

「水素社会」と触媒

竹平 勝臣

先ず、少々古くなるが、以下に朝日新聞 2022.01.28 (火) の“経済气象台”の記事を引用する。

『「水素社会」の常識を疑う。

二酸化炭素は温室効果ガスの一つとされる。エネルギーとして化石燃料を燃やす限り、この宿痾から逃れられない。

したがって、燃やしても水しか出ない水素こそ未来のエネルギーという。これがあたかも常識のようにまかり通り、世界が迷走を続けているように感じる。

十年余り前までは原子力こそ温室効果ガスを出さないクリーンエネルギーだと言う「常識」があった。

東京電力の福島第一原発で事故が起きて以来、それが幻だったのかと思えるほどの変化である。同時に「水素社会」の提唱は、かつて「原子力社会」が提唱された過去を思い起こさせる既視感のある風景と映る。

さて、この水素をどうやって製造するのかというと、水を電気分解するのだという。電気分解に使う電気はどうやって作るのかといえば、太陽光発電や風力発電をはじめとした再生可能エネルギーだそう。最近では、高熱で水を分解して製造できる、とも言われる。だが、福島の原子炉建屋を爆

発させたのが水素だったことを思い出す人もいるだろう。

水素は遠隔輸送や貯蔵がしやすいと強調されるが、製造も含めて手間と費用は大きい。電気のままエネルギーとして使うのではなぜいけないのか。その方が理にかなってはいないか。

再生可能エネルギーの技術は確立しつつあり、送配電のシステムは全国に張り巡らされている。電気自動車も実用化されており、家庭の熱源としての電気も実用化されている。これらの効率をさらに上げる技術的な余地はまだあるだろう。

かつての「原子力社会」と同様「水素社会」という幻想に振り回される必要はないのではないか。(龍)』

“水素社会”の構築を目指して、目下、水素の製造と利用に関する研究開発が過熱気味である。嘗て、触媒屋として水素製造に関する研究に携わったものとしては“水素社会”の未来に期待感を持ちながらも、幾つかの疑問を感じている。

先ず、水からの水素製造は即効性ある技術として果たしてフィージブルであろうか。温暖化ガス CO₂ 排出の無い水素製造法ではあるが、水の光触媒分解が実用化され

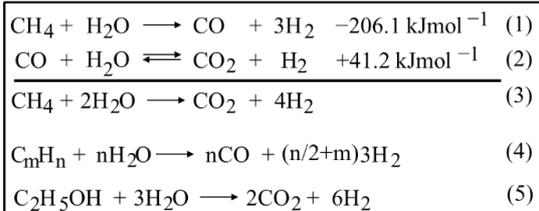
るには未だ長い時間が必要であろう。従って、ここでは電力を用いて水を分解して水素を作り、その水素をエネルギー源として使うと言う。太陽光発電、風力発電あるいは余剰電力の利用にしても、高性能の電池が開発されれば電力を直接貯蔵する方が、無駄がない。但し、電池の性能向上にはこれも暫しの時間が必要であるので、貯蔵可能な水素を利用するエネルギー技術は補完的なものとして存在価値があるであろう。また、この話、ストーリーは分かり易くはあるが、前記の新聞記事通り大量水素の安全な貯蔵・輸送について、また水素製造を水電解のみに求めることについては疑問が残る。

現に、米国では水素の約 95%が既存の大規模な天然ガスプラントから供給される水蒸気改質 (SMR) により生産され、今後は CO₂ 回収・貯留 (CCS) と組み合わせて 2 ドル/Kg 未満で CO₂ 排出の無い水素(ブルー水素)を生産するための実証試験を終えている¹⁾。勿論、大量の天然ガスをシェールガスとして国内に所有し、加えて数千トンの水素を貯蔵できる 3 つの岩塩ドームと 8 つの液化プラント (累積容量 200 t/d 超) がある米国と日本とは国情が大きく異なる。さらに米国では、今後 3 つのプラントが建設予定であり、CCS 用に高い炭素貯留容量を持つ廃天然ガス田や廃油田を有している。このブルー水素製造においては、改質技術の改良等により 1 ドル/Kg 未満での水素生産を目標としている。また、米国では、各地に点在する太陽光・風力など再生可能エネルギーの分散型電源の電力を用いる低温電解によるグリーン水素製造は電力コストにより価格が大きく変動するが、電解

槽技術の改良などにより競争力のあるプロセスになると予想されている。加えて、米国内で稼働している 93 基の原子力発電を利用する水電解による大規模なピンク水素の生産も考慮されている。生産される水素は従来の石油精製ばかりでなく、金属精錬、燃料電池による発電・利用、アンモニア合成、バイオ燃料及び合成燃料製造等に用いられる。さらには、今後の水素製造・需要の拡大のためには輸送技術の開発が必須で、水素パイプラインや水素タンカーの製造が不可欠である。以上のように、今のところ水素製造で確立されている技術は改質によるブルー水素のみであり、その他の水素製造は今後の技術開発の進展に待たねばならないようである。

嘗て太陽光発電のためのアモルファスシリコンの製造技術は日本が世界の先端を走っていた時期があった。しかし、いつの間にか、ドイツなどの技術開発に遅れを取ってしまったが、これには各国の政策が大きく影響していたようである。また、我が国の太陽光、風力等自然エネルギー利用発電技術開発も欧州各国と比べると大きく遅れている。他方、近年は小規模分散型電源としての燃料電池の技術開発が行われており、水素製造触媒と同時に電極触媒の研究が同時並行で進んでいる。水素製造のための改質反応で CO₂ を副生はしても、後段の燃料電池がカルノー・サイクル支配の熱化学法に勝るエネルギー変換効率を示すことで相対的に CO₂ の排出を抑制できる。また、近年技術開発が進んでいるバイオ由来の炭化水素を原料とすれば CO₂ 排出ゼロのエネルギー変換システムとなる。この手法は大規模発電には適していないが、必要と

する各地域に分散した環境調和型の小・中規模発電技術として十分にフィージブルと考えられ、各社での製品も既に販売され始めている。燃料電池システムは改質器並びに燃料電池電極の触媒開発が進めば、各地域での地場産業による関連した装置開発が可能となり、且つ燃料としても各地域で生産し得る種々のバイオ燃料の利用も可能であり、地域振興並びにSDGsにも適合するエネルギー変換システムとなる。今後も継続してさらなる技術改良が必要な分野であり、一過性で終わらないことを願っている。筆者は燃料電池用の水素製造プロジェクトに参加して、炭化水素の水蒸気改質による水素製造触媒の研究を行ったことがある。筑波で研究を始めた時には悪評紛々で、今更 CO₂ を排出する水素製造は無意味であり、太陽光による水分解のみが正解と、賛同を得難い状況があった。また、この研究を継続した大学でも有機化学が主流で、残念ながら斯くも古典的な触媒研究は理解を得るのは困難であった。しかし、SMR による水素製造は添付の水蒸気改質の化学式(1~3)に見られる通り、CO シフト反応(2)と組み合わせて、炭化水素と水の中の水素を完全に抽出してブルー水素とし、副生物は CO₂ のみであり、この CO₂ を排出させることなく回収・貯留してやれば問題の無い水素製造法である。



水蒸気改質反応

加えて、CH₄ の地球温暖化係数は CO₂ の

その 25 倍であり、且つこの反応の大きな吸熱は酸素を加えることによる発熱反応によりカバーできる。天然ガス由来のメタンばかりでなく、バイオ由来のメタンや多くの炭化水素(4)、さらにはバイオ由来のアルコール(5)を原料とすることも可能である。

この SMR により製造した水素を用いて燃料電池を稼働させる場合には、改質触媒には次のような要請が課される。燃料電池は環境に調和した小規模分散型電源として位置づけられ、これを稼働させるにはコンパクトな装置で、従って少量の触媒で十分な量の水素を製造・供給する必要がある。従ってこの水素製造触媒には可能な限りの高活性が要求される。嘗てオンボード型の自動車用車載用燃料電池について試算したところ、例えば 2 馬力の自動車を動かすにしても、当時の Ni 系触媒の活性は不十分で、多量の触媒が必要となり、装置の大型化が避けられなかったことを記憶している。Ni 等の担持金属触媒の活性を向上させるには活性金属種をより高分散させる必要があり、高度のナノテクノロジーによる超ナノサイズ金属担持触媒の開発が必須となる。即ち、問題点は往時の改質触媒の活性並びに耐久性の不足であり、筆者らはこれらを改良し得る触媒調製の可能性を提示することが出来たと考えている。筆者らが提唱したペロブスカイト等を出発物質とする固相晶析法²⁾あるいはその後の Mg-Al 系層状複水酸化物(LDHs)を出発物質とする触媒製造法³⁾はいずれも結晶構造中に固溶した金属イオンを還元処理することにより表面に超ナノサイズの金属粒子を析出させる手法で超ナノサイズ金属担

持触媒の調製法としては妥当な方法と考えている。また、最近の報告では Single Atom Catalyst⁴⁾と称する触媒調製が試みられているが、これも超ナノサイズ金属担持触媒の調製にも有効であろう。

ところでこのような高度にナノサイズ化した金属担持触媒を実用するに当たっては、その調製法の開発と同時に劣化防止が大きな問題となる。金属担持触媒の劣化には、例えば Ni 触媒では容易に酸化劣化が起こり、さらに金属ナノ粒子のシンタリングによる劣化が見られる。後者の劣化には粒子のマイグレーションによるものとオストワルド・ライプニング⁵⁾によるものとの2種類が考えられる。酸化劣化は、燃料電池が起動-停止の反復操作が行われる限り、触媒が低温での酸化雰囲気曝されるのでこれを避けることは困難である。オストワルド・ライプニングは反応初期に集中して見られ、担体表面での自由エネルギー差あるいは局所的なアドアトム粒子の濃度差を駆動力として超ナノ粒子が移動し、相互に合着することにより起こる。この超ナノ粒子が無くなるとナノ粒子の担体表面でのマイグレーションが継続して起こり、相互に合着することにより粒子成長が起こる。つまり、Ni系触媒の劣化は反応開始時の急激な酸化劣化、続く反応初期のオストワルド・ライプニングによる大きな活性劣化、さらに続くマイグレーションによる緩やかな活性劣化で説明される⁵⁾。いずれの触媒劣化も容易には避けられない現象であり、燃料電池など長時間を厳しい条件下で連続稼働させる装置では、これから逃れることは困難である。これを解決できる手法は反応中の触媒活性

の自己再生であり、これには反応中に生成した金属酸化物および成長した金属粒子をそれぞれ自動的に還元および再分散させる必要がある。一つの考え方として、金属粒子を粒子-担体界面で酸化して金属イオンとして結晶構造中に固溶させて取り込み、再度還元して担体上にナノ金属粒子を生成させればよい。これには担体の構造が重要な因子と考えられ、ペロブスカイトあるいは層状複水酸化物等のような活性金属種を金属イオンとして固溶して取りこみ得る結晶構造を有する担体が有効である。担持 Pd 自動車排ガス処理触媒では、田中ら⁶⁾による $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ ペロブスカイトを用いてこれに成功した例があり、筆者らは Mg(Ni)-Al LDHs から調製した Mg(Ni)AlO ペリクレーズを用いて、担持 Ni 触媒の反応中の自己再生のみならず、反応開始時の反応ガス中での自己活性化にも成功している³⁾。改質反応による水素製造触媒のみならず燃料電池用電極触媒、さらには水電解においても過電圧を抑えて電流効率を上げるための電極触媒、その他、諸々のエネルギー技術開発における触媒についてもその高活性化ならびに劣化防止は重要な課題である。高性能触媒の開発は水素のみならず、今後のエネルギー・環境関連の課題を解決するためには必須であり、研究の持続的な発展を祈るばかりである。

参考文献

- 1) 米国の水素動向、疋田文子、ペトロテック 45(2022)722-729.
- 2) Highly dispersed and stable supported metal catalysts prepared by solid phase

crystallization method, K. Takehira, *Catalysis Surveys from Japan*, 6 (2002)19–32.

3) PEFC 用水素製造のためのスマートな Ni 系改質触媒の開発-ハイドロタルサイト前駆体からの極微量貴金属ドーピング Ni/Mg(Al)O 触媒の製造-, 竹平勝臣、触媒-55(2013)388-395.

4) Conversion of biomass-derived feedstocks into value-added chemicals over single-atom catalysts, Sudipta De, Anand S. Burange and Rafael Luque, *Green Chemistry*, 24 (2022) 2267–2286.

5) Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? T.W. Hansen, A.T. Delariva, S.R. Challa and A.K. Datye, *Accounts of Chemical Research*, 46(2013)1720–1730.

6) 貴金属が自己再生する自動車排ガス浄化触媒、田中裕久、上西真里、水木純一郎、西畑保雄、木村希夫、まてりあ 42(2003)571–577.