説 解

低 温 工 学 と 水 素*

神 田 英 蔵

日本大学生産工学部 習志野市泉町

(1973年 9 月 6 日受理)

“Hydrogen in Cryogenic Engineering”

by Eizo KANDA

College of Industrial Technology, Nihon University, Izumicho, Narashino

(Received September 6, 1973)

Synopsis :

Hydrogen is now expected to have great needs as clean fuel and as energy reservation and transportation medium. In connection with this prospect, several researches in physical chemistry and chemical engineering with hydrogen are reviewed which have been done by the author's group in the Cryogenic Laboratory in Tohoku University. Recent researches on some materials concerning the hydrogen problem are also mentioned. Importance of researches and developments in cryogenic engineering with hydrogen is stressed.

1. 水素の将来の用途

最近化石エネルギー資源の先細りの見とおし、環境汚染の拡大と深刻化、それに多分アメリカでの NASA の宇宙事業の発展にともなった液体水素の工学的、技術的進歩などが原因となって、エネルギーシステムとしての水素の重要性が盛んとなえられてきた。これについてはすでに太田時男¹⁾や、菊地一成²⁾らが本誌に寄稿されているので、ここに再言するを要しないが、談を進める都合上ごく簡単にふれておく。

a) 冷媒としての液体水素

今日の超伝導体で液体水素の低温度に使えるものはない。したがって送電線として超伝導ケーブルではなく、Al や Cu の純度の高いケーブルを液体水素温度でいわゆるクライオケーブルとして用いるのも現実的な考え方であろう。実際、冷凍機の所要馬力は液体水素温度と液体ヘリウム温度とでは 1:7 の比になること、また水素とヘリウムのリットルあたりの蒸発潜熱がそれぞれ約 1.5 キロカロリーと 0.7 キロカロリーに

なることを考えれば、必ずしも液体ヘリウム温度のみが良いわけではない。冷凍能力の点からは、せめて、液体水素温度（三重点までの低温度をふくめて）で用いる超伝導体の開発（もし可能ならば）が切望される。これは後にも少しくふれるが、かなり困難視されるが、もしも実現すれば影響するところのきわめて大きいものである。

冷凍能力の大きさの他に、ヘリウムガス資源の問題が、ちょうど化石燃料資源と同じような段階をとるのではなかろうか。すなわち、今のところなんとか不自由はないし、今後も新しい探鉱の成果があがろうが、いずれは経済性の悪い大気からの採集に頼らねばならぬ運命にある。（もっとも、重水素の核融合がエネルギー源として実用になり、どんどん He が副次的に生産されれば別である。

b) きれいな燃料としての水素

* 第11回低温工学研究発表会（昭和48年5月、仙台）における特別講演をもとにした。したがって講演の形式をとどめているのを諒察されたい。

経済性の点では、地中から掘り出せばいわばそのまま燃料になる石油や天然ガスにはかなわないが、水素と酸素を反応させてまた自然の水にもどすサイクルは、究極的には自然にさからわない、環境汚染のないエネルギーシステムであろう。水素をうむために天然エネルギー源たる太陽熱を使うとする、たとえば大田氏らの案は、経済性は別として、いわば太陽系の中の一員として永く生きる唯一の方法であろう。燃料使用の末端装置としてのバーナーや水素酸素系の燃料電池において水素を用いる他に、エネルギー材料の貯蔵や輸送の手段としての水素は比較的近くに使われるものではなからうか。余剰電力で水素燃料をつくって貯えておく（液体水素タンクに）ことは、蓄電池や超伝導コイルなどに代るすぐれた方法であろう。また電力輸送方法が大電力時代を見こして、困難な超伝導ケーブルさえ計画され出した今日、エネルギー媒体として水素を液体または気体で管送する方法は、前記の超伝導送電に對置して重大に考えられねばならないだろう。究極的なエネルギー源は何であれ、エネルギー担体としての水素を運ぶことは今すぐにでも研究されるべきであろう。

c) 水素推進剤

“きれいな燃料”としての他に同じく燃料としてであるが、ロケットエンジンの推進剤としての水素の優秀性も早くから唱えられてきている。液体水素の取扱いにともなう困難さから、なかなか一般のロケットエンジンには利用されないうで、経済性を無視して技術の粋をあつめられる宇宙飛行のロケットにのみ応用されてきたが、低温工学的開発を進めて、一般の航空機にもいずれは用いられるものであろう。

d) 核融合反応が実用になる場合

これはその成功の時期は先へ先へと延ばされている。資源の無尽蔵の水から採取できる重水素が融合反応物質になること、その重水素の製造プロセスの一つとして後述の水素の液化精溜が一つの有力な手段であることは、低温工学の対象として重視してよいであろう。

大体以上のような将来が水素の用途として期待できる。これの実現の時期は上記の事項によって若干相違はあろう。特に核融合のように科学と技術が成功することが必要条件になる他に、案外重要なのは社会経済的および社会心理的問題がある。すなわち、石油などの化石燃料の欠乏あるいは欠乏感の急迫と、従来の燃料使用による公害による被害感の増大の他に、水素に

対する爆発の危険感がある。こういった社会感情はおそらく重大な因子となってからみ合い、それぞれの因子の生長、減衰が水素をエネルギーシステムに取り入れる時期を決定するであろう。

2. われわれの液体水素の経験

東北大学金属材料研究所では、現在の液体ヘリウム温度での研究の前に、液体水素を用いての研究の時代があった。これはもちろんアメリカの NASA におけるような雄大な液体水素の用途をねらってではない。ましてやここにいう水素のエネルギーシステムを考えてではない。しかし、液体ヘリウムが手に入るまでのある期間、かなり熱心に液体水素を用いての研究が行なわれたことは、世界的にもめづらしいことで、今からみれば将来の水素時代の科学技術に寄与することになった。その意味で、かなり以前のことであるがこれを今日回顧する意義があると考えている。

a) 水素の液化

1931年にドイツのハイランド社から水素液化機が輸入された。当時としては大変めづらしい低温装置であったわけで、液体空気より低い温度をつくる装置としては日本ではじめてのものである。水素ガス 100 m³/hr, 最高 170 at の水素圧縮機を用いるリンデ方式のもので、もちろん液体窒素で予冷する。6 l/hr の液化能力をもつ。原料の水素ガスは純度の点を考えて、水の電解によって研究所内で製造した。爆発の危険は始終念頭にあって、大学を卒業したばかりの門奈さん（現在日本酸素）たちがはじめて運転したものである。この液化機を用いて、後述の若干の実験研究を行なったが、今から思えば決して能率の良い液化機ではなく、装置全体として図体の大きな割合には液化量と運転継続時間は少なく、今から思えば正に低温科学時代の極く初期のものといえる。後述するように後年われわれは液化機本体を作り直して、一躍 25 l/hr のものを得た。しかしこのように、外国からの装置の欠点を補ったり改造したりする能力は、当時の日本の大学のわれわれ、あるいは会社の技術としては成長していなかった。

b) 固体水素

液体水素を用いての実験にとりかかって間もなく、これで最低温度を得る目的で、液体水素の排気低圧によって水素の三重点を得た。簡単に水素の slush を得た。それまでに酸素の三重点、窒素の三重点を得て、ヘリウムガス寒暖計を用いて温度定点を定めた。液体

ヘリウムを得られないのでなんとかその温度に近づけるために、水素の三重点で活性炭にヘリウムガスを等温吸着させ、これを断熱脱着させることを試みた。低温の実験を始めて数年で、全く我流で実験を進めている者にとってこれはやさしい実験ではなかったが、遂には 6°K に到達した³⁾。しかし、この温度で他の試料を冷却して試験するには到底至らなかった。後年オックスフォード大学の Simon 教授から、同じような手段でヘリウム温度を得る方法を教えられたが、その時はわれわれも近くヘリウム液化機を設備することになっていたもので、それを実行する必要はなかった。このように液体、固体の水素にしたしんでいるうちに、最初に恐れていた程は水素を危険視することはないと思うようになり、後年液体ヘリウムを用いるようになって、酸素や水素の凝縮状態の物性の研究に愛着をもつようになった。

c) 液体水素と固体フッ素との爆発反応⁴⁾

フッ素は非常に化学的に活性な物質で取り扱いにくく、正確な物性のわかっていない元素であった。今日では ($\text{H}_2 + \text{F}_2$) 系はロケット推進剤として最も効率の良いものの一つとされ、またフッ素の化合物には種々の有用なものがあってその研究は盛んである。筆者は液体空気や液体水素の温度で幾分反応性をよわめた領域でフッ素の物性をいろいろしらべていたが、その中で「液体水素と固体フッ素が接触すれば爆発する」との古い文献をみて確かめ、かつその「接触するだけで爆発する」不可解を究めたくなった。このために、1/1 ほどの液体水素をいれたデュワー瓶の中に、5cc あまりの固体フッ素を凝縮した硝子球をつるし、この硝子器を離れた場所から操作してこわして、フッ素と水素との接触を試みた。硝子器がこわれたトタンに猛烈な爆発がおこった。もちろん二次的に水素と空気中の酸素との爆発反応もおこったであろうが、デュワー瓶はもちろん、金属製の付属の部品もこわれてしまって、要するに液体水素と固体フッ素がふれあうだけで爆発反応をひきおこすことはハッキリ確かめた。しかし、なかば爆発を期待しての、そのために危険を防止しながらの実験ではあったが、特に防爆壁を設けての試みでもなかった。自分としては -252°C のような低温で単なる接触だけで固体フッ素と液体水素が爆発することは矢張り不可解であった。そのメカニズムを研究するのが目的であったが、液体水素 1/1 の爆発のはげしさに圧倒されてあとをつづけられなかった。ついでは、凝縮系での爆発（たとえばアセチレンや濃縮液

体オゾンの爆発など）は低温の実験をして経験したことがあるが、起爆のメカニズムはほんとうにはやはりわかっていない。

d) Ne と He の分離

1935年頃から、国内に（というよりか軍需的に）Ne ガスの需要が生じた。従来の輸入がとまったためかもしれない。日本電気から長崎準一氏が派遣されてこの問題に取りくんだ。金属材料研究所には水素の液化機設置の数ヶ月前に、リンデ式の空気液化分離装置が Air Liquid 社から輸入設備された。液体窒素を 25L/hr 、酸素ガス $60\text{m}^3/\text{hr}$ の製造量で、液体窒素はもちろんわれわれの低温実験用に、酸素ガスは副産物だが酸素会社に払下げ売却していた（大学で製品を契約して民間に売却するまれな例であった）。この空気精溜塔の部分から比較的 ($\text{He} + \text{Ne}$) をふくむ窒素ガスをとり出し、活性炭吸着によって窒素を除去して ($\text{Ne} + \text{He}$) 混合ガスを数 l/月 程度生産供給していた。そのうち Ne と He を分離する必要が生じて、液体水素温度で Ne を凝縮捕集した。これは必ずしも液体水素温度を要しないで、窒素温度での活性炭吸着でもよかったが、なにしろ少量のガスを大切に捕集するためと、当時低温での加圧、減圧が大儀であったので上記の方法をとった。一つには低温での混合ガスの吸着平衡、吸着分離を系統的に研究する気運も余裕もなかったせいでもある。なお ($\text{Ne} + \text{He}$) 混合ガスではないが、これ以前にヘリウムガス寒暖計を作ったが、このときの He-ガス約 1/1 は、チャパザイト鉱石を灼いて He を追い出し、やはり液体水素を用いて不純ガス（空気などの）を凝固させて精製して用いた。

e) 重水素の採集

以上の諸種の研究は 1931 年から 1946 年頃までの約 15 年間に行なわれたもので、もちろんこの間に液体水素温度での物性的研究を進めるかわらでの比較的水素の低温工学に関係のありそうな研究を述べた。その後、戦争が終ってからヘリウム液化機がわが国ではじめて金属材料研究所に設置された。アメリカの ADL 社のもので、その後数年にして同様の装置は他の大学にもボチボチ設備され出して、今日の盛況に至っている。それ以来、われわれは殆んどヘリウム温度における物性の研究を進めて今日に至っているが、その間 1955 年頃わが国でも原子力利用の問題が出てから、重水型原子炉用の重水の多量生産が問題になった。原子力委員会あるいは原子力局の要請で、各種の方法で重水または重水素の製造試験を試みるようになった。そ

のうちの有力な方法として水素ガスの液化精溜法があるが、当時は危険な水素を液化し、精溜することの可能性あるいは実用性は非常に疑われていたと思う（情報の不十分なこの頃、わが国では）。それで、従来から液体水素を実験的に扱っていたのはわれわれのところだけであったので、この研究を引き受けることになった。今日日立中研におられる佐藤新太郎氏が、この頃はまだこの研究室において力をつくされ、また日本酸素から田代為喜氏、旭化成から松ヶ下鎮吉氏が参加されて、大学の研究としてはかなり大がかりのものとなった。とはいっても、この研究の規模は当時金属材料研究所にあった水素液化機あるいはそのための水素圧縮機の容量で制限されるべきもので、大学内での研究として、あるいは第一段階の実験としては丁度よい規模であったとおもう。研究の目標を以下の諸点においた。1) 天然の水の電解による水素ガスを原料にしてこれを液化し精溜して、重水素（この場合 HD）を 100 倍程度濃縮してみる。2) 規模は小さいけれども、この方法が工業的規模の大きさになったときに必要なシステムを具備し、また可能な手段を採用すること（たとえばデュワー瓶のような高真空熱絶縁法などは採用しない）3) 当時危険視されている液体水素を化学工学的分離操作の対象とし、実現してみせること。特にこの 3) は当時の原子力委員会の石川一郎委員長はじめ、関係者一同不安をもっておられたらしいので、実際に研究所で水素液化機精溜装置を動かして参観してもらった。

この研究は今では歴史的ともいえる古さになったが、水素が将来大量に使われる際に低温工学の寄与する分野には役立つモデルの部分をもっていると思えるので、少し述べておく。

1) 水素液化機—従来から設備されていたハイランド製の 6 l/hr のものは役に立たないので、別に 25 l/hr の液化容量のものを作った。今からみれば特にとりたてていう程ではないが、それまでのハイランド製のものに比して、熱絶縁、水素の精製、オルソーパラの転移装置等新たに工夫した点があり、同じ圧縮機を使って液化能力は 4 倍以上になった。2) 熱絶縁—更に大掛りの工業装置に発展する場合にそなえて、従来低温実験装置に用いられていた高真空絶縁法はやめて、粉末充填低真空絶縁法をとった。このため充填物の種類をスラッグウール、シリカゲル、サントセル等を試み、更に粉末の大きさ、充填密度、真空度などと熱伝導係数との関係をしらべた。その結果、200 メッシュ

程度のサントセルを充填し 1~0.1 torr 程度の真空中で十分の絶縁を得た。3) オルソーパラ転移装置—水素の液化する手前の温度で活性炭に水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をしみこませた部分を通過させて大部分の水素をパラに転移させて、液化後のオルソーパラ転移のための発熱、蒸発を防いだ。4) 膨張機—コリンズ式ヘリウム液化機に用いられている型の膨張機を用いた。直径 50 mm、長さ 118 mm のピストンで、高压側は 50 atm である。膨張機の効率は 60% 以上であった。5) 精溜塔—はじめにガラス製の精溜器で予備実験をした。径 10 mm、高さ 380 mm、ステッドマン充填片を用いたもので、蒸溜速度と還流比などの試験をした。この充填塔は HETP 53 mm、7.2 段に相当した。予備実験で水素の重水素 (HD) 濃度 0.016% を 1.7% まで濃縮できた。本番の全系に組みこんだ精溜塔は、径 47.8 mm、高さ 1,200 mm の金属製のヘリックス片充填塔で、還流比 4、HETP 50 mm であった。

全体の系を図に示す。寒冷発生系統は水素圧縮機 C_1 より熱交換器 E_1 , E_2 , E_3 と液体窒素で冷却されたオルソーパラ転移器 K 、膨張機 $E.E$ をふくみ、水素ガス 50~70 m³/hr, 50 atm で、うち 22 m³/hr を $E.E$ に分ける。精溜される原料水素系は、圧縮機 (5 atm) より 10 m³/hr で熱交換器 E_3 , E_4 および液体窒素冷却器 L_2 をへて、 F より精溜塔 RC に入る。絶縁箱は二つに区分し、窒素温度以下の中央部は前記の粉末充填低真空絶縁を、その外側は単にスラッグウール絶縁を行なった。

HD 約 2% に濃縮された液体水素を毎時 90 cc 塔底より得ている。この濃度より 100% 付近に濃縮することは非常に容易なことである。

この研究は当時まだ余り外国の情報の得がたい頃に行なった。1958 年の第 2 回国際原子力平和利用会議に報告した³⁾ が、その会では、ドイツ、ソビエトではすでに中位の工業規模の水素精溜を試験的に進めていることが報告されたので、これらを視察できたが、当時彼我の低温工学あるいは低温工業にはこのくらいの差があったのである。

3. 水素の爆発の経験

水素が将来“きれいな燃料”としてあるいはエネルギー媒体として日常的に用いられるためには、その爆発に対する防止策がとことんまで究明され、実行されていなければならない。たしかに水素の爆発については真実以上に懸念されているふしもある。しかし、そ

の酸素との混合ガスの爆発濃度範囲が 5% から 95% という広い範囲であること、起爆のきっかけとなるエネルギーが他のガス爆発の $1/10$ という小さいものであることは、爆発に対する用心を十二分にせねばならぬ科学的理由でもある。一方他の燃料ガスの爆発以上に恐れなくともよいとする説も見聞するが、この説にも一面的な根拠もある。筆者は比較的初期から自分の水素液化機を扱い、その液体水素を用いての研究実験を行ってきた数少ない経験者として、この間に経験した水素の爆発を思い出してみたい。

a) 水素ガス製造のさいの爆発

大学を卒業して初めて金研に勤めた年から、液化用の水素ガス製造の仕事は別の自分の研究のかたわらの仕事としてやらされた。水の電解で $3 \text{ m}^3/\text{hr}$ の水素を製造する。もちろん液化用であるため、99.9%以上の純度を維持する必要がある、電解発生後タンクに導く前に精製のためパラジウム触媒の部分を通す。大量の水素製造の経験はもちろんないので、シーメンスからの(電解装置はシーメンスからのもの)指導書の通り一生懸命にやったつもりだったが、最初の電解一発生の際、この精製部で爆発して、大きな安全器(直径 40 cm, 深さ 30 cm 位の円筒に砂をいれたもの)が吹

き飛んで危い目に会った。今から思えばもちろん初等的なミスであるが、その指導書には「発生した水素を分析して 98% 以上になったら精製器の部分の加熱用のスイッチを入れよ」とあって、そのつもりで精製器は加熱していなかったが爆発した。つまり、パラジウム触媒は「常温でも」働いて、前記の 45~95% の爆発範囲内のガスには起爆の働きをしたわけである。パラジウム触媒が完全に新しく処女的な場合はこの位有効であつたが、その後は 200°C 位の加熱で初めて働いた。今日ならばなにはともあれ、水素を通じる部分の管内を全部窒素で通気洗滌するところである。この愚かしい経験をここに被露するのは、「起爆の原因はすべてが判明しているのではないかも知れない」とおそれるからである。よく静電気が原因になって……」などといわれる爆発があるが、これも必ずしもよくわかっていないわけではない。水素爆発にかぎらず、爆発事故のほんとのぎりぎり最初の起爆は科学的にせん明されないで対策を立てられ、たいていはそれで済んでいるので解明されたようにみえている。この対策の網目からもれる原因があるのをおそれねばならない。

b) 液体水素のあずかった爆発

水素精溜装置の系統図

20年程の間、自分で水素を液化し、液体水素をつかっている研究をしてきた。もちろんこの頃の液体ヘリウムを用いての実験のようにひんぱんではなかったが、液化能力の割合にはガラの大きな水素圧縮機をすぐそばで廻しながら液化機を操作することは、心理的にいつも不安をおぼえた。もちろんモーターは床面より低い地下室のようなレベルにはあったが、毎回緊張した気持で液化機に対した。今日ならばもっと安心の出来る配置と設備がなされるであろう。幸い液化にさいしては全然事故をおこさなかった。また液体水素をつかっている実験でも、前記の水素とフッ素の反応をためす実験のさい以外には爆発はおこさなかった。必ずしも液化ガス、高压ガスの取り締りが完全でなかった時代からスタートして、この間よく無事故で経過したものと、われながら感心している。おそらく最初の電解水素爆発の経験が身にしみていたために、自分にも周囲の人たちにもきびしくかつ細心の注意を集中する習慣がついたためかもしれない。この間にも、オックスフォード大学のクラレンドン研究所で水素液化機の爆発があったし、MIT の水素泡箱の爆発事故があった。クラレンドンではそれ以後水素の冷却には液体“窒素”を用いることを厳守している。これらの爆発の真因がどの程度解明されたかは知らない。当時の知識をもってすれば防げたものなのか、あるいはこの事故をギセイとしてわれわれの知識がふえたのか。

c) その他の例

水素ガスがもれたり、排除不十分で着火して爆発する例は二、三見聞しているが、これはわれわれの知識をもってすれば確実に防げる事故である。その一例を記すと、化学の実験室で小さな爆発事故があった。50 m² ほどの広さの有機化学の実験室でコンクリートの天井全面でメラメラと水素ガスがもえていた。これは室の隅に立っていた水素ポンプの安全弁が破れて一気に水素ガスが吹き出し、実験中のパーナーなどで着火、爆発したのだが、広い室であったため機械的な破壊はなく、いち早く天井に上昇した水素ガスが一面に燃える程度で終わった。ポンプの安全弁が完全ならばおこらなかった事故である。この例でもわかるように、水素の爆発の場合、水素ガスの大部分はいち早く上に昇って、全部のガスが爆発反応に参加しないケースが多い。これは水素の爆発事故を場合によっては軽微なものにしている原因であろう。しかし、これも、もれ出す水素ガスの量と、囲まれた室の大きさや状況によるもので、だい分前におきた川崎地区の硫安工場での水素爆

発のような大事故もある。いずれにしてもこの種の事故は、管理、保守、操作のルールを完全に守れば確実に防止できるものであろう。

4. 関連する物質の探究

将来の水素の工業的需要に関連ある物質、特に低温科学、低温工学の分野で関連ありそうな物質の探究が、内外で静かに行なわれている。静かにというのはいまだ花々しい成果とまでいっていないからである。筆者も関心をもちつづけ、あるいはその一部を手がけてきたもので、今後わが国でも着手してほしいものである。

a) 水素収容物になる化合物⁶⁾

水素が燃料あるいはエネルギー媒体として用いられる場合、その貯蔵や運送はガスタンク、液化ガスタンクや管送あるいは液化ガス運搬容器が用いられるだろう。これは今日の LNG や液体酸素、液体ヘリウムの場合と似ている。近時、ある種の物質は水素と結合しまた放出することが比較的容易に、温度のコントロールでできることがわかって、これが水素の収容物の役目をするのではないかと注目され、研究されている。オランダのフィリップスの研究所で LaCo₅ など稀土類 (R) と遷移金属 (M) との金属間化合物 RM₅ が強磁性材料として非常にすぐれたものであることをみつけ、いろいろ研究しているうちに水素に対する特異な性質を発見した。たとえば LaNi₅ は約 80°C で 15~20 atm の平衡圧のもとで水素を吸収あるいは放出する。20°C ではこの平衡圧は 2~3 atm である。LaNi₅ H₆ 付近の割合まで水素を吸収するから、水素の収容器にもなるし、また温度を調節操作することによって、一種の水素圧縮機的働きもできる。もちろんこのような物質が水素の収容器や圧縮機に適するにはいろいろな条件があろうが、RM₅ 型化合物の他の種々の物質 (Mg, Mg₂Ni, V, NaAl 化合物等) についても方々で探究されつつある。

b) 高温超伝導体の探求

ここに高温というのは液体ヘリウムより高い温度を意味しているつもりである。ヘリウム温度では十分実用になる超伝導体はすでに膨大な用途を期待されている。しかし常温とまではいかなくとも液体空気温度、せめては液体水素温度で用いうる超伝導体があれば、格段に実用性をますことは明らかである。早くから、理論的に超伝導の T_c は 20°K あたりが上限であるとなえられ、現に Nb₃Al_{0.8}Ge_{0.2} における T_c=20.7°K 以後数年をへても、まだこの T_c を越すものが出

ていない。しかし物性理論家の $T_c \gtrsim 20^\circ\text{K}$ 説の精度はそれ程確たるものではなからう。 $T_c \approx 25 \sim 30^\circ\text{K}$ となっても不合理ではない程度のものであろう。新しい超伝導物質の発見、あるいは製作に独占的な寄与をしてきたアメリカの B. T. Matthias は、“金属的化合物の結晶構造や電子密度の点で有利なものがみつければ T_c が $25 \sim 30^\circ\text{K}$ にもなりえて、工業技術的革命が果たされるだろう”といったこともあり、この方向で新しい超伝導体を探究している研究グループがある。このような材料探究は多大の人数と時間を要する仕事であるが、正しい理論的方向付けをともなして進めて成功すれば、技術的革命をもたらす、ヘリウムにかかわって水素が低温媒体となるかもしれない。

高温超伝導体は上記の金属における電子—格子相互作用に原因するものの他に、エキシトン機構によるものがアメリカの W. A. Little, ソビエットの V. L. Ginzburg らによって提唱され、 $T_c > 100^\circ\text{K}$ も不可能ではないといわれている⁷⁾。しかしこの種の考えられるモデルは一次元的あるいは二次元的導体であるので、統計力学的立場からの理論家の強い反論もある。三次元的な完全な超伝導体にはなり得なくとも、超伝導電子の“ゆらぎ”により電気抵抗ゼロに漸近することは可能であると推論されて、この方向への実験的研究を推進しているグループもある。この努力もここ数年来実らず、悲観的になりかけていた最近、A. J. Heeger ら⁸⁾ が TCNQ (tetracyanoquinon) 系統の有機半導体を研究していて、TTF-TCNQ (dimethyltetrathiofulvalene tetracyanoquinonodimethane) の電気伝導が 60°K 付近で急に 500 倍程度になることをみつけ、これを超伝導転移のあらわれと考えた。これがはたして超伝導のあらわれであるかどうか今後問題のあることであろうが、この現象の発見は有機超伝導体を探究する人達を大いに元気づけたことであろう。

この種の努力はついに不成功に終れば、オルソドックスな理論を無視した愚行とそしめる人も出ようし、もし成功すれば理論家頼むに足らずとなろう。科学の進歩飛躍の過程でこのようなことはくりかえされるものであろう。

c) 金属水素の問題⁹⁾

この問題は将来低温工学につながるかどうかかわからないが、水素に関することなので言及しておく。固体水素に超高圧を加えると、分子性結晶から金属結晶になること、また別にこの金属水素は 200°K 程度の超伝導転移点をもつことが理論的に推測されている。こ

の理論よりうる数値(必要な高圧力の大きさや T_c の値)はもちろん甚だ不確かであるが、本質的なこの傾向は確からしい。必要な圧力は 100 万気圧前後と推定されていて、今日この超高圧は実験的に実現可能になったので、上記の理論的推測をためそうとの計画がアメリカをはじめ方々でスタートした。 200°K 程度の T_c は前記の高温超伝導の可能性を期待させるが、100 万気圧の圧力を除くともとの安定な分子性結晶(非金属性)にもどるはずであるから、実用にはならない。しかし、準安定状態として、若干時間(甚だ不確かな推論しかない)金属水素、超伝導体としてとどまる。このような見込みなので実用に程遠いかもしれないが、この研究が引き金となって高温超伝導体の進路がまた開けるかもしれない。なお金属重水素は、高圧を除いたあとの準安定状態の寿命が十分長い見とおしもある。

5. 水素時代に向かっての低温工学の準備

最初に記した、水素をエネルギー源、あるいはエネルギー媒体として用いられる時代が一挙にはこないにしても、段階的に(現にロケットの推進剤として液体水素を用いることが始まっている)進むであろう。また少し長い目でみれば、化石燃料源がつぎつぎと新たにみつかったても需要に追付けぬようになるが如く、ヘリウムガス源もまだまだ新しいのが発見されようが、いずれは大気にもどってしまつて、これまた欠乏時代が同様に来るだろう。もっともこちらの方はそのうちに重水素の融合反応を現実化できて、ヘリウムをどんどん作るようになるかもしれないが。水素エネルギーシステムの時代が“数”十年後(この“数”がいくつかはわからないが)に来るのにそなえて、低温工学はどう対処しておくべきか。ヘリウムのように冷媒として用いる他に、きわめて大量に消費される水素を液化し、貯蔵することになる。技術的には液体ヘリウムと液体酸素、あるいは LNG の両面をかねそなえねばならないだろう。液体ヘリウムの技術と同様に空気を凝縮する構造はさけねばならないし、LOX や LNG の場合のように大量の液化ガスを容れ、流し、また蒸発させる構造と技術を要求される。ヘリウムの場合、その漏えいは熱絶縁を悪くするが、水素の場合はその上に爆発の危険もある。要するに LOX 製造装置位の規模のものにヘリウム液化機程度の精密さを要求されるだろう。ヘリウムの技術も LNG などの技術も、共に今後さらに完成されるだろうから、この両者を結合

させれば水素の時代にもおおむね間に合うであろう。あえて異なる点をあげれば、水素の場合には水素の液体と固体の共存した状態（スラッシュ）を取り扱うことがあるかもしれない。これは必ずしも平衡状態のみでなく、非平衡的にこの状態にあるものを貯えたり、流送したりするかもしれない、この技術はヘリウムの場合にはありえなかった。

次に、くりかえすようだが、水素の爆発の危険を防止する技術を作り上げねばならない。これは一つ一つの装置の構造設計の上に、また操作の上に実現させねばならない。よく「水素の爆発の危険性はさほどでもない」とか、「真実以上に過大視されている」とかいわれている。前項にも書いたように、水素は軽い故に危険の度合いが少なく、また有毒ガスの発生も少なくすんでいることも事実であるが、反面、もれやすく、混合ガスの爆発範囲が広く、爆発のキッカケのエネルギーが小さいことは矢張り警戒に値する。一般の危険感を軽減して、安心して水素燃料の飛行機に乗り、家庭で水素燃料電池を用いるようになるには、防爆技術の完成をみせて納得してもらうことであろう。

なお水素の場合考慮しておかねばならないのは、材料の水素脆性である。低温にのみある部分はよいとして、エンジン部分や圧力変化の大きい部分は材料の選択に慎重を要するであろう。これはそれ程むづかしい問題ではないが、水素特有のことである。

最後に、低温工学として重大な考慮を要する問題は超伝導とのかねあいである。前記の高温超伝導体はさておいても、なお現在重要視され、期待されている超伝導の電力機器と送電への応用は、水素エネルギーシステムとはいずれかの時点で競合する部面があるだろ

う。両方ともまだ成長していないものだけに（もちろん超伝導の方に十数年の長はあるわけだが）、今から科学技術のみならず、更に広い高い立場で時日をかけて検討する必要があるだろう。

参 考 文 献

- 1) 太田時男：物性，13 (1972) 405，低温工学 8 (1973) 52 など
- 2) 菊池一成：低温工学，4 (1969) 26
- 3) E. Kanda, Bull. Chem. Soc. Japan 13 (1938) 241
- 4) E. Kanda, Bull. Chem. Soc. Japan, 12 (1937) 521
- 5) E. Kanda, S. Sato, T. Sato, G. Monna, T. Tashiro, M. Kubota, T. Matsugashita; Proc. 2nd UNIC Pecaful Uses of Atomic Energy (1958)
- 6) J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers & H. Bruning; Phillips Research Reports 25 (1970) 133
その他 C. Marchetti; Chemical Economy and Engineering Review (CEER) 5 (1972) 7 の review paper references 中に多数ある。
- 7) W. A. Little; Phys. Rev. A 134 (1964) 1416, V. L. Ginzburg : Contemp. Phys. 9 (1968) 355, V. L. Ginzburg, D. A. Kirzhnits : Rep. 4 (1972) 343
- 8) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito & A. J. Heeger; Solid State Comm. 12 (1973) 1125
- 9) N. W. Ashcroft; Phys. Rev. Letters 21 (1968) 1748, G. F. Chapline; Phys. Rev. B 6 (1972) 2067, E. E. Salpeter; Phys. Rev. Letters 28 (1972) 560, これらに古い文献もある。