

特定課題研究

水素を新しいエネルギー源とする新領域の構築

樋口 芳 樹

研究代表者： 樋口 芳樹（兵庫県立大学大学院生命理学研究科・教授）

コアメンバー： 折茂 慎一（東北大学金属材料研究所・教授）

福谷 克之（東京大学生産技術研究所・教授）

森永 正彦（豊田理化学研究所・フェロー）

松本 満（豊田中央研究所・主任研究員）

アドバイザー： 八木 達彦（静岡大学・名誉教授）

深井 有（中央大学・名誉教授）

田中 一英（名古屋工業大学・名誉教授）

水素は、燃焼させてエネルギーを取り出した後、水（ H_2O ）しか生ぜず、且つ、その存在量は無限に近いことから理想的なエネルギー源である。しかし、水素分子単離には多大なエネルギーが求められるため、新しい発想が必要である。さらに、水素を実利用するためには、水素の単離（あるいは合成）に加えて、保存（貯蔵）、運搬、分配および最終的な利用（燃焼）の各段階における現時点での問題点を再考察することが重要である。本特定課題研究では、物理、化学、生物分野における水素に関わる基礎および応用研究の实体を理解し、上記の課題を解決するための新しい提案を掲げることを目的とする。

研究会の発足に向けた準備会合（平成25年4月10日、豊田理化学研究所）

参加者：樋口芳樹、八木達彦、井口洋夫（豊田理化学研究所・所長）、

砥綿真一（豊田中央研究所・主席研究員）、石川宣勝（豊田理化学研究所・常務理事）、

青木博史（豊田理化学研究所・事務局長）

上記の目的を達成するため、研究代表者とコアメンバー（および候補）、さらに数名の関連研究者による準備会合を開催した。会合では、八木達彦が生物のもつ酵素・ヒドロゲナーゼについて、その発見から酵素学および生化学的研究の歴史について紹介した後、代表の樋口芳樹が構造化学的な研究成果について説明し、研究会発足のための話題提供を行った。また、参加者が、水素の基礎物理、物性、化学（錯体合成化学）、応用利用（貯蔵、運搬）分野における研究者の名前を挙げ、コアメンバー追加候補者について議論・相談等を行った。

本準備会議での討論を受けて、コアメンバー追加候補者の、東北大学・折茂慎一教授（水素貯蔵）、東京大学・福谷克之教授（水素物性）の研究室に伺い研究会の趣旨説明を行った。また、ブリティッシュコロンビア大学・百瀬孝昌教授（水素の物理）が来日されている機会を利用して同じく趣旨説明を行った（事

務局の青木).

第1回研究会 (平成25年8月22日, 学士会館)

参加者: 樋口芳樹, 折茂慎一, 福谷克之, 森永正彦, 八木達彦, 田中一英, 深井有, 井口洋夫, 松本満, 石川宣勝, 青木博史

本特定課題研究に係わる基盤技術 (酵素・ヒドロゲナーゼを活用した水素製造, 水素貯蔵, 水素物性) の現状と課題を関係者間で共有・討議し, また, 今後の研究会の進め方を討議し, 第2回の主題を決めることを目的とした. まず, 井口所長が水素に関わりをもつようになった歴史的経緯を説明した.

その後, 代表者の樋口が, 生物酵素・[NiFe]ヒドロゲナーゼの特徴, 分類および構造と機能の関係についてこれまでに明らかになってきたことを紹介した. [NiFe]ヒドロゲナーゼには, 分子量9万の分子中に「 $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 」の反応を触媒するNi-Fe活性部位 (2核金属錯体), 基質の「 H_2 」が運ばれるガスチャネル (疎水性トンネル), 分解で得られた「 e^- 」や「 H^+ 」が運ばれる電子経路 (通常, 鉄-硫黄クラスター) やプロトン経路 (水素結合ネットワーク) を部品としてもつ. 酵素に代わる人工触媒を構築するにはこれらの部品を組み込んだ総合システムを考えなくてはならない. 常温常圧では, 酵素に勝る効率を有する触媒はないものの, 酵素は熱耐性や酸素耐性が弱いことが知られていた. しかし, 最近見出された酵素には, 熱耐性および酸素耐性をもつものがあり, その「しくみ」について構造化学的研究から明らかになってきたことを説明した. 今後は, 水素活性化機構の理解から高効率モデル化合物の設計や酸素耐性機構の確立等が大きな課題であるとした.

八木達彦アドバイザーは, これまでの国内外のヒドロゲナーゼ研究者による酵素学的, 分光学的, 構造化学的および物理化学的実験結果を基にヒドロゲナーゼの触媒反応機構について説明した. 2013年にハンガリーで開かれた国際ヒドロゲナーゼ会議で発表した内容をさらに精査・改訂したものである. この反応機構は, ヒドロゲナーゼがもつ水素の分解合成反応のみならず, 水素-重水素交換反応やオルソ-パラ水素の変換反応をも加味した理論である.

折茂慎一コアメンバーは, 水素貯蔵物質の開発に重要な役割を担うと思われる高密度水素化物についての材料科学的研究について紹介した. 現在研究中の軽量金属や特異なナノ構造を含む新水素化物と, それらの高密度水素化物からの水素の脱着反応の特質についてのマイクロ波プロセスを説明した. 金属の電気陰性度が大きくなれば脱水素温度は低温化する. また, 金属が重くても価数が大きければ多くの水素を取り込むことが可能であるとのことであった. 研究室で合成に成功した, ペロブスカイト型水素化物 (LiNiH_3) について, それらの電子構造と水素の吸着との関連についての研究を紹介した. また, リチウム高速イオン伝導の機構解明に関する研究についても講話した.

福谷克之コアメンバーは, 水素の関わる表面反応についての物理学的な研究について紹介した. 水素の合成 ($\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$) やオルソ-パラ変換 ($\text{o-H}_2 \leftrightarrow \text{p-H}_2$) の反応が進行するには第3体 (の表面) が必須である. 反応過程には, 第3体の表面での水素の解離吸着の後, 会合脱離に関わる活性化障壁を超えることが必要である. 本講話では, Pdのナノ粒子の水素吸収特性について説明した. これらの物理現象を詳細に調査する研究手法の開発も手がけており, レーザー共鳴分光法や核共鳴分光法を用いて物質表面で起こるオルソ-パラ水素の変換反応や物質等の内部における水素の挙動を観察できるという.

深井有アドバイザーは, 赤松秀雄先生が「水素エネルギー読本 (1982)」の「はしがき」で書かれた文章を水素エネルギーとそのシステムの理念が極めて平易に書かれていると紹介した. それらは, (1) 水素エ

エネルギーとは水素に託されたエネルギーである、(2) 太陽の光や熱で水を分解して水素を作ることができれば永遠の燃料が保証される、(3) 水をエネルギー源とする水素エネルギーシステムは世界の平和の保証につながる、の3点である。現在のCO₂排出量の増加が、地球温暖化の原因であるとするIPCCの発表後、水素エネルギー研究の方向性が捻じ曲げられたとの認識を示した。今後、IPCCの気候予測の不合理性を指摘し、この100年の気温上昇の主要因は、「CO₂の増加」でなく「宇宙線の減少」等他の原因によるものであることを精査し、CO₂の排出制約を廃したエネルギー政策を再構築し、水素エネルギーを位置づけるべきであると提言した。

水素には、その利用技術の実用化の他にその利用意義についての問題も残っている。多様な分野の研究者が様々な方向から水素をとらえ議論することに意義があるという趣旨に則り今後の研究会を進めていくことで合意を得た。

第2回研究会（平成25年12月4日、豊田理化学研究所）

参加者：樋口芳樹、折茂慎一、福谷克之、森永正彦、八木達彦、井口洋夫、田中一英、深井有、松本満、山口兆（大阪市立大学・特任教授）、北川禎三（豊田理学研究所・理事）、白杵有光（豊田理化学研究所・シニアフェロー）、森川健志（豊田中央研究所・主席研究員）、竹田康彦（豊田中央研究所・主席研究員）、光川典宏（豊田中央研究所・主任研究員）、田中洋充（豊田中央研究所・主任研究員）、石川宣勝、青木博史

招待講演者：巽和行特任教授（名古屋大学）、沈建仁教授（岡山大学）、南後守特任教授（大阪市立大学）

水素製造に向けての周辺分野の勉強会を目的として、コアメンバー以外の研究者の講演会を開いた。具体的には、自然界の生物活動による光合成システムの基礎研究（沈建仁・岡山大学教授）、水素生成を目指した人工光収集システムの構築研究（南後守・大阪市立大学特任教授）および還元系酵素の活性部位モデル錯体合成研究（巽和行・名古屋大学特任教授）についての講演会を開催した。

沈建仁先生は、光合成において、光エネルギーを利用して水を分解し、酸素分子および4個のプロトンと電子を生成する反応（明反応）を触媒する酵素・光化学系II（PS II）の生化学およびX線構造化学について講演された。

PS IIは38種のタンパクよりなる総粒子質量700 kDaの巨大複合体で、光エネルギーを受け取ると分子中央のクロロフィル対のうち一方の電子が励起され、その電子は近くのクロロフィル、フェオフィチンを通してキノンプールに運ばれ、その後電子伝達体を経てPS Iに供給される。電子を失った中心のクロロフィルは、近傍のチロシンから電子を奪い、そのチロシンはマンガククラスターから電子を奪う。最終的には、マンガククラスターが水から電子を奪うことにより2個の水分子は酸素1分子と4個のプロトンと電子に分解される。沈先生等のグループは、好熱性ラン藻から得られたPS IIについて1.8 Å分解能のX線結晶構造解析に成功し、世界で初めてマンガククラスターの詳細な構造を明らかにされた。マンガククラスターは4個のMn、5個の酸素および1個のCa原子から構成され、ゆがんだ椅子型の構造をもつ。現在、理論科学計算も駆使して、クラスターで進められる水の分解反応機構を研究されている。

今後は、PS IIのマンガククラスターをまねたモデル化合物の合成法の開発やPS IIで得られる電子をヒドロゲナーゼに渡して水素発生させるためのデバイス開発などが応用利用のための大きな課題である。

南後守先生は、光合成のアンテナ系と電子伝達系をシームレスに融合した人工の光合成システムの構築を目標とした研究についての長年の成果を講演された。主に光合成系タンパク質で集光の役割を担っているクロロフィル含有アンテナタンパク質 (LH2, LH1-RC, およびその混合) を基板上に再構築してその集光能力を上げるための工夫を研究されてきている。またクロロフィル以外にカロテノイドを添加することにより、短い波長の光を効率よく吸収する系の構築に成功されている。再構成したアンテナタンパク質集合体を基板に集積させる場合には、その配向や密度が重要となる。タンパク質のN末端やC末端にアミノ酸の一つである、ヒスチジンタグを付け、それを基板にアンカーとして固定することによりアンテナタンパク質の配向を制御させてその集光効率を調べられている。さらに、人工膜中にアンテナタンパク質を集積させた場合には配向・密度とも良質の集光系が構築されることを見出されていた。

巽和行先生は生物酵素の金属酵素クラスター活性中心類似化合物の合成を最終目的に、それらの生物無機化学的研究を展開されてきた。今回は、特に窒素固定に重要な酵素・ニトロゲナーゼの活性部位のモデルの合成についてのご研究をまとめて講演された。ニトロゲナーゼは非常に特異な金属クラスターである、P-クラスターとFeMo-コファクター (FeMoCo) をもつ。P-クラスターは電子伝達のみを、一方、FeMoCoは N_2 分子を分解して最終的にはアンモニアを生成する。P-クラスター (8Fe-7S) について、 $(Me_3Si)_2N-Fe-N(SiMe_3)_2$ を出発原料として同様な骨格をもつ化合物の合成に成功された。しかし、メスバウアー分光法で測定したところ、P-クラスターとは異なるスペクトルを示した。次に末端のNをチオラートに置き換え、天然のものに近いスペクトルを与える化合物の合成に成功された。P-クラスターは酸化すると中心部分のFe-S結合が切れることから、本酵素の電子伝達ではクラスターの構造変化が起こると期待できる。一方、FeMoCo (Mo_7Fe_9S) は、当初のX線解析結果では中心部分は空洞とされていたが、2002年の高分解能結晶解析の結果、ある原子が1個配位していると報告された。錯体化学からは炭素とする考えが有力だが、構造化学的には、C,N,Oのどの原子であっても構わない。実際の触媒反応はMoで行われているのではないかと提案された。

今回の講演会は、水素を生成するための応用技術に結びつく基礎研究が中心であった。今後は、水素の利用に関わる専門家による講演会を企画すると共に、実際の利用に向けた企業の取り組みを実地見学する企画を計画することとした。

第3回研究会 (平成26年3月4日, JX日鉱日石エネルギー株式会社 海老名中央水素ステーション)

参加者: 樋口芳樹, 折茂慎一, 福谷克之, 森永正彦, 八木達彦, 田中一英, 松本満,

石橋善弘 (豊田理化学研究所・理事), 石川宣勝, 青木博史

講演者: 立石大作氏 (JX日鉱日石エネルギー株式会社)

JX日鉱日石エネルギー株式会社の研究開発企画部・水素事業化グループは、2015年の水素燃料電池自動車の利用に向けて、水素ステーションの設置準備を着々と進められている。海老名水素ステーションでは、立石大作氏により、水素トレーラー (設置済み)、トレーラー内部のカードル、水素圧縮機 (5段階での圧縮システム)、蓄圧機 (4連×3列=12本の水素ボンベ)、充填機、水素燃料電池車のモーター部分についての説明を受けた。また、建物の構造やガソリン充填施設との区別、水素濃度計、火炎センサー、過流防

止弁などの安全装置についても実地で詳しく説明された。その後、海老名商工会議所3階大ホールにて立石氏にご講演をお願いした。

講演タイトル：燃料電池車普及に向けた水素インフラ構築への取り組み

講演は、(1) 行政・業界の動向、(2) JX日鉱日石株式会社の取組、(3) この後の課題の3部構成であった。

1. 行政・業界の動向の紹介

2009年7月に水素供給・利用技術組合(HySUT)が設立された。本組合は、水素エネルギー利用のための実証実験を通じて、社会的受容性と事業成立のための課題を解決することを目的とする。2009年9月には、世界自動車8社が、「2015年よりFCV(燃料電池車)の普及開始」を宣言した(2013年のモーターショー等では、トヨタ自動車、本田技研工業、日産自動車等が燃料電池車のコンセプトカーを発表した)。2010年6月にはエネルギー基本計画が閣議決定された。当面、水素は化石燃料等から調達するが、将来はCO₂を排出しない水素製造技術(自然エネルギーからの転換も含む)の確立を急ぐと共に、家庭用燃料電池の市場拡大を図り、またFCV普及のための水素インフラの整備を支援する。基本計画の「見直し案」は今年度内に閣議決定される予定である。2011年1月には、日本の自動車メーカーや水素供給事業者らによってFCV・水素普及の共同声明が出された。それらは下記3点である。(1) 東京、名古屋、大阪、北九州の4大都市圏での一般ユーザーへのFCVの販売、(2) 2015年までに国内に100カ所の水素供給インフラの先行整備、(3) 大幅なCO₂排出量削減に向けて上記2点の整備に各社共同で取り組む。日本国内のNEDOの実証水素ステーションは既存14カ所、新規3カ所があり、2013年度における水素ステーション建設の国の補助金は45億円9千万円であった。2015年までには、4大都市圏に100カ所設立の予定である。

2. JX日鉱日石株式会社の取組

水素の運搬(トレーラーの開発)、圧縮(70 MPaのFCV車内タンクへの充填のために82 MPaまで加圧)、蓄圧(加圧水素の備蓄)、充填(FCV車)の実証実験を開始した。水素製造は、既存の製油所での水素生成を念頭にするが、実証実験では、水素をガス供給業者から購入して進めている(インフラの実証実験)。海老名(オフサイト)、神の倉(オンサイト)等6カ所で運用実績があり、海老名SSと神の倉SSは、日本初のガソリン・水素一体型サービスステーション(SS)として実証実験が行われている。

3. 課題

下記のような課題を示された。建設コストについては、現在の6億円/SSを2億円以下まで下げる必要がある。安価な外国製部品の調達を可能にすることが重要である(現在では過重な安全基準なので、規制緩和が必要)。ステーションの建設のためには、現在の法律では広大な敷地が必要であり、敷地面積が足りない。従って、これについても規制緩和が必要である。建設時間の短縮も重要であるため、工場組立式の装置・設備にして、現地SSでの建設工期を短縮していきたいとのことであった。安全対策については、下記システムを開発した。それらは、水素漏れ早期検知計、地震計、耐震設計、消火・散水装置、インターロック、水素逆流防止弁、火災センサー、水素センサー、緊急停止スイッチ、アース、緊急離脱カプラー、過流防止弁、トレーラー等固定装置、溶栓弁の改良開発などである。水素の品質の確保のためには新しい触媒の開発が、また、水素計量器の精度の維持管理(kg単位で販売の予定)の確立も急務である。さらに広く社会に受け入れられるために、子供も対象となる各種イベントの開催を行っている。

水素利用の将来像、特に水素の運搬方法の確立は重要である。有機ハイドライド(メチルシクロヘキサン \leftrightarrow トルエンの相互変換)を利用した水素の運搬は既存インフラを利用できることから、今後の可能性を探る段階であるとのことであった。そのためには、より高効率の水素媒体の開発も急務である。

これら3回にわたる研究会や見学会を通して、今後、当課題研究では、大学研究機関がどのような基礎的および応用研究を展開していく必要があるかを議論していく。例えば、上記の水素脱着反応も含めて、より高効率な水素触媒の開発に資する基礎的研究を模索したい。そのために来年度は、水素の物理等の基礎的な研究や新規燃料電池の開発、さらには水素貯蔵などに関わる応用研究についての勉強会を開催していく予定である。