

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23241026

研究課題名(和文) イオウを利用した環境調和型水素製造システムの開発

研究課題名(英文) Development of the environmental friendly hydrogen generation system by using sulfur compounds

研究代表者

田路 和幸 (Tohji, Kazuyuki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：10175474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,900,000円、(間接経費) 11,370,000円

研究成果の概要(和文)：油水界面近傍において、硫化物イオン-フラーレン類-酸素、の間で触媒的な酸化還元反応が進行し、副産物であるポリ硫化物イオンが元素イオウへ若しくはイオウ炭素化合物に変換することを電気化学的に解明した。この過程において、反応場を適切に制御することにより、ポリ硫化物イオンを耐腐食性に優れた工業用ゴム材料へと直接変化させることも可能である。上記手順で合成した元素イオウは、微生物反応を利用し原料である硫化水素へと変換可能であることを明らかとした。その結果として、イオウを利用した環境調和型水素製造システムが構築できた。

研究成果の概要(英文)：From the results of electrochemical analysis, it become clear that catalytic reaction between polysulfide ion and fullerenes and oxygen was progress at the water - organic solvents interface. As the results, polysulfide ion (by products of photo catalytic reactions) was successfully changed into elemental sulfur and/or fullerenes-sulfur compounds. Moreover, polysulfide ion can be changed into industrial materials, such as polysulfide rubber which has high resistance properties. Synthesized elemental sulfur can be changed into hydrogen sulfide, which is the origin of photo catalytic reaction. Thus, environmental friendly hydrogen generation system by using sulfur can be constructed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：環境材料 再生可能エネルギー イオウ利用

1. 研究開始当初の背景

水 (H_2O) は最も理想的な水素の原料として考えられ、太陽光などの自然エネルギーを利用して高効率で分解し、水素を得るかが世界の注目を浴びている。水素利用を目指す国際機関の WE-NET に於いても太陽電池と水の電気分解による水素製造が最も有力とされている。

また、光触媒を用いた水の光化学分解による水素製造も雑誌 NATURE などにも取り上げら得ている。しかしながら、化石エネルギーからの水素製造に比べはるかに製造コストは高く、実用性の課題が残っている。我々は、水の代わりに硫化水素 (H_2S) を水素源とし、太陽光を用いて硫化水素を実用レベルの効率で分解可能なカプセル型光触媒を開発し、イオウ循環システムの構築により化学量論的に水から水素を製造するシステムの構築を達成した。(参考論文)しかしながら、化石エネルギーからの水素製造と価格的に対抗するためには、研究項目(1)光触媒製造の低コスト化(Pt 代替材料の開発)、研究項目(2)廃棄物イオウ化合物の処理と水素製造の実現、そして研究項目(3)付加価値の高いイオウ金属化合物への転換の各研究項目が、相補的に推進できる研究開発が必要である。

2. 研究の目的

産業基盤である化石エネルギーと資源利用の中で、膨大な余剰イオウが地球上に溢れ、新たな環境問題となりつつある。また、日本に限れば非鉄製錬業の存続に関わり、ひいては Cu, Zn などの金属を中心とした循環型社会システムの崩壊につながる危険性もあり、これらを視野に入れた研究を推進する必要がある。本研究では、このような余剰イオウを活用して、低炭素社会の実現に向けての基盤技術の確立と基礎学理構築を推進する。

3. 研究の方法

前述の様に、本研究では余剰イオウを活用して、低炭素社会の実現に向けての基盤技術

の確立と基礎学理構築を推進する。そのために、研究を以下の3項目に分けて検討を進展させることを試みる。

研究項目(1)では、光触媒中の電子を反応サイトに導き変換効率を向上させるため、Pt の代替として、我々が開発した完全なネットワーク構造を有する単層カーボンナノチューブをカーボンアロイとした利用と太陽電池を用いて光触媒に電場勾配を与えて反応効率を2倍に向上を目指す。

研究項目(2)では、石油脱硫で発生する膨大な硫化水素の処理、地熱発電所、下水汚泥などで発生する硫化水素の処理などに適応できるシステム開発を目指す。

研究項目(3)では、光触媒調製に用いたナノカプセル化技術を応用し、高効率電子移動粉体の調製と電子材料への適用を目指す。このような粉体は、電子材料のみならず環境浄化用触媒としての高機能・高活性能力発現する。対象金属としては、電子材料に広く用いられる遷移金属を第一の研究候補とする。

特に、イオウ循環による環境調和型水素製造システムを構築するためには、研究項目(2)及び(3)が極めて重要である。

即ち、「石油脱硫、地熱発電、下水処理場で発生する硫化水素の処理システムの構築とイオウの循環」手法の開発と、「副生成物イオウイオンの吸着回収と高度利用の研究成果を総合して、低炭素社会実現を達成するための余剰イオウ活用システムの提案」を行う。

4. 研究成果

水素は現状では化石燃料から製造されており、次世代エネルギーではあるが、クリーンエネルギーとは言い難い。そこで光触媒反応により、自然エネルギーを水素エネルギーに変換する研究開発が精力的に行われているが、分解ポテンシャルが高いため、効率は低い。そこで我々は水の 1/4

程度のエネルギーで分解可能な硫化水素からの水素製造を目指した新しい硫化物型半導体材料を研究開発した。その結果、ナノ粒子で構成されたナノサイズのカプセル型光触媒材料、即ちストラティファイド光触媒材料、を開発した。この新規光触媒は、ナノサイズの壁内部において酸化物と硫化物が接触することによりナノヘテロ接合が形成され、光励起電子・正孔対が効率的に分離されること、更に、光励起サイトと反応サイトが近接すること、などの効果により、通常の硫化物光触媒材料の10倍程度の高い活性を示すことを明らかとした。

このように、硫化水素を被反応物質とする事で水素は容易に製造可能であるが、同時に“ポリ硫化物イオン”が製造される。この副産物は、光吸収効率の低減化を引き起こし、更に、硫化物であるため様々な物質表面を被毒し、結果として活性が低下する。従って、これを除去することが必要不可欠である。ここで、硫化物系イオンの一般的除去法は、金属硫化物形成手法か中和法となる。しかしながら、これらの原材料を形成するエネルギーと光触媒反応により生成する水素エネルギーを考慮すると、この様な従来型の手法はエネルギー収支が負となることから適さないことは明白である。また、硫化水素取扱い上の安全性の問題で、溶液条件は常に塩基性を維持する必要がある。この様な状況下では固体の表面電位は負であるため、陰イオンであるポリ硫化物イオンを固体表面に吸着させて回収することはできない。

一方、我々を初め様々な研究者により、炭素クラスターの代表であるC₆₀は高い電子受容特性および高い硫黄親和性を有することが報告されている。また強アルカリ溶液中でも化学反応しないという特徴を有している。そこで本研究では、この特徴

ある方法の本システムへの適用方法を検討し、光触媒反応の媒体であるアルカリ水溶液を消費せずにイオウクラスターをアルカリ水溶液から除去する新規手法を構築することを検討し、ポリ硫化物含有水溶液とフラーレン含有有機溶媒の液-液界面において反応すること、反応速度がフラーレン溶液の濃度と相関を有する事、液々界面電荷移動ポルタンメトリー法による電気化学的分析から、油水界面近傍において、フラーレンと硫化物イオンが酸化還元反応を進行していること等を明らかとした。以上の様に、油水界面近傍において、硫化物イオン-フラーレン類-酸素、の間で触媒的な酸化還元反応が進行して、元素イオウ若しくはイオウ炭素化合物を形成する機構について液々界面電荷移動ポルタンメトリー法により電気化学的に解明することが出来た。

更に、前述の反応過程において、反応場を適切に制御することにより、ポリ硫化物イオンを耐腐食性に優れた工業用ゴム材料へと直接変化させることが可能であることを明らかとすることが出来た。

以上の検討より、光触媒反応の副産物であるポリ硫化物イオンを、省エネルギーな手法で元素イオウへと変換することが出来た。この元素イオウを光触媒反応の被反応物質である硫化水素へと変換することが出来れば循環型のシステムが構築できる。そこで本研究では、微生物反応を利用した元素イオウの硫化水素への変換手法の開発を試みた。その結果、高濃度の硫化水素ガスへと変換する手法を確立できた。この過程において、微生物の一部は死滅する。そこで、光触媒材料と微生物間の相互作用を解明し、殺菌特性に関する機構も明らかとした。その結果として、イオウを利用した環境調和型水素製造システムが構築できた。

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7件)

Hideyuki Takahashi, Takashi Mabuchi, Tsugumi Hayashi, Shun Yokoyama, Kazuyuki Tohji, Effective hydrogen generation and resource circulation based on sulfur cycle system, AIP Conference Proc. (SolChES) 査読有り, 1568, 2013, 67-73

DOI: 無

Takashi Mabuchi, Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Basic study for the construction of solar cell using CdS photocatalysts and Na₂S₄ electrolyte, AIP Conference Proc. (SolChES) 査読有り, 1568, 2013, 74-76

DOI: 無

Yasuharu Kajino, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Basic study for the application of Cu supported ZnS and ZnO photocatalysts for the CO₂ conversion into alcohol, AIP Conference Proc. (SolChES) 査読有り, 1568, 2013, 24-27

DOI: 無

高橋英志、林亜実、横山俊、梶野康晴、水藤芳基、馬淵隆、小林祥大、伊藤康友、田路和幸、硫黄循環による硫化水素からの水素エネルギー製造、鉱山、査読有り, 713, 2013, 9-19, DOI: 無

Takashi Mabuchi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, and Kazuyuki Tohji, Synthesis method for well crystallized alloy nanoparticles in aqueous solution under room temperature by controlling the metal complexes condition, Annual TechConnect World Technical Proc. 査読有り, 2013 CD-ROM DOI: 無

Ying Tian, Xin Cui, Fangming Jin, Xu Zeng, Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Synthesis of Cd hydroxide particles with hollow structures by a one-step process, Industrial & Engineering Chemistry Research, 査読有り, 50, 2011, 13585-13588 DOI: 無

Tsugumi Hayashi; Yohei Baba; Toshiharu Taga; Akira Kishimoto; Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Recovery of poly sulfide anions in basic solution produced by the decomposition of H₂S by fullerene, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 査読有り, 19, 2011, 684-691 DOI: 無

[学会発表](計30件)

Kousuke Ito, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Relationship between detailed condition of Pt nano co-catalyst on the surface of photocatalysts and its activity, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA

Akihiro Kobayashi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Redox Site Separation Effects for Photocatalytic Activity Using ZnS Stratified Photocatalysts, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA

Akihiro Kobayashi, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Separation of Redox Site by Utilizing the Nanostructure of ZnS Stratified Photocatalysts, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA

Takashi Mabuchi, Shun Yokoyama, Norihiro Shimoi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Basic study for the construction of wet solar cell using CdS photocatalysts, Na₂S₄ electrolyte, and inorganic photo-carrier transport materials, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA

Takashi Mabuchi, Shun Yokoyama, Norihiro Shimoi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Improvement of photo-carrier transport efficiency from the semiconductor particles to electrode by using organic carrier transport materials, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA

Yoshiki Suito, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Koichi Suto, Chihiro Inoue, Kazuyuki Tohji, Application of Stratified ZnS Photocatalysts against to the Water Clarification Materials, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA,

Yoshiki Suito, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Koichi Suto, Chihiro Inoue, Kazuyuki Tohji, Bactericidal Mechanisms of Stratified ZnS Photocatalysts and ZnO Nanoparticles, 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29 2013, San Francisco, USA,

[基調講演] Hideyuki Takahashi Coexistence between effective photocatalytic hydrogen production and energy saving based on sulfur cycle system using H₂S, 2013 A&WMA Regional Specialty Conference on Sustainable Resources and Air Quality Management Conference, 24/OCT/ 2013, Yilan, Taiwan

H. Takahashi, T. Mabuchi, T. Hayashi, S. Yokoyama, and K. Tohji, Effective Hydrogen Generation and Resource Circulation from Photocatalytic Decomposition of H₂S Aqueous Solution, 222th Meeting of The Electrochemical Society, October 8 2012, Honolulu, USA

T. Mabuchi, T. Hayashi, H. Takahashi, and K. Tohji, Improvement of Efficiency of Photo-Excited Electrons Transfer from Thin Film Consisted by the Semiconductor Particles on Electrode Surface to Developing Electrons Pathway, 222th Meeting of The Electrochemical Society, October 8 2012, Honolulu, USA

Y. Kajino, H. Takahashi, and K. Tohji, Synthesis of Cu Supported Stratified Photocatalysts and Its Application for the CO₂ Conversion into Alcohol, 222th Meeting of The Electrochemical Society, October 8 2012, Honolulu, USA

Y. Kajino, H. Takahashi, and K. Tohji, Control Method for the Amount of Cu Site on the ZnS Stratified Photocatalysts, 222th Meeting of The Electrochemical Society, October 8 2012, Honolulu, USA

[招待講演] Hideyuki Takahashi, Effective hydrogen generation and resource circulation based on sulfur cycle system, International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage, July 23 - 27, 2012, Sendai, Japan
Yasuharu Kajino, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Basic study for the application of Cu supported ZnS and ZnO photocatalysts for the CO₂ conversion into alcohol, International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage, July 23 - 27, 2012, Sendai, Japan

Takashi Mabuchi, Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Basic study for the construction of solar cell using CdS photocatalysts and Na₂S₄ electrolyte, International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage, July 23 - 27, 2012, Sendai, Japan

[招待講演] 高橋英志 硫黄循環による硫化水素からの水素エネルギー製造, 日本鉱業協会新材料部会講演会, 2012/3/15, 東京

Tsugumi Hayashi, Tomohiko Okugaki, Hideyuki Takahashi, Kohji Maeda, Kazuyuki Tohji, Electron-accepting properties of fullerenes at the interface of two immiscible electrolyte solutions, 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, USA

Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Designing of new wet solar cell constructed by cadmium sulfide type semiconductors and carbon cluster, 220th

Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, USA

Motohide Sasaki, Hideyuki Takahashi, and Kazuyuki Tohji, Effect of dispersive condition and size for the activation of ZnS photocatalysts with stratified morphology, 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, USA

Motohide Sasaki, Yoshiki Suito, Tsugumi Hayashi, Hideyuki Takahashi, and Kazuyuki Tohji, Effect of the morphology for the degradation ability against to the environmental pollutant source, 220th Meeting of The Electrochemical Society, October 10 2011, Boston, USA

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕 出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕 ホームページ等 <http://bucky1.kankyo.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田路 和幸 (TOHJI, Kazuyuki)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：10175474

(2) 研究分担者

高橋 英志 (TAKAHASHI, Hideyuki)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：90312652

佐藤 義倫 (SATO, Yoshinori)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：30374995

(3) 連携研究者

無し