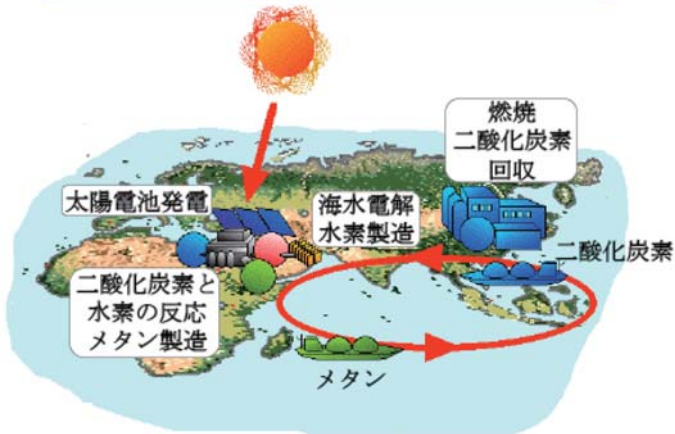


水素を経て使える燃料の形での再生可能エネルギーの利用

The Use of Renewable Energy in the Form of Usable Fuel via Hydrogen

グローバル二酸化炭素リサイクル



熊谷直和	Naokazu Kumagai	①
橋本功二	Koji Hashimoto	②
泉屋宏一	Koichi Izumiya	③
高野裕之	Hiroyuki Takano	④
加藤善大	Zenta Kato	⑤
幅崎浩樹	Hiroki Habazaki	⑥
秋山英二	Eiji Akiyama	⑦
山崎倫昭	Michiaki Yamasaki	⑧

あらまし

1990年から2010年の20年間の世界のエネルギー消費量を外挿すると世界の石油、天然ガス、ウランおよび石炭資源は2040年、2043年、2046年および2053年までに枯渇する。エネルギー枯渇の問題を解決するためには、出力変動が激しく利用しにくい再生可能エネルギーを利用しやすい燃料の形に変換して、供給することである。私たちは、二酸化炭素を原料として、再生可能エネルギーで得られた電解水素と反応させてメタンの形で使うグローバル二酸化炭素リサイクルを20年来提案している。このために、水素製造のための省エネルギー陰極、海水電解でも塩素を発生せずに酸素のみを発生する陽極、二酸化炭素と水素からメタンを造る触媒を創製し、実証プラントおよび産業規模のパイロットプラントを建設して来た。産業化も徐々に進んでいる。

Abstract

Extrapolation of world energy consumption from 1990 to 2010 will result in the complete exhaustion of world reserves of oil, natural gas, uranium and coal until 2040, 2043, 2046 and 2053, respectively. For the survival of all people in the whole world, intermittent and fluctuating electricity generated from renewable energy should be supplied in the form of usable fuel to all people in the whole world. Since more than two decades ago we have been proposing global carbon dioxide recycling for the use of renewable energy in the form of methane via electrolytic hydrogen generation using carbon dioxide as the feedstock. We created energy-saving cathodes for hydrogen production, anodes for oxygen evolution without chlorine formation in seawater electrolysis and catalysts for methanation of carbon dioxide, and built the prototype and industrial-scale pilot plants. The industrial application is slowly in progress.

1. エネルギーの将来

私たちが20年以上にわたり研究開発して来たグローバル二酸化炭素リサイクルも産業として少しずつ前進している。まず、石油、天然ガス、石炭、ウランが制限なく購入できる今、エネルギーの何が問題か、から考えてみたい。

アメリカ合衆国エネルギー省エネルギー情報局 (DOE) のウェブサイトに¹⁾、1980年から2010年までの世界中の国と地域のエネルギー消費量、炭素排出量、人口などの最新のエネルギー関連データが、石油、天然ガス、石炭

① アタカ大機(株) 執行役員 企画開発本部 産機開発部 博士(工学)
 ② 東北大学名誉教授、東北工業大学名誉教授、東北工業大学環境エネルギー学科 博士(理学)
 ③ アタカ大機(株) 企画開発本部 産機開発部 博士(工学)
 ④ アタカ大機(株) 企画開発本部 産機開発部 修士(工学)
 ⑤ 東北工業大学環境エネルギー学科 准教授 博士(工学)
 ⑥ 北海道大学大学院工学研究科 教授 博士(理学)
 ⑦ 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 主幹研究員 博士(理学)
 ⑧ 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター 准教授 博士(工学)

などの埋蔵量に加えて掲載されている。図1は、3つの国のグループの29年間と合わせて日本人、アメリカ人、中国人の一人一人が31年間エネルギーをどのように消費してきたかを示したものである。個人消費量の違いは一目瞭然である。2008年、2009年はリーマンショックの影響を受けて途上国以外のエネルギー消費量が低下した年であるが、この2009年について、個人消費量と人口の関係をまとめたものが図2である。アメリカおよび中国はそれぞれ先進国平均、途上国平均に含まれているが、両国の値を参考までに鎖線で抽出してみた。人口ではマイノリティーの先進国の人々が、世界のエネルギーの半分近くを消費し、世界の人口の78%を占める途上国の人々は世界のエネルギーの45.6%しか使っていない。例えば世界平均までエネルギーを消費してよいといわれると、途上国の人々は2倍近くまでエネルギー消費量を増やすことができるが、アメリカ人が77%、日本人が56%消費量を減らすことなど到底できない。先進国平均でエネルギー消費を2/3減らし、ユーラシアの人々も半分以上減らすことなどできるはずがない。図3に一人当たりの二酸化炭素

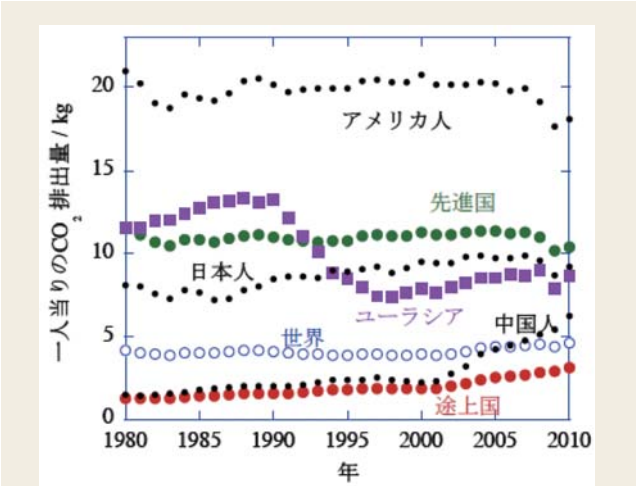


図3 世界の一人当たりの二酸化炭素排出量の過去30年間の推移¹⁾

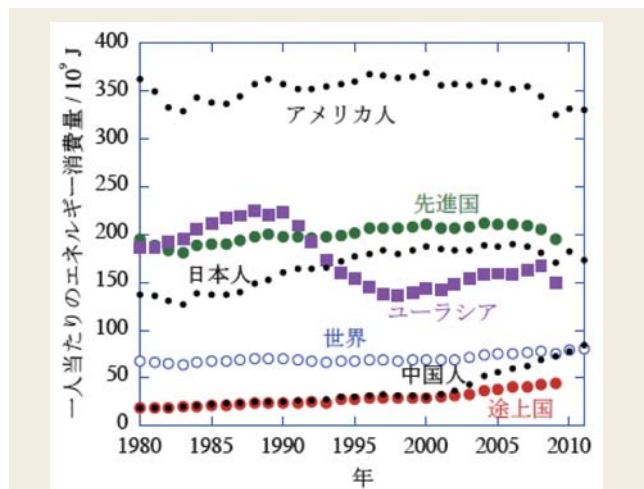


図1 世界の一人当たりのエネルギー消費量の過去30年間の推移¹⁾

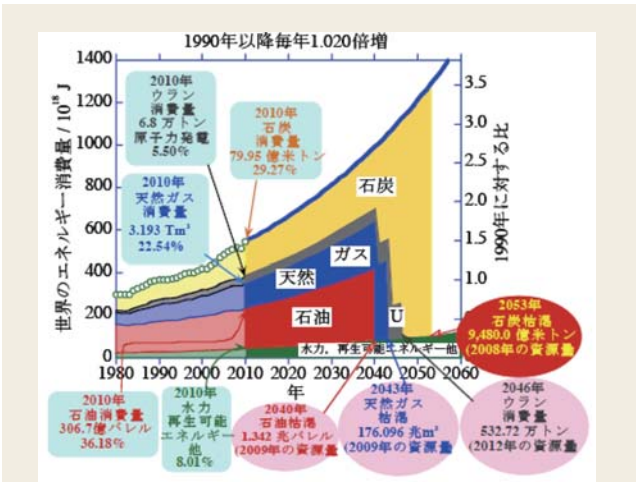


図4 世界の30年間のエネルギー消費の歴史¹⁾とそれを延長したエネルギーの将来

の排出量を図1と同様に示す。図1と図3は縦軸が何かを見ないと、同じ図と思われる程似ている。1997年には京都議定書が採択されたが、図1と図3から分かるように、景気の変動などの影響以外に、1980年から30年間に先進国の一人当たりのエネルギー消費量や二酸化炭素排出量が減る傾向は全くなかった。世界の一人当たりのエネルギー消費量がやがて先進国並みにまで増えることは当然であろう。その上、世界の人口は1980年以降年々ほぼ8千万人ずつ見事な直線で増え続けている¹⁾。したがって、世界のエネルギー消費量が増え続けるのは、避けがたい。

図4の左側には、30年間の世界のエネルギー消費の歴史を示した¹⁾。ソ連崩壊以降の1990年から2010年の20年間をとっても、毎年1.020倍ずつエネルギー消費は増大している。この割合でエネルギー消費が増え続けると世界のエネルギー需要は太線のようなになる。この太線の値を人口で割った2050年の世界平均の一人当たりのエネルギー消費量は、現在の先進国平均一人当たりの半分に過ぎない。これまでの割合でエネルギー供給を続けると、

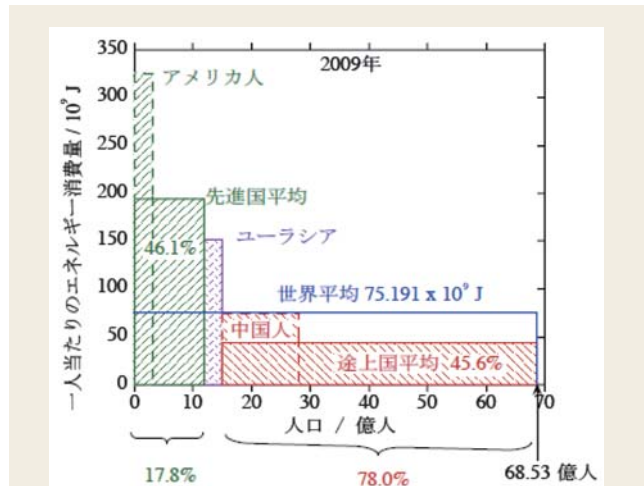


図2 2009年の世界の一人当たりのエネルギー消費量と人口¹⁾

2040年には世界の石油埋蔵量を使い尽くす。残る燃料だけを使えば、2043年には天然ガスがなくなる。ウランもどの国にも使うことを許せば、533万トン²⁾の世界のウラン資源は、2048年までしかもたない。残る石炭も2054年でなくなる。例え新しい燃料を2009年当時の石油埋蔵量分だけの量見つけても、2060年までの空白も埋まらない。世界の化石燃料を燃やし尽くせば温暖化は堪え難くなるであろう。実際には、産油国は自分たちが生き残るために輸出を制限せざるを得なくなるので、この図とは異なり、石油の供給は遠くない将来減り始めるであろう。事実、2012年1月26日には、インドネシアが輸出より国内需要を優先するとして原油輸出の停止を検討していることが報じられた。

とは言っても、石油、天然ガス、石炭、ウランが制限なく購入できる現在、再生可能エネルギーを使える形のエネルギーとして供給する技術は、産業が今すぐ利益を上げられる程安くはない。しかし、燃料がなく温暖化は堪え難いという悲惨な状態の到来を避けるためには、世界中が再生可能エネルギーだけで生きて行くことができる技術を開発し、世界に普及しなければならない。これは、石油供給が減り始める前のここ15年位の間に実現しなければならない。今手が届く技術しか当てにはできない。

現在、再生可能エネルギー利用は、世界のエネルギー消費量のわずかに1.4%に過ぎない。小規模分散型が主力であるが、これ自体は貴重な努力である。しかし、世界中の人々がこの地球で生き続けるためには、既存の技術の延長では間に合いそうもなく、新しい技術を開発し、消費するエネルギーを100%再生可能エネルギーに置き換えなければならない。

十分なエネルギーを地球上で得ることはできる。例えば、2008年に世界が消費した 517.86×10^{18} J年¹⁾のエネルギーを電力の形で造り出すには、15%のエネルギー変換効率の太陽電池を1000W/m²の太陽光が得られる砂漠で1日8時間稼働させると、地球の主な砂漠のわずかに2.04%を利用するだけで十分である。

2. 再生可能エネルギー使用のむずかしさ

再生可能エネルギーを電力に変える技術はすでにある。しかし遠方の電力を運ぶ技術はない。さらに、再生可能エネルギー起源の電力の直接利用の深刻な問題は、再生可能エネルギー起源の電力の多くは、変動・断続することである。変動・断続する電力を電力会社が直接受け入れると、配電される電力に周波数変動がおこる。周波数変動が ± 0.2 Hzを越えると、企業から苦情が来る³⁾。銅板やアルミニウム板を造る産業では、圧延条件が変動し、均一な厚さが得られない。化学繊維や製紙産業では巻き取り速度の揺らぎで、太くあるいは厚くなったり切れたりする。石油産業では脱硫がうまく行かないなどと言われている³⁾。日本では周波数変動の限界を北海道電力が ± 0.3 Hz以内、その他の電力会社は ± 0.2 Hz以内を目標にしていると言われている³⁾。北海道電力の試算で

は、最大出力の約4.8%である25万kWの風力発電を受け入れると、周波数変動は0.3Hzを越えてしまうと報じられている⁴⁾。このように、普通の産業に支障を来すので、断続・変動する電力の形では、電力会社の最大出力の5%程度しか、電力会社には直接は受け入れて貰えない。限られた地域で再生可能エネルギー起源の電力を活用するスマートグリッドなどの取り組みはこの問題の克服には特に重要である。しかし、これはあくまでも再生可能エネルギーは補助である場合であって、産業、運輸、業務用などのエネルギーまでまかなう100%再生可能エネルギー利用の思想ではない。

したがって、社会の持続的発展を保証するために100%再生可能エネルギー利用を目指すには、再生可能エネルギー起源の断続・変動する電力を燃料に変換して供給しなければならない。

3. グローバル二酸化炭素リサイクル

1970年代から、遠方洋上の再生可能エネルギー起源の変動・断続する電力を海水電解で水素に変えることを考えて来た。しかし、世界中にエネルギーを供給することを考えると、水素を輸送し燃焼するインフラはなく技術もないことに気が付いた。世界中が再生可能エネルギーだけで生きて行くためには、輸送と燃焼のインフラが世界に普及している燃料に再生可能エネルギーを変えなければならない。

幸いにも、私たちは20年以上も前に、二酸化炭素と水素の反応で、迅速にほとんど100%メタンに変えることができる触媒を見いだした。メタンは天然ガスの主成分であって、輸送と燃焼のインフラが世界中に普及している。

この触媒が得られたことに基づいて扉の絵のようなグローバル二酸化炭素リサイクルを提案した⁵⁾。世界の人々に必要なエネルギーを砂漠の太陽電池で造りだす。断続するエネルギーを最寄りの海岸で海水電解を用いて水素に変える。水素を二酸化炭素と反応させ輸送と燃焼のインフラが世界に普及しているメタンに変えて世界に供給する。現在と唯一の違いは、二酸化炭素を煙突から回収して、電力が得られる所まで送り返すことである。これが実現すれば、太陽エネルギーを永久に使い続け、二酸化炭素は決して大気に排出せずに、燃料の貴重な原料として使い続けることができる。

この実現のためには、再生可能エネルギーから発電する技術はある。メタンの輸送と燃焼のインフラもある。二酸化炭素を煙突から回収する技術は既に、産業で試されている。液化二酸化炭素の特性は、液化石油ガスに類似しているためLPGの輸送のインフラが液化二酸化炭素の輸送には使うことができる。これに関しては、往きには液化二酸化炭素を運んで行き、帰りに液化天然ガスを運んで来る言わば、低温圧力容器と冷蔵庫を兼ねたタンカーが実現すればさらに有効であろう。したがって、グローバル二酸化炭素リサイクルは、海水電解による水素製造と二酸化炭素のメタン化を産業に出来る技術を開

発すれば、既存の技術で実現する。

4. グローバル二酸化炭素リサイクルのキーマテリアル

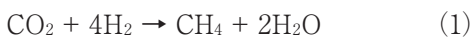
海水電解のキーマテリアルは陰極と陽極であり、二酸化炭素メタン化のキーマテリアルは有効な触媒である。

4.1 海水電解の電極 世界に供給する燃料の製造に貴金属などは使えない。白金に匹敵する高活性と優れた耐久性を備えた水素製造用陰極を古典的な技術であるめっき法で製造することが出来た^{6,7)}。鍵は鉄と炭素を添加した合金を造ることであった。

海水電解の陽極も実現した。現在、産業で行なわれているNaCl水溶液の電解は、陽極で塩素を製造するものであるが、大量の燃料の製造に大量の塩素を発生することは許されない。海水電解であっても、塩素を発生せず、水電解と同様に酸素を発生する電極が必要であった。これは、マンガンを主体にモリブデン、タングステン、スズ、鉄などを含む複酸化物を電極活物質とすることで実現した⁸⁻¹³⁾。

4.2 二酸化炭素のメタン化

4.2.1 二酸化炭素メタン化用触媒 従来の触媒を用いる二酸化炭素と水素の反応は、主生成物が一酸化炭素であって、しかも反応がきわめて遅く一酸化炭素で触媒が披毒して魅力的ではなかった。目的は安い燃料を製造することであるから、必要なことは、単純な反応器に原料の二酸化炭素と水素を供給すれば、迅速に(1)式のようにメタンを製造し、一酸化炭素などは決して生じないことが必要である。



アモルファスNi-Zr合金を触媒前駆体として用い、体積比で1対4の二酸化炭素と水素を反応させると、図5に示すように、迅速に二酸化炭素が転換することが見いだされた。反応生成物は、図6に示すように、300℃では100%メタン、200-250℃では99%メタン1%エタンと反応速度、生成物共に理想的な触媒が得られた。

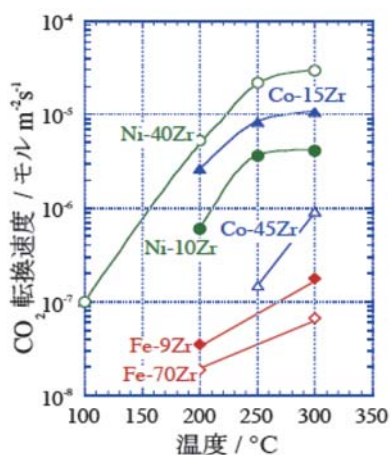


図5 アモルファス合金を触媒前駆体として用いた1気圧のCO₂+4H₂の反応におけるCO₂の転換率¹⁴⁾

Ni-Zr合金を、触媒反応温度で二酸化炭素と水素の混合ガスに曝すと、合金中のジルコニウムは、ZrO₂型の酸化物となり、ニッケルは金属状態を保つ。このため、合金はZrO₂型酸化物にニッケルが担持された触媒に変わる。

図7はNi-Zr合金を触媒前駆体とし、これを酸化還元して得られた触媒の特性をまとめたものである。反応温度付近ではZrO₂の安定相は単斜晶であるが、かなり多量の正方晶ZrO₂が検出された。Ni-Zr合金のジルコニウムが酸化されZrO₂結晶が生じるとき、同時に酸化されて生じるNi²⁺の一部も酸化物に含まれてZrO₂結晶格子点を占める。ZrO₂型結晶がNi²⁺を含むと、Zr⁴⁺より価数の低いNi²⁺分だけ酸素空孔が生じ、酸素の充填の様式が安定相の単斜晶とは異なり、正方晶ZrO₂を生じるものである。したがって、正方晶ZrO₂型酸化物は、陽イオンがZr⁴⁺とNi²⁺からなる単相の複酸化物であり、前駆体合金のニッケル含量が多い程正方晶ZrO₂型複酸化物が多くなる。触媒の活性の程度である表面の1個のNi原子の上で1秒間に何回CO₂がCH₄に転換するかを示すターンオーバー数も合金のニッケル含量が増す程大きくなっている。

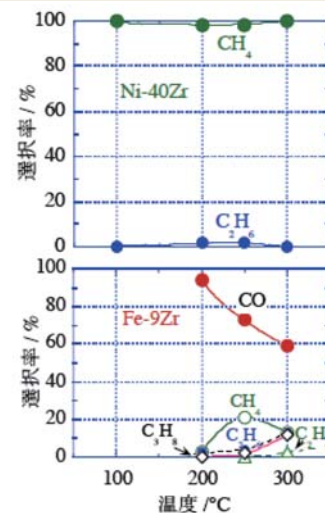


図6 アモルファスNi-40ZrおよびFe-9Zr合金を触媒前駆体として用いた1気圧のCO₂+4H₂の反応における生成物の選択率¹⁴⁾

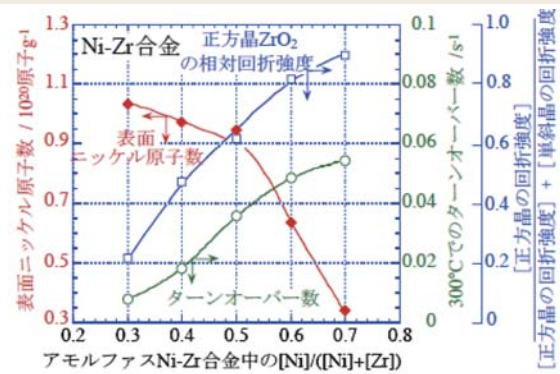


図7 アモルファスNi-Zr合金を触媒前駆体として用いた1気圧のCO₂+4H₂の反応におけるターンオーバー数、表面ニッケル原子数とZrO₂の構造¹⁵⁾

このことから分かるように、Niが正方晶 ZrO_2 型複酸化物に担持された状態が活性な触媒であった。一方、触媒活性を担う表面のNi原子の数は、Ni含量が多過ぎると凝集してしまうため減ってしまう。このため、合金中のニッケル含量が中程度の合金に最高活性が現れた¹⁵⁾。

触媒活性の向上には、ニッケル量を増やさずに、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を増やすことが望ましい。正方晶 ZrO_2 型複酸化物は、 Ni^{2+} イオン以外にも3価の希土類元素イオンや Ca^{2+} イオン Mg^{2+} イオンなど Zr^{4+} イオンより低価数のイオンを含むことによって安定化する。希土類元素を添加したアモルファスNi-Zr-希土類元素合金を前駆体として用い、触媒活性の向上を図った。Ni-Zr-希土類元素合金を前駆体とした触媒と希土類元素を含まないNi-Zr合金を前駆体とした触媒の性能を図8に示す^{16,17)}。希土類元素を添加し、正方晶 ZrO_2 型酸化物を増やすことによって、触媒活性が著しく増している。

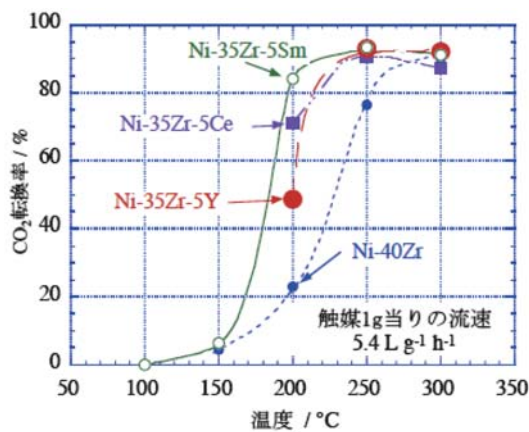


図8 アモルファスNi-35Zr-5希土類元素合金およびNi-40Zr合金を触媒前駆体として用いた1気圧の CO_2+4H_2 の反応における CO_2 の転換率^{16,17)}

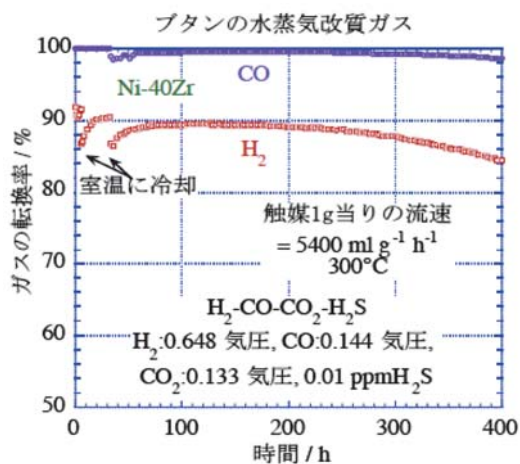


図9 アモルファスNi-40Zr合金を触媒前駆体として用いた1気圧の $H_2+CO+CO_2$ の反応におけるCOと H_2 の転換率¹⁸⁾

しかし、図9では、反応時間の経過と共に触媒活性が低下している。反応前の触媒の ZrO_2 型酸化物の主体は正方晶であったが、反応後には正方晶 ZrO_2 型酸化物がX線回折では見いだされず、単斜晶 ZrO_2 のみが検出された。

このように、ニッケルを増やさずに、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を安定にする元素を添加することは、さらに有効な場合がある。図9は水素、一酸化炭素、二酸化炭素からなるブタン改質ガスのメタン化を試みた例である。Ni-Zr合金を前駆体とした触媒を用いると、まず、一酸化炭素が100%メタン化される。

これは、反応の過程で、正方晶 ZrO_2 構造を安定化していた Ni^{2+} イオンがCOに侵され、 $Ni(CO)_4$ の形で揮発して失われ、正方晶から単斜晶に変態したためである。これに対し、サマリウムで正方晶 ZrO_2 構造が安定になるアモルファスNi-Zr-Sm合金を触媒前駆体として用いて同じ実験を行なうと、図10に示すように、触媒は一酸化炭素に侵されないため、一酸化炭素を100%メタン化したのち残る水素で二酸化炭素のメタン化が進行し、触媒活性の低下は認められない。一酸化炭素を優先してメタン化するということは、二酸化炭素のメタン化に当たっても、有害な一酸化炭素を生じさせない理想的な触媒であることを示している。

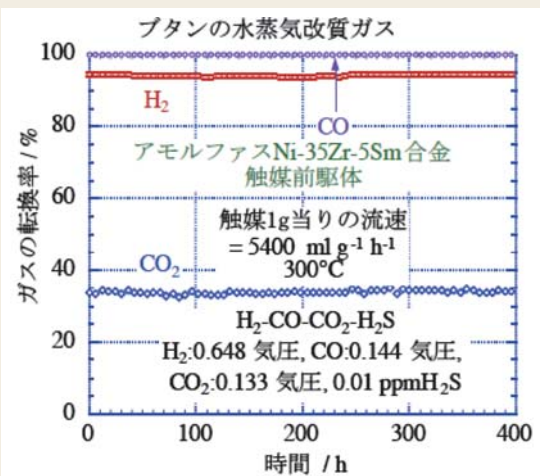


図10 アモルファスNi-35Zr-5Sm合金を触媒前駆体として用いた1気圧の $H_2+CO+CO_2$ の反応におけるCO、 CO_2 と H_2 の転換率¹⁸⁾

4.2.2 触媒と反応機構 ここで、正方晶 ZrO_2 型複酸化物がなぜ二酸化炭素のメタン化に有効であるかに触れよう。 CO_2 およびCOの吸着容量は、単斜晶 ZrO_2 型酸化物の方が、正方晶 ZrO_2 型酸化物より CO_2 が一桁以上、COが5-10倍大きいことが知られている¹⁹⁾。このため、 CO_2 およびCOの吸着が律速であるようなCu担持 ZrO_2 上での CO_2 およびCOからメタノール生成の場合、単斜晶 ZrO_2 型酸化物の方が、正方晶 ZrO_2 型酸化物より CO_2 の反応で4.5倍、COの反応で7.5倍それぞれ速いことが報告されている²⁰⁾。これに対し、二酸化炭素のメタン化には、単斜晶 ZrO_2 型酸化物を担体として用いると

活性が低く、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を担体として用いることが、高速に反応を進める条件である。このことから明らかのように、二酸化炭素のメタン化は二酸化炭素の触媒への吸着が律速ではない。

触媒活性の向上には、正方晶 ZrO_2 型複酸化物を増すことが有効であった。正方晶 ZrO_2 構造を安定化させるには、酸化物の主成分である Zr^{4+} より価数の小さい元素を添加することが有効であった。これは、 Zr^{4+} より価数の小さい元素の分だけ結晶格子内の酸素空孔が増し、酸素の充填構造が変形し、正方晶構造が安定になるためであった。この酸素空孔は、雰囲気中の酸素との相互作用が大きい。例えば、 Y^{3+} で安定化された正方晶 ZrO_2 型複酸化物を水蒸気雰囲気中250℃で熱処理すると、酸素空孔分だけ H_2O を吸収して重量を増し、単斜晶に変態することが知られている²¹⁾。酸素空孔は、雰囲気中の酸素すなわち、 CO_2 あるいは CO の酸素との相互作用が大きいため、 CO_2 あるいは CO は $C=O$ 結合を弱め、メタン化を促進する。事実、この触媒上での CO_2 メタン化の律速段階は、 CO_2 分子の二つの酸素が水素2分子と反応し、二つの水分子を生じるものであることが判明している²²⁾。

4.2.3 量産用触媒 アモルファスNi-Zr合金を触媒前駆体として用いることによって、正方晶 ZrO_2 型複酸化物にニッケルを担持したものが、二酸化炭素のメタン化に高活性な触媒であることを見いだすことができた。しかし、アモルファス合金は触媒の大量生産には適さない。実際には、アモルファス合金が必要なのではなく、正方晶 ZrO_2 型複酸化物が必要であることが分かってきた。そこで、ジルコニアヒドロゾルに、希土類元素の塩を添加して焼成することによって正方晶 ZrO_2 型複酸化物を造り、これにニッケルを含浸させる方法で触媒を得て、十分に高性能が得られることを確認した²³⁾。

さらに簡便な触媒作製法として、ジルコニアヒドロゾルに、希土類元素の塩と共にニッケル塩も添加して焼成す

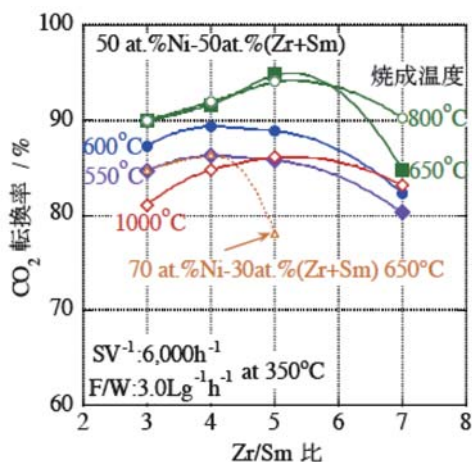


図11 ジルコニアゾル、硝酸サマリウムおよび硝酸ニッケルから焼成法で作製した触媒のZr/Sm比および焼成温度による CO_2 転換率の変化²⁴⁾

ることによって正方晶 ZrO_2 型複酸化物とNiOの混合物を造り、表面のNiOを水素で還元することによって、Niを正方晶 ZrO_2 型複酸化物に担持した高活性触媒を得ることができた。

図11は50原子%Ni-50原子%(Zr-Sm)触媒および70原子%Ni-30原子%(Zr-Sm)触媒のZr/Sm比および焼成温度を変えて求めた二酸化炭素のメタン化に対する活性の変化を示す。組成と作製法を選べば十分な活性の触媒が得られることが分かる。この図は、一定の焼成温度の触媒ではZr/Sm比が増す程、活性は増すが、過剰なZr/Sm比は有害であることを示している。

サマリウムが十分な場合には、Zr/Sm比を増して正方晶 ZrO_2 型複酸化物が増す程、活性が向上するが、過剰のZr/Sm比は正方晶 ZrO_2 構造を安定にするサマリウムの不足を来すため活性が低下してしまう。一方、触媒活性は焼成温度が650-800℃で最高になっている。これに関連して、焼成温度と組成による正方晶 ZrO_2 型結晶の格子面間隔の変化を図12に示す。

図12ではNiとZr+Smとの量比を変え、さらにZr/Sm比を変えた試料について、焼成温度と共に正方晶 ZrO_2 型複酸化物の格子が広がることを示し、また、ニッケル総量が多い方が格子が狭くなることを示している。Sm³⁺イオン、Zr⁴⁺イオン、Ni²⁺イオンの半径はそれぞれ、9.64nm、7.9nm、6.9nmである。

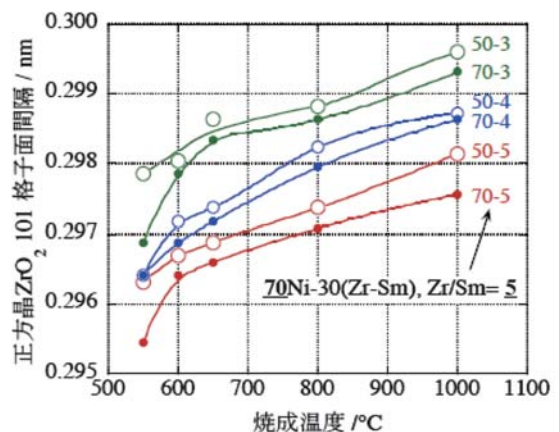


図12 ジルコニアゾル、硝酸サマリウムおよび硝酸ニッケルから焼成法で作製した触媒の正方晶ジルコニア構造の101格子面間隔の焼成温度と組成による変化²⁴⁾

ZrO_2 型酸化物が、最も小さい Ni^{2+} イオンを多く含む程 ZrO_2 型複酸化物の格子は縮まっている。焼成温度を上げると、 ZrO_2 型酸化物のまわりの結晶を構成していないサマリウムが ZrO_2 構造にさらに取り込まれ ZrO_2 型複酸化物の格子が広がると共に、酸素空孔の量も増す。図11において、焼成温度が上昇すると、活性が向上するのは酸素空孔量増大のためである。このように焼成温度の上昇は酸素空孔濃度を増し、触媒活性の向上に有効である。

しかし、実際には、焼成温度が高過ぎる1000℃では、**図11**に見られるように、活性が低下してしまう。焼成温度の上昇と共に、正方晶ZrO₂型酸化物の結晶粒径は直線的に増大する。それに応じて、触媒に必要な特性である、BET表面積、金属分散、水素の取り込みが減少してしまう²⁴⁾。結局、焼成温度の上昇は、個々の触媒の活性は増大させるが、表面における触媒の密度を減らしてしまうため、焼成温度650-800℃が最適となっている。

このように、ジルコニアヒドロゾルにニッケル塩と共に、正方晶ZrO₂構造を安定にする元素の塩を添加して焼成し、NiOと正方晶ZrO₂型複酸化物の混合体を作製し、これに水素処理を施して、表面のNiOを還元する方法は、理想的触媒を量産する方法であることが判明した。しかし、正方晶ZrO₂構造を安定にする元素として希少な希土類元素を使うことは、世界に燃料を供給する方法としては好ましくない。希土類元素でなくても、Ca²⁺あるいはMg²⁺イオンを添加しても、正方晶ZrO₂構造を安定にすることができる。実際にカルシウムを添加して正方晶ZrO₂構造を安定にした触媒は、二酸化炭素のメタン化に十分に高い活性を備えていることが判明している。

5. 実証プラントと産業規模のプラント

キーマテリアルを得られるようになって、**図13**に示すように、1995年には東北大学金属材料研究所屋上に、太陽電池、電解プラント、二酸化炭素メタン化プラント、燃焼器を繋ぐ、グローバル二酸化炭素リサイクル実証プラントを建造することが出来た。これによって、太陽エネルギーが得られさえすれば、遠方の燃焼器でメタンの形でこれを燃やすことが出来、二酸化炭素は大気に排出されずに循環できることが実証された。

さらに、2003年には、**図14**に示すように、4m³h⁻¹の速度で水素を造り、これを用いて1m³h⁻¹の速度でメタンを造る産業規模のプラントを東北工業大学に造ることができた。

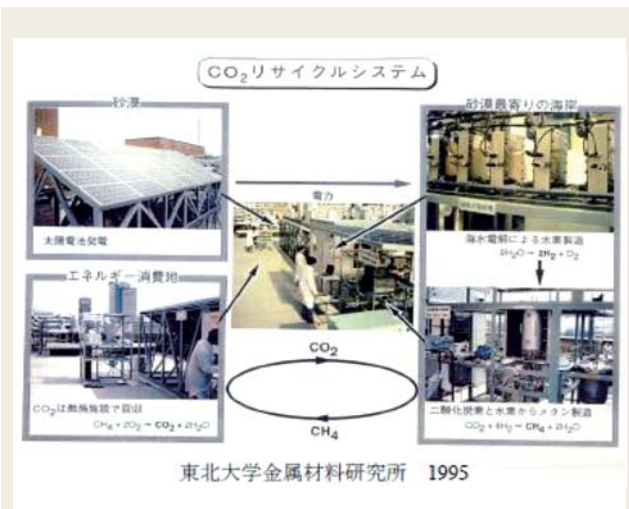


図13 1995年東北大学金属材料研究所屋上に設置したグローバル二酸化炭素リサイクル実証プラント



6. 産業化に向かって

これまで述べてきたように、再生可能エネルギーをメタンの形で世界に供給する技術的な基礎はできあがった。しかし、一次エネルギーである天然ガスが容易に手に入る時代に、再生可能エネルギーを一次エネルギーとして、電気、水素をへて造られる四次エネルギーであるメタンは、エネルギー変換の度に、費用が嵩むため、現在は、まだコストの上で天然ガスと競争できない。しかし、前述のように、燃やすものがなく、温暖化だけが深刻な状態の到来はそう遠くなく、石油供給が減り始めるのも15-20年後には始まるであろう。これに備えるためには、今すぐ手が届く技術を開発しなければならない。本論で述べた技術がその1つであり、最終製品であるメタンの価格を下げるため、キーマテリアルやシステムの改良に努めている。

現在は、天然ガスとのコスト競争に勝てないが、今産業化を始めないと間に合わないことも事実である。実際、原発をやめ再生可能エネルギー利用に力を入れるドイツでは、私たちと同じような認識を持って、シュトゥットガルトに日産メタン製造300m³のPower-to-Gas 施設を落成したと2012年11月13日報じている。またAudi e-gasは、ヴェルテで2012年12月13日棟上げ式をおこない、再生可能エネルギー起源の電力、水電解、メタン化の世界初の商業プラントを建設中と報じている。

私たちも急がなければならない。幸い、産業規模のプラントを造るプロジェクトが外国企業と私たちとの協力で進んでいる。また、バイオマスガス化ガスをメタン化し正常で高エネルギーの言わば人口天然ガスを製造する技術の産業化も、企業間の協力でNEDOプロジェクトとして始まっており、Hitzグループもこれらの技術開発に参画している。この技術は、今問題の石炭を直接燃焼することによる大気汚染を防止し、高エネルギー燃料を供給する基本的技術であり得る。

私たちが20年以上研究開発を行なって来た技術を基に、二酸化炭素を大気に排出せず燃料の原料としてリサイクルし、再生可能エネルギーだけで世界が生きて行くことが出来る新しいエネルギーの時代の夜明けが近づきつつある。

参考文献

- 1) <http://www.eia.gov/tools/a-z/index.cfm>
- 2) <http://www.world-nuclear.org/info/inf75.html>
- 3) http://www.re-policy.jp/keito/2/030912_09.pdf#search
- 4) http://www.re-policy.jp/keito/2/030912_06.pdf#search
- 5) 例えば、橋本功二：金属, 63 [7], (1993) 5-10.
- 6) S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, H. Habazaki, A. Kawashima, T. Sakaki, K. Asami and K. Hashimoto : *J. Electrochem. Soc.*, 147, (2000) 3003-3009.
- 7) P. R. Zabinski, S. Meguro, K. Asami and K. Hashimoto : *Mater. Trans.* 44, (2003) 2350-2355.
- 8) K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto : *Electrochim. Acta*, 43, (1998) 3303-3321.
- 9) K. Fujimura, K. Izumiya, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, N. Kumagai and K. Hashimoto : *J. Appl. Electrochem.*, 29, (1999) 765-771.
- 10) N. A. Abdel Ghany, N. Kumagai, S. Meguro, K. Asami and K. Hashimoto : *Electrochim. Acta*, 48, (2002) 21-28.
- 11) H. Habazaki, T. Matsui, A. Kawashima, K. Asami, N. Kumagai and K. Hashimoto : *Scripta Mater.*, 44, (2001) 1659 -1662.
- 12) A. A. El-Moneim, J. Bhattarai, Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto : *ECS Transactions*, 25 [40], (2009) 127-137.
- 13) Z. Kato, N. Kumagai, K. Izumiya, and K. Hashimoto : *Appl. Surf. Sci.*, 257, (2011) 8230-8236.
- 14) H. Habazaki, T. Tada, K. Wakuda, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : *Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metastable Metals and Intermetallics*, C. R. Clayton and K. Hashimoto Editors, 393-404. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1993)
- 15) M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : *Appl. Catal. A, General*, 163 (1997) 187-197.
- 16) K. Shimamura, M. Komori, H. Habazaki, T. Yoshida, M. Yamasaki, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : *Supplement to Mater. Sci. Eng.*, A226-228, (1997) 376-379.
- 17) M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : *Mater. Sci. Eng.*, A267, (1999) 220-226.
- 18) H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai and K. Hashimoto : *Appl. Catal. A, General*, 172, (1998) 131-140.
- 19) K. Pokrovski, K.T. Jung and A. T., Bell : *Langmuir*, 17 [14], (2001) 4297-4303.
- 20) K. T. Jung and A. T., Bell : *Catalysis Letters*, 80 [1-2], (2002) 63-68.
- 21) 成田舒孝：科学研究費補助金データベース, 63550474, (1988) .
- 22) H. Takano, N. Kumagai, K. Izumiya, H. Habazaki and K. Hashimoto, submitted.
- 23) H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai and K. Hashimoto : *Applied Organometallic Chemistry*, 14, (2000) 803-808.
- 24) H. Takano, K. Izumiya, N. Kumagai and K. Hashimoto : *Applied Surface Science*, 257, (2011) 8171-8176.

【文責者連絡先】

アタカ大機株式会社
企画開発本部 産機開発部
熊谷 直和

Tel : 04-7131-2273 Fax : 04-7133-6631
e-mail : naokazu.kumagai@atk-dk.co.jp

DAIKI ATAKA Engineering Co.,Ltd.

R&D Department

Executive Officer

Dr. Eng. Naokazu Kumagai

Tel : +81-4-7131-2273 Fax : +81-4-7133-6631
e-mail : naokazu.kumagai@atk-dk.co.jp



熊谷 直和



橋本 功二



泉屋 宏一



高野 裕之



加藤 善大



幅崎 浩樹



秋山 英二



山崎 倫昭