

平成21年3月5日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550164

研究課題名（和文） 電磁波活性化による燃料直接発電デバイスの基礎的研究

研究課題名（英文） Fundamental researches on direct fuel cell utilizing photoactivation

研究代表者

金子 正夫（KANEKO MASAO）

茨城大学・特任教授

研究者番号： 90109794

研究成果の概要：

超多孔質半導体薄膜を光電極とし、対極に酸素還元用電極を用いた一種の光燃料電池を提案、構築し、これによりバイオマスや有機物、またその廃棄物や廃液を太陽光により高効率で分解浄化することに成功した。固体状の懸濁物も含めて分解浄化できる。少規模ではあるが、同時に直接電力を取り出せる。その後新たにバイオ光化学電池と名付けた。大型化はほぼ問題なく、近い将来太陽光による環境浄化及び発電システムとしての実用化が期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2,000,000	0	2,000,000
平成19年度	1,000,000	300,000	1,300,000
平成20年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	510,000	4,210,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学 ・ 機能材料・デバイス

キーワード： 燃料電池，燃料直接発電，電磁波

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素による温暖化問題解決のため、電磁波による活性化を利用して、バイオマスその他の色々な燃料や有機化合物から直接電力を発生できるデバイスを創製することを目的とする。

燃料を直接電力へ変換するデバイスとして燃料電池が注目されているが、主に水素直接または各種の水素源を改質して得た水素を燃料極（アノード）に用い、対極（カソード）に酸素（空気）を用いた水素-酸素燃料電池が大部分を占めている。しかしながら肝

心の水素をどのように得るか目途が立っておらず、また輸送・供給のインフラ整備に問題が多い。一部にはメタノール、エタノール、ジメチルエーテル等を用いたダイレクト燃料電池が開発されているが、燃料の活性化のための触媒反応に限界があるため、実用化にはまだ問題もあり、ダイレクト燃料電池の開発は今後の重要な研究課題である。

## 2. 研究の目的

本研究は、太陽光エネルギーの変換蓄積物であるバイオマスその他の燃料や有機化合物

を、直接電磁波により活性化することにより、水素やその他の化合物への変換という余計なプロセスを経ることなく、燃料電池により直接電力に変換できるデバイス創製のための基礎的研究を目指すものである。本提案によれば、バイオマスや燃料等の有機化合物を溶液あるいは液体に分散したスラリー状にしさえすれば、電磁波(太陽光)により活性化して燃料電池の直接燃料として使用でき、完全に分解できるとともに、電力に変換できる。

このような、種々の燃料の直接電力変換デバイスは、これまで研究例がない。本提案者は、色々なバイオマスの主成分である多糖類、タンパク質、セルロース、リグニン、或いはバイオマス由来の種々の有機化合物、アルコールなどの水溶液にナノ多孔質半導体光アノード電極を浸漬し、対極に酸素極を用いることにより、太陽光照射下でこれらの化合物を二酸化炭素(および $N_2$ )にまで分解すると同時に、直接電力を発生できることを最近明らかにしており、基本的な原理は既に証明している(図1参照)。

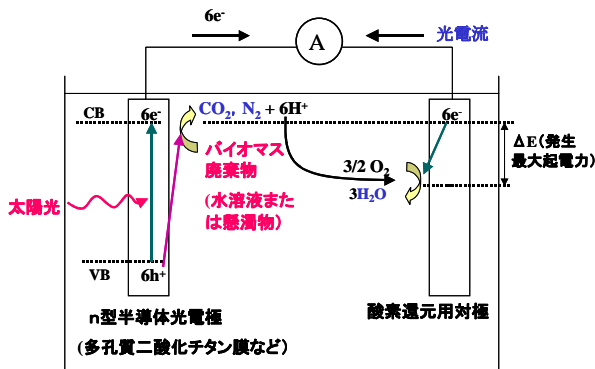


図1 本研究の原理図

### 3. 研究の方法

本研究では、対極カソードでプロトン還元による水素発生の代わりに酸素を還元することにより大きな起電力が発生可能なことに着目し(二酸化チタン半導体光アノード系では最大1.3V程度)、燃料化合物から直接電力に変換できることを明らかにして、電磁波(太陽光など)で活性化して燃料から直接電力に変換するデバイスとして用いる。また、市販の半導体粉末(現在用いているのは二酸化チタン)を焼結するだけでナノ多孔質半導体として実効反応表面積を約1000倍にできるので、これを光アノードとして取り上げ、このようなナノ多孔質半導体でも色々な有機化合物を酸化分解できることを明らかにする。このように新しい概念を提案し、また色々な燃料化合物の光活性化のために、ナノ多孔質半導体を用いる。

### 4. 研究成果

#### (1) 平成18年度:

バイオマスや燃料等の有機化合物を水溶液あるいは水に分散してスラリー状にし、電磁波(太陽光)により活性化して燃料電池の直接燃料として使用し、完全に分解するとともに、電力に変換できるデバイスを構築できた。

色々なバイオマスの主成分である多糖類、タンパク質、セルロース、リグニン、或いはバイオマス由来の種々の有機化合物、アルコールなどの水溶液にナノ多孔質二酸化チタン光アノード電極を浸漬し、対極に酸素還元極を用いることにより、太陽光照射下でこれらの化合物を二酸化炭素にまで分解すると同時に、直接電力を発生した。近い将来の実用化を目指して、光電気化学的な手法により基礎データの集積を行なって、燃料から電力へのエネルギー変換効率を高めるとともに、デバイス設計の最適化をおこなった。

開放起電力( $V_{oc}$ )、短絡電流密度 $J_{sc}$ 、曲線因子(Fill Factor, FF)を基本パラメーターとし、半導体光アノード(ナノ多孔質二酸化チタン)を中心とし、焼成条件(温度、時間)、膜厚などの最適条件を明らかにした。また、光源はキセノンランプ(白色光強度、500, 100  $mW/cm^2$ )、ソーラーシミュレータ(AML.5, 100  $mW/cm^2$ )を比較し、擬似太陽光でも作動できることが分かった。燃料としては、色々なバイオマス(セルロース、その他アガロース、カラゲニンなど代表的多糖類、リグニン、コラーゲン、ゼラチン)、バイオマスから誘導される化合物についても光分解と直接発電特性を明らかにした。

#### (2) 平成19年度

①芳香族アミノ酸を用い、芳香環が速やかに分解して炭素は炭酸ガスに、窒素は窒素ガスになることをガスクロ、紫外吸収スペクトル、NMR、および質量分析を用いて明らかに出来た。

②上記方法により、アミノ酸の分解率は芳香族も含めて100%になることを確認した。

③アンモニア濃度と光電流は比例した。これによりこれまで薄い濃度のアンモニアしか分析できなかったが、濃い濃度も含めて5-6桁のダイナミックレンジにわたるアンモニアの分析が可能なることを明らかにした。研究の副産物として広域アンモニア濃度分析計を開発する最初の結果となった。

④導電性ガラス以外の他の基盤電極として、ステンレス、チタン板などを検討したが、現在までのところは導電性ガラスが最も良いという結果になった。

⑤実用化のためのモジュールの構成単位であるサブモジュールとして、10cmx10cmな

いし 20cmx20cm サイズでも 1cmx1cm セルに比べて特性が維持でき、大型化による実用化の目処がたった。

⑥可視化試みとして、窒素ドーブ二酸化チタンは活性があまり出なかった。また、増感剤はポリピリジン Ru 錯体、ポルフィリン、天然色素を検討したが、今後に残された課題である。

⑦このほか特筆すべきことは、空気を吹き込むと特性が著しく改善することが分かり、太陽 UV 光を利用する実用化に向けての大きな足がかりを得た。

### (3) 平成 20 年度

超多孔質二酸化チタン光アノードと酸素還元カソード電極を、5cmx5cm, 10cmx10cm, および 20cmx20cm としたセルをサブモジュールとし、これらの実用化研究を目指した。試料は固体は細かく摩り下ろすかあるいはホモジナイザーで破碎し水に分散した。また、セルは試料(液体または懸濁水溶液)を入れて中に滞留させたまま光照射するか、送液ポンプで循環させながら光照射した。

その結果、セルサイズによっては光分解特性はあまり変わらないことが明らかとなり、大型化のめどがたった。また、送液ポンプで循環させながら光照射すると分解特性が著しく向上することが分かり、今後の設計に重要な知見となった。

実際に太陽光分解浄化を行う試料を選び、擬似太陽光(太陽光強度に近い紫外光)を照射してその光分解特性(発生気体分析と、光電地特性として、I-V 特性から開放光起電力、短絡光電流、曲線因子を算出する)を明らかにした。

試料としてはモデル化合物以外に、生ゴミモデルとして、大根、人参、その他の野菜類、着色した果物、菓子類のような工場廃棄物など、畜産排泄物(特に、浄化が問題となっている豚の尿汚水)、自然界の典型的環境汚染物質として、アオコなどの光分解を検討した。その結果驚くべきことに、微細な固体分が懸濁したような試料でも、固体を含めた光分解が起こり、浄化されることを見出した。油分も界面活性剤等の添加により分解が可能なが分かった。

着色した試料に関しては、可視光による分解が起こるかも含めて検討した。色素によっては分解も起こるが、その効果はあまりはっきりとしなかった。また、水に溶解し難い疎水基を有する Ru ポリピリジン錯体誘導体を合成し増感作用を調べた結果、初めて水系で可視光分解が起こり、今後の展開に重要な結果とな

った。

3 年間の総括として、バイオマスやその廃棄物の分解は太陽光でも極めて高活性に進行することを明らかにできた。一方電力への変換はまだ大電力化には至らないので、バイオマスや有機系の廃液や廃棄物の太陽光浄化を優先し、今後は環境浄化を主に取り上げる。これまでのいわゆる光触媒による分解は活性があまり高くなく、せいぜい 100ppm 程度の汚れしか浄化できなかったが、本研究の方法ではそれより 2 桁から 3 桁高い 10000ppm 以上の環境汚染物質が太陽光で分解浄化でき、同時電力も直接取り出せる。環境問題に対して大きなインパクトを与えると確信する。

近い将来に実用化を考えている環境浄化システムの一般向けイメージを図 2 に示した。

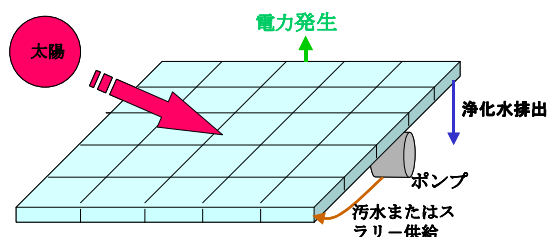


図 2 大型モジュールを並べた循環式太陽光分解浄化・同時発電プラントの近未来イメージ

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1) Masao Kaneko, Hirohito Ueno, Keita Ohnuki, Mizuki Horikawa, Rie Saito and Junichi Nemoto, "Direct electrical power generation from urine, wastes and biomass with simultaneous photodecomposition and cleaning", *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 140-143 (2007) (査読有り).

2) Junichi Nemoto, Norihiko Gokan, Hirohito Ueno, Masao Kaneko, "Photodecomposition of Ammonia to Dinitrogen and Dihydrogen on Platinized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in an Aqueous Solution", *J. Photochem. Photobiol.*, **185**, 295-300 (2007) (査読有り).

3) Junichi Nemoto, Mizuki Horikawa, Keita Ohnuki, Toshiyuki Shibata, Hirohito Ueno, Mikio Hoshino, Masao Kaneko,

"Biophotofuel Cell (BPFC) Generating Electrical Power Directly from Aqueous Solutions of Biomass and its Related Compounds while Photodecomposing and Cleaning", J. Appl. Electrochem., **37**, 1039-1046 (2007) (査読有り).

4) Junichi Nemoto, Kanae Uno, Hirohito Ueno, Masao Kaneko, "Two-compartment Cell for Visible Light Decomposition of Water by Dye-sensitized Nanoparticle TiO<sub>2</sub> and Platinized WO<sub>3</sub>", J. Jap. Sol. Energy Soc., **32**, 39-46 (2006) (査読有り).

[図書] (計 2 件)

- 1) 金子正夫, 根本純一, "バイオ光化学電池", 工業調査会, 計 182 頁 (2008).
- 2) T. Okada, M. Kaneko 編著, "Molecular Catalysis for Energy Conversion", Springer-Verlag, 計 431 頁 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- 1) 金子正夫, 出願人 茨城大学 "バイオ光化学セルとその利用方法" 特願 2007-178425 出願日 平成 19 年 7 月 6 日
- 2) 藤井有起, 金子正夫, 根本純一, 上野寛仁, 出願人 茨城大学 "バイオ光化学セル及びモジュール及び分析計及び教材とそれらの利用方法" 特願 2008-155451, 出願日 平成 20 年 6 月 13 日

[その他] (報道・紹介記事関連)

- 1) 日本経済新聞, 2007. 2. 2 " [光燃料電池] 技術を開発"
- 2) 日経産業新聞, 2007. 2. 10 " [光燃料電池] 技術を事業化"
- 3) 日本経済新聞, 2007. 2. 14 利根往来 " 新エネ開発で社会貢献めざす"
- 4) 朝日新聞, 2007. 5. 22 " 光で糞尿処理, 同時に発電"
- 5) ソーラーシステム, No. 108 号, 2007 年, " バイオマス廃棄物を処理しながら発電できる光燃料電池"
- 6) NHK/TV
  1. 2007 年 5 月 23 日, 18:10-19:00, 茨城デジタル放送
  2. 2007 年 5 月 31 日, 11:00-12:00, NHK 総合第 1, こんにちは一都六県
  3. 2007 年 6 月 13 日, 17:15-18:00, NHK 総合第 1, ゆうどきネットワーク

茨城大学の研究成果に関する URL :

<http://info.ibaraki.ac.jp/scripts/websearch/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 :

金子 正夫 (KANEKO MASAO)  
茨城大学・特任教授  
研究者番号 90109794