話　題

水素分離技術

Mubark M. Mohamed・加藤　善大

1　は じ め に

地球に大量に存在する海水を電気分解して次世代エネルギーとして期待される水素を得ることができる[1)]．しかし，この魅力的アプローチには，海水を電気分解すると同時に塩素ガスが生じてしまうという問題がある．この例からも分かるように，水素を実際に社会で用いるためには，副生成物等から水素を分離精製する技術が必須であり重要であるということがわかる．いったいどのような原理で，水素を分離精製しているのだろうか？　最近開発された技術を用いれば，どのようなことができるのだろうか？（図1）．本稿では，水素を製造するために実用的に効率よく分離する技術について簡単に説明し，最近の研究報告について紹介する．

これまで，水素は石油や鉄鉱石の精製，半導体の製造，ロケット燃料などに使われてきた．その水素は，特に近年，家庭用燃料電池や燃料電池自動車で実用化されている．図2は，社会で用いられている主な水素の製造方法を示している．①化石燃料の部分酸化（石炭を蒸し焼きにすると水素と一酸化炭素の混合ガスとなる．一酸化炭素は水蒸気と反応して二酸化炭素となる），②水蒸気改質（水蒸気とメタン等の炭化水素を反応させて水素と一酸化炭素に分離する．一酸化炭素は水蒸気と反応し二酸化炭素となる），③水の電気分解（水に通電して水素と酸素に分離する）である．特に，風力や太陽光発電などのような再生可能な電力を用いた水（あるいは海水）の電気分解は，製造工程においても二酸化炭素を排出しないことから「グリーンな」水素製造法と呼ばれ期待されている．社会で用いられている①～③の水素製造過程では，いずれも水素のみならず副生成物が生じ，適宜，水素が分離精製されている．

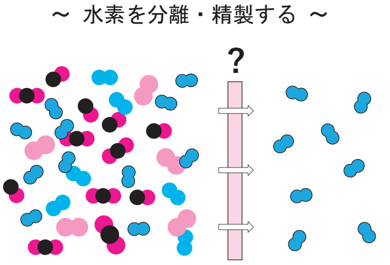


図1　製造された水素をどのように分離するのか？（模式図）

～ 水素を製造する主な方法 ～

① 化石燃料の部分酸化

石炭を蒸し焼きにしてH_2とCOの混合ガスとなる。
COは水蒸気 H_2O と反応しCO_2となる

$$2\,C_mH_n + m\,O_2 \rightarrow 2m\,CO + n\,H_2 \qquad CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

② 水蒸気改質

水蒸気H_2OとメタンCH_4等の炭化水素を反応させ、H_2とCOに分離する。COは水蒸気 H_2Oと反応しCO_2となる

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

③ 水の電気分解

水に通電し水素と酸素に分離する

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

③'海水の電気分解

$$2H_2O + 2Cl^- \rightarrow 2H_2 + O_2 + Cl_2 + 2e^-$$

図2　工業的に水素を製造する主な方法

2　水素分離の種類

水素の分離について，歴史的には，パラジウムが水素を透過するという現象が，1866年に発見された[2)]．すなわち，(a) 水素分子がパラジウム表面に吸着，(b) 吸着水素分子の水素原子への解離，(c) 水素原子のプロトンと電子への電離，(d) パラジウム内でプロトンと電子が拡散，(e) プロトンと電子との水素原子への再結合，(f) 水素原子同士の結合による水素分子の生成，(g) 水素分子のパラジウム表面から脱離，(a)～(g) のプロセスによりプロトンとなり得る水素だけがパラジウム膜を透過し，他の分子はパラジウム膜を透過できない．この機構が応用され，パラジウム膜は水素精製に用いられている．

現代において，水素を分離する方法は，膜分離法，圧力スイング吸着法，化学蒸溜法，その他の化学的方法の四つに大別できる．膜分離法とは，膜に水素を含む混合ガスを通過させ，水素を識別し分離する方法である．圧力スイング吸着法とは，加圧と減圧を繰り返し，目的物（水素）を抽出する方法である．化学蒸留法とは，水素が他の物質よりも非常に低い沸点を持つことを利用して混合ガスを－253 ℃ のように低い温度にすることで水素ガスのみを抽出する方法である．その他の化学方法とは，特定の化学反応を利用し水素を抽出する方法である．

上記四つの方法の中で，膜分離法が最も頻繁に使われ

Hydrogen Separation Technology.

る．同じ膜でも，金属，無機物質，高分子などその材料は様々である．上記のパラジウム膜の水素分離機構だけではなく，水素の小さい分子サイズを利用して，膜中の原子レベルの細孔を通過させ水素を分離する機構が多い．以下に，最近報告された水素の分離技術について紹介する．

3　最近の進展

水素製造に用いる電気エネルギーをも含め二酸化炭素を全く排出しない上記③のプロセスは，工業的に高コストであり，現状では，①②による水素製造が工業的に主流である．この①②の水素製造方法では，その製造過程で水素と二酸化炭素が混在するので，水素と二酸化炭素を分離することが必要であり，水素と二酸化炭素をより効率的に分離する方法が模索され日々改良されている．これまで，高分子膜を用いた分離技術では，燃料電池に用いられるレベルの水素純度 99.99 % 以上の水素精製と二酸化炭素捕捉を同時に行うための高い透過性と顕著な選択性は実現していなかった．そこで Yan らは，高分子を改変し水素と二酸化炭素を分離できる膜を開発した[3]．アミン結合ポリマーフィルムからベンズイミダゾールおよびアミン結合ポリマー層への制御可能な変換を介して，13～30 nm の厚みの超薄膜ポリマーに正確な分子ふるい機能を備えたサブミクロンサイズの小孔を作製した．この高分子膜は，安定した前例のない $H_2/CO_2=120$ という選択性と高い水素透過性を示した．高圧（最大 11 bar）および高温（最大 300 ℃）でも分離膜機能を保持した．

グラファイト状の構造を利用して二酸化炭素等の他の分子種から水素を分離した報告がある．Zhou らは，二次元グラファイト状窒化炭素によるナノシートを開発し，そのラメラ（層状の）構造により，水素を識別し二酸化炭素等他の物質の混合ガスから水素を分離することに成功した[4]．二次元グラファイト状窒化炭素ナノシートは，従来のトップダウン調製ではガス分離への応用が妨げられていたが，彼らは，ボトムアップ合成による高品質ナノシートをベースとした無秩序層積層構造を有するガス分離ナノシートを開発した．高密度の識別チャンネルと中間層パスによる高速かつ高度に選択的な輸送のおかげで高い水素の透過度を示した．特に，温度変動，湿った大気，200 日を超える長期稼働など，厳しい環境下でも優れた安定性を示した．

一酸化炭素を水素から分離することも工業的に重要である．工業的に重要な上記①②の水素製造の初期過程では，水素と一酸化炭素の混合ガスがまず生じるからである．その一酸化炭素はさらに水蒸気と反応し，二酸化炭素となる（シフト反応）．Bang らは，水素から微量の一酸化炭素を識別して除去する優れた能力を有する分離膜を開発した[5]．ビーズ構造のマグネシウム，銅，セリウムベースの吸着剤が，水素から微量の一酸化炭素を除去する優れた能力を示した．マグネシウムの導入が重要で，これにより多孔質構造と銅イオン（I）の表面積が強化され，吸着性能が向上した．注目すべきことに，既存のペレット化吸着剤と比較して，一酸化炭素が 10 Pa 以下の圧力条件で 15.5～50 倍の平衡能力を示し，水素中の 50 ppm の一酸化炭素 の除去において 31 倍長い破過時間を示した．120 ℃ の環境下で，20 サイクルもの安定した吸着性能が得られた．

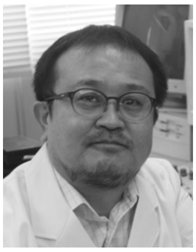
冒頭で触れたように，海水を電気分解し水素を製造する方法は，無尽蔵な供給源である海水を用いる点で非常に魅力的であるが，電気分解の際に塩素ガスを生じることが難点であった．Abe らは，新たに触媒の特異な反応選択性を利用することで，塩素を出さず海水を電気分解する技術を開発した[6]．陽極の表面に，電気メッキの方法で二酸化マンガンシートが積み重なった構造から成る薄膜を形成し，300 ℃ 以上で加熱した．二酸化マンガンの格子中に酸素欠陥が形成され，シートが乱れバラバラになった．酸素欠陥を持つ二酸化マンガンシート上で，酸素発生反応の速さが変化し，乱層構造の電極からは酸素が優先的に発生した．

4　お わ り に

水素は次世代エネルギーとして期待され，本稿で数例紹介したように，その分離精製技術も日々開発されている．今後，ユニークなメカニズムの発見や革新的な技術進歩などが続くものと予想できる．

文　　献

1）J. Guo, Y. Zheng, Z. Hu, C. Zheng, J. Mao, K. Du, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, T. Ling : *Nat. Energy*, **8**, 264（2023）.
2）T. Graham : *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, **156**, 399（1866）.
3）X. Yan, T. Song, M. Li, Z. Wang, Z. Liu : *Nat. Commun.*, **5**, 628（2024）.
4）Y. Zhou, Y. Wu, H. Wu, J. Xue, L. Ding, R. Wang, H. Wang : *Nat. Commun.*, **13**, 5852（2022）.
5）G. Bang, S. Jin, H. Kim, K.-M. Kim, C.-H. Lee : *Nat. Commun.*, **14**, 7045（2023）.
6）H. Abe, A. Murakami, S. Tsunekawa, T. Okada, T. Wakabayashi, M. Yoshida, M. Nakayama : *ACS Catal.*, **11**, 6390（2021）.



加藤　善大（Kato Zenta）
東北工業大学工学部（〒982-8577 宮城県仙台市太白区八木山香澄町 35-1）．北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻．博士（工学）．《現在の研究テーマ》海水直接電解のための酸素発生陽極の創製．《趣味》野球観戦．
E-mail : zenta721@tohtech.ac.jp

ムバルク　モハメッド（Mubark M. Mohamed）
東北工業大学工学部（〒982-8577 宮城県仙台市太白区八木山香澄町 35-1）．エジプト，Tanta 大学．Ph.D.《現在の研究テーマ》スーパーキャパシタ，燃料電池，色素増感太陽電池，電気化学センサーによる溶存薬剤の定量，水の電気分解．《趣味》サッカーのプレイと観戦．
E-mail : mhmubark@tohtech.ac.jp