

# カーボンニュートラル社会に向けた グリーン水素の製造技術

## Production methods of green hydrogen for carbon neutral energy society.

石原 達己\*

Tatsumi Ishihara

### Abstract

Shifting to a net zero carbon society is an important task from climate change and for this, green hydrogen which is produced by renewable energy is highly important role. In this review, three methods, electrolysis, photocatalyst and thermal water splitting for production of green hydrogen as an energy carrier of renewable energy were introduced. One is electrolysis of water which is widely and popularly used for the green hydrogen production and there are three types of electrolysis methods, i.e. alkaline, polymer membrane, and steam electrolysis. Advantage, disadvantage, and requirement of each method are explained. Among the three types of electrolysis methods, steam electrolysis is highly efficient by using heat energy, although system is still under investigation. On the other hand, photocatalyst which can split water into  $H_2$  and  $O_2$  directly is also considered as one of the green hydrogen production method with low cost. Recently activity of photocatalytic water splitting increases significantly and in this review, water splitting on  $KTaO_3$  modified with organic dye is introduced. Third one is thermal decomposition of water by using solar heat and iodine-sulfur (IS) method for water splitting is explained. By shifting chemical equilibrium by membrane, required temperature level could be decreased to 600°C.

*Key words* : Green hydrogen, steam electrolysis, photocatalyst, IS method

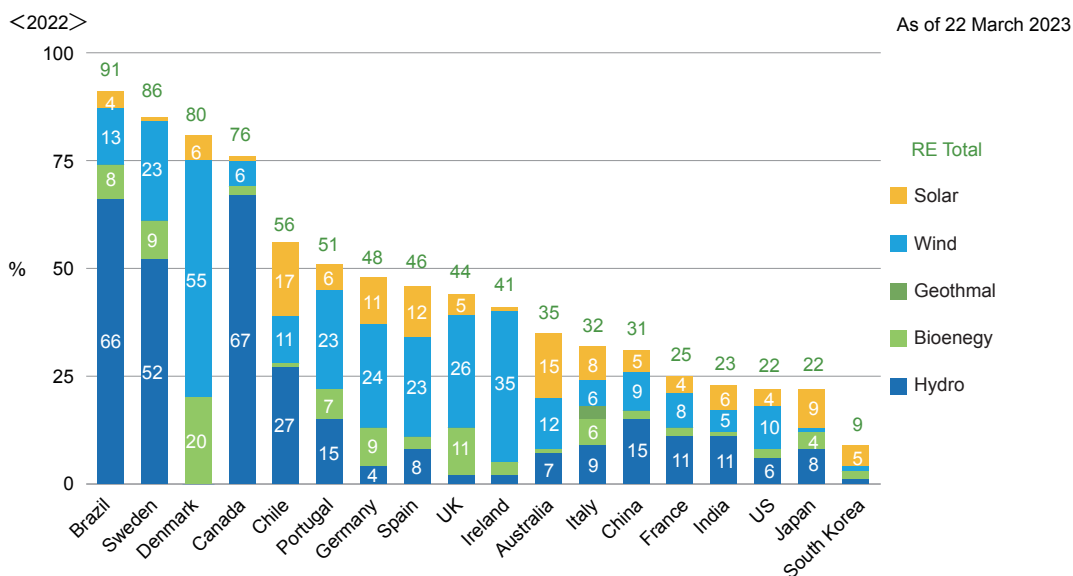
## 1 はじめに

現在、気候変動は深刻さを増しており、温暖化の影響

\* 九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所・所長

Director, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I<sup>2</sup>CNER), Kyushu University

響と考えられている。温暖化を抑制するために、脱炭素化の動きが加速しており、カーボンニュートラル化は官民挙げて取り組まないといけない、現在、最も重要な課題となっている。カーボンニュートラル化に対して、現在は再生可能エネルギーが増加すればある程度、達成可能と考えられているが、日本の再生可能エネルギーの内訳は太陽光発電が中心であり、これは、風力発電が中心の欧州やアメリカとは大きく状況が異なる（図1参照）。再生可能エネルギーはもともと、



\* Notes: Electricity consumption = electricity generation + imports - exports. Based on "net" generation.  
 \* Sources: Based on international Energy Agency Monthly Electricity Statistics: Data up December 2022 (March 2023) [downloaded 17 March 2023]. Modified Renewable Energy Institute.

Fig. 1 Details of renewable energy in each country (International Energy Agency; Monthly Electricity Statistics)

希薄で不安定であるが、太陽光発電が中心の日本では、さらに安定な供給が難しく、24時間の発電を行うことができない。そこで、エネルギーが余剰にならない状況に陥っている。カーボンニュートラル化を達成するために、変動の大きい再生可能エネルギーをうまく使いこなすにはコストの安い蓄エネルギーと平準化が極めて重要な課題となっている。一方で、現在の日本のエネルギー消費量を再生可能エネルギーのみで補うためには、面積がまったく足りず、どうしても海外から、引き続き、エネルギーの輸入を行う必要がある。つまり、再生可能エネルギーを何らかの媒体として、時間と空間を超えて輸送することが必要である。このような観点で、再生可能エネルギーを用いて作られるグリーン水素およびさらにグリーン水素を変換して得たエネルギーキャリアが再生可能エネルギーの媒体として期待されている。水素は気体なので、その輸送手法はいくつかの方法が考えられているが、いずれにしても、日本のカーボンニュートラル化の達成には、海外からのグリーン水素を水素そのものまたはアンモニアなどの変換した媒体として、輸入する必要があると考えられる。この際に重要なのは、価格であり、従来のエネルギー利用体系に比べて大きなコスト増になると、社会では受け入れられないので、ある程度、経済的に受け入れられる程度の価格に抑える必要もある。価格を抑制するという観点でも、

いかに効率よくグリーン水素を製造するかが重要な課題である。現在、再生可能エネルギーから水素を合成する手法として、電解技術を中心に種々の方法が検討されている。そこで、本稿では、グリーン水素の製造法としての電解法、光触媒法、熱化学法などに着目し、それぞれの技術的な内容を紹介するとともに、特長について解説する。

## 2 グリーン水素製造法としての電解法

水素を製造するうえで、現状で最も有効で、簡便な製造法は、水の電気分解である。現在、水の電気分解としては、大きく、3種類の方法が代表的であり、アルカリ水電解、高分子膜を用いる水の電気分解、高温水蒸気電解が挙げられる。表1には代表的な電解装置の性能の比較を示す。アルカリ水電解装置では現在、すでに普及が行われており、大型化や低コスト材料の使用および加圧下での電解効率の向上などが検討されている。作動温度は、ジュール熱でやや高温となり、50～70℃程度となる。電解に必要な電力は、4.5 kWh/Nm<sup>3</sup>程度であり、75～80% (HHV) 程度の電解効率である<sup>1)</sup>。一方、高分子電解セルではナフィオンなどの高分子電解質を用いることで、内部抵抗を小さくでき、大きな電解電流を得ることができる。電解電流密度が大きいので、作動温度が100℃程度と

Table 1 Comparison of electrolyzer type.

Type	Feature	Current state
Alkaline Electrolysis	Electrolyte : Alkaline water (OH <sup>-</sup> Conductor) Temperature : Room Temperature ~ 50°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Few 1000 units are already operated commercially, mainly in EU.Pressurized operation</li> <li>• Efficiency : 73 ~ 80% (HHV) (ca. 0.2 A/cm<sup>2</sup>)</li> <li>• Unit price : 100 million JPY / (Nm<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>/h@500 Nm<sup>3</sup>/h)</li> </ul>
Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis	Electrolyte : Polymer Membrane Film (Proton Conductor (H <sup>+</sup> conductor)) Temperature : ~ 100°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Commercialize at small size (60 Nm<sup>3</sup>/h)</li> <li>• Efficiency : 60-80% (HHV) (2 A/cm<sup>2</sup>)</li> <li>• Unit cost : 140 million JPY / (Nm<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>/h@30 ~ 50 Nm<sup>3</sup>/h)</li> <li>• Pressurized operation</li> </ul>
Solid Oxide Steam Electrolysis	Electrolyte : Solid Oxide Film (Oxide ion conductor) Oxide Proton Conductor Temperature : 500 ~ 1000°C	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Under investigation, mainly using oxide ion conductor (Current level)</li> <li>• Current density : 0.5 ~ 1.5 A/cm<sup>2</sup></li> <li>• Efficiency 80-90% (HHV)(0.5-1.5 A/cm<sup>2</sup>)</li> </ul>

やや高くなる。大きな水素製造能力を期待されるだけに、電解効率がやや低めになるのが課題ではあり、4 kWh/Nm<sup>3</sup> 程度の比較的、高い電解効率の達成が行え、80%程度の電解効率の達成が可能である<sup>1)</sup>。現在の課題は電極へのPtの使用量の低減による低価格化と長期安定性の向上であるが、電解条件ではナフイオン膜のスルホン基が加水分解等により脱離しやすいことが報告されており<sup>2)</sup>、その改善が求められる。これらの低温型の電解技術に対して、さらに高効率な電解法として水蒸気電解法が期待されている<sup>3-5)</sup>。水蒸気電解では、高温で電解することで、環境熱を取り込み、少ない電力で電解を行うことが可能である。電解質としてはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>などの酸素イオン伝導体が主に用いられ、CeO<sub>2</sub>などの酸素イオン伝導体とNiからなるサーメット多孔質基板上に薄膜化したセルが用いられる。アルカリまたは高分子水電解法に比べると装置としてはまだ開発中ではあるが、少ない電力での電解が期待できる。図2には作動温度と電解に必要な電力の関係を示した。図に示す様に作動温度の高い水蒸気電解では高温での電解により、水素製造に必要な電力は、3.0 kWh/Nm<sup>3</sup>と小さくでき、85%以上の高効率な電解が期待されている。現状では電解質としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>(YSZ)が広く用いられており、作動温度として800°C程度が考えられているが、課題である長期安定性の向上や使用できる材料の制約などを考えると、600°C程度の中温での作動が望ましいと考えている。

以上のような状況から、低温でも優れたイオン伝導を示す高酸素イオン伝導体のLaGaO<sub>3</sub>系酸化物の中温作動型電解質への応用が検討されている。図3には、筆者たちの検討しているLa(Sr)Ga(Mg)O<sub>3</sub>(LSGM)の薄膜を電解質とする円筒型セルの写真と電解特性を示

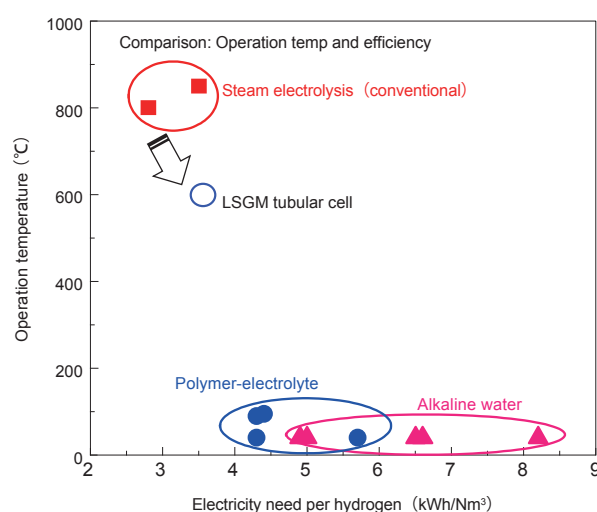


Fig. 2 Required Electricity for electrolysis as a function of temperature.

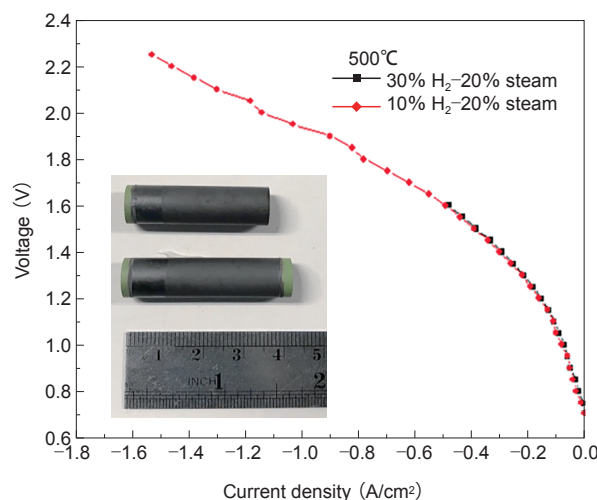


Fig. 3 I-V curve of tubular type solid oxide electrolysis cell using LSGM thin film and its cell photograph.

す。水蒸気電解セルのデザインとしては円筒型と平板型があり、現在検討されている多くの水蒸気電解セルは比較的、大きな電流密度に到達しやすい平板型セルが中心であるが、平板型セルではガスシール部が長く、堅固なガスシールが困難であることから、筆者たちは円筒型セルについて検討を行っている。図3に示す様に、作成したセルはセル長3 cmでも比較的、良好な電解特性を示し、500℃でも1.6 Vで0.6 A/cm<sup>2</sup>近い電解電流の達成が行えることがわかる。図2中にこの成果をプロットしたが、3.5 kWh/Nm<sup>3</sup>程度の効率で、水素を製造可能であり、高効率な電解セルであることがわかる。高温電解ではセルを維持するために高温の水蒸気を必要とすると考えられがちであるが、セルはジュール熱により発熱があることと、排熱の回収により、投入する水蒸気の温度としては、必ずしも高温を必要とせず、200℃程度の水蒸気であればセルの温度を維持できると見積られる。

以上のように水蒸気電解セルは、固体酸化燃料電池とほぼ同じ材料構成であり、魅力的な水素製造デバイスであり、グリーン水素の製造法として期待される技術である。ところで、再生可能エネルギーを用いるグリーン水素製造では、電解に必要な電力を常に得ることは難しく、とくに先に示したように、日本の再生可能エネルギーでは電力の供給がない時間が長いことから、電力の太陽電池での供給がないときに電解セルの温度を維持することと、24時間発電を実現するために、製造した水素を燃料とする逆動作の燃料電池発電を行うことが理想的である。このようなコンセプトは可逆動作型酸化セル(SORC)と呼ばれ、水素を媒体として再生可能エネルギーを蓄エネするデバイスとして期待されている。水素で太陽光発電の電力を蓄エネして電池のように平準化するデバイスとしては高分子電解質型セルを用いても検討が行われている<sup>6)</sup>。図4には高温電解と燃料電池(SOFC)または高分子固体電解質電解セルと燃料電池を用いる際の電流-電圧曲線の比較を示した。温度が低い高分子固体電解質型セルの組み合わせでは、電解にかかる活性化過電圧が大きく、燃料電池と電解時の電圧ギャップが大きく、エネルギーロスが大きいが、図4に示す様に高温セルでは活性化過電圧が小さいので、可逆性が高く、電池のような使い方が可能である。電流密度によりトータルの効率は変わるが、電流密度が小さいときには、非常に高い可逆性が期待できる。電池に比べると、水素ではタンクの容積を大きくすれば、十分なので、蓄積するエネルギーが大きくなるほど、安価な蓄エネが

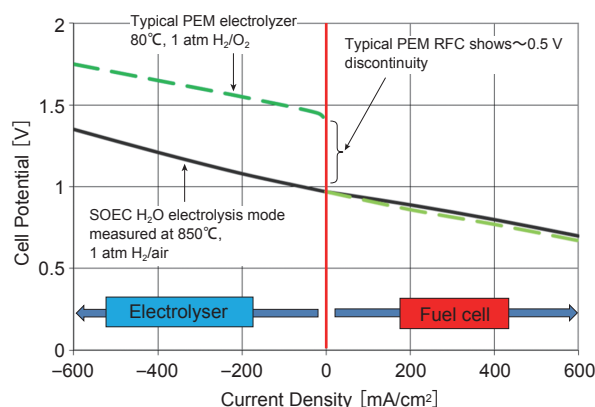


Fig. 4 I-V curves of electrolysis and fuel cell mode of solid oxide cell and polymer electrolyte cell.

実現できる。以上のように、水蒸気電解セルは、単純なグリーン水素の高効率な製造装置であるとともに、蓄エネデバイスとしても魅力的な技術である。

### 3 光触媒による水分解法

光エネルギーを直接、物質へ変換可能な技術として光触媒がある。光触媒では太陽光による光励起を直接用いて、水を水素と酸素に解離する技術であり、簡単なシステムでグリーン水素を直接、得ることのできる技術である。TiO<sub>2</sub>がよく知られた光触媒ではあるが、近年、紫外光しか励起に使用できないものの、Alを添加したSrTiO<sub>3</sub>が、ほぼ1という優れた光量子収率で、水素を発生できることが報告され<sup>7,8)</sup>、エネルギー変換効率が向上しており、グリーン水素の簡便な方法として注目される。光触媒として、単純に1回の励起を用いる機構と光合成のように、2種類の触媒を組み合わせ2回の励起を用いるZスキーム型と呼ばれる機構がある<sup>9)</sup>。Zスキーム型では、水素と酸素の発生に合わせて、材料の電子エネルギー準位を設定できることから、用いる材料の選択幅が広く、可視光の利用など優れた効率の達成が期待される。一般に無機触媒の組み合わせが検討されているが、有機色素の利用も報告されており、より広い光の励起への利用も期待される。図5には、筆者たちのグループで検討しているKTa(Zr)O<sub>3</sub>へのアセン系有機色素の修飾効果を示す<sup>10)</sup>。KTaO<sub>3</sub>のみでは紫外光しか利用できないが、アセン系の色素で修飾すると色素の励起も利用することが可能になり、700 nm程度のほぼ全可視光の範囲の光を利用できるようになる。そこで、図5には波長に対するH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の生成速度の波長依存性を示し



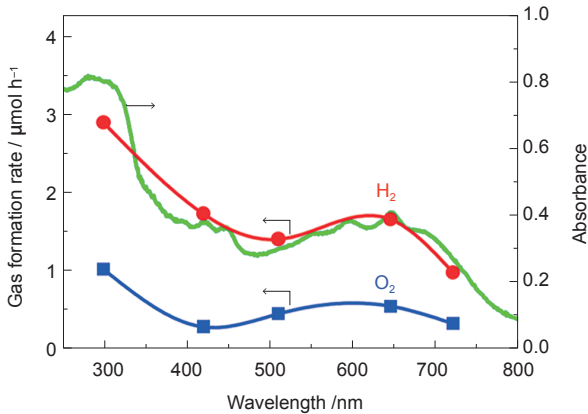


Fig. 5 H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> formation rates of the water splitting reaction on PtO<sub>x</sub> (0.2 wt %)/TIPS-PEN (0.8 wt %)/KTa(Zr)O<sub>3</sub> as a function of wavelength of irradiate light.

た。図に示す様に、光吸収特性に一致して、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の生成が確認でき、700 nm程度までの波長の光を利用して、H<sub>2</sub>Oの完全分解が達成できることがわかる。光触媒によるグリーン水素製造は、生成速度が遅いので、その実用化はかなり先というイメージがあるが、実際は生成速度や変換効率がかかなり向上しており、水分解のためのパネル化の実証例も報告されており<sup>11)</sup>、太陽光変換効率0.76%が報告されている。さらに水素の生成活性の向上や長期安定性の向上などが必要ではあるが、簡単なシステムで水素を合成できることから、低コストの水素製造法として期待がある。仮に太陽光変換効率10%が達成できると1.8 \$/kgH<sub>2</sub>という

試算もあり<sup>12)</sup>、魅力的なグリーン水素の製造法と考えられる。今後の展開が期待できる技術である。

#### 4 熱化学方法によるグリーン水素製造

前節では太陽光発電と電解技術の組み合わせによるグリーン水素製造を紹介したが、世界のレベルでの太陽エネルギー利用は太陽熱利用である。具体的には太陽光を集めて、熱エネルギーとして蓄熱し、550℃程度の水蒸気を発生し、水蒸気タービンで発電することで、24時間発電を実現している。比較的、大型の発電システムが必要ではあるが、太陽エネルギーを熱として準準化することで、安定な発電ができる。一方、水は1500℃程度まで加熱すると平衡的にH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に解離する。いくつかの反応を組み合わせることで、より低温でH<sub>2</sub>Oを分解して、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を得ることが提案されており、熱化学法と言われる<sup>13)</sup>。いくつかの熱化学プロセスが提案されているが、ここでは代表的な方法であるヨウ素-硫黄 (IS) 法について紹介する。図6にはIS法の概念図をしめす。この方法ではブンゼン反応でH<sub>2</sub>OとI<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>を反応させ、HIとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を合成する。この反応は、発熱反応で、200℃程度で進行できる。一方、生成したHIを熱分解してH<sub>2</sub>を生成し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を熱分解してO<sub>2</sub>を回収し、生成したI<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>を再度、H<sub>2</sub>Oとブンゼン反応することで、比較的、低温でもH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を合成できる。この方法では、HIの分解温度が500℃以下、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の分解に800℃程度の高温が必要であるが、800℃以下に低温

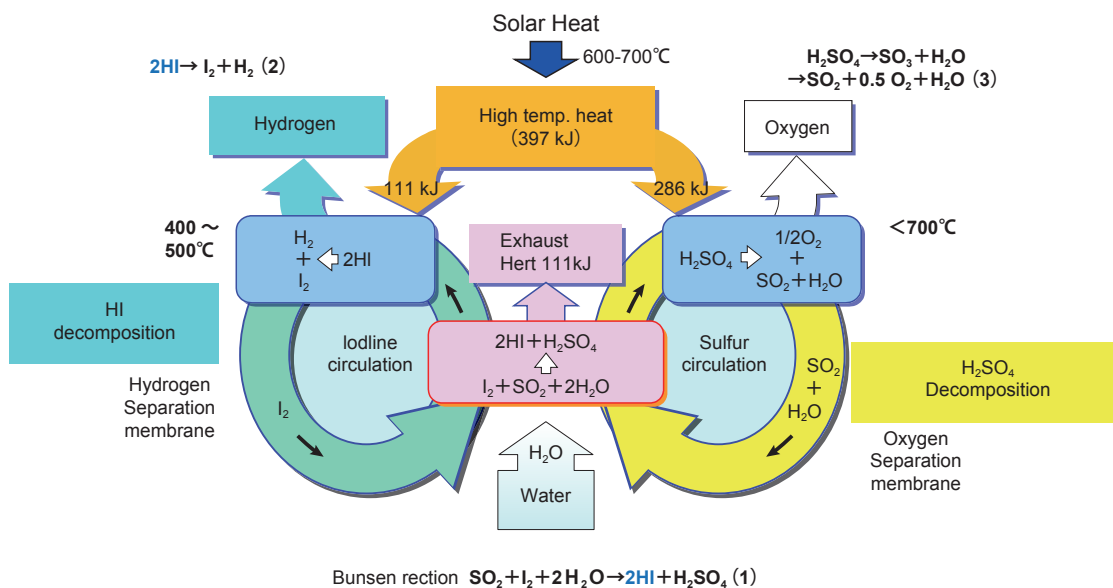


Fig. 6 Concept of iodine-sulfur (IS) method for thermal splitting of water.

化できると、太陽熱でも十分、 $H_2O$ の分解を行うことが可能であり、大規模化によりグリーン水素の製造法として有望と考えられる。低温下の反応の進行の可能性は、膜分離による平衡のシフトと考えられるが、水素透過膜と酸素透過膜を利用することで、ある程度の可能性も報告されている<sup>14)</sup>ことから、実現の可能性はある。熱化学法は、大規模になればなるほど、効率に優れることから、今後、太陽熱を利用するグリーン水素製造法としても期待できる。

熱分解法の1種として、酸化物の酸化還元を利用する方法の提案もあり、 $CeO_2$ などが有望な酸化還元媒体として期待される。 $CeO_2$ では還元に1000℃以上の高温が必要になるが、酸化還元触媒との組み合わせによる500℃程度の中温での還元が現実化できれば、太陽熱を用いるグリーン水素の有望な方法になりえると期待される。新しい展開により低コストなグリーン水素製造法になる可能性がある<sup>15)</sup>。

## 5 おわりに

カーボンニュートラル化に向けて社会システムが大きく変化しようとしており、このような社会の流れの中で、エネルギーの利用体系の総括的なデザインが重要で、物質の生産や消費を含めて社会全体を見通して、エネルギーを生産し、カスケード利用する仕組みづくりを構築することが求められている。このような新しいエネルギー利用体系の中で、今後の1次エネルギーは石油等の化石資源から再生可能エネルギーになるわけであるが、国土が狭く、人口の多い、日本では引き続き、石油等と同様に再生可能エネルギーを何らかの形で、輸入し、利用する体系づくりが必須であると考えられる、このような役割で、時空を超えてエネルギーを運ぶためにグリーン水素が重要な位置づけになるであろう。社会のシステムが、カーボンニュートラルに向かうためにコストは極めて重要であり、如何に安くグリーン水素を製造できるかが重要である。現在の石油価格の高止まりを考えると、本稿で紹介したグリーン水素の製造法は、今後、経済性からも、現状のエネルギー利用体系に対して競争的になると期待している。いずれにしても、全体を通しての社会の仕

組みづくり、エネルギーの利用体系の再構築、物質のリサイクルが重要で、スムーズな移行を行うために社会システムのデザインが必要である。地域偏在のないエネルギーとしての再生可能エネルギーとそのキャリアーとしてのグリーン水素の普及を期待したい。

## 引用文献

1. 光島重徳・松澤幸一、水素エネルギーシステム Vol. 36, No.1 (2011).
2. H.Michishita, H.Matsumoto, and T.Ishihara, *Electrochemistry*, **76**, 288–292 (2008).
3. G.Min, S.Choi, J.S.Hong, *Appl. Energy*, **328**, 120145 (2022).
4. M.F.Vostakola, H.Ozcan, R.S.El-Emam, B.A.Horri, *Energies*, **16**, 3327 (2023).
5. M.A.Laguna-Bercero, *J. Power Sources*, **203**, 4–16 (2012).
6. M.Carmo, D.L.Fritz, J.Mergel, D.Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 4901–4934 (2013).
7. T.Takata, et al., *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
8. Z.Wang, C.Li, K.Domen, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2109–2125 (2019).
9. K.Maeda, R.Abe, K.Domen, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3057–3064 (2011).
10. H.Hagiwara, M.Watanabe, S.Kim, K.Higashi, T. Ishihara, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 9634–9641 (2022).
11. H.Nishiyama, et al., *Nature*, **598**, 304–307 (2021).
12. B.A.Pinaud et al. *Energy Environmental Sci.*, **6**, 1983–2002 (2013).
13. K.Onuki, S.Kubo, A.Terada, N.Sakaba, R.Hino, *Energy Environmental Science*, **2**, 491–497 (2009).
14. O.Myagmarjav, et. al., *Int J. Hydrogen Energy*, **44** (35), 19141–19152 (2019).
15. W.C.Chueh, C.Falter, M.Abbott, D.Scipio, P.Furler, S.M.Haile, A.Steinfeld, *Science*, **330**, 1797–1801 (2010).