

論文の内容の要旨

論文題目 Study on Construction of Novel Photoelectrochemical Reaction Systems for Energy Storage
(エネルギー蓄積型の新規光電気化学反応系構築に関する研究)

氏 名 影島 洋介

喫緊のエネルギー・環境問題の有力な解決策の一つとして、太陽光エネルギーを化学エネルギーの形態に変換する「人工光合成」が大きな注目を集めている。中でも、水分解反応による水素生成が最も有力視されており、太陽電池を電解槽に接続して水分解を行う「太陽電池-水電解」や、光触媒的・光電気化学的な水分解などの様々なアプローチで精力的に研究されてきた。しかしながら、「太陽電池-水電解」は一般に高コストであり、一方で光触媒や光電気化学系は太陽電池に比べると変換効率が発展途上である。実用的な人工光合成の実現には、安価で高効率化の見込める、簡便な系の構築が求められる。

「太陽電池-水電解」では、太陽電池で発電した電力を、外部回路を通して電解槽に供給するため、システムの高コスト化が避けられない。水電解の駆動に適切な電圧(1.5—2.0 V)を一段で出力可能な太陽電池を開発し、電極触媒と一体化した自立型のデバイスを構築できれば、煩雑な外部回路や多段化を必要としない、簡便なソーラー水素生成系の実現に寄与すると期待できる。

他方、水素は常温常圧では気体であり、体積エネルギー密度が極めて小さいことから、水素キャリアの形で貯蔵・輸送する方法が検討されている。水素キャリアとしてはトルエン(TL)を水素化して得られるメチルシクロヘキサン(MCH)をはじめとした有機ケミカルハイドライドが有望視されている。現在の構想では、再生可能エネルギー等から製造した水素を触媒的に TL に付加することで MCH へ変換することを想定している。しかし、水を水素源として光電気化学的に TL を水素化する MCH 生成系を構築できれば、「太陽光エネルギーの固定化」と「水素から MCH への変換」を一段のプロセスで達成する、有望な人工光合成系が実現できる。

本研究では、高効率・省プロセスの新規人工光合成系の創出を目的とし、1)自立型ソーラー水素製造デバイスの開発、2) 光電気化学的 MCH 生成系の構築、の二つのアプローチを検討した。前半の検討に関しては、CdS 光アノードと非水溶液中の一電子レドックス反応を組み合わせることで、水電解の駆動に適切な電圧を一段階光励起で出力可能な、新規湿式太陽電池(図 1)

を創出した。次いで、球状シリコン太陽電池をモデルケースとして用いることで、電極触媒と一体化した自立型デバイスを構築し、疑似太陽光照射下での水の全分解反応特性を評価した。後半では、光電極構造や水溶液の pH、反応物の拡散過程といった種々の要因が、MCH 生成の活性・選択性に影響することを明らかにした。最終的には、可視光応答型の光触媒微粒子から成る膜・光カソード接合体(MEA)を構築することで、約 0.11%の太陽光変換効率での MCH 生成を達成した。以下に各項の概要と得られた知見をまとめる。

水電解用高光起電力湿式太陽電池の創出

白金電極上での Ru 錯体の電流-電位曲線(図 2a)より、 Ru^{2+} と Ru^{3+} の平衡電位は約 $1.4 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ という非常に貴な電位であることが分かった。一方、同様の非水系電解液中での CdS 光アノードの電流-電位曲線(図 2b)では、約 $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ という非常に卑な電位から酸化的光電流が観測され、さらに電位の印加とともに増加、約 $0.9 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ で飽和した。 $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ よりも卑な電位では暗時・光照射時ともに還元的な電流が観測されたことから、この電位で CdS 光アノードはほぼフラットバンド状態であることが示唆される。

CdS 光アノードと白金対極から成る湿式太陽電池を構築した場合、光アノード上では Ru^{2+} の酸化が、対極上では Ru^{3+} の還元反応が進行するため、Ru 錯体の平衡電位と CdS 光アノードのオンセット電位の差分($\approx 1.6 \text{ V}$)が得られる最大の光電圧として期待できる(図 1)。

2 電極系で測定した CdS 光アノードと白金対極から成る湿式太陽電池の電流-電圧特性を図 2c に示す。Xe ランプ照射下ではあるものの、CdS 光アノードの一段階光励起過程のみによって、 1.48 V という非常に高い光起電力が得られた。これは、前述の Ru 錯体の平衡電位と CdS 光アノードのオンセット電位の差分とほぼ一致する値であった。単セルの固体太陽電池や、色素増感のような他の湿式太陽電池と比べても大きな光電圧であり、水の理論電解電圧(1.23 V)を大きく超える光電圧が得られた。以上の結果から、本系を利用することで、複数の太陽電池を直列にする必要のない簡便なソーラー水電解系構築の可能性が示唆された。

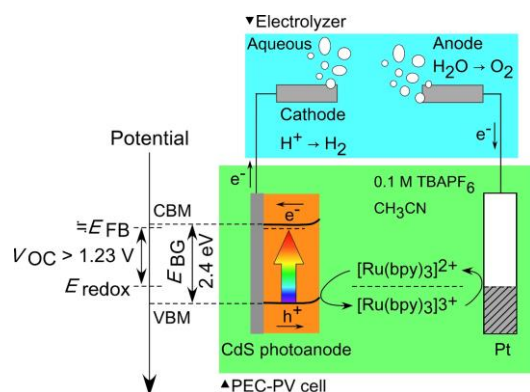


図 1. CdS 光アノードから成る湿式太陽電池の模式図

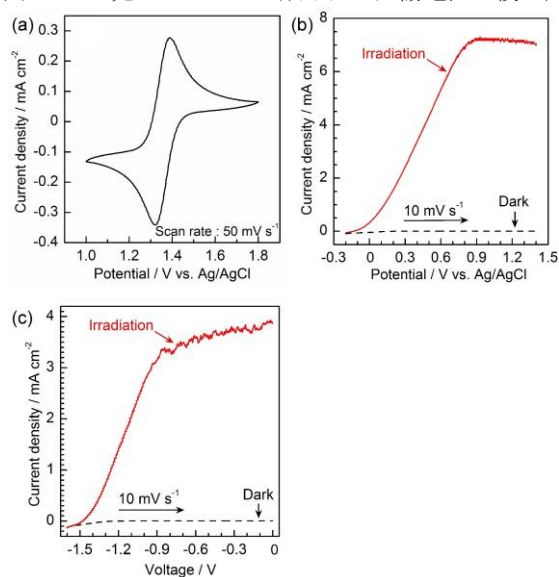


図 2. (a) Pt 電極上での Ru 錯体の電流-電位曲線 (b) Ru 錯体を含むアセトニトリル溶液中での CdS 光アノードの電流-電位曲線 (c) 湿式太陽電池の電流-電圧特性 光源: 300 X Xe ランプ($\lambda = 420\text{—}800 \text{ nm}$)

自立型ソーラー水分解デバイス

前項で検討した湿式太陽電池では 1.23 V を大きく超える光電圧が得られたものの、過電圧も考慮すると水電解を駆動するには未だ不十分であった。そこで、3 直列球状シリコン太陽電池 (図 3a: SPHELAR シリンダー、スフェラーパワー株式会社) をモデルケースとし、電極触媒と一体化した自立型水分解デバイス (図 3b) を構築、そのソーラー水素生成系としての適用可能性を検証した。

自立型水分解デバイスによる疑似太陽光照射下での水の全分解反応の経時変化を図 4 に示す。ほぼ量論比での水素・酸素の定常的な生成が確認され、この時の各気体の生成速度は、球状シリコン太陽電池の電流-電圧特性から期待されるものとほぼ一致した。デバイスの投影断面積で割り付けた際の太陽光-水素変換効率は 7.4% であった。本検討ではシリコン太陽電池をモデルとして使用したが、吸光部と電極触媒を一体化した自立型デバイスというアプローチによって、煩雑な外部回路を必要としない簡便かつ比較的高効率なソーラー水素生成系を構築可能であることが示された。

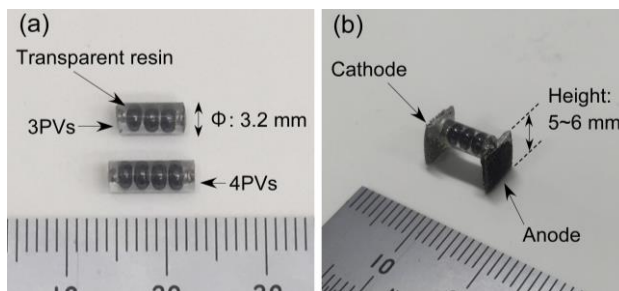


図 3. (a) SPHELAR シリンダー、および(b) 電極触媒と一体化した自立型デバイスの外観

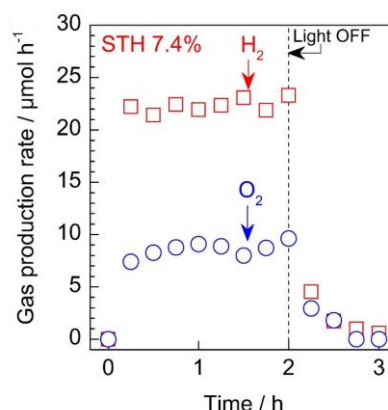


図 4. 電極触媒と一体化した自立型デバイスによる疑似太陽光照射下での水の全分解 電解液: 0.5 M KOH

疑似太陽光照射下での光電気化学的 MCH 生成

フラックス法により合成した ZnSe と Cu(In,Ga)Se₂ の固溶体 (ZnSe:CIGS) 粉末を用い、MCH 生成用の MEA を構築した。この ZnSe:CIGS MEA を用いて、中性緩衝液 (1 M KPi, pH = 7) と TL からの MCH 生成を行ったところ、そのファラデー効率は 70% 程度であった。ここで、電極表面に Pt を担持した還元型酸化グラフェン (Pt/rGO) を塗布したところ、そのファラデー効率は 85% 程度まで向上した。水と TL からの MCH 生成は 6 電子過程であるため、水素生成などに比べて速度論的に不利であると考えられる。従って、電極表面の活性点の数が反応の選択性に影響したものと考えられる。一方で、rGO が照射光の一部を遮蔽してしまうため、未修飾のものに比べて光電流値はわずかに低下してしまった。

この Pt/rGO で修飾した ZnSe:CIGS MEA と 1%Al ドープ SrTiO₃ (Al:STO) 光アノードから成る光電気化学セルを用い、疑似太陽光照射下で MCH 生成反応を試みたところ、光照射開始 1 分後には外部バイアス電圧を印加しない状態でも約 0.14 mA の光電流値が得られた (図 5)。フ

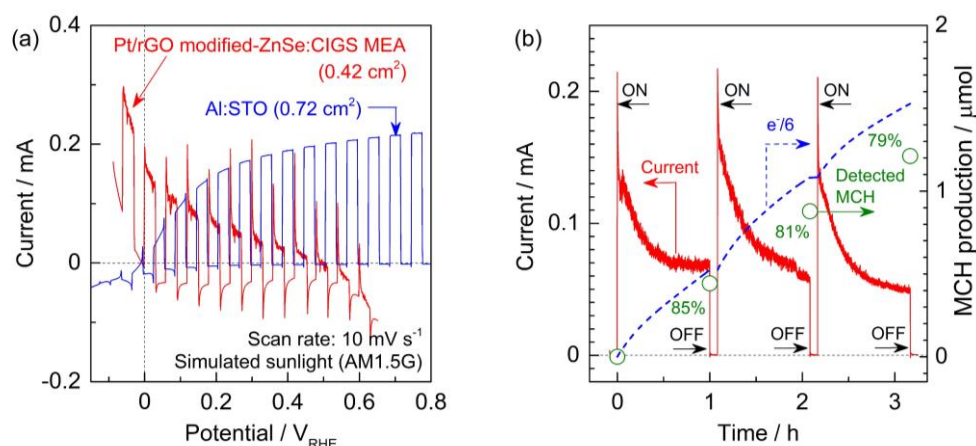


図5. (a) Pt/rGO修飾を施したZnSe:CIGS MEAとAl:STO光アノードの電流・電位曲線 (b) 疑似太陽光照射下、外部バイアス電圧印加なしでのMCH生成の経時変化

ファラデー効率も考慮して太陽光・MCH変換効率(STMCH)を計算すると0.11%であった。実用化には更なる光電流値の向上が必須ではあるが、一段階の反応で太陽光エネルギーを貯蔵・輸送に有利な水素キャリアへと変換する、有望な新規人工光合成系としての可能性が示された。一方で、経時で光電流値の大幅な減少が確認されたが、光を間欠に照射することで電流は回復した(図5b)。これは反応物の拡散が律速していることを示唆しており、反応活性点への効率的な反応物の供給が今後の課題のひとつと言える。

活性点構築によりMCH生成反応の選択性が向上することを見出したが、Pt/rGO修飾ではrGOが照射光の一部を遮蔽してしまうため、未修飾のものに比べて光電流値がわずかに低下してしまうという課題があった。そこで論文では、rGOではなくTiO₂ナノ粒子によって同様の検討を試みた。TiO₂ナノコロイドをZnSe:CIGS光カソード表面に塗布し、さらにPtを光電着し(Pt/TiO₂)、MEA化した。その結果Pt/TiO₂修飾はMCH生成のファラデー効率向上の効果だけでなく、光電流値・安定性の向上に大きく寄与するという事を見出した。Pt/rGOの場合に比べ、光の遮蔽効果が軽減されたために電流値が向上し、さらに酸化物層の表面保護によって光カソードが大幅に安定化したためと考えられる。以上の結果から、活性点構築がMCH生成反応の性能向上に大きく寄与することが明らかとなった。

本研究では、1) 自立型のソーラー水素製造デバイスの開発、2) 光電気化学的MCH生成系の構築、の二つのアプローチによって、安価かつ高効率・省プロセスにつながる新規人工光合成系の提案を行った。CdS光アノードから成る湿式太陽電池、及び自立型のソーラー水電解デバイスに関する検討から、煩雑な外部回路や多段階を必要としない簡便なソーラー水素生成系のコンセプトを提示した。後半の光電気化学的MCH生成の検討では、活性点構築のアプローチにより性能向上が可能であることを見出し、最終的に約0.11%の太陽光変換効率でのMCH生成を達成した。これにより、一段階の反応で太陽光エネルギーを貯蔵・輸送に有利な水素キャリアへと変換する、有望な新規人工光合成系としての可能性が示された。