特集

再生可能サイクルへ向けた 環境電気化学エネルギー変換デバイス

現在、地球環境を保全するために省エネルギー化やクリーン化に関連した多くの技術開発が行われている。これらの技術開発は限られた資源や化石燃料等の天然資源を有効に使用する上で非常に重要な技術（省エネルギー技術）であるが、恒久的に持続可能な地球環境の保全を実現するためには、太陽エネルギーに代表される自然エネルギーの有効活用を通じ、エネルギー循環社会を実現する必要がある。このような発想に基づいて水力・風力・地熱利用による発電やシリコンを中心とした太陽電池等が研究されてきたが、更なるエネルギー循環（再生可能サイクル）型社会に向けた自然エネルギーの利用による高効率化や低価格化が必須の課題となっている。本特集では、「水素エネルギーシステム」、「2次電池と低炭素社会」、「光半導体、光触媒機能」、「環境に配慮した電気化学デバイスの応用」を第一線の研究者の方々に解説していただいた。（東北大学 伊藤 隆）

1 持続型成長を目指したグリーン水素

太田健一郎，石原 顕光

1 はじめに

21世紀もはや10年を迎えたが、人類はますます困難な状況に置かれている。最近では経済危機の克服に焦点が当てられている感があるが、他の問題を忘れることは許されない。経済成長（Economy Growth）とエネルギー需給安定（Energy Security）と環境保全（Environmental Protection）は、3つのEと呼ばれ、互いに密接な関係にある。経済成長には、それに見合った資源・エネルギーの消費が必要であり、そのエネルギーの消費によって環境悪化が引き起こされる。この3つのEはトリレンマ問題とも呼ばれ、現在のところ、根本的な解決策は見出されていない。この問題を根本的に解決する方策として、水素エネルギー社会が究極のクリーンエネルギーシステムとして提唱されているが、特に筆者らはこれに役立つ、再生可能エネルギーを基盤とする水素をグリーン水素と呼ぶことにしている。

水素エネルギー社会の実現のためには、まだまだ解決しなければならない技術課題が数多くある。それら個々の技術の現状と可能性および展望については、次稿以降で解説される。

本稿では、人類文明とエネルギーシステムの関わりを考え、人類文明史のなかで水素エネルギー社会位置付け、またエントロピーの立場から原理的にとらえることを試みた。

2 人類文明とエネルギーシステム

人類はおおよそ50万年前に火の使用を始めたといわれている。これは物質の持つ化学エネルギーの熱エネルギーへの転化であった。化学エネルギーから熱エネルギーへの変換が生活に役立つことを見出したのである。熱は低品質のエネルギーであるが故に、変換は自発的に進行し、小規模ながら熱エネルギーを容易に利用することができた。この時代は長く続いた。

18世紀後半によりやうく、熱機関を用いて、継続的に熱エネルギーを力学的エネルギーに変換できるようになった。その後、ファラデーが電磁誘導の法則を発見し、力学的エネルギーがさらに電気エネルギーに変換可能となった。その成果にもとづき、初めは石炭、後には石油の持つ化学エネルギーを継続的に大量に熱エネルギーに、さらに電気エネルギーま

で変換し、莫大なエネルギーに支えられた文明を構築してきた。これは人類の輝かしい成果といってよいであろう。また近年のエレクトロニクスの発達は見張るものがあり、人類の生活はますます便利で豊かになっている。エネルギー消費者である我々は、使いやすい電気エネルギーを利用することが多いので、現代文明は電気エネルギーに支えられていると思っている人も多い。しかし、人類文明を支える根幹は、かつては石炭の、現在は石油や核燃料の持つ化学エネルギーや核エネルギーから熱エネルギーへの変換であり、その状況はなら変化していない。

20世紀末から、人類を取り巻く状況が変わってきた。1972年のローマ・クラブの報告¹⁾にみられるように、地球は有限であることが自覚され、資源量に限りのあることが明確に意識されるようになってきた。特に近年、二酸化炭素排出に伴う地球温暖化議論の高まりや化石燃料の枯渇・自動車の排気ガスによる大気汚染の問題が注目されている。このような時代背景のもとに、文明を支えるエネルギーシステムは、さらに高いエネルギー変換効率を持つことが求められている。燃料の持つ化学エネルギーをいったん熱エネルギーに変換してしまう現在のエネルギーシステムは、カルノー効率の制限を受け、必然的にトータルのエネルギー変換効率の低下を招く。つまり、現在のエネルギーシステムでは、燃料の持つ低エントロピー性はその全てを使いきることなく、消費されているのである。用いる量が同じであれば、燃料をどのように利用しようと、最終的な生成物と熱量は変わらない。しかし、そのエネルギー変換の経路には自由度がある。ここで自由度とは潜在的に実現可能な選択の幅という意味である。エネルギー変換効率が高いことは、自由度の喪失を意味する。つまり、熱エネルギーに変換してしまうことにより、自由度は大幅に低減するのである。文明の進歩とは、文明のなかの可能性の展開ではないかといわれる²⁾。これは、文明の進歩とは潜在可能性の発現であると言い換えることができるであろう。潜在可能性の発現のためには、より大きな自由度の獲得が必要である。文明の進歩が歴史の必然であるとすれば、潜在可能性の発現は歴史の必然である。すなわち熱エネルギーを経由しない、自由度の大きなエネルギーシステムの構築は文明の必然といえるのではないだろうか。

熱エネルギーを経由せずに、化学エネルギーと電気エネルギーを直接、相互変換することは電気化学システムの得意とするところである。燃料電池や水電解は、化学反応に伴うギブズエネルギー変化と電気エネルギーを、原理的には100%相互変換しうる。しかし、例えば現状の燃料電池の効率は必ずしも高くない。原理的に可能である変換を、現実起こしえないのは、人類の科学技術が未熟であることに他ならない。この課題を、人類の叡智を持って解決できなければ、人類に現在の繁栄を持続する能力がないということであろう。我々は今、叡智を結集させ、燃料電池のみならず様々なエネルギー変換システムの効率向上のために、基礎科学に立脚した研究を進めて、新しい“エネルギー科学”を確立すべきターニングポイントに立っているといえるのではないだろうか。特に、再生可能エネルギーを基盤とする水素エネルギーを、“グリーン水素”と呼び、その“エネルギー科学”の推進が今こそ必要である。

また人類文明の未来を考えると、1次エネルギー源の確保という問題がある。化石燃料はいずれ枯渇する。再生可能

エネルギーを1次エネルギーとするエネルギーシステムの構築に向けた努力は、化石燃料を豊富に利用できる現在だからこそ行っておく必要がある。

3 持続可能な活動と物質循環

資源や環境の問題を考える場合に、エントロピーの視点が重要であることは、古くから指摘されている³⁾。人類社会も含めて、内部で能動的な活動を行う系の目的は、まずその系の定常状態の維持にあるといつてよいであろう。熱力学第2法則に従って、地球上の全ての活動に伴い全体のエントロピーは必ず増大する。人類社会が豊かな活動を維持しながら定常的に存在するということは、人類社会としてある一定のエントロピー値を保つことを意味する。人類社会をひとつの熱力学的な系とみなすと、系内で活動する、すなわちエントロピーを生成するには、まず低エントロピーの物質やエネルギー（資源）を外から取り入れる必要がある。そして、取り入れた資源を利用して系の内部で様々な活動を行うが、それに伴ってエントロピーが生成する。全体のエントロピーは決して減少しないので、系内で生成し増大したエントロピーは定常的に外部（環境）へ放出されなければならない。

環境もまた、人類社会から排出されたエントロピーをさらに外部に廃棄することによって、定常性を保つ必要がある。これは環境にエントロピーが蓄積されると、その環境の中にある人類社会の定常性も維持されないためである。エネルギーに関しては、地球環境には低エントロピーの太陽光エネルギーが常に供給されており、高エントロピーの廃熱は地球環境にとって外部である宇宙空間へ輻射熱として廃棄できる。したがって、エネルギーに関しては、原理的には太陽光→地表→宇宙空間への輻射熱という一方向の流れにより、定常状態をつくることができる。一方、物質に関しては、地球環境はほぼ閉じている。したがって、人類社会の立場から、低エントロピーの物質資源を枯渇させず、高エントロピーの廃物を定常的に環境に廃棄するためには、環境が人類社会の廃物を人類社会の資源に戻すメカニズムを持っている必要がある。これは物質から熱へのエントロピーの移動で行うことが可能である。つまり、廃物の高いエントロピーは、低エントロピーの太陽光を利用することにより熱に変換することができる。その熱は宇宙空間に廃棄することができ、結果として物質は

Fig. 1 Entropy flow of the human society and the Earth for the sustainable society.

循環する。この様子を模式的にFig. 1に示した⁴⁾。物質は循環させ、活動に伴って生成したエントロピーは全て熱の形で宇宙空間に放出する。これが人類社会を含めた理想の定常的な地球環境のあり方である。

4 物質循環を満したエネルギーシステム

人類のエネルギーシステムもまた、物質循環に依拠していることが望ましい。ここではまず、人類の消費するエネルギーの量について検討しておく。太陽から地球表面に到達するエネルギーは 1.24×10^{14} kWであり、これを100とすると2000年の人類のエネルギー消費量はわずか0.02にすぎない。したがって量で考える限り、人類の利用するエネルギーは、現在や数年前からの太陽に基づく再生可能エネルギーで十分賄えるはずである。しかし、再生可能エネルギーは低密度であり、季節・時間による変動が大きい。

人類は、可能であれば現在の生活様式・文明システムをより豊かなものにしたいと考えている。すでに述べたように、現代文明は石油等の化石燃料に代表される莫大なエネルギーの使用を前提として構築されている。化石燃料は過去数億年の太陽エネルギーの凝縮であり、質量・体積エネルギー密度ともに非常に高い。人類は、化石エネルギーを局所的に消費する場所、すなわち高エネルギー消費地である都市群をつくらせている。現代文明はエネルギーを局所的に高密度で利用するシステムである。そのため、低密度で変動の大きな再生可能エネルギーは、そのままでは現代文明を維持するには非常に使いにくい。現在のシステムを大きく変更することなく文明を維持するためには、低密度の再生可能エネルギーを現代文明に利用しやすい形態に変換し、高エネルギー消費地へ集積する必要がある。そのためには再生可能エネルギーを1次エネルギーとして、エネルギーキャリアである2次エネルギーに変換することが必要となる。そのような2次エネルギーには次のような特性が求められる。

- ①様々な1次エネルギーから容易に産出できる。
- ②各種形態のエネルギーへの変換効率が低い。
- ③消費者に取り扱い易い。
- ④用途に応じて大量貯蔵から少量貯蔵まで可能である。
- ⑤短距離輸送から長距離輸送まで容易である。
- ⑥使用に際して、環境に有害物質を排出しない。

「電気」は2次エネルギーの主力の一つである。電気は、様々な1次エネルギーから容易に産出できる、各種形態のエネルギーへの変換効率が低い、消費者に取り扱い易いなどの優れた特性を持つ。しかし、大量貯蔵や長距離輸送が困難であるという欠点がある。それらの欠点を補完し、電気の相補的な役割を担う2次エネルギーとして「物質 (= 燃料)」が必要である。

再生可能エネルギーから2次エネルギーである燃料を製造する場合、エネルギーを取り出した後に発生する廃物の物質と製造する燃料の物質はトータルでバランスする。したがって理論上は、燃料を構成する元素の循環は満たされることになる。太陽光エネルギーは人類がエネルギー源として使用しなくても地表に降り注ぎ、高エントロピーの熱となり宇宙空間に輻射される (Fig. 2 (a))。人類が再生可能エネルギーを利用することは、太陽光の低エントロピー性を利用して、人類にとって低エントロピーである燃料を生産するということである。言い換えると太陽光の低エントロピーを物質に転

Fig. 2 Schematic diagram of flow of total entropy accompanying with conversion from sunlight to heat.

化することである。人類はその燃料 (低エントロピー物質) を輸送・移動させ、適切な条件を設定することにより、エネルギーを放出する自発的な変化を起こさせ、高エントロピー状態の廃物と廃熱を放出させる。そして、その高エントロピー状態の廃物と廃熱のうち、熱は宇宙空間に放出し、廃物は再生可能エネルギーを利用して再び燃料に変換する (Fig. 2 (b))。その変換に伴って生成するエントロピーも熱の形態で宇宙空間に放出する。このプロセスが完結すれば、物質は循環し、人類のエネルギー消費に伴って生成するエントロピーはすべて熱として宇宙空間に廃棄することができる。

具体的な燃料として「水素」は有力な候補である。水素は2次エネルギーとして次のような特性を持つ⁵⁾。

- ①水素は気体・液体・金属水素化合物 (固体) として用途に応じた形態で貯蔵できる。また電気は移動に送電線が必要であるが、水素は貯蔵して輸送することが可能である。したがって、電気は短距離の輸送に、水素は長距離あるいは送電線のない場所への輸送に適している。

水素吸蔵合金では、水素が結晶格子間に原子状に侵入して金属水素化合物を生成し、常温・常圧の水素は1/1000以下の体積に圧縮される。大規模貯蔵には気体、輸送機関による輸送には液体、交通機関用および小規模貯蔵用には金属水素化合物を利用することができる。

- ②水素は他の燃料と比較して単位重量当たりのエネルギーが大きい。

水素分子の陽子数・電子数はヘリウム原子と等しいが、中性子を持たないため、分子量はヘリウムの原子量の1/2であり、あらゆる物質の中で最小となる。このことが、水素の物性値に大きく影響し、燃料として優位になる。特に、実用上重要である単位質量当たりになると、水素は ΔH° 、 ΔG° がそれぞれ -143 kJ g^{-1} 、 -118 kJ g^{-1} となり、メタン (ΔH° : -56 kJ g^{-1} 、 ΔG° : -51 kJ g^{-1}) やメタノール (ΔH° : -23 kJ g^{-1} 、 ΔG° : -22 kJ g^{-1}) と比較しても、飛び抜けて大きな値となる。2次エネルギーとしての大量の輸送、貯蔵を考えたとき、水素の単位質量当たり大きなエネルギー密度は利点となる。

- ③電気化学システムを用いて、 H_2O に対する H_2 と O_2 の化学エネルギーと電気エネルギーを比較的容易に直接相互に変換できる。

すでに述べたように、化学エネルギーをいったん熱エネルギーに変換することは、自由度の大幅な低減を招く。電気化学システムを用いれば、化学エネルギーと電気エネルギーを

直接相互変換することができる。H₂Oに対するH₂とO₂の化学エネルギーΔGは

$$\Delta G = -zFU$$

(z: 反応電子数, F: ファラデー定数, U: 可逆電池の起電力)
(1)

の関係を通して電気エネルギーに変換できる。1 atm, 25℃での燃料電池で得られる理論起電力は1.23 Vであり、水の理論分解電圧は1.23 Vとなる。(1)式はどのような燃料を用いても理論的には成立する。しかし、実際には反応を有限の速度で行わせるための余分なエネルギー（過電圧）が必要であり、これが燃料によって大きく異なる。また、燃料が化合物の場合、酸化反応の生成物として完全な酸化状態ではない化合物が生成する場合や、逆に完全な酸化物を電解しても実際には燃料が全く生成できない場合もある。例えば、酸性電解質中で水素は電気化学的に活性であり、その反応速度は非常に速く、その酸化反応および水電解による生成反応の過電圧は小さい。また酸化生成物は水だけである。それに対して、メタノールやジメチルエーテルでは電極触媒を被毒するため酸化反応の過電圧が大きく、またホルムアルデヒドやギ酸など様々な生成物を生じる。逆にそれらの完全な酸化物であるCO₂とH₂Oの電解によりメタノールやジメチルエーテルを生成するのは非常に困難である。

④水素の燃焼生成物である水は生物に無害であり、環境汚染物質を排出しない。

水は人体の約65%、生物によっては99%を占める物質である。無害であるというよりも、むしろ水の循環作用なしに生物は生存できない。

これらの特性を考慮すると、水素が燃料として優れていることがわかる。したがって、再生可能エネルギーを1次エネルギーとして、水素と電気が互いにその欠点を補完しあいながら2次エネルギーとして人類文明を支えていくことが必要となる。

5 水循環を促進する水素エネルギーシステム

再生可能エネルギーで1次エネルギーが供給できると、エントロピー的負荷を生じさせずに物質循環量が增大するが、それが人類社会に及ぼす影響は明らかではない。地球全体として量的にエントロピー負荷を生じないことと物質循環の新たな増加量が人類の生活に影響を及ぼすことは、全く別の問題である。そこで、物質循環の増加が人類社会に及ぼす影響を評価することは重要であると考えられる。まず現在の地球レベルでの水素（水）および炭素循環を見ておこう。水素の酸化物である水はすでに地球環境において、大循環を形成して地球のエントロピー廃棄に重要な役割を果たしている⁶⁾。現在の地表からの水の蒸発量は年間496 T tonであり、これは降雨量と等しく、およそ10日で大気中を循環している^{7,8)}。一方、現在の炭素の大気と地表間の移動量は、年間157 G tonであり、およそ5年で大気を循環している⁹⁾。Table 1に地球環境における炭素と水を比較した。まず炭素に比べて水の存在量は莫大に大きく、重量比で26,000倍も異なる。また、大気中の存在量も水の方が重量比で約20倍多い。さらに、大気からの年間移動量（移動速度）が水の方がおよそ3,160倍も大きく、このことから大気中の平均滞留時間の大

Table 1 Comparison of carbon and water on the Earth.

	Carbon	Water
Total amount	54Tt Carbon	1,400,000Tt Water
Atmosphere abundance	750Gt Carbon	15.5Tt Water
Annual movement from atmosphere	152Gt Carbon	496Tt Water
Average retention period in atmosphere	5 year	10 day
Ratio of energy consumption of mankind to atmosphere abundance	0.7%	0.2%
Ratio of energy consumption of mankind to annual movement from atmosphere	3.6%	0.03%

きな違いが生じている。

筆者らは、具体的に人類のエネルギー消費に基づく物質循環の増加が炭素及び水循環に与える影響を検討した¹⁰⁾。現在、人類の化石燃料の消費による大気中の炭素量の増加は5.5 G ton炭素である。再生可能エネルギーを1次エネルギーとした場合も、同量の炭素を利用すると仮定すると、これは大気中に存在する炭素量の0.7%となる。

ここでエネルギー環境負荷係数（Environmental Impact Factor of Energy）を次式で定義する。

(エネルギー環境負荷係数)

$$= (\text{人類活動による排出量}) / (\text{媒体物質の自然放出量}) \quad (2)$$

この定義から、エネルギー環境負荷係数が大きな物質ほど、自然の循環に与える影響が大きいことを意味する。大気から地表への年間移動量を自然放出量とすると、炭素のエネルギー環境負荷係数は0.036となる。一方、水素の燃焼熱は141.86 kJ/g水素であり、これを用いてエネルギー消費に伴う水生成量が算出できる。人類のエネルギー消費は年間 3.7×10^{17} kJ (2002年)であるので、これに基づく水の生成量は24 G tonとなる。これは大気中に存在する水蒸気量に対してはおよそ0.2%と炭素の場合と同レベルである。しかし自然放出量を大気から地表への年間移動量とすると、水素のエネルギー環境負荷係数は0.0003と極めて微小な値となる。これは炭素の1/120であり、水素をエネルギーキャリアとした方が自然の循環に与える影響は小さい。地球全体で考えれば、人為的な活動による水循環の増加は、自然の水循環にほとんど影響しないと考えられる。「水の惑星」である地球は、人類活動に比して、はるかに膨大な水循環を、自然の営みとして行っているのである。

人類が再生可能エネルギーのみから水素を製造できるようになると、本来の地球環境に備わっていた水循環に、新たに人類活動による増加分が加わることになる。しかし、全エントロピーの量としては新たな環境負荷は生じさせていない。このことは本来地球環境に備わっているエントロピー生成の流れを利用して、人類が水循環という能動的活動を増加させることを意味する。すでに文明の進歩とは、文明の中の可能

性の展開ではないかといわれることを述べたが、地球環境においても同様である。地球環境の展開とは、地球環境の持つ可能性の発現なのである。地球環境は潜在的に 4.7×10^{11} kJ/K・s のエントロピーを廃棄する機構を備えている。つまりこの値を上限として、エントロピーを生成する活動を行うことが可能である。地球に本来備わっている物質循環はこれを自然が利用したものである。再生可能エネルギーに基づいた水素エネルギーシステムは、地球が持っている潜在的な活動可能性の人類による具体的発現なのである。

低エントロピーの再生可能エネルギーは低密度で希薄に広がっており、エネルギーを集中的に利用する、特に我が国では利用量が限られているとの意見がある。しかし、世界に目を転ずれば、莫大な賦存量が予想できるところがある。北欧、カナダ等の水力はすでに積極的に利用されている。風力エネルギーに関して見てみると、アルゼンチン南部のパタゴニアでは日本の全電力の10倍の発電量が期待される。これを水素に変換できれば、再生可能エネルギーを利用して、大量に、安価で、真にクリーンな二次エネルギーを人類は手にすることが出来る。もちろん、インフラ整備や日本への水素の輸送などの問題はあろう。これらは資金を必要とするが、技術的には十分に対応できると考えている。

6 おわりに

水素エネルギーに対する期待は大きい。一方、現状では、関連するほぼ全ての分野において、技術課題を抱えているのも事実である。しかも、人類は現在なお、地球環境における物質循環の破壊者ですらある。しかし、熱エネルギーを介さない高効率エネルギー変換システムの確立、さらには地球環境の水循環をより豊かにするグリーン水素エネルギー社会の構築こそ、人類が積極的に働きかけることによって初めて可能となる地球環境の持つ可能性の発現である。この可能性の発現は、人類文明による地球環境の展開の本質的な歩みととらえるべきではないだろうか。人類はいまこそ、人類社会を含めた持続可能な地球環境の実現のために、叡智を結集すべきときにあると思われる。筆者らは、この予見のもとに、

グリーン水素を基幹とした人類の偉大な未来を信ずるものである。

文 献

- 1) ドネラ H. メドウズら, 成長の限界—ローマ・クラブ人類の危機レポート, ダイヤモンド社 (1972).
- 2) 梅棹忠夫, 情報の文明学, 中公文庫 (1999).
- 3) 槌田 敦, 資源物理学入門, 日本放送出版協会 (1982).
- 4) 太田健一郎, 石原顕光, 化学工学, **68**, 156 (2004).
- 5) 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編, 水素・燃料電池ハンドブック, 13.1, オーム社, (2006).
- 6) 白鳥紀一, 中山正敏, 環境理解のための熱物理学, 朝倉書店, (1995).
- 7) 安田延壽, 基礎大気科学, 朝倉書店 (1994).
- 8) E. K. Berner and R. A. Berner, Global water cycle, Geochemistry and Environment, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1987).
- 9) T. M. L. Wigley and D. S. Schimel Ed.: The carbon cycle, Cambridge University Press (2000).
- 10) 石原顕光, 明瀬健, 太田健一郎, 機械の研究, **59**, 765 (2007).

●著者プロフィール

氏名：太田健一郎 Ken-ichiro Ota
所属：横浜国立大学大学院
役職：教授
趣味：野球

氏名：石原顕光 Akimitsu Ishihara
所属：横浜国立大学大学院
役職：産学連携研究員
趣味：茶話会

2 リチウムイオン2次電池と低炭素社会

古川 柳蔵, 高橋 英志, 佐藤 義倫, 佐々木 浩, 田路 和幸

1 はじめに

化石エネルギーの枯渇や地球温暖化などにより、化石エネルギーを基盤とする社会構造から太陽エネルギー、風力、バイオマスなどの自然エネルギーを利用する社会への転換が期待されている。この理想の社会基盤としてのエネルギーを密度の低い自然エネルギーに転換する試みは、これまでも絶え間なく進められてきた。しかしながら、経済性においては、

未だ解決を見出していないのが現状である。

化石エネルギーは、安く、利用しやすいことで、現在の主力のエネルギーになったと言える。そのため、エネルギー獲得のためのみに多くの費用を必要とする自然エネルギーの利用は、経済性を満足させることが厳しいというのが現状である。このことから、自然エネルギーの利用する場合は、二酸化炭素の排出による地球温暖化対策のような緊急性が必要で