「省エネルギー・クリーン環境エネルギー技術」特集

水素エネルギーシステムの開発

竹 中 啓 恭

1. はじめに

水素は、アンモニアやメタノール合成、石油精製、半導体工業、食品工業その他の産業に不可欠な化学物質であり、また、衛生打ち上げ等のロケット用燃料としてもよく知られている。しかし、「水素エネルギーとは？」と聞かれて、明確に返答できる人は意外と少ない。それは一つには水素エネルギーが石油、石炭、原子力等のような一次エネルギーではなく、電力などと同じ二次エネルギー（エネルギー媒体）であることと、その水素がどのように製造されなければならないかが分かりにくいことにあるように思える。

水素は燃えると原則的には水以外の公害物質を発生しない。電力と比べて、効率的な貯蔵、輸送が可能である。燃焼、燃料電池、水素エンジンなどの手段を使えば、熱、電気、機械エネルギーに変換でき、エネルギー利用の互換性に優れる。また、燃料としてハイパワーを持つなどエネルギー媒体として優れた特徴を持つ。このような水素を、再生可能エネルギー（太陽、水力、風力等）や原子力などCO₂を排出しない一次エネルギーを用いて、かつ、水を原料として製造できれば、水から作られ、水に戻ることで、自然循環系を全く乱さない理想的なエネルギーサイクルが完成することになる。このような考え方を背景に1973年の石油危機を契機に生まれた言葉が「水素エネルギー」である。「水素エネルギーシステム」とは、一次エネルギーから二次エネルギー、さらにエネルギー利用だけでなく冒頭の化学原料利用なども含めた利用形態が有機的、効率的に結合した総合的なエネルギーシステムを意味する¹⁾。今日、地球温暖化をはじめ地球環境問題が人類共通の問題との認識が高まる中で、すでに20年近く以前にその対策として水素エネ

ルギーが考えられていたことは特筆すべきであろう。

水素エネルギーの研究開発は、石油危機の直後から世界各国で開始され、わが国では新エネルギー技術開発計画「サンシャイン計画」の一つの柱として取り組まれた²⁾。その後、石油需給の緩和などの減速要因もあって研究の広がりが停止したが、長期的視野に立って要素技術の研究開発が地道に継続されてきた。最近では、地球環境問題が加速的要因となって再び注目されようとしている。水素エネルギーシステムは、製造、貯蔵、輸送、利用に致るまで、非常に幅広い技術から構成されることになる。本稿では、これらの技術の概要と水素エネルギー導入のきっかけになるかもしれない最近の動向について触れることにする。

2. 水素製造技術

現在、水素のほとんどは、天然ガスやナフサの水蒸気改質法あるいは石炭の部分酸化法で製造されている。このような化石燃料を原料とした水素製造法では製造時、CO₂を排出し、また、将来的にも化石燃料依存から脱却できないことになる。水を原料とした製造法としては古くから知られている水電解法、水素エネルギーと同時期に提案された熱化学法、その後、提案された光電気化学などによる方法がある。

(1)高効率水電解³⁾

水電解は20世紀初頭から実用化されている技術であり、現在でもアスワン（エジプト）やナンガル（インド）などの安価な電力が得られる水力発電所の近くには約3万m³/hの製造能力を持つ大規模プラントが稼働している。しかし、水素エネルギーに対応する製造法としては、商業用アルカリ水電解の性能では不十分であったため、以下に述べる新しい高効率電解法の研究開発がな

Present Status of R&D for Hydrogen Energy System

筆者紹介 HIROYASU TAKENAKA

Government Industrial Research Institute, Osaka

工業技術院大阪工業技術試験所 機能応用化学部 電解プロセス研究室室長 工学博士

筆者は、電気化学を専門とされ、固体高分子電解質を用いた電気化学プロセスに関する研究で、電気化学協会技術賞を受賞。趣味はゴルフ、魚釣り。

本稿では、水素エネルギー技術開発について製造法から利用法まで全般にわたり、現況と動向を紹介していただいた。

図1 SPE水電解の原理図

図2 各種電解法におけるセル電圧-電流密度特性の比較

- A: 商業用水電解槽の性能
 I: 改良型アルカリ水電解 (90~120℃)
 II: SPE水電解 (80~120℃)
 III: 高温水蒸気電解 (1000℃)

されてきた。開発目標は、槽電圧を低下させ、電力原単位すなわち電力から水素へのエネルギー変換効率を向上させることと、稼動電流密度を大幅に増大させて小型大容量化と固定費の低減を図るの2点に集約される。

改良型アルカリ水電解は、従来の水電解法と同じく高濃度アルカリ水溶液 (25~40% KOH) を用いるが、電

解温度を100~150℃と高くし、かつ、高活性電極や低抵抗膜の開発、電解槽構成の工夫などによって槽電圧の低減を図る方法である。装置材料は苛酷な腐食環境に曝されるため電極や隔膜等には高い性能と共に、優れた耐蝕性が要求される。

固体高分子電解質水電解 (SPE 水電解) 法の原理は、図1に示すように、フッ素樹脂系のイオン交換膜 (スルホン酸系) をプロトン伝導体の固体電解質として使い、陽極に水だけ供給して電解する方法である。セルは膜に電極を直接接合した膜-電極接合体の両面に、給電と気液の流路を兼ねた給電体を押し当てて構成する。循環液が唯一水だけであり、かつ、両極室が差圧に耐える膜で隔てられているため、装置材料の選択、保守保安、高圧化など装置化が容易である特徴を持つ。性能面での最大の特徴は電極間に生成ガスが介在しないためガス抵抗がなく、かつ、溶液抵抗もないのでオーム損が小さく、このため高電流密度化が可能なことである。

高温水蒸気電解は薄膜状の安定化ジルコニアを酸素イオン伝導体の固体電解質として使い、900~1000℃の高温で水蒸気を分解する方法である。水を電解するには熱力学的に電気エネルギーの他に熱エネルギーも必要である。高温になるほど理論分解電圧すなわち必要な電気エネルギー分が低下し、直接利用できる熱エネルギー分が増える。その結果、熱→電気→水素の変換の総合効率を考慮すれば、電気エネルギー分が大半を占め、熱→電気の効率に律せられる一般の水電解と比べて、総合効率がさらに約10%高くなる可能性がある方法である。

図2に以上3つの電解法について、過去の多くの研究機関におけるデータに基づいた性能比較を示した。商業用水電解槽と比べ、低電圧、高電流密度電解が可能で性能がかなり進歩したことが分かる。なお、改良型アルカリ水電解、SPE水電解についてはテストプラントによる実証試験などによって要素技術が確立しつつあるが、高温水蒸気電解はまだ基礎研究段階にあり苛酷な熱腐食環境に対する信頼性のある材料や加工技術の開発が課題となっている。

(2)熱化学法⁴⁾

熱化学法は、図3に示すように複数の熱化学反応を組合せ、反応物質を循環使用することによってサイクル化し、水を多段的に分解する方法である。水電解が熱→電気→水素の二段の変換プロセスであるのに対し、熱→水素の一段プロセスであるため総合効率が高くなる可能性があること、三次元的な化学反応装置によって製造できるため大規模操業に適していること、熱源として高温ガス炉の核熱や太陽炉の利用が考えられること等から、当初、水からの水素製造法の柱として研究開発が精力的に

(I) 硫黄—ヨウ素サイクル

(II) カルシウム—臭素 (UT-3) サイクル

図3 開発中の熱化学分解サイクル

行われた。米国、EC 諸国、日本などから150以上のサイクルが提案された。しかし、ほとんどは熱力学的あるいは実験室的検討に止まっており、大量水素製造法として可能性のあるプロセスの実証に到っていない。その原因は、強い腐食性を持つ物質の高温反応における材料問題があるが、それ以前に、机上では可能であっても熱化学サイクルには進行度の悪い反応が含まれており、プロセス化が困難なこと、物質の分離、濃縮、移動に要するエネルギーを考慮すれば総合効率が極端に低下するためである。このためほとんどのサイクルは淘汰され、現在では可能性のある図3など数種のサイクルについて3～10 l/h 規模の実証試験が試みられている。仮定を含むが、総合効率が40～48%になりうると推算されている。

(3) その他の方法

2000℃以上の高温の下で、水を直接熱分解する方法や本田・藤島効果に基づく光半導体電極法などに代表される光電気化学的方法方法、さらには水素を発生する菌藻類などの生物的方法が知られている。これらはまだ萌芽技術段階にあり、水素発生の確認に止まっている。直接熱分解法においては材料問題と共に、生成した水素の再結合の防止や分離などの問題があり、後者の光を利用する方法は効率や材料の耐性などの問題の他に、大量水素を得ようとするれば広大な面積を必要とする難点もある。太陽電池—水電解の結合システムの効率を上回るために

表1 水素媒体中の水素の密度と水素含有量

水素媒体	単位体積当り 水素密度 (mol H ₂ /dm ³)	単位重量当り 水素量 (重量%)
水素ガス (標準形態)	0.045	100
液体水素 (20K)	35	100
MgH ₂	55	7.6
Mg ₂ NiH ₄	47	3.6
TiFeH _{1.9}	57	1.8
LaNi ₅ H ₆	62	1.4
アンモニア (194K)	72	17.8
メタノール	49	12.6
シクロヘキサン	28	7.2
トルエン	24	6.2
高压ボンベ (150気圧)	6.7	1.2*

* ボンベの重量を含んだ値

は相当なブレイクスルーの積み重ねが必要である。

3. 水素の輸送貯蔵技術

水素は、電力と比べて効率的な貯蔵輸送が容易であることが大きな特徴の一つになっている。しかし、気体水素は重量当たりのエネルギー密度は非常に大きい、体積当たりのエネルギー密度は小さい。したがって、効率的な輸送貯蔵を行うためには、より密度の大きい液体水素や金属水素化合物などの水素媒体で輸送貯蔵する必要がある。各種水素媒体の比較を表1に示す。液体水素は気体水素と比べて体積が1/800と減少するが、液化にエネルギーとコストがかかること、沸点が低く特殊な断熱を必要とすることやボイルオフの問題がある。そこで、輸送貯蔵技術の開発は、水素密度が高く、簡単な加熱冷却で水素の吸放出ができ、かつ、安全性の高い金属水素化合物の開発を中心として行われてきた⁵⁾。検討された金属水素化合物 (水素吸蔵合金) には、希土類系、チタン系、マグネシウム系があり、それぞれについて様々な多元系合金が提案されている。金属水素化合物の評価項目は、水素密度、吸放出のし易さ及び温度、微粉化の程度、経済性等であり全てを満足する合金はない。例えば、マグネシウム系合金は重量当たりの水素密度が高く輸送用に適するが、吸放出に300℃以上の温度が必要である等の難点がある。希土類系は特性としては優れているが、水素密度が相対的に低く、経済性に難点がある。金属水素化合物は水素の輸送貯蔵の他に、水素の回収・精製、ヒートポンプ、さらに実用化が図られつつある水素

電池など機能材料としての応用がある。最近の研究開発はこれらの応用分野における研究が中心になっているが、いずれも水素エネルギーシステムに関連しており、金属水素化合物は将来的にも不可欠な素材になるものと思われる。

その他の水素の輸送貯蔵媒体としては表1に並記したような水素を主成分とした有機あるいは無機化合物がある。液体水素や金属水素化合物のように簡単に高純度水素を利用できるわけではなく、合成や分解のプラントを必要とするが、輸送効率が高く、取り扱いが容易、既存の化学技術を利用できるなどの特徴を持ち大量貯蔵輸送、長距離輸送に適した水素媒体と考えられる。これについては5節でも触れることにする。

4. 水素の利用技術

水素を電気エネルギーに変換する代表的手段には燃料電池がある。燃料電池にはアルカリ型燃料電池、前述の固体高分子電解質水電解及び高温水蒸気電解の逆反応である高分子電解質型燃料電池及び固体酸化物（固体電解質）型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池があり、それぞれに適した用途が考えられている。アルカリ型燃料電池を除いて、燃料には天然ガス、メタノール、石炭等の改質ガスを使用することができ、これを前提にシステム発電効率45～55%を目指して積極的な開発がなされている。これらの燃料電池の燃料を水素とするのは容易で、性能的にはむしろ好ましいことになり、確立された技術は将来の水素エネルギーシステムにすぐに適用できる。

水素自動車の研究開発⁶⁾は、世界各国で進められたが、継続的に行っているのはドイツと日本である。水素燃焼エンジンの開発課題は異常燃焼の防止、低NOx化、高出力化などであり、金属水素化合物の燃料タンクを前提とした筒内低圧噴射方式、液体水素燃料タンクを前提とした筒内高圧噴射方式が開発された。いずれも実車による走行試験が繰り返され、クリーン性と既存のガソリンエンジン車に近い性能が実証されている。技術的問題はむしろ燃料タンクにある。液体水素タンクは重量的にも容積的にも貯蔵密度が高いが、ボイルオフによるロスがあり、長期貯蔵できないことや燃料供給側の問題もある。一方、金属水素化合物タンクは長期貯蔵においてもロスが少なく、供給側の問題も少ないが、貯蔵密度が小さく重い難点がある。今後、貯蔵性、運搬性の改良とともに、水素自動車のトータル設計が必要とされている。

都市ガス代替を目指した水素燃焼技術にはボイラーや厨房器具用の水素バーナーを用いた混焼・専焼方式と、厨房器具や暖房器具など比較的低温の発熱源を目的とし

た触媒燃焼方法がある。水素を燃焼させると高濃度のNOxが発生しやすい。空気を予混合すればNOxを低減できるが、バーナー内部に逆火し易くなる問題があり、低NOx化と逆火性のコントロールが技術課題である。触媒燃焼はNOx発生もなく燃焼性も良いが、長寿命、低コストの燃焼触媒の開発、均一な燃焼分布などが課題とされている。

最近、話題となっている利用技術に水素ガスタービンがある。すでに天然ガスを燃料とした高効率ガスタービンが実用化され、また、47～48%と高い熱効率が期待できるアドバンスドコンバインドサイクル発電の導入も計画されているが、水素を燃料として用い、燃焼温度を1500～2000℃と高くすれば、地球温暖化の原因とされているCO₂を発生せず、かつ、50～60%以上の発電端熱効率が期待できるとされている。高温材料の開発が最大のネックとなろうが今後の展開に期待したい。

5. クリーンエネルギー輸送と水素エネルギー

以上、水素の製造、輸送・貯蔵、利用技術の概要を述べた。ここ18年近くの間に、当初、提案された様々な技術のなかで、技術的限界や大幅なブレイクスルーを要することが見えた技術もあるが、他方、効率の大幅な向上と実証が進んだ技術も多く、新しい機能の発見などもなされ、全体として水素エネルギー技術は着実に進歩してきている。一方、水素エネルギーの導入は、化石燃料以外のクリーンな一次エネルギーの技術的進展と、将来どの程度経済的許容範囲で導入されるかに深く関わる。そこで、これらの関連を示す例でもあり、また、水素エネルギー導入の幕開け(?)とも言えるべき最近の話題について紹介する。

最近、サンシャイン計画で「海外クリーンエネルギー輸送システム」が検討された⁷⁾。太陽エネルギーから直接・間接に得られる水力発電、太陽光発電、風力発電等の再生可能エネルギーは、クリーンであるがエネルギー密度が低い。このため、エネルギー多消費地域（例えば、日本）で入手できる再生可能エネルギー量には限界がある。一方、低緯度地域にはこれらのエネルギーが極めて豊富で大きな余剰を有している。したがって、これらの地域から遠く離れたエネルギー多消費地域にクリーンなエネルギーを輸送する合理的システムができれば、我国におけるエネルギー源の多様化による安定供給構造の構築に資するばかりでなく、地球環境問題に対する積極的な貢献にもなる。輸送エネルギーとして水力発電を当面の対象とすれば、技術的完成度、経済性などの面において、近未来、大規模に開発可能なエネルギーと位置付けられ、また、世界の開発可能な水力エネルギーのう

図4 海外クリーンエネルギーの輸送形態

図5 国内における利用形態

ち、約86%が未開発であり、この量は世界の総発電量を上回り、また、世界の石油エネルギー量にも匹敵するほど膨大である。さて、数千km以上も離れた地域間の電力の輸送は送電線では不可能であるため、なんらかの輸送媒体に変換する必要がある。上記海外クリーンエネルギー輸送計画では、図4に示すように水力発電電力を水電解によって水素に変換し、液体水素、メタノール、アンモニアなどの輸送可能な水素媒体を合成し、これを、遠く離れた消費地まで大型タンカーによって海上輸送することが検討された。

このような構想は、カナダ—EC 諸国政府間の Euro-Quebec Hydro-Hydrogen 計画⁸⁾においても見られ、水力発電の余剰電力（10万kW規模）をカナダから欧州へ運ぶ目的で1989年から調査研究が始められ現在大規模なプロジェクト化が検討されている。また、ドイツ—サウジアラビア政府間のハイソーラー計画⁹⁾では、プロトタイプ太陽電池発電—水電解システム（350kW）がリヤドに

建設、試験されており、将来はサウジアラビアや北アフリカで大規模に製造した水素を陸上パイプラインあるいは海上輸送で欧州に輸送することが計画されている。

以上のように地球規模でのクリーンエネルギーネットワークを構築しようとする動向は、水素エネルギーシステムの段階的導入の一里塚との予感を起こさせる。輸送媒体の利用形態に関しては、その種類、規模などによって過渡的な種々の方策が考えられるが、ここでは、水素エネルギーシステムの一例を示すために前述の各水素エネルギー関連技術を組み込んだ利用形態を図5に示してみた。エネルギーシステムの転換は、かつて、電力が社会に導入され様々な電力利用技術の発達に伴って普及していった経緯を見る迄もなく、相当長い年月を要すると考えられるが、地球環境が人類共通の問題となっている昨今、社会経済活動に大きな影響を与えない範囲で政策的、段階的に推進されるべき課題といえる。

文 献

- 1) 太田時雄, 水素エネルギー (森北出版) (1987) : 同, 燃協誌, **70**, 470 (1991).
- 2) 昭和49~平成2年度サンシャイン計画成果報告書概要集, 水素エネルギー (1975~1991). : 齊藤絃一, 上原斎, エネルギー・資源, **5**, 316 (1984).
- 3) J.O.M. Bockris, et al. Ed., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 2, Chapter 1, Plenum Pub. (1981) : H. Wendt, Ed., "Electrochemical Hydrogen Technologies" Elsevier (1990) : 竹中啓恭, 燃協誌, **70**, 487 (1991).
- 4) J.H. Norman, et al., Int. J. Hydrogen Energy, **7**, 545 (1982) : D.O. Keefe, et al., ibid., **7**, 381 (1982) : H. Kameyama, K. Yoshida, ibid., **6**, 567 (1981) : 町 末男, 水素エネルギー技術会議, 3-1, (社)日本能率協会 (1987) : 吉田邦夫, 燃協誌, **70**, 478 (1991).
- 5) 大角泰章, 金属水素化物, 化学工業社 (1983) : 秋葉悦男, 燃協誌, **70**, 497 (1991).
- 6) S. Furuhashi, Proc. 7th World Hydrogen Energy Conference, 1841 (1988) : 濱 純, 燃協誌, **70**, 503 (1991).
- 7) 平成元年度海外クリーンエネルギー輸送技術に関する調査研究報告書, (財)エンジニアリング振興協会 (1990) : 石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査, NEDO-P-9006, (1991).
- 8) Solar Hydrogen Energy Carrier for the Future, by DLR, ZEW, MEAT in Federal Republic of Germany.
- 9) H. Steeb, et al., Proc. 7th World Hydrogen Energy Conference, 615 (1988).

(平成3年10月4日受理)

第29回 理工学における同位元素研究発表会

主 催：日本アイソトープ協会

共 催：繊維学会ほか

会 期：1992年6月29日(月)～7月1日(水)

会 場：国立教育会館(東京都千代田区霞が関3-2-3 文部省の隣)

口頭発表時間：1件15分以内の予定

(原則としてOHP使用)

ポスター発表：今回は特にテーマを設けておりません。
どの申込区分の応募でも結構です。

発表申込み：所定の申込書(1件1通)によりお申込み下さい。所定の申込書は下記にて請求して下さい。

〒113 東京都文京区本駒込2-28-45

日本アイソトープ協会内

理工学における同位元素研究発表会
運営委員会

☎(03)3946-9684(直)

発表申込締切：1992年2月29日(土)必着

講演要旨原稿締切：1992年4月15日(水)必着

研究発表会への参加：自由、無料

第33回 Chemical Abstracts
利用法講習会

主 催：化学情報協会 共催

Chemical Abstractsの効率的な使い方を、実例を挙げながらご説明いたします。実習もあります。普段 Chemical Abstractsをご利用の研究者の方や司書の方に最適です。

日 時：1992年3月13日(金)10時から16時

場 所：学会センタービル1F

(東京都文京区弥生2-4-16)

内 容：Ⅰ. Chemical Abstractsのあらまし

Ⅱ. 各索引の特徴とその使い方

Ⅲ. CASの各種出版物から得られる情報の種類

受講料：(テキスト代・消費税込)

一般21,630円。大学教職員・学生・化学情報協会賛助会員・維持会員(1名迄)6,700円。化学情報協会正会員の学協会会員14,420円。

定 員：14名

お申込み方法：当協会講習会係迄直接お電話下さい。

(Tel 03-3816-3462)