

## 新エネルギー：水素の貯蔵・利用方法

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 井口昌幸, 姫田雄一郎, 川波肇

### 1. 水素の貯蔵と運搬

最近、エネファーム<sup>7)</sup>として知られている家庭用燃料電池や、トヨタの「MIRAI」<sup>8)</sup>やホンダの「クラリティー フューエル セル」<sup>9)</sup>など燃料電池を搭載した自動車が一般市場に出回るようになり、特に2015年は「水素元年」とも言われました。これらは、搭載した燃料電池で水素から電気を作って<sup>4)</sup>、その電気でエアコンや電化製品などを動かしたり、車を走らせたりしています。これらのみならず、日本では2020年の東京オリンピック開催に合わせて水素利用技術を普及させるため、急ピッチで研究が進められています<sup>5),6)</sup>。

燃料電池では、(1)(2)に示したように水素と酸素を化学反応させて発電します。



水素と酸素から水が生成する化学反応を起こす際に、酸素は空気中から取り込めます。しかし、水素は空気中に0.5ppmしかないので、別の場所で製造した水素を供給する必要があります。将来(2050年頃)、燃料電池車等が普及した場合、約5億トン/年の水素が必要になると試算されています<sup>7)</sup>。残念ながら日本国内の水素の生産量は少ないため、ほとんどを外国から運んでこなければ必要量をまかなえません。現在では、水素を貯蔵し、運搬する方法として、

- 1) 高压水素あるいは液体水素にする
- 2) 水素吸蔵合金などに吸収させる
- 3) 水素を化学的に物質に変換する
- 4) そのままパイプで送る

などの技術が研究されています。それぞれの方法には一長一短がありますが、ここでは、3)の水素を化学的に化合物へと変換して貯蔵・運搬し、さらに運んだ先で化学反応で水素を取り出す技術の一部を紹介致します<sup>8)</sup>。

### 2. 水素キャリア

化学的に水素を貯蔵・運搬する時の化合物は「水素キャリア」と呼ばれます。水素は気体のままでは密度が低く“かさばり”ます。そのため水素キャリアとしては、液体または固体で、単位体積または単位重量あたりの水素貯蔵量の高いものを使う必要があります。日本では、液体アンモニアやメチルシクロヘキサン(MCH)などの研究が進んでいます<sup>9)</sup>。しかし、水素キャリアを用いる問題点として、水素の貯蔵および製造時の物質変換エネルギーの損失が大きいことと、高純度の水素ガスを得るために高度な技術を必要とすることがあげられます。特に燃料電池車に用いるためには、1回の充填で数百kmの航続距離が得られるように、高純度(99.999%)の水素を70MPaもの高压に圧縮する必要があり、その精製過程と圧縮過程で多くのエネルギーロスが生まれてしまうことも問題点の1つです。

そこで、私たちは新たな水素キャリアとして二酸化炭素とギ酸(HCOOH)に着目しています(図1)<sup>10)</sup>。二酸化炭素を水素で還元すればギ酸が得られますし、逆にギ酸を分解すれば二酸化炭素と水素を得ることが出来ます。この二酸化炭素を水素キャリアとして用いることで、貯蔵・運搬する手法が構築できると考えています。

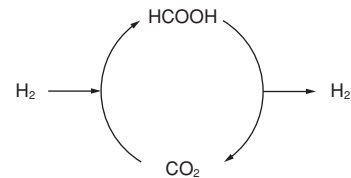


図1 二酸化炭素とギ酸による水素キャリアシステム

ギ酸は常温・常圧で液体(沸点:101°C)です。ギ酸水溶液は有機酸で金属に対する腐食性はあるものの、78%未満なら消防法で劇物または危険物に分類されないため、ポリ容器(図2)やタンクローリーに入れられて一般的に流通しています。主な用途は革シートなどに用いるためのなめし剤、家畜などの飼料の防腐剤(殺菌)で、世界生産量は年々増大しています。



図2 一般的に流通している76%ギ酸。ポリタンクで貯蔵・運搬されます。

ギ酸が水素を貯蔵する量は、重量当たり4.3wt%、容積当たり53kg/m<sup>3</sup>になります。液体アンモニア(17.8wt%、121kg/m<sup>3</sup>)より少ないですが、MCH(6.2wt%、47kg/m<sup>3</sup>)と同程度の水素貯蔵量を有します。最も特徴的な点は、ギ酸と水素との変換エネルギーが低く、少ない投入エネルギーで水素を得られることです。即ち、ギ酸からの水素発生は熱力学的に有利で、低い温度でも高压になっても反応が進みやすいということです。

唯一の課題は、ギ酸から水素と二酸化炭素への反応だけでなく、水と一酸化炭素(CO)への反応も競合して起こる点で、特にCOは燃料電池の電極触媒の活性を著しく低下させるため、発生を抑える必要があります。

### 3. 水素貯蔵(水素と二酸化炭素からのギ酸の合成)

ギ酸を製造するプロセスは各種ありますが、工業的には、一酸化炭素を酸化する合成法と、酢酸を合成する際の副生成物として得る方法が主に用いられています。二酸化炭素と水素からギ酸を製造することも可能で、特に水中では、二酸化炭素が水和することでエネルギー障壁が低くなり、低エネルギーでの合成ができます。この二酸化炭素の水素化によるギ酸合成は、特に1970年代から数多くの報告がありますが、その多くは高温・高压の条件に加えて種々の有機添加物が必要で、それでいて二酸化炭素からギ酸への反応速度は遅いので、残念ながら現時点では非実用的です。ただ最近、性能の良い触媒が開発されてきているので、更に水素キャリアとしての利用が進めば、実用化が一気に進むものと予想しています。

そのような中で、私たちは水溶液の酸・塩基性に着目し、効率的にギ酸が得られる触媒を開発しました(図3)<sup>11)</sup>。開発したイリジウム触媒は、ピピリジン配位子上の水酸基の脱プロトン化で生じるオキシアニオン(図4)からの強い電子供与性によって、水素と二酸化炭素からのギ酸生成反応を促進します。なお、ギ酸合成に関する課題は、紙面の都合上、割愛させていただきます。

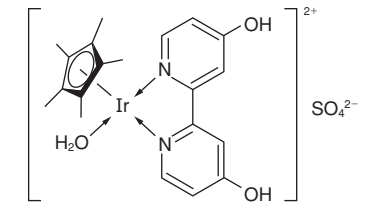


図3 イリジウム錯体触媒

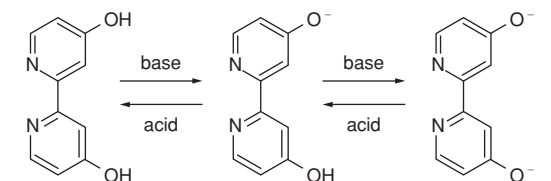


図4 ビピリジン配位子上の水酸基からのオキシアニオンの生成

### 4. 水素製造(ギ酸からの水素と二酸化炭素の発生)

前節とは逆に、溶液を酸性にするとギ酸から二酸化炭素と水素を発生しやすくなります。従来は、COが副生するものの簡便に水素を得る方法として、200°C以上の高温でのギ酸の分解が知られていました。ところが2008年に欧州の研究者が低温(120°C)でCOを発生させずにギ酸から水素を得る効率の良い触媒を発表して、急激にギ酸が注目されるようになりました<sup>12)</sup>。私たちも、100°C以下の水中でギ酸から水素を効率的に発生させる触媒を探している過程で、先の触媒(図3)が酸性条件下で効率的にはたらくことを発見しています。この触媒は、1分子・1時間当たり450回~1400回程度、ギ酸分子を水素と二酸化炭素に分解してくれます。そして現在では、3ヶ月近く連続的にギ酸を分解できる高耐久性の触媒や、さらに高効率な触媒も見つかり、ギ酸を水素キャリアとして利用する技術の研究が大いに進んでいます<sup>13)</sup>。

## 5. 高圧水素製造(ギ酸からの高圧水素の発生)

前節で記載したように、図3のイリジウム触媒を用いてギ酸の分解を効率的に行えるようになりました。しかし、発生したガスは低圧～常圧であるため、燃料電池車に用いるためには、35MPaまたは70MPaまで水素を圧縮する必要があります。水素の圧縮には、特殊なポンプが必要で、多くのエネルギーと装置コストが掛かります。そのため、燃料電池車用の水素は現在約1000円/kgと、まだまだ高価です。そこで私たちは、ギ酸の分解時の反応エネルギーを圧力として取り出せないかと考えました。熱力学計算から、仮に純粋なギ酸を分解した場合、225MPaの圧力を取り出せる計算結果になりました。そこで、この反応を圧力容器の中で行い、高圧ガスとして取り出す実験を行いました。実験自体は簡単で、耐圧容器(オートクレーブ)にギ酸水溶液と触媒を入れ、80℃に加熱するというものです(図5)<sup>14)</sup>。

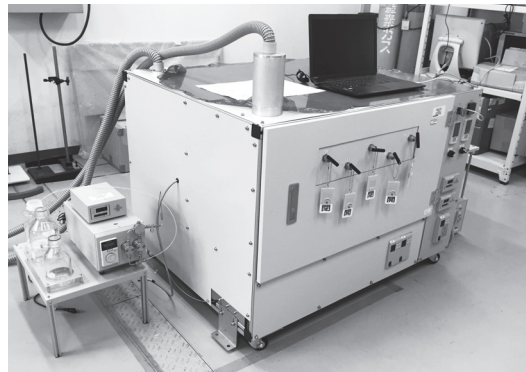


図5 高圧水素発生試験装置

4M, 8M, 16M, 20M (M = mol/L)の各種のギ酸水溶液を用いたところ、それぞれ26MPa, 56MPa, 112MPa, 123MPaの圧力が得られました(図6)。得られた高圧ガスの組成は水素:二酸化炭素 = 1:1で、COは検出限界以下でした(< 6ppm)。この実験結果から、燃料電池車に必要な70MPa以上の高圧ガス(供給圧力は82MPa)を、圧縮ポンプなどを一切使わずに、単純にギ酸の分解反応のみで得られることが分かりました。なお、100MPa以上の高圧ガスを実際に得ることに成功したのは、私たちが世界で初めてです<sup>15)</sup>(化学反応から高圧ガスを得るこの手法は、ケミカルコンプレッサー(化学的昇圧システム)とも呼ばれています<sup>16)</sup>)。

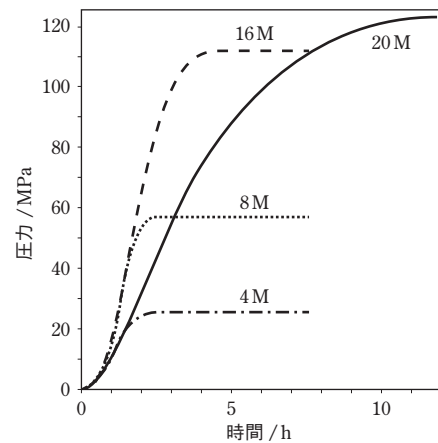


図6 様々な濃度のギ酸を分解して得られる高圧ガス発生時の圧力変化(1M = 1mol/L)。

## 6. 水素の分離

上記の手法でギ酸から得られた高圧ガスは、水素を50%含みますが、二酸化炭素も50%含みます。そのため、このまま燃料電池車へ充填するガスとしては使えません。この技術の最大の問題点は水素の分離にあり、長いあいだ置き去りにされていました。そこで、高圧ガスであることに着目して簡単に水素を分離する方法を開発しました。得られた高圧ガスは、例えば10MPa以上かつ40℃以上で二酸化炭素組成が50%なら、超臨界流体<sup>17)</sup>の状態です。二酸化炭素と水素が1:1の場合、10MPaでの臨界点の温度は29℃、30MPaでは17℃です(図7)。

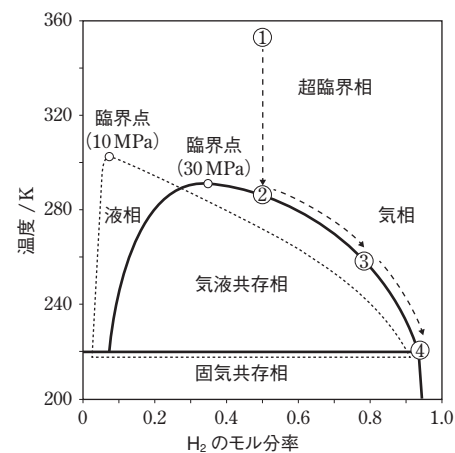


図7 H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> 二成分系の相平衡図

圧力を30MPaに保った場合、得られた高圧ガスを80℃(①)から13℃(②)に下げると超臨界流体か

ら気液混合状態になります。更に温度を下げると(③, ④), 気相側は水素濃度が増加し、液相側は水素濃度が減少します。そこで、実際に得られた高圧ガス(80℃, 30MPa)を、圧力を保ちつつ35℃にしたところ、均一の状態(図8左)になりました。それを-15℃まで冷却すると、きれいに液相(二酸化炭素が主体)と気相(水素が主体)に分離することが確認されました(図8右)。この状態で、気相だけを抜き取ると、水素が70mol%, 二酸化炭素が30mol%で、水素が濃縮されていることが分かりました。次に高圧ガスの温度を気液相ギリギリの-51℃まで下げると、水素を85mol%にまで濃縮することが出来ました。更に固気相となる-80℃に下げると、95mol%の高圧水素(30MPa)を簡単に得ることができました。この方法で理論上は99%以上に水素を濃縮可能であるので、実際の燃料電池車用の高純度高圧水素(99.999%, 82MPa)が得られるよう、現在も研究を重ねています。

このように、私たちは簡単な高純度高圧水素の製造方法を示すことができ、さらにギ酸を水素キャリアとして使用する際に最大の課題であった水素と二酸化炭素の分離に関して、解決する糸口をつかむに至りました。

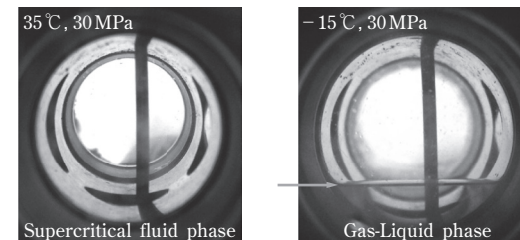


図8 水素と二酸化炭素が気液分離する時の様子。左:超臨界状態, 右:気液分離した状態。

## 7. 今後の展望

私たちの技術開発によって、新たにギ酸を水素キャリアとしたシステムを構築する大きなきっかけを示すことが出来ました。まだまだ開発の余地はありますが、水素ステーションでの水素の供給に必要な82MPaを超える高純度高圧水素を得る上で、蓄圧機や圧縮機を一切用いないシステムの構築を目指しています(蓄圧機や圧縮機は、水素ステーション建設コストの実に40%近くを占めているため、本技術で大幅なコストダウンを図ることができ、それに伴って水素供給価格も下げられます<sup>18)</sup>)。

更に、高純度高圧水素が得られると同時に、高純度高圧二酸化炭素も得られます。現在、国内では100万トン/年以上の二酸化炭素が、アーク溶接、発泡、冷却、鋳造、中和、消化、粉砕、洗浄、化成品、栽培などに利用されています。そのため、高圧であることを様々な用途で活用し、その後の低圧の二酸化炭素を水素と再度反応させてギ酸にリサイクルすれば、更に水素の価格も下がり、一気に水素をエネルギーとした環境にやさしい社会が構築できると期待しています。

### 参考文献

- 1) <http://www.fca-enefarm.org/index.html>
- 2) <http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/4197769>
- 3) <http://www.honda.co.jp/news/2016/4160310.html>
- 4) 「きちんとわかる燃料電池」産総研ボックス, 2011年
- 5) 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会「水素・燃料電池戦略ロードマップ」平成26年6月23日
- 6) NEDO 水素エネルギー白書(2014)
- 7) 日経BPクリーンテック研究所「世界水素インフラプロジェクト総覧」2013年10月24日
- 8) <http://stw.mext.go.jp/common/pdf/series/hydrogen/hydrogen.pdf>
- 9) 経済産業省 水素・燃料電池戦略協議会「水素・燃料電池戦略ロードマップ(改定版)」平成28年3月22日
- 10) W. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.*, **115**, 12936 (2015).
- 11) Y. Himeda, *Green Chem.*, **11**, 2018 (2009).
- 12) a) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3962 (2008);  
b) C. Fellay, P.J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3966 (2008).
- 13) [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2012/pr20120319/pr20120319.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120319/pr20120319.html)
- 14) M. Iguchi, Y. Himeda, Y. Manaka, K. Matsuoka, H. Kawanami, *ChemCatChem*, **6**, 96 (2016).
- 15) [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2015/pr20151211/pr20151211.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2015/pr20151211/pr20151211.html)
- 16) 小島由継 監修「水素貯蔵材料の開発と応用」シーエムシー出版, 2016年
- 17) 超臨界流体については、たとえば「化学」(数研出版, 2013)のp.35に記載があります。
- 18) 政府目標:500円/kg