

水水溶液における発電と蓄電の提案

水水溶液の水素と酸素への分離技術の確立は、水水溶液の分離と燃料電池における発電と蓄電を提案したい。

北陸先端科学技術大学院大学との産学官連携を基盤とした、製品開発と製品化を、アウトソーシングにおいて模索し、事業化を提案したい。

企業連携における可能性など、ベンチャーとしての企業設立と環境整備を実現したい。

(下記は特許情報を参照)

自己 HP <https://creww.me/ja/startup/utqzp4w53>

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は、環境に優しいモノづくりを実現するために、太陽光エネルギーで水から生成した水素 (ソーラー水素) と工場などから排出される CO₂ を利用して、プラスチック原料などの基幹化学品 (C₂~C₄ オレフィン^{※1}) 製造プロセスを実現するための基盤技術開発^{※2}に取り組んでいます (図 1)。

今般、NEDO と人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPCHEM) ^{※3} は、国立大学法人信州大学、国立大学法人山口大学、国立大学法人東京大学、国立研究開発法人産業技術総合研究所と共同で、世界で初めて 100% に近い量子収率 (光子の利用効率) ^{※4} で水を水素と酸素に分解する粉末状の半導体光触媒を開発しました。

ソーラー水素の実用化には、製造コストを大幅に下げる必要がありますが、そのためには太陽光エネルギーの変換効率を向上させる必要があります。変換効率向上には、光触媒による水分解において応答する光の波長範囲を広げることと、各波長における量子収率を高めることの二つの要素を改善する必要があります。前者は用いる光触媒材料のバンドギャップ^{※5} で決まり、後者はその調製法や助触媒^{※6} との組み合わせで決まります。本研究では後者に焦点を絞り、理論上最大となる 100% に近い量子収率での水分解を達成しました。

代表的な酸化物光触媒である SrTiO₃ (Al ドープ) を用い、フラックス法^{※7} により粒子形状を制御し、粒子の特定の結晶表面に水素生成助触媒と酸素生成助触媒を選択的に導入しました。その構造では光により励起された電子と正孔がそれぞれの助

触媒に選択的に移動するため、従来の光触媒で量子収率低下の原因となっていた電子と正孔の再結合などがほぼ完全に抑えられ、吸収した光のほぼ全てが水分解反応に利用できることを明らかにしました。

今回用いた光触媒では紫外光しか吸収しないため、よりバンドギャップの小さな可視領域の波長の光を吸収する光触媒に応用し、高い量子収率で変換していく必要があります。今回の研究で見出した触媒構造制御と機能化の手法を光触媒開発に応用することにより、太陽光エネルギー変換効率の向上が期待できます。

なお本研究成果は、2020年5月27日（英国時間）に英国科学誌「Nature」オンライン速報版^{*8}に掲載されました。詳細については、以下のWebサイトをご参照ください。

- [Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity](#)
- 微粒子光触媒を用いる水の完全分解(水素と酸素が2:1の化学量論比で発生)は、大規模かつ経済的に実現可能な太陽光水素製造を達成する手段となり得る。高い太陽エネルギー変換効率を得るには、光触媒反応の量子効率を広い波長範囲にわたって増大させなければならず、狭バンドギャップ半導体を設計する必要がある。しかし、既存の光触媒を用いた完全水分解に関する量子効率は、通常10%未満である。そのため、大きなエネルギー蓄積型反応である水の完全分解において、微粒子光触媒によって100%の量子効率が可能になるかどうかは、分かっていなかった。今回我々は、修飾したアルミニウムドープチタン酸ストロンチウム($\text{SrTiO}_3:\text{Al}$)光触媒を用いて、350~360nmの波長において最高96%の外部量子効率(ほぼ100%の内部量子効率に相当する)での完全水分解を実証する。内部電場を用いた異方的な電荷輸送で半導体粒子の異なる結晶表面上に水素発生反应用助触媒 $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ と酸素発生反应用助触媒 CoOOH を選択的に光析出させることによって、水素発生反応と酸素発生反応を別々に促進させることができた。これによって、逆反応を起こさせずに多段階の連続的な順方向電荷移動が可能になり、完全水分解の量子効率の上限に達することができた。今回の研究は、微粒子触媒上での電荷再結合損失のない完全水分解の実現可能性を実証するとともに、高効率水分解に理想的な助触媒/光触媒構造設計のための指針を提示するものである。Copyright Nature Japan KK 2020

北海道大学(北大)は、古くから知られるセラミックスである窒化チタン(TiN)のナノ微粒子膜が、室温で優れた水素透過性を持つことを発見したと発表した。

同成果は、北海道大学大学院工学研究院の青木芳尚 准教授らの研究グループによるもの。詳細は英国の学術誌「Nature Energy」に掲載された。

水素は医薬品やさまざまな化学製品の原料として利用されるだけでなく、近年では燃料電池のクリーンエネルギー源として注目されている。通常、水素は水の電気分解や天然ガスの改質などによって生成されるが、その過程で生じるプロセスガスには水素の他にもさまざまな成分が含まれてしまっており、プロセスガスから水素のみを選択的に分離することが必要となる。

水素を分離する最も簡単かつ効率よい方法は、水素のみを選択透過する固体膜を用いる方法だ。ニッケル、チタン、ニオブやバナジウムなどの合金は、水素を大量に吸収する性質をもっているため、これらの膜の片面に水素を含んだ高压プロセスガスを充たし、反対側の面の圧力を下げると水素を分離することができる。

一方で、水素がこれらの合金を透過すると金属原子間の結合を切断してしまうため、いわゆる「水素脆化」により合金が腐食し、選択透過膜として長時間の使用はできない。金属材料の中で唯一、パラジウム合金は深刻な水素脆化を起こさないことが知られているが、パラジウムは希少金属であるため、大規模な応用や実用化は困難であった。これらのことから、金属の水素透過性に頼らない原理の水素透過膜材料が模索されていた。

今回の研究では、構造用セラミックス材料である窒化チタン(TiN)に着目。TiNの特徴として、TiN中の電子は一般的な金属酸化物に比べ高いエネルギー準位にある。したがって、水素が金属酸化物中に入ると、通常、より低い電子エネルギーをもつ金属酸化物へ水素から電子が移動することで、水素は電子を1つ失ってプロトン(H⁺)として安定化される。一方、水素がTiN中に入った場合には、より高い電子エネルギーを持つTiNから水素へ電子が移動し、電子を1つ獲得したヒドリドイオン(H⁻)として安定化すると予想される。

研究グループは、現在までに、TiN微粒子からなる緻密膜を厚さ200nmまで薄くすることに成功しており、厚さ5 μ mの銀パラジウム合金膜よりも、室温で50倍高い水素透過速度を実現することに成功した。

なお、研究チームは同成果によって、今後、各種化学プロセスにおける水素分離、特に光水分解や電気分解によって生成する水素と酸素の混合ガスから水素のみを常温分離することを可能とし、さらには家庭用や車載用の燃料電池への高純度水素分離供給を可能とすることが期待されるとしている。

これは、光触媒における水の水素と酸素への分離技術であり、太陽光を利用したものであるから、人工光における分離技術の確立は、水水溶液の利用におけるエネルギーを提案でき、これら技術基盤はその可能性を与えるものである。

一般社団法人 ふくい水素エネルギー協議会との協力など、事業環境を整備したい。石川サイエンスパークにおけるラボの借り入れとともに、事業化の可能性を模索したい。

可能性と課題

- ・ 理論上、これらは可能なゼロエミッションにおけるフリーエネルギーに近い新エネルギーの提案であり、現状可視光における水水溶液の分離技術を人工光において模索し、水水溶液を家庭における発電環境や自動車オートバイにおけるエネルギー源として提案できると考える。
- ・
- ・ これら分離気体を燃料電池に送付し、統一した発電と蓄電環境を開発したいと考える。
- ・ 現状の論文に記載される自然光から人工光における水水溶液の分離技術の確立と装置の開発は、実用に必要な水素量を製品化において求め、分離装置と燃料電池、蓄電池における統一した製品化を提案したいと考える。
- ・ 混合気体の分離技術は、分離気体を燃料電池へ送付し、その効率性を確保できるのであり、エネルギー効率の向上と蓄電環境の整備は、製品化の可能性を提案できる。