

JAERI-M

6 4 2 1

水の多段熱化学分解プロセスの構成法に
関する熱力学的考察

1976年3月

田 川 博 章

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

水の多段熱化学分解プロセスの構成法に関する
熱力学的考察

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

田 川 博 章

(1976年 1月30日受理)

水の多段熱化学分解サイクルは加水分解，水素発生，酸素発生，循環物質の再生の各反応から成り立っている。循環物質はサイクルを構成する上で必要であるが，これを選ぶための指導原理は見出されていない。この報告では循環物質の熱力学的性質，特にギブス生成自由エネルギーの温度依存性をまず調べた。循環物質としては酸化物，硫黄酸化物，塩化物，臭化物，沃化物を選んだ。次に加水分解，水素発生，酸素発生の各反応について検討した。最後に三段反応のサイクルの一般式を提案，議論した。

Thermodynamic Consideration on the Constitution of
Multi-thermochemical Water Splitting Process

Hiroaki TAGAWA

Division of Chemistry, Tokai, JAERI

(Received January 30, 1976)

The multi-thermochemical water splitting cycle comprises individual chemical reactions which are generalized as hydrolysis, hydrogen generation, oxygen generation and regeneration of the circulating materials. The circulating agents are required for the constitution of the cycle, but the guiding principle of selecting them is not available yet. In the present report, thermodynamic properties, especially Gibbs free energies for formation, of the agents are examined as a function of temperature. Oxides, sulfo-oxides, chlorides, bromides and iodides are chosen as the compounds. The chemical reactions for hydrolysis, hydrogen generation and oxygen generation are reviewed in detail. The general formulas for the three step splitting cycle are represented with discussion.

目 次 な し

1 ま え が き

核エネルギーを利用して水から水素を製造する方法の1つに多段熱化学分解法がある。この方法は、1,300K以下の温度において、熱エネルギーを使って水を水素と酸素に分解するが、水の生成自由エネルギーが1,300Kにおいてもかなり小さく、直接熱分解が熱力学的にみて著るしく困難なので、補助物質を使い幾つかの化学反応を組合せて分解を行うものである¹⁾。

多段熱化学分解法の原理は1964年にFunk and Reinstromによって示された。^{2,3)} サイクルを構成する化学反応の総数をI, i番目の反応の温度 T_i における仕事を $w(i)_{T_i}$, 熱エネルギーを $q(i)_{T_i}$ とすると

$$w(i)_{T_i} = w(i)_{T_1} - \Delta S(i)(T_i - T_1) \quad (1)$$

$$q(i)_{T_i} = q(i)_{T_1} + \Delta S(i)(T_i - T_1) \quad (2)$$

の関係が得られる。ここで、 T_1 は標準状態の温度298.15K; $\Delta S(i)$ はi番目の反応のエントロピー変化であるが、温度依存性が小さいので $T_1 \sim T_i$ の間ではほぼ一定値であるとみなして差支えない。i番目の反応が $\Delta S(i) > 0$ であれば、 T_i が高いほど $w(i)_{T_i}$ が減少し、 $w(i)_{T_i} / \Delta S(i) = T_i - T_1$ の条件を満たす場合には $w(i)_{T_i} = 0$ になる。 $\Delta S(i) < 0$ では、 $w(i)_{T_i}$ を小さくするために $T_i \rightarrow T_1$ にする必要がある。したがって、選択した反応のエントロピー変化の大きさによって、作業温度が決まる。さらにサイクル全体で必要とするエネルギー量は各反応の $w(i)$, $q(i)$ の総和になる:

$$w = \sum_{i=1}^I [w(i)_{T_i} - \Delta S(i)(T_i - T_1)] \quad (3)$$

$$q = \sum_{i=1}^I [q(i)_{T_i} + \Delta S(i)(T_i - T_1)] \quad (4)$$

(3), (4)の両式は次のように変形できる。

$$w = \Delta G_{d298}^0 (H_2O) - \sum_{i=1}^I \Delta S(i)(T_i - T_1) \quad (5)$$

$$q = \sum_{i=1}^I T_i \Delta S(i) \quad (6)$$

ここで添字dは分解を表わすので、 $\Delta G_d \equiv -\Delta G_f$ の関係ができる。(5), (6)式は熱化学分解法の原理を表式化したものに外ならない。 $\Delta S(i)$, T_i の選び方によって、(5)式の右辺第2項を大きくすることができるので、仕事wは水の分解の自由エネルギー $\Delta G_d^0 (H_2O)$ よりも、かなり小さくすることが可能である。wの値を小さくすることは熱効率の向上にもつながる。

熱化学分解法のプロセスの探索には、一般にまず反応サイクルを選び、次に熱効率を検討するという手順を踏む。反応の選択の基準は、「反応の進行が熱力学的に可能であるかどうか」

であるが、これを検討するための第一近似は、その反応の自由エネルギー変化の温度依存性、すなわち $\Delta G-T$ 曲線がどういう勾配と値を持っているかを調べることである。ただこの $\Delta G-T$ 曲線による判定はあくまでも近似である。化学工業における純物質の生産と異なり、反応サイクルに用いる補助物質は必ずしも純粋な状態で取出して、循環させる必要はない。反応進行の尺度として取扱う方が実状に合うので、 $\Delta G-T$ 曲線によって可能性を検討した後の反応条件の設定には、各反応系を含む相状態図を作り、これを使っての考察が適当であろう。熱効率については反応サイクルから組立てたフローシートによって計算すると確度の高い値が求まるが、Mark 1, 7 ではすでに詳細な検討がなされているし⁴⁾、また個々のプロセスについて調べる性格のものである。熱力学量と熱効率の関係については増子、高橋によって詳細な検討がなされ⁵⁾、また熱効率の計算、研究者間の効率値の違いについては亀山らによって評価法が検討されているので⁶⁾、それを参照されたい。

さて、多段熱化学分解法による反応サイクルを組立てるためには補助物質が必要になる。何をこの物質に使うと水を効率よく分解できるか？この間に対する解答、ないしは指導原理は見出されていない。しかしながら、水の化学分解を行うのであるから、水素または酸素に関連した物質が関与することは必然であろうし、この点から物質を検討すると、金属酸化物、硫黄酸化物、塩化物、臭化物、沃化物などが候補に上る。

この報告ではこれら補助物質の熱力学的性質について検討し、次に多段熱化学分解法の構成を原理的に調べ、さらに多段分解法の基本ともいえる三段反応のサイクルについて一般表式を求めた。これら作業の目標は多段分解法の一般論を探り、そこから効率の高いプロセスを見出すことにある。なお参考までに今までに発表された熱化学分解法の反応サイクルと、その熱力学的性質の一覧を本報告の末尾に付した。本文中における引用はこれらプロセスの略号によった。

2 多段熱化学分解法に関する物質の熱力学的性質

水の化学熱分解サイクルを組立てるために、これに使う循環物質の熱力学的性質、とくに生成自由エネルギーの温度依存性を調べる必要がある。物質としては酸化物、硫黄化合物、ハロゲン化合物を対象とする。

熱力学データは主として Rossini et al.⁷⁾、Kubaschewski et al.⁸⁾、JANAF Thermochemical Table⁹⁾、Barin and Knacke¹⁰⁾、Lynch¹¹⁾ の成書から採った。とくに Barin and Knacke のデータ集は最近の数値をも収録しているので、利用に便利である。

2.1 酸化物

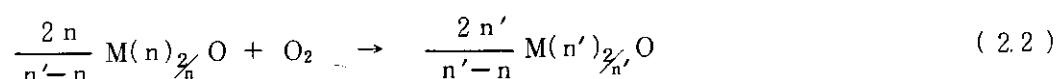
酸化物、とくに金属酸化物が関係する反応として

- (I) 金属、またはその酸化物と水蒸気との反応による水素の発生、
- (II) 酸化物の熱分解反応による酸素の発生

の両カテゴリーの反応を、多段熱化学分解サイクルに利用できる。(I)の条件を満たすためには酸化物の酸素1モル当りの生成自由エネルギーが水の値に近いことが必要であり、(II)が成り立つ条件は酸化物の生成自由エネルギーが正か、零に近い値を持つことである。Fig. 1に酸化物の生成自由エネルギーの温度依存性を示す。図の縦軸は酸素の1モル当りの自由エネルギー変化を示す。ここで原子価状態 n の金属酸化物 $M(n)_{2/n}O$ が生成する場合の反応は(2.1)式で示される：



また原子価状態 n の酸化物 $M(n)O_{2/n}$ が高い酸化状態 n' の酸化物 $M(n')_{2/n'}O$ に酸化される場合には、反応式は(2.2)になる ($n' > n$)：



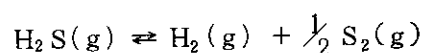
2.2 硫黄化合物

硫黄は酸素と同じように、周期律表VIS族に属するが、原子価状態が多様であることと、酸化力が酸素に較べると小さいので、熱分解サイクルの循環物質の候補として有力である。ただ金属と硫黄が直接結合した硫化物はさらに酸化を受けて、硫黄酸化物になるので、循環物質としては多くは硫酸塩または亜硫酸塩の形で利用されることになろう。

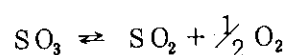
硫黄化合物が関係する反応には

- (I) 硫化水素の熱分解、
- (II) 硫黄酸化物の熱分解

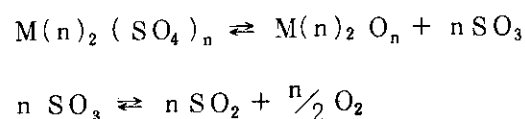
がある。(I)の反応は次式で与えられる：



熱力学的に実行可能の反応である。(II)のカテゴリーには SO_3 、硫酸塩の熱分解が含まれる。 SO_3 は高温にて次のように解離する。



この反応の自由エネルギー変化はFig. 1に図示した。硫酸塩の分解は複雑であるが、一般的には次の2段反応にて解離する。



2.3 塩化物

水は1300K以下の温度では直接熱分解できないので、塩素を補助物質に使うと、水-塩化水素→水素+塩化物の物質変化の順序によって、水素を作ることが可能になる。塩化物が関係する反応には、

- (I) 塩化物と水蒸気または塩化水素との反応による水素の発生、
- (II) 塩化物の熱分解反応による塩素の発生

の二つのカテゴリーがある。(I)の条件を満すためには塩化物の生成自由エネルギーが水または塩化水素の値に近いことが必要である。(II)の条件は塩化物の生成自由エネルギーが正か、零に近いことが必要になる。Fig. 2に塩化物の生成自由エネルギーの温度依存性を示す。

塩化物と機能は異なるが、酸素の発生に塩素を含む酸素酸塩がある。熱分解によって酸素を放出して塩化物に変る。ただこれら化合物の熱力学関数はほとんど知られていないので、一般的な熱力学的検討は現状では困難である。

2.4 臭化物・沃化物

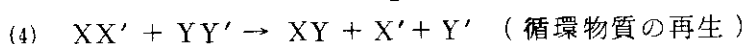
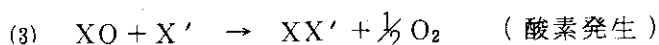
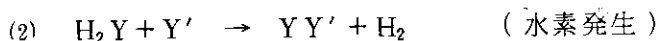
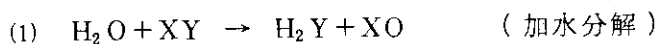
塩化物と同じように臭化物、沃化物も循環物質の候補になる。塩化物、臭化物、沃化物の順に化合物の安定さが減少するので、水の分解にはこれら化合物は、塩化物よりもさらに有用になる。Fig. 3に臭化物、Fig. 4に沃化物の生成自由エネルギーの温度依存性を示す。臭化物、沃化物の熱力学関数は塩化物ほど調べられていないので、反応サイクルの検討に必要な数値は必ずしも入手できないが、概略の検討を行うには臭化物の自由エネルギーは塩化物のそれより約10kcal/g-atom、沃化物ではさらに10kcal/g-atomほど大きな値を用いればよい。

臭化物、沃化物も酸素酸塩を作るが、熱力学関数はほとんど知られていない。

3 多段熱化学分解法の構成

3.1 反応サイクル

水の多段熱化学分解の一般表式は次のように書くことができる：



ここでXY, X', Y'はサイクルを組立てるための補助物質である。まず(1)の反応において水を水素を含む化合物と酸素を含む化合物に変える。いわゆる加水分解反応である。この反応を使って水素または酸素を発生させることも可能である。水では水素-酸素の結合が強いので、換言すれば水が安定な物質なので、この結合をそれぞれ別の結合力の弱い元素との結合に変えて、水よりも安定性の小さい化合物に変えることが、この加水分解反応の意図である。(2)の水素発

生の反応では、水素を含む化合物を熱分解するか、あるいは適当な物質 Y' を使って水素を発生させる。(3)の酸素発生反応では、酸素を含む化合物を熱分解するか、適当な補助物質 X' を使って酸素を発生させる。(2)または(3)の反応で用いた補助物質 XX', YY' はもとの状態 XY, X', Y' に戻す必要があり、この操作が(4)の再生反応である。

水の熱化学分解プロセスは、大別すると上記のように4つの反応に分類されるが、実際には何を循環物質にするかで反応様式が変わる。

3.2 加水分解反応

多段熱化学分解プロセスの中で最も重要な反応であり、この反応の選択によってサイクルが決まるといっても過言ではない。次の3つのカテゴリーに分類できる。

(I) 金属、または金属酸化物と水蒸気との反応

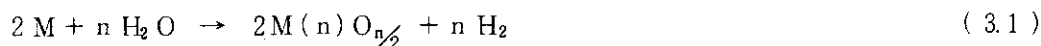
(II) 金属ハロゲン化物と水蒸気との反応

(III) ハロゲンと水蒸気との反応

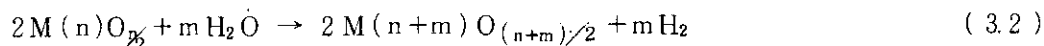
各カテゴリーについて以下に概略を述べる。

3.2.1 金属または金属酸化物と水蒸気との反応

この反応の一般式は次式で与えられる。



または



ここで M(n), M(n+m) の括弧内のローマ字 n, m は金属の原子価状態を示す。反応式からみられる通りに、金属または金属酸化物が酸化され、結果として水から酸素を引抜き、水素を発生することになる。(3.1), (3.2) の両式は酸化物の生成反応と水の分解反応の組合せからできていることがわかる。すなわち(3.1)式は次のように分解できる。



酸化物の生成反応の自由エネルギー変化は Fig. 1 に示してあるが、酸化物の値と水の値との差が(3.1), (3.2)の反応の自由エネルギー変化になる。

加水分解反応の自由エネルギー変化を表式化すると、(3.1)式では

$$\Delta G(3.1) = 2\Delta G_f(MO_{n/2}) + n\Delta G_f(H_2) - 2\Delta G_f(M) - n\Delta G_f(H_2O)$$

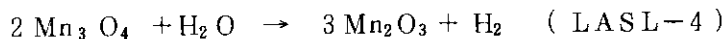
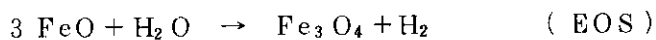
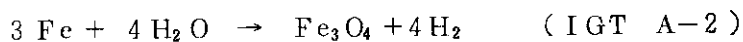
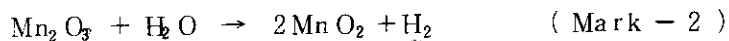
ここで $\Delta G_f(H_2)$, $\Delta G_f(M)$ は水素および金属の生成自由エネルギーであって、標準状態では零になる。(3.2)式では

$$\Delta G(3.2) = 2\Delta G_f(MO_{(n+m)/2}) + m\Delta G_f(H_2) - 2\Delta G_f(MO_{n/2}) - m\Delta G_f(H_2O)$$

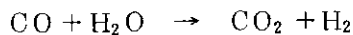
熱化学分解プロセスの作業条件の1つとして $-10 \leq \Delta G (\text{kcal/mol}) \leq 10$ があるので、これを適用すると

$$-10 \leq \Delta G (3.1) / 2, \text{ または } \Delta G (3.2) / 2 \leq 10 (\text{kcal/mol H}_2)$$

になる。Fig. 5は遷移金属のうちマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅と水蒸気との反応の自由エネルギー変化を示す。水と反応して水素を容易に発生するアルカリ金属、アルカリ土類金属は、反応の自由エネルギー変化が小さ過ぎて、図のエネルギー範囲からはみ出してしまふ。換言すると反応が一方的に進み、循環物質になりにくい。Fig. 5から加水分解用物質としてFe, FeO, Fe₃O₄, Co, Niが候補になる。今までに発表されたプロセスの中から、このカテゴリーに属する反応を探してみると、次の反応がある。



金属酸化物ではないが、水性ガス移行反応もこのカテゴリーに含めることができる。



3.2.2 金属ハロゲン化物と水蒸気との反応

この反応の生成物はハロゲン化水素と金属酸化物になるが、金属の酸化状態が高くなる場合には水素も発生する。水の水素-酸素の結合を水素-ハロゲンの結合に変え、水素の結合力を弱めることを狙いとする。298.15Kにおける水蒸気、塩化水素、臭化水素、沃化水素の水素1グラム原子当りの標準生成自由エネルギーを比較すると次のようになる：

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}) / 2 = -27.32 \text{ kcal/g-atom H}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{HCl}) = -22.77 \text{ kcal/g-atom H}$$

$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{HBr}) = -12.72 \text{ kcal/g-atom H}$$

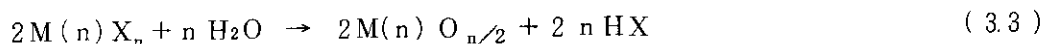
$$\Delta G_{f,298}^0 (\text{HI}) = 0.31 \text{ kcal/g-atom H}$$

これらの値からわかるように、酸素を塩素、臭素、沃素に変えると、それぞれ4.6, 14.6, 27.6 kcal/g-atom Hの自由エネルギーの変化分に相応して分解が容易になる。高温では生成自由エネルギーに変わるので、温度依存性をFig. 6に示した。

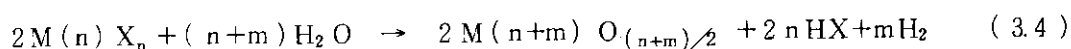
水の生成自由エネルギーは温度の上昇とともに増加するが、塩化水素では逆に減少し、900 K付近にて両者は等しくなる。それ以上の温度では塩化水素が水よりも安定になる。臭化水素、沃化水素の生成自由エネルギーの値は塩化水素の場合と同じように、温度の上昇とともに減少するが、1500 K以下の温度では水の値にまで低くならない。したがって、水との酸素の交換

反応, $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ を直接行うことが難かしい。

金属ハロゲン化物の加水分解反応の一般様式は (3.3), (3.4) 式で表わすことができる。金属の原子価状態が変わらない場合は



金属の酸化状態が変わる場合は



(3.4) 式の反応は一旦加水分解反応が (3.3) 式に従って起り, 次に生成した酸化物がさらに水を還元して水素を発生するという2段の反応に分けると理解しやすい。すなわち (3.3) + (3.2) \rightarrow (3.4) である。Fig. 7 はいくつかの金属ハロゲン化物の加水分解反応の自由エネルギー変化を示す。

3.2.3 ハロゲンと水蒸気との反応

一般式は (3.5) 式で与えられる。

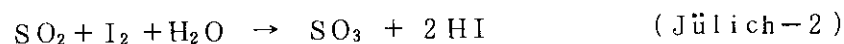
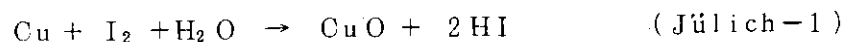
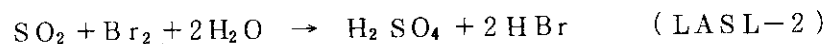


この反応は金属ハロゲン化物と水蒸気との反応の特殊な場合, すなわち金属が存在しない場合に相当する。Fig. 6 を見てもわかる通りに, ハロゲンの中で熱力学的に (3.5) 式が成立つ物質は塩素のみである。(3.5) 式は,



のようになる。この反応のエンタルピー変化は 298~1500K の間ではほぼ 14 kcal/mol Cl_2 であるが, 自由エネルギー変化は 298K における 9.1 kcal/mol から, 1200K においては -5.4 kcal/mol に減少する。900K 以上では $\Delta G < 0$ であるから, 反応の実行には 900K 以上の温度を使うとよい。逆反応は 19 世紀に英国の Deacon が工業的に塩化水素を塩素に変えるために用いた。このため Deacon プロセスとして知られている。(3.5') の反応は GM; Mark-3, 4, 6, 7; IGT の各プロセスに選ばれている。

臭素, 沃素の場合には反応がかなり左に偏よっているので, 1500K 程度の高温でも臭化水素, 沃化水素の生成は僅かである。反応の実行を容易にするため, 酸素の捕捉剤を加え, 生成酸素を単体としてではなく, 酸素の化合物として取出す。これによって, 反応の自由エネルギー変化は減少し, 平衡は右辺に寄るので, 水の分解が可能になる。次の各反応がプロセスに採用されている。



3.3 水素発生反応

水素を生成物とする反応は大別すると次の3つのカテゴリーに分類される。

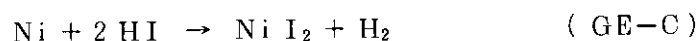
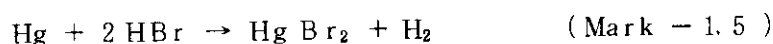
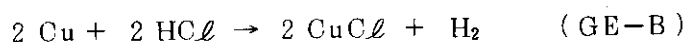
- (I) 金属, または金属塩と酸との反応
- (II) 金属, または金属塩と水蒸気との反応
- (III) 水素化合物の分解反応

3.3.1 金属または金属塩と酸との反応

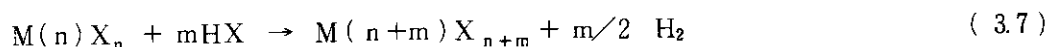
金属と酸の反応の一般式は次式で与えられる。



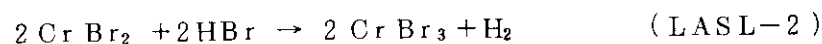
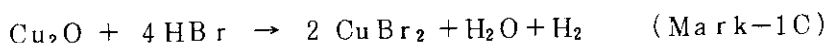
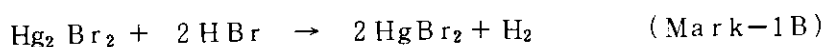
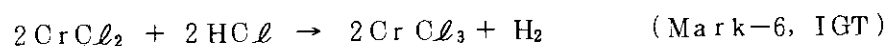
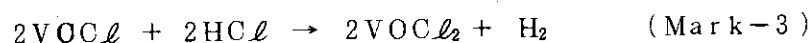
この反応は水溶液中では金属の単極電位が水素のそれより卑であれば水素を発生する。固・気相反応も容易に起る。反応の多くは発熱反応であり, 室温~500Kの比較的低い温度においても反応は進行する。次の反応が既存のプロセスに使われている。



金属塩と酸の反応の一般式は次のようになる。

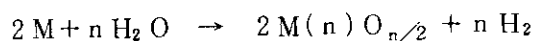


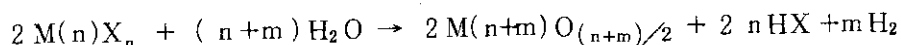
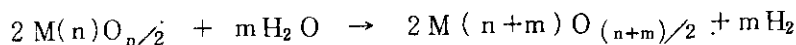
この反応では金属の酸化状態が高くなり, その酸化力によって水素イオンが水素ガスになる。したがって, この反応に使われる金属は複数原子価状態を持つ遷移金属に限られる。金属塩と酸の反応は容易に起るので, その組合せの数も多い。実際にプロセスに組み込まれた反応には次のものがある:



3.3.2 金属または金属塩と水蒸気との反応

いわゆる加水分解反応であって, すでに3.2.1, 3.2.2に述べた。一般式は次の通り:



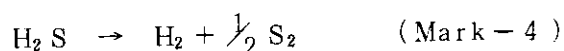


3.3.3 水素化合物の分解反応

分解反応の自由エネルギー変化が小さい物質は高温で解離する。



水素化合物は金属水素化物と狭義の水素化合物、いわゆるイオン結合性のハロゲン化水素に分けられる。水素化物は熱分解によって水素と金属に分離することは容易であるが、水から水素化物に作る事が難かしい。適当な化合物を見出すことができれば、利用価値の大きい反応になるが、一般的にいえることは水素化物にならないで、酸化物になる。狭義の水素化合物としてはハロゲン化水素、とくに沃化水素および硫化水素、アンモニア、メタンなどは解離反応を利用して水素を製造するのに適当な物質である。Fig. 6にはこれら化合物の生成自由エネルギーの温度依存性が示してある。沃化水素、硫化水素はともに任意の温度で水素を分離することが可能である。このカテゴリーに含まれ、既発表のプロセスに組込まれた反応には次のものがある。



3.4 酸素発生反応

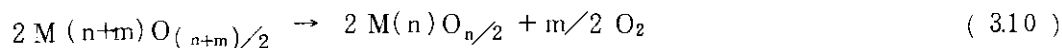
酸素を生成物とする化学反応は次のように分類できる。

(I) 酸素化合物の分解反応

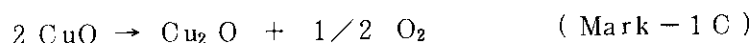
(II) 金属酸化物とハロゲンとの反応

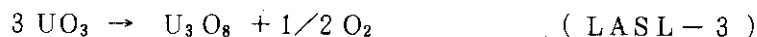
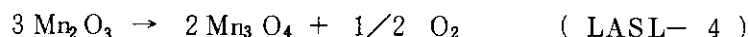
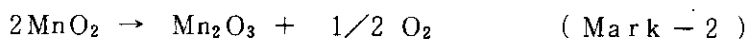
3.4.1 酸素化合物の分解反応

酸素化合物は金属酸化物と酸素酸塩に大別される。金属酸化物の分解反応は一般的に(3.9)(3.10)式で与えられる。



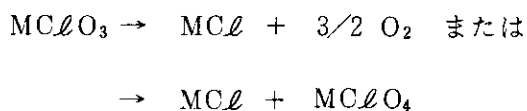
(3.9)式は酸化物の熱分解によって金属と酸素が生成する反応を示すが、Fig. 1からわかるように、該当する金属は銀と水銀に限られる。金属酸化物が高温にて分解して低次の酸化物になり、この過程で酸素を放出する反応は、遷移金属の酸化物に多くみられる。Fig. 1にはこれら酸化物の反応の自由エネルギー変化も示されている。既発表のプロセスに組込まれた金属酸化物の分解反応を探してみると、次の諸反応が見出される：



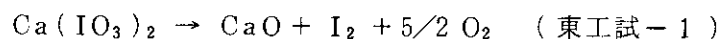
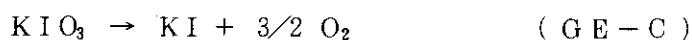


熱分解によって酸素を放出する酸素化合物の他の1つは酸素酸塩であって、ハロゲン、硫黄、窒素、燐、炭素などの酸素酸塩がこれに該当する。

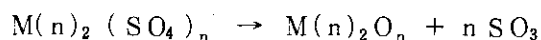
a) ハロゲンの酸素酸塩　ハロゲンは一般にアルカリ金属、またはアルカリ土類金属と次亜ハロゲン酸塩 $\text{M}(n)(\text{XO})_n$ 、亜ハロゲン酸塩 $\text{M}(n)(\text{XO}_2)_n$ 、ハロゲン酸塩 $\text{M}(n)(\text{XO}_3)_n$ 、過ハロゲン酸塩 $\text{M}(n)(\text{XO}_4)_n$ を作る、ここで $\text{M}(n)$ は原子価状態 n の金属、 X はハロゲンである。これらの塩は一般に加熱によって次のように分解する(M は $\text{M}(\text{I})$ を表わす)：



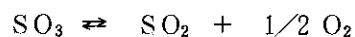
これらのうちで反応サイクルに使いやすい塩はハロゲン酸塩である。 $\text{MClO}_3 \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{MCl} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{MClO}_3$ の循環形式を用いる。ただこれら塩の熱力学関係が一般には知られていないので、熱力学的安定性を検討しにくいのが難点である。既に発表されたプロセスの中からこのカテゴリーに属するハロゲンの酸素酸塩を探してみると、次のようになる。



b) 硫酸塩　代表的な塩の分解圧をFig. 8に示す。比較的低温では硫酸塩は次のように熱分解するが、

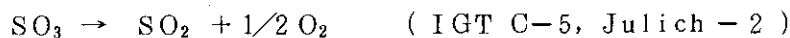
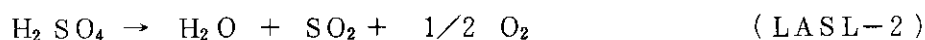
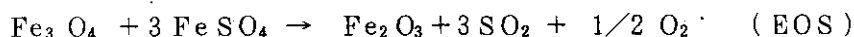


温度が高くなると SO_3 の解離が起り酸素を生じる：

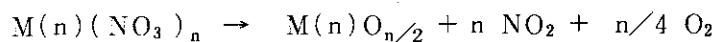


また原子価状態の低い金属の硫酸塩では、熱分解の過程で金属が酸化されて SO_2 を生じる。Fig. 8をみるとニッケル、コバルト、マンガンの硫酸塩は反応サイクルに使いやすいことがわかる。次の反応が既発表プロセスに使われている：





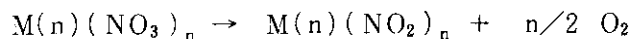
c) 硝酸塩 一般に次のように分解して酸化物になる：



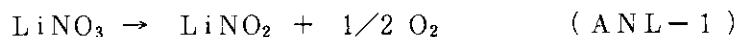
800K を越える高温ではNO₂ がさらにNO と酸素に解離する：



塩基性の強い金属の硝酸塩は塩基性の弱い金属の硝酸塩よりも安定である。アルカリとアルカリ土類の金属、銀の硝酸塩は熱分解によって600~900K の間において一旦亜硝酸塩になり、酸素を放出する。



従って硝酸塩→酸化物、硝酸塩→亜硝酸塩のいずれの反応でも酸素を放出するので、サイクルに使うことができる。次の反応がプロセスに使われている：



3.4.2 金属酸化物とハロゲンとの反応

生成熱の点では酸化物とハロゲン化物、中でもとくに塩化物との間に大きな差はみられないが、両者のエントロピーに差があるので、これを利用すると酸素の発生ができる。反応の一般式は次式で与えられる。

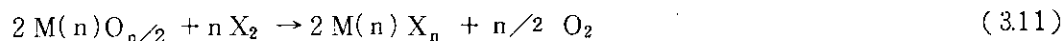
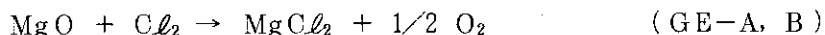
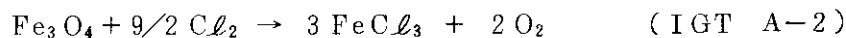
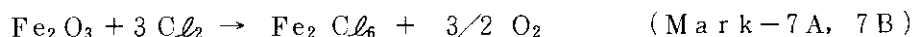
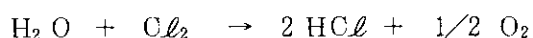


Fig. 9はこのカテゴリーに属する反応の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。図からニッケル、銅、マグネシウム、クロム、鉄の酸化物では塩素との反応によって酸素発生の可能性のあることがわかる。既発表のプロセスに組込まれた反応を調べてみると、次のようである：



金属酸化物ではないが、水蒸気と塩素の反応も、このカテゴリーに含めることができる。



4 三段反応を中心にしたプロセスの組立て

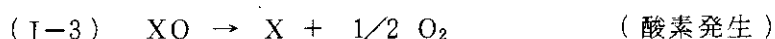
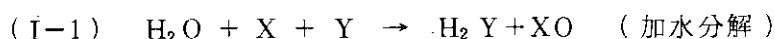
多段熱化学分解のプロセスを構成する反応数の最小は2である。Funk and Reinstromはその可能性を熱力学的に検討したが、適当な循環物質を見出すことができなかった。^{2,3)}

3段反応のサイクルでは、3つの反応が均等に水の分解熱を分担すると1反応当たり約20 kcalになるので、 $T\Delta S$ 項が正の大きな値を持ち、分解自由エネルギーの引下げに寄与すれば、各反応の ΔG を零に近づけることができる。すなわち、水の化学分解が可能になる。

代数的に化学反応式を組合せると、実行の可否は別として、幾つかの水分解のサイクルができる。三段反応のプロセスの一般表式を求め、三段反応が可能かどうか、何が循環物質になるかについて以下に検討する。

4.1 単機能型反応の組合せによるサイクル

三段反応のサイクルの構成を考えてみる。まず単純に3つの反応が加水分解、水素発生、酸素発生の役割を分担すると、サイクルは次の反応式で示される：



ここでX、Yは循環物質であるが、再生反応がないので、(I-2)、(I-3)の反応がこれを兼ねる。Xは酸素と結合するので、金属または酸化状態の低い化合物である。(I-3)反応の実行可能な条件は反応の自由エネルギー変化が0~10 kcalであるから、Fig. 1から金属としては銀、水銀、化合物としてはNO、SO₂、Mn₃O₄、CoO、Cu₂O、VO₂がXの候補として上げられる。Yは水素と結合し、反応(I-2)で分解してもとの状態に戻るので、Fig. 6から明らかのように、ハロゲンとしては沃素が、そのほか硫黄がこれに該当する。以上の物質を組合せると幾つかのプロセスを作ることができるが、既に発表されたプロセスについてこのカテゴリーに属するものを探してみると、次の3つのプロセスを見出すことができる。：

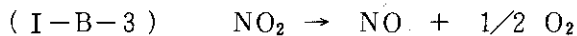
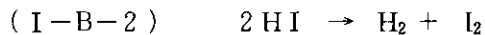
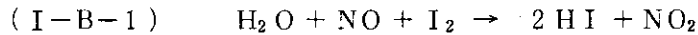
プロセス名	X	Y
ANL-1	LiNO ₂	I ₂
Jülich-1	Cu	I ₂
Jülich-2	SO ₂	I ₂

このほか、さきに述べた候補物質を使って新しい組合せを作るとつぎのプロセスができる。：

プロセス名	X	Y
I-A	Ag	I ₂

プロセス名	X	Y
I-B	NO	I ₂
I-C	Mn ₃ O ₄	I ₂
I-D	CoO	I ₂
I-E	Cu ₂ O	I ₂
I-F	VO ₂	I ₂

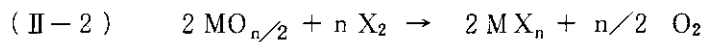
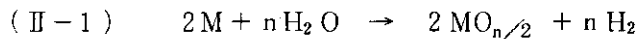
例へば (I-B) では



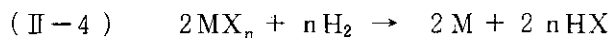
の反応サイクルになる。

4.2 金属による加水分解反応を含むサイクル

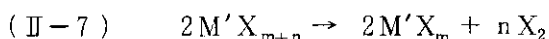
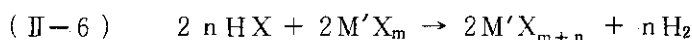
(3.1) 式の加水分解反応を基本にするサイクルが作れる。この反応では生成酸化物の金属の酸化状態がもとの状態よりも高いので、補助物質を使って原子価状態の引戻しと酸素発生を行う。サイクルは次のように組立てられる：



(II-1)ではMとしてニッケル、コバルト、鉄がある (Fig. 5 参照)。(II-2)の反応では金属酸化物としてCr₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, CuO, NiO などがあり、Xとしてはハロゲン、中でも塩素、臭素が適当である。(II-3)はハロゲン化物が金属とハロゲンに分解する反応であるが、Fig. 2を見る限りでは、かような化合物は存在しない。従ってこのサイクルを完成させるためには (II-3)が実行できるような補助反応を組込む必要がある。例へば水素を使うと (II-3)は次のようになる：

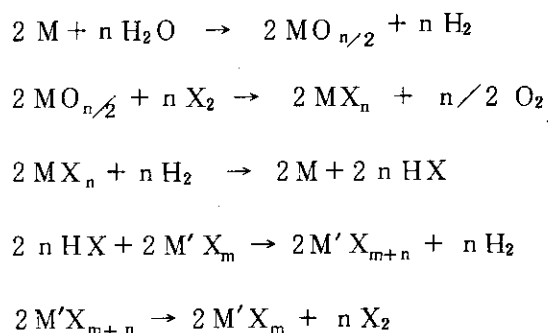


(II-5)反応が実際に起るのはXをハロゲンとすれば沃素になる。塩素、臭素の場合にはさらに補助物質が必要になる。すなわち、M'X_mを使うと



M'としてはバナジン、クロム、マンガン、鉄、銅などの遷移金属が適当である。

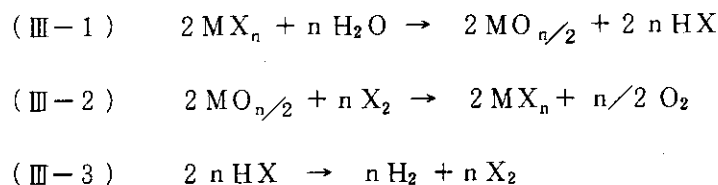
要約すると金属による加水分解反応を含むサイクルでは三段反応のサイクルを作ることが難しく、Xをハロゲンにすると、少くとも四段、または五段反応のサイクルになる：



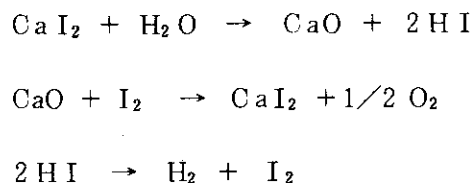
ここでXは塩素または臭素、Mは鉄、ニッケル、M'はバナジン、クロム、マンガン、鉄、銅になる。IGT A-2ではM、M'に鉄、Xに塩素を使ってサイクルを組立てた。

4.3 ハロゲン化物の加水分解反応を含むサイクル

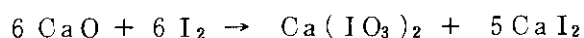
金属の酸化状態が変わらない場合、すなわち(3.3)式を使用すると反応サイクルは次のようになる：

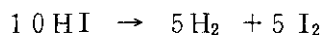
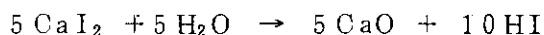
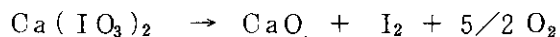


(III-1)では金属の原子価状態が変わることなく加水分解を起すので、これに該当する物質をFig. 7から探すと、CaBr₂、CaI₂、FeCl₂、NiCl₂、MgCl₂、MgBr₂などが見出される。(III-2)では次の反応が候補になる(Fig. 9参照)：MgO+Br₂；CaO+I₂；Cr₂O₃+3Cl₂；Fe₂O₃+3Cl₂；MgO+Cl₂；CuO+Cl₂；NiO+Cl₂；CaO+Br₂。(III-1)、(III-2)に共通する物質はCaBr₂、CaI₂、NiCl₂、MgCl₂、MgBr₂である。(III-3)はハロゲン化水素の解離反応であって、Fig. 6に見られるように、直接水素とハロゲンになる物質は沃化水素のみである。従って三段反応のサイクルを構成するためにはカルシウムと沃素の組合せ以外にないことがわかる。すなわち、

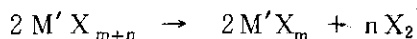
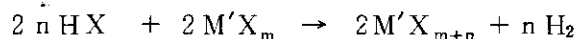
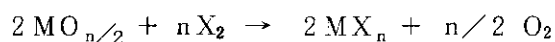
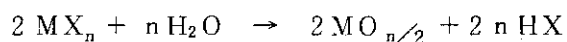


東京工業試験所の近藤ら¹²⁾は部分的に上のサイクルと異なるサイクルを用いて研究開発を進めている：

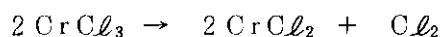
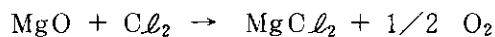
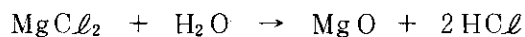




ハロゲンとして塩素，臭素を使うと(Ⅲ-3)の反応は実行できないので，前節 4.2 と同じように，二つの反応に分れ，結局四段反応のサイクルになる：

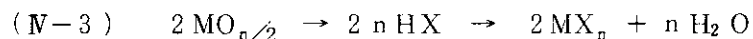
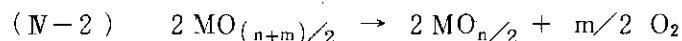
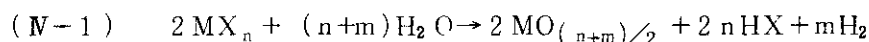


MX_n としては MgCl_2 ， MgBr_2 ， CaBr_2 ， NiCl_2 があり， M' としてはバナジウム，クロム，マンガン，鉄，銅などが候補になる。1例として $\text{M} \equiv \text{Mg}$ ， $\text{M}' \equiv \text{Cr}$ ， $\text{X} = \text{Cl}$ とすれば

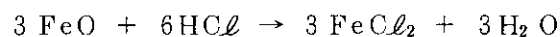
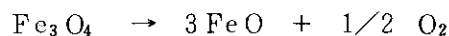
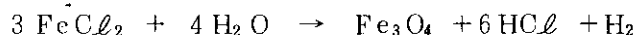


になる。

ハロゲン化物の加水分解時に，金属の酸化状態が変わる場合には，反応サイクルは次のようになる：

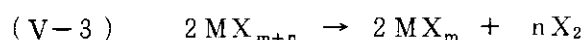
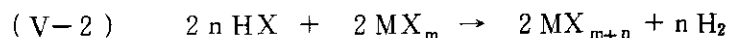
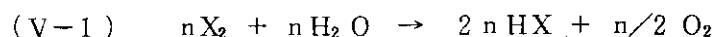


(V-1)の反応物質をFig. 7から探すと， FeCl_2 がこれに相当する。(V-2)の反応が成立する物質はFig. 1から Mn_2O_3 ， Co_3O_4 ， CuO ， V_2O_5 ， Mn_3O_4 ， Fe_2O_3 になる。(V-3)は(Ⅲ-1)の逆反応であるから，候補物質は(Ⅲ-1)の場合と同じものが使える：すなわち， CaBr_2 ， CaI_2 ， FeCl_2 ， NiCl_2 ， MgCl_2 ， MgBr_2 である。3つの反応に共通な金属は鉄のみであって，反応サイクルは次のようになる：

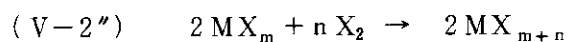


4.4 ハロゲンと水蒸気の反応

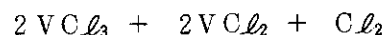
加水分解によって直接酸素を発生し、生成したハロゲン化水素を補助物質を使って水素とハロゲンに分解する。反応サイクルは次の通り：



(V-1)反応の実行が可能なハロゲンは塩素のみであって、臭素、沃素ではさらに補助物質が必要になる。(V-2)、(V-3)の反応はすでに(II-6)、(II-7)の反応として簡単に触れたが、 $X=Cl$ の場合についてさらにここで検討してみる。(V-2)は次の2つの反応に分解できる。



(V-2')は塩化水素の分解反応であり、(V-2'')は塩化物の生成反応である。Fig. 2において、塩化水素の生成自由エネルギー曲線と塩化物の生成自由エネルギー曲線の交わる点は、(V-2)式の自由エネルギー変化が零になる温度である。したがって(V-2)式を満足する物質 MX_m は VCl_2 , $CrCl_2$, Cu , Ni , Fe ということになる。(V-3)は(V-2)の反応で生成した酸化状態の高い塩化物の分解反応であって、この反応の起る物質をFig. 2から探すと Fe_2Cl_2 , $CuCl_2$, VCl_3 , $CrCl_3$ がこれに相当する。したがって(V-2)、(V-3)に共通する物質は VCl_2-VCl_3 , $CrCl_2-CrCl_3$ 系になる。バナジウムを使用する反応サイクルは次のようになる：



$M=Cr$ の場合はIGTプロセスとしてすでに知られている。

あ と が き

核熱を利用して水を水素と酸素に分解する方法は、多段熱化学分解法とも呼ばれているが、この方法に関する研究開発は我国においても原研をはじめ大学、国立研究・試験所において取り上げられ、とくにサンシャイン計画の発足とともに加速化されてきた。この方法の可能性は原理的に証明されているものの、循環補助物質を何にするかの選択方針いわゆる指導原理がないために、それぞれの研究者が最も適すると思う物質を選んで、水分解サイクルの組立てと実験を行っている。何十かの元素とその組合せから生じる何百かの化合物の中から幾つかの物質を選んでプロセスを作るのであるから、今までの化学の方法とは異なる設計の要素を含んだかなり難かしい命題になる。

プロセスの発見に多くの方法があろうが、その一つの方法として、この報告では多段熱化学分解法の最小の反応数として三段反応のサイクルを取り上げて、これについて一般式を求め、さらに反応サイクルを見出すことを試みた。一般式が与えられれば、自ずから反応サイクルが見付き、最も適したプロセスの完成につながるからである。その結果として幾つかの反応サイクルを提案することができた。

この研究を進めるにあたり、当研究所の「水素エネルギー利用研究会」の各委員、とくに上田隆三理事、辻村重男原子炉化学部長、佐藤章一副主任研究員；東京大学工学部応用化学系教室において行っている「水素エネルギー懇談会」の各委員；笹木和雄教授、吉田邦男助教授、佐々木行美教授（理学部化学科）、東京工業試験所第三部水田進、第六部土器屋正之、電子技術総合研究所中村卓の各主任研究官に多くの有益な助言を頂いた。厚くお祈りを申し上げます。

文 献

- 1) 総説、解説が数多く発表されている。例へば
 - (a) 上田、田川、佐藤、安野、大野、前田、核エネルギーを利用した水からの水素製造法、JAERI-M 5642 (1974)
 - (b) 田川、原子力を利用した水素製造技術の開発 I - 水の多段熱化学分解法 -、水素エネルギーシステムの開発 (太田編)、フジインターナショナル (1974)
- 2) J. E. Funk and R. M. Reinstrom, TID-20441 (Vol. 2) (Suppl. A) (1964)
- 3) J. E. Funk and R. M. Reinstrom, I & EC Proces Design and Develop., 5 (1966) 336.
- 4) EURATOM, Joint Nuclear Research Centre, Ispra- Italy Hydrogen

- Production from Water Using Nuclear Heat (Progress Report), EUR 4776e(1972), EUR4955e(1973), EUR5059e(1974)
- 5) 増子, 高橋, 溶融塩, 17(1974)285.
 - 6) 亀山, 吉田, 国井, 化学工学論文集, 5 (1975) 541.
 - 7) F. D. Rossini et al., Selected Values of Chemical Thermochemical Properties, Part I, Tables, NBS Circular 500-Part I (1961)
 - 8) O. Kubaschewski, E. L. Evans, and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 4th Ed. Pergamon (1967): 翻訳, 金属熱化学(丹羽, 横川, 中村訳), 産業図書(1968)
 - 9) D. R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed. US Department of Commerce, NSRDS-NBS37 (1971)
 - 10) I. Barin and O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag (1973)
 - 11) C. T. Lynch (Ed), Handbook of Materials Science, CRC Press (1974).
 - 12) 近藤, 水田, 熊谷, 藤井, 新しいエネルギーとしての水素および火薬(東工試研究成果発表会資料), 技術資料No.82, P 1, 日本産業技術振興協会(1975).

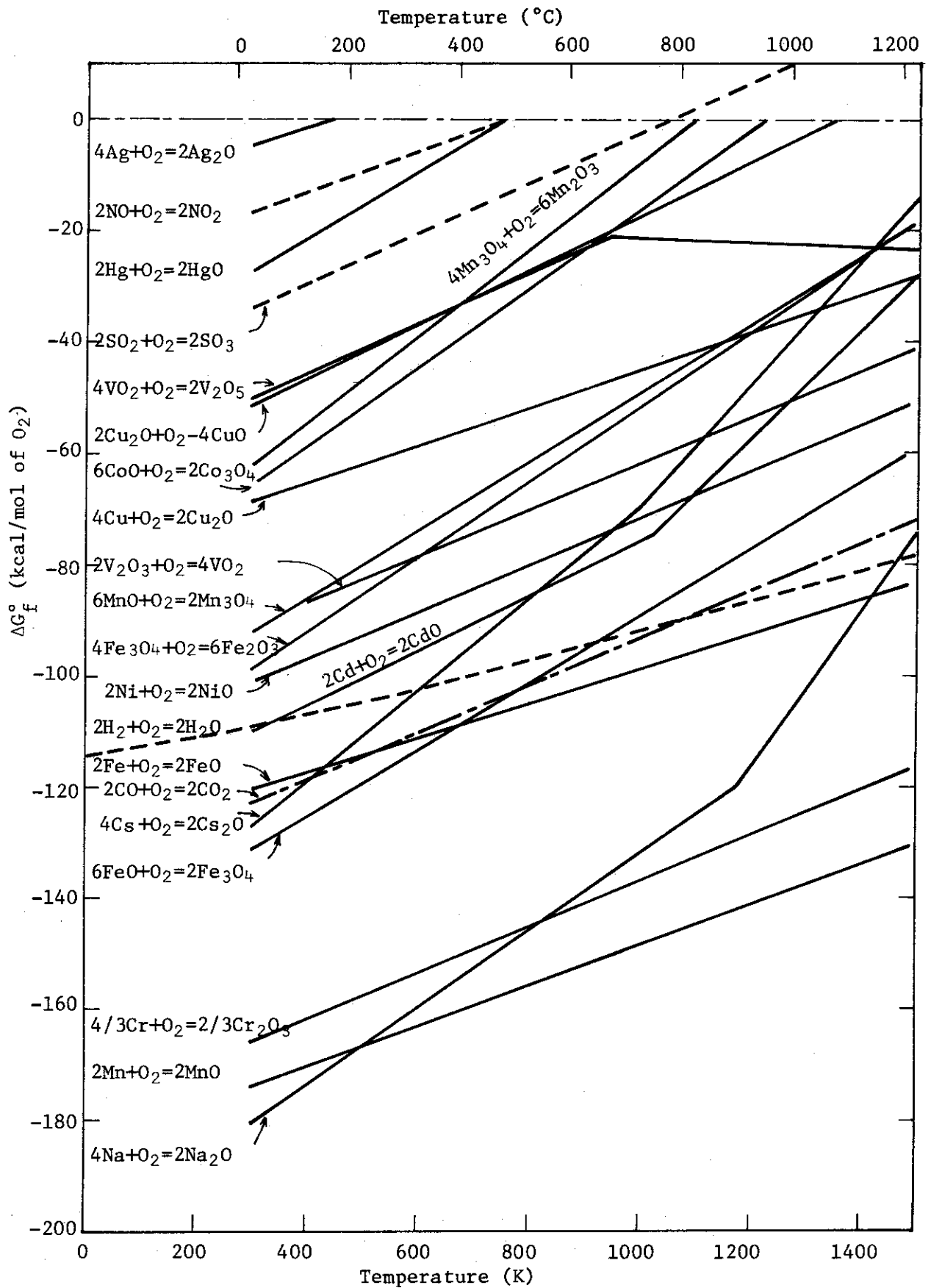


Fig. 1 Free energies for formation of oxides

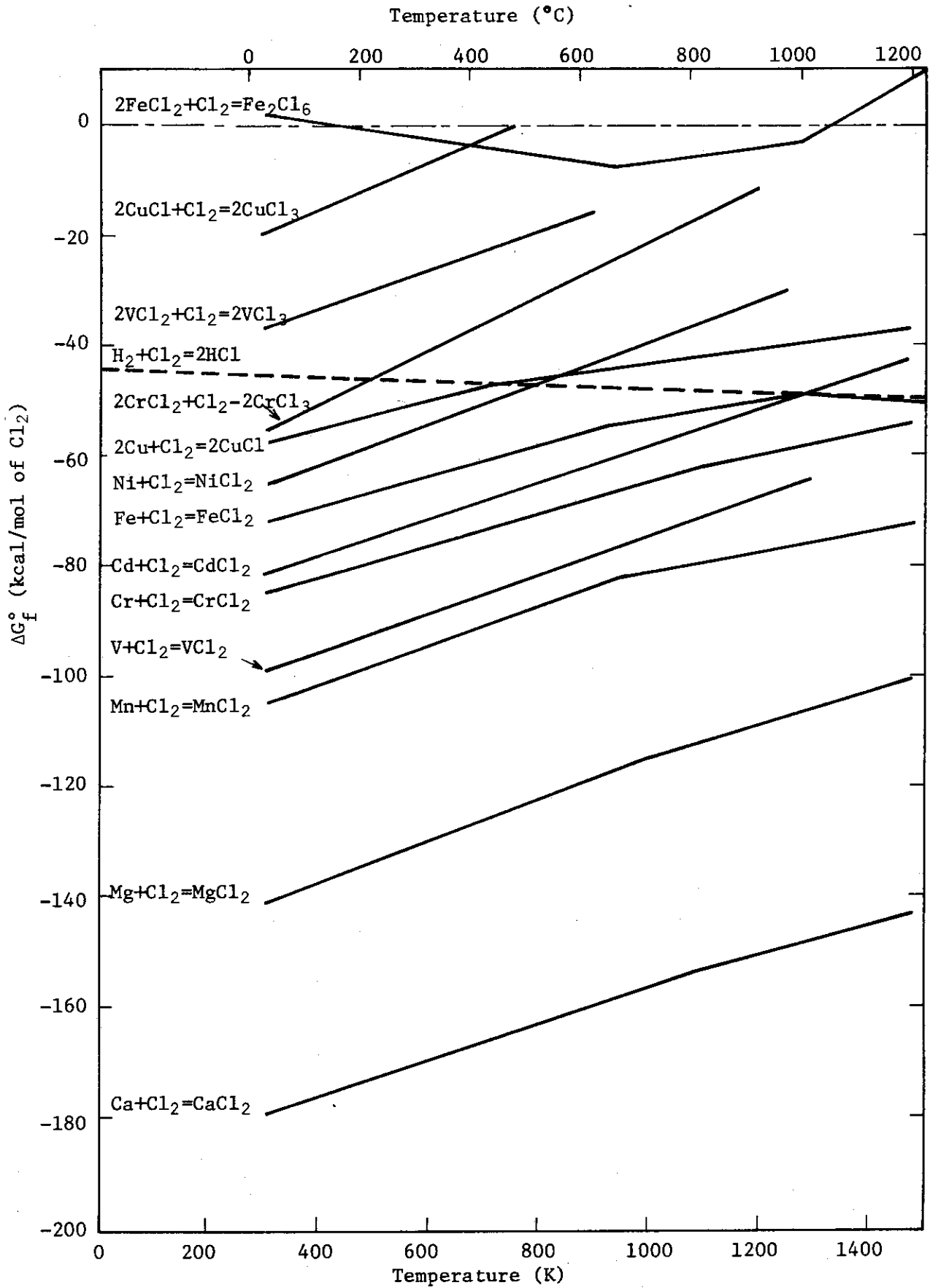


Fig. 2 Free energies for formation of chlorides

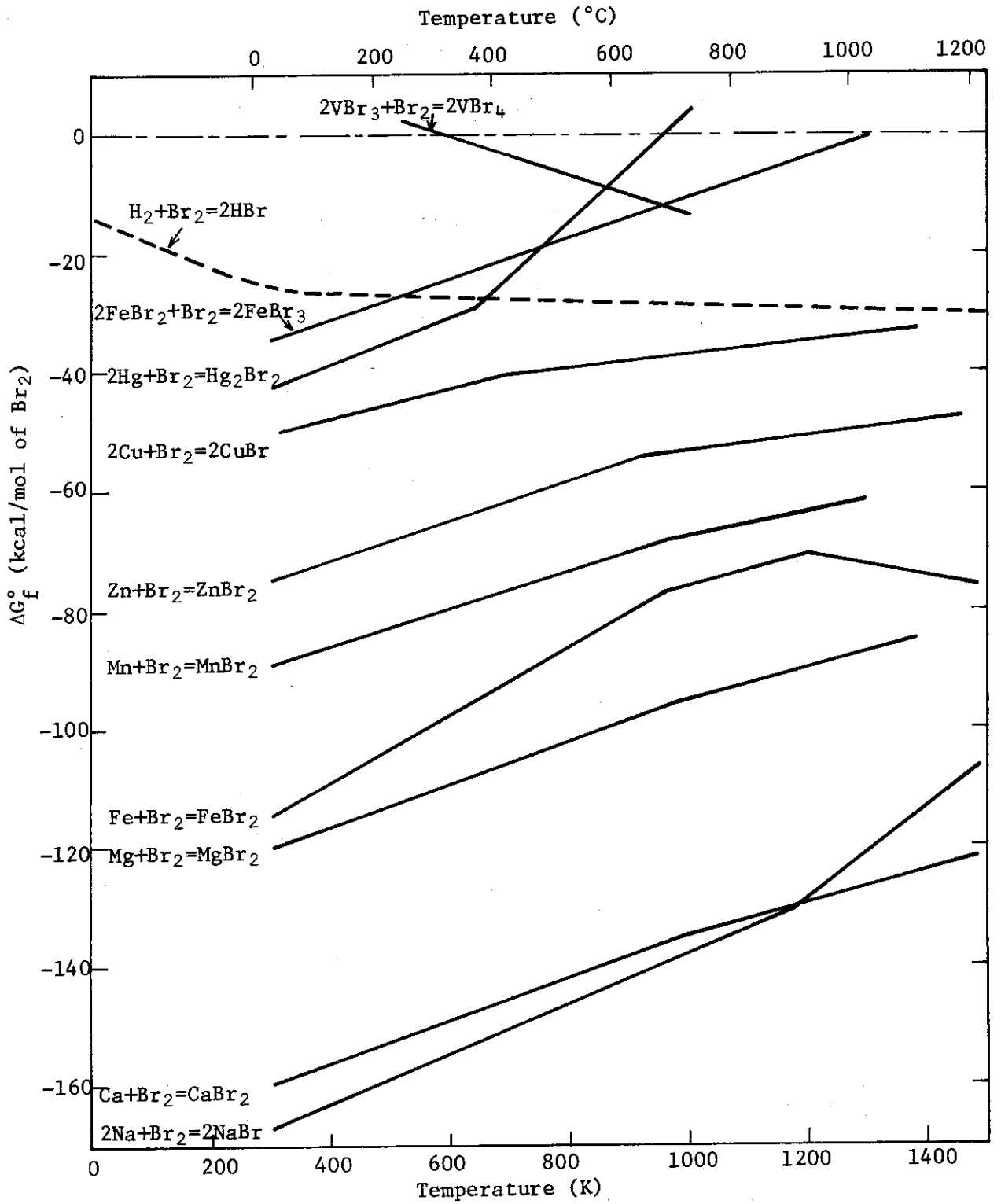


Fig. 3 Free energies for formation of bromides

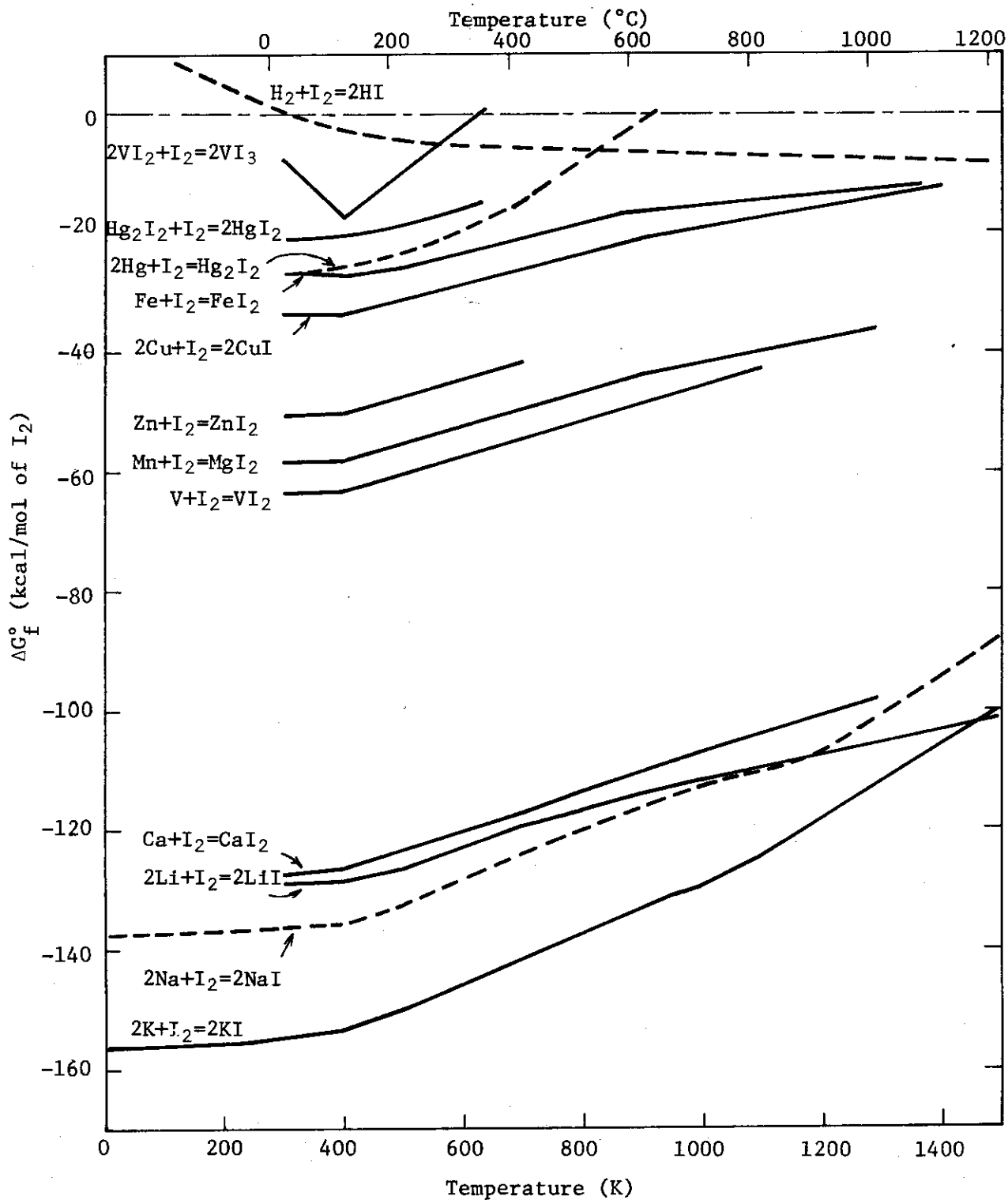


Fig. 4 Free energies for formation of iodides

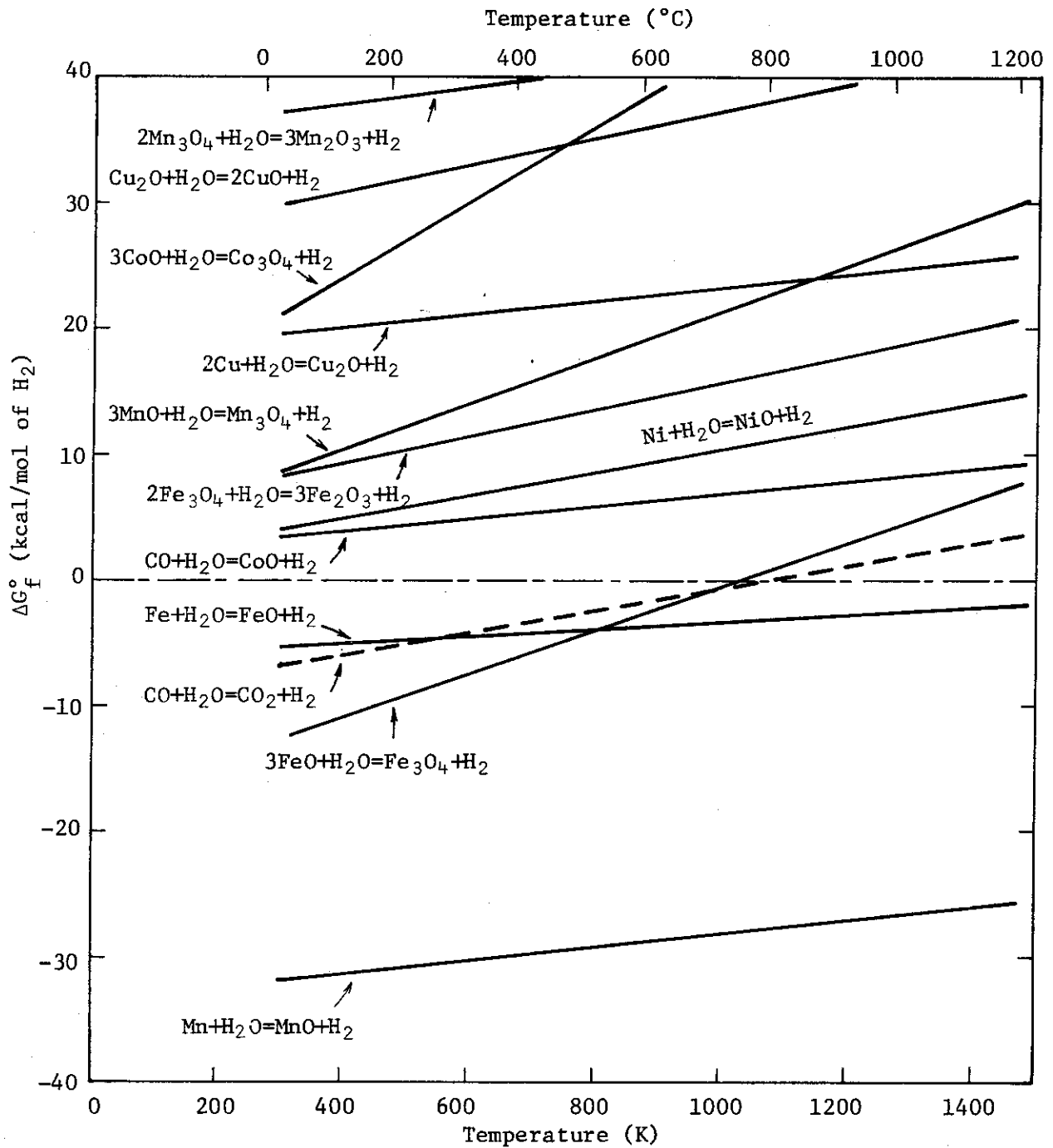


Fig. 5 Free energy changes for reactions of metals or their oxides with water

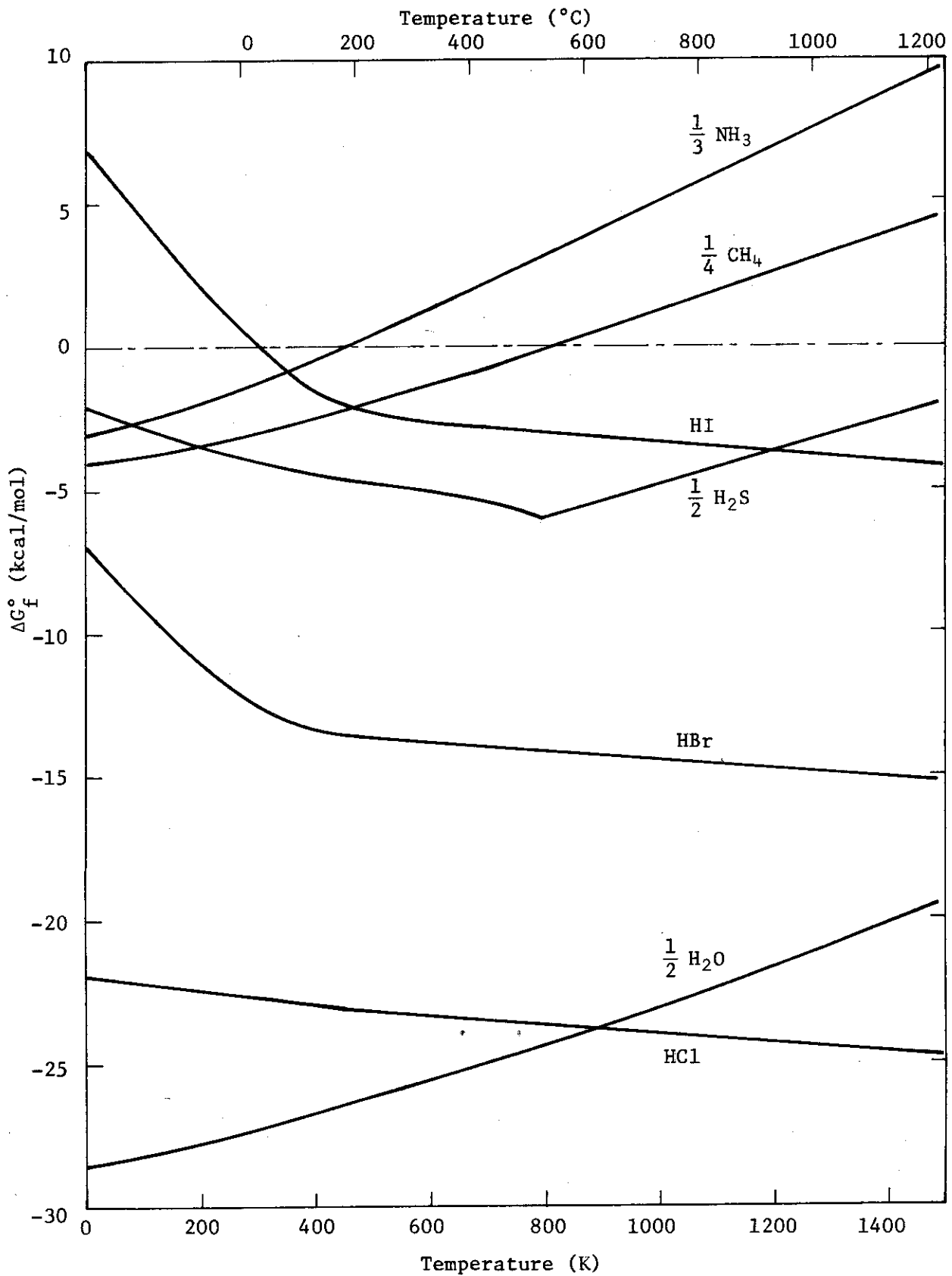


Fig. 6 Free energies for formation of hydrogen compounds

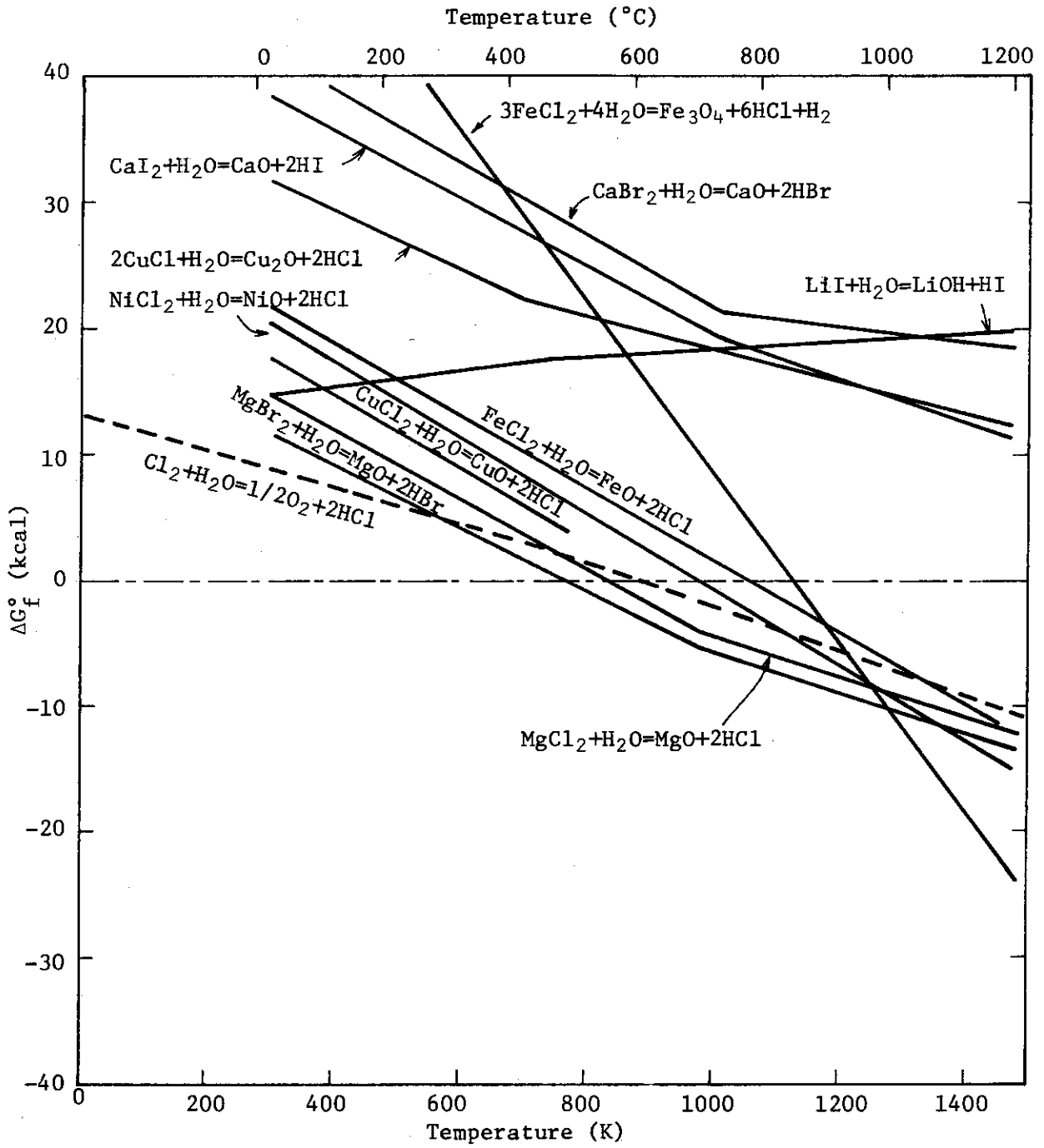


Fig. 7 Free energy changes for reactions of halides with water

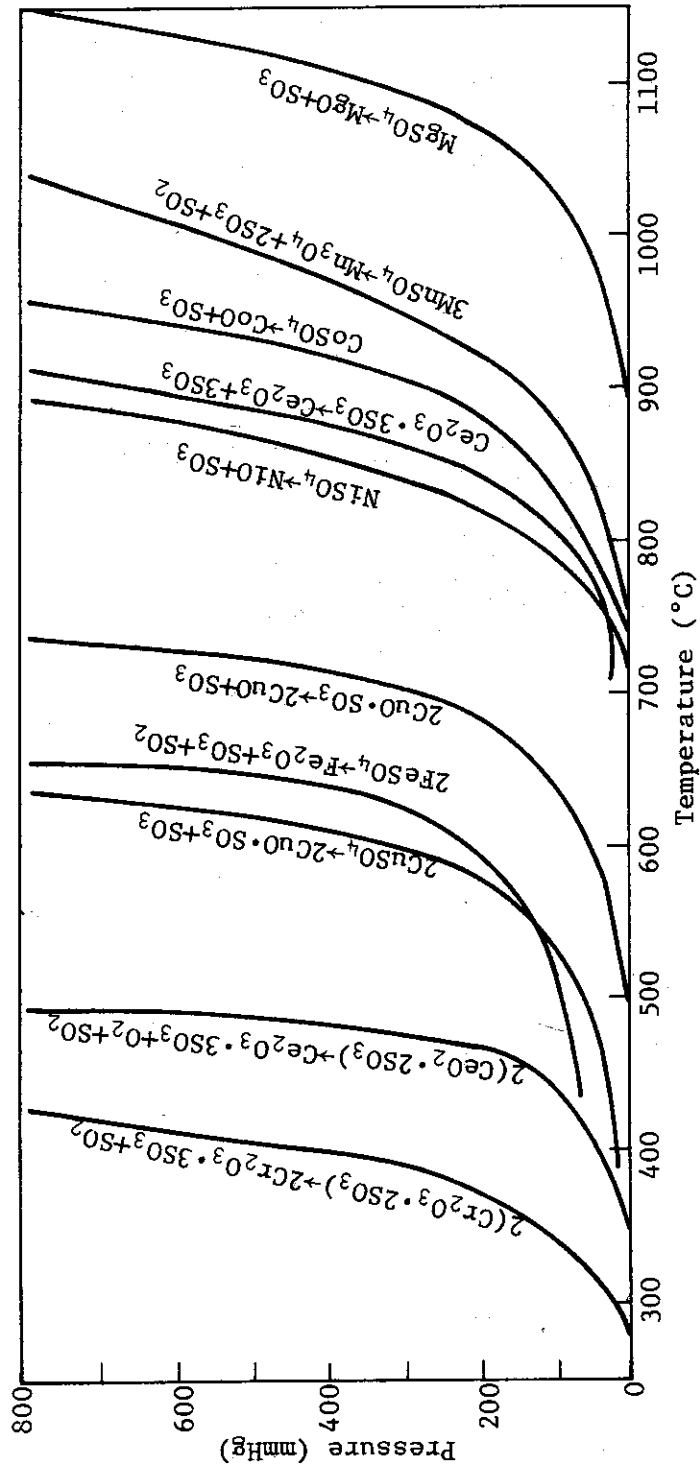


Fig. 8 Decomposition pressures of sulfates as a function of temperature

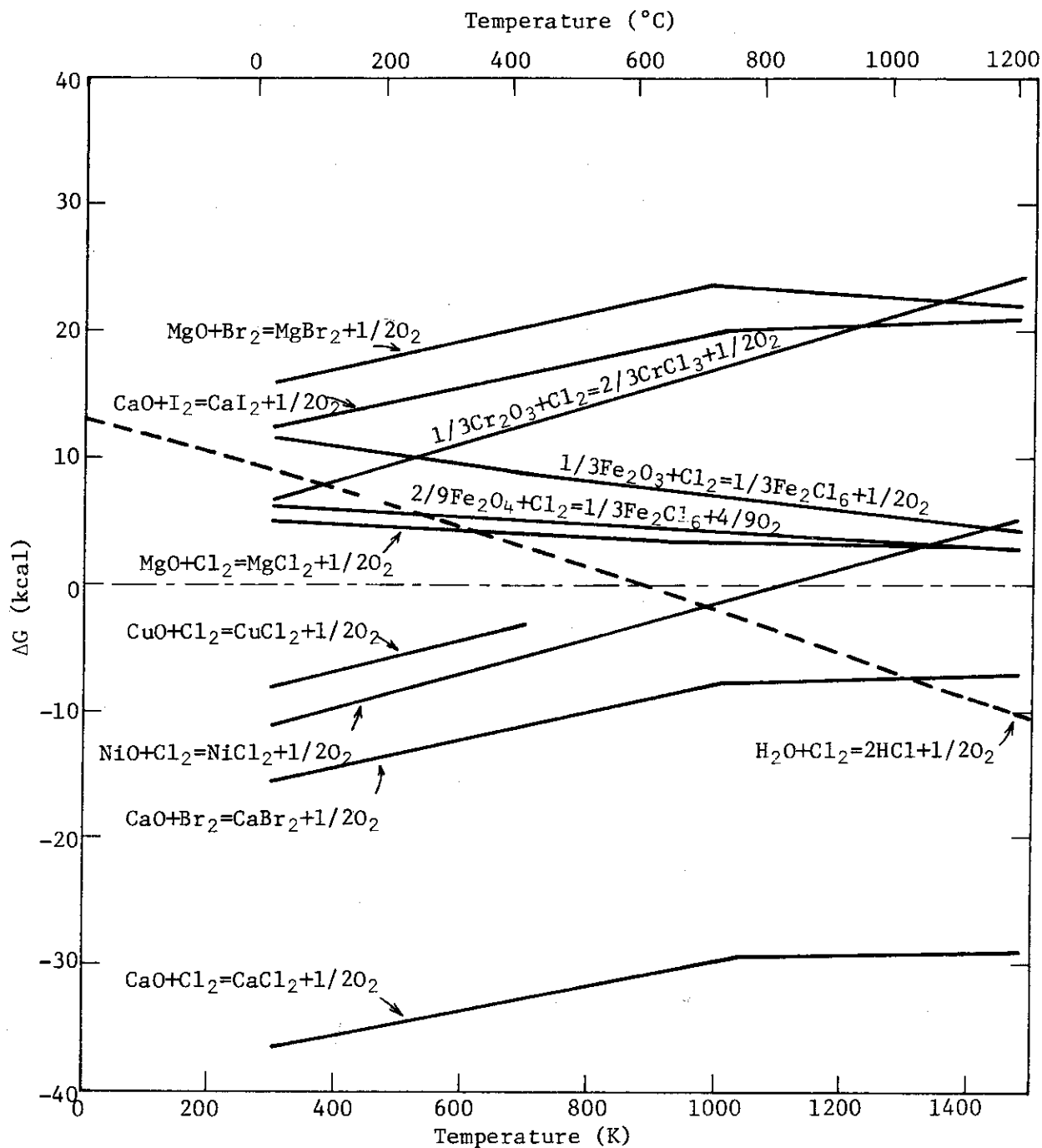


Fig. 9 Free energy changes for reactions of oxides with halogen

Appendix

Multi-thermochemical process of water splitting

Process	Chemical Reactions	Multiplicity of reaction	Thermodynamic Properties of Reactions				
			Temperature (°C)	H_{298}^0 (kcal)	S_{298}^0 (e.u.)	G_{298}^0 (kcal)	G_{298}^0 (kcal)
GM Funk, Reinstrom, TID-20441 (Vol 2) (Suppl. A) (1964)	1. $H_2O(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$		727	13.67	15.33	9.10	-2.05
	2. $2VCl_2(s) + 2HCl(g) \rightarrow 2VCl_3(s) + H_2(g)$		25	-13.88	-41.82	-0.46	-0.46
	3. $4VCl_3(s) \rightarrow 2VCl_4(g) + 2VCl_2(s)$		727	-	-	-	-5.25
	4. $2VCl_4(l) \rightarrow 2VCl_3(s) + Cl_2(g)$		25	-1.60	9.89	-4.21	-4.21
Mark I EUR4776e(1972), 4955e(1973), 5059e(1974)	1. $CaBr_2(s) + 2H_2O(g) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + 2HBr(g)$		730	23.78	-8.14	26.31	31.94
	2. $2HBr(aq) + Hg(l) \rightarrow HgBr_2(aq) + H_2(g)$		200	-0.02	-	-	-
	3. $HgBr_2(s) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaBr_2(s) + HgO(s) + H_2O(g)$		200	35.52	34.40	25.27	19.24
	4. $HgO(s) \rightarrow Hg(g) + 1/2O_2(g)$		600	36.22	49.10	21.58	-6.65
Mark IB	1. $CaBr_2(s) + 2H_2O(g) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + 2HBr(g)$		730	23.78	-8.14	26.31	31.94
	2. $2HBr(aq) + Hg_2Br_2(s) \rightarrow 2HgBr_2(s) + H_2(g)$		120	26.22	23.15	19.12	17.12
	3. $HgBr_2(s) + Hg(l) \rightarrow Hg_2Br_2(s)$		120	-8.92	8.31	-6.34	-5.65
	4. $HgBr_2(s) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaBr_2(s) + HgO(s) + H_2O(g)$		200	35.52	34.40	25.27	19.24
	5. $HgO(s) \rightarrow Hg(g) + 1/2O_2(g)$		600	36.22	49.10	21.58	-6.65
Mark IC	1. $CaBr_2(s) + 2H_2O(g) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + 2HBr(g)$		730	23.78	8.14	26.31	31.94
	2. $2HBr(aq) + 1/2Cu_2O(s) \rightarrow CuBr_2(aq) + 1/2H_2O(l) + 1/2H_2(g)$		100	1.56	-	-	-
	3. $CuBr_2(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow CuO(s) + CaBr_2(aq) + H_2O(l)$		100	-11.31	-	-	-
	4. $CuO(s) \rightarrow 1/2Cu_2O(s) + 1/4O_2(g)$		900	17.18	12.91	13.90	2.47
Mark IS	1. $SrBr_2(s) + H_2O(g) \rightarrow SrO(s) + 2HBr(g)$		800	70.48	28.97	61.84	39.40
	2. $2HBr(g) + Hg(l) \rightarrow HgBr_2(s) + H_2(g)$		200	-23.18	-41.45	-10.93	-3.57
	3. $SrO(s) + HgBr_2(s) \rightarrow SrBr_2(s) + Hg(g) + 1/2O_2(g)$		500	25.04	46.39	11.21	-10.83
Mark 2	1. $Mn_2O_3(s) + 4NaOH(l) \rightarrow 2Na_2O \cdot MnO_2(s) + H_2O(g) + H_2(g)$		800	131.06	48.52	116.59	78.99
	2. $2Na_2O \cdot MnO_2(s) + H_2O(g) \rightarrow 4NaOH(aq) + 2MnO_2(s)$		200	-113.52	20.63	-107.34	-105.83
	3. $2MnO_2(s) \rightarrow Mn_2O_3(s) + 1/2O_2(g)$		600	20.30	25.50	12.70	-1.96

Mark 2C	1. $Mn_2O_3(s) + 2Na_2CO_3(s) \rightarrow 2Na_2O \cdot MnO_2(s) + CO_2(g) + CO(g)$	850	201.03	67.16	181.01	125.61
	2. $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$	500	-9.83	-10.14	-6.81	-1.99
	3. $2Na_2O \cdot MnO_2(s) + nH_2O(l) + 2CO_2(g) \rightarrow 2Na_2CO_3(aq) + 2MnO_2(s)$	100	-164.90	-	-	-
	4. $2MnO_2(s) \rightarrow Mn_2O_3(s) + 1/2O_2(g)$	600	20.30	25.50	12.70	-1.96
Mark 3	1. $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	3.25
	2. $2HCl(g) + 2VOCl(s) \rightarrow 2VOCl_2(s) + H_2(g)$	170	12.12	-39.02	23.75	29.41
	3. $4VOCl_2(s) \rightarrow 2VOCl(s) + 2VOCl_3(g)$	600	25.35	-	-	-15.71
	4. $2VOCl_3(g) \rightarrow 2VOCl_2(s) + Cl_2(g)$	200	24.40	-	-	-
Mark 4	1. $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	3.25
	2. $2HCl(g) + S(s) + 2FeCl_2(s) \rightarrow H_2S(g) + 2FeCl_3(s)$	100	8.70	-40.5	20.45	23.21
	3. $H_2S(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2S_2(g)$	800	4.82	-10.30	7.89	8.95
	4. $2FeCl_3(g) \rightarrow 2FeCl_2(s) + Cl_2(g)$	420	-42.00	-53.99	-25.52	-4.58
Mark 5	1. $CaBr_2(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + 2HBr(g)$	600	7.38	-10.09	10.48	16.19
	2. $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	900	43.50	38.36	31.12	-2.50
	3. $2HBr(g) + Hg(l) \rightarrow HgBr_2(s) + H_2(g)$	200	-23.18	-41.45	-10.93	-3.57
	4. $HgBr_2(s) + CaO(s) + nH_2O(l) \rightarrow CaBr_2(aq) + HgO(s)$	200	-16.85	-7.61	-14.55	-3.25
	5. $HgO(s) \rightarrow Hg(g) + 1/2O_2(g)$	600	36.22	49.10	21.58	-6.65
Mark 6	1. $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	-2.79
	2. $2HCl(g) + 2CrCl_2(s) \rightarrow 2CrCl_3(s) + H_2(g)$	170	-35.96	-52.82	-20.16	-12.56
	3. $2CrCl_3(s) + 2FeCl_2(s) \rightarrow 2CrCl_2(s) + 2FeCl_3(g)$	700	61.04	51.04	45.81	11.37
	4. $2FeCl_3(g) \rightarrow 2FeCl_2(s) + Cl_2(g)$	350	-42.00	-53.99	-25.52	-8.36
Mark 6C	1. $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	-2.79
	2. $2HCl(g) + 2CrCl_2(s) \rightarrow 2CrCl_3(s) + H_2(g)$	170	-35.96	-52.82	-20.16	-12.56
	3. $2CrCl_3(s) + 2FeCl_2(s) \rightarrow 2CrCl_2(s) + 2FeCl_3(g)$	700	61.04	51.04	45.81	11.37
	4. $2FeCl_3(s) + 2CuCl(s) \rightarrow 2FeCl_2(s) + 2CuCl_2(s)$	150	-2.54	-0.29	-2.45	-2.43
	5. $2CuCl_2(s) \rightarrow 2CuCl(l) + Cl_2(g)$	500	32.40	43.23	19.50	-2.88

Mark 7 C. Hardy-Grena, EUR 4958f (1973)	1. $6\text{FeCl}_2(\text{s})+8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{q})+2\text{H}_2(\text{g})$	2	650	76.34	67.69	55.54	13.86
	2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+1/20_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	3	350	-55.50	-30.00	-46.50	-36.81
	3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+18\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_3(\text{s})+9\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	3	120	-38.14	-85.84	-12.55	-4.39
	4. $6\text{FeCl}_3(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_2(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g})$	3	420	-6.60	-17.86	-1.81	2.86
	5. $3\text{Cl}_2(\text{g})+3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 6\text{HCl}(\text{g})+3/20_2(\text{g})$	3	800	13.67	15.34	9.10	-3.25
Mark 7A	1. $6\text{FeCl}_2(\text{s})+8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$	3	650	76.34	67.69	55.54	13.86
	2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+1/20_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	350	-55.50	-30.00	-46.50	-36.81	
	3. $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 4\text{FeCl}_3(\text{s})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	2	120	-35.09	-85.40	-9.63	-1.00
	4. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{FeCl}_3(\text{g})+3/20_2(\text{g})$	1000	76.30	57.19	59.25	8.61	
	5. $6\text{FeCl}_3(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_2(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g})$	3	420	-42.00	-53.99	-25.52	-4.58
Mark 7B	1. $6\text{FeCl}_2(\text{s})+8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$	2	650	76.34	67.69	55.54	13.86
	2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+1/20_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	350	-55.50	-30.00	-46.50	-36.81	
	3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})+9\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_3(\text{g})+9/20_2(\text{g})$	3	1000	76.30	57.19	59.25	8.61
	4. $6\text{FeCl}_3(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_2(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g})$	6	420	-42.00	-53.99	-25.52	-4.58
	5. $12\text{HCl}(\text{g})+30_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{Cl}_2(\text{g})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	6	400	-13.67	-15.34	-9.10	-3.35
Mark 8	1. $6\text{MnCl}_2(\text{s})+8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$	2	700	113.34	69.99	92.44	45.23
	2. $3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 6\text{MnCl}_2(\text{aq})+3\text{MnO}_2(\text{s})+6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	3	100	-105.50	-	-	-
	3. $3\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})+0_2(\text{g})$	900	42.10	46.40	28.20	-12.34	
Mark 9	1. $6\text{FeCl}_2(\text{s})+8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+12\text{HCl}(\text{g})+2\text{H}_2(\text{g})$	2	150	76.34	17.69	55.54	13.86
	2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g})+12\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_3(\text{s})+6\text{H}_2\text{O}(\text{g})+0_2(\text{g})$	150-200	-128.88	-241.50	-56.88	-26.73	
	3. $6\text{FeCl}_3(\text{g}) \rightarrow 6\text{FeCl}_2(\text{s})+3\text{Cl}_2(\text{g})$	3	420	-6.60	-17.86	-1.81	2.84
GE-Agnes R.H.Wentorf, Jr., R.H.Hanneman, GE Co., Rep. No.73 CRD222 (1973)	1. $3\text{FeCl}_2(\text{s})+4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+6\text{HCl}(\text{g})+\text{H}_2(\text{g})$	450-750	96.32	67.69	55.55	27.37	
	2. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+8\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq})+2\text{FeCl}_3(\text{aq})+4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	100-110	-42.92	-	-	-	
	3. $2\text{FeCl}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{FeCl}_2(\text{s})+\text{Cl}_2(\text{g})$	300	-6.60	-17.86	-1.81	1.23	
	4. $\text{Cl}_2(\text{g})+\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})+1/20_2(\text{g})$	50-90	37.78	-	-	-	
	5. $\text{MgCl}_2(\text{s})+2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})+2\text{HCl}(\text{g})$	350	3.87	-7.29	6.04	8.41	

Ge-Beulah	1. $2\text{Cu}(s) + 2\text{HCl}(g) \rightarrow 2\text{CuCl}(s) + \text{H}_2(g)$	100	-20.27	-30.14	-11.26	-9.03
	2. $4\text{CuCl}(aq) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(aq) + 2\text{Cu}(s)$	30-100	-7.80	-	-	-
	3. $2\text{CuCl}_2(s) \rightarrow 2\text{CuCl}(l) + \text{Cl}_2(g)$	500-600	34.00	45.43	20.40	-1.12
	4. $\text{Cl}_2(g) + \text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightarrow \text{MgCl}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 1/2\text{O}_2(g)$	80	-37.78	-	-	-
	5. $\text{MgCl}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HCl}(g)$	350	3.87	-7.28	6.04	8.41
GE-Catherine	1. $3\text{I}_2(l) + 6\text{LiOH}(aq) \rightarrow 5\text{LiI}(s) + \text{LiIO}_3(s) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$	100-190	47.05	40.80	33.88	30.0
	2. $\text{LiIO}_3(aq) + \text{KI}(aq) \rightarrow \text{KIO}_3(aq) + \text{LiI}(aq)$	0	6.91	-	-	-
	3. $\text{KIO}_3(s) \rightarrow \text{KI}(s) + 3/2\text{O}_2(g)$	650	43.19	62.25	24.67	-14.27
	4. $6\text{LiI}(l) + 6\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 6\text{HI}(g) + 6\text{LiOH}(l)$	450-600	12.96	-6.06	14.77	17.71
	5. $6\text{HI}(g) + 3\text{NI}(s) \rightarrow 3\text{NI}_2(s) + 3\text{H}_2(g)$	150	-33.1	35	-22	-9
	6. $3\text{NI}_2(s) \rightarrow 3\text{NI}(s) + 3\text{I}_2(g)$	700	20.5	32	11	-11
ANL-1 B.M. Abraham, F. Schreiner, Science, 180(1973)959	1. $\text{LiNO}_2(aq) + \text{I}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{LiNO}_3(aq) + 2\text{HI}(aq)$	25	22.90	-	-	-24.90
	2. $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$	430	-12.60	-39.59	-0.75	-2.81
	3. $\text{LiNO}_3(s) \rightarrow \text{LiNO}_2(s) + 1/2\text{O}_2(g)$	480	18.68	28.22	10.27	-1.35
ANL-2 Science, 182 (1973) 1372	1. $2\text{KNO}_3(l) + \text{I}_2(s) \rightarrow 2\text{KI}(s) + 2\text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$	500	94.78	123.27	57.73	0
	2. $2\text{NO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{HNO}_3(aq)$	25	-11.70	-28.58	-3.18	-3.18
	3. $2\text{HNO}_3(aq) + 2\text{NH}_3(g) \rightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_3(aq)$	25	-12.42	-	-	-
	4. $2\text{KI}(aq) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3(aq) \rightarrow 2\text{KNO}_3(aq) + 2\text{NH}_4\text{I}(aq)$	25	0	-	-	-
	5. $2\text{NH}_4\text{I}(s) \rightarrow 2\text{NH}_4(g) + \text{I}_2(g) + \text{H}_2(g)$	500	74.66	97.03	45.73	0
IGT J.B. Fangborn, J.C. Shater, THEME, S11-35 (1974)	1. $2\text{CrCl}_2(s) + 2\text{HCl}(g) \rightarrow 2\text{CrCl}_3(s) + \text{H}_2(g)$	170	-35.96	-52.82	-20.16	-12.55
	2. $2\text{CrCl}_3(s) \rightarrow 2\text{CrCl}_2(l) + \text{Cl}_2(g)$	950	80.08	48.09	65.70	12.83
	3. $\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g) + 1/2\text{O}_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	-3.25
IGT C-5	1. $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 3\text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 3\text{FeSO}_4(s) + 2\text{H}_2(g)$	125	-70.52	-154.26	-24.53	-9.10
	2. $3\text{FeSO}_4(s) \rightarrow 3/2\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3/2\text{SO}_2(g) + 3/2\text{SO}_3(g)$	725	123.13	126.48	85.42	-3.10
	3. $3/2\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 1/2\text{SO}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 1/2\text{SO}_3(g)$	925	16.00	3.67	14.91	11.60
	4. $2\text{SO}_3(g) \rightarrow 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$	925	46.98	45.32	33.46	-7.32

IGT A-2	1. $3\text{Fe}(s)+4\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(s)+4\text{H}_2(g)$	525	-35.80	-40.05	-23.84	-3.83
	2. $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)+9/2\text{Cl}_2(g) \rightarrow 3\text{FeCl}_3(g)+2\text{O}_2(g)$	925	85.50	69.94	64.68	1.70
	3. $3\text{FeCl}_3(g) \rightarrow 3\text{FeCl}_2(s)+3/2\text{Cl}_2(g)$	425	2.41	-5.15	3.95	4.48
	4. $3\text{FeCl}_2(s)+3\text{H}_2(g) \rightarrow 3\text{Fe}(s)+6\text{HCl}(g)$	925	37.38	35.91	26.46	-5.65
	5. $6\text{HCl}(g)+3/2\text{O}_2(g) \rightarrow 3\text{Cl}_2(g)+3\text{H}_2\text{O}(g)$	125	-13.67	-15.34	-9.10	-7.56
EOS JUL-1148-SE	1. $\text{H}_2\text{O}(g)+3\text{FeO}(s) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(s)+\text{H}_2(g)$	200	-18.10	-17.60	-12.56	-9.78
	2. $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)+3\text{FeSO}_4(s) \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3(s)+3\text{SO}_2(g)+1/2\text{O}_2(g)$	800	126.10	155.10	77.46	-40.30
	3. $3\text{SO}_2(g)+3\text{Fe}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 3\text{FeSO}_4(s)+3\text{FeO}(s)$	200	-16.74	-42.30	-3.42	3.27
JULich-1 R.Schulten, Proc. Round Table Direct Hydrogen Product. EUR/C- IS/1062/1/69e, p24(1969)	1. $\text{Cu}(s)+\text{H}_2\text{O}(g)+\text{I}_2(g) \rightarrow \text{CuO}(s)+2\text{HI}(g)$	1000	18.38	1.50	17.93	16.47
	2. $\text{CuO}(s) \rightarrow \text{Cu}(s)+1/2\text{O}_2(g)$	1000	37.25	22.29	30.60	8.87
	3. $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g)+\text{I}_2(g)$	400	-12.60	-39.73	-0.75	5.62
JULich-2	1. $\text{SO}_2(g)+\text{H}_2\text{O}(g)+\text{I}_2(g) \rightarrow \text{SO}_3(g)+2\text{HI}(g)$	230	31.98	-6.64	33.96	35.30
	2. $\text{SO}_3(g) \rightarrow \text{SO}_2(g)+1/2\text{O}_2(g)$	925	23.49	22.66	16.73	-3.66
	3. $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g)+\text{I}_2(g)$	400	-12.60	-39.73	-0.75	5.62
LASL-1 L.A.Booth, J.D.Balcomb, LA-5456-MS(1973)	1. $\text{SO}_2(g)+\text{H}_2\text{O}(l)+\text{MO}(s) \rightarrow \text{MSO}_4(s)+\text{H}_2(g)$					
	2. $\text{MSO}_4(s) \rightarrow \text{MO}(s)+\text{SO}_2(g)+1/2\text{O}_2(g)$					
LASL-2	1. $\text{SO}_2(g)+2\text{H}_2\text{O}(l)+\text{HBr}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(l)+2\text{HBr}(g)$	100	-10.97	-19.11	-5.30	-3.84
	2. $\text{H}_2\text{SO}_4(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)+\text{SO}_2(g)+1/2\text{O}_2(g)$	900	65.15	91.52	37.85	-42.03
	3. $2\text{HBr}(g)+2\text{CrBr}_2(s) \rightarrow 2\text{CrBr}_3(s)+\text{H}_2(g)$	400	-24.68	-14.05	-35.66	-15.22
	4. $2\text{CrBr}_3(s) \rightarrow 2\text{CrBr}_2(s)+\text{HBr}_2(g)$	800	49.34	40.20	30.61	6.21
LASI-3	1. $\text{U}_3\text{O}_8(s)+\text{H}_2\text{O}(g)+3\text{CO}_2(g) \rightarrow 3\text{UO}_2\cdot\text{CO}_3(s)+\text{H}_2(g)$					
	2. $3\text{UO}_2\cdot\text{CO}_3(s) \rightarrow 3\text{UO}_3(s)+3\text{CO}_2(g)$					
	3. $3\text{UO}_3(s) \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8(s)+5/2\text{O}_2(g)$					
LASI-4	1. $6\text{LiOH}(l)+2\text{Mn}_3\text{O}_4(s) \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3(s)+2\text{H}_2\text{O}(g)+\text{H}_2(g)$	500-700	132	107	96	18
	2. $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3(s)+\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 6\text{LiOH}(aq)+3\text{Mn}_2\text{O}_3(s)$	25-80	-32	-	-	-
	3. $3\text{Mn}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4(s)+1/2\text{O}_2(g)$	800-1000	23.3	16.30	18.44	3.47

LLL-1 R.G.Hickman, et al., THEME, S11-23 (1974)	1. $K_2Se(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2KOH(aq) + H_2Se(g)$	100	-6.07	-10.56	-3.15	-
	2. $H_2Se(g) \rightarrow H_2(g) + Se(l)$	200	-6.30	-	-	-1.34
	3. $3/2Se(l) + 2KOH(l) \rightarrow K_2Se(s) + 1/2SeO_2(g) + H_2O(g)$	700	29.02	-	-	-
	4. $V_2O_4(s) + 1/2SeO_2(l) \rightarrow V_2O_5(s) + 1/2Se(l)$	327	-2.57	-	-	-
	5. $V_2O_5(s) \rightarrow V_2O_4(s) + 1/2O_2(g)$	500	29.30	17.80	38.60	12.48
LLL-2	1. $MgSe(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + H_2Se(g)$	100	-	-	-	-
	2. $2H_2Se(g) \rightarrow 2H_2(g) + 2Se(l)$	200	-6.30	-10.56	-3.15	-1.34
	3. $2Se(l) + Mg(OH)_2(s) \rightarrow H_2Se(g) + 1/2MgSe(s) + 1/2MgSeO_4(s)$	225	-	-	-	-
LLL-3	1. $2CsOH(l) + \frac{x-1}{2} O_2(g) \rightarrow 2CsO_x(s) + H_2O(g)$ ($2 \leq x \leq 1$)	410	-	-	-	-
	2. $CsO_x(s) + (x-y)Hg(l) \rightarrow CsHg_y(l) + 2HgO(s)$ ($10 \leq y \leq 50$)	300	-	-	-	-
	3. $HgO(s) \rightarrow Hg(g) + 1/2O_2(g)$	477	36.22	49.10	21.58	-0.61
	4. $CsHg_y(l) + H_2O(g) \rightarrow Hg(l) + CsOH(l) + 1/2H_2(g)$	320	-	-	-	-
LLL-4	1. $CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$	700	49.41	51.24	34.13	-6.25
	2. $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$	230	-30.63	-79.36	-6.97	5.31
	3. $CH_3OH(g) + As_2O_4(s) \rightarrow CH_4(g) + As_2O_5(s)$	227	0.76	-	-	-
	4. $1/2As_2O_5(s) \rightarrow 1/2As_2O_3(s) + 1/2O_2(g)$	700	64.04	53.14	48.20	0.
	5. $1/2As_2O_5(s) + 1/2As_2O_3(s) \rightarrow As_2O_4(s)$	450	-3.08	-	-	0.
GAC J.L.Russell, Jr. and J.T.Porter THEME, S11-49 (1974)	1. $2EuO(s) + H_2O(g) \rightarrow Eu_2O_3(s) + H_2(g)$	390	-	-	-	-
	2. $SrO(s) + I_2(g) \rightarrow SrI_2(s) + 1/2O_2(g)$	323	-4.72	-11.57	-1.27	1.87
	3. $Eu_2O_3(s) + SrI_2(s) \rightarrow 2EuO(s) + SrO(s) + I_2(g)$	1000	-	-	-	5.2
APC N.C.Hallett, NASA CR-73226(1964)	1. $H_2O(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	700	13.67	15.34	9.10	-1.26
	2. $2HCl(l) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g)$ (Electrolysis)	300	-	-	-	-
TOKŌSHI-1 K.Kondo et al., Proc. Conf. TOKŌSHI, No.82(1975)	1. $6CaO(c) + 6I_2(c) \rightarrow Ca(IO_3)_2(c) + 5CaI_2(aq)$	100	20.	-	-	4.
	2. $Ca(IO_3)_2(c) \rightarrow CaO(c) + I_2(g) + 5/2O_2(g)$	600	111.6	-	-	-20.
	3. $5CaI_2(c) + 5H_2O(g) \rightarrow 5CaO(c) + 10HI(g)$	600	46.95	28.37	38.49	22.10
	4. $10HI(g) \rightarrow 5H_2(g) + 5I_2(g)$	500	-12.60	-39.59	-0.75	-3.00

TOKŌSHI-2 K.Fukuda, et al., Proc. Conf. TOKŌSHI, No.82(1975)	1. $H_2S(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2S_2(g)$	600-800	4.82	-10.30	7.89	8.95
	2. $3/2SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l) + 1/2S(s)$	130	-19.80	-64.35	-0.63	5.84
	3. $H_2SO_4(g) \rightarrow H_2O(g) + SO_2(g) + 1/2O_2(g)$	900	65.15	91.52	37.85	-42.03
TOKŌSHI-3 M.Dokiyu, et al., Proc. Conf. TOKŌSHI, No.82(1975)	1. $2HCl(aq) + 2CuCl(aq) \rightarrow H_2(g) + 2CuCl_2(aq)$ (Electrolysis)	25	-	-	E=0.54V	-
	2. $CuCl_2(s) + H_2O(g) \rightarrow 2CuO(s) + 2HCl(g)$	400	25.77	28.53	17.27	6.00
ORNL C.E.Bamberger et al. Science, 189(1975)715	1. $Cr_2O_3(s) + 4Ba(OH)_2(l) \rightarrow 2Ba_2CrO_4(s) + 3H_2O(g) + H_2(g)$	650	-	-	-	-
	2. $2BaCrO_4(s) + Ba(OH)_2(l) \rightarrow Ba_3(CrO_4)_2(s) + H_2O(g) + 1/2O_2(g)$	850	-	-	-	-
	3. $2Ba_2CrO_4(s) + Ba_3(CrO_4)_2(s) + 5H_2O(l) \rightarrow$ $Cr_2O_3(s) + 2BaCrO_4(s) + 5Ba(OH)_2(aq)$	100	-	-	-	-
JAERI-1 S. Sato et al., JAERI-M 6139(1975)	1. $MnCl_2(s) + CO_2(g) \rightarrow MnO(s) + Cl_2(g) + CO(g)$	800	90.93	35.53	80.34	54.90
	2. $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$	400	-9.83	-10.14	-6.81	-3.00
	3. $MnO(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + H_2O(l)$	25	-28.28	-	-	-28.00
	4. $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	800	13.67	15.34	9.10	-3.25