

# 微粒子合成化学・講義

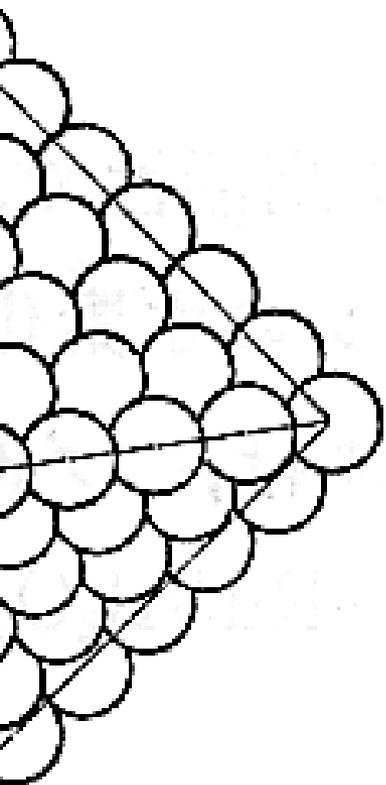
<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>  
E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

村松淳司

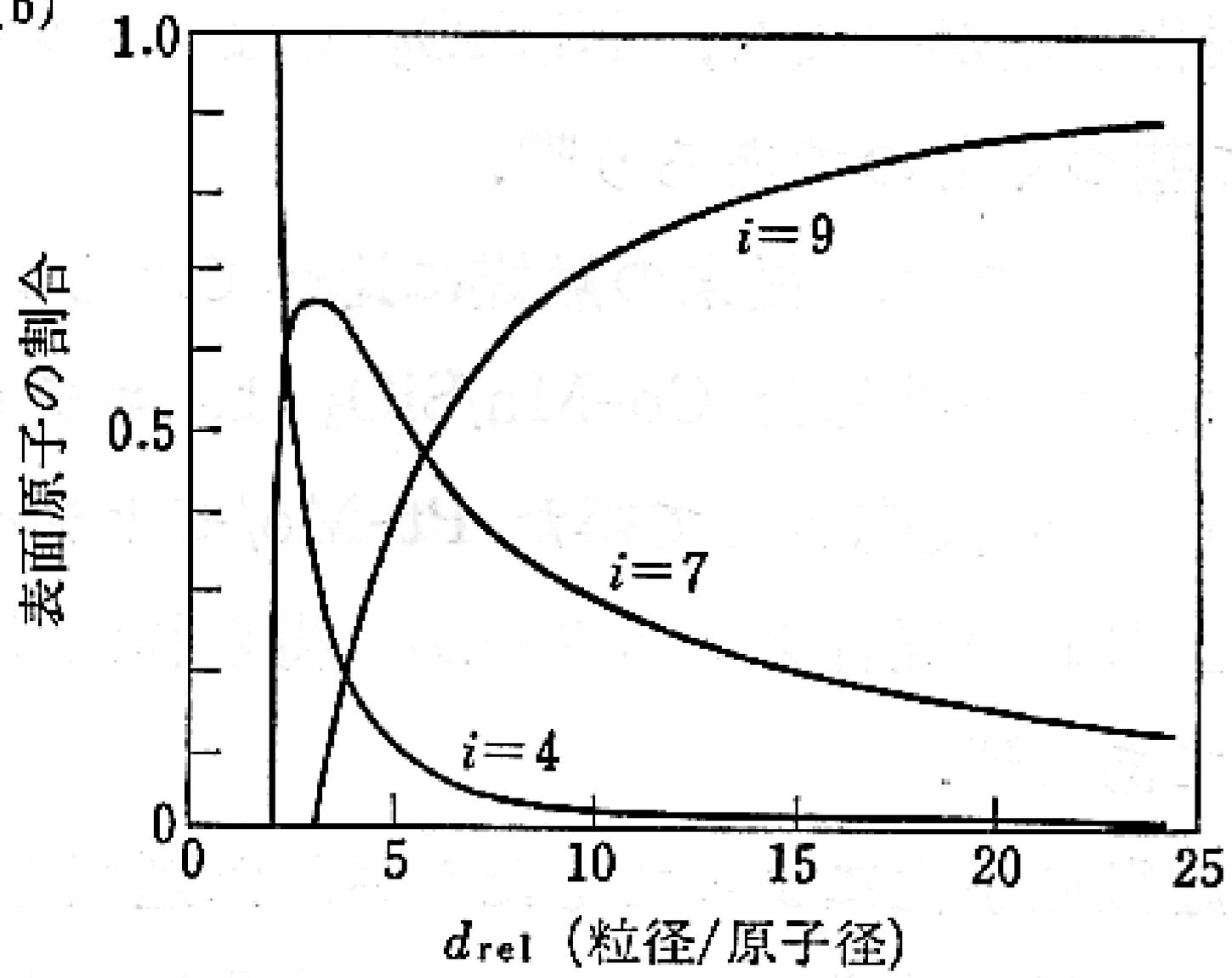
公欠希望を出してください  
電子メールで。

- ▶ 就職活動
- ▶ 忌引き
- ▶ 実験・研究
- ▶ 学会発表
- ▶ など

# 触媒反応の基礎



(b)



金属表面原子の構造と数.

# 構造敏感・構造鈍感

## 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現れる

## 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
  - 粒径が小さいほど大きい
  - 粒径が大きいほど大きい
  - ある粒径で最大となる

表 1 ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

<b>I型 (TOF は粒径に依存しない)</b>	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>
$\triangle, \square + \text{H}_2 \rightarrow \triangle, \square$	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d)</sup>
<b>II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)</b>	
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> , Pt-black <sup>f)</sup>
$\triangle + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \triangle$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h)</sup>
$\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{CH}_4$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>i)</sup>
$\triangle + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>j)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>k)</sup>
<b>III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)</b>	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l)</sup>
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>m)</sup>
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>n)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \triangle$	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>o)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>p)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>q)</sup> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>r)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>s)</sup>
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO <sup>t)</sup>
<b>IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*</b>	
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$	Pd/C, Pd/SiO <sub>2</sub> (13 Å) <sup>u)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}$	Ni/SiO <sub>2</sub> (12 Å) <sup>v)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	Rh/SiO <sub>2</sub> (18 Å) <sup>w)</sup>

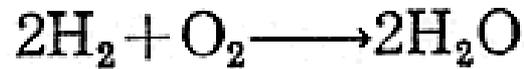
\* ( ) 内は最大の TOF を与える粒径。

文献) a) *Adv. Catal.*, 20, 153, b) *J. Catal.*, 5, 111 (1966), c) *J. Catal.*, 6, 92 (1966); 85, 530 (1984), d) *J. Catal.*, 5, 471 (1966), e) *J. Phys. Chem.*, 70, 2257 (1966), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 841 (1963), g) *J. Catal.*, 56, 21 (1979), h) 5th I.C.C., 695 (1972), i) *J. Catal.*, 11, 35 (1968), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1988, 255, l) *ibid.*, 1975, 1646, m) *J. Catal.*, 53, 365 (1978), n) *J. Catal.*, 53, 414 (1978), o) *J. Catal.*, 68, 419 (1981); 87, 27 (1984), p) *J. Catal.*, 65, 335 (1980), q) *J. Catal.*, 51, 386 (1978); 75, 251 (1982); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 938 (1984), r) *J. Catal.*, 85, 78 (1984), s) *Chem. Lett.*, 1984, 1607, t) *J. Catal.*, 37, 513 (1975), u) *ibid.*, 1984, 1011, v) 5th I.C.C., 671 (1972), w) *J. Catal.*, 69, 180 (1981).

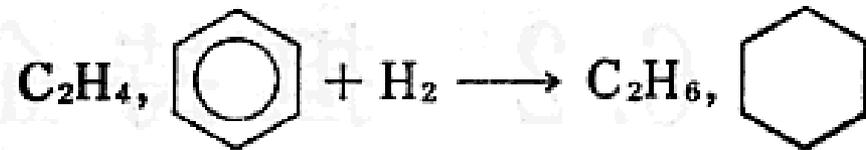
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

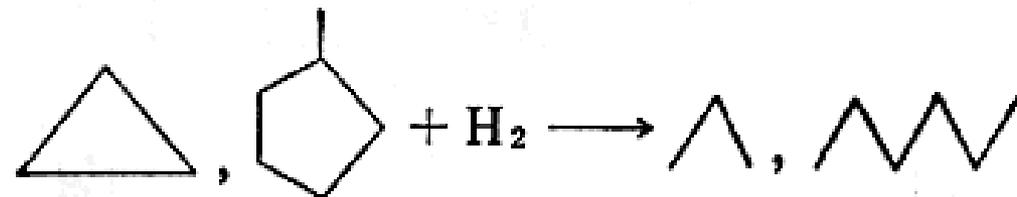
**I 型** (TOF は粒径に依存しない)



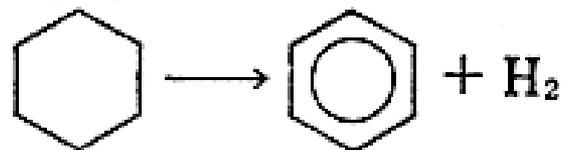
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>a)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>b)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c)</sup>

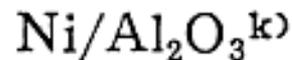
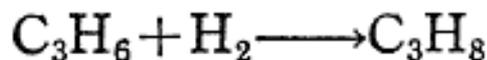
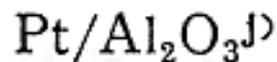
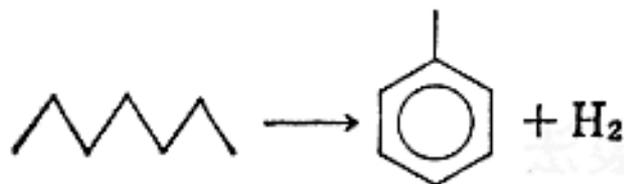
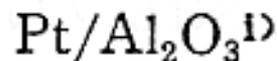
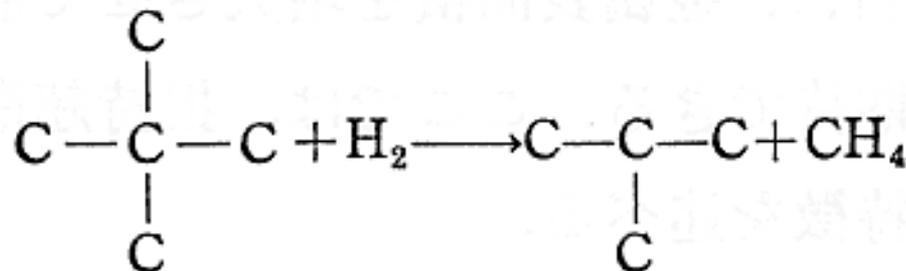
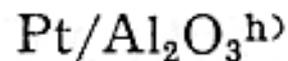
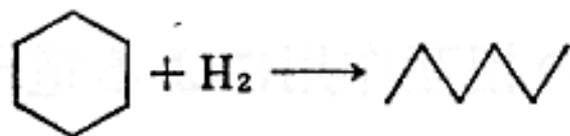
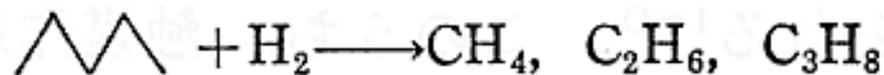
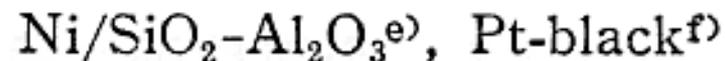
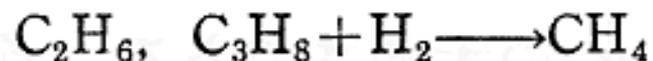


Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d)</sup>

# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

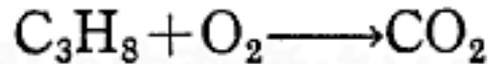
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



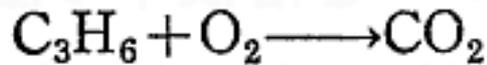
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

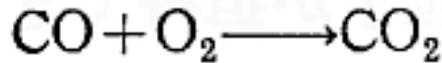
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



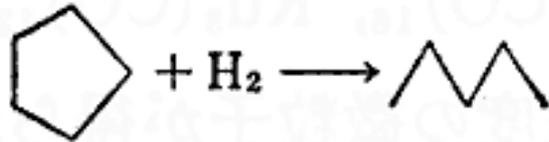
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>l)</sup>



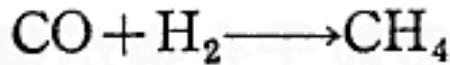
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>m)</sup>



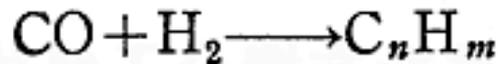
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>n)</sup>



Ph/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>o)</sup>



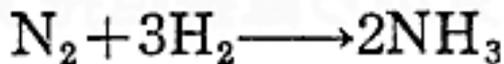
Ni/SiO<sub>2</sub><sup>p)</sup>



Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>q)</sup>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r)</sup>



Rh/SiO<sub>2</sub><sup>s)</sup>

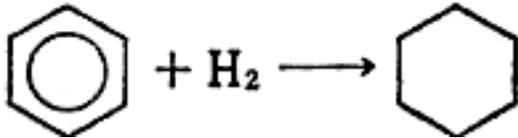
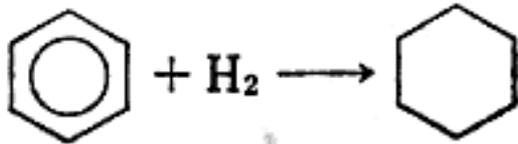
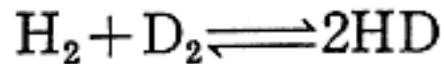


Fe/MgO<sup>t)</sup>

# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

IV型 (TOF はある粒径で最大となる)\*

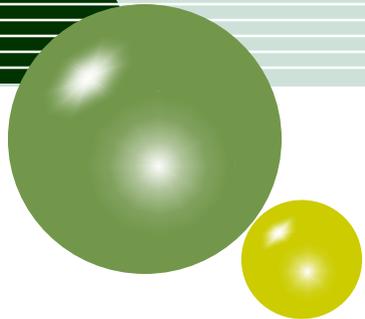
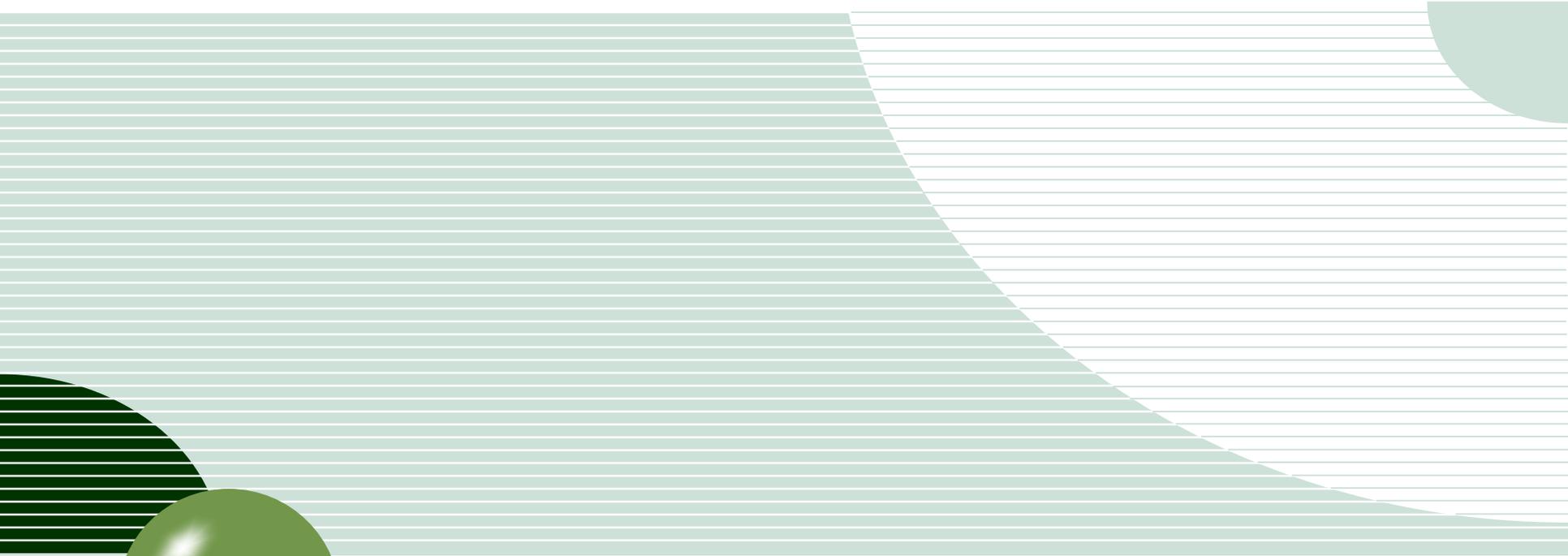


Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub> (13 Å)<sup>u)</sup>

Ni/SiO<sub>2</sub> (12 Å)<sup>v)</sup>

Rh/SiO<sub>2</sub> (18 Å)<sup>w)</sup>

# 吸着と触媒反応



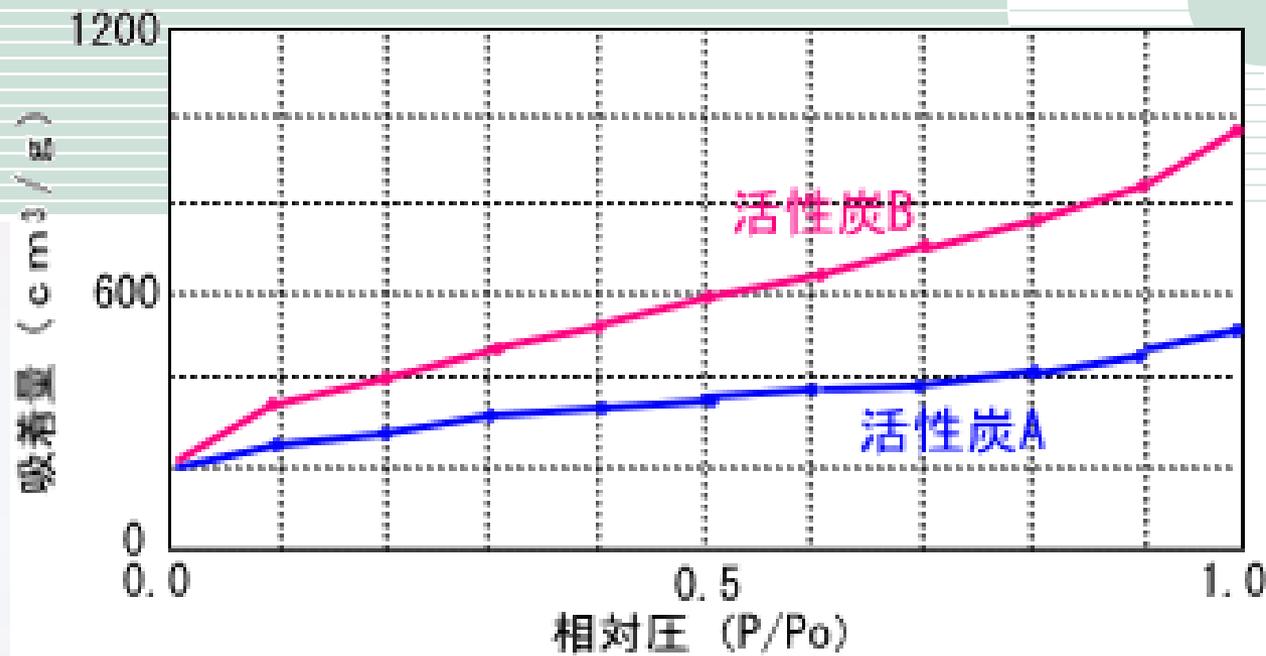
# 吸着が始まり

- **物理吸着**
  - 弱い吸着：必ず自然界にある
- **化学吸着**
  - 強い吸着：化学結合を伴う

# Table 化学吸着と物理吸着

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10~100 kcal/mol	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着・脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型

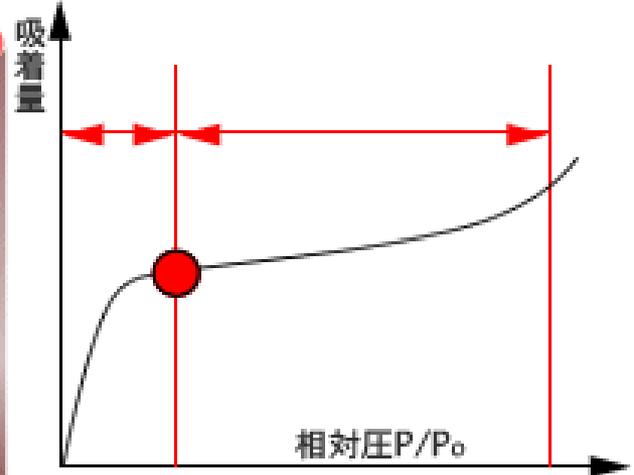
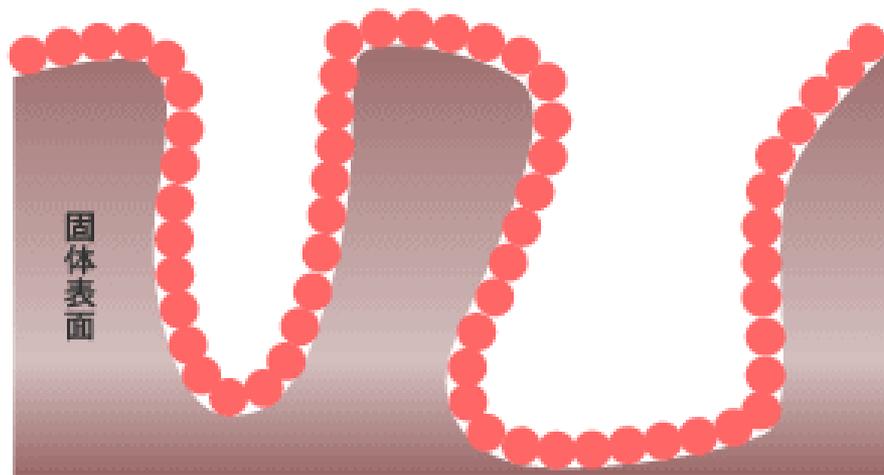
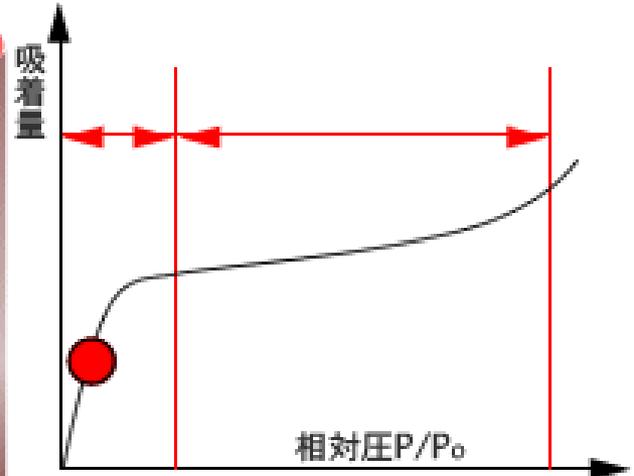
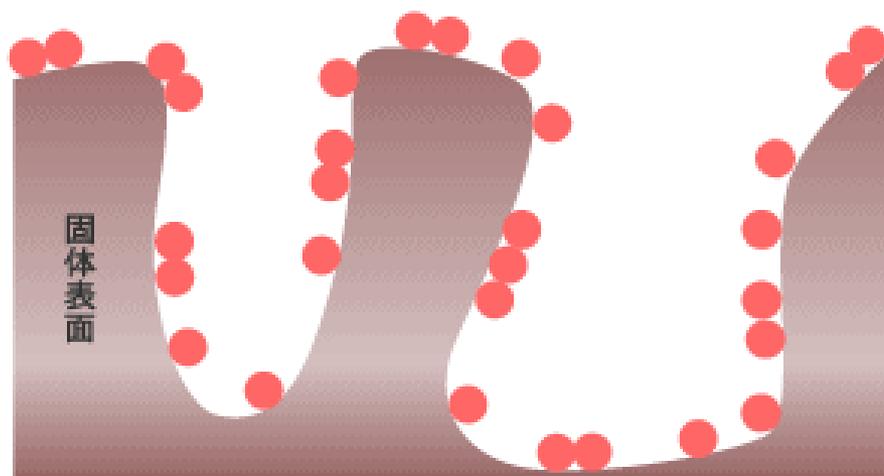
# 物理吸着



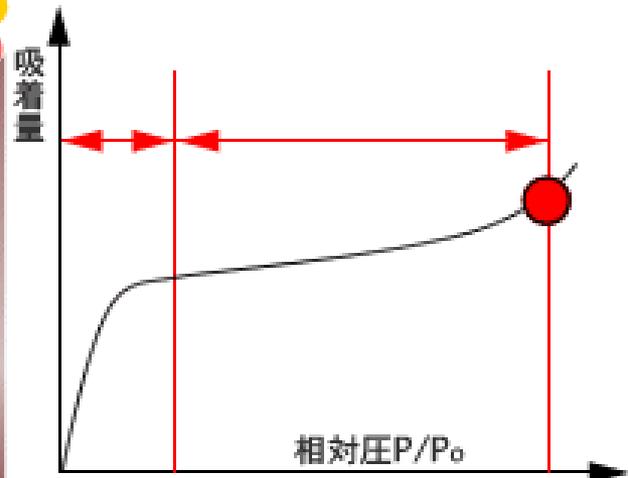
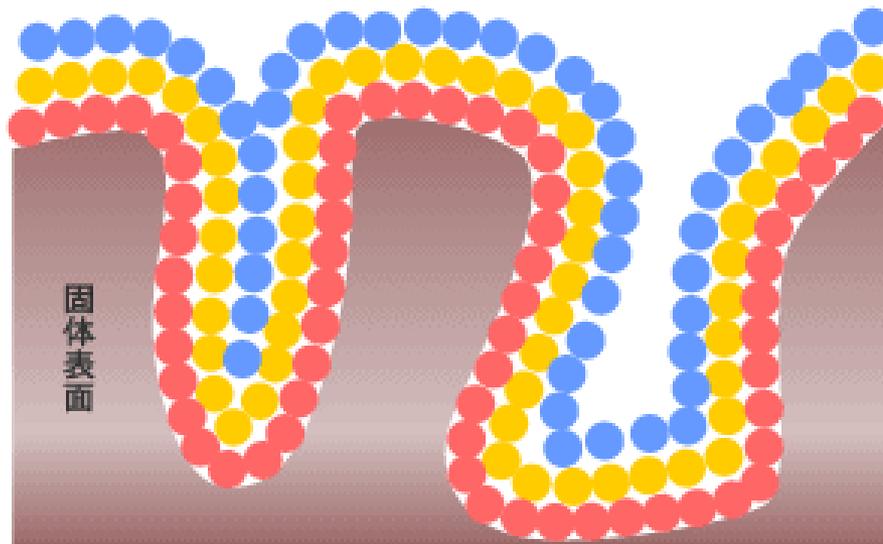
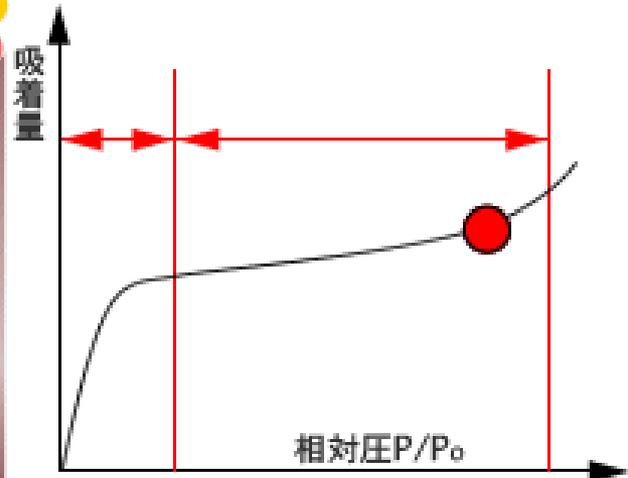
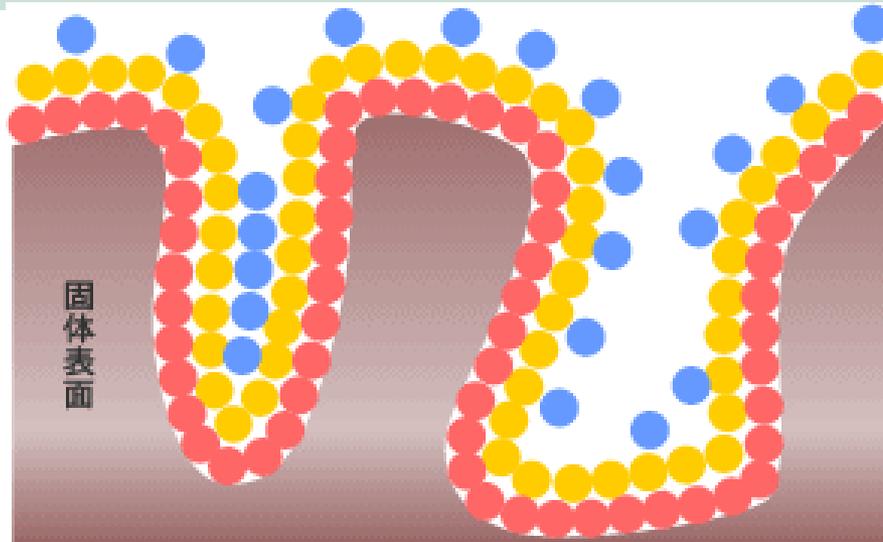
活性炭の吸着等温線

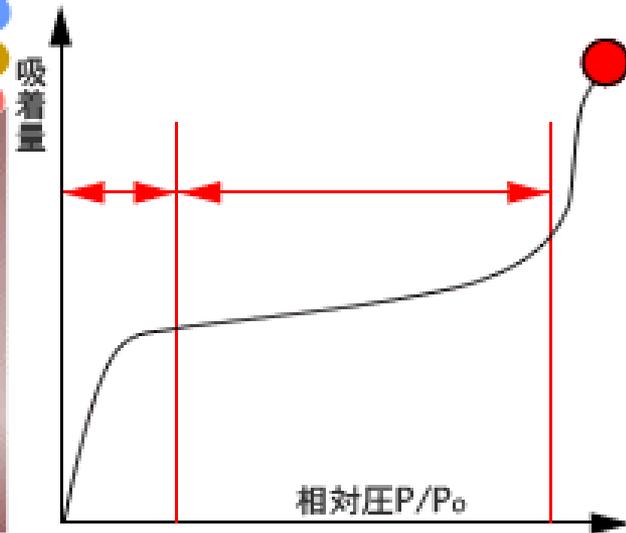
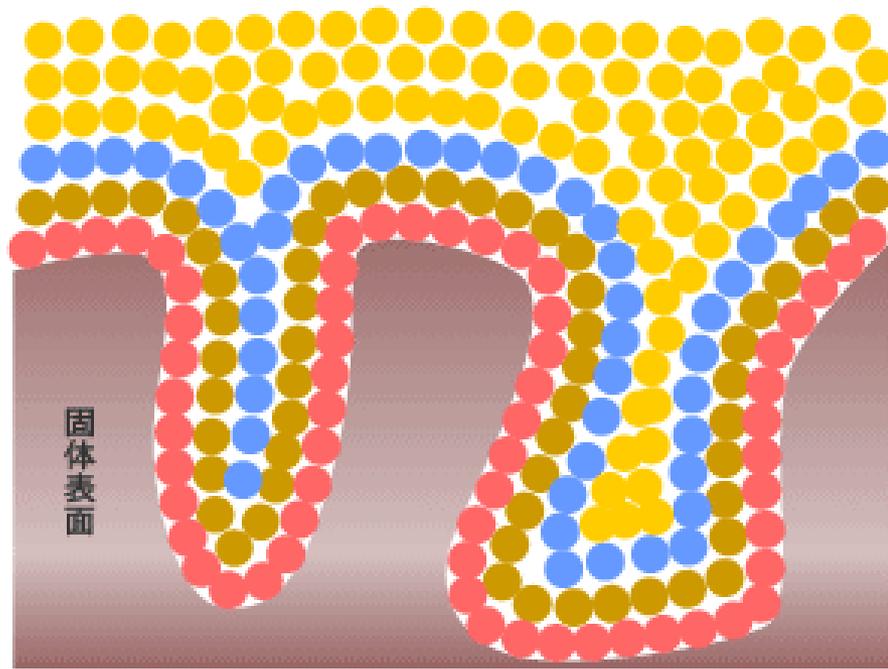
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
	BET法	メソポア	ミクロポア		
		10_3000Å	<10Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

# 物理吸着



# 物理吸着





# 物理吸着

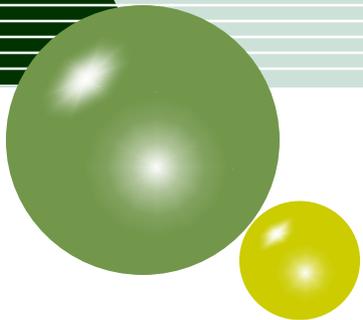
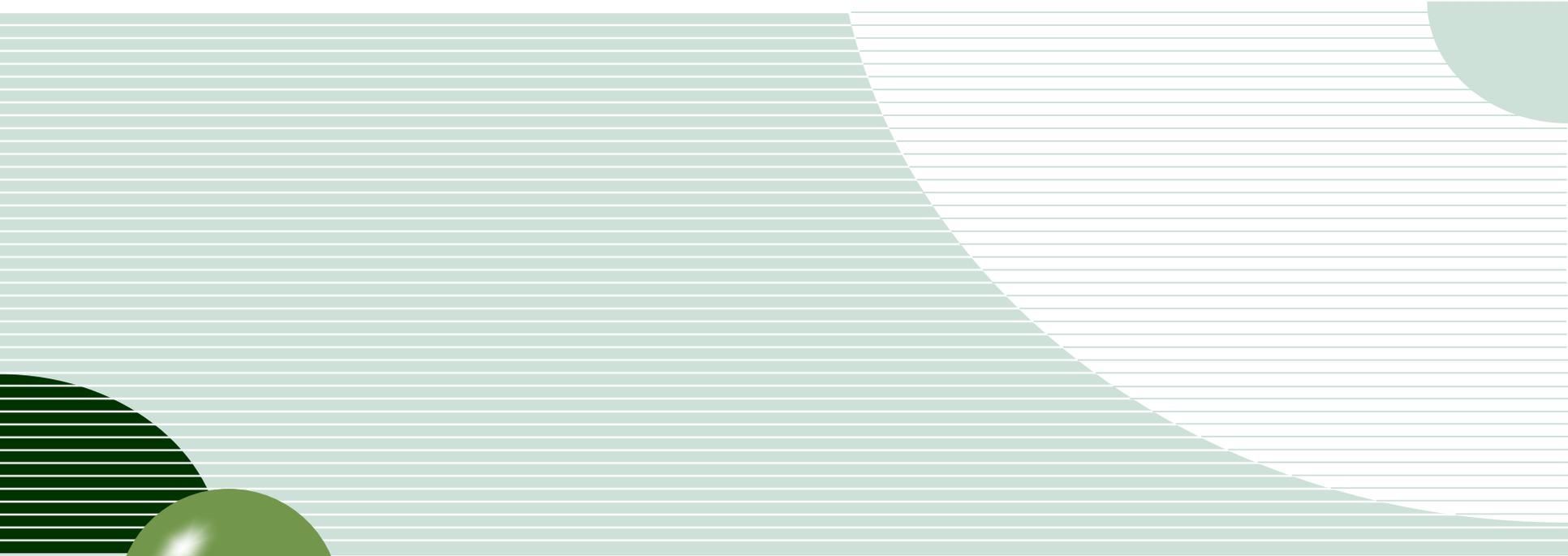
BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、  
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C - 1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

- 但し、
- $P_0$ ： 飽和蒸気圧
  - $V_m$ ： 単分子層吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成した時の吸着量
  - $C$ ： 吸着熱などに関するパラメータ  $> 0$

この関係式は  $P/P_0$ ： 0.05～0.35の範囲でよく成立する

# 化学吸着



# 化学吸着

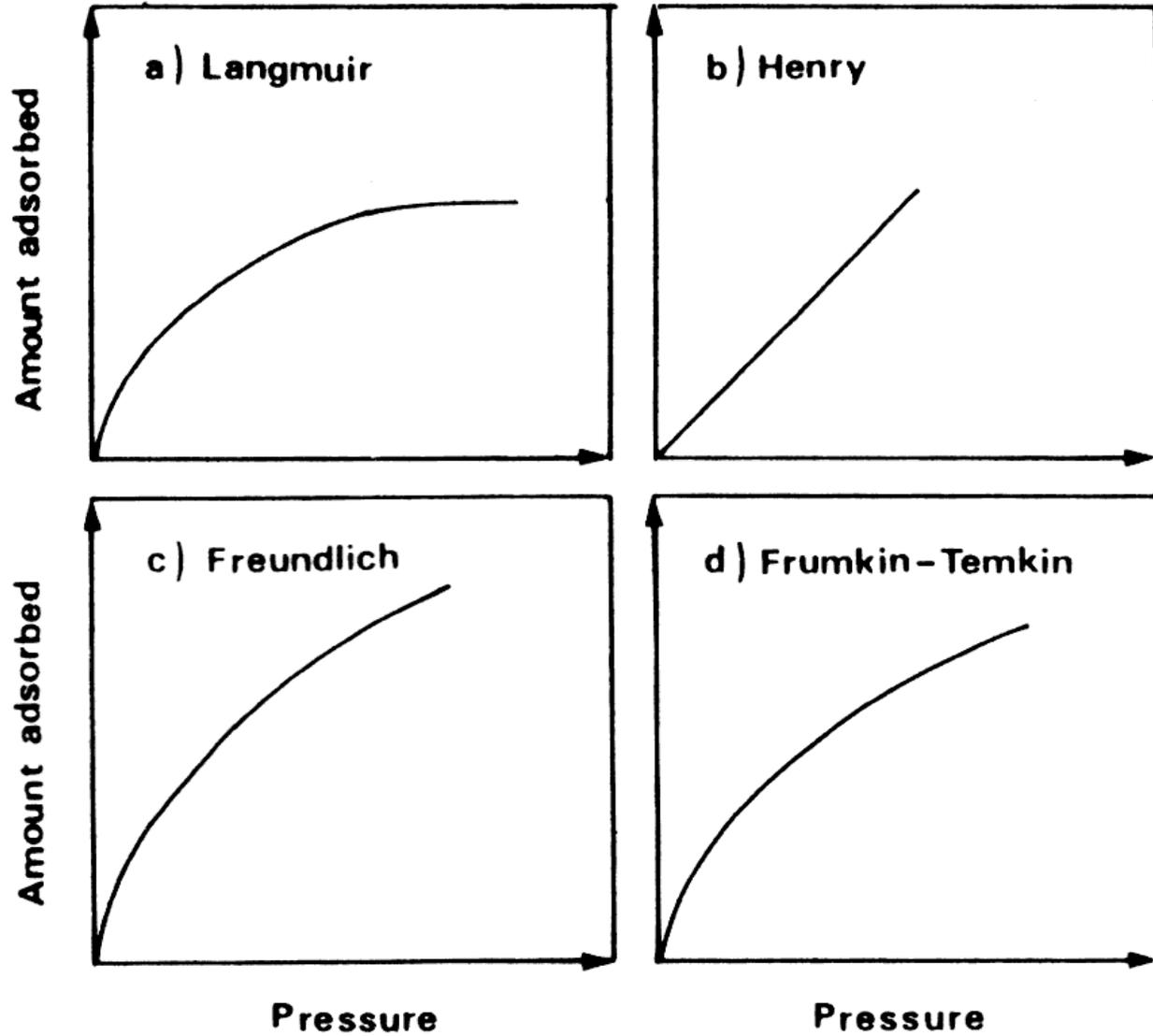
- **解離吸着**



- **非解離吸着**



# 吸着等温線



# 吸着等温式

- **Langmuir**

$$v = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$v = \frac{ab\sqrt{p}}{1 + a\sqrt{p}}$$

$$\theta/(1 - \theta) = ap$$

$$\theta/(1 - \theta) = a\sqrt{p}$$

$p$ : 吸着平衡圧

$v$ : 吸着量

$b$ : 飽和吸着量

$\theta = v/b$

- **Henry**

$$\theta = ap$$

$\theta \ll 1$  のときに相当

- **Freundlich**

$$v = ap^{1/n} \quad (1 < n < 10)$$

- **Frumkin-Temkin**

$$v = A \ln Bp$$

# 吸着等温式

## ■ Langmuir

- ほとんどの化学吸着が該当する
- 吸着熱は吸着量に無関係であるのが理論であるが、必ずしも理論には合わない場合がある

## ■ Henry

- 直線的に吸着量が増加する式だが実際にはLangmuir型の一部とされている場合が多い

## ■ Freundlich

- 吸着熱は  $\ln v$  (吸着量) と直線関係にある
- 中間部分はLangmuir型に近いので見極めが難しい

## ■ Frumkin-Temkin

- 金属鉄上へのアンモニアや窒素吸着で提出された特殊なケース
- 吸着熱は吸着量とともに直線的に減少する

# 化学吸着

## Langmuir式 (理論式)

$$\frac{d\theta}{dt} = k_f(1-\theta)C_A - k_b\theta \quad (1)$$

$k_f$ ,  $k_b$ , 吸着および脱着反応速度定数

$$\theta = q / q_m \quad (2)$$

$q_m$ , 飽和吸着量

平衡状態において  $dq/dt = 0$  なので

$$q = q_m\theta = q_m \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (3)$$

$K_A$ , 吸着定数

# 化学吸着

- ・Freundlich式(実験式)

$$q = kC_A^n \quad (4)$$

$k, n$ , フロインドリッヒ定数;  $C_A$ , 吸着質の平衡濃度  
(※吸着質(adsorbate): 吸着される物質のこと)

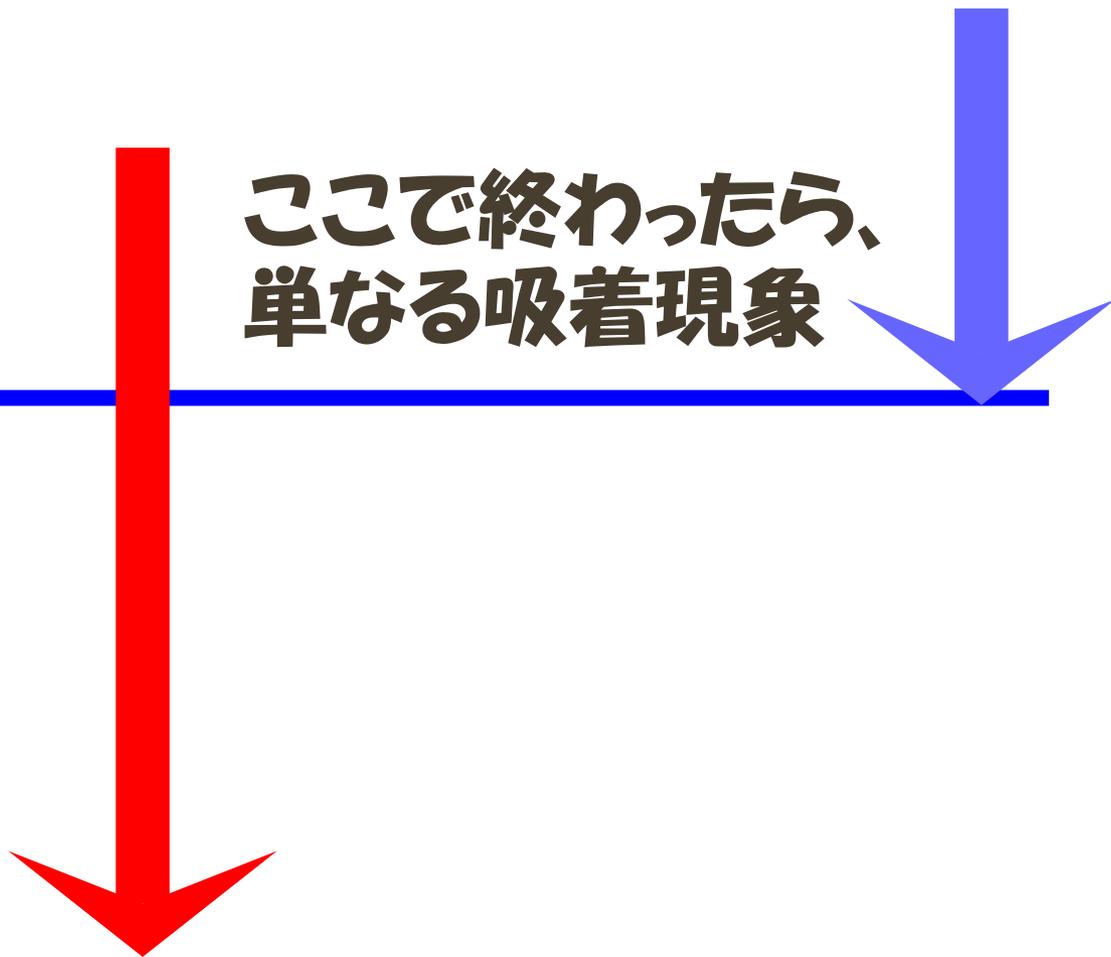
# 吸着から表面反応へ



# 触媒反応

- 物理吸着
- 化学吸着
- 表面反応
- 脱離

ここで終わったら、  
単なる吸着現象

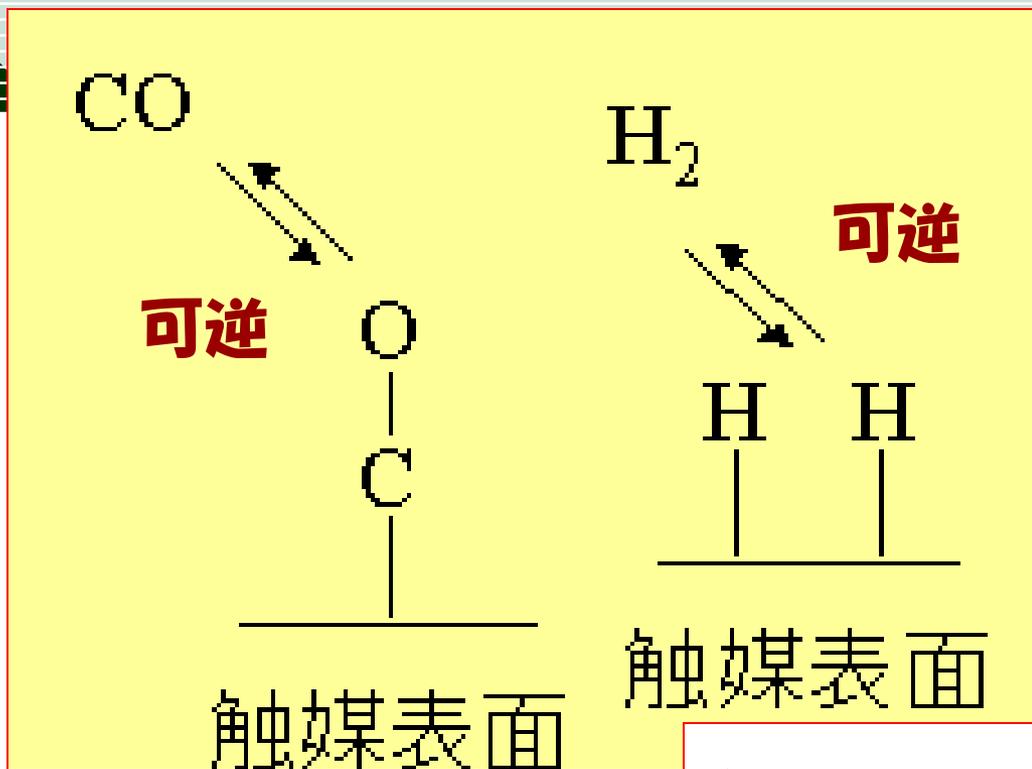


# 例：メタノール合成反応

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



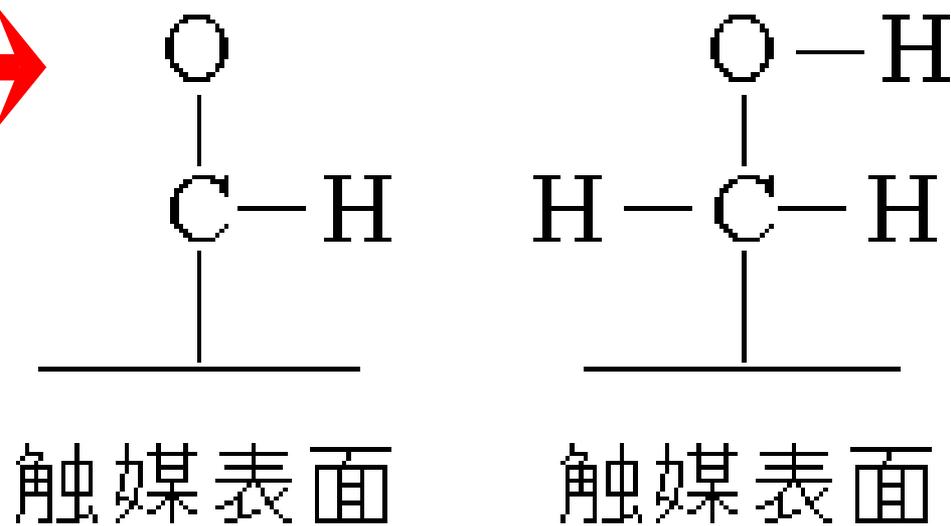
ポイントはC=O間の非解離。H-H間の解離



物理吸着  
→ 化学吸着

CH<sub>3</sub>OH

不可逆  
表面反应



# 表面反応

- **不可逆過程が多い**
  - 逆反応が圧倒的に不利な場合
- **表面反応が律速段階になる場合が多い**
  - 表面反応にも多くの段階がある
  - どこが律速段階か、は、アレニウスプロットで知ることができる

# 例：メタノール合成

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



COガス→CO(化学吸着)

H<sub>2</sub>ガス→H<sub>2</sub>(化学吸着)→2H(解離吸着)

CO(吸着)+H→**CHO**(吸着) <律速段階>

CHO(吸着)+H→**CH<sub>2</sub>O**(吸着)

CH<sub>2</sub>O(吸着)+H→**CH<sub>3</sub>O**(吸着)

CH<sub>3</sub>O(吸着)+H→**CH<sub>3</sub>OH**(吸着)

CH<sub>3</sub>OH(吸着)→(脱離)CH<sub>3</sub>OH

# 活性化エネルギー

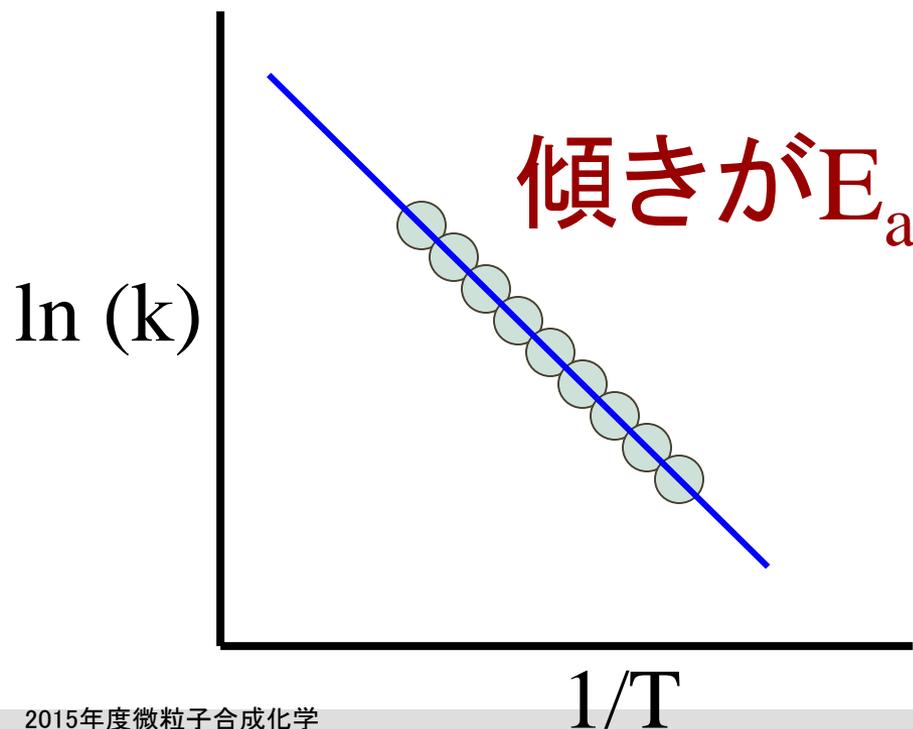
- **アレニウスの式**  
**反応速度定数  $k$**

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

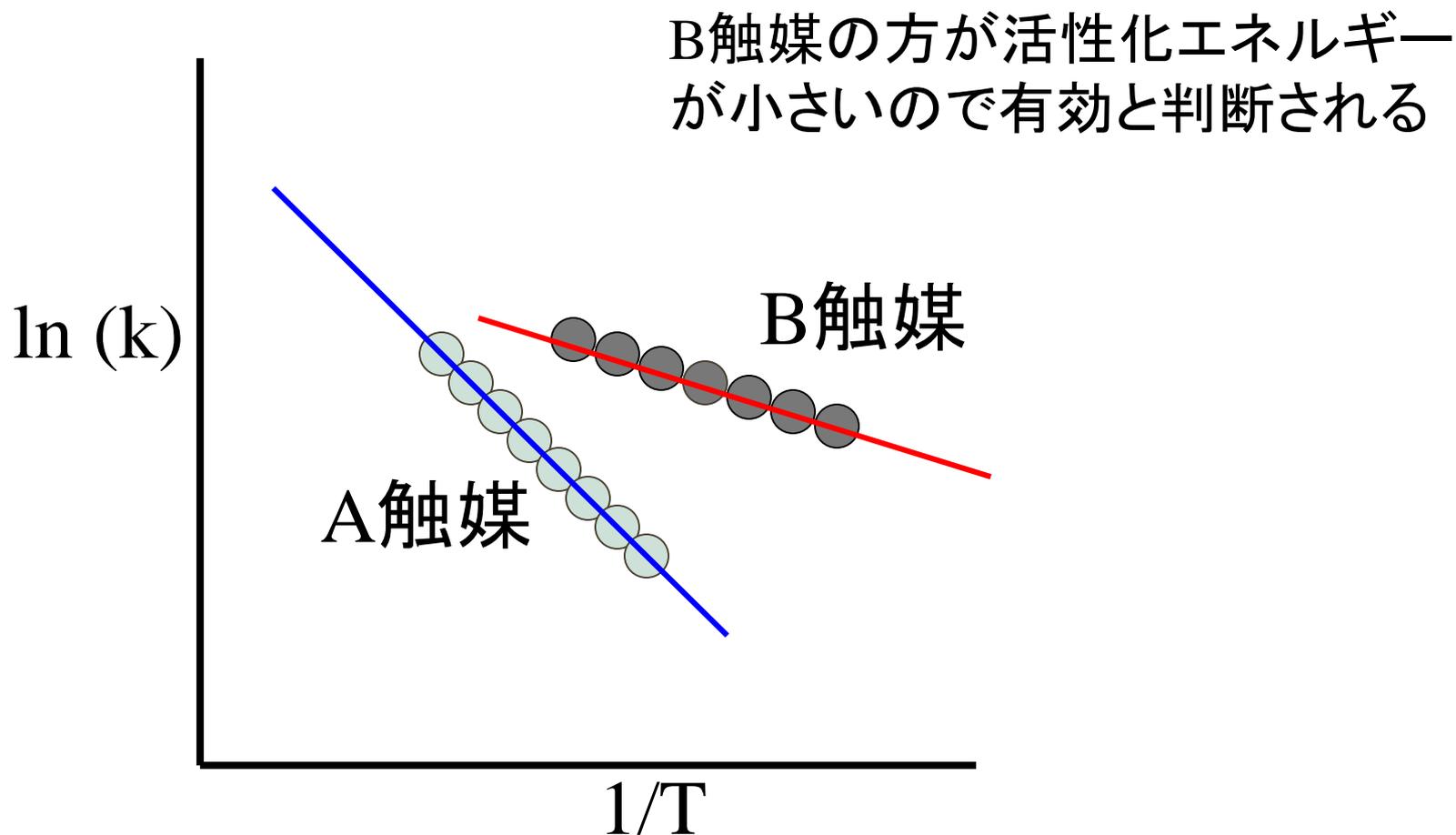
- ここで、 $A$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している。
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である。活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言っていることを示している。
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応のメカニズムを解明する上で、重要となる

# 見かけの活性化エネルギー

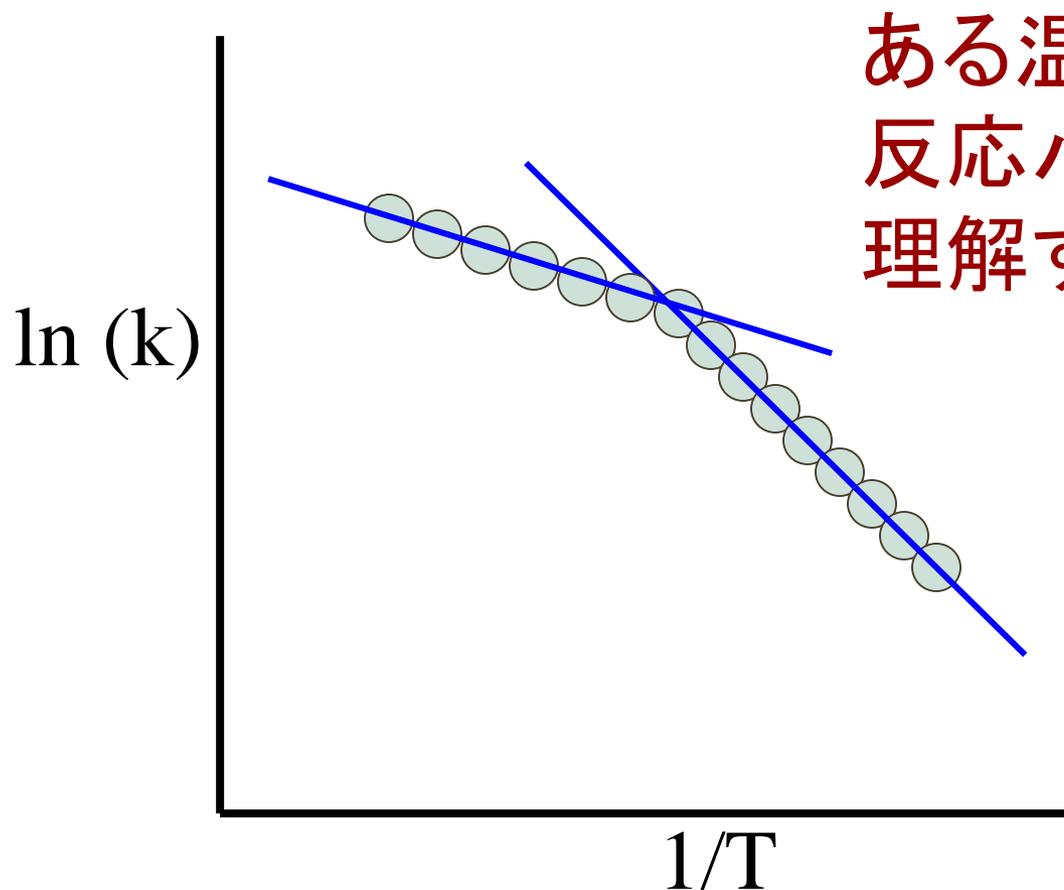
- 実験データから、 $\ln(k)$ =y軸、と $1/T$ =x軸のプロットをすると、傾きが $E_a$ =活性化エネルギーとなる



# 触媒の働き

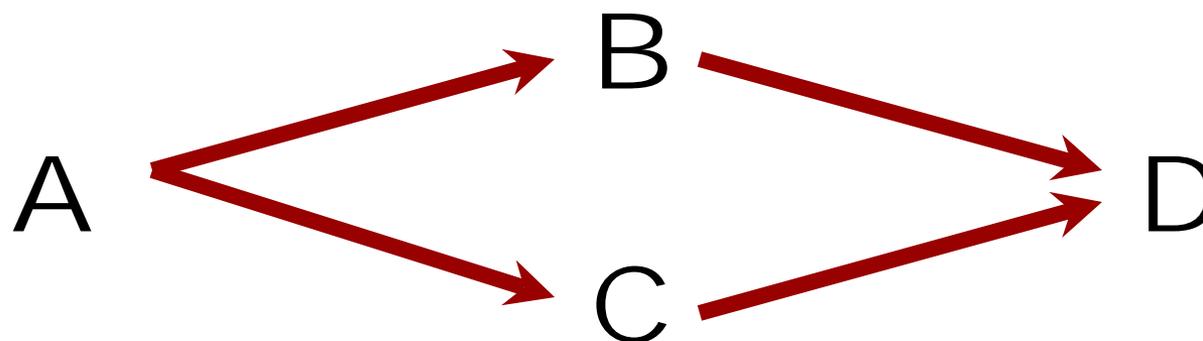


# 活性化エネルギーが変わる？



ある温度領域で  
反応パスが変わったと  
理解すべき

# 反応のパス

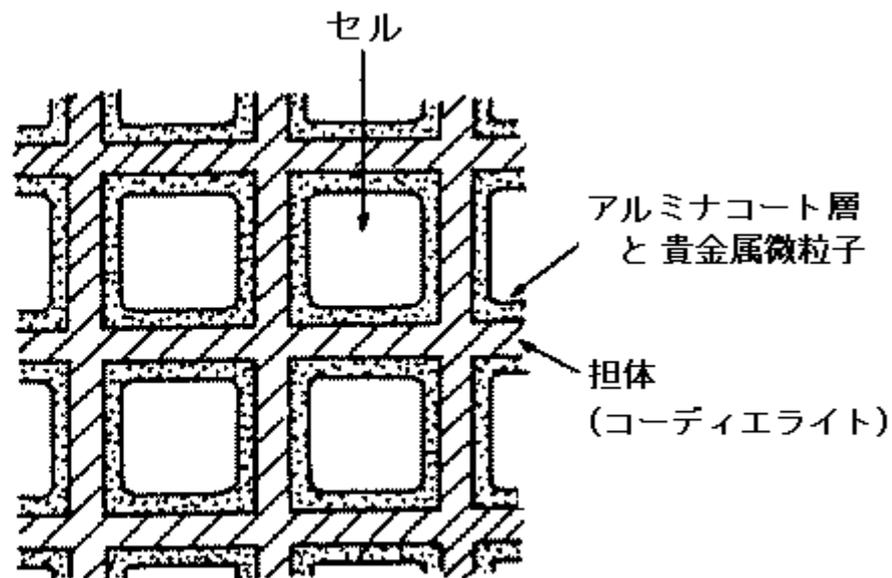
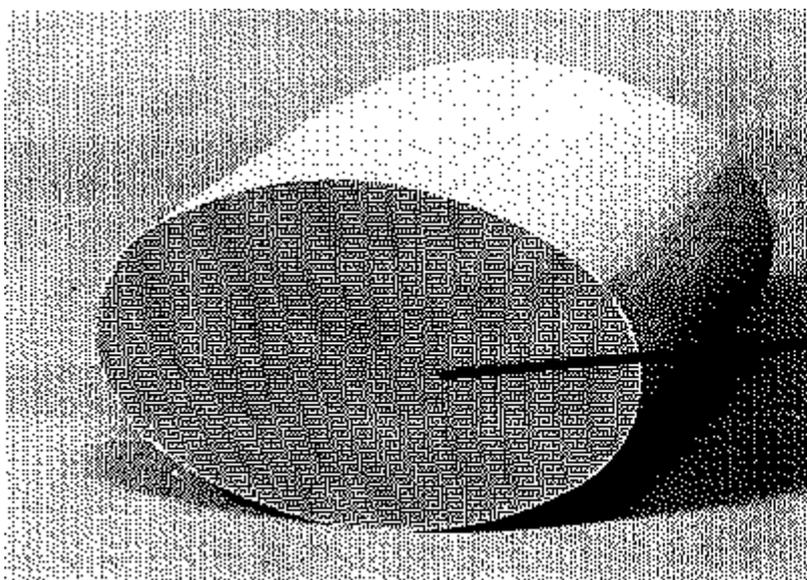


律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

# 自動車触媒

- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- 酸素の吸収脱離のためのセリアを助触媒として使用
- ロジウムは窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成ではHC、CO、 $\text{NO}_x$ のバランスがとれているため、HCとCOの酸化反応と $\text{NO}_x$ の還元反応を同時に行わせることができる。

# 自動車触媒

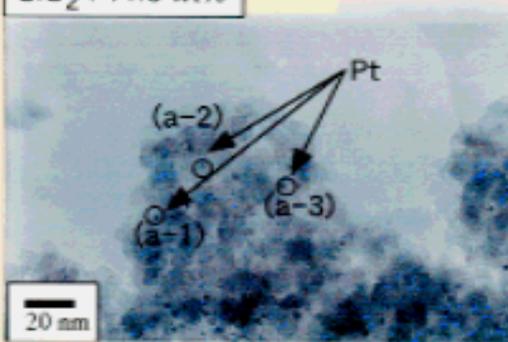


コーディエライトハニカム担体

2015/7/21

2015年度微粒子合成化学

SiO<sub>2</sub> : 11.6 wt%

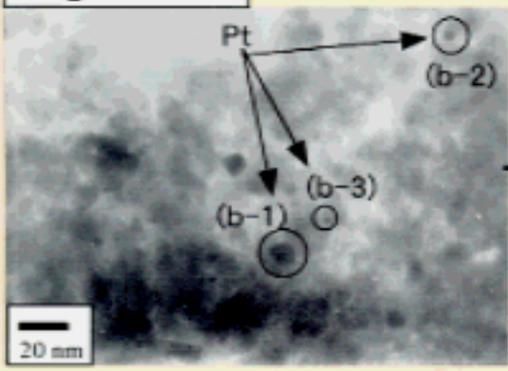


homogeneous

- (a-1) : 5.1 nm
- (a-2) : 3.2 nm
- (a-3) : 3.1 nm

θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
like

SiO<sub>2</sub> : 20.8 wt%

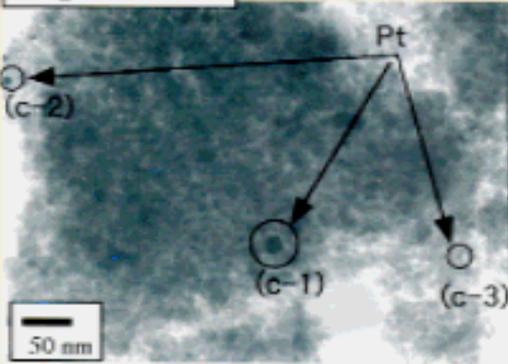


- (b-1) : 13.0 nm
- (b-2) : 5.4 nm
- (b-3) : 2.7 nm

inhomogeneous

SiO<sub>2</sub>  
like

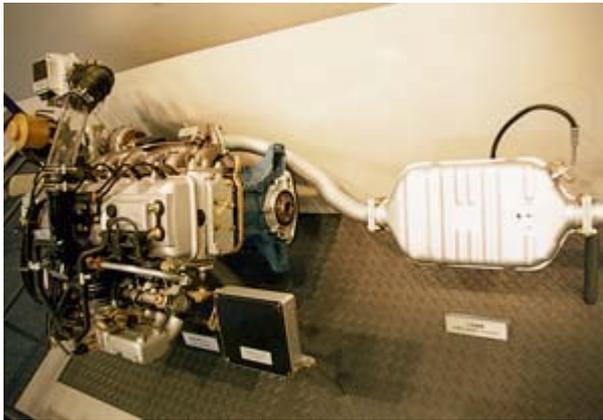
SiO<sub>2</sub> : 29.2 wt%



- (c-1) : 20 nm
- (c-2) : 12 nm
- (c-3) : 6.8 nm

# Pt粒子

# 三元触媒システム トヨタ自動車 1977



当時、世界一厳しい53年排出ガス規制に対応するため同時に酸化・還元処理する三元触媒装置。1977年、EFI方式のM-EU型エンジンに採用されクラウンに搭載された量産システムとしては世界初。

三元触媒式の排出ガス浄化装置は、電子燃料噴射(EFI)エンジンに装備され、CO、HC、NO<sub>x</sub>の3成分を一つの触媒で同時に酸化・還元処理する。そのためには、燃料噴射量を空気量に応じて常に理論空燃比(重量比で14.7)に制御する必要があり、三元触媒に入る排出ガス中の酸素量をO<sub>2</sub>センサーで検知し、酸素量に応じた燃料噴射量をコンピュータによって算出、制御する。

当時の三元触媒は白金ロジウム系を使用したペレットタイプで、直径2~4mmの粒状のセラミックスの表面に活性成分が担持され、1gあたりの表面積は50~150 $\text{m}^2$ 達した。多数の粒状セラミックスは金属ケース(触媒コンバーター)に収められ、エキゾーストマニホールドとマフラーの中間の排気管に装備された。

## 市販ガソリン車に装着されている排ガス浄化触媒の金属組成と比表面積

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G	Sample H	Sample J
Pt (wt%)	0.108	0.508	0.0960	< MLD*	0.381	< MLD	0.31	< MLD	0.25
Rh (wt%)	0.0238	0.0275	0.0275	< MLD	0.0790	0.0232	0.061	< MLD	0.056
Pd (wt%)	< MLD	Trace	0.323	< MLD	< MLD	0.0732	0.003	< MLD	< MLD
Ir (wt%)	< MLD	< MLD	< MLD	0.086	< MLD	< MLD	-	0.12	-
Ce (wt%)	6.68	6.23	3.07	Trace	5.78	4.53	1.92	< MLD	3.96
Ba (wt%)	0.751	6.35	0.00177	8.3	0.00500	2.03	4.54	Trace	-
Zr (wt%)	0.0391	0.874	4.16	0.018	0.0497	1.91	5.28	0.14	1.02
Cu (wt%)	< MLD	< MLD	< MLD	Trace	< MLD				
Cs (wt%)	< MLD	-	-	-					
La (wt%)	0.233	2.21	0.857	Trace	0.0117	0.689	0.28	< MLD	< MLD
Ti (wt%)	0.265	0.266	0.262	0.29	0.268	0.244	7.41	6.02	0.28
Fe (wt%)	0.350	1.91	0.282	0.47	0.742	0.296	0.11	0.44	0.36
Ni (wt%)	0.661	0.0408	0.590	Trace	< MLD	0.0340	< MLD	< MLD	< MLD
Ca (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	0.11	0.06	0.04
Cr (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	-	-	-
Mn (wt%)	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace	< MLD	< MLD	< MLD
Pr (wt%)							0.044	< MLD	< MLD
Nd (wt%)							0.016	< MLD	< MLD
Mg (wt%)							4.38	7.78	6.24
Zn (wt%)							< MLD	0.28	< MLD
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	74.88	30.6	22.56	2.78	24.61				

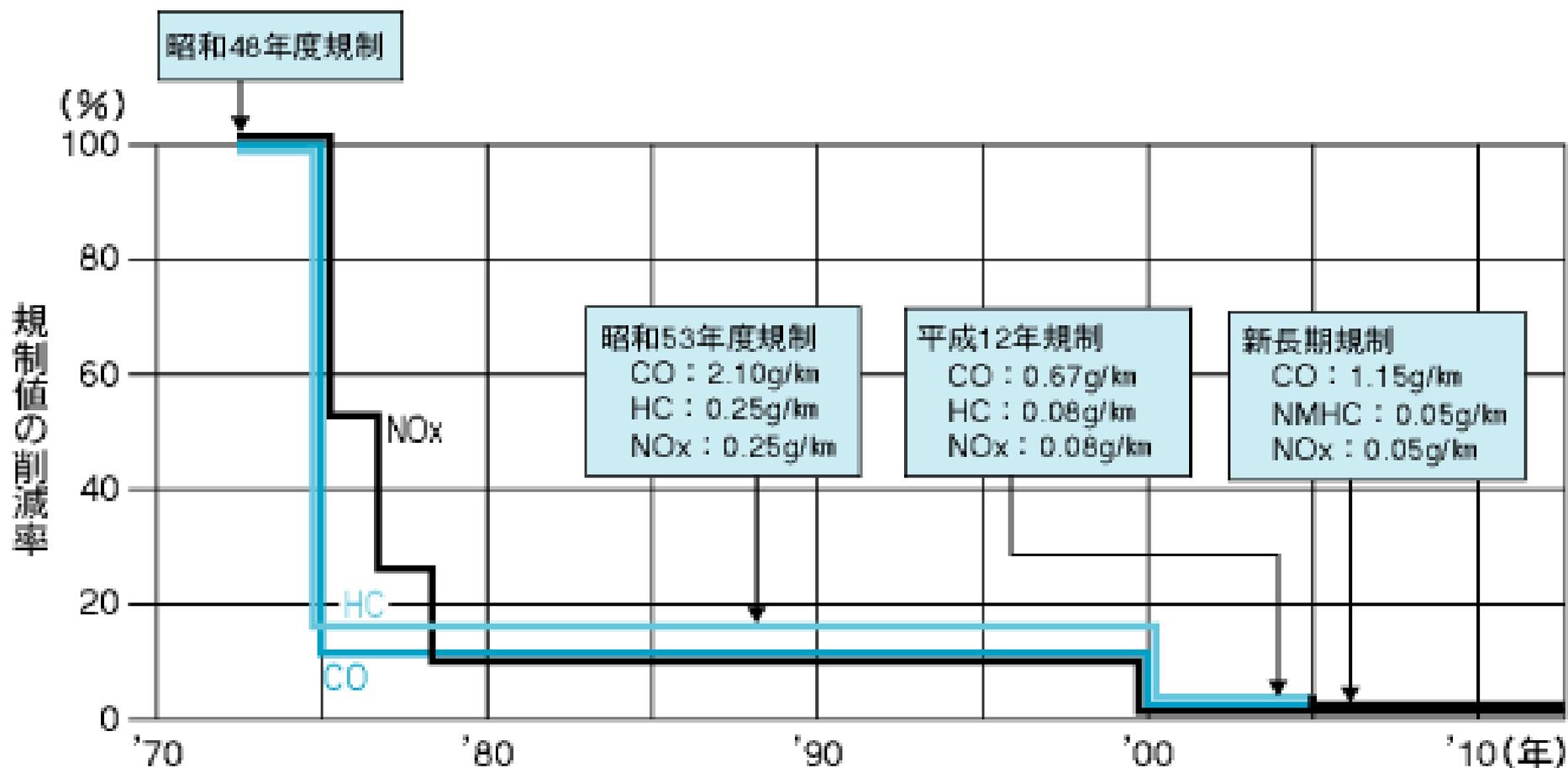
\* : MLD : 検出限界 (金属によって 0.001 ~ 0.01wt%の範囲で異なる。)

## 触媒活性試験結果

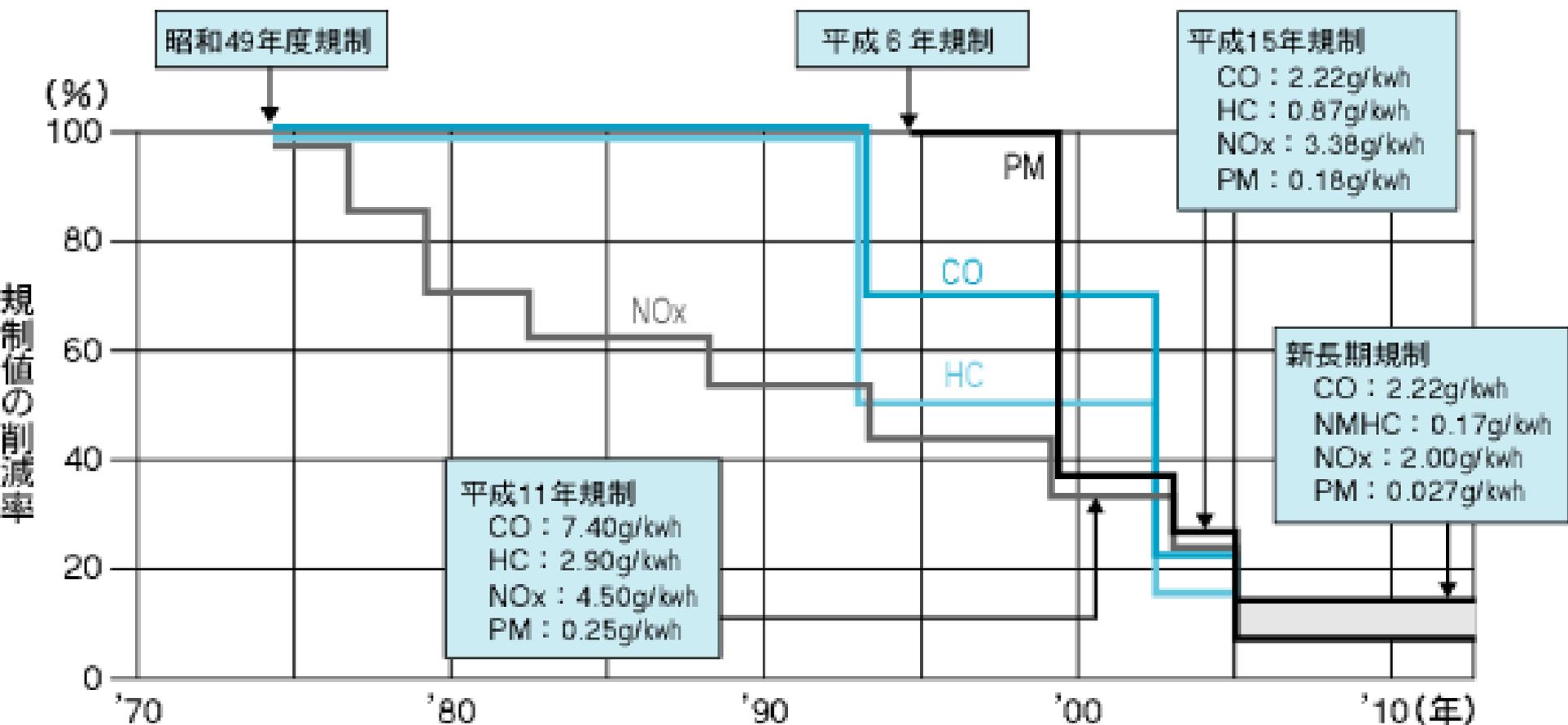
Sample No.	ベンゼン					トルエン				
	CO <sub>2</sub> 触媒燃焼開始温度 (°C)	HC 触媒燃焼開始温度 (°C)	最高 NO 転換率 (%)	最高 NO 転換率を示す温度 (°C, TNO)	TNO における N <sub>2</sub> O 選択性 (%)	CO <sub>2</sub> 触媒燃焼開始温度 (°C)	HC 触媒燃焼開始温度 (°C)	最高 NO 転換率 (%)	最高 NO 転換率を示す温度 (°C, TNO)	TNO における N <sub>2</sub> O 選択性 (%)
A	305	300	32	340	40					
B	265	265	43	290	31					
C	285	285	28	310	5					
D	390	390	99	425	0					
E	280	280	45	300	29					
F	310	305	10	335	22					
G	445	460	8	430	4	280	280	12	310	29
H	365	365	100	390	0	360	360	100	400	0
I	270	265	42	300	52	280	280	50	300	52
J	260	260	46	295	50	280	280	48	310	45

触媒燃焼開始温度：転換率が 50 % を示す温度

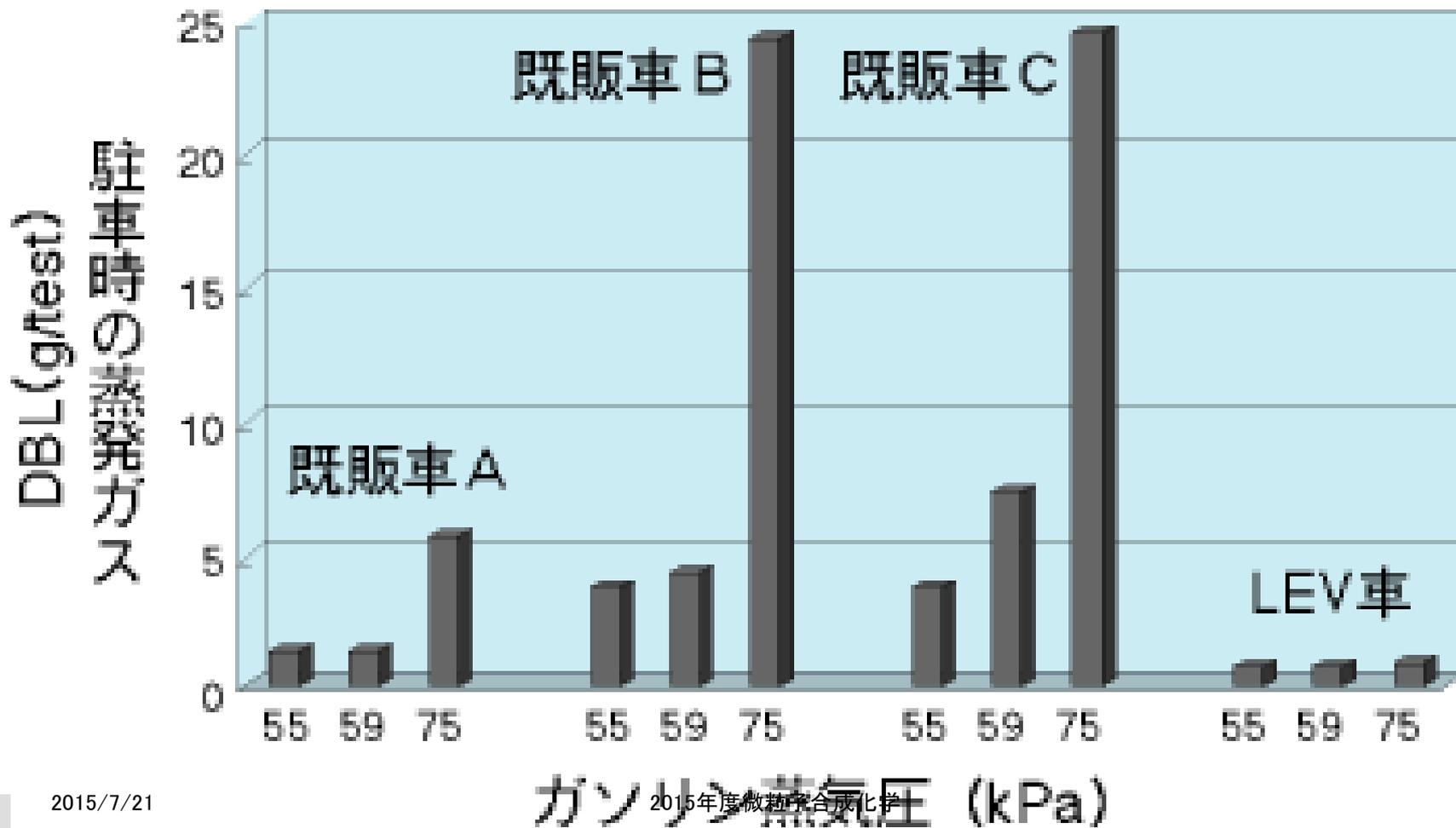
# 排ガス規制 — ガソリン車



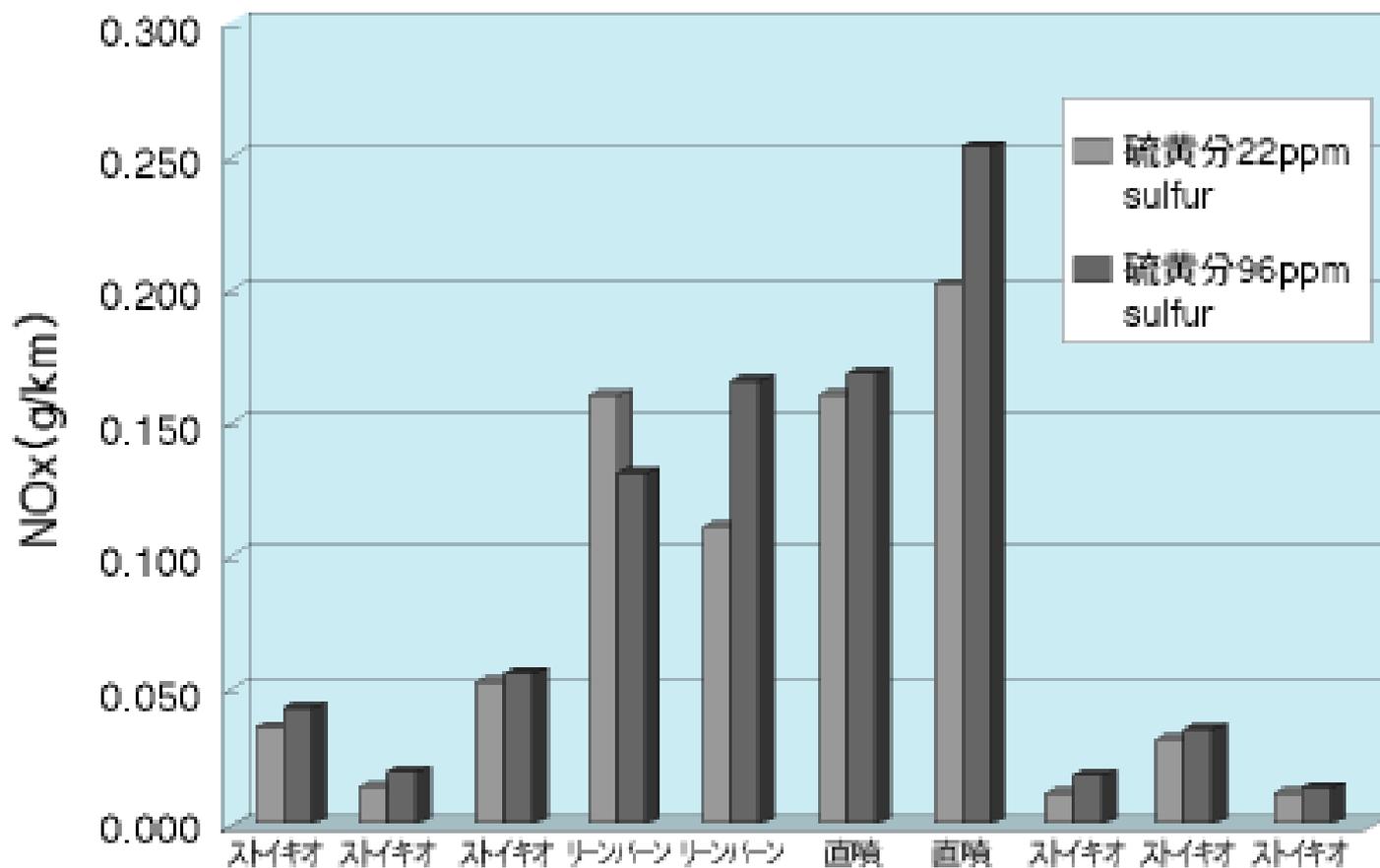
# 排ガス規制 —ディーゼル大型



# ガソリン車の型式と燃料蒸気圧による日間蒸発ロスの違い



# 燃料中の硫黄分とガソリン車のNO<sub>x</sub>排出量との関係(10・15モード)



\* ストイキオ＝理論空燃費：ガソリン1gに対して、空気14gの割合で燃やすのがもっとも理想とされている比率。ストイキとも言う。

# 自動車触媒のリサイクル

Pt

日本	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年
自動車触媒：総量	10.0	9.0	8.4	7.6	7.9	7.4	7.8	9.0	10.7	12.8
回収	-1.6	-1.4	-1.2	-1.5	-1.6	-1.7	-1.9	-1.9	-1.7	-1.9
化学	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.9
電気	1.4	1.4	1.4	1.4	2.0	1.7	2.3	2.8	2.5	2.5
ガラス	0.9	2.5	3.3	2.5	2.6	2.5	2.0	2.0	2.6	2.5
投資：スモール	1.7	1.2	1.1	0.8	0.8	0.8	0.6	0.2	0.2	0.2
ラージ	5.6	7.4	8.4	4.0	1.9	3.3	2.8	-3.1	1.2	1.2
宝飾品	42.0	45.1	46.0	46.0	43.3	40.1	41.1	33.0	22.1	22.9
石油	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
その他	0.6	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	1.1	1.1	1.2	1.2
合計	61.4	66.7	69.0	62.4	58.6	55.8	56.6	43.9	39.8	42.5

北米	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年
自動車触媒：総量	18.7	24.6	25.5	26.4	24.9	24.1	16.6	19.3	24.7	14.9
回収	-6.2	-7.2	-8.1	-8.5	-9.0	-9.6	-9.8	10.9	-11.5	-11.8
化学	2.3	2.0	2.2	2.5	2.5	2.5	3.0	3.1	3.1	2.6
電気	2.0	2.3	3.6	4.0	3.1	3.3	3.7	4.5	3.7	3.7
ガラス	0.5	0.6	0.8	0.9	1.4	0.6	0.8	1.6	0.9	1.1
投資：スモール	1.2	2.0	0.8	2.3	4.5	5.4	1.9	1.1	1.4	1.4
宝飾品	1.4	1.7	2.0	2.8	5.0	8.4	10.3	11.8	8.7	9.6
石油	1.2	0.2	1.2	1.9	1.5	1.2	1.2	1.1	1.3	1.4
その他	2.5	3.0	3.6	4.4	5.0	5.3	5.9	6.5	7.8	7.9
合計	23.6	29.2	31.6	36.7	38.9	41.2	33.6	38.1	40.1	30.9

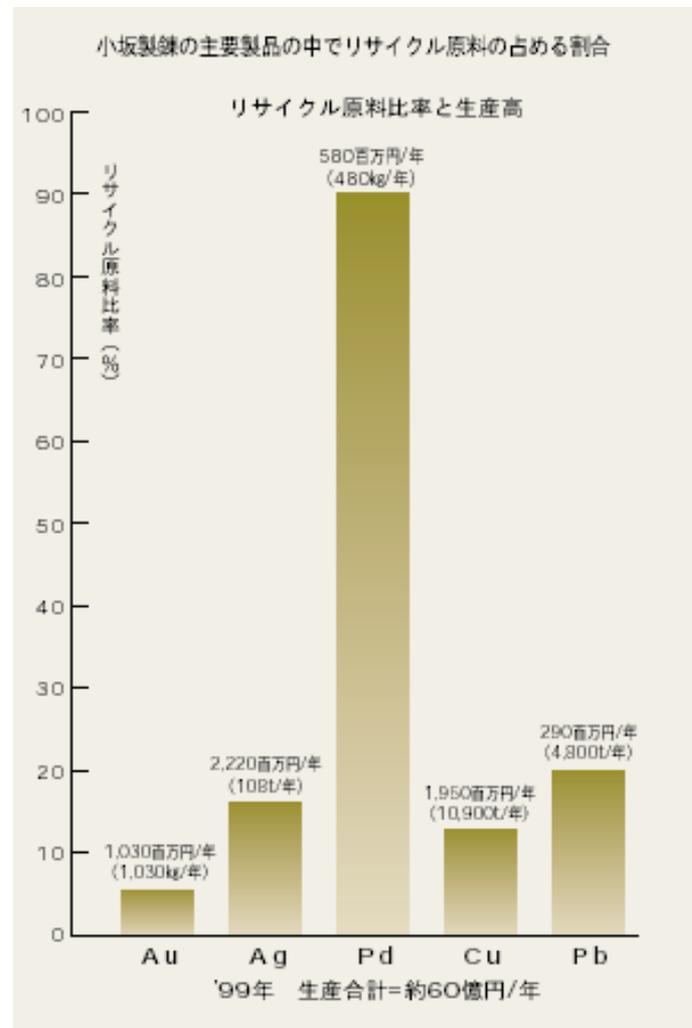
欧州	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年	2002年
自動車触媒：総量	18.9	18.8	17.4	16.0	15.8	16.9	17.4	21.1	33.1	38.9
回収	-0.2	-0.3	-0.5	-0.6	-0.8	-1.0	-0.9	-1.2	-2.2	-2.8
化学	1.2	1.6	1.7	1.9	2.2	1.9	2.5	3.1	3.0	3.3
電気	0.6	0.8	0.8	0.8	1.4	1.4	2.2	2.5	2.0	2.0
ガラス	0.5	0.9	1.1	1.3	0.6	0.8	0.6	0.6	0.5	0.3
投資：スモール	0.8	1.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
宝飾品	3.3	3.1	3.7	3.9	4.7	5.0	5.7	5.9	5.3	5.3
石油	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	1.9	2.0	2.3	2.3	2.6	2.6	2.8	3.3	4.5	4.6
合計	27.8	29.1	27.3	26.3	27.2	28.3	31.0	35.8	46.7	52.1

# 同和鉱業の取り組み

- 同和鉱業は、これまで廃棄物とされていたものを資源と見なし、これをリサイクル(再資源化)することにより、世界に偏在する希少金属の安定供給をはかり、循環型社会の実現をめざして金属リサイクル事業に積極的に取り組んでいます。
- 1991年には、自動車用廃触媒からのPt、Pd、Rhの回収を目的とする(株)日本ピージーエムを田中貴金属工業(株)との合併で設立しました。現在、廃触媒処理での国内シェアは、ほぼ100%、世界シェアでは25%を占めています。今後海外集荷を強化、増強しリサイクルを進めていきます。
- また、1995年に、小坂製錬所における鉛バッテリー処理と、同和ハイテックにおける液晶製造工程のスクラップからのIn回収事業を開始しました。さらに、1998年には、Ga、Geのリサイクルも事業化しています。

# 同和鉱業の取り組み

- 小坂製錬所で現在処理している使用済み製品等は、従来からの故銅に加え、フィルム、酸化銀電池、電子基板、GaAs半導体、携帯電話と多岐にわたり、処理原料に占める二次原料の比率は、右のグラフで示す通りPd90%、Pb20%、Ag15%、Cu12%となっています。



# 光触媒

## エネルギーに係る課題と対応

- 安定なエネルギー供給性の確保
- 地球温暖化の主要因である二酸化炭素の排出抑制, 固定化

平成19年度 エネルギー白書(経済産業省)

### クリーンかつ地域的な偏りが少ないエネルギー

水素エネルギー

太陽光発電

燃料電池の燃料(副生成物は水)

二酸化炭素との反応による

**炭化水素の合成**

Ex) F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bánsági,  
J. Catal., 68, 1981, 371.

副生成物なし

光(一次エネルギー)から  
電力(二次エネルギー)への

直接変換

水素製造方法

化石燃料の水性ガス反応  
水の電気分解

(数100 °C以上の熱供給が必要)  
(電力供給が必要)

**光触媒**を用いた水や有機化合物の分解(常温、常圧)

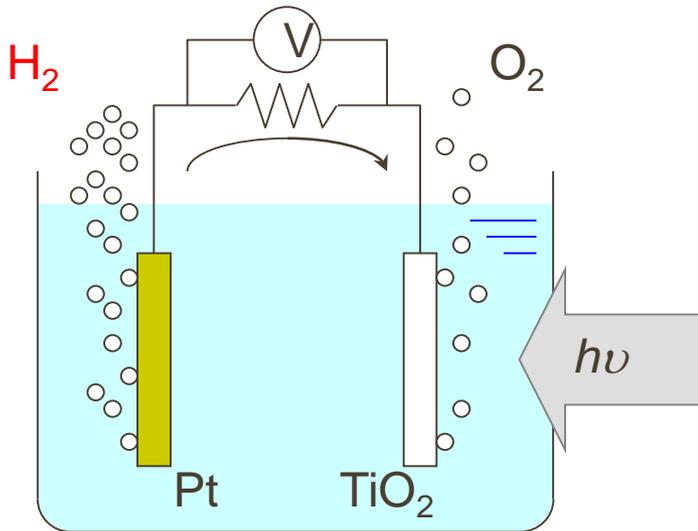
光エネルギーの化学エネルギーへの変換技術

水素製造と太陽電池, どちらの応用も可能な材料

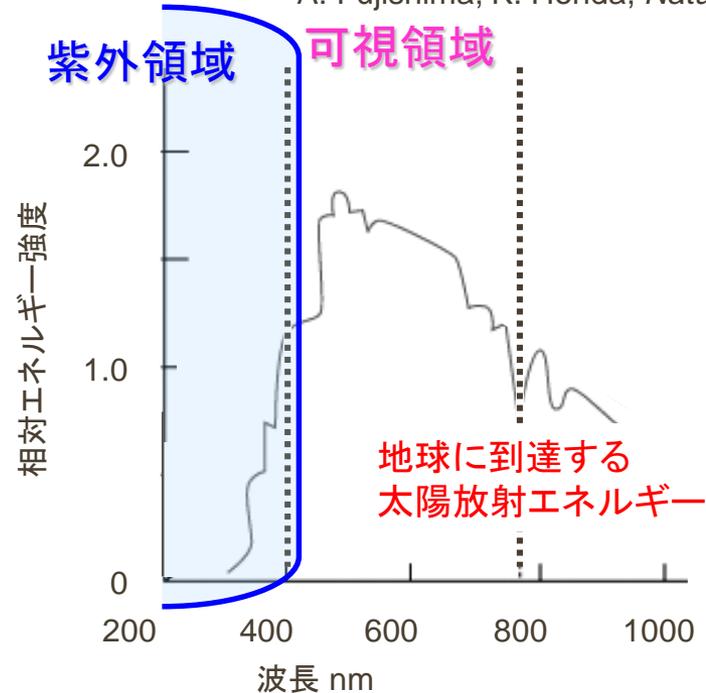
2015年度微粒子合成化学

# TiO<sub>2</sub>光触媒による水素生成の発見

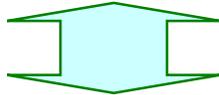
本多-藤嶋効果 : 光電気化学的な水分解による水素生成



A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 1972, 37.



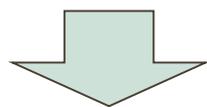
化学的に安定・豊富な資源量



- TiO<sub>2</sub>単独では水素生成速度が極めて低い.
- 光触媒作用の発現が約410 nmよりも短い波長の紫外光を照射した場合に限定され、太陽光の利用に制限がある.
- 実用化を考慮すると、固定化(薄膜化)が望ましい.

# 光触媒の特異性

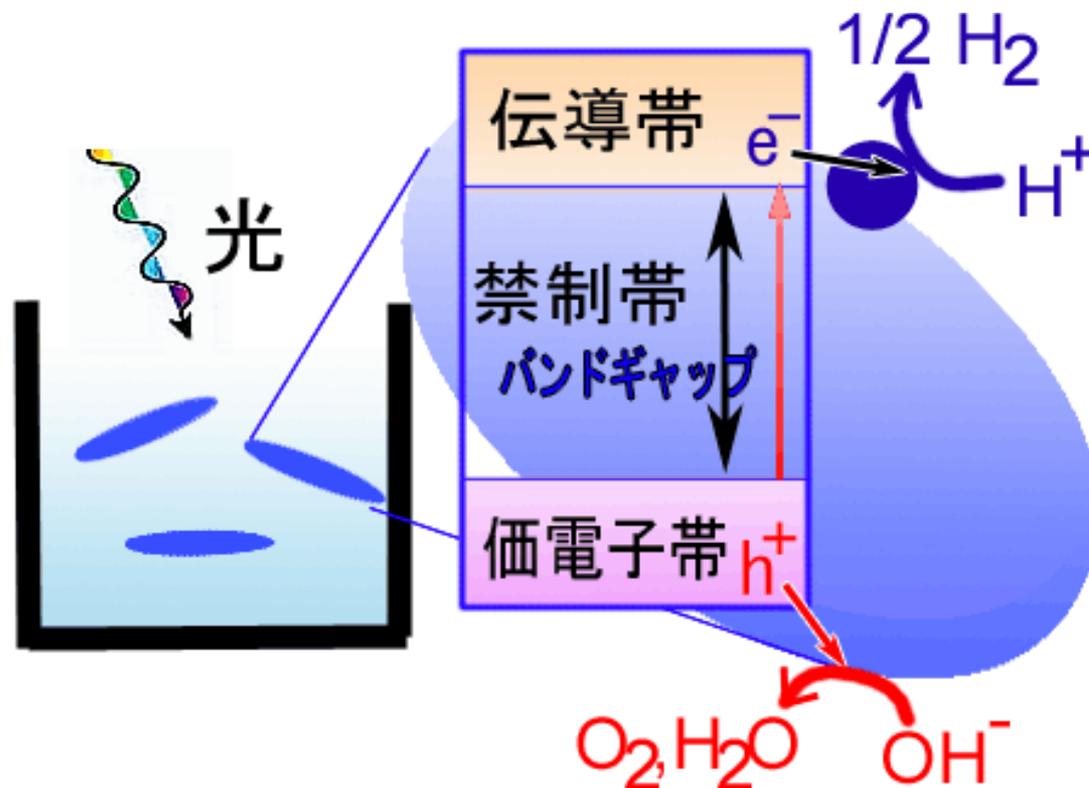
- **電子と正孔の生成**
  - 光励起はバルクの役割
- **電子+プロトン→水素生成**
  - 水素生成は表面触媒機能



- **表面機能とバルク機能の両方の制御が必要**

# 本多・藤嶋効果

# 水→水素発生



解説

光利用効率を上げることが必須

# 1. 光触媒とはなにか

- 触媒は「それ自身は変化することなく化学反応を促進する物質」と定義
- 光触媒はこれに「光照射下で」という条件が付加
- 身近に見られる光触媒の例： 植物の光合成で重要な働きをしている葉緑素（クロロフィル）

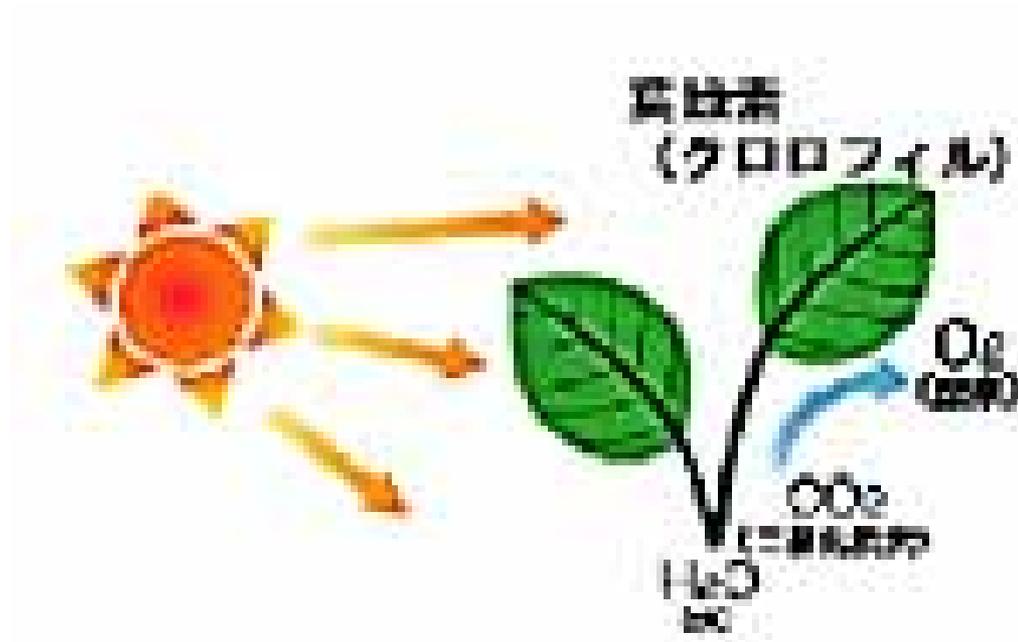


図1 植物の光合成も一種の光触媒反応

# 光触媒の用途別マスコミ発表件数

- 空気清浄機、脱臭フィルター等 52
- 外壁、外装、建材、テント等の防汚 36
- 抗菌・脱臭用繊維および紙 15
- 蛍光ランプ、街路灯関連の防汚 14
- 浄水・活水器 14
- 防汚・抗菌タイル(内装、外装) 10
- 道路、コンクリート、セメント 10
- キッチン関連の防汚・抗菌 10
- 自動車の防汚コーティング 3
- 防藻 3

# 光触媒

- 残念ながら光合成をできる光触媒を人類はまだ作り出していない。
- 光によって機能する半導体素子(デバイス)
  - 太陽電池、光ダイオード、光トランジスターなど
  - 光→電気変換、光→電気信号制御
  - 光→化学反応制御
  - 半導体光触媒の一般的機能： 脱臭、抗菌・殺菌、防汚、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、など



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



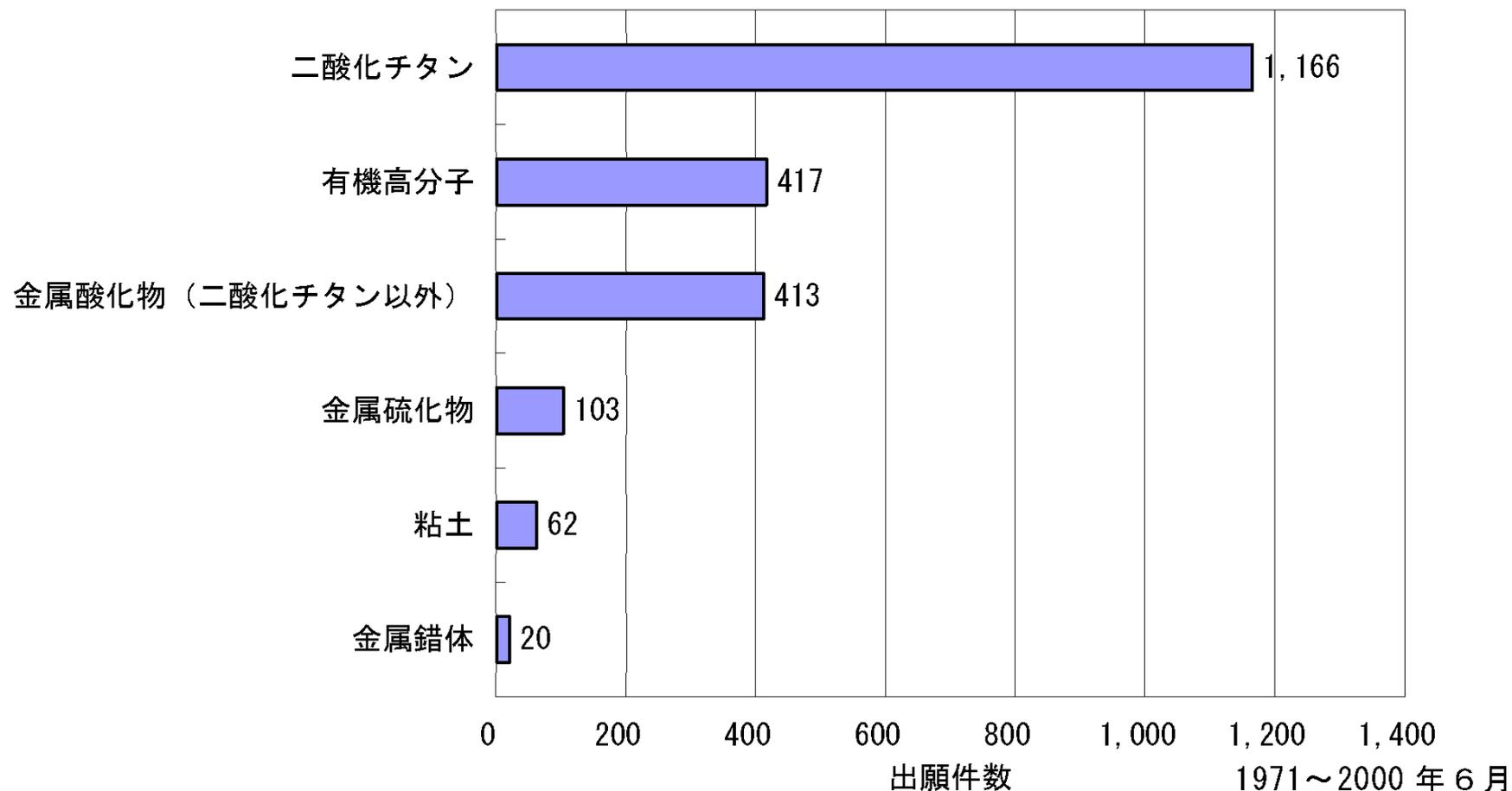
(h)

## 図2 光触媒を応用した商品の例

(a)空気浄化用疑似観葉植物、(b)蛍光灯、(c)自動車サイドミラー用水滴防止フィルム、(d)自動車のコーティング、  
(e)光触媒をコートしたテント(右側は未処理)、(f)光触媒コートしたビルの壁面、(g)街灯のカバー、(h)コップ

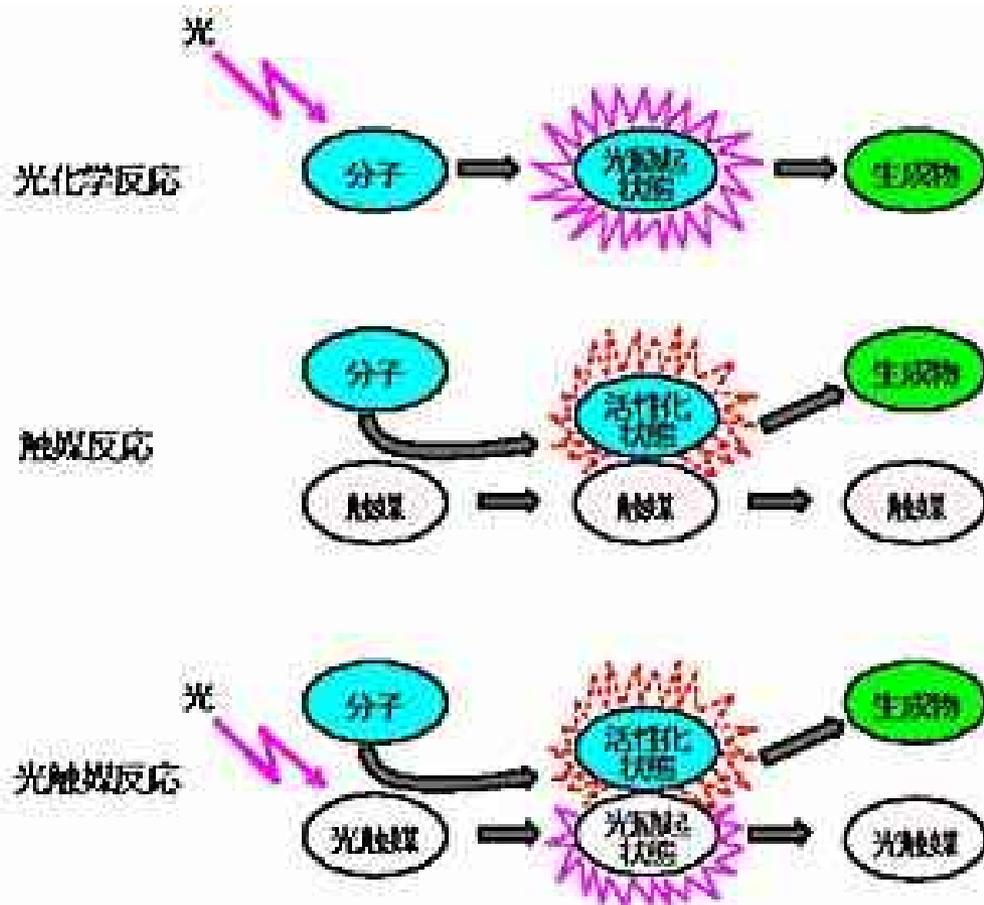


# 光触媒特許数(物質別)



## 2. 光によって起こる反応

- 光化学反応
- 光触媒によって起こる反応(光触媒反応)も一種の光化学反応
- 従来の光化学反応とはメカニズムが違う



### 3. 光のエネルギー

- 光化学反応でも光触媒反応でもすべての光が使えるわけではない
- あるエネルギー以上の光だけしか使えない
- 光のエネルギーは波長が短いほど高くなる
- 光のエネルギー (eV, 電子ボルト)  
= (プランクの定数) × (光の速度) ÷ 波長  
(nm, ナノメートル)  
= 1240 ÷ 波長 (nm)

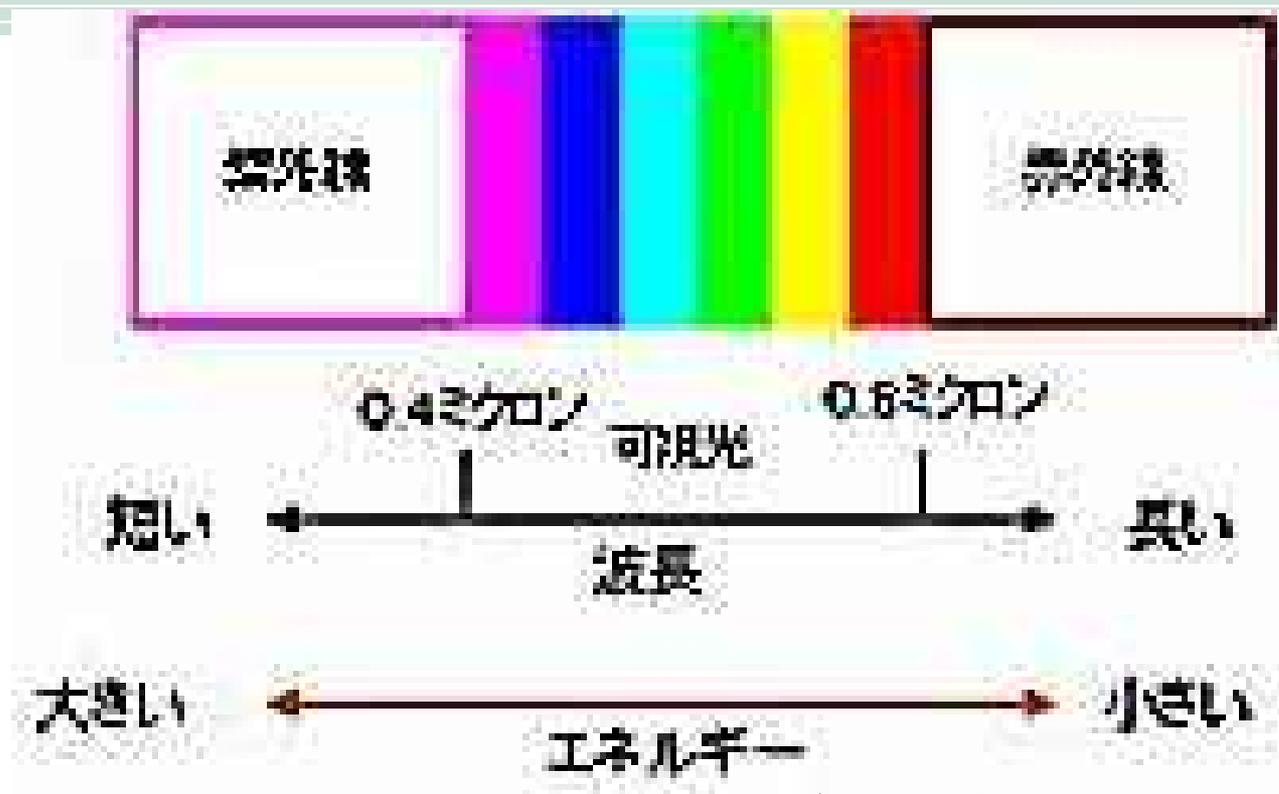
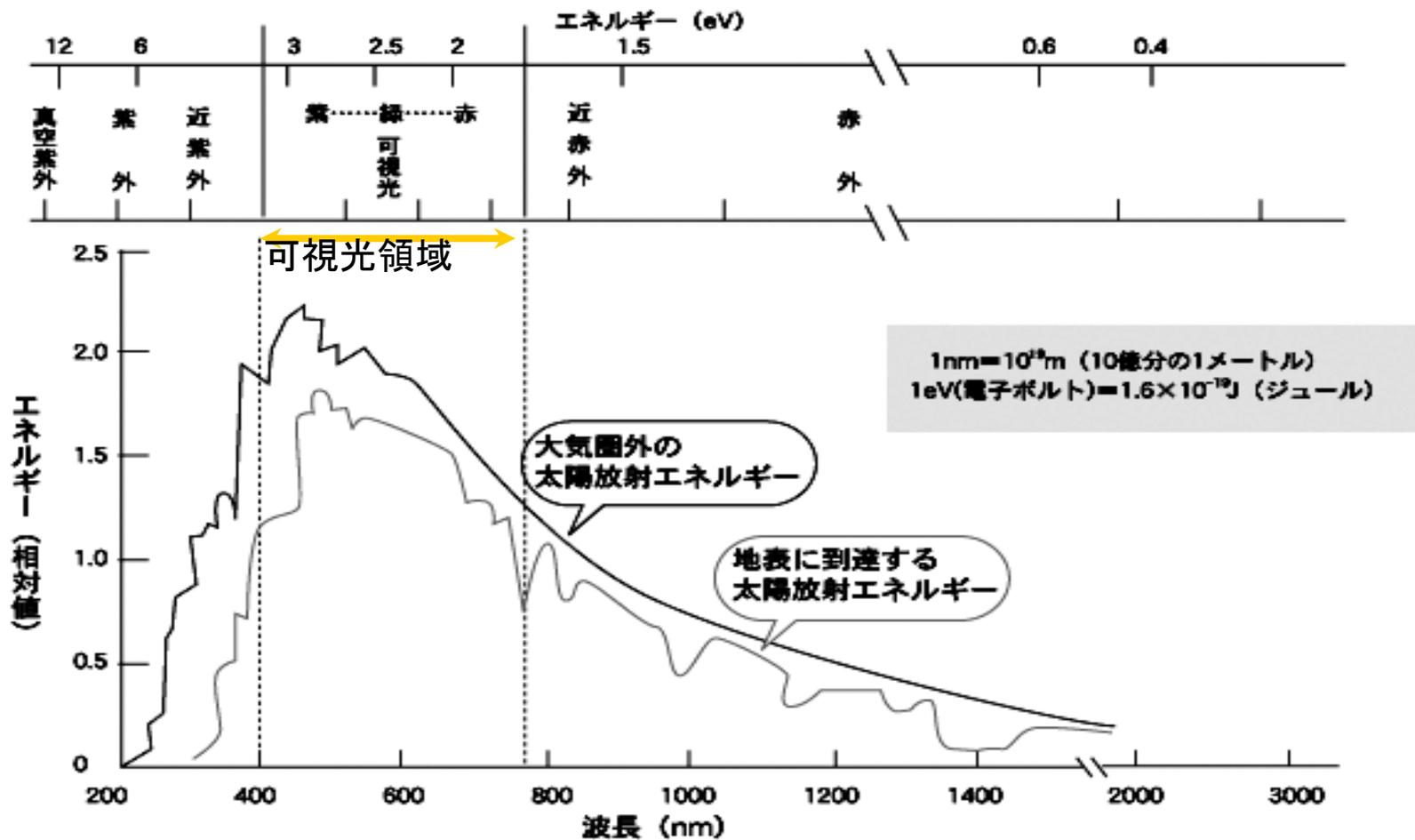


図4 光のエネルギーと波長

# 太陽光



## 4. 半導体の光励起と光触媒反応

### ■ 二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、チタニア)

- n型半導体に属す
- 電子によって電気を通すタイプの半導体
- 酸化チタンにあるエネルギー以上の光が当たると、酸化チタンを構成している電子(価電子帯電子)が励起して、上のレベル(伝導帯)の電子になる
- これが半導体の光励起状態
- 価電子帯(下のレベル)と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップエネルギーという
- 酸化チタン(アナターズ型)= $3.2\text{eV}$  (=約 $390\text{nm}$ )

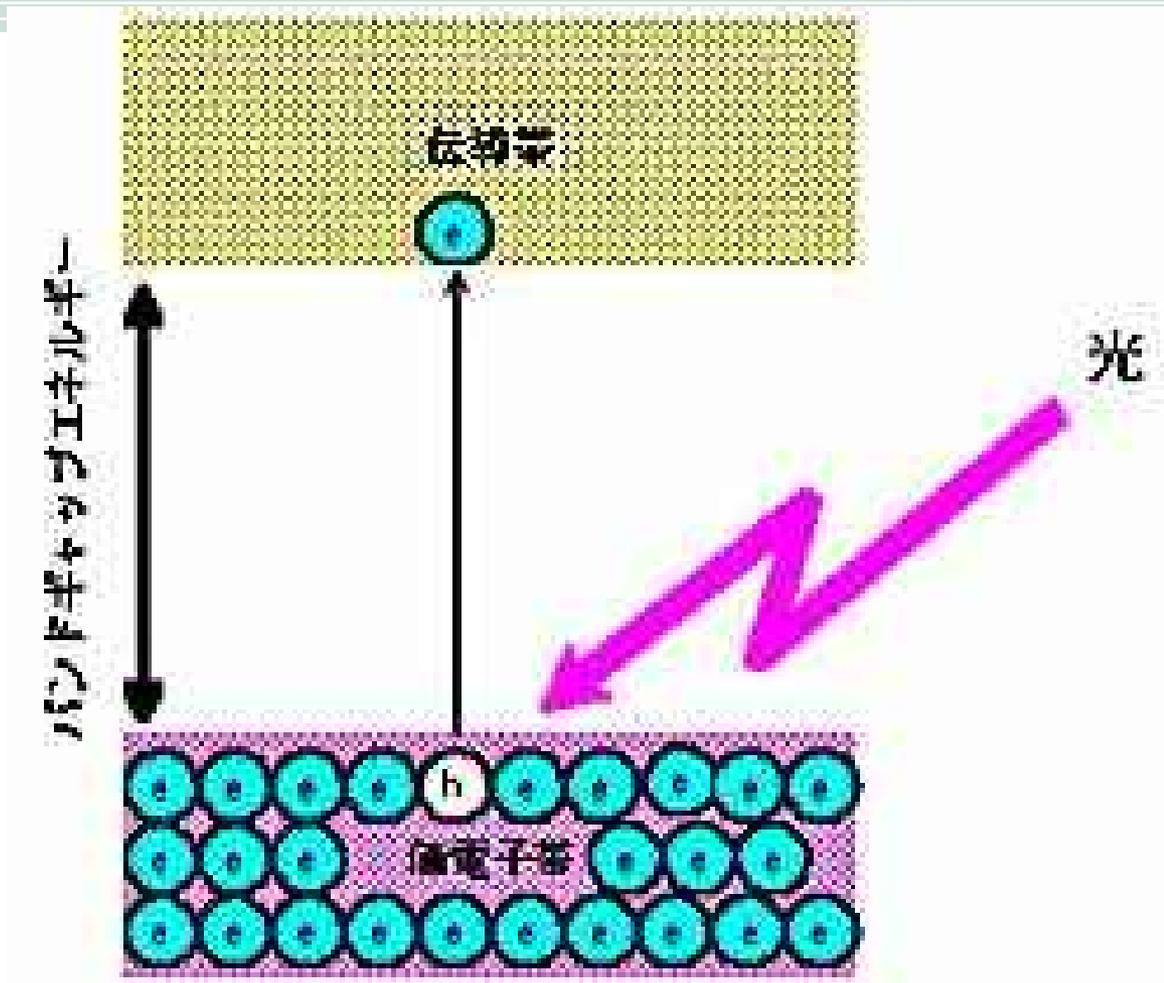


図5 光による半導体のバンドギャップ励起

# 5. 本多—藤嶋効果と光触媒

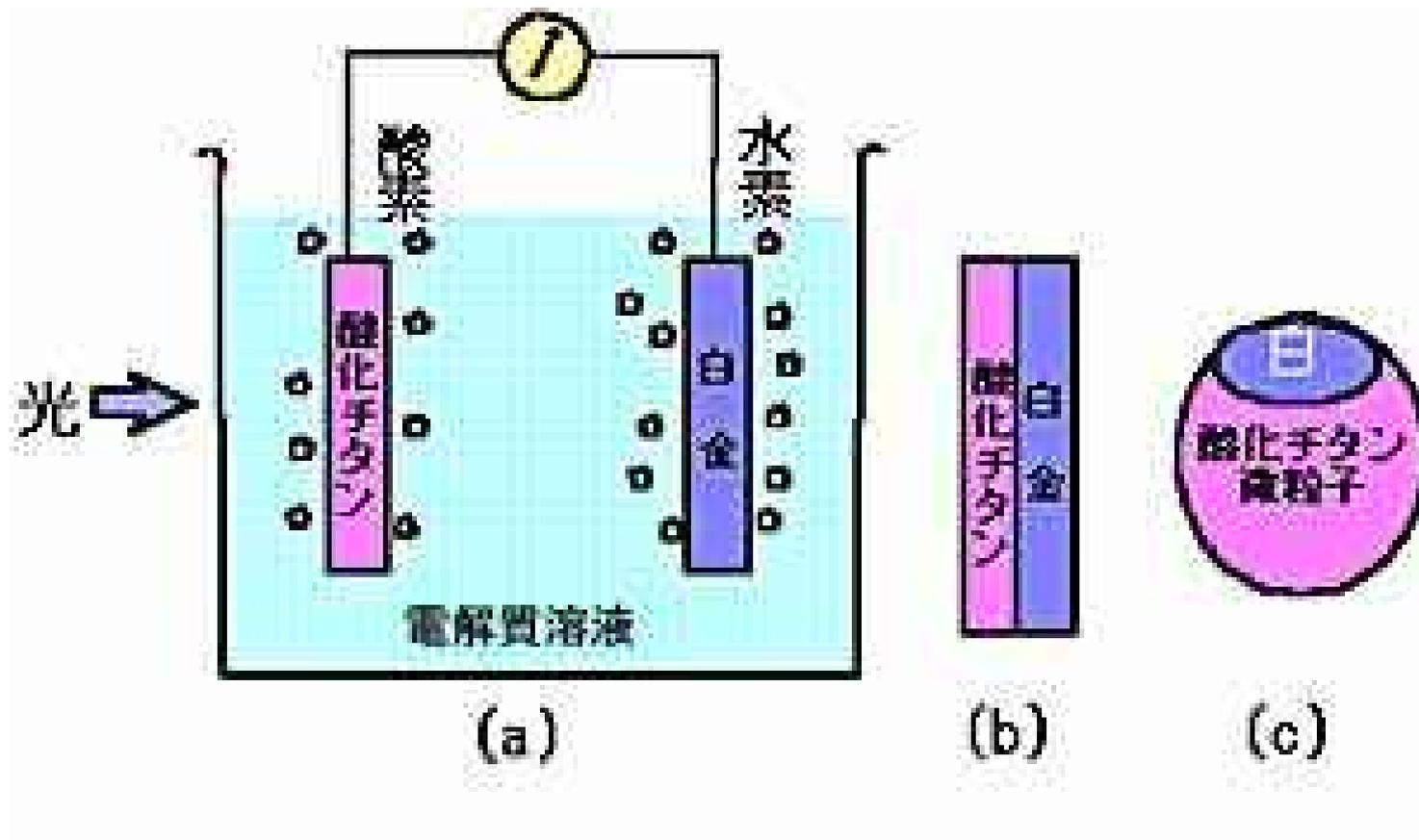


図6 (a)光電気化学セル、(b)光化学ダイオード  
(c)Pt担持光触媒



光照射前



光照射後

図7 酸化チタン薄膜についた水滴は光照射によって一様な水膜となる

表 1 金属酸化物半導体

半導体	バンドギャップ	半導体	バンドギャップ
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{rutile})$	3.0
$\text{Cu}_2\text{O}$	2.2	$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	3.2
$\text{In}_2\text{O}_3$	2.5	$\text{SrTiO}_3$	3.2
$\text{WO}_3$	2.7	$\text{ZnO}$	<3.3
$\text{Fe}_2\text{TiO}_3$	<2.8	$\text{BaTiO}_3$	3.3
$\text{PbO}$	2.8	$\text{CaTiO}_3$	3.4
$\text{V}_2\text{O}_5$	2.8	$\text{KTaO}_3$	3.5
$\text{FeTiO}_3$	2.8	$\text{SnO}_2$	3.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.8	$\text{ZrO}_2$	5.0
$\text{Nb}_2\text{O}_3$	3.0		

表 2 単体半導体および金属酸化物半導体以外の化合物半導体  
(指定のないものはn, p両型あり)

半導体	バンドギャップ
Si	1.1
GaAs	1.4
CdSe, n	1.7
GaP	2.25
CdS, n	2.4
ZnS, n	3.5

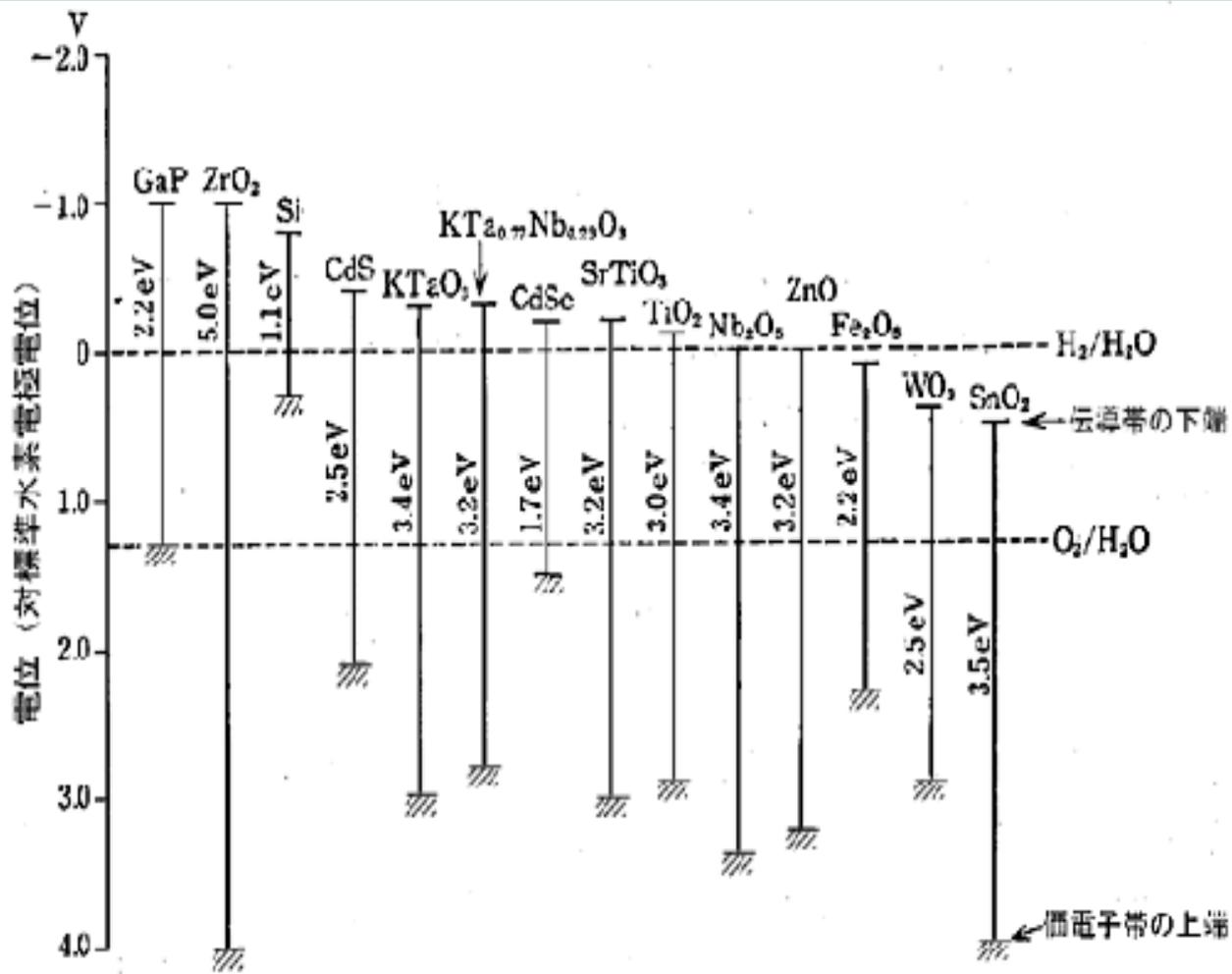
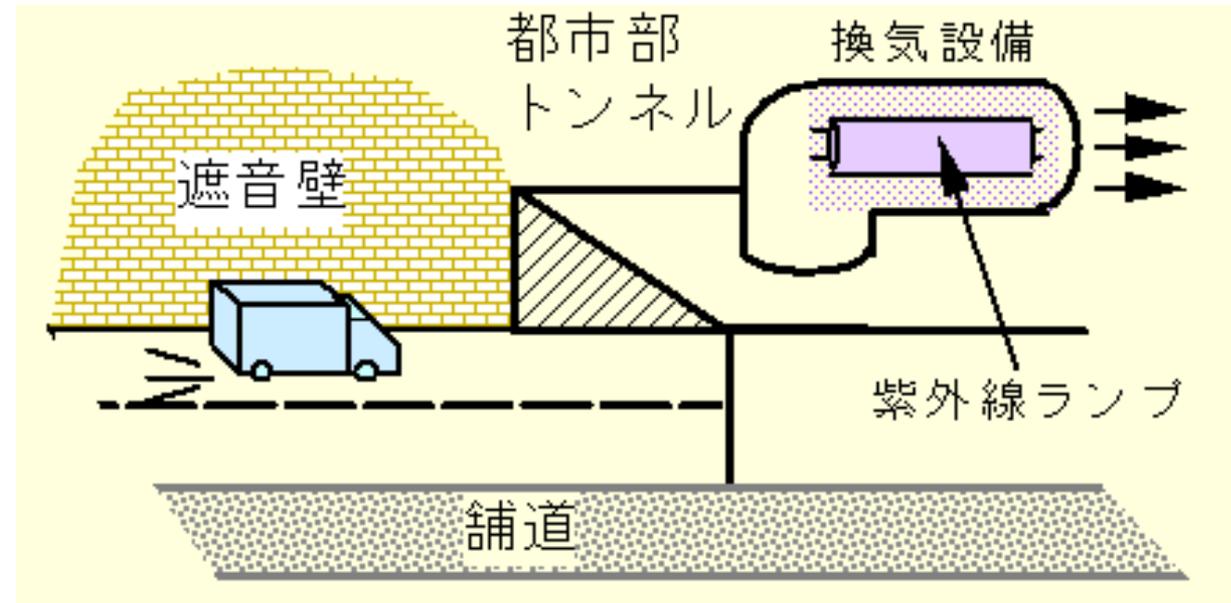


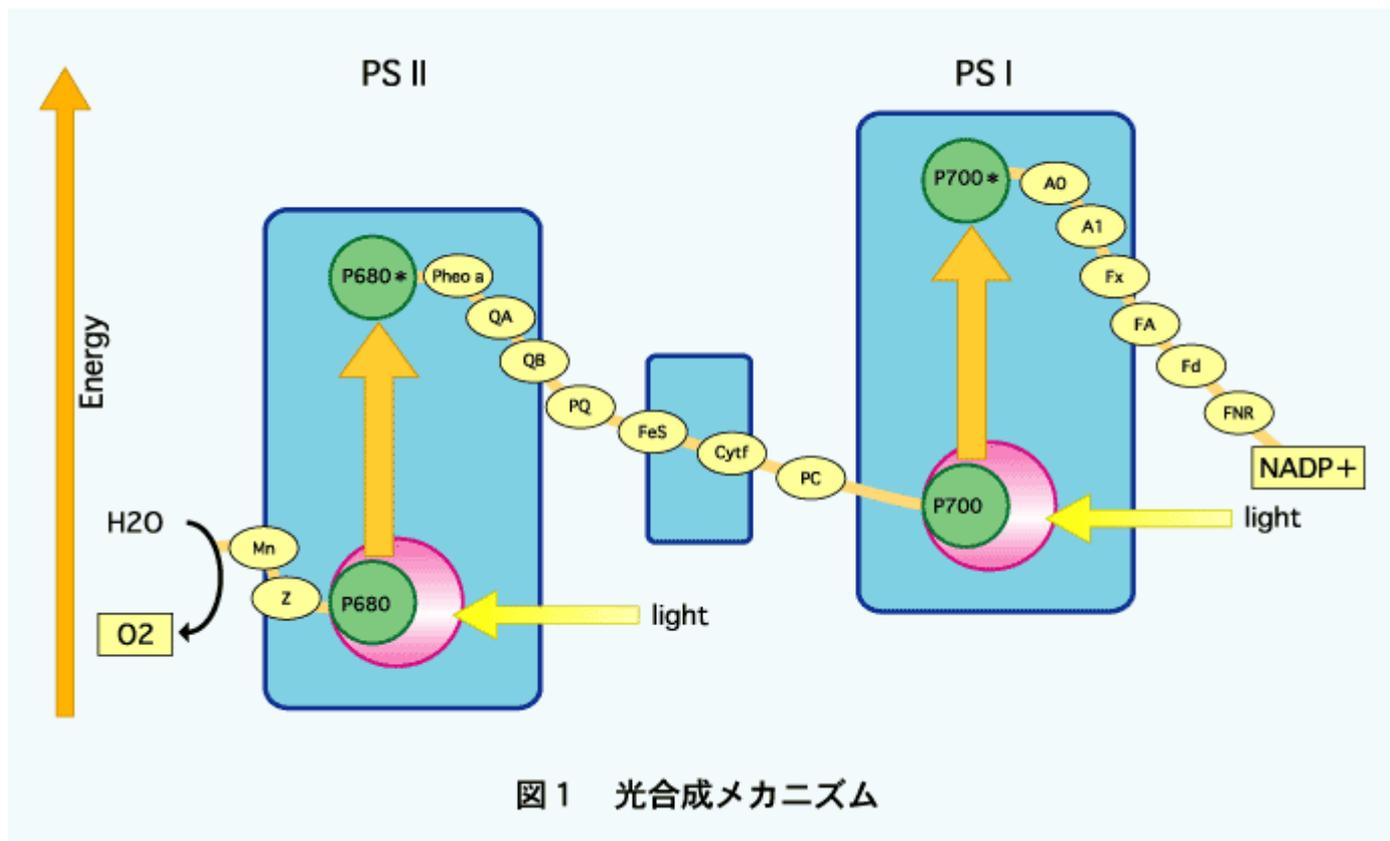
図 各酸化物、硫化物のバンドギャップ

# 自動車由来有害大気汚染物質の光分解除去



低濃度NO<sub>x</sub>の分解除去から、アルデヒド類、BTX、多環芳香族炭化水素、粒子状物質中の有機分など各種の有害大気汚染物質の除去へ。光触媒の固定化・性能向上が必要

# 人工光合成システムで可視光による水の完全分解に世界で初めて成功 (産総研・光反応制御研究センター)



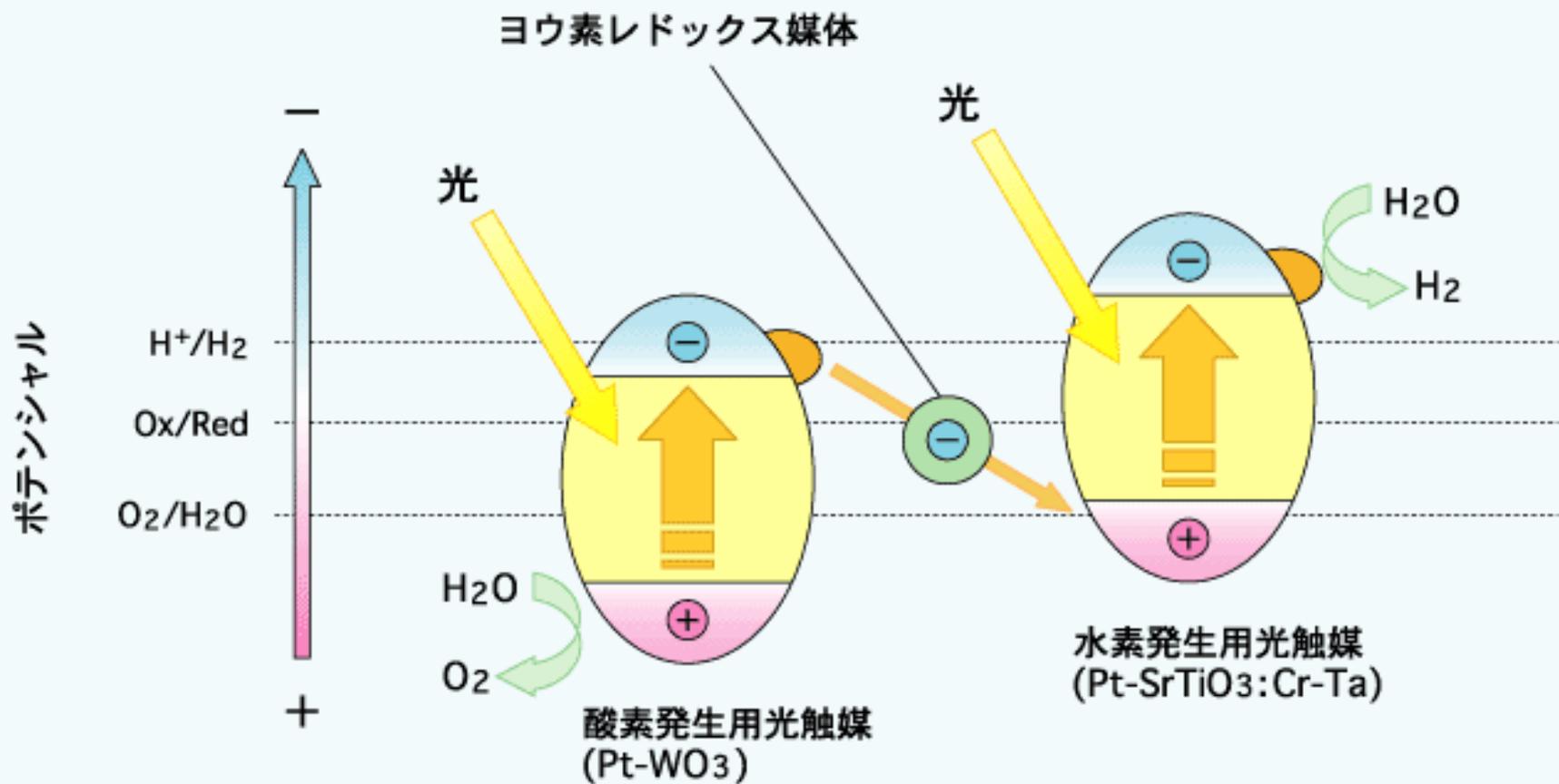
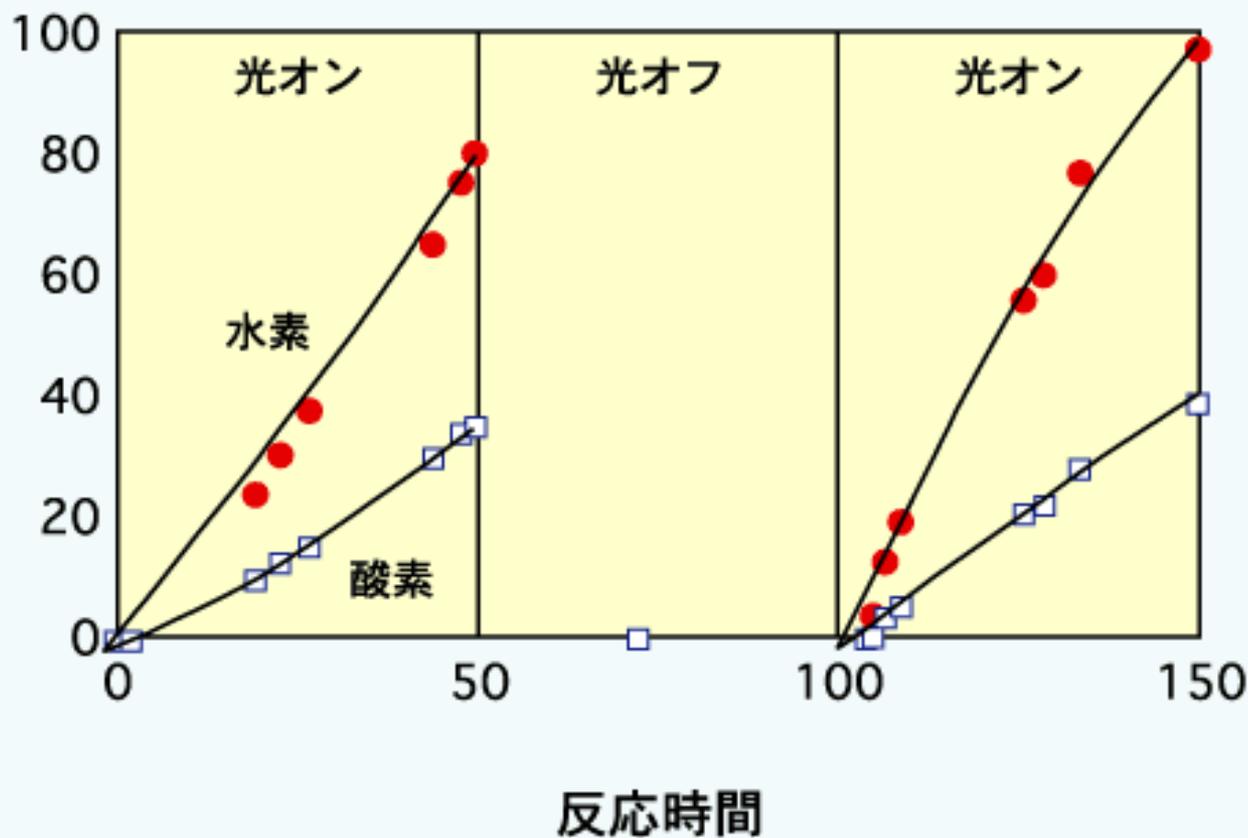


図2 二段階光励起反応のメカニズム

ガス発生量 / マイクロモル



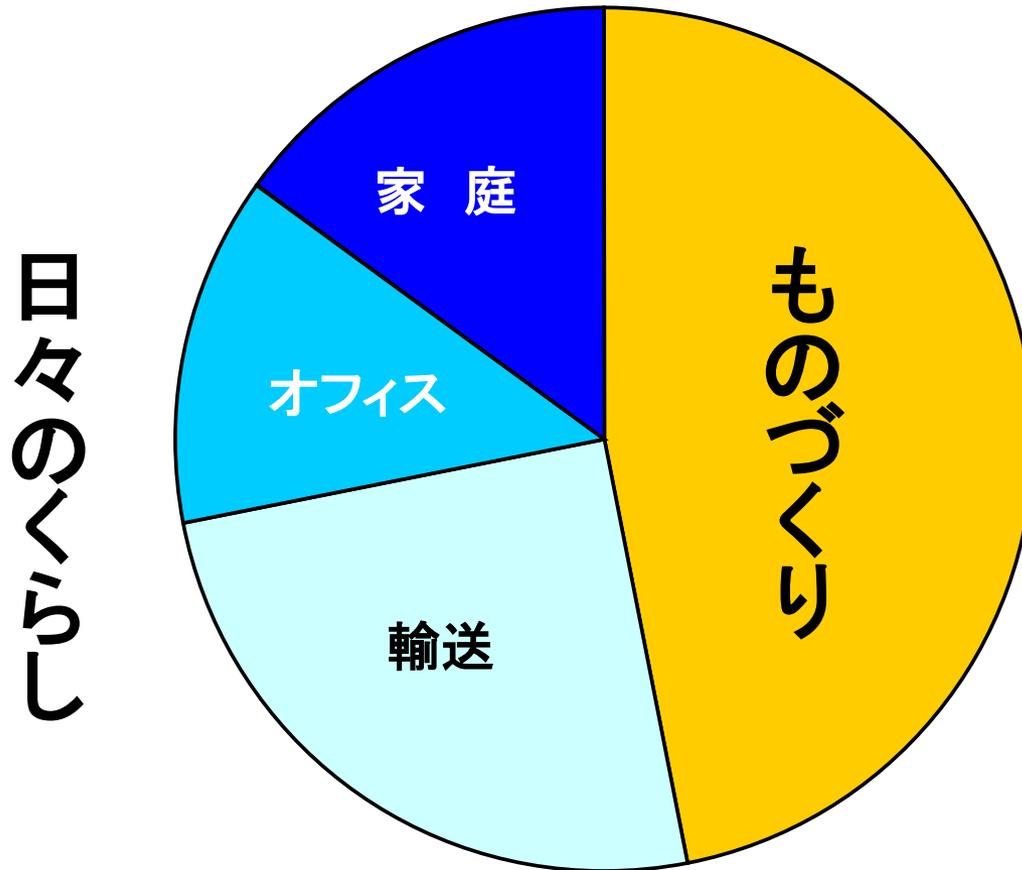
光触媒による可視光での水の完全分解による  
水素と酸素発生の際時変化

小宮山宏先生のご講演内容

# 省エネと、エネルギーの多様化

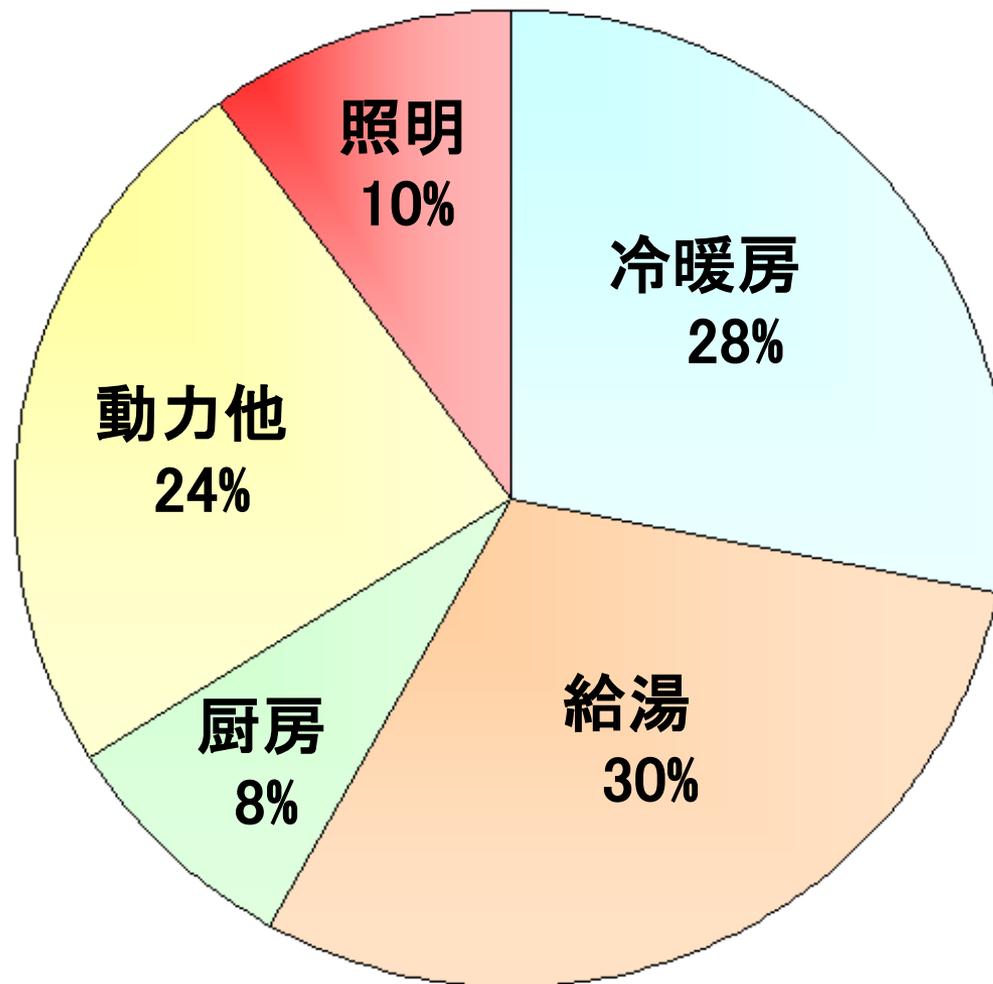
# 「日本は乾いた雑巾」は誤り

「日々のくらしで削減、高効率ものづくりでリード」



輸送エネルギーの理論値はゼロ

# 家庭部門用途別エネルギー消費割合



**オフィスでの消費**  
冷暖房30%、照明40%

**冷暖房の理論エネルギーはゼロ**

# 理論値はゼロ

## 冷暖房エネルギーは10分の1に

### 家の断熱

焚き火	あばらや	寺の本堂	住宅	エコハウス	理想
0	1	5	30	100	$\infty$

### エアコン

1990以前	1997	2004	2006	2010	ビジョン2050	理論
3	4	5	6	7	12	43

# 給湯エネルギーは8割減

ヒートポンプ      電気 × 4 = 200%

瞬間湯沸かし器      80%

蓄熱型      40%

燃料電池      45% + 40%

火力発電 42% → 37%      給湯CO<sub>2</sub> ゼロ

## 日本発巨大な新市場の創出

# 省エネは回収できる投資:負担論は誤り

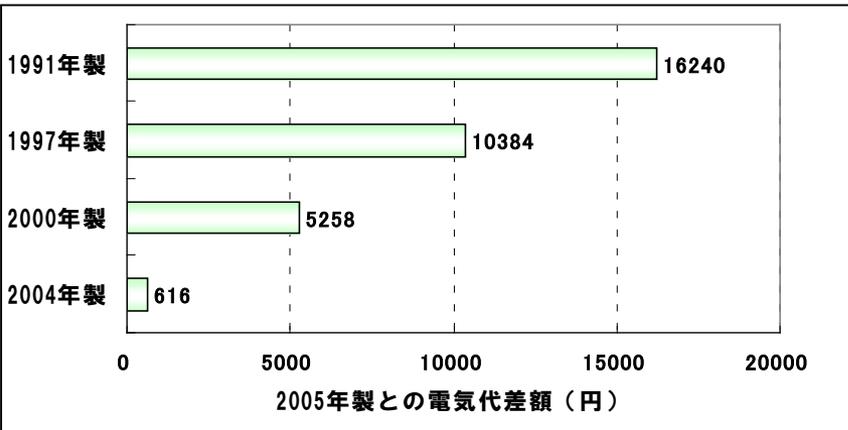


図. 年間電気代の差額

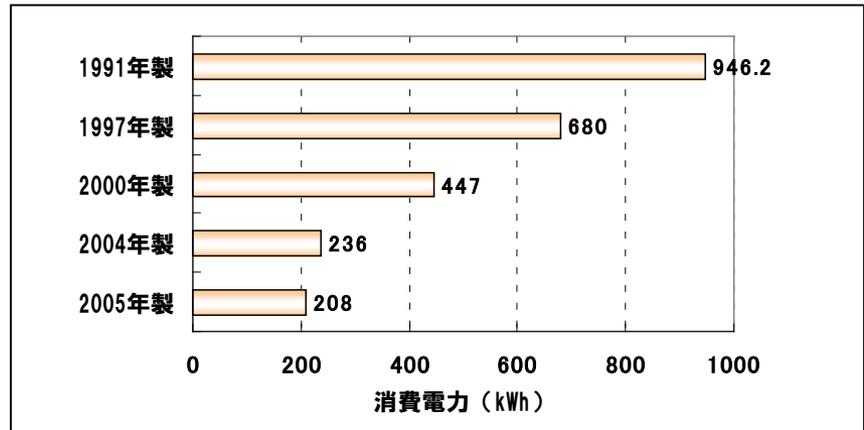


図. 冷蔵庫の消費電力推移

**1991年製の冷蔵庫を2005年製→6年で回収**

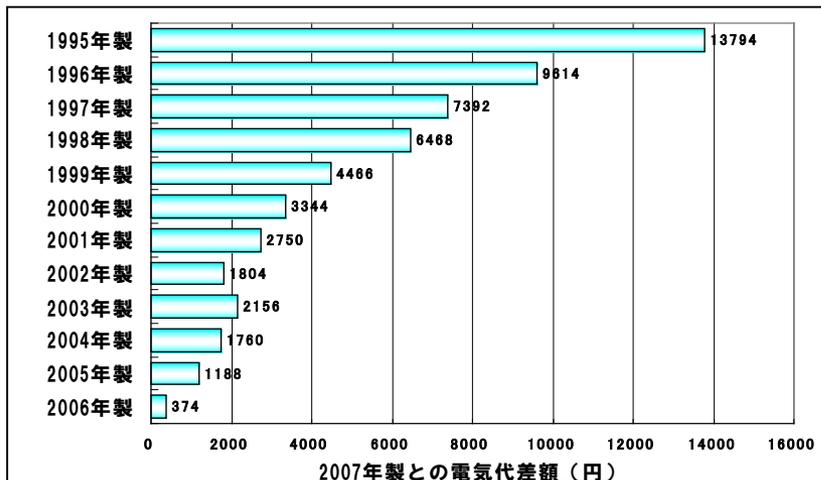


図. 年間電気代の差額

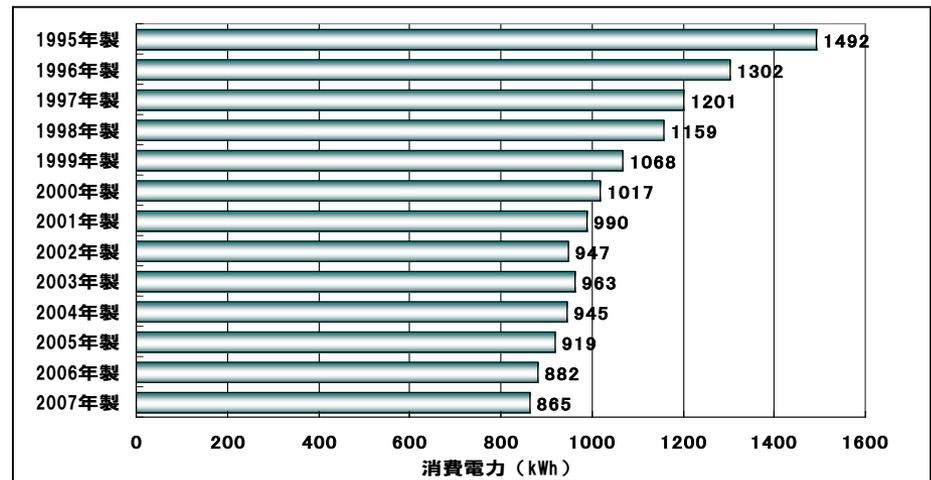


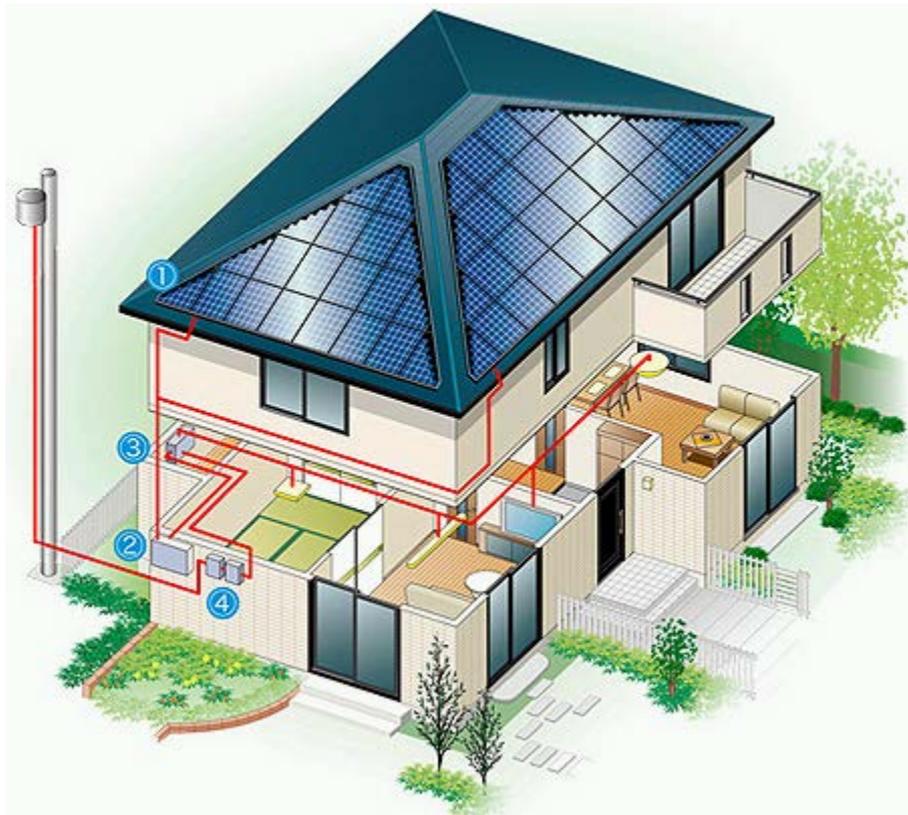
図. エアコンの消費電力推移 (出展)財団法人省エネルギーセンター

2015/7/21

2015年度微粒子合成化学

**1995年製のエアコンを2006年製→7年で回収**

# 小宮山エコハウス: 技術的には簡単!



ヒートポンプ給湯: COP=4

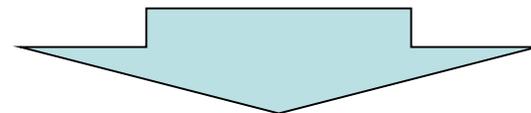
高断熱:  $K=1.6 \text{ W/m}^2\text{K}$

エアコン新設

冷蔵庫・照明新設

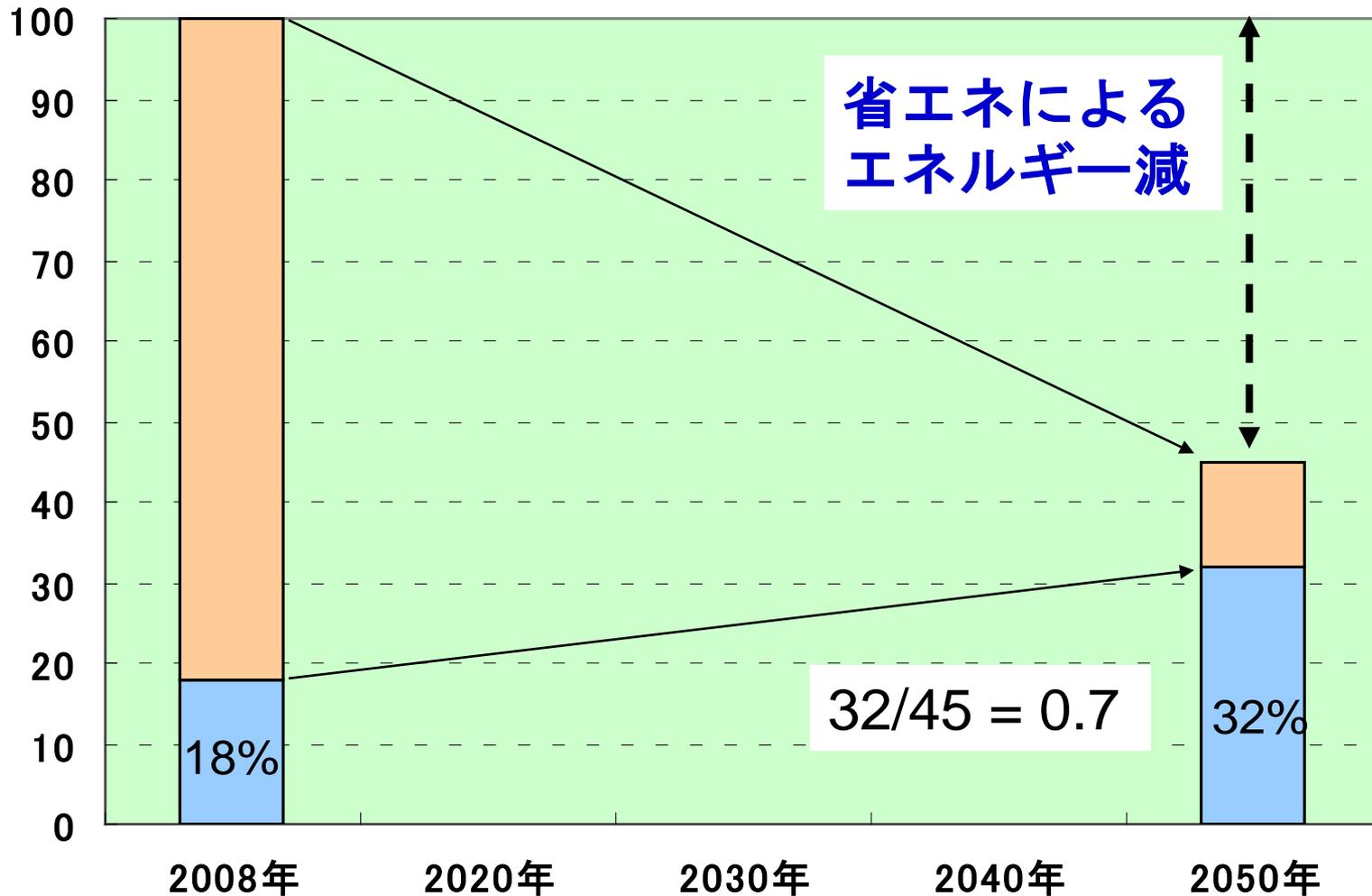
ハイブリッド自動車: 22.6km/l

太陽電池: 3.6 kW



家庭と輸送で81%削減  
12年で投資回収

# エネルギー自給率 70%



■ 国産エネルギー ■ 輸入エネルギー

# 25%削減はできる：チーム小宮山案

日々のくらし	住宅/オフィス	エネルギーマネジメントの見える化、多くの新築をエコ化、省エネリフォームの推進	6	12
	輸送	エコカーへの早期移行、移動手段・物流手段の変更	6	
ものづくり		産業界の更なる省エネ化	3	3
発電・送電		<b>原子力発電稼働率改善</b> 、バイオマス、家庭電源高圧化	5	5
農業		農作物の植物病被害低減ならびに耕作放棄地・余剰農地における堆肥・緑肥生産	1	5
森林		適正に手入れされている森林の確保	4	
CDM		鉄鋼、セメント、紙パルプ、発電、鉄道、原子力発電	5	5
合計			30%	30%
2015/7/21			2015年度微粒子合成化学 85	

# 2050年日本のビジョン：自給率

エネルギー	70%
鉱物資源	70%
食料	70%
木材資源	100%
水	100%

「資源の輸入国」から「21世紀のモデル」へ

# 北九州市の公害克服



# 昭和42年の隅田川



# 現在の隅田川



東京屋形船案内

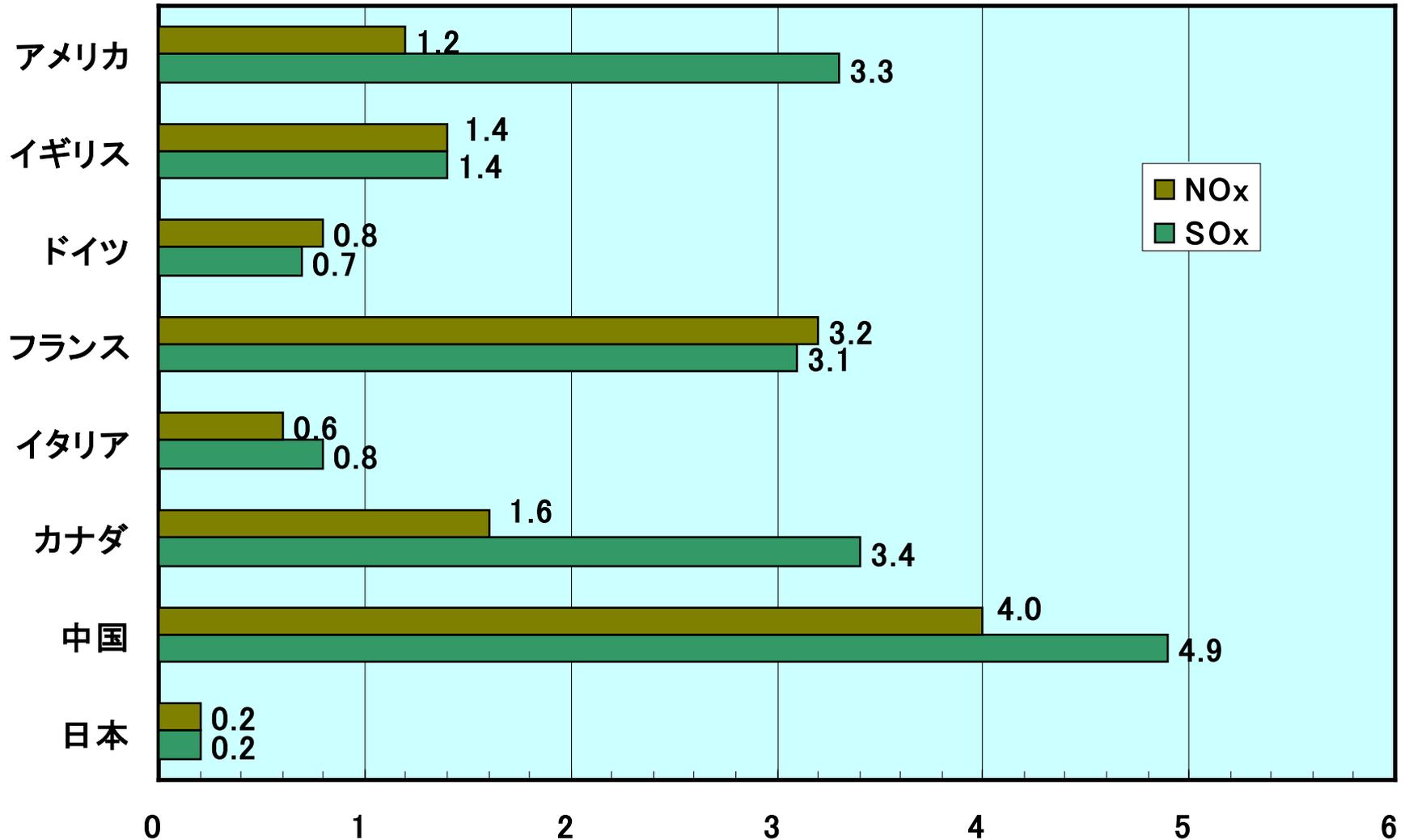
[http://www.t-yakata.com/tyh\\_dkship.htm](http://www.t-yakata.com/tyh_dkship.htm)

環境省 図で見る環境白書 昭和57年

<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/zu/eav11/eav110000000000.html>

# 公害は「ものづくりの排出規制」で克服した

SOx・NOxの排出原単位の国際比較（火力発電所の平均）



東京電力ホームページ、経産省資料より作成

[http://www.tepco.co.jp/eco/report/lcl/01\\_2-j.html](http://www.tepco.co.jp/eco/report/lcl/01_2-j.html)

[http://www.braincoal.info/news\\_images/20100206ccs\\_yamada.pdf](http://www.braincoal.info/news_images/20100206ccs_yamada.pdf)

発電量あたりのSOx・NOx発生量[g/kWh]

2015年度微粒子合成化学

日本：2008年度

中国：2000年度 89

その他：2005年度

# 低炭素化は「日々の暮らし」が鍵

## 窓の内側に2枚目の窓を設置

## 月曜だけ暖房×生活快適化

## 温暖化の解決×快適な高齢社会



2015/7/21

2015年度微粒子合成化学

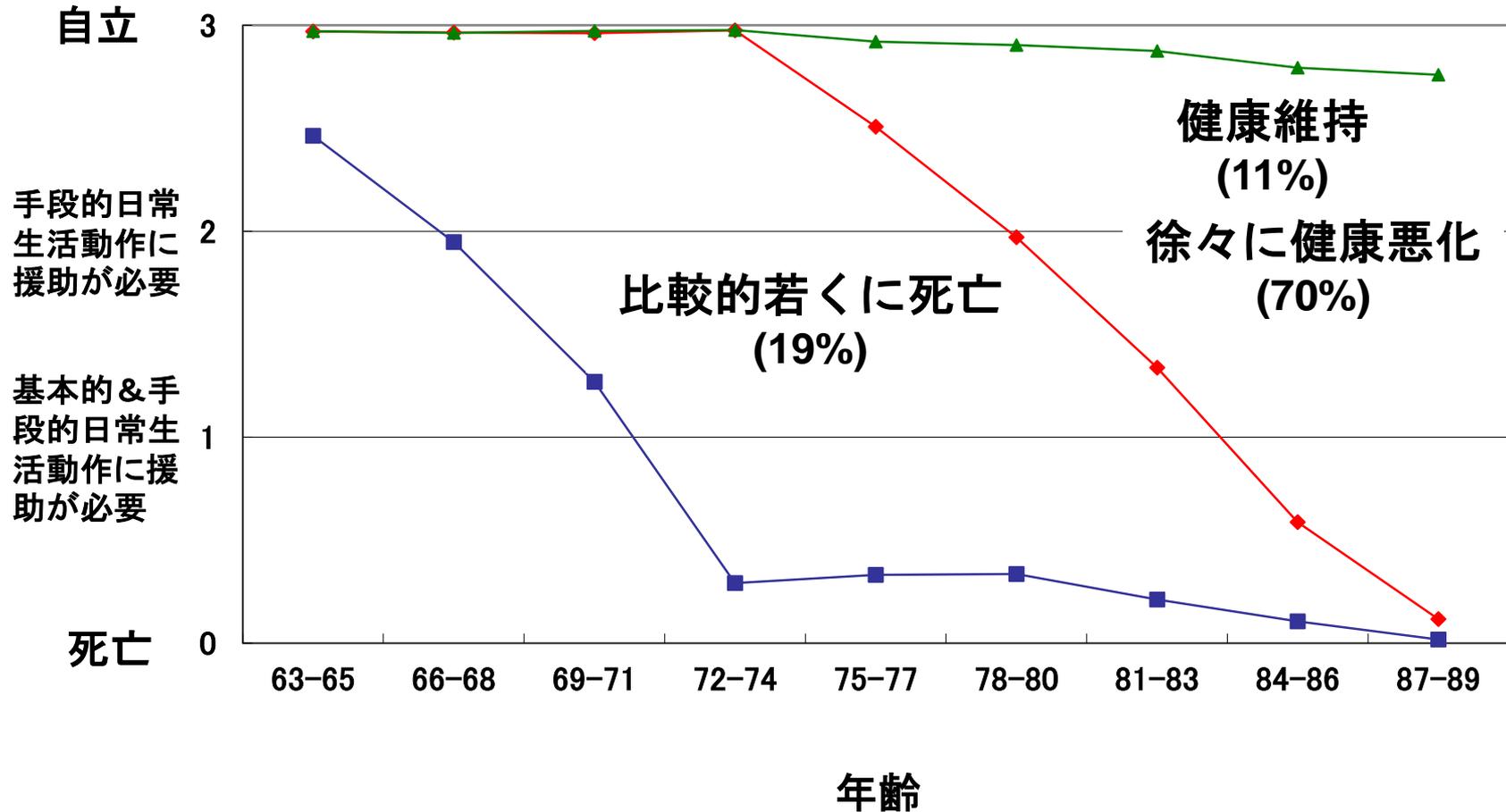


文責 小宮山 宏

# 機能的健康度の変化パターン

—全国高齢者20年の追跡調査—

男性



# ビジョンはプラチナ社会

エコロジカルで  
高齢者が参加し  
人が成長し続け  
雇用がある社会

民力でつくる21世紀のモデル社会

以上, 小宮山宏先生のご講演内容

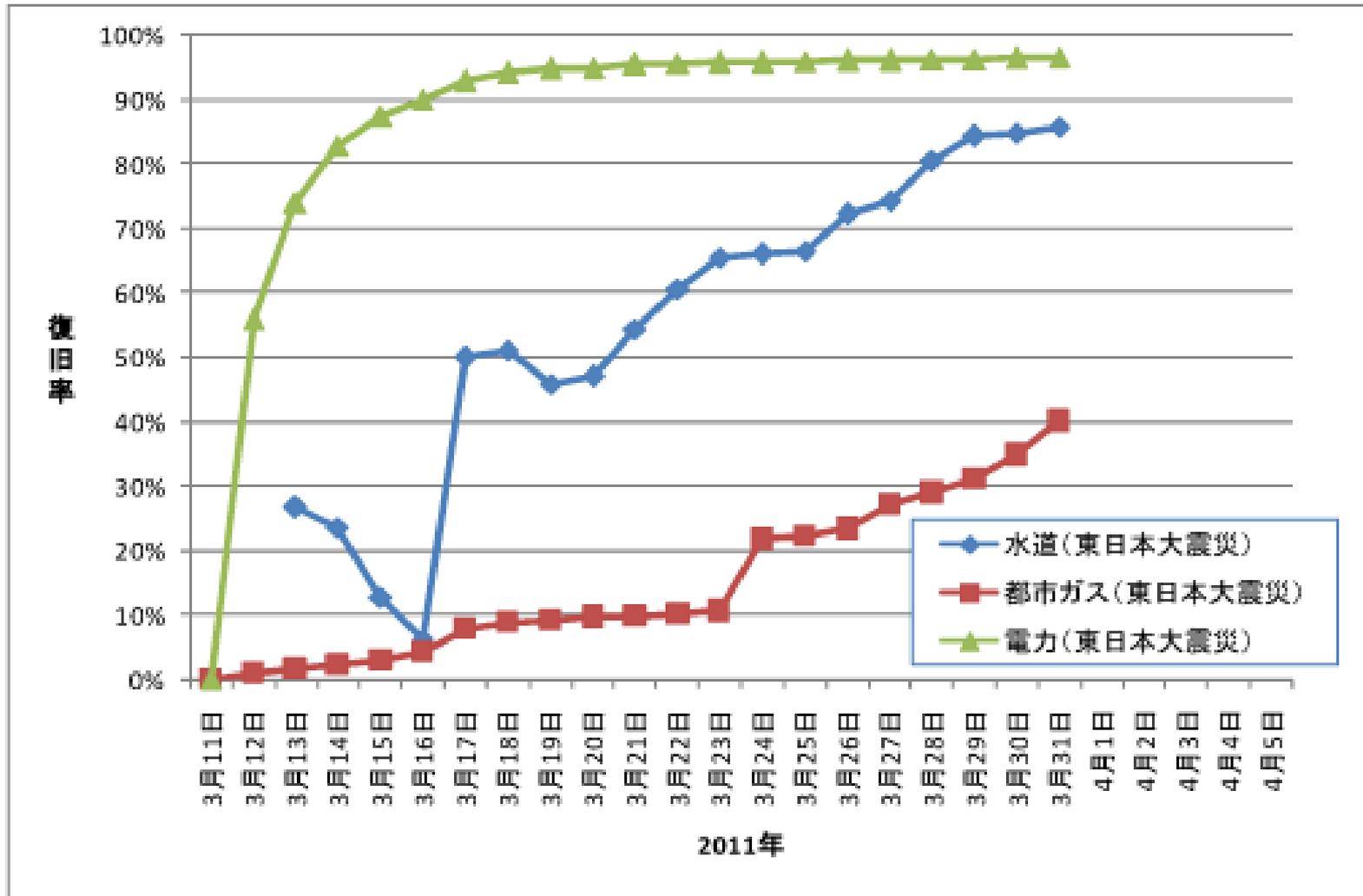
要するに,  
省エネと, エネルギーの多様化

# 震災で学んだこと

- 復旧は電力，水道，都市ガス
  - プロパンガスはもっと早い
- ガソリン，灯油の不足，枯渇
- オール電化に足かせ
- 都市ガスは最後
  
- 原発による電力不安
  - 脱原発の方向性とは？



# 復旧率推移



# 電力の復旧

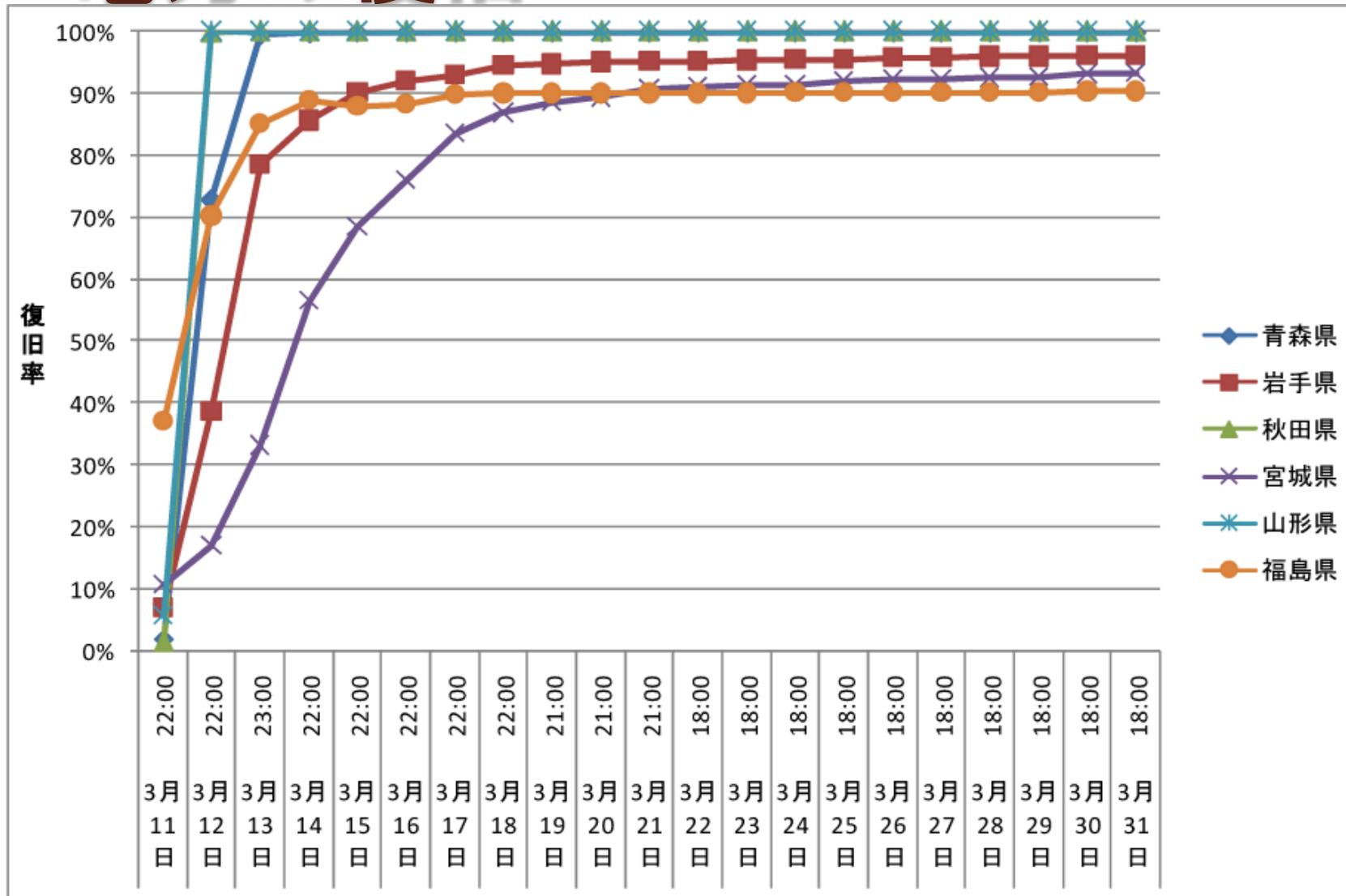


図2 「復旧率 = (延べ停電戸数 - 停電戸数) / 延べ停電戸数」の推移 (東北電力管内)

# 都市ガスの復旧率

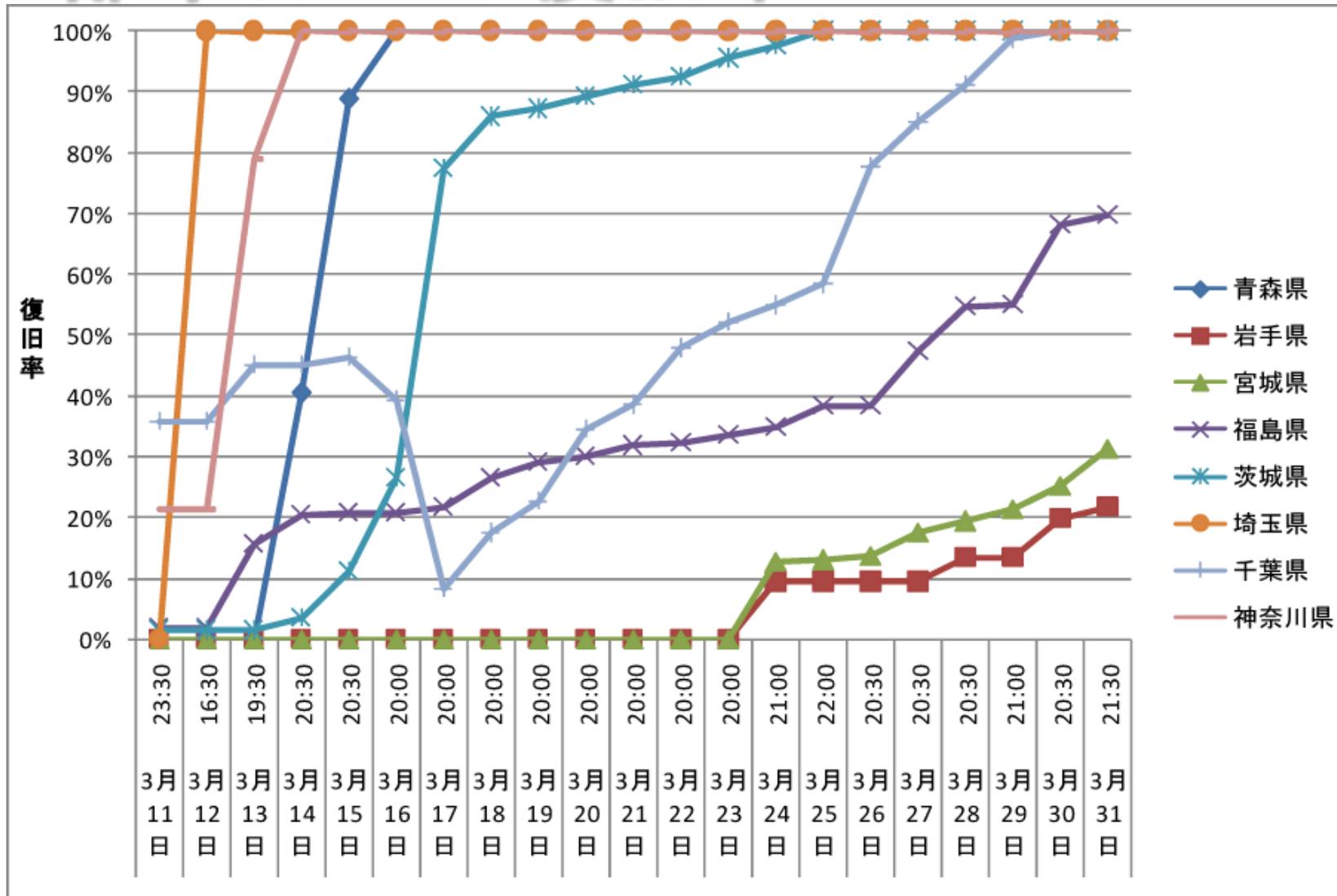
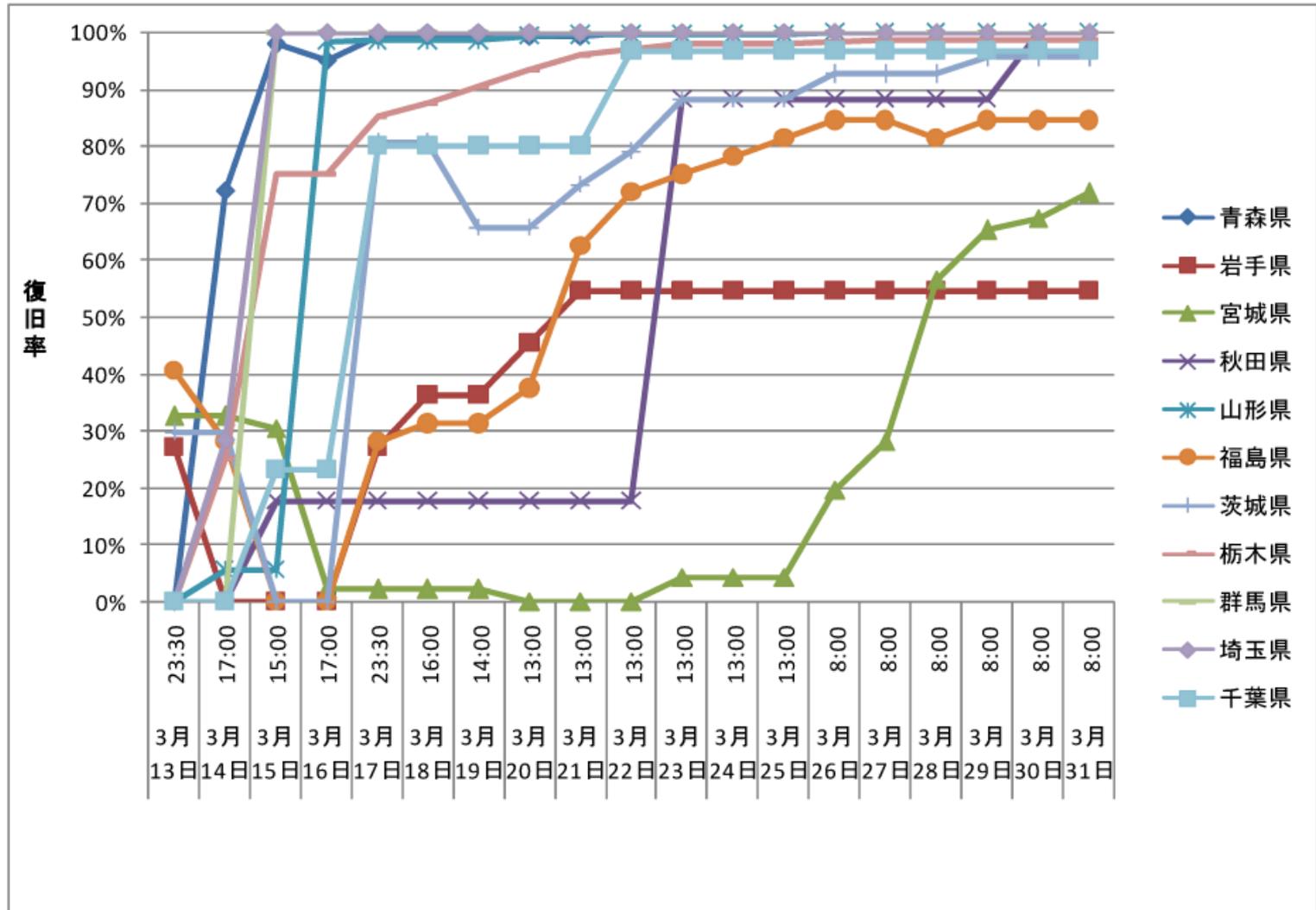


図10 「復旧率 = (延べガス停止戸数 - ガス停止戸数) / 延べガス停止戸数」の推移

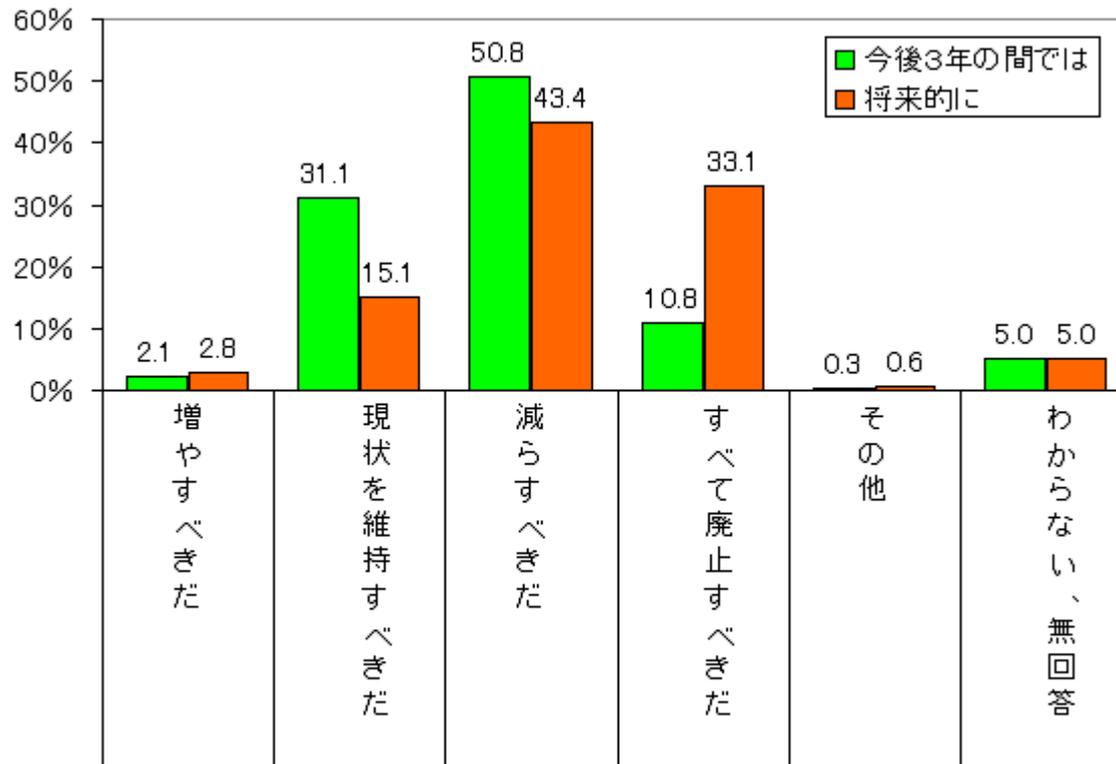
# 水道の復旧率



# 原発に対する国民意識

時事トピックス：原発に対する国民意識(2011年8月)

国内の原子力発電所の数を今後どうすべきかについて、あなたのお考えをうかがいます。



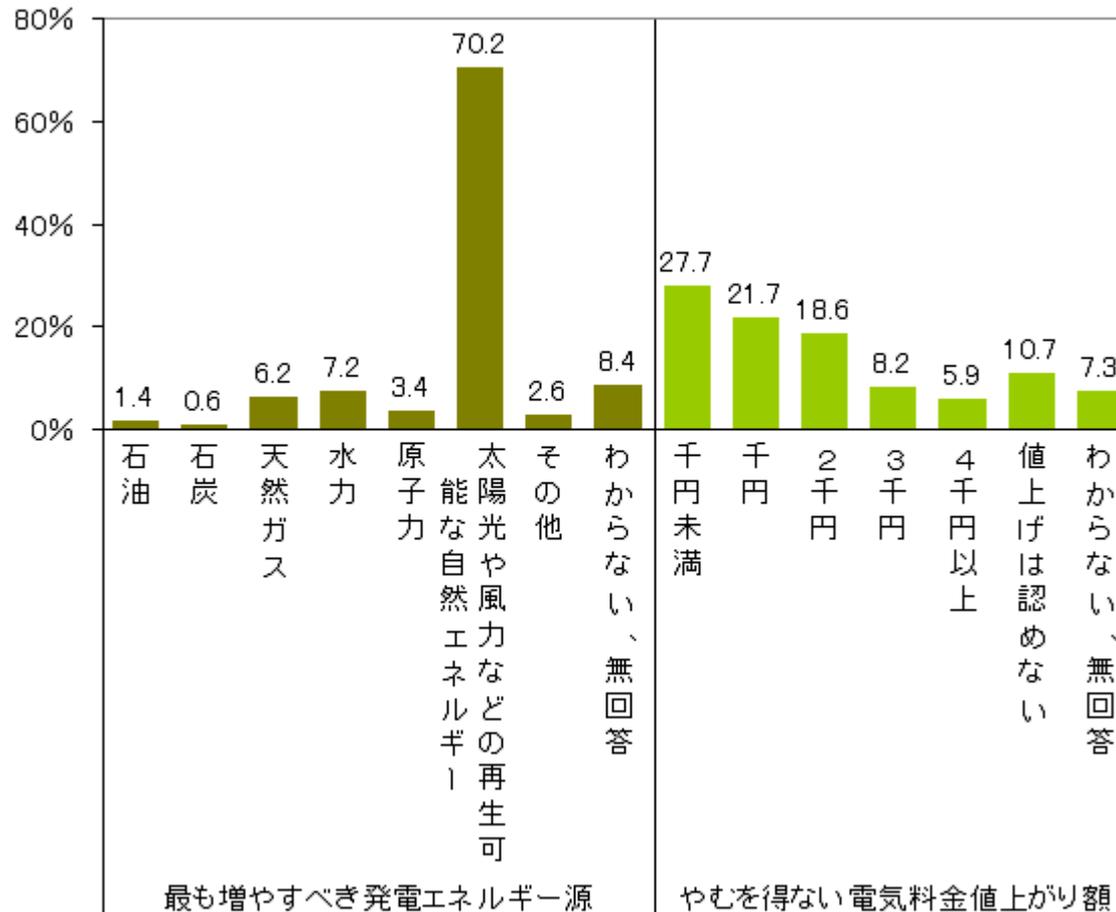
(注) 調査の概要については次の通り。調査時期:2011年8月12日(金)~14日(日)、調査相手:全国の20歳以上の男女2,404人、調査方法:電話法(RDD追跡法)、調査回答数(回答率):1,589人(66.1%)。

(資料)NHK放送文化研究所「原発とエネルギーに関する意識調査」

# 原発政策見直しについて

原発政策の見直しについての国民意識(2011年8月)

回答率(ひとつだけ選択)



最も増やすべき発電エネルギー源

やむを得ない電気料金値上がり額

# 一次エネルギー

- 供給量
  - どれだけ増えるか、減るか
- 時間軸
  - いつ頃、供給可能か、なくなるか
- 経済性
  - 他と比べ、コストパフォーマンスは
- 環境調和性
  - 環境負荷は？地球温暖化は？
- 利便性
- エネルギー収支・物質収支

# 日本の一次エネルギー 過去、未来

	1960	1970	2000	2009	2030*1
総計	1.0	3.2	5.6	5.2	5.9
石油(含LPG)	38	72	52	45	38 %
石炭	41	20	18	20	20
天然ガス	1	1	13	17	16
原子力	0	0	12	11	18*2
水力、地熱	16	6	4	3	3*3
その他	5	1	2	3	5

\*1 2009.8年予測(努力継続ケース)、\*2原発増設(電力の半分)、\*3 “新エネルギー”など(大部分は廃棄物等の熱利用)

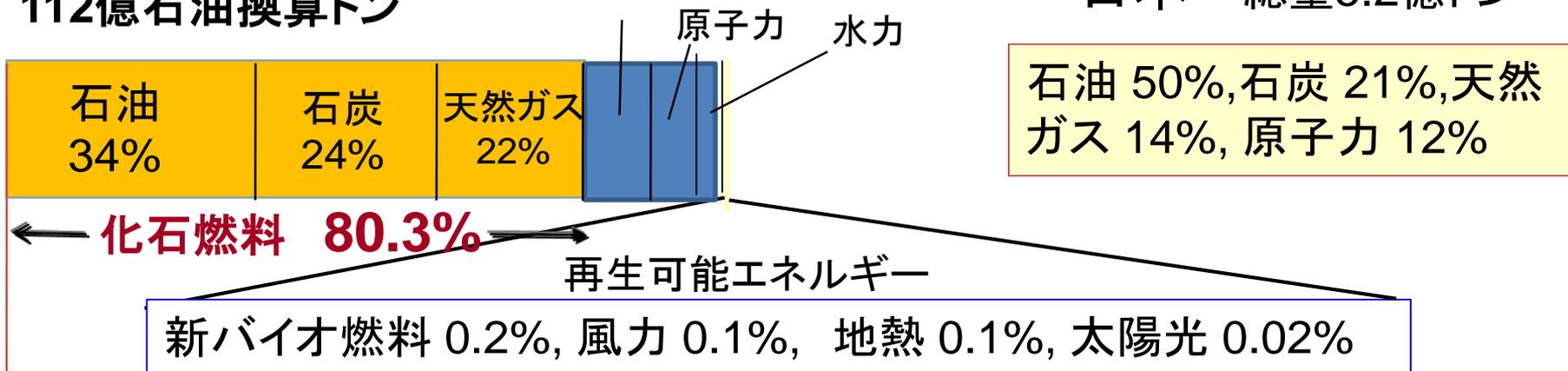
# 世界の現実; エネルギー需給

## IEA予測 (2006)

2004年  
112億石油換算トン

CRW, 在来型バイオマスと廃棄物

日本 総量5.2億トン



2030年予測 171億トン (1.53倍)



1.36倍(2035) IEA/WEO2010新政策シナリオ 不確実としている

# 資源埋蔵量と可採年数

	確認埋蔵量	年間生産量	可採年数
石油	1.24兆バレル	300億バレル	42年
天然ガス	177兆立方メートル	2.94兆立方メートル	61年
石炭	8480億トン	64.8億トン	130年
ウラン	547万トン	4.1万トン	133年

(再利用なし)

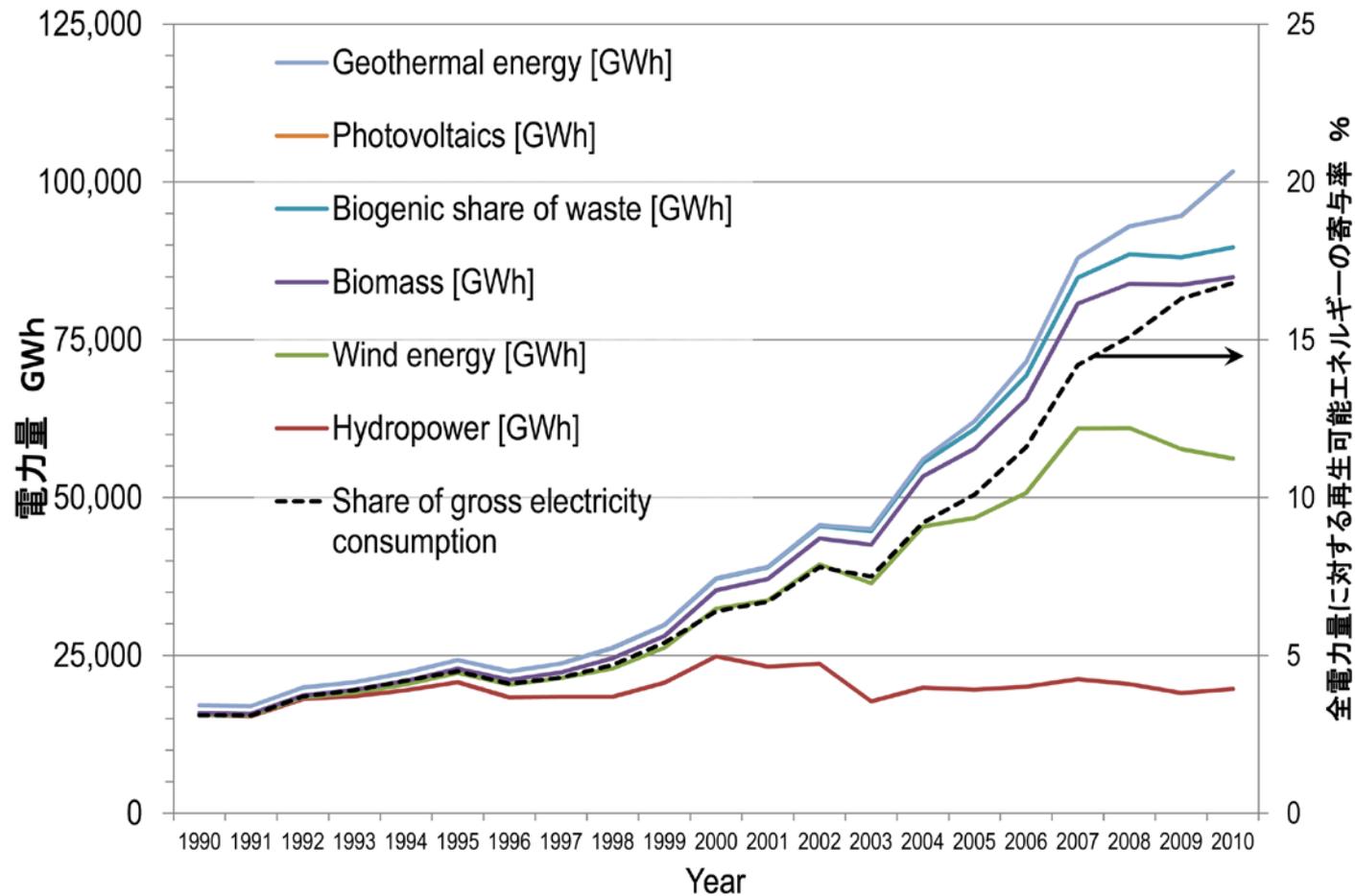
この他に**非在来型の石油、天然ガス**(とくに**シェールガス**)の埋蔵量が**同程度以上**があるとされる。

## 石油可採年数の推移

OGJ : 50年(2007), 50年(2006), 49年(2005), 49年(2004), 44年(2001)

JOGMEC: 40.5(2006), 40.6(2004), 40.6(2002), 39.9(2000), 41.0(1998)

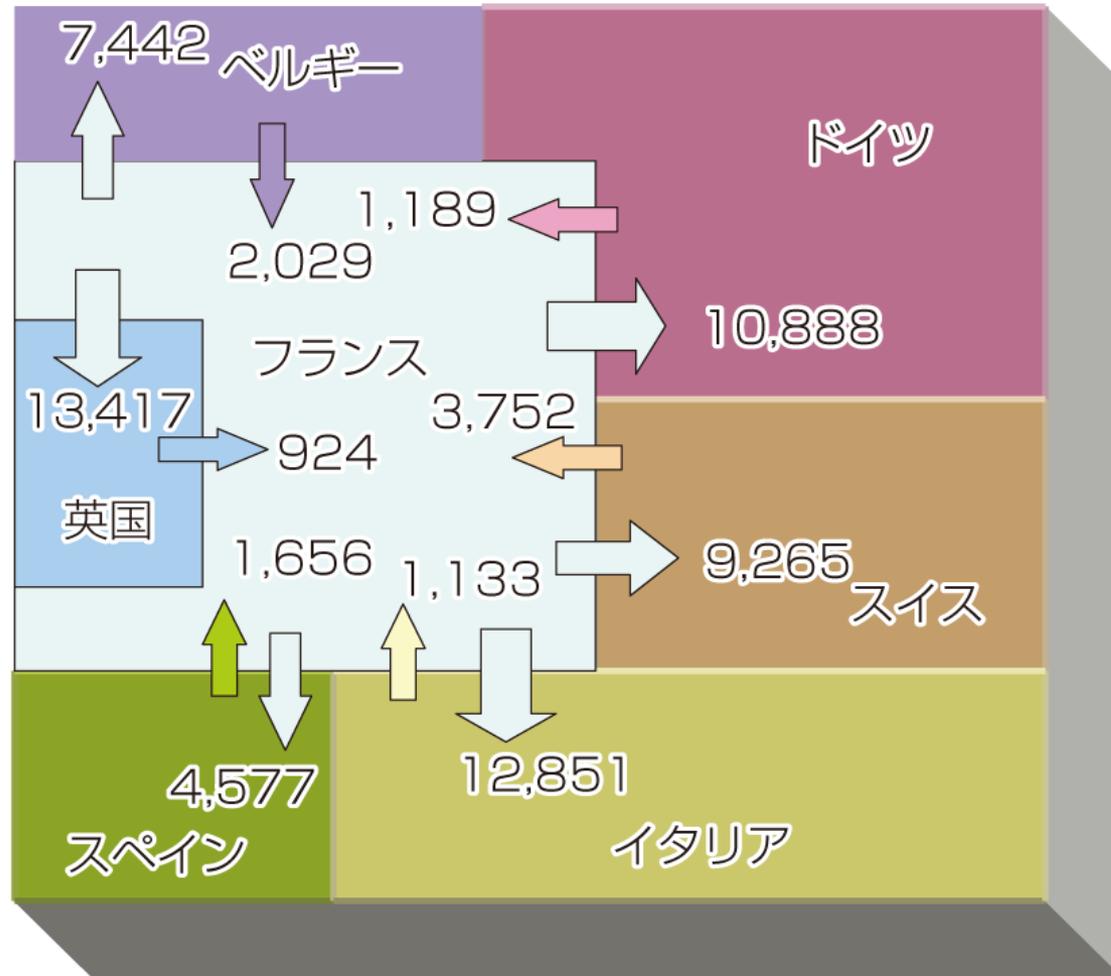
# ドイツの脱原発 再生可能エネルギーによる発電量



電力の17%  
全エネルギーの2.5%

# 欧州の電力輸出入の状況 (フランスの例) (2008年)

(単位：100万kWh)

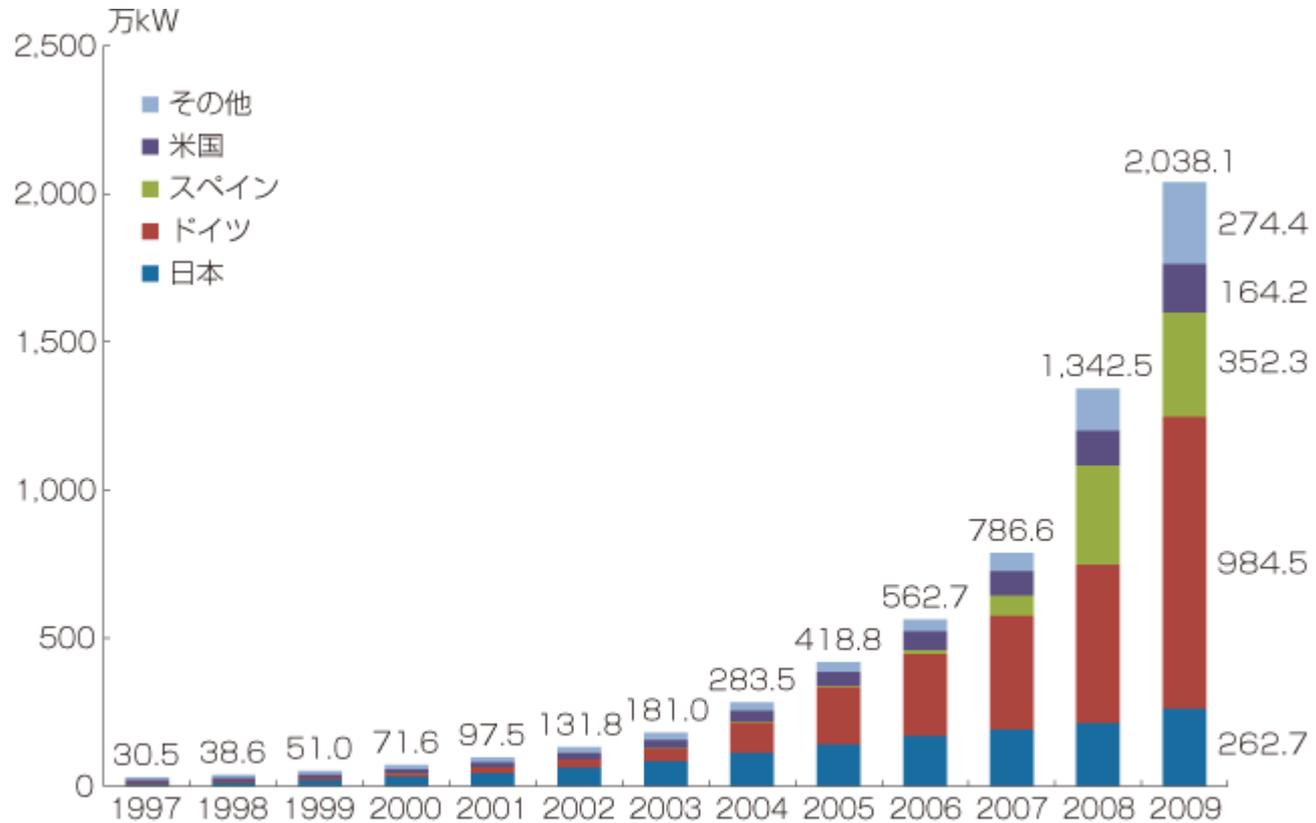


(出所) IEA, Electricity Information 2010 をもとに作成

脱原発の最右翼？

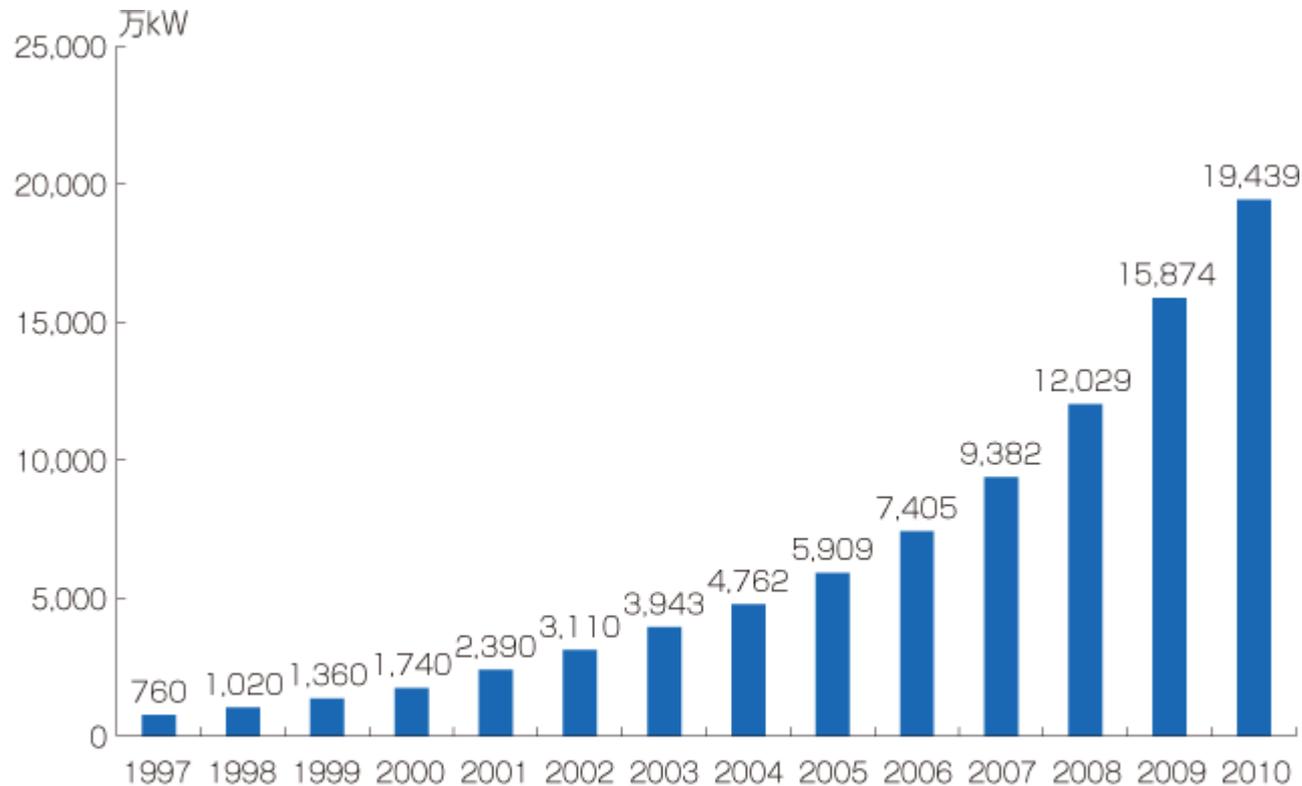
○ 再生可能エネルギー

# 世界の太陽光発電の導入状況 (累積導入量の推移)



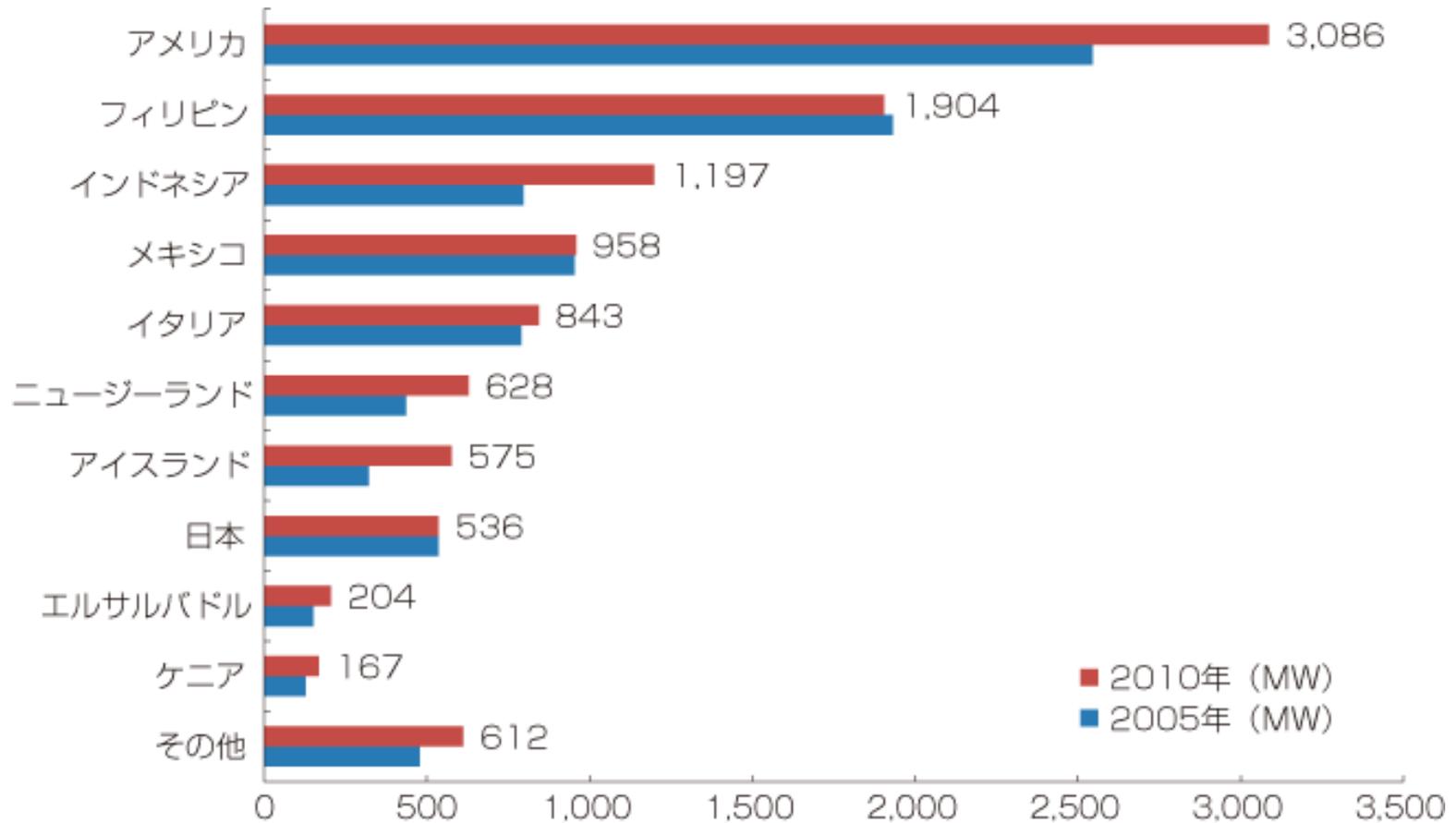
(出所) IEA PVPS 2009 より作成

# 世界の風力発電の導入状況

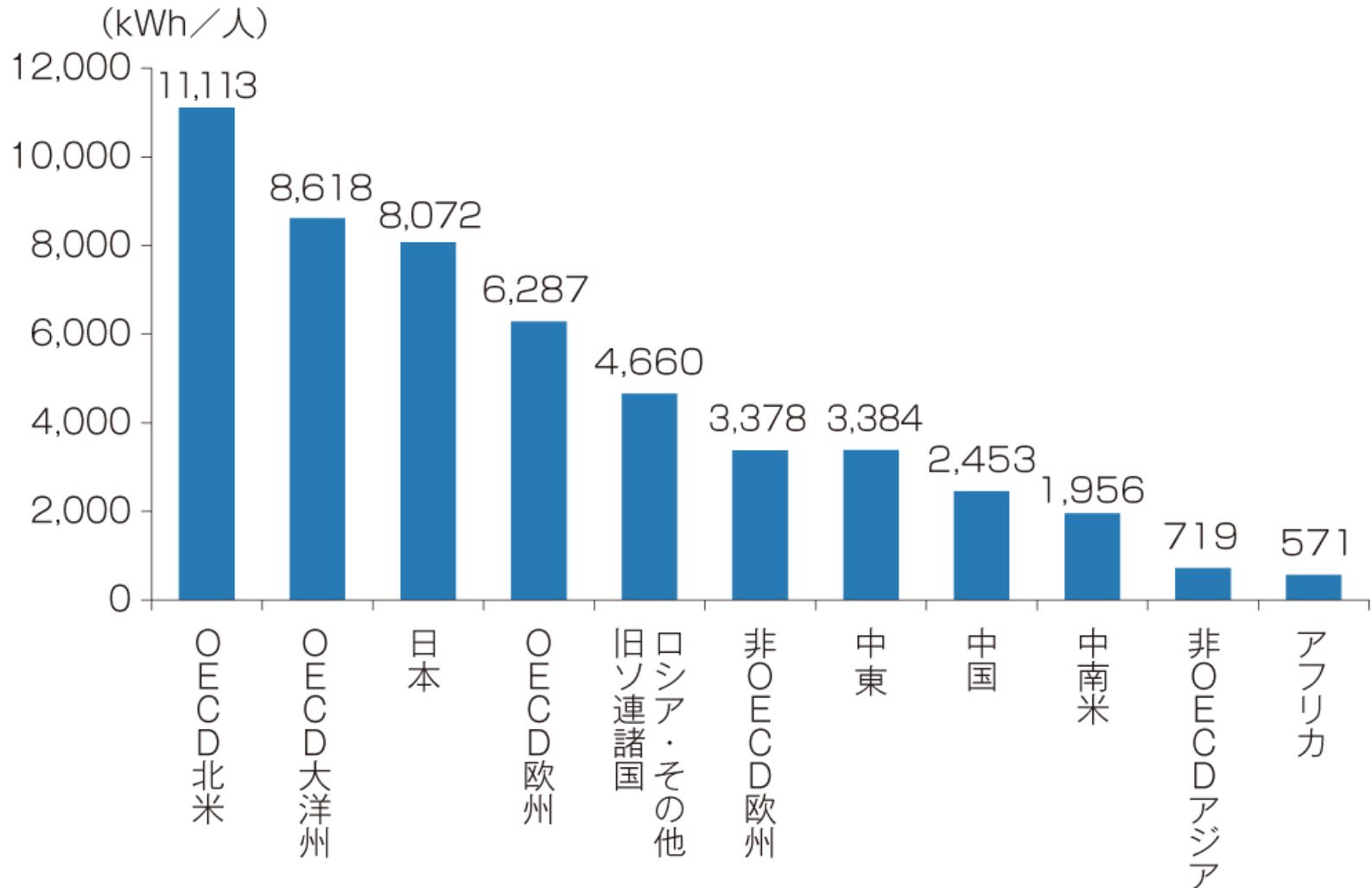


(出所) Global Wind Energy Council (GWEC) 資料より作成

# 世界の地熱発電設備（2010年）



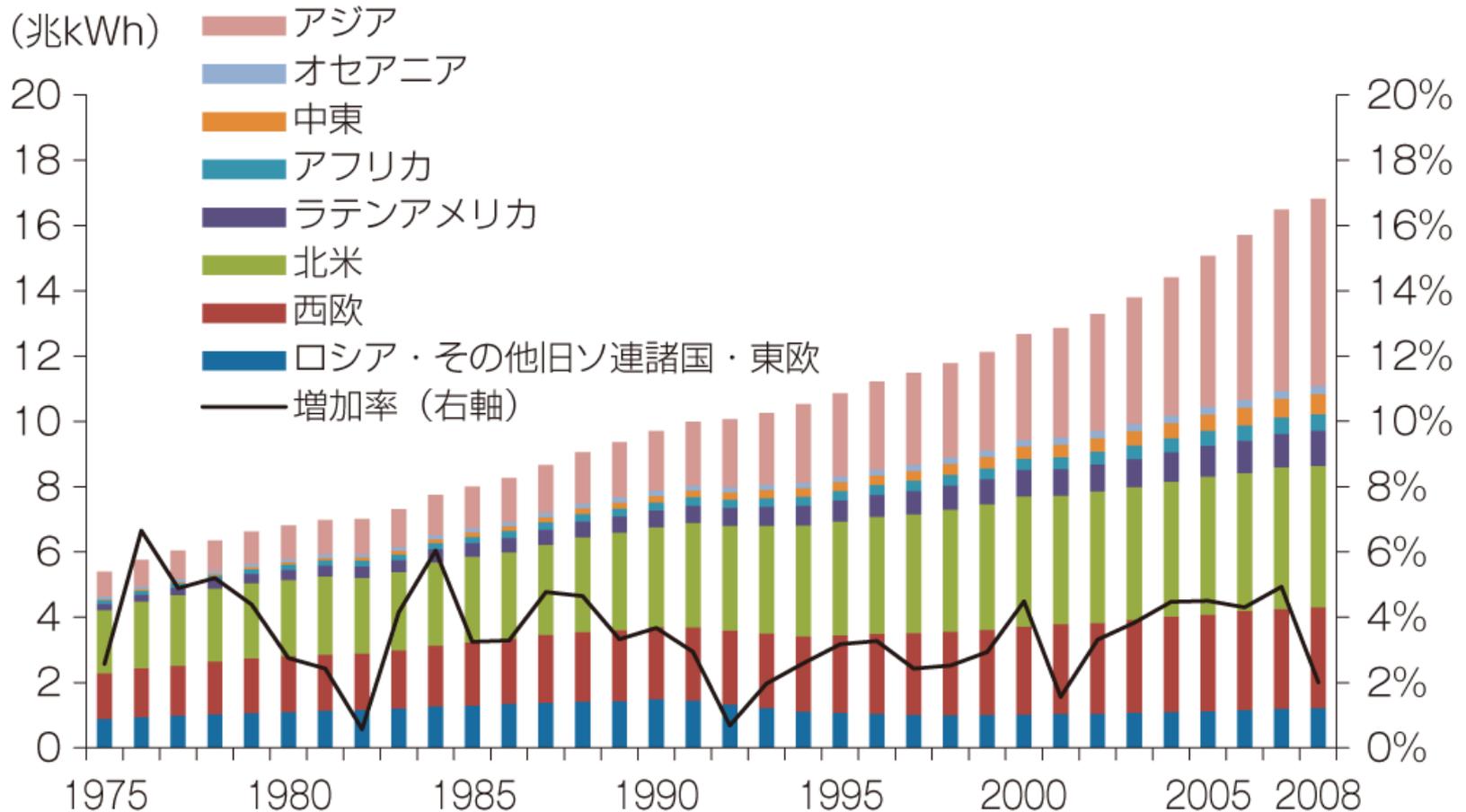
# 1人当たりの電力消費量（地域別）



(注) 2008年。地域の定義はIEAによる。

(出所) IEA, Energy Balance 2010をもとに作成

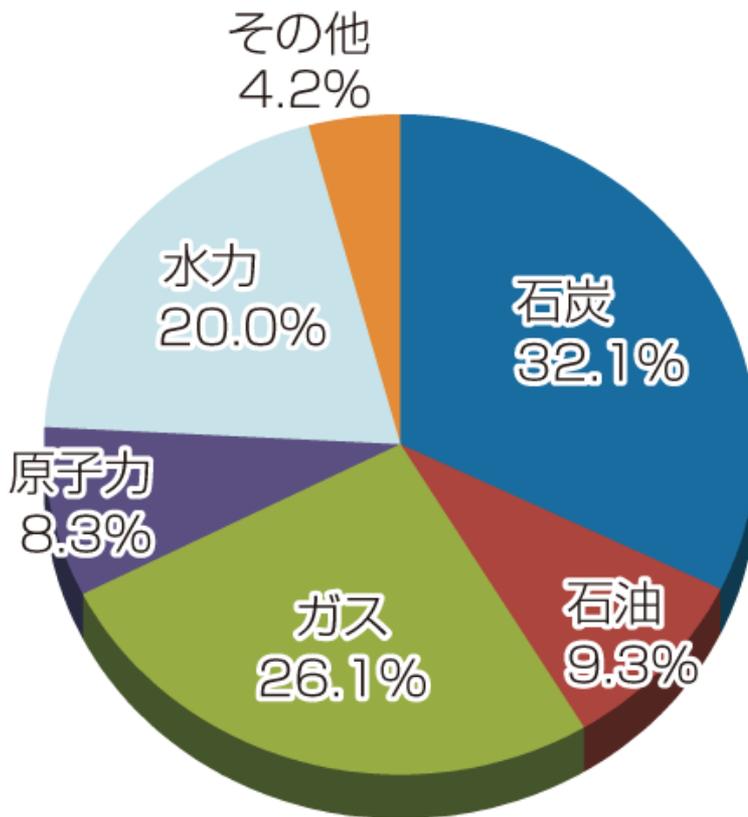
# 世界の電力消費量の推移（地域別）



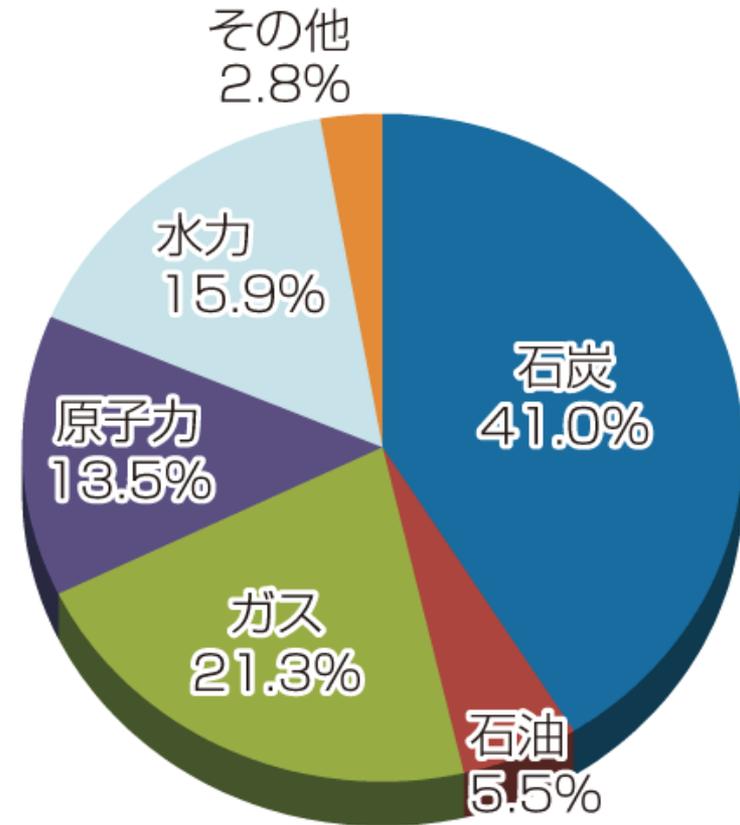
(出所) IEA, Energy Balances of OECD Countries, Energy Statistics and Balances of non-OECD Countries をもとに作成

# 世界の電源設備構成と発電電力量

発電設備構成47.2億kW（2008年）



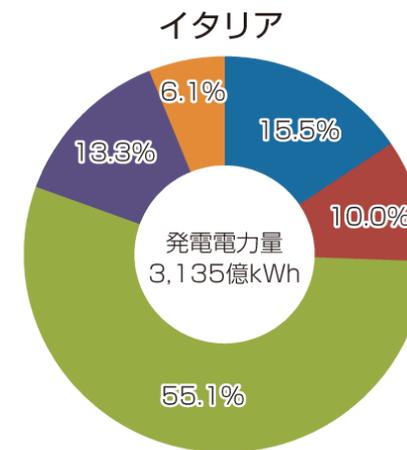
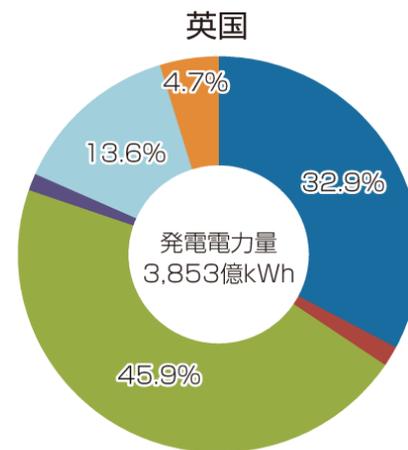
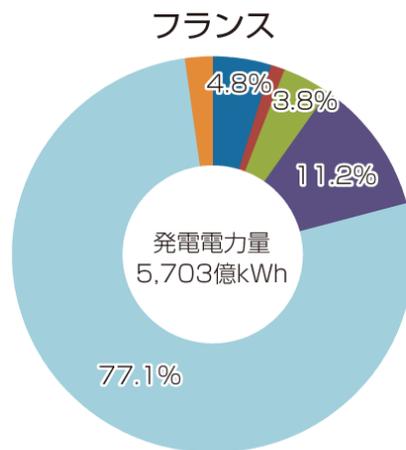
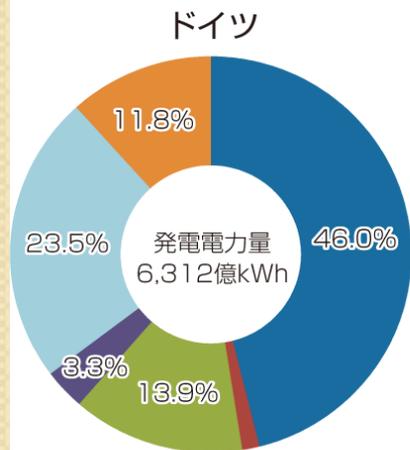
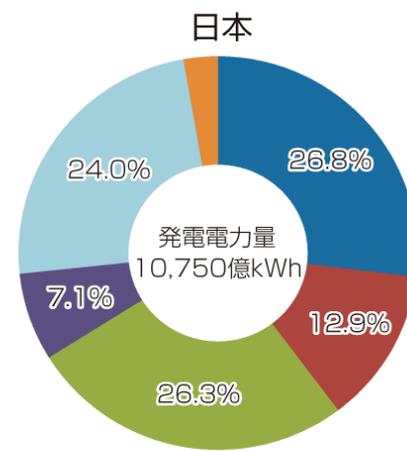
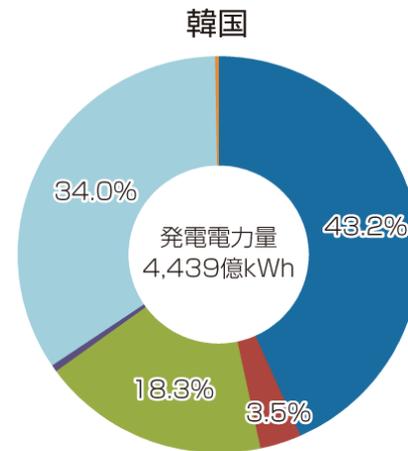
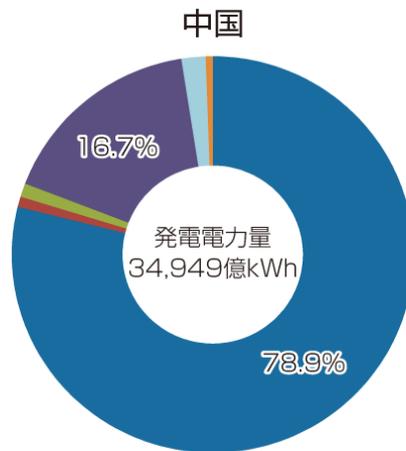
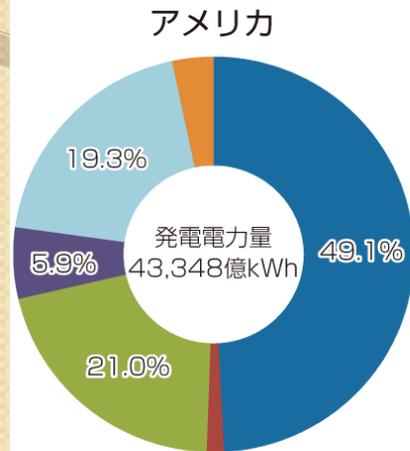
発電電力量20.2兆kWh（2008年）



(出所) IEA, World Energy Outlook 2010 をもとに作成

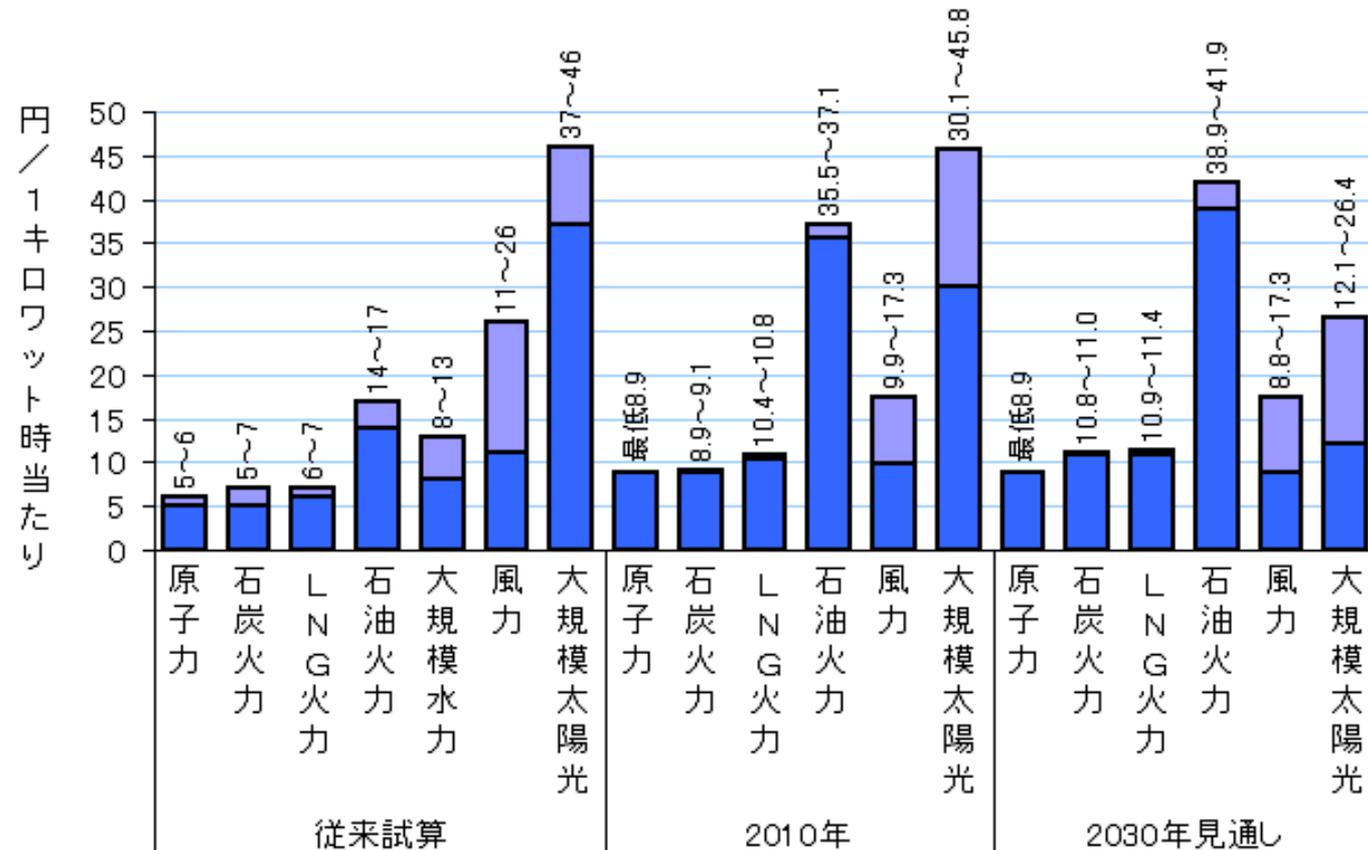
# 主要国の発電電力量と発電電力量に占める各電源の割合（2008年）

■石炭 ■石油 ■ガス ■水力 ■原子力 ■その他



# 発電コスト

時事トピックス: 発電コストの比較(2011年12月)



(注)エネルギー・環境会議のコスト等検証委員会による試算。風力は洋上発電分を除く  
(資料)毎日新聞2011.12.13ほか

# 投資額，敷地面積など

## 原子力発電、太陽光発電、風力発電の比較

		原子力発電	太陽光発電		風力発電
			業務用	住宅用	
1基あたり設備容量		100万kW	300kW	3.5kW	1,000kW
利用率		80%	12%	12%	20%
1基あたり年間発電量		70億kWh	32万kWh	0.37万kWh	175万kWh
1基あたり設備投資額		3,600億円	3億円	300万円	2.5億円
100万kW原子力発電所 1基の年間発電量を 生み出すのに必要な基数		1基	21,875基	190万基	4,000基
〈参考〉	必要な投資額	3,600億円	7兆円	6兆円	1兆円
	必要な敷地面積		約67 km <sup>2</sup> (東京ドーム約1,500個分と ほぼ同じ)		約248 km <sup>2</sup> (東京ドーム約5,550個分 とほぼ同じ)
発電コスト		5.9円/kWh	平均値(住宅用):66円/kWh (トップ値(住宅用):46円/kWh)	大規模:9~14円/kWh	
〈参考〉	競合エネルギーの コストとの比較		約2~3倍	約1.2~2倍	
	前提とした競合 エネルギーコスト		家庭用電灯単価:23.3円/kWh	火力発電単価: 7.3円/kWh	

本試算は、主に1999年度に導入された事業における設備費の平均値等を用いて一定の前提をおいて試算したもの(運転年数は、太陽光発電20年、風力発電17年として試算)。

火力発電単価は石油火力、石炭火力、天然ガス火力の発電コストの平均値。

出所:総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会資料(平成13年6月)などより作成

スマートグリッド

○ **地域とマスエネルギー**

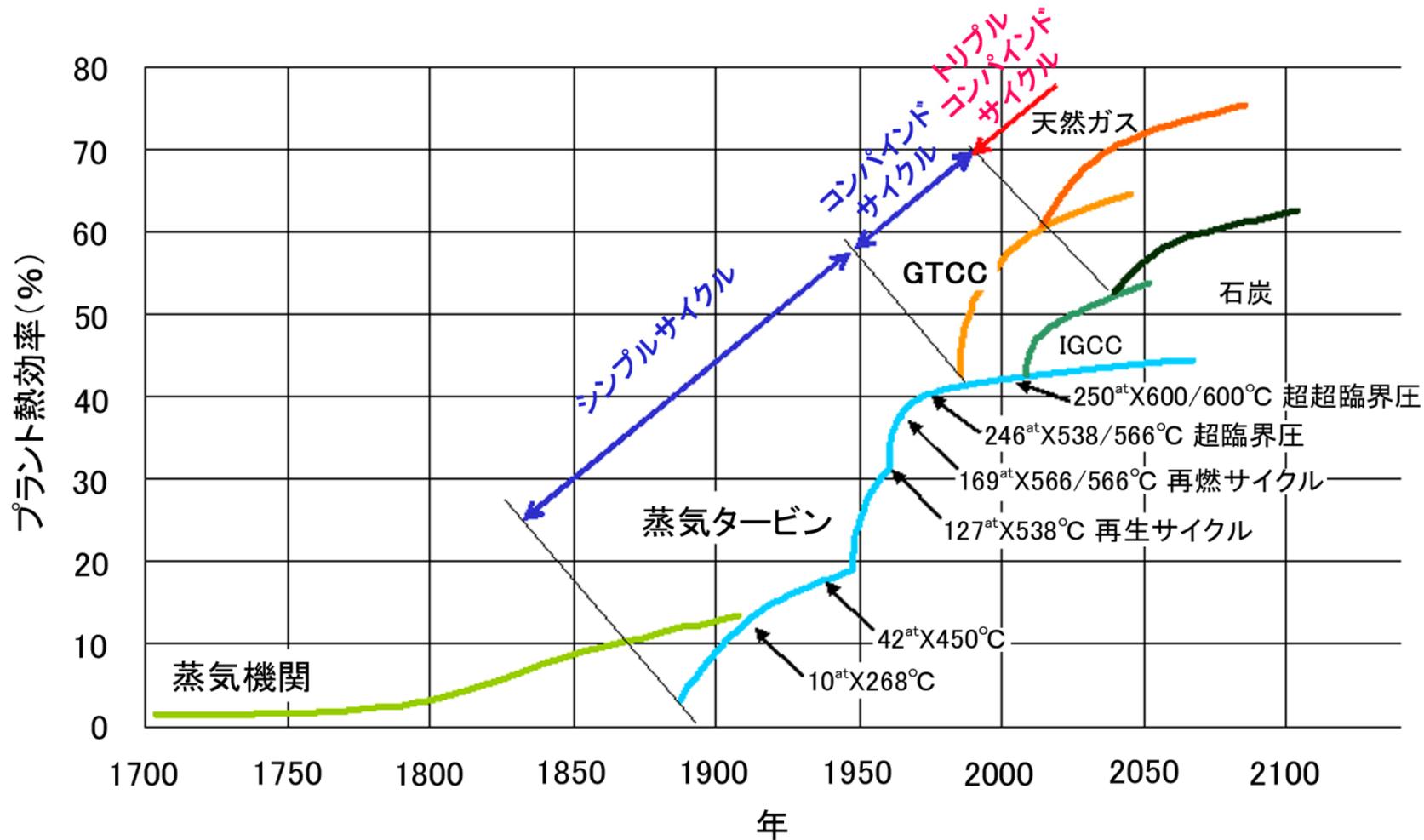
# エネルギー供給の考え方

- マスエネルギーとしての電力
  - 企業，地域・家庭
- 送配電分離
  - 日本版ISO
- 災害に強いエネルギー供給
  - LPG
  - エコウィル
  - エネファーム

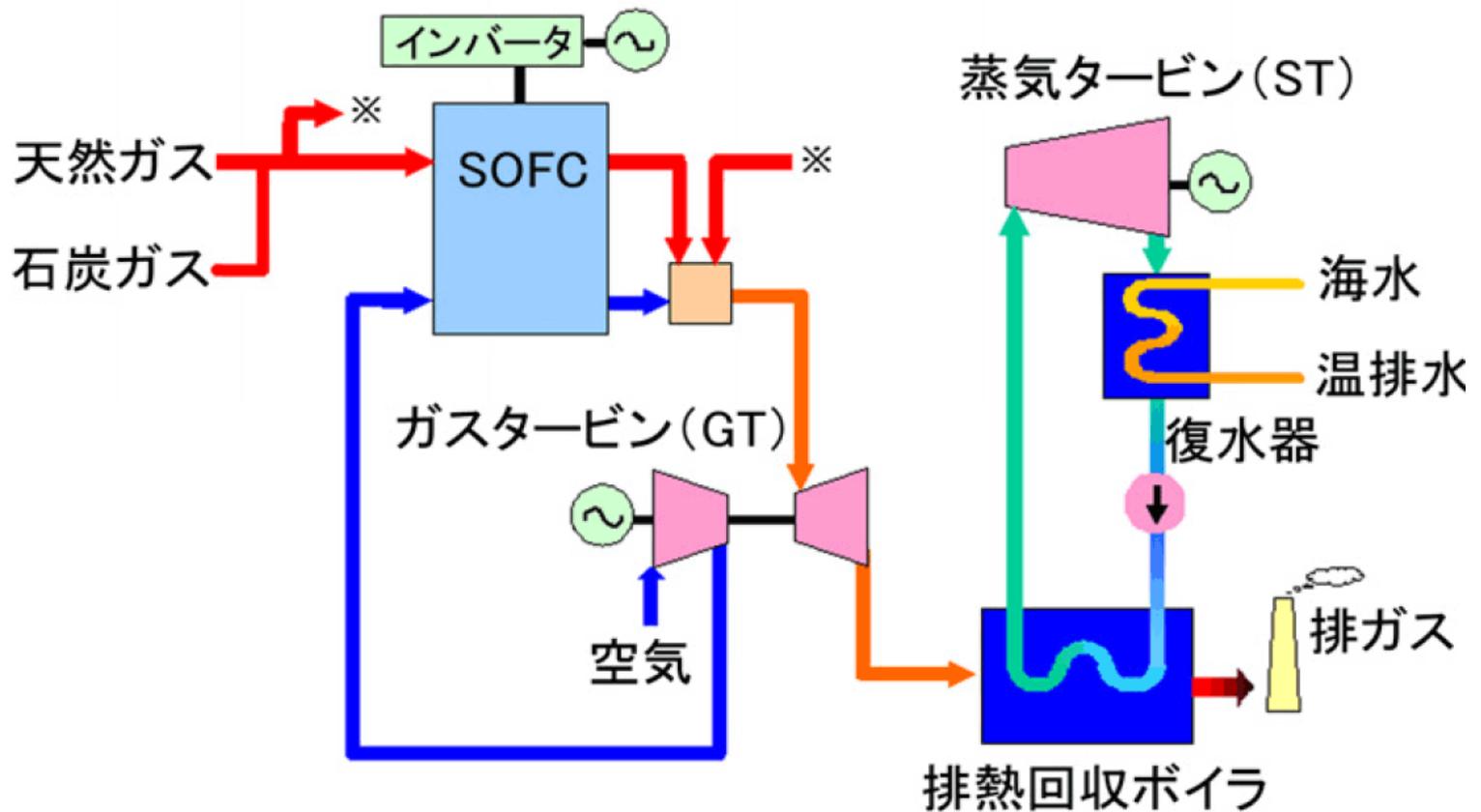
# 天然ガスコンバインドサイクル 発電の熱効率

発電効率				
発電方式	温度条件 (°C)	発電端発熱量基準 熱効率 (%)		備考
		高位	低位	
排熱回収式 コンバインド サイクル	1100	43	50	
	1300	50	55	再熱サイクル蒸気タービン。改良型コンバインドサイクル発電、通称ACC(More Advanced Combined Cycle)。
	1400	51	57	蒸気冷却式燃焼器 再熱サイクル蒸気タービン
	1500	53	60	蒸気冷却式燃焼器 再熱サイクル蒸気タービン。通称MACC(More Advanced Combined Cycle)。
	1600		61	蒸気冷却式燃焼器 再熱サイクル蒸気タービン。通称MACCII(More Advanced Combined Cycle II)。
	1700	60		水素燃料 蒸気冷却式燃焼器 再熱再生サイクル蒸気タービン
汽力発電 (参考)	600	40	43	再熱再生サイクル蒸気タービン

# 発電効率の変遷

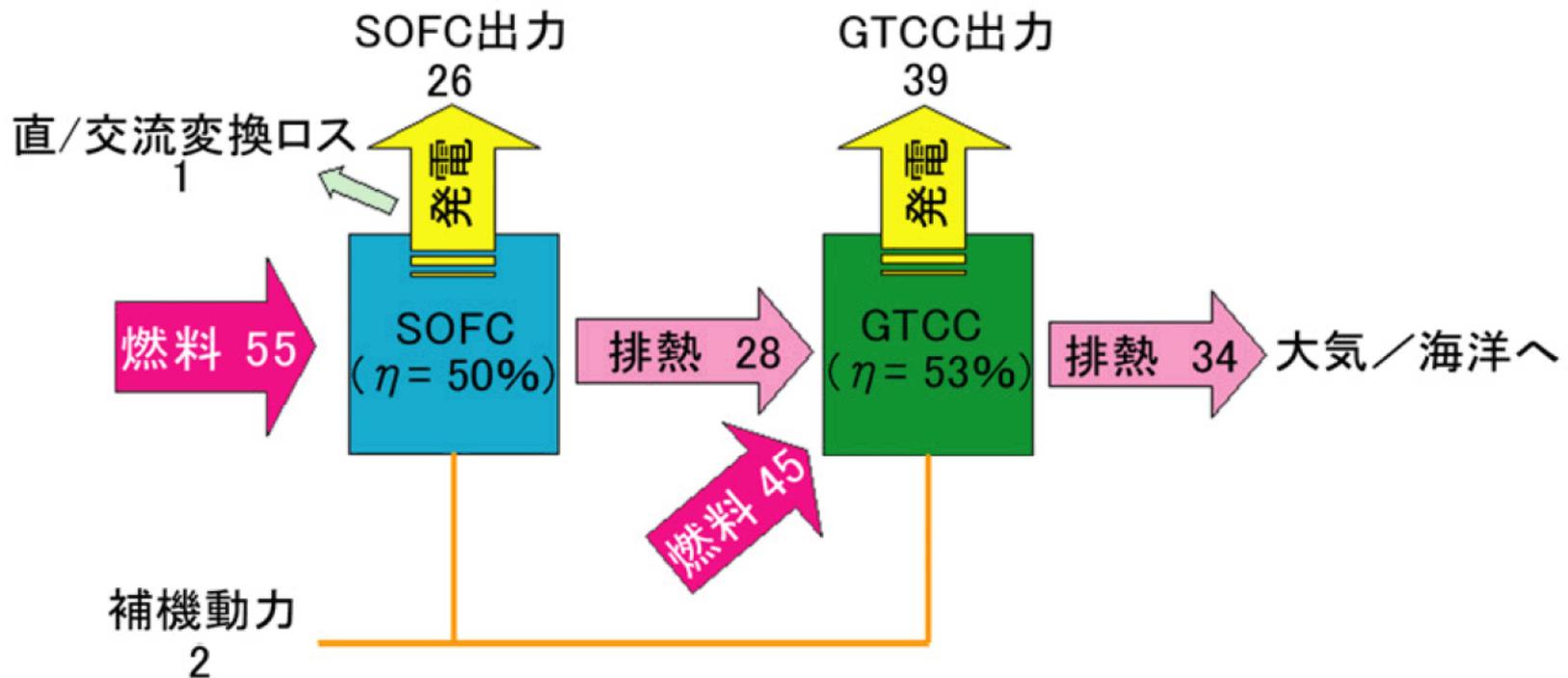


# トリプルコンバインドサイクルシステム



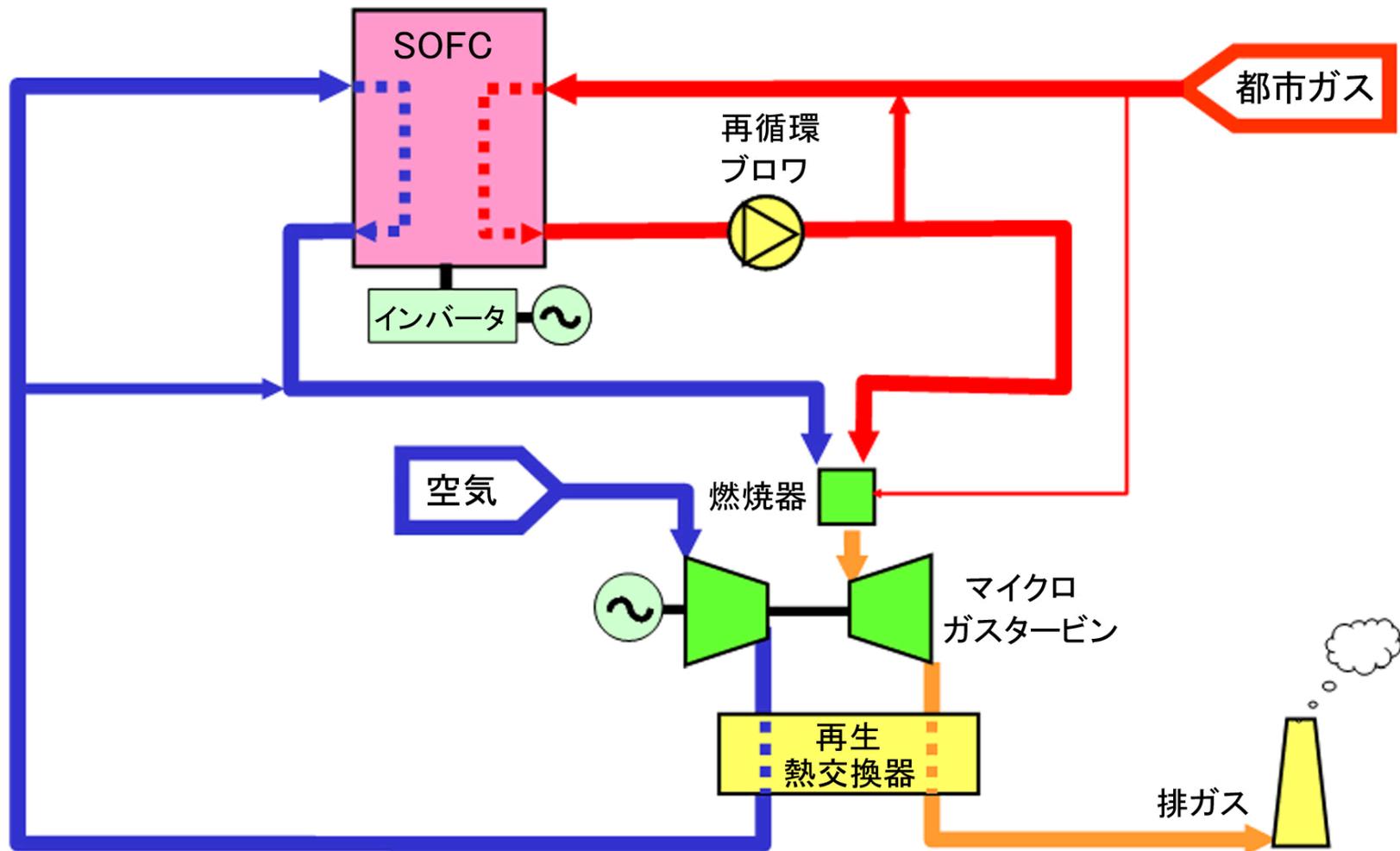
# トリプルコンバインドサイクルシステムのエネルギーバランス例

400MW(1200℃)級SOFCトリプルコンバインドサイクル



$$\text{発電効率 (送電端・LHV)} = \frac{\text{SOFC出力 } 26 + \text{GTCC出力 } 39 - \text{補機動力 } 2}{\text{SOFC燃料 } 55 + \text{GTCC燃料 } 45} \times 100 = 63\%$$

# SOFC-MGT コンバインドサイクルシステム



# システム性能試験結果



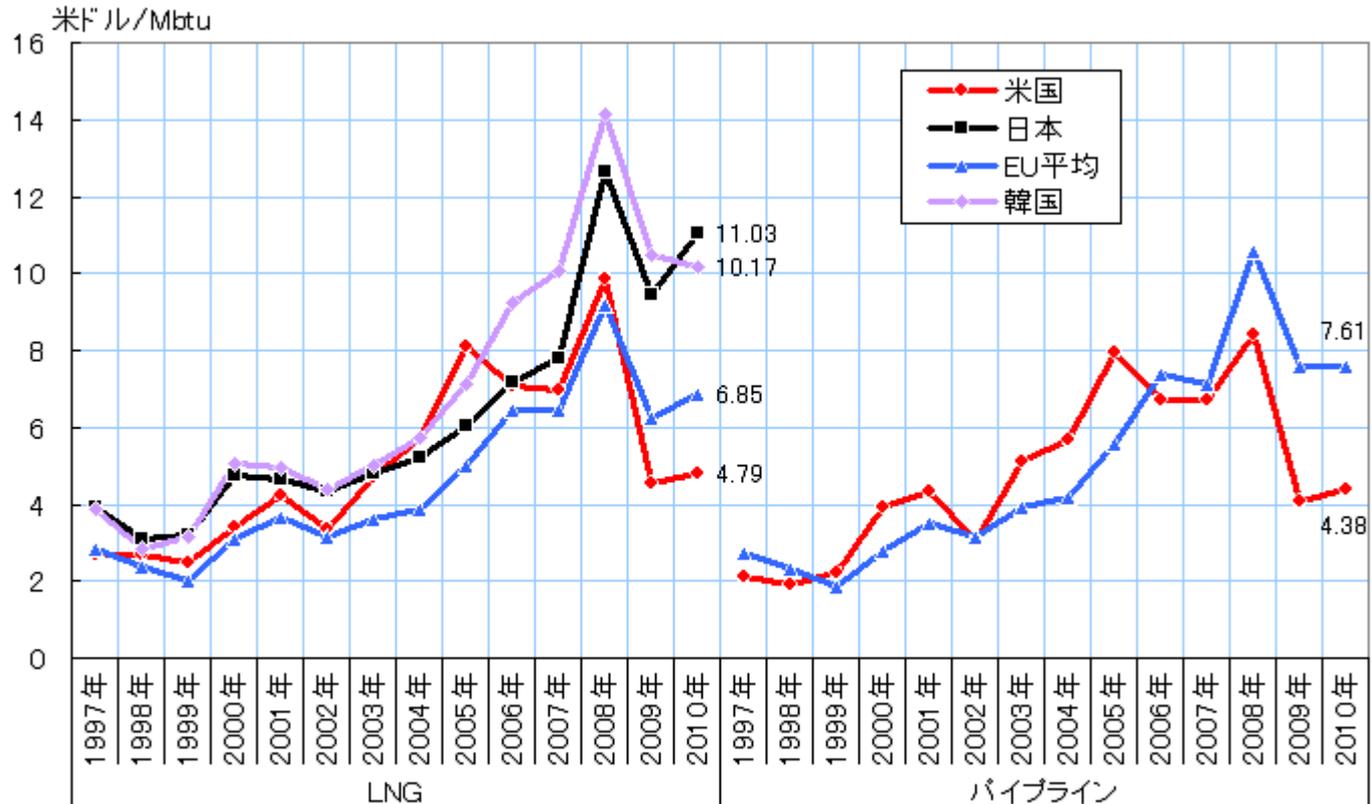
図7 200kW 級 SOFC-MGT コンバインド  
サイクルシステム

表1 200kW 級 SOFC-MGT コンバインドサイクル  
システムの性能試験結果

項目	
SOFC 燃料入熱	339.8 kW-th
MGT 燃料入熱	51.5 kW-th
SOFC 発電出力	186.8 kW-DC
SOFC 発電出力	176.3 kW-AC
MGT 発電出力	34.8 kW-AC
発電端出力	211.1 kW-AC
補機動力	7.1 kW-AC
送電端効率(LHV 送電端)	52.1 %

# 天然ガス 輸入価格推移

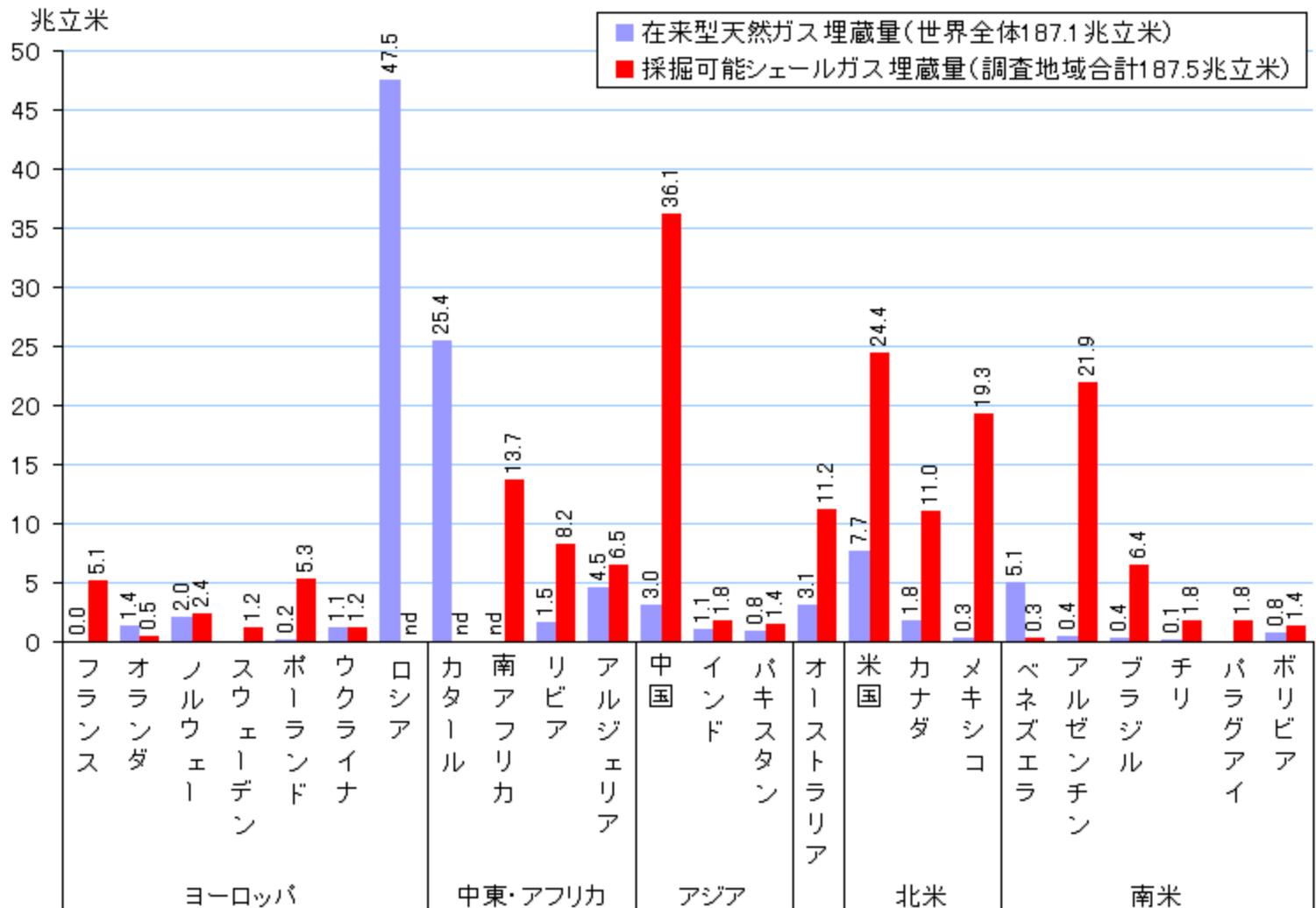
天然ガス輸入価格の推移



(注) パイプライン輸入元: EUはロシア、ノルウェー、アルジェリアなど、米国はカナダ、メキシコ

(資料) IEA, Energy Prices and Taxes, Volume 2005 Issue 1, Volume 2011 Issue 2

## 天然ガス埋蔵量(2011年)



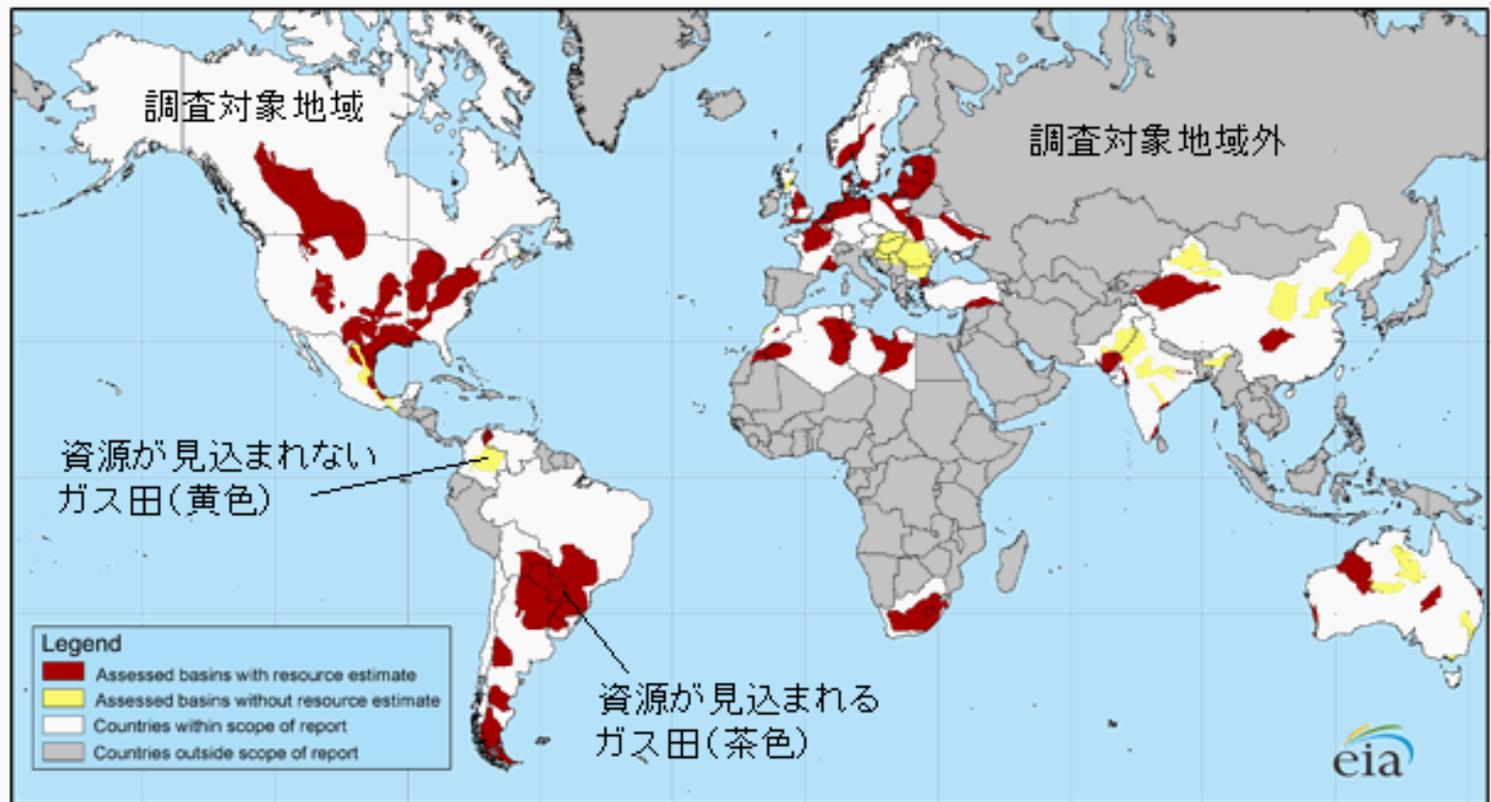
(注)ロシア、カタール、及び調査対象地域のうち新旧ガス田合計の埋蔵量1兆立米以上の国を表示

(資料) U.S. Energy Information Administration, World Shale Gas Resources, April 2011

The Economist, Briefing The future of natural gas, August 6th 2011 (ロシア、カタールのデータ)

# 天然ガス田 分布

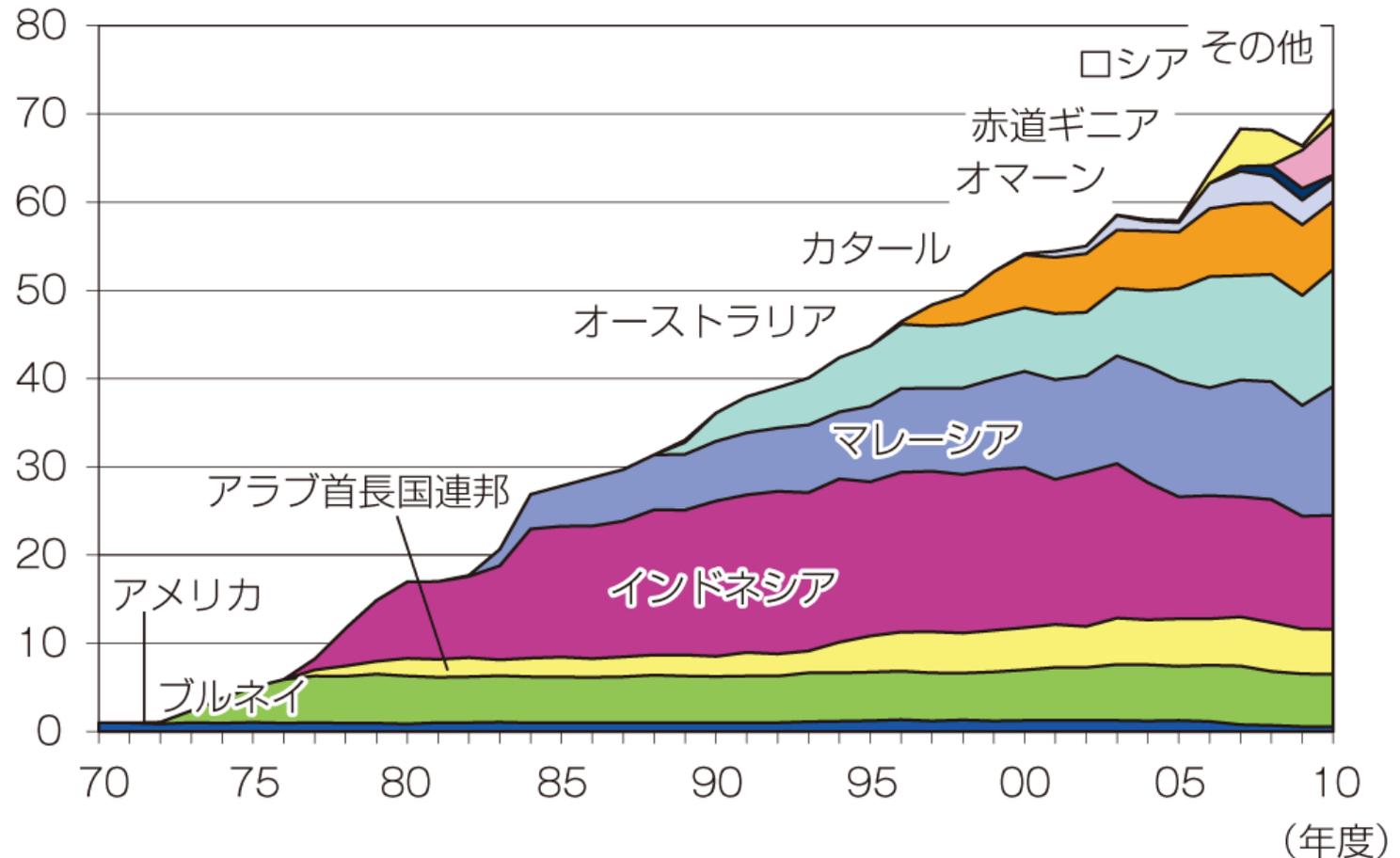
ガス田分布



(資料) U.S. Energy Information Administration, World Shale Gas Resources, April 2011

# LNG の供給国別輸入量の推移

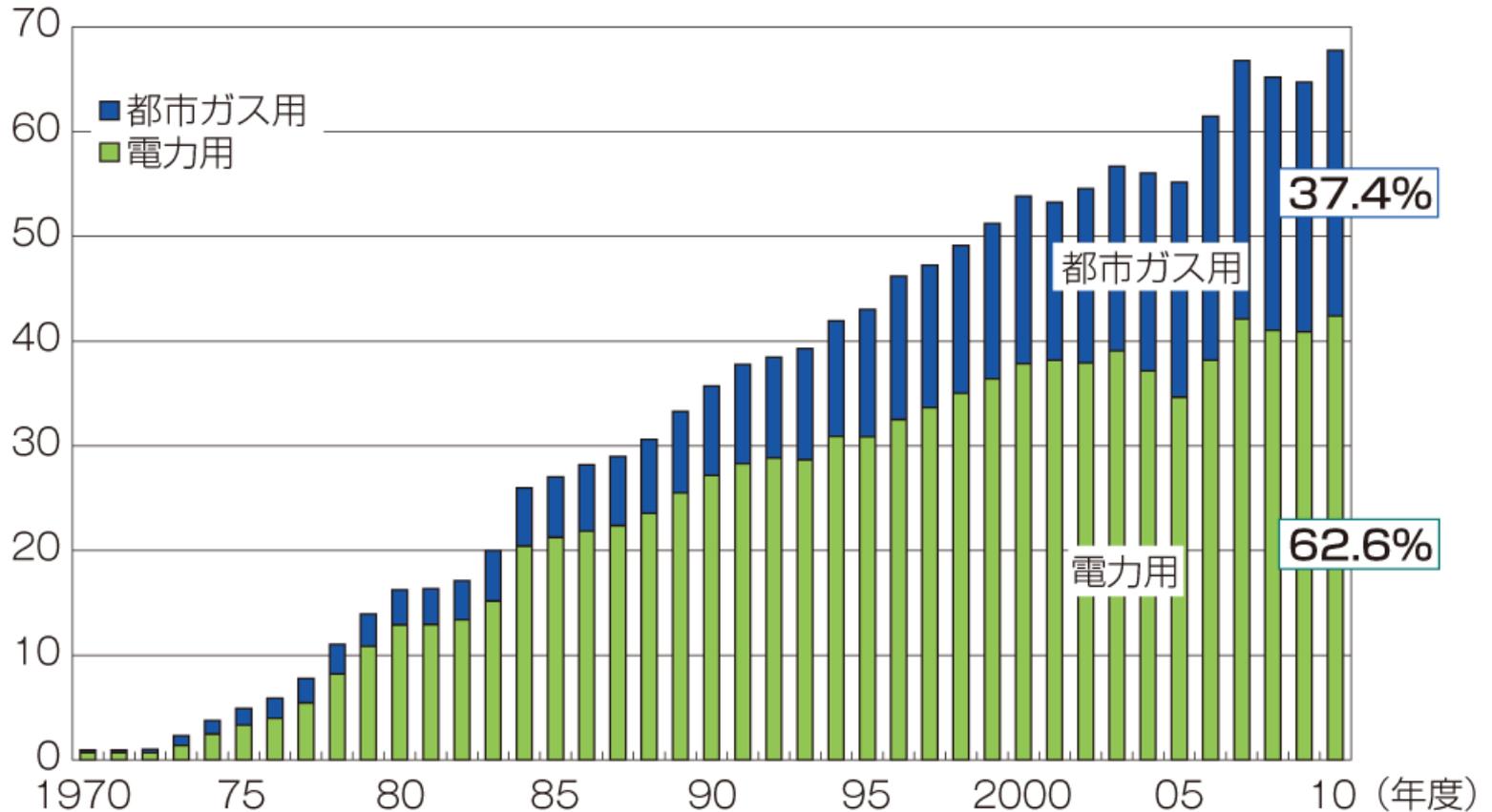
(100万トン)



(出所) 日本関税協会「日本貿易月表」をもとに作成

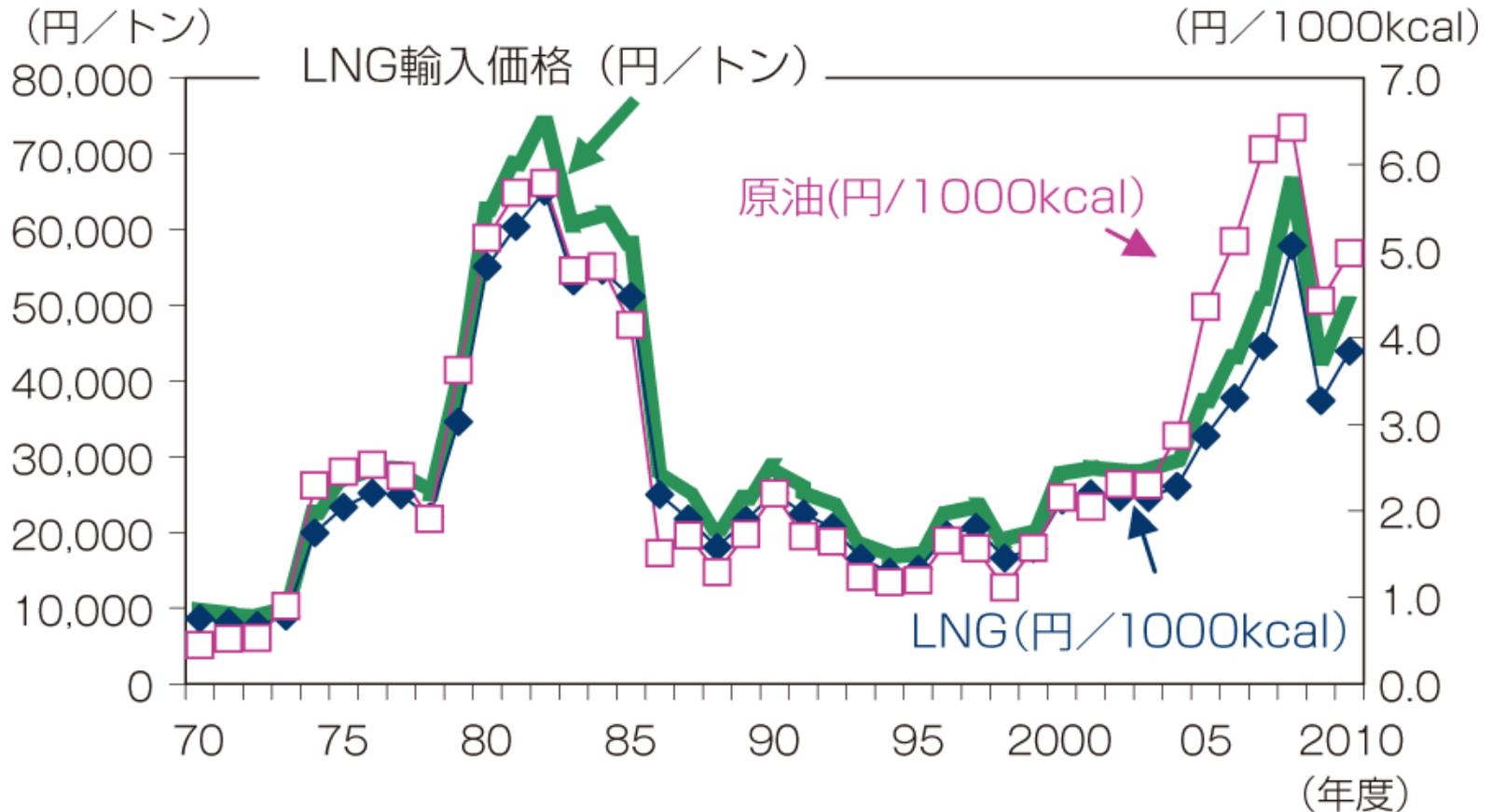
# LNG の電力、都市ガス用販売量の推移

(百万トン)



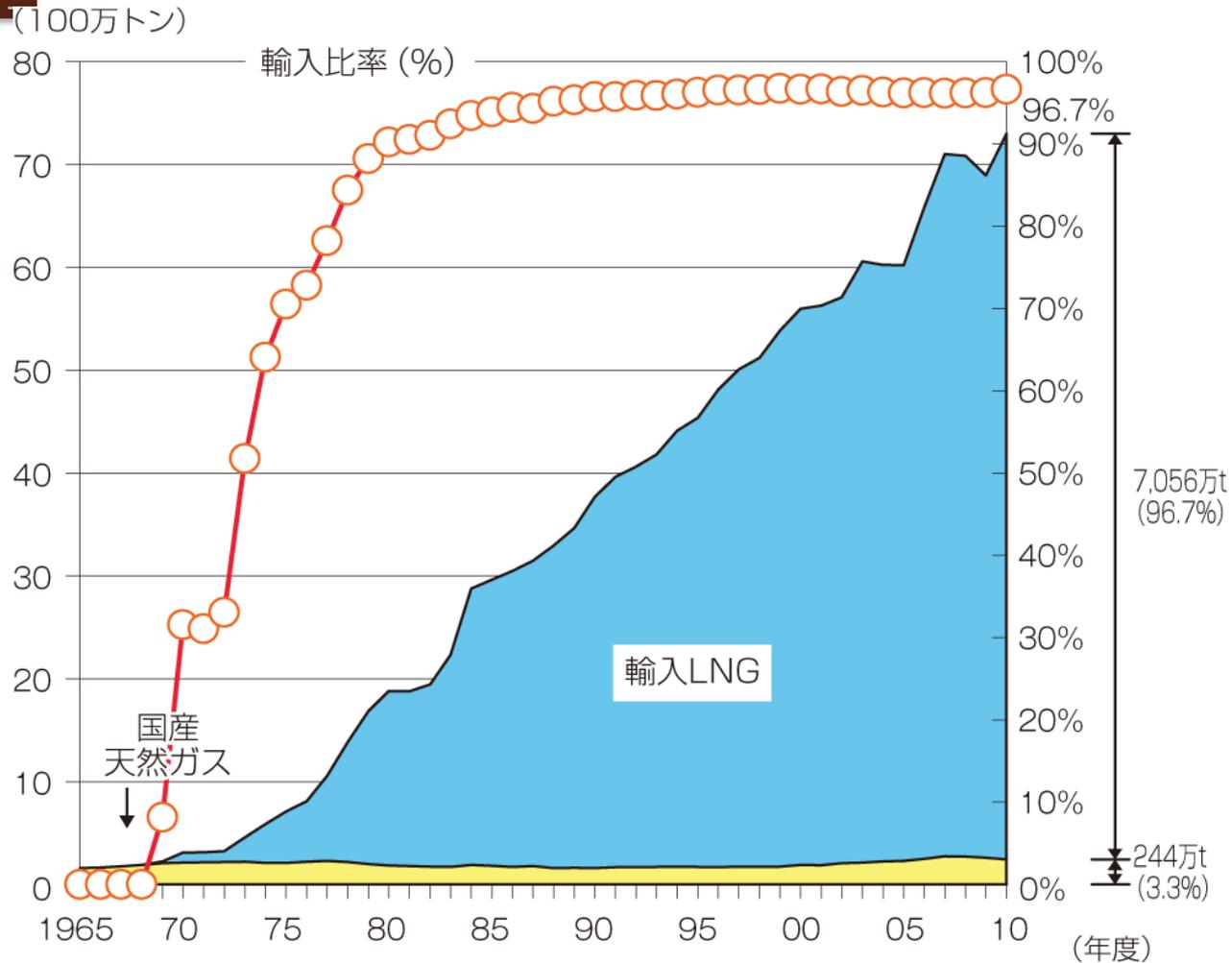
(出所) 経済産業省「エネルギー生産・需給統計年報」、「電力調査統計月報」、  
財務省「日本貿易月表」、経済産業省「ガス事業統計月報」

# LNG 輸入価格の推移



(出所) 日本関税協会「日本貿易月表」をもとに作成

# 天然ガスの国産、輸入別の供給量



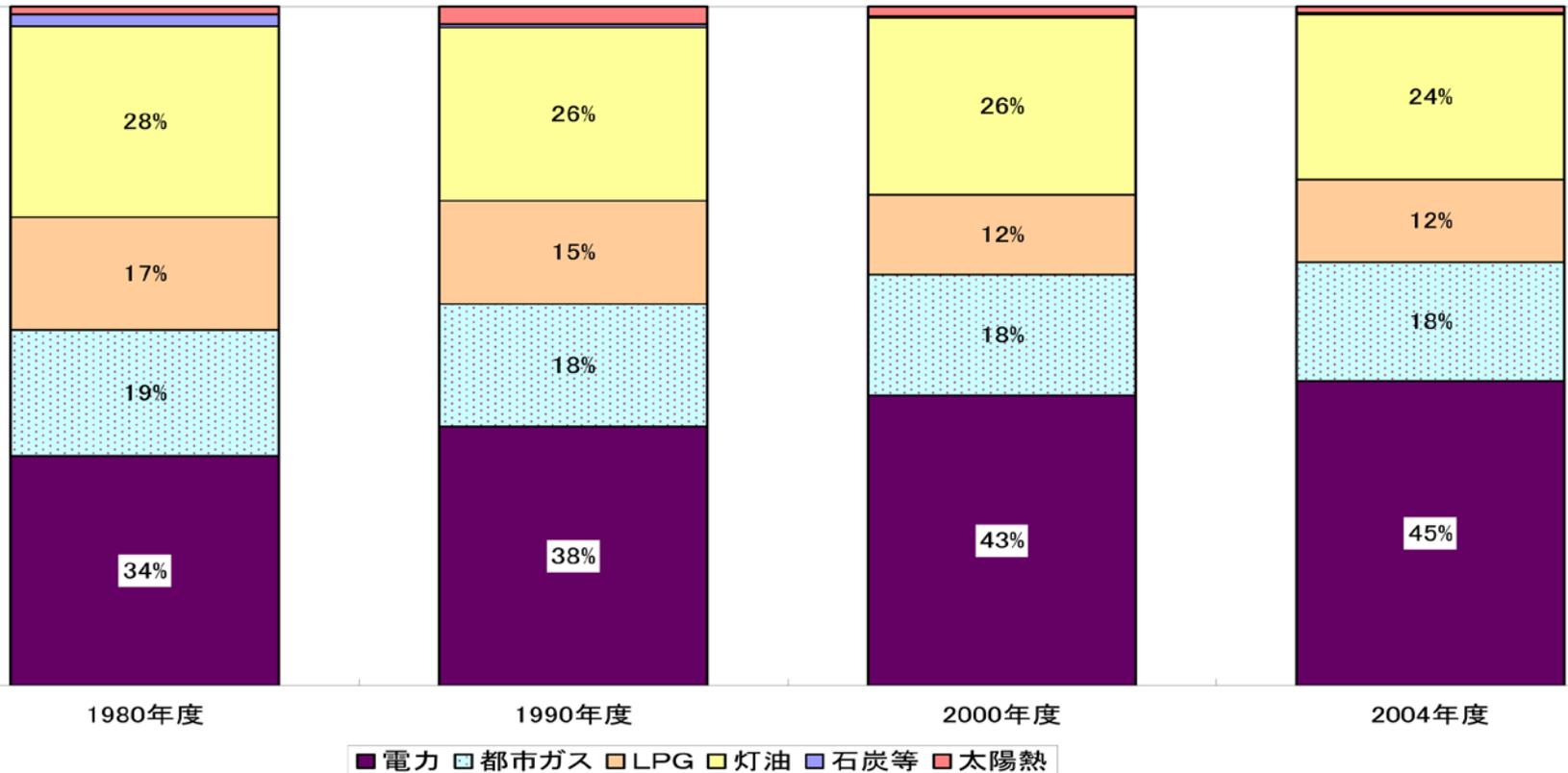
(出所) 経済産業省「資源・エネルギー統計年報」、「資源・エネルギー統計月報」  
をもとに作成



# 災害に強いLPG

# 家庭のエネルギー

家庭部門エネルギーシェア



(資料出所) EDMCエネルギー・経済統計要覧(2006)





被災者に温かい食事を  
現地で炊き出し応援



仮設住宅にLPガスを届ける

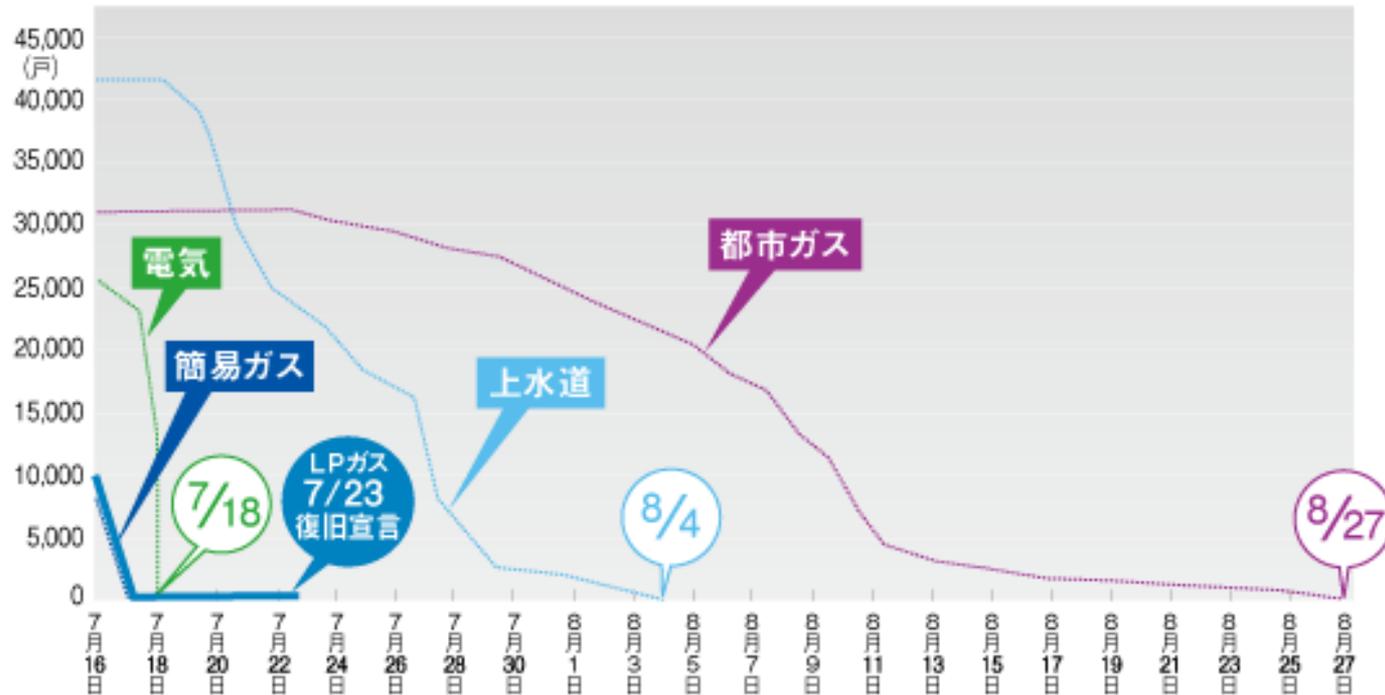


支援は全国から

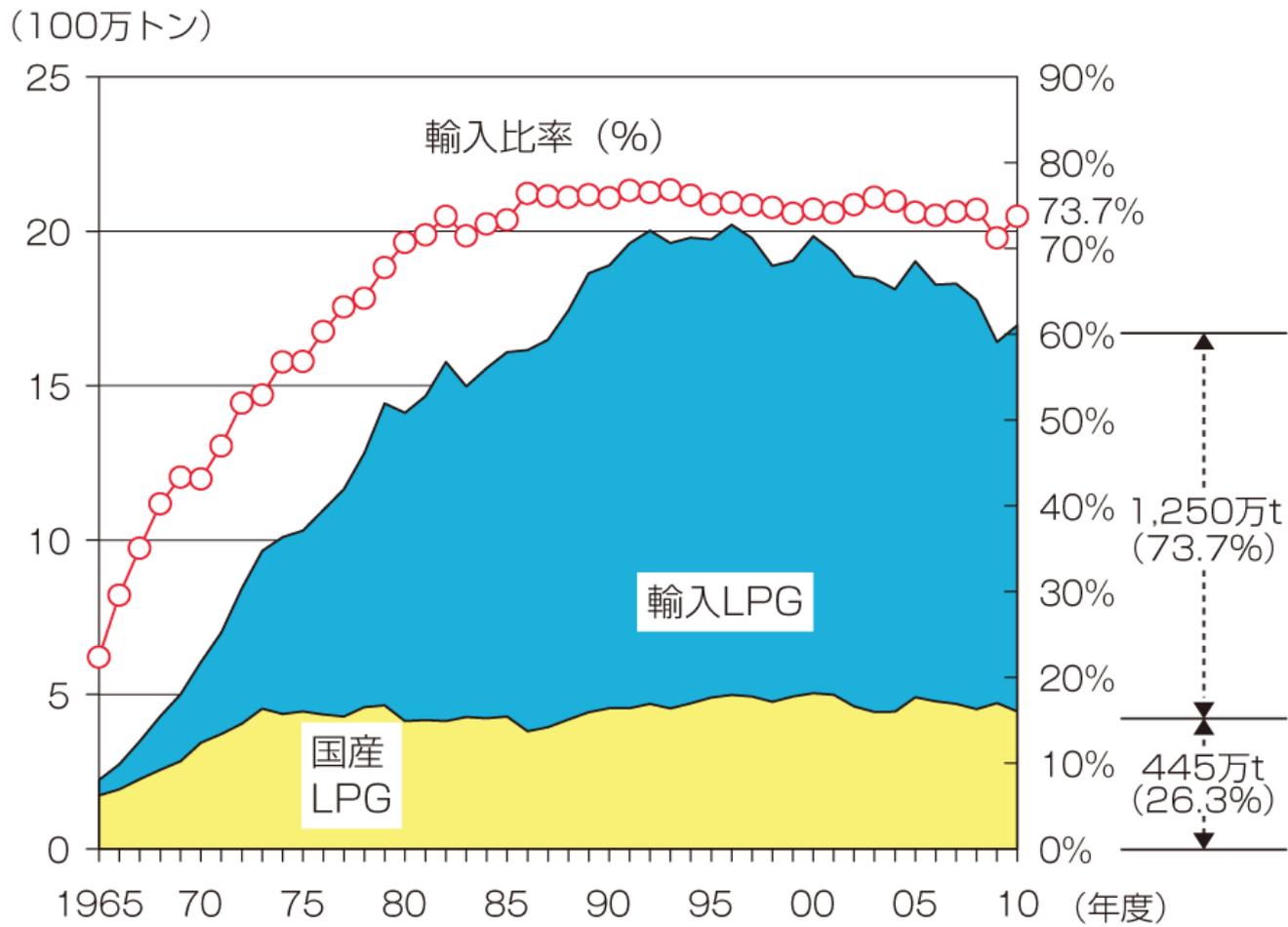


仮設住宅の建設現場では、供給を待たずに入居者の健康と安全による  
緊急対策で工事を行った（5月19日、徳島県内）

# 新潟県中越沖地震における ライフライン復旧グラフ

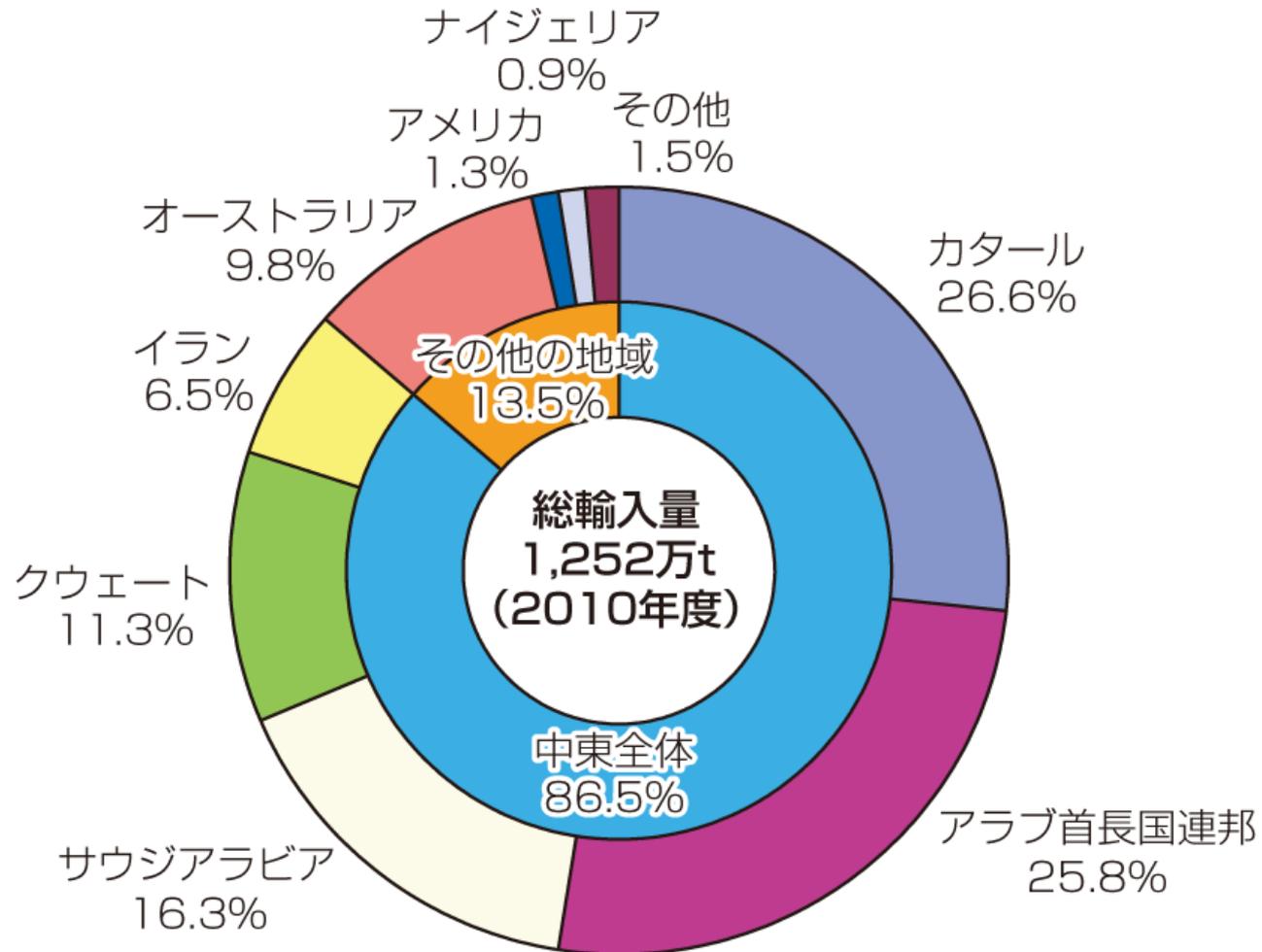


# LPG の国産、輸入別の供給量



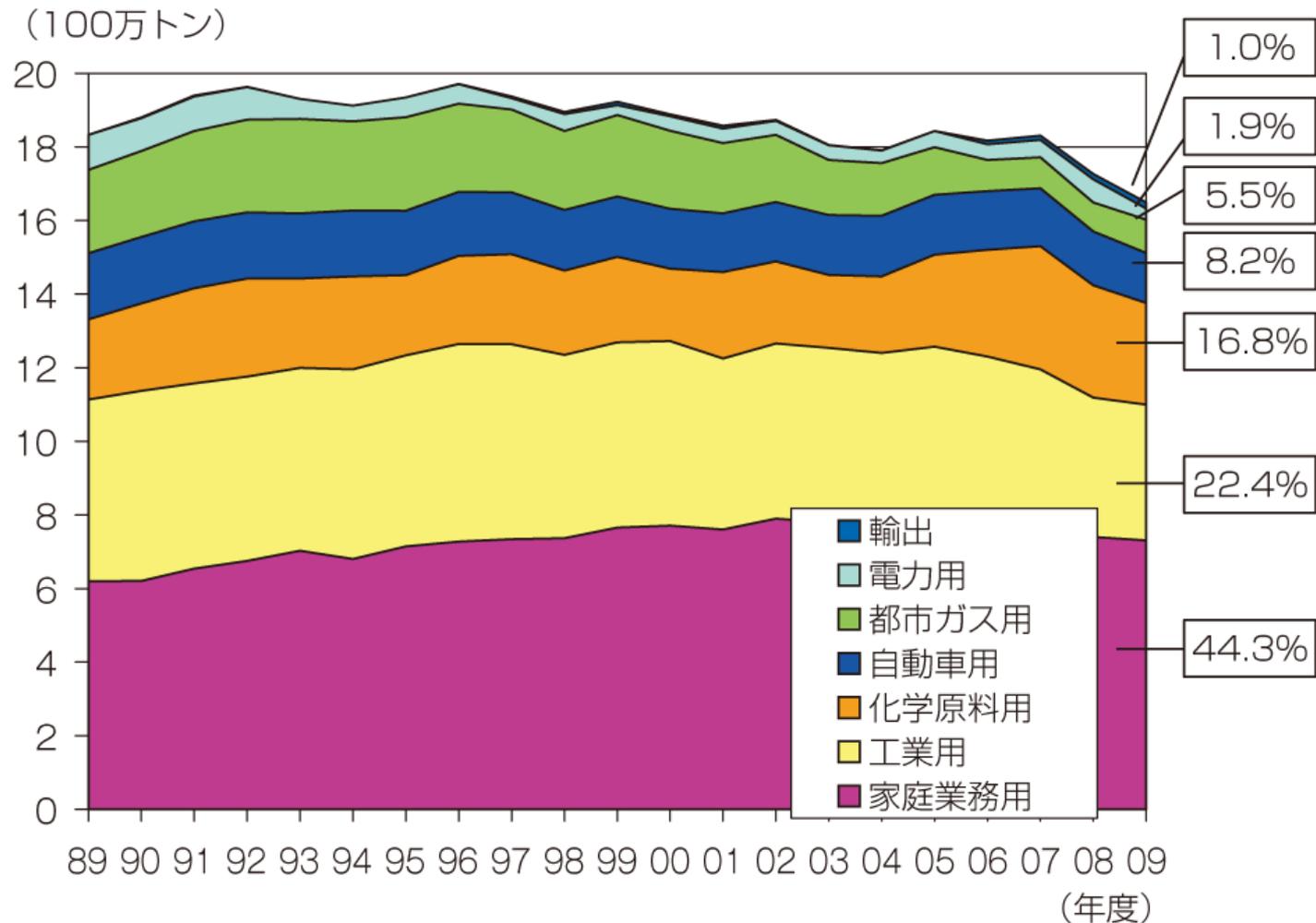
(出所) 経済産業省「資源・エネルギー統計年報」「資源・エネルギー統計月報」  
をもとに作成

# LP ガスの輸入先 (2010 年度)



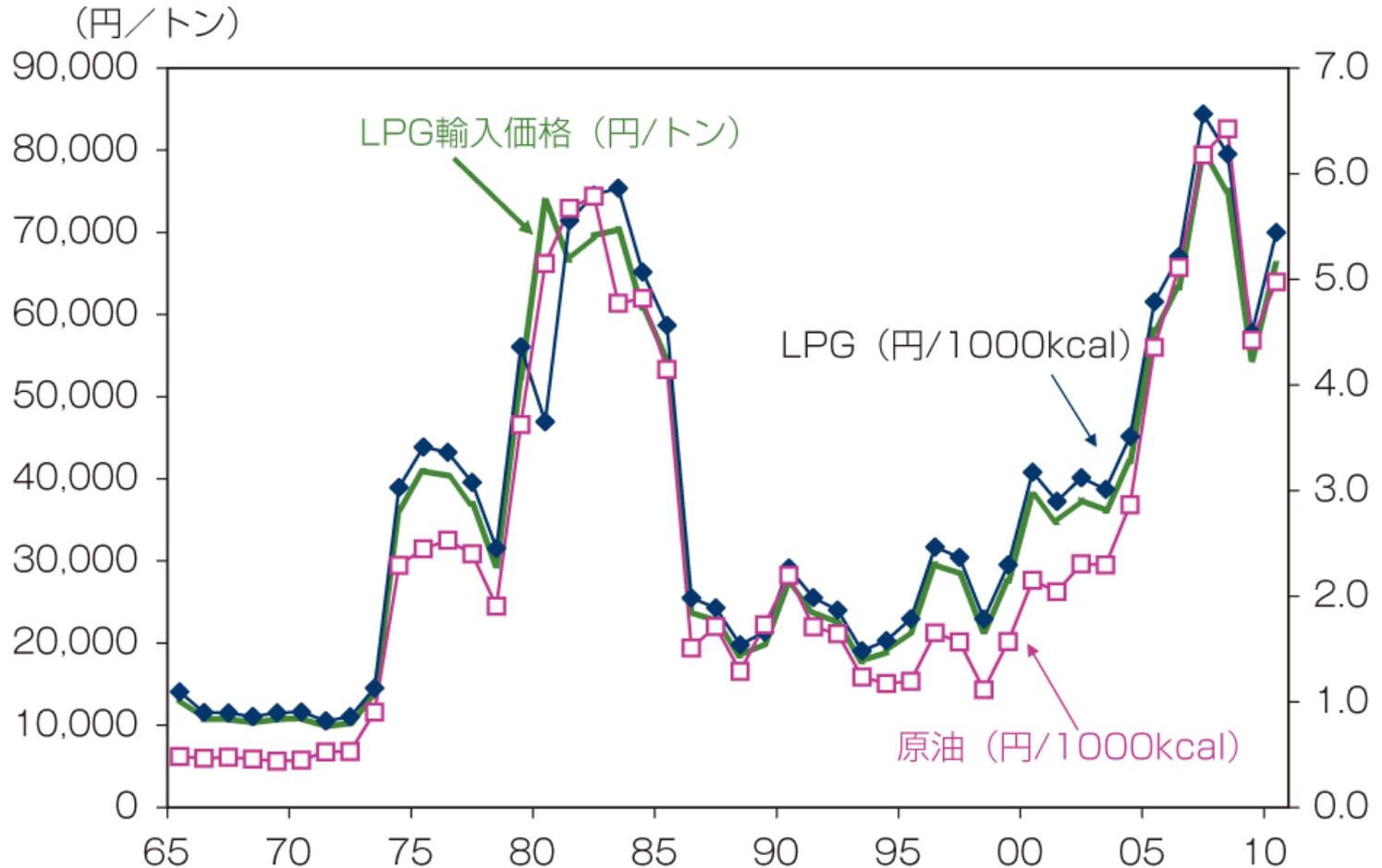
(出所) 日本貿易月表 (年度・数量) をもとに作成

# LP ガスの用途別消費量の推移



(出所) 日本LPガス協会

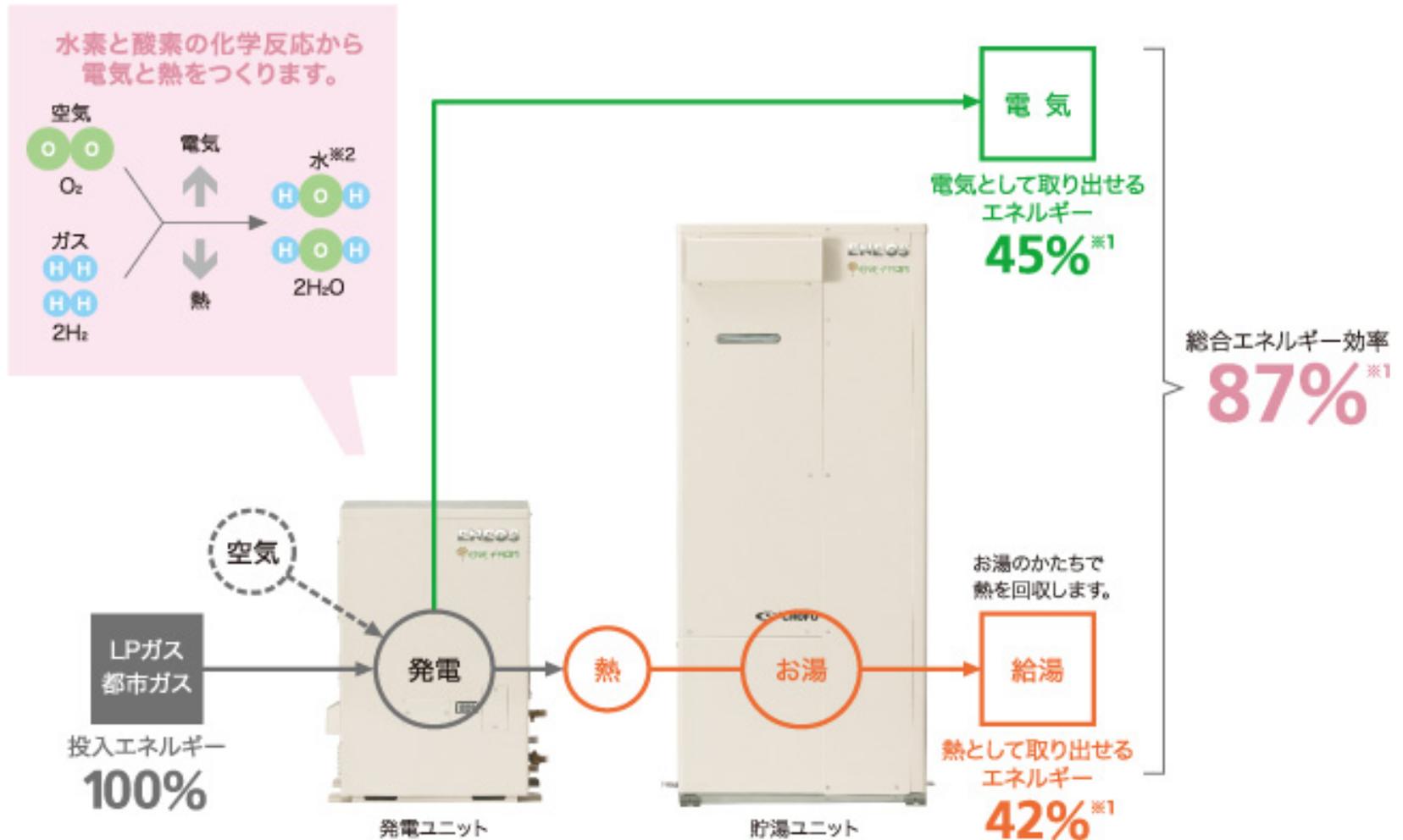
# LP ガス輸入（CIF）価格の推移



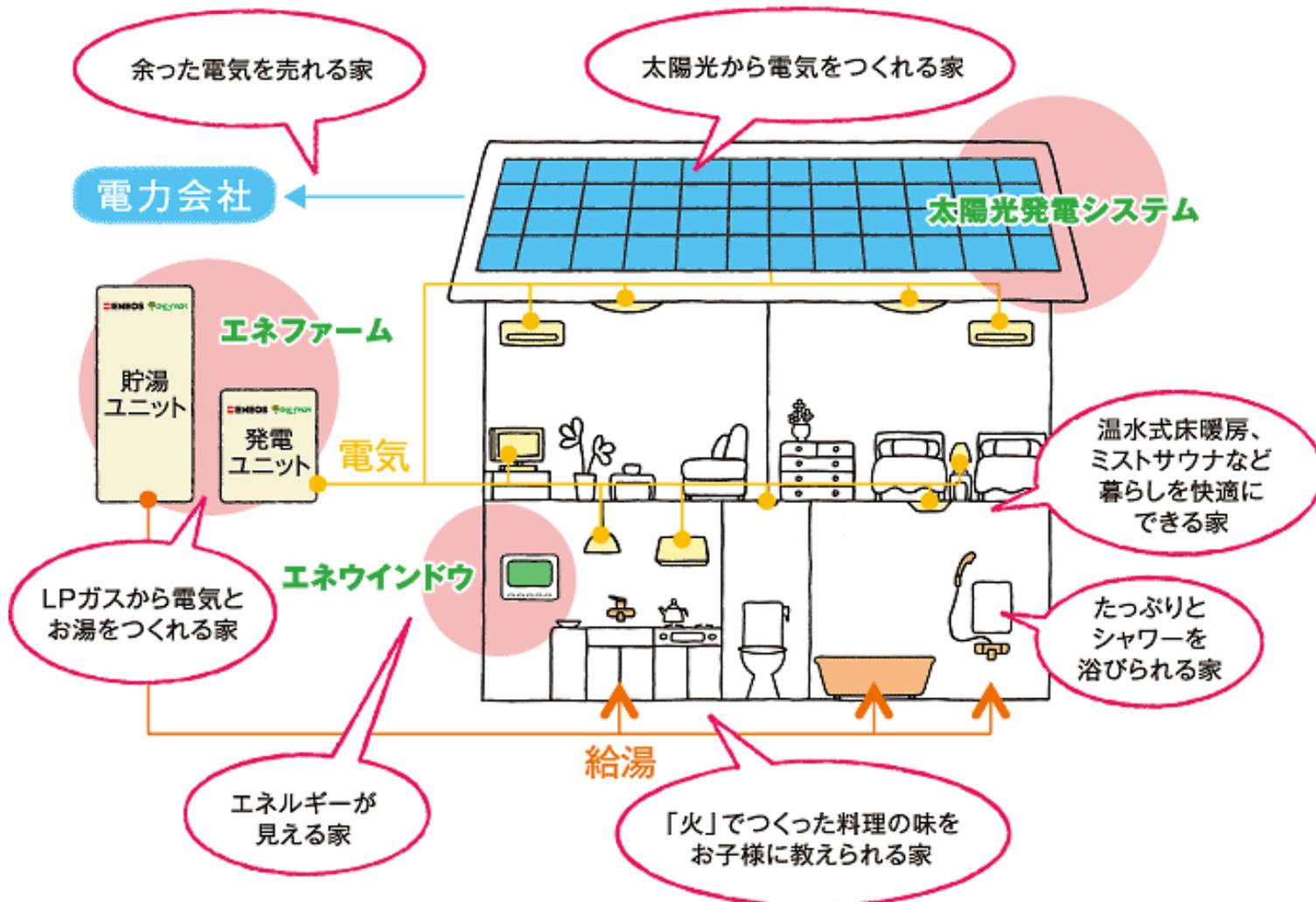
(出所) 日本関税協会「日本貿易月表」、経済産業省「資源・エネルギー統計年報」「資源・エネルギー統計月報」をもとに作成



# LPGエネファーム



# エネファーム＋太陽光発電



# 地域エネルギーという考え方

- 災害に強いエネルギー
  - LPG, 電気,
- 個人宅＋地域
  - スマートグリッドに近い
  - 新田舎型エネルギーシステムの構築
- LPG＋太陽光
  - 直流電気＋蓄電池

# マスエネルギーと地域

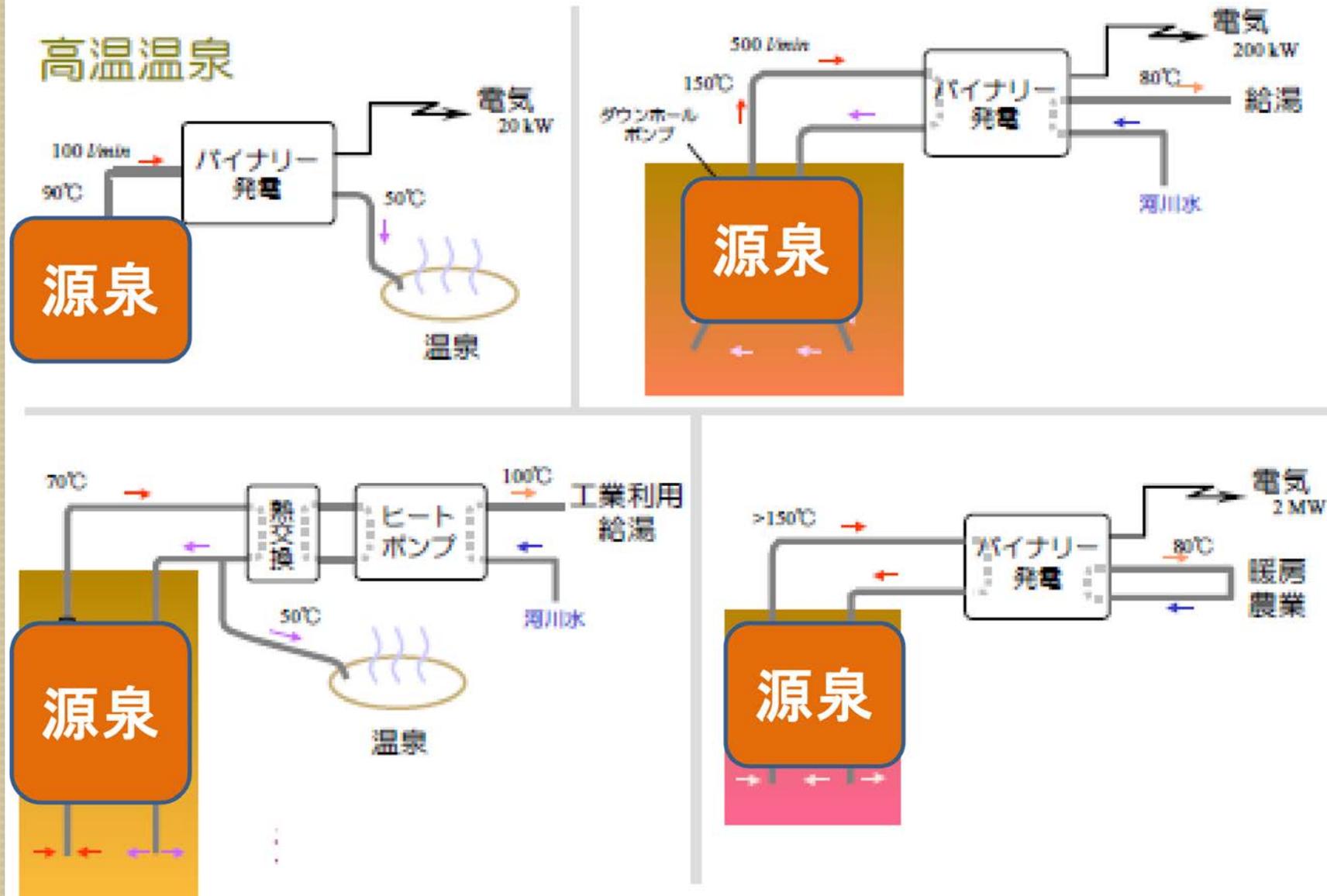
- 送配電の分離
- 交流と直流
- 新田舎型地域エネルギーシステム
- 災害に強いエネルギーシステムへ

新たなエネルギー資源

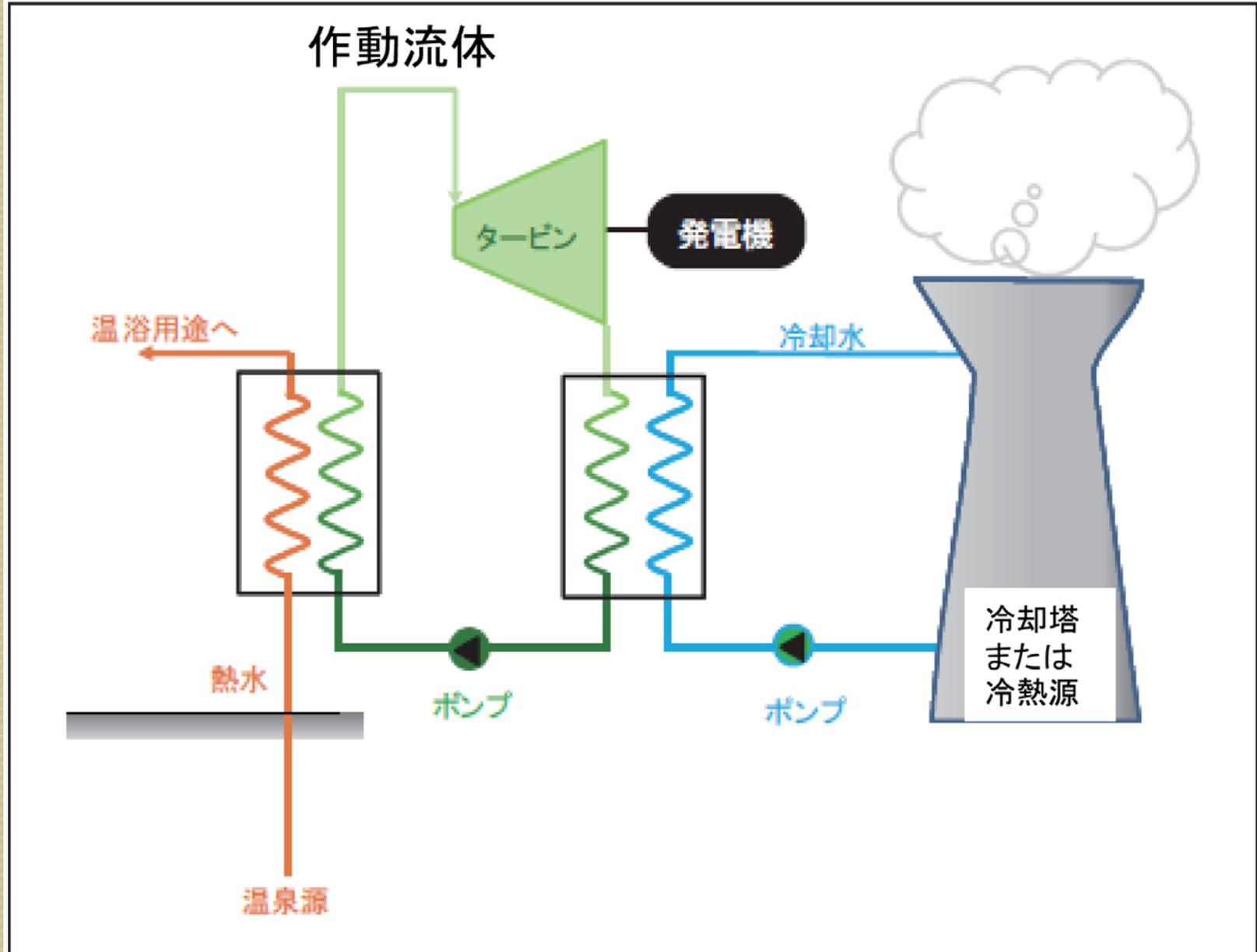
○ **東北に豊富な温泉**

# 温泉熱利用のイメージ

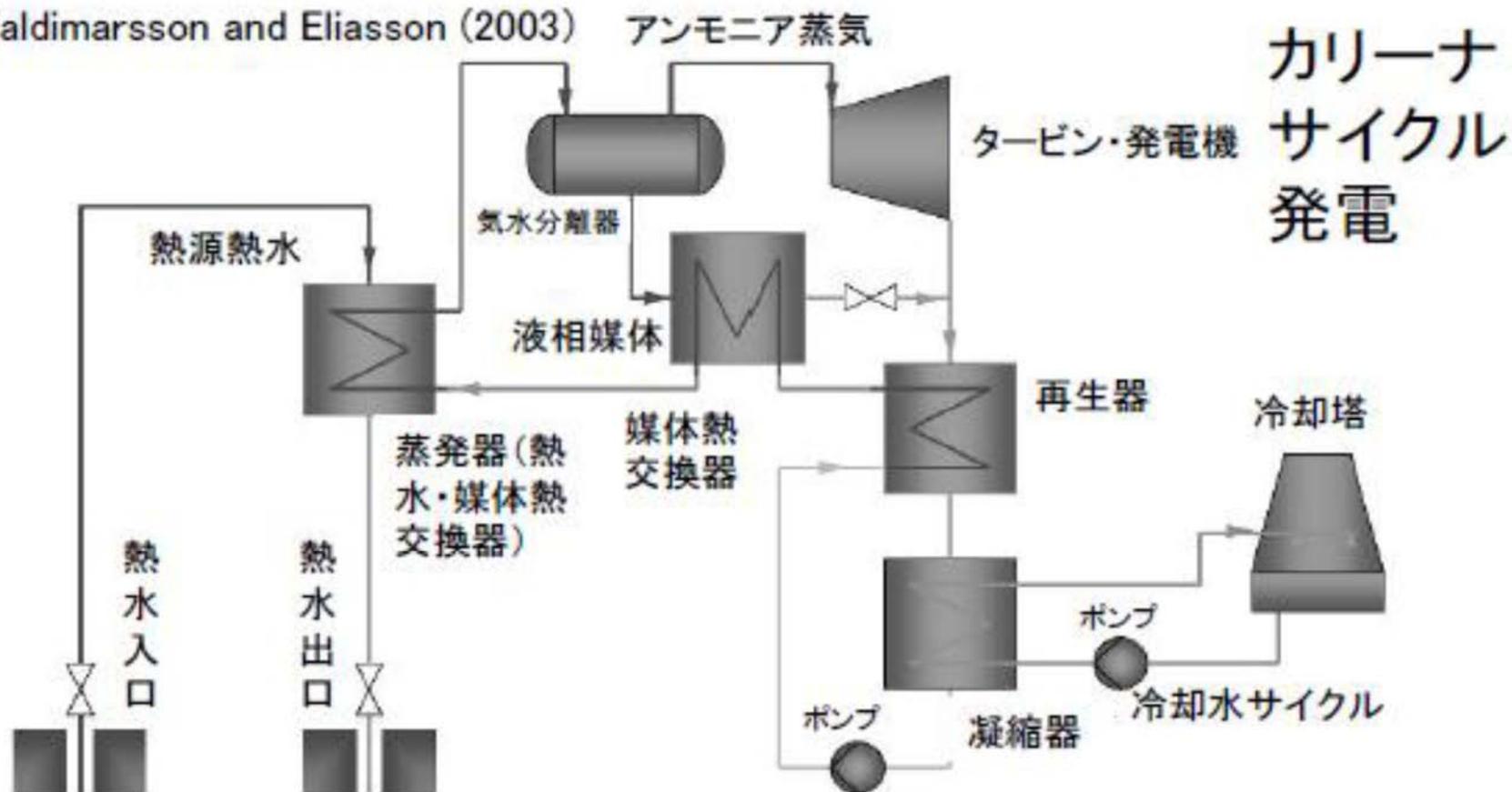
## 高温温泉

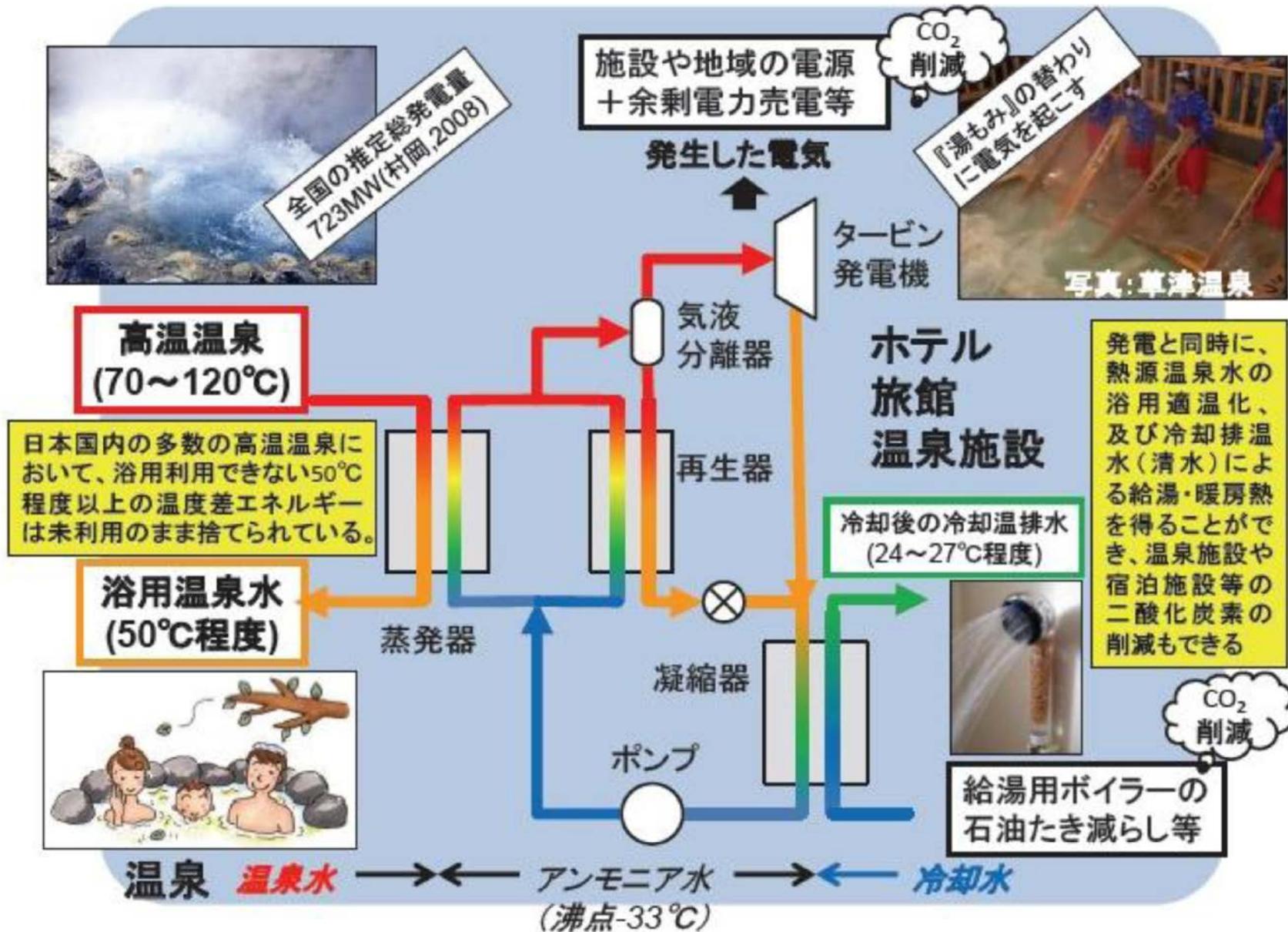


## 温泉熱のエネルギー利用



Valdimarsson and Eliasson (2003)





カーリーナサイクルによる温泉発電の概念 (大里, 2009)

# 鳴子温泉での試み

- ホームエネルギーマネジメントシステム導入
- 温泉水を使ったバイナリー発電
- 小水力発電
- 太陽光発電
- 燃料電池
- フルーツ育成
- 日本酒熟成  
など



# 小水力

- 落差のある水量の多い水路がベスト
- 鳴子温泉のような地形は有利
- 小さなスマートグリッドで，他の再生可能エネルギーと組み合わせると効果的

