

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620157

研究課題名(和文) 光アシスト高効率水素製造技術の開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen production system with high efficiency using solar energy

研究代表者

伊田 進太郎 (Ida, Shintaro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70404324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気電解は高い電解効率で水から水素を得ることができる手法である。しかしながら、電解に用いる電力は主に化石燃料に由来する。そこで本研究では、水蒸気電解に必要なエネルギーのすべてを太陽エネルギーから得ることができる新水蒸気電解システムの開発を目指した。その結果、本システムは、太陽エネルギーのみを用いて、高いエネルギー効率で水から水素を作成できる可能性があることが示された。

研究成果の概要(英文)：Steam electrolysis is promising method to generate hydrogen from water with high efficiency. However, the electric power is based on fossil fuels. In this study, we aim to develop new steam electrolysis system in which all energy for the electrolysis can be obtained from only solar energy. As a result, it was found that hydrogen is generated from water with a high efficiency using solar energy and this system.

研究分野：無機材料化学

キーワード：水蒸気電解 太陽光 水素

1. 研究開始当初の背景

球上へ降り注ぐ、1時間の太陽エネルギーは、全世界が1年間で消費する一次エネルギーの総量に匹敵する。光は貯蔵することができないが、光エネルギーを変換して水素などの化学エネルギーとして貯蔵できれば、夜間や雨天時などはその水素を燃料として発電することができる。また、水素は燃えても水になるだけであり、環境には害がない。つまり、太陽エネルギーを利用して、水から水素製造することは、一種の究極的な再生可能エネルギー製造方法である。水を室温で電気分解して水素を得るためには、最低でも1.23Vの電圧を必要とし、さらに過電圧等の影響により実際には1.8V以上の電圧を必要とする。そのため、高効率Si太陽電池を用いて水を電気分解するためには、単セルを少なくとも3~4つ以上直列に接続する必要がある、理論的に変換効率はSi太陽電池の効率の約68% (1.23/1.80=約68%)に低下してしまう。

水蒸気電解とは、高温の水蒸気を電気分解する手法である。水蒸気電解の利点としては、水を1.23V以下の電圧で水素と酸素に分解することができる点である。例えば、400では、1.09V、800では0.98Vと1V以下の電圧で水を分解することができる(次ページの図1を参照)。これは、水の標準生成自由エネルギーが温度とともに減少するからである。この技術の課題としては、電解に熱源が必要であり、これまでは主に発電所の廃熱を利用が検討されてきた。熱マネジメントと適切な投入電圧を設定すれば、600程度でも熱自立して動作するが、その場合は理論分解電圧よりも大きな電圧を印可する必要がある、効率は減少する。

太陽電池は、バンドギャップ以下の光は利用できないため、現状では50%弱の光は熱として放出されている。そのため太陽光エネルギーの利用効率を向上させるためには、これまで利用できなかった太陽光エネルギー(赤外の光)をいかにして利用するかが重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、水分解で生じる過電圧と太陽電池で利用できない光の損失を同時に解決できる、「太陽光アシスト水蒸気電解の開発」を目指した。水蒸気電解の熱源は、太陽電池の発電に利用できない光(IR)を集光することによって得る(400~800の熱は比較的簡単に得られる)。熱源に使用しなかった光を利用してSi太陽電池で発電し、その電力を使用して水蒸気電解により水を分解して水素を得る。熱の制御と光の損失を抑えることができれば、本システムの水素生成効率はSi太陽電池の効率を超えることができ、例えば、Si太陽電池の効率を20%とした場合、太陽光エネルギー利用効率24.6%の水素製造が可能となる。この24%強という値は、現状のシステムの太陽光水素生成の効率最大値(約

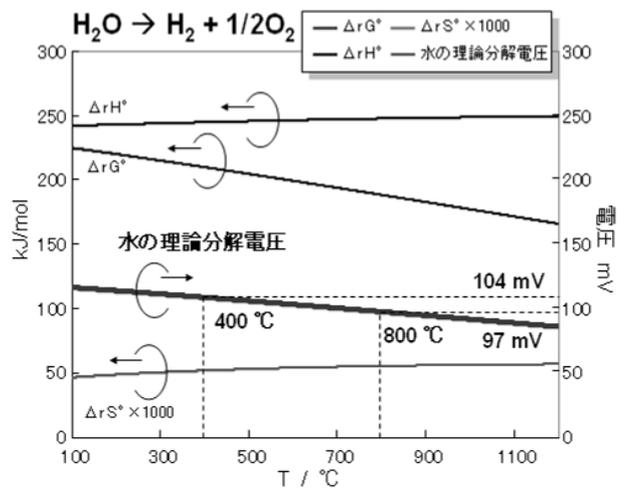


図1 水の理論分解電圧の温度依存性。

22%)を超えるシステムとなる。本システムは太陽光エネルギーを多角的(熱や光として)に利用できる新しいシステムであり、本研究目標は、このような太陽光水素生成が現実的に実現可能か検証することを目的とした。

3. 研究の方法

これまで太陽光を利用する水素製造システムは多く検討されてきたが、太陽熱、太陽光の両方を有効に利用するシステムについては検討されてこなかった。本システムは、太陽光水素製造(光触媒や太陽電池を用いた電気分解やなど)の短所、たとえば、半導体の励起に用いられない光を有効に利用できるシステムの開発を目指した。本研の特色としては、本システムでは、水素製造の電解効率が使用する太陽電池のエネルギー効率を超えることが、理論的に可能性である点である。例えば、800で水蒸気を分解して、室温の水素を利用する場合、その効率は以下のように書くことができる。

電解効率(ファラデー効率でない) = 水素の化学エネルギー/投入電気エネルギー×100 [%]

このとき、投入熱エネルギーは太陽光熱を用いるのでゼロと考える。水素の化学エネルギーは (H₂ + 1/2O₂ = H₂O ΔG = 237kJ/mol) と与えられる。水の理論分解電圧と温度の関係は図1のように与えられ、温度とともに減少する。これは反応のΔGが温度とともに小さくなるためである。800度で水を電気分解するときの理論電圧は0.97Vであり、室温での電気分解(理論電圧:1.23V)するよりも、少なくとも0.25V低い電圧で水素を製造できる。但し、ある程度の水素量を得るためには1.0V程度)の電圧は必要である。本システムで使用する水蒸気電解セルでの水素生成のファラデー効率はほぼ100%であり、また、水電解の過電圧は高温であるためほぼゼロ

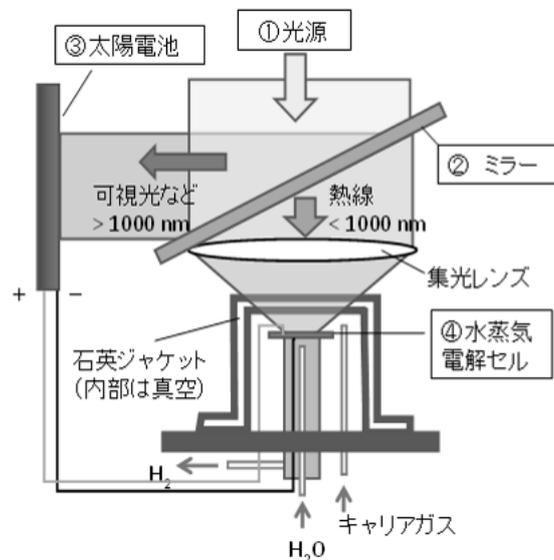


図 2. 太陽光アシスト水蒸気電解装置のモデル構造

である。この時、1mol の水素を生成するためには、2mol の電子が必要なので、投入電気エネルギーは、 $1.1 \times 2 \times 96485 = 192970 = 193\text{kJ}$ となり、電解効率(ファラデー効率でない) = $237\text{ kJ} / 193\text{ kJ} = 123\%$ 、つまり、800 で水蒸気を 1.0V で分解して、室温の水素を利用する場合、効率は 123% であり、太陽電池は単セルで使用できるので、求められる太陽光エネルギー利用効率は、20% (市販の Si 太陽電池の効率) \times 123% (電解効率) = 24.6% となり、太陽電池のエネルギー効率を超え、約 24.6% となる。この約 10% の上昇分は太陽電池で使用されなかった熱エネルギー(吸収されなかった光など)が水素の化学エネルギーに変換したと考えることもできる。

本提案を実証するための装置として、図 2 に示すような太陽光照射型の水蒸気電解装置を作製し、実際に水蒸気電解が可能であるか検証した。構成としては、光源、はコールドミラー設定、は太陽電池、は水蒸気電解部である。光源としては、赤外から紫外までの広い領域の光を放出できるソーラーシュミレーター、300W-キセノンランプ、や 532nm, 405nm の半導体レーザーを用いた。ミラーとしては紫外から近赤外の光を反射し、赤外の光を透過するコールドミラー(1000nm 以下の波長の光を反射するミラー)を検討した。Si 太陽電池のバンドギャップ以上の光である 1000nm 以下の光は発電に利用し、1000nm より長波長の光は 100~300 倍に集光して水蒸気電解セルの熱源として利用することを目指した。加熱部の面積としては、直径 5mm を検討した。太陽電池としては、市販ベースで最も効率が高い単結晶 Si 太陽電池(効率: 約 20%)、GaAs 系太陽電池(効率: 約 20%)、トリプルジャンクション太陽電池(効率: 約 40%)を使用した。

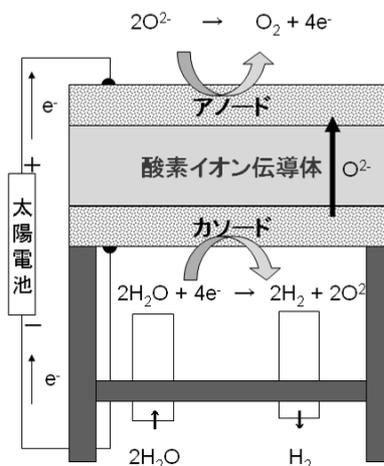


図 3. 水蒸気電解セルのモデル図

電解セルの詳細な構造は図 3 に示すような構造を用いた。電解質として $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM)、アノード電極として $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_3$ (BLC)、カソード電極として CaFe_2O_4 (CFO) もしくは Fe_2O_3 -CaO を用いて水蒸気電解を行った。LSGM と BLC は固相法を用いて、CFO は錯体重合法を用いて調製した。カソード側の水蒸気は Ar をキャリアガスとして 3% もしくは 20% の水蒸気を 80mL/min の流速で導入し(測定によっては 20% 水素も導入)、アノードには空気を用いた。集電には Pt メッシュを用いた。電解セルから発生した水素はガスクロマトグラフにより分析した。

4. 研究成果

まず初めに、CFO が水蒸気電解のカソードとして機能するか確認した。CFO をカソード材に用いて水蒸気電解を 20% 水蒸気流通下で行ったときの電流-電圧曲線を図 4 に示す。電圧が 1.25V を示したときの電流値は約 900 mA/cm^2 (900)、400 mA/cm^2 (800)、150 mA/cm^2 (700) であった。これは、これまでに報告されている Ni 系電極や Ni を使用しない電極と比べて同程度であることが分かった。また、カソード電極として Fe_2O_3 や CaO を用いた場合は 900 でも電流値が非常に小さく、 CaFe_2O_4 の 1/10 以下であった。CaO と Fe_2O_3 の 1:1 の混合物を電極として用いた場合は CaFe_2O_4 を用いた場合の 1/2 程度の電流値を示した。このことから、 CaFe_2O_4 自身が水蒸気電解のカソード電極として機能していることが示唆された。水素生成量はいずれの電極でも各温度、各電流密度において理論値に従うものであった。インピーダンス測定より、いずれの電極においても全体の抵抗はカソード電極が支配的であることが分かった。また、CFO 電極を用いて 3% 水蒸気の場合で電解を行った場合、40 時間以上の安定な動作が確認された。反応中に Ca や Fe が電解質内部に拡散することが予想されたが、反応後のカソード極近傍の電解質に Fe や Ca の存在は殆ど観察されなかった。一方、反応後のカソード極の結晶相を評価したところ、主ピークは

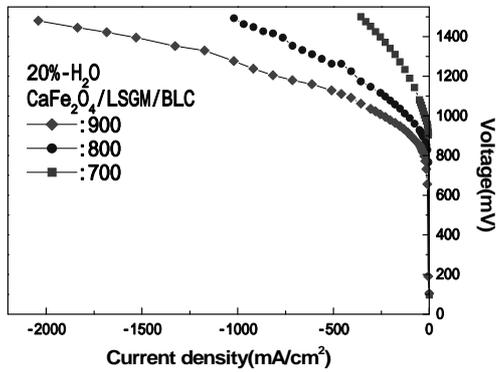


図4 CF0/LSGM/BLCセルを用いた水蒸気電解時の電流電圧曲線

CF0であったが、不純物相もわずかに確認された。回折強度が弱く不純物相の同定はできなかったが、反応中にCF0は一部分解していることが示唆された。これらの結果より、電極の劣化は観察されたが、CF0は水蒸気電解のカソード極として機能し得ることが示された。また、生成する水素のファラデー効率はほぼ100%であった。

次に疑似太陽光源を熱源とした水蒸気電解を検討した。電解セルには上述のCaFe₂O₄/LSGM/BLCで構成されるセルを用いた。光源にはソーラーシュミレーターを用いて、二端子法で定電圧を印加しながら電流値および水素生成量を測定した。ガス条件は燃料極がアルゴンをキャリアガスとした3%H₂O、空気極は大气解放とした。この実験では、BLC電極上に熱電対を取り付けて、空気極(光を照射する側)の温度を測定した。ソーラーシュミレーターの出力を最大として、最も集光条件が良い際の温度は900以上であり、太陽光の簡易集光により、十分、水蒸気電解セルが動作することが明らかになった。しかしながら、集光の位置がわずかにずれるだけで100以上の温度変化が見られたこのことから、太陽光を熱源とした水蒸気電解において集光条件を精密に制御することが重要であることが分かった。

また、集光時に電解質が割れるという現象が実験中、多く観察された。直径2cmの電解質の中心5mmを900に加熱するので熱応力により割れたと考えられた。そこで、電解質の厚さを0.3mmから0.5mmを増やすことで解決を試みたところ、少しの改善が見られた。しかしながら、良く割れるので電解温度を800、700、600と低下させたところ、600程度では電解質のひび割れは観察されなくなった。

その他の課題として、ガスシールの難しさが大きな課題となった。本実験で使用した電解セルでは生成した水素が外界に漏れないように電解質と反応管を耐熱性のエポキシ系の接着材で固定していたが、加熱時の熱で

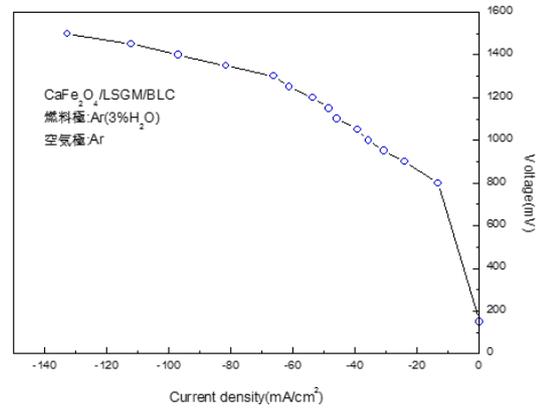


図5 疑似太陽光源を加熱源に用いた場合の電解曲線

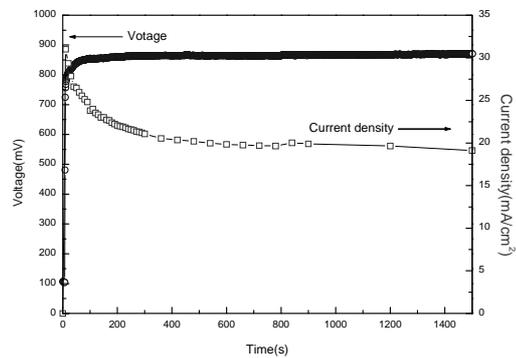


図6 太陽電池を電源に用いた場合の水蒸気電解の電流 時間特性

エポキシが分解してしまい、生成した水素の漏れや、逆に外界から酸素の混入が良く観察された。対策としては、接着部に直接光が当たらないようにすることやチューブ型のセルを用いて光源からの距離を稼ぐといったことが検討されたが、今回の研究期間では完全な解決方法を見出せなかった。そこで、空気極側の密閉を行い燃料極室の圧力よりも多少加圧した無加湿のArを導入することで燃料極からのガスの流出を抑制した

このようなシステムを含んだ水蒸気電解システムを用いた、疑似太陽光源のみでセルを加熱した時の電解曲線を図5示す。1500mVにおける電流密度は132mA/cm²であり、太陽光の集光により本セルが動作可能であることが示された。

次にGaAs太陽電池を電力源とした水蒸気電解を検討した。セルとしては、CaFe₂O₄/LSGM/BLCで構成されるセルを用いた。ソーラーシュミレーターを用いて1sunをGaAs太陽電池に照射して電力源とした。また、セルの加熱には電気炉を使用した。GaAs太陽電池に照射面積を変えて電解を行い最も出力がでる面積を求めた。その結果、照射面積が16.39cm²の時に9.06mW/cm²と最も高い出力密度となった。GaAs太陽電池に1sunの

光を照射して、それを電力源とした水蒸気電解の電圧、電流密度の時間変化を図6に示す。電圧、電流共に電流をかけた直後は連続的に変動していたが、25分経過時の電圧値は871mV、電流密度は19.13mA/cm²であった。このように安定した電流が観察され、太陽電池を電源に用いて水蒸気電解が可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

1) 伊田 進太郎, 宮崎 歩, 細井 浩平, 酒井 孝明, 石原 達己, カルシウム鉄酸化物をカソードに用いた固体酸化物水蒸気電解の検討, 公益社団法人電気化学会第83回大会, 2016.03.30.

2) 宮崎 歩, 伊田 進太郎, 細井 浩平, 酒井 孝明, 石原 達己, カルシウム鉄酸化物を用いた固体酸化物水蒸気電解, 第25回日本MRS年次大会, 2015.12.08.

3) 伊田 進太郎, 宮崎 歩, 細井 浩平, 酒井 孝明, 石原 達己, 固体酸化物形電解セルを用いた光アシスト水蒸気電解の検討, 2015年電気化学秋季大会, 2015.09.12.

4) 伊田 進太郎, 宮崎 歩, 細井 浩平, 酒井 孝明, 石原 達己, 固体酸化物形電解セルを用いた光アシスト水蒸気電解, 公益社団法人電気化学会第82回大会, 2015.03.15.

5) 宮崎 歩, 伊田 進太郎, 萩原 英久, 酒井 孝明, 石原 達己, 半導体電極を用いた光水蒸気電解の検討, 2014年電気化学秋季大会, 2014.09.27.

6) 宮崎 歩, 酒井 孝明, 萩原 英久, 伊田 進太郎, 石原 達己, 光照射下における酸化物電極を用いて作製した中温電解セルの作動特性, 第51回化学関連支部合同九州大会, 2014.06.28.

〔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

伊田進太郎 (IDA, Shintaro)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 70404324

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

()

研究者番号: