S4 - 25

N ドット研究プロジェクトにおけるエネルギー系研究開発のあらまし 水素の製造、貯蔵から燃料電池応用まで

Overview of Energy Oriented Studies in the *N*. Project Production and Storage of Hydrogen to Utilization thereof for Fuel Cells

○西宮伸幸1

*Nobuyuki Nishimiya¹

Abstract: An optimized renewable energy system based on solar-hydrogen energy is presented and status of key technologies for realizing that system is discussed. Hydrogen can be produced from water by direct chemical splitting or by electrolysis powered by dye sensitized solar cells as well as through microbial metabolism. Novel complexes for hydrogen splitting and novel solar cells consisting of inverse opal electrode have been developed and microbial hydrogen production has been enhanced by coexistence of hydrogen absorbing alloys to shift the equilibrium of hydrogen to the evolving side. Hydrogen is efficiently stored in metal hydrides and can be effectively utilized through solid oxide fuel cells. A novel proton conductor, $Sr_{1-x}Ba_xZrO_3$ with x = 0.6, constitutes a high performance fuel cell which operates at a temperature as low as 600 °C.

1. はじめに

地球に降り注ぐ太陽光のエネルギー密度はおよそ $1\,\mathrm{kW}\,\mathrm{m}^2$ である。日本人ひとりあたりの電力消費は $1\,\mathrm{kW}$ より少し多い程度なので,太陽光から電気への変換効率が 10% 程度だとしても,ひとりあたり $10\,\mathrm{m}^2$ の面積があれば,必要な電力を太陽光で賄うことができる。夜間や日照の悪いときのことを考えると,さらにこの 2-3 倍の面積が必要となるが,今後の変換効率の上昇を考慮すると,結局のところ,ひとりあたり $10\,\mathrm{m}^2$ 弱で足りることになる。問題は電力の貯蔵である。リチウムイオン電池などの蓄電池に電気を貯蔵してもよいが,コスト面や繰り返し耐久性の面では,電気を水素に変えて貯蔵し,必要なときに燃料電池で発電するほうが優る可能性がある。

本プロジェクトでは Figure 1 に示すような再生可能エネルギーシステムを前提として、実現の鍵となる技術の開発を進めている. 以下、システムの全体を簡潔に解説したあと、筆者がおもに取り組んでいる水素の分離回収や貯蔵について詳述する. また、具体的な実用先が定まっていない新しい光刺激化学反応の発見についても述べる.

2. 再生可能エネルギーシステムの全体と鍵技術

太陽電池による発電,太陽光を用いた水の化学分解,光合成バクテリアによる水素産生およびバイオマスの微生物分解による水素産生がFigure 1 のシステムの上流にあり,水素の分離回収および貯蔵を経て,燃料電池による水素利用という分野が川下にある.鍵となる技術は,紫外光から可視光までの広い範囲の波長で発電できる色素増感型太陽電池技術,水の光分解のための高効率触媒技術,微生物が産生する水素を混合気体から分離回収する技術,大量の水素を安全に貯蔵する技術,および水素を高効率で電気に変換する燃料電池技術である.

色素増感型太陽電池においては、新たな太陽電池用色素として合成したペリレンイミド系の色素を用い、インバースオパール電極と組み合せて、光電変換効率を向上させることができた[1]. 予想したナノ/メソスコピック効果ではないことが示唆されたため、機構解明を進めつつ、効率の上昇を目指している.

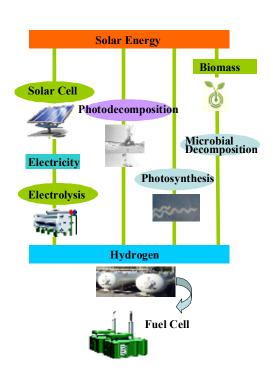


Figure 1. Schematic diagram of proposed renewable energy system

平成 23 年度 日本大学理工学部 学術講演会論文集

新しく合成したイリジウム錯体をコバルトイオンと配位させると、光増感剤として働くイリジウム部位と水素発生触媒として働くコバルト部位が連結されたことにより、水の光分解による水素発生効率が向上することがわかった^[2]. 犠牲剤を用いているため酸素は発生しないが、光増感部位と触媒部位が自己集合する均一系水素発生触媒として新規であるため、本格的な水素製造への応用を志向して行く.

固体酸化物形燃料電池の多くは酸化物イオンをキャリヤとしており、作動温度が 800-1000 $^{\circ}$ と高いのが一般的である. プロトン導電体を用いると低温化をはかることができ、原理的に発電効率が向上することが期待される. 一連のプロトン導電体 $Sr_{1-x}Ba_xZrO_3$ において x=0.6 のものが焼結特性良好で、相転移フリーかつ高電気伝導であることを発見した $[^{3}]$ ため、これを用い、 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ を電極材料とする燃料電池セルを試作し、600 $^{\circ}$ 程度で作動する高強度燃料電池の実現を目指している.

3. 水素吸蔵合金による水素の分離回収および貯蔵

水素吸蔵合金は異種ガスによる表面被毒によって水素吸蔵性能が阻害されるが、表面を水素透過膜で被覆・保護すると (SSG 処理)、混合ガスから水素を分離回収するのに使用できる. 微生物が産生するバイオ水素を Zr 基合金で回収した結果を Figure 2 に示す [4]. 嫌気明条件 (蛍光灯照射) で水素を産生するアナベナおよび嫌気暗条件で水素を産生するスピルリナを懸濁培養し、培養瓶の中に水素吸蔵合金を置いた場合と置かない場合とで比較した. 瓶の中の気相の水素は水素吸蔵合金共存の場合のほうが少なく、全水素量は水素吸蔵合金共存の場合のほうが多い. シアノバクテリアが産生する水素を合金が吸蔵し、気相から水素が失われた結果、バクテリアの水素産生が更に活発化したためと考えている.

水素の分離回収は、合金粉末でバッチ式に行うほか、合金を膜に分散させた分離膜の形で行うこともできる。合金を使えば、高圧ガスの極限である液化水素以上の高密度で水素を固形化して貯蔵することもできる。また、LiBH4のような錯体系水素化物に真空下で紫外線照射すると、WO3 および CuO の共存下で、Figure 3 のように水素が放出されることが分かった。新しいエネルギー変換材料として期待できる。

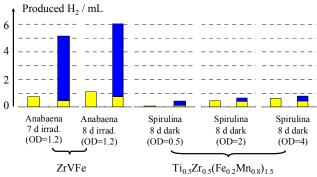


Figure 2. Effects of coexistence of H₂ absorbing alloys on microbial hydrogen production

Left: in the absence of alloy, Right: in the presence of alloy Downside in the right: gas phase, Upside: solid phase

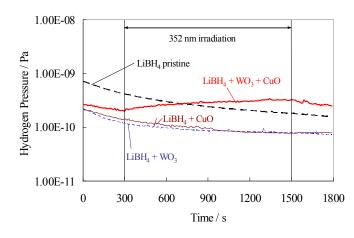


Figure 3. Hydrogen evolution from solids on UV irradiation

4. まとめ

水素をコアにして再生可能エネルギーシステムが構築できる.ナノ物質の機能により,新時代が来ることは疑いない.

5. 参考文献

- [1] S. Matsushita, O. Suavet and H. Hashiba: "Full Photonic Band Gap of TiO₂ Photonic Crystals Filled with Electrolyte for Prospective Dye-Sensitized Solar-Cells", Electrochimica Acta, Vol.55, pp.2398-2403, 2010.
- [2] Sk. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki and K. Sakai: "Photocatalytic Hydrogen Production from Water in Self-Assembled Supramolecular Iridium-Cobalt Systems", Chem. Commun., Vol.46, pp.8466-8468, 2010.
- [3] T. Sugimoto, S. Hasegawa and T. Hashimoto: "Phase Transition Behavior of Proton Conducting Oxides, Sr_{1-x}Ba_xZrO₃", ECS Transactions, Vo.28, No.11, pp.251-258, 2010.
- [4] 西宮伸幸, 淺田泰男:「シアノバクテリアが産生する水素の水素貯蔵合金による効率的回収方法および水素の増収方法」、特願 2011-124597, 2011.