

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 1 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420258

研究課題名(和文)天然化合物をベースとした水素キャリアに関する研究

研究課題名(英文)Energy storage system with recycled hydrogen carriers

研究代表者

大下 祥雄 (Ohshita, Yoshio)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10329849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池を用いて水を電気分解して生成した水素を触媒により天然化合物由来分子へ着脱させ、太陽光エネルギーを分子内部エネルギーとして貯蔵・利用する技術の研究開発を進めた。太陽電池の発電コストの低化と高効率化により、太陽光発電が水を分解して水素を生成するための電源として有望であることが示された。ポリシラン-パラジウム触媒を用いることにより、発生した水素をキノン系分子に効率良く添加できることを示した。さらには、未だ課題は多いもの、水素添加した分子を燃料として燃料電池を用いて発電ができた。

研究成果の概要(英文)：The energy system with the solar cell, poly-silane-metal catalyst and direct fuel cell is proposed. This method consists of the following steps. First, the water was efficiently decomposed by the electrical power generated using solar cells. The developed high efficiency and low cost solar cells are one of the candidates to generate hydrogen molecules with the low cost enough for the future energy market. The generated hydrogen molecules were catalyzed using the poly-silane Pd catalyst to hydrogenate the carbonyl groups of benzoquinone, resulting in making it hydroquinone. The solar energy was stored as a chemical storage of hydrogen as OH in the molecules. This storage energy in the molecules was converted to the electrical power using the direct fuel cell, where the hydroquinone was oxidized to benzoquinone. This system will solve the instability problem of renewable energies.

研究分野：半導体

キーワード：太陽電池 再生可能エネルギー エネルギー貯蔵 天然由来分子 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

将来における化石燃料の枯渇問題に対応するため、再生可能エネルギーを源とする社会構築の必要性が提唱されている。加えて、近年の地球温暖化の主な原因が化石燃料の大量消費であるとされており、温暖化を抑制するために多くの施策が行われている。これらの目的のため、再生エネルギーへの期待が高まり、世界中で研究開発が進められている。それに伴い、関連する産業も近年その拡大が著しい。再生可能エネルギー技術の中でも、太陽光発電に関連する技術の研究開発が継続して、かつ最も精力的に進められている。

しかし、太陽光発電などの再生可能エネルギーのさらなる利用拡大には、次の本質的な課題、すなわち電力供給の不安定性が存在する。

(1) 天候や日照の影響を受け易く、安定した電力供給が難しい。

(2) 単位面積当たりのエネルギー密度が低く、広大な面積が必要である。

近い将来において再生可能エネルギーを基幹エネルギーとするには、スマートグリッドなどの新たな電力供給システムの構築が重要である一方で、再生可能エネルギーに関わるこれらの課題を克服することが必要不可欠である。その手段の一つとして、水の電気分解で得られる水素を二次エネルギーとする水素社会構築の提唱がなされている。しかし、水素吸蔵合金など多くの提言がなされてきたにも拘わらず、水素自体の取り扱いの困難さから、未だ多くの課題が残されている。

他方、自然界においては、光合成プロセス、即ち、植物や光合成細菌の反応中心において、クロロフィル2量体による電子の光励起を発端とする太陽エネルギー貯蔵が、極めて効率的に行われている。光合成においては、水の分解で得られる水素は、ユビキノンのケト基に添加されて水酸基として保存される。それらが細胞膜の別の個所に移送され、水素の放出後、再びユビキノンのケト基として元の反応中心に戻される。

光合成を、地球上で最も進化した太陽エネルギー利用システムとするならば、太陽光を用いた水の分解で得られる水素の天然化合物由来分子への着脱反応(図1)を利用した技術の研究開発を進めることが重要である。

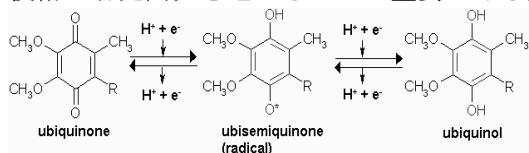


図1 ユビキノンの着脱

### 2. 研究の目的

この考えに基づいて、太陽光エネルギーを分子内部エネルギーとして蓄え、必要な時に電気を取り出す研究を進めた。最終的には、エネルギー供給システム、太陽電池発電施設、水素添加反応設備、ダイレクト燃料電池、

燃料電池発電施設、及び、それらを統合する化合物輸送を統合したシステムの実現を目指している。

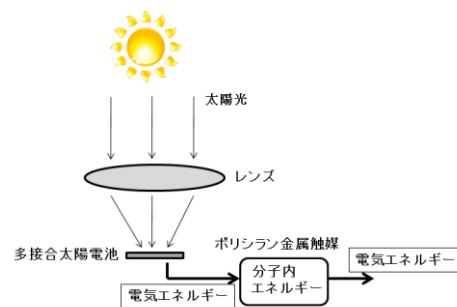


図2 太陽エネルギー貯蔵システム

これまでに我々は、分子に対する水素の着脱現象に着目してユビキノンの類似化合物への水素着脱反応を人為的に制御する技術開発を「科学研究費補助金 基盤研究(C)、課題番号: 23560346、研究課題名: ポリシラン金属触媒による還元反応を用いたキノンの構造分子への水素貯蔵に関する研究」で実施してきた。これまでに、太陽光発電とポリシラン金属触媒の組み合わせで、2-メトキシ-p-ベンゾキノンの誘導体に90%以上の収率で水素添加が室温で可能であることを示してきた。実験に用いた化合物の毒性は、現在サプリメントとして販売されているユビキノンの同レベルであり安全である。また、ベンゾキノンの骨格をもつ分子は、自然環境で分解されることも確認されている。

以上の結果は、実用時に一般社会で多用される水素キャリアに強く求められる2条件:

(1) 健康被害や環境汚染を回避するため、人体や環境に無害であること

(2) 環境への蓄積を回避するため、生分解性であること

を満たしている。即ち、これらの分子への水素着脱反応を活用できれば、安全で扱いが容易な水素キャリアによる再生可能エネルギー供給システムの実現が可能となる。

本研究を進展させるには、本目的に適した天然由来の分子の探索が強く求められる。一方、先に述べたように、太陽電池により効率良く水を電気分解して生成した水素を、ベンゾキノンの誘導体に人為的に添加できることは確認できた。しかし、ベンゾキノンの誘導体を水素キャリアとするには、添加した水素を必要に応じて人為的に取り出すことが必要である。すなわち、ベンゾキノンの誘導体還元化合物(ヒドロキノンの誘導体)から、水素を取り出すための触媒の探索が必要である。

### 3. 研究の方法

先に述べたように、太陽電池により効率良く水を電気分解して生成した水素を、ベンゾキノンの誘導体に人為的に添加できることは確認できた。そのため、太陽電池に関しては、より低コストでより高効率を実現すること

により、水を電気分解する費用を低減することが重要であり、シリコン太陽電池やタンデム型の太陽電池の開発を行ってきた。一方、ベンゾキノン誘導体を水素キャリアとするには、水素を人為的に取り出すことを目指した。すなわち、本研究では、ベンゾキノン誘導体還元化合物（ハイドロキノン誘導体）から、水素を取り出すための触媒の探索を行った。

本研究におけるもう一つの目標は、天然由来の水素キャリアとしての可能性の実証である。天然由来の分子において水素の着脱反応を人為的に起こすことができれば、その原料は天然由来のために安全であり、化石燃料とは完全に切り離されたエネルギー供給システムの構築が可能となる。すなわち、炭素資源の確保にも寄与する。

これらを目的に、具体的な研究内容を以下に纏めた。

(1) 太陽光発電による効率的な水の電気分解

それら水素を用いて、

(2) ベンゾキノン誘導体還元化合物（ハイドロキノン誘導体）の水素脱離反応の実証

(3) 天然由来分子への水素着脱反応の実証

その後

(4) 上記化合物の水素着脱反応の反応効率

の測定

(5) 上記化合物の水素着脱反応の熱力学データの収集

(6) 上記化合物の繰り返し利用可能回数の測定

以上述べたように、再生可能エネルギー、特に太陽光発電の利用拡大に資する技術開発を目的として、生体分子であるハイドロキノン誘導体などの天然由来分子を対象に、水素キャリアとしての可能性を検証することが、本研究提案の中心課題である。

#### 4. 研究成果

太陽電池に関しては、現在主流のシリコン太陽電池の開発を主に進めて来た。これら太陽電池の変換効率は 20% を超えてきている。これら太陽電池を二つ直列に接続することにより、水分解に必要な電圧を実現することが可能である。また、化合物半導体とのタンデム構造の開発も進めて来た。これらにより、太陽電池を用いて、高効率かつ低コストで水を分解するシステムを実現するための道筋ができた。

次に、天然由来分子の候補としてアスコルビン酸とデヒドロアスコルビン酸（図 3）との間の酸化還元を試みた。

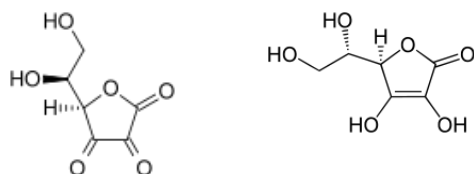


図 3 水素添加および取り出し

デヒドロアスコルビン酸への水素添加は平成 25 年度までに完成したポリシラン金属触媒を充填したフロー型の反応装置を用いた。（図 4）



図 4 試作した実験装置

デヒドロアスコルビン酸に水素が添加された事を判断する手段として、簡便短時間で結果がわかる薄層クロマトグラフ (TLC) を選択した。TLC において水素添加反応が行われたと思われる試料を濃縮し H NMR を用いて最終確認を行った。

#### 〔実験準備〕

(1) アスコルビン酸、ならびにデヒドロアスコルビン酸が可溶性溶媒を探すことを最初に行った。その結果、それらの分子が H<sub>2</sub>O、MeOH、H<sub>2</sub>O + MeOH、に可溶であることが示された。

(2) アスコルビン酸、ならびにデヒドロアスコルビン酸が展開する TLC 溶媒を検討した。1-ブタノール：クロロホルム：酢酸：アンモニア水：水 = 7:4:5:1:1 が TLC の中央より少し高く丸いスポットに展開し、良い展開溶媒である事が示された。

アスコルビン酸もデヒドロアスコルビン酸もヨウ素発色で同じ位置に検出され区別がつかなかったが、UV 発色において区別が可能であることが分かった。すなわち、アスコルビン酸が 254nm で濃く発色した。デヒドロアスコルビン酸は 365nm で発色した。また、酸塩基指示薬（プロモクレゾールグリーン、BCG）を TCL 発色用に調整し\*、TCL に噴霧した。展開後は薄過ぎて発色しないが展開前のチャージスポットではアスコルビン酸は発色し、デヒドロアスコルビン酸は発色しなかった。この違いにより、それらの区別を可能とした。

\* BCG80mg をエタノール 200mg に溶解し 0.1N NaOH 数滴で色を調整した。

(3) ポリシランパラジウム触媒カラム性能テストを行った。既に実証済みの

1, 4-benzoquinone と CoQ10 を用いてテストしたところ、還元が正常に行われる事が検証された。

[還元実験]

還元実験に関し、代表的な実験条件ならびに得られた結果を以下にまとめた。

No. 1

試料：デヒドロアスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：H<sub>2</sub>O  
濃度：0.05mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
溶液を30分分流した後、TLC チェックを行った。  
結果：無検出

No. 2

同じ条件でもう一度。  
試料：デヒドロアスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：H<sub>2</sub>O  
濃度：0.05mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
結果：無検出

メタノールでカラム洗浄したらところ濁液が流れて出て来た。このことは、生成物がカラム中にトラップされた可能性を示唆している。そこで、溶媒を水からメタノールに変えて還元実験を行った。

No. 3

試料：デヒドロアスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：メタノール  
濃度：0.025mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
はじめにメタノールを5分間流してから溶液を40分、最後にメタノールを10分分流した。  
結果：極めて弱いが検出

No. 4

No. 3 より溶液を濃くした。  
試料：デヒドロアスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：メタノール  
濃度：0.05mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
はじめにメタノールを5分間流してから溶液を40分、最後にメタノールを10分分流した。  
結果：極めて弱いが検出

媒質がトラップされるのではなく流出するまでの時間が従来のキノリン系より長い可能性があるため、ここでアスコルビン酸をカラムに入れて出てくる時間を検証した。

No. 5

試料：アスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：水：メタノール=1:1  
濃度：0.05mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
はじめに溶媒を5分間流してから溶液を20分、最後に溶媒を流しTCLで追跡した。  
結果：2時間後から薄く出始めて徐々に発色が強くなった。キノリン系の10倍以上の時間がかかる事が明らかになった。

No. 6

試料：デヒドロアスコルビン酸  
触媒：ポリシランパラジウム  
溶媒：水：メタノール=1:1  
濃度：0.025mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
結果：はじめに溶媒を10分間流してから溶液を40分、最後に溶媒を流しTCLで追跡した。  
1時間半から薄くアスコルビン酸が検出され、2時間半で濃くなった。一方、デヒドロアスコルビン酸は始めから終わりまで検出されなかった。

No. 7

No. 6 と同条件で再現性確認。  
試料：デヒドロアスコルビン酸  
溶媒：水：メタノール=1:1  
濃度：0.025mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min  
結果：はじめに溶媒を10分間流してから溶液を40分、最後に溶媒を流しTCLで追跡した。No. 6 と同様に、1時間半から薄くアスコルビン酸が検出され、2時間半で色が濃くなった。一方、デヒドロアスコルビン酸は始めから終わりまで検出されなかった。スポットを濃く打つとBCGでも黄色（酸性）が確認された。ポリシランパラジウム触媒によってデヒドロアスコルビン酸に水素が添加されてアスコルビン酸に還元された可能性が大きいので、採取された溶液を濃縮しH NMRに提供するために還元試料を多く採取した。

No. 8

No. 6, 7 と同条件で多く流した。  
試料：デヒドロアスコルビン酸  
溶媒：水：メタノール=1:1  
濃度：0.025mol/ml  
溶液流速：0.2ml/min  
水素：5.6ml/min



結果：捕集した溶液を減圧濃縮して重水に溶解して NMR サンプル管に入れ分析した。(図 5)。比較としてデヒドロアスコルビン酸とアスコルビン酸の重水溶液も NMR 測定を行った。

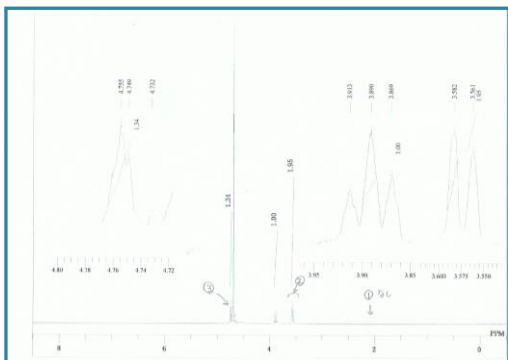


図 5 還元結果

得られたチャートはアスコルビン酸と同じであり、さらにデヒドロアスコルビン酸に起因したピークがない。すなわち、本触媒により、デヒドロアスコルビン酸が全量還元された。

#### 〔酸化実験〕

##### ・アスコルビン酸を用いた実験

次に、アスコルビン酸の酸化実験、すなわち、水素の取り出し実験を行った。水素取り出し用酸化燃料電池としては、株式会社ケミックス製の PEM-004DM を使用した。サイズは  $4\text{cm}^2$  であり、触媒としてはアノードに PtRu/C、カソードに Pt/C を使用した。電解液には NR212、酸化剤は空気 ( $0.2\text{ml}/\text{min}.$ ) を用いた。負荷をかけるために  $100\text{mV}$  以上で駆動するモーターでプロペラを回した。初めに、L-アスコルビン酸  $0.05\text{mmol}/\text{ml}$  水溶液を送液した。その結果、効率は低いものの、電圧が発生しプロペラが回転した。すなわち、水素が取り出された。

循環システムの観点から、発電しなくなった溶液をポリシランパラジウムカラム内で水素添加を行った。しかし、発電の能力は回復しなかった。薄層クロマトグラフ (TLC) にて展開したところデヒドロアスコルビン酸は検出されなかった。そこでデヒドロアスコルビン酸の安定性を調べるために以下の 2 試料を作製して TLC にて確認を行った。

- ① デヒドロアスコルビン酸水溶液を空气中で攪拌したもの
- ② デヒドロアスコルビン酸水溶液を、 $\text{N}_2$  下で攪拌したもの (脱気後  $\text{N}_2$  飽和した  $\text{H}_2\text{O}$  を使用)

上記 2 試料ともにデヒドロアスコルビン酸のスポットは検出されず分解物のスポットが検出された。ちなみに結晶状態のデヒドロアスコルビン酸からは分解物のスポットは得られなかった。

以上の結果より、溶媒中のデヒドロアスコルビン酸による発電と水素添加が確認はさ

れるが、水素キャリアに使用するに十分な安定性に欠ける事が示された。

##### ・メチルヒドロキノンを用いた実験

アスコルビン酸系においては分子の不安定性の問題が示されたため、水素キャリア分子としてより高い安定性が期待できるメチルヒドロキノンを用いた実験を行った。ポリシランパラジウム触媒を充填したフローの反応装置を用いて水素を添加することが可能であったメチルヒドロキノン分子を水に溶解して、水素添加ならびに燃料電池からの水素取り出しによる継続的な発電の可能性を検討した。

$0.005\text{mol}/\text{l}$  から  $0.025\text{mol}/\text{l}$  に上がるに従って電圧が上昇した。しかし、それ以上の濃度では電圧は上がらない結果となった (図 6)。また、濃度が  $0.025\text{mol}/\text{l}$  以上では送液直後に最高値となり、その後はその値が低下した後一定の電圧を出した。

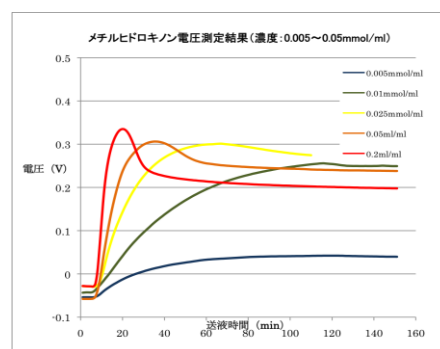


図 6 メチルヒドロキノンを用いた発電結果

メチルヒドロキノン水溶液濃度の濃度が燃料電池発電後の水溶液のガスクロマトグラフ (GC) を測定した。その時のチャートが図 7 である。いずれの濃度でも酸化後にトルキノンが生成した。水素添加ならびに水素の取り出しに関して基本的な可能性が実証された。

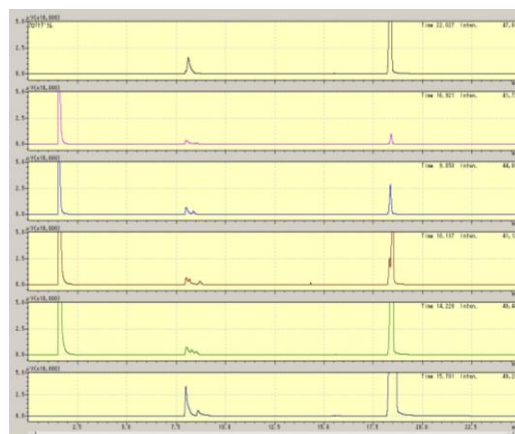


図 7. 燃料電池送液後の水溶液の GC

(今後の課題)

しかし、トルキノン-メチルヒドロキノン系においても以下の課題が新たに明らかとなった。

トルエン・エタノール溶液においては、以下の条件で還元を行うと、トルキノンは高い効率で還元されメチルヒドロキノンが生成した。すなわち、容易に水素が添加された。

還元条件

試料：トルキノン

触媒：ポリシランパラジウム

溶媒：トルエン：エタノール = 1 : 1

濃度：0.05mol/ml

溶液流速：0.2ml/min

水素：5.6ml/min

しかし、燃料電池を用いた水素取り出しにおいては、溶媒として水を使用する。循環システムを構築するには、水を溶媒とした中でトルキノンを還元する必要がある。そこで、以下の条件で水を溶媒とした同様な還元実験を行った。

還元条件

試料：トルキノン

触媒：ポリシランパラジウム

溶媒：H<sub>2</sub>O

濃度：0.05mol/ml

溶液流速：0.2ml/min

水素：5.6ml/min

溶媒を水に変えた時の還元実験結果を図8に示す。メチルヒドロキノンに由来する信号以外に強い信号が現れた。副生物が81.8%と主体であり、目的とした反応が選択的に行われていない。一般的に水を溶媒に用いると還元力が高まると言われているが、同様の結果となり、水素添加時にトルキノンがおそらく芳香環まで還元されと考えられる。今後は、過還元を防ぐ触媒の探索が必要である。

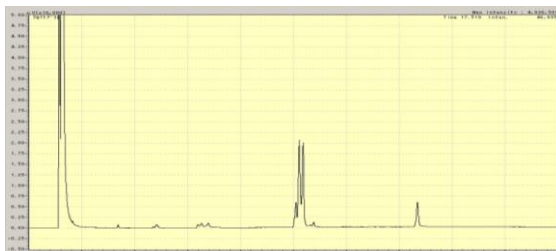


図8. トルキノン還元後のGC、溶媒：H<sub>2</sub>O

まとめ

以上のように、太陽電池の発電コストの低化と発電効率の高効率化により、水を電気分解して水素を生成するための電源として太陽光発電が有望であることが示された。ポリシラン-パラジウム触媒を用いることにより、

発生した水素をキノン系分子に効率良く添加できることを示した。さらには、未だ課題は多いものの、水素添加した分子を燃料として燃料電池を用いて発電ができた。すなわち、水素の取り出しができた。その一方で、水を溶媒とした場合には、現在使用している還元触媒の反応性が高く過還元が生じていることや、効率よく水素を取り出すための燃料電池の触媒の開発が必要であることも示された。

これらの課題を今後解決することにより、提案した再生可能エネルギーによる安定な電力供給システムの実現が期待される。今後、今回得られた結果をもとに、エネルギー・環境問題の解決に貢献すべく研究を進めていく。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 1件)

“Solar energy storage system with recycled hydrogen carriers”, [Yoshio Ohshita](#), [Hideaki Machida](#), [Toshikazu Takada](#), and [Atsushi Ogura](#), E-MRS Strasburg, France 2017.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大下祥雄 (OHSHITA Yoshio)

豊田工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10329849

(2) 研究分担者

町田英明 (MACHIDA Hideaki)

気相成長株式会社・代表取締役社長  
研究者番号：30535670

高田俊和 (TAKADA Toshikazu)

明治大学・研究・知財戦略機構研究推進員  
研究者番号：20500458

(3) 連携研究者

小椋厚志 (OGURA Atsushi)

明治大学・公私立大学の部局等・教授  
研究者番号：00386418