

水からの水素製造

Production of Hydrogen from Water

中 根 正 典*

1. はしがき

日本科学技術情報センターから速報紙「エネルギー編」が刊行されてる1年、この間、エネルギー関連の数多くの文献が紹介されたが、対象を水素に限ると約343件 (Vol. 1, No.1~Vol. 2, No.10) となる。

これらは製造、輸送・貯蔵、利用など水素エネルギー技術の全域にわたっているが、その約1/3は水素の製造に関するものである。水素エネルギーシステムが成立するためには、大量水素の経済的な製造技術の確立が緊急の課題であることを考えれば、けだし当然であろう。

そのような重要な意味をもつ水素の製造に焦点をあて、この一年間における研究の動向を進歩総説としてまとめたのが本文である。

2. 水素の製造法

水素エネルギーシステム実現のためには、安価で大量の水素を製造する技術の開発がまず第1の課題となる。化石燃料枯渇後における水素製造ということになると当然その原料は水である。

2・1 水の電気分解法

現在高温高压水電解法、高分子固体電解質 (SPE) 水電解法及び無機固体電解質水電解法の三つについて研究が進められており、それぞれの方法についての解説¹⁾²⁾³⁾⁴⁾が見られる。

高温高压水電解法では、液温をできるだけ高くして液抵抗、過電圧を下げ、高压により H_2 、 O_2 の泡を小さくして液抵抗を抑え、よって槽電圧を小さくすることが必要であり、そのためには高温のアルカリに耐える

隔膜と電極材料の開発がポイントとなっている。100℃以上の濃アルカリ中では、従来のアスベスト系隔膜は使用できず、それに替るものとしてポリスルホン⁶⁾、チタン酸カリウム含浸PTFE⁷⁾⁸⁾などが十分適用できるといわれ、特に後者については、その製造法が詳細に検討されると同時に、アルカリ耐久試験により隔膜としての評価が行われた。電極については特に陽極の酸素過電圧を下げるのが重要であり、ニッケルを基体とした表面拡大処理電極が有効で、無処理の発泡ニッケル極に対し0.05~0.1V低い酸素過電圧を示した⁸⁾。NiLn₂O₄で示されるペロブスカイト構造をもつ金属酸化物⁹⁾、テフロン-NiCO₂O₄¹⁰⁾、半導体酸化物酸素電極¹¹⁾などが発表されている。一方陰極としてFe-molybdate¹²⁾、Nb¹³⁾などの有効性が報告された。電解過程で発生する酸素の拡散を大きくするためには、アルカリ浴より酸性浴のほうが有利であり、その場合の電極触媒としてIrが効果的との報告もある⁶⁾。120℃、20atm水素製造能力20Nm³/hrのパイロットプラント建設を目標とし、その1/3規模のテストプラントの運転試験がサンシャイン計画の一環として進められている。

エネルギーの貯蔵と重水製造の複合システムがカナダの原子力会社より提案された¹⁴⁾。これは、原子力発電のオフピーク時の電力で水を水素に変え、この際濃縮される重水を分離し副産物として利用するものである。米国Teledyne社より新しい電解水素製造装置が開発された¹⁵⁾。この装置の水素発生能力は1.6t/dayで最高効率の電解槽が必ずしも量低価格の水素を生産するものでないことが示された。一方、効率の向上と資本原価の低下のためには、当然エネルギー効率の向上をはからねばならないが、そのためには、触媒と有効表面積の増加と温度によって解決できるとし、非貴金

*大阪工業技術試験所 第5部水素化学研究室

属を触媒とした電極を用いると 120℃、30~40 atm、0.4 A/cm² で 1.55 V で操作できることが示された¹⁶⁾。

SPE 電解法はエネルギー効率向上と装置の小型大容量化が図られるとして最近注目されている新しい水電解方式である。米国における本法の進歩と従来法との比較ならびに将来計画が発表された¹⁷⁾。SPE 膜への電極触媒の新しい湿式接合法が開発され、実験室的規模であるが 90℃ 付近で 200 mA/cm²、500 mA/cm² で槽電圧 1.48 ~ 1.50 V 及び 1.55 ~ 1.58 V と 95% 以上のエネルギー変換効率に到達している^{18) 19)}。

水電解を高温で行う利点は、水を分解するのに必要な電気的仕事量を減少させエネルギー効率を向上させることにある。このような意味で、安定化ジルコニアのような無機固体電解質を用い 1000℃ 近くの高温で水電解を行い 400 mA/cm² の電流密度で槽電圧 1.3 V という結果は注目される²⁰⁾。核融合炉と高温電解装置システムが検討され、全体としての効率 50% 以上が期待できるとする報告もある^{21) 22)}。エネルギー源の多様化という観点から、風力-電気-水電解が技術的に可能であり、燃料価格が上昇を続ける今日、充分競争力を持つに至るとするいくつかの主張も見られた^{24) 25) 26)}。

2・2 熱化学法

熱化学法とは、原子力あるいは太陽などの高温熱と水のみを入力とし、ある種の化学物質を関与させた数段の化学反応を組み合わせることによって水を分解する方法であり、高い効率を期待し得る革新的水素製造法として注目されて以来、今日まで、数多くの熱化学サイクルが提案された。そして、これらサイクルに関与する化学種も多種多様であった。しかし、研究の進展とともに大部分のサイクルは実証されないまま消滅し現在化学工学的検討まで進んでいるものは僅かな数に限られる。

その一つは、Westinghouse 法と呼ばれる 2 段サイクルであり、反応段数が少なくプロセス的に魅力があるとして米国、西独、伊国などにおいて独自に研究が進められており、これに関する報告も多い^{27) 28) 29) 30)}。このサイクルの第 1 段反応の理論分解電圧は 0.17 V と低く有利であるが、 $\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ という副反応が起こりイオウが陰極に析出すること、第 2 段反応では液抵抗を最も小さくするための最適濃度がある点が問題点と云える。このサイクルの変法として、アンモニア³¹⁾、CuO³²⁾、Ni³³⁾ を加えることにより段数を 3 段としたサイクルも提案された。

General Atomic の硫黄-ヨウ素サイクルも非化

石燃料源からの水素製造法として有望といわれ、プロセスの熱効率は 45% またはそれ以上が期待できるとの報告もある³⁴⁾。このサイクルの問題点は生成する HI と H₂SO₄ をいかに効率よく分離するかであり、水溶性または非水溶性有機溶剤例えば TBP の存在で液体 SO₂ を用いて反応させ、HI の分離効率を増加させようとする試み³⁵⁾、過剰の I₂ を加え生成する HI を Polyiodide とし、比重の差で H₂SO₄ 相と分離した後各相を蒸留及び濃リン酸で脱水する方法³⁶⁾、カチオン交換膜で分離した電解槽を用い、電池反応を利用して陽極室で H₂SO₄ を陰極室で HI を分離生成させる試み³⁷⁾ などが検討されているがまだ解決を見るに至っていない。

イスプラの Mark-13 サイクルは SO₂-Br₂ を用いる 3 段の反応で、水素発生反応に臭化水素酸の電解を利用したハイブリットサイクルである³⁸⁾。臭化水素の電解法についてはイスプラをはじめ米国・日本で進められており、非分離型電解槽という新しい槽構成法の提案³⁹⁾、本法の到達可能最高効率を求めるための臭化水素酸電解法の検討⁴⁰⁾、実用化の評価に必要な電圧収支や電流効率の検討⁴¹⁾ などが進められている。

以上三つの熱化学サイクルは反応に関与する物質はすべて気体あるいは液体などの流体であり、物質輸送などの点で工学的取扱いが容易と考えられ、現時点で比較的検討の進んでいるものと思われるが、実用化までにはまだいくつかの解決しなければならない問題点を含んでいる。

鉄-塩素系サイクルについて、加水分解、塩素化、酸素発生反応としての逆 Deacon 法など^{42) 43) 44) 45) 46)} について研究が続けられる一方、鉄-臭素系サイクルを構成する四つの基本反応、すなわち、臭化鉄(II)の加水分解^{47) 48) 49)}、酸化鉄(II)鉄(III)の臭化水素による臭素化^{48) 50)}、金属酸化物を用いる臭素と水から臭化水素と酸素を生成する可能性の検討⁵¹⁾、亜硫酸ガスと臭素と水より臭化水素を製造する方法⁵²⁾ とそれに関連した HBr-H₂SO₄-H₂O 系などの気液平衡の測定⁵³⁾、硫酸の熱分解法⁵⁴⁾ など系統的基礎研究と、鉄-臭素系サイクルの総合熱効率の推算⁵⁵⁾ が行われた。一方、Br₂ と I₂ を用いた水の熱化学的サイクルの探索研究⁵⁶⁾ や Mark-13 の変法と考えられる CrBr₂ が関与するサイクルなど^{57) 58)} が提案された。

Sb-I-Ca 系水素製造プロセスの各基本反応についての検討^{59) 60)}、CO と水蒸気の反応を水素発生反応とするため、CO₂ を熱化学的あるいは放射線化学的に分解する方法^{61) 62)} とハロゲン化水素酸の放射線分解が

検討され⁶³⁾, CO₂を用いるサイクルではヨウ化鉄の使用が実用的であるとされた。

CO₂を利用する熱化学サイクルについてはこのほかいくつかの提案がある。その一つは、ANL-4サイクルであり⁶⁴⁾⁶⁵⁾, 総合熱効率28%と推算された。I₂-Na₂CO₃に基づくサイクル⁶⁶⁾⁶⁷⁾⁶⁸⁾の実験結果が報告された。一方NH₃-I₂系サイクルに共通する基本反応であるNH₄Iの熱分解率向上法が検討され⁶⁹⁾, この反応を含むAs-NH₃-I₂系サイクルの提案とそれに含まれる問題点が指摘された⁷⁰⁾. CO₂を含むハイブリットサイクルとしてBr₂-Li系, I₂-Na系がソ連の研究者によって提案された⁷¹⁾。

Behr⁷²⁾によって提案されたメタノールサイクルの効率及び経済性が検討⁷³⁾される一方、これに関連するいくつかの変法とそれらの熱効率の推定が行われた⁷⁴⁾⁷⁵⁾。

Zn-Se-S系サイクル⁷⁶⁾⁷⁷⁾⁷⁸⁾, Cu-Clサイクル⁷⁷⁾⁶⁹⁾, CrとSr化合物の反応に基づくサイクル⁸⁰⁾, Ag⁺/AgとCu⁺/Cu⁺を利用するサイクル⁸¹⁾ Fe₃O₄-FeO, CrCl₃-CrCl₂, UCl₄-UCl₃などの系を用いた高温2段サイクルの可能性⁸²⁾などが検討された。このほか、NaHCO₃及びZnSO₄の熱分解反応⁸³⁾ 金属硫酸塩特にMgSO₄の熱分解反応⁸⁴⁾とそれを組み込んだサイクルの検討⁸⁵⁾, ヨウ素酸マグネシウムの熱分解反応⁸⁶⁾, ヨウ化マグネシウム水和物の加水分解反応⁸⁷⁾ MgOを用いるヨウ化水素の選択吸収反応⁸⁸⁾, 第IA族及び第IIA族元素の水酸化物, 炭酸塩, 亜硫酸塩及び硫酸塩の熱分解時におけるエンタルピー変化(ΔH)の序列性⁸⁹⁾など, より実用的な熱化学サイクルを見出すための地道な努力が進められている。

2・3 光化学法

水の光化学分解による水素の製造は, 太陽エネルギーを貯蔵・輸送の便利な化学エネルギーに変換するという観点から極めて興味ある課題である。

Eu(II)→Eu(III)系を用いる水分解の機構が提唱され, Eu²⁺水溶液の系が適当なラジカル捕捉剤の存在で光照射により連続的に水素を生成することが確認された⁹⁰⁾⁹¹⁾。可視光を化学エネルギーに変換する有力な色素として [Ru(bpy)₃]²⁺が水を光還元し水素を生成する能力を持つことで注目されており⁹²⁾⁹³⁾, 均一水溶液系で数%の量子効率で水素を生成する実験系の報告⁹⁴⁾, 溶液系のredox反応を膜系に応用する試み⁹⁵⁾, 自然界における水の光分解を最も簡潔に代表するといわれるヒドロキノン-キノン系酸化還元系についての検討⁹⁶⁾, さらに, ヨウ素を含むredox系を用いる横

浜マーク-5⁹⁷⁾などの研究が進められている。

本多・藤嶋らにより半導体を光触媒電極とした水の光分解の可能性が提案⁹⁸⁾されて以来, 数多くの研究が進められている。光電池電極として有効に使用するために必要な電極材料の物理的・化学的性質の基準が示され⁹⁹⁾, 一方, TiO₂多結晶薄膜電極の製法と特性¹⁰⁰⁾ ¹⁰¹⁾¹⁰²⁾ 電極材料としてのn-型TiO₂またはSrTiO₃とそれらの改善法¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾, 光陰極としてのCdTe, ZnTeの適合性の検討¹⁰⁷⁾, より効果的な水素生成とエネルギー変換を得るための研究¹⁰⁸⁾, あるいは, 陰極で水素を生成させ, 同時に陽極で炭化水素を得ようとする試み¹⁰⁹⁾など多様な研究が続けられている。

太陽光のエネルギーは, 未来における人類究極のクリーン・エネルギー源であると言われている。光として利用する可能性の一つとしては, 前述の光化学反応, 光電極反応に加えて生物学的利用が考えられる。

光合成(またはそれを改良した形)を利用する水素発生の可能性について検討が加えられ¹¹⁰⁾, らんそう類, Miami BG7.の水素生成機構が研究¹¹¹⁾¹¹²⁾¹¹³⁾¹¹⁴⁾され, 緑そう類の生体外における電子移動機構¹¹⁵⁾と水素発生機構¹¹⁶⁾, 葉緑素, フェレドキシン及びヒドロゲナーゼを含む系での水素発生機構¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾, 水素生成に対する無機硫黄化合物添加の効果¹²⁰⁾, 光合成細菌,¹²¹⁾ 水棲生物¹²²⁾など水素生物の可能性が追究された。

最近, この分野に関連したいくつかの成書が出版された¹²³⁾¹²⁴⁾¹²⁵⁾¹²⁶⁾。

3. むすび

水素の製造法についてこの1年の歩みをふり返ってみた。実用化に向けて着実に進んでいる水電解法に比較すると, 革新的水素製造法として期待された熱化学法の進歩は遅い。これは, 熱化学法の困難さがようやく明らかになったためであり, 一歩前進させるためには何らかの技術的ブレークスルーを図らなければならず, 世界の各国で地道な研究が続けられているのは本文に見られるとおりである。

本年6月末に我が国で第3回世界水素エネルギー会議が開催される。この会議においては水素エネルギーに関連する各分野から210件の講演が予定されておりそのうち相当数が製造を主題としたものであることはこれが, むづかしい問題ではあるが魅力あるテーマであることを示している。みのり多い会議であることを期待したい。

文 献

- 1) M. Braun: *Chimia*, **33**, 99 ('79).
- 2) P. W. T. Lu ほか: *Int. Conf. Alternative Energy Sources*, [8] 3577 ('78).
- 3) W. C. Kincaide: *Symp. Par. Hydrogen for Energy Distribution*, 1978, p. 267.
- 4) L. J. Nutall: *ibid.*, p. 289.
- 5) *Process Eng.* (5), 100 ('78).
- 6) S. Srinivasan ほか: U.S. DOE Report, [CONF-761134] 33 ('76).
- 7) 鳥養ほか: 電気化学協会第46回大会講演要旨集, S-115, p. 236 ('79).
- 8) 若林ほか: 第3回ソーダ工業技術討論会講演要旨集, p. 21 ('79).
- 9) G. Fiori ほか: 2nd WHEC ('78), p. 193.
- 10) A. C. C. Tseung ほか: *ibid.*, p. 215.
- 11) A. C. C. Tseung ほか: *Symp. Electrode Mater. Processes Energy Convers. Storage*, 205 ('77).
- 12) A. J. Appleby ほか: 2nd WHEC ('78), p. 227.
- 13) M. Okuyama ほか: *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 297 ('78).
- 14) M. Hammerli ほか: *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, 85 ('79).
- 15) J. B. Laskin ほか: *ibid.*, **3**, 311 ('78).
- 16) A. J. Appleby ほか: *ibid.*, **3**, 21 ('78).
- 17) L. J. Nutall: *Appl. Cryog. Technol.*, **7**, 37 ('78).
- 18) 鳥養: 水素エネルギーシステム研究会 (HESS) 定例研究会, 昭54年4月.
- 19) 竹中ほか: 電気化学協会第46回大会講演要旨集, S-106, p. 218 ('79). ; 第3回ソーダ工業技術討論会講演要旨集, p. 51 ('79).
- 20) W. Doenitz ほか: 2nd WHEC, ('78) p. 403.
- 21) H. S. Isaacs ほか: *Symp. Ind. Water Electrolysis*, 249 ('78).
- 22) U.S. DOE Report, [COO/0016-01], p. 134.
- 23) V. D. Dang ほか: *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 13th (2), 1142 ('78).
- 24) M. Dubey: *Int. Conf. Alternative Energy Sources* [8] 3551 ('78).
- 25) E. Ben-Dov ほか: *ibid.*, [8] 3563 ('78).
- 26) R. G. Harley ほか: *IEE Conf. Publ.*, [171], 273 ('79).
- 27) V. Koump: U.S. DOE Report, [FE-2262-11], 78 p ('77).
- 28) G. H. Farbman ほか: U.S. DOE Report, [FE-2262-15], 174 p ('76).
- 29) G. H. Farbman: U.S. DOE Report, [CONF-761134], 123 ('76).
- 30) G. H. Farbman: *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, 111 ('79).
- 31) M. A. Soliman: *Int. Conf. Alternative Energy Sources*, [8] 3541 ('78).
- 32) J. B. Pangborn: *Symp. Pap. Hydrogen Energy Distribution* ('78) p. 307. J. R. Dafler ほか: U.S. DOE Rep. [COO/4434-1], p. 22 ('77). : *Pap. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut.*, [78-1779] 1 ('78) S. E. Foh ほか: *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* 13th (2), 1158 ('78).
- 33) 清水ほか: 第5回水素エネルギーシステム研究発表会予稿集, p. 4 ('78).
- 34) J. D. De Graaf ほか: *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 13th (2), 1150 ('78).
- 35) G. Pierini ほか: *Rept. Comm. Eur. Commun.*, [EUR 6092], 1 ('78).
- 36) J. H. Norman ほか: *Int. Conf. Alternative Energy Sources*, [8] 3495 ('78).
- 37) 土器屋ほか: 電化, **45**, 139 ('77). *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, 267 ('79).
- 38) G. De Beni ほか: 2nd WHEC, p. 617 ('78).
- 39) G. H. Schütz ほか: *Int. Conf. Alternative Energy Sources* [8] 3605 ('78).
- 40) J. R. Dafler ほか: Report 1978, CONF-781142-6, 14p ('78).
- 41) 上原ほか: 日本化学会第41回春季年会講演要旨集, 1 H 06 ('80).
- 42) K. F. Knoche ほか: *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 209 ('78).
- 43) D. Van Velzen ほか: *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 419 ('78).
- 44) A. Sasaki ほか: *Int. Conf. Alternative Energy Sources*, [8] 3527 ('78).
- 45) D. L. Ulrichson ほか: *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **21**, 55 ('76).
- 46) J. Gahimer ほか: *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **21**, 11 ('76).
- 47) 石川ほか: 日化, 1978 (4), 530 ('78).
- 48) C. F. V. Mason: *Rept.* 1978, LA-UR-78-847, CONF-780807-4, 19pp.
- 49) C. Bernard ほか: *High-temp-High Pressures*, **10** (4), 453 ('78).
- 50) 石川ほか: 日化, 1979 (7), 817.
- 51) 石川ほか: 日化, 1978 (8), 1087.
- 52) 上原ほか: 第4回水素エネルギーシステム研究発表会予稿集, p. 4 ('77); 石川ほか: *Bull. Chem. Soc., Japan* 投稿中.
- 53) 石川ほか: 日化, 1978 (8), 1156.
- 54) 石川ほか: 日化, 1977 (12), 1817.
- 55) 上原ほか: 大工試季報, **29**, 302 ('78).
- 56) S. Mizuta ほか: *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 407 ('78).
- 57) C. F. V. Mason: *Int. J. Hydrogen Energy*, **2**, 423 ('77).
- 58) P. Lessart ほか: Report 1978, CE A-CONF-4365.
- 59) 三浦ほか: 日化, 1979 (4), 474.
- 60) 三浦ほか: 日化, 1979 (4), 479.
- 61) 佐藤ほか: *JAERI-M-7927*, ('78).
- 62) 佐藤ほか: *JAERI-M-8490*, ('79).
- 63) 池添ほか: *原子力工業*, **24**, 26 ('78).
- 64) B. M. Abraham ほか: *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **21**, 31 ('76).
- 65) E. H. Appelman ほか: Report 1978, CONF-780807-11, 58pp.

- 66) 古谷ほか：公開特許公報，77-99, 988.
- 67) 古谷ほか：電化，46, 485 ('78).
- 68) 古谷ほか：電化，47, 303 ('79).
- 69) 石川ほか：日化，1977 (10), 1457.
- 70) 石井ほか：大工試季報，30, 167 ('79).
- 71) G.I. Novikov : Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Fiz-Energ. Navuk, 1978, 84.
- 72) F. Behr : Ph. D. Dissertation, RWTH Aachen, 1976.
- 73) K. F. Knoche ほか：Int. J. Hydrogen Energy, 2, 387 ('77).
- 74) 土器屋ほか：電化，47, 150 ('79).
- 75) 土器屋ほか：電化，47, 156 ('79).
- 76) O. H. Krikorian ほか：V. S. DOE Rep., [CONF-761134], 118 ('76).
- 77) O. H. Krikorian : Report 1978, UCRL-79984 ; CONF-780807-3, 19pp.
- 78) O. H. Krikorian ほか：Proc. DOE Chem. / Hydrogen Energy Contract Rev. Syst. 1977, (CONF-771131), 93.
- 79) 古谷ほか：電化，47, 728 ('79).
- 80) C. E. Bamberger ほか：Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 21, 27 ('76).
- 81) B. Lecart ほか：Int. J. Hydrogen Energy, 4, 7 ('79).
- 82) M. Steinberg ほか：U. S. DOE Rep., [BNL-24209], 28p ('78).
- 83) U. S. DOE Rep., [COO/2747-3], 57p ('77).
- 84) K. H. Lau ほか：Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 21, 48 ('76).
- 85) D. Steinmetz ほか：Rev. Phys. Appl., 14, 153 ('79).
- 86) 水田：電化，47, 33 ('79).
- 87) 水田ほか：電化，47, 100 ('79).
- 88) 水田ほか：電化，47, 105 ('79).
- 89) W. E. Wentworth ほか：Rev. Int. Hautes Temp. Refract, 15, 231 ('79).
- 90) M. Brandys ほか：J. Phys. Chem., 82, 852 ('78).
- 91) P. R. Ryason : Energy Sources, 4, 1 ('78).
- 92) D. M. Watkins : Plat Met. Rev., 22, 118 ('78).
- 93) N. Sutin : J. Photochem., 10, 19 ('79).
- 94) G. M. Brown ほか：J. Am. Chem. Soc., 101, 1298 ('79).
- 95) K. Kalyanasundaram : Chem., Comm., 1978, 628.
- 96) S. Kurita ほか：Conf. Biol. Sol. Energy Convers., 87 ('77).
- 97) T. Ohta ほか：Int. J. Hydrogen Energy, 3, 203 ('78).
- 98) K. Honda ほか：Nature, 238, 37 ('72).
- 99) J. G. Mavroides : Mat. Res. Bull., 13, 1379 ('78).
- 100) 北村ほか：鉄鋼大学誌，13, 55 ('79).
- 101) D. Haneman ほか：Sol. Energy Mater., 1, 233 ('79).
- 102) 飯野ほか：電気通信研究施設年報，1978, 15 ('78).
- 103) M. V. C. Sastri ほか：Int. Sol. Energy Soc. Congr. Sun, [2], 804 ('78).
- 104) M. Nishida : Nature, 277, [5693], 202 ('77).
- 105) H. P. Maruska : Sol. Energy Mater., 1, 237 ('79).
- 106) H. P. Maruska ほか：Sol. Energy, 20, 443 ('78).
- 107) K. Ohashi ほか：Int. J. Energy Res., 1, 25 ('77).
- 108) 本多ほか：旭硝子工業技術奨励会研究報告，33, 161 ('78).
- 109) R. E. Schwerzel : Build Syst. Des., 76, 19 ('79).
- 110) 三井ほか：太陽エネルギー，5, 55 ('79).
- 111) A. Mitsui : PB Rep., [PB 280995], 53p ('77).
- 112) A. Mitsui : PB Rep., [PB-287508], 72p ('78).
- 113) U. S. DOE Rep., [SAN/0034-77/1], 44p ('77).
- 114) A. Mitsui : Int. Ocean Dev. Conf., 5th (1), B1, 29 ('78).
- 115) D. King ほか：Conf. Biol. Sol. Energy Convers., 69 ('77).
- 116) L. O. Krampitz : Symp. Clean Fuels Biomass Wastes, 2nd, 141 ('77).
- 117) T. Yagi : Conf. Biol. Sol. Energy Convers., 61 ('77).
- 118) D. O. Hall ほか：Int. Sol. Energy Soc. Congr. Sun, (2), 805 ('78).
- 119) D. O. Hall ほか：Int. Conf. Alternative Energy Sources, (8), 3675 ('78).
- 120) J. E. Zajic ほか：AIChE Symp. Ser (Am. Inst. Chem. Eng.), 74, 98 ('78).
- 121) H. Zürrer ほか：Appl. Environ. Microbiol., 37, 789 ('79).
- 122) Geliotekhnika, [3], 89 ('78).
- 123) 柴田，宮地監訳「生物による太陽エネルギー変換—水素発生を中心として」，サン・ピエトロ他編著，東京大学出版会，('76).
- 124) 柴田，今村，池上編著「太陽エネルギーの生物・化学的利用」，学会出版センター，('78).
- 125) 田伏，松尾共編「明日のエネルギーと化学—人工光合成」，化学同人，('79).
- 126) T. Ohta, Ed, "Solar Hydrogen Energy Systems", Pergamon Press, ('79).