

# 熱化学及びハイブリッド法による水素製造研究の現状

## Hydrogen Production by Thermochemical and Hybridized with Electrolysis Water-Splitting Processes

竹 原 善 一 郎 \*  
Zen-ichiro Takehara

### 1. はじめに

石油をはじめとする化石燃料の枯渇化が進むにつれて、その代替として原子炉からの核エネルギー利用の比重が増してくるであろう。さらに、高速増殖炉や核融合による核熱、太陽を中心とする自然エネルギーの一次エネルギー資源としての利用が望まれるようになる。これら資源からは、一般にエネルギーは熱の形で供給され、電気に変換されたのち利用される。そこで、新しいエネルギー資源の活用とその有効利用から、図-1に示すようなエネルギーの流れにより、熱を直接、または貯蔵できない電気の余剰分を、貯蔵可能で輸送や利用に便利なガソリンや都市ガスに相当する燃料、例えば水素に変換して利用するプロセスの開発が望まれる。水素の原料は水であり、燃焼によって熱を、燃料電池を介して電気を再び得ることができ、もとの水に戻る。また、液化や金属水素化物の形態で、輸送、貯蔵できる。

現在、水素は化学原料として石油や天然ガスから大量に製造されているが、それがエネルギー貯蔵媒体と

しての意味をもつのは、水を原料とし、核熱や太陽熱をエネルギー源として製造されたときである。この目的から、熱を電気に変換し、水をこの電気をを用いて電気分解して水素を得る方法が一般に考えられている。熱は熱機関を用い、機械的仕事を經由して、電気に変換される。この場合、熱を完全に機械的仕事に変換することは不可能で、理想的な可逆的熱機関を高温側を絶対温度 $T_1$ 、低温側を $T_2$ で作動させると、熱は機械的仕事に、変換効率

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 \quad (1)$$

で変換される。832K(550°C)と333K(60°C)で作動する場合、その効率は約60%である。現実には、理想的に熱機関を作動させることは不可能で、しかも可逆的作動はできず摩擦熱などの排熱を伴う。最新技術を用い40%程度の効率のものが実現しているに過ぎない。(1)式の効率向上には、高温側の温度を上げればよいが、熱機関の腐食などで制約を伴う。このようにして得られた交流の電気をを用い、直流に変換し、水を電気分解する。この場合、電解時の過電圧や電解質中でのオ

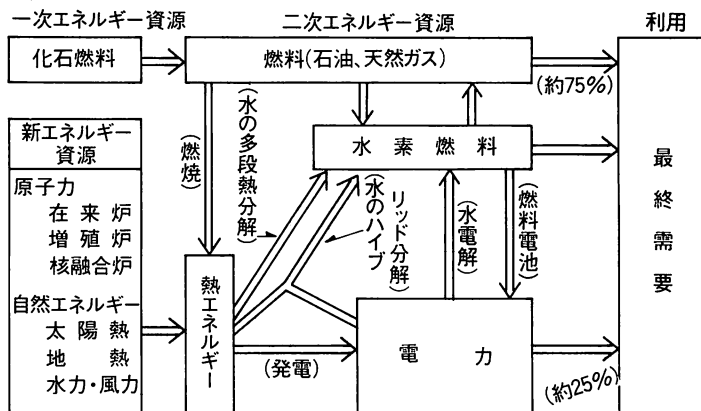


図-1 水素燃料の関与したエネルギーの流れ

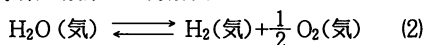
\* 京大工学部工業化学科教授  
〒606 京都市左京区吉田本町

ーム損のため大きいエネルギー損がある。将来技術が  
進歩すれば、電解効率80%程度は期待でき、熱を電気  
を經由して水素へ変換する総合熱効率は32%程度ま  
では可能と推定される。現状では総合熱効率は20%程  
度と小さい。

エネルギー有効利用の見地からは、高い変換効率が  
期待できねばならない。そこで、熱を直接水素に変換  
する熱化学法の開発が待たれる。熱化学法も、熱をエ  
ネルギー源として用いる限り、(1)式の制約を受ける。  
利用する熱源の温度が同一である限り、理論的には、  
熱化学法、電気分解法いずれも最大効率は同一となる。  
熱化学法では熱を直接水素へ変換するが、電気分解法  
では、熱を力学エネルギー、電気エネルギーを経て水  
素へ変換する。従って、熱分解法は電気分解法に比  
べ、非可逆的過程による熱損失が生ずる部分を少なく  
することができ、総合的には高い熱の水素への変換効  
率が期待できる。

2. 熱エネルギーの水素への化学的変換の原理

水の水素と酸素への分解反応



のギブスの標準自由エネルギー変化 $\Delta G^0$ は、標準エン  
タルピー変化および標準エントロピー変化をそれぞれ  
 $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$  とすれば、

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3)$$

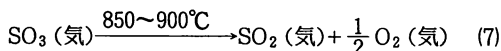
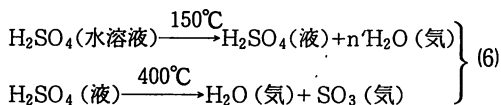
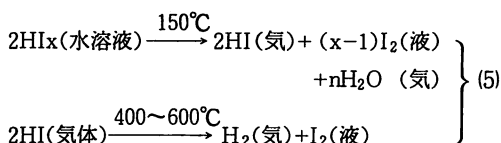
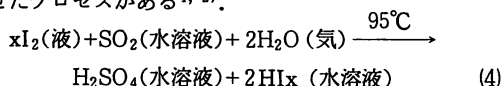
25°Cで、 $\Delta H^0 = 242 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $\Delta S^0 = 44.5 \text{ Jmol}^{-1}$   
K<sup>-1</sup> であるので、反応(2)が進むためには、 $-\Delta G^0 > 0$ 、  
すなわち、

$$T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \approx 5,443\text{K} (5,170^\circ\text{C})$$

の条件が必要となる。実際には、 $\Delta H^0$ 、 $\Delta S^0$  は温度  
の関係となるので、その補正を行うと、 $\Delta G^0$ がゼロ

になる温度は4034°Cとなる。1気圧 1モルの水蒸気が  
分解し、1気圧 1モルの水素になるには、4,034°Cで255  
kJ(4,034°Cにおける $\Delta H^0$ )の熱を吸収しなければならない。  
このようにして生成した 1気圧 1モルの水素は25  
°Cで燃焼すると、242 kJの熱を発生する。

反応装置材料の腐食を考慮すると、4,034°C以上の高  
温の熱の利用はむづかしい。また、現在開発研究が進  
められている高温ガス冷却炉から排出されるヘリウム  
の熱の利用を考えると、900°C程度以下の熱の利用が望  
まれる。そのためには、数個の反応を組合わせたプロ  
セスを考えねばならない。900°C付近で進む吸熱反応、  
常温付近で進む発熱反応、さらにそれらの中間の温度  
で進む吸熱反応を3～5段程度組合わせ、反応全体と  
して水が分解し水素と酸素が得られるようにすればよい。  
このような方法は、水の多段熱分解法とよばれ、  
その代表的なものひとつに、アメリカのGeneral  
Atomic社で開発された、次の数段の化学反応を組合  
せたプロセスがある<sup>1, 2)</sup>。



このプロセスのフローシートを図-2に示すが、1,000°C  
より低い温度の熱を用い、水以外の化合物は反応によ  
って形を変えながら各反応の間を循環し、全体として反  
応(2)が進む。反応(5)、(6)および(7)で、それぞれ200kJ、

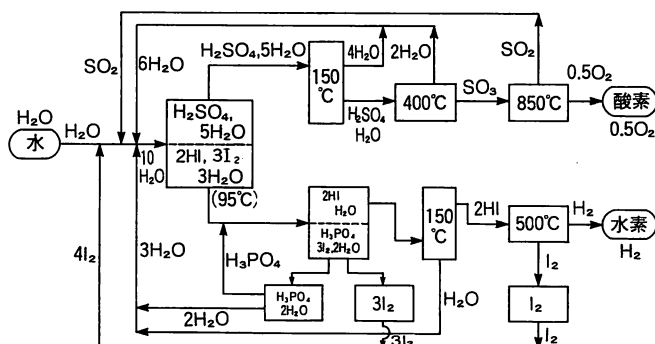


図-2 General Atomic社の水の多段熱分解法のフローシート

265kJおよび102kJの熱を吸収し、反応(4)で319kJの熱を発生し、総計で248kJの熱を吸収する。これは当然、反応(2)で吸収する熱と等しい。すなわち、反応(4)~(7)は全体として、すべての反応のエンタルピー変化の和およびエントロピー変化の和が反応(2)に対するものと等しくなる。そのため、反応(7)で示されるような高温で進むエントロピー変化が正の吸熱反応と、反応(4)で示されるような常温付近で進むエントロピー変化が負の発熱反応を含む3~5段の反応が組合わされる。

(4)~(7)の反応を組合わせた場合、反応(4)での発熱は他の吸熱反応に利用できない。反応(5)~(7)で吸収した567kJの熱で製造された水素が、燃焼によって、248kJの熱を発生することとなり、熱の熱への変換効率は、43.2%となる。この場合、反応(5)および(6)には水溶液よりの水の蒸発潜熱が含まれており、反応(4)を化学量論比に近い状態で進めれば、効率をさらに向上させることが期待できる。850°Cの吸熱と95°Cの発熱を組合わせた2段の化学反応の最大の変換効率は、(1)式で求められる効率67.2%となり、この効率を越えることはなく、反応段数が増加すると変換効率は低下する。

### 3. 水の多段熱分解法開発の現状

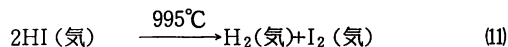
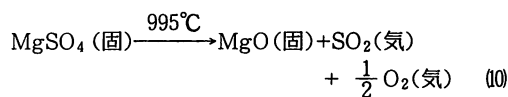
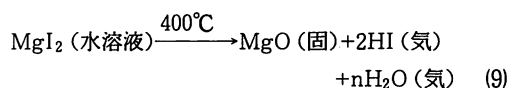
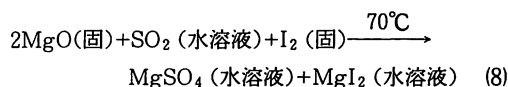
数段の反応を組合わせ、水を分解して水素を得る多段熱分解法は、1973年にIspraにあるヨーロッパ共同体原子力研究所で最初提案され、それに刺激され、各国で熱心に研究が進められ、現在までに100を越す可能性のある反応の組合わせが提案されている。しかし、腐食性の強い化学薬品を用いる場合の装置材料の強度と耐食性の問題、反応生成物の分離、各反応間の反応物質の輸送など実用面でむづかしい点が多く、現在有望と考えられている方法は数個を残すに過ぎない。

反応(4)~(7)を用いるGeneral Atomic社の方法は、生成物が気体や液体で、相互の分離や次の反応過程への輸送に都合がよい。このプロセスでは、反応(4)で生成するH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とHIの分離が非常にむづかしい。過剰のヨウ素を加えた状態で反応させると、上層に濃硫酸溶液、下層にヨウ素の溶解したヨウ化水素溶液の二液相が生成し、濃硫酸を分離できる。下層の溶液はリン酸を加え、ヨウ化水素の気体とヨウ素に分離し、リン酸は濃縮して回収する。反応(7)のSO<sub>3</sub>の熱分解反応は、平衡分解率が、800°Cで約90%、850°Cで約95%を示す。850°C付近では反応の平衡が生成系の方にかたよった反応である。しかも、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子上に熱分解で生成したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒として用い、SO<sub>3</sub>を空間速度4,400h<sup>-1</sup>

で供給し、850°Cで反応させると、平衡分解率に相当するSO<sub>3</sub>の約95%をSO<sub>2</sub>に分解することが可能な反応速度の速い反応である。水冷により未反応のSO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oは液体として分離され、-50°Cに冷却すれば約90%のSO<sub>2</sub>を酸素から液化分離することができる。現在、反応(4)~(7)を組合わせ、0.24N m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>の水素発生量をもつベンチスケールの装置が製作運転され、将来47%程度の熱効率は可能であるといわれている。

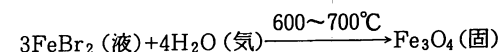
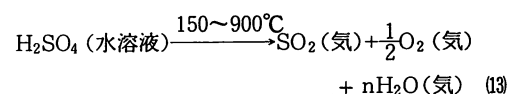
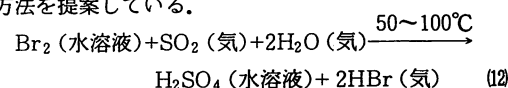
反応(4)の分離過程は非常にむづかしいので、第三成分として、メタノール<sup>3)</sup>やニッケル<sup>4)</sup>を加える方法なども提案されている。前者では、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とCH<sub>3</sub>Iが、後者ではNiSO<sub>4</sub>、NiI<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>が生成するので、相互の分離が容易になる。

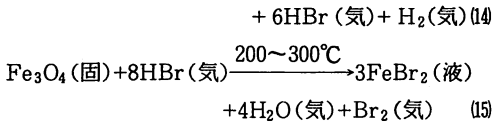
水田ら<sup>5)</sup>は、反応(4)の分離過程を容易に進めるため、MgOを第三成分として用いる、次のようなプロセスを提案している。



反応(4)にMgOを加えると、分解温度の大きく離れたヨウ化マグネシウムと硫酸マグネシウムを溶解した水溶液が得られる。前者は400°Cで、後者は995°Cで分解し、SO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を気体として発生、分離する。反応終了後、容器中にMgOが残り、再び生成したSO<sub>2</sub>とI<sub>2</sub>を加えることにより、反応(8)を進めることができる。この方法では、固体化合物を入れた容器を70°C、400°C、995°Cと段階的に加熱し、発生する気体が分解する部分は常に995°Cに保って反応を進行させることにより、連続操作が可能となる。

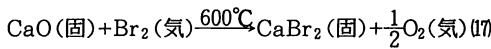
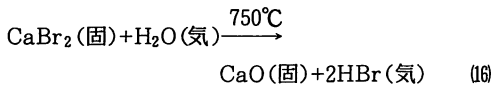
石川ら<sup>6,7)</sup>は、反応(4)の分離操作のむづかしさを避ける目的で、ヨウ素の代りに、臭素を用いる次に示す方法を提案している。





反応(12)で生成する硫酸と臭化水素の分離は蒸留により容易に行うことができる。また、反応(13)の硫酸分解反応は、反応(6)および(7)と同一である。しかし、反応(12)で生成した臭化水素の分解は、ヨウ化水素の分解よりも容易ではなく、反応(14)および(15)の2段の反応をとらねばならない。

吉田ら<sup>9)</sup>は、水素発生側の反応に反応(14)および(15)を用い、硫酸分解に相当する酸素発生側の反応に



を用い、図-3のような操作で反応を進める方法を提案

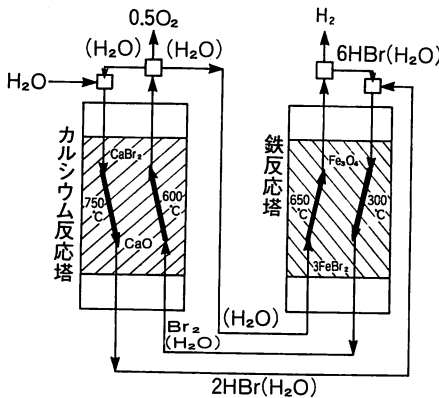


図-3 吉田らにより提案された水の多段熱分解法の操作図

している。この反応サイクルは、鉄およびカルシウムの固体化合物が関与するが、反応(14)、(15)ではH<sub>2</sub>Oと、HBr、反応(16)、(17)ではH<sub>2</sub>OとBr<sub>2</sub>という流動側の反応気体物質を切り換えるのみで、固体を動かすことなく循環反応を進めることができる。鉄反応塔およびカルシウム反応塔の2種の充填層反応器を用いて、ガス状の反応物質は逐次切り換え閉サイクルが構成できる。0.01N m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>程度のベンチスケールの装置が試作され、40%以上の総合熱効率が期待されている。

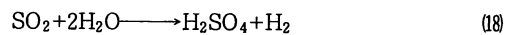
いずれの方法も、固体や液体は静置させ気体物質のみを循環させて、反応や分離の操作を行うことを特徴としており、通常の火力や原子力発電より高い40%以上の熱効率で、熱を水素に変換できることが期待でき、

すでに、ベンチスケールの装置が試作され、運転試験に入っている。高温で腐食性の強い化学物質が循環使用されるので、これに耐える安定でかつ十分な機械的強度をもつ材料の開発により、実用段階に入っていくものと思われる。

#### 4. 電力とのハイブリッドによる水の多段熱分解

熱のみの利用では、3節に示したように、多量の反応物質を必要とし、反応物質相互の分離にも困難を伴う場合が多く、設備費、運転費が非常に高価になる。そこで、水の多段熱分解反応の各段の反応で、分離操作などの困難な部分を電気分解により進めることが考えられる。原子炉からの熱と電気、太陽熱と余剰電力など、熱と電気のエネルギーが同時に得られる場合が多く、電解に要するエネルギーが水の直接電気分解法に比べ、格段に減少できれば、総合的に有利な方法となる。

その代表的なものに、Westinghouse社で開発された方法がある<sup>9, 10)</sup>。General Atomic社で開発された、水の多段熱分解法の反応(4)、(5)を1段の電解反応



を進め、これを反応(6)、(7)の熱分解反応と組み合わせる。反応(18)は図-4に示す電解槽中で進めることができる。

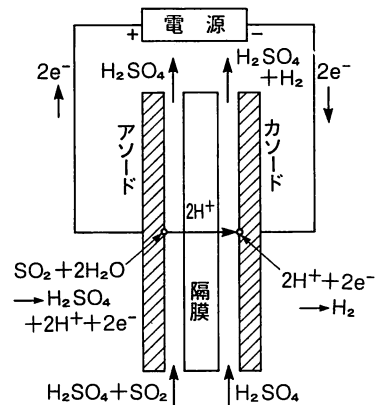
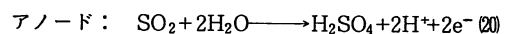


図-4 二酸化硫黄酸化用電解槽の模式図

硫酸を電解するとカソードで水素が、アノードで酸素が得られるが、アノード室に二酸化硫黄を吹き込むと、二酸化硫黄が酸化され、硫酸を生成する。すなわち、



カソードには、白金黒/チタン電極がアノードには酸化パラジウム/チタン電極が用いられる。25°C、50%硫酸を用いた場合、理論分解電圧は0.29Vで、水の理論分

解電圧1.23Vよりも小さく、電解時の電解電圧も水電解<sup>11, 12)</sup>に比べると、図-5に示すように著しく小さい。このようなハイブリッド法を用いると、900°Cの熱を水素に変換する総合変換効率率は42%程度と試算され<sup>13)</sup>、また設備費も水電解の場合と大きく変わらない<sup>14)</sup>ことが示されている。

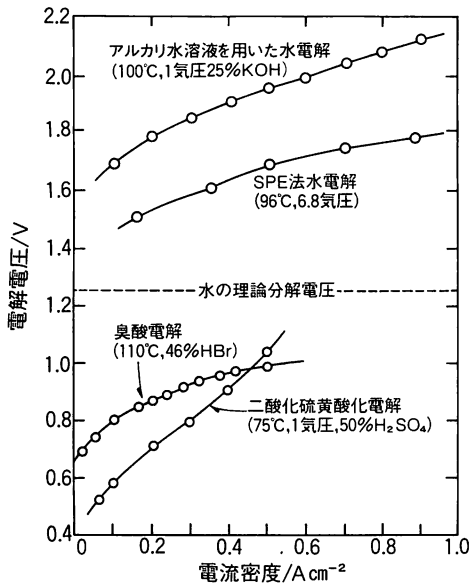
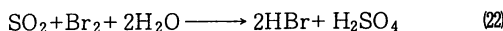


図-5 種々の電解の電流-電圧関係の比較

電解反応(18)では、二酸化硫黄がカソードに達すると、還元されて硫黄あるいは硫化水素が生成し、電流効率が低下する。硫酸中に溶解した二酸化硫黄のカソードへの流入は、陽イオン交換膜を用いても十分抑えることはむつかしく、一般には3室法がとられ、中間室の電解液を絶えず流し、アノード室からの二酸化硫黄のカソード室への流入を防ぐ方法がとられている<sup>5)</sup>。また、陽イオン交換膜へ電極を付着させた電解質・電極複合体電解槽、いわゆるSPE電解槽を用いると、カソード部分で硫黄が析出し、膜抵抗が増大する。電極はイオン交換膜から離して設置しなければならないので、電解時の電解質中でのオーム損が大きくなる。熱分解反応(6)、(7)との組み合わせを考えると、高温、濃厚硫酸の使用が望まれるが、このような条件では、二酸化硫黄の溶解度が減少し、アノード過電圧が上昇する。これら電解時の電圧上昇を抑える目的で、酸化ジルコニウムに10モル%程度の酸化イットリウムを添加したO<sup>2-</sup>イオン導電性固体電解質を陽イオン交換膜の代りに用い、870°C程度で電解する方式が提案されている<sup>16)</sup>。カソードにニッケル、アノードにPrCoO<sub>3</sub>などを用

い、これらを電解質に密着析出させた電解槽のカソード側に水蒸気、アノード側に二酸化硫黄を供給する。カソードで水素が発生し、O<sup>2-</sup>イオンを生じ、これが電解質中を拡散し、アノードで二酸化硫黄と反応し、三酸化硫黄を生ずる。生成した三酸化硫黄は熱分解反応(7)により、二酸化硫黄と酸素に分解し、前者はアノードに再び送られる。二酸化硫黄は固体電解質中を透過しないので、高い電流効率が期待できる。

電解反応(18)は、二酸化硫黄のカソード側への拡散による電流効率の低下、アノード過電圧が大きいなどの欠点を示す。そこで、アノード反応を反応性の高い別の反応に置換え、もう1段の化学反応を加えることが考えられている。ヨーロッパ共同体原子力研究所<sup>17)</sup>では、反応(18)を



の2段の反応に置換え、図-6に示すような電解槽中で、

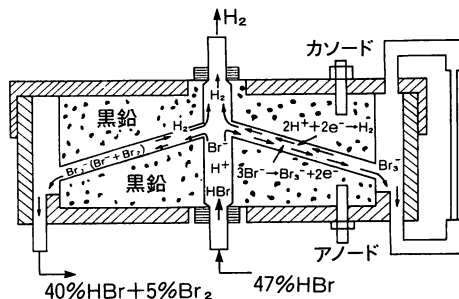


図-6 臭酸分解用電解槽の模式図

反応(21)を進め、生成した臭素を二酸化硫黄と反応させて、臭酸と硫酸の混合溶液を得、臭酸を分離して電解槽へもどす方式を提案している。この電解のアノードには黒鉛が用いられ、その上での過電圧は非常に小さい。この電解槽では、中心下部より47% HBrを導入し、生成した5% Br<sub>2</sub>溶存40% HBrを円板周辺よりだす方式が考えられる。カソードは8°程度の傾斜をもつ円板アノードと5 mm離れて対置し、その上で発生する水素は傾いたカソード上を浮上し、中心部より上方へ取りだすことができる。無隔膜電解で臭素と水素の接触が避けられる。反応(21)の理論分解電圧は0.85Vと高いが、電解時の過電圧や電解質中でのオーム損が小さいので、図-5に示すように、大電流操作では、反応(18)の電解よりも有利となる。電流効率も高く、85°C、0.45 A cm<sup>-2</sup>の電解で、95%という結果が示されている。臭酸の電解では、耐酸化性の陽イオン交換膜(ナフィオン)の両面に電極物質を析出付着させたSPE電解法をとること

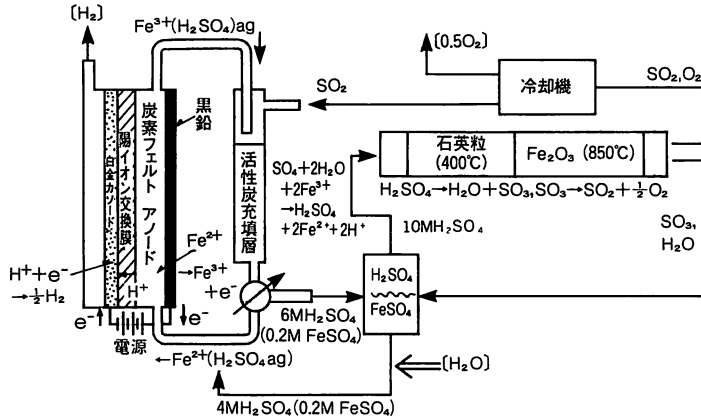
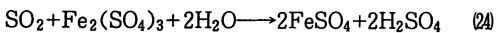
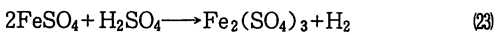


図-7 熱と電気を用いたハイブリッド法水素製造法の1例

も可能である<sup>18)</sup>。臭素の臭酸中での濃度が高くなると電解電圧の上昇、電流効率の低下を引き起こす。そこで、臭酸中にCu<sup>+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、二酸化硫黄などを溶解させ生成した臭酸がアノード室中で溶存物によって還元され臭酸濃度を上げないようにして電解を行うことも考えられている<sup>19)</sup>。

反応②に示したようなハロゲン化水素酸の電解は、反応②で生成する硫酸の分離の点からは、塩酸、臭酸、の利用が、電解電圧の点からはヨウ化水素酸、ついで臭酸の利用がよい。これらの点より、臭酸の電解が主に研究の対象となっている。ヨウ化水素酸の電解は理論分解電圧が130℃で0.06Vと低いが、電解時の過電圧が大きく、後続の二酸化硫黄との反応の生成物の分離がむづかしい。そこで、硫酸中でヨウ化水素と銅とを反応させ、ヨウ化銅と水素を得、このヨウ化銅を溶融塩電解で、銅とヨウ素に分離する方法などが提案されている<sup>20)</sup>。

竹原ら<sup>21)</sup>は、硫酸鉄IIを溶解した硫酸の電解反応を用い、反応③を



の2段の反応に置換え、全体として図-7に示すプロセスにより水を分解する方法を提案している。黒鉛アノード上で、低い過電圧でFe<sup>2+</sup>イオンがFe<sup>3+</sup>イオンに酸化される。生成した硫酸鉄(III)を含む電解液は活性炭充填塔で二酸化硫黄と反応させ、Fe<sup>3+</sup>イオンをFe<sup>2+</sup>イオンに還元し、電解槽にもどされる。この操作の繰り返してアノード電解液の硫酸は濃縮される。濃厚硫酸中の硫酸鉄の溶解度は小さく、最後に加熱濃縮することにより、硫酸鉄を析出分離できる。カソードには白金析出陽イオン交換膜を用い、その上で水素が発生する。

濃厚硫酸を用いるので、陽イオン交換膜中をH<sup>+</sup>イオンが選択的に拡散し、鉄イオンのカソードへの拡散は防止される。0.25M Fe<sup>2+</sup>イオンを含む4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用い、反応③と④を組み合わせ、電解槽中でのFe<sup>2+</sup>イオンの反応率43%の条件で連続28hの運転を行なった場合、常温での理論分解電圧は約0.62Vで、0.18Acm<sup>-2</sup>の電解で、電解電圧1.25V、電流効率99.8%という結果が得られている。電解槽材料の選択や反応物質の分離が容易で、期待できるプロセスである。

### 5. おわりに

将来のエネルギー問題を考えるとき、新しいエネルギー資源の活用、エネルギーの有効利用は重要である。

特に、熱の形態で排出されるエネルギーを貯蔵、輸送、利用に便利な水素燃料に高い効率で変換するプロセスの開発は重要で、この観点から水の多段熱分解法技術の確立が望まれる。石油危機が叫ばれた1973年頃より、精力的な研究が始められ、数多くの可能性の高いサイクルが提案された。しかし、反応物質相互の分離、各反応間の物質輸送など工学面で実用化を妨げる問題が多く、現在は数個のサイクルに絞られ、いずれも40%以上の熱から水素への高い変換効率が期待されている。また、操作のむづかしい部分を電解操作に置換えたハイブリッド法により、実用化に近づけようとする提案も多い。高効率化のためには、原料に用いる水の蒸発凝縮も含め、サイクル全体での熱交換を有効に進めること、装置の経済性、安定性の点からは、腐食性の高い化学物質に高温で耐える経済的で高強度な材料の開発が待たれる。いずれも非常にむづかしい問題で、今後の技術面での発展がこのプロセスの実用化の鍵となる。今後の展開を期待したい。

## 参 考 文 献

- 1) J.H. Norman, N.J. Mysels et al.; Int. J. Hydrogen Energy, **7** 545 (1982).
- 2) D. O'Keefe, C. Allen et al.; *ibid.*, **7** 381 (1982).
- 3) 土器屋正之等; 電化, **47** 150 (1979).
- 4) 清水三郎, 佐藤章一等; *ibid.*, **49** 699 (1981).
- 5) 水田 進, 熊谷俊弥等; Chem. Lett. **1983** 679 (1983).
- 6) 石川 博, 石井英一等; 日化, **1977**, 1817(1977); **1978**, 530, 1087, 1156(1978); **1982**, 10(1982).
- 7) H. Ishikawa, E. Ishii et al.; Int.J.Hydrogen Energy, **7** 237 (1982).
- 8) H. Kameyama, K. Yoshida; *ibid.*, **6** 567 (1981).
- 9) P.W.T.Lu, R.L.Ammon; *ibid.*, **7** 563 (1982).
- 10) P.W.T.Lu, R.L.Ammon; J. Electrochem. Soc., **127** 2610 (1980).
- 11) G. Imarisio; Int.J.Hydrogen Energy, **6** 153 (1981).
- 12) J. Divisek, J. Mergel, H. Schmitz; *ibid.*, **7** 695 (1982).
- 13) A. Broggi, R. Joels et al.; *ibid.*, **6** 25 (1981).
- 14) F. Deneuve, J. P. Roncato; *ibid.*, **6** 9 (1981).
- 15) B.D. Struck, R. Junginger et al.; *ibid.*, **7** 43 (1982).
- 16) P.W. T. Lu; Hydrogen Energy Progress, **4** 203 (1982).
- 17) D. van Velzen, H. Langenkamp; Int. J. Hydrogen Energy, **7** 629 (1982).
- 18) E. N. Balko, J. M. McElroy; *ibid.*, **6** 577 (1981).
- 19) G. H. Schütz Hydrogen Energy Progress, **4** 493 (1982).
- 20) 岸尾光二, 笛木和雄, 山内 繁; 電化第49回大会講演要旨集 p.212 (1982).
- 21) 竹原善一郎等; 電化, **51** 191 (1983).

