解説

水素を経て使える燃料の形での再生可能エネルギーの利用

橋本功二*, 熊谷直和**, 泉屋宏一**, 高野裕之**, 加藤善大***

* 東北大学名誉教授, 東北工業大学名誉教授, 東北工業大学 環境エネルギー学科

** アタカ大機株式会社

*** 東北工業大学 環境エネルギー学科

The Use of Renewable Energy in the Form of Usable Fuel via Hydrogen

Koji Hashimoto*, Naokazu Kumagai**, Koichi Izumiya**, Hiroyuki Takano** and Zenta Kato***

* Professor Emeritus of Tohoku University and Tohoku Institute of Technology

** Daiki Ataka Engineering, Co., Ltd.

*** Department of Environment and Energy, Tohoku Institute of Technology

Extrapolation of world energy consumption from 1990 to 2008 will result in the complete exhaustion of world reserves of oil, natural gas, uranium and coal until 2040, 2046, 2048 and 2054, respectively. For the survival of all people in the whole world, intermittent and fluctuating electricity generated from renewable energy should be supplied in the form of usable fuel to all people in the whole world. We are proposing global carbon dioxide recycling for the use of renewable energy in the form of methane via electrolytic hydrogen generation using carbon dioxide as the feedstock. We created energy-saving cathodes for hydrogen production, anodes for oxygen evolution without chlorine formation in seawater electrolysis and catalysts for methanation of carbon dioxide and built the pilot plants of industrial scale. Recent advance in materials is described. The industrial application is in progress.

Key words : Renewable energy, methane supply, CO₂ recycling, electrolytic hydrogen generation, CO₂ methanation, fuel depletion, survival of world population

1. エネルギーの将来

私たちが20年以上にわたり研究開発して来たグローバル二酸化炭素リサイクルも産業としての開発が始まろうとしている。この主題については、2009年に本誌で紹介した¹⁾。これに関連する、材料とシステムなどその後の展開を述べるにあたり、まず、石油、天然ガス、石炭、ウランが制限なく購入できる今、エネルギーの何が問題か、から考えてみたい。

アメリカ合衆国エネルギー省エネルギー情報局(DOE)のウェブサイト²⁾に、1980年から2008年までの世界の全ての国と地域のエネルギー消費量、炭素排出量、人口などの最新のエネルギー関連データが、石油、天然ガス、石炭などの埋蔵量に加えて掲載されている²⁾。図1は、3つの国のグループと合わせて日本人、アメリカ人、中国人の一人一人が28年間エネルギーをどのように消費してきたかを示したものである。個人消費量の違いは一目瞭然である。このうち2008年について、個人消費量と人口の関係をまとめたものが図2である。人口ではマイノリティーの先進国の人々が、世界のエネルギーの半分近くを消費し、世界の人口の78%近くを占める途上国の人々は世界のエネルギーの42.8%しか使っていない。例えば世界平均までエネルギーを消費してよいといわれると、途上国の人々は2倍近くまでエネルギー消費量を増やすことができるが、アメリカ人が78%、日本人が

図1 世界の3つのグループと日本人、アメリカ人、中国人の一人当たりのエネルギー消費量の28年間の変化²⁾

図2 2008年の世界の3つのグループの一人当たりのエネルギー消費量と人口²⁾

*, ** 〒982-8577 仙台市太白区八木山香澄町 35-1 (35-1, Yagi-yama Kasumi-cho, Taihaku-ku, Sendai, 982-8577 Japan)

** 〒277-8515 柏市新十倉二 11 (11, Shintoyohuta, Kashiwa, 277-8515 Japan)

58%消費量を減らすことなど到底できない。先進国平均でエネルギー消費を2/3減らし、ロシア東欧も半分以上減らすことなどできるはずがない。1997年には京都議定書が採択されたが、図1から分かるように、景気の変動などの影響以外に、1980年から2008年の間に先進国の一人当たりのエネルギー消費量が減る傾向は全くなかった。ロシア東欧の一人当たりのエネルギー消費量は、1988年の最高時からソ連の崩壊の結果1997年には62%まで落ち込んだが、その後は着実に増大し続け、2007年以降、アメリカ人を除く先進国の人々の2007年および2008年の年平均個人消費量 $160 \times 10^9 \text{ J year}^{-1}$ を越えて増え続ける傾向にある。世界の一人当たりのエネルギー消費量がやがて先進国並みにまで増えることは当然であろう。その上、世界の人口は1980年から2008年まで年々ほぼ8千万人ずつ見事に直線で増え続けている²⁾。したがって、世界のエネルギー消費量が増え続けるのは、避けがたい。

図3の左側には、28年間の世界のエネルギー消費の歴史を示した²⁾。ソ連崩壊以降の1990年から2008年の18年間をとっても、毎年1.01943倍ずつエネルギー消費は増大している。この割合でエネルギー消費が増え続けると世界のエネルギー需要は太線のようにになる。それでも、現在の人口増大率が続くと仮定すると、2050年に一人当たり $116 \times 10^9 \text{ J year}^{-1}$ 程度で、一人当たりでは現在の先

進国平均の半分に過ぎない。2008年の割合でエネルギー供給が続くと、2040年には世界の石油埋蔵量を使い尽す。残る燃料だけを使えば、2046年には天然ガスがなくなる。ウランもどの国にも使うことを許せば、540万トン³⁾の世界のウラン資源は、2048年までしかもたない。残る石炭も2054年でなくなる。例え新しい燃料を2009年当時の石油埋蔵量分だけの量見つけても、2060年までの空白も埋まらない。世界の化石燃料を燃やし尽くせば温暖化は堪え難くなるであろう。実際には、産油国は自分たちが生き残るために輸出を制限せざるを得なくなるので、石油の供給は遠くない将来減り始めるであろう。事実、2012年1月26日には、インドネシアが輸出より国内需要を優先するとして原油輸出の停止を検討していることが報じられた。

とは言っても、石油、天然ガス、石炭、ウランが制限なく購入できる現在、再生可能エネルギーを使える形のエネルギーとして供給する技術は、産業が今すぐ利益を上げられるほど安くはない。しかし、燃料がなく温暖化は堪え難いという悲惨な状態の到来を避けるためには、世界中が再生可能エネルギーだけで生きて行くことができる技術を開発し、世界に普及しなければならない。これは、石油供給が減り始める前のここ15年位の間に実現しなければならない、今手が届く技術しか当てにはできない。

2. 再生可能エネルギー使用のむずかしさ

現在、再生可能エネルギー利用は、小規模分散型が主力であって、これ自体は貴重な努力である。しかし、世界中の人々がこの地球上で生き続けるためには、消費するエネルギーを100%再生可能エネルギーに置き換えなければならない。十分なエネルギーを地球上で得ることはできる。例えば、2008年に世界が消費した $520.158 \times 10^{18} \text{ J year}^{-1}$ のエネルギーを電力の形で造り出すには、15%のエネルギー変換効率の太陽電池を 1000 W/m^2 の太陽光が得られる砂漠で1日8時間稼働させると、地球の主な砂漠のわずかに2.04%を利用するだけで十分である。このことは、私たちを元気づけてくれる。

再生可能エネルギーを電力に変える技術はすでにある。深刻な問題は、再生可能エネルギー起源の電力の多くは、変動・断続することである。変動・断続する電力を電力会社が直接受け入れると、配電される電力に周波数変動がおこる。周波数変動が $\pm 0.2 \text{ Hz}$ を越えると、企業から苦情が来る⁴⁾。銅板やアルミニウム板を造る産業で

図3 世界の28年間のエネルギー消費の歴史²⁾と1990~2008年のエネルギー消費量の増大率が継続する場合の世界のエネルギー需要とそれを満たすエネルギー供給による化石燃料とウランの涸渇年
ウランについては文献3), その他は文献2)のデータを使用

は、圧延条件が変動し、均一な厚さが得られない。化学繊維や製紙産業では巻き取り速度の揺らぎで、太くあるいは厚くなったり切れたりする。石油産業では脱硫がうまく行かないなどと言われている⁴⁾。日本では周波数変動の限界を北海道電力が ± 0.3 Hz 以内、その他の電力会社は ± 0.2 Hz 以内を目標にしていると言われている⁴⁾。北海道電力の試算では、最大出力の約 4.8% である 2500 万 kW の風力発電を受け入れると、周波数変動は 0.3 Hz を越えてしまうと報じられている⁵⁾。このように、普通の産業に支障を来すので、断続・変動する電力の形では、電力会社の最大出力の 5% 程度しか、電力会社には直接は受け入れて貰えない。

したがって、再生可能エネルギー起源の断続・変動する電力は、燃料に変換して供給しなければならない。

3. グローバル二酸化炭素リサイクル

1970 年代から、再生可能エネルギー起源の遠方の変動・断続する電力を海水電解で水素に変えることを考えて来た。しかし、世界中にエネルギーを供給することを考えると、水素を輸送し燃焼するインフラはなく技術もないことに気が付いた。世界中が再生可能エネルギーだけで生きて行くためには、輸送と燃焼のインフラが世界に普及している燃料に再生可能エネルギーを変えなければならない。

幸いにも、筆者らは 20 年以上も前に、二酸化炭素と水素の反応で、迅速にほとんど 100% メタンに変えることができる触媒を見いだした。メタンは天然ガスの主成分であって、輸送と燃焼のインフラが世界中に普及している。

この触媒が得られたことに基づいてグローバル二酸化炭素リサイクルを提案した⁶⁾。世界の人々に必要なエネルギーを砂漠の太陽電池で造りだす。断続するエネルギーを最寄りの海岸で海水電解を用いて水素に変える。水素を二酸化炭素と反応させ輸送と燃焼のインフラが世界に普及しているメタンに変えて世界に供給する。現在と唯一の違いは、二酸化炭素を煙突から回収して、電力が得られる所まで送り返すことである。これが実現すれば、太陽エネルギーを永久に使い続け、二酸化炭素は決して大気に排出せずに、燃料の貴重な原料として使い続けることができる。

この実現のためには、再生可能エネルギーから発電する技術はある。メタンの輸送と燃焼のインフラもある。二酸化炭素を煙突から回収する技術は既に、産業で試されている。液化二酸化炭素の特性は、液化石油ガスに類似しているため LPG の輸送のインフラが液化二酸化炭素の輸送には使うことができる。したがって、海水電解による水素製造と二酸化炭素のメタン化を産業に出来る技術を開発すれば、グローバル二酸化炭素リサイクルは実現する。

4. グローバル二酸化炭素リサイクルのキーマテリアル

グローバル二酸化炭素リサイクルのキーマテリアルは、海水電解の陰極と陽極、二酸化炭素メタン化の触媒

である。

4.1 海水電解の陽極

産業で行われている NaCl 水溶液の電解は、ソーダ工業においても、次亜塩素酸ナトリウムを製造する海水滅菌用海水電解においても、陽極では塩素を製造することが目的である。しかし、大量の燃料の製造に大量の塩素を発生することは許されない。海水電解であっても、塩素を発生せず、水電解と同様に酸素を発生する電極が必要であった。これは、マンガンを主体にモリブデン、タングステン、スズ、鉄などを含む複酸化物を電極活物質とすることで実現した⁷⁾⁻¹⁰⁾。

陽極は、導電体基板にチタンを用い、チタンのアノード酸化を防止するため、 IrO_2 のような導電性酸化物を被覆した不溶性陽極に、更に塩素を発生せず酸素のみを発生する電極活物質を被覆した三層構造からなっている。

電極活物質は、必要な陽イオンを含む MnSO_4 溶液中で不溶性陽極をアノード分極し、 MnO_2 型の複酸化物を不溶性陽極上にアノード電着して造る。これは、アノード分極して酸素を発生する電極活物質を電着する方法であるから、電着の際、激しい酸素発生を伴う。酸素の気泡が付着して留まる部分は、電極活物質は成長しないため、電極活物質は多孔質である。図 4 は $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_{2+x+y}$ を電極活物質として、活物質作製のアノード電着の時間と回数を変えた場合に電極寿命がいかに変わるかを示したものである¹¹⁾。連続してアノード電着を行った場合、電着を 30 分行ったものに比べて、電着時間を 60 分に延ばしてもほとんど寿命は延びず、90 分も続けると返って短寿命になっている。アノード電着の際、酸素気泡が付着したままのところでは、電極活物質は成長しないため、孔になる。この孔は、連続して行う電着の時間が長くなって電極活物質が厚くなる程深くなる。この電極を NaCl 水溶液の電解に用いると、電極活物質の酸化物が薄く電気抵抗が低い孔の底で酸素が発生しやすい。気泡が抜けにくい深い孔ほど酸素の気泡の圧力が高くなって活物質が破壊されやすく、破壊されれば中間層から塩素が発生する。このため、アノード電着による電極活物質の作製を連続して長時間行くと、電極活物質

図 4 IrO_2 を中間層とし $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_{2+x+y}$ を電極活物質とする陽極を用い pH 2, 30°C の 0.5 M NaCl を 1000 Am^{-2} の電流密度で電解した場合の電極活物質をアノード電着した時間と回数による酸素発生効率の変化¹¹⁾

が破壊されやすく、返って寿命は短くなる。これに対し 30 分、アノード電着を行なった後電極を洗浄乾燥し、改めて 30 分のアノード電着を繰り返すと、先に生じた孔の上を新しい電極活物質が覆うことが出来るため活物質が厚いほど寿命は長くなっている。このような知見は、科学的には面白くないが、このような構造と機能の物質を造る場合に役に立つ。

長時間使用した場合に、中間層の厚さが不均一な電極の寿命を決めるのは、酸素発生のアノード分極の間に、電極活物質複酸化物と、 IrO_2 のような中間層の中を内方に拡散する酸素によって、中間層の薄い部分で基板のチタンの表面が局部的に酸化され、膨れて電極活物質が壊れたところから塩素が発生することによる。中間層 IrO_2 の作製は H_2IrCl_6 ブタノール溶液などをチタン基板に刷毛塗りし、 80°C で 10 分乾燥後 450°C で 10 分焼成を 3 回繰り返し、最後の焼成は 60 分続けることによって行ってきた。 H_2IrCl_6 ブタノール溶液は粘性が高く、生じる IrO_2 が均一になりにくいため、十分な寿命が得難い。 SnO_2 は IrO_2 と同じルチル構造であるため、 H_2IrCl_6 - SnCl_4 混合ブタノール溶液を用いて中間層を作製すると、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ のルチル型単相複酸化物が生じ、これは均一性が高い中間層となる。図 5 は中間層として IrO_2 と $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ を用いた場合の、電極寿命の比較である¹²⁾。 IrO_2 層は不均一なため、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ の作製に用いた溶液と同じ濃度の $0.1 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6$ ブタノール溶液を用いたのでは、 0.5 M NaCl の電解を 40 分行うと酸素発生効率は 96% まで低下してしまう。 $0.52 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6$ ブタノール溶液を用いて中間層の平均厚さを 5 倍以上にして、初めて 99% 以上の酸素発生効率を 2500 時間維持できる電極となる。これに対し、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ を中間層とすると、中間層の厚さが IrO_2 層の 1/5 以下であっても、電極寿命は 4200 時間を越えてはるかに長い。電気抵抗の大きな酸化物の厚さを薄くできることはそれだけでも実用的に重要である。

しかし、いかに均一な厚さの酸化物で覆われた電極であっても、酸素の拡散障壁としての能力が十分ではない

図 5 中間層に IrO_2 と $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ を用い電極活物質 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+2x}$ を 30 分 3 回アノード電着して作製した電極を用い、 $\text{pH } 1$ の 0.5 M NaCl を 1000 Am^{-2} の電流密度で電解した場合の酸素発生効率の変化¹²⁾
 IrO_2 は $0.1 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6$ および $0.52 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6$ から作製
 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ は $0.04 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6 + 0.06 \text{ M SnCl}_4$ から作製

酸化物の中間層と電極活物質からなる電極をアノードとして酸素発生に用いると、アノード分極の間に、酸素が両層を経て内方に拡散し、基板のチタンを酸化させる。均一な TiO_2 の成長は電極の電気抵抗の増大となって現れる。

酸化物電極は、金属電極の分極挙動の常識からは伺えない分極挙動を示す。通常、測定電位への溶液抵抗の寄与は、パルス幅と周期をそれぞれ 6 msec および 12 msec 程度にした電流遮断法で金属電極と同様に補正してきた。ところが、このような短時間では、酸化物層の放電は検知できる程には起こらず、電流遮断法で補正後にも、酸化物の電気抵抗と電流の積の量だけ大きな電圧が観測される。図 6 は図 5 で 4200 時間を越えて 99.9% の酸素発生効率を示した電極を用い、電解前、および $\text{pH } 1$ の 0.5 M NaCl 中 1000 Am^{-2} での電解 120 時間後および 1000 時間後に、同じく $\text{pH } 1$ の 0.5 M NaCl 中で測定した分極曲線である。この分極曲線は、上述のような電流遮断法で補正したものである。電解時間が長いほど電流が大きいほど観測される電位が大きくなっているのが認められる。

金属電極であろうと酸化物電極であろうと、酸素発生過電圧が十分に高いところでは、電流密度 i と酸素発生の過電圧 E_{reaction} は近似的に (1) 式のように表される。

$$\log i = \log i_0 + E_{\text{reaction}}/b \quad (1)$$

$$E_{\text{reaction}} = b(\log i - \log i_0) \quad (1)'$$

ここで i_0 は $E_{\text{reaction}} = 0 \text{ V}$ のときの電流密度、 b は Tafel 勾配である。Tafel 勾配は反応機構で変わり、 i_0 は陽極の活性と反応機構の影響を受ける。

水分子から酸素を分離する電流は、電極基板から中間層を経て電極活物質表面に到達する。酸化物陽極の電気抵抗が無視できない場合には、電流 i が酸化物電極表面に到達するまでに電圧損失 $E(r)_i$ が起こる。酸化物の電気抵抗が r であるとき、 $E(r)_i$ は

$$E(r)_i = ir \quad (2)$$

である。したがって、酸素過電圧 E_{reaction} は、 ir と msec レベルの電流遮断法で推定される主として溶液抵抗 R に

図 6 $0.04 \text{ M H}_2\text{IrCl}_6 + 0.06 \text{ M SnCl}_4$ から作製した $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ を中間層とし、 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+2x}$ 電極活物質を 30 分 3 回アノード電着して作製した電極、およびこれを用いて $\text{pH } 1$ の 0.5 M NaCl を 1000 Am^{-2} の電流密度で 120 時間および 1000 時間電解した後の $\text{pH } 1$ の 0.5 M NaCl で測定した定電流分極曲線¹²⁾

基づく iR との和の分だけ、観測される E_{observed} より低い。

$$E_{\text{observed}} = E_{\text{reaction}} + ir + iR \quad (3)$$

観測される電位は

$$E_{\text{observed}} = E_{\text{reaction}} + ir + iR \\ = b(\log i - \log i_0) + ir + iR \quad (4)$$

である。言い換えると、観測される電極電位は酸素過電圧と陽極および溶液の抵抗に基づく電圧損失分の和である。

二つの電極 A と B 上で、酸素発生反応が同じ機構で起こり Tafel 勾配 b が等しいとき、電流遮断法で溶液抵抗分を補正した後の測定電位を改めて E_{observed} とすると、その差 ΔE_i は、定電流分極におけるそれぞれの電流 i では式(5)のようであろう。

$$\Delta E_i = E_{\text{observed}}(A)_i - E_{\text{observed}}(B)_i \\ = b(\log i_{0B} - \log i_{0A}) + i(r_A - r_B) \quad (5)$$

ここで r_A と r_B は陽極 A と B の電気抵抗である。 $\Delta E_i - i$ のプロットが直線であれば、二つの電極上での電気化学反応は同じ機構で起こり、直線の勾配 $\partial(\Delta E_i)/\partial i$ は二つの電極の電気抵抗の差に相当する。

$$\partial(\Delta E_i)/\partial i = r_A - r_B \quad (6)$$

図 6 に示した 1000 Am^{-2} の電流密度で pH 1 の 0.5 M NaCl 中 120 時間および 1000 時間電解後に、同じ pH 1 の 0.5 M NaCl 中で測定した定電流分極曲線と電解前の定電流分極曲線のそれぞれの電流密度における電位の差 ΔE_i と分極曲線測定の電流密度との関係を図 7 に示す。この図は式(5)に対応し、しかも共に原点を通る直線である。電解を続けても、電極表面は変わらず、電極活物質も電極活性も酸素発生反応機構も変わらなければ、 i_0 や b は変わらない。したがって、当然

$$b(\log i_{0(0h)} - \log i_{0(th)}) = 0 \quad (7)$$

である。この図は電解中に基板のチタン上で酸化が進行し、 1000 Am^{-2} の電流密度で 1000 時間電解すると、 1000 Am^{-2} の電流密度を維持するには、電解電圧を約 1.8 V も上げなければならないことを示している。

したがって、酸化物を電極活物質とする電極を用い、アノード分極して酸素を発生させる電解の場合、酸化物内を内方に拡散する酸素に対して有効な拡散障壁を造ることが、省エネルギー電解の実用に向けての課題である。

図 7 図 6 の 120 時間および 1000 時間電解した後の定電流分極曲線の各電流密度における電位から電解前の分極曲線の対応する電位を差し引いた ΔE_i と電流密度 i の関係¹²⁾

また、世界に燃料を供給するための大規模電解にイリジウムのような希元素は使えない。陽極の開発にはまだまだ解決しなければならないことがある。

さらに、緩衝能力のない中性の海水を電解する場合、電解開始と同時に、水素発生で陰極液はアルカリ性になり、酸素発生で陽極液は酸性になる。pH の差が 10 になると、それだけで電解電圧は 600 mV 上がってしまう。水素イオン濃度は電解と共に直線的に変化するのに対し、pH は水素イオン濃度の対数で変化することを利用して、電解液の流れを工夫する実験を行っている。

直接海水電解は、海水から少量の水を貰うだけで、行うことができるグリーンな電解であるが、氧化物陽極と緩衝能力がない中性溶液の電解は未解決な問題が多く、まだ、電解のエネルギー消費量で、海水を淡水化して行う高温アルカリ電解に勝てない。したがって、実用プラントの場合、高温アルカリ電解を安全に行うことが出来る条件であれば、現在は、高温アルカリ電解を勧めている。

4.2 陰 極

海水電解であっても陰極液はたちまちアルカリ性になるため、陰極の開発には、90℃の 8 M NaOH 溶液を用いてきた。前報¹⁾に述べたように、ニッケルなどよりはるかに省エネルギーのニッケル基¹³⁾あるいはコバルト基¹⁴⁾の合金電極が得られている。

この電極は高温アルカリ電解にも使うことが出来る。

4.3 二酸化炭素のメタン化

4.3.1 二酸化炭素メタン化用触媒

従来の触媒を用いる二酸化炭素と水素の反応は、主生成物が一酸化炭素であって、しかも反応がきわめて遅く一酸化炭素で触媒が披毒して魅力的ではなかった。目的は安い燃料を迅速大量に製造することであるから、必要なことは、単純な反応器に原料の二酸化炭素と水素を供給すれば、迅速に(8)式のようにメタンを製造し、一酸化炭素などは決して生じないことである。

前報¹⁾に述べた内容を簡単にまとめる。アモルファス Ni-Zr 合金を触媒前駆体として用い、体積比で 1 対 4 の二酸化炭素と水素を反応させると、200~300℃で迅速に二酸化炭素がほぼ 100%メタンに転換する理想的な触媒が得られた¹⁵⁾。Ni-Zr 合金を、触媒反応温度で二酸化炭素と水素の混合ガスにさらすと、合金中のジルコニウムは、 ZrO_2 型の酸化物となり、ニッケルは金属状態を保つ。このため、合金は ZrO_2 型酸化物にニッケルが担持された触媒に変わる。したがって、実用的には合金に空気酸化と水素による還元処理を施して触媒を得ることが出来る。反応温度付近では ZrO_2 の安定相は単斜晶であるが、アモルファス Ni-Zr 合金を前駆体とした触媒ではかなり多量の正方晶 ZrO_2 構造の酸化物が検出され、ニッケルを担持した正方晶 ZrO_2 が高活性触媒であった¹⁶⁾。正方晶 ZrO_2 型酸化物は、Ni-Zr 合金のジルコニウムが酸化され ZrO_2 結晶が生じるとき、同時に酸化されて生じる Ni^{2+} の一部も ZrO_2 結晶格子点を占めた複酸化物である。したがって、前駆体合金のニッケル含量が多いほど正方晶 ZrO_2 型複酸化物が多くなり、活性も向上する¹⁷⁾。し

かし、ニッケルが多すぎると、触媒表面のニッケルが凝集し、活性点となる表面のニッケル原子数が減ってしまう。このため、合金のニッケル濃度を上げて触媒活性を上げるには限度がある。触媒活性の向上には、ニッケル量を増さずに、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を増やすことが望ましい。正方晶 ZrO_2 型複酸化物は、 Ni^{2+} イオン以外にも 3 価の希土類元素イオンや Ca^{2+} イオン、 Mg^{2+} イオンなど Zr^{4+} イオンより低価数のイオンを含むことによって安定化する。Ni-Zr 合金に希土類元素を添加し、正方晶 ZrO_2 型酸化物を増やすことによって、触媒活性を著しく増やすことができた¹⁸⁾。またこれらの触媒を CO_2 だけでなく CO も含むガスのメタン化に用いると、 CO を 100% 優先的にメタン化し、残っている水素の分だけ CO_2 をメタン化することが判明している¹⁹⁾。

4.3.2 触媒と反応機構

ここで、正方晶 ZrO_2 型複酸化物がなぜ二酸化炭素のメタン化に有効であるかに触れよう。 CO_2 および CO の吸着容量については、単斜晶 ZrO_2 型酸化物の方が、正方晶 ZrO_2 型酸化物より CO_2 が 1 桁以上、 CO が 5~10 倍大きいことが知られている²⁰⁾。このため、 CO_2 および CO の吸着が律速であるような CO_2 および CO からメタノールを生成する場合、Cu 担持 ZrO_2 を触媒として用いると、単斜晶 ZrO_2 型酸化物の方が、正方晶 ZrO_2 型酸化物より CO_2 の反応で 4.5 倍、 CO の反応で 7.5 倍それぞれ速いことが報告されている²¹⁾。これに対し、 CO_2 および CO のメタン化には、単斜晶 ZrO_2 型酸化物を担体として用いると活性が低く、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を担体として用いることが、高速に反応を進める条件である。このことから明らかなように、 CO_2 および CO のメタン化は CO_2 および CO の触媒への吸着が律速ではない。

CO_2 および CO のメタン化の触媒活性を向上するには、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を増やすことが有効であった。正方晶 ZrO_2 構造を安定化させるには、酸化物の主成分である Zr^{4+} より価数の小さい元素を添加することである。これは、 Zr^{4+} より価数の小さい元素が結晶に含まれる分だけ結晶格子内の酸素空孔が増し、酸素の充填構造である結晶の構造が変形し、正方晶構造が安定になるためであった。この酸素空孔は、雰囲気中の酸素との相互作用が大きい。例えば、 Y^{3+} で安定化された正方晶 ZrO_2 型複酸化物を水蒸気雰囲気中 250℃ で熱処理すると、酸素空孔分だけ H_2O を吸収して重量を増し、単斜晶に変態することが知られている²²⁾。酸素空孔は、雰囲気中の酸素すなわち、 CO_2 あるいは CO の酸素との相互作用が大きい。 CO_2 あるいは CO は $\text{C}=\text{O}$ 結合が弱められ、雰囲気の水素と直接反応し、 CH_4 および H_2O を生じるものと考えられる。

4.3.3 量産用触媒

アモルファス Ni-Zr 合金を触媒前駆体として用いることによって、正方晶 ZrO_2 型複酸化物にニッケルを担持したものが、二酸化炭素のメタン化に高活性な触媒であることを見いだすことができた。しかし、アモルファス合金は触媒の大量生産には適さない。実際には、アモルファス合金が必要なのではなく、正方晶 ZrO_2 型複酸化物が必要であることが分かってきた。そこで、ジルコニアヒドロゾルに、希土類元素の塩を添加して焼成することによって正方晶 ZrO_2 型複酸化物を造り、これにニッ

ケルを含浸させる方法で触媒を得て、十分に高性能の触媒が得られることを確認した²³⁾。

さらに簡便な触媒作製法として、ジルコニアヒドロゾルに、希土類元素の塩と共にニッケル塩も添加して焼成することによって正方晶 ZrO_2 型複酸化物と NiO の混合物を造り、表面の NiO を水素で還元することによって、Ni を正方晶 ZrO_2 型複酸化物に担持した高活性触媒を得ることができた。

図 8²⁴⁾ は種々の温度で焼成した 50 原子%Ni-50 原子% ($\text{Zr}_{0.833}\text{Sm}_{0.167}$) 触媒の二酸化炭素のメタン化に対する活性の反応温度による変化を示す。メタン生成反応は、発熱反応であるが、常圧では 350℃ 付近が最適な反応温度であって、それ以上高いと、逆反応が起こり、転換率は低下する。一方、触媒活性は焼成温度が 650~800℃ で最高になっている。これについては後に述べる。

図 9²⁴⁾ は、Ni と Zr+Sm との量比を 3 種類に変え、さらに Zr/Sm 比を変えた試料の CO_2 転換率の変化である。ニッケルが多すぎると十分な活性が得られないが、ニッケルを 40 原子%まで減らすと活性点が不足して、転換率は低下していたので、50 原子%Ni-50 原子% (Zr+Sm) 程度が最適なようである。また、一定の焼成温度の触媒では Zr/Sm 比が増す程、活性は増すが、過剰な Zr/Sm

図 8 種々の温度で焼成した 50 原子% Ni-50 原子% ($\text{Zr}_{0.833}\text{Sm}_{0.167}$) 触媒の二酸化炭素のメタン化に対する活性の反応温度および触媒焼成温度による変化²⁴⁾

図 9 Zr/Sm 比を変えた 3 種類の Ni-Zr-Sm 触媒の組成と焼成温度による二酸化炭素のメタン化に対する活性の変化²⁴⁾

比は有害である。正方晶 ZrO_2 型複酸化物を安定にするサマリウムが十分に含まれる組成範囲では、Zr/Sm 比を増して正方晶 ZrO_2 型複酸化物が増す程、活性が向上するが、過剰の Zr/Sm 比は正方晶 ZrO_2 構造を安定にするサマリウムの不足を来すため活性が低下してしまう。

このように、Ni と Zr+Sm との量比、Zr/Sm 比および焼成温度による活性の変化は、正方晶 ZrO_2 型複酸化物の量ならびに、正方晶 ZrO_2 型複酸化物に含まれる、サマリウムおよびニッケルの量による変化である。これに関連して、焼成温度と組成による正方晶 ZrO_2 型結晶の格子面間隔の変化を図 10²⁴⁾ に示す。図 10 では Ni と Zr+Sm との量比を変えさらに Zr/Sm 比を変えた試料について、焼成温度と共に正方晶 ZrO_2 型複酸化物の格子が広がることを示し、また、ニッケル総量が多い 70 原子%の方が 50 原子%のものより ZrO_2 型酸化物の格子が狭くなることを示している。さらに、Zr/Sm 比が小さく、サマリウムが多い程、 ZrO_2 型酸化物の格子が広がっている。Sm³⁺ イオン、Zr⁴⁺ イオン、Ni²⁺ イオンの半径はそれぞれ、0.0964 nm, 0.079 nm, 0.069 nm である。ニッケル含量が 50 原子%より 70 原子%と多く、 ZrO_2 型酸化物が、最も小さい Ni²⁺ イオンを多く含む程 ZrO_2 型複酸化物の格子は縮まっている。また、Zr/Sm 比が 5, 4, 3 と小さくなるほど、 ZrO_2 型複酸化物中の Sm³⁺ イオン濃度が高くなり、 ZrO_2 型複酸化物の格子が広がっている。焼成温度を上げると、 ZrO_2 型酸化物のまわりの結晶を構成していないサマリウムが ZrO_2 構造にさらに取り込まれ ZrO_2 型複酸化物の格子が広がると共に、酸素空孔の量も増す。図 8 において、焼成温度が上昇すると、活性が向上するのは酸素空孔濃度が増大したためである。このように焼成温度の上昇は酸素空孔濃度を増し、触媒活性の向上に有効である。

しかし、実際には、焼成温度が高過ぎる 1000℃では、図 8 に見られるように、活性が低下してしまう。図 11²⁴⁾ に示すように焼成温度の上昇と共に、正方晶 ZrO_2 型酸化物の結晶粒径は直線的に増大する。一例として、BET 表面積を図 12²⁴⁾ に示すように、結晶粒径の増大に応じて触媒に必要な特性である BET 表面積、金属分散度、水素の取り込み量が減少してしまう²⁴⁾。結局、焼成温度の上昇は、正方晶 ZrO_2 型酸化物中の正方晶構造安定化元素の濃度したがって酸素空孔濃度を増して個々の触媒の活性は増大させるが、表面における触媒活性点の密度を

図 10 Ni-(Zr+Sm) 触媒を構成する正方晶 ZrO_2 型複酸化物の 101 格子面間隔の焼成温度による変化²⁴⁾

図 11 Ni-(Zr+Sm) 触媒を構成する正方晶 ZrO_2 型結晶の 101 反射から求めた粒径の焼成温度による変化²⁴⁾

図 12 50 原子% Ni-50 原子% ($\text{Zr}_{0.833}\text{Sm}_{0.167}$) 触媒および 70 原子% Ni-30 原子% ($\text{Zr}_{0.833}\text{Sm}_{0.167}$) 触媒の焼成温度による BET 表面積の変化²⁴⁾

減らしてしまうため、焼成温度 650~800℃が最適となっている。この結果、酸素空孔濃度が可能な限り高い ZrO_2 型複酸化物、この場合は $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Ni}_y\text{O}_{2-0.5x-y}$ の表面に十分にニッケルが分散した構造が最適の触媒ということになる。

このように、ジルコニアヒドロゾルにニッケル塩と共に、正方晶 ZrO_2 構造を安定にする元素の塩を添加して焼成し、NiO と正方晶 ZrO_2 型複酸化物の混合体を作製し、これに水素処理を施して表面の NiO を還元する方法は、理想的触媒を量産する方法であることが判明した。しかし、正方晶 ZrO_2 構造を安定にする元素として希少な希土類元素を使うことは、世界に燃料を供給する方法としては好ましくない。希土類元素でなくても、Ca²⁺あるいは Mg²⁺ イオンを添加しても、正方晶 ZrO_2 構造を安定にすることができる。

一例として、ジルコニアヒドロゾルに硝酸ニッケルと硝酸カルシウムを添加して焼成し、還元して得られた触媒の性能を図 13²⁵⁾ に示す。カルシウムを添加して正方晶 ZrO_2 構造を安定にした触媒も、二酸化炭素のメタン化に十分に高い活性を備えていることが明らかである。

5. 産業化に向かって

キーマテリアルを得られるようになって、1995 年には東北大学金属材料研究所屋上に、太陽電池、電解プラン

図 13 Zr/Ca 比を変えた 3 種類の Ni-Zr-Ca 触媒の組成による二酸化炭素のメタン化に対する活性の変化²⁵⁾

ト、二酸化炭素メタン化プラント、燃焼器をつなぐグローバル二酸化炭素リサイクル実証プラントを建造することが出来た。これによって、太陽エネルギーが得られさえすれば、遠方の燃焼器でメタンの形でこれを燃やすことが出来、二酸化炭素は大気に排出されずに燃料の原料として循環して繰り返し使えることが実証された。

さらに、2003 年には、 $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ の速度で水素を造り、これを用いて $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ の速度でメタンを造る産業規模のプラントを東北工業大学に造ることができた。

再生可能エネルギーをメタンの形で世界に供給する技術的な基礎はできあがっている。しかし、一次エネルギーである天然ガスが容易に手に入る時代に、再生可能エネルギーを一次エネルギーとして電気、水素をへて造られる四次エネルギーであるメタンは、エネルギー変換の度に費用がかさむため、現在は、まだコストの上で天然ガスと競走できない。しかし、前述のように、燃やすものがなく、温暖化だけが深刻な状態の到来はそう遠くない。先に述べたように、インドネシアが国内の需要に因應するため石油の輸出を控えるということがもう始まろうとしている。15~20 年後には、世界中で燃料の輸出規制は行われるであろう。これに備えるためには、今すぐ手が届く技術を開発しなければならないが、ここに述べた技術以外に、大量に再生可能エネルギー起源の燃料を供給できる今手が届く技術を、筆者らは考えつかない。現在は、最終製品であるメタンの価格を下げるため、キーマテリアルやシステムの改良に努め、あわせて大規模産業プラントの準備を進めている。

産業は手を出しにくい技術であっても、今産業化を始めないと間に合わないことも事実である。今年 2012 年の 1 月末には、外国の大きな石油天然ガス会社と日本の二つの企業との間で、天然ガスに含まれる多量の二酸化炭素を再生可能エネルギー起源の電力で得られる電解水素を使ってメタンに変える産業技術の協同開発の協定が結ばれた。筆者らが 20 年以上研究開発を行って来た技術を基に、再生可能エネルギーだけで世界が生きることが出来る新しいエネルギーの時代の夜明けが近づきつつあることを実感している。

謝 辞

この稿は、著者の一人橋本功二が The Electrochemical Society の Olin Palladium Award を受賞したことから依頼

されたと聞いています。橋本功二が、このような研究をすることが出来、今なおこのような研究に関わっていることが出来るのは、優秀な仲間と卒業生なしにはあり得ないことでありますし、さらには、このような研究を支援して下さいる国内外の多くの方々や企業のお陰です。また、東日本大震災の折には、沢山のご支援とお心遣いを戴きました。ここに、誌上をお借りして衷心よりお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) K. Hashimoto, N. Kumagai, Z. Kato and K. Izumiya, *Zairyo-to-Kankyo*, **58**, 250 (2009).
- 2) <http://www.eia.gov/tools/a-z/index.cfm>
- 3) <http://www.world-nuclear.org/info/inf75.html>
- 4) http://www.re-policy.jp/keito/2/030912_09.pdf#search
- 5) http://www.re-policy.jp/keito/2/030912_06.pdf#search
- 6) K. Hashimoto, *Kinzoku*, **63** [7] 5 (1993).
- 7) K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Electrochimica Acta*, **43**, 3303 (1998).
- 8) K. Fujimura, K. Izumiya, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, N. Kumagai and K. Hashimoto, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, 765 (1999).
- 9) N. A. Abdel Ghany, N. Kumagai, S. Meguro, K. Asami and K. Hashimoto, *Electrochimica Acta*, **48**, 21 (2002).
- 10) A. A. El-Moneim, N. Kumagai, K. Asami and K. Hashimoto, *Electrochemical Society Transaction*, **1** [4] 491 (2006).
- 11) A. A. El-Moneim, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, unpublished data.
- 12) Z. Kato, N. Kumagai, K. Izumiya and K. Hashimoto, *Applied Surface Science*, **257**, 8230 (2011).
- 13) S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, H. Habazaki, A. Kawashima, T. Sakaki, K. Asami and K. Hashimoto, *Journal of Electrochemical Society*, **147**, 3003 (2000).
- 14) P. R. Zabinski, S. Meguro, K. Asami and K. Hashimoto, *Materials Transaction*, **44**, 2350 (2003).
- 15) H. Habazaki, T. Tada, K. Wakuda, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, "Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metastable Metals and Intermetallics", C. R. Clayton and K. Hashimoto Eds., the Electrochemical Society, p.393 (1993).
- 16) M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Applied Catalysis A: General*, **163**, 187 (1997).
- 17) M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **114**, 451 (1998).
- 18) H. Habazaki, T. Yoshida, M. Yamasaki, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **114**, 261 (1998).
- 19) H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai and K. Hashimoto, *Applied Catalysis A: General*, **172**, 131 (1998).
- 20) K. Pokrovski, K. T. Jung and A. T., Bell, *Langmuir*, **17** [14] 4297 (2001).
- 21) K. T. Jung and A. T., Bell, *Catalysis Letters*, **80** [1-2] 63 (2002).
- 22) N. Narita, *Database of Grants-in-Aid for Scientific Research, Japan*, <http://kaken.nii.ac.jp/ja/p/63550474/1988/3/ja>
- 23) H. Habazaki, M. Yamasaki, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Applied Organometallic Chemistry*, **14**, 803 (2000).
- 24) H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, *Applied Surface Science*, **257**, 8171 (2011).
- 25) H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto, unpublished data.

(2012 年 3 月 2 日受理)

要 旨

1990 年から 2008 年の世界のエネルギー消費量を外挿すると、石油、天然ガス、ウラン、石炭の世界の資源はそれぞれ 2040 年、2046 年、2048 年および 2054 年までに使い尽くされてしまう。世界中の人々が生き続けるためには、再生可能エネルギーから造られる断続・変動する電力を、使うことが出来る燃料の形で世界中の人々に供給する必要がある。筆者らは、再生可能エネルギー起源の電力を用い、電解で水素を生成し、二酸化炭素と反応させ、メタンの形で供給するグローバル二酸化炭素リサイクルを提案して来た。このために、海水電解による水素製造のための省エネルギーカソードおよび塩素を発生せず酸素のみを発生するアノード、ならびに二酸化炭素のメタン化のための触媒を創り、産業規模のパイロットプラントを造って来た。本稿では最近の進歩や知見を記述した。この産業化が進んでいる。

キーワード 再生可能エネルギー、メタン供給、CO₂ リサイクル、電解水素生成、CO₂ メタン化、燃料潤滑、世界中が生き延びること