

グリーン水素の製造法とその利用

DOMEN Kazunari

堂 免 一 成

信州大学 特別特任教授／東京大学 特別教授

現在地球規模の気候変動が起こりつつありその対策およびエネルギー問題が喫緊の課題となりつつある。その最も大きな原因は化石資源（石油、石炭、天然ガス）の大量消費による二酸化炭素の大気中への排出と、将来想定される化石資源の枯渇である。化石資源に代わりうる代替エネルギーとしていくつかの可能性があるが、最も期待されているものの一つが再生可能エネルギーと水から製造される水素エネルギーである。二酸化炭素を排出しない水素の製造法とその応用についてここでは概観する。

1 はじめに^{1~3)}

最近、水素の利用が地球温暖化やエネルギー問題と絡めて注目を集めている。それは、水素を燃焼させると大きな熱エネルギーあるいは力学的エネルギーが得られるにもかかわらず、水が生成するだけで二酸化炭素を発生しないためである。現在人類が消費しているエネルギーの8割以上は石油、石炭、天然ガスの化石資源^{*1}である。これらは燃焼させると熱エネルギーや力学的エネルギーが得られると同時に水と二酸化炭素を発生し、その二酸化炭素が大気中に放出されるために地球温暖化の大きな原因となっている。水素そのものはこの二酸化炭素を排出しないエネルギー源であるが、注意すべきことは水素エネルギーはいわゆる一次エネルギーではないということである。地球上のどこを掘っても天然ガスのように水素が出てくる場所はない。したがって、水素を製造するためにはある原料を用いて何らかの一次エネルギーを投入する必要がある。我々は現在でも大量の水素を製造・利用している。例えば原油を精製してガソリンにしたり、作物を育てるための肥料の原料として欠かせないアンモニアを空気中の窒素と反応させて作るために大量の水素を製造している。これらの水素の原料は天然ガスや石炭等の化石資源である。良く用いられるのは天然ガスの主成分であるメタンであるが、この場合以下のような反応により水素が製造されている。



この反応は二つの反応からなっており、以下のように分解される。



(2)の反応は「水蒸気改質反応」と呼ばれ、大きな吸熱

反応（約 200 kJ/mol）であり、Ni 触媒等を用いて約 1,000 °C の高温で行われる。(3)の反応は「水性ガスシフト反応」と呼ばれ発熱反応（約 40 kJ/mol）であるため比較的低温（200~400 °C）で Cu/ZnO や Fe 系触媒等を使って行われる。大事なポイントは、我々の現在使っている水素はこのような反応を用いているため、水素の製造と同時に二酸化炭素が発生する。メタンの場合、(1)式から4分子の水素に対して1分子の二酸化炭素が発生するが、石炭を原料に用いるとより多くの割合で二酸化炭素が発生する。さらに触媒層を 1,000 °C 程度に加熱するためにメタン等を燃やして加熱しており、さらに多くの二酸化炭素が発生することになる。アンモニアは先に述べたように、主に肥料の原料として現在世界中で年間 2 億トン近く合成されている。アンモニア合成反応は次式で表される。



この反応自体は発熱反応（約 90 kJ/mol）であるが、反応速度を稼ぐために 400~500 °C、250~350 気圧程度で、鉄系の触媒を用いて行われる。アンモニア合成だけで世界中で消費されているエネルギーのほぼ 1% が消費されているが、その主な原因は(1)式で表される水素製造に大きなエネルギーを要するためであり、アンモニア合成全体で使われるエネルギーの約 90% を要している。ちなみに、「ハーバー・ボッシュ法」^{*2}と言われるアンモニア合成プラントの現在の効率は、自然界のニトロゲナーゼがアンモニア合成を行うときの効率とほぼ同等である。これは人工的なアンモニア合成プラントの効率が極めて高くなっていることを示しているが、それでも水素を人工的に製造するプロセスが大量のエネルギー消費と二酸化炭素の発生を伴っていることを意味している。

2 いろいろな水素製造法

先に述べた化石資源からの水素製造法は、現在我々が用いている水素の大半を占めているが、必ず二酸化炭素の生成を伴う。この二酸化炭素は通常大気中に放出され地球温暖化の原因となる。このように製造の際に二酸化炭素の大気中への放出を伴う水素を最近「グレー水素」という呼び方をする。一方、発生した二酸化炭素を捕集して大気中に出さないようにする方法もある。二酸化炭素の捕集方法は二酸化炭素を吸収する液体（基本的にアルカリ性の有機化合物を含む）を用いる方法や二酸化炭素を分離する膜を用いる方法等が検討されている。さらに分離した二酸化炭素は、地中に埋める方法やあるいは化学工業の原料として用いる等の方法がある。このような二酸化炭素の処理法をCCS (Carbon dioxide Capture and Storage) あるいはCCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) と呼ぶ。このように二酸化炭素の大気への放出を極力抑えて製造される水素を「ブルー水素」という呼び方をする。この方法の問題点は必ずしも発生した二酸化炭素を全て捕集できないこと、地中への貯留の安全性や貯留のためのコスト等である。一方、化石資源を原料とせず、水を分解して水素を製造する方法がある。反応は次の通りである。



この反応は大きな吸熱反応（約 236 kJ/mol）であるので、反応を進行させるためには、外部からエネルギーを供給する必要があるが、直接熱反応で水を分解する場合は数千度の温度が必要であり現実的でない。この反応を進行させるための最もよく知られた方法は電気分解である。また、光合成と同じように光のエネルギーを利用する方法も検討されている。さらに水素や酸素を放出する無機酸化物材料を用いて高温で水を分解する方法や熱化学サイクルを用いて水を分解する方法等も検討されている。水から水素を製造する場合、投入する電気エネルギーや熱エネルギーが化石資源由来の場合には先に述べたような二酸化炭素の排出の問題が出てくる。したがって、これらのエネルギーは再生可能エネルギー、例えば水力、太陽光や風力などである必要がある。このようにして製造される水素を本稿のタイトルにもある「グリーン水素」と呼ぶ。また、このエネルギー源を原子力による電気エネルギーや熱エネルギーとする場合も二酸化炭素は原理的に発生しないが、放射性廃棄物が発生するため「イエロー水素」と呼ぶ場合がある。

3 「グリーン水素」の製造法

「グリーン水素」の製造法としてはいくつかのルートが考えられるが、ここでは技術的には既に実用レベルあるいはそれに近いいくつかの「電気分解法」と、まだ研究室段階であるが将来的に実用化が期待される「光電気化学的

分解」および「人工光合成型水分解」について述べる。

3.1 「水の電気分解」法

水の電気分解は、基本的には中学校の理科の実験でも行われるように電解質を含む水溶液中に陽極と陰極を入れ、陽極上で酸素、陰極上で水素を生成する。水分解に必要な熱力学的な「理論分解電圧」 V^0 （ギブズエネルギー変化 ΔG^0 に相当）は1.23 Vである。しかし電気分解槽の温度を一定に保つためにはエンタルピー変化 $\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0$ より熱エネルギーに変化する $T\Delta S^0$ の項、約0.25 Vが必要であるため、これを加えた1.48 Vの電圧が常温の定常的水電解では必要である。この電圧が「理論稼働電圧」 V_d と呼ばれ、この電圧で水電解を行った場合に電解効率100%と定義する。しかし反応速度を上げるためには一定の過電圧と電解槽の抵抗損失に相当する電圧を加えることが必要であり、通常1.7 V~2.2 V程度の電圧をかける。過電圧をできるだけ下げたり、電解槽の抵抗損失を下げた方が水の電気分解の効率が向上するので、より過電圧が小さくまた安価な電極材料あるいは電極触媒の開発、効率的な電解槽の設計は重要な開発課題である。

水の電気分解法にもいくつかの種類がある。最も普及している方法は「アルカリ水電解」である。用いる溶液は濃厚なKOH水溶液であり、陽極で酸素、陰極で水素が発生する。実際には反応に伴って陽極がより酸性に、陰極がよりアルカリ性になりpH勾配が生ずる。このpH勾配は次第に過電圧が大きくなる方向に働く。したがって生成する水素と酸素を分離しながらこのpH勾配の発生を防ぐために両極の間に挿入する隔壁や、KOH水溶液の流動等に工夫がなされている。そのような電解槽の模式図を図1に示す。

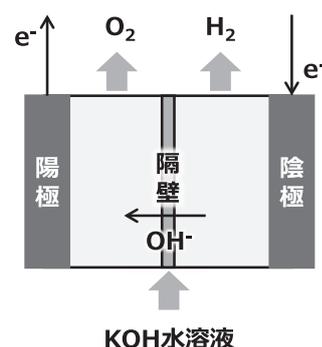


図1 アルカリ水電解の模式図

もう一つの実用的な水の電気分解法は「固体高分子水電解」である。これは図2に示すように高分子イオン交換膜、通常は酸性のプロトン交換膜（隔壁兼電解質の役割をする）を挟んで陽極（酸素発生）および陰極（水素発生）触媒が膜に直接接合されているが、これらの触媒層は水分子や水素・酸素分子は透過可能である。それらの外側に多孔質の給電体、生成気体の流路と主電極が配置されてい

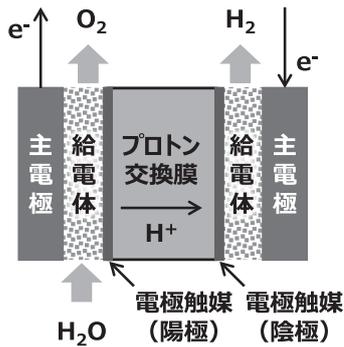


図2 固体高分子水電解の模式図

る。プロトン交換膜は強い酸性質を持っているため、酸素および水素生成触媒は酸性条件下で安定な物質である必要があり、通常は IrO_2 や Pt 等の貴金属が用いられている。このため、「固体高分子水分解」システムは、高い電解効率で純度の高い水素が得られ、また高温・高圧作動が可能である等のメリットがある反面、装置のコスト低減に課題が残っている。

さらに、まだ研究段階にある水の電気分解法に「高温水蒸気電解」がある。これは $700\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ の水蒸気を電気分解し水素を得る技術で通常、電解セルとしては、酸化物イオン (O^{2-}) 導電性を持つイットリア安定化ジルコニア ($\text{YSZ} : \text{ZrO}_2$ に少量の Y_2O_3 を固溶させて高温での結晶構造を安定化させたもの) などを電解質とした固体酸化物形電解セルを用いる。この場合、高温の熱エネルギーを水電解に用いることができるため、先に述べた「理論稼働電圧」 V_d を 1.3 V 未満程度まで下げることができるが、外部熱源が必要となる。最近では、固体酸化物電解質としてプロトン (H^+) 導電体を用いるシステムも研究されている。このシステムは色々なメリットがあるが、セルの安定性やスケールアップ等の解決されるべき課題が残されている。

以上述べた「水の電気分解法」で「グリーン水素」を製造するためには、電気エネルギーは太陽光や風力等の再生可能エネルギーで製造されたものでなければならない。太陽電池や風力発電は既に実用化されており、この方法で水素を製造することは技術的にはいつでも可能であり、世界中にパイロットスケールのプラントが存在する。しかし実用的に大規模に実施されていない理由は、太陽電池や風力発電と水の電気分解装置を組み合わせる製造される水素の値段が、先に述べた「グレー水素」と比べてかなり高くなるためである。この方法で製造される水素が社会的に普及するためには、コストを下げるための何らかのブレークスルーが必要であるが、いずれもほぼ完成された技術であるのでなかなか難しいのが現状である。

3.2 光電気化学的水分解法

半導体光電気化学の分野では、半導体電極を水溶液中に浸すと電極表面に電場勾配が発生しこの表面を光照射する

と表面近傍で励起された電子と正孔が分離し、太陽電池と類似の機構で光エネルギー変換が可能なが知られていた。この原理を用いて1967年東京大学の本多・藤嶋は、光アノード（陽極）にルチル型二酸化チタン、陰極に白金を用いて光アノードを紫外光で照射するとその表面で酸素が安定に発生し、対極の白金上で水素が発生することを見出し、1972年英国の学術誌「ネイチャー」に発表した（図3）。これが現在ホンダ・フジシマ効果と呼ばれている現象である。実際にはn-型半導体であるルチル型二酸化チタンの伝導帯の底の位置は、水素の発生電位よりもやや低いため、若干の外部電圧（水分解に必要な 1.23 V より小さな電圧）を印加する必要がある。この研究がきっかけとなり太陽光のエネルギーを水素エネルギーに変換しようという「光電気化学的水分解」の研究が盛んに行われるようになった。太陽光を有効に利用するためには、太陽光のエネルギーの約50%を占める可視光を利用する必要がある（図4）。しかし多くの研究者が長年検討したにもかかわらず

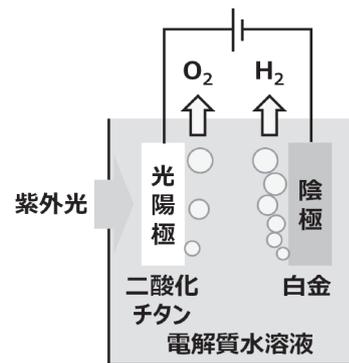


図3 ホンダ・フジシマ効果の模式図

二酸化チタン光アノードに紫外光を照射すると、光アノード上で水が酸化されて酸素が、白金対極上で水が還元されて水素が発生する。

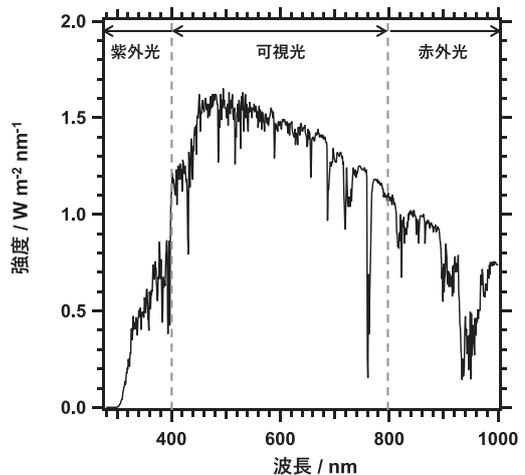


図4 典型的な太陽スペクトル (AM1.5G)

AMとは太陽光が通過する大気量であり垂直入射のときAM1.0、日本付近の緯度でAM1.5となる。Gは地表での散乱光を加えたもの。紫外光、可視光、赤外光はそれぞれ5%、54%、41%のエネルギーを占める。

ならず、単一の電極で可視光照射下、水から水素と酸素を同時に発生できる安定な電極材料は未だに見つかっていない。そこで、陽極の酸素発生側および陰極の水素発生側にそれぞれ n-型および p-型の半導体光電極を用いる方法が検討されたが、やはり有効な半導体材料は現在まで見つかっていない。そこで太陽電池と組み合わせて外部電場を印加したり、電極内部に太陽電池に仕込まれている p-n 接合を組み込んだりした構造の電極が考案された。このような反応システムは、小規模な実験室レベルではかなり高い太陽エネルギー変換効率（多接合の太陽電池を用いた反応系では、太陽エネルギー変換効率約 30% 程度のものもある）が得られている。しかし実用的な大面積に展開するには電極の大面積化およびその製造コストや、反応の進行とともに発生する pH 勾配による逆バイアスを解決することが難しく、これまでに報告されているシステムは 1 m² 未満である。今後どのようにスケールアップを行うかがこの手法の大きな課題である。

3.3 人工光合成^{*3}型水分解法

この方法もまだ研究開発段階であるが、太陽光のエネルギーを電気エネルギーへの変換を介さずに直接化学エネルギーである水素に変換することができるため、先に述べたスケールアップの問題点や pH 勾配の問題点を容易に回避できる。一方、高効率・長寿命の水分解光触媒の開発や水素・酸素混合気体の効率的な分離法の開発などいくつかの未知の分野の研究開発が必要である。この分野の最近の研究開発に関しては、次の稿で詳しく述べられるであろうが、わが国が世界の最先端に位置していることは間違いない。また、最近この水素製造法の開発が大きく進展しており⁴⁾、この技術が実用化されれば非常に低コストの「グリーン水素」製造が可能になると考えられる。解決すべき課題も多く残されているが、できるだけ早い時期にこの方法が社会実装されると、水素をエネルギー・キャリアとしたいわゆる「水素社会」の実現が大いに期待される。

4 「グリーン水素」の利用法

「グリーン水素」が大量にかつ安価に社会に供給されれば、いわゆる「水素社会」の実現が可能となる。例えば、水素を燃料として走行する燃料電池車や水素エンジン車の普及が進むであろう。また、産業界で熱エネルギー源として大量に使われている化石資源の水素エネルギーへの変換も進むことが期待される。現在、化石資源を原料として

製造されている種々の化学製品も二酸化炭素と水素から製造することが可能となるであろう。また、電力も太陽電池や風力発電に加えて、天候に左右されずに安定的に電力を供給できる水素タービン等の普及も考えられる。水素製鉄や燃料としての水素利用についてはこの後の稿で詳しく解説される。

5 おわりに

我々が暮らしている現代社会は、化石資源によって供給されるエネルギーによって支えられている。この化石資源はもともと太陽エネルギーが光合成によって蓄えられたものが地中に埋まって約 5 億年かけて生成したものである。我々の社会は、この地中に埋まった太陽エネルギーを約 200 年ほどで掘り出して枯渇させ、気候変動を起こしている。我々の子孫のためにも地球環境の健全な維持のためにも、永続的で安定的なクリーンエネルギー供給システムを構築していくことは、化石資源を食いつぶして生活している現代社会に生きる我々の使命であろう。

参考文献

- 1) 水素エネルギー協会, 水素エネルギーの事典, 朝倉書店, 2019.
- 2) 水素エネルギー協会, トコトンやさしい水素の本, 日刊工業新聞社, 2017.
- 3) 今村雅人, 水素エネルギーの仕組みと動向がよ〜くわかる本, 秀和システム, 2020.
- 4) H. Nishiyama, T. Yamada, K. Domen, et al., *Nature* 2021, 598, 304.

用語解説

- *1 化石資源：光合成によって生育した植物や藻類が地中に埋まって変性して生じた石油・石炭・天然ガスのエネルギー資源。
- *2 ハーバー・ボッシュ法：ドイツ人のハーバーが発明しボッシュが 1913 年に工業化した空気中の窒素と水素から鉄系触媒でアンモニアを合成する方法。
- *3 人工光合成：太陽エネルギーを使って水や二酸化炭素から水素、メタノール、メタン等のエネルギー含量の高い分子を合成する方法。



どうめん・かずなり

筆者紹介〔経歴〕1982 年東京大学理学系大学院化学専門博士課程修了（理学博士）、同年東京工業大学資源化学研究所助手、助教授を経て 1996 年教授、2004 年東京大学工学系研究科化学システム工学専攻教授に転任、2017 年信州大学先鋭材料研究所特別特任教授併任、2019 年東京大学特別教授、現在両大学をクロスアポイントメント、〔専門〕化学反応学、触媒化学、水分解光触媒。〔趣味〕水泳、酒、昼寝、ヤクルトスワロフーズ。〔連絡先〕113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16 工学 12 号館 402（勤務先）

寝、ヤクルトスワロフーズ。〔連絡先〕113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16 工学 12 号館 402（勤務先）

