

水素エネルギー社会を目指す水素製造・利用技術 —未来開拓プロジェクトの成果から—

塩路 昌宏

(京都大学大学院エネルギー科学研究科)

1. 水素エネルギー社会の描像

水素は、炭素質資源や自然エネルギーなどの一次エネルギー資源を用いて製造する二次エネルギーであり、電気エネルギーやメタノール燃料などに対応して位置付けられる。つまり、水素エネルギーの最も大きな特徴は、各種エネルギー資源からの変換と他の二次エネルギーへの誘導が容易に行えることであり、仮に石油資源の使用が難しくなった場合においても、図1に示す水素エネルギー社会の描像が得られる。

水素社会では、様々な資源から広範囲の密度で発生する多様な形態のエネルギーを有効に活用することによって、水素と電気を製造する。場合によっては水素から液体燃料を合成し、これらを適材適所に使用して我々の生活に必要な熱と動力を得る。たとえば、照明や民生用機器のほとんどには電気が使われるが、調理や加熱炉など高温の熱エネルギーを直接必要とする場合には燃焼熱利用が効率的であり、自動車などの輸送機械のように高密度エネルギーを必要とするものには液体燃料が有用である。さらに、水素からはエンジンや燃料電池により容易に電気を生み出すことが可能であり、逆に電気があれば水の電気分解により水素を製造できる。我々の周囲に大量に存在する水を原料として製造できることも水素の大きな特長であり、熱や動力を発生した後は水に戻り、理想的なりサイクル使用が可能となる。このように、水素の直接利用だけでなく水素を媒介としたエネルギー貯留および省エネルギー化が可能となり、大幅なエネルギー有効利用が期待できる。さらに、燃焼利用時に CO₂ や

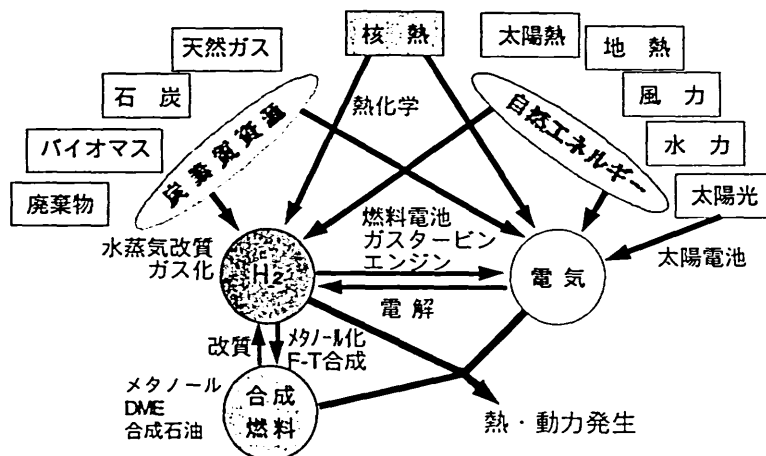


図1 2次エネルギーとしての水素の役割

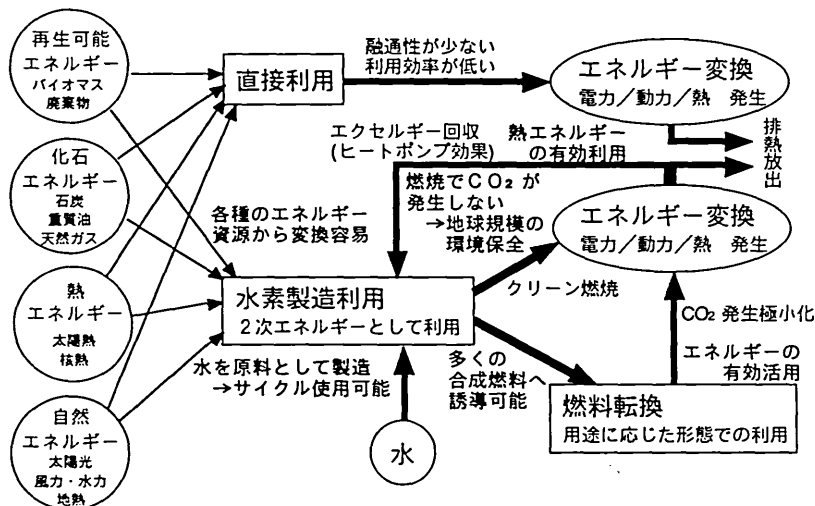


図2 水素エネルギーシステム導入の背景と特徴

HCを発生しないため、環境保全につながる動力変換システムの運用が実現できる。

図2は、これら水素エネルギーシステム導入の背景と特徴をまとめたもので、水素を2次エネルギーとして利用した場合には各種エネルギーの直接利用に比べて融通性が図れるうえ、水素の製造にエクセルギー回収や排熱を有効利用できる可能性があり、利用効率の飛躍的に向上する。すなわち、水素をエネルギーキャリアとすることによって総合的にエネルギーの有効利用を図るコンセプトが重要であり、水素を製造するために有用な電力・熱をわざわざ費やすような状況では、逆に利用効率は悪化するので水素エネルギーシステムの導入は難しい。

2. 未来開拓研究プロジェクトの狙い

このような状況の中で、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業における理工部会に「エネルギー利用の高効率化と環境影響低減化」の分野（研究推進委員会委員長；西川 絳一 大阪工業大学学長）が設定され、水素製造・利用技術に関する研究プロジェクトが選定された。そこでは、水素を利用するトータルシステムの導入を想定し、その実用化を図るための鍵となる水素製造・利用に関する技術開発を目指した。とくに、大学における基礎研究の視点から、水素の特質を最大限に活用する研究に焦点を絞ること、対象とする現象の機構解明を試み、理論の構築および基礎学理の確立を目指すこと、さらには得られた知見に基づいて実用化評価の立場から限界を見定め、指針を示すことなど、改良型研究ではなくブレークスルー技術の開発を狙った。

3. 研究組織および分担研究課題

本研究プロジェクトでは、21世紀の高度環境保全型社会を構築するための水素エネルギーシステムの実用化に資することを目的とし、これまでの技術革新の成果と問題点を見極めるとともに、それらと異なった発想に基づく新技術の萌芽を目指す。この立場から、エネルギー利用の高効率化と環境影響低減化の目的に対して現実的解決法を提示すると考えられる要素技術・応用技術を提案し、それらの開発と新展開を図るための事項に焦点を絞る。

とくに、図1に示した水素エネルギー社会の実現には、水素の優れた特性を生かし、主として(1)熱エネルギーの高度有効利用、(2)効率的なエネルギー貯蔵媒体としての利用、(3)炭素質資源のクリーン活用、の3つの観点から水素エネルギーの有用性を主張する必要がある。効率的な水素製造方法の提案が最も重要な課題であると考えられる。そこで、水素製造・利用に関わる対象について、図3に示す4つの研究領域をタスクとして設定し、それぞれ連携を語りつつ分担して研究を実施する。

表1にはプロジェクトの平成12年度における研究組織および分担研究課題を示す。プロジェクト開始当初から基本構成は変わらないが、社会情勢の変化や報告会・検討会におけるご指摘を反映し、研究課題の設定と目標を見直すとともに、若干名の新たな研究者の参加・協力を得て必要なテーマの追加を図ってきた。しかし、ここで設定した各タスクにおける分担研究はいずれも最適システム構築の基礎となるものと考えており、なかでも炭化水素系燃料の高速水蒸気改質、熱化学水分解プロセス、高温水蒸気電解のための材料・システム、などのコンセプトとそれに関わる新技術はいずれも上記の観点に基づいて新規に提案したものであり、それらの開発・実現によって太陽熱、核熱、燃焼器排熱、プロセス余剰熱など中温レベル（600～900℃）の熱エネルギー利用効率の大幅な向上が期待できる。

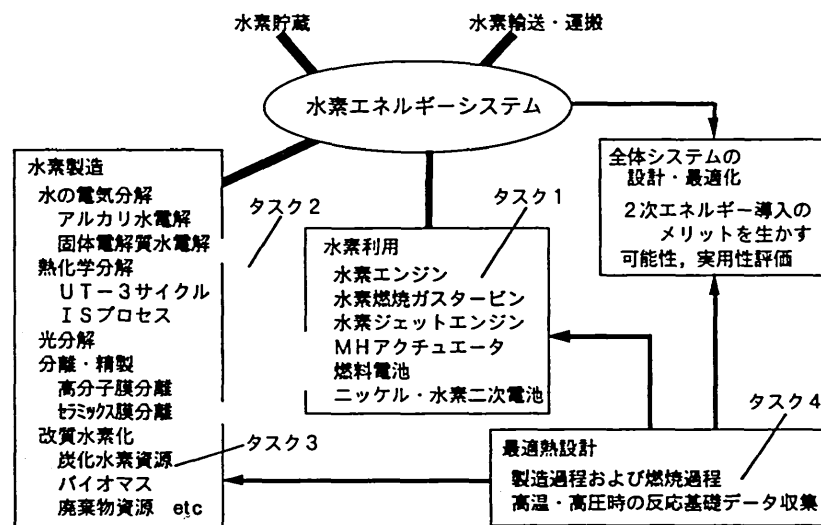


図3 水素製造・利用に関わるプロジェクト研究の対象

表 1 平成 13 年度の研究組織と分担研究課題

	研究者 (所属)	分担研究課題
タ ス ク 1	塩路昌宏*, 石山拓二 (京都大学) 三輪 恵 (徳島大学)	水素燃焼・エンジン技術 ・小規模分散型高性能クリーン動力システムの実用性評価 水素の急速燃焼特性の解明とその制御 小形高速エンジンの適用と高効率化 水素エンジン燃焼の数値計算および設計 水素混合燃料の効率的利活用 ・菱形リンクZクランク方式の新機構エンジン開発
タ ス ク 2	八尾 健* (京都大学) 水崎純一郎 (東北大学) 諸岡成治 (九州大学)	水素および酸素分離・膜技術 ・高温水蒸気電解 耐熱性ペロブスカイト型関連構造酸化物固体電解質の開発 混合導電性アノード・カソードを用いた電極反応の最適化 水溶液からのセラミック合成反応の開発 ・水素関連気体分離膜 ・混合導電性セラミックス酸素分離膜
タ ス ク 3	堤 敦司* (東京大学) 千葉忠俊 (北海道大学) 亀山秀雄 (東京農工大学)	化学・熱エネルギー変換水素製造プロセス ・熱化学水分解U-T-3サイクルの実用性評価 断熱型充填層反応器による熱効率の向上 one-loop flowのシミュレーションによるプロセスの最適操作条件の検討 ・炭化水素改質サイクルの確立と最適設計 石炭およびバイオマスの急速熱分解による揮発分生成の加速化と高速改質 ・化学・熱エネルギー変換プロセスの最適設計
タ ス ク 4	越 光男*, 手崎 衆 (東京大学) 城戸裕之 (九州大学)	水素反応系における物理・化学特性 ・水素の燃焼反応機構と着火特性制御 連鎖停止反応 (H+O ₂ +M) における第三体効果と着火制御への応用 水素の層流燃焼速度の温度・圧力依存性の予測 COおよび炭化水素燃料の着火誘導時間測定および添加物効果の解明 ・水素混合気の高温反応物性 ・水素-酸素系混合気の乱流燃焼速度データベースの確立

* ; プロジェクトリーダーおよびコアメンバー

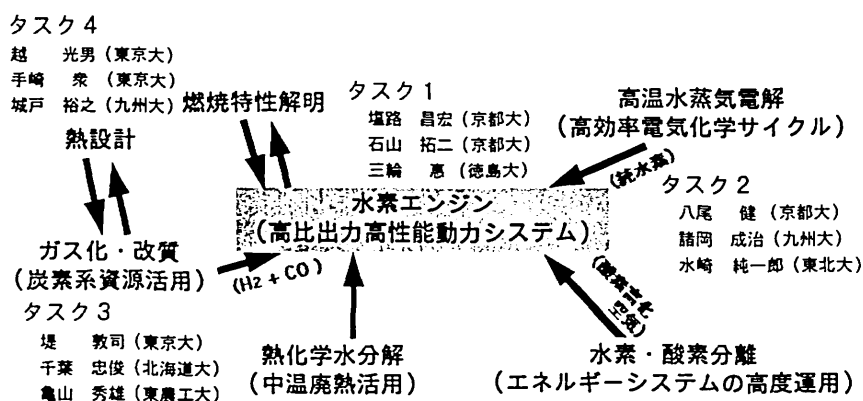


図 4 タスク分担課題とそれらの関係

各タスク間は、図 4 に示すように有機的に関係しており、水電解・熱化学水分解により生ずる純水素および効果的に分離精製された酸素、水蒸気改質により炭素系資源から製造された水素-一酸化炭素混合気は、それぞれエンジン燃料として利用され、異なった燃焼過程の物理・化学特性に基づいて設計された最適な運転条件の下で、高比出力高性能動力システムを実現する。すなわち、各分担課題は相互にニーズとシーズを提供し、総合的に水素エネルギー社会の構築に資する。

4. 研究の概要

ここで設定した各タスクにおける分担研究はいずれも最適システム構築の基礎となるものと考えており、とくに水素がエネルギーキャリアとして理想的な特質をもつことを生かし、これを媒体とすることによって、図 5 のように熱エネルギーを最大限効率よく利用するシステムを提案した。以下に、個々のタスクの目的、特徴、成果、等の概略を紹介する。

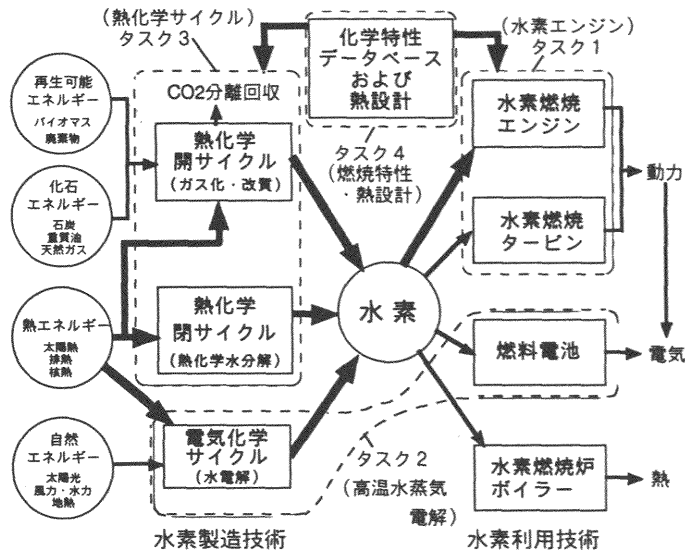


図5 水素を媒体とする熱エネルギー利用のコンセプト

(タスク1) 水素燃焼・エンジン技術

水素の効率的利用の観点からHC・CO₂フリー急速燃焼特性を積極的に利用できる小規模分散型高性能動力変換システムとしての水素エンジンの実用化を目指す。ここでは、これまでの大規模・集積化の指向に対する需要サイトにおける効率的動力発生と同時に大気汚染物質の無発生を意図し、そのためのエンジン技術の要件、方法および可能性を示す。

これまでに、まず種々の燃料での運転試験結果を比較して水素の急激燃焼特性を明らかにし、その制御の指針を示すとともに小形高速エンジンへの適用を提案した。高速エンジンの試みは、急速膨張に伴う温度上昇抑制作用によって異常燃焼を防ぐとともに出力低下を補完し、併せて超希薄燃焼および高圧縮比化による高効率化を狙ったものである。試験機関を用いて燃焼経過および機関性能の基本特性を調査した結果、水素は点火遅れがほとんどなく、クランク角後期でも活発な燃焼となること、低負荷で熱効率がよく熱効率の極大は高速ほど高くなって8,000rpmで25%を越えることなどを実験的に示した。また、エクセルギーが仕事、排気、熱損失、燃焼損失に費やされる割合を計算して性能評価に適用することより効率向上の指針を得たほか、水素エンジン内燃焼の数値流体力学計算により高速化の有効性を確認するとともに、熱力学モデルによるNO_x排出特性の理論的検

高性能水素エンジン開発の目的・意義

- 火花点火エンジン
現時点で安価、高比出力、高信頼性
→ 民生用の動力・電力源としての使用に適する
- 燃料電池(低騒音・低公害発電システムとして有望)に比べて
エネルギー出力密度が高い → 動力発生の特長から有利
- ガスタービン(小形高出力)に比べて
間欠燃焼のため耐熱材料の面から優位 → 高熱効率

水素燃料の特性

- ・ 燃焼速度が極めて高い
→ 異常燃焼、逆火、熱効率低下
- ・ 混合気容積当たりの発熱量が少ない
→ 低出力
- ・ 極めて広い希薄限界
→ 超希薄低NO_x燃焼が可能

本研究の提案

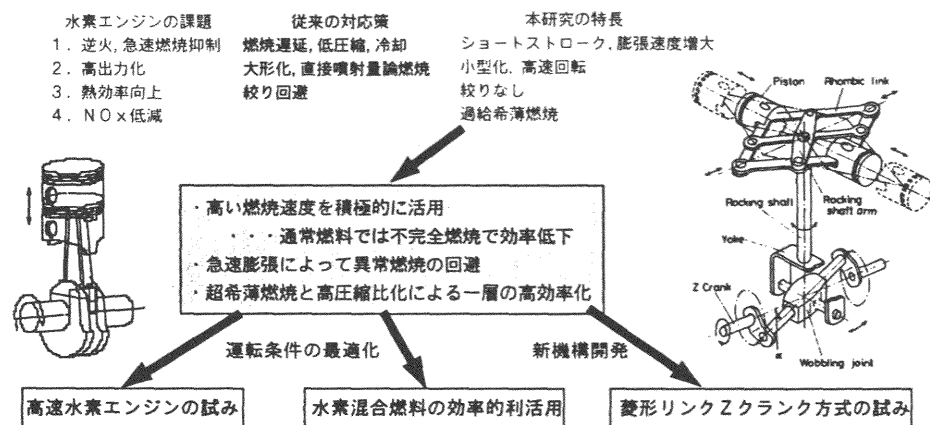


図6 タスク1(水素燃焼・エンジン技術)の狙いと内容

討を行った。これらにより、
 高速水素エンジンの熱効率向上を達成し、高速化の有用性をアピールした。そのほか、異なる製造プロセスから供給される種々の組成・性状を持つ水素系混合気を想定し、それらの影響調査および最適対応方策を提示する。
 さらに、水素の特徴的な燃焼特性を最大限に活用し、動力性能を飛躍的に高めるため、菱形リンクZクランク方式による新機構水素エンジンの設計・製作・運転試験を実施し、高圧条件下での水素予混合気の燃焼過程を解析するとともに、本方式の適用性・優位性を理論的に明らかにし、広範囲の運転性能向上を図る。

(タスク2) 水素および酸素分離・膜技術

水素エネルギー社会成立の前提となる水素製造に関し、余剰電力を利用する電気分解の効率向上のため高温水蒸気を利用して必要電気量の極小化と分極の抑制効果を示し、そのためのセラミック材料の利用および水素分離・精製に関する新技術の開発を行う。

これまで、高温水蒸気電解の実用化のための耐熱性高イオン導電性セラミックス電解質および高性能混合導電性電極からなる電解セルの開発とその大規模集積化について検討し、X線回折並びにX線吸収による構造解析・性能評価によって、電解質にペロブスカイト型関連構造酸化物、カソードにセリア系酸化物がそれぞれ優れた特性を持つことを明らかにした。とくに、高性能カソードとして、CeO₂をドーブしたYSZ(イットリア安定化ジルコニア)のサーメット電極が酸化物イオン導電性に加えて電子導電性を併せ持つ混合導電性を示し、良好な電極特性を持つこと、新規に合成した立方晶ペロブスカイト型構造のセラミック電解質が広い温度範囲で高い酸化物導電率を有することなど、電解セルの開発とその大規模集積化について多くの知見が得られ、電力-水素変換の高効率化・高密度化の可能性が拓けた。さらに、水素の高純度化のためのプロトン導電性セラミック分離薄膜の開発を試み、金属フルオロ錯体溶液にフッ化物イオンと安定な錯体を形成するホウ酸を加えることにより、セラミックス酸化物結晶が析出することを確認した。これによりセラミックス薄膜材料を積層した電解槽の実用化と、水素分離・精製速度を飛躍的に高める方策が示されたほか、電解セル作製コストが従来法に比べて低くなる可能性がある。

これまでの成果を集約して実用レベルの高性能高温水蒸気電解セルを作製し、実働状態での性能評価を行う。また、社会的必要性の高い水素・酸素透過膜について、混合導電体ベース酸素透過膜および水素透過膜の高性能化を図るとともに、高温、高圧、腐食性雰囲気での高効率無機膜を開発する。さらに、膜面積の大きい酸化物多孔質膜モジュールを作成し、電解・水素分離・燃料電池システムの高度運用技術を提案する。

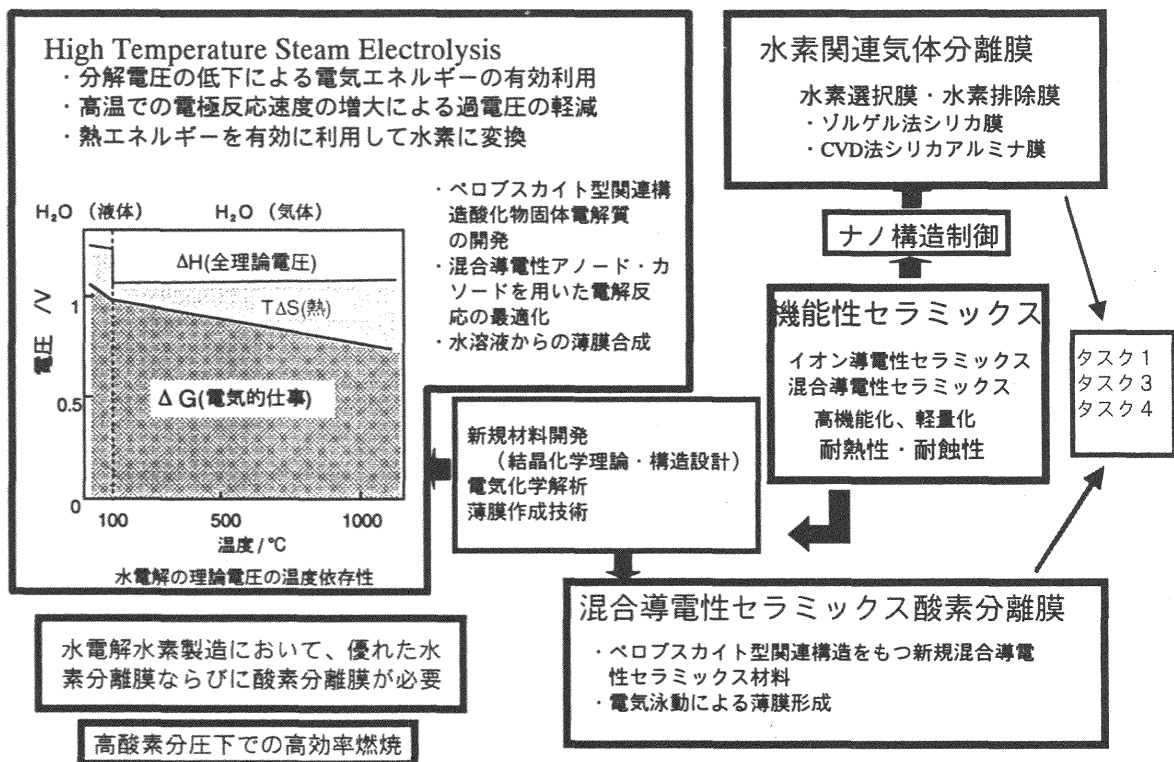


図7 タスク2 (水素および酸素分離・膜技術) の狙いと内容

(タスク3) 化学・熱エネルギー変換水素製造プロセス

クリーンでかつ実用規模の発生量が期待できる固体電解質水分解、熱化学水分解および炭化水素資源の改質について新技術の提案と応用・発展・実用化を図る。これには、熱エネルギーのみを使って水から水素を製造する方法(熱化学閉サイクル)と、熱エネルギーとともに他の化学エネルギーを使って水素を製造する方法(熱化学開サイクル)の2つがある。前者は太陽熱、核熱、燃焼機器排熱、等の中温レベルの熱エネルギーを使って水を水素と酸素に分解する化学熱機関として動作し、後者は化学エネルギーと熱エネルギーから水素エネルギーに変換する一種のケミカルヒートポンプの機能を持つ。ここでは、これら2つの立場から熱エネルギーを利用して水素を製造する化学・熱エネルギー変換サイクルの確立と高性能化を目指している。

まず、前者では熱化学水分解UT-3サイクルの実用化のために、三相アルコキッド法により反応性に優れたカルシウム系固体反応物ならびに鉄系ペレットの製造とペレット調製法を確立し、従来の粉末合成法と比較して大幅に反応性を向上させることによって連続水素製造実験の見通しを得た。今後、断熱型充填層反応器による熱効率の向上、高性能水素無機分離膜の開発、反応物の構造制御とともに、水素連続製造試験を実施し、one-loop flow サイクルのダイナミックシミュレーションによりプロセスの最適設計・最適操作条件を示す。

さらに、後者の熱化学開サイクルに対しては、バイオマスと低品位石炭を主な対象として急速熱分解による揮発分生成の加速化と高速改質を試みており、高速昇温が可能な高压熱天秤反応装置を開発し、褐炭が3-4分以内に100%改質ガス化が可能であることを見出した。併せて、急速熱分解反応の解析により、チャーの生成を抑え生成したタールの大部分が迅速に水蒸気改質できること、また褐炭中の金属種が改質反応の触媒作用があることを明らかにした。また、ガス化燃焼再生プロセスの設計と最適化を行っており、たとえば天然ガス改質燃焼発電のプロセス計算によりタービン排熱利用の水蒸気改質の有用性を示すとともに、熱化学水素再生燃焼複合サイクル発電の概念設計を行った。これらを既存の発電・産業プロセスに組み込むことにより大幅なエクセルギー効率の向上、エネルギー高度有効利用を実現するための方策を提示できる。

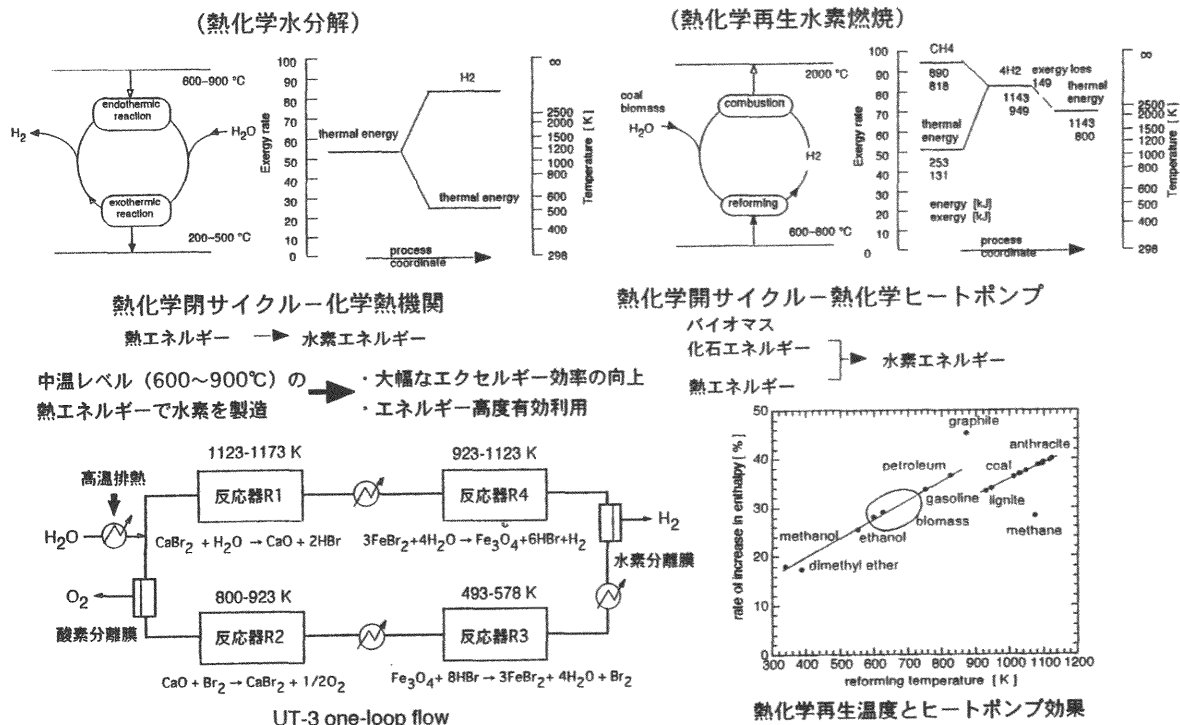


図8 タスク3 (化学・熱エネルギー変換水素製造プロセス) の狙いと内容

(タスク4) 水素反応系における物理・化学特性

水素製造・利用技術の開発には基礎となる高温・高圧反応物性および乱流燃焼特性に関するデータベースの構築が必要であり、そこで得られた新しい反応機構および反応速度に関する知見に基づき、水素エネルギー変換過程の最適反応経路設計の指針を示す。

まず、水素燃焼を記述する高圧場の詳細素反応モデルを構築するために、重要な反応素過程の速度定数を実験と量子化学計算により評価した。とくに、燃焼速度が実測より遅い原因を感度解析から調査し、爆発限界付近の燃焼特性値に対しては、反応 $H+O_2+M=HO_2+M$ の速度定数の感度が極めて高いこと、水蒸気が多く含まれているような系ではこの反応の第三体効果を理解することが重要であることが示された。得られた結果に基づいて9化学種・20反応素過程からなる反応機構を構築し、衝撃波管実験による着火誘導期データのシミュレーションを行い、高圧場における燃焼速度を実験値と比較してその有用性と問題点を明らかにしている。また、上記機構の実験的検証に必要となるHO₂の検出のために、縮退四波混合分光法を検討し、光励起分子のエネルギー緩和・位相緩和速度を既存の非線形光学の理論式と組み合わせることによって、計測データを合理的に説明できることを示した。今後、レーザ光分解・質量分析法および衝撃波管の反射波を利用して高温・高圧状態での水素混合気反応機構を実験的に調査し、とくに水素の着火性に重要なHO₂ラジカルの反応経路について種々の化学種の第三体効果および圧力依存性を明らかにする。併せて、量子化学計算および詳細化学反応理論により速度定数を評価するとともに、新しい着火特性制御法を提案する。さらに、実用上重要な炭化水素/水素混合気の着火特性を解明し、構築した反応機構および提案する燃焼制御法を実際のシステムにおいて実証する。

さらに、エンジン内など乱流場での水素の燃焼速度を実測し、乱流強度と燃焼速度の関係を調べ、乱流燃焼のデータベースを作成する。得られた知見を基に、燃焼速度・消炎・選択拡散効果を定式化し、乱流燃焼速度の予測モデルを構築してエンジン内の燃焼シミュレータに組み込み、エンジン運転条件の最適化を図る。

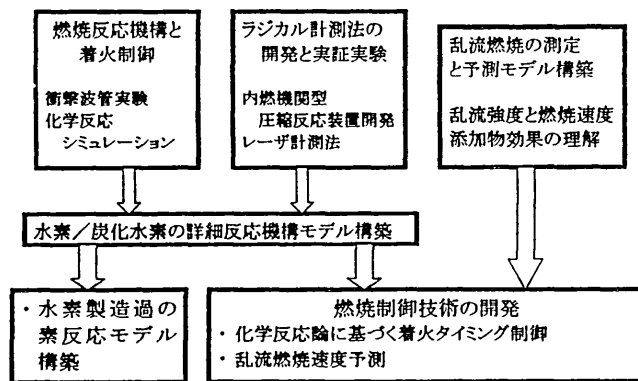


図9 タスク4 (水素反応系における物理・化学特性) の狙いと内容

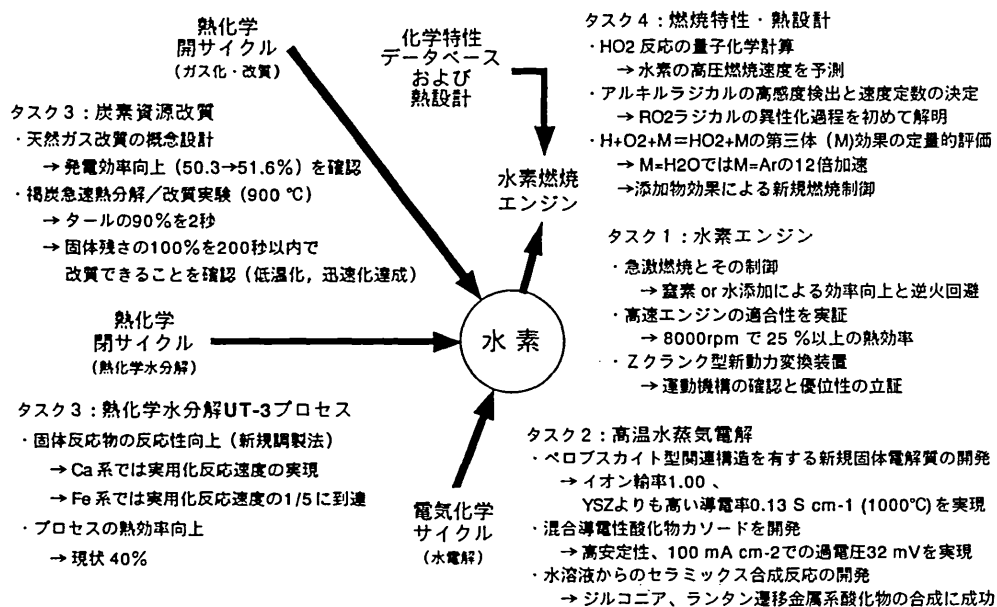


図10 各タスクの成果のまとめ

5. 年次計画と今後の展開

以上、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業において実施している研究プロジェクト「水素エネルギー社会を目指す水素製造・利用技術」について、背景、狙い、タスク構成、内容、これまでの成果概要、等を紹介した。図10に各タスクの主な成果をまとめて示す。また、図11は各タスクの目標であり、図12は研究開始当初に想定した年次計画の概略である。最終年度を終える現段階において、各タスクともほぼこの計画に沿って研究を遂行していると考えている。今後は、各研究課題の目標を達成すべく成果を整えるとともに、それらを総合してプロジェクト研究としての意義を明確にし、新しくかつ実現性のあるエネルギーシステムを提案することが必要である。なお、これまでの成果は報告書にとりまとめ、さらに関連分野の会議、シンポジウムでの発表、学協会誌および論文集へ公表している。内容の詳細についてはそれらをお取り寄せのうえ、ご参照いただきたい。

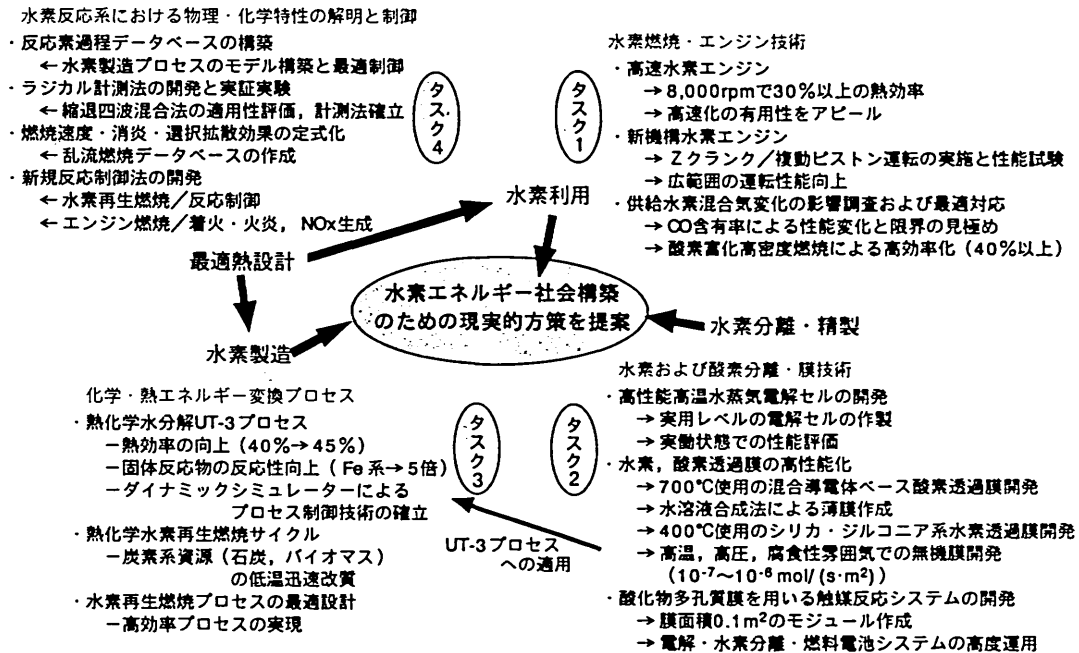


図11 研究プロジェクトの目標

	H9	H10	H11	H12	H13	
タスク1	1-1 高速エンジンの実用性検討	動力性能・排気特性の基礎試験	モード・運転試験	最適燃焼方式の指針	最適設計・運転変数の検討	改質ガス燃料試験オンボード電解
	1-2 エンジン燃焼特性の解明	着火・急燃燃焼機構	小規模分散型動力源への適用性検討	急速膨張燃焼の火災伝播機構、安定性		総合エネルギー効率向上の検討
	1-3 新型機関の開発		Zクランク機関の試作・試験		複動型高速機関の提案・設計・試作	
タスク2	2-1 高性能電解セルの開発	新規電解質・電極材料の構造解析	実動状態における解析・材料評価	新規電解質、電極材料の熱物性測定	新材料電解セルの設計・試作	実用的セルの設計
	2-2 水素高純度化		電極特性評価	水溶液からのミミック薄膜合成	ミミック薄膜合成法の改良・実用性評価	
	2-3 水蒸気電解システムの評価			詳細材料制御	電解セルの作製動作検討	電気材料・高効率活用システムの検討
タスク3	3-1 UT-3サイクルの実用性評価	固体反応物構造の解明・制御	固体反応物構造の最適化最適設計・運転条件の検討	ベンゾカ-1反応装置の設計・製作・試験無機分離膜の開発	水素連続製造、高速改質の検討	断熱型充填層反応装置によるサイクル運転
	3-2 炭化水素改質サイクルの確立と最適設計	熱化学水素再生燃焼複合サイクル発電の概念設計	急速熱分解反応機構・改質ガス化反応速度の解析	チャーの物性評価チャー改質ガス化反応機構の解明	ベンゾカ-1反応装置の設計・製作・試験連続改質試験	
タスク4	4-1 反応物性データの獲得	反応速度計測法の開発HO2ラジカルの高感度検出	アルキルラジカルの高感度分光分析	過酸化ラジカル反応速度計測	第3体効果の定量評価	炭化水素改質過程のエクセルギー評価詳細化学反応モデルの構築プロセスの最適設計
	4-2 最適反応経路設計	HO2反応の量子化学計算速度定数の圧力依存性評価	再結合反応過程の速度定数計算	添加物存在下の反応モデル構築	詳細反応モデルの構築デトネーション転移挙動予測	
	とりまとめ、その他	ホームページ開設	水素材料・国際会議出席	国内シンポジウムの主催	水素材料・国際会議出席	国際シンポジウムを企画

図12 各分担研究の年次毎の進行状況と計画

6. 水素エネルギー社会実現のキーワード

以上、水素製造・利用技術に関する未来開拓研究プロジェクトの目標と成果の概略をご紹介した。これらの目標が達成され、早期に水素エネルギー社会が実現することを願っている。最後に、その鍵を握ると考えている事項について下記に示す。

(1) 貯蔵・供給インフラ技術の開発 エネルギーシステムの構築、とくに社会への普及が進むためには、まず必要な時と場所において、必要な量の水素を安全・確実に入手できることが重要であり、そのための貯蔵・供給インフラに関わる技術の開発は不可欠である。

(2) 燃料電池の開発・商品化 高効率の発電を可能とする燃料電池は、コストと性能、耐久性、等の課題を抱えており、必ずしも見通しが明らかになっていないとは言えない。しかし、かりに高性能な燃料電池が低コストで大量に商品化できれば、それを契機として社会的気運が高まり、インフラや水素改質・製造に関わる問題は払拭されると思われる。

(3) 水素製造技術の開発 前述の通り、水素を効果的に製造することは水素社会成立の前提である。そのためにエネルギーを余分に使うことはできないので、廃棄せざるを得ないエネルギー、とくに熱エネルギーを有効に活用する技術の開発が必要であろう。たとえば、炭素質資源の高速水蒸気改質、熱化学水分解プロセス、高温水蒸気電解などに関わる新技術の開発・実用化によって、太陽熱、核熱、燃焼器排熱、プロセス余剰熱など中温レベル（600～900℃）の熱エネルギー利用効率の大幅な向上と実規模の水素製造が期待できる。

(4) CO2固定化技術の確立 昨今、CO2低減の制約が地球規模の環境問題としてクローズアップされている。水素を2次エネルギーとして利用することになれば、図13に示すように、CO2を希釈前に分離・回収できるので、熱エネルギー・自然エネルギーの活用と相俟ってCO2の大幅な低減を図ることが可能となる。これには、CO2の固定化が必要であり、その技術を確立できれば、水素エネルギー導入に伴う効果が明確となって目標が設定できよう。

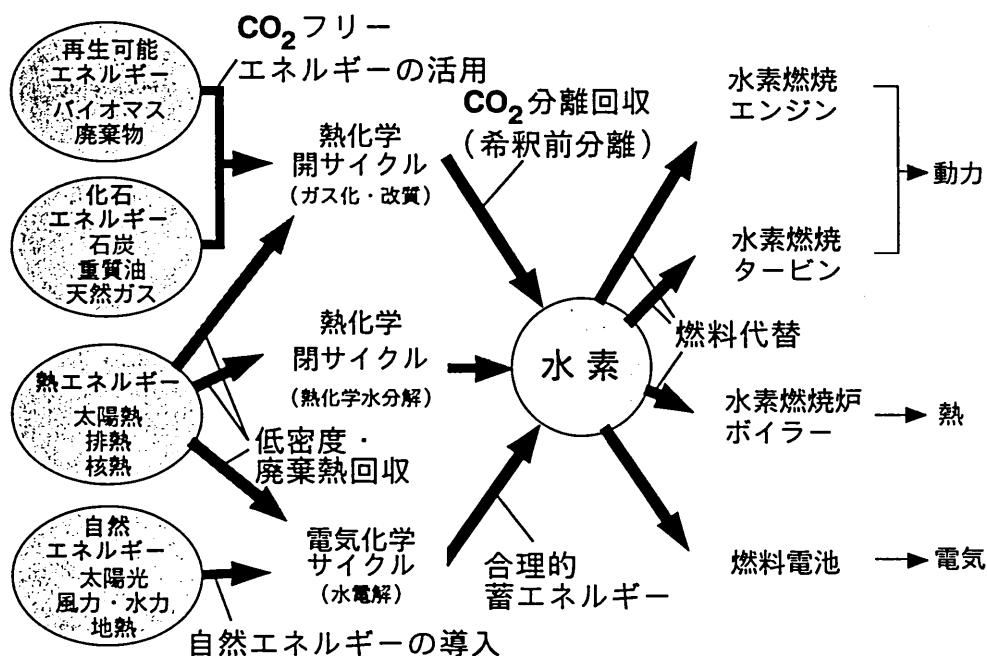


図13 水素を媒介としたエネルギーシステム導入によるCO2低減の可能性

(5) 石油社会の危機 新規のエネルギー代替を進めるには、エネルギーコストが既存資源に依るものとある程度釣り合う必要がある。現在、石油資源を基礎として確立されている社会システムはあらゆる分野に浸透しており、自由経済社会において石油社会からの脱却を図るには、逆説的ではあるが石油コストの上昇が必要であろう。

図14は、水素製造コストとCO₂低減効果の関係に基づいて、水素導入の合理的シナリオを模索した一例であり、現在の技術レベルの下でもある程度の戦略を立てることができる。もし、上記事項の一つでも飛躍的進展もしくは画期的な技術開発がなされてニーズとシーズが整えば、直ぐにでも水素エネルギー社会への転換が進行すると考えている。

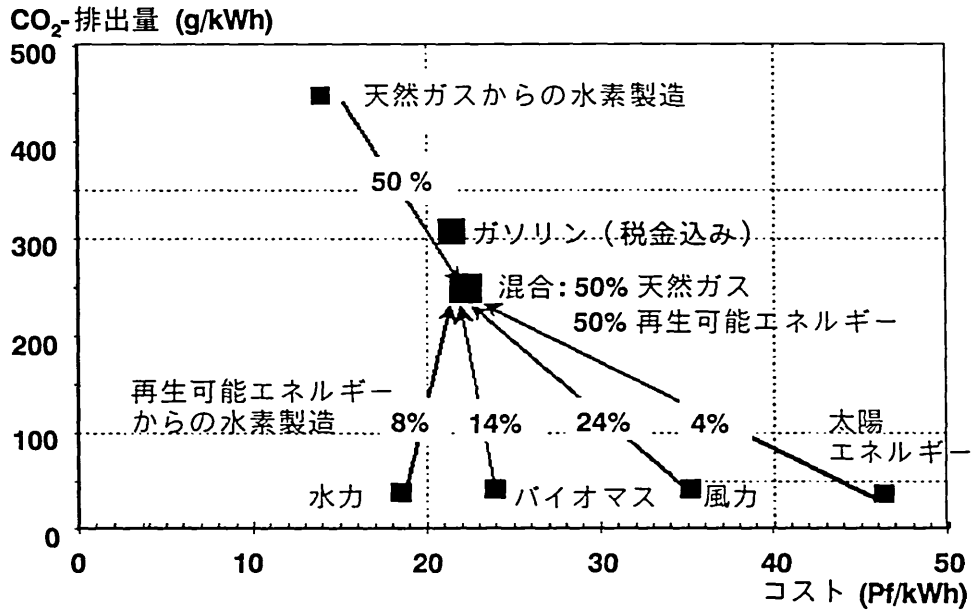


図14 水素燃料導入の合理的シナリオの一例
(BMW ; 液体水素エンジン自動車を想定)