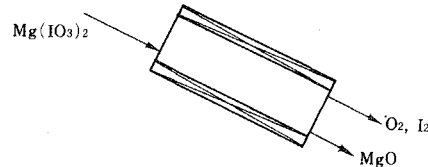
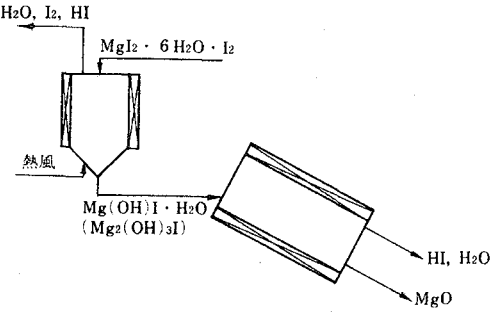
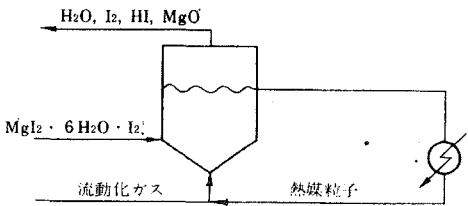


図 1. I_2 - Mg サイクル 物質収支 (水素発生量 1 Nm³/Hr 基準)

表 1. 反応装置の選定と概略設計結果

工 程	型 式	概 略 設 計 結 果	備 考
第 2 反 応	流 動 層	 塔内径 200 mm, 塔高 650 mm	伝熱が良好 反応率が問題 熱媒粒子循環が必要 流動化ガスが必要
	移 動 床	 塔内径 75 mm, 塔長 470 mm	装置がコンパクト 外部からの伝熱必要
	キ ル ン	 内径 200 mm, 長さ 1200 mm	高反応率が達成 外部からの伝熱必要 ガスシールが必要
第 3 反 応	スプレー塔 + キ ル ン	 スプレー塔 内径 400 mm, 塔高 3000 mm キ ル ン 内径 200 mm, 長さ 1200 mm	スプレー塔 原料供給が容易 反応率が問題 外部からの伝熱あるいは熱風が必要 キルン 高反応率が達成 外部からの伝熱が必要 ガスシールが必要
	流 動 層	 塔内径 400 mm, 塔高 900 mm	伝熱が良好 反応率が問題 熱媒粒子循環量が多い 流動化ガス量が多い

5.2 ヨウ素酸塩分解反応装置の装置材料の研究

ヨウ素系サイクルの第2反応であるヨウ素酸マグネシウムの分解工程の装置材料選定の基礎データを取得するために、金属材料、非金属材料を対象とした腐食試験を実施した。

高温領域での耐ヨウ素材料に関しては、目下のところ文献上のデータはほとんどない。そこで、第1段階のスクリーニング試験として、18種類の金属材料(SUS材8種, Ni及びCu合金13種, Ta, Zr等5種)及び8種の非金属材料(セラミック, キャスタブル等)を対象に, 図2に示す試験装置を用い, 条件として水分を含まないヨウ素と酸素の混合ガス雰囲気中で, 200℃～800℃の温度範囲で腐食試験を実施した。

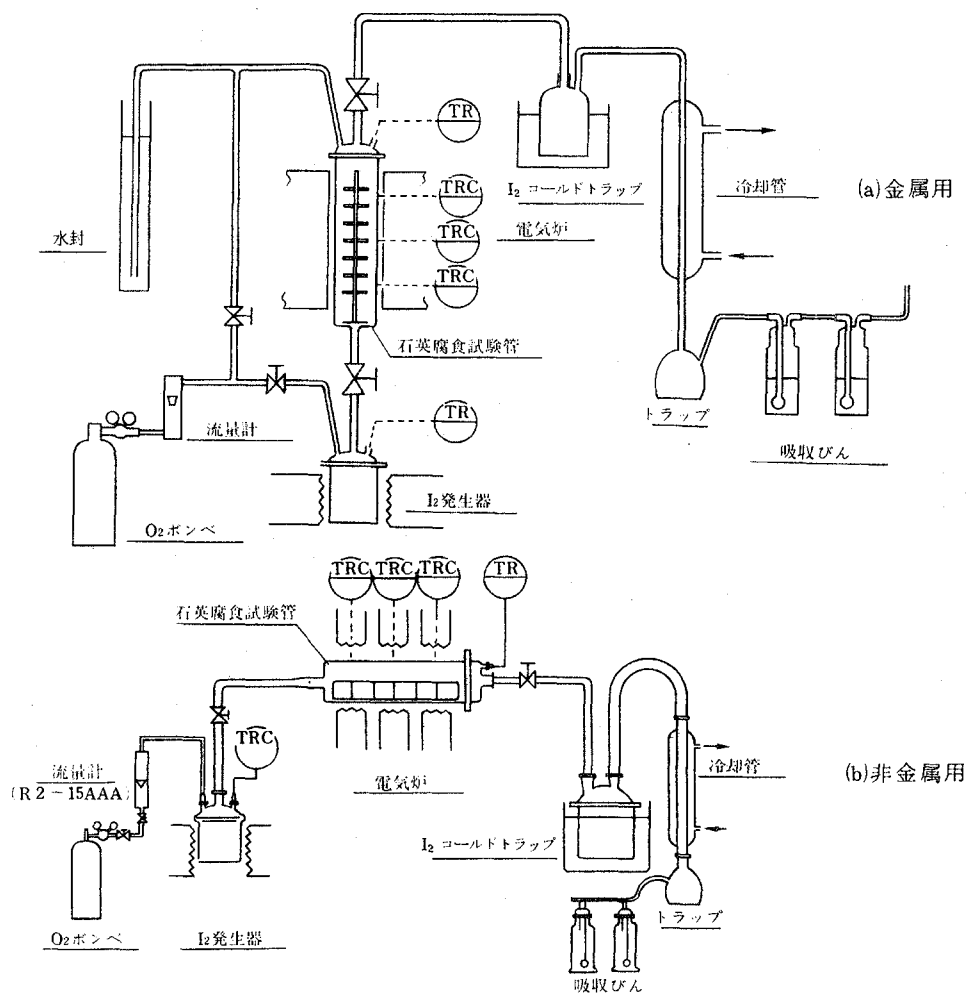


図2 腐食試験装置

表2 ヨウ素サイクル腐食試験スクリーニング表(金属材料)

試験条件 評価		200℃×50 ^{Hr}			300℃×50 ^{Hr}			500℃×50 ^{Hr}			700℃×50 ^{Hr}			記号	備考
		I	II	総合	I	II	総合	I	II	総合	I	II	総合		
SUS類	SUS-304	B	A	B	B	A	B	B	B	B	B	C	C	O	
	-310S	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	P	
	-316	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	B	B	Q	
	-316L	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	R	
	-317	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B	S	
	-317L	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	T	
	-347	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	U	
	-316JIL	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	V	
Cu合金 Ni及び その合金	キュプロニッケル (7:3)	A	B	B	B	C	C	C	C	C			※	M	※ 測定不可
	(9:1)	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	L	
	ハステロイ B	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	C	C	C	
	- C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	W	
	-C276	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D	
	- G	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	X	
	インコネル-600	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	E	
	- X	B	A	B	B	A	B	B	A	B	C	C	C	F	
	モネル	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	H	
	カーペンタ20	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	I	
	インコイ-800	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	K	
	-825	A	A	A	A	A	A	A	A	A				J	
純ニッケル	A	A	A	A	A	A	B	A	B	C	C	C	G		
その他 汎用金属	アルミニウム	A	A	A	A	A	A	C	A	C			※	N	※ 測定不可
	ジルコニウム	A	A	A	A	A	A	A	A	A			※	B	〃
	タンタル	A	A	A	A	A	A	B	C	C			※	A	〃
	ねずみ鉄	A	A	A	B	A	B	C	C	C			※	Z	〃
	SS	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	Y	

評価基準

Grade	A	B	C
区分			
I	外観変化が殆んど認められない。	外観にフクレ・肌荒れ等が発生している。	外観がフクレ、肌荒れ等で著しく変化している。 又は原形を止めない。
II	MDD* 25mg/dm ² day以下	25～250	250

評価は試料2枚の内
評価値の下位とした。
(総合値も同様)

*比重8の金属の場合
25 m.d.d. = 0.114mm/year

金属材料の試験結果の評価を表2に、また、非金属材料の腐食後の供試材の圧縮破壊強度試験結果を表3に示す。

表3 非金属材料の圧縮破壊強度試験結果

試料名	試験前 (kg/cm^2)	試験後 (kg/cm^2)	
		700°C×300 ^H	500°C×300 ^H
シリカガラス	2440	3780	3380
低気孔率 シャモット質煉瓦 (RG-34)	2580	2160	2100
高アルミナ質 焼成煉瓦 (CWK-2)	2640	2680	2970
99%アルミナ質 焼成煉瓦 (CWR-10)	3720	4480	4740
高アルミナ質 キャストブル (CA-16)	3660	——※	——※
α -アルミナ質 電铸煉瓦 (MB-G)	4340	5000	4630
ムライト質 電铸煉瓦 (CB)	5160	4690	5850以上
ジルコニア・アルミナ質 電铸煉瓦 (ZB-1681)	4800	5850以上	5560

※ 試験中除々に破壊された試料が、再び圧縮されて荷重がかかるため、破壊時の荷重不明。

これらの試験結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 金属材料は温度レベルによってそれぞれ耐食性が異なり、300°C以下では銅合金(キュブロニッケル)は耐食性不良であるが、SUS材・Ni合金・Ta,Zrは一応耐食性を有し、実用性があると判断される。
- (2) 500°C～700°Cの高温領域では、Ta,Zrは耐食性が著しく劣り実用性はないが、Ni合金(主にハステロイC,G)並びにSUS310Sは他の供試材に比し比較

的耐食性良好であった。ただしその実用性については、今後更に長期耐食性を確認した上で判断する必要がある。

- (3) セラミック，キャストブル等非金属材料は，今回の短時間試験では500℃～700℃でも減量及び強度劣化がほとんどなく，一応適用可能性があると思われる。ただし，実用性の可否については，耐熱衝撃性，目地境界部の耐食性などにつき更に検討する必要がある。

今回の検討結果より， $Mg(IO_3)$ 分解工程における装置材料としては，装置外部（低温部）に金属材料を用い，内側（高温部でヨウ素と直接接触する部分）に耐食部材として非金属材料を内張りした，いわゆる複合化方式を適用することが望ましいと考えられる。

6. 今後の課題

ヨウ素系サイクルの装置型式の検討については，装置構成材料を考慮した上での型式をさらに検討するとともに，本サイクルの他の工程（第1反応及び第4反応）と関連する分離方法，装置につき詳細検討を行う必要がある。

ヨウ素酸マグネシウム分解工程の装置材料の検討については，複合化材料の長期耐久性の確認，目地材など接合材料の耐食性，加工，施工性の評価を行うとともに，微量の水分が随伴した場合の問題などのプロセス条件の考慮，及び加熱方法など装置構造を考慮した上での詳細検討を行う必要がある。

1. 研究項目

- 中項目 水素の製造技術の研究
小項目 熱化学法による水素製造技術の研究
(混合サイクルの研究)

2. 研究目標

熱化学-光化学-電気化学混合サイクルの実現可能性について基礎的検討を行い、パイロットプラントによる研究開発段階へ移行すべきかどうかの結論を得る。

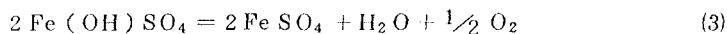
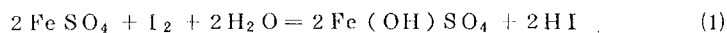
3. 研究計画の内容

- (1) 第二鉄化合物の電解反応に使用する小規模電解槽を試作し、効率向上の研究を行う。
- (2) 熱拡散法によるヨウ化水素熱分解反応生成物の分離について詳細に検討し、最適条件を見出す。

4. 従来の経過

(1) 昭和49年度成果概要

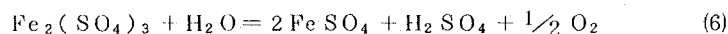
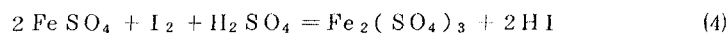
49年度は鉄-ヨウ素系の光化学反応およびそれにひき続く熱化学反応で水から水素と酸素を製造するサイクルを提案し、基礎研究を行った。反応式は次のとおりで、これをヨコハマ・マーク3と呼ぶ。



(1)は光化学反応、(2)、(3)は熱化学反応である。

(2) 昭和50年度成果概要

49年度で検討した結果、(1)の反応の $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ を単離および(3)の反応の熱分解が困難なことがわかったのでpHをさげ(1)の生成物を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ として電解で還元し、分離する方法を提案し、電解槽の基礎的研究を行った。50年度で提案したサイクルを次に示す。これをヨコハマ・マーク5という。



光化学反応を検討した結果、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等のイオンが含まれるとこの順

に光化学反応が容易におこり、逆に光エネルギーの貯蔵はこの順に小さくなることがわかった。

HI の分野に熱拡散法を導入し、定性的研究を行った。

(3) 昭和 51 年度成果概要

光エネルギーの変換、貯蔵を表す方法として電気化学的な電位の概念を導入して検討した。すなわち、ヨウ素、鉄両系とも電気化学的に活性な物質で電極をそう入することによって、電位をはかることができる。光照射前には両者はある平衡の状態にあり、電位としては平衡電位 E_{eq} となっている、光化学反応が進むにつれて鉄系の電位 E_1 とヨウ素系の電位 E_2 に差が生じ、光定常状態での電位の差 $E_1 - E_2$ をエネルギーの変換量と考えた。これは反応の自由エネルギー ΔG と関係づけられ、 $\Delta G = -nFE$ で計算される。これから ΔG としては 7 ~ 8 kcal の値が得られた。光定常状態下での電位は次の電解反応のことを考え、できるだけ E_1 に近いことが必要とされるが、実際には混成電位というもので表わされ、電極の触媒性を考えると Pt などは最も E_2 に近く、よくない電極材料といえる。C 材料 Ir などがよいようである。

熱拡散法を用いて HI 分解生成物から H_2 を分離する方法は、効果的であることがわかった。実験は HI の取扱いが難しいので、主に $H_2 - Ar$, $He - Ar$ という HI- H_2 系のように質量差の非常に大きい混合ガス系で行い、基礎知識を得た。それによると、(1)原料供給位置によって分離効果がかなり変化すること、(2)分離効果は温度差が 175 °C のとき、ある評価式では 99 % にも達すること、(3)加熱管軸方向に非常に大きな温度勾配が生じること、がわかった。

5. 研究成果概要

定量法について

ヨウ素の定量法については研究の最初の段階で使われたものだが、ヨウ素成分の個々のものについて検討し、コンピューター制御にも使えるように、その定量法を求めた。定量法の中心となるのは、ヨウ素溶液のスペクトルが主に I_3^- の吸収によるものであり、 I_2aq , I_3^- , I_5^- 等の関係を明らかにした。

光化学反応におよぼす各種成分の影響

効率を上げるためには、できるだけセルの厚さを薄くし溶液を上げ、又、光強度を大にすることがあるが、装置の関係で光強度はあまり変えられないので、セルの厚さ、溶液の濃度について調べ照射型電解槽へ導く条件を検討した。

I_3^- の光化学反応に対する適正濃度はセルの厚さによって大体きまるが、 Fe^{2+} 濃度等の関係についてさらに詳しく調べた。その結果 1 mm のセルを使えば I_3^- の濃度として 7 mmol/l くらいまで使えること、 Fe^{2+} の濃度は I_3^- に対して 2.5 ~ 10 倍くらい加えると光化学反応はスムーズに進行すること、 Fe^{3+} の生成量が約 20 mmol/l·sec ほどであることがわかった。

光照射型電解槽の設計

光化学反応生成物は、特にその成分濃度が高い時には逆反応によって消失する割合が高くなるので、できるだけ短時間の間に電解して $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ とし、 I^- と分離しなくてはならない。電極材料についてはまだ満足のいくものは得られないが、 Fe^{3+} だけを選択的に還元することのできる電極が見つけられたとして電解槽の大きさ等を調べた。実験条件によっても異なるが、光照射セルの照射面の面積が $15 \times 25 \text{ cm}^2$ に対して電解槽電極面積は約 25 cm^2 でよいことがわかった。

熱拡散分離について

50 年度の研究成果をもとにして、改良型の熱拡散塔を製作した。内管が加熱管、外管が冷却管になった同心円筒型で、装置の大きさは冷却管の内径が 4.3 mm、塔長が 1.6 m ある。加熱管外径は種々の太さに変えることができる。この装置では、原料供給位置を塔底から塔頂まで $L/8$ 間隔で設置することが可能で、本年度中には H_2 -Ar 系で、塔底、 $L/4$ 、 $L/2$ 、 $3L/4$ 、塔頂の各位置における原料供給効果と、 HI - H_2 - I_2 系で塔底供給の分離効果を調べることができた。

連続分離操作の分離効果を評価する方法については、まだ定説がないが、次の二つの式が良くその効果を表わすといえる。

$$Q_e = \frac{x_e}{1 - x_e} \cdot \frac{1 - x_s}{x_s} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\sigma_e x_e}{\sigma_f x_f} - \frac{\sigma_e (1 - x_e)}{\sigma_f (1 - x_f)} \quad (5)$$

(4)式は平衡分離係数、(5)式はニュートン効率と呼ばれており、前者は分離強度を、後者は回収率を良く評価する。 x_f 、 x_e 、 x_s はそれぞれ原料、濃縮部生成物、希釈部生成物の着目成分モル濃度、 σ_f 、 σ_e はそれぞれ原料流量、濃縮部採取流量である。

(4)式を用いて分離効果を評価したのが、図1と図2である。加熱管表面温度 100℃、温度差 75℃というわずかの温度差でも十分分離の進行することが良くわかる。原料供

給位置を塔下部に設置すると、分配率(σ_e/σ_f)の小さい方で高度に分離が進み、塔上部に設置すると、分配率の大きい方で高度に分離が進んでいる。また塔中央から供給した場合には、ほぼ一定の分離効果が分配率の全域にわたって達成される。

一方、(5)式を用いて評価してみると、図3、4のようになり、塔中央から供給した時に最大効果を期待できることがわかる。これらのことから、装置の利用目的に応じた原料供給位置が明らかになった。

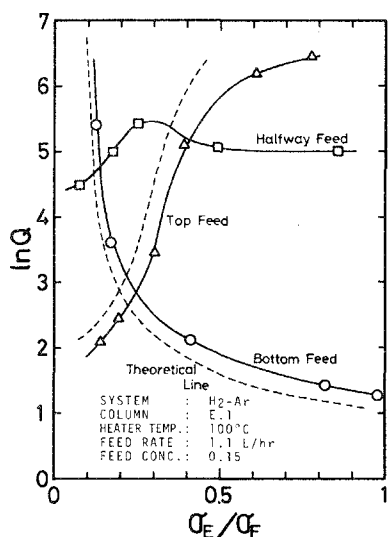


図1. 原料供給位置を変えたときの分離係数の変化

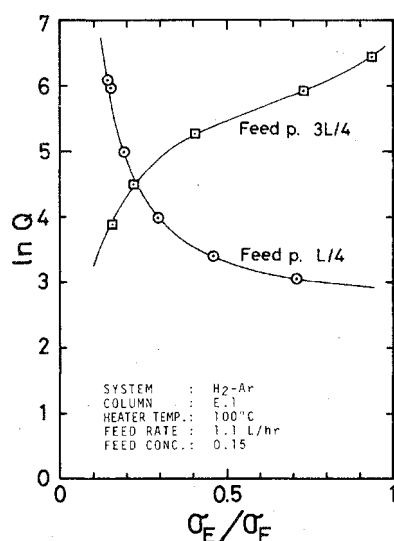


図2. 原料供給位置を変えたときの分離係数の変化

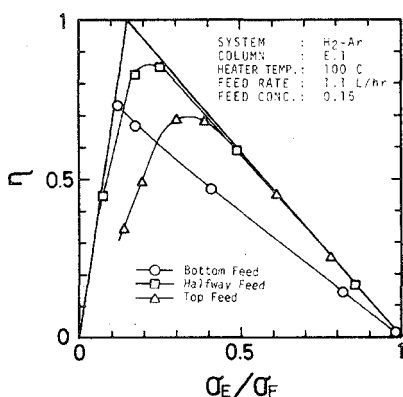


図3. 原料供給位置とニュートン効率との関係

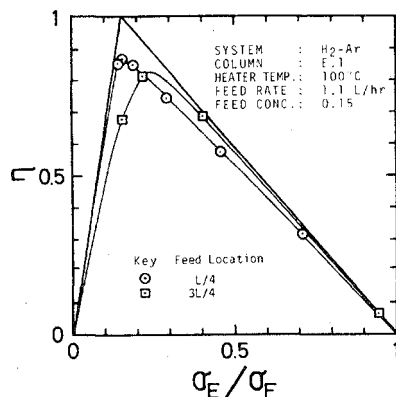


図4. 原料供給位置とニュートン効率との関係

6. 今後の課題

光化学反応，電解過程については，光化学反応セルの厚さをいかに薄くできるか，従ってどの程度まで溶液の濃度を上げることができるか，また高濃度溶液の反応のために光強度をどの程度まで上げることができるかを調べ，エネルギー変換効率を高めることが要求される。熱拡散法については，最適分離条件を見つけるために，分離効果に影響をおぼよすと考えられる次の要素について，順次調べる。(1)原料流量 (2)加熱管温度と温度差 (3)塔の体積効果 (4)壁間距離 (5)加圧効果 (6)理論解析との比較

1. 研究項目 水素エネルギー技術

中項目 水素製造技術の研究

小項目 高温直接熱分解法による水素製造技術の研究

2. 研究目標

1000℃以上の温度領域における水の高温熱分解による水素製造法の基礎的条件を明らかにすることを目標とする。

3. 研究計画の内容

(1) 水の熱分解特性の把握

高温に加熱した水蒸気およびその生成物の熱力学的状態を理論的に解析するとともに、温度測定および生成物確認のための実験を行なう。

(2) 生成物分離法の研究

実際の解離水蒸気系から、生成物である水素と酸素を分離して取り出す方法を見出すための研究を行なう。本年度は主として多孔質セラミックおよび各種の高融点金属を、選択透過膜として使用することの可能性を検討する。

4. 従来の経過

昭和49～50年

水蒸気の温度と解離度の関係について理論計算を行なうとともに、分離法の調査研究を行なった。さらに高温熱分解水素製造システムを概念的に設計し、そのエネルギー収支とコストを分析した。また、実験的研究を行なうために、実験用熱源としてのキセノン・アーク・イメージ炉を設計し製作すると同時に、ガスクロマトグラフ装置を購入して、調整を行なった。

昭和51年

熱源装置であるキセノン・アーク炉の出力光束密度を測定するため、カロリメータを試作し、最高1.47 KW/cm²の出力を確認した。これにより、熱源の出力測定およびその制御が行なえるようになった。さらに、生成ガス吸引貯蔵装置と反応容器を試作し、水蒸気の高温加熱と生成物分離の予備実験を行ない、得られたデータにもとづいて装置に改良を施した。また、解離水蒸気およびその生成物の熱力学的状態を理論解析し、

それらの任意の温度と圧力における数値を与える計算機プログラムを開発した。

5. 研究成果概要

前年度に開発した水蒸気の熱力学的状態を解析する計算機プログラムを使用して、水蒸気から水素を製造する場合に必要な入力エネルギーの形態と量、およびエネルギー収支を明らかにした。水蒸気および生成物である水素と酸素の熱力学関係を、系の圧力をパラメータとして300～4700 Kの温度範囲で書き、水素製造に必要な加熱量（水蒸気のエンタピー変化＋系のエントロピー変化）と有効仕事量（系の自由エネルギー変化）を算出した。この結果を用いて、有効仕事を電気エネルギーで送給する場合と機械的エネルギーで供給する場合のそれぞれについて、水素製造の熱効率を評価した。さらに、全入力エネルギーを太陽炉から得ると仮定して、水の高温熱分解による水素製造プロセスを、太陽エネルギー利用効率の観点から評価した。以上の熱力学的考察により、水の高温熱分解プロセス効率は熱力学的には80%程度まで、太陽エネルギー利用効率として55%程度まで期待できることが判明した。太陽炉を入力熱源として使用する場合、プロセスの圧力および有効仕事入力の状態によって著しく異なる結果が得られるが、集光比は4000程度以上かつ一応の目安となる。また、プロセス自身の効率は高温の方が高いが、高温側では輻射損失が急激に大きくなるためエネルギー利用効率が低下するので、プロセス温度には圧力、仕事入力の効率、および太陽炉の集光比をパラメータとする最適値が存在することがわかった。

水蒸気の加熱分離に関する実験的研究の面では、本年度中頃に実験を開始して、少量でありかつ酸素半混入してはいたが、水素の発生を確認した。実験は、キセノンアークイメージ炉からの光を受けて高温に加熱される高融点金属板、あるいはセラミック板の裏面に水蒸気を吹き付け、受光面側から生成物をポンプで吸引するような配置で行なった。アークイメージ炉の集光比が高過ぎること、金属が高温水蒸気に対して不安定であること、およびセラミックが熱応力に対して弱いこと、などから実験の継続時間は1分程度以内に限られているが、到達温度は2500～3000 Kの範囲であった。吸引生成物のガスクロマトグラフによる分析結果から、30～300 C. C. 程度の水素の発生を確認した。

6. 今後の課題

まず、高温で安定な選択透過膜を見い出すことが必要である。これについては当面、高融点金属にセラミックをコーティングすることを検討している。

水素製造の入力のうち、とくに有効仕事入力をどのように加えるかが効率を大きく左右する。ポンプ吸引などの機械的入力、高温では高い効率を得られるが、解離度が小さな温度範囲では有効ではない。現在、電気的入力の加え方について検討を進めている。

入力光を熱に変換する部分は、現在の実験では集光比が高過ぎるので溶融が生じ易い。これを防ぐためにオプティカル・ガイドを使用して光束の再配分をはかることを検討中である。この方法はまた、実際の太陽集光技術への応用という観点からも興味ある課題である。

1. 研究項目

中項目 水素の輸送・貯蔵技術の研究

小項目 水素の固形化技術の研究（金属水素化物を用いる水素貯蔵技術の研究）

2. 研究の目標

- (1) 水素の輸送、貯蔵に応用するために水素化物生成の基礎条件を明らかにする。
- (2) 水素化物合金を試作し、耐久性を含む諸性能を明らかにする。

3. 研究計画の内容

- (1) 貯蔵用最適金属水素化物の開発

水素貯蔵用としての適性向上をはかるためチタン等をベースとした水素化合物用合金の改良を行い、その構造変化、物性等に関する基礎的研究を行う。

- (2) 水素貯蔵システムの研究

定置式小型水素貯蔵装置を設計、試作するために、加熱冷却方式、加熱冷却に伴う容器内の熱伝達状況、熱収支などの諸条件を検討し、貯蔵容器の型式を選定する。

4. 従来 の 経 過

昭和49年度、チタンまたはニッシュメタル（Mm）と各種遷移金属との合金の水素吸蔵、放出特性について検討し、その過程で TiCo 、 MmNi_5 、 MmCo_5 などを見出し、これらの合金の水素化物の生成条件、水素化物の解離圧、生成熱などを明らかにすると同時に包含する問題点を明らかにした。

昭和50年度、 TiCo は TiFe に比べて活性化が容易な点にすぐれているが、水素放出温度が高いという問題点のあることを認めたので、これを改善すべく $\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}$ （A：遷移金属など）について検討し、 $\text{Ti}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}$ 水素化物は水素放出温度を若干低下させることができた。上記研究過程で見出した TiCo 、 MmNi_5 については、水素吸蔵、放出

の繰り返し試験を行い、それぞれ30回、100回までは特性に何ら変化のないことを確認した。

昭和51年度、TiCo系およびMmNi₅系合金の水素吸蔵、放出特性の改良を目標に、一般式 $Ti_{1-x}A_xCo$ 、 $TiCo_{1-x}A_x$ 、 $Mm_{1-x}A_xNi_5$ または $MmNi_{5-x}A_x$ (A: 遷移金属など) で示される新しい多元系合金について検討し、Aの種類およびxの値を適当に選ぶことによって、水素貯蔵用材料として好ましい特性を有する二、三の合金を見出した。すなわち、 $TiCo_{1-x}Mn_x$ および $TiCo_{1-x}Fe_x$ 系合金が水素化合物の解離圧を高め、水素吸蔵、放出速度を著しく増大する傾向が認められた。また $MmNi_{5-x}Co_x$ 系合金では、xの増大と共に水素化合物の解離圧は減少する傾向を示し、 $MmNi_{2.5}Co_{2.5}$ が水素貯蔵用材料に適したものであることを明らかにした。

5. 研究成果概要

(1) 貯蔵用最適金属水素化合物の開発

TiCo系およびMmNi₅系合金の水素貯蔵材料としての適性向上をはかるために、

$TiCo_{1-x}A_x$ (A: Mn, Fe) および $MmNi_{5-x}B_x$ (B: Mn, Al) 系合金の水素吸蔵、放出特性の検討を行った。

$TiCo_{1-x}Mn_x$ 系合金 (x = 0.05 ~ 0.5) では、xの増加と共に水素化合物の解離圧は漸次増大し、水素化合物のプラトー領域の巾が広がり、水素含有量はTiCoより増大し、

$TiCo_{1-x}Fe_x$ 系合金 (x = 0.05 ~ 0.5) では、水素化合物の解離圧は $TiCo_{1-x}Mn_x$ より高く、水素含有量はTiCoと大差がないという傾向が認められた。

$TiCo_{0.5}Mn_{0.5}$ および $TiCo_{0.5}Fe_{0.5}$ の水素化合物はそれぞれ 90°, 70°C で 1 atm の解離圧、1.6, 1.1 wt % の水素含有量および -11.2, -10.1 Kcal/mole H₂ の生成熱を示し、TiCo水素化合物 (1 atm, 130°C) および生成熱 (-13.8 Kcal/mole H₂) を改善することができ、水素貯蔵材料に適した合金であることを明らかにした。(図1参照)

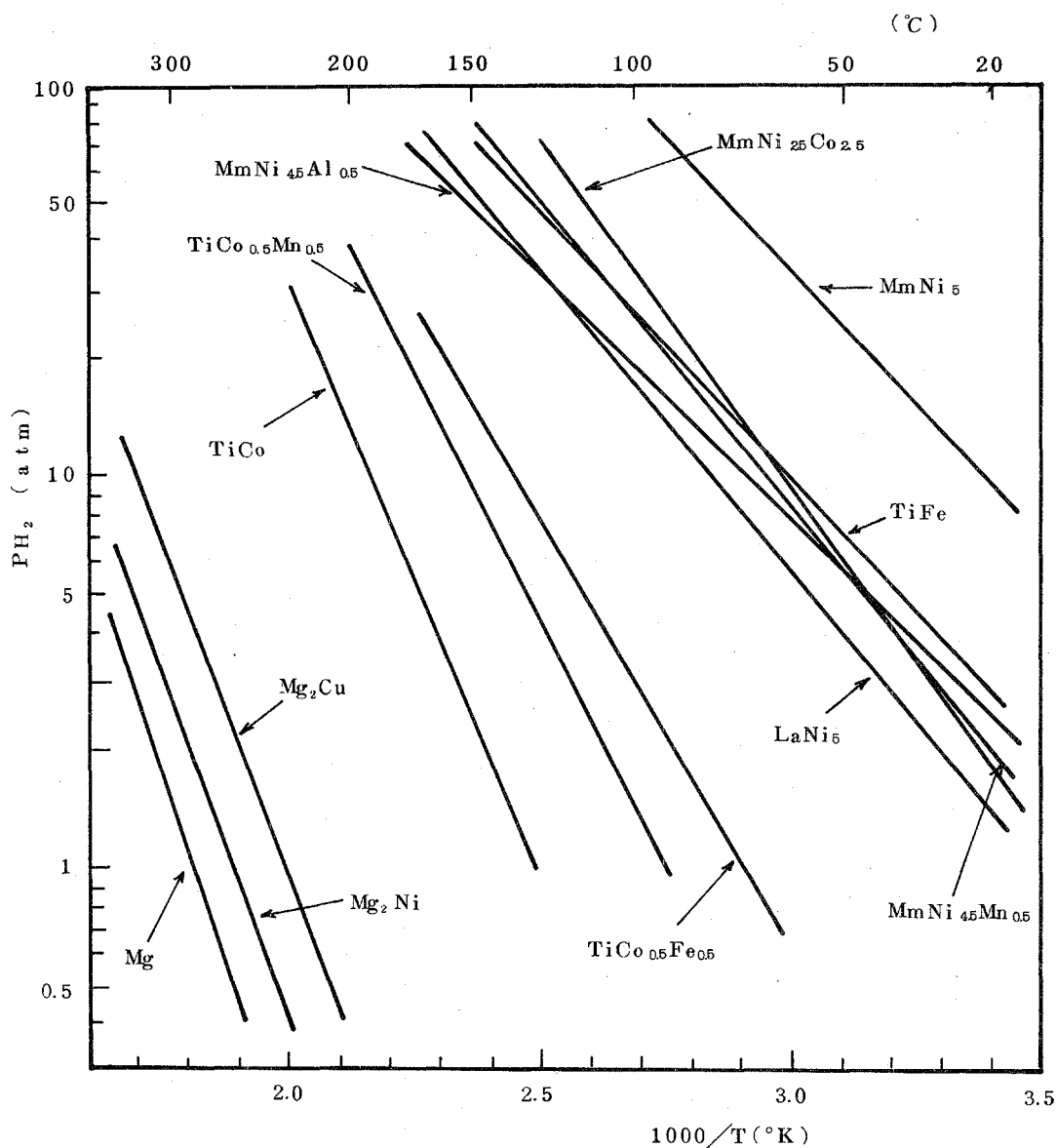


図 1. 金属水素化物の解離圧と温度の関係

$\text{MmNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ および $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 系合金では、 x の増加と共に水素化物の解離圧は次第に低下し、前者においては $x=0.5 \sim 1$ 、後者においては $x=0.35 \sim 0.5$ で期待した範囲に近づき、しかも水素含有量は MmNi_5 と大差がないという傾向が認められた。

$\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ および $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ の場合、 30°C における水素化物の解離圧は

2.6, 3.2 atm (30℃), 水素含有量は 1.5, 1.2 wt %, 生成熱 $-4.2, -5.5 \text{ Kcal/mole H}_2$ となり, MmNi_5 水素化物の解離圧約 1.4 atm (30℃), 生成熱 $-6.4 \text{ Kcal/mole H}_2$ を大巾に低下させることができた。一方、水素の吸蔵、放出の繰り返しによる性能劣化を試験したが、30 回までは全く変化は認められなかった。これらの合金は MmNi_5 の特性を改善できたことになり、水素貯蔵用材料に適した合金であることを明らかにした。(図 1 参照) なお上記改良研究と併行して定置式水素貯蔵用合金を選定するための評価基準 7 項目(水素放出条件、水素化物生成熱、吸蔵、放出の繰り返し能力、水素含有量、活性化の難易、安全性および合金のコスト)を設定し、これまで探索した合金の評価を行い、水素貯蔵用として上記合金を含む二、三の適性合金を見出した。

(2) 水素貯蔵システムの研究

水素貯蔵装置の設計に必要な合金粉末の熱特性を明らかにするため、熱特性測定装置を製作し、これを用いて合金充填層内の熱伝達状況などの検討を行っている。

表 昭和 52 年度内における研究発表

年 月	発 表 項 目	発 表 者	講演会または発表誌名
52. 4	$\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}$ および $\text{TiCo}_{1-x}\text{A}_x$ 系合金を用いる水素の吸蔵、放出	鈴木 博 加藤 明彦 大角 泰章 中根 正典 三宅 義造	日化第 36 春季年会
52. 4	$\text{Mm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_5$ 系合金 (A: Ti, Ca) を用いる水素の吸蔵、放出	加藤 明彦 大角 泰章 鈴木 博 中根 正典 三宅 義造	日化第 36 春季年会
52. 4	$\text{MmNi}_{5-x}\text{Co}_x$ 系合金を用いる水素の吸蔵、放出	大角 泰章 鈴木 博 加藤 明彦 中根 正典 三宅 義造	日化第 36 春季年会
52. 11	水素貯蔵材料としての金属水素化物の評価基準について	大角 泰章 鈴木 博 加藤 明彦 中根 正典 三宅 義造	水素エネルギーシステム研究会 第 4 回研究発表会
	日本特許出願 3 件 米国特許出願 1 件		

6. 今後の課題

定置式水素貯蔵装置を開発するために、適性合金について実用化を前提とした合金の耐久性の向上、熱的特性などの検討を行い、貯蔵用最適合金を選定すると同時に、貯蔵装置に適用するさいの諸問題を解明することが今後の研究の課題である。

1. 研究項目

中項目 水素の貯蔵・輸送技術の研究

小項目 水素の固形化技術の研究

2. 研究目標

- (1) 水素の輸送・貯蔵に応用するために、水素化物生成機構の基礎条件を明らかにする。
- (2) 水素化物合金を試作し耐久性を含む諸性能を明らかにすることを目標とする。

3. 研究計画の内容

- (1) 輸送用最適金属水素化物の開発

金属の水素化反応に関する組成、物性、構造変化の基礎的研究を継続し、輸送用最適金属水素化物の開発を行う。

- (2) 水素輸送システムの研究

小型軽量水素輸送容器を試作し試験する。

4. 従来経過

- (1) マグネシウムをベースとした水素化物の製造と物性の研究

Mg系の各種2元系、3元系の合金について水素化反応の平衡論的、速度論的研究を行ない、 MgSb_2 , MgZn 等比較的平衡分解圧の高いものを見出したが、速度的に問題があり、Mg-Ni系が最も有望な2元系の1つであることを示した。Mgに対する数%のNi添加効果は次の点である。①反応速度が大きくなる。②飽和水素量まで容易に反応が進行し得る。Mg及びMg-Ni合金(Ni 18.8重量%)の市販水素による80回の水素吸蔵、脱水素のくり返し実験の結果では、性能の劣化は認められなかった。80回のくり返し実験の途中で時々試料を採取し、脱水素した後、比表面積をBET法により測定したが、その値は約 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度でくり返しによる比表面積の有意の変化は認められなかった。

- (2) 遷移金属をベースにした合金

遷移金属のうちでZrをベースにした合金の探索を行った。この探索研究で ZrMn_2 の水素化物を発見した。水素化物の水素吸蔵量や平衡水素圧は既知のZr-H系やZr-Ni-H系にくらべて固形化用として非常にすぐれていることがわかった。

5. 研究結果概要

- (1) 輸送用最適金属水素化物の開発

前年度までのマグネシウムおよび遷移金属をベースにした新しい合金水素化物の探索を水素輸送システムへの応用という視点に立ってさらに継続している。

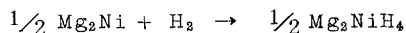
マグネシウムをベースにした合金の水素化についてはまずできるだけ平衡分解圧の高い新合金水素化物（平衡分解圧の高さを示す値として、1気圧になる時の温度 T_1 を使うと、 MgH_2 の T_1 は290℃）、つまり T_1 の低いものを探した結果、 $MgZn$ 、 Mg_3Sb_2 があったが、反応速度が遅く、実用的には問題がある。従って現在の所、実用の可能性のあるマグネシウム2元系化合物は Mg_2Ni （ $T_1=250^\circ C$ ）である。この Ni を他の遷移金属で置換した3元系合金についても検討したが Mg_2Ni と大差ない結果であった。

次に実用的には Mg （ $T_1=290^\circ C$ ）を使うとして、その反応速度を早める為に Mg に少量の遷移金属を加える効果に関する研究についても、各種金属の添加効果を調べたが、 Ni 以上の良いものは得られていない。

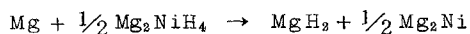
Mg および $Mg-1\sim 20\%$ Ni 試料については、高圧熱分析装置等を使って、実用上重要な反応のヒステリシスの程度、活性化の現象、反応速度について実験した。 $Mg-5\%$ Ni の定圧（4 kg/cm²）下におけるT·G、DTA測定を繰り返した場合、活性化によるヒステリシスの幅の減少、特に分解反応が一回の吸脱ではなお不活性の部分が残っていること、さらに活性化された水素化物を10分間常温で空気にさらすと、完全に不活性化することが明らかとなった。吸脱の繰り返しによる粒度変化についても、80回位まで、大体1～3ミクロン程度に一定していることが、比表面積の測定と走査電顕の結果からわかった。

Mg および一連の $Mg-Ni$ 系合金の水素化反応速度は温度とともに増大するが、 Mg_2Ni 単味では傾向が逆で150℃付近で最大反応速度を示した。圧力依存性は何れの合金に於てもほぼ共通の傾向が見られ、反応速度は作用圧と平衡分解圧との差の1次に比例した。また、 Ni 含有率が多いほど水素化反応が速く進行した。

Ni 添加による反応速度の促進は Mg_2Ni の生成によると考えられ、一旦は、



なる反応が進行するが、続いて



なる反応が継続して起ると考えられる。従って Mg_2Ni は触媒ということが出来るが、 Mg が完全に MgH_2 に変化した後では、それ自身も Mg_2NiH_4 となるので、 Ni 添加によって飽和水素量を減殺することはない。又上記の如き特異な Mg_2Ni 単味の温度依存性が $Mg-Ni$ 系合金の温度依存性に影響を与えることも判明したので、その使用温度の高き故に問題とされて来た。

Mg 系合金を速度論的に改善して低温で水素化する可能性も出て来たと言える。

(2) 水素輸送システムの研究

トラック、鉄道等の輸送機関による水素輸送システムに金属水素化物を応用する目的で、小型の軽量バッチ型水素輸送装置を開発しようとしている。装置は、輸送用の非耐圧軽量カートリッジ（内容積10ℓ，SUS316製，内部にケーキング防止の構造を有する。）と，これに水素を充填するための固定式反应用耐圧電気炉，及び制御，配管系より成る。

本装置の利点は，カートリッジが軽量であること，試料粉体の移し替えが不必要なこと，カートリッジの内部と外部を水素と窒素で等圧にすることにより，カートリッジ自体の耐圧性が不必要なこと，加熱が窒素中のシーズヒーターにより反応物を直熱する方式であるために，熱効率が良いこと等である。

輸送に用いる予定の内容積は，160ℓ×500%の円柱で，重量は約5.5kgであり，内部にはMg-5%Niの水素化物約9.7kgを有し，合計15.2kgで水素7.3Nm³を含有する。容積10ℓの既存のボンベは，大きさは約140ℓ×1000% ，重量は15kg強で，約1.5Nm³の水素を含有する。本研究の輸送用カートリッジはボンベと比較すると，大きさが半分ではほぼ5倍の水素を貯蔵できるという利点を有する。今後は容器の改良と反応の解析を行う予定である。

6. 今後の課題

- (1) Mg-Ni 係合金よりさらに平衡分解圧が高く，水素含有量%の高い軽合金水素化物の開発。
- (2) 軽量バッチ型輸送カートリッジの改良（充填，放出の速度を早くする為）
- (3) 金属水素化物を利用した，水素加圧機の開発（カートリッジに水素を充填する時必要）
- (4) 水素供給源から水素需要地へのトラック，鉄道による水素輸送トータルシステムの設計。

1. 研究項目

中項目 水素の利用技術の研究

小項目 燃焼技術の研究

2. 研究の目標

水素の燃焼特性を他の燃料と比較しつつ解明し、安全燃焼および NO_x 抑制に適する混焼および専焼技術の基礎的条件を明らかにする。

3. 研究計画の内容

(1) 混焼技術の研究

重油を水素と混焼する際の高負荷燃焼の検討をおこなう。

水素を炭化水素ガス燃料と混焼する際の安全燃焼条件の検討をおこなう。

(2) 専焼技術の研究

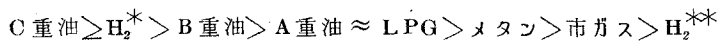
水素炎の逆火と NO_x との両対策を両立させ得る手段の研究をおこなう。

触媒燃焼について低温燃焼、燃焼率向上のための触媒開発をおこなう。

4. 従来の経過

(1) 混焼技術の研究

各種燃料の NO_x 発生度比較試験を行い、次のような序列を得て、水素が燃焼条件により NO_x レベルを大きく変動し易いことを確認した。



(* は拡散炎, ** は予混合炎による)

水素と油を混焼することのできる炉を試作して各種の実験を行い、燃え切り易さを次の式で定義して比較し

$$[\text{H}_2 + \text{CO}]^{\frac{1}{2}} \times [\text{O}_2] = K$$

水素は油の 10 倍の易燃性を示すものとして評価できた。

水素～炭化水素 (CH_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_2) 系について炎の輝度および NO_x 発生度を測定した。拡散炎においては約 10 % (当量) の重炭化水素を水素に添加することで炎輝度を約 100 倍に増大し、発生 NO_x を 20～30 % 減小させることができるなど混焼メリットが得られた。

(2) 専焼技術の研究

水素は層流拡散炎において安定であるが高い NO_x レベル(約600 ppm)を与える。空
気予混合度(λ_1)を高めると $\lambda_1=0.4$ 以上で甚しく逆火し易くなるが同時に低 NO_x 化
し、 $\lambda_1=1$ で約30 ppmに達する。各種の既成バーナへの水素適用試験では、「水素炎の
シロツ」現象が起り、逆火か NO_x か、いずれかを避けることはできない。

酸素富化燃焼では、空気(O_2 21%)から O_2 50%まで発生 NO_x は単調増大(6000
ppmまで)した。

窒素希釈燃焼では NO_x 抑制効果が著しく、同量の N_2 添加における NO_x 減小率は他の
燃料(CH_4 , CO , C_3H_8)の約2.5倍であり低減限界も他の燃料が20~30 ppmに
対し水素は3 ppmと著しく低い。

安全燃焼追求の目的で低温水素燃焼触媒を探索した。水素に対する触媒活性温度は炭化水
素に対する温度に比べてより低く白金系で100°以下:300°以上、遷移金属系で300°
以上:400°以上と差が大きい。

5. 研究成果概要

(1) 混焼技術の研究

重油の水素混焼による高負荷燃焼をこころみた。重油専焼時に炉温1300°で不完全燃焼
限界空気が1.2であったものを、同条件で水素20%(当量)混焼すると、水素~重油
予混合バーナでは不完全燃焼限界空気が1.08まで低下でき、30%近くの燃焼負荷増
大が可能であった。燃料別供給バーナでは混焼によっても大きな変化はなかった。
水素~炭化水素ガス混合系の着火性を調査した。点火エネルギーが高く(0.28 mJ/シ
ール)着火性の乏しいメタンに約10%の H_2 を混合することで点火エネルギーを半減し
着火性を大巾に改善することができた。

(2) 専焼技術の研究

燃焼機器開発

水素炎における NO_x 多発~逆火頻発のシロツを打開する第1歩として拡散炎(空気予
混合せぬ炎、逆火しないが一般に高 NO_x)において低 NO_x 化できる限界を探索した。
拡散燃焼でも高速炎を使用すると水素燃料の場合は NO_x 低減が可能なので、広範囲の燃
焼規模にわたってバーナスル流速を変化し、発生 NO_x を測定した。(図1)

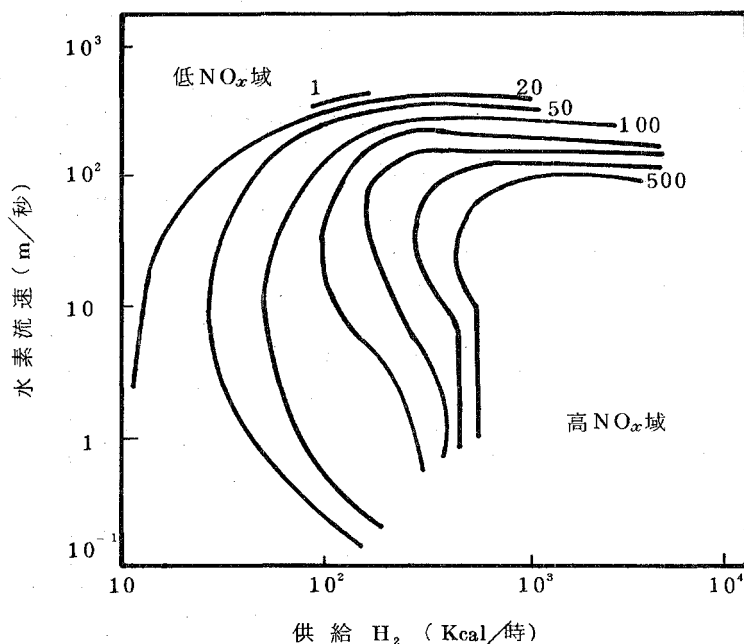


図1 拡散炎における発生 NO_x 濃度等高線
(全空気比 > 1.5)

その結果、実用規模とみなされる 10^3 Kcal/時 以上では、低流速においては著しい高 NO_x であるが流速を増大すると共に ($100 \rightarrow 250 \text{ m/秒}$) 急激に低 NO_x 化することができる。ただし 100 m/秒 以上の高速炎では強烈的な燃焼騒音を発生する。軽度の空気予混合を加えると NO_x 100 ppm (中規模ガスボイラの現行 NO_x 排出基準値) 以上の高 NO_x 域を若干縮小することができる (図2) が、燃焼騒音を回避するには空気予混合度を逆火多発域 ($\lambda_1 > 0.4$) 以上に設定する必要が生じてくる。

水素透明炎を可視化するために、各種の炎添加剤の効果を調べた。 NaCl , Na_2CO_3 , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SiO_2 などをそれぞれ一定速度で加えて炎の輝度を測定し、可視化最低添加量を求めた。各物質の炎増輝効果には著しい差があり、炎色反応を示す元素を含むものがよりすぐれていた。同モルでの比較は



であった。もっとも増輝効果の大きい NaCl の場合、可視化最低添加量は約 $0.06 (\text{mg/時}) / (10^3 \text{ Kcal/時})$ であった。なお、炎の出力が増大するにつれて可視化最低添

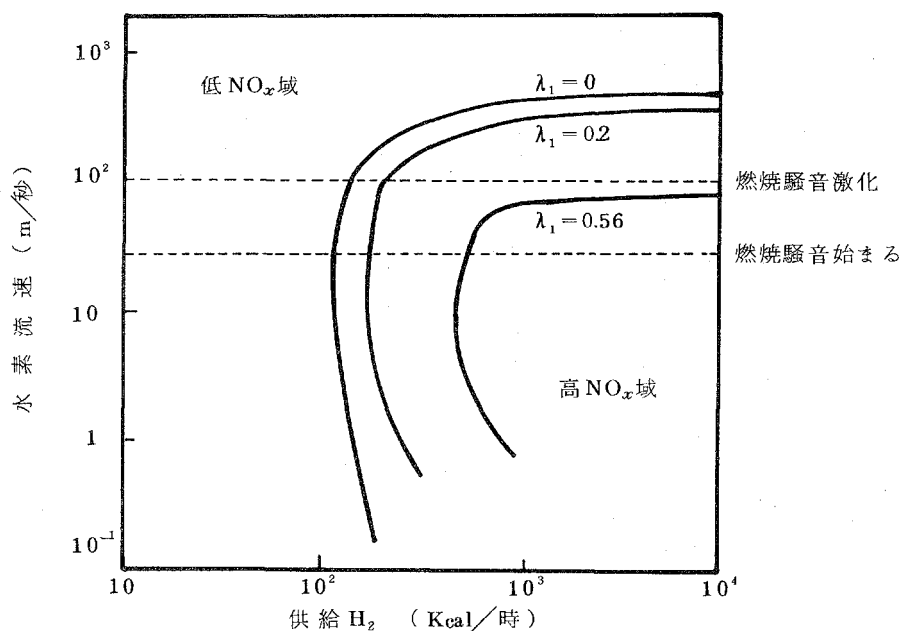


図2 空気予混合度 (λ_1) を変えた場合の発生 NO_x 100 ppm 等高線の移動
(全空気比 > 1.5)

加率 (mg/Kcal) は僅かながら減少することができる。

なお、連続供給の手段としては水溶液吸引法を使用したか、水の吸熱損失のため小規模炎には不適當であり別な供給手段の開発が必要である。

水素の触媒燃焼については、有望な触媒種を検索する目的で、流通法試験 (接触空間速度 : 約 $20 \text{ l/触媒 g} \cdot \text{時}$) によって 50% 反応率に到達する温度を燃焼開始温度 ($T_{1/2}$) と定義し、これを指標として数十種類の触媒について測定し、代表的触媒種を分類・整理した。その結果、次の表のようにまとめることができた。

表1 水素燃焼触媒の分類

	$T_{1/2}$	触 媒 種 (例)
高 活 性 種	$< 0^\circ$	白金, パラジウム, イリジウム
常温活性種	$0 \sim 100^\circ$	ルテニウム, ロジウム, オスミウム
中温活性種	$150 \sim 200^\circ$	特定の遷移金属混合酸化物
低 活 性 種	$200 \sim 350^\circ$	チタン, パナジウム, クロム, マンガン, 鉄, ニッケル 銅, 亜鉛などの酸化物
不 活 性 種	$350^\circ <$	

白金系と遷移金属系の触媒能には著しい差が認められるが, 若干の遷移金属混合系においては両者の中間に近い $T_{1/2}$ を与えるものが見出された。特にコバルトを中心とした諸種の混合系に, 図3のように触媒活性の大きな変動が認められる。

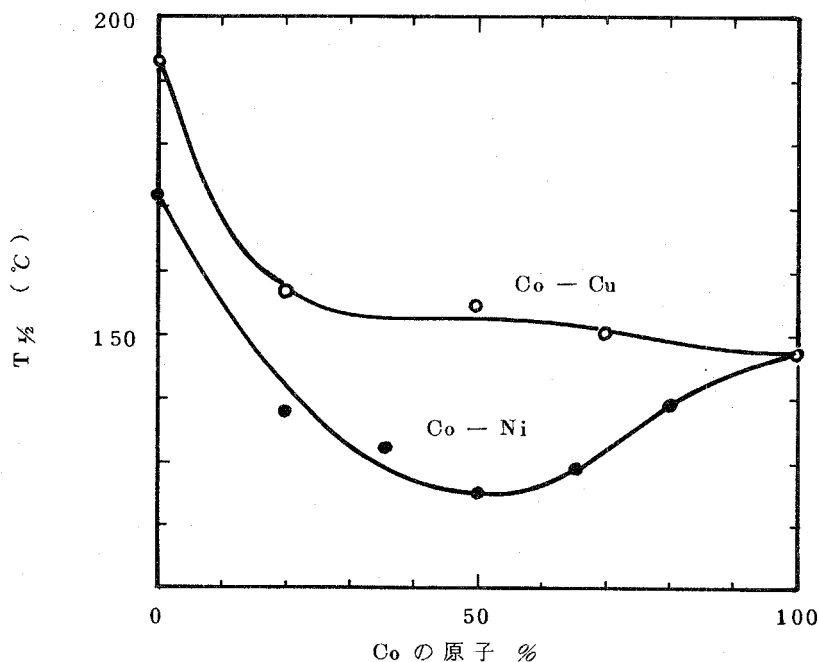


図3 Co を含む2元系酸化物の50%燃焼率温度($T_{1/2}$)と組成との関係例。

水素 - 空気混合ガス (H_2 1 vol %)
 ガス流速: 100 ml/分
 触媒試料量: 0.30 g (100 ~ 145 メッシュ)

触媒燃焼における燃焼最適空気比について調べた。一般の炎燃焼では、常に理論混合気（空気比＝1）付近がもっとも燃え易いのに対し、水素の触媒燃焼ではいちじるしく外れる傾向があり Co_3O_4 触媒の場合は空気大過剰（空気比≧2）においてももっとも燃え易くなる。概して云えば、水素の触媒燃焼は炎燃焼が成立できないような水素希薄燃焼に適していることが示唆される。

表2 昭和52年度内における研究発表

年 月	発 表 項 目	発 表 者	発 表 誌 ・ 会
52. 4	水素燃焼における NO_x 抑制法	遠山 一郎 中村 富三 佐野 寛	日化36(春)年会
52. 4	水素～炭化水素混合炎の輝度	佐野 寛 中村 富三	燃料協会誌 56,345～350(1977)
52. 8	水素～炭化水素混焼における NO_x の発生	佐野 寛 遠山 一郎	燃料協会誌 56,686～691(1977)
52. 9	NO_x Emission and Flash Back in Hydrogen Flame.	佐野 寛	26-th IUPAC OJ-106
52. 9	Catalytic Combustion of Hydrogen(II). Screening of Catalysts by Gas Flow DTA.	春田 正毅 佐野 寛	26-th IUPAC OJ-106
52. 12	NO_x 対策と省エネルギー	佐野 寛	機械学会東海支部, 49回講演会, P.29～36
52. 12	水素炎への発色液注入	佐野 寛 中村 富三 春田 正毅	15回燃焼シンポジウム No.40, p.108
52. 12	水素炎 NO_x への規模・流速効果	遠山 一郎 佐野 寛 中村 富三	15回燃焼シンポジウム No.1, p.1
52. 12	産業触媒の動向：燃焼周辺技術	佐野 寛	燃料及燃焼 44,1079-1089(1977)
53. 2	水素の接触燃焼について	佐野 寛 春田 正毅	水素エネルギーシステム研究会 講演
53. 2	水添加による NO_x 抑制	佐野 寛	日本パーナ研究会講演

6. 今後の課題

水素炎の逆火と NO_x のジレンマを打開するために、逆火の少ない燃焼域における低 NO_x 化手法を、高速炎利用以外の手段についても検討する。

水素透明炎着色剤については、連続微量供給方法、腐食対策などが問題である。

水素燃焼触媒の選定については、遷移金属混合酸化物系と前年度検討した白金節減型触媒系との比較評価が必要である。

1. 研究項目

中項目 水素の利用技術の研究

小項目 燃料電池の研究（材料に関する研究）

2. 研究の目標

(1) 水溶液電解質燃料電池の研究

安価で高性能な新規触媒材料、電極材料を開発する。

(2) 固体電解質燃料電池の研究

高性能な新規固体電解質材料を開発する。

3. 研究計画の内容

(1) 触媒に関する研究

燃料電池の低廉化と寿命向上のために、電極触媒の探索およびその使用法の研究を行い、高性能で耐久性のある触媒材料を見い出す。

(2) 固体電解質に関する研究

燃料電池の性能向上のために、高イオン導電性固体電解質材料を探索し、その物性を検討しさらに燃料電池への適用法の研究を行う。

4. 従来 の 経 過

(1) 触媒に関する研究

49, 50年度は各種遷移金属の硅化物、炭化物、窒化物、硼化物、硫化物および酸化物の約80種について触媒活性と耐腐食性を検討した。若干ではあるが触媒活性を見出したものは主に酸化物であったので51年度は探索対象を酸化物に限定し、コスト、触媒活性度、耐食性、扱い易さ等を総合評価した。中でも希土類酸化物に触媒活性が観測されたので ZrO_2 , WO_3 等の二元系の酸化物複合体について探索を行った。

(2) 固体電解質に関する研究

酸素イオン導電体については、酸素イオン欠陥をつくりやすい構造をもつ複合酸化物（フルオライト系、パロブスカイト系等）について探索を続けた。49, 50年度は主にウラン系、51年度は主にニオブ系について探索した。

プロトン導電体については、異性多重酸およびその塩が顕著な導電率を示すことを見い出

し、49、50年度に一連の特許申請を行った。さらに50、51年度はこの種の化合物を固体電解質として燃料電池のミニ単セルを試作し、固体電解質としての問題点の抽出を行った。

5. 研究成果概要

(1) 触媒に関する研究

前年度に引き続き、各種酸化物複合体についての水素酸化および酸素還元に対する電気化学的触媒活性の検討を行った。今年度は各種希土類とイットリウムとの酸化物複合体および各種希土類のタングステンブロンズを合成し触媒活性の検討を行った。

各種希土類とイットリウムとの酸化物複合体については約50種類の試料を合成して、アルカリ性電解液中での触媒活性を検討した。水素の酸化に対しては $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の試料に活性が認められた。酸素の還元に対しては $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の試料に活性が認められた。これら試料の安定性については十分であることを確認した。

希土類のタングステンブロンズについては Eu_xWO_3 ($x=0.01 \sim 0.1$)、 $\text{Yb}_{0.1}\text{WO}_3$ 、 $\text{Gd}_{0.1}\text{WO}_3$ などを焼成法により合成し、酸性電解液中での触媒活性を検討した。その結果、これらタングステンブロンズ自体には触媒活性が認められなかったが、これらに微量の白金を添加すると活性が現われ、白金の触媒活性を上まわることが明らかとなった。

(2) 固体電解質に関する研究

前年度に引き続き、酸素イオンおよびプロトン導電性固体電解質材料の探索を行った。

酸素イオン導電体については、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{MO}$ 系 ($\text{M} : \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ 等) 酸化物複合体についてその組成と導電率および輸率との関係をしらべた。その結果、 $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.5}(\text{MgO})_{0.5}$ は真空中、700℃で $1.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、輸率 0.92 であることを見出した。

プロトン導電体については、高イオン導電性を示す異性12多重酸結晶のうち、リンタングステン酸 ($\text{PWA} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) とリンモリブデン酸 ($\text{PMA} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) の燃料電池への適用条件および適用方法を検討した。前年度に行った予備実験にもとづき PMA 結晶水の量の環境雰囲気中の温度および湿度に対する依存性を定量的に調べた。その結果、15～80℃、相対湿度70～95%の範囲内で安定であることを見出した。上記条件下で $\text{PWA} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PMA} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ の比抵抗を測定し、その結果を図に示す。

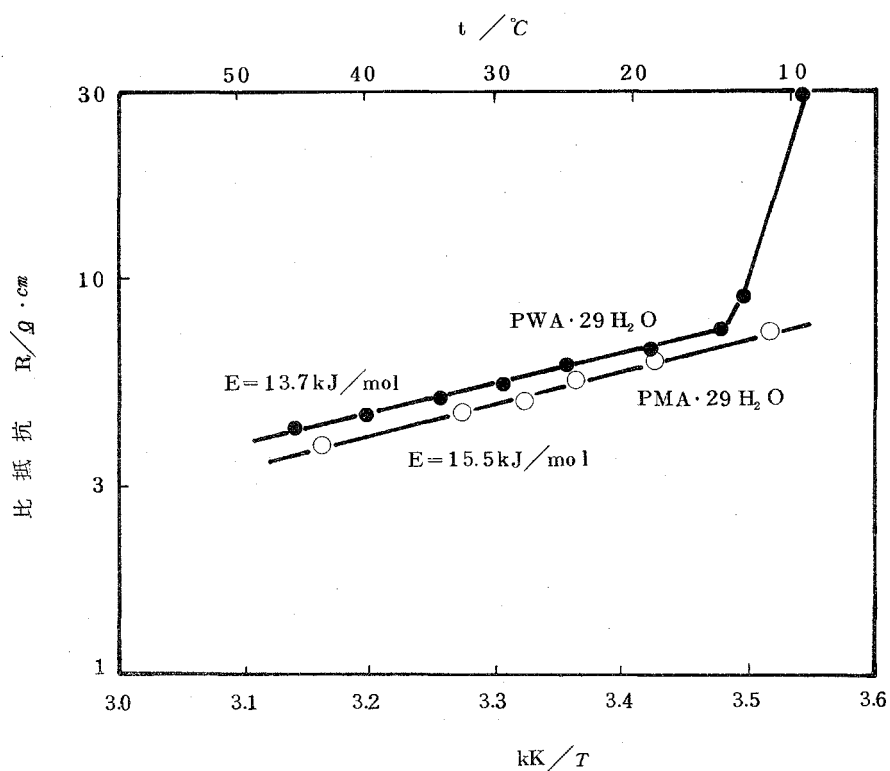


図 PMA·29H₂OおよびPWA·29H₂Oの比抵抗の温度依存性

また、リンモリブデン酸の各種アルカリ金属塩 ($X_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $X: Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$) についてその合成条件と比抵抗を検討した。その結果、比抵抗は $10^0 \sim 10^2 \Omega \cdot cm$ の範囲にあり、アルカリ金属のイオン半径が小さいものほど高い導電率を示すことが判明した。

表 昭和52年度内における研究発表

年 月	発 表 項 目	発 表 者	発 表 誌 ・ 会 名
52・5	各種複合酸化物の燃料電池用電極触媒活性	高 橋 祥 夫 樋 口 俊 一 三 宅 義 造	電気化学協会第44回大会
52・5	希土タングステン酸化物の電気化学的触媒活性の検討	樋 口 俊 一 高 橋 祥 夫 三 宅 義 造	電気化学協会第44回大会
52・5	酸化ニオブをベースとした二、三の酸化物固溶体の電気導伝性	高 島 正 之 三 宅 義 造	電気化学協会第44回大会
52・10	リンモリブデン酸結晶及びその塩の電気伝導度	中 村 治 児 玉 皓 雄 萩 野 勲 三 宅 義 造	第8回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
52・11	リンモリブデン酸およびリンタングステン酸結晶における結晶水の量、およびその温度、湿度依存性	中 村 治 児 玉 皓 雄 萩 野 勲 三 宅 義 造	第18回電池討論会
他に特許登録決定2件			

6. 今 後 の 課 題

燃料電池の一般用途への実用化のためには、出力密度および寿命の向上あるいは電池の低廉化など解決すべき諸問題が多い。従来の貴金属系電極触媒に替る安価で高効率な触媒材料を探索してきた結果、かなり安定で高活性なものが見い出されている。特に酸化物複合材料について今後、より幅広い研究を続けるとともに、正負両極への適用方法の検討を行う必要がある。また貴金属系電極触媒についても有効利用を図るための手段を検討することが今後の課題として挙げられる。

一方、電池性能の飛躍的な増大が期待される固体電解質燃料電池については、可及的低温で高イオン導電性を示す固体電解質材料の開発が要望されている。現在までに、プロトン導電体である異性多重酸結晶が高いイオン導電率を示すことを見出した。しかし固体電解質として燃料電池に適用する際、種々の問題点があり、今後その解決を図る必要がある。

1. 研究項目 水素エネルギー技術

中項目 水素の利用技術の研究

小項目 燃料電池の研究

2. 研究目標

- (1) 高温固体電解質燃料電池の素子を試作し、発電特性試験を行ない、大容量燃料電池発電システムを構成するにあたっての技術的問題点を明らかにする。
- (2) 現状の動作温度よりも低温で使えるものを開発するために、薄膜固体電解質燃料電池製造技術の確立と、新材料の探索を行なう。

3. 研究計画の内容

(1) 固体電解質燃料電池発電システムの研究

単基管電池について性能を向上させるため、長尺化と特性のばらつきをさける方法を検討するとともに、複数基管を用いる発電モジュール試験において総合出力特性の向上をはかるための運転条件の把握に努める。

(2) 固体電解質燃料電池製造法の研究

高周波スパッター法およびプラズマ化成蒸着法により薄膜固体電解質燃料電池を試作し、特性評価を行う。

4. 従来経過

- 1 サンシャイン計画発足以前から高温固体電解質燃料電池発電システムは大容量化に適し、かつエネルギーシステム中で将来重要な位置を占め得るとの見通しを得ていた。

昭和49年度には、金属およびセラミックスの皮膜を製作するのに有力な手段であるプラズマ溶射システムを導入し、電解質材料、中間接続子材料電流リード材料などの皮膜を作り電池構成材料の基礎的研究を行った。

50年度には、ガス炎溶射装置を導入し多孔質金属電極（燃料極）及び金属酸化物電極テストピースを作り電気的特性、通気性などの測定を行った。その結果を参考にして、単電池モデルを試作し発電実験を行い約0.5Wの出力を得た。

51年度においては、二層式の中間接続技術を開発し単電池6個を直列接続する

ことに成功し、発電実験では4.4 W/6素子という結果を得た。

2-1. 薄膜固体電解質燃料電池の製造技術の開発： 49年度 高周波スパッタ法により、安定化ジルコニア薄膜の製造条件の検討を進め、酸素ガス分圧下でスパッタを行なう方法を開発した。50年度 高周波スパッタ法により厚さ1 μm 程度の薄膜を得、これをIMA、X線回折法などにより検討した結果、安定化ジルコニアと見なせる薄膜であると判断した。51年度 高周波スパッタ法の検討をさらに進め、数 μm 程度の薄膜を使用するのであれば、燃料電池の製造技術として本法が経済的にも適用可能であることを明らかにした。さらに高周波スパッタ法に比べて基板温度上昇が避けられ、成膜速度が速いプラズマ化成蒸着法（プラズマCVD）について、その可能性の調査を開始した。

2-2. 固体電解質燃料電池用材料に関する研究： 49年度 固体電解質の試験評価手法として、交流四端子法、示差熱分析法などの開発と適用を進め、50年度 固体電解質の導電機構、電極過程などを解明するためジルコニア単結晶を対象に選び、プラズマ・トーチ炉による単結晶製造装置を整備した。51年度 交流四端子法により安定化ジルコニア焼結体の複素導電率の測定に成功し、ディラトメトリーとの比較により固体電解質の焼結状態に関する知見が得られ、電池寿命および性能に影響するものと予測された。また、交流四端子法の測定において白金電極と銀電極の比較を行なった結果、銀電極が分極が著しく少い秀れた電極材料としての性能を示すことが判った。

5. 研究成果の概要

1-1. 8本構成発電モジュールの試作

発電モジュール長時間運転試験装置は最大8本の基体管で構成される燃料電池モジュールを装荷し、直並列接続して運転試験を行う装置である。

本装置はいわば、将来の燃料電池発電システムの発電部を模する部分であるので多量の電池モジュールを必要とする。従って燃料電池を短時間に、しかも均質に製作する技術を確立する必要がある。そのため燃料ガスシール膜、燃料電極、電解質、インターコネクション下地等の溶射に際してそれぞれの溶射パターンが得られるスリット付厚板を基体管前面に固定する。マスキング法を開発しマスキング処理の短縮をはかった。その他の微細なパターンを必要とする場合は、従来通り薄い銅板テープを基体

管に巻き付けて溶射する方式とした。これらの方法で従来より作業能率を高め均質な電池の加工作業を進め8本の発電モジュールを試作した。ジルコニア基体管を使用した場合の試作の歩留りは約50%であった。

1-2. 発電モジュール運転試験装置の動特性試験

発電モジュール試験装置は多量の水素ガスと空気を流しながら、1000℃の高温条件下において燃料電池実験を行う装置であるから十分に装置の特性を把握し安全な実験を行なわなければならない。発電モジュールの代りに緻密なアルミ管の両端に口金を付した模擬電池を着装し、規定の水素、空気、冷却水等を流して装置全体の熱バランス昇温、降温特性発電炉内温度分布を測定した。また火災等の異常事態が発生した場合を想定し、手動緊急停止装置を制御系に組み込んだ。

1-3. 実装荷による予備実験

上記項目の準備終了に伴い予備的な発電実験を行った。その目的は、(i)発電モジュールの試験装置への装填方法、(ii)昇温および降温中の基体管の伸縮の吸収、(iii)供給ガス圧および流量の適正值等の探索である。予備実験の結果として(i)(ii)に関しては良好な結果が得られたが排気水素を逆止弁を通して直接燃焼する方式としたため、逆止弁で圧力が立ち電池内の水素圧が高くなり中間接続部よりの水素の漏洩が大きく安定した発電特性は得られなかった。

1-4. 燃料電池長時間試験装置の導入

本装置は燃料電池モジュール運転試験装置に(e)系統の反応ガスの温度分布、圧力分布の自動記録装置、反応ガス流量の自動記録調節系を付加して長時間安定した発電実験を行うこと (e)反応を終えたガスを50ℓタンクに溜めて循環使用する装置を付加することにより電池システムの大型化に伴って生じる燃料循環の問題点を探ることである。特に循環系は予備実験により明らかとなった電池内の過大な水素圧を減少させるためにポンプを使用してタンクに水素を溜める必要があり、水素流量を変えても燃料電池内部の水素圧力は常に一定に保たれるような方式でなければならない。そのため水素流量と各部の圧力の分布の関係を調べ、配管の直径の変更、経路の変更など系統の一部手直しを行っている。

1-5. 界面インピーダンス測定法の探索

固体電解質皮膜中に白金電極を埋め込んだ単電池を製作し発電しながら空気電極側分極と燃料電極側分極の分離を試みた。白金ペーストによる空気側電極を用いた実験

結果から空気側電極の分極が燃料側電極よりも大きく発電出力の減少の原因となっていることが明らかとなった。

1-6. 空気側電極材料の探索

白金ペーストの外に LaCoO_3 、 PrCoO_3 を空気側電極として用いて発電実験を行い性能の比較を試みた。これらの酸化物電極は中間接続部との熱的協調が悪く剝離した。この点の改良を行わないと電極としての機能それ自体の比較はできないので中間接続部の構成方法を検討している。

1-7. 基体管材料の探索

従来は、電解質皮膜と熱膨張係数が一致し、熱膨張係数が大きく金属燃料電極のそれに近いという理由からジルコニア基体管を用いて来た。しかしこの基体管は熱伝導率が小さくプラズマブレイ等による電池製作過程における熱衝撃によって破壊しやすく、電池の製作を困難にしていた。熱衝撃に強いアルミナ管を基体管として使うための溶射パラメータの探索および発電実験での昇温、降温条件の探索を行った結果、アルミナ管は、基体管として使い得ることがわかった。アルミナ管は機械的にも強く長尺化に向いているものと思われる。

2-1. 薄膜固体電解質燃料電池の製造技術の開発

固体電解質燃料電池を比較的低温（ $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ）で作動させることが可能であれば、安価な材料が使用でき電池寿命が向上することが期待できるが、安定化ジルコニアなど既知の固体電解質を使用する場合、固体電解質を薄膜化して抵抗損失を低減するための高度の成膜技術を必要とする。そこで、高周波スパッタ法による薄膜固体電解質燃料電池の製造技術の開発を進めて来たが、今年度は高周波スパッタ法による電極（空気極）の製造条件の検討および電極と固体電解質の親和性の検討を行なった。

高周波スパッタ法による空気極の作製には安定化ジルコニア焼結体を基板とし、ジルコニアをドーピングした酸化鉄をドーピングしたジルコニア、酸化コバルト-アルミナ系、酸化コバルト-酸化ランタン系薄膜を作製し、 1000°C 加熱試験によりスクリーニングを行なった結果、酸化鉄をドーピングしたジルコニアと酸化コバルト-アルミナ系が基板との親和性に秀れていることが判明した。両者について膜厚を変えた試料を作製し、電気炉中での電極界面抵抗の実測を開始した。基板に用いた安定化ジルコニア固体電解質の抵抗による誤差を除くため3電極法による測定法を採用したが、電気炉の雑音などにより満足すべき測定結果が得られなかったため、測定回路および電気炉の

改良を検討中である。

薄膜固体電解質燃料電池の単電池を試作するのに使用する多孔質基材として安定化ジルコニア、アルミナ、ムライトなどの多孔質材料の手配を進めた。また、高周波スパッタ法に比べて成膜速度が速く、基板温度上昇が少ない。プラズマCVD法の採用を決定して、装置の試作を完了した。

2-2. 固体電解質燃料電池用材料に関する研究

燃料電池に使用する安定化ジルコニア固体電解質は、カルシアあるいはイットリアなどをジルコニアに添加することにより、高温安定相を常温までも安定化すると同時に酸素イオン空孔が生成するためイオン導電性が生ずるが、製造条件、温度・雰囲気などの使用条件などによって複雑な挙動を示し、燃料電池の寿命、特性などに影響することが予想される。そこで、安定化ジルコニア単結晶を用いて、固体電解質の導電機構、電極機構、電極過程などの解明を進めているが、今年度はアーク溶解法により作製したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)単結晶について検討した。

YSZ単結晶は、アーク溶解法および高周波加熱溶触法により作製したものを入手したが、測定は前者について行なった。この単結晶は1000℃弱で失透するが、この現象と本試料の導電率および熱膨張との関連を検討した。8.5 mol%および12mol% YSZについて加熱時950℃付近で異常な延びが認められ失透現象と対応するものと判断された。背面反射法によるラウエ回折法、単結晶を粉碎して得た試料の粉末X線回折法の結果の範囲内では、本試料が立方晶系に属し、それ以外の相状態は検出されず、熱処理前後の試料についての有意差は認められなかった。導電率の温度依存性を2端子法交流ブリッジにより測定した結果により600℃以下では $\log(\sigma T)$ 対 T^{-1} のプロットは直線となり、8.5% YSZの場合のみ800℃近くで折れ曲りが生じた。YSZ単結晶に認められるこれらの現象が燃料電池の寿命および特性にどのように影響するか更に検討を進める。

6. 今後の課題

- 1-1. 燃料電池の中間接続部からの水素の漏洩防止方法についての検討
- 1-2. 発電システムの大型化のためには電池の長尺化が必要であるが、長尺にすると燃料の中の水蒸気の成分が増加して、発電起電力は減少することになるので最適な長さの目安を付け、電池の加工法もそれに合った方法を検討する必要がある。

1-3. 電池の発電出力は理想的な予想出力の約1/10程度である。電極の構造を変え、電極・電解質・反応ガスの接触の度合を高め、出力上昇を計る必要がある。

1-4. 現在の製造技術では電池ごとの出力の変化は、短絡電流で表現すると1A~4Aのばらつきがあるので製造技術の改良が必要である。

2-1. 薄膜固体電解質燃料電池の製造技術の開発

高周波スパッタ法とプラズマCVD法を併用して単電池の開発を進める。使用材料の選定、基材と燃料極、固体電解質、空気極などの薄膜および薄膜相互の親和性、耐燃性などが電池性能の向上と並んで当面の課題となる。単電池の適切な試験方法を確立する。

2-2. 固体電解質燃料電池用材料に関する研究

上記の単電池を試作するのに使用する諸材料の選定、試験、評価、が当面の課題であり、適当な手法の開発も必要に応じて行なう。さらに固体電解質の基本的な特性を把握するため、安定化ジルコニア単結晶による固体電解質の導電過程の解明を進め、さらに、単結晶と薄膜および焼結体の差異に注目しつつ、燃料電池の諸特性に影響する因子との関連を検討する。

1. 研究項目

中項目 水素の利用技術の研究

小項目 水素燃料原動機の研究

2. 研究目標

- (1) 実験用内燃機関により各要素の改良研究を行い、実用機の完成のための基礎資料を得る。
- (2) 水素の燃焼機構を解明するための基礎研究を行い、燃焼条件を明らかにする。

3. 研究計画の内容

- (1) 単シリンダー機関による燃焼研究

水素導入用第3弁を有する水素エンジンの性能試験を行う。

- (2) 燃焼制御の研究

衝撃波管を用いたシミュレート実験により、最適点火栓位置に関する基礎資料を得て、水素を有効に動力に変換できるエンジンの検討を進める。

4. 従来の経過

昭和49年度

基礎的な熱力学的サイクルの検討を通して、実験的研究に対する指針を求めた。また、単気筒試験機関を試作・設置し、実験準備を行った。

昭和50年度

- (1) 単シリンダー機関による燃焼研究

吸気管に水素を連続的に供給して、前年度準備した試験機関を運転し、水素燃料機関の基本的特性を明らかにした。また、ガソリンと水素の両方を燃料として用いた場合の運転実験も行い、排気がガソリン機関に比べ、 H_2O 、 CO の排出低減のほか、 NO_x も運転条件によっては減少することが明らかになった。

- (2) 燃焼制御の研究

水素原動機内での燃焼現象を把握するため、衝撃波管装置を試作・設置した。

昭和51年度

- (1) 単シリンダー機関による燃焼研究

水素とメタノールの複合燃料を用いた運転実験を行い、水素及びメタノール原動機の両方の欠点が補われ、高性能化が可能であることを明らかにした。

(2) 燃焼制御の研究

水素をノズルより空気中に連続的に噴出し、水素と空気の乱流混合の様子を実験的かつ理論的に明らかにした。

5. 研究成果概要

(1) 単シリンダー機関による燃焼の研究

前年度までに、水素を連続的に吸気管から供給する方法は、空気過剰率 λ が 1.5 以下では逆火等の異常燃焼を生じ、高出力化が達成できないことが明らかにされた。本年度は水素原動機の逆火防止対策の一つとして、吸気弁開時のみ水素を吸気弁付近に供給する方法を用い、噴射時期・点火時期及び空気過剰率が性能・正常運転範囲に及ぼす影響を検討した。

絞りなし・1500回転の運転条件では(図1、2)、空気過剰率が1に近づくほど噴射時期及び点火時期は制約されるが、正常運転範囲は $\lambda = 1$ 近くまで広がり出力は向上した。又図中の運転限界では吸気管への逆火現象であることが確認され、 $\lambda = 1$ 近くを除いて噴射時期が排気弁とのオーバーラップを有する場合が逆火を生じやすいことが明らかとなった。

窒素酸化物の排出濃度は空気過剰率が1に近く、点火時期がはやい程増加するが、その傾向の程度も明らかにした。また、逆火防止、出力向上及び低NOx化を図るために筒内へ直接水素を供給する方法として、吸・排気弁の他に水素導入用第三弁を取付けたエンジンを設計・試作した。

(2) 燃焼制御の研究

シリンダー内に水素を直接噴射してエンジンを運転するための基礎研究として、水素に気体力学的性質の似ているヘリウムを用いて、噴流が噴射弁開弁後にどのように成長し、雰囲気ガスと混合していくかを実験的に求めた。

図3は噴流の成長の様子をハイスピードカメラ(8000コマ/秒)でシュリーレン観察した一例であり、これらの観察結果をもとに、噴流の特性(噴流貫通距離、噴流角)が噴射気体質量流量、ノズル孔径D、雰囲気密度 ρ_a の諸量で予測できることを明らかにした。

6. 今後の課題

水素を直接シリンダー内に供給する第三弁方式は、高性能化、低NOx化に有効と考えられる。しかしメタルハイドライドからの水素供給方式を想定して比較的低圧で圧縮行程中に水素を噴射する場合、噴射時期や時間が制限されることから、第三弁の駆動方法及び流量制限に技術的な問題

が残る。本年度試作した機関は、実用的な機械式（カム軸駆動）であり、水素の噴射時期及共弁解角度は固定されている。そこで、噴射時期・時間を可変に出来る電気式や油圧式駆動も検討し、最適な駆動方式を開発する必要がある。また、第三弁方式における作動条件（例えば水素供給温度変化、EGR法）とNO_x排出特性を明らかにすることや、第三弁の取り付け位置及び噴射方向を変えて最適条件を検討することなどが必要である。更に水素原動機の高出力化、低NO_x化を図るには上記の物理的な燃焼制御だけでなく、機関内でのNO_x生成機構を解明し、化学的に燃焼制御する方法の開発が必要となる。

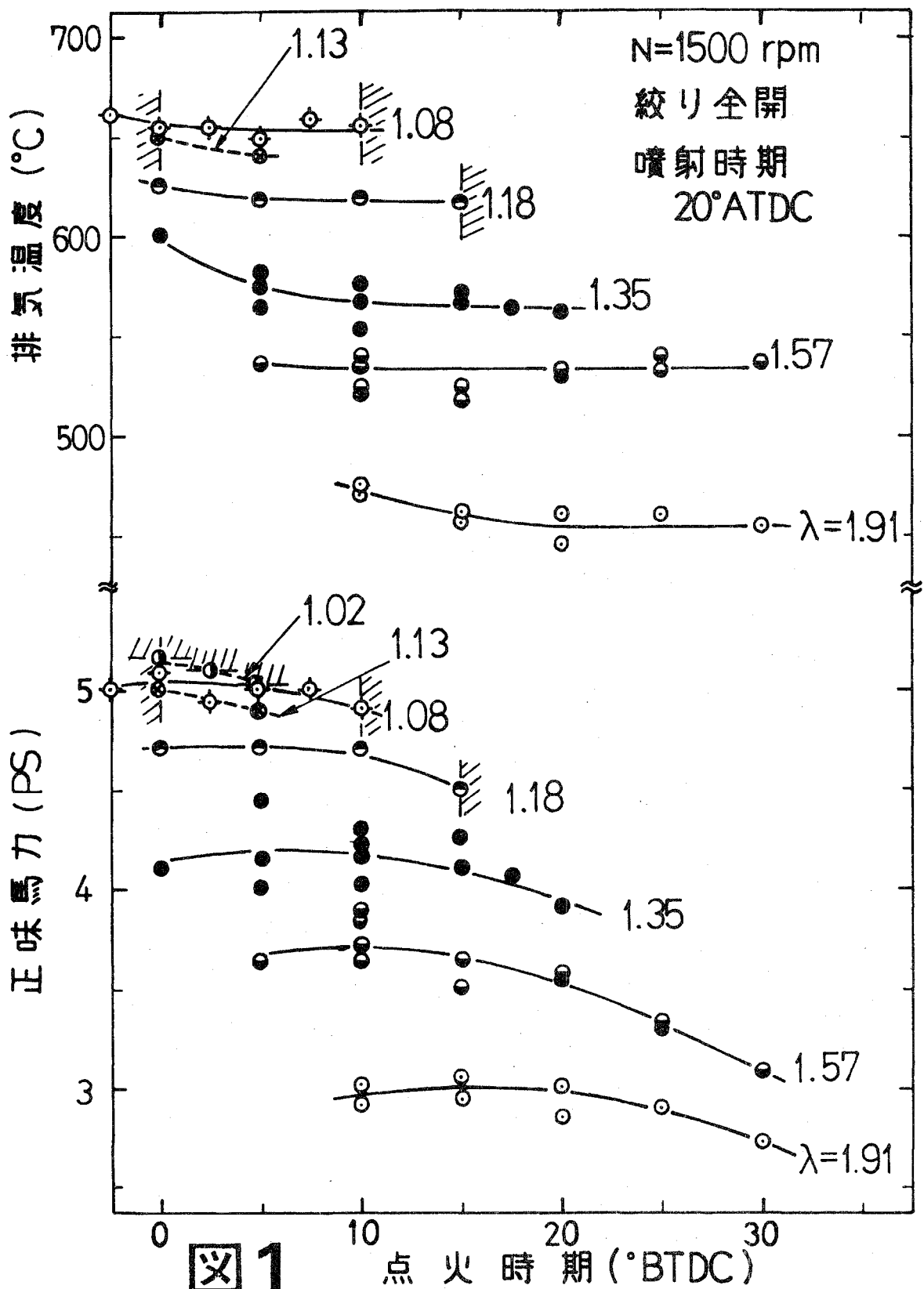
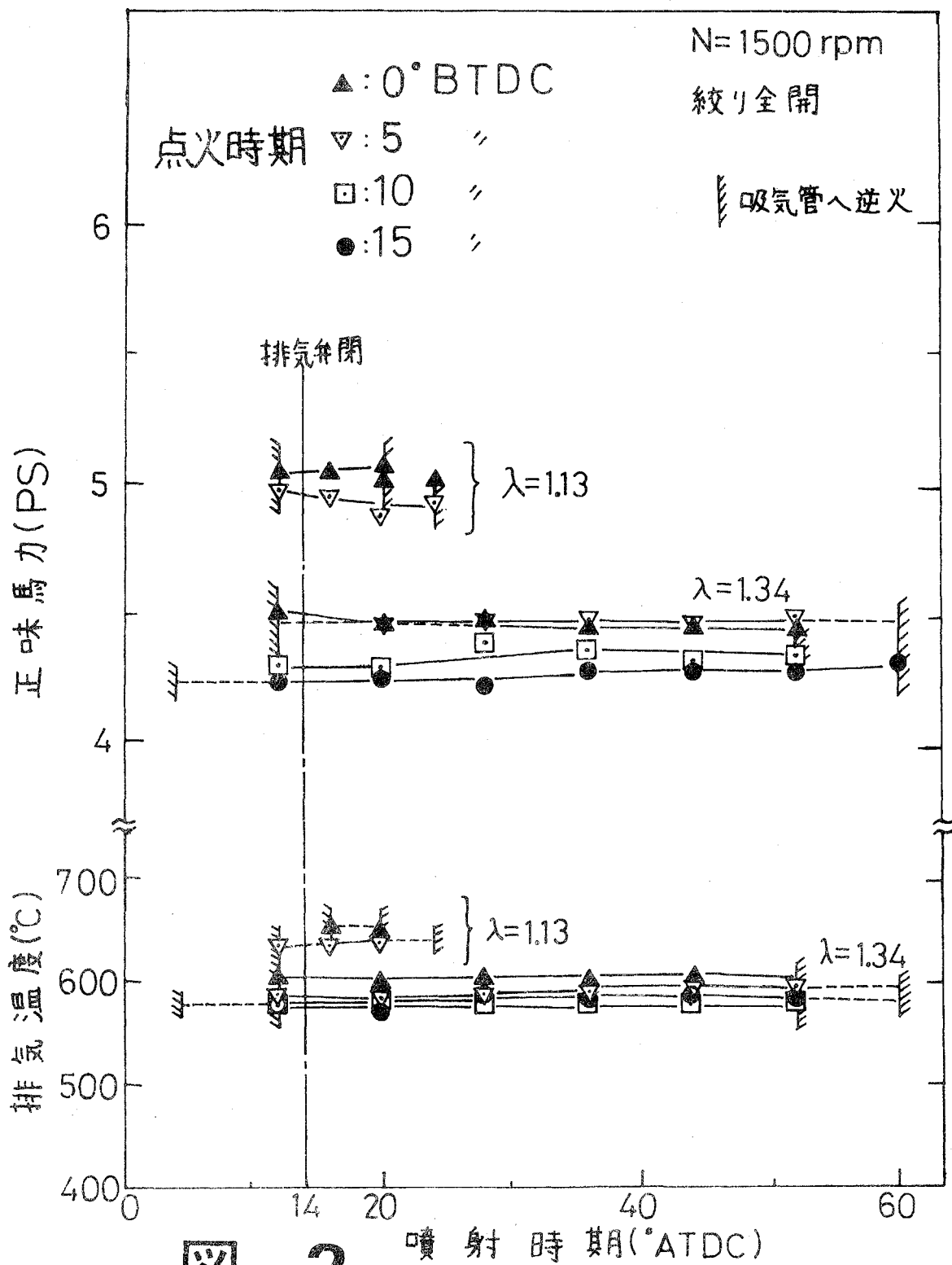
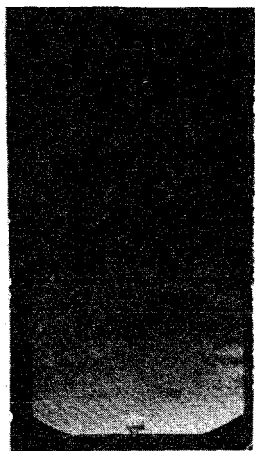


図 1

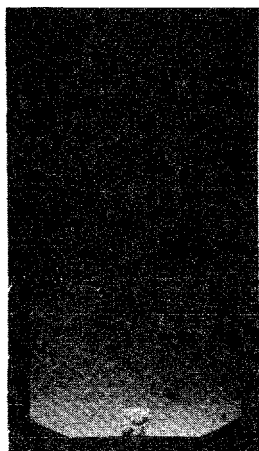


図

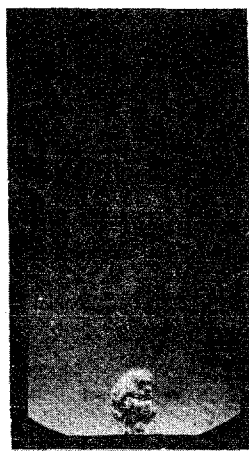
2



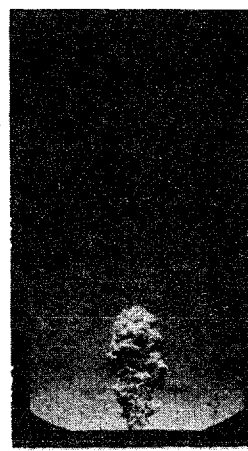
t msec 0.1



0.24



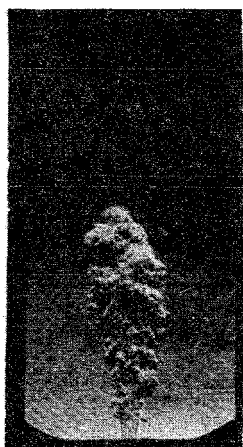
0.38



0.52



0.65



0.79



0.92



1.05



1.15



1.3

-67-

□ -3

He → Air
2.4 1.0 D = 4 mm

1. 研 究 項 目

中項目 水素の保安対策技術の研究

小項目 水素の爆発災害防止の研究

2. 研 究 目 標

水素の製造、輸送、貯蔵及び利用における気体、液化水素等の災害防止に関する基礎技術を確立する。

3. 研究計画の内容

(1) 水素の爆発災害防止の研究

前年度に引き続き、水素のパイプラインにおける爆発防止の研究では、51年度に得られたデータに基づいて、爆発火炎を阻止して装置の破壊を防止する、フレイムアレスター（火炎阻止装置）を試作し、これを完成する。

(2) 液体水素中の不純物の検知技術の研究

液体水素中に酸化性物質と触媒を混入し、酸化反応が進行するか否かを調べる。この反応の進行度を知るために、混合物の誘電率の変化を測定する。

(3) 金属水素化物の爆発防止の研究

自動車用、貯蔵用、および輸送用に使用される金属水素化物の空気中での発火性および粉塵爆発の発生条件など研究して、金属水素化物による災害を防止するための基礎資料を得る。

本年度は、Mg系およびTi系の金属水素化物について、空気中での発火性、燃焼性と、金属水素化物の粒子の大きさ、水素吸蔵量との関係などについて研究する。

4. 従 来 の 経 過

(1) 水素の爆発災害防止の研究

当所においては、従来より「高圧ガス爆発防止の研究」として一般の可燃性ガスの高圧下における爆発危険性、爆発防止に関する研究、および低温液化ガスの蒸気爆発の防止の研究などを行っており、49年度は噴出実験用高圧装置を試作し、水素の噴出による自然発火の原因を研究した。50年度は3成分系（水素、窒素、酸素）の混合ガスの爆発限界のうち、低温範囲（-190℃まで）について研究を行った。51年度は水素パイプラインにおける爆発を防止するための火炎阻止装置の開発を目的とした研究を行っている。

(2) 液体水素中の不純物の検知技術の研究

50年度は混合性実験装置の設計、試作を行い、液体水素の極少量に種々の酸化性物質を添加したときの混合性について実験を行った。

51年度はこれら混合物の物理的性質を明らかにした。

(3) 金属水素化物の爆発防止の研究

当所においては、従来より「高圧ガス爆発防止の研究」を行っているが、その一環として粉塵およびメタレー、ミートの爆発防止の研究も行った経験を持っている。

5. 研究成果概要

(1) 水素の爆発災害防止の研究

メタレー、メチールボール、金網、焼結金属板、炭化ケイ素板等が知られているが、最近開発された炭化ケイ素板は、多孔度が高く、ガスの通気抵抗も小さいため、メタレーの消炎材として適していると考えられる。しかし、水素の爆発火災に対する炭化ケイ素板の消炎性能は報告されていない。そこで炭化ケイ素板の消炎性能を測定した。表1は、従来から知られている消炎剤と炭化ケイ素板を用いて、常圧、化学量論的組成の水素-空気混合ガスの弱い爆発火災（火炎速度 <1.00 m/sec）および爆発火災（火炎速度 ~ 1.980 m/sec）を消炎するのに必要な厚みを測定した結果である。炭化ケイ素板は実用性のある焼結金属板や金網と同程度の消炎性能を持つ。しかも、この場合炭化ケイ素板の通気抵抗は焼結金属板の約 $1/2$ であったので、炭化ケイ素板はメタレーの消炎材としてすぐれている。

そこで、炭化ケイ素板を消炎材として用いた水素用のメタレーを試作し、水素-空気混合ガスの水素濃度と初圧を変えて爆発火災を発生させ、消炎の実験を繰り返して行った。結果、初圧が7% abs.までの爆発火災の消炎が可能なメタレーを試作を完成した。

表 1

消炎材	炭化ケイ素板 (平均孔径 0.15 mm)				
	2	2	2	2	2
消炎に必要な厚み (mm)	2	2	2	2	2
	5	2	2	5	5
爆発	2	2	2	2	2
	5	2	2	2	2
爆発	2	2	2	2	2
	5	2	2	2	2

(2) 液体水素中の不純物の検知技術の研究

液体水素と固体酸素との化学反応性を調べるための装置を設計し、メーカーに製作させた。この装置は外套筒、液化室、圧力計、リード線、ガス導入管、排出管、安全弁等から成るもので、液化室には白金電極をとりつけて電気容量の測定を可能にした。電気容量測定用装置の出力はデジタルプリンターに接続した。この装置を用い、液化室に触媒を入れた後に酸素を液化、次いで固化させ、さらにその後水素を液化させ、そのままの状態の数時間容量の測定を続けた。水素と酸素が反応すれば水が生成し、容量が変化するはずであるが、白金触媒（白金アスベスト、白金ブラック）を用いた実験では変化がみられず、反応はおこらないと結論した。パラジウム触媒でも同様と思われるが詳細は現在検討中である。

(3) 金属水素化物の爆発防止の研究

空気中の金属水素化物の発火性および燃焼性を、本年度に購入した発火点燃焼エネルギー測定装置を用いて測定した。一例として Mg 系金属水素化物では $Mg_{0.9}Ni_{0.1}H_2$ 、Ti 系金属水素化物では $FeTiH_2$ の場合の測定結果を表 2 に示した。 $Mg_{0.9}Ni_{0.1}H_2$ に比較して、 $FeTiH_2$ は発火温度が低い、急激な発熱を起さず、燃焼エネルギーも小さい。

また、水素を吸蔵する前の金属と金属水素化物では、燃焼エネルギーはほぼ同じ値であったが、発火温度は $FeTi$ ではほとんど変化がなかったのに対し、 $Mg_{0.9}Ni_{0.1}$ では水素の吸蔵により発火温度が低下し、水素化物の発火危険性は高いことが明らかになった。

	$Mg_{0.9}Ni_{0.1}$	$Mg_{0.9}Ni_{0.1}H_2$	$FeTi$	$FeTiH_2$
発火温度(℃)	480	420	240	250
燃焼エネルギー(cal/g)	3610	3130	1240	1390

表 2

6. 今後の課題

(2) 液体水素中の不純物の検知技術の研究

これまでの研究により液体水素は酸素と混合してもかなり安定で爆発性はそれほど高くないと考えられる。今後は爆薬の爆発によって、より強い衝撃を与え、爆発が起こるかどうかが、起こった場合その威力等を調べる。

(3) 金属水素化物の爆発防止の研究

Mg 系および Ti 系の金属水素化物については引き続き水素吸蔵量および粒子の大きさと発火性および燃焼性との関係について実験すると共にランタン系およびミッシュメタル系等の金属水素化物についても研究をおこなう。

1. 研究項目

- 中項目 水素の保安対策技術の研究
- 小項目 水素による使用材料の脆化防止の研究

2. 研究目標

水素エネルギー技術の保安を確立するために、水素環境下において使用される材料の脆化防止技術及び耐水素材料の開発に関する研究を行う。

3. 研究計画の内容

水素環境下における材料の脆化防止に関する研究

室温から500℃迄の温度範囲で、最高圧力500 Kg/cm²の水素環境下における材料の引張試験及びクリープ試験を行い、材料の水素脆化限界を明らかにして、実用機器設計における安全基準の確立に供するとともに、耐水素材料の開発を行う。

4. 従来の経過

昭和50年度： 室温から500℃迄の温度範囲で、最高圧力500 Kg/cm²の水素環境下において引張試験を行う装置を試作した。（特許出願中）

昭和51年度： 水素エンジン部品や高圧パイプライン等に広く用いられている炭素鋼について、室温及び500℃における引張試験を行い、水素脆化限界について検討を行つた。

5. 研究成果概要

本年度は、水素環境下におけるフェライト系、オーステナイト系及び2相ステンレス鋼の引張試験を行うとともに、高温高圧水素環境クリープ試験装置を試作した。フェライト系及びオーステナイト系ステンレス鋼は、広く水素関連機器に使用されており、特にオーステナイト系ステンレス鋼は、高温高圧水素環境下でも水素脆化を受けない材料と考えられていた。しかし、近年水素による損傷が認められ、装置材料としての脆化限界を再検討する必要がある。一方、2相ステンレス鋼は、高強度高耐食性材料として今後の利用が期待されているが、水素環境下での機械的性質に関するデータは乏しい。

引張試験には、SUS316、SUS304、SUS304L オーステナイト系ステンレス鋼、SUS405 フェライト系ステンレス鋼及びSUS329J1 型2相ステンレス鋼を用いた。所定の熱処理を施したのち、供試材を平滑及びノッチ付試験片に加工し、500℃、100 Kg/cm² の水素環境下で引張試験を行った。水素中保持時間は、1500 時間までとした。

オーステナイト系ステンレス鋼の500℃、100 Kg/cm² の水素環境下における平滑試験片の最大引張り強さを表1に示す。

比較のため、同温同圧のアルゴンガス中及び昨年度に行つた炭素鋼についてのデータも示した。

表1 オーステナイト系ステンレス鋼の500℃、100 Kg/cm²
水素環境下における最大引張り強さ (平滑試験片)

鋼 種	熱 処 理	最 大 引 張 り 強 さ (Kg/mm ²)		
		アルゴン中 1時間保持	水素中 500時間保持	水素中 1500時間保持
SUS304	溶 体 化	43.3	42.8 (1.2%)	42.6 (1.6%)
	安 定 化	41.7	41.5 (0.5%)	41.3 (1.0%)
SUS304L	溶 体 化	38.0	37.7 (0.8%)	37.5 (1.3%)
	安 定 化	37.3	37.0 (0.5%)	36.8 (1.3%)
SUS316	溶 体 化	44.6	44.3 (0.7%)	44.1 (1.1%)
	安 定 化	43.4	43.4 (—)	43.1 (0.7%)
S 55 C	焼 鈍	36.1	17.0 (52.9%)	
S 35 C	"	30.2	17.7 (41.4%)	
S 15 C	"	21.0	14.8 (29.5%)	

括弧内の数値は、水素中での強さの低下をアルゴンガス中の強さの比で表した"水素脆化率"を示す。

オーステナイト系ステンレス鋼は炭素鋼に比べて優れた耐水素性を示し、水素中1500 時間保持しても強さの低下は2%以下である。

ノッチ付試験片の同温同圧水素環境下における最大引張り強さを表2に示す。

表 2 オーステナイト系ステンレス鋼の 500℃, 100 Kg/cm²

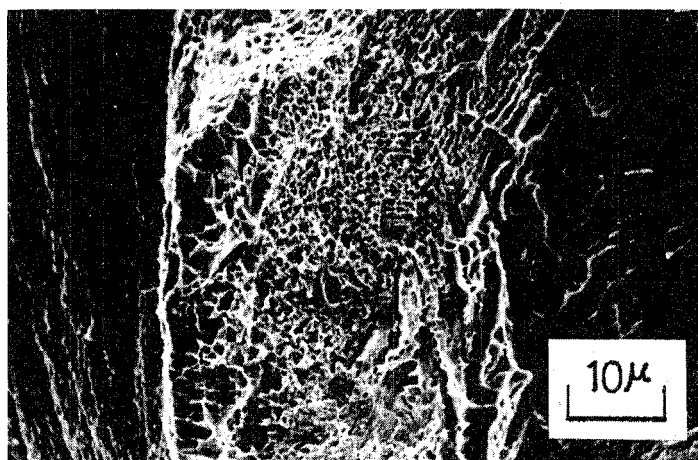
水素環境下における最大引張り強さ (ノッチ付試験片)

鋼 種	熱 処 理	最大引張り強さ (Kg/mm ²)		
		アルゴン中 1時間保持	水素中 500時間保持	水素中 1500時間保持
SUS 304	溶 体 化	56.8	56.8 (—)	53.9 (5.1 %)
	安 定 化	55.6	54.4 (2.2 %)	51.7 (7.0 %)
SUS 304L	溶 体 化	53.8	53.6 (0.4 %)	51.2 (4.8 %)
	安 定 化	52.7	52.6 (0.2 %)	50.7 (3.8 %)
SUS 316	溶 体 化	56.6	56.7 (—)	53.5 (5.5 %)
	安 定 化	56.1	54.2 (3.4 %)	52.4 (6.7 %)

強さは、水素中保持時間の増加とともに低下し、1500時間においては、強さの低下は平滑試験片より大きくて最高7%に達する。強さの低下は、SUS304, SUS316については、安定化処理(900℃, 10-h)を施したほうが大きい、SUS304Lについては熱処理の影響は小さい。

破面観察によれば、ノッチ付試験片では、写真1に示すように、試験片表面近傍に

多孔質の脆化層の形成が見られる。ノッチ付試験片では、脆化層の厚さが小さくとも最大引張り強さを低下させる原因となる。



表面 ← 脆化層 → 内部

写真1 水素中 1500 時間保持後に見られる脆化層
(安定化処理 SUS 316 鋼, ノッチ付試験片)

一方、平滑試験片でも、この層は観察されるが、層の厚さが小さいと、引張り挙動が加工硬化型であるので、強さに及ぼす影響が小さいものと考えられる。

オーステナイトステンレス鋼において、以上のような脆化挙動が明らかになったので、今後更に実用的な長時間にわたる引張り試験を行い、水素脆化限界を明らかにする予定である。

SUS405 フェライト系ステンレス鋼の最大引張り強さは、水素中保持時間の増加とともに低下し、低下の程度はオーステナイト系ステンレス鋼よりも大きい、炭素鋼よりは小さい。

SUS329J1 型 2 相ステンレス鋼の引張り挙動は特異であり、最大引張り強さは水素中保持時間の増加とともに上昇する場合もあるが、延性は著しく低下し、実用化は期待できない。

引張り試験と並んで、材料設計に重要な試験であるクリープ試験を行うために、装置を試作した。

装置は、昭和 50 年度に引張り試験装置を試作したさいに考案した、引張り応力に圧力容器内ガス圧力が影響を及ぼさない方式を引張り機構に採用するとともに、試験片の装着に関して新しい方法を考案し、特許出願を検討中である。

- (誌上発表) ① K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Mitsui, K. Kudo
"Pressure vessel for tensile testing in high-pressure gases at elevated temperatures"
Review of Scientific Instruments 49 (1978) P.50

- (口頭発表) ① 横川清志, 堀山誠司, 工藤清勝
"炭素鋼の常温高圧水素環境下における引張り強度"
日本金属学会講演大会(昭和52年4月)

- ② 同 上
"炭素鋼の高温高圧水素環境下における引張り強度"
同 上

6. 今後の課題

試験の結果から、オーステナイト質ステンレス鋼においても、水素中保持時間が長くなると脆化を生ずることが明らかになったので、更に実用的な長時間にわたる脆化挙動を検討する必要がある。

また、実用機器において材料は温度や荷重の変動を受けているので、実用機器への応用化を行うために、実用条件を考慮した材料試験を行う必要がある。

1. 研究項目

中項目 水素の保安対策技術の研究

小項目 保安技術基準に関する研究

2. 研究目標

水素エネルギーシステムに関する保安技術指針を作成すること。

3. 研究計画の内容

水素の製造、精製、液化、貯蔵、輸送、利用等の各段階における防災技術の検討あるいは災害事故例等の解析を行い

- 1) 高温・高圧水電解法による水素製造プロセスの保安技術指針を作成する。
- 2) 気体水素の液化プロセスの保安技術指針を作成する。
- 3) 金属水素化物による水素の貯蔵に関する保安技術指針を作成するための調査研究を行なう。

4. 従来の経過

昭和49年度から昭和51年度までに、ハードを含めて水素の精製・輸送・貯蔵に係わる保安技術の調査を行ない、水素全般の安全技術基準案を作成した。

5. 研究成果の概要

水素保安対策技術委員会を4回、高圧水電解保安小委員会を5回、液化プロセス保安小委員会を6回、金属水素化物保安小委員会を4回、ほかに打合せ会を頻繁に開催して研究を行なった。

- (a) 高温・高圧水電解法による水素製造プロセスの保安技術指針の大綱を作成したが、これは常圧水電解法における保安技術の上に、電極、隔膜をはじめとする構造材料、絶縁材料等の材料問題、気液分離・圧力バランス装置の導入、電解液循環の問題、さらには、高温・高圧の水素および酸素の生成による保安上の問題がある。これ等を①製造に関する対象物件の保安（特に建屋および付帯設備、製造装置、機器、電気設備および排出・廃棄設備）②取扱い流体に関する保安（酸素および苛性アルカリ溶液）に分けて研究し

た。また、諸外国で実施または研究中の各種高圧水電解プロセス（テレダイン・アイソトープ社、ルルギ社、CJB社 およびアリスチャルマー社）の概要と保安対策につきまとめた。なお、昭和15年わが国の高圧水電解パイロットプラントで発生した爆発事故の概要を参考として記した。

(b) 気体水素の液化プロセスにおいては保安技術指針を作成した。液体水素の物性から始め、基本的に注意すべき危険特性を調査・研究した。また、液化装置の様々なタイプの概要を調査し、近い将来我が国で実用化されるとみられるヘリウムブライトンサイクルの概要を調査した。保安技術指針としては、液化設備のレイアウト、設計面からはじめ → 材料、配管、断熱、安全弁、サンプル弁、電気設備、計装等の保安についての指針をとりまとめた。また、装置の製作、据付から運転、検査についての指針もまとめ、最後に、作業員のための教育・訓練、各種保安設備、防災設備についてもとりまとめた。

(c) 金属水素化物の概要について調査研究を行い、これをとりまとめた。まず、水素貯蔵用に開発された材料の現状と実例を調査し、金属水素化物の応用技術の現状を紹介した。

特に、米国ビルングス・エネルギー社の小型水素貯蔵用金属水素化物容器の紹介を行った。一方、水素貯蔵容器中の金属は粉末状態になっているため、容器が破損した場合粉じん爆発を起す恐れがある。そこで、金属粉じんの爆発災害について調査した。また、爆発実験報告が2例あるのでこれを紹介した。ついで、水素貯蔵容器を実用化するための安全設計や、金属水素化物の人体有害性等についても安全工学的考察を行なった。

(d) 水素のトータルエネルギーシステムの保安技術に関する資料の調査・収集を行ない、本年度は総計58点を収集した。

1. 研究項目

中項目 水素エネルギーシステムの研究

小項目 水素エネルギー・トータルシステムの研究

2. 研究目標

わが国のトータルエネルギーへの水素エネルギーの導入時期、導入形態、導入規模等を分析して、1985年、2000年および2020年における実現可能な水素エネルギーの総合システムを構築し、その目標システムに移行する段階をケース・スタディを含めて明らかにすること。

3. 研究計画の内容

前年までに行なわれた水素の各種利用見通しについての研究成果等を整理し、水素及び競合エネルギーの生産・輸送・貯蔵・利用等の量とコストを想定し、ある時点(1985年・2000年・2020年)に於ける水素エネルギーの導入分野・規模について実現性の高いいくつかのシナリオを作り、そのシナリオに基づき上述のエネルギーコスト等を入力し変化させた時の水素の需要分野別規模等が表現できる数式モデルを作成する。

4. 従来の経過

当研究所では、昭和49年度から昭和51年度までに、水素の精製・輸送・貯蔵システム実現のための問題点の整理を行ない、その解決策を検討し、同時にハードを含めて水素の精製・輸送・貯蔵時における保安技術の検討を行ない、水素の精製・輸送・貯蔵システム最適化のための試設計を行なった。

5. 研究成果の概要

本年度対象としたエネルギー需給モデルは図1及び図2に示す通りである。将来のエネルギー需給システムの分析に当っては必ずしも現状の供給地点にとらわれる必要性のないことから、日本全国を13の気候区分に分割し、それぞれの各ブロックでのエネルギー需給を考えた。

作業としては、まず各気候区に1～2ヶの仮想的エネルギー基地を定め現状の市郡に

おけるセクター別各種エネルギー需要量を求め、その重心に中間基地を置いた。エネルギーフローは図に示す通り輸入エネルギーがエネルギー基地に着き、そこで各種変換、貯蔵がなされ、中間基地を経て各市郡で消費されるシステムである。水素の導入可能性はこの最終消費地点での他の競合エネルギーとのコスト比較で検討されることになる。今年度の研究は、モデル作成が主目的であり、モデル計算のためのインプットデータは来年度に整備する予定である。

このモデルの特徴を次に挙げる。

① 供給条件

単なる量的制約ではなくコスト／価格依存供給曲線として与えられる。

② 需要セクター分け

2次エネルギー相互の互換性、利用モード及び会社・産業構造上の独立性から分類されている。

③ エネルギー利用効率

2次エネルギー相互の互換性は、エネルギーの量的同値関係よりむしろ質的同等性によって決められる。

この点について、我々は水素の導入可能性を経済性から評価するのに、他のエネルギーと、単に熱量換算で比較するのではなく、水素エネルギーに代替した場合のメリット、例えば、設備コストの低減度、保守のための経費節約、出来上る製品の価値等を数量化したバリューファクターの概念を導入した。

④ 需要予測

単に外生的に与えるのではなく、各最終消費部門での末端エネルギー価格が上昇すれば、そこでの需要量は減少する傾向にあるという効果を価格弾力性によって評価し、効用最大化から内性的に求める。

結果として、いくつかの試算から本モデルの有用性は確認された。

又、水素の製造価格としては電解法のみデータをインプットしたため、将来のエネルギーシステムに水素を導入することは難しかった。

6 今後の課題

53年度は、本モデルを使用して計算を行なう予定であり、次の点を考慮する。

- ① 水素製造法として、電解法その他、熱化学法もとり入れる他、太陽－水素システム等の新エネルギーによる水素製造法も考慮する。
- ② 需要セクターを更に水素に主眼をおいたセクターに分類する。
(たとえば、化学工業を更にアンモニア工業、メタノール工業、石油精製業等に分類する。)

図 1. 気候区分と対象エネルギー需給システムの関係

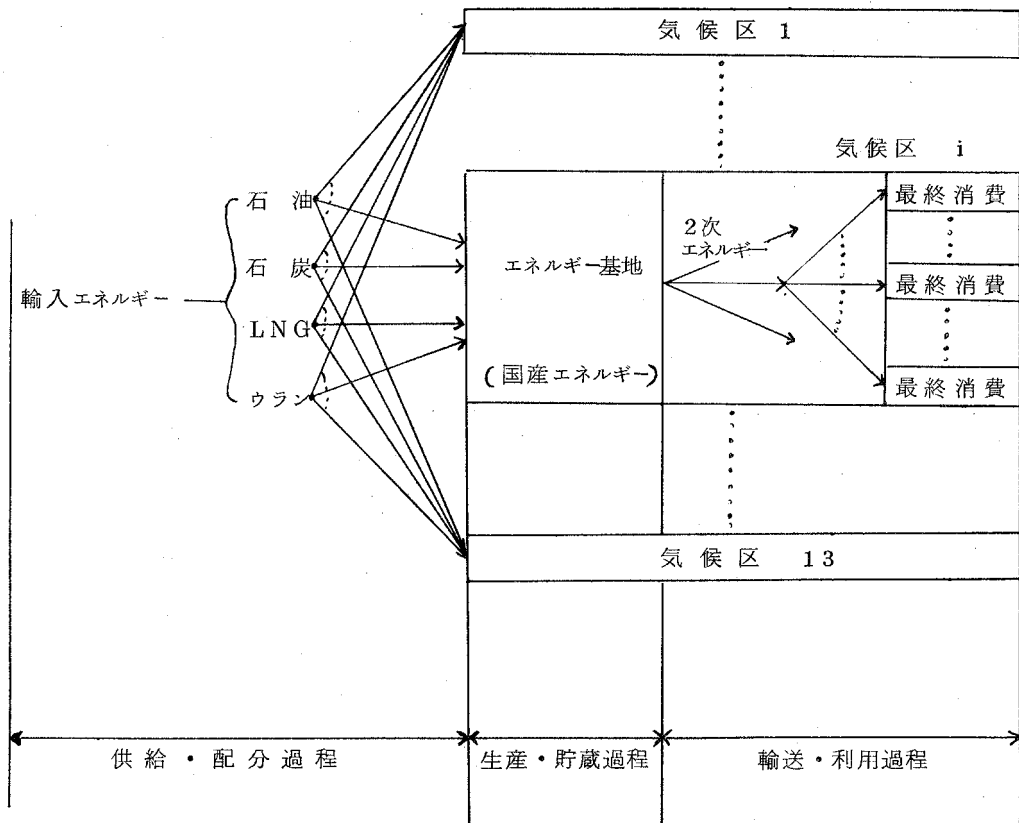
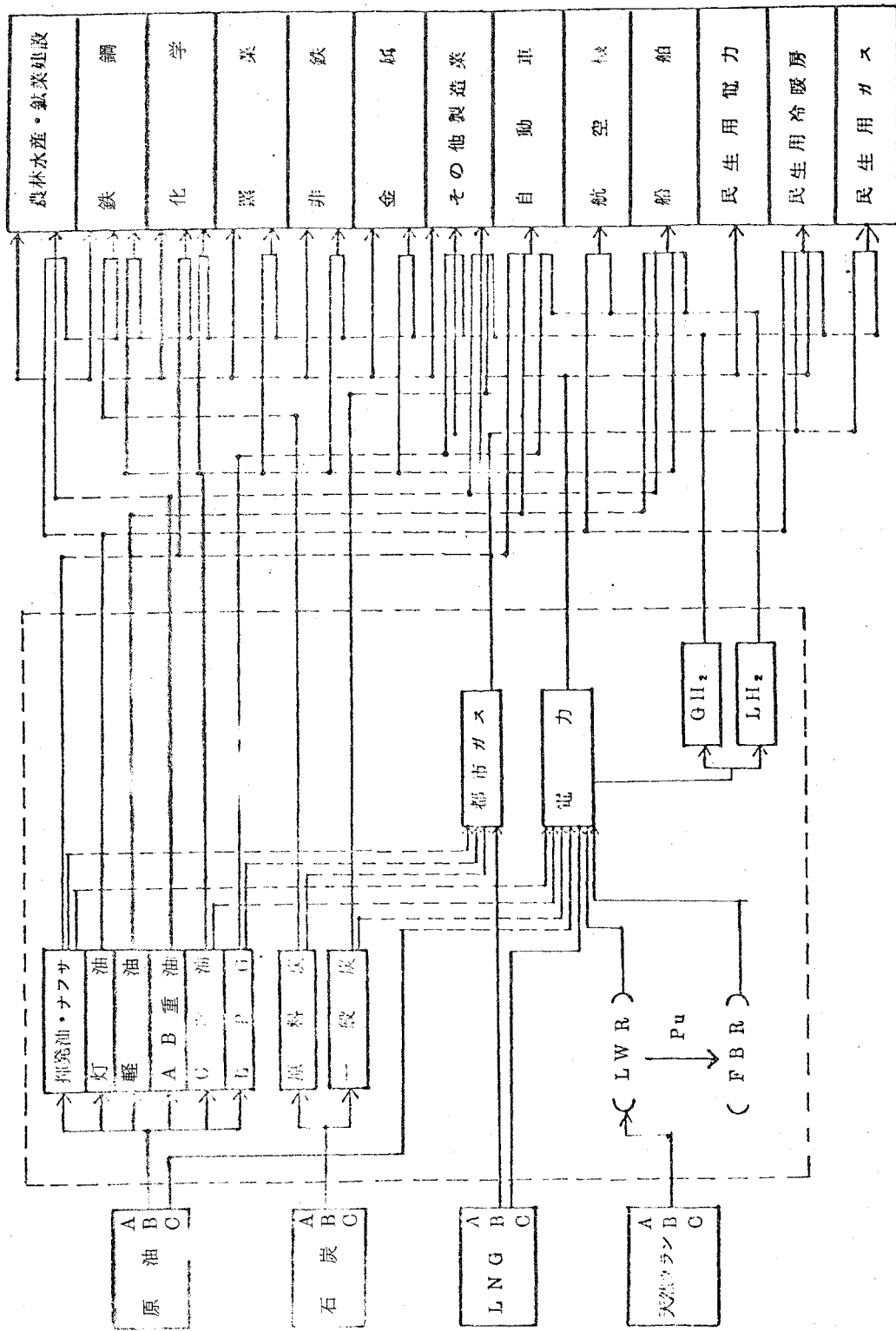


図 2. 対象としたエネルギー供給システム



1 次エネルギー供給 → 2 次エネルギー生産 + 貯蔵 (エネルギー基地) → 輸送 → 需要セクター
 (注) 1: 鉄鋼セクターはエネルギー基地であると仮定。 (注) 2: 同需要セクターに入る複数個のフローはそれらに代替性がないことを意味する。

1. 研究項目

中項目 水素エネルギーシステムの研究

小項目 水素エネルギーサブシステムの研究（水素自動車システム）

2. 研究目標

液体水素を燃料とする自動車における諸問題の検討を行うことによって、水素利用サブシステムに液体水素を導入する際の諸問題を把握する。

3. 研究計画の内容

液体水素を燃料とする自動車における燃料液体水素のエンジンへの供給法における問題について検討する。

4. 従来の経過

昭和49年度から昭和51年度まで3カ年にわたり、下記のように調査を行った。

昭和49年度 自動車に水素を利用するときの得失、水素エンジンの問題点とその解決の可能性、周辺問題、及び早急に着手すべき研究課題。

昭和50年度 同上継続

昭和51年度 自動車燃料に水素を利用することの意義、水素自動車が社会的・経済的に成り立つ条件、及び実用化のための研究課題。

以上の調査の結果、自動車における液体水素利用の資料不十分、特に液体水素供給システムについては皆無に等しく、水素利用の総合評価には若干の実験的裏付けを必要とした。

5. 研究成果概要

1) 液体水素エンジンの性能とその向上に関する研究

まず、低温水素を用いた場合の体積効率の向上を理論的に考察した後、単筒テストエンジン（行程容積約500cc，圧縮比8.5：1，頭上弁式ガソリン機関）を用い、液体水素によって吸入空気および燃料水素をともに冷却する模擬実験を行った。これによって得られた主要な結果は、

- (i) 冷却効果については、吸入行程中、吸気系およびシリンダ面よりの熱の流入で、完全断熱と考えた理論値ほど大きい効果は得られなかった。このことについては、さらに解析的研究を必要とする。しかし、無冷却のときより高出力時の熱効率が20%向上し、最大軸出力は50%増大した。
- (ii) 気化器を必要としないので、ガソリン機関と比較して、最大負荷時の体積効率が15%程度高く、最大出力は液体水素を使用する場合、ガソリン機関よりも約20%大きい。また、最大正味熱効率はほぼ同じであるが、部分負荷時の熱効率は17%くらい高い。
- (iii) 排気中のNOxの濃度は、空気との混合比に対する特性はガソリンの場合と本質的には変らないが、同一出力に対しては、低温水素の場合には希薄燃焼が可能のため、NOxを著しく低減することができる。
- (iv) 運転全域で逆火などの異常燃焼は起こらなかった。冷却効果がその抑制に多少なりとも役立っているものと推測される。

ついで、試作液体水素タンクを使用し、実際に液体水素を供給してNOx低減効果の実験を行った。この実験においては、タンクとエンジンを真空断熱したトランスファーチューブで結び、水素流量の調節を途中に設けたニードル弁によって行ったが、流量の多いときは模擬実験のときよりも出力性能は良好であるが、燃料流量の少ない低負荷時にはトランスファーチューブでわずかながら熱を受け、一部沸騰し、その結果、ニードル弁を液体と気体とが通過し、流量調節が不可能になり、エンジンの運転が不安定となった。この対策として、トランスファーチューブをできるだけ短くし、ニードル弁はタンク内に設けることにし、その準備を進めている。さらに吸気管中でのガス化、吸入空気の冷却、および混合気形成の方法について各種の試みを行い、それらの実用化の方法をも併せて検討している。

2) 液体水素タンクおよび水素供給ポンプ開発のための基礎データの収集

液体水素タンクについては、米国におけるラリーに出場したときの経験からして、水素エンジンを搭載する中型乗用車用のタンクの容量は正味70ℓあれば十分である。タンクの設計に当たっては、車載性ということに重点をおき、その形状、強度を定め、断熱法には真空およびスーパーインシュレーションの組み合わせ方式を採用した。

液体水素供給ポンプについては、自動車用に適するような小形で流量調節可能なポンプは存在しないので、全く新しい構想で設計しなければならなかった。設計に当たって念頭におくべき最も重要な事項は、液体水素の粘性が極めて低いこと（水の約1/70）、超低温であるため液体潤滑剤が存在しないこと、超低温時の材料の性質（強度、耐摩耗性など）が明らかでないこと、さらには水素脆性という問題もあり、これらの事項とポンプの型式とを関連づけ、漏洩が少なく、耐久性があり、かつ、ある程度の圧力（できれば直接噴射を考慮して20 kg/cm²程度）で圧送可能な型式を選定することである。さらには断熱の問題、蒸発した水素を逃す手段も同時に考慮する必要がある。このような条件のもとで実験をまじえて検討した結果、往復動型のポンプを採用することとし、細部設計まで完成し、新年度の早期に試作を行う予定である。

液体水素タンクは既に完成しているので、供給ポンプが完成した時点で、各単独の性能実験はもちろんのこと、両者を組み合わせたときの特性を求め、さらにエンジンを含めた自動車用供給システム全体の最適化のための開発基礎資料の蓄積を図り、併せて具体的な安全対策を検討する。

3) 水素エンジンの異常燃焼に関する研究

水素エンジンに特有の異常燃焼、すなわち、過早着火と逆火とは、エンジンの性能面からはもちろん、安全性の面からも防止しなければならない。しかし、それらの発生の機構については推測の域を出ていないのが現状である。よって、それらの事象を解明するための第一着手として、実機（単筒、水冷四サイクル、頭上弁式、482 cc）を用いて吸・排気管および燃焼室内面各部の温度を測定し、それらの温度と異常燃焼発生との関係を求め、低温水素の異常燃焼抑制効果について検討し、他方、模型実験により各種高温金属面の点火性を観測した。それらの結果は以下の

ように要約される。

実機による異常燃焼の実験においては、

- (i) 燃焼室内の高温熱源としては排気弁が有力で、本実験では排気弁温度が650℃以上になると過早着火を起し、720～740℃で吸気管に逆火する。排気弁を上記過早着火温度以下に冷却すれば過早着火は防止できる。
- (ii) 低熱価（焼け型）点火プラグを使用する場合には着火源となりうる。
- (iii) 過早着火を伴う吸気管への逆火現象は、理論混合比近傍で点火時期の早いときに起きるが、点火時期が極度に遅いときに過早着火のない吸気管逆火が起きることがある。この原因はまだ明らかではない。
- (iv) 逆火は、混合気の酸素濃度によって大きく影響される。
- (v) 水素・空気混合気の熱容量を増し、混合気温度を低下させると逆火が防止できる。

次に模型実験からの結論は、

- (i) 加熱金属高温面によって水素・空気混合気を発火させるに必要な表面温度は、金属面の種類によって異なるが、750℃～900℃である。点火プラグや排気弁はこの温度になり得る。
- (ii) 加熱空気によって水素・空気混合気を発火させるのに必要な温度は550℃～600℃で、加熱金属面に比べて低い値を示す。
- (iii) 加熱窒素の場合は金属面と同様な発火温度で、残留ガス中の酸素の存在によって発火が促進される。
- (iv) 微粒粉が加熱気体に混入している場合には、混合気の発火温度は低下する。

以上のように、異常燃焼は、金属面あるいは混合気の温度との関係を見ただけでもその複雑性がうかがわれるが、この問題はエンジン設計および供給システム選択の上から、また、液体水素利用の観点から、ひいてはシステム全体の評価の上からも是非とも解明すべき重要問題で、今後さらに詳細な研究を重ねる必要がある。

4) 安全性についての調査

水素の安全性へのアプローチとしては、一般に言われる3原則、すなわち、適切に換気、漏洩防止および点火源の除去を順守しなければならないが、自動車用システムとして水素を利用する場合、エンジンその他の点火源となりうる要素をエンジンルーム内に格納し、しかも移動するシステムで、常に振動や衝撃の危険性に曝さ

れているということを考慮に入れ、換気と漏洩防止には特に十分な注意を払わなければならない。本調査では米国におけるラリーに参加したときの事故経験、ならびにNASAの液体水素の事故例とそれらの原因分類を行った。

今後は上記の事故解析やNASAの「水素安全マニュアル」などを参考とし、供給システム開発中に生ずる個々の具体的な問題について安全対策を検討してゆくことにしている。

最後に、マイアミ大学における水素エンジンの性能試験、排気特性および異常燃焼解析のための3カ年間の実験計画の概要を付記として紹介した。

6. 今後の課題

- (1) 液体水素供給装置の方式および混合気形成方法の検討、ならびに液体水素タンクおよび供給ポンプの開発。
- (2) 液体水素供給システム各部の具体的な安全対策。

(3) 研究発表，講演，文献，特許等の状況

な し

(4) 他の研究機関における類似研究及び協力関係状況

研究指導者 武蔵工業大学工学部 教授 古 浜 庄 一

研究協力者 武蔵工業大学工学部 講師 榎 本 良 輝

(5) そ の 他

な し

1. 研究項目

中項目 水素製造技術の研究

小項目 高温高压水電解法による水素製造技術の研究

2. 研究目標

水素製造能力 $20 \text{ N m}^3/\text{時}$ の高温高压水電解法パイロット・プラントを製作し、この運転研究を行う。

また、パイロット・プラントを開発するための詳細設計に必要な試験研究を行う。

3. 研究内容

(1) 高温高压パイロット・プラントの詳細設計

水素製造能力 $20 \text{ N m}^3/\text{時}$ の高温高压水電解法パイロット・プラントの詳細設計を行う。

(2) 水素製造プラントの詳細設計のための試験研究および要素機器材料の研究開発

循環系試験装置を試作し、循環系の試験研究を行うとともに、隔膜、電極、絶縁材のパイロット・プラントへの適用の研究および電解装置を構成する金属材料のテストを行う。

4. 従来経過

過去3年間にわたるサンシャイン計画委託研究「高温高压水電解法による水素製造技術の研究開発」により、小型水電解装置による基礎的研究、高性能のニッケル触媒電極およびチタン化合物入りテフロン隔膜の開発・試験、金属構成材料の試験、テストプラント設計のための研究、水電解システムの電力貯蔵用としての位置付け調査が行なわれ、セル電圧 1.65 V 以下が短時間ではあるが達成された。

この研究成果にもとづきオフピーク電力を使用し、かつ従来のタンク型単極式水電解槽よりもはるかにコンパクトかつ高性能である負荷変動型高温高压複極式水電解法パイロット・プラントの開発に進むことになった。

5. 研究成果概要

(i) 高温高圧パイロットプラントの詳細設計

本プラントの設計、製作、据付は発注という形で行う方針であり、本年度は詳細設計を発注して $20 \text{ Nm}^3/\text{時}$ のパイロットプラントの詳細設計に着手し、 $4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ テストプラントの製作設計、 $20 \text{ Nm}^3/\text{時}$ パイロットプラントの基本設計を完了した。

設計した装置の概要を以下に述べる。

(1) 装置の構成

$4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ のテストプラントおよび $20 \text{ Nm}^3/\text{時}$ のパイロットプラントの基本的構成要素は同一である。装置の詳細は図 1-1 に示すプロセスフローシートのとおりである。

すなわち、装置は、電解槽本体、電解液循環系、生産ガス系とこれらの運転制御に必要な計装制御装置および電源設備、廃ガス処理設備等の付属付帯設備により構成されている。

電解液は電解液循環ポンプにより循環され、温度調節、流量調節を行って電解セルで電解され、生成ガスを混じえた混相流となつてガスサンプリングタンクに入り、ガス純度をチェックして気液分離器でガスと液を分離する。電解液は再び循環され、生成ガスは制御弁を通過して廃ガス処理設備から大気に放出される。制御は水素については一定圧力に保つ圧力制御を、酸素については水素との圧力差をなくするように差圧制御を行う。

(ii) プラントの基本性能

各プラントの標準運転条件は次の通りである。

なお、 $4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ テストプラントについては原則として標準運転の 1.33 倍の最大運転能力、さらにその 1.2 倍の設計能力を有している設計耐圧は $\text{JIS } 30 \text{ MPa}$ となつている。

$4 \text{ Nm}^3/\text{時}$ のテストプラント

		運 転 条 件
水素発生量	($\text{Nm}^3/\text{時}$)	4
電 解 温 度	($^{\circ}\text{C}$)	120
電 解 圧 力	($\text{kg}/\text{cm}^2 \text{ G}$)	20
電 解 液		30% 水酸化カリウム水溶液
電解液循環量	($\ell/\text{時}$)	250~1800 (120 $^{\circ}\text{C}$ 以上)
		1000 (20 $^{\circ}\text{C}$)
発 生 ガ ス		水素(陰極) 酸素(陽極)
出口ガス温度	($^{\circ}\text{C}$)	50以下

20 Nm³/時のパイロットプラント

		運 転 条 件
水素発生量	(Nm ³ /時)	20
電 解 温 度	(°C)	120
電 解 圧 力	(kg/cm ² G)	20
電 解 液		30%水酸化カリウム水溶液
電解液循環量	(ℓ/時)	1000 ~ 6000
発 生 ガ ス		水素(陰極) 酸素(陽極)
出口ガス温度	(°C)	50以下

(iii) 適用法規

本プラントは次の法規または規格に基づき設計した。

- (1) 日本工業規格
- (2) 高圧ガス取締法および同法規則
- (3) 建築基準法
- (4) 労働安全衛生法のボイラー及び圧力容器安全規則
- (5) 消防法および危険物取扱いに関する法令および規則
- (6) JEC, JEM, JCS
- (7) コンビナート防災法

(iv) 各部仕様

本装置は実験を目的にしたものであるから、改造、手直しが容易に行なえるよう配慮するとともに、運転条件も広い範囲に亘つて実験できるよう設計時において、なるべく、余裕をもたせた。

設計に当つて特に注意した事項は以下のとおりである。

(a) 材 質

電解温度 120°C において 1000 時間の運転に耐える材料を使用することとし、苛性カリ溶液に接する部分は SUS 316L 又は SCS 14 (溶接しない部分) を用いた。

(b) 循環ポンプ

循環系は酸素系と水素系に分け、独立に循環できるよう各々の系にポンプを設けた。

(c) 気液分離器

4 Nm³/時のテストプラント用気液分離器は 1 m²以上の分離表面積をもたせた。

20 Nm³/時のパイロットプラント用気液分離器は、電解液の循環量および気液分

離用フィルターの分離効果を考慮して分離面積を決定した。

(d) ガスサンプリングタンク

電解槽の出口配管に取付け、循環液中に含まれる生産ガスをあらかじめ分離しガスの純度監視をするための小形気液分離器である。設計においては純度を測定する検出器が電解液によりぬれないよう配慮し、また、気液分離器の液面変動があつても検出器が電解液につからないよう寸法、取付位置を決定した。

(e) 計 装

計装は電子制御機器を使用し、法規による安全性を満足するものとした。各制御機器は手動および電子計算機によるポイントセットができる構造とし、また、手動制御器もシーケンスコントロールおよび電子計算機による設定が可能とした。

本プラントにおいては水素ガスと酸素ガスは電解セル内において薄い隔膜だけによつて分離されているので、水素ガス系と酸素ガス系に圧力差のつかないようにすることは保安上きわめて重要である。したがつて常に差圧制御を優先するシステムを構成した。またガスの純度を常に監視し、万一水素と酸素が相互に混合した場合は直ちに安全に停止するようにした。

(f) 電 解 セ ル

電解セルはフィルタープレス型複極で有効径 $400\text{ mm } \phi$ 有効電解面積 12 dm^2 (1セル当り) である。標準運転条件時の電流密度は 40 A/dm^2 である。 $4\text{ Nm}^3/\text{時}$ テストプラント用は20セル、 $20\text{ Nm}^3/\text{時}$ 用パイロットプラント用は100セルで構成されている。高温高圧電解セルの構造には実験してみなければ不明な要素が多い。今回は前年度までの常圧5セルと同様の構造とし、もれ電流と流量配分を計算した。

電解セルに関してはさらに研究を重ねる必要がある。

(2) 詳細設計のための研究

(i) 要素機器材料の開発（電極・隔膜等）

(I) 技術調査

フィルタープレス型高圧複極式電解槽の気密保持方法について大阪工業技術試験所および気密部材メーカーにて調査をした。高温高圧水電解槽における気密部材および絶縁部材の開発が極めて重要な課題であることが明らかになった。

(ii) 隔膜・電極 材料

孔径および多孔率が異なりチタン化合物を含むテフロン隔膜を試作し、電解試験をした。ニッケル／アルミニウム合金（Al 5～50重量％）を高周波炉により調合し、アルカリ処理により賦活して触媒電極とすることを試みた。隔膜抵抗、電極過電圧測定装置を試作し試験をした。昨年度試作した常圧5セル水電解装置M511について透明アクリル樹脂製気液分離器および配管をステンレスSUS316L製にかえる等の改造をした。（図2・1）

隔膜および電極を100℃、30% KOH、電解液流速150ℓ/hの条件にて電解実験をした。（図2・2）

図 2・1

高温水電解装置

M521（ベンチスケール）
複極式 フィルタープレス型

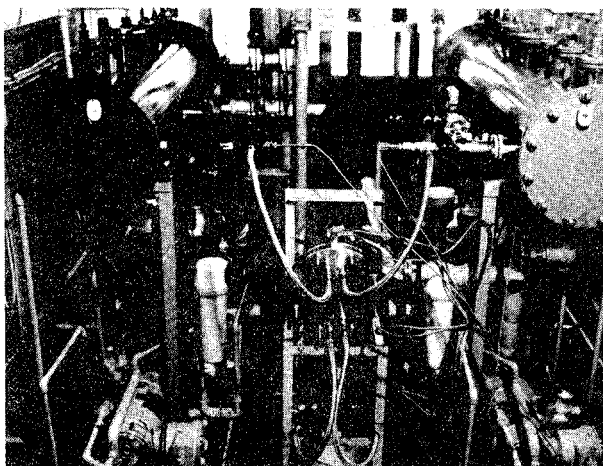


図 2.2 a
常圧水電解の
年度別成果 (1)
温度 - 電圧
0 A / d m²
H 150 l / h

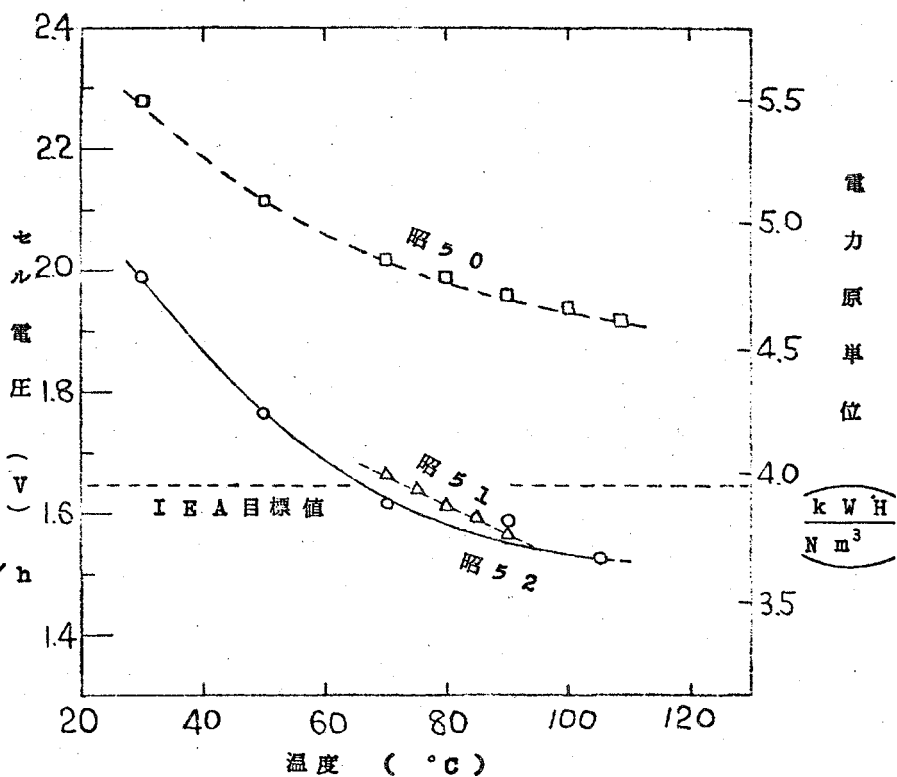
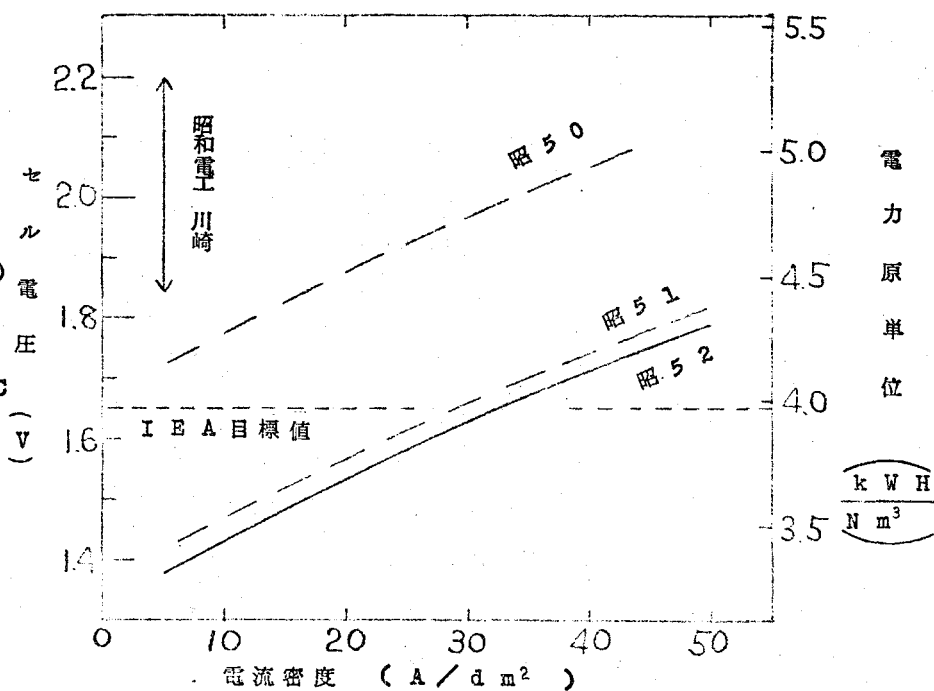


図 2.2 b
常圧水電解の
年度別成果 (2)
電流密度 - 電圧
90 ~ 105 °C
K O H 30 %



(ロ) 要素機器材料の開発(金属材料腐食試験)

(1) 技術調査

ステンレス鋼のアルカリ応力腐食割れ(SCC)について参考文献の検索を行い、入手した文献の調査を実施した。また、これと併行して各方面の腐食研究者を訪問し、アルカリSCCについての知見を求めた。

参考文献はNaOH水溶液のものが主体であり、KOH水溶液については非常に少ない。また、酸素加圧及び水素加圧の特殊環境については更にデータが少なく詳細は不明である。

本調査により次の事が判明した。

- a) 18Cr-8Ni系オーステナイトステンレス鋼のアルカリ濃度に対するSCC発生限界温度は従来より知られている温度よりも実際には低い傾向にある。最低温度は47%NaOHの120℃に対し20~50%NaOHの約60℃で約半分の温度である。
 - b) アルカリSCCは全濃度に亘って発生する。又、分極電位の広い範囲でワレが起る。
 - c) オーステナイト系と共にフェライト系のステンレス鋼でもアルカリSCCを発生する。しかし、 γ/α 2相系ステンレス鋼はこの両系鋼よりもSCC抵抗性が高い。
 - d) フェライト系ステンレス鋼は含有Cr量が約25%以上で耐食性が良い。高クロム鋼に少量のNiを含有すれば耐食性が顕著に低下する。
 - e) フェライト系ステンレス鋼に添加される炭素安定化元素のTi及びNbの内、Nb単独添加の方が、Ti単独又はTiNb複合添加よりもSCC抵抗性が高い。
 - f) フェライト系ステンレス鋼は鋭敏化状態でSCCを発生するが、安定化熱処理により耐SCC性は回復する傾向にある。
 - g) アルカリSCCに対する水素ガスの影響は認められない。しかし、酸素ガスは全面腐食及びSCCに対し悪影響があり高Ni合金のSCC発生が顕著に認められる。この腐食挙動は脱気雰囲気に比し対照的である。
- これ等の調査結果より、水電解装置の構成材料選定に対しては十分な基礎的データの集積と慎重なる検討の必要性が判断される。

(iii) オートクレープ装置による金属材料の腐食試験

3^ℓ型オートクレープ腐食試験装置を設計、購入し濃度、アルカリ溶液中における各種ステンレス鋼の全面腐食及び応力腐食割れ (SCC) の試験を実施した。

試験条件は腐食液 30% KOH 水溶液、温度 130 及び 150℃、圧力 30^{kg}/_{cmG}、試験時間は 1,000 及び 3,000 時間である。雰囲気は水素側対象の Ar ガスによる脱気 + Ar ガス加圧、と酸素側対象の Ar ガスによる脱気 + O₂ ガス加圧 (常温時 10^{kg}/_{cmG}) + Ar ガス加圧の 2 条件である。

供試材は表 1 に示す 23 種類である。

供試状態は素材 (市販製品状態) 及び熱処理材 (鋭敏化) の 2 条件である。

腐食試験の概要は次の通りである。

a) 水素側対象の脱気非酸化性環境の腐食

a-1) 全面腐食

試験温度 150℃ の NO. V (4Ni- 22Cr- LC, γ/α 2 相系) 素材のみ平均侵食度 0.06^{mm}/_{Yr.} 以上を示し耐食性が低い。他のオーステナイト系及びフェライト系の材料はいずれも 0.05^{mm}/_{Yr.} 以下であり十分な耐食性を示す。

a-2) SCC

温度が 150℃ より 130℃ に低下するにつれ材料の抵抗性が增大するが、その差は僅かである。130℃ でも一般の 18Cr- 8Ni 系の材料は短時間内にワレを発生し、150℃ 及び 180℃ の場合と類似している。

図 2・3 に 150℃ における全面腐食及び SCC 発生 の 範囲を示す。

この水素側対象の脱気非酸化性環境に対して耐食性を有する材料は次の様である。

130℃ ; 20Ni- 25Cr (SUS310S) 以上の合金元素を含有するオーステナイト系材料、及び高クロム (約 20% 以上) を含有する 2 相系及びフェライト系材料

150℃ ; 20Ni- 25Cr 以上のオーステナイト系材料、及び高クロムのフェライト系材料

180℃ ; 23Ni- 18Cr 以上のオーステナイト系材料、及び高クロムのフェライト系材料

なお、フェライト系材料については水素脆化が考えられるので今後の研究が必要である。

b) 酸素側対象の酸素加圧酸化性環境の腐食

この環境の腐食性は a) の非酸化性環境に比し熾烈である。

b-1) 全面腐食

一般の 18Cr-8Ni 系材料は 0.11 mm/yr. 以上の腐食を示す。

全面腐食と共に孔食、スキマ腐食及び粒界腐食が認められた。孔食は Ni 含有量が 16% 以下のオーステナイト系、NO.V の 2 相系及び Z のフェライト系に発生し、スキマ腐食はオートクレーブ試験装置の Inconel 600 (77Ni-15Cr) 製内槽、棚及び試験片固定台具の接触するスキマ部に激しく発生した。

16% 以上の Ni を含有するオーステナイト系、及び NO.Z のフェライト系材料は 0.05 mm/yr. 以下であり充分な耐食性を示す。

b-2) SCC

温度 130℃ では NO.Q の 10Ni-18Cr-ELC, NO.V の 20Ni-24Cr-ELC 及び NO.V の 2 相系材料の 3 種類以外の材料にはいずれもワレが認められた。

図 2-4 に 150℃ における全面腐食及び SCC 発生の範囲を示す。

この酸素側対象の酸素加圧酸化性環境に対して耐食性を有する材料は次の様である。

130℃ ; オーステナイト系材料の 20Ni-24Cr-ELC

150℃ ; 現状では見出せない。

以上の腐食試験結果より次の事が判析される。

イ) 腐食性は水素側より酸素側の環境が苛酷である。

ロ) 温度が 130℃ 程度でも一般の 18Cr-8Ni オーステナイト系材料は耐食性が低く採用出来ない。

ハ) 酸素側環境では全面腐食、SCC と共に孔食、スキマ腐食及び粒界腐食が発生するので、この点も加味して研究を進める必要がある。

ニ) 高クロムフェライト系材料については水素脆性を調査する必要がある。

ホ) 水電解装置の構成材料選定に対しては更に基礎的データの集積と慎重なる調査検討が肝要である。

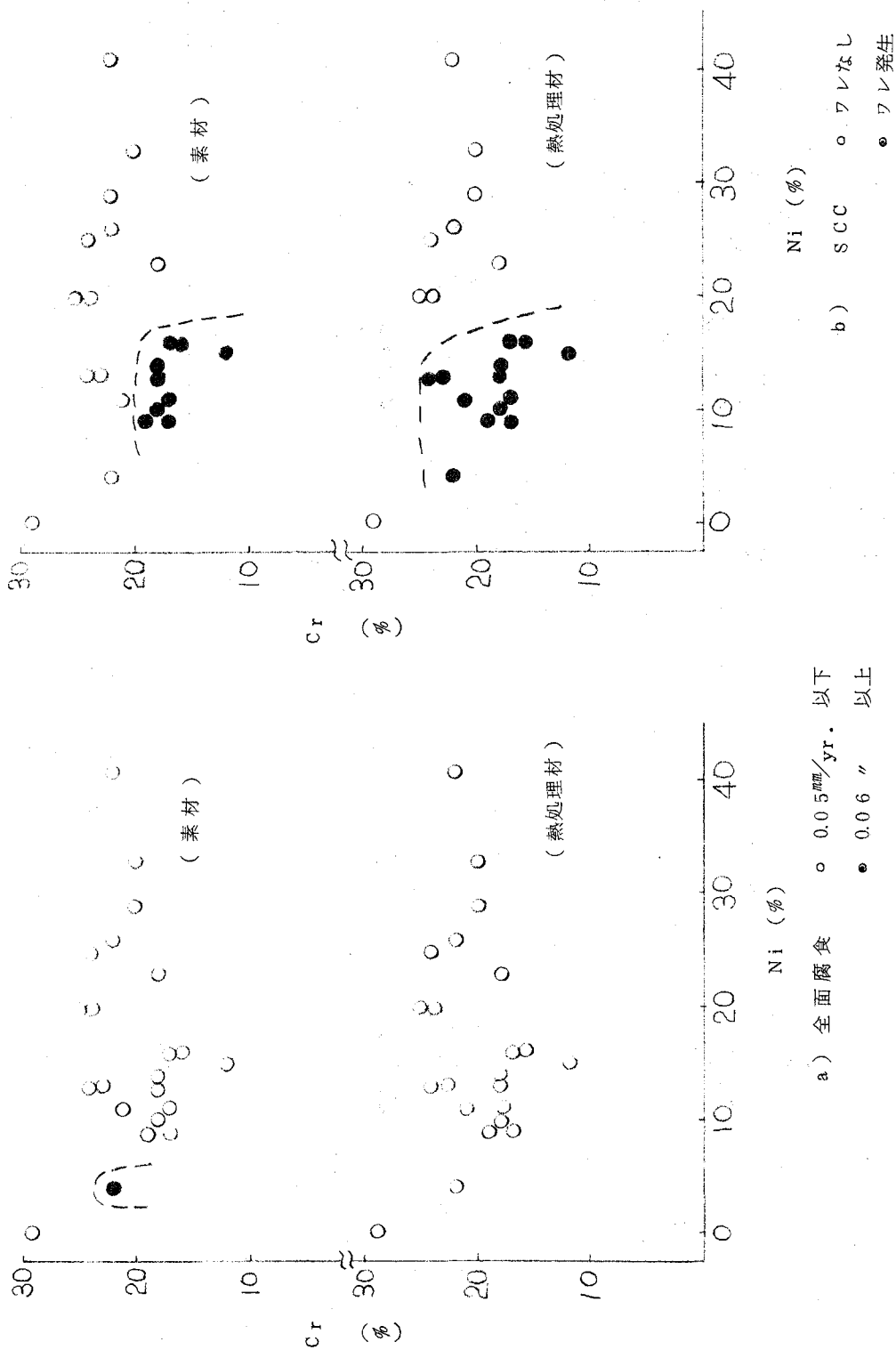


図 2・3 脱気, 150℃における全面腐食及びSCC発生の範囲

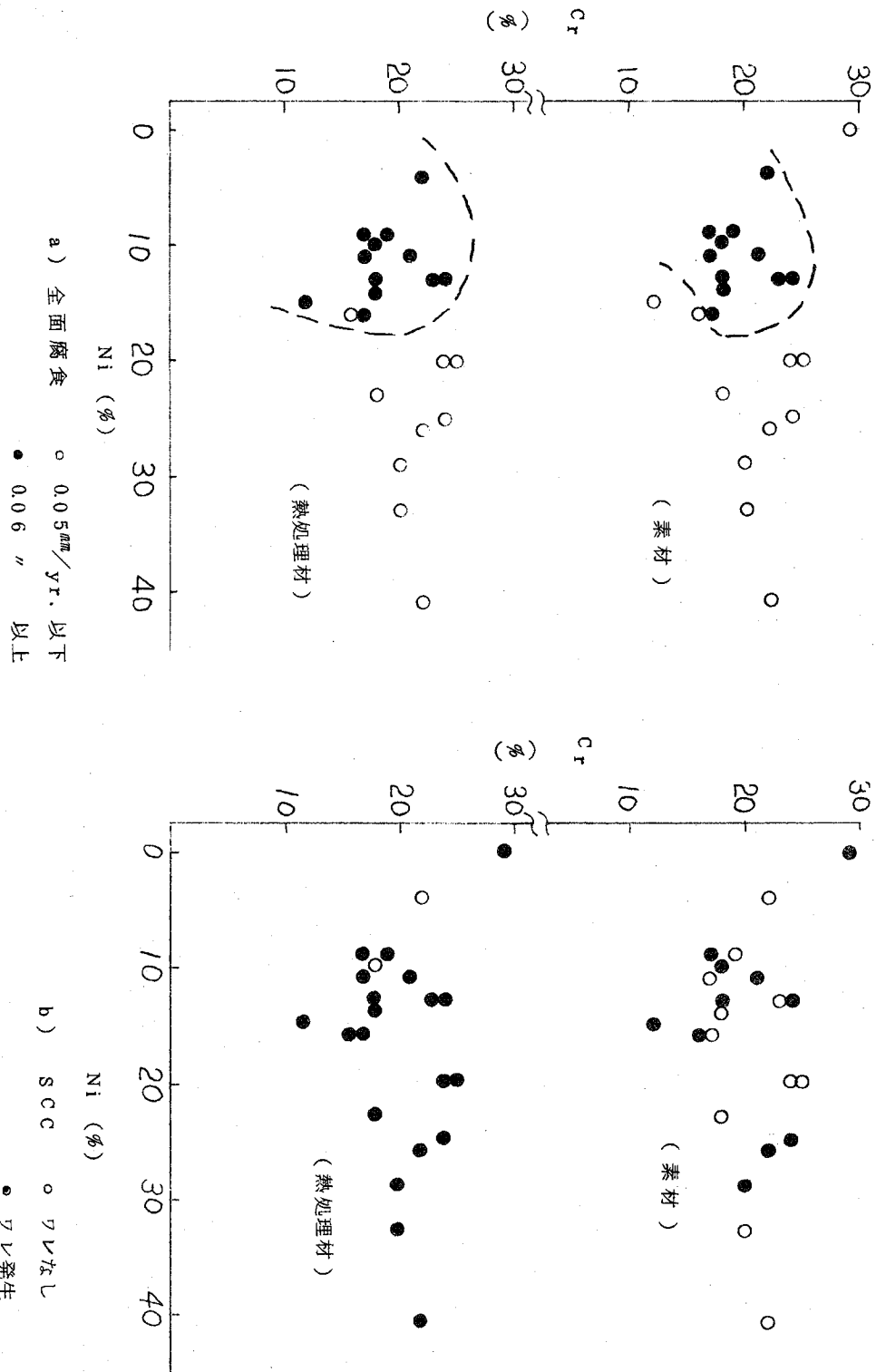


図 2・4 酸素加圧, 150℃における全面腐食及びSCC発生の範囲

表 1-1 腐食試驗結果一覽表

[illegible]

腐食 (平均侵食度)

○○ : 0.01 未満
 ○ : 0.01 ~ 0.05
 × : 0.06 ~ 0.10
 ×× : 0.11 ~ 0.50
 ××× : 0.51 以上 (r)

(11)

$$\left. \begin{array}{l} \times : 0.25 \text{以上/年} \\ \triangle : 0.25 \text{以下/年} \end{array} \right\} \text{SCC/C}_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \times \times \times : \triangle \square \square \triangle \\ \times \times : \triangle \square \square \square \\ \bigcirc : \square \square \square \end{array} \right\} \text{SCC}$$

SCC: 応力腐食
C₁: 粒界腐食
P: 孔食
() 内は C₁

MC : Medium Carbon
LC : Low Carbon
ELC : Extra Low Carbon

r : オーステナイト相
 r/α : オーステナイト/フェライト2相
 α : フェライト相

□ : 52年度実施分, 他は51年度実施分

い) 循環系の試験研究

(i) 技術調査

設計のための基礎資料として、KOH 水溶液の物性値に関する文献調査を行ない図表にまとめた。また、気液分離器における気液分離用フィルターについて調査を行なった。その結果工業用に使用されているワイヤメッシュデミスタでも気液分離の効果があり、実用化できる見通しを得る。

(ii) 循環系試験装置の試作

循環系試験装置を設計・製作した。循環系試験装置は模擬流体を使用してプラントの動特性を把握し、制御方法を開発するためのもので、下記の機器、計器より構成される。

機器・計器一覧表

H ₂ ガス気液分離器
O ₂ ガス気液分離器
N ₂ ガスタンク
純水タンク
ガスサンプリング用気液分離器
模擬電解槽
N ₂ ガスポンペユニット
電解液循環ポンプ
H ₂ ガス気液分離器圧力調節記録計
模擬電解槽差圧記録計
N ₂ , O ₂ ガス差圧記録調節計
H ₂ ガス気液分離器液面記録計
O ₂ ガス "
電解液流量調節計
N ₂ ガス流量調節計

(iii) 模擬流体による循環系の試験研究

循環系試験装置は 53 年 2 月末完成し、引きつづき試験研究に着手した。

装置は電解槽およびプラントの自動化、安全化に関する諸資料が得られるよう考

慮されている。

5 2年度は、下記について実施した。

イ、各計器の較正試験

ロ、制御回路の作動試験

通商産業省工業技術院総務部

サンシャイン計画推進本部

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号(郵便番号100)

電話 501-1511(代表) 内線 4655~8

501-4755(直道)

財団法人 日本産業技術振興協会

東京都港区西新橋2-7-3第20森ビル8階

電話 591-6271~3 〒105

JN0040262