

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06322

研究課題名（和文）水素キャリアによる太陽光エネルギー貯蔵に関する研究

研究課題名（英文）Storage of hydrogen generated by solar cells

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：太陽電池を用いて水を高効率に分解し、そこで生成された水素を天然由来の水素キャリア分子に付加することにより、太陽光発電の余剰エネルギーを安全な分子の形で蓄え、必要な時にそのエネルギーをその分子から水素を取り出す形で使用するエネルギー循環システムの構築を目指した。具体的には、1）低コストで高効率に水を分解するキャリア選択型シリコン太陽電池を用いた水分解デバイスの開発、2）太陽電池による水分解で得られた水素の水素キャリアへの付加、および水素が付加された水素キャリア分子から水素を取り出すポリシラン担持金属触媒の探索、3）キャリア分子として、環境負荷の少ない天然由来分子の探索、を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

脱炭素社会の実現には、再生可能エネルギーのさらなる普及が重要である。そのためには、太陽光発電などが有するエネルギー供給の不安定性の問題を解決することが必要不可欠である。本研究では、高い変換率を有する太陽電池を用いた太陽光発電の余剰電力を用いて水を分解して水素を生成し、その水素を天然由来の分子（キャリア分子）への水素添加の形で蓄え、必要に応じて添加した水素を取り出し発電するシステムの実現により上記問題の解決を目指している。本研究におけるシステムが実現すれば、再生可能エネルギーを基幹とした、一般社会での実用が可能な、安全かつ安定なエネルギー供給システム構築、さらには水素社会の構築が可能となる。

研究成果の概要（英文）：By using a solar cell to decompose water with high efficiency and adding the hydrogen produced there to a naturally-occurring hydrogen carrier molecule, the surplus energy of photovoltaic power generation is stored in the form of a safe molecule, We aimed to construct an energy circulation system that uses energy in the form of extracting hydrogen from its molecule. Specifically, 1) Development of a water splitting device using a carrier-selective silicon solar cell that decomposes water at low cost and high efficiency, 2) Addition of hydrogen obtained by water splitting by a solar cell to a hydrogen carrier, and a search for a polysilane-supported metal catalyst that takes out hydrogen from a hydrogen-added hydrogen carrier molecule, and 3) a naturally-derived molecule that has a low environmental load as a carrier molecule.

研究分野：エネルギー変換

キーワード：太陽電池 水素貯蔵 触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、温暖化に伴う異常気象による災害が世界中において引き起こされている。この問題を回避するための脱炭素社会を実現するには、現在の化石燃料を用いた発電量を減らし、より多くの再生可能エネルギーを基幹電力として使用することが必要である。現在、再生可能エネルギーの多くが、太陽光発電や風力発電などにより得られている。特に太陽電池を用いた発電量が世界中で近年急速に増加している。その理由は、結晶シリコン太陽電池の発電効率が向上するとともに製造コストが大幅に低減され、いわゆる発電コストが著しく低下したことにある。その一方で、先の課題を解決するには、太陽光発電の大量導入に伴い深刻化している電力供給の不安定性の問題を解決することが以前にも増して要求されている。この問題が解決されない限り、飛躍的に再生可能エネルギー量を増加させることが難しい状況にある。

上記エネルギー供給の不安定性の問題を回避する方法の一つとして、太陽光発電システムで得られる昼間の余剰電力を用いて水を分解して水素を生成し、その水素を貯蔵し、必要に応じてその水素を発電に使用するシステムが考えられる。しかし、安全の観点において、水素自体はその取り扱いや保管が困難であり、そのことが大量普及の妨げとなっている。

2. 研究の目的

本研究では、上記課題を解決することを目的に、高い変換効率を有する太陽電池を用いた太陽光発電の余剰電力を用いて水を分解して水素を生成し、その水素を天然由来の分子(水素キャリア分子)への水素添加の形で蓄え、必要に応じて水素キャリア分子に添加した水素を取り出し発電するシステムの実現を目指している。具体的には、

- 1) 低コストで高効率に水を分解するキャリア選択型シリコン太陽電池を基本構造とした水分分解デバイスの開発、
 - 2) 太陽電池による水分分解で得られた水素の水素キャリアへの付加、および水素が付加された水素キャリア分子から水素を取り出すポリシラン担持金属触媒の探索、
 - 3) キャリア分子として、環境負荷の少ない天然由来分子の探索、特に、最終目的として、キャリア分子としてグルコースの可能性の検討、
- を行ってきた。すなわち、再生可能エネルギーを基幹とした、一般社会での実用が可能な、安全かつ安定なエネルギー供給システム構築の可能性を探ることを目的としてきた。

3. 研究の方法

(1) 水素貯蔵および取り出し

自然界においては、太陽エネルギーを光合成により分子の形で極めて効率的に保存するシステムが構築されている。具体的には、クロロフィル2量体を反応中心とした電子の光励起を発端に水を分解し、そこで得られた水素をユビキノンのケト基に添加して水酸基として保存している。その後、細胞膜の別の個所にそれら分子は移送され、そこで、水素の放出後、すなわち、エネルギーを消費後に再びユビキノンとして元の反応中心に戻されるエネルギーサイクルが確立されている。これは、地球上で最も進化した太陽エネルギー利用システムである。そこで、本光合成プロセスを参考に、本研究では、太陽からの光エネルギーを環境に対して負荷の少ない天然化合物由来分子へ水素を着脱する反応を利用し、水素を貯蔵する技術の実現を目指した。具体的には、ポリシランにAgやPtなどの金属を担持したポリシラン金属触媒を用いて、分子への水素の着脱を目指した。ここでは、特に、金属種や保持材料が水素貯蔵の目的に対してどのような影響を与えるかを調べた。

(2) 分解に適した太陽電池

太陽電池を直接利用して水を分解する目的では、より高い電圧を生じる太陽電池を実現することが望ましい。しかし、現在の社会で広く用いられている結晶シリコン太陽電池の多くでは、一つの太陽電池で0.7V以下の電圧しか得られない。その一方で、太陽電池を直接利用して水を

分解する目的では、より高い電圧を生じる太陽電池を実現することが望ましい。本研究では、水分分解用の太陽電池として、キャリア選択型太陽電池を選択し、その選択電極として特に酸化チタンを電子用電極として用いることを検討した(図1)。これは、酸化チタンは光触媒においても、水分分解用の触媒として長年検討が進められていることにある。すなわち、太陽電池を用いて高い効率で電子を酸化チタンに供給することにより、単に太陽電池の電力を用いて水を分解するだけではなく、その触媒効果により、太陽電池が高い効率で直接水を分解することが期待される。

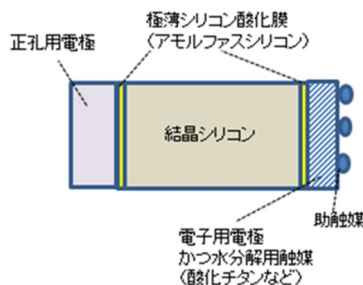


図1 キャリア選択型太陽電池を基本とする水分分解デバイス

4. 研究成果

(1) 水素添加用触媒探索

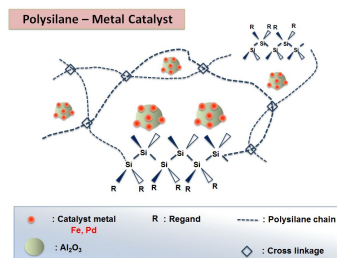


図2 ポリシラン金属触媒

光合成初期過程は、太陽光という物理エネルギーを酸化・還元電位という化学エネルギーに変換して化学物質に蓄える。水素を水素キャリア分子に添加する反応中心として、ここでは、ポリシランに Pt などの貴金属や Fe などの卑金属を担持したポリシラン金属触媒(図2)を使用した。

これまでの研究において、メチルキノン(トルキノン)により発電が可能である結果を示してきた。加えて、発電後の水溶液からは酸化体であるトルキノンも検出された。そこでトルキノンにポリシランパラジウムを用いて水素添加を行い、生じたメチルヒドロキノンを燃料電池に流す定常的なループ実験を行った。しかし、長時間の運転において、トルキノンの水溶液により過還元が起こり、キノンの基礎骨格が壊れる結果となった。そこで、本研究では、パラジウム金属以外の過還元が起き

ない適度な還元力のある触媒を探索した。

パラジウム以外のポリシラン金属触媒を用いた水溶液中の還元実験

水素キャリア分子としてトルキノン/メチルヒドロキノンを選択し、それら分子への水素添加を以下に示す触媒を用いて行った。加えて、担持材の還元反応への影響を調べるため、標準のポリシラン-アルミナに加えて、シリカなどいくつかの異なる担持材との組み合わせも評価した。具体的には Pd/アルミナ、Pt/(ポリシラン-アルミナ)、Cu/(ポリシラン-アルミナ)、Ag/(ポリシラン-アルミナ)、Ru/(ポリシラン-アルミナ)、Rh/(ポリシラン-アルミナ)、Fe/(ポリシラン-アルミナ)、Fe/アルミナ、Fe/シリカ、Mo-Ag/(PDMSi-アルミナ)、Ni/(PDMSi-アルミナ)の触媒を用いた。

還元条件：試料：トルキノン、触媒：ポリシラン金属 (金属 = Pt, Cu, Ag, Ru, Rh, Fe, Mo/Ag, Ni) 溶媒：H₂O、濃度：0.05mol/ml、溶液流速：0.2ml/min、水素：5.6ml/mi、

実験条件ならびに実験結果を以下の表1にまとめた。

表1 実験条件ならびに実験結果

カラム触媒	温度	カラム (連)	面積比(%)		
			トルキノン	中間生成物	メチルヒドロキノン
Pd/アルミナ	常温	1	6.7	81.8	11.5
Pt/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	7.9	13.1	79.0
Cu/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	81.8	3.6	14.6
Ag/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	99.3	-	0.7
Ru/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	31.1	5.0	63.9
Rh/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	3.5	95.2	1.3
Fe/(ポリシラン-アルミナ)	常温	1	63.7	-	36.3
		2	32.7	-	67.3
	55	1	54.7	-	45.3
		2	17.8	-	82.2
Fe/アルミナ	常温	1	53.2	22.5	24.3
Fe/シリカ	常温	1	60.2	2.9	36.9
Mo-Ag/(PDMSi-アルミナ)	常温	1	96.5	-	3.5
Ni/(PDMSi-アルミナ)	常温	1	20.9	-	79.1
	55	1	31.1	-	68.9

トルキノン + 中間生成物 + メチルヒドロキノン = 100 として算出

実験の結果、Pt, Cu, Ru, Rh を触媒金属として使用した場合は、過還元が生じ分子の骨格が分解された。一方、Ru 触媒の場合には、還元効率は低いが、中間生成物の比率は低い結果が得られた。ポリシラン/Fe, Ni は中間生成物がなく、すなわち過還元が抑制され、かつ還元率も高い結果が得られた。Fe を担持した触媒においては、担持材が還元反応に影響を与える結果が得られた。具体的には、ポリシランがないアルミナ、あるいはシリカを用いた実験では、還元時に中間生成物が生じる、すなわち過還元が生じる結果となった。この結果から、金属を担持しているポリシランが過還元抑制に良好な影響を与えている事が示された。

(2) 水素キャリア分子の探索

触媒探索と並行して、水素を添加する水素キャリア分子の探索を行った。ここでは、水素を添加する分子として水溶性や安全性の観点から以下の分子を選定し実験を行なった。

・アセチルアセトン

アセチルアセトン水素キャリアとした実験を先に示した装置を用いて行った。実験条件は以下である。

還元条件

試料：アセチルアセトン、触媒：ポリシラン/Pd、溶媒：H₂O、濃度：0.05mol/l

溶液流速：0.2ml/min、水素：5.6ml/min

表2．実験条件

	水素添加量 (SCCM)	アセチルアセトン 水溶液濃度 (mol/L)	アセチルアセトン水 溶液への添加
実験 1	5.6	0.05	なし
実験 2	5.6	0.15	なし
実験 3	1.0	0.15	なし
実験 4	5.6	0.05	塩酸 1
実験 5	5.6	0.05	アンモニア
実験 6	5.6	0.05	塩酸 2
実験 7	5.6	9.8 (溶媒なし)	なし
実験 8	5.6	9.8 (溶媒なし)	ジエチルアミン

塩酸 1 35-37%塩酸水溶液を 0.05mol/L アセチルアセトン水溶液 5 mL にパスツールで 1 滴加えた。

アンモニア 0.01mol/Lアンモニア水溶液を 0.05mol/L アセチルアセトン水溶液 5 mL にパスツールで 1 滴加えた。これを送液前に 1×10^{-2} mol/L アンモニア水溶液を少しの間還元装置に送液し、装置内をアルカリ性にした。

塩酸 2 35-37%塩酸水溶液を 0.05mol/L アセチルアセトン水溶液 5 mL にパスツールで 1 滴加えた。これを送液前に 1×10^{-2} mol/L 塩酸水溶液を少しの間還元装置に送液し、装置内を酸性にした。

9.8 (溶媒なし) 水で希釈をせずにアセチルアセトンそのまま用いた。

ジエチルアミン ジメチルアミンをアセチルアセトン 5mL に一滴加えた。

アルカリ下ではアセチルアセトンが中性時と比較して 3 倍以上水素化でき、約 20%程度還元される結果が得られた。しかし、酸下条件下では還元がない場合と同等、あるいは、低下する結果となった。酸下条件でなぜ還元率が上昇しないかは現在のところ不明であるが、アルカリ条件下では OH⁻とポリシランが何かしら作用している可能性がある。アセチルアセトンのエノール形が多く存在する溶媒なしの状態での還元実験を行ったが、還元反応は生じない結果となった。

以上の結果から、今回の実験系においてアセチルアセトンの還元が可能であることが示された。ただし、還元効率はずしも高くない結果となった。水素貯蔵分子として使用するには、還元率が低い理由を明らかにし、その課題を解決することが必要である。

・グルコノラクトン

さらに、これまでの実験で水素添加 (還元) ができなかったグルコノラクトン (還元体はグルコース) に対し、これまでに最も効率が高い結果が得られているポリシラン/Pd 触媒を用いて、さらにマイクロバブルによる効果を期待した水素導入実験を行った。しかし、今回の実験条件においても、グルコノラクトンに対する、本触媒及びマイクロバブルの水素添加への効果は得られなかった。

(3) 水素取り出し用分子探索と発電実験

・L-アスコルビン酸

水素を取り出す分子としては、水溶性の観点から L-アスコルビン酸を選定した。ここで、燃料電池としては、サイズ 4cm²、触媒はアノードに PtRu/C、カソードに Pt/C、電解液は NR212、酸化剤は空気(0.2ml/min.)を用いた。負荷をかけるために 100mV 以上で駆動するモーターでプロペラを回転できるシステムを使用した。その結果、燃料電池より電気が得られ、当該分子から水素が取り出された。しかし、燃料電池に注入したアスコルビン酸の一部しか燃料として使われないこと、未使用のアスコルビン酸が還元装置 (還元触媒) に入ると過還元が起こり、循環不能なグルコノラクトンになることなどの課題が示された。

・2-メチル-*p*-ベンゾキノン

次に、上記と同様に低毒性と水溶性の観点から 2-メチル-*p*-ベンゾキノンを選定し、同様な実験を行った。メチルヒドロキノン水溶液濃度の濃度が 0.005mol/l から 0.025mol/l に上昇するに従い燃料電池の出力電圧が上昇した。しかし、負荷がかかると電力が維持できない結果となった。溶媒に水を使用した場合には、トルエン エタノール溶媒の場合と異なり、先のアスコルビン酸と同様過還元が生じ、おそらく芳香環まで還元されたと考えられる。以上のように、ベンゾキノン系分子に水素添加しキノン分子を生成し、燃料電池を用いて常温・常圧でその水素を取り出し発電するシステムの可能性を実証した。しかし、水溶液中での還元反応を抑制する触媒の探索、ならびに燃料電池において反応効率が高く安定性の高い触媒の探索が今後必要である。

・ソルビトール

最終的な目標の一つであるソルビトールを用いた実験を、先のループ実験で用いた燃料電池系を用いて行った。その結果、メチルヒドロキノンより高い電圧 (0.6V) が得られた。しかし、水溶液濃度が 0.5mol/l まで濃くなるとほとんど発電されなかった。適切な濃度のソルビトール水溶液は水素キャリアとして有効であることが確認された。しかし、発電後の水溶液からグルコース以外の不明な物質がガスクロマトグラフィーの分析により確認された。この不明な酸化物質の同定と同化合物の水素添加によりソルビトールができるか確認する必要がある。

(4) 水素発生用太陽電池

本酸化チタンを電子の取り出し電極として使用したキャリア選択型太陽電池においては、コンタクト抵抗が高く、変換効率が低い結果となった。すなわち、光吸収により発生した電子を外部に取り出す効率が悪い結果となった。この問題を解決するために、界面近傍のバンド構造をX線を用いた光電子分光法により決定し、高いコンタクト抵抗の理由を調べた。得られた結果をもとに、決定したバンド構造を図3に示す。図に示すように、結晶シリコンとシリコン酸化膜の界面にエネルギー障壁が存在する。これは、酸化チタンの仕事関数と、シリコン結晶のフェルミエネルギーの違いにより、シリコン結晶の界面近傍に反転層が形成されていることを意味する。酸化チタンの仕事関数は、本材料の膜の特性と大きく関係しており、水分解の触媒効果を考えるとき、単に本材料の堆積条件などを変えることにより仕事関数を制御し、界面近傍のエネルギー障壁を低下させることでは本質的な解決手段とはならない。そこで、仕事関数は同じで、コンタクト抵抗を低下させるために、界面近傍のシリコン結晶表面に不純物をドーピングすることを行った。これにより、表面近傍のシリコン結晶の抵抗が低下し、表面電位が変化している領域(エネルギー障壁の領域)の厚さが薄くなる。その結果、本障壁をトンネル効果などで効率的にキャリアが輸送されることが期待される。コンタクト抵抗を測定した結果、界面近傍への不純物ドーピングによりコンタクト抵抗が大幅に低減し、より高い性能が期待できる結果となった。

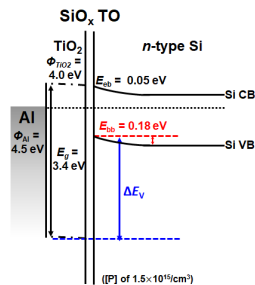


図3 バンド構造

その結果、本障壁をトンネル効果などで効率的にキャリアが輸送されることが期待される。コンタクト抵抗を測定した結果、界面近傍への不純物ドーピングによりコンタクト抵抗が大幅に低減し、より高い性能が期待できる結果となった。

5. まとめ

植物の光合成初期過程では、太陽エネルギーによる水分解で得られるプロトンと電子を、ベンゾキノン骨格をもつプラストキノンの二つのケト基に添加し (C=O → C-O-H) エネルギーを貯蔵している。そこで、本研究では、これを模した人工的なシステムの構築を目指した。水素添加および離脱に関しては、水素添加 発電のループ実験をポリシラン/Fe, Ni触媒を用いて行い、貴金属触媒を用いたループ実験で生じた過還元は起きないことを示した。アセチルアセトンへの水素添加実験を行った結果、アルカリ下ではアセチルアセトンが酸性雰囲気よりも3倍以上水素化でき、約20%程度の量が還元できた。一方、太陽電池に関しては、高い電圧が期待できるシリコン結晶を用いたキャリア選択型を選定して実験を行った。酸化チタン電極近傍のシリコン表面にドーピングすることにより、コンタクト抵抗が低減した。その結果、良好な特性を有する薄い酸化膜あるいはアモルファスシリコンをパッシベーション膜ならびにキャリア輸送膜を利用した構造を実現し解放電圧として 0.7V 以上の値を得た。これにより、本太陽電池を2個直列に接続することにより、水の電気分解に必要な1.23V 以上の値が容易に得られた。

6. 今後の展望

効率的な水素生成を目的とした太陽電池に関しては、キャリア選択に最適な仕事関数を有し、かつ触媒効果の高い電極材料の探索を継続して進めることが重要である。一方、水素添加および離脱に使用する水素キャリア分子に関しては、その分子の探索を進めるとともに、ソルビトールを用いた場合に水溶液濃度が一定濃度を超えるとほとんど発電されなかった理由を調べる必要がある。触媒に関しては、酸化と還元の両方に効果がある Au の触媒を用いて、水素添加、水素取り出しが可能かを検証することも一つのアプローチである。同時に、システムコストの観点から、また過還元抑制の観点からも、卑金属系触媒の還元特性を詳細に調べることが重要である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高田 俊和 (Takada Toshikazu) (20500458)	明治大学・研究・知財戦略機構(生田)・研究推進員(共同研究員) (32682)	
研究分担者	町田 英明 (Machida Hideaki) (30535670)	気相成長株式会社(CVD研究部及び合成研究部)・代表取締役社長・その他 (92627)	