

光エネルギーを利用した 新規水素製造システム

神奈川大学 大学院理学研究科
理学専攻（化学領域）
教授 川本 達也

2021年12月7日

研究分野の背景

「水素エネルギー社会」実現への課題

1. 水素製造技術

「CO₂を排出しないグリーン水素」の製造

2. インフラ技術（貯蔵・運搬・供給）

3. 水素の利用

定置用燃料電池（設置性、経済性）

自動車等移動体（経済性、インフラ整備）

政府の補助

研究分野の背景(水素製造技術)

	実用化段階	安定性	環境性 (CO ₂ 排出)	経済性
副生水素	種類によるが既に導入されているものが多い。	本来の目的となる製品の生産量に左右される。	CO ₂ は排出されるが追加的な環境負荷は無い。	福次的に生産されるものを活用するため経済的。
化石燃料改質	既に導入されており実用化段階。	安定的かつ大規模に生産が可能。	CCS 等を用いない限り、CO ₂ が排出される。	技術的に確立しており、比較的安価に製造が可能。
水電解 (火力)	既に導入されており実用化段階。	安定的かつ大規模に生産が可能。	CCS 等を用いない限り、発電時にCO ₂ が排出される。	改質に比べると高コストだが比較的安価。
水電解 (再エネ)	技術的には確立。再エネ発電の低コスト化が課題。	再エネの種類によっては出力変動が存在。	CO ₂ は排出されない。	再エネ電力を活用するため一般的に高い。
バイオマス	技術的には確立しているが低コスト化が課題。	供給地が分散している。	CO ₂ 排出量はゼロとみなすことができる。	現段階ではコストは高い。
熱分解	研究開発段階 (一部実証も実施)。	安定的な供給が可能。	利用する熱を何から取るかによって異なる。	N.A
光触媒	基礎研究段階 (現在の変換効率は 0.5% 程度)。	気象条件に左右される。	CO ₂ は排出されない。	N.A

= グレー水素

= グレー水素

= グリーン水素

カーボンニュートラル
= ブルー水素

太陽熱なら
= グリーン水素

= グリーン水素

出典: 資源エネルギー庁

研究分野の背景

グリーン水素製造技術

研究開発段階

- 水電解（再エネ） ← コスト高、安定供給
- 熱分解 ← 安定供給（太陽熱）

基礎研究段階

- 光触媒 ← 光量（可視光）、分離技術、安定供給
- **本技術** ← 光量、安定供給

従来技術とその問題点

グリーン水素の製造方法（研究開発段階）には、再エネを利用した水の電気分解（P2G:Power to Gas）、太陽熱による水の分解があるが、

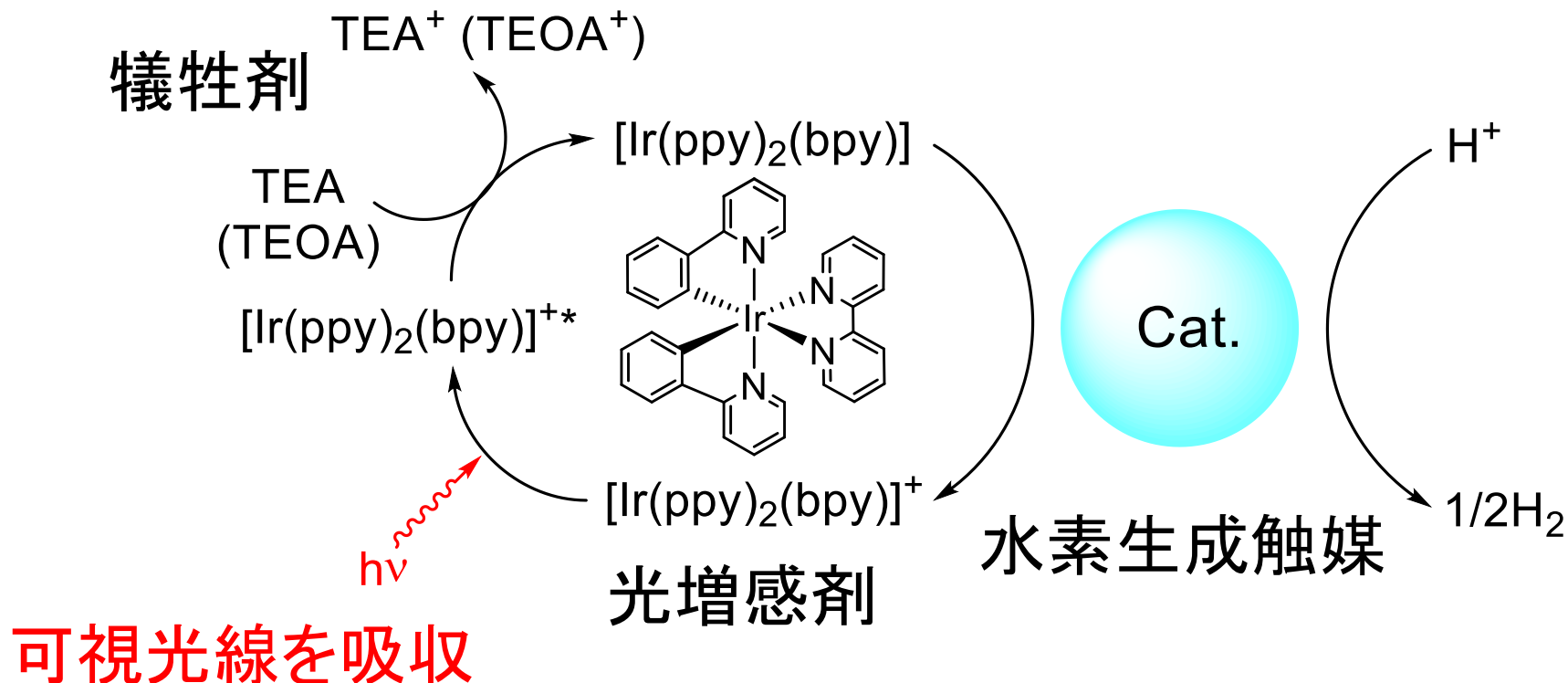
コスト高や安定供給

グリーン水素の製造方法（基礎研究段階）には、光触媒による水の分解があるが、

**利用できる太陽光の波長範囲（紫外線領域）
発生する水素と酸素の分離**

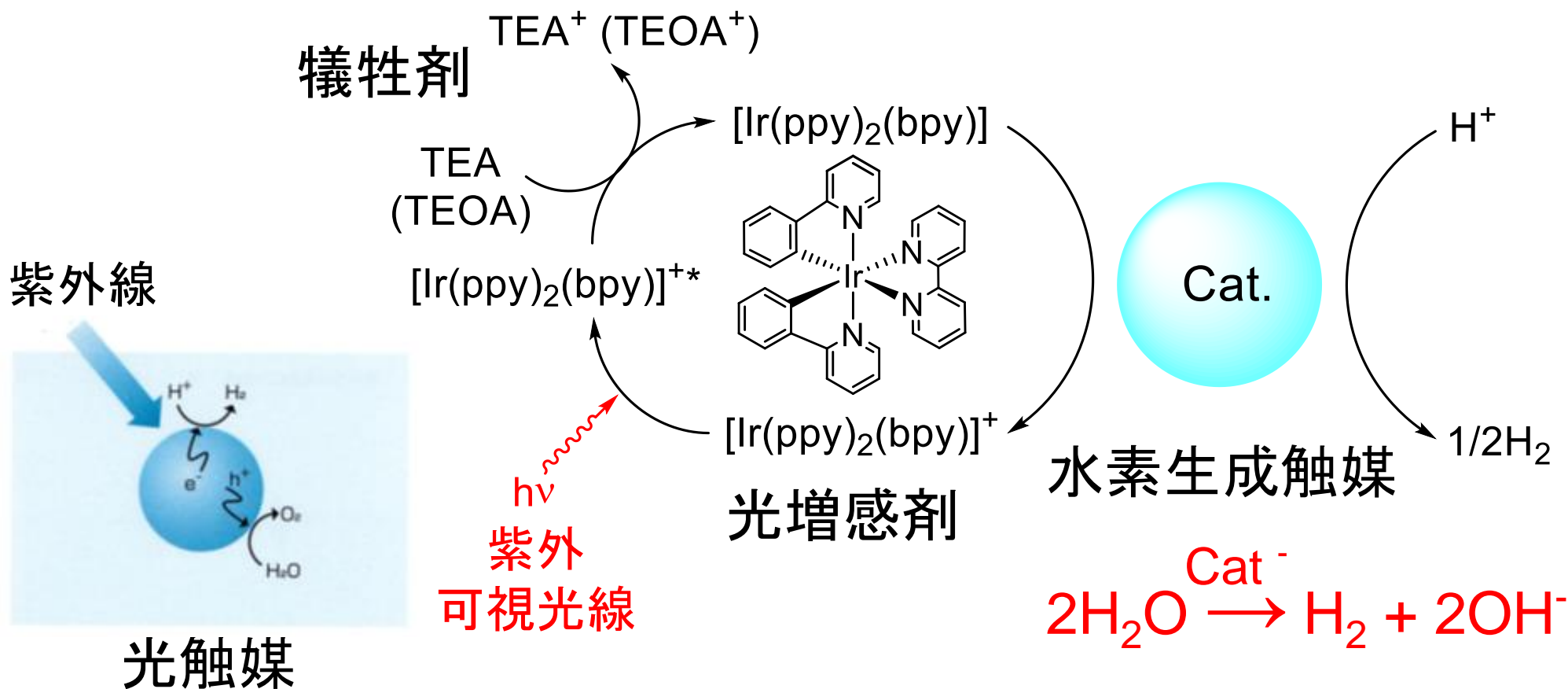
新技術の特徴・従来技術との比較

光触媒の課題である可視光線を利用できる



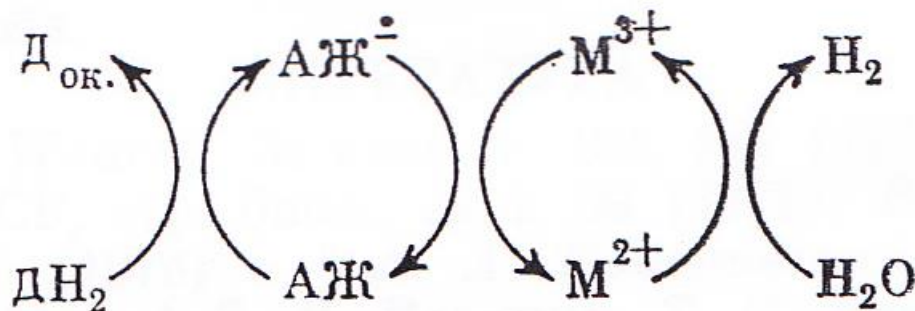
新技術の特徴・従来技術との比較

水素だけが製造されるため、分離を要しない

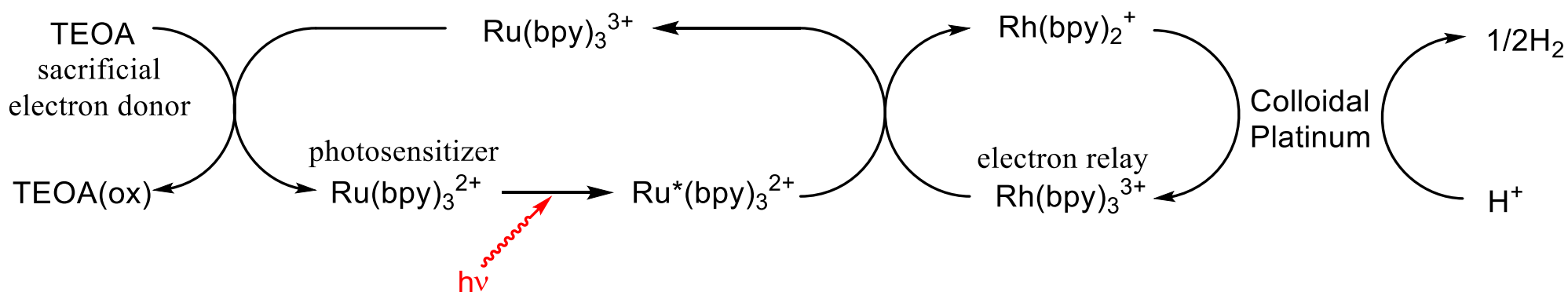


新水素製造技術

水素製造システム：犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、水素生成触媒



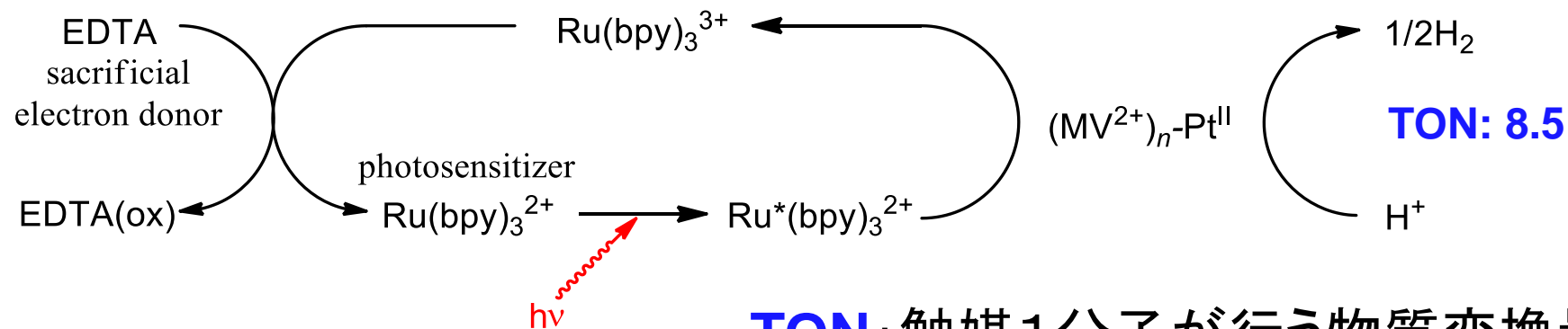
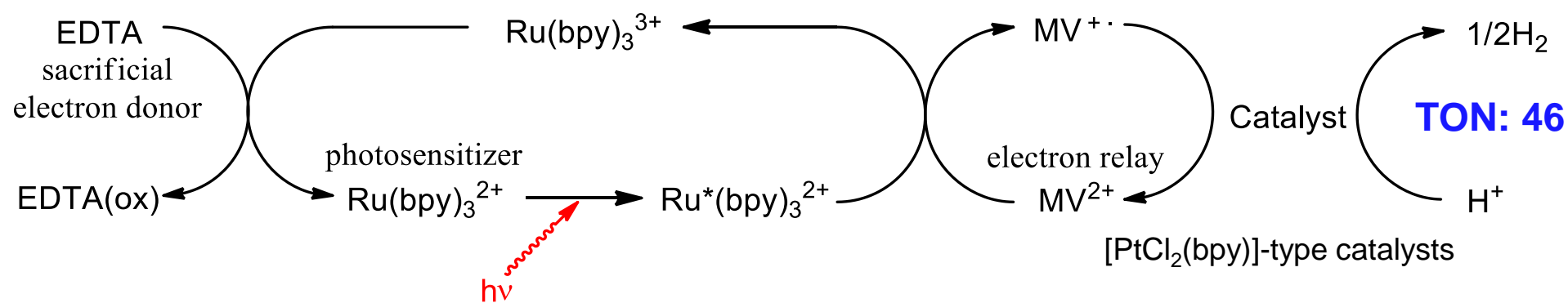
B. V. Koriakin, T. S. Dzhabiev, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1977**, 233, 620.



M. Kirch, J. -M. Lehn, J. -P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, 62, 1345.

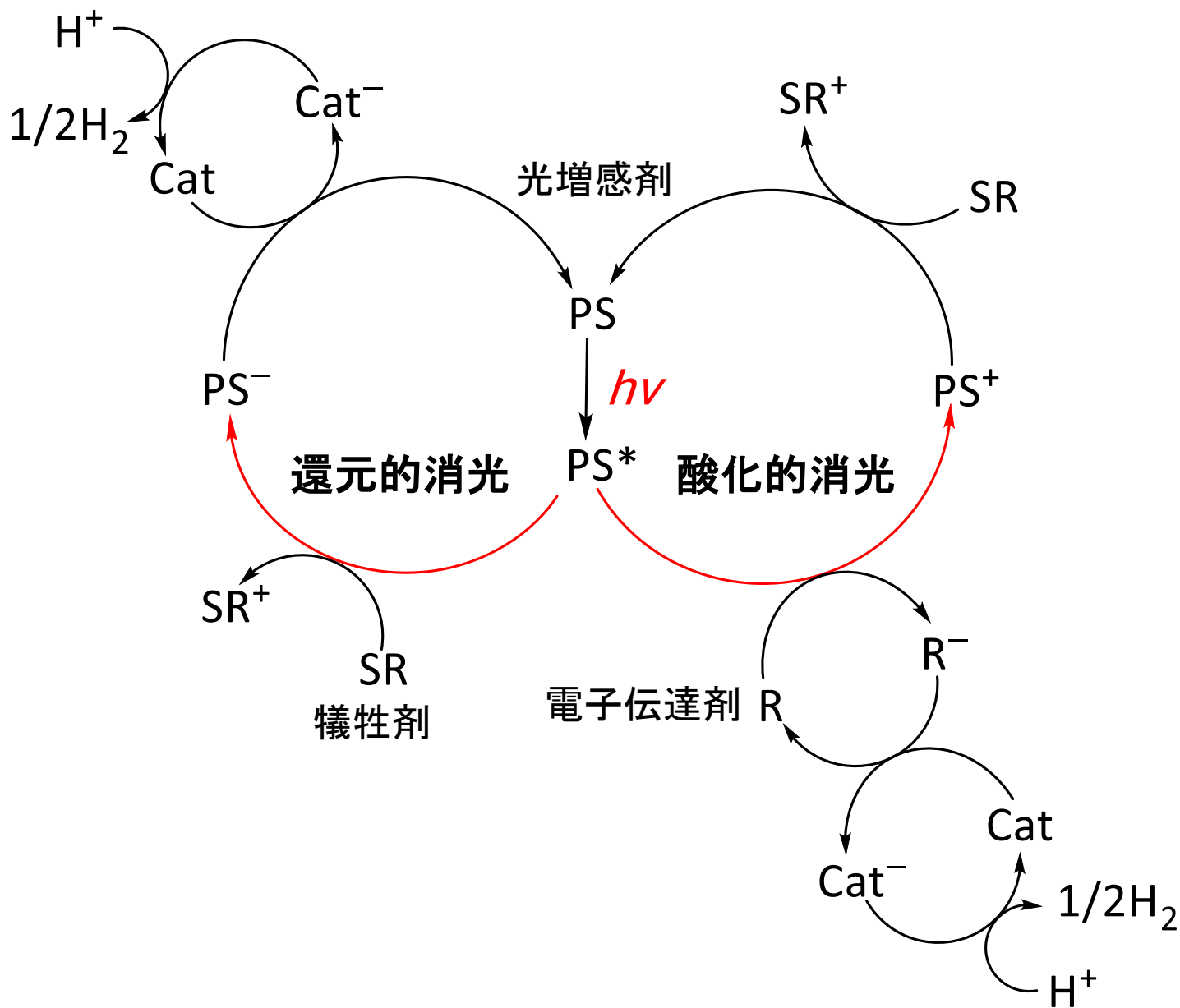
新水素製造技術

水素製造システム：犠牲剤、光増感剤、電子伝達剤、水素生成触媒



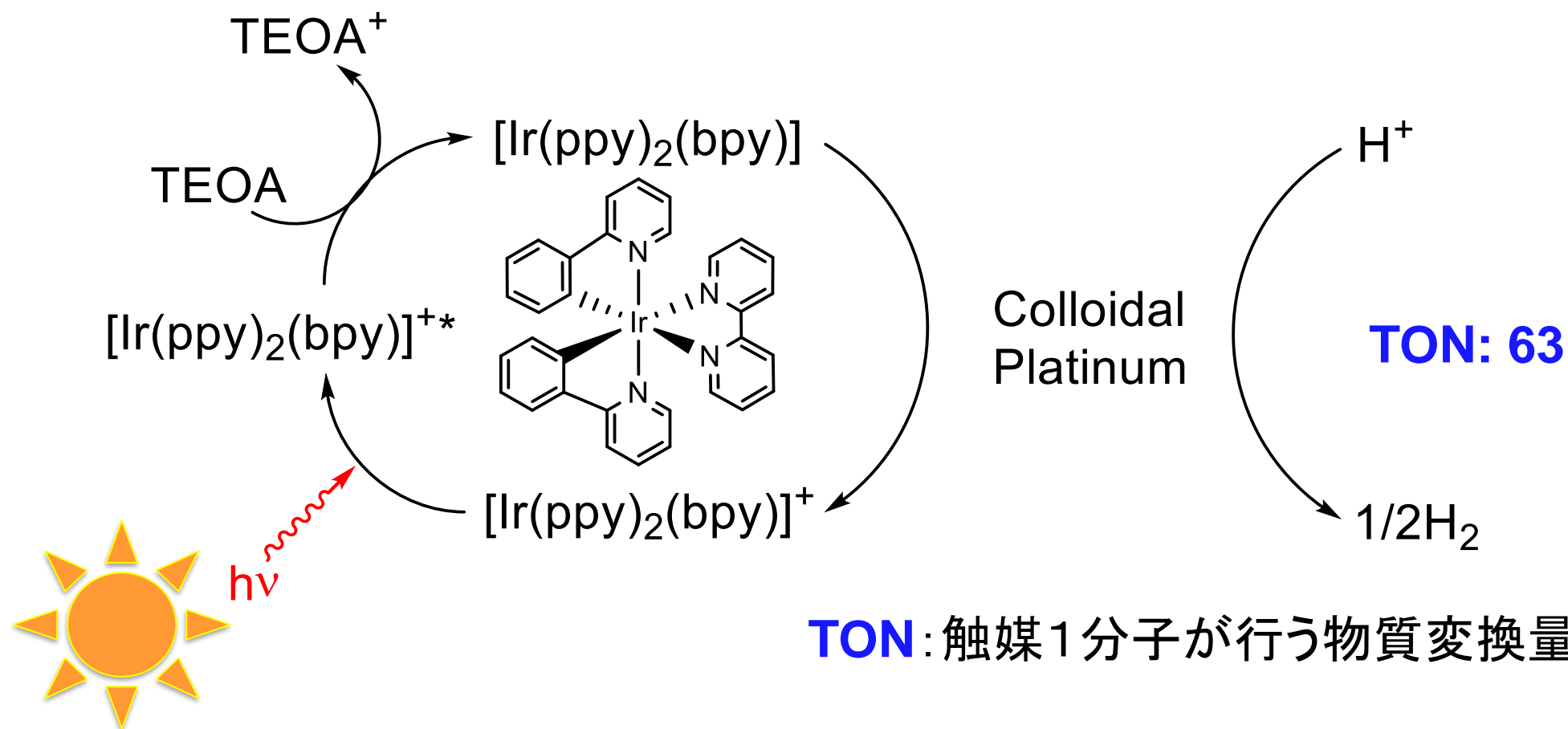
TON: 触媒1分子が行う物質変換量

新水素製造技術



新水素製造技術

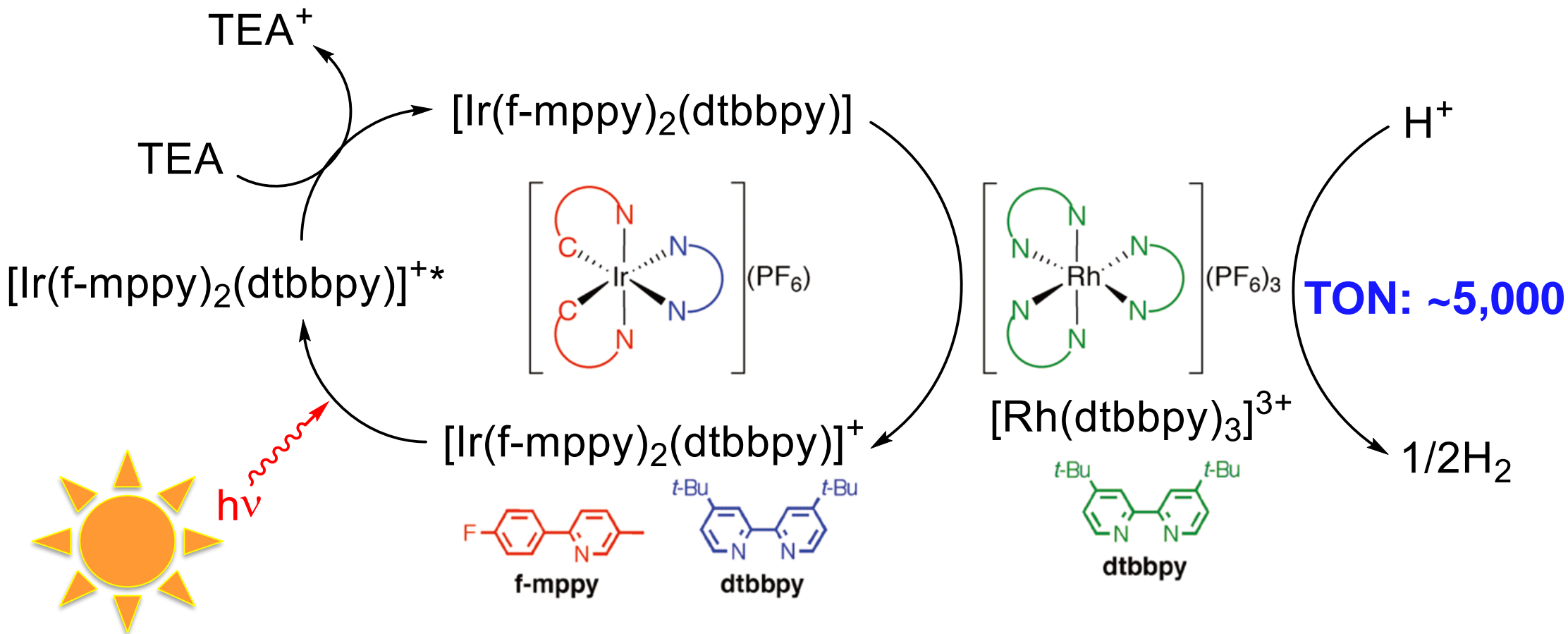
新水素製造システム：犠牲剤、光増感剤、
水素生成触媒



TON: 触媒1分子が行う物質変換量

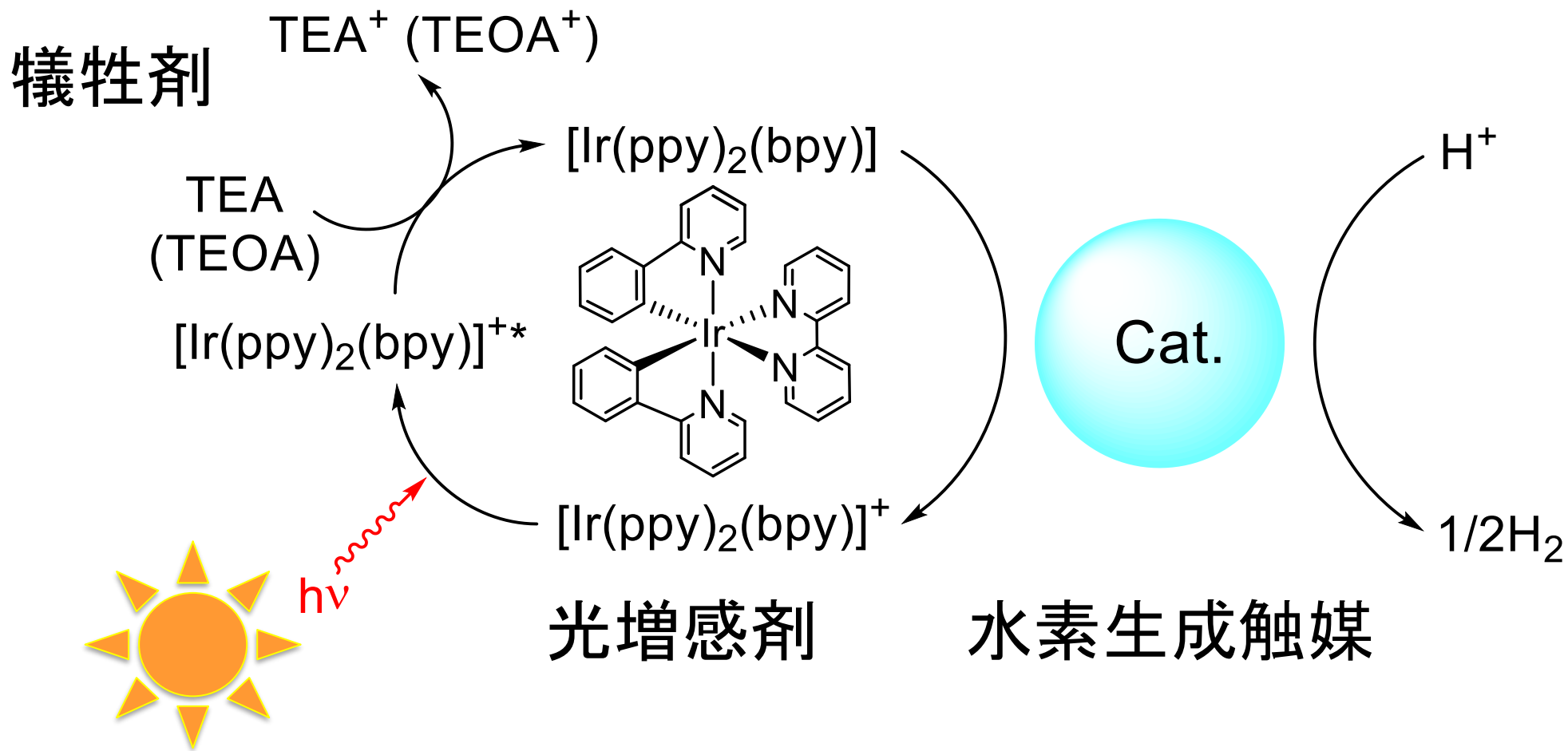
新水素製造技術

新水素製造システム：犠牲剤、光増感剤、
水素生成触媒

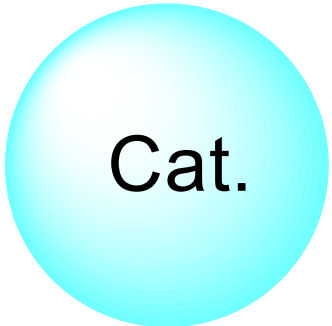


新水素製造技術

新水素製造システム：犠牲剤、光増感剤、
水素生成触媒

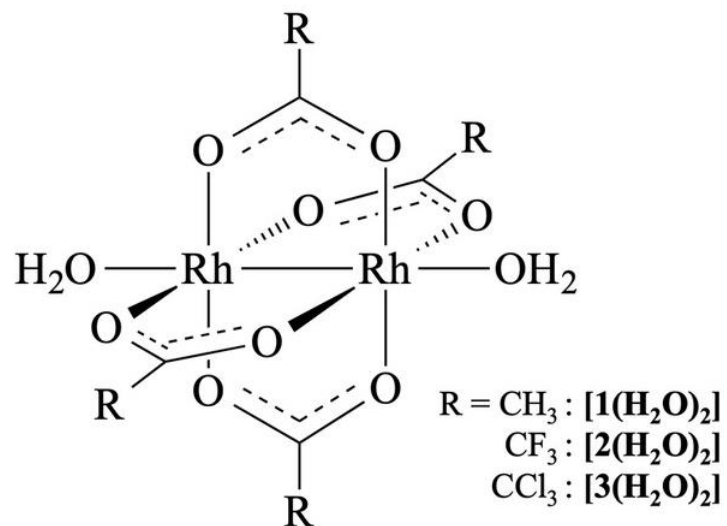


新水素製造技術

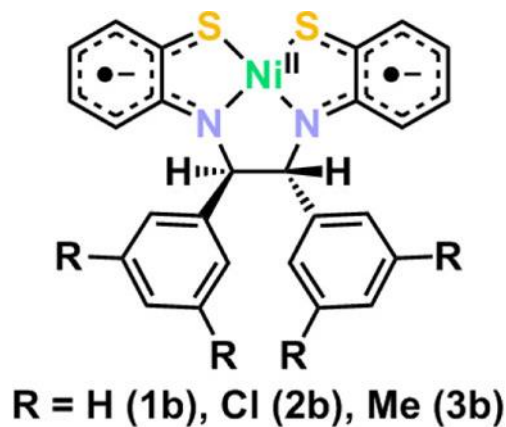


Cat. : 水素生成触媒

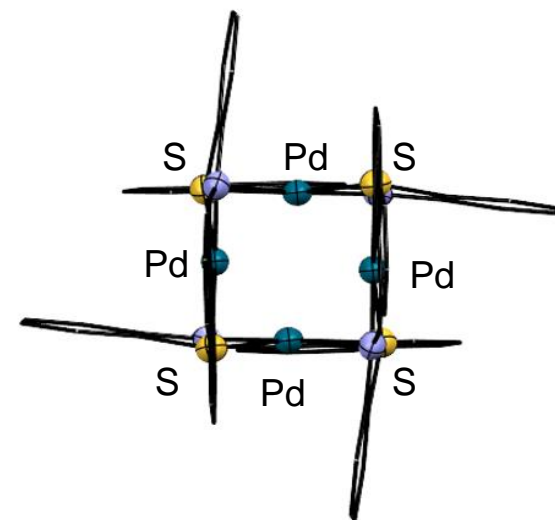
パドルホイール型
ロジウム錯体



ノンイノセント型
ニッケル錯体

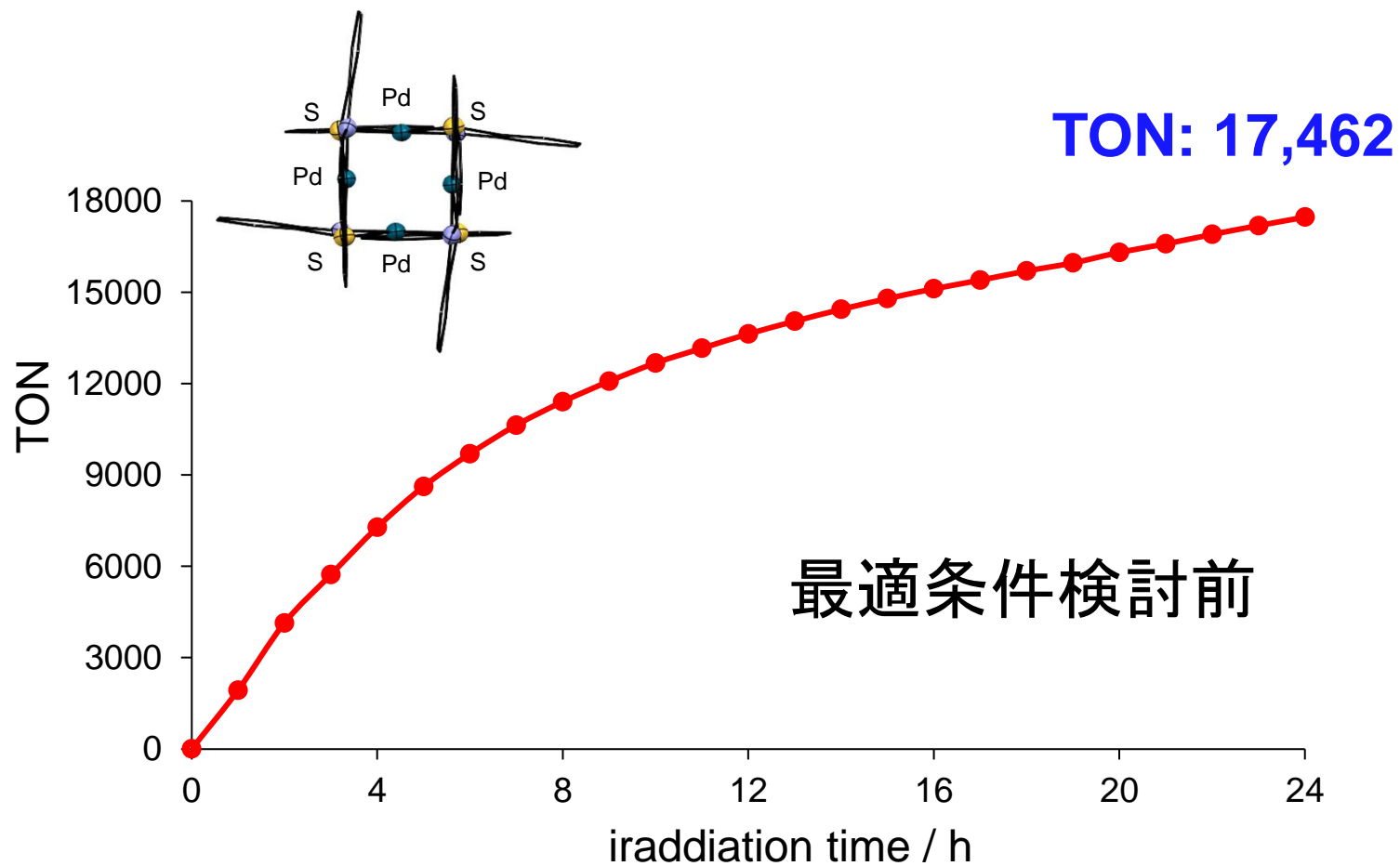
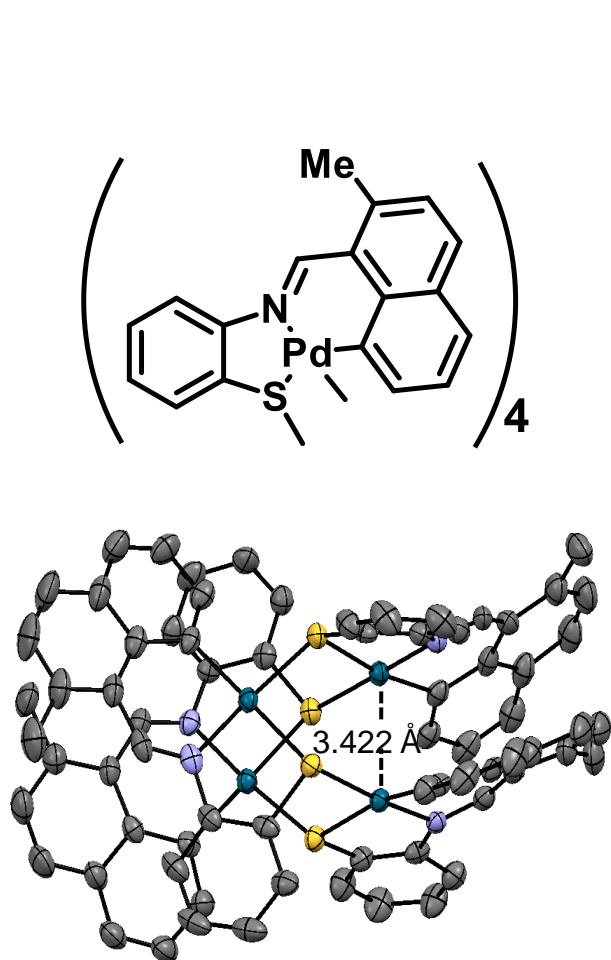


スクエア型
パラジウム錯体



新水素製造技術

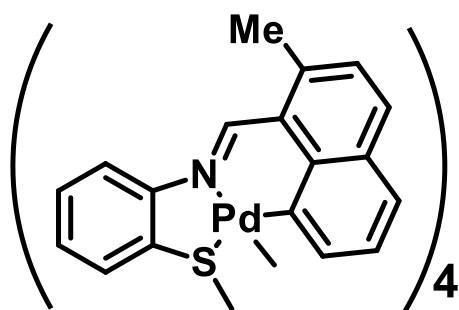
水素生成触媒：スクエア型パラジウム錯体



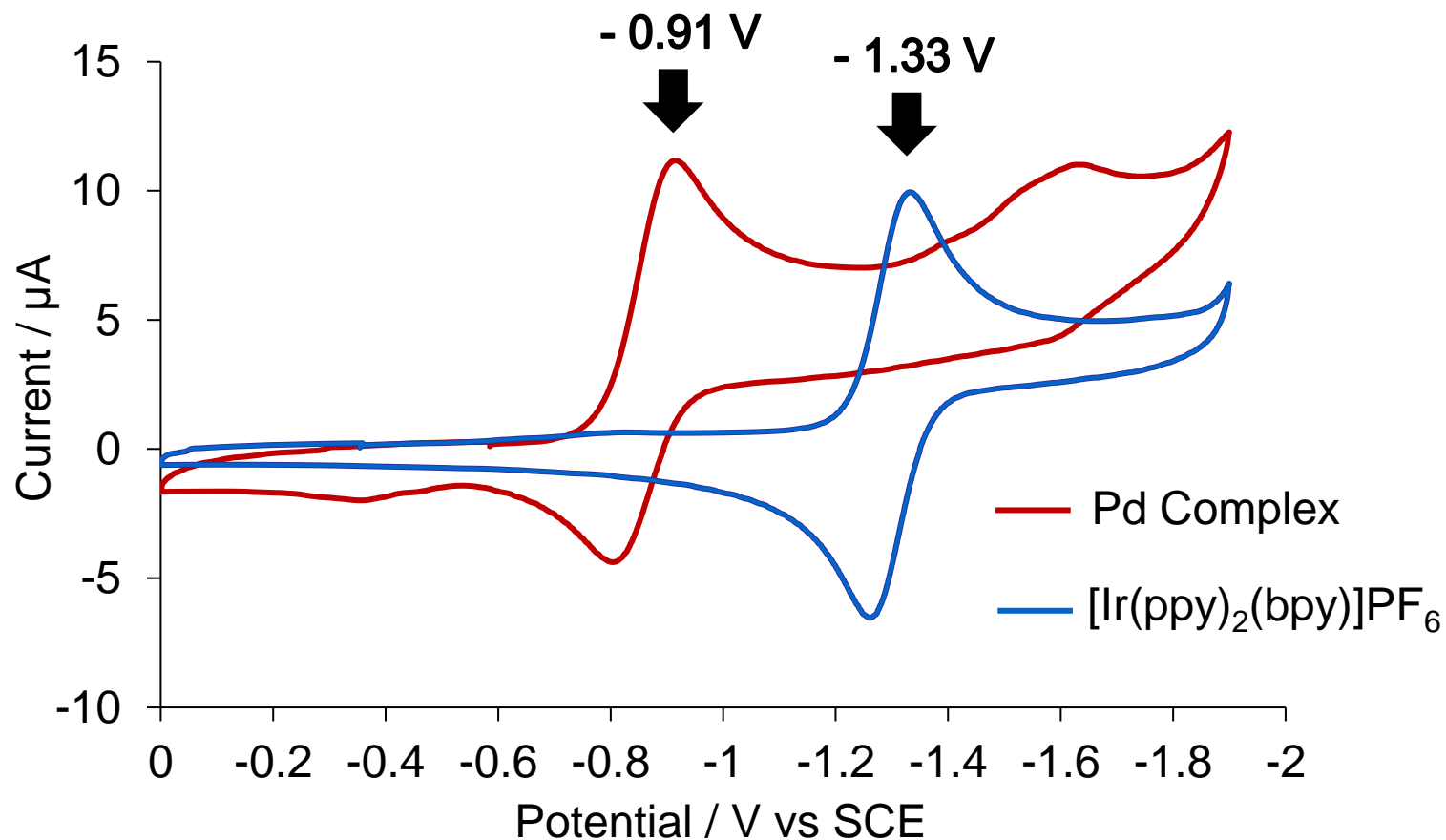
水素発生量 (TON) の時間変化

新水素製造技術

水素生成触媒：スクエア型パラジウム錯体



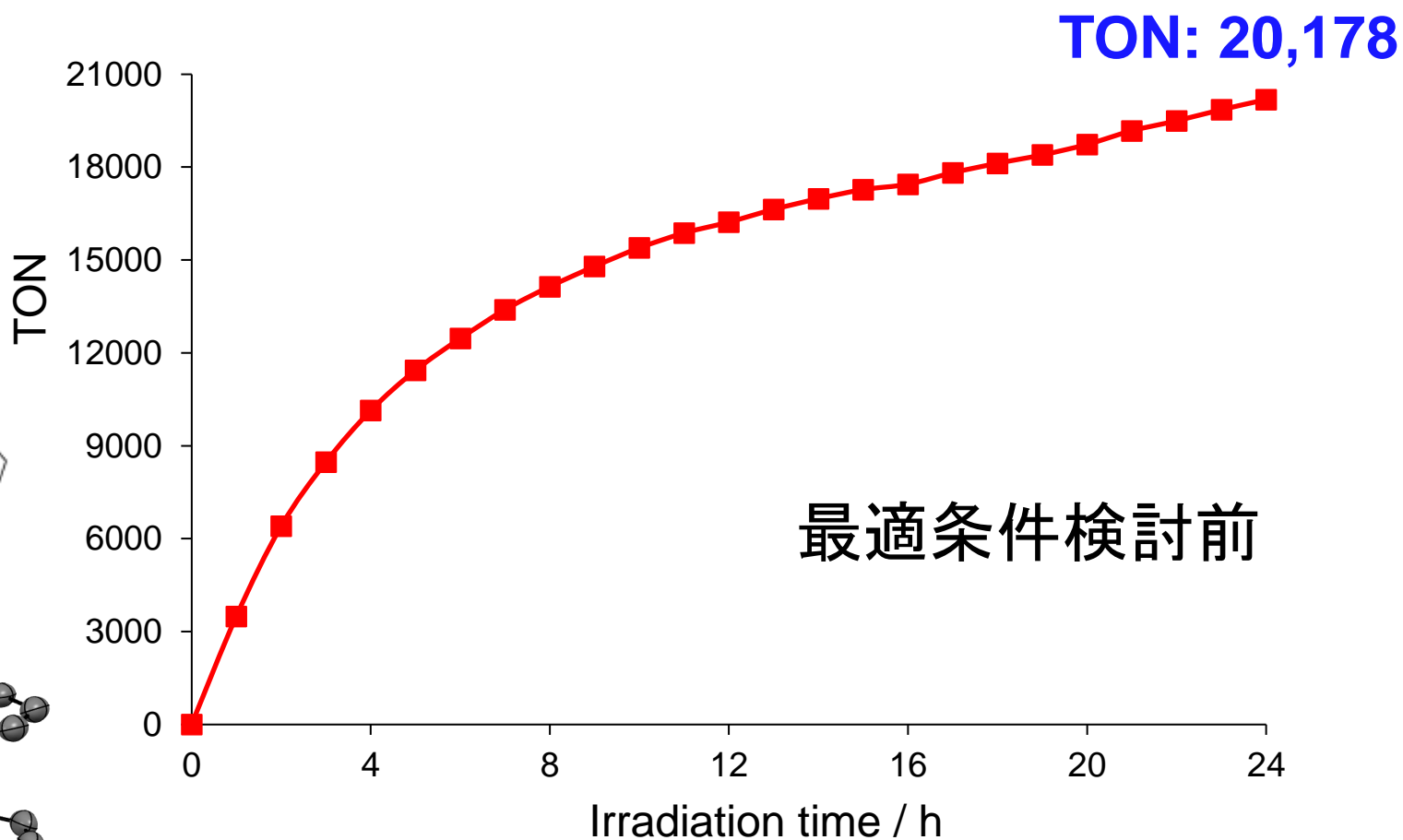
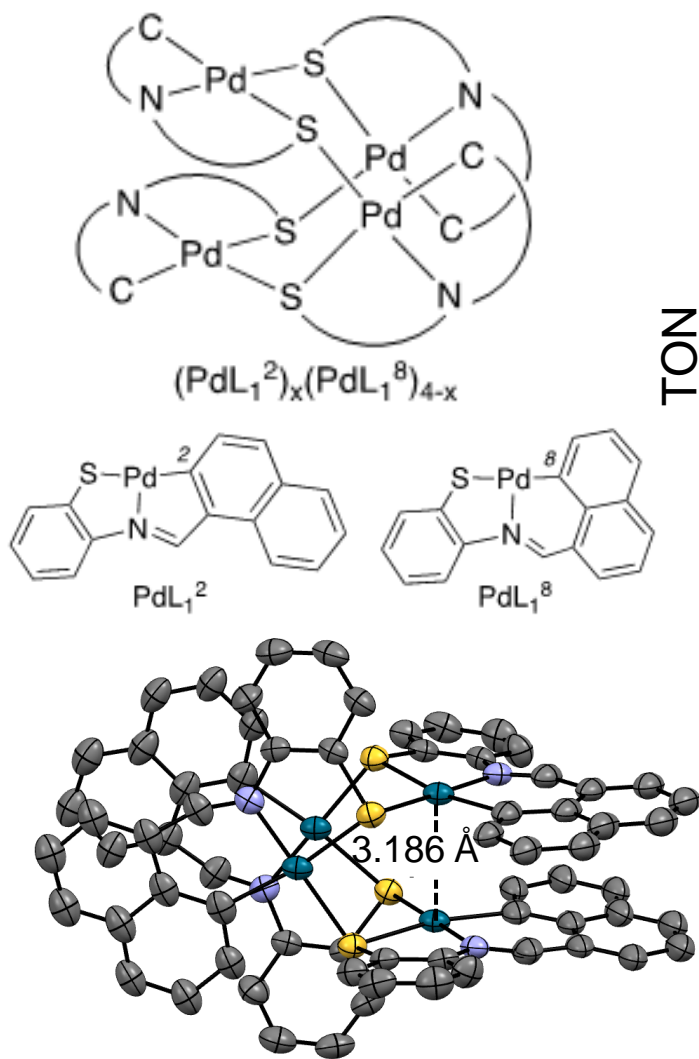
構造保持



電気化学測定CV(サイクリックボルタンメトリー)

新水素製造技術

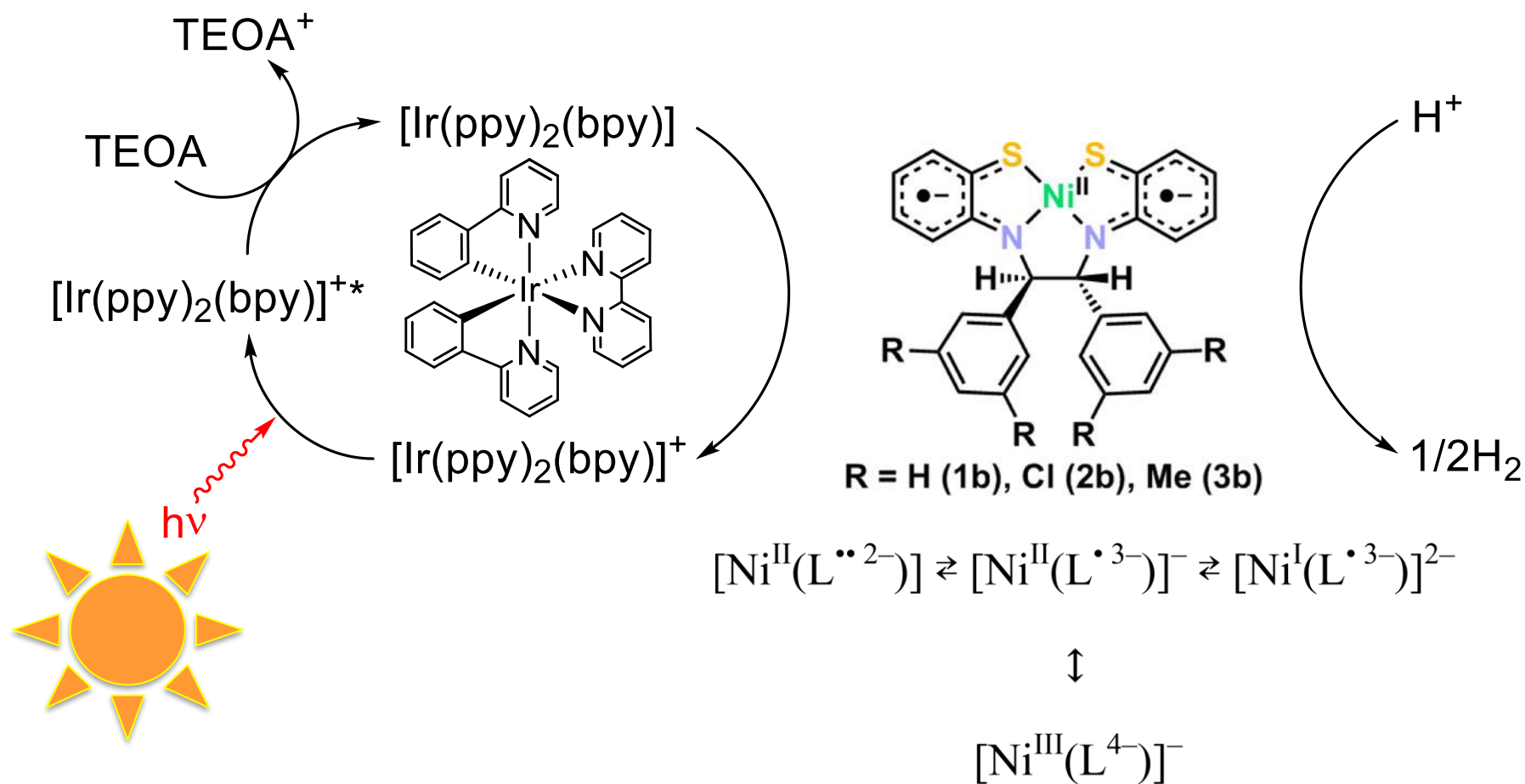
水素生成触媒：スクエア型パラジウム錯体



水素発生量 (TON) の時間変化

新水素製造技術

水素生成触媒：ノンイノセント型ニッケル錯体



新水素製造技術

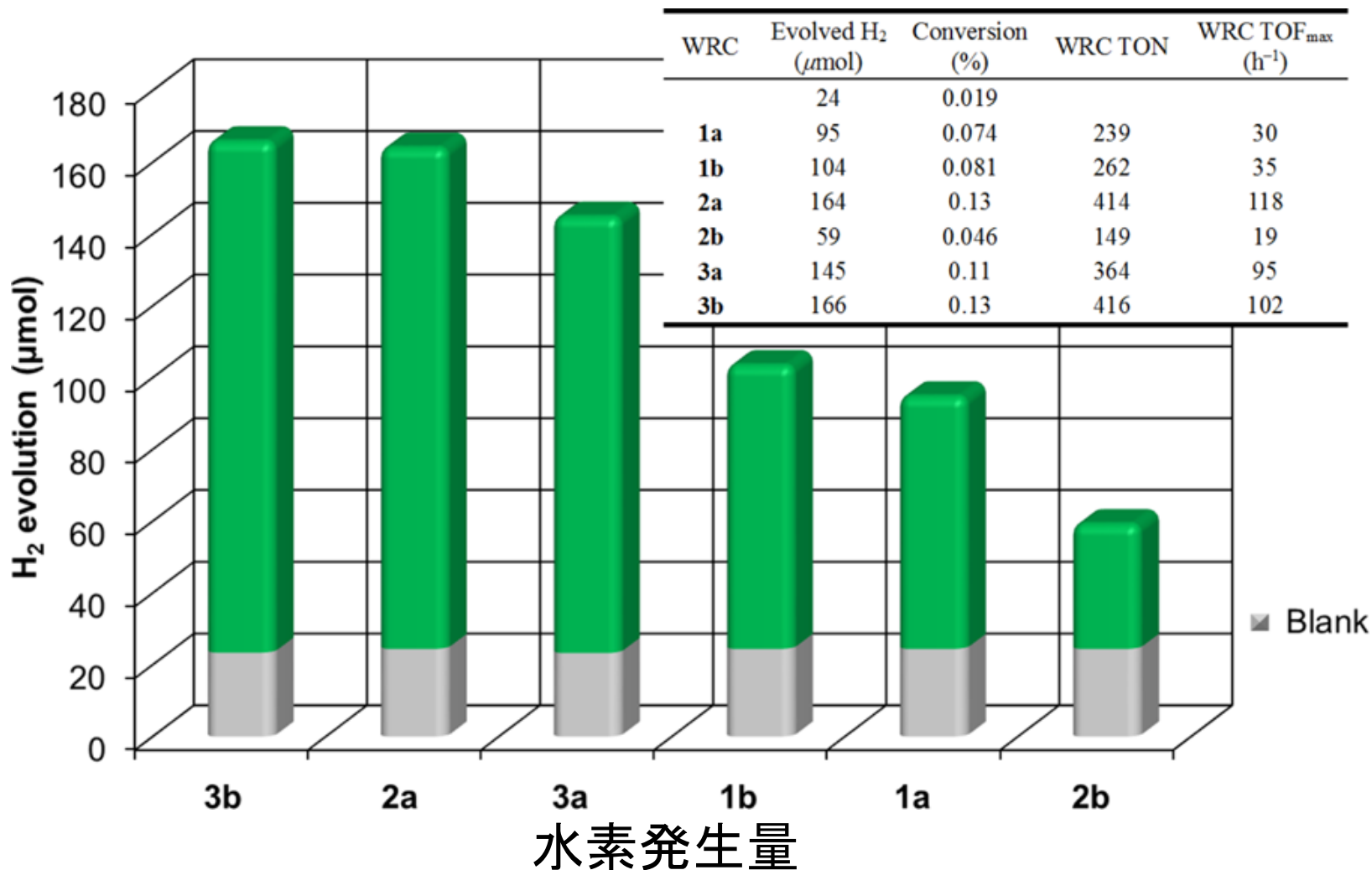
水素生成触媒：ノンイノセント型ニッケル錯体



R = H (1a), Cl (2a), Me (3a)

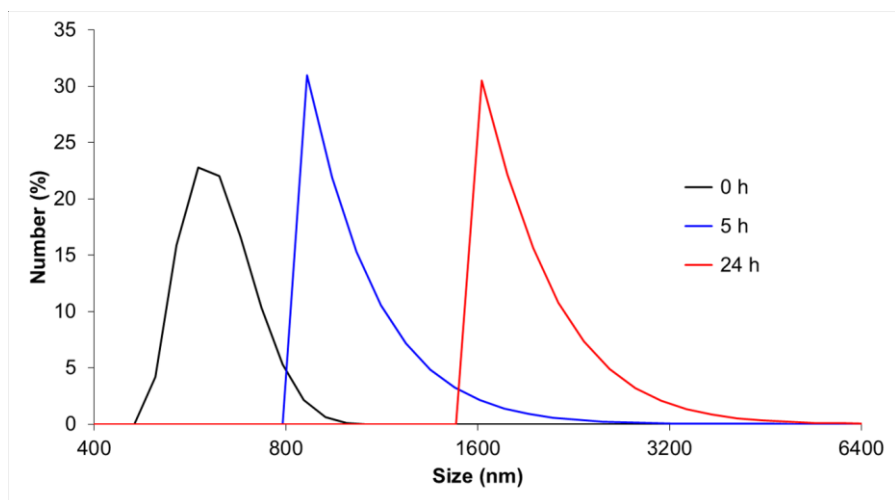


R = H (1b), Cl (2b), Me (3b)

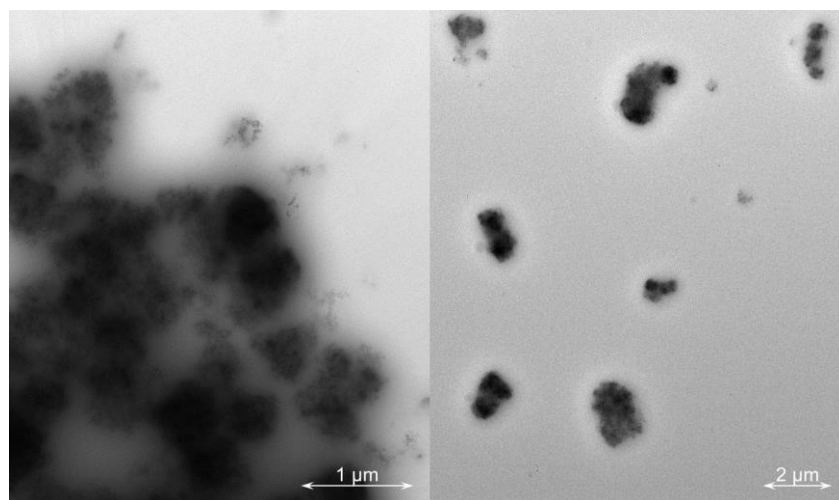


新水素製造技術

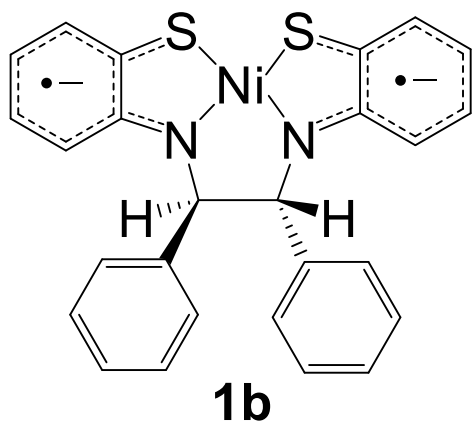
水素生成触媒：ノンイノセント型ニッケル錯体



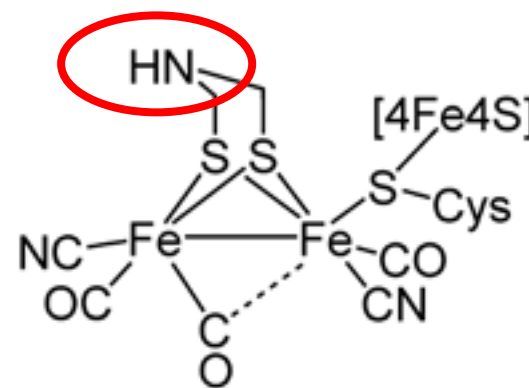
動的散乱光 (DLS)



透過電子顕微鏡 (TEM)



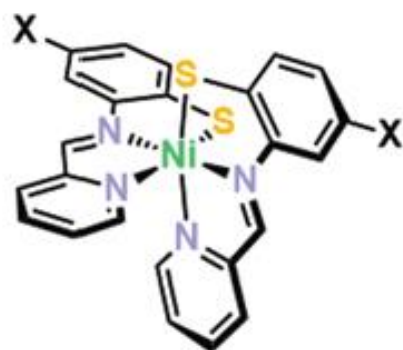
構造 ~~保持~~
ナノ粒子



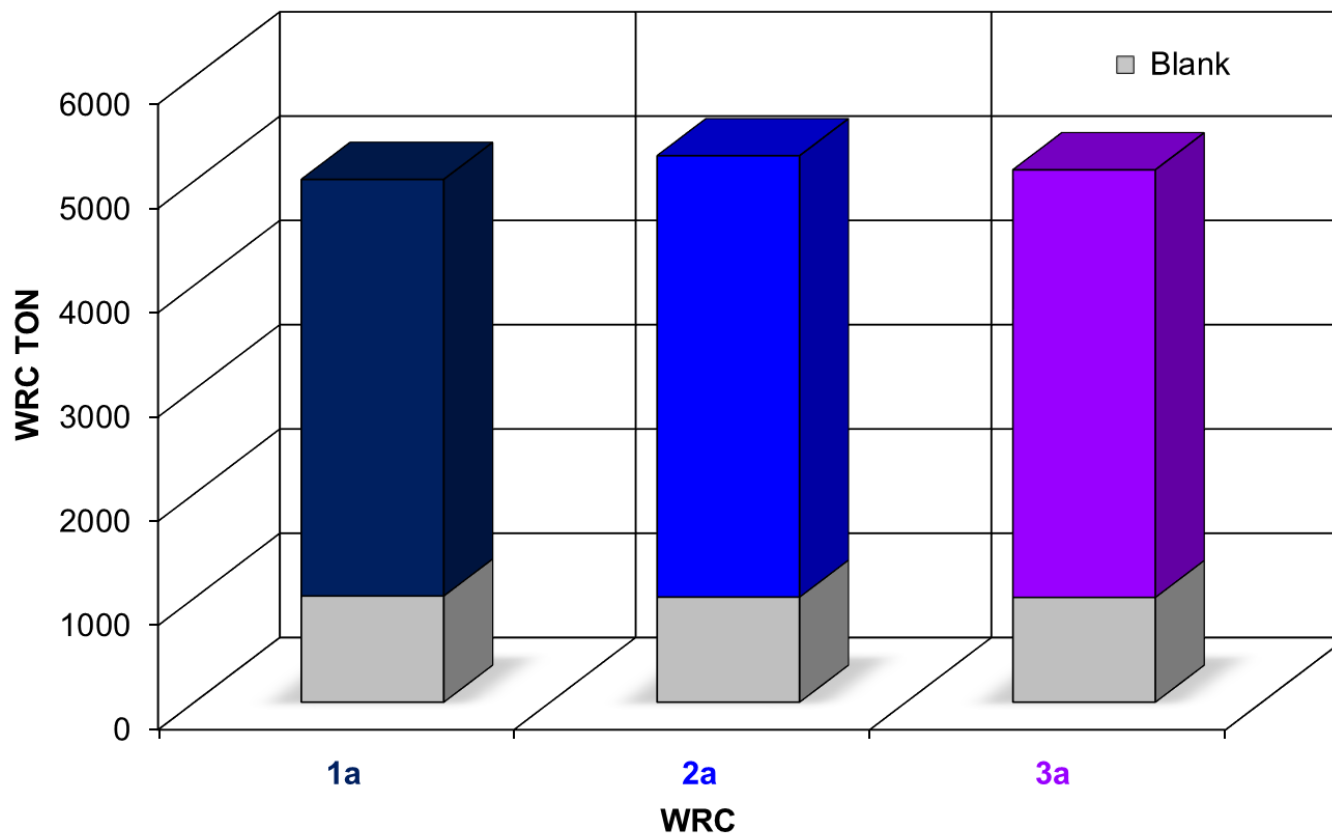
水素生成 [FeFe] ヒドロゲナーゼ

新水素製造技術

水素生成触媒：八面体型ニッケル錯体



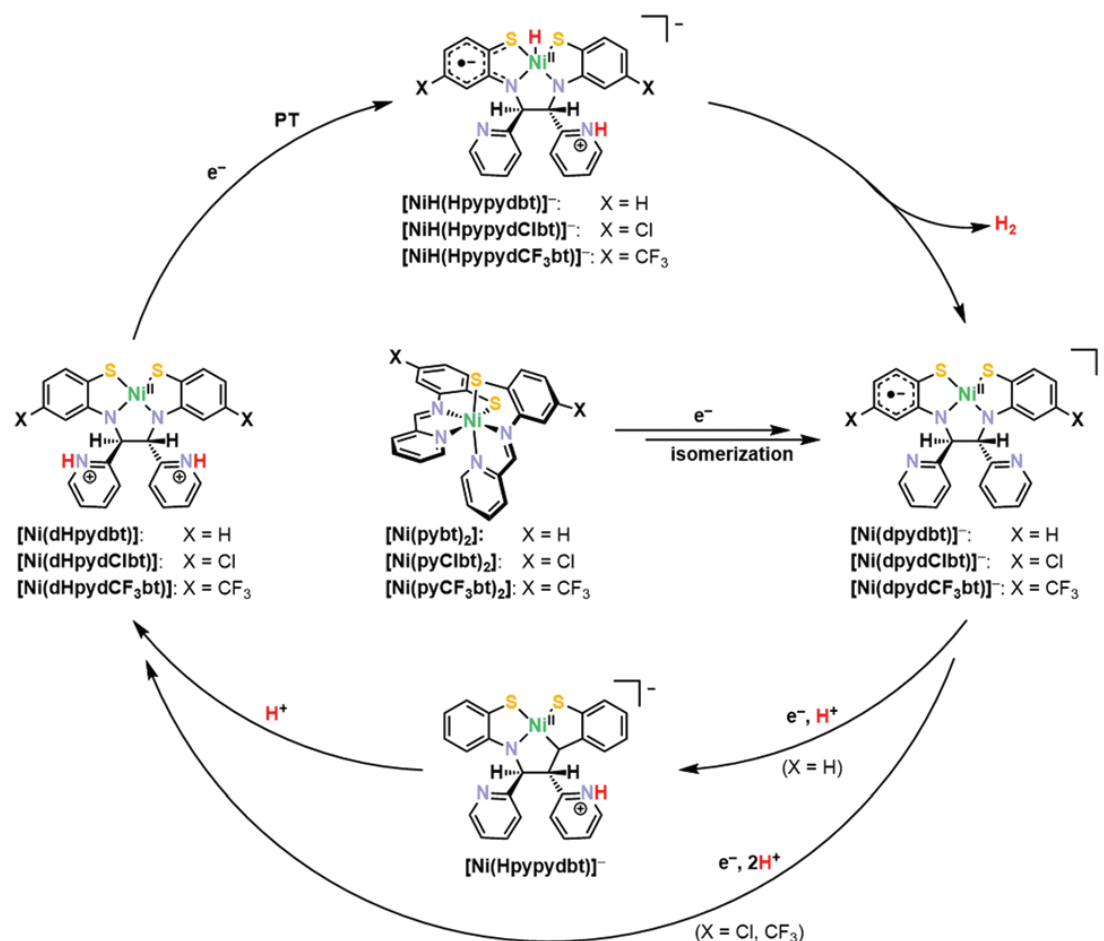
- [Ni(pybt)₂]: X = H (1a)
 [Ni(pyClbt)₂]: X = Cl (2a)
 [Ni(pyCF₃bt)₂]: X = CF₃ (3a)



水素発生量 (TON)

新水素製造技術

水素生成触媒：八面体型ニッケル錯体

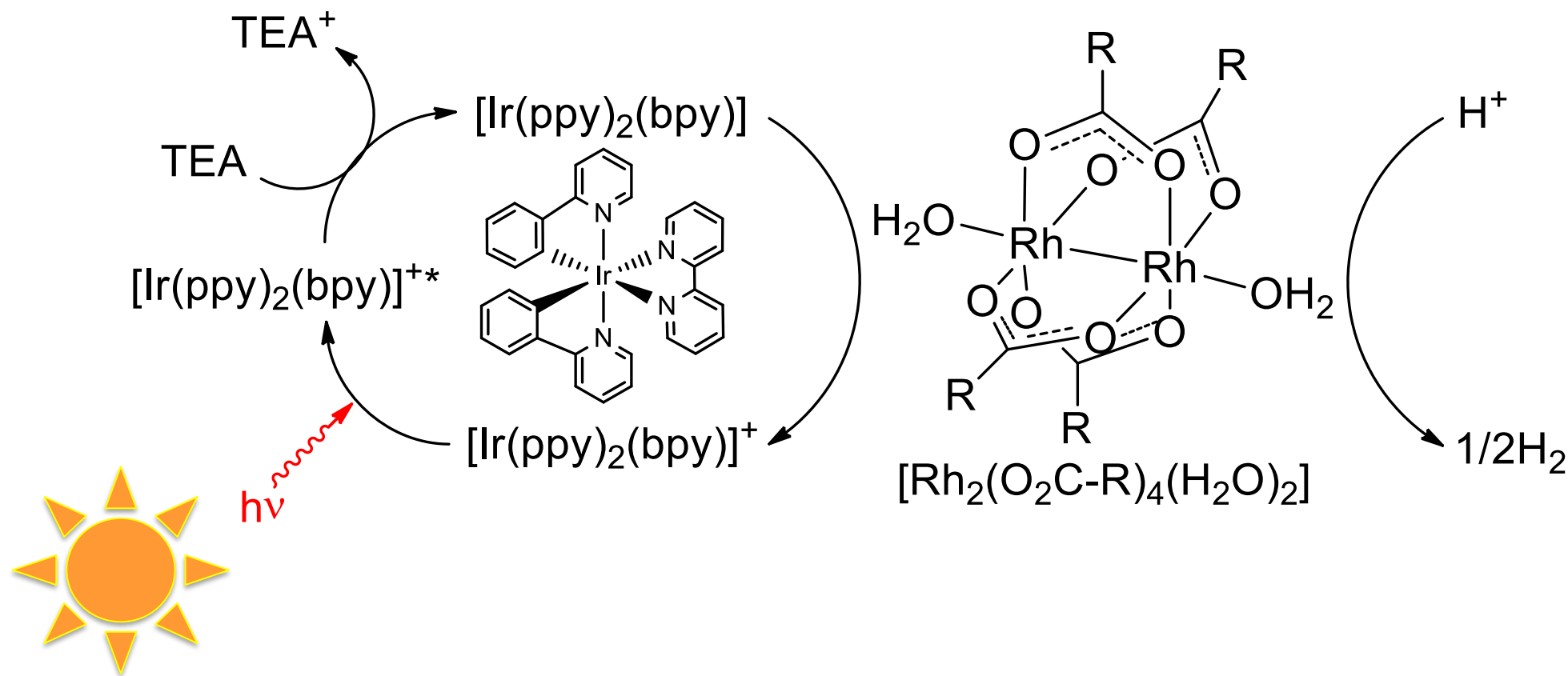


ノンノセント型
ニッケル錯体

可視光線を用いた水からの水素製造の反応機構

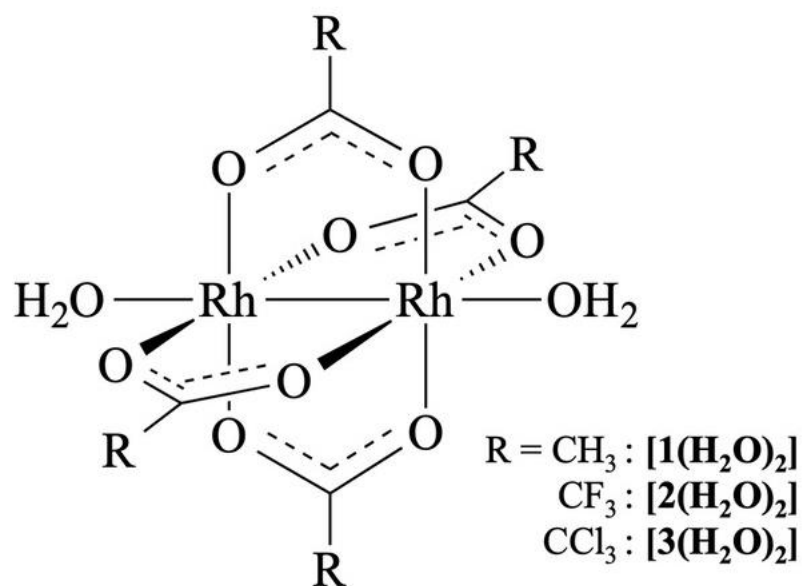
新水素製造技術

水素生成触媒：パドルホイール型ロジウム錯体

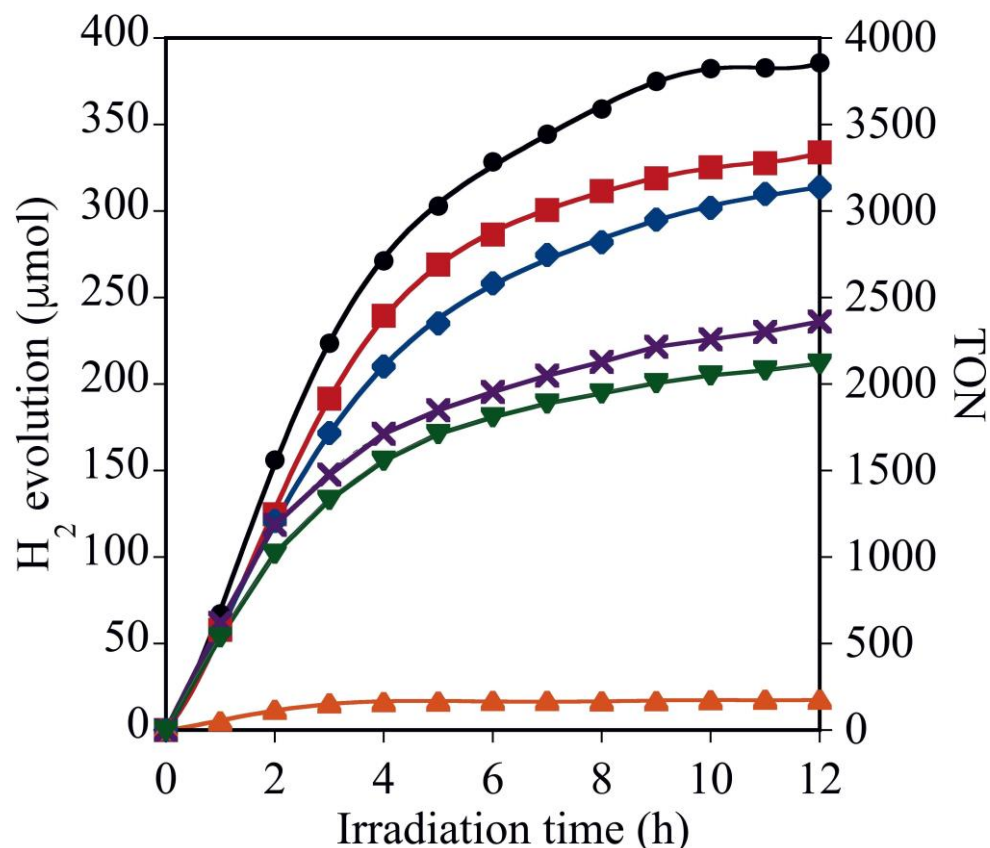


新水素製造技術

水素生成触媒：パドルホイール型ロジウム錯体

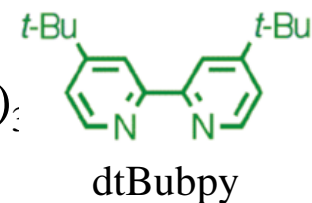


- : 5.0 μM [1(H₂O)₂]
- : 5.0 μM [2(H₂O)₂]
- ◆: 5.0 μM [3(H₂O)₂]



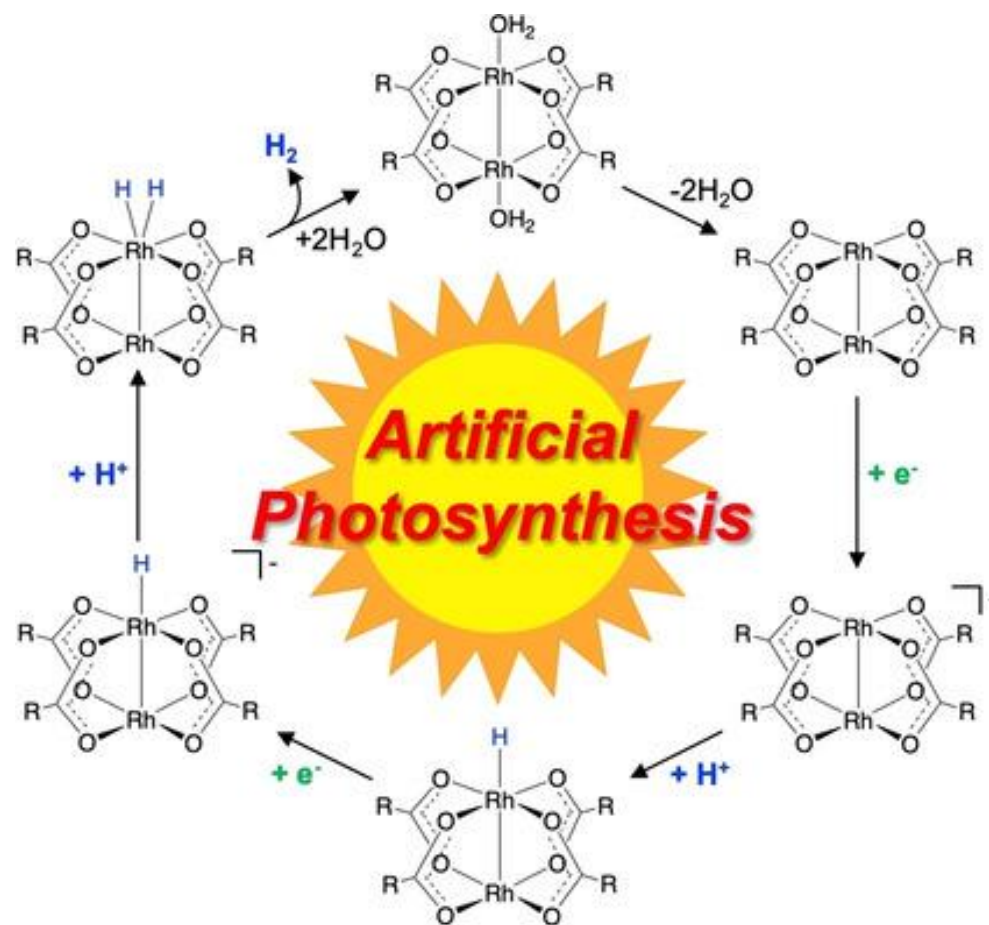
水素発生量の時間変化

- ×: 10.0 μM [Rh(dtBubpy)₃](PF₆)₃
- ▼: 10.0 μM RhCl₃
- ▲: 10.0 μM [CoCl(dmgh)₂(py)]



新水素製造技術

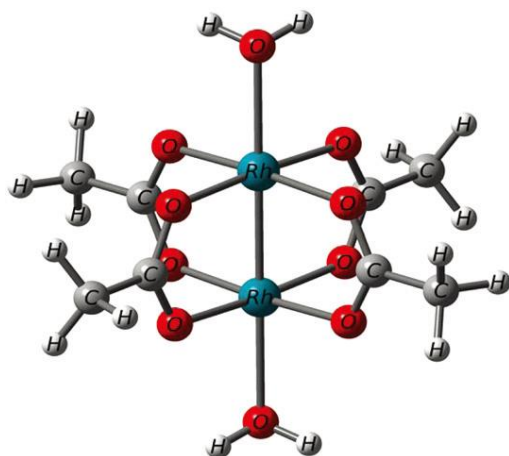
水素生成触媒：パドルホイール型ロジウム錯体



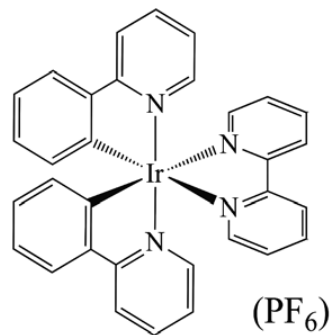
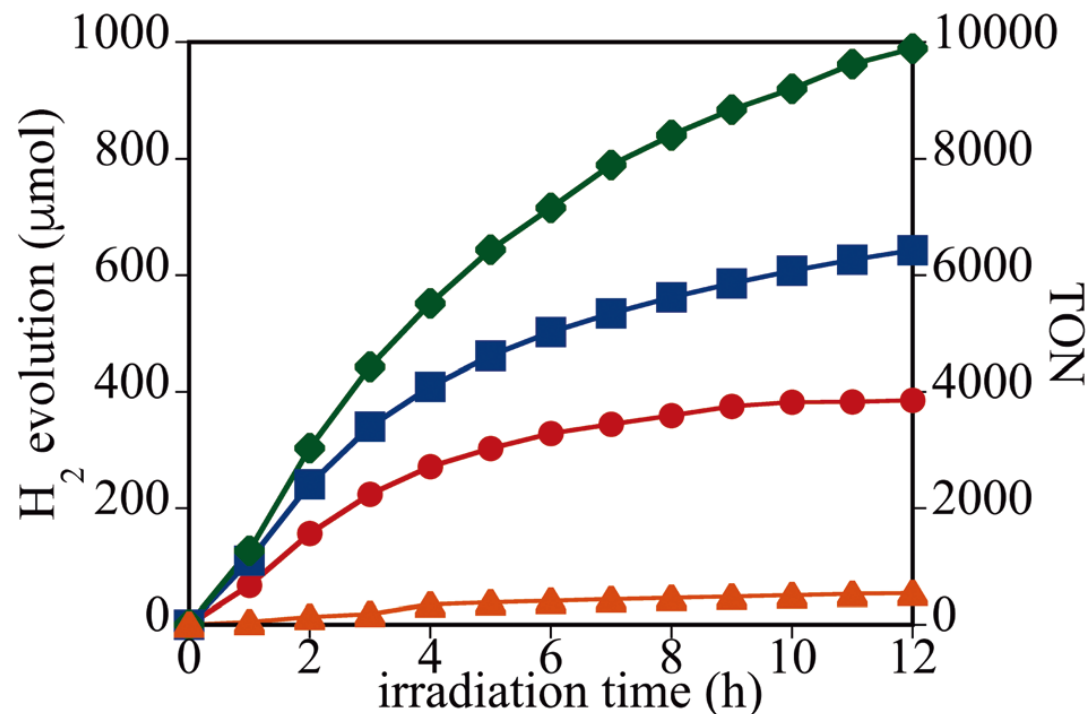
可視光線を用いた水からの水素製造の反応機構

新水素製造技術

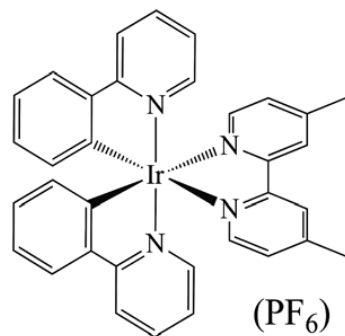
光増感剤の影響



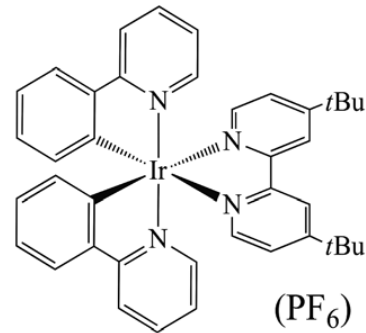
[1(H₂O)₂]



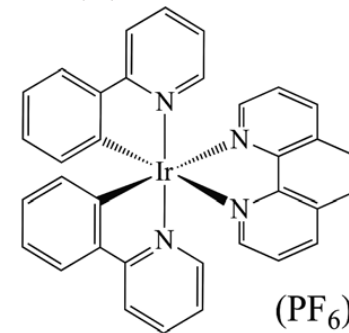
●: [Ir-PS-1]



■: [Ir-PS-2]



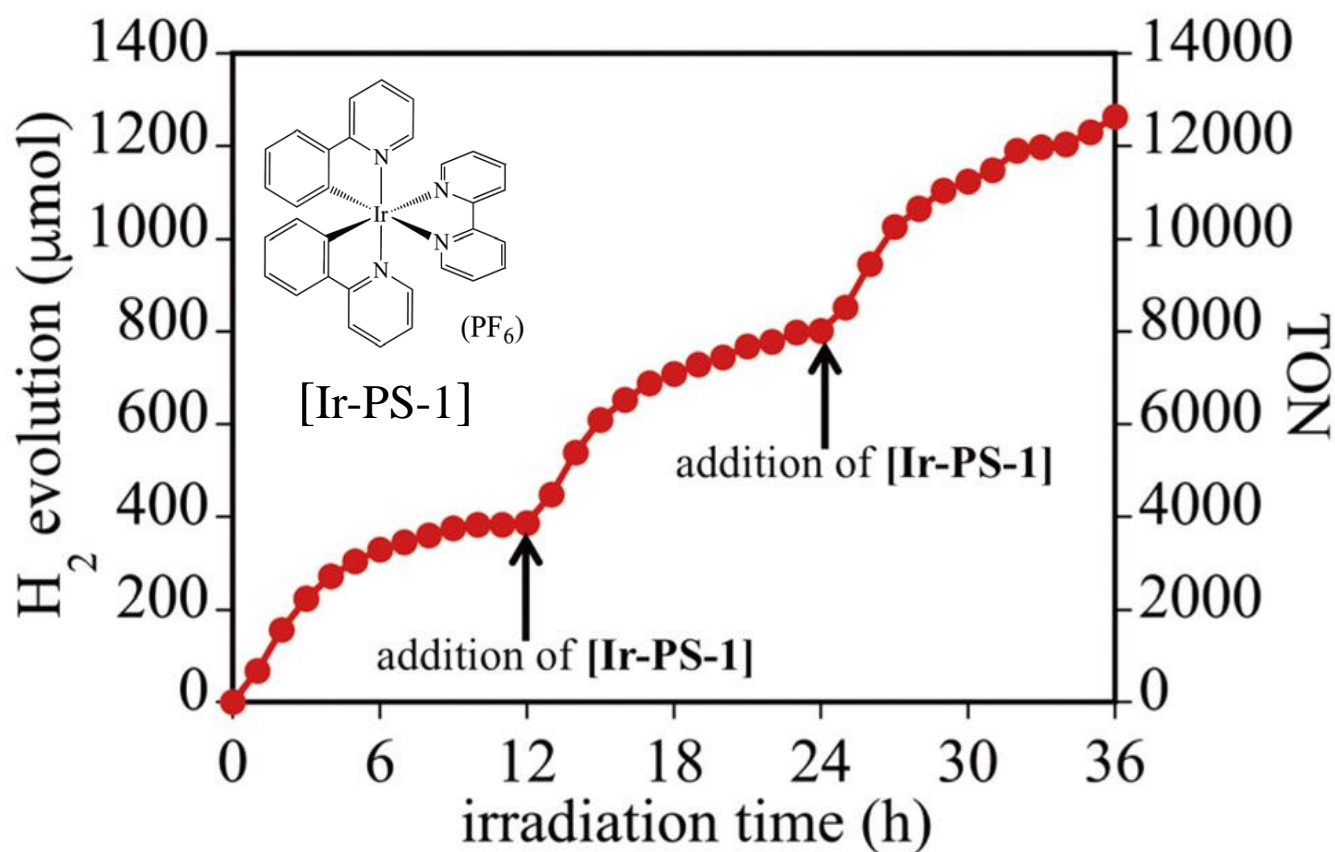
◆: [Ir-PS-3]



▲: [Ir-PS-4]

新水素製造技術

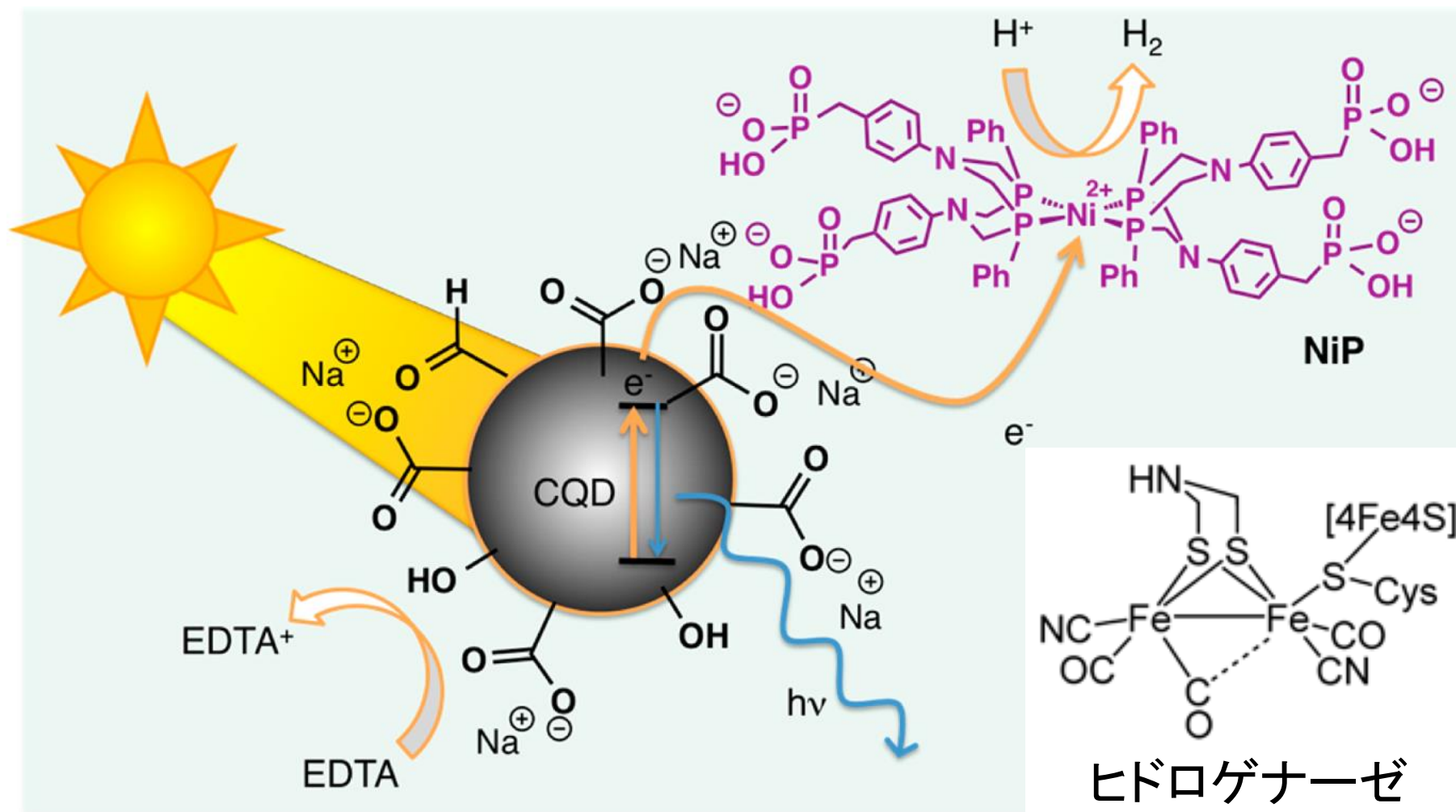
光増感剤の影響



光増感剤 ([Ir-PS-1]) の添加効果

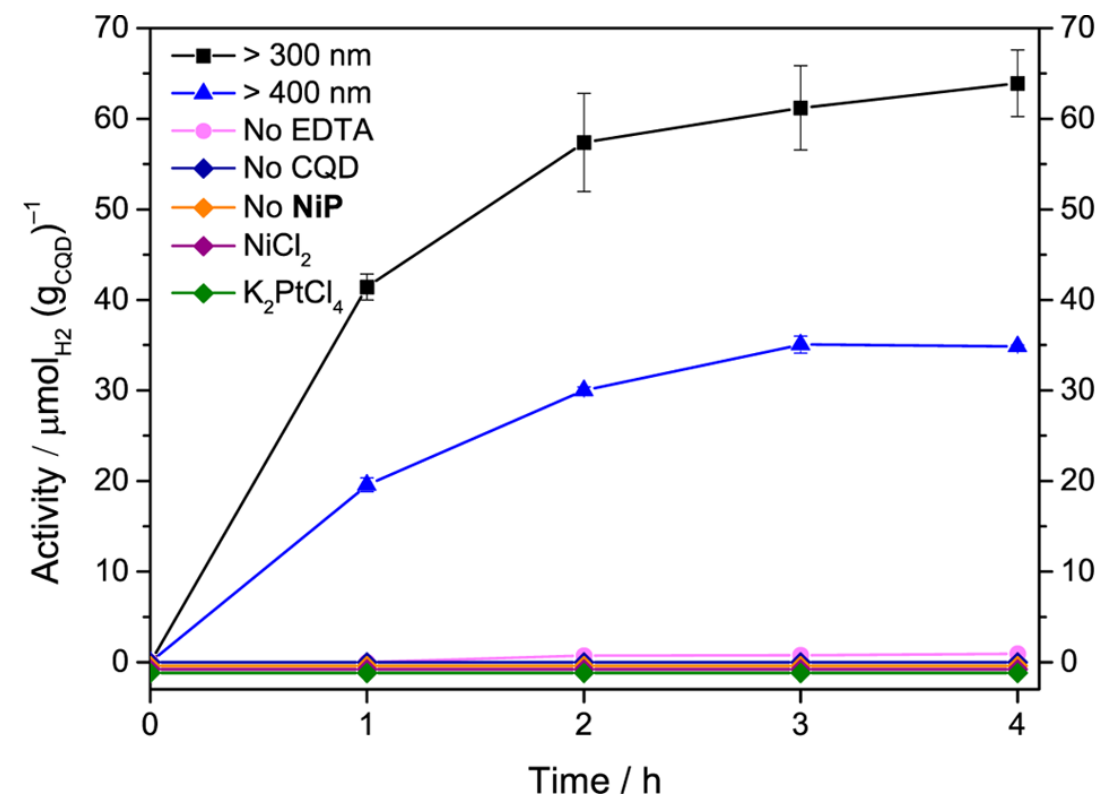
量子ドットを光増感剤とする水素製造技術

Solar Hydrogen Production Using
Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst

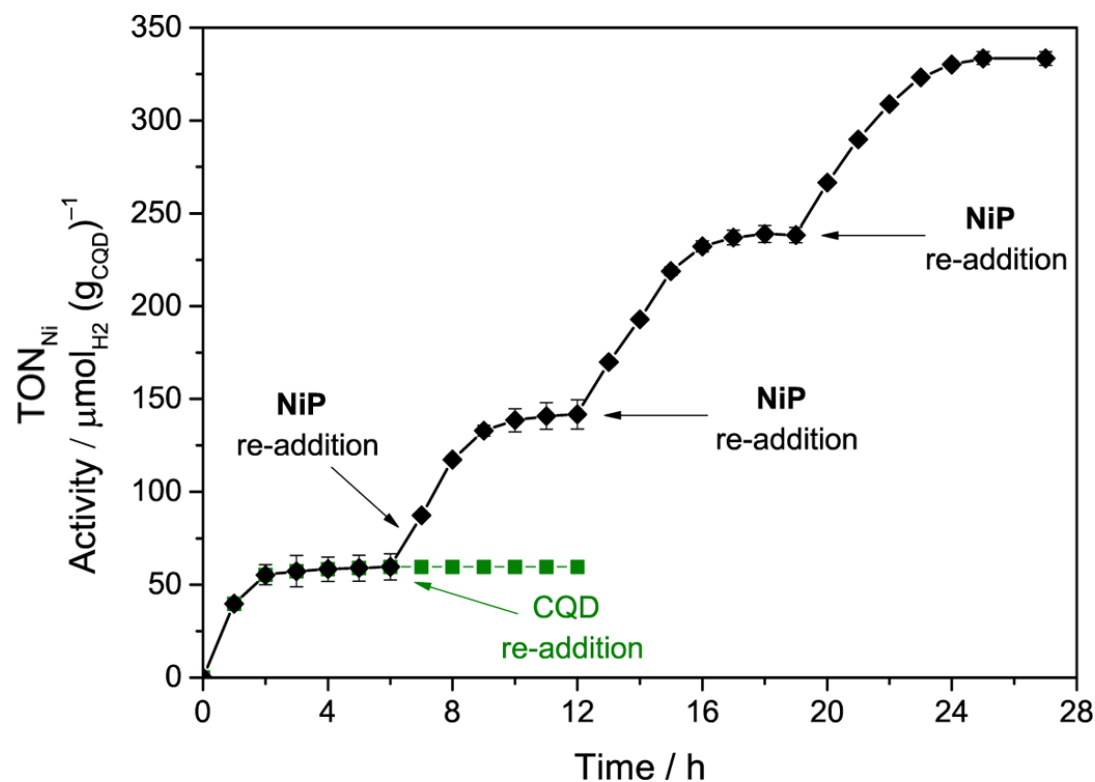


量子ドットを光増感剤とする水素製造技術

Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst

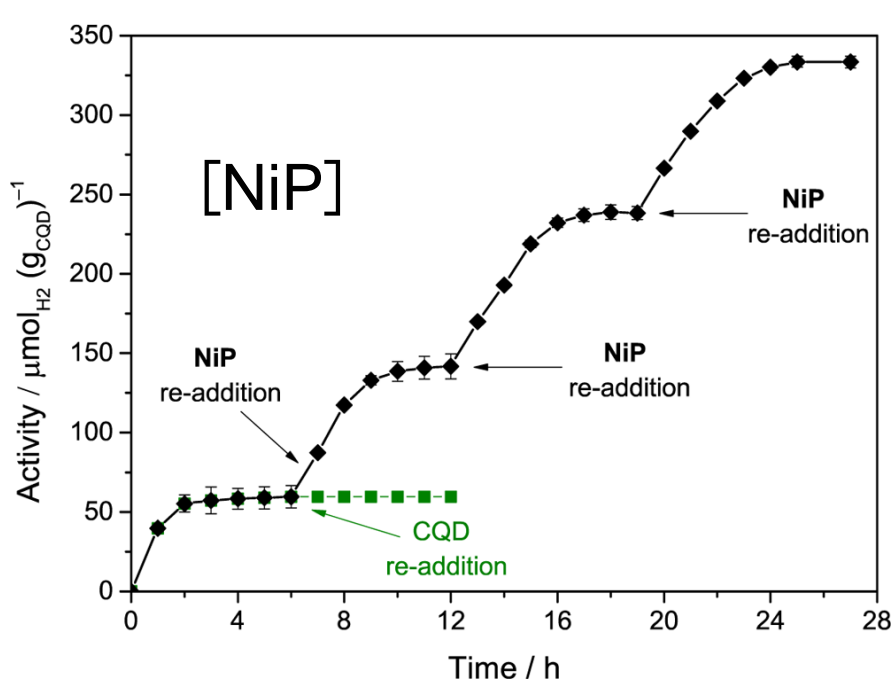


水素発生量の時間変化

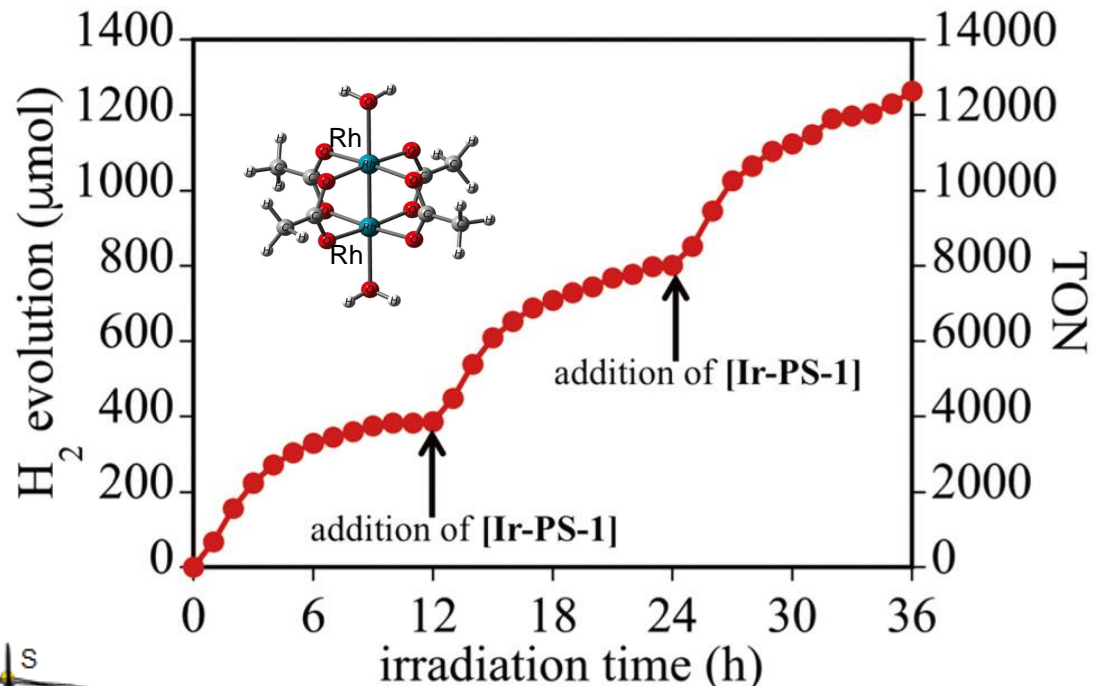


触媒 ([NiP]) の添加効果

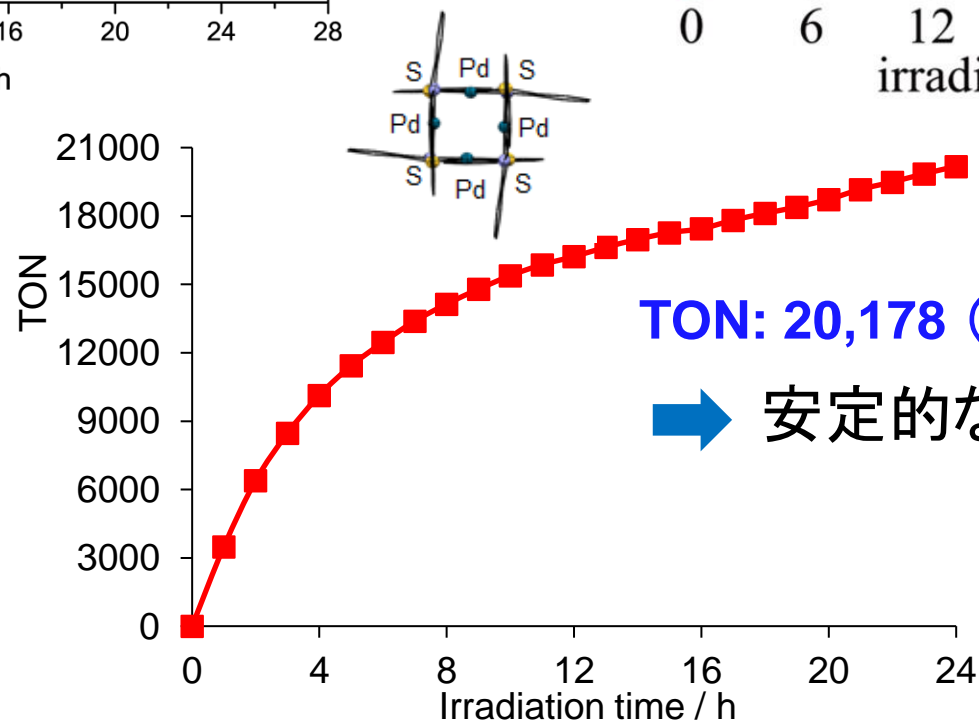
新水素製造技術の比較



➡ 触媒の分解

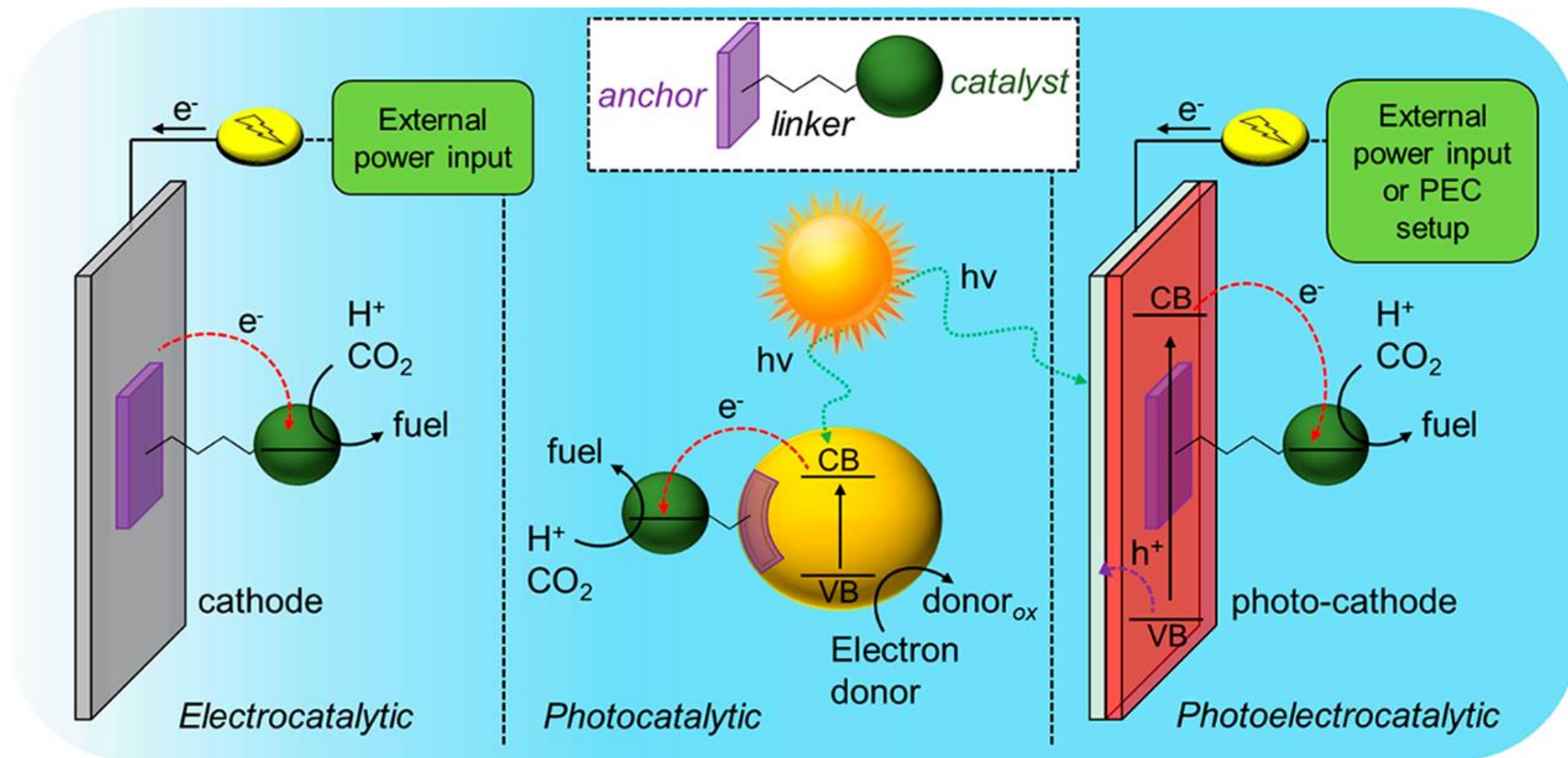


➡ 光増感剤の分解



➡ 安定的なグリーン水素製造

新水素製造技術の実用化



3つの太陽光燃料 (Solar Fuels) 製造技術

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、水素製造に適用することで水素社会を実現し、地球温暖化を防ぐメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、水から水素だけを製造するため酸素と分離するための分離膜を必要としない。
- 犠牲剤に着目すると、廃棄物の再利用や光化学反応の分野に展開することも可能。



ごみを燃料に走る
「デロリアン」

実用化に向けた課題

- 現在、水素製造システムを構成する水素生成触媒については開発済み。しかし、光増感剤と犠牲剤については未解決である。
- 今後、様々な抗酸化剤を犠牲剤として用いて実験データを取得し、システムに適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、低毒性量子ドットなど安定性に優れた光増感剤を適用する必要がある。

企業への期待

- 未解決の光増感剤については、低毒性量子ドットの技術により克服できると考えている。
- 低毒性量子ドット、あるいは堅牢な光増感剤の技術を持つ企業との共同研究を希望する。
- また、廃棄物の再利用に向けた技術開発を進めている企業との共同研究を希望する。
- 水素製造システムを開発中の企業、環境およびエネルギー分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

お問い合わせ先

神奈川大学研究支援部

産官学連携コーディネーター 尾谷 敬造

TEL 045-481-5661 (代)

FAX 045-481-2764

e-mail fs1301775kp@kanagawa-u.ac.jp