

2024年度NEDO人材育成事業／カーボンリサイクル特別講座
第5回講座 再エネ水素のサプライチェーンとカーボンリサイクル

水素製造技術

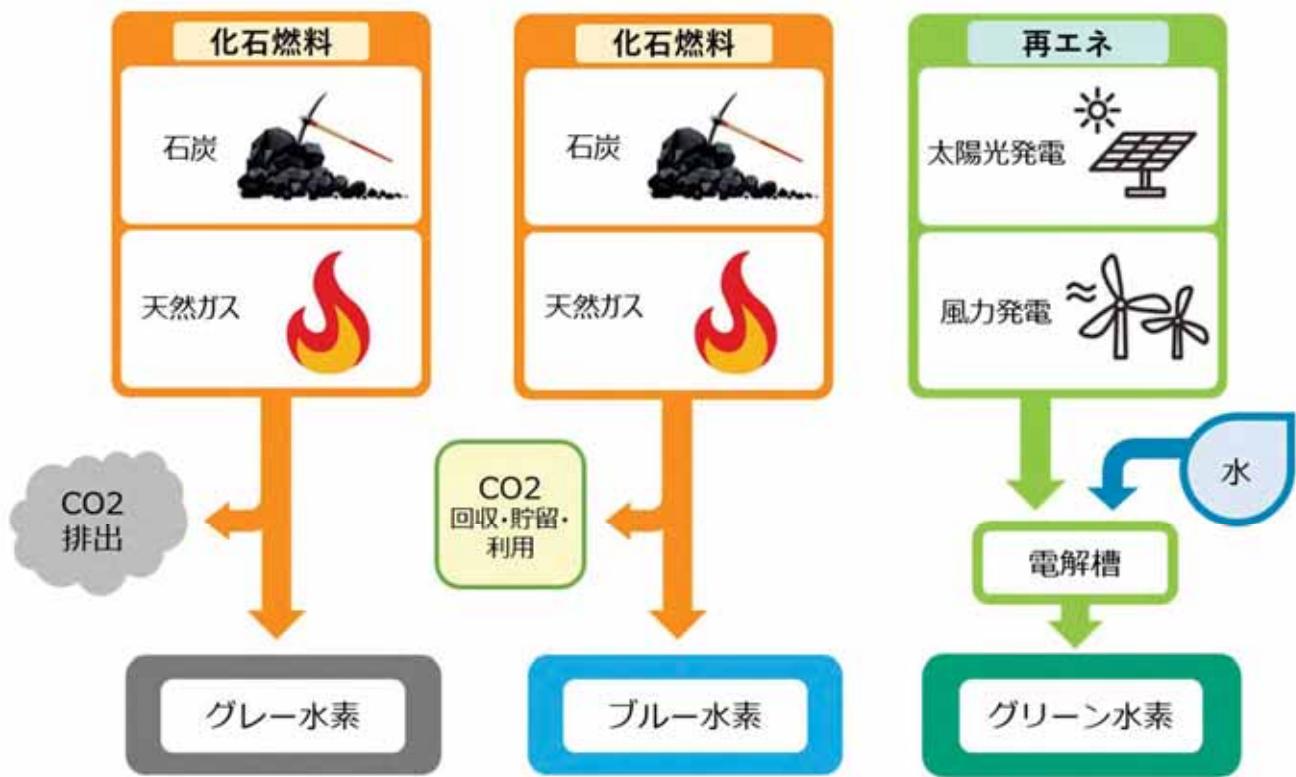
宮岡 裕樹, 市川 貴之

広島大学 自然科学研究支援開発センター (N-BARD)
先進理工系科学研究所

水素製造技術

- ✓ 化石燃料(石炭, 天然ガス)からの水素製造
- ✓ 電気分解
- ✓ 光触媒
- ✓ 熱化学水分解

水素製造技術



[経済産業省(資源エネルギー庁): https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/suiso_tukurikata.html]

水素製造技術

- ✓ 化石燃料(石炭, 天然ガス)からの水素製造
- ✓ 電気分解
- ✓ 光触媒
- ✓ 熱化学水分解

化石燃料からの水素製造

■石炭ガス化(水蒸気改質)

基本反応式



*原料とする石炭の品質に応じて細かい制御条件は異なる

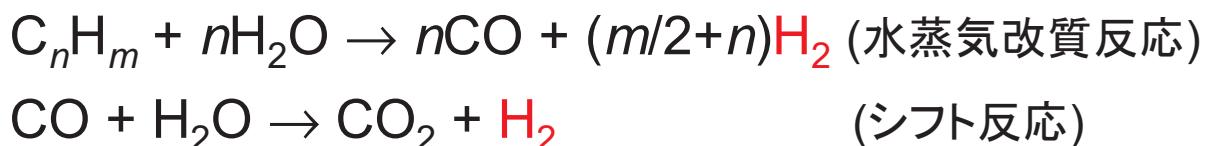
[経済産業省(資源エネルギー庁)]

化石燃料からの水素製造

■炭化水素の水蒸気改質

- ✓ 天然ガス等の炭化水素系ガス(C_nH_m :メタン CH_4 等)と水の反応を利用

基本反応式



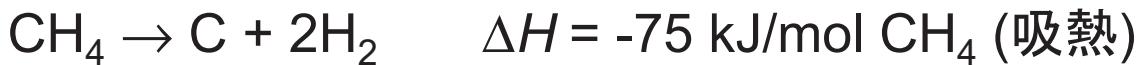
- ✓ 動作温度: $>700^\circ\text{C}$ (吸熱反応: $\Delta H=165 \text{ kJ/mol}$)

化石燃料からの水素製造

■炭化水素の熱分解

✓ メタン(CH₄等)の熱分解による水素と機能性炭素材料の製造

基本反応式



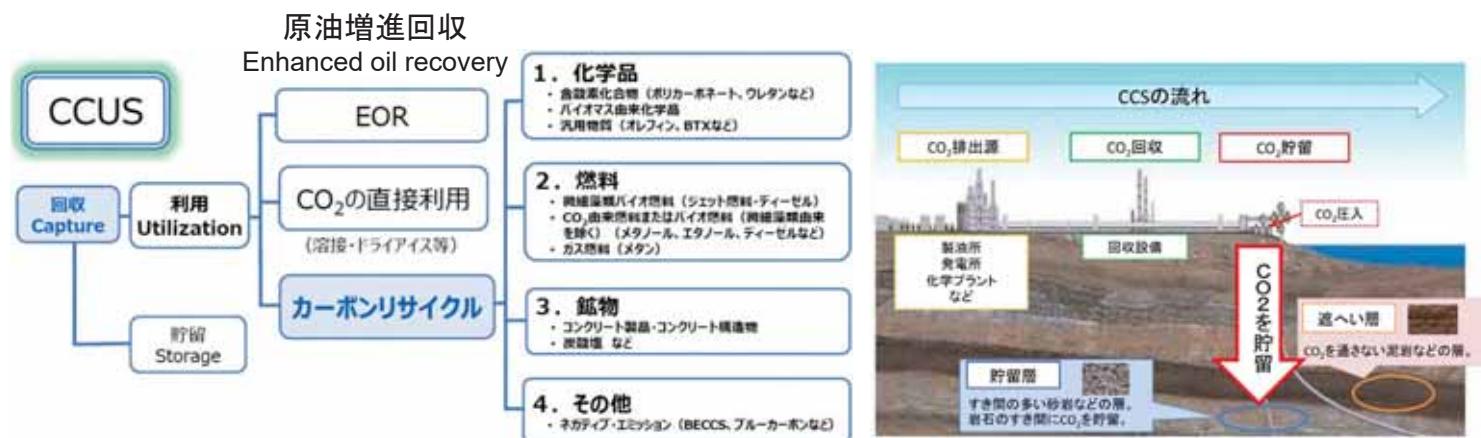
化石燃料からの水素製造

■生成物である二酸化炭素(CO₂)の回収, 貯蔵, 利用

CCS (Carbon dioxide Capture and Storage)



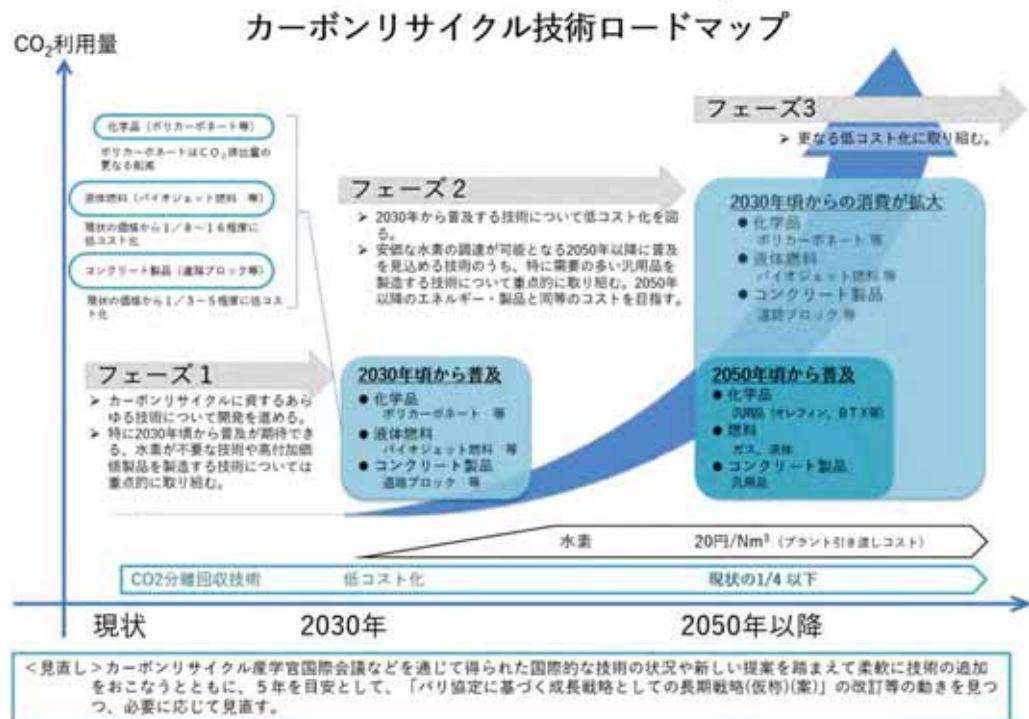
CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)



化石燃料からの水素製造

■生成物である二酸化炭素(CO₂)の回収、貯蔵、利用

- ✓ 燃料や化成品に変換(カーボンリサイクル)



[経済産業省(資源エネルギー庁)]

水素製造技術

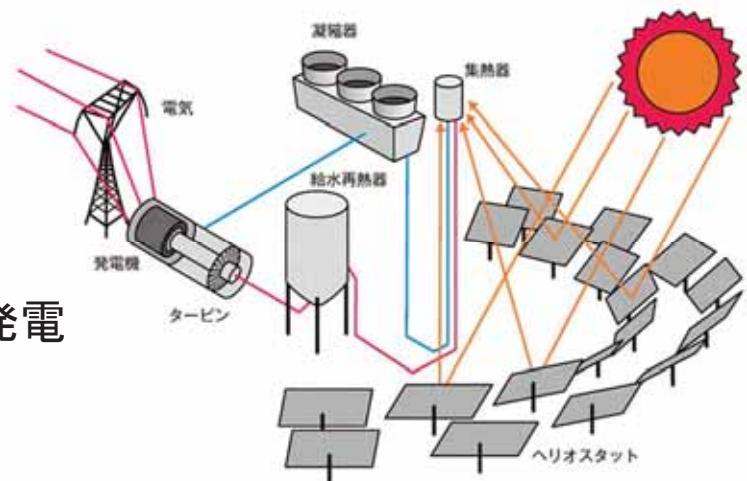
- ✓ 化石燃料(石炭、天然ガス)からの水素製造
- ✓ 電気分解
- ✓ 光触媒
- ✓ 熱化学水分解

水素製造技術

■ 太陽熱発電

発電原理

- ✓ レンズ、鏡、反射板を用いて太陽光(直達光)を集光
- ✓ 生成温度: 100-3700 °C
- ✓ 水を気化させ、蒸気タービンで発電
- ✓ 蓄熱媒体が利用可能
(安定供給、長時間運転)



[NEDO再生可能エネルギー技術白書]

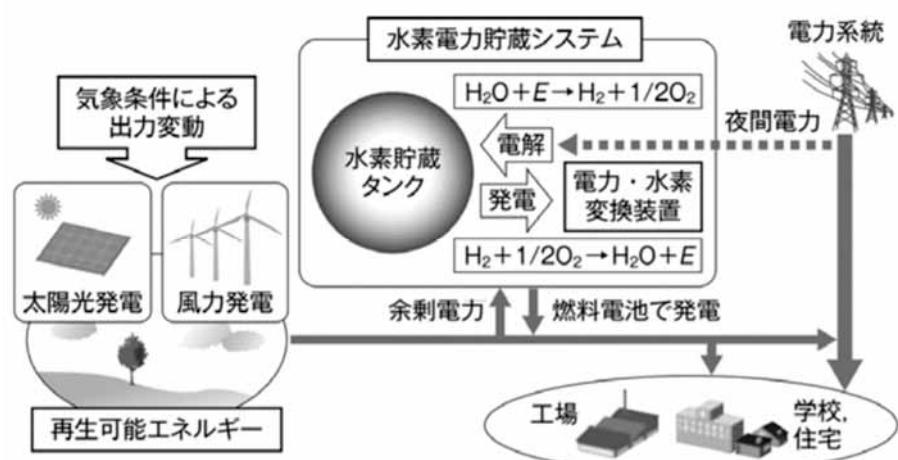
電気分解

■ 水の電気分解による水素製造

再エネ発電
(太陽光、風力、水力)



水の電気分解



低コスト化

電気代相当(OPEX: Operating Expense) : 余剰電力の利用

設備費相当(CAPEX: Capital Expenditure) : 設備利用率の向上 (蓄電池の利用)

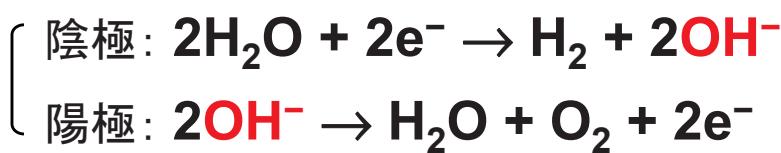
[NEDO水素エネルギー白書]

電気分解

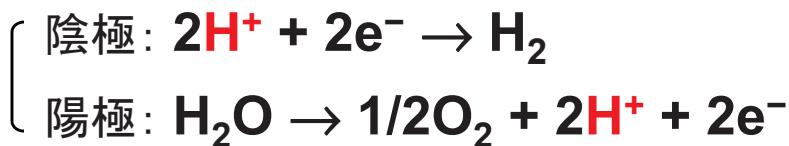
■水の電気分解による水素製造

基本反応式

アルカリ性



酸性



- ✓ 分解電圧: 約1.23 V (標準状態)

水素製造技術

- ✓ 化石燃料(石炭, 天然ガス)からの水素製造
- ✓ 電気分解
- ✓ 光触媒
- ✓ 熱化学水分解

光触媒

光触媒：光の照射により触媒作用を示す物質

1. 光吸収による電子励起
2. 伝導帯に生成した電子、価電子帯に生成した正孔が
高活性ラジカルを生成
3. 強い酸化還元作用

光触媒

■光触媒を用いた水素製造

光触媒+水分解

* h : プランク定数
 c : 光速度
 λ : 波長
 e^- : 電子
 h^+ : 正孔(ホール)
 E_0 : 標準水素電極電位

基本反応式

光吸收



水分解



水素製造技術

■光を用いた水分解

太陽光 + 光触媒

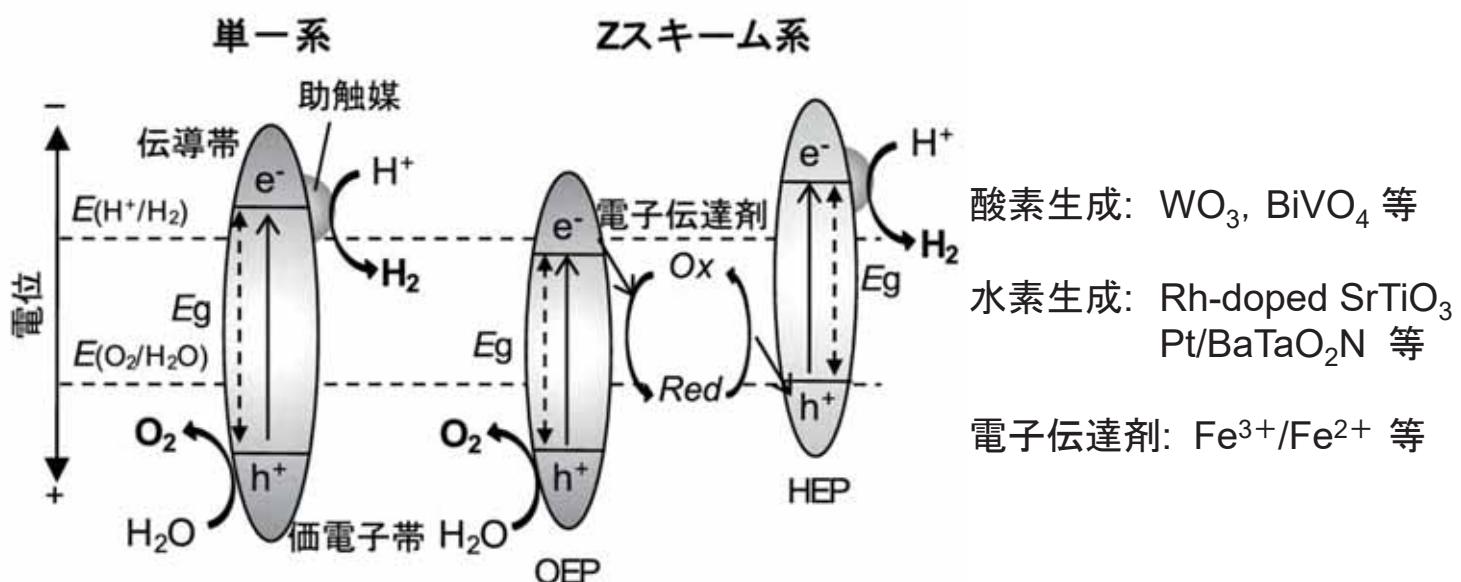


水分解



光触媒

■光触媒を用いた水素製造



✓ H_2 と O_2 が同じ空間に生成

✓ H_2 と O_2 を個別に取り出し可能

水素製造技術

- ✓ 化石燃料(石炭, 天然ガス)からの水素製造
- ✓ 電気分解
- ✓ 光触媒
- ✓ 热化学水分解

熱化学水分解

太陽熱 (+蓄熱)

核熱 (高温ガス炉)



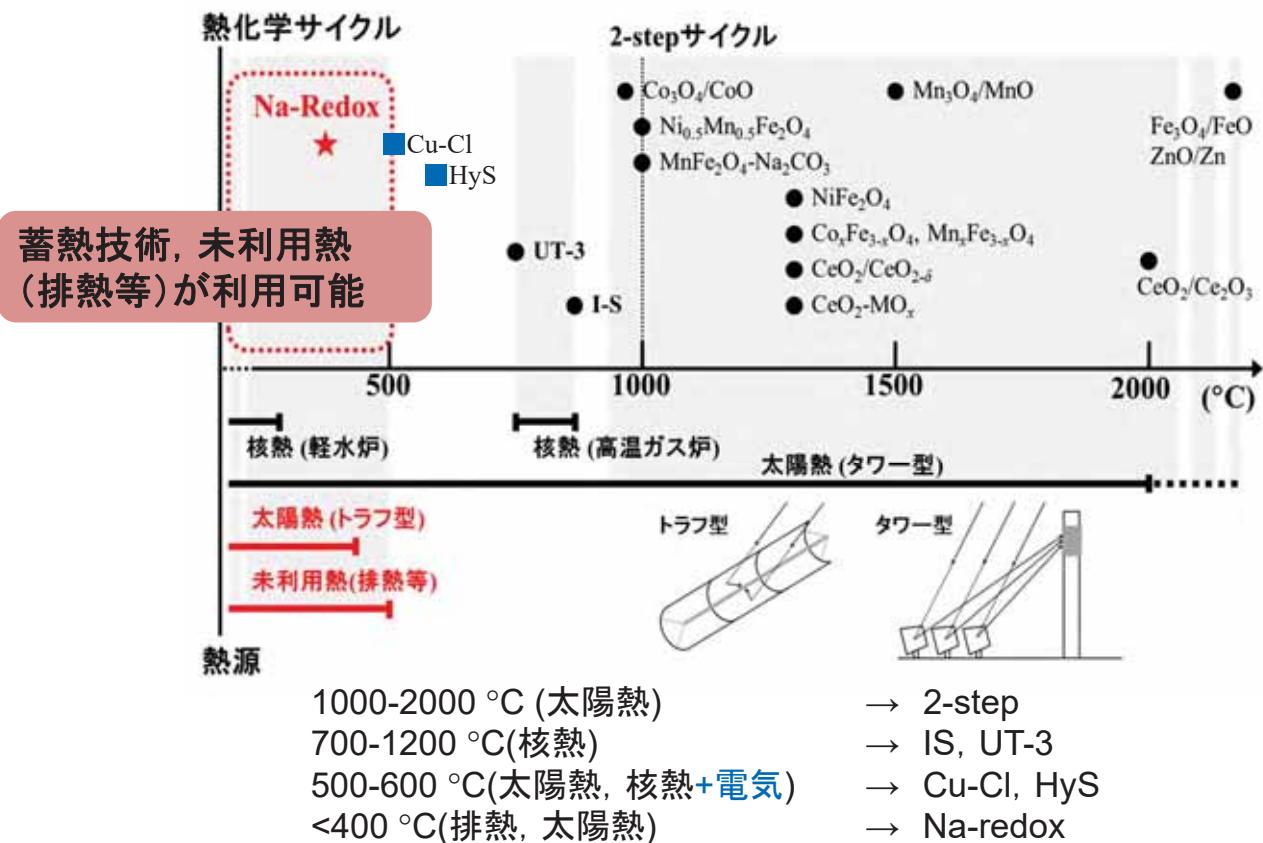
水の熱分解



- ✓ 直接分解では4000 °Cが必要
- ✓ 研究開発・実証段階

熱化学水分解

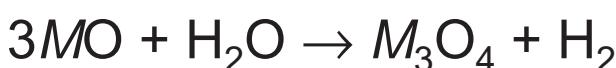
■ 热化学水分解と热源の対応



熱化学水分解

■ 金属酸化物 (2-step)

基本反応式



- ✓ 1500 °C程度の熱エネルギー利用を想定
→ 理論効率が高い(カルノー効率が高い)
- ✓ 集光度の高い集光システム
(タワー, ビームダウン型)が必要

熱化学水分解

■ 金属酸化物 (2-step)

- ✓ 1500 °C程度の高温熱源が必要 (熱力学特性)
- ✓ 凝集の抑制: 高融点, 構造変化の小さい物質 (動力学特性)

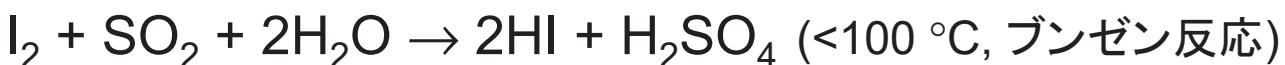


最近注目されている物質系: CeO_x , ペロブスカイト型酸化物
→ 酸素欠損を利用した水分解/還元反応

熱化学水分解

■ I-Sプロセス

基本反応式



- ✓ 原子炉(高温ガス炉)の利用(**1000 °C**)を想定
- ✓ 気液反応系: 連続反応が容易, 且つ熱交換性が高い
- ✓ 日本原子力開発機構がプロトタイプを建設, 実証中

熱化学水分解

■ I-Sプロセス

プレスリリース (H31.1.25)

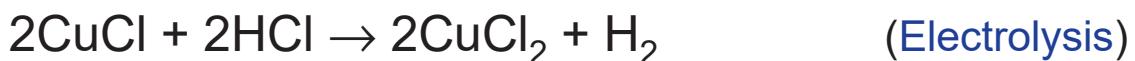
高温ガス炉による水素製造が実用化へ大きく前進
—実用工業材料で製作した水素製造試験装置を用いた
熱化学法ISプロセスによる
150時間の連續水素製造に成功—

- ✓ 耐腐食材料の研究開発
- ✓ 平衡制御技術の確立 等が課題

熱化学水分解

■ Cu-Clプロセス

- ✓ 热-電気のハイブリッド
- ✓ 500 °Cの太陽熱の利用を想定



熱化学水分解

■ HyS(Hybrid sulfur)プロセス

- ✓ 热-電気のハイブリッド
- ✓ >600 °Cの核熱の利用を想定

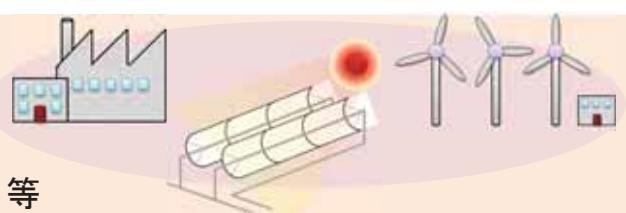


熱化学水分解

■ Naレドックスサイクル

未利用熱(<500 °C)

- ✓ 低温排熱
- ✓ 太陽熱 (+蓄熱)
- ✓ 余剰電力の熱変換 等



水 (H_2O)

CO_2 free

水素 (H_2)

“エネルギーキャリア”
“カーボンリサイクル
における基盤物質”

革新的熱化学水素製造 (Na-レドックスサイクル)



- ✓ 広島大学の独自技術
- ✓ 現状唯一の選択肢

既存技術: 900-1500 °C
の熱エネルギーが必要

- ✓ 多段階の化学反応と平衡制御を利用し、水を熱化学的に分解

水素製造技術

■自然エネルギーを用いた水素製造技術

システム	利用温度	生成プロセス	特徴
化石燃料	>1000 °C	石炭ガス化 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	✓ 実用段階 ✓ CCS/CCUSの併用が不可欠
	300-700 °C	炭化水素の水蒸気改質 $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (m/2+n)H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	
電気分解	60-80 °C	アルカリ型, PEM型, AEM型	✓ 各技術はすでに実証段階 ✓ 再エネに対応する技術確立が必要
	600-800 °C	SOEC型	
光触媒	室温	光触媒+光化学水分解 (单一型, Zスキーム型)	✓ 太陽光を直接水素に変換可能 ✓ 高効率化が課題
熱化学	約1500 °C	2-step サイクル $3MO + H_2O \rightarrow M_3O_4 + H_2$ $M_3O_4 \rightarrow 3MO + 1/2O_2$	✓ 高温が必要(理論効率が高い) ✓ 固相-気相系で取り扱いが容易
	約900 °C	I-S サイクル $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ $2HI \rightarrow I_2 + H_2$ $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 1/2O_2$	✓ 液相-気相系で連続反応が容易 ✓ 容器に耐酸性材料が必要 ✓ 次世代原子炉の利用を想定
	<600 °C	Na-redox サイクル $2Na_2O + Ni \rightarrow Na_2NiO_2 + 2Na$ $Na_2NiO_2 + H_2O \rightarrow Ni + 2NaOH + 1/2O_2$ $2Na + 2NaOH + Ni \rightarrow 2Na_2O + Ni + H_2$	✓ 低温熱エネルギーの利用が可能 ✓ 蓄熱の利用が可能 ✓ 基礎研究段階
熱+電気	500 °C	Cu-Clプロセス $2Cu_2OCl_2 \rightarrow 2CuCl + 1/2O_2$ $2CuCl + H_2O \rightarrow 2Cu_2OCl_2 + 2HCl$ $2CuCl + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2$ (電気化学)	✓ 低温熱エネルギーの利用が可能 ✓ 蓄熱の利用が可能 ✓ 热と電気の両方が必要