

## 水とイオウ資源を利用した太陽エネルギー変換システムの構築

### Novel Solar Energy Conversion System Using Water and Sulfur

田路 和幸 (Kazuyuki Tohji)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授



#### 研究の概要

本研究は、ストラティファイド光触媒による $H_2S$ の完全分解と、生成する $S_2^{2-}$ と水との反応による硫化水素の生成およびイオウ資源の高度利用により、イオウ循環を達成して、太陽エネルギーを利用した水からの水素製造システムの構築を行った。

#### 研究分野／科研費の分科・細目／キーワード

総合工学／資源開発工学／光エネルギー変換、水素、光触媒、硫化水素、水、太陽光イオウ、資源循環、環境

#### 1. 研究開始当初の背景・動機

太陽エネルギーを利用した水からの水素製造は人類が描いている一つの夢である。過去30年以上に渡り、太陽光を用いて水を分解し、水素を生成する光触媒が検討されているが、未だ達成されていない。そこで、分解エネルギーが水よりも小さい硫化水素を分解して水素を製造し、副生成物のイオウクラスターと水と反応させ、原料の硫化水素に戻すイオウ循環システムを構築することで、化学量論的に、水から水素を製造することができると考えた。

#### 2. 研究の目的

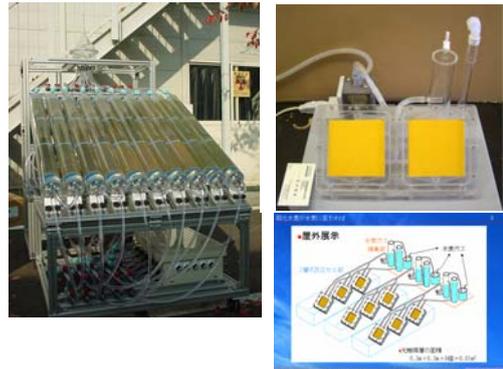
本研究では、下水汚泥などの生息する硫酸還元菌を用いて、水とイオウから硫化水素を生成し、生成した硫化水素を我々が開発したストラティファイド光触媒を用いて分解し、さらに反応溶液に残る副生成物のイオウクラスターを回収して元素イオウに戻す、もしくはこのイオウクラスターを高度利用する水とイオウ資源を利用した太陽エネルギー変換システムの構築を目的とする。

#### 3. 研究の方法

①ストラティファイド光触媒を用いた水素製造装置の開発、②ストラティファイドCdS光触媒の高度化と新規金属硫化物ストラティファイド光触媒の探索、③新規水素発生サイト物質の探索、④溶液からの $S_2^{2-}$ クラスターの回収と高度利用、⑤水とイオウによる硫化水素の生成と濃縮、という、イオウ循環を達成して、水から水素を製造するための、要素技術の開発を行った。

#### 4. 研究の主な成果

①ストラティファイド光触媒を用いた水素製造装置の開発

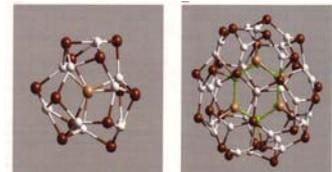


上図に示すような水素製造装置を完成させた。太陽光を用いて実験を行ったところ、 $1m^2$ 、1時間の太陽光の照射により、約4dmの水素が発生した。このような実用的な形で光触媒を用いて水素を製造した実験は、世界初である。

その水素の発生の様子は、読売新聞、朝日新聞、河北新報、下水道新聞の他、NHK、宮城テレビ、東北放送、青森放送などで紹介された。

②ストラティファイド CdS 光触媒の高度化と新規金属硫化物ストラティファイド光触媒の探索

右図のようなかご型安定クラスターを発見し、雑誌 *nature materials* に掲載された。



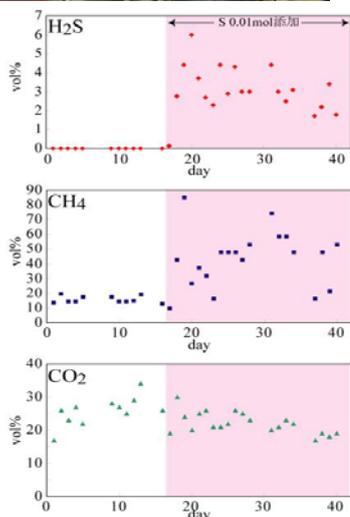
〔4. 研究の主な成果 (続き)〕

⑤水とイオウによる硫酸還元菌を用いた硫化水素の生成と濃縮

水とイオウから硫化水素を効果的に生成する技術は、本システムを構築する上で重要な課題である。下図1に示す装置を製作して、硫酸還元菌が生息する下水汚泥にイオウを投入し、詳細に硫酸還元菌の育成条件を研究し、硫酸還元菌の活性化に世界で始めて成功した。現在、硫化水素の生成速度は、下図2に示すように、0.01Mの元素イオウの投入で、500ppmから最大100,000ppmまで増加した。この値は、従来の1000倍を超えた。これにより、**水素生成量に見合う硫化水素の生成が可能になった。さらに、投入イオウ量の増加は、硫化水素の発生量を増加できる。**また、下図2からわかるように、エネルギーとして利用可能なメタンの生成量も増加している。それに反して、不要なCO<sub>2</sub>の減少が見られる。この結果は、汚泥中のイオウ濃度の増加により硫酸還元菌が活性化され、それと共存関係にあるメタン発酵菌も増殖したことになる。また、発生したガスから硫化水素を分離・回収する技術も開発を行った。このように、①に示す硫化水素からの水素の製造と⑤に示す、イオウと水から硫化水素を生成する技術が完成した。これにより、本研究の目的とする、水とイオウ資源を用いた太陽エネルギー変換システムが完成した。



1. 硫酸還元菌を用いた硫化水素生成装置



2. イオウ投入後、翌日から急激な硫化水素の発生が見られる

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

石油の代替エネルギーとして、太陽光による水素製造のブレークスルーとなる結果をもたらした。また、宇宙航空研究開発機構 (JAXA) が主催する SSPS 計画に本システムが採用され、世界を先導する技術として研究が始まっている。さらに、メタン発酵と組み合わせることで、新しい下水汚泥の処理システムが構築できる。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1) Effect of crystalline structure of Cd(OH)<sub>2</sub> precursor on the photocatalytic activity of stratified CdS, S. Yokoyama, H. Takahashi, Y. Sato, B. Jeyadevan, and **K. Tohji**, AIP Conf. Proc., 898, 179-181, 2007.

2) Relation of the Number of Cross-Links and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Films Formed by a Dehydration Condensation Reaction. S. Ogino, Y. Sato, G. Yamamoto, K. Sasamori, H. Kimura, T. Hashida, K. Motomiya, B. Jeyadevan, **K. Tohji**, J. Phys. Chem. B, 110, 23159-23163, 2006.

3) Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry. A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Baanakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, **K. Tohji**, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Aundararajan, Y. Kawazoe, nature materials, 3, 99-102, 2004.

4) ストラティファイド素材と太陽光を利用した新しい水素製造システムの展望, 荒井健男、咲間修平、佐藤義倫、篠田弘造, B. Jeyadevan, 田路和幸, 資源と素材, 119 (12), 713-720, 2003.

5) Optimization of a two-compartment photoelectrochemical cell for solar hydrogen production. G. milczarek, A. Kasuya, S. Mamykin, T. Arai, K. Shinoda, **K. Tohji**, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 919-926, 2003.

<http://bucky1.kankyo.tohoku.ac.jp>