

昭和 60 年 度

サンシャイン計画委託研究開発
成 果 報 告 書

熱化学，光化学，電気化学混成サイクル
による水分解の研究開発

昭和 61 年 3 月

横 浜 国 立 大 学

NEDO 図書・資料室



010018393-8

「熱化学，光化学，電気化学混成サイクルによる水分解の研究開発」

横浜国立大学

昭和 61 年 3 月

研究目的

エネルギー効率が高く，実用化の可能性のあるハイブリッド型熱化学サイクルを確立する。

次

まえがき	1	
研究実施者	7	
第 1 章	概 要	8
1. 1	従来の経過・成果	8
1. 2	60年度成果概要	13
1. 3	49年～60年度の研究開発	15
第 2 章	光化学反応と蓄積エネルギー	16
2. 1	光化学反応系の蓄積エネルギー	16
2. 2	単位時間あたりの蓄積エネルギーと光化学反応の効率	17
2. 3	実験値の検討	17
第 3 章	ヨコハマ・マーク7のシステムとしてのマッチング条件の検討	21
3. 1	システムのエネルギーフローと効率	21
3. 2	速度論的マッチング条件の検討	25
第 4 章	電解系のシミュレーション	32
4. 1	シミュレーションの目的	32
4. 2	シミュレーションの方法	32
第 5 章	多重量同時計測系制御プログラムの開発	39
5. 1	計測システムにおける割込み制御の有用性及び割込み処理の 基本概念について	39
5. 2	A/D Converter Board の仕様とプログラムの開発	40
5. 3	C 言語によるソフトウェアの開発	50
第 6 章	結 言	53

ま え が き

エネルギー危機がさげばれて以来、新しいエネルギーシステムに対する関心はきわめて高くなっているが、クリーン・エネルギーとしての水素エネルギーについては我々が横浜国立大学で太陽光を利用した水分解を発表し、サンシャイン計画に参加した頃、欧米では原子力を利用した熱化学法を発表し、世界的に注目をあびることになった。当時は専ら原子力の応用ということが中心であったが、1978年8月スイスのチューリッヒで開かれた第2回世界水素エネルギー会議では“Hydrogen Production Alternative and Other Innovative Process”というテーマのもとに24件もの発表があり、太陽エネルギーを利用した水分解の研究は目立って盛大になっている。このことは、1980年7月東京で開かれた第3回世界水素エネルギー会議では“Innovative Hydrogen Production”というテーマのもとに28件の発表があり、一時的なブームでなく、研究が定着して進められていることを示している。

ヨコハマ・マーク5と6の名は世界的に知られるようになったが、これらの一連の研究を通して一口に言って水分解の難しさを感じると同時に人類が20世紀も後半になってはじめて取組み、はじめに水分解という新しい科学、技術が堅実に建設されつつあり、その一翼をになっているという誇りと努力のし甲斐を思う。

なお、ヨコハマサイクルの初期のモデルとしてのヨコハマ・マーク4が1981年3月から開かれている神戸ポートピア博に展示され、太陽光を用いた水の分解として注目をあびた。

太陽光の高度利用による“多重混成水分解サイクル”の研究を始めて、11年になるが、水の分解が、如何に難しい課題であるかを、つくづく感ずる。

然し、太陽光の多重利用による水分解の基本的知識は、どんどん蓄積され、新しい事実が定性的、定量的に明らかにされた。

これは、将来のエネルギー問題に対して、大きな潜在的なパワーとなりうるものと思われる。

横浜国立大学における水分解の研究・経過の概要

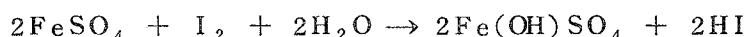
1972年度、横浜国立大学工学部に低温工学研究室を設置するため献身的努力を尽したが、単に物性研究用冷媒としての液体ヘリウムの製造のみでなく、特にエネルギーへの応用としての超電導の研究、LNGや液体水素の研究という面にも比重を置くことにした。

とりわけて液体水素が燃料としての適応性に優れていることに気付き、「物性」誌に「あすのエネルギー・液体水素」という論文を草した。1972年の初頭に書かれたこの論文は、わが国における「水素エネルギー」に関する最初のものであった。

1973年に入ると、エネルギー問題は環境問題、とくに、大気汚染と石油利用の相関が大きく採上げられてきた。「サイエンス誌」に発表した「水素によるクリーンエネルギーシステム」は、たまたま、D.

P. グレゴリーの Scientific American の水素エネルギーに関する論文と同一時期になり、わが国の有識者の強い関心を惹いた。1973年の10月には中東戦争がおき、アラブ側はオペックの石油戦略をその儘武器として戦い、自由世界に「エネルギー・ショック」を起した。

1974年には、エネルギー問題の重要さが官民挙げて強調され、4月にはニクソン教書が出された。これに呼応するかの如く、通産省工業技術院では「サンシャイン」計画の立案が行われ、9月に発足した。サンシャインの一つの柱になった「水素エネルギー（水からの水素製造）」には横浜国立大学も私どもの発見になる光化学、熱化学ハイブリッドサイクルをひっ下げて協力することになった。このサイクルはヨコハマ・マーク3とよばれ第一段の主要光化学反応としては



を使うものである。しかし、沈殿物水酸化第二鉄の物性が複雑であり、かつ、この熱分解（250℃）によって硫酸第一鉄、水、酸素を生ずるという理想反応だけでなく硫化鉄などサイクルしない化合物を生ずる可能性も強く、研究開発には相当長期の期間が必要なが考えられ、ベターなサイクルの探究が求められた。

1975年になると、いわゆるヨコハマ・マーク5（本文参照）の優位性が確認され、サンシャイン参加はマーク5で行うことになった。マーク5は光化学反応と電気分解のハイブリッドであるが、太陽光をエネルギー源とする基本線として評価すれば、光エネルギーを使った残りの太陽光を電気エネルギーに変換する手段として何を選ぶかにもよるが、熱電気変換（5%くらい）、タービン発電（20%ていど）と大きくはない。そこで、熱電気変換を使い、95%の余熱を熱エネルギーとして沃化水素の分解に用いることにし、電解は硫酸鉄の分解にのみ利用するというアイディアが生まれた。これはヨコハマ・マーク6（本文参照）とよばれ、光化学、熱化学、電気分解の三段ハイブリッドサイクルである。

1976年には、ヨコハマ・マーク6の要素反応に関する研究が進み、基本的なことは、一般的なことは各種の国際会議で発表された(1)～(6)。このほとんどのものは招待講演であり、太陽光利用の現状としては最大効率のものという世界的評価が定いつつある。

ヨコハマ・マーク6の理想の場合、水分解に要する68.3 kcal/molの中、光エネルギーで10.8 kcal/mol、半導体熱電気発電の電力で19.7 kcal/mol、余熱で37.8 kcal/molをまかなう。

一方、一部の化学関係の人から、水分解の機構が複雑すぎはしないかという批判が寄せられたことがあるが、機能の優れている割には機械としては最も故障率の少ない単純なものである。

また、生成水素の経済性について論議するのは時期尚早であるが、太陽電池による太陽光電変換とワット単価で比較すると、半導体を含めて数分の一になる。

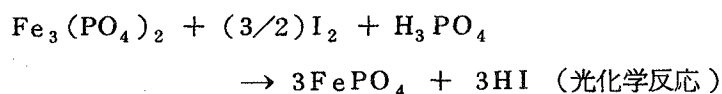
設備投資が他の利用法、例えば太陽熱発電の2倍になったとしても、効率や総合的（輸送・貯蔵・利用範囲）見地からの評価は2倍以上になっていることを注目しなければならない。

一方、三段ハイブリッドには、それなりの弱点もある。それは、光化学、熱化学、電気化学、それぞれの難しい点を含むことで、他の機関で推進されているこれらのプロジェクトと密接に関連する。

今後のヨコハマ・マーク6の開発計画としては光照射の下で電解し、生成物を熱分解するという植物機能に近い高級なシステム科学の開拓を考えている。

さらに、現在ヨコハマ・マーク6の電解過程の複雑さをとり除くべき改良サイクルについて検討しており、1981年から導入し検討をはじめた。

1981年には80年に検討を開始していたマーク7について一応の見通しをうることができた。マーク7の特徴は、従来、各研究所で開発されてきた沃土——硫黄サイクルの欠点である沃化水素が水溶液中で生成することを改良したものである。このため媒体にリン酸を用いて、



をkey reaction とする。沃化水素はリン酸に溶けず、150℃以上では、得られた沃化水素はほとんど気相で、当初のアイデアの正しいことが立証された。また、この光化学反応は光の強度の増大と温度の上昇にともない、効率を20%以上にできることもわかった。

1982年になると原油の需給がゆるみ、OPECの石油公式価格も\$51/bℓの値下げになった。石油税を財源とする特別会計も石油の需要減からひっ迫し、当然ながら、サンシャイン計画の推進も重点選択を迫られることになった。水素エネルギーは2次エネルギーなので「緊急」な領域から除外されやすい一面をもつが、アメリカの政策でみられるように、環境問題・国防関係のエネルギー問題とからんで、必ずしも、重点から外されていない。

横浜国大のマーク7の開発も、大型のフレネル集光システム(キセノン光源を含めて)の完成をまって、高光束密度照射による効率の高い光化学反応過程や全体のシステム制御を中心に、より一そうの努力を重ねてきたが、長い間の工業技術院のご支持に報いるように、今、一段の成果を得べく研究を重ねる所存である。

1983年度には光化学反応プロセスを効率を大きくするには照射光束密度を大きくし、かつ、溶液の温度を媒体中の諸イオン濃度条件によって決めることなどを明白にした。また、次の段階として光照射型電解セルの実験を開始した。

ヨコハマ方式の化学的検証は着々と出来つつあるが、最大効率を如何に実現させるか、また、応用システムの組立てなど今後に残る問題も多い。

1984年度は、マーク7の化学生成物の中HIが気体として溶液外へ放出される率をガスクロマトグラフィーで、詳細に調べた。マーク7は溶媒にリン酸を用い、これがHIを溶かさないというメリットを標榜していたのであるが、今年度の研究では、これは必ずしも正しくないことが明白になった。

気体として放出される量の割合は $\sim 10^{-3}$ 程度で、大部分は水に溶けていることがわかったからである。

従って、マーク7もマーク6も、その優劣は、いかにして、水に溶けているHIを単離しやすいにかかっていると言える。

1985年度の研究は電解系を中心に開発することを目論み、太陽電池と水電解を結合するシステムの最適制御を詳細に研究した。とりわけ、シミュレーションによって、太陽エネルギーの入力の変動による電池・電解槽系の直・並列切換えのシステムは徹底した追及を行った。

また、SPE（固体高分子電解質）電解槽を自らの手で製造し、これを用いて比較的性能の良好な電解槽を製作した。

一方、液体の光化学反応プロセスにおける量子収率の理論的検討も行ったが、水溶液系における沃素イオンの密度、鉄イオンの密度が小さく、溶液系を実用化するためには、溶質を濃密化し、それに相応した強い光と高い温度が必要であるとの結論に達した。然し、装置、装置材料の面などでの困難を考えると、効率をぎせいにしても、数%～30%くらいの濃度（集光の必要あり）に抑えねばならない。

今後、定常的に光化学反応系の実用化を念頭に研究を推進していきたい。

なお、1986年、オーストリーのウィエナで第6回世界水素エネルギー会議が開催されるが、そこで太田はヨコハマ、サイクルの詳細な量子化学的理論とこれまでの実験の解析を発表したいと考えている。

1986年度末までの主要な発表

- (1) Photochemical Splitting of Water by the Solar Energy, Proc. 9th Int. Energy Conv. Eng. Conf. Sep. 26, P. 317(1974).
- (2) Water-Splitting System Synthesized by Photochemical and Thermoelectric Utilization of Solar Energy, Proc. 10th Int. Soc. Energy. Conv. Eng. Conf. Aug. 18, P. 772(1975).
- (3) Water-Splitting System Synthesized by Photochemical and Thermoelectric Conversion of Solar Energy, Proc. WHEC Conference, Mar. 1, 3A-19(1975).
- (4) Photochemical and Thermoelectric Utilization of Solar Energy in a Hybrid Water-Splitting System, Int. J. Hydrogen Energy, 1, 113(1976).
- (5) Water-Splitting System Synthesized by Photochemical and Thermoelectric Utilization of Solar Energy, American Chemical Society, Centennial Symposium, Apr. 5(1976). New York.
- (6) Hydrogen Production Using Solar Radiation, Int. J. Hydrogen Energy, 1, 255(1976).
- (7) Solar Beam-Assisted Electrolysis Applied to Yokohama Mark 5&6, The 2nd WHEC Conference, Aug. 21, 1978, Zurich.
- (8) Separation of Hydrogen from Hydrogen Iodide, Iodine, and Hydrogen Gas Mixture by Thermal Diffusion Column, The 2nd WHEC Conference, Aug. 21, 1978, Zurich.
- (9) Water Splitting System by Solar Ray-An Advanced Chemical Conversion Technology of Solar Energy (Dense System). ACS/CSJ Chemical Congress INDE 36 (1979). Hawaii.
- (10) The Photochemical Reaction Applied to a Multiplly Hybrid Water-Splitting System, Int. J. Hydrogen Energy, 4, 225(1979).
- (11) Energy Conversion Efficiency of High Dense Photochemical System of Fe-I. Hydrogen Energy Progress (The 3rd WHEC Conference), June 24 (1980), Tokyo.
- (12) Theory of Photochemical Conversion Efficiency of Fe-I System, Bull. Fac. Eng. Yokohama Nat. Univ. 29, 71(1980).
- (13) Water-Splitting Chemical Cycle by a Dry HI-System (YOKOHAMA MARK 7), May 20(1981), San Francisco, CAL.

- (14) Water-Splitting Chemical Cycle by a Dry HI-System
(YOKOHAMA MARK 7). Continued, Dec. 14(1981), Miami, FLA.
- (15) Hybridized Water Splitting with Phosphoric Acid Medium
IUPAC 28th Congress, Aug, 19(1981), Vancouver, B.C. Canada.
- (16) Solar-Hydrogen Energy System Model Applied to Isolated Island.
Int, J. Hydrogen Energy 8, 163(1983).
- (17) Hybridized Hydrogen Production System with Fe-I Photochemical
Reaction in the Concentrated Phosphoric Acid, Int. J. Hydrogen
Energy 9, 563 (1984).

1986年3月

太 田 時 男
Tokio OHTA

研究担当者氏名

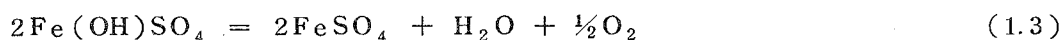
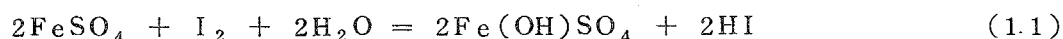
氏 名	所 属
太 田 時 男	電子情報工学科
高 橋 正 雄	物質工学科
若 尾 法 昭	物質工学科
関 口 隆	電子情報工学科
田 川 博 章	環境科学研究センター
朝 倉 祝 治	物質工学科
太 田 健 一 郎	物質工学科
神 谷 信 行	物質工学科
谷 生 重 晴	物質工学科

第 1 章 概 要

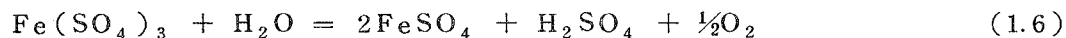
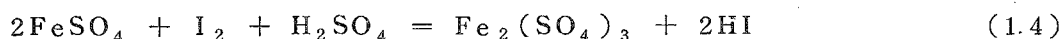
1.1 従 来 の 経 過 ・ 成 果

1.1.1 57年度までの成果概要

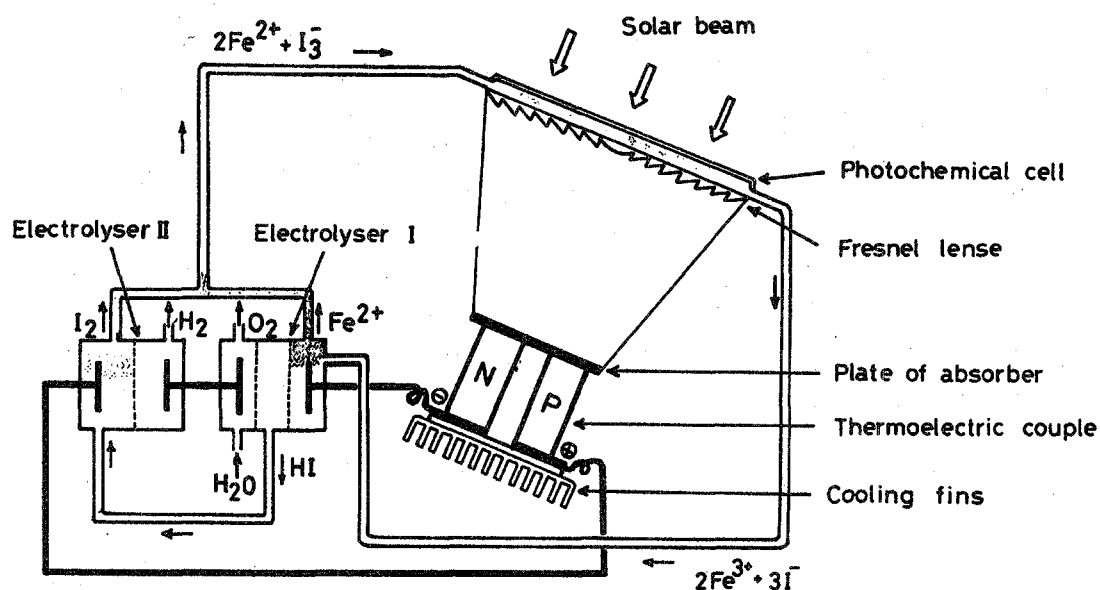
49年度に鉄—ヨウ素系の光化学反応およびそれにひき続く熱化学反応を用いて水から水素と酸素を製造するサイクルを提案し、基礎的研究を行った。ここに提案したサイクルはヨコハマ・マーク3と呼び、以下の反応より成っている。



(1.1)は光化学反応、(1.2)、(1.3)は熱化学反応である。光化学反応によるHIの生成、単離および熱分解による H_2 、 I_2 の確認を行った。この方法では $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ の単離、熱分解が困難で50年度では以下の反応を含む改良サイクルを導入し、検討してきた。

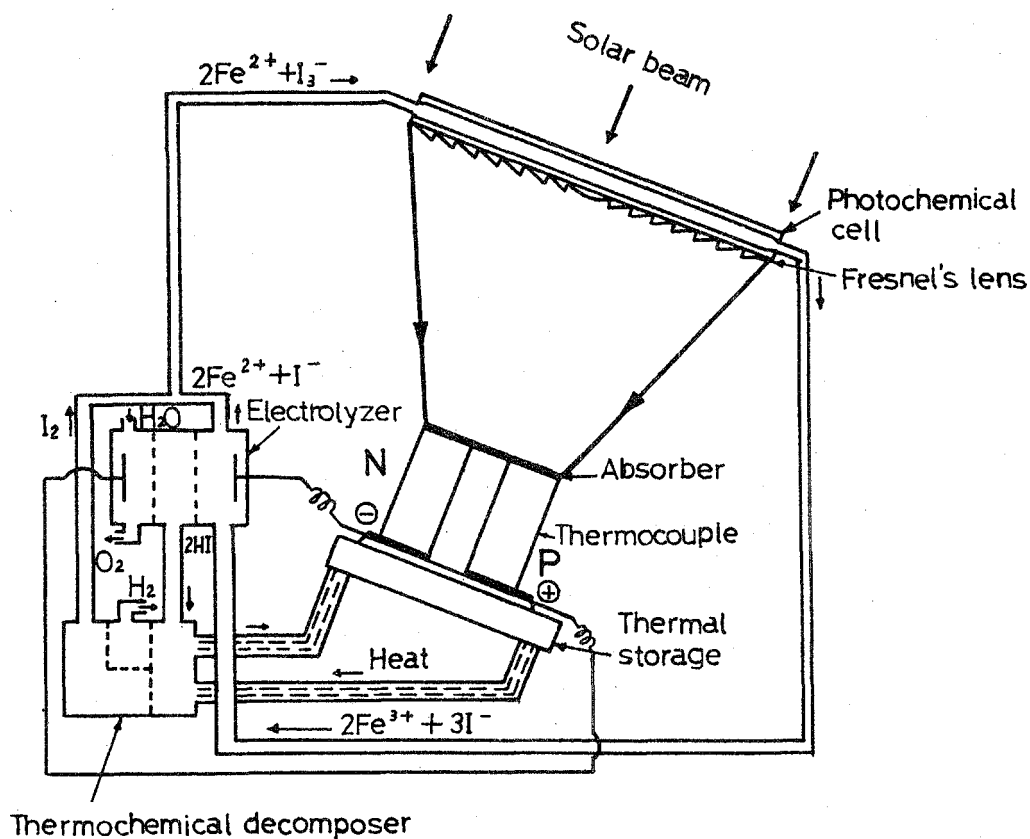


ここで(1.4)は光化学反応で(1.5)、(1.6)は電解反応である。(1.6)の電解反応にはカソード室、中間室、アノード室からなる電解槽Ⅰを、(1.5)の反応にはカソード室、アノード室からなる電解槽Ⅱを使った。光化学生成反応物は電解槽Ⅰのカソード室へ送り込まれ、光化学反応で生成された Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する。この際対イオンであるヨウ素イオンはアニオン交換膜をとおして中間室へ送られる。一方アノード室では水分子が酸化され、酸素を発生させて H^+ を作り、これがカチオン交換膜をとおって中間室に送られ、中間室でHIを単離することができる。HIの分解には電解槽Ⅱを使い、カソードで水素をアノードでヨウ素を生成させ、全反応をとおして水から水素と酸素を作ることができた。このサイクルをヨコハマ・マーク5と名付けそのフローシートを第1.1図に示す。



第 1.1 図 ヨコハマ・マーク 5

H I の分解には熱分解、光化学分解もあり、分解に必要な自由エネルギーが小さいことを考えると廃熱も利用できる熱分解も有利な方法であり、熱分解と分離を同時に行う熱拡散分離法の導入も試みた。熱分解生成物である H_2 と I_2 は質量差が大きく、熱拡散法による分離は有利である。H I の分解に熱化学法を取り入れたのはヨコハマ・マーク 6 と呼ばれそのフローシートを第 1.2 図に示す。



第 1.2 図 ヨコハマ・マーク 6

光化学反応による光エネルギーから化学エネルギーへの変換については電気化学的な計算法をとり入れて調べた。すなわち溶液にとけている鉄イオン、ヨウ素イオンのレドックス電位をそれぞれ E_1 , E_2 とすると光照射前には溶液は平衡状態にあるから $E_1 = E_2 = E_{eq}$ であり、光照射により反応が進むと E_1 は貴に、 E_2 は卑にシフトするためレドックス電位に差を生じ、その差 $\Delta E = E_1 - E_2$ が変換し、化学エネルギーとして貯えられた量であると考えることができる。標準状態で考えると $\Delta E^\circ = 0.235 \text{ V}$ になり ΔG° になおすと 10.8 kcal になる。 E_1 , E_2 はネルンストの式で溶液中のそれぞれの濃度と結びついており、実験値をあてはめてみると約 $7 \sim 8 \text{ kcal}$ の値が得られている。

ヨコハマ・サイクルの効率を理論的に解析した。電解過程における電力の供給を熱発電の効率の低さからくる電力不足で全体のマッチングがとれなくなるため、外部電力を供給してサイクル全体を動かす必要が生ずる。この際反応 (1.5), (1.6) の両方とも電解で行うマーク 5 よりも (1.5) の過程を廃熱等で行うマーク 6 の方が効率はよく、外部電力、外部熱の供給を考慮した総合効率は $34 \sim 36\%$ となった。

I_2 濃度が $3 \sim 30 \text{ mM}$ のものについては理論的に導かれた効率の関係式に従い温度、光強度の上昇にともない効率の上昇を見た。 I_2 濃度を 0.1 M 以上にするには光強度をさらにあげる必要があり、屋内実験には 1 kW キセノンランプを光源とし、凹面鏡とフレネルレンズで集光し、太陽光の 40 倍程度まで上げ反応率を $60 \sim 80\%$ まで上げることができた。太陽光を用いた屋外実験には既設マーク 5 の光ファイバーを取り付け、高輝度光の伝送の実験を行った。集光太陽光の光ファイバーへの入射角によって入射効率は大きく影響され、入射角 20° では光ファイバーによるエネルギー伝送は 80% にもおちることがわかった。しかしファイバー先端に凹レンズをとりつけることにより入射角を低下させることができ伝送の効率を 93% 程度まで上げることができた。照射面の光強度はさらに高めることができる。

熱拡散法による HI の分解と分解生成物の分離については 50 年度から導入し検討を行ってきた。HI の分解では H_2 と I_2 が生成されるが、 H_2 と I_2 および未反応の HI とは質量差が非常に大きいため熱拡散による H_2 の分離は効果的である。しかし HI は非常に腐食性が強いので、まず He - Ar, H_2 - Ar のように質量差の大きな反応性を伴わない混合ガスを用いて分離を行った。

次に純 HI 気体を熱拡散塔に導入したところ、 H_2 を分離する実験は分離反応と分離効果のいずれについても効果的であることがわかった。分解反応については熱拡散塔の加熱管温度 100°C , 冷却管温度 25°C , 原料流量 0.018 mol/hr という条件の下で、反応速度定数は約 $8 \times 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ になった。この値は I_2 の逆昇華がないと仮定したときの 100°C における静止系の反応速度定数 $15 \times 10^{-15} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ に比べると非常に大きな値であり、その理由は冷却管壁への I_2 の逆昇華による分解促進効果に加えて、 H_2 の速やかな分離移送等によると考えられる。分離効果についても上記の条件の下で分離係数が数十に達し、この値は濃縮部からの取出し流量と原料流量との比を小さくすることによって、更に大きくすることがわかった。しかし、反応を伴わない系 (H_2 - Ar 混合気体系) に比べると、分離効果は必ずしも満足のゆくものではなかった。その原因は I_2 の冷却管壁への逆昇華によ

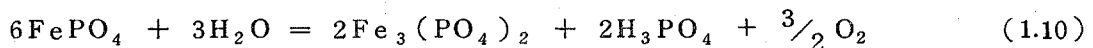
って塔内の自然対流が層流ではなく乱流になるからである。従って分離効果を反応を伴わない系と同じように高めるためには加熱管温度、冷却管温度を高くしなければならない。ところで、これらは純HI気体を用いた実験結果であり、ヨウ素を用いたサイクルでは一般にHIと水との混合物が得られる。低濃度のHI水溶液を蒸留すると57wt%の共沸混合物が缶出液として得られ、これ以上の濃度のHIを得るには別の方法を探らねばならない。

HI-H₂O共沸混合物の気相での分解実験を、10%白金・アスベスト触媒を使用して行ったところ、容易にH₂を検出することができた。従って共沸混合物の気相状態での分解分離には充填層型熱拡散塔を使用し、充填物に触媒を担持させる方法を探れば分解と分離の両方に効果が期待できると思われる。そこで、充填層型熱拡散塔の分離効果について、2種類の塔を用いて温度差、壁間距離の影響を調べた。反応を伴わない系では、これまで空塔型に比べ充填層型の方が分離効果が良くなると言われて来たが、壁間距離が非常に大きく分離効果に影響を及ぼすことがわかり、分離効果を高めるためには、充填層型よりも触媒反応塔を持った空塔型の方が良いことがわかった。また、充填塔型は熱エネルギーの無駄が多くこの観点からもあまり良くないことがわかった。

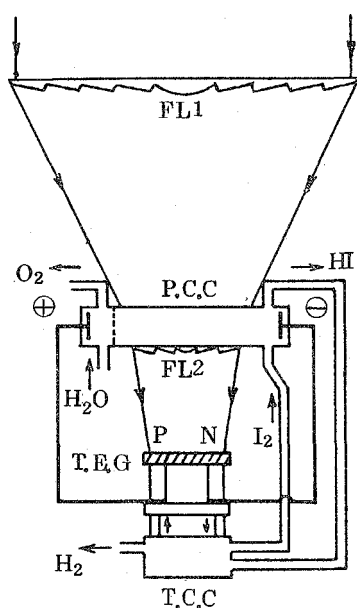
このようにして、熱拡散分離法の研究は所定の成果を得ることができたため、55年度までこの研究を終えた。

昭和49年から55年まで水溶液を使った水素製造サイクルを調べてきたが、一段目の光化学反応によるHIの生成に際してHIが希薄水溶液として得られることや、反応液からHIを単離する、やや複雑な電解槽の導入等難点を含むことがわかったので濃リン酸のような水分の少ない媒体を用いて反応を行うことを試み、56年度以後濃リン酸系での反応を検討してきた。

この反応は次式に示すように本質的には今までのサイクルと同じである。



(1.8)は光化学反応、(1.9)は熱化学反応、(1.10)は電解反応である。光照射下120℃以上では(1.8)の反応で生じたHIは蒸気として系外へ除かれるため、反応生成物であるFe³⁺の電解還元には水溶液のような複雑な電解槽は不要で、比較的容易にFe²⁺にもどすことができる。この際アノードでは酸素の発生がおこる。HIは熱分解反応で分解分離し、H₂を回収しI₂をもとの系にもどす。光化学反応による光エネルギーの貯蔵量は約10kcal/molであり、硫酸系の場合とほぼ同じ値であることがわかった。このサイクルをヨコハママーク7と呼び、このシステム図を第1.3図に示す。



- FL1, FL2 : Fresnel lense
 P. C. C. : Photochemical cell
 T. E. G. : Thermoelectric generator
 T. C. C. : Thermochemical cell

第1.3図 ヨコハマ・マーク7のシステム図

光化学反応をくわしく調べるため I_2 濃度を 50 mM 程度までの範囲で I_2 の反応量, 反応速度, 反応率, 効率等をもとめた。リン酸濃度 50%, 85% を用いた時の光化学反応の総括的活性化エネルギーおよび逆反応の活性化エネルギーを求めたところ 4.4, 7.7 kcal/mol および 17.7, 34.4 kcal/mol となり逆反応の活性化エネルギーは硫酸系の値 15 kcal/mol にくらべてかなり大きくなっている。これはリン酸の粘度が低い温度の時ほど大きく反応の抵抗になっているのに, 温度を高くするにつれて粘度は低下し, 反応がおきやすくなるためと思われる。反応によって蓄積されるエネルギー ΔQ_{pc} は温度上昇にともないより短時間で最大値をとる。25℃で 60s 程度のものが 70℃ではわずか 1 s で最大値に達している。照射光の光密度と反応速度, 蓄積エネルギーの関係は一次に比例し, 光強度を大にする程反応を促進していることがわかった。

さらに光化学反応 (1.8) による光エネルギーの変換量を高め, 電解反応 (1.10) の効率をよくするために, Fe^{3+}/Fe^{2+} , I_3^-/I^- 系のリン酸溶液中の電気化学的性質を調べた。光化学反応で貯えられるエネルギーは

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha^2}{\beta^2} \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \frac{\gamma_{I^-}{}^3 [I^-]^3}{\gamma_{I_3^-} [I_3^-]} \quad (1.11)$$

で与えられる。ここで α , β は Fe^{3+} , Fe^{2+} の活量係数で α/β が大きいほど同じ反応率を考えた場合, エネルギー貯蔵量は大きくなる。 α/β はリン酸濃度が高く, 又温度が低い場合には小さな値をとり, 85% リン酸 25℃では 10^{-7} 程度であるが, 100℃では 10^{-6} 近くまで上昇し, 硫酸系の値に近づくことがわかった。

次に電解反応に重要な交換電流密度を回転電極を用いて調べた。電極材質として用いた白金, 炭素については鉄イオンの酸化還元反応が比較的はやいため, 鉄イオンの電極上への供給を十分はやく, 又, 一定にして調べることが必要となり, ここでは回転電極を用いて検討した。回転数を 500 ~

2000 rpm と変化させ物質輸送の項を取り除く方法を取り交換電流密度をもとめた。Pt, C, Au 電極で 45℃ ではそれぞれ 35.8 mA cm^{-2} , $22.9 \mu\text{A cm}^{-2}$, $0.92 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Fe^{3+} , Fe^{2+} ; 0.05 M, 30% $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ aq.}$ の場合) となった。それぞれの電極について活性化エネルギーは Pt で 13.9 kJ mol^{-1} , C, Au で 5.0 kJ mol^{-1} であった。

一方、光化学反応の光源として太陽光を使うことになると太陽光強度の変動にあわせた最適制御を行う必要があり、太陽光強度変動をステップ波、パルス波、正弦波で仮定した場合の制御をモデル法で行い、ディジタルシミュレーションの結果を得た。セル内をいくつかの部分に分割するモデル法では分割数を多くすれば反応をより正確に把握することはできるが、演算時間がかかりすぎる等の問題が生じ、これらのことから分割数 5 程度が最もよく、溶液流速の応答性もエネルギー変換の利用率もよいことがわかった。

1.1.2 59 年度成果概要

58 年度までに検討した、鉄イオン、ヨウ化物イオン等の活量係数(比)を求め、光化学反応による系の自由エネルギー変化量 ΔG_{pc} および蓄積エネルギー ΔQ_{pc} を求めた。

実験例としては 5.0 W cm^{-2} の光照射を行なった時、セル面積 0.5 cm^2 , セルの厚さ 0.1 cm のセルで $\Delta G_{pc} = 10.7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ の自由エネルギー変化と $\Delta Q_{pc} = 1.15 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ の蓄積エネルギーが認められた。これから、 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \%$ と低い値が得られたが、これは室温での値であり、高温、高強度下では高い値が期待できる。

光照射電解槽の実験は HI の熱化学的分離と電解による分離について調べた。HI は強酸性であるため、リン酸濃度を高く、温度を高くしないと遊離しないため、光化学反応の反応のしやすさと相反する条件となっている。このため熱による分離だけでなく電解による HI の分離の実験もあわせて行い、所定の成果を得た。

光化学系、電解系の混成系ではダイナミックマッチング条件を考慮してシステム構成しなくてはならず、多種量同時計測システムが有効であることが明らかとなった。

1.2 60 年度成果概要

光化学反応の蓄積エネルギー並びに効率に大きな影響を与える、鉄系・ヨウ素系の活量係数比を求める実験をひき続き行ない、得られたデータを用いて、光照射型電解槽により光化学反応と電解反応を同時に進行させる最適条件の検討を行った。光強度 $5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 温度 25°C の時、光化学反応の効率は約 0.3% と得られた。光化学反応そのものは温度上昇とともに速くなるが逆反応も速くなるため相対的に温度上昇とともに効率は低下する傾向にある。

ヨコハマ・マークワの様な、多段ハイブリッド・サイクルにおける水分解を考える場合、それぞれの段階での反応が同程度に進み、反応生成物の過不足を起さない様にすることが必要である。又、各反応に対するエネルギーを ΔG_i , 入力されるエネルギーを W_i , 効率を η_i とすると、

$\eta_i \cdot W_i = \Delta G_i$ が成立しなくてはならない。このことは各段階で生成される物質の生成速度 ΔP_i がそれぞれ等しいということである。

$$\Delta P_1 = \Delta P_2 = \Delta P_3 \dots\dots\dots = \Delta P_n$$

$$\frac{\Delta G_1}{\eta_1 \cdot W_1} = \frac{\Delta G_2}{\eta_2 \cdot W_2} = \frac{\Delta G_3}{\eta_3 \cdot W_3} = \dots\dots\dots = \frac{\Delta G_n}{\eta_n \cdot W_n} = 1$$

これまで明らかとなったデータを用いて上式により、システムのマッチング条件を考慮し総合的な検討を加えた。

5・9年度、温度・光密度・ I_3 の吸光度等を同時計測する多種量同時計測システムを設計・製作したが、実行速度の速い高級言語（C言語）コンパイラを導入することにより、よ

短いインターバルにおける同時計測を可能とした。

1.3 49年～60年の研究開発

49年から60年にわたって行った研究の流れを下图に示す。

テーマ	49年	50年	51年	52年	53年	54年	55年	56年	57年	58年	59年	60年
光化学反応の研究	$\text{Fe}^{2+}-\text{I}_3^-$ 系光化学反応の定性的検討	反応機構の研究	反応機構の研究、最適条件の検討					無水媒体を使った光化学反応の効率の検討	Fe, I_2 のリン酸中における挙動の研究	光化学反応によるエネルギー変換最適制御	同左継続実験	同左継続実験
光化学反応・反応生成物の単離・分離	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ の単離	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成条件検討										同時多種測定 シミュレーション 院院
電解法導入		電解による Fe^{3+} の還元とHIの分離	電解の基礎的研究	電解の基礎的研究	電解槽実験				電極反応の検討	電解基礎実験	電極材料検討	
HIの単離・分離 分解生成物の分離	熱分解・光分解の定性的試験	熱拡散分離法の検討	熱拡散分離法の試験研究	改良型熱拡散塔の製作実験	同左実験と効率の向上 共沸混合物を使った実験	同左実験	連続運転用の熱拡散塔の試作					
サイクル全体の検討	マーク5の理論効率の計算	マーク6の理論効率の計算	ハイブリッドサイクルの設計のためのデータ集積	同左	ハイブリッド化への実験 ・光照射型電解槽の試作	集光型光照射電解槽の実験	同左実験と屋外実験	無水媒体下での反応データ集積	同左	同左	光電気化学反応槽検討	総合評価

第 2 章 光化学反応と蓄積エネルギー

2.1 光化学反応系の蓄積エネルギー

ヨコハママーク 7 の光化学反応は溶液中のイオン式



として表わされる。このとき鉄系，ヨウ素系の酸化還元電位は，ネルンストの式により，次の様に与えられる。

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]^2}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]^2} \quad (\text{V}) \quad (2.2)$$

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0.536 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{I}_3^-} [\text{I}_3^-]}{\gamma_{\text{I}^-}^3 [\text{I}^-]^3} \quad (\text{V}) \quad (2.3)$$

$\gamma_{\text{Fe}^{3+}}$: Fe^{3+} イオンの活量係数, $[\text{Fe}^{3+}]$: Fe^{3+} イオン濃度

光照射前，暗所においては，式 (2.1) の反応式は平衡状態にある。このときは平衡条件

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$$

が成立する。

この後，光を照射することにより，式 (2.1) は，右辺へ反応が進み，式 (2.2) は正方向，式 (2.3) は，負方向へ電位が変化する。従って，

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} \\ &= 0.235 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}^2 \gamma_{\text{I}^-}^3 [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}^2 \gamma_{\text{I}_3^-} [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]} \quad (\text{V}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

なる電位差を生ずる。この ΔE に相当するエネルギーをもって系の吸収したエネルギー（蓄積エネルギー）とすると，蓄積エネルギー ΔG_{pc} は

$$\Delta G_{\text{pc}} = 2F \cdot \Delta E \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2.5)$$

F : ファラデー定数

となる。（ただし，これは電位差 ΔE の系に於いて I_3^- が 1 mol 変化する際に取り出せるエネルギーに相当する。）

2.2 単位時間あたりの蓄積エネルギーと光化学反応の効率

本系においては、鉄イオンはサイクルされるので、 Fe^{3+} の生成量 ΔP ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)が、次段の電解反応において還元される Fe^{3+} イオンの上限となる。 H_2 1 molの生成には、 I_2 1 molの生成が必要であり、 I_2 1 molの反応に対しては、 Fe^{3+} イオンは2 molが対応する。従って、1 molの水を分解するシステムの、単位時間あたりの蓄積エネルギー ΔQ_{pc} ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)は Fe^{3+} イオンの生成量 ΔP を用いて

$$\Delta Q_{\text{pc}} = \Delta G_{\text{pc}} \cdot \frac{1}{2} \Delta P = F \cdot \Delta E \cdot \Delta P \quad (\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2.6)$$

となる。

又、 Fe^{3+} イオンの単位時間あたりの生成量 ΔP ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)は

$$\Delta P = \frac{\Delta C_{\text{Fe}^{3+}} \cdot S \cdot \delta}{\tau} \times 10^{-3} \quad (2.7)$$

S (cm^2) : 光化学セル表面積

δ (cm) : 光化学セル厚さ

τ (s) : 反応に要する時間

$\Delta C_{\text{Fe}^{3+}}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) : 反応後と反応前の Fe^{3+} イオン濃度の差

であり、光化学反応セルに入射する単位時間あたりのエネルギー W_{pc} (W)は

$$W_{\text{pc}} = a \phi S \quad (\text{W}) \quad (2.8)$$

a : 入射光スペクトルのうち、光化学反応に使われるスペクトルの割合

ϕ ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) : 入射光密度

となるので、光化学反応の効率 η_{pc} は

$$\eta_{\text{pc}} = \frac{\Delta Q_{\text{pc}}}{W_{\text{pc}}} \quad (2.9)$$

となる。

2.3 実験値の検討

従来、光化学反応により系が吸収したエネルギーを求めるにあたり、酸化還元電位を表わす式

(2.4)における活量係数は

$$\frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} \left(\frac{\gamma_{\text{I}_1^{-3}}}{\gamma_{\text{I}_3^{-}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a}{b} \quad (2.10)$$

とにおいて、次の様に求めてきた。

- (1) ランベルト=ビールの法則を適用して、透過度の比から光化学反応開始時の $[I_3^-]$ を求める。
- (2) $[I_3^-]$ の値から、式 (2.1) の関係を用いて 開始時の $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[I^-]$ を求める。
- (3) 反応開始時には、暗平衡が成立し、酸化還元電位は 0 として、

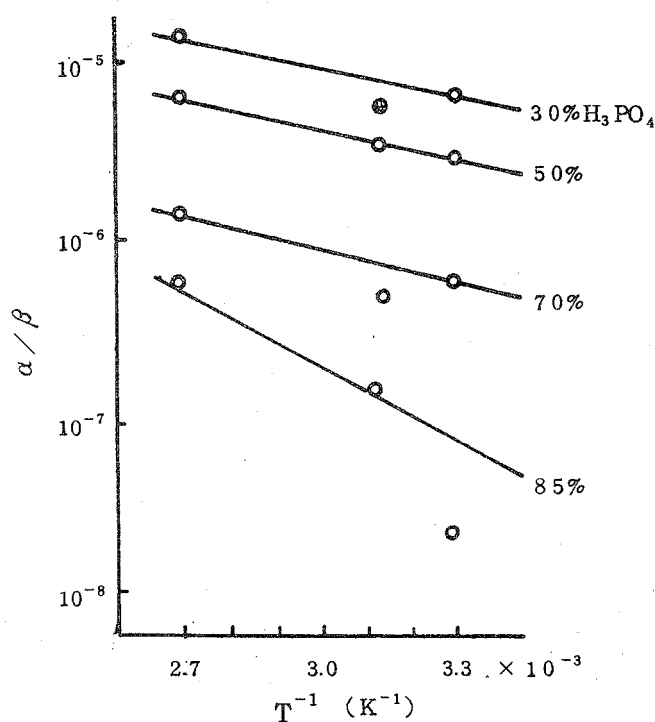
$$0 = 0.235 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3}{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{b} \quad (2.11)$$

より、 a/b の値を求める。以下この値は変化しないものと仮定する。

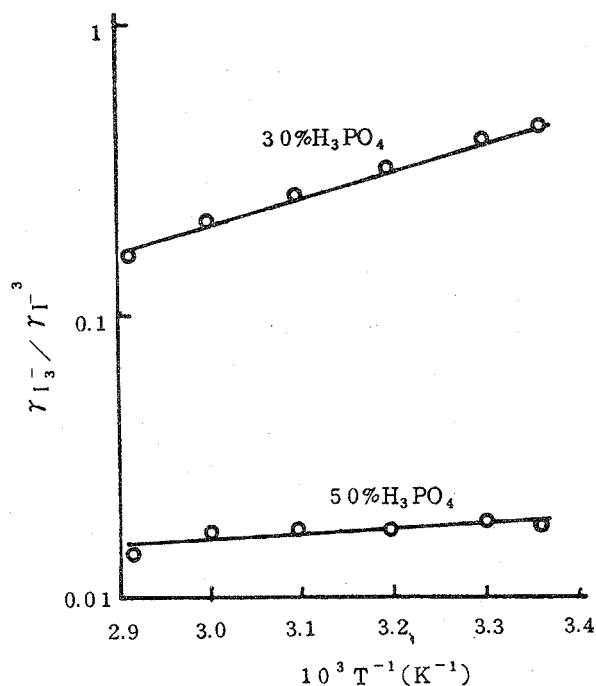
- (4) 各時刻での $[I_3^-]$ を測定し、他の 3 つのイオン濃度を求め、式 (2.4), 式 (2.5), 式 (2.6) によって、 $\Delta G_{pc} (kJ \cdot mol^{-1})$ と $\Delta Q_{pc} (kJ \cdot s^{-1})$ が求まる。

この方法では、暗平衡時に求めた a/b の値が実験を通して 変化しないという仮定の妥当性が問題となり、これまで、リン酸溶液中での鉄イオン、ヨウ素イオンの活量係数を直接測定する実験を通して両イオンの挙動についての研究を行って来た。

本系の様な濃厚溶液系でのイオン挙動については、確立した理論、実験方法が無いため、まだまだ、データの蓄積、再現性においては乏しいが、第 2.1 図、第 2.2 図、第 2.3 図に示される様な結果を得ている。



第 2.1 図 鉄イオン活量係数比
 $\frac{\gamma_{Fe^{3+}}}{\gamma_{Fe^{2+}}} = \frac{a}{b}$ の温度依存性



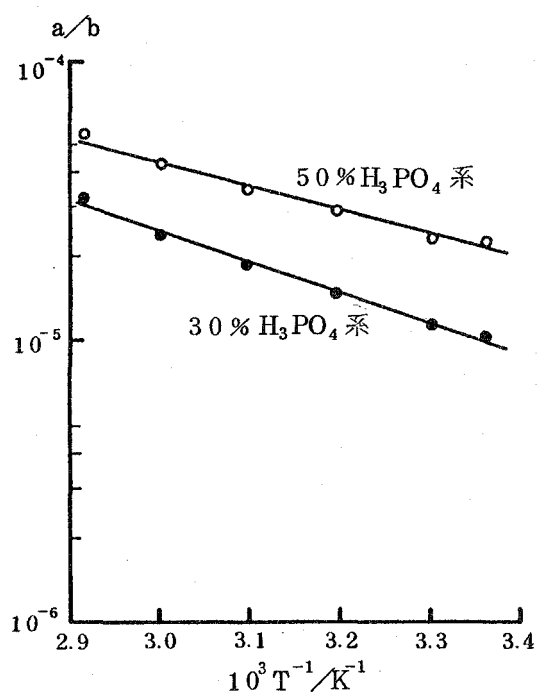
第 2.2 図 ヨウ素イオンの活量係数比
 $\frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I^-}^3}$ の温度依存性

本節では、この結果を用いて、改めて ΔG_{pc} の値を算出し、従来の値と比較し、実験値の検討を行なう。

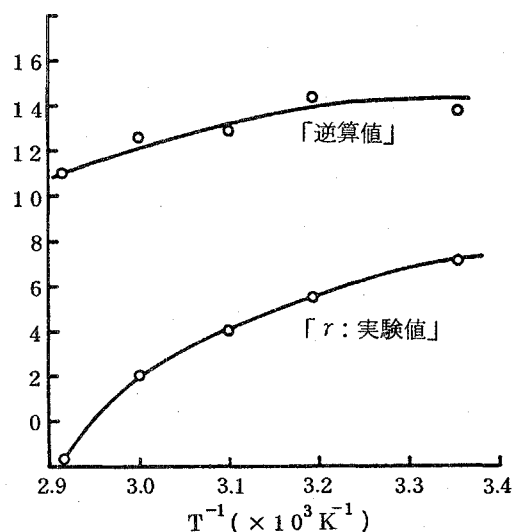
ΔG_{pc} を算出する式は、次の様に、3つの項からなり、それぞれ、標準起電力による項、各イオンの濃度による項、各イオンの活量係数による項である。

$$\Delta G_{pc} = 0.47F + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]} + 2RT \ln \frac{\alpha}{\beta} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{I}^-}^3}{\gamma_{\text{I}_3^-}}} \quad (2.12)$$

結果を表にしたのが、第2.4図である。(光化学反応の実験値としては第2.5図のデータを用いた。)これによると、第2.3図による a/b を用いた値(表における「 γ 実験値」)と、従来の算出法に習って、暗平衡時の酸化還元電位差を0とすることより求めた「逆算値」は、低温側で近づいているが、高温でのずれが著しい。本来両者は一致するはずであるから、「 γ 実験値」と「逆算値」のいずれか、あるいは両者の値に問題があることを意味する。



第2.3図 a/b の温度依存性



第2.4図 「逆算値」と「 r 実験値」との比較

このため、「逆算値」については、 I_3^- 以外のイオン濃度のモニタを行なうこと、「 r 実験値」については、引き続き鉄系・ヨウ素系の活量係数の測定を行い、データを蓄積することが、それぞれ必要である。

以上の議論より、 ΔG_{pc} の正確な値は、現時点では正しく求めることができないことが明らかになったが、25℃のときの ΔG_{pc} の「実験値」を用いて、 ΔQ_{pc} 、 η_{pc} を算出しておく。

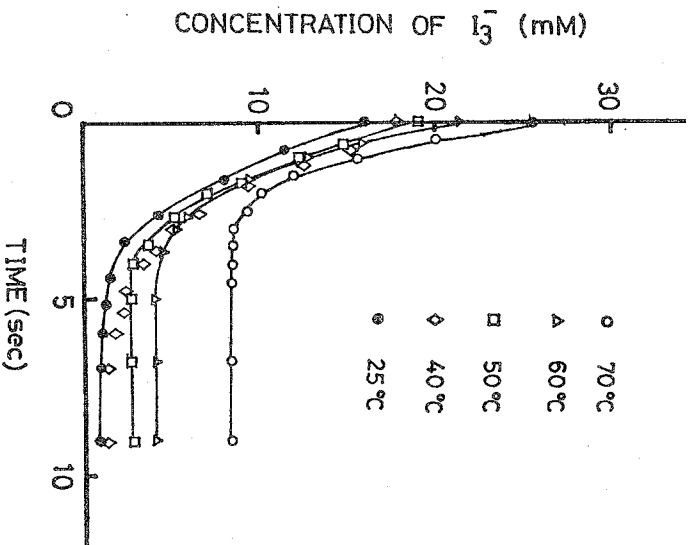
第2.3図より、光定常時までの反応時までの反応時間 $\tau = 34(s)$ 、又 $[I_3^-]$ の変化量が $15(mol \cdot dm^{-3})$ であることより、 $\Delta C_{Fe^{3+}} = 15 \times 2 = 30(mol \cdot dm^{-3})$ 。使用したセルの表面積 $S = 0.50(cm^2)$ 、セル厚さ $\delta = 0.10(cm)$ 、 $\Delta G_{pc} = 7.1 \times 10^3(J \cdot mol^{-1})$ として、式(2.6)、式(2.7)より

$$\Delta Q_{pc} = 157 \times 10^{-3} (J \cdot s^{-1}) \quad (2.13)$$

又、式(2.8)、式(2.9)より、 $\Phi = 5.0(W \cdot cm^{-2})$ 、 $a = 0.30$ を用いると、

$$\eta = \frac{\Delta Q_{pc}}{a \Phi S} = 0.21(\%) \quad (\%) \quad (2.14)$$

となる。



初期濃度

$$[I_3^-] = 10 m mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Fe^{2+}] = 40 m mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Fe^{3+}] = 80 m mol \cdot dm^{-3}$$

$$[I^-] = 500 m mol \cdot dm^{-3}$$

リン酸 50 wt% 溶液

入射光強度 $5.0 W \cdot cm^{-2}$

セル光入射面積 $0.5 cm^2$

セル厚さ $0.1 cm$

第2.5図 光化学反応実験例

$[I_3^-]$ の時間変化

第3章 ヨコハマ・マーク7のシステムとしての マッチング条件の検討

多段ハイブリッド・サイクルであるヨコハマ・マーク7における水分解を考える場合、それぞれの段階での反応が同程度に進み、反応生成物に過不足を生じさせないことが必要である。また、各反応に対して最低必要なエネルギー ΔG_i が決まり、この各反応に対して効率 η_i を見込んで加えるエネルギー $\eta_i W_i$ が ΔG_i に等しくなければならない。このことを式によって表わすと、各段で生成される物質の生成速度を ΔP_i （係数を含む）として次のようになる。

$$\Delta P_1 = \Delta P_2 = \dots = \Delta P_n$$

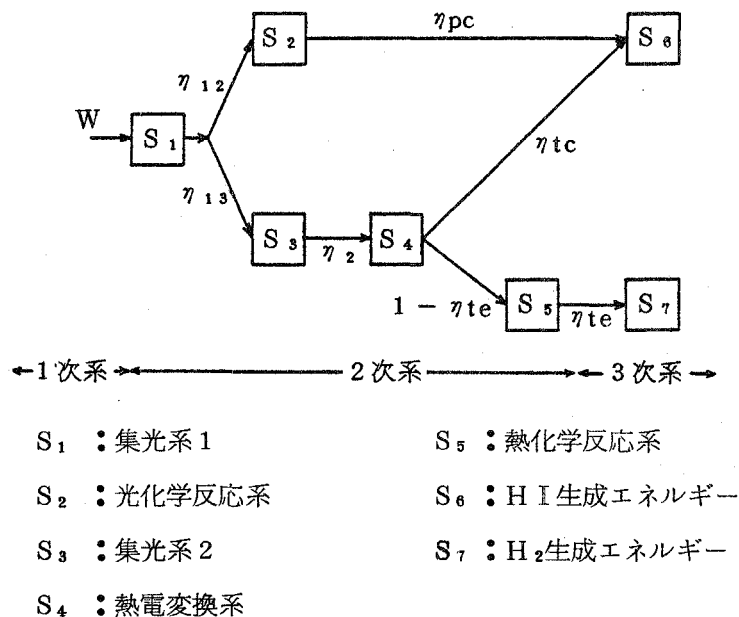
$$\frac{\Delta G_1}{\eta_1 W_1} = \frac{\Delta G_2}{\eta_2 W_2} = \dots = \frac{\Delta G_n}{\eta_n W_n} \quad (3.1)$$

本年度においては、上記2式の示す条件を実験結果より考察し、システムとしてのマッチングを検討してみた。

3.1 システムのエネルギーフローと効率

3.1.1 一般論によるシステム効率

ヨコハマ・マーク7のエネルギーフローを第3.1図に示す。入射太陽エネルギー W のうち、1枚目のフレネル・レンズを中心とする集光系1 (S_1 とする) を透過し、光化学反応系 (S_2) へ配分される割合を η_{12} 、2枚目のフレネル・レンズを中心とする集光系2 (S_3) へ配分される割合を η_{13} とする。光化学反応の効率を η_{pc} とし、光化学反応系で生成されたエネルギーは3次系 (S_6) へフローする。



第3.1図 ヨコハマ・マーク7のエネルギー・フロー 図

集光系2 (S_3) の透過率を η_2 とし、熱電変換系へ入ったエネルギーの一部は、効率 η_{te} で電化学的に H_2 生成エネルギーを作る。この目的系は、 S_6 である。また、熱電変換系 (S_4) の廃熱は熱化学槽へ送られ、ここで熱化学系 (S_5) として利用される。その効率が η_{tc} である。この熱化学的に生成されたエネルギーは3次系と考える。

3次系 S_6, S_7 の効率ベクトル $\oplus_6, \oplus_7$ は次のようになる。

$$\oplus_6 = \begin{pmatrix} \eta_{pc} \eta_{12} + \eta_{te} \eta_2 \eta_{13} \\ \eta_{pc} \\ \eta_{te} \eta_2 \\ \eta_{te} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \oplus_7 = \begin{pmatrix} \eta_{tc} (1 - \eta_{te}) \eta_2 \eta_{13} \\ 0 \\ \eta_{tc} (1 - \eta_{tc}) \eta_2 \\ \eta_{tc} (1 - \eta_{te}) \\ \eta_{tc} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

一方、入力ベクトル P は、 $P = [W, 0, 0, 0, 0, 0, 0]$ と表わされるから、各々の3次系サブシステムに与えられるエネルギーは、

$$\begin{aligned} S_6 \text{へ } W_{te} &= P \cdot \oplus_6 = (\eta_{pc} \cdot \eta_{12} + \eta_{te} \cdot \eta_2 \cdot \eta_{13}) \cdot W \\ S_7 \text{へ } W_q &= P \cdot \oplus_7 = \eta_{tc} \cdot (1 - \eta_{te}) \cdot \eta_2 \cdot \eta_{13} \cdot W \end{aligned} \quad (3.3)$$

となる。ゆえに、ヨコハマ・マーク7のシステム効率 η_0 は、

$$\eta_0 = (W_{te} + W_q) / P = \eta_{pc} \cdot \eta_{12} + \eta_{te} \cdot \eta_2 \cdot \eta_{13} + \eta_{tc} \cdot (1 - \eta_{te}) \cdot \eta_2 \cdot \eta_{13}$$

によって与えられることになる。

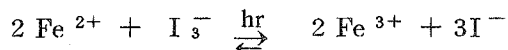
実際の装置においては、熱化学的に種々の ($Gibbs'$ エネルギー、熱エネルギー) 要求量が存在する。光照射型電解槽においては、必要な $Gibbs'$ エネルギーを ΔG_{le} 、熱エネルギーを ΔQ とすると、次の条件もさらに必要である。

$$W_{le} / \Delta G_{le} = W_q / \Delta Q = 1 \quad (3.5)$$

これが満足されない時、エネルギーの過不足が生じ効率が低下する。

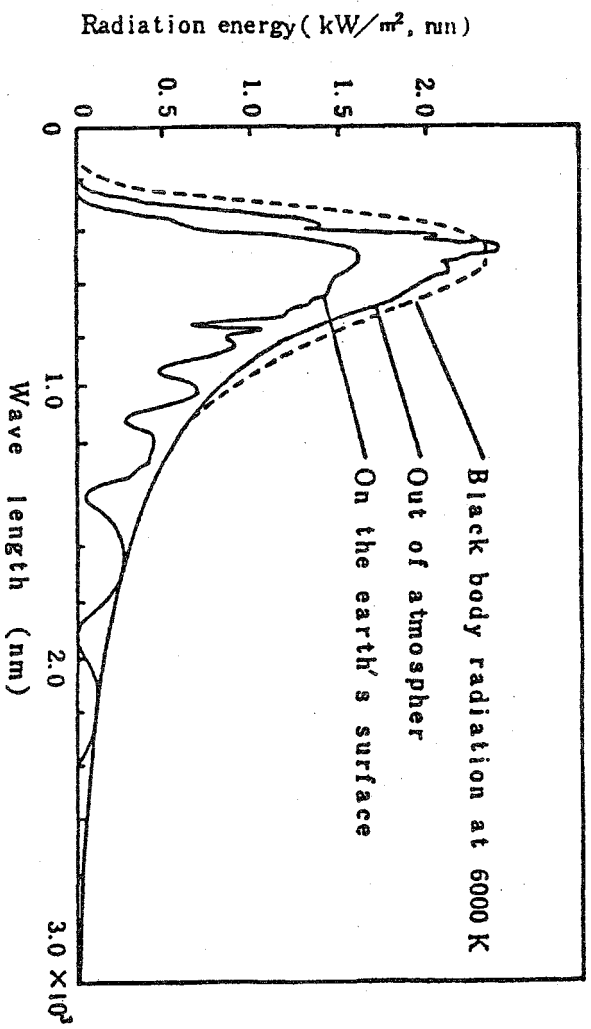
3.1.2 エネルギー効率の概略値

光化学反応における光の吸収は、次式に示す反応によるものであり、 I_3^- の励起状態を作る。



この時、波長 $\lambda = 600 \text{ nm}$ 以下の光を吸収するが、

- (i) $\lambda > \lambda_g$ の光は I_3^- の励起には使われない。
- (ii) $\lambda \leq \lambda_g$ の光で励起された I_3^- は、最低の励起状態に落ち着き、余ったエネルギーは熱として失われる。



第3.2図 太陽光の放射エネルギー密度分布

太陽光の放射エネルギー密度分布を，第3．2図に示す。全エネルギーのうち， $\lambda_g = 600 \text{ nm}$ 以下の部分の割合は，次式で示される。

$$r = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_g} g(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\infty} g(\lambda) d\lambda} \doteq 0.3 \quad (3.6)$$

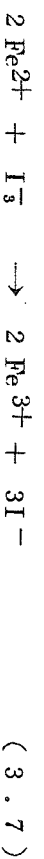
ここで， $g(\lambda)$ は太陽光のエネルギー密度分布関数， λ_0 は地球へ到達する最短波長で， $\lambda_0 = 300 \text{ nm}$ である。

フレネル・レンズの透過率は90%ゆえ，これと r より $\eta_{12} = 27\%$ ，さらに $\eta_{13} = 90 - 27 = 63\%$ である。また，各サブシステムの効率を $\eta_{te} = 8\%$ ， $\eta_2 = 90\%$ ， $\eta_{tc} = 5\%$ 程度と見込むならば，ヨコハマ・ワーク7のシステム効率 η_0 が10%以上となるためには， $\eta_{pc} > 11\%$ が必要である。

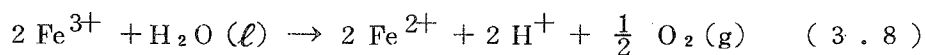
3.1.3 エネルギーマッチング

ヨコハマ・ワーク7は，次の5つの反応に大別できる。（係数は， $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ に含せてある。）

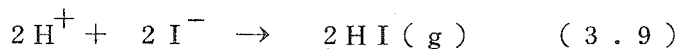
a．光化学反応



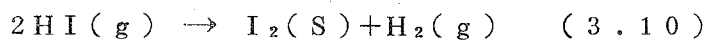
b. 電気化学反応



c. $\text{HI}(\text{g})$ を分離する反応



d. $\text{HI}(\text{g})$ を分解する熱化学反応



e. $\text{I}_2(\text{S})$ を溶解させる反応



以上の反応の, 298 Kにおける熱化学データを第3.1表に示す。

第3-1表 MARK7 各反応の熱力学データ

反 応	$\Delta G^\circ(298\text{K})$ [KJ/md]	$\Delta H^\circ(298\text{K})$ [KJ /mol]	$\Delta S^\circ(298\text{K})$ [J/K·md]
(a) 光	* 45.1	-32.9	-261.7
(b) 電 気	* 88.6	204.4	388.7
(c) 熱	106.6	*163.0	190.2
(d) 熱	-3.4	*-53.1	-166.4
(e) 熱	0.1	* 3.7	12.0
計	237.0	285.1	162.8

*各反応の供給エネルギー形態に対する項

aの ΔG° を光エネルギー, bの ΔG° を電気エネルギーでまかない, c, d, eをそれぞれ適当な反応温度で熱エネルギーとして供給する。c及びdの熱化学反応の熱エネルギーが, 太陽熱によって得られるほど低温で供給できるならば, マーク7の全エネルギーを太陽エネルギーによって供給することが可能である。尚, ここでのデータはすべて水溶液中のものであり, リン酸溶液中においては適当な補正が必要である。

さて, 1molの水素生成に対するマッチング条件は, 第3.1表の各必要エネルギー量, 図3.1のエネルギーフロー及び(3.1)式より次のようになる。

$$\frac{45.1}{W \cdot \eta_{12} \cdot \eta_{pc}} = \frac{88.6}{W \cdot \eta_{13} \cdot \eta_{2e} \cdot \eta_{te}} = \frac{163.0 + 3.7}{W \cdot \eta_{13} \cdot \eta_2 (1 - \eta_{te}) \cdot \eta_{tc}} = 1 \quad (3.12)$$

前節で得た効率の概略値を用いるならば,

$$\frac{45.1}{0.27 \times \eta_{pc} \times W} = \frac{88.6}{0.63 \times 0.9 \times 0.08 \times W} = \frac{163.0 + 3.7}{0.63 \times 0.9 \times 0.92 \times 0.05 \times W} = 1 \quad (3.13)$$

第2項=1より

$$W = 1953.3 \text{ KJ/mol} \quad (3.14)$$

第3項=1より

$$W = 6391.4 \text{ KJ/mol} \quad (3.15)$$

となる。これらより、すべてのエネルギーを太陽光に求める場合、熱エネルギーの供給が電気エネルギーの供給より困難であることがわかる。

光照射型電解槽で考えると、エネルギー的に熱化学系が律速となり、入射エネルギーのうちの電解反応系でのエネルギーロス、電解に供給するエネルギーの $(1953.3 / 6391.4) \times 100 = 30.6\%$ にもなる。ゆえに、これらのマッチングをとるためには、熱エネルギーの一部を外部より補わねばならない。

一方、光化学反応系については第1項=1より

$$\eta_{pc} \cdot W = 167.0 \text{ KJ/mol} \quad (3.16)$$

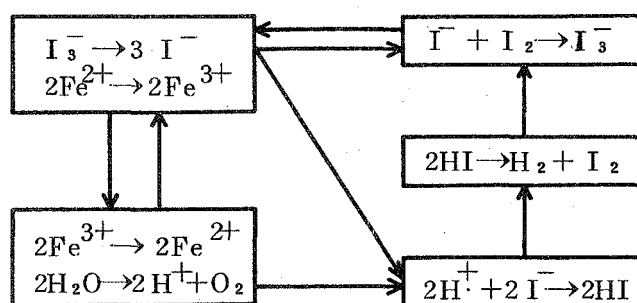
となる。律速となる熱エネルギーの供給に対して、水素1molの生成に6391.4KJの入射エネルギーを仮定すると、 $\eta_{pc} = 2.6\%$ が必要である。

3.2 速度論的マッチング条件の検討

3.2.1 物質フロー

ヨコハマ・マーク7は、3.1.3節に示した5つの反応より構成される。それらの物質フローの概念図を第3.3図に示す。

物質のフローは、3つの系に大別することができる。1つは鉄系で、反応系aで $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ とされ、反応系bで $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ とされて反応系aへもどされる。もう1つはヨウ素の系であり、反応系aで $\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$ となり、そのうち2I⁻が反応系c、dを通じてI₂となる。さらに、反応系eにおいてこのI₂と反応系aでの残りのI⁻とでI₃⁻が生成されて再びaへもどされる。最後は水素の系で、反応系bで生成されたH⁺が反応系c、dを通じてH₂となる。



第3.3図 物質フロー

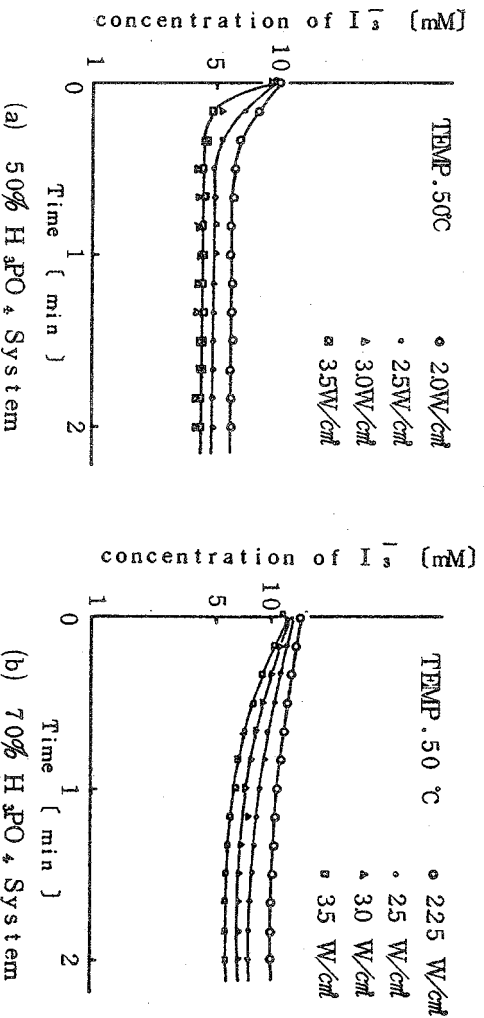
3. 2. 2 各反応系の物質生成速度

入射太陽光は随時変化するため，各反応系間の反応進行度のマッチングをとるためには，極めてダイナミックな制御を行う必要がある。そこで，光照射型電解槽についてのマッチングをa, b, cの反応系で考えてみる。

a. 光化学反応

光化学反応に影響を与えるものは，溶液の諸濃度，温度，入射光密度である。溶液の諸濃度を決定するならば，入射光密度と溶液温度が変化する。反応によって生成された Fe^{3+} が，すべて同時に電解されるものとする，溶液の流量を制御することによって光照射型電解槽内での I^- 生成速度を制御できる。即ち，溶液が反応槽内に光を照射されながら滞在する時間をt，この間に I^- が $\Delta C \text{I}^-$ だけ生成されたとするならば，生成速度 Δk は次式で表わされる。

$$\Delta k = \Delta C \text{I}^- / t \quad (3.17)$$



第3.4図 入射光密度による I_3^- 濃度の変化

第3.4図に70 W t %及び50 W t %リン酸系について，入射光密度による依存性を示す。この図では初期濃度 $[\text{I}_3^-]_{\text{int}} \div 1.0 \text{ mM}$ ， $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{int}} / ([\text{I}_3^-]_{\text{int}} \div 2.0)$ ，平衡電位 $E_{\text{eq}} = 0.46 \text{ V vs NHE}$ である。ここで I_3^- 濃度が一定値となっている部分を光定常状態と考え， τ^* をこれに達するまでにかかる時間とすると， τ^* の値は入射光密度によらずほぼ一定とみなし得る。ゆえに，光定常状態において生成物をとり出そうとする時，及び生成速度が最大となるような溶液の反応槽滞在時間は，その入射光密度によらない。

同様に，溶液温度について考える。第3.5図は，光化学反応による I_3^- 濃度の変化の温度依存性を示した例である。ここでは温度上昇に伴い，光定常状態までの時間 τ^* が減少するとともに I_3^- の濃度変化も減少している。これより，温度が上昇した時流速を増加し，反応槽での滞在時間を小さくしないと生成物の生成速度が減少してしまう。また，これより蓄積エネルギー ΔQ_p も減少してしまう。(第3.6図)

さて，このような流量制御を行う時の光化学反応の効率 η_p は， I_3^- 1 molの変化に対する蓄

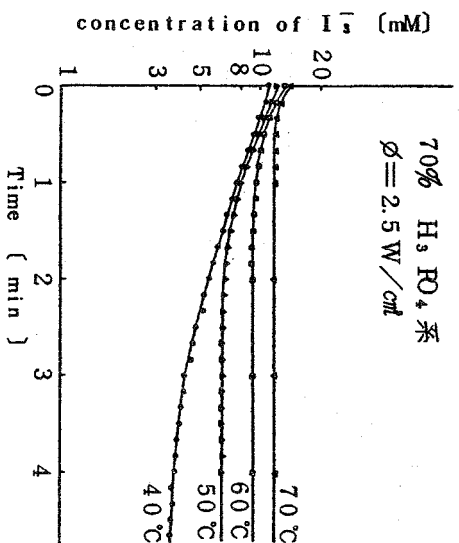


図 3. 5 温度による I_2 濃度の時間変化(a)

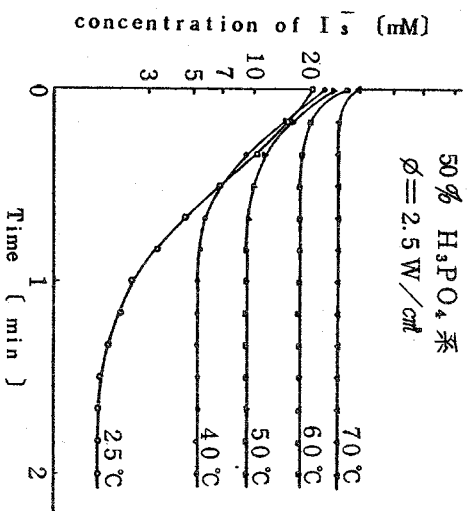


図 3. 5 温度による I_2 濃度の時間変化(b)

積エネルギー ΔG_{pc} と、その時間 τ での変化量 ΔCl_3^- , 入射光量 ϕ によって次式のようになる。

$$\eta_{pc} = \frac{\Delta G_{pc} \times \Delta Cl_3^- / \tau \Delta Q_{pc}}{\phi} = \frac{W_{pc}}{M_{pc}} \quad (3.18)$$

h. 電解反応

電解反応は、光化学反応で生成した Fe^{3+} を Fe^{2+} へ還元し、また同時に O_2 を生成する反応である。光化学反応系とのマッチングを考える時、 Fe^{3+} の生成速度とここでの電解速度が等しくなければならない。

光照射型電解槽では、光化学反応 a と電解

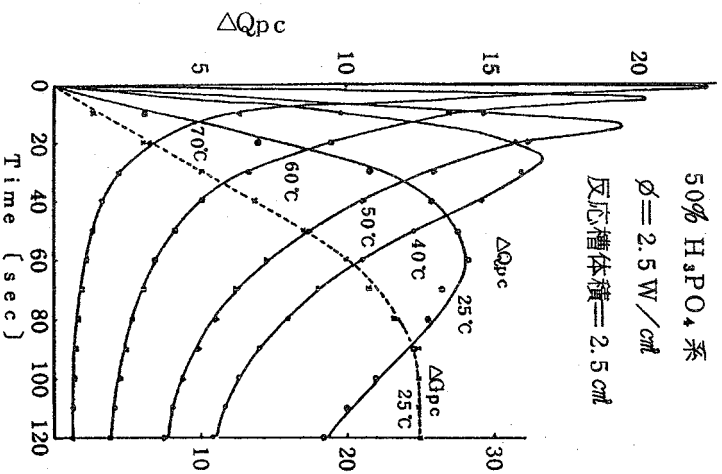


図 3. 6 反応槽滞在時間と ΔQ_{pc} の関係

反応bが同時に行われる。ここでは、鉄-ヨウ素系は電気化学的に混成電位と呼ばれる電極電位をもつ。第3.7図は、この混成電位のあらわれ方と、電解を行う時の電流電圧の様子を示す概念図である。

暗平衡時の鉄-ヨウ素系では次の平衡式が成立している。(a図)

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{eq}}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (RT/F) \ln [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} + (RT/2F) \cdot \ln [\text{I}_3^-]/[\text{I}^-]^3$$

(3.19)

光照射時、 I_3^- は励起され Fe^{2+} を酸化する。そのため鉄系はより貴に、ヨウ素系はより卑に電位が分離し、 E_m なる混成電位で平衡する(b図)。ここで、 ΔE が得られた自由エネルギーである。このようなレドックス系で反応式bの示す電解を行う時、c図での ΔE_{el} の電圧を加えて i_{el} なる電流を流すことになる。ゆえに、このよう

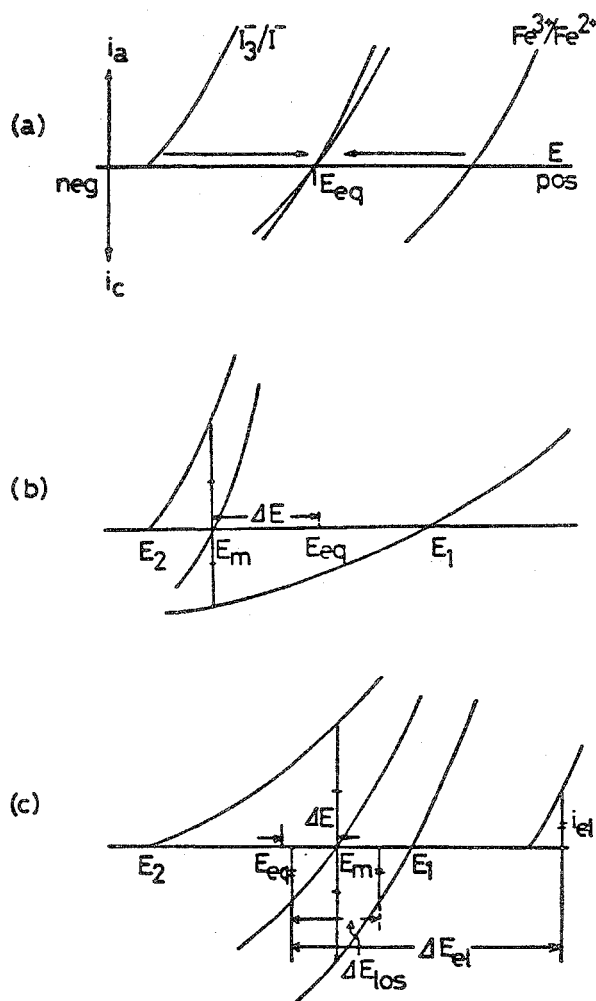
なレドックス系での電解は、ヨウ素系のない時より ΔE_{los} の分だけ余分な電力が必要となる。

さて、電解速度は電解電流により、図中の曲線の傾きが問題となる。c図の鉄-ヨウ素のレドックス系と酸素系の曲線の傾きが、電解反応bの過電圧と電流の関係を決定する。電極上での電解の電流密度 i (A/cm^2)は、 Fe^{3+} の還元のみを考えた時、溶液中の Fe^{3+} の濃度 $C^\circ_{\text{Fe}^{3+}}$ と電極表面の濃度 $C_{\text{Fe}^{3+}}^e$ によって次のようになる。

$$i = F \cdot D \cdot (C^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - C_{\text{Fe}^{3+}}^e) / \delta'$$

ここで D は拡散定数、 δ' は拡散層の厚さである。電流 i が大きくなると $C_{\text{Fe}^{3+}}^e$ はついには0となり、拡散律速となる。この時の電流密度は限界電流密度 i_l となる。

$$i_l = F \cdot D \cdot C^\circ_{\text{Fe}^{3+}} / \delta'$$



E_1, E_2 は鉄, ヨウ素系の電位

E_m は混成電位

ΔE_1 は電解電圧

(b)は E_m が E_{eq} に対して負にシフトした場合

(c)は E_m が E_{eq} に対して正にシフトした場合

第3.7図

混成電位と電解電流-電圧曲線

また、 Fe^{2+} の酸化についての限界電流密度 $i_{\ell+}$ は

$$i_{\ell+} = F \cdot D \cdot C_{\text{Fe}^{2+}} / \delta$$

である。交換電流密度 i_0 は、標準反応速度定数 k_s によって次のように書ける。

$$i_0 = F \cdot k_s \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}^{\alpha} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^{1-\alpha}$$

このような酸化還元反応に対して、過電圧 η が十分小さい ($\eta < 75 \text{ mV}$) 時の η と i の関係は、次のような直線関係に近似される。

$$\eta = (RT/F) \{ (1/i_0) + (1/i_{\ell+}) + (1/i_{\ell-}) \} \cdot i$$

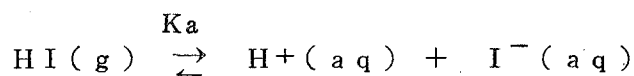
$$i = \{ (RT/F) \{ (1/i_0) + (1/i_{\ell+}) + (1/i_{\ell-}) \} \}^{-1} \cdot \eta$$

同様なことが、ヨウ素系、酸素系についても言え、全体として電解電圧はレドックス系の過電圧 η_r と酸素系過電圧 η_o によって、 $\eta_r + \eta_o + (E_o - E_m)$ となる。

ところで、マーク7の目的の1つに電解電圧を水の直接分解よりも低くすることがある。ゆえに電解電圧を低くするために交換電流密度、限界電流密度を小さくすることが必要であり、電流の増加には、最終的には電極面積を増大させることになる。

c. $\text{HI}(\text{g})$ 分離反応

ここでは、反応溶液より生成された H^+ 、 I^- イオンを $\text{HI}(\text{g})$ としてとり出す。この分離反応は次のような $\text{HI}(\text{g})$ の解離反応によっている。



ここで K_a は解離定数であり、 H^+ 及び I^- の活量 a_{H^+} , a_{I^-} 、 $\text{HI}(\text{g})$ の圧力 P_{HI} によって

$$K_a = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{I}^-} / P_{\text{HI}}$$

として与えられる。また、 K_a は熱化学データとの間に次の関係を持つ。

$$-RT \ln K_a = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

ここで R は気体定数、 ΔG° は Gibbs エネルギー、 ΔH° は標準エンタルピー変化、 ΔS° は標準エントロピー変化である。25℃における熱化学データは

$$\Delta H^\circ = -81.8 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -96.9 \quad \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

であるから、これより任意の温度での K_a が計算できる。これを第3.2表に示す。これは、70wt % リン酸溶液、 $a_{\text{I}^-} \div 510 \text{ mM}$ での値である。

このように、 HI ガスの平衡気圧は温度上昇に伴い大きく増加する。ゆえ、高温ほど生成速度は大きくなる。また、 H^+ 及び I^- の濃度の増加も生成速度を増加させる。溶液組成、温度が一定な

らば，生成速度は気相と液相の接する表面積に比例する。

第3.2表 HI ガス物性

温度〔℃〕	a _{H+} 〔M〕	K _a	P _{HI} 〔atm〕
40	3.98	4.10×10^{-8}	4.95×10^{-9}
60	3.98	6.18×10^{-7}	3.28×10^{-6}
80	3.980	1.15×10^{-7}	1.77×10^{-4}

2.2.3 実験データによる検討

前節において，それぞれの反応系についての生成速度の理論的考察を行った。ここではそれらの実験データを用いて，マッチングを検討してみる。使用したデータは次のとおり。

50wt %リン酸溶液，

I^- int = 10mM， I^- int = 510mM， Fe^{2+} int = 40mM， Fe^{3+} int = 80mM

入射光密度 5.0 W/cm²，温度 33.3 K

a. 光化学反応 第3.8図，25℃。

b. 電解反応 $F = 96485 \text{ C/mol}$ ，

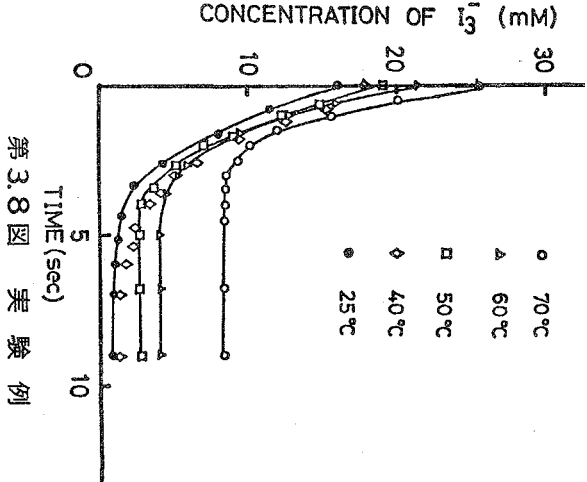
$$D = 1.0^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$\delta' = 1.0^{-3} \text{ cm}$$

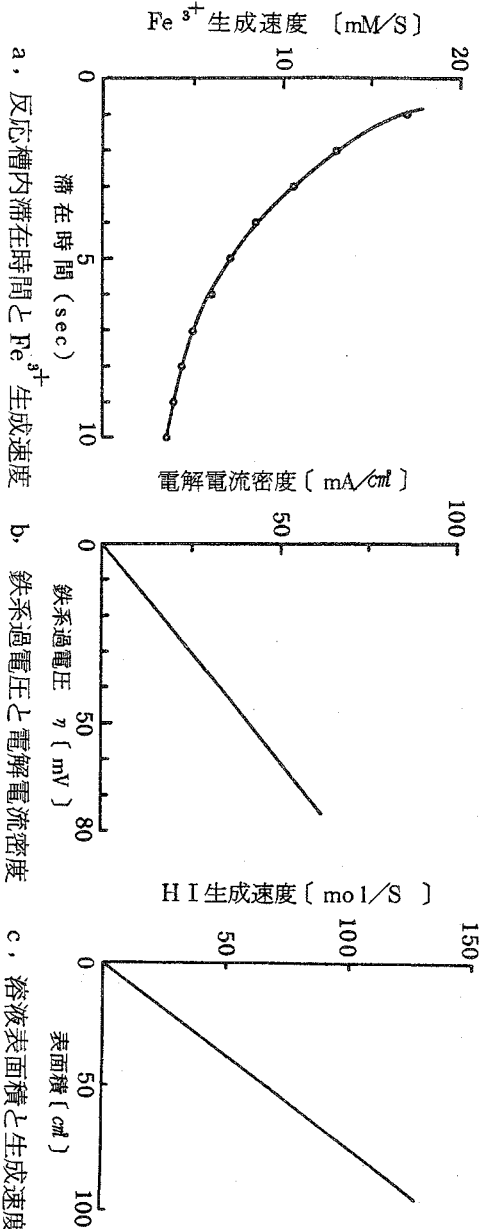
$$k_s = 5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$$

c. HI (g) 生成反応 第3.3表

それぞれの反応系での生成物の生成速度を第3.9図に示す。ただし，ここでの生成物は I^- に合せている。また，マッチング条件を第3.10図に示す。ここでの律速はHIガス生成反応であり，このマッチングは困難であろう。このHI



第3.8図 実験例



a. 反応槽内滞在時間と Fe^{3+} 生成速度
b. 鉄系過電圧と電解電流密度
c. 溶液表面積と生成速度

第3.9図

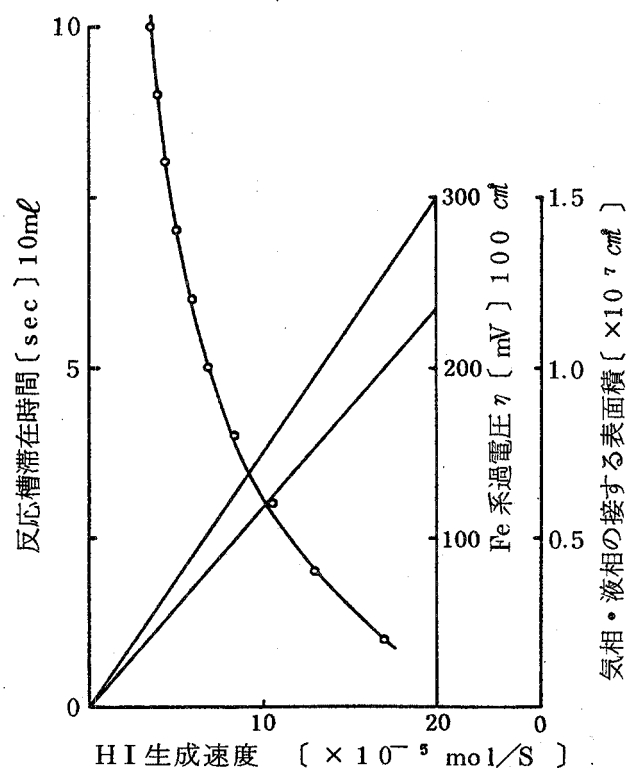
ガス生成速度は、条件を溶液リン酸濃度を85 wt%，100℃としても $8.35 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ (1 atm)で、これでもマッチングの限界程度である。サイクルの完成には、この反応をどう克服するかが今度の課題となろう。

第3.3表(a) ヨウ化水素の生成速度 [KI] 510 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

リン酸濃度 (wt%)	HI(g)生成速度 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)		
	100℃	80℃	60℃
85	5.6×10^{-6}	3.2×10^{-6}	5.4×10^{-7}
70	9.8×10^{-7}	5.3×10^{-7}	1.3×10^{-8}
50	1.9×10^{-8}	1.4×10^{-9}	9.0×10^{-10}
30	1.5×10^{-9}		

第3.3表(b) ヨウ化水素の生成速度 80℃, 70 wt%リン酸溶液

KI濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$\frac{1}{4} \times 510$	$\frac{1}{2} \times 510$	510	$\frac{3}{2} \times 510$
HI生成速度 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)	9.0×10^{-9}	1.7×10^{-7}	4.4×10^{-7}	1.3×10^{-6}



第3.10図 生成速度とマッチング条件

第4章 電解系のシミュレーション

4.1 シミュレーションの目的

電解系では，前段の光化学系における生成量に相当した電流を電解槽に流すことが，両系のマッチングにとって必要であるが，合わせて電源と電解槽のマッチングについての考慮も重要である。

これまで電解過程の電力は熱電発電によって得る，とされてきたが，効率や将来性を考えると太陽電池の方が有力と言える。よって，ここでは太陽電池と電解槽の様々な条件における動作状態を知るためのデータ源を確保する目的で，太陽電池-電解槽系のシミュレーションを行った。

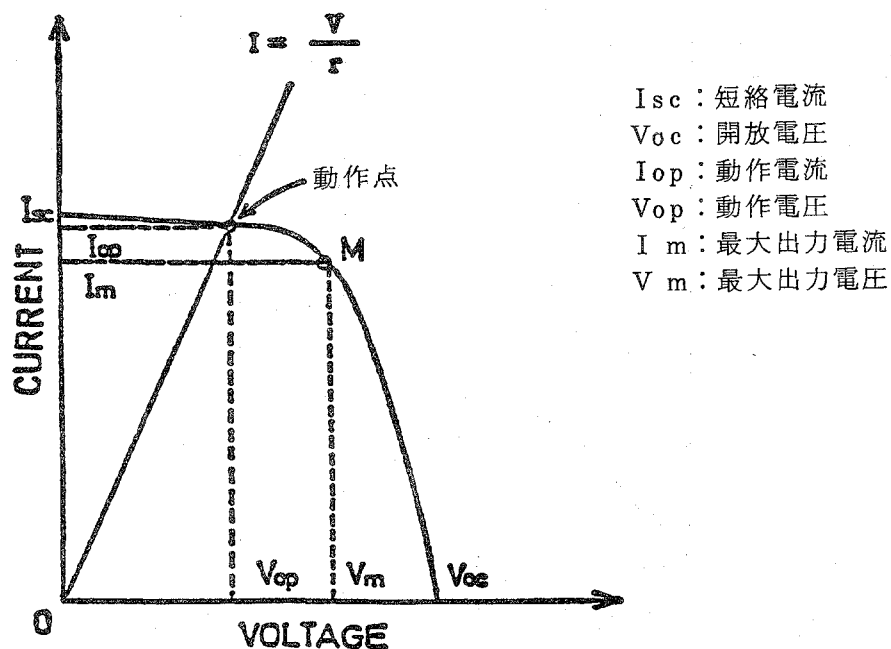
4.2 シミュレーションの方法

4.2.1 太陽電池の $v-i$ 特性

太陽電池の特性は次式で表わされる。

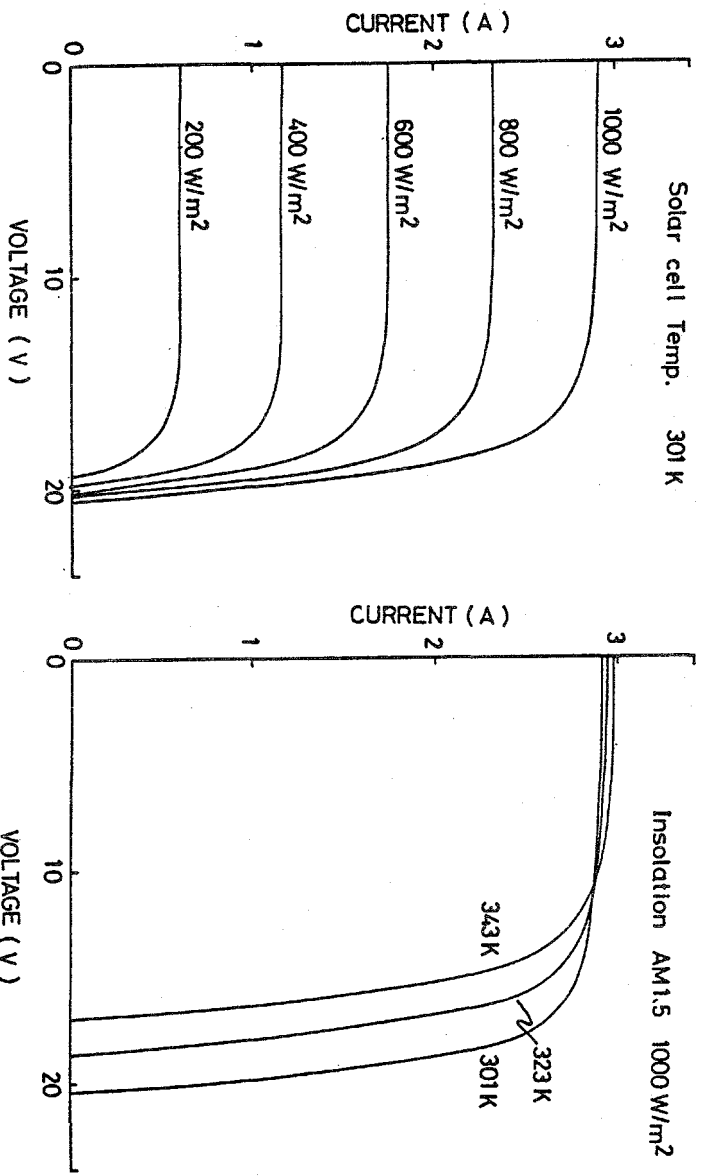
$$i = KI \cdot I - i_0 \left(\exp \frac{q \cdot v}{n \cdot k \cdot T} - 1 \right) \quad [\text{A}] \quad (4 \cdot 1)$$

- | | | | |
|---------------------------------|--------|-----------|---------------------|
| KI [Am^2/W] | : 比例定数 | i_0 [A] | : 逆方向飽和電流 |
| I [W/m^2] | : 日射量 | q [C] | : 電子電荷 |
| | | n | : 理想ダイオードからのずれを示す定数 |
| | | k [J/K] | : ボルツマン定数 |
| | | T [K] | : 絶対温度 |



第4.1図 太陽電池の $v-i$ 特性

その概略を第4.1図に示す。負荷 r に対しての出力は直線 $i = \frac{V}{r}$ との交点によって定まる。日射量、素子温度の変化に対する特性の変化を第4.2図, 4.3図に示す。



第4.2図

太陽電池 $v-i$ 特性の日射量依存性

第4.3図

太陽電池 $v-i$ 特性の温度依存性

4.2.2 電解槽の $v-i$ 特性

シミュレーションにあたって本来ならば光照射型電解槽の $v-i$ 特性を用いるべきであるが, この電解槽については特性の詳略が明らかになっていないためシミュレーションの結果を実際の結果と比較し評価できる水電解槽の特性を用いてシミュレーションを行う。

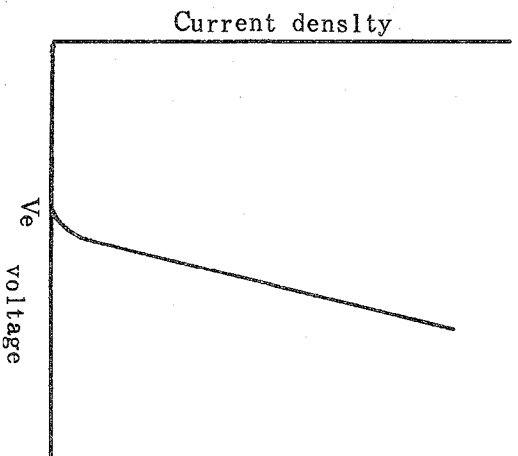
第4.4図に水電解槽の電圧-電流密度特性を示す。

第4.5図に電極面積をパラメータとした時の $v-i$ 特性の変化の様子を示す。電極面積を変化させることによって電解槽の特性が制御できることがわかる。

4.2.3 シミュレーション方法

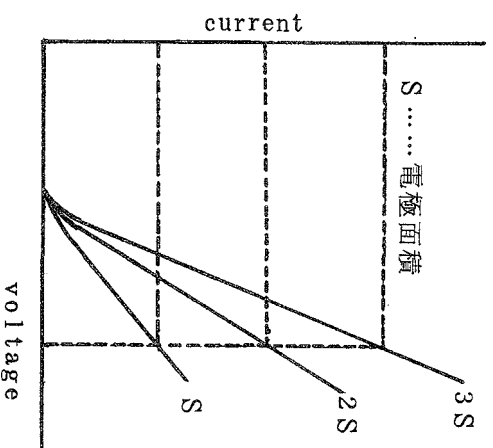
シミュレーションを行うにあたって太陽電池・水電解槽の特性を次のように近似する。

式(4.1)で示した太陽電池の特性式は理想的な場合で, 実際には次式の様に電極部の接合抵抗などから成る直列抵抗 r_s [Ω] を用いた形で表される。



第4・4図

電解槽の電圧－電流密度特性



第4・5図

電解槽 $v-i$ 特性の電極面積依存性

$$i = K_1 \cdot I - i_0 \left(\exp \frac{q(v + r_s \cdot i)}{n \cdot k \cdot T} - 1 \right) \quad [A] \quad (4 \cdot 2)$$

i_0 については次式が提唱されている。(シリコン太陽電池の場合)。

$$i_0 = K_0 \cdot T^3 \cdot \exp \frac{-E_{g0}}{k \cdot T} \quad [A] \quad (4 \cdot 3)$$

$K_0 [A/K^3]$: 温度に依らない定数

$E_{g0} [J]$: 絶対零度に外挿した時の Si の禁制帯幅

京セラ製, 多結晶シリコン太陽電池 (直列数 6, 並列数 1) モジュールについて, グラフ解法により定数を決定した場合を例に近似式の評価を行った。結果を第 4・6 図に示す。

電解槽 $v-i$ 特性の近似式として次式を導入した。

$$v = v_e + \frac{r_s \cdot i}{S} + c \cdot \ln \frac{i}{S} \quad [V] \quad (4 \cdot 4)$$

$v_e [V]$: 定数

$r [\Omega \cdot m^2]$: 定数

$c [V]$: 定数

$S [m^2]$: 電極面積

定数 e , r , c の値は実測による $v-i$ 特性上の 3 点を上式に代入して求める。

小型電解槽を製作し $v-i$ 特性を測定して近似式の評価を行った。

太陽電池の近似式 (4.2) 式を v について解き, 電解槽の近似式 (4.4) 式に代入すると次式のような i についての非線形方程式を得る。

$$g(i) = se \left(ve + \frac{r \cdot i}{S} + c \ln \frac{i}{S} \right) + R s \cdot i - \frac{n \cdot k \cdot T \cdot S s}{q}$$

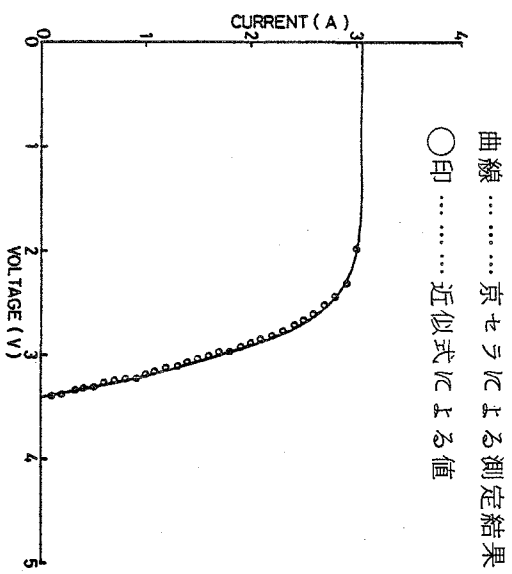
$$ve + \frac{r \cdot i}{S} + C \cdot \ln \frac{i}{S} + rs \cdot i - \frac{n \cdot k \cdot T}{q} \ln \frac{kiL-i+i_0}{i_0} = 0$$

これを, コンピュータによる反復法で解いて動作点 (動作電圧と動作電流) を決定する。

4.2.3 で既に評価済みの太陽電池と電解槽とを直結したシステム (第 4.8 図) を実際に運転して, 動作点解析法の評価を行った。第 4.8 図において, 日射量はモニタ用太陽電池の短絡電流 (= 光電流) から求め, 素子温度は熱電対により測定した。

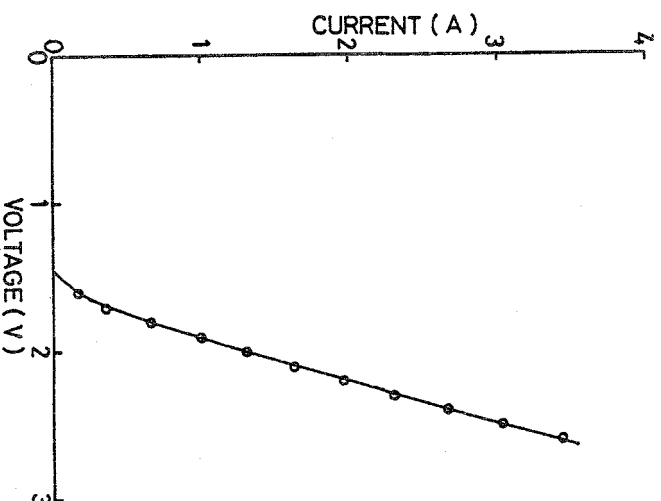
日射量・素子温度・動作電流
動作電圧のレコーダ出力結果を
第 4.9 ~ 4.12 図に示す。

第 4.8, 4.9 図より環境条件を 10 分おきにサンプリングし, 解析により求めた動作点を第 4.10



第 4.6 図

太陽電池 $v-i$ 特性近似式の評価

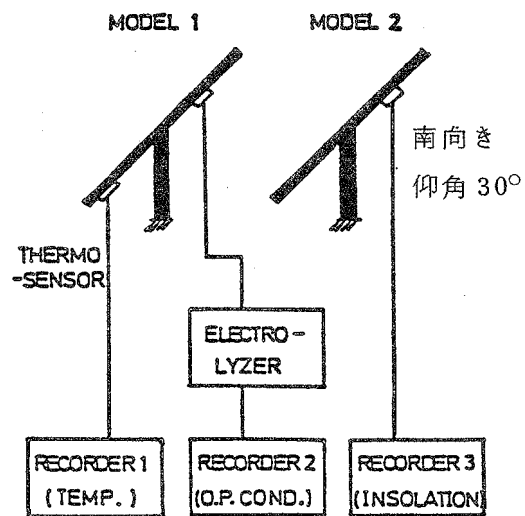


第 4.7 図

電解槽 $v-i$ 特性の近似式の評価

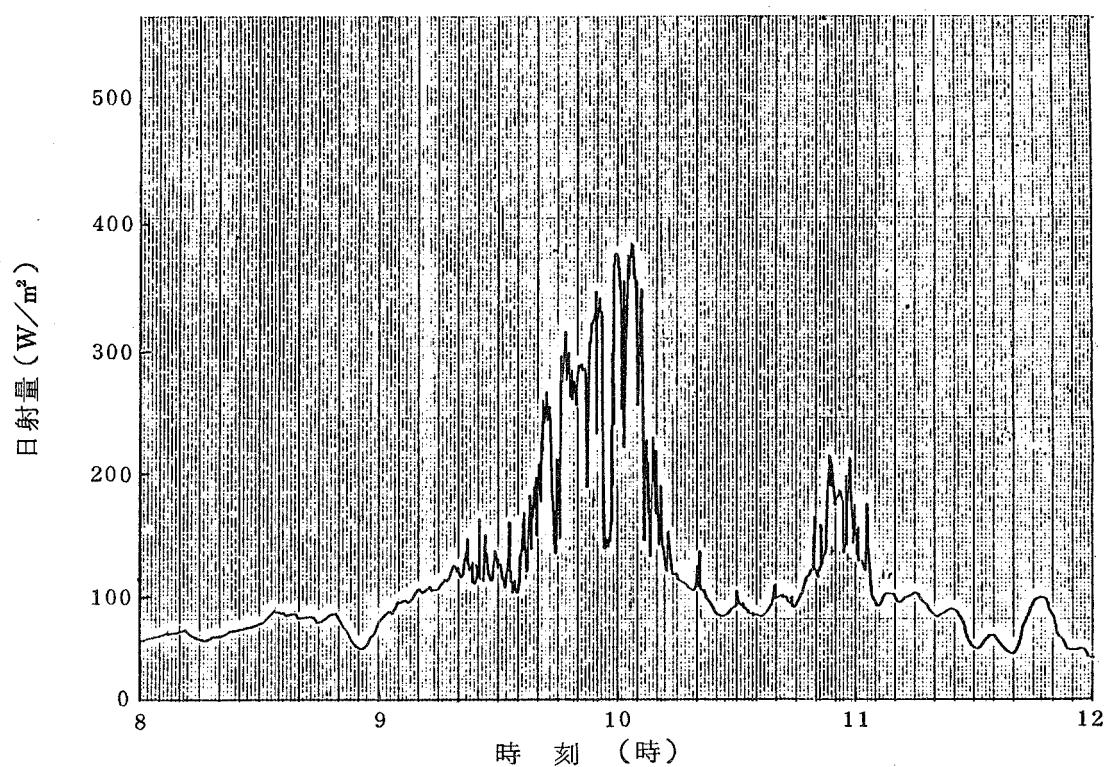
4・11図に▲印でプロットした。

以上より，電解系の特性の詳細が決まれば，電解系の状態を正確にシミュレートできることが分かる。シミュレーションの結果は，システムを製作するにあたって電極面積や最大電流値などの条件を設定する場合，電流値制御を行う場合，の有力なデータとも成ろう。

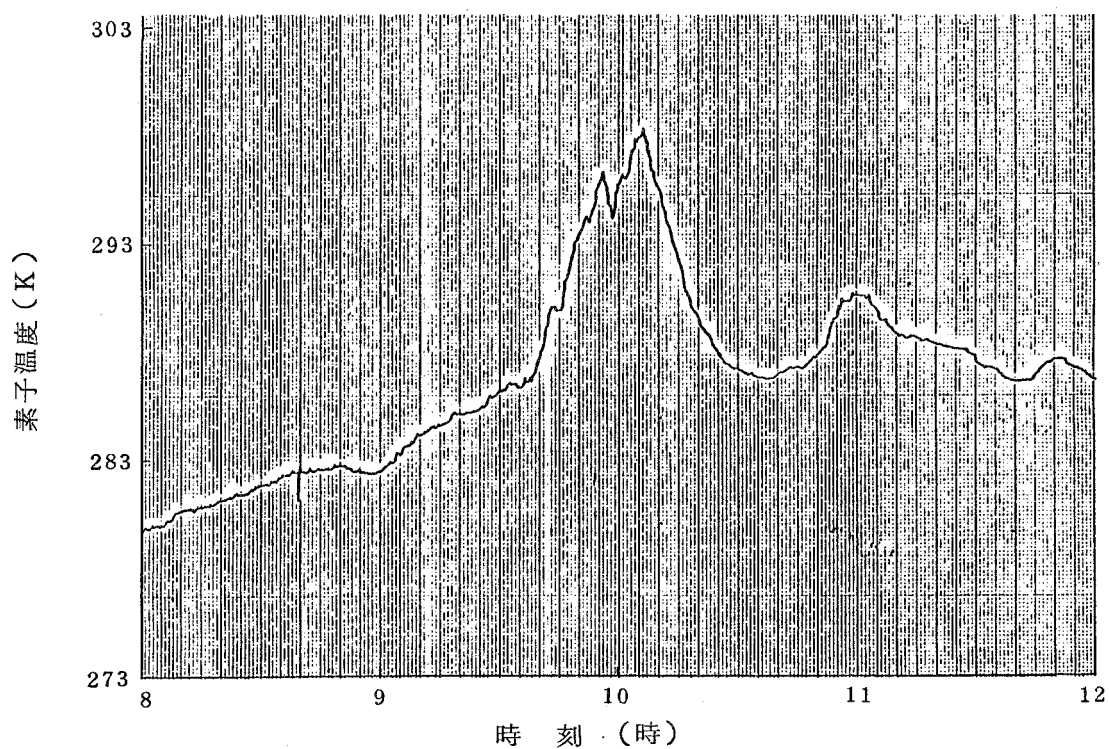


第4・8図

動作点解析法の評価に用いたシステム

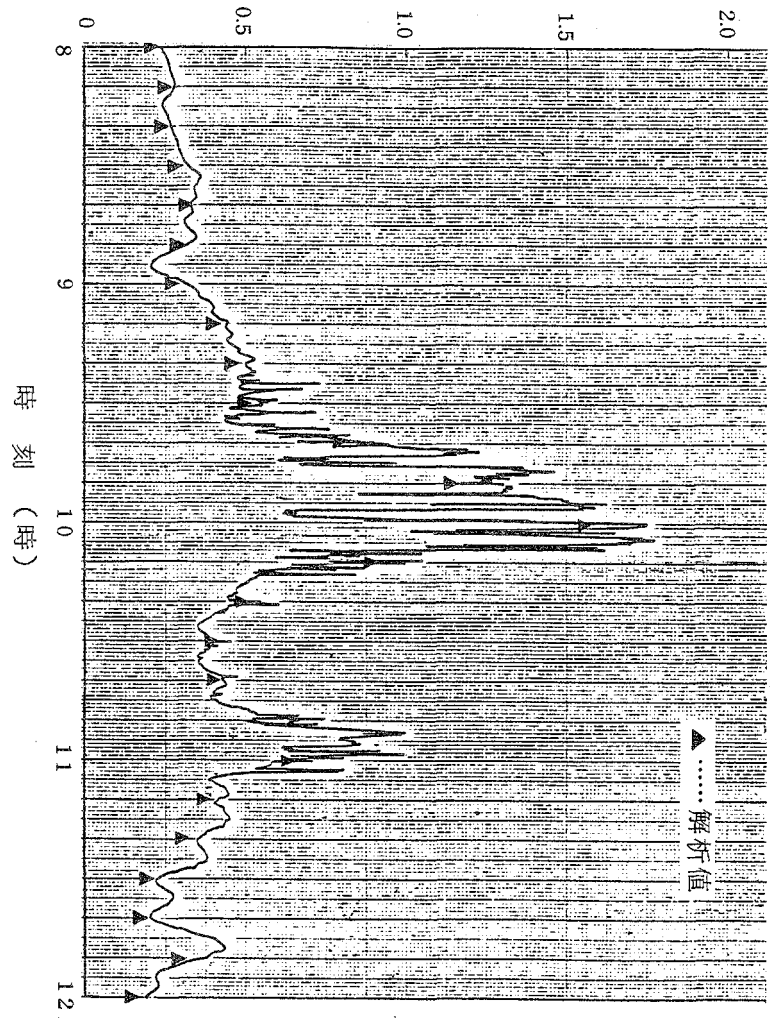


第4.9図 日射量の変化



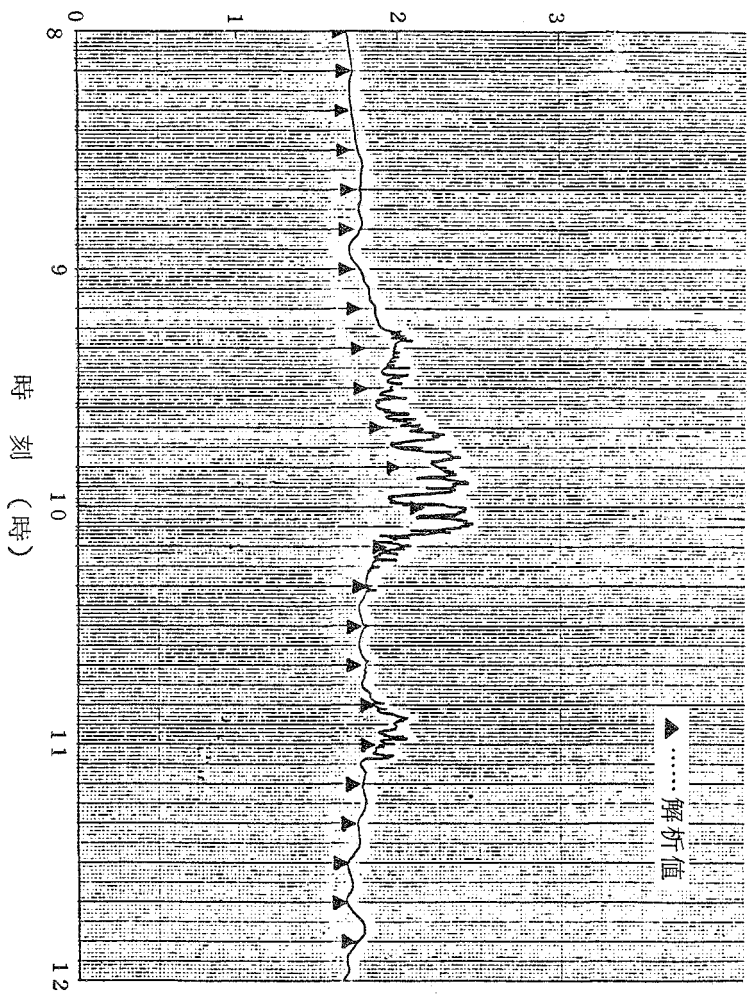
第 4. 10 図 素子温度の変化

動作電流 (A)



第4.11図 動作電流の評価

動作電圧 (V)



第4.12図 動作電圧の評価

第5章 多量同時計測系制御プログラムの開発

昨年度製作した多量同時計測用A/Dコンバータ・ボードを採用した計測システムを構築するために、そのソフトウェアの開発を行った。

まず、取扱いの簡単なBASICをメイン・ルーチンに用いたプログラムを開発し、さらに凡用性、高速性の高いC言語によりその確立を試みた。その結果、BASICによるものは完成したが、C言語での開発はメインプログラムの基礎を作るにとどまり、さらに開発が望まれる。

5.1 計測システムにおける割込み制御の有用性及び割込み処理の基本概念について

LSI技術の進歩に伴い、マイクロ・コンピュータの性能の向上もめざましい。CPUの性能の向上によって、より高度なプログラミングにより演算時間の短縮、CPUの有効利用がなされるようになった。

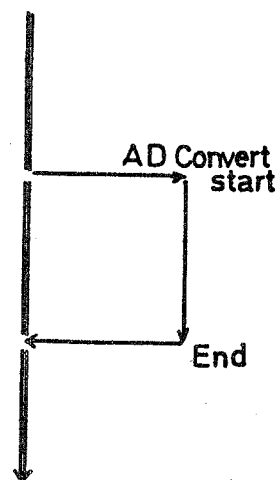
マイクロ・コンピュータを用いた計測系においては、データの収集とその演算処理をいかに効率よく行うかということを考えたプログラミングを行う必要がある。そのような目的から、割込み処理による計測を考える。

ここで用いるinterrupt controlの基本概念図を第5.1図に示す。この図で示されるように、CPUはMain Routine上でA/D Converter に対し変換開始信号を与える。すると、A/D Converter 側で計測データの変換を行うとともに、CPUはMain Routine上の他の仕事を実行できる。A/D Converter は処理が終了するとCPUに割込みをかけ、変換データの取り込みを促す。つまり、busy controlのようなCPUの待機する時間をなくすることができる。

さて、PC-9801Eにおいて割込みコントローラ μ PD8259により、多レベルの割込み制御が可能であり、本計測系においては光スイッチ、温度計測、光透過度計測の3つの割込みを許す。ここでは、温度計測についてのみ考える。

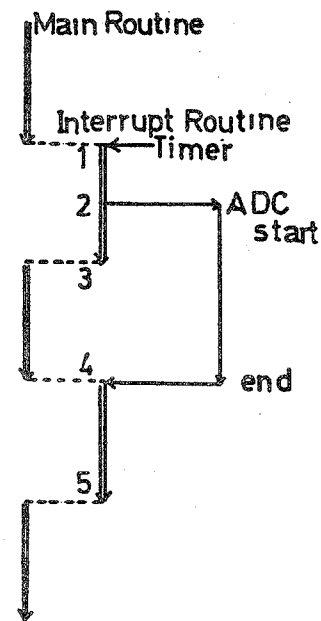
計測系の制御プログラムのチャートを第5.2図に示す。

ここで特に重要なのがタイマLSI μ PD8253の働きである。第5.2図に示すように、CPUはMain Routineとinterrupt Routineを処理し、割込みがないならばMain Routineのプログラムを随時処理している。1においてタイマ割込みがかかると、CPUはその処理ルーチンを1よりはじめ、メイン・ルーチンを待機状態とする。タイマ処理ルーチン上で2においてA/D Converterへスタート・パルスを送り3でメイン・ルーチンへ復帰する。A/D Converterは、変換が終了するとCPUへ割込みをかけ、Main Routineを待機させた後、4より割



第5・1図

込み処理ルーチンを行わせる。4～5でデータを格納し，5で再び Main Routine へ復帰する。CPUは以上の操作を返すことになるが，ここで重要なのがタイマの動作である。タイマは，Main Routine とは独立に動作しているのであって，任意な割込みが可能である。従って，Main Routine と Interrupt Routine を独立に考えることができる。つまり，Main Routine でいかなる処理が行われていてもデータの格納は独立に行え，Main Routine と割込み Routine との間のデータのやりとりの時間制約がないならば，データの格納を気にせずにMain Routine 上でプログラミングを行える。



第5・2図

5.2 A/D Converter Board の仕様とプログラムの開発

5.2.1 A/D Converter Board の仕様

A/D Converter 及び光スイッチに与える I/O アドレスは第5・1表に示す。温度計測用 A/D Converter は测温範囲を 273 K～373 K とし，この間を 200 分割するものとする。ゆえ，温度データは 8 ビットである。一方光透過度計測用 A/D Converter は，photo-meter の出力を 1000 分割するため，10 ビットのデータ出力とする。

第5・1表 I/O アドレス

address	用 途
D 8	光スイッチ
D A	光透過度計測用
D C	温度計測用

5.2.2 プログラムの開発

5.2.1.1 システム制御のための基礎

a) A/D Converter の Timer Control

A/D Converter の変換開始の制御は与えられた I/O port への pulse によるのであって，その pulse を PC-9801E 内蔵の Timer による割込みルーチンによって制御する。Timer Interrupt には，次のような register の設定が必要である。

ベクタ番号 1 C H
 コマンド AH ← 0 2 H : interval-timer interrupt mode
 CX : interval time (× 10 ms)
 ES , BX : timeout 時の user 処理 routine address

以上の設定を準備することにより，変換時間を制御する。ただし，後述するが CXregister の値が即 timer interval とはならないので注意を要する。

b) data file の形態

計測データは，現在のところ温度及び光透過度が考えられ，計測時刻については計測 interval と計測回数より逆算するものとする。格納データ長として，温度，光透過度ともに 16 bit を設定する。以下，温度計測についてのみ考える。

PC-9801E にはシーケシャル・ファイル及びランダム・ファイルの 2 つの形態が用意されているが，それぞれ次のような理由によって適当でない。

シーケシャル・ファイル：

1 record の長さを指定することができ，計測データを効率よく（占有領域を少なく）格納できるが，データの入出力がシーケンシャルなため，後の処理の自由度が小さい。また，1 record ずつデータを転送するために，時間のかかるデータ転送回数が多くなるばかりでデータ・バッファを大きく必要としかねない。

ランダム・ファイル：

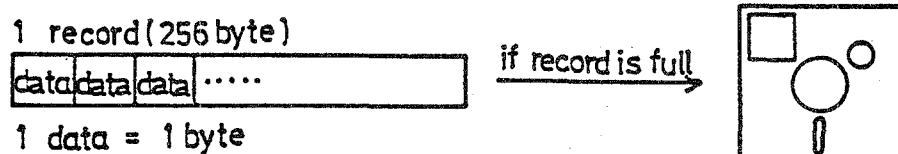
PC-9801E に用意されるランダム・ファイルの概念は，1 record に 256 byte（Disk の 1 sector 分）が割当てられ，2 byte データについては 1 データにつき $256 - 2 = 254$ byte が空白となり効率が非常に悪く，大量で短いデータには無駄が多い。

そこで，システムではランダム・ファイルの概念を参考に次のようなデータの処理形態を考える。

※ランダム・ファイルの入出力バッファを用い，レコード単位の入出力はランダムに行う。

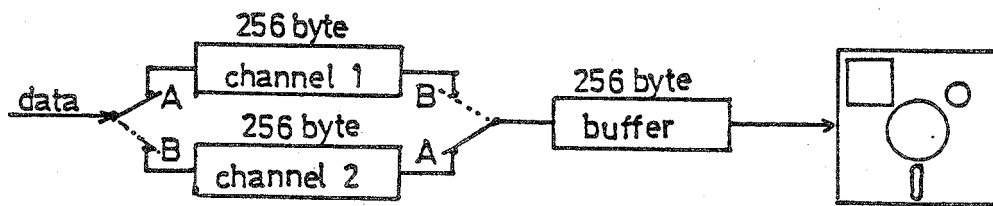
※ファイルの効率を高めるために 256 byte を full に使い，1 record に $256 / 2 = 128$ 回の計測データを格納する。（interval 1 sec で 30 分間計測する場合， $60 \times 30 = 1800$ 回， $1800 / 128 = 14.06$ より 15 record が必要となる。）

※データのディスクへの転送は，レコード単位で行われ，128 回の計測に 1 度の転送が行われるにすぎず，時間的なロスを少なくできる。



c) データの転送

計測は，データ転送が完了しているかないにかかわらず一定の interval で行われる。計測 interval は今のところ 1 sec を考えている。この時，以下の手順でデータの転送を行う。



1. まず, channel 1 の方へ計測データを格納する。 (A)
2. channel 1 の 256 byte が full になったところで, channel 2 の方へデータの転送を切換える。 (B)
3. 計測データは channel 2 へ格納される。一方, channel 1 の 256 byte はそのまま random buffer へ転送され, さらに disk へと送られる。
4. channel 2 が full になる前にこの転送が完了するような interval で計測を行い, channel 2 が full になったら格納を channel 1 へ切換える。
5. 以上の操作をくり返す。

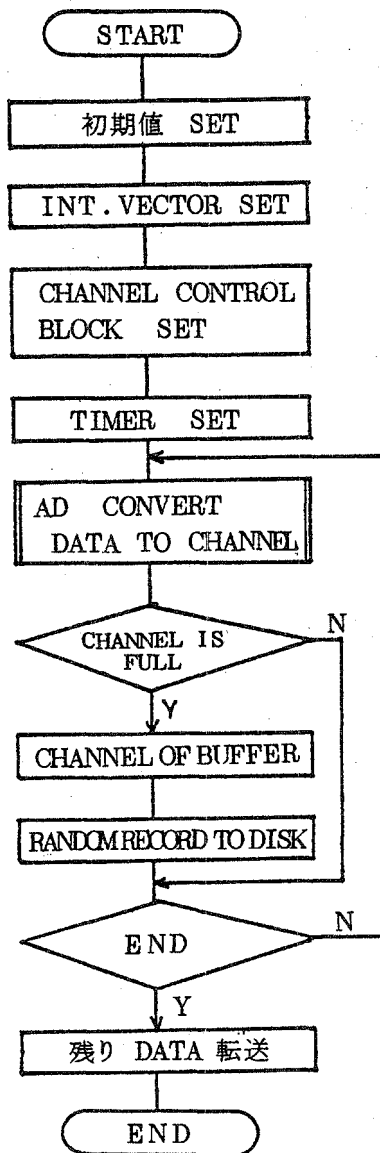
以上のような処理は, channel 転送時間 T_c と計測 interval T_v の間に

$$T_v < T_c < N_{max} \times T_v$$

ただし, N_{max} は channel が full になるまでの計測回数
の関係がある時 (正確には少々異なるが) 行うことができ, また必要である。

5.2.2.2 プログラム

1) Main Routine



```

10 REM *****SYSTEM CONTROL*****
20 REM BY M.SENOH
30 REM
40 TIME=&H0
50 INTV=&H100
60 CCBS=&H200
70 TRAN=&H300
80 ENDR=&H400
90 REM
100 REM
110 REM
120 DEF SEG=&H2000
130 CALL INTV
140 PRINT "PASS 1"
150 CALL CCBS
160 PRINT "PASS 2"
170 CALL TIME
180 PRINT "PASS 3"
190 REM
200 REM
210 REM
220 REC=1
230 DEF SEG=&H3000
240 COUNT=PEEK (&HE)
250 LOCATE 60,0:PRINT "COUNT =";COUNT
260 CHAN=PEEK (&H8)
270 LOCATE 60,2:PRINT "CHANNEL=";CHAN
280 IF CHAN=0 THEN GOTO 350
290 DEF SEG=&H2000
300 CALL TRAN
310 OPEN "SYS" AS #1
320 PUT #1,REC
330 CLOSE #1
340 REC=REC+1
350 FOR J=1 TO 10
360 AS=INKEY$
370 NEXT J
380 IF AS="E" THEN GOTO 400
390 GOTO 230
400 DEF SEG=&H2000
410 POKE TIME,&HCF
420 CALL ENDR
430 OPEN "SYS" AS #1
440 PUT #1,REC
450 CLOSE #1
460 END
  
```

Main Program とそのフローチャートを示す。Timer は、ここにおいてスタート信号を与えられるだけで、その後の処理はすべて機械語ルーチンで interrupt control される。

2) INT. VECTOR SET

PC-9801Eでは、各 interrupt に対する処理 routine address を Int.Vector Table に与えており、ここで示される CS, IP の番地より処理を行う。本 A/D converter には INT5 の割込みが与えられ、これに対しては segment 0H, offset 50~53H がそれである。

A/D converter に変換開始 pulse が与えられ変換が完了すると、A/D converter 側より出力 ready である INT 信号が出力される。この割込みによって CS:1A00H, IP:0H より置かれる処理 routine が行われる。

なお、119Hからの3行は割込み controller μ PD8259 の INT 5 に対するマスク解除である。

h) 2000

0100 FA	CLI	
0101 8A0000	MOV	DX,0000
0104 8EDA	MOV	DS,DX
0106 B000	MOV	AL,00
0108 A25000	MOV	[0050],AL
010B A25100	MOV	[0051],AL
010E A25200	MOV	[0052],AL
0111 B01A	MOV	AL,1A
0113 A25300	MOV	[0053],AL
0116 90	NOP	
0117 90	NOP	
0118 90	NOP	
0119 8A0A00	MOV	DX,000A
011C B0E7	MOV	AL,E7
011E EE	OUT	DX,AL
011F FB	STI	
0120 CF	IRET	

3) CHANNEL CONTROL BLOCK SET

h) 2000

0200 8A0030	MOV	DX,3000
0203 8EDA	MOV	DS,DX
0205 B80001	MOV	AX,0100
0208 A30000	MOV	[0000],AX
020B B80002	MOV	AX,0200
020E A30200	MOV	[0002],AX
0211 B80000	MOV	AX,0000
0214 A30E00	MOV	[000E],AX
0217 CF	IRET	

SEGMENT 3000 H

0000	0002	0008	000E
1	2	3	4

- 1 格納 CHANNEL OFFSET
- 2 転送 CHANNEL OFFSET
- 3 CHANNEL 状況
- 4 COUNTER

データの格納、及び転送を行うにあたって必要な情報を与えるのがこの Channel Control block であり、segment 300H の 0 ~ 0FH に置いた。1, 2 は現在格納中、転送中の channel offset address を持ち、3 は channel が full の時その channel number を返す。4 は channel 中の現在格納位置を示す。

channel が full になった時、及び計測終了時に channel のデータをランダム・バッファに転送する。random buffer address は Disk Basic 起動時において、その数を 1 と指定した場合には、file # 1 について segment 60H, Offset 2120H を Top address とする 256 byte に設定されることがわかっている。

上のプログラムは、Main Program において TRAN で call されるもので、計測途中で channel が full となった時そのデータを buffer へ転送し channel の内容を 0 reset する。この 0 reset は、データが取り込まれなかった時や未格納領域を明らかにするためのものである。

下のプログラムは、計測終了時に格納していた channel データを転送するためのもので、CALL ENDR で実行されます。

h1 2000

Channel to Buffer Transfer Routine

```

0300 FC          CLD
0301 B80030      MOV     AX,3000
0304 8ED8        MOV     DS,AX
0306 B86000      MOV     AX,0060
0309 8EC0        MOV     ES,AX
030B 8B360200    MOV     SI,[0002]
030F BF2021      MOV     DI,2120
0312 B94000      MOV     CX,0040
0315 F3          REP
0316 A4          MOVSB
0317 90          NOP
0318 90          NOP
0319 90          NOP
031A 1E          PUSH    DS
031B 07          POP     ES
031C 8B3E0200    MOV     DI,[0002]
0320 B000        MOV     AL,00
0322 B94000      MOV     CX,0040
0325 F3          REP
0326 AA          STOSB
0327 CF          IRET

```

channel が full になった時、及び計測終了時に channel のデータをランダム・バッファに転送する。random buffer address は Disk Basic 起動時において、その数を 1 と指定した場合には、full #1 について segment 60H, Offset 2120H を Top address とする 256 byte に設定されることがわかっている。

上のプログラムは、Main Program において TRAN で call されるもので、計測途中で channel が full となった時そのデータを buffer へ転送し channel の内容を 0 reset する。この 0 reset は、データが取り込まれなかった時や未格納領域を明らかにするためのものである。

下のプログラムは、計測終了時に格納していた channel データを転送するための、CALL ENDR で実行される。

h1 2000

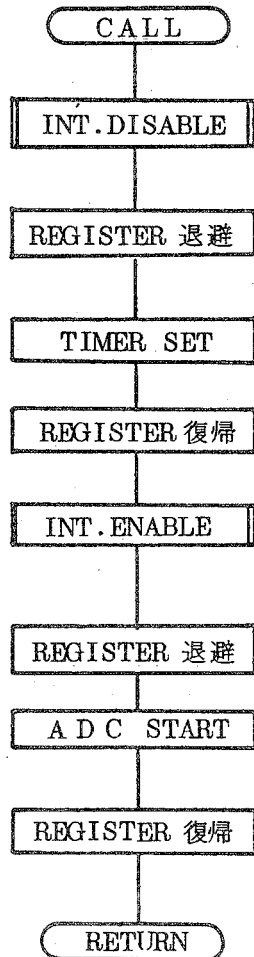
```

0400 FC          CLD
0401 B80030      MOV     AX,3000
0404 8ED8        MOV     DS,AX
0406 B86000      MOV     AX,0060
0409 8EC0        MOV     ES,AX
040B 8B360000    MOV     SI,[0000]
040F BF2021      MOV     DI,2120
0412 B94000      MOV     CX,0040
0415 F3          REP
0416 A4          MOVSB
0417 CF          IRET

```

ここで、CX register に string 命令の repeat 回数を設定するが、ここでは channel を segment 3000H の offset 0100-013FH に設定し、また取り込みデータもテスト用として 1 byte とした。

5) Interrupt Control Timer

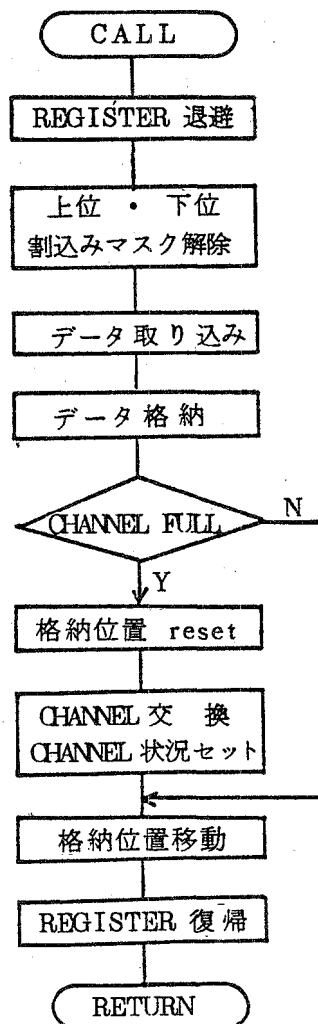


h) 2000

0000	FA	CLI	
0001	06	PUSH	ES
0002	1E	PUSH	DS
0003	56	PUSH	SI
0004	51	PUSH	CX
0005	53	PUSH	BX
0006	50	PUSH	AX
0007	90	NOP	
0008	90	NOP	
0009	90	NOP	
000A	B95000	MOV	CX,0050
000D	E402	MOV	AH,02
000F	0E	PUSH	CS
0010	07	POP	ES
0011	BB0000	MOV	BX,0000
0014	CD1C	INT	1C
0016	90	NOP	
0017	90	NOP	
0018	90	NOP	
0019	58	POP	AX
001A	5B	POP	BX
001B	59	POP	CX
001C	5E	POP	SI
001D	1F	POP	DS
001E	07	POP	ES
001F	FB	STI	
0020	90	NOP	
0021	90	NOP	
0022	90	NOP	
0023	50	PUSH	AX
0024	52	PUSH	DX
0025	90	NOP	
0026	90	NOP	
0027	90	NOP	
0028	BADC00	MOV	DX,00DC
002B	B000	MOV	AL,00
002D	EE	OUT	DX,AL
002E	90	NOP	
002F	90	NOP	
0030	90	NOP	
0031	5A	POP	DX
0032	5B	POP	AX
0033	CF	IRET	
0034	C3	RET	

CALL TIME で実行されるこのルーチンは、INT ICH を通るたびに Timer が set され、CX register に設定される interval の後に再びこのルーチンが処理ルーチンとして実行される。実際の計測時間 interval は、 $[CX \times 10 \text{ ms}] + [0 \sim 11 \text{ H までのトレース時間}]$ となることに注意を要する。

6) Interrupt Routine



h) 1A00

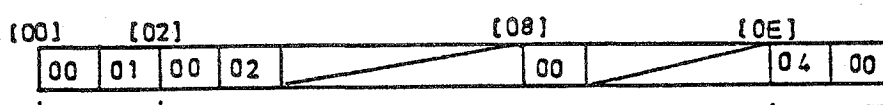
0000	50	PUSH	AX
0001	53	PUSH	BX
0002	1E	PUSH	DS
0003	56	PUSH	SI
0004	90	NOP	
0005	90	NOP	
0006	90	NOP	
0007	F8	STI	
0008	8020	MOV	AL,20
000A	E308	OUT	08,AL
000C	E4DC	IN	AL,DC
000E	90	NOP	
000F	90	NOP	
0010	90	NOP	
0011	8B0030	MOV	BX,3000
0014	8ED5	MOV	DS,BX
0016	8300	MOV	BL,00
0018	8B1E0800	MOV	[0003],BL
001C	8B1E0E00	MOV	BX,[000E]
0020	8B360000	MOV	SI,[0000]
0024	8800	MOV	[BX+SI],AL
0026	90	NOP	
0027	90	NOP	
0028	90	NOP	
0029	83FB3F	CMP	BX,003F
002C	7529	JNE	0057
002E	90	NOP	
002F	90	NOP	
0030	90	NOP	
0031	8B0000	MOV	AX,0000
0034	A30E00	MOV	[000E],AX
0037	90	NOP	
0038	90	NOP	
0039	90	NOP	
003A	A10000	MOV	AX,[0000]
003D	8B1E0200	MOV	BX,[0002]
0041	93	XCHG	BX,AX
0042	A30000	MOV	[0000],AX
0045	891E0200	MOV	[0002],BX
0049	90	NOP	
004A	90	NOP	
004B	90	NOP	
004C	A00300	MOV	AL,[0003]
004F	A20800	MOV	[0008],AL
0052	7A0B	JP	005F
0054	90	NOP	
0055	90	NOP	
0056	90	NOP	
0057	43	INC	BX
0058	891E0E00	MOV	[000E],BX
005C	90	NOP	
005D	90	NOP	
005E	90	NOP	
005F	5E	POP	SI
0060	1F	POP	DS
0061	5B	POP	BX
0062	5B	POP	AX
0063	CF	IRET	
0064	C3	RET	

Timer Routine によって A/D Converter に start pulse が加えられ、変換が完了すると A/D converter の側から出力 ready 信号として INT 信号がかかる。すると PC-9801E 側では、INT 5 に対する INT.VECTOR より CS:1A00H, IP:0H より置かれるこの処理ルーチンが実行される。

まず、割込みがかかると他の外部割込みがマスクされてしまうため、マスク解除を行う。タイマ割込みは最上位の割込みであるので、End of Interrupt (MOV AL, 20:OUT 08, AL) により下位のマスクの解除を行わないとデータが取り込まれない。

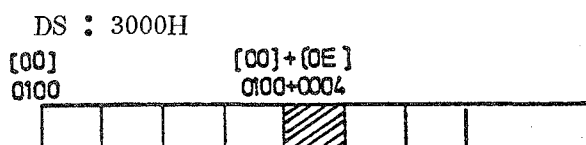
accumulator に取り込まれたデータは次の手順で channel へ転送される。

DS:3000H



格納 CHANNEL HEAD ADDRESS

格納位置



現在格納位置

上図のように、DS:3000Hの[00]~[0F]におかれた channel control block の[00]+[0E] (ともに word data) が現在のデータ格納 address となる。channel が full になると、[00]と[02]を交換し channel を切替える。この時、[03]の byte data が full になっている channel 番号を与え、これを[08]へ入れておく。Main program では、この[08]を channel 情報として監視し、0 以外の数値の時その番号を示す channel を buffer へ転送する。

☆割込みプログラムの作成上の注意

- 割込みの種類によって、他の割込みに対するマスクが異なるため、必要に応じたマスク解除を行わないと以後の処理が実行されないことがある。
- register の退避、復帰は適切にかつ正確に行うこと。

7) プログラム実行例 (dump litt)

h) 3000

例1) 計測回数20回

```
0000 00 01 00 02 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 14 00 ← channel control block
0010 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0020 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0030 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0100 36 2E 2E 2D 34 2E 36 2D 36 2D 2C 34 2E 2D 36 2E ← channel 1
0110 2D 2D 2E 2D 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0120 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0130 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0140 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0150 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
```

h) 60

```
2120 36 2E 2E 2D 34 2E 36 2D 36 2D 2C 34 2E 2D 36 2E ← random buffer
2130 2D 2D 2E 2D 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2140 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2150 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 ( diskへ書き込んだデータ )
2160 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2170 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
```

h) 3000

例2) 計測回数80回

```
0000 00 02 00 01 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 10 00 ← channel control block
0010 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0020 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0030 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0100 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 ← channel 1 ( 転送済 )
0110 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0120 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0130 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0140 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0150 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0200 36 34 34 34 34 2F 2F 2D 2F 2F 2F 2E 2F 2F 34 2F ← channel 2
0210 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0220 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0230 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0240 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
0250 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
```

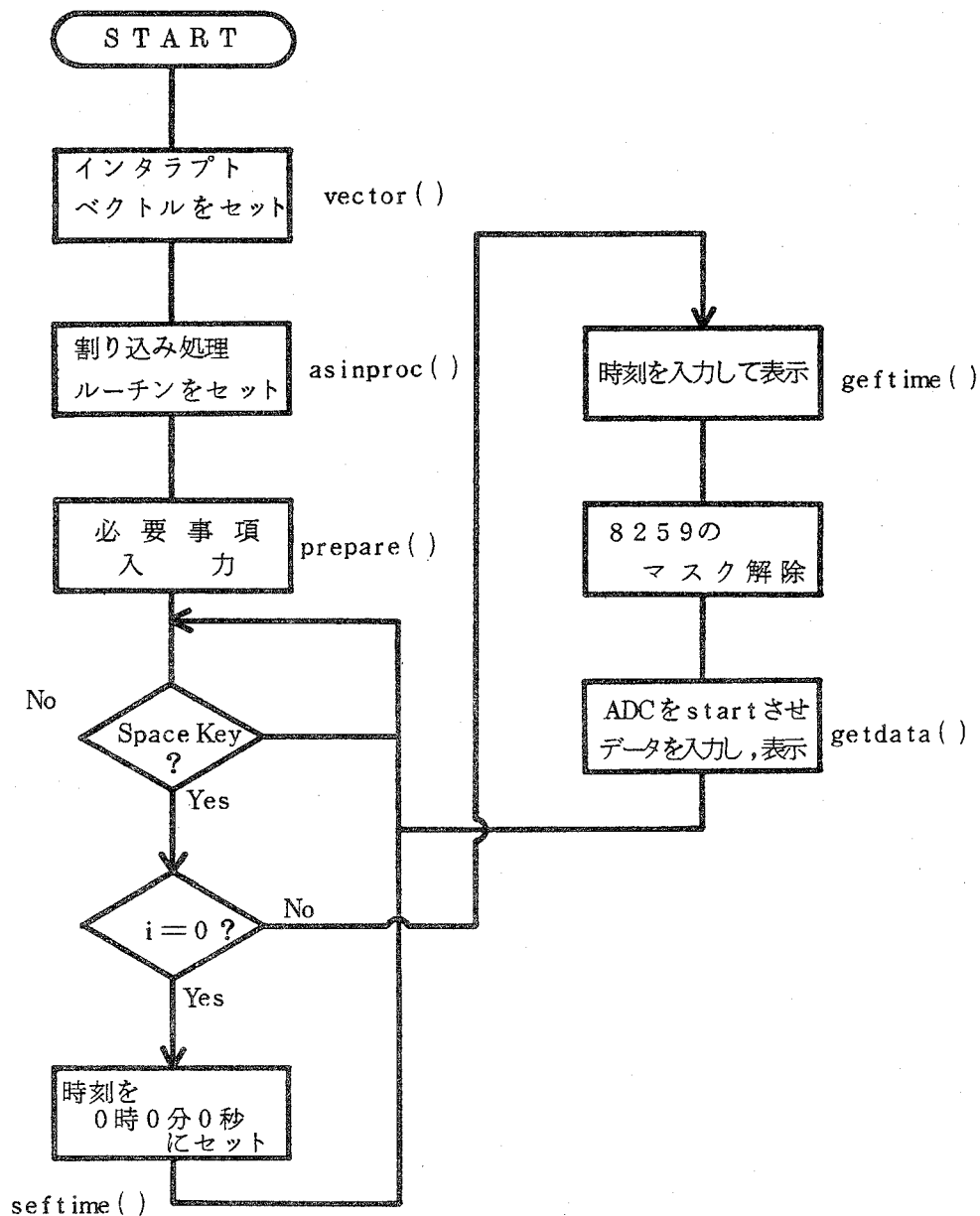
h) 60

```
2120 2E 2E 2F 34 2F 34 2F 36 34 2E 2F 2D 2F 34 2E 2E ← random buffer
2130 2E 2F 34 34 2E 34 34 2F 34 34 36 2E 2F 2F 2E 2F ( diskへ書いたデータ )
2140 2F 2E 2E 2E 2F 2E 2E 2E 2F 2E 2E 34 34 2F 2F 34
2150 2F 2E 2F 34 34 2E 34 34 2E 34 2F 2E 2E 34 34 34 rec # 1
2160 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2170 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2120 36 34 34 34 34 2F 2F 2D 2F 2F 2F 2E 2F 2F 34 2F ← rec # 2
2130 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2140 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2150 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2160 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
2170 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
```

5.3 C言語によるソフトウェアの開発

前節のプログラムを、さらにC言語での開発を試みた。今年度は、その基本プログラムのみにとどまったが、今後のシステムの拡張とともにさらに充実せねばなるまい。

プログラムについては、基本的に前節と同様であるので、ここではフローチャート及びリストを掲げるにとどめる。



```
#include <stdio.h>
```

```
main()
```

```
{
    int i;
    char getcons();

    vector();      /*INT.VECTOR SET */
    asmproc();     /*ASM PROC. SET */
    prepare();     /*PREPARATION FOR EXP. */

    printf("\n\tPUSH SPACE KEY TO GET DATA !\n");
    printf("\n\t\tNO.\t\tTIME\t\tTEMP(DEG)\n");
    for(i=0; i++){
        while(getcons()!=' ');
        if(i==0){
            printf("\tSTART !\n");
            settime(); /* SET TIME */
        }
        else{
            printf("\t\t\t%d:", i);
            gettime(); /* GET TIME */
            outportb(0xa, 0xe7); /*RELEASE MUSK ON 8259 */
            getdata(); /*GET DATA */
        }
    }
}
```

```
vector()
```

```
{
    pokew(0x50, 0x0, 0x0);
    pokew(0x52, 0x0, 0x5000);
}
```

```
asmproc()
```

```
{
    pokew(0x00, 0x5000, 0x5350);
    pokew(0x02, 0x5000, 0xb01e);
    pokew(0x04, 0x5000, 0xe620);
    pokew(0x06, 0x5000, 0xe408);
    pokew(0x08, 0x5000, 0xbdbc);
    pokew(0x0a, 0x5000, 0x5000);
    pokew(0x0c, 0x5000, 0xdb8e);
    pokew(0x0e, 0x5000, 0x00bb);
    pokew(0x10, 0x5000, 0x8801);
    pokew(0x12, 0x5000, 0x1f07);
    pokew(0x14, 0x5000, 0x585b);
    pokew(0x16, 0x5000, 0xcf);
}
```

```
prepare()
```

```
{
    char str1[15], str2[15], str3[15];

    printf("*****");
    printf("*****\n");
    printf("THE EXPERIMENT ON SOLAR CELL");
    printf("BY TAKASHI.Y JUN. 1985");
    printf("\n\t\tDATE:");
    scanf("%s", str1);
    printf("\t\tROOM TEMP:");
    scanf("%s", str2);
    printf("\t\tENERGY DENSITY OF XENON LAMP:");
    scanf("%s", str3);
    printf("\n*****");
    printf("*****\n");
}
```

```

settime(){
    struct regval { int ax,bx,cx,dx,si,di,ds,es;};
    struct regval sreg,rreg;

    sreg.cx = 0;
    sreg.dx = 0;
    sreg.ax = 0x2d << 8 ;    /*FCODE TO GET TIME */
    sysint21(&sreg,&rreg);    /* SET TIME */
}

gettime(){
    int hour,min,sec;
    struct regval { int ax,bx,cx,dx,si,di,ds,es;};
    struct regval sreg,rreg;

    sreg.ax = 0x2c << 8 ;    /* FCODE TO GET TIME */
    sysint21(&sreg,&rreg);    /* GET TIME */
    hour = (rreg.cx >> 8) & 0xff;
    min  = rreg.cx & 0xff;
    sec  = (rreg.dx >> 8) & 0xff;
    printf("%t%2d:%2d:%2d",hour,min,sec);
}

getdata(){
    int i,sum,data;

    for(i=0,sum=0; i<7; i++){
        outportb(0xdc,0x0);    /*ADC830 START */
        data = peek(0x0100,0x5000);
        sum += (data&0xff);    /* SUM OF 7 DATA */
    }
    printf("%t%t%d\n",sum/14);    /* DISPLAY AVERAGE OF DATA */
}

char getcons()
{
    c=getrchar();
    printf("%n");
    return(c);
}

```

第6章 結 言

光化学反応の蓄積エネルギーを、反応条件等を検討することによって改めて評価を行った。また、ヨコハマ・マーク7をシステムとして考え、各種の反応系におけるエネルギー及び物質生成速度のマッチング条件について、理論的に、あるいは実験データを用いて考察を行った。その結果、システムとしての律速は反応生成物であるHIのガスとしての分離にあることが明らかになった。

ヨコハマ・マーク7では電気エネルギーを熱電発電によってまかなうが、これにより効率の高い太陽電池を用いれば、電気化学反応系の効率を向上できる。そこで、太陽電池と電気化学反応系のマッチングについて、シミュレーションによって検討した。

昨年度製作した多種量同時計測システムを実用化するため、ソフトウェアの開発を行った。さらに、高速性、凡用性の高いC言語での開発にも着手した。

JN0040348

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ通商産業省工業技術院サンシャイン計画推進本部の許可を受けて下さい。

電話 03-434-5644~7 (直通)