

博士論文（要約）

**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)

影島 洋介

(KAGESHIMA, Yosuke)

Department of Chemical System Engineering,

School of Engineering, The University of Tokyo

2018 Doctoral Thesis

1. 緒言

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」¹⁾や、光触媒的・光電気化学的な水分解²⁾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³⁾。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^{4,5)}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)

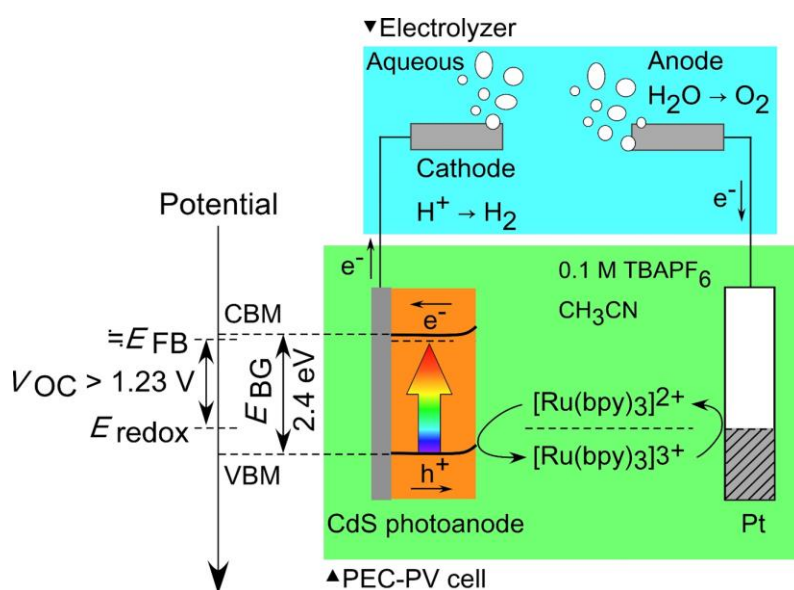


図 1. CdS 光アノードから成る湿式太陽電池の模式図^{6,7)}

を創出した^{6,7)}。次いで、球状シリコン太陽電池⁸⁾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。

2. 実験方法

2.1 水電解用高光起電力湿式太陽電池の開発

電解液調製: 2 mM Tris(2,2'-bpy)Ru(II)(PF₆)₂ と 0.1 M ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム(TBAPF₆)を含むアセトニトリル溶液を電気化学的に酸化することで、電解液(Ru²⁺:Ru³⁺=1:1)を調製した。

光電極作製: 市販の CdS 単結晶基板の裏面にインジウムを真空蒸着し、導線を接続した後に、不要部をエポキシで覆うことで作製した。各測定前には、CdS 電極を濃塩酸でエッチングすることで表面を処理した。

光電気化学測定: 対極には白金黒、参照極には銀塩化銀電極を用いた。光源としては、カットオフフィルターとコールドミラーを取り付けた 300 W Xe ランプ($\lambda = 420\text{—}800\text{ nm}$)を用いた。

2.2 自立型水分解デバイスによるソーラー水素製造

デバイス作製: 直径 1.8 mm の球状シリコン太陽電池を 3 個直列に接続し、透明樹脂で直径 3.2 mm の円筒状にシールした太陽電池デバイス (SPHELAR シリンダー⁸⁾, スフェラーパワー; 図 3a) を受光部として用いた。各デバイスの背面には、反射板を各デバイスと同様の投影断面積で設置した。SPHELAR シリンダーの両端に NiFe アノード⁹⁾および Pt/Ni カソードを導電性エポキシによって接続し自立型デバイス(図 3b)を作製した。

水分解反応: 0.5 M KOH 水溶液中で疑似太陽光(AM1.5G)照射下で行った。反応はパイレックス製の流通系上方照射セル内で行い、生成ガスはガスクロマトグラフィーによって定量した。

2.3 水と TL を反応物とした光電気化学的 MCH 生成

光電極作製: 既報に則りフラックス法によって 1%Al ドープ SrTiO₃(Al:STO)粉末を合成し^{10,11)}、粒子転写法^{11,12)}によって光アノードを作製した。同様に、フラックス法によって合成した ZnSe と Cu(In,Ga)Se₂ の固溶体(ZnSe:CIGS^{13–15)})粉末を、粒子転写法によって電極化¹⁵⁾、適切な表面修飾を施すことで光カソードを作製した。

MEA 作製: Pt/C を塗布したカーボンペーパー、または前項に従い粒子転写法で作製した ZnSe:CIGS と金属の接合体¹⁵⁾をアニオン交換膜にホットプレスすることで MEA とした。

光電気化学測定: MEA で仕切られた 2 室型電気化学セルにおいて、陽極室に pH 7~13 の電解質水溶液、陰極室に種々の濃度の TL/MCH 混合液を加えた。Al:STO 光アノードを用いる際には 300 W Xe ランプを、ZnSe:CIGS 光カソードを用いる際には疑似太陽光(AM1.5G)を光源として用いた。生成物はガスクロマトグラフィーによって定量した。

3. 結果と考察

3.1 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 $1.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 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 $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 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 $0.9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ で飽和した。 $-0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 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^{6,7)}。

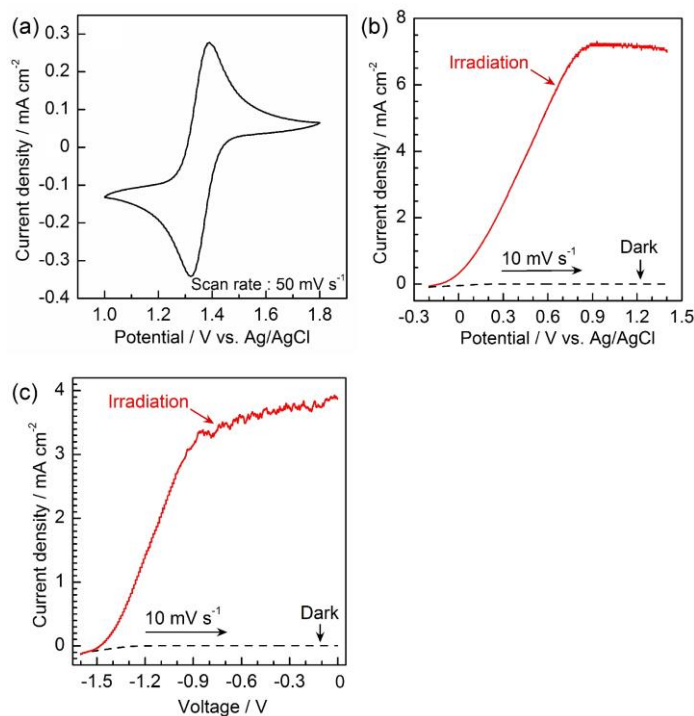


図 2. (a) Pt 電極上での Ru 錯体の電流-電位曲線 (b) Ru 錯体を含むアセトニトリル溶液中での CdS 光アノードの電流-電位曲線 (c) 湿式太陽電池の電流-電圧特性 光源: 300 X Xe ランプ($\lambda = 420\text{—}800 \text{ nm}$)

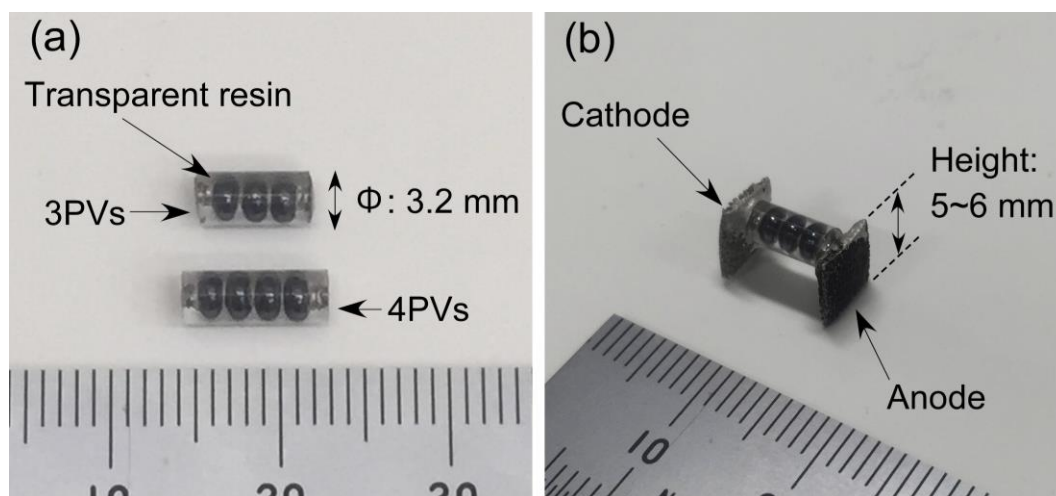


図 3. (a) SPHELAR シリンダー⁸⁾、および(b) 電極触媒と一体化した自立型デバイスの外観

3.2 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⁸⁾, 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¹⁶⁾。

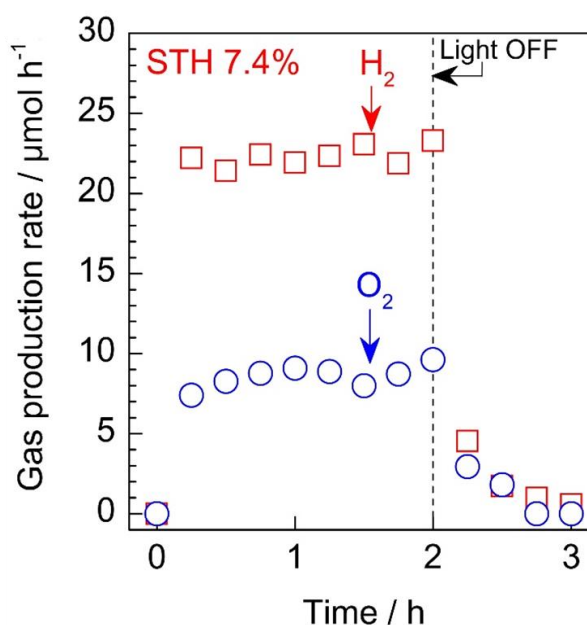


図 4. 電極触媒と一体化した自立型デバイスによる疑似太陽光照射下での水の全分解 電解液: 0.5 M KOH

3.3 Al:STO 光アノードを用いた高濃度 MCH の光電気化学的な直接生成

Al:STO 光アノードと Pt/C MEA から成る光電気化学セルは、外部バイアス電圧を印加しない状態で、Xe ランプ照射下、強塩基水溶液(0.1 M NaOH)と TL を反応物としてファラデー効率ほぼ 100%で MCH 生成を駆動した(図 5)。この時の外部量子効率(IPCE)は 320 nm の紫外光照射下で約 18%に達し、エネルギー蓄積型反応としての利用可能性が示された¹⁷⁾。

一方、得られる MCH は高濃度であるほど、TL との分離の必要がなくなり水素キャリアとしての価値が高くなるため、応用上好ましい。そこで、種々の pH の水溶液、及び希釈 TL(0.05—1vol% in MCH)を反応物とした際の同様の光電気化学反応のファラデー効率への影響を調査した(図 6)。強塩基水溶液を用いた場合、1vol% TL の水素化反応で約 90%、0.05vol% TL の水素化反応でも約 50%程度のファラデー効率を維持することが分かった。しかし中性～弱塩基水溶液を用いた場合では、0.05vol% TL の水素化反応のファラデー効率は 35%程度まで減少した。このファラデー効率の減少は、水素生成副反応が競合したためと考えられる。また、強塩基水溶液を用いた 0.05vol% TL の水素化の場合、10 秒間隔の間欠光を照射すると 50%程度であったファラデー効率が 83%まで向上した。これは暗時、すなわち反応が進行していない間の反応物の拡散が反応の選択性に影響していることを示唆している。以上より、活性点への効率的な反応物供給が今後の課題であるが、本光電気化学系において、高濃度 MCH の直接生成の可能性が示された。

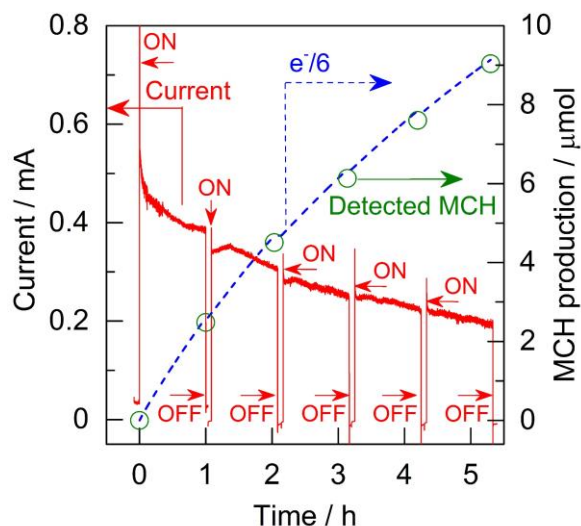


図 5. Al:STO 光アノードと Pt/C MEA から成る光電気化学セルを用いた、外部バイアス電圧を印加しない状態で光電気化学的 MCH 生成の経時変化。

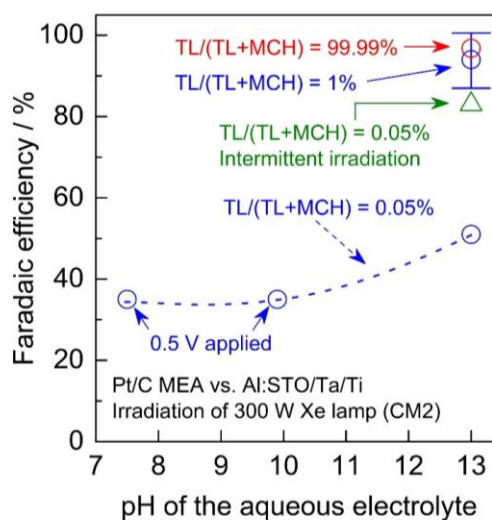


図 6. 光電気化学的 MCH 生成反応のファラデー効率の pH 及び TL 濃度依存性。

3.4 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:CIGS 粉末¹⁵⁾を用い MCH 生成用の MEA を構築し、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。この際、ZnSe:CIGS 電極表面に適切な表面修飾を施すことで約 85%程度という比較的高いファラデー効率を得ることが出来るということを見出した。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、電極表面の構造が反応の選択性に影響したものと考えられる。

この適切な表面修飾を施した ZnSe:CIGS MEA と前項で検討した 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 7)。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 7b)。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。

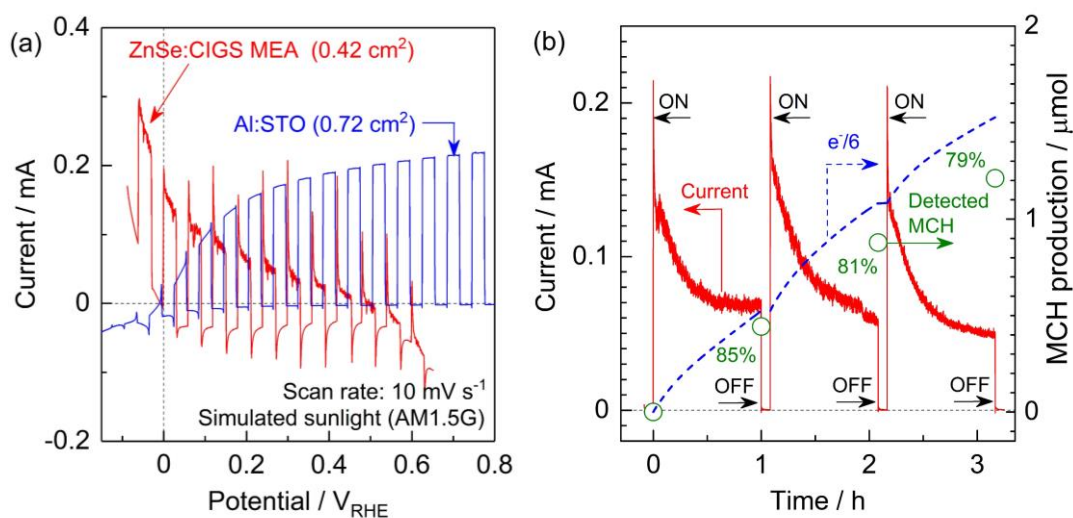


図 7. (a) ZnSe:CIGS MEA と Al:STO 光アノードの電流-電位曲線 (b) 疑似太陽光照射下、外部バイアス電圧印加なしでの MCH 生成の経時変化。

4. 結言

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化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、光カソード表面への適切な表面修飾の導入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。

参考文献

1. J. W. Ager, et. al., *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2811.
2. T. Hisatomi, et. al., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7520.
3. 岡田ら, 化学工学, **2013**, 77, 47.
4. P. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2469.
5. V. Kalousek, et al., *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2690.
6. Y. Kageshima, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 127, 7988.
7. Y. Kageshima, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 10781.
8. K. Taira, et. al., *Nat. Photo.*, **2010**, 4, 602.
9. J. Luo, et al., *Science*, **2014**, 345, 1593.
10. Y. Ham, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 3027..
11. Y. Ham, et al., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5011.
12. T. Minegishi, et al., *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 1120.
13. H. Kaneko, et al., *Adv. Func. Mater.*, **2016**, 26, 4570.
14. H. Kaneko, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 15329.
15. Y. Goto, et. al., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 21242.
16. Y. Kageshima, et. al., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 24633.
17. Y. Kageshima, et. al., *ChemSusChem*, **2017**, 10, 659.