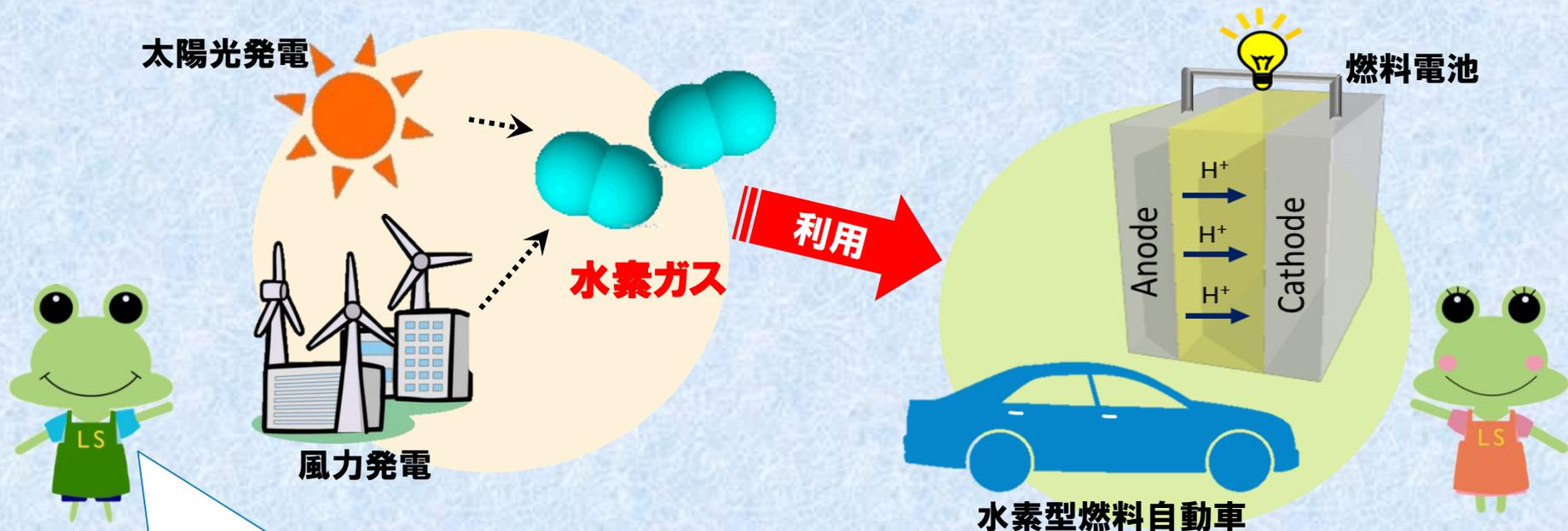


# 次世代の水素エネルギー社会について

## ～基礎から最先端の研究まで～



トヨタの水素型燃料電池自動車  
MIRAIなど、次世代のエネルギー源  
として活躍が期待されている水素。  
最先端の研究や、その問題点など、  
わかりやすくご紹介します！

開催日時: 2017年6月22日(木) 16:30 ~ 17:00

場所: 理工学図書館東館1Fラーニング・コモンズ

担当LS: 佐野 泰基 (工学研究科 マテリアル生産科学専攻 山下研究室)

問合せ先: 理工学図書館カウンター

sl-desk@library.osaka-u.ac.jp

理工学図書館  
前期LS講習会

# 世界初の水素型燃料電池自動車 MIRAI

トヨタ自動車が  
2014年より製造、販売。  
世界初のセダン型燃料電池自動車



「photo by  
RynseOut (<https://www.flickr.com/photos/rynseout/20932124242/>)」

# 本日の流れ

1. **水素が注目されている理由**
2. **水素の作り方**
3. **水素の貯蔵方法**

# 本日の流れ

1. **水素が注目されている理由**
2. 水素の作り方
3. 水素の貯蔵方法

# そもそもなぜ水素が注目されるのか？

TOYOTA HPより、燃料電池の仕組みについてのイメージ図抜粋  
出典 <http://www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/fcv/>

**ガソリンを一切使わないため、  
走行時のCO<sub>2</sub>排出量がゼロ !!**



# そもそもなぜ水素が注目されるのか？

太陽光発電のイメージ図

<http://xn--pssi613hli6b.com/?p=835>

風力発電のイメージ図

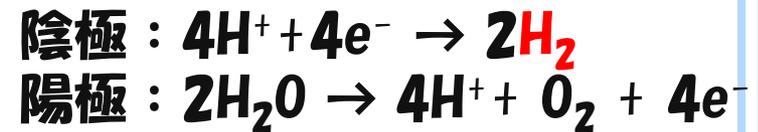
<http://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1411/28/news050.html>:

再生可能  
エネルギー  
で発電



水の電気分解  
イメージ図

<http://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1411/28/news050.html>:



バイオマスイラスト

<http://www.dex.ne.jp/omedeta/illust/psearch/ImageListDetail.cgi?channel=16&id=2593265&sid=>



水素イラスト

<http://kuruma-uru.sakura.ne.jp/post-1834>

水素は永遠に枯渇しないエネルギー！！

# そもそもなぜ水素が注目されるのか？

## ●従来のエネルギーキャリア (電気エネルギー)

火力発電電力のエネルギー利用率  
に関するイメージ図  
[http://home.osakagas.co.jp/search\\_buy/enefarm/about/efficiency.html](http://home.osakagas.co.jp/search_buy/enefarm/about/efficiency.html)

**発電所から家庭へ供給する時でさえ利用率は40%・・・**

- ・ 電気は長距離輸送が困難
- ・ バッテリーなどに充電しても自然放電してしまう・・・



**電気の相補的な役割を担う  
水素の出番 !!**

# 本日の流れ

1. 水素が注目されている理由
2. 水素の作り方
3. 水素の貯蔵方法

# 電気分解で水素を作る方法

水の電気分解 解説図

<http://stonewashersjournal.com/2015/08/10/hydrogenenergy4/>

- 水から無尽蔵に作る事ができる
- 二酸化炭素が出ないのでクリーン

# 電気分解で水素を作る方法

水素製造に必要な電気エネルギー

100

熱などのロス

60

水の電気分解 解説図

<http://stonewashersjournal.com/2015/08/10/hydrogenenergy4/>

出力電気エネルギー

40

- 生成に膨大な電力が必要になる
- 必要な電力の生成法次第ではクリーンではない

10

# 光触媒を利用した人工光合成

光触媒 イメージ図

<http://stonewashersjournal.com/2015/08/10/hydrogenenergy4/2/>

⇔ 変換効率が10%程度は必要  
2022年の実現を目指して研究

## ・利点

- ・ **太陽光から直接水素を生成出来るのでクリーン**
- ・ **電気分解のように生成に電力などが全く必要ない**

## ・欠点

- ・ **水素の生成効率が極めて低い**
- ・ **新規の設備投資が必要で光触媒も高価**

# 化石燃料に水を加え水素を作る

水蒸気改質 イメージ図

<http://stonewashersjournal.com/2015/08/10/hydrogenenergy4/>

化石燃料に多く含まれる $\text{CH}_4$ と水蒸気とを  
高温(約 $800^\circ\text{C}$ )で反応→混合ガスから水素を精製

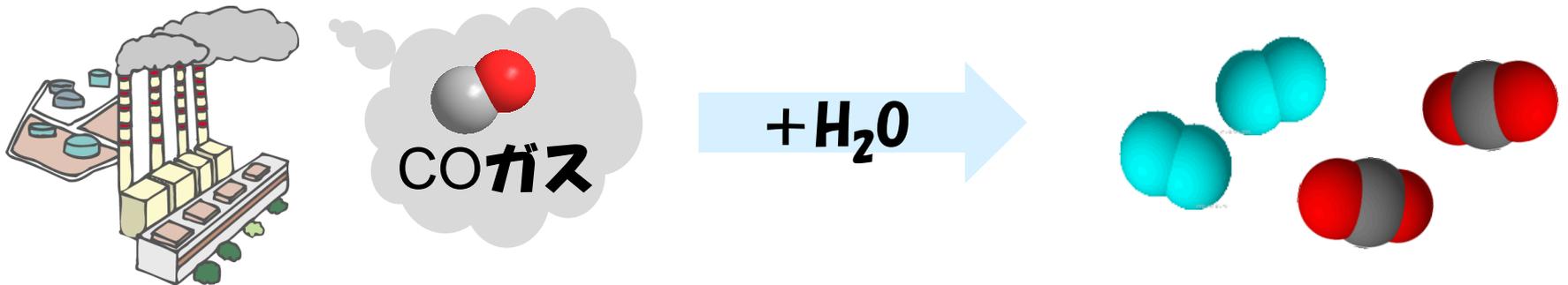
12

# 化石燃料に水を加え水素を作る

- 石油や天然ガスから作っていてもガソリンと同じでは??
- 水素作るときに二酸化炭素が発生してしまい結局クリーンなエネルギーではないのでは??



この水素生成は  
ガソリンや灯油、鉄を作る過程のついでに行われる事が多い



**工場から出る有害な一酸化炭素を無毒化する時に昔から行われている**  
→水素製造が確立するまでの橋渡し

# 水素製造の問題点まとめ

## ○電気分解で水素を作る方法

⇒電気分解に使う電力はクリーンなのかどうか

⇒**再生可能エネルギーの効率的利用**

## ○光触媒を利用した人工光合成

⇒設備投資に使われたエネルギーを回収できる効率があるか

## ○化石燃料に水を加え水素を作る

⇒水素生成のためだけに石油が消費されていないか

⇒**メタンハイドレート、シェールガスなど新たな水素原料の開発**

**それでは、  
どうすれば再生可能エネルギーを  
効率的に利用できるのか???**

# 再生可能エネルギーを効率的に利用する

## 現在再生可能エネルギーが普及していない理由



①発電所から消費地への送電ロス

問題点

②天候や季節によって  
発電量がかわってしまう



- 電力を水素という形に変えて貯蔵！
  - 砂漠の真ん中で太陽光発電を行なっても、必要に応じて船などを使って運搬可能！
- ⇒送電ロスを抑え必要なときに電力を取り出せる！！

# 水素の貯蔵方法

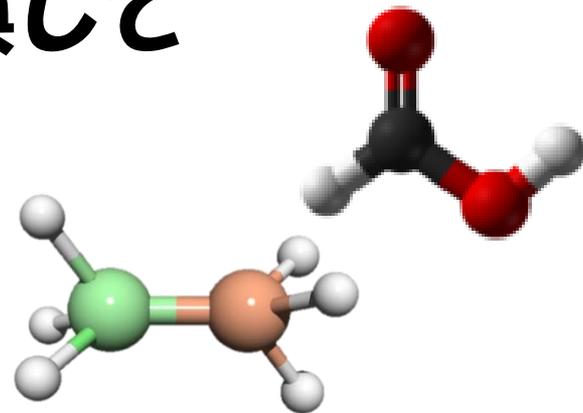
1. 高圧のガスタンクを使う。

高圧ガス運搬車  
イラスト

2. 水素吸蔵合金を使う。

水素吸蔵合金  
イラスト

3. 化学的貯蔵材料に変換して  
液化した状態で扱う。



# 水素の貯蔵方法

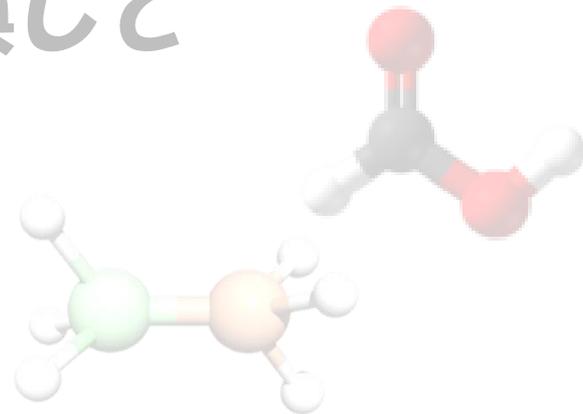
1. 高圧のガスタンクを使う。

高圧ガス運搬車  
イラスト

2. 水素吸蔵合金を使う。

水素吸蔵合金  
イラスト

3. 化学的貯蔵材料に変換して  
液化した状態で扱う。



# 高圧のガスタンクを使う

高圧ガス運搬車  
イラスト

## 利点

- ・ **タンクを長期間使用可能**
- ・ **製造コストが比較的安い**

700気圧の  
高圧ガス

MIRAIに使用されている高圧  
の水素ガスタンクの写真  
[http://toyota.jp/technology/p  
owerunit/fuel\\_cell\\_hybrid/](http://toyota.jp/technology/powerunit/fuel_cell_hybrid/)

**炭素繊維強化プラスチック  
軽量でありながら丈夫なタンクを作る事に成功**

# 高圧のガスタンクを使う

高圧ガス運搬車  
イラスト

## 利点

- ・ **タンクを長期間使用可能**
- ・ **製造コストが比較的安い**

700気圧の  
高圧ガス

MIRAIに使用されている高圧  
の水素ガスタンクの写真  
[http://toyota.jp/technology/p  
owerunit/fuel\\_cell\\_hybrid/](http://toyota.jp/technology/powerunit/fuel_cell_hybrid/)

**炭素繊維強化プラスチック  
軽量でありながら丈夫なタンクを作る事に成功**

# 高圧のガスタンクを使う

高圧ガス運搬車  
イラスト

## 利点

- ・ **タンクを長期間使用可能**
- ・ **製造コストが比較的安い**

700気圧の  
高圧ガス

MIRAIに使用されている高圧  
の水素ガスタンクの写真  
[http://toyota.jp/technology/p  
owerunit/fuel\\_cell\\_hybrid/](http://toyota.jp/technology/powerunit/fuel_cell_hybrid/)

**炭素繊維強化プラスチック  
軽量でありながら丈夫なタンクを作る事に成功**

**水素は爆発性あり！！！！**

# 水素の貯蔵方法

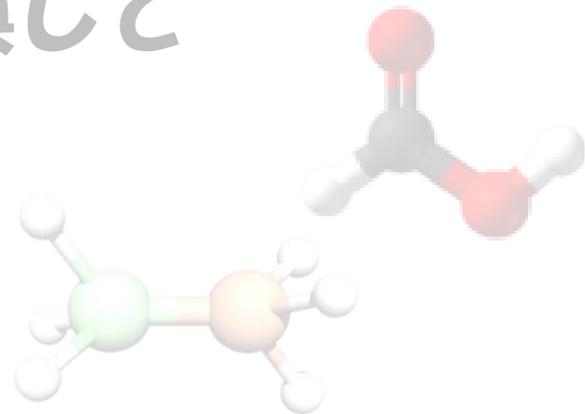
1. 高圧のガスタンクを使う。

高圧ガス運搬車  
イラスト

2. 水素吸蔵合金を使う。

水素吸蔵合金  
イラスト

3. 化学的貯蔵材料に変換して  
液化した状態で扱う。



# 水素吸蔵合金を使う

## 水素吸蔵合金とは

水素吸蔵合金 イラスト

<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>

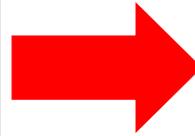
**金属はそれぞれ独自の  
結晶構造を持っており、  
原子と原子の間には隙間がある**

# 水素吸蔵合金を使う

## 水素吸蔵合金とは

水素吸蔵合金 イラスト

<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>



水素吸蔵合金 イラスト

<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>

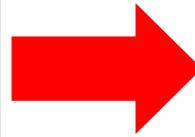
**金属はそれぞれ独自の  
結晶構造を持っており、  
原子と原子の間には隙間がある**

**その隙間に水素を取り込む！**

# 水素吸蔵合金を使う

## 水素吸蔵合金とは

水素吸蔵合金 イラスト  
<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>



水素吸蔵合金 イラスト  
<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>

金属はそれぞれ独自の  
結晶構造を持っており、  
原子と原子の間には隙間がある

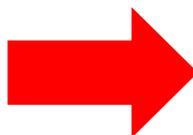
その隙間に水素を取り込む！

乗用車では燃料電池からの廃熱を利用して水素を取り出せる！

# 水素吸蔵合金を使う

## 水素吸蔵合金とは

水素吸蔵合金 イラスト  
<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>



水素吸蔵合金 イラスト  
<http://www.jaea.go.jp/02/press2012/p12050701/02.html>

一方で・・・  
金属であるため非常に重いことが問題

水素の貯蔵方法	重量水素密度 wt%	体積水素密度 kgH <sub>2</sub> /100L
MIRAI 高圧水素タンク	5.7	2.8
Ti-Cr-Mn系合金	1.7	4.1

# 水素の貯蔵方法

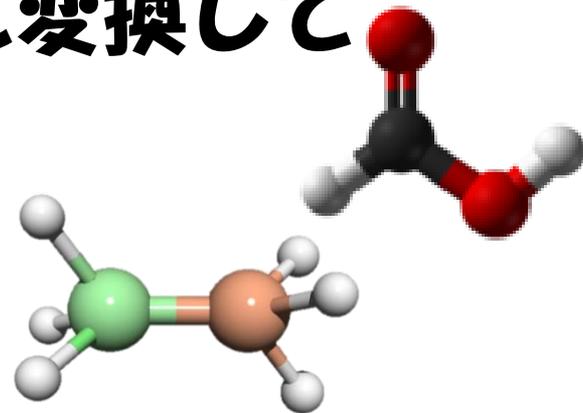
1. 高圧のガスタンクを使う。

高圧ガス運搬車  
イラスト

2. 水素吸蔵合金を使う。

水素吸蔵合金  
イラスト

3. 化学的水素貯蔵材料に変換して  
液化した状態で扱う。

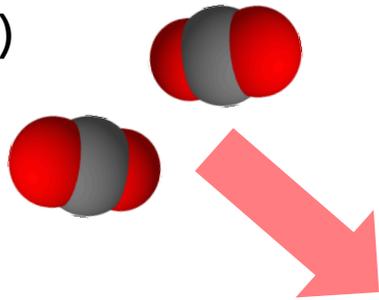


# 化学的水素貯蔵材料を用いた輸送

化学的貯蔵材料とは・・・

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  のように、  
一度水素を他の物質に変換することで**常温常圧で安全に運搬**

(例)



炭酸水  
イラスト



炭酸水を飲む女性  
イラスト

**液化した状態だと安全で扱いやすい！！**

# 化学的水素貯蔵材料を用いた輸送

水素をトルエンに化合させてメチルシクロヘキサンの形に変換してから輸送し、需要地で脱水素させるイラスト  
水素の製造、輸送・貯蔵について - 経済産業省より抜粋  
[http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso\\_nenryodenchi/suiso\\_nenryodenchi\\_wg/pdf/005\\_02\\_00.pdf](http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/suiso_nenryodenchi_wg/pdf/005_02_00.pdf)

## ・利点

- ・ **液化した状態だと安全で扱いやすい**
- ・ **貯蔵タンクのコストが少ないので、施設から施設への大規模輸送には最適**

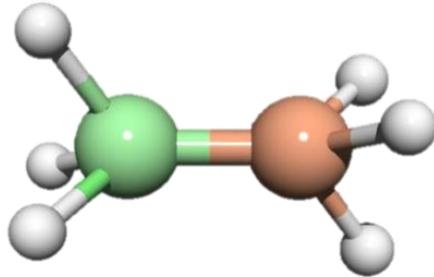
## ・欠点

- ・ **水素の出し入れに高価な設備が必要**
- ・ **体積あたりの貯蔵容量が比較的少ない**

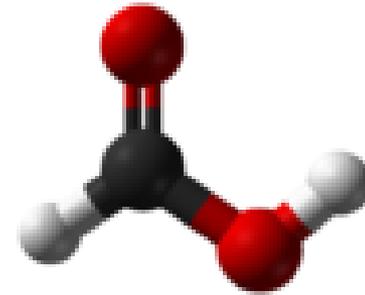
# 化学的水素貯蔵材料を用いた輸送

## 化学的水素貯蔵材料の例

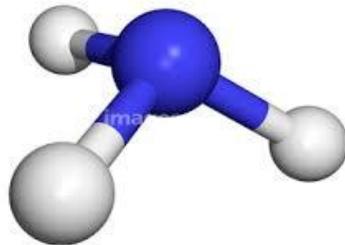
アンモニアボラン  
( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )



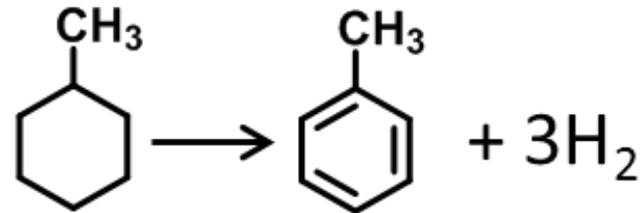
ギ酸  
( $\text{HCOOH}$ )



アンモニア  
( $\text{NH}_3$ )



有機ヒドライド法



メチルシクロヘキサン トルエン  
(MCH)

# 化学的水素貯蔵材料を用いた輸送

## 化学的水素貯蔵材料の例

H <sub>2</sub> キャリア	H <sub>2</sub> /wt%	状態	反応式	特徴
アンモニアボラン (NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> )	19.6	固体	$\text{NH}_3\text{BH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^- + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 高い水素含有量</li><li>● 低温で脱水素可能</li><li>● 再生不能</li></ul>
ギ酸 (HCOOH)	4.4	液体	$\text{HCOOH} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 低温で脱水素可能</li><li>● COの副生</li></ul>
アンモニア (NH <sub>3</sub> )	17.6	液体	$2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 副生物は窒素のみ</li><li>● 刺激臭</li></ul>
有機ヒドライド (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> )	6.1	液体	$\text{C}_7\text{H}_{14} \Leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 既存インフラ使用可</li><li>● 脱水素に高温が必要</li></ul>

# 化学的水素貯蔵材料を用いた輸送

## 化学的水素貯蔵材料の例

H <sub>2</sub> キャリア	H <sub>2</sub> /wt%	状態	反応式	特徴
アンモニアボラン (NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> )	19.6	固体	$\text{NH}_3\text{BH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^- + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 高い水素含有量</li><li>● 低温で脱水素可能</li><li>● 再生不能</li></ul>
ギ酸 (HCOOH)	4.4	液体	$\text{HCOOH} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 低温で脱水素可能</li><li>● COの副生</li></ul>
アンモニア (NH <sub>3</sub> )	17.6	液体	$2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 副生物は窒素のみ</li><li>● 刺激臭</li></ul>
有機ヒドライド (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> )	6.1	液体	$\text{C}_7\text{H}_{14} \Leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"><li>● 既存インフラ使用可</li><li>● 脱水素に高温が必要</li></ul>

# 水素キャリアとしてのギ酸

ギ酸  
(HCOOH)



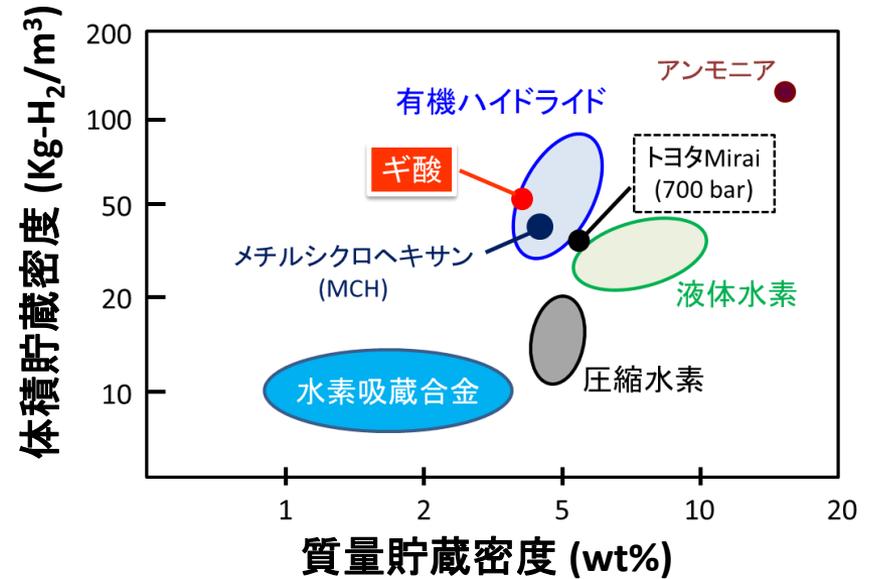
- 酢酸合成の副生成物
- COのアルカリ処理

生産量

70万トン/年  $\approx$  3.3億 Nm<sup>3</sup>の水素に相当  
(cf. 国内の工業水素利用量：150億 Nm<sup>3</sup>)

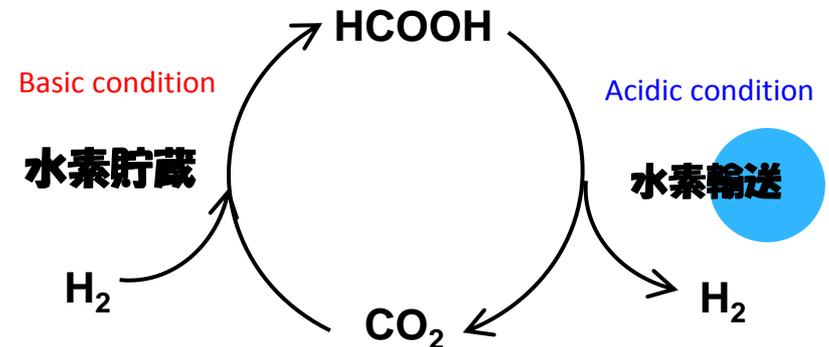
- 高い水素含有量 (4.4 wt%)
- 高い安定性
- 毒性が低い(生態蓄積性なし)
- 液体(既存インフラを利用きる)
- 爆発性無(安全運搬)
- CO<sub>2</sub>の水素化により再生可能

## 各種水素貯蔵法の貯蔵密度比較

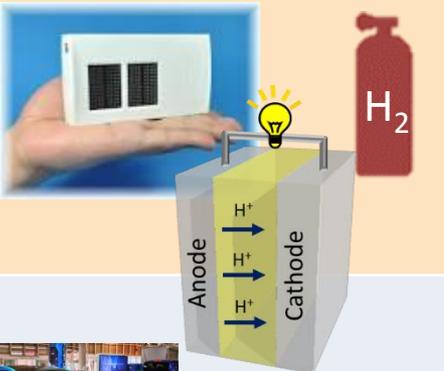
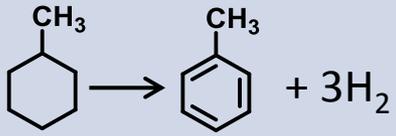
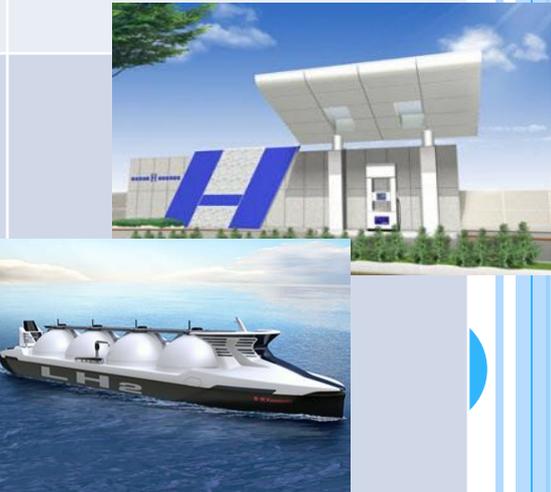


Okada, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1348

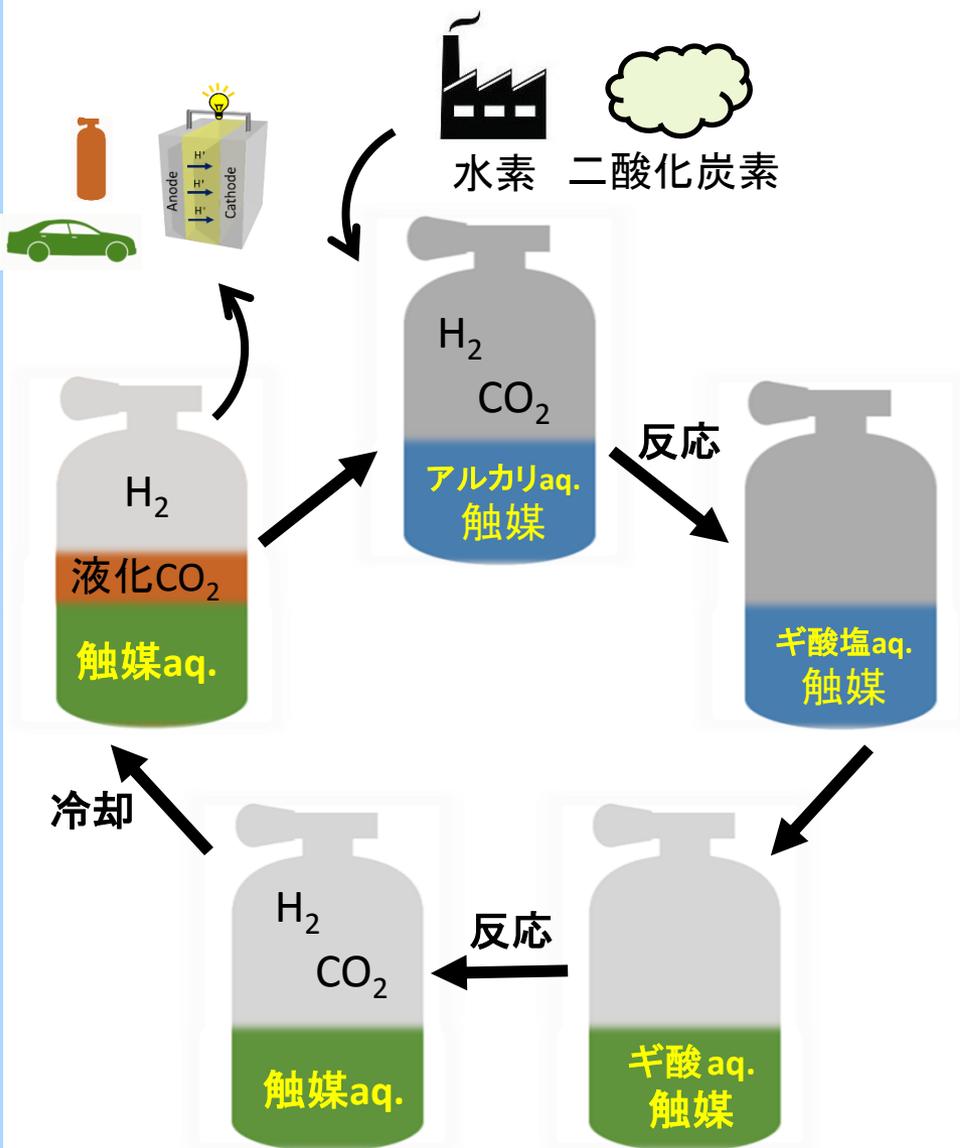
## ギ酸を利用したエネルギーの貯蔵輸送



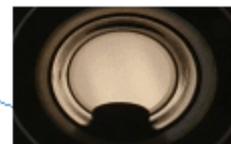
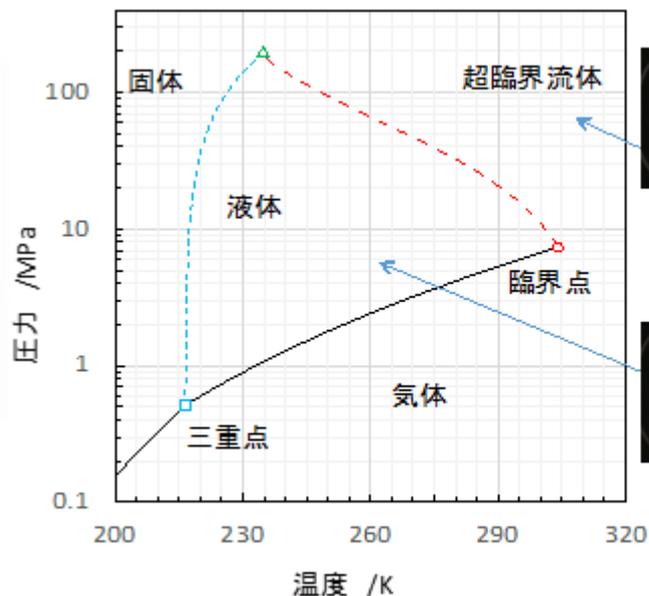
# 各種水素キャリアとの比較

H <sub>2</sub> キャリア	貯蔵密度 (wt%)	脱水素エネルギー $\Delta G_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)	利用分野
<p><b>ギ酸</b> (HCOOH)</p>	<p>○ 4.4</p>	<p>○ 4  <math>\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math>  <b>低温 (室温 ~ 100 °C)</b></p>	
<p><b>アンモニア</b> (NH<sub>3</sub>)</p>	<p>○ 17.6</p>	<p>▲ 31  <math>2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2</math>  <b>高温 (300-500 °C)</b></p>	
<p><b>メチルシクロヘキサン</b> (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>)</p>	<p>○ 6.1</p>	<p>▲ 63    <b>高温 (300-500 °C)</b>  <b>高压 (~10気圧)</b></p>	

# リバーシブル固体触媒によるギ酸生成/水素生成の相互変換



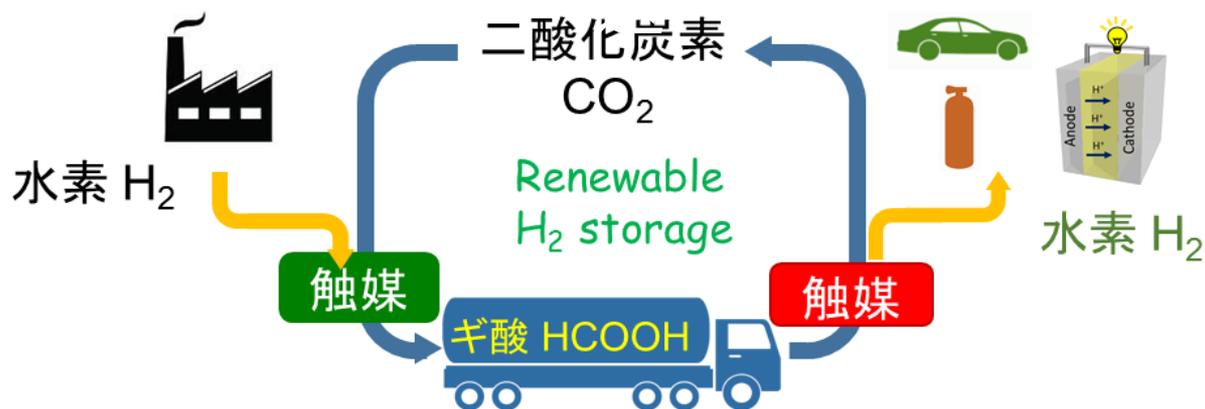
水素と二酸化炭素の混合流体の状態と温度・圧力の関係図



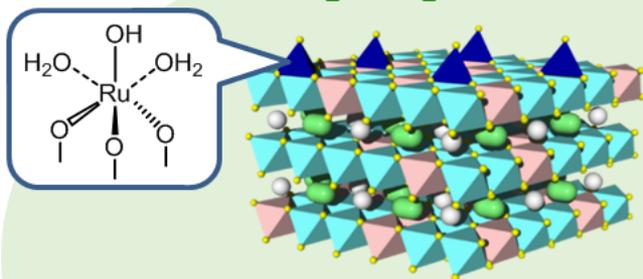
引用:

[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)

# マテリアル生産化学 山下研究室での研究内容



## ギ酸生成触媒

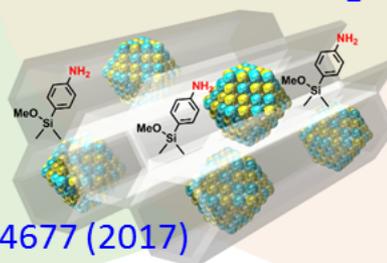


Single-atom Ru/塩基性LDH  
特許出願済み  
*ACS Catal.* 7, 3147 (2017)

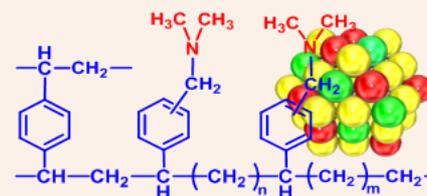
## PdAg/塩基性MS

*Chem. Commun.*, 53, 4677 (2017)

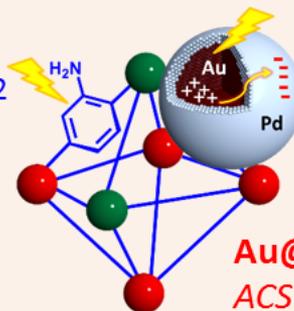
## 両機能性触媒



## ギ酸分解触媒



PdCuCr/塩基性高分子  
*ChemCatChem.*, in press

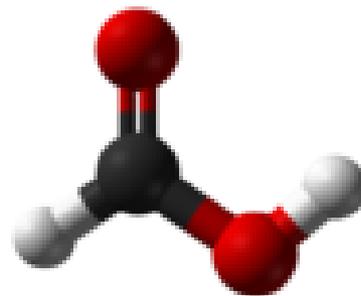
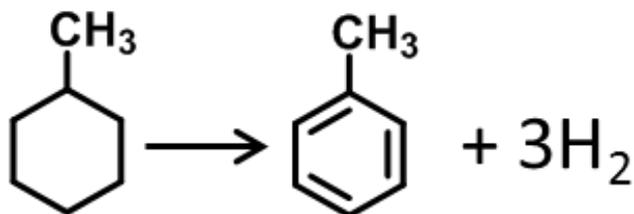
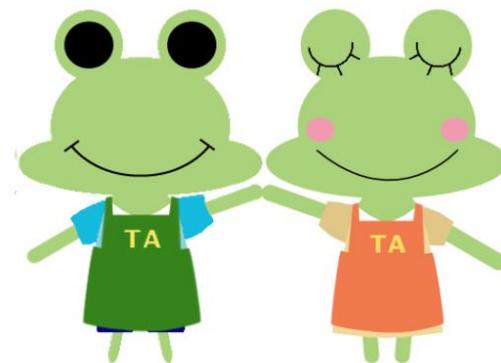


## Au@Pd/塩基性MOF

*ACS Energy Lett.* 2, 1-7 (2017)

# まとめ

- 水素は**エネルギーの貯蔵や運搬方法**として期待されている！！
- 水素の生成方法にはまだまだ課題が多く、**現状では化石燃料**から作られている
- 海外で再生可能エネルギーから作った水素を輸送する手段として、**ギ酸やトルエンなどの化学的水素キャリア物質に期待！！**



ご清聴ありがとうございました