

# 光触媒粉末から成る半透明電極と それを用いた水分分解タンデム型セル

信州大学 工学部 物質化学科  
助教 影島 洋介

令和2年8月20日

# 発表内容

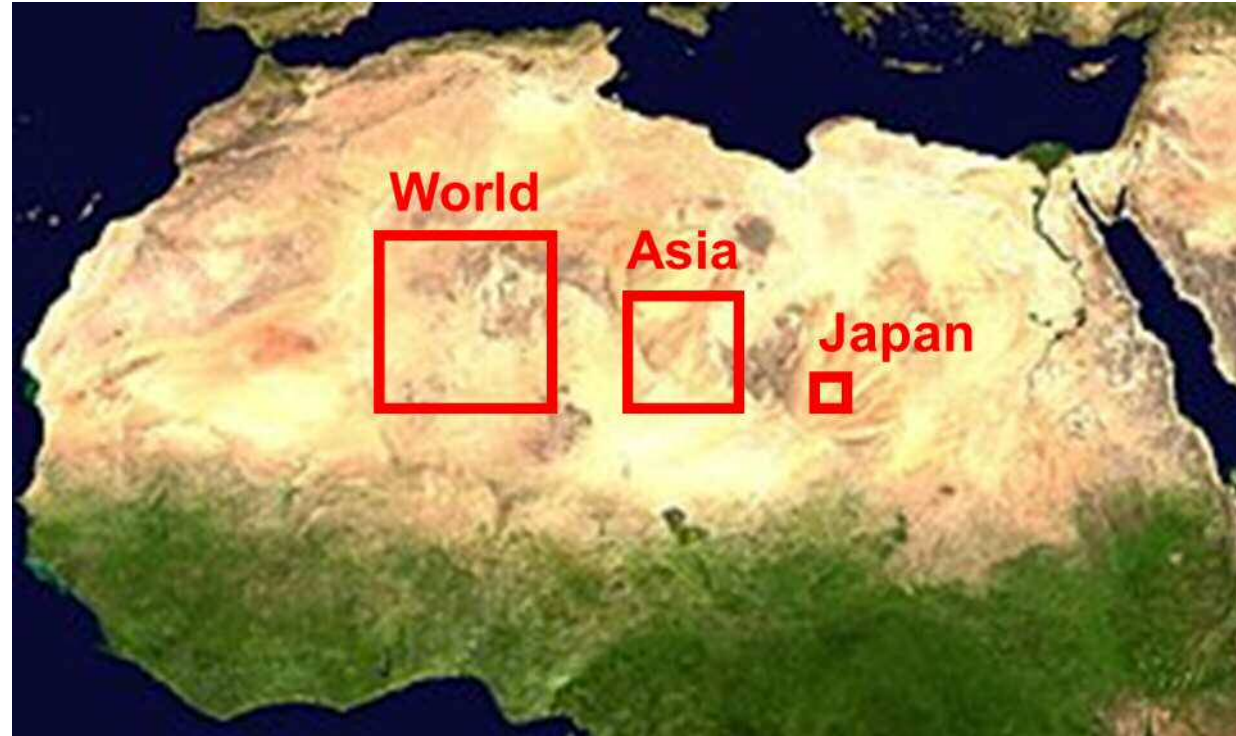
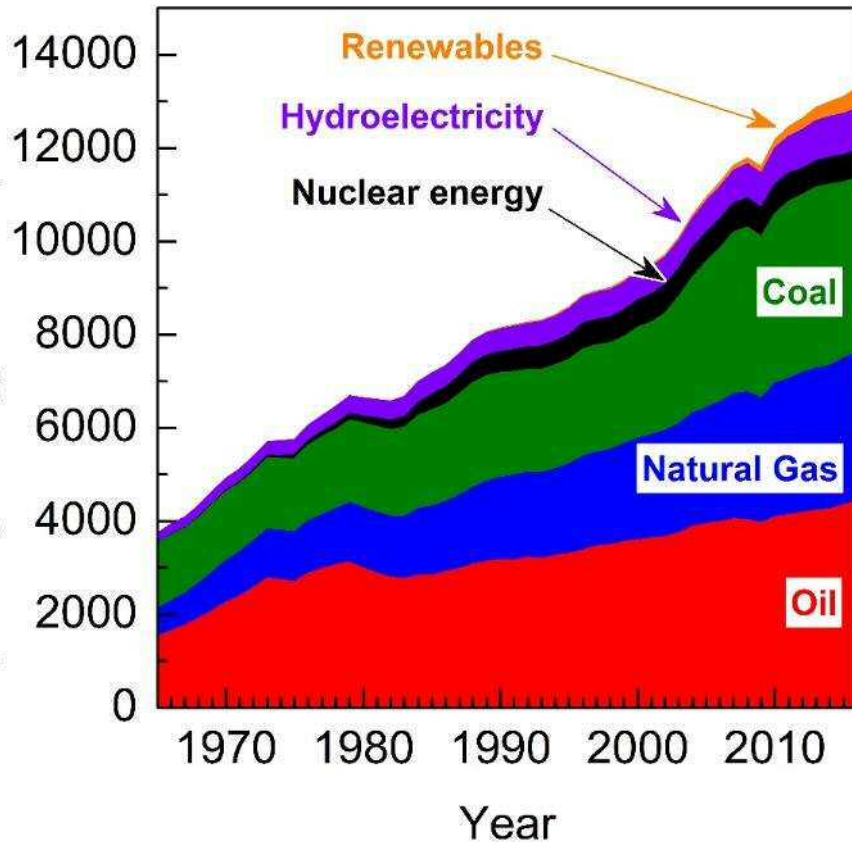
- ✓ 人工光合成研究の背景
  - 人工光合成とは何か？目指すべきデバイス構造は？
- ✓ 従来技術とその問題点
  - 既往の光電極作製手法の特徴と課題
- ✓ 新技術：光触媒粉末材料からの半透明光電極の作製手法
  - 半透明性・多孔性・高活性を満足する新たな手法の開発
- ✓ 将来展望（想定される用途）
  - タンデム型膜-光電極接合体
- ✓ 実用化に向けた課題
- ✓ 企業への期待
- ✓ 本技術に関する知的財産権

# 太陽光エネルギー利用

世界の一次エネルギー消費

太陽光エネルギーですべて賄うとしたら？

World primary energy consumption / MTOE

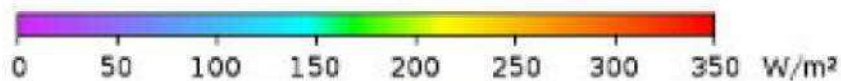
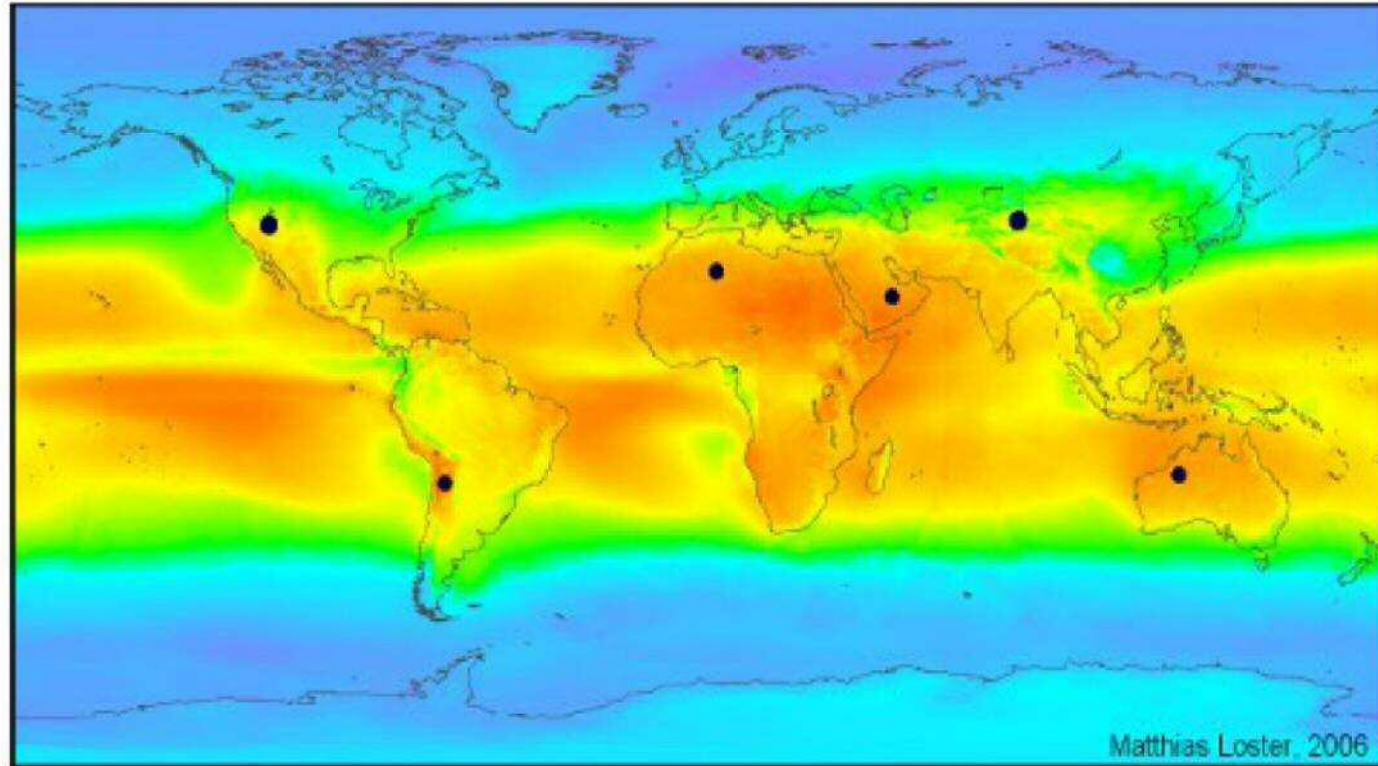


- ✓ 世界の1次エネルギー消費量:  $5.6 \times 10^{20} \text{ J year}^{-1}$
- ✓ サハラ砂漠での太陽光エネルギー密度:  $260 \text{ W m}^{-2}$
- ✓ 太陽光変換効率10%を仮定

- エネルギー・環境問題 → 再生可能エネルギーの利用拡大
- 太陽光エネルギーは潜在賦存量が特に大きい(右図の面積で世界の一次エネルギー消費を賄うことが可能)

# 時間的・空間的不均一性

## 太陽光エネルギーの分布



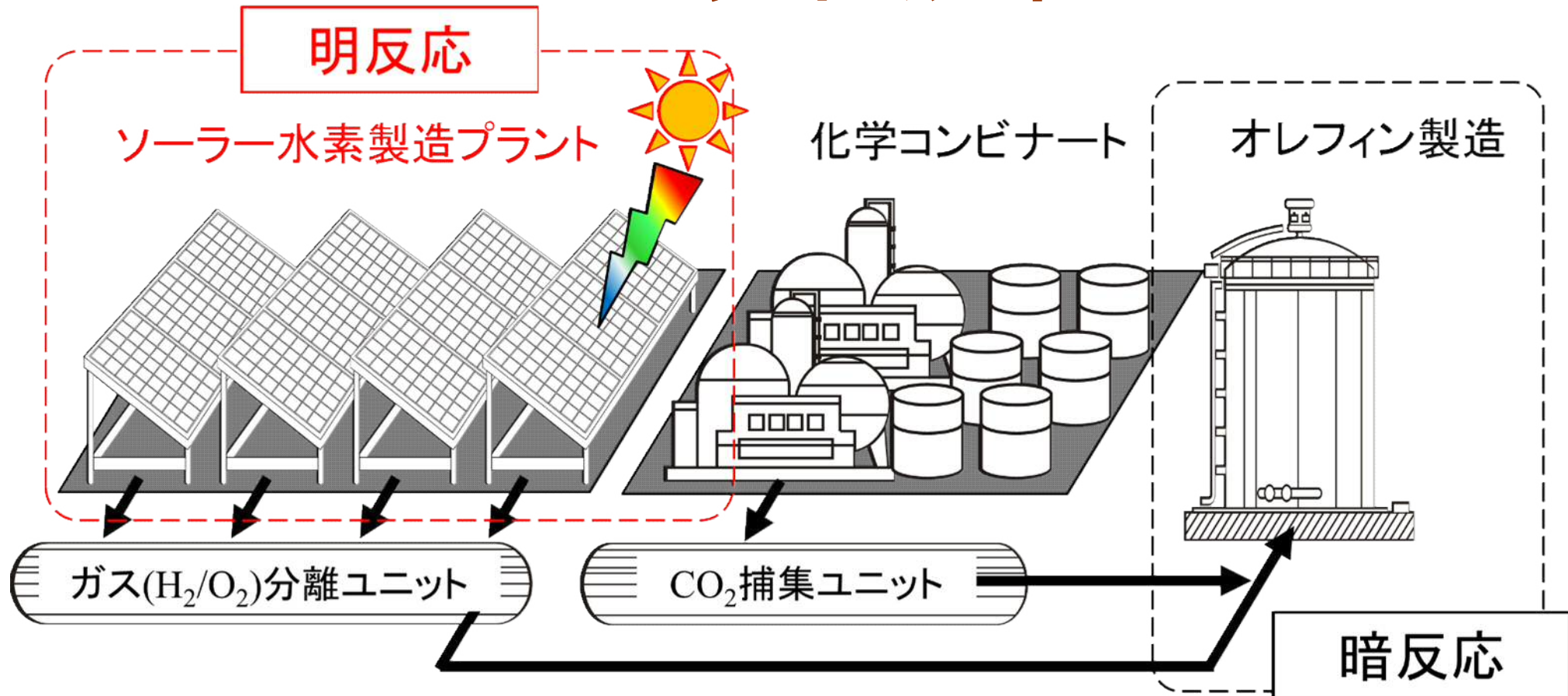
- 場所による不均一な分布 (エネルギー消費地との不一致)
- 時間・季節による変動

➡ **貯蔵・輸送に有利な化学エネルギーの形態への変換**

1) *Statistical Review of World Energy 2017*, BP, London, 2017.

2) Matthias Loster [http://www.ez2c.de/ml/solar\\_land\\_area/](http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/)

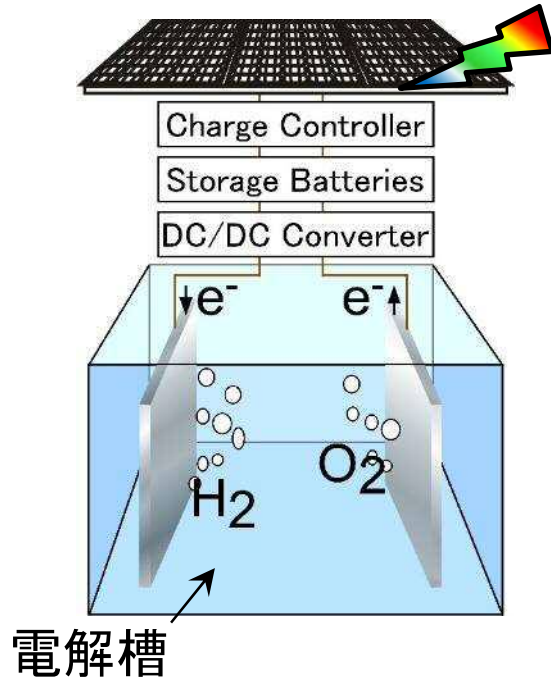
# 人工光合成系



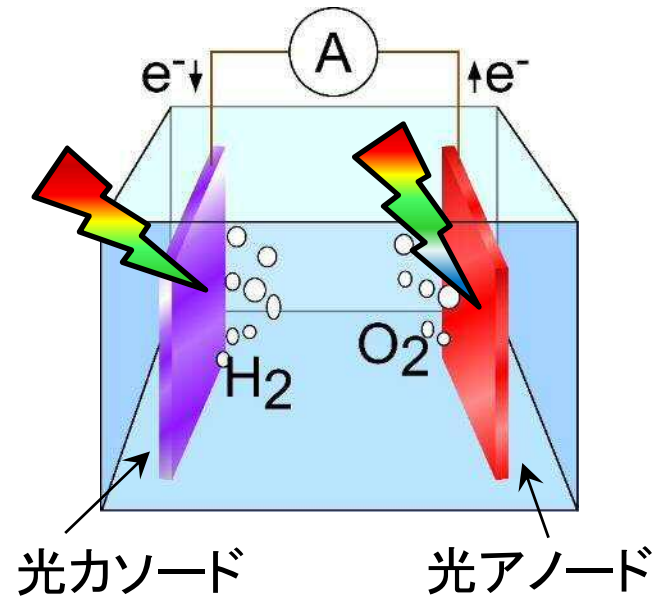
- 太陽光エネルギーで水を分解して水素を生成  
(ソーラー水素製造と呼ばれる。天然光合成における“明反応”に相当。)
- ソーラー水素と、工場などから排出されるCO<sub>2</sub>から低級オレフィンを製造  
(天然光合成における“暗反応”に相当。)
- ➔ ソーラー水素製造系の効率向上が鍵。また、複数プロセスから成るため、システム全体での効率(コストパフォーマンス)を考慮する必要がある。

# ソーラー水素製造系

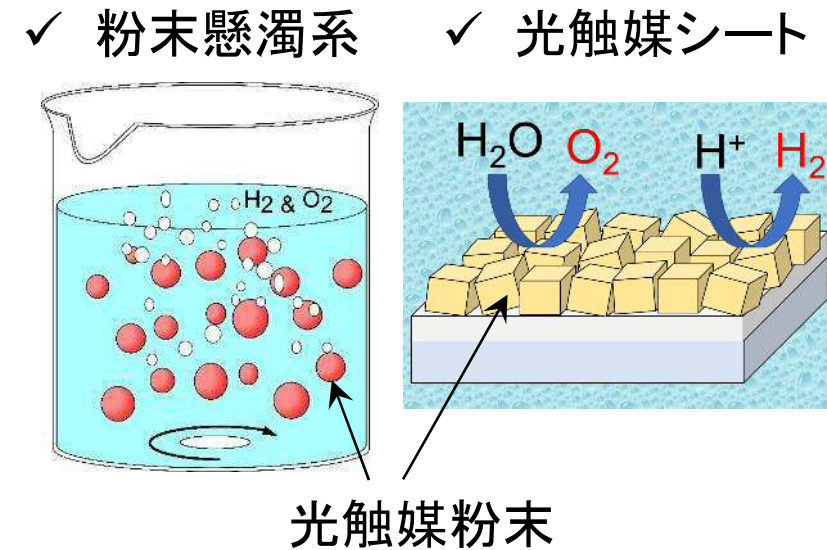
a) 太陽電池and/or電解槽



b) 光電気化学(PEC)系



c) 光触媒粉末系



- ◎ 高い変換効率(STH)
- ◎ 生成ガス分離不要
- × 系が複雑・高コスト  
(建材、外部回路、電解槽)

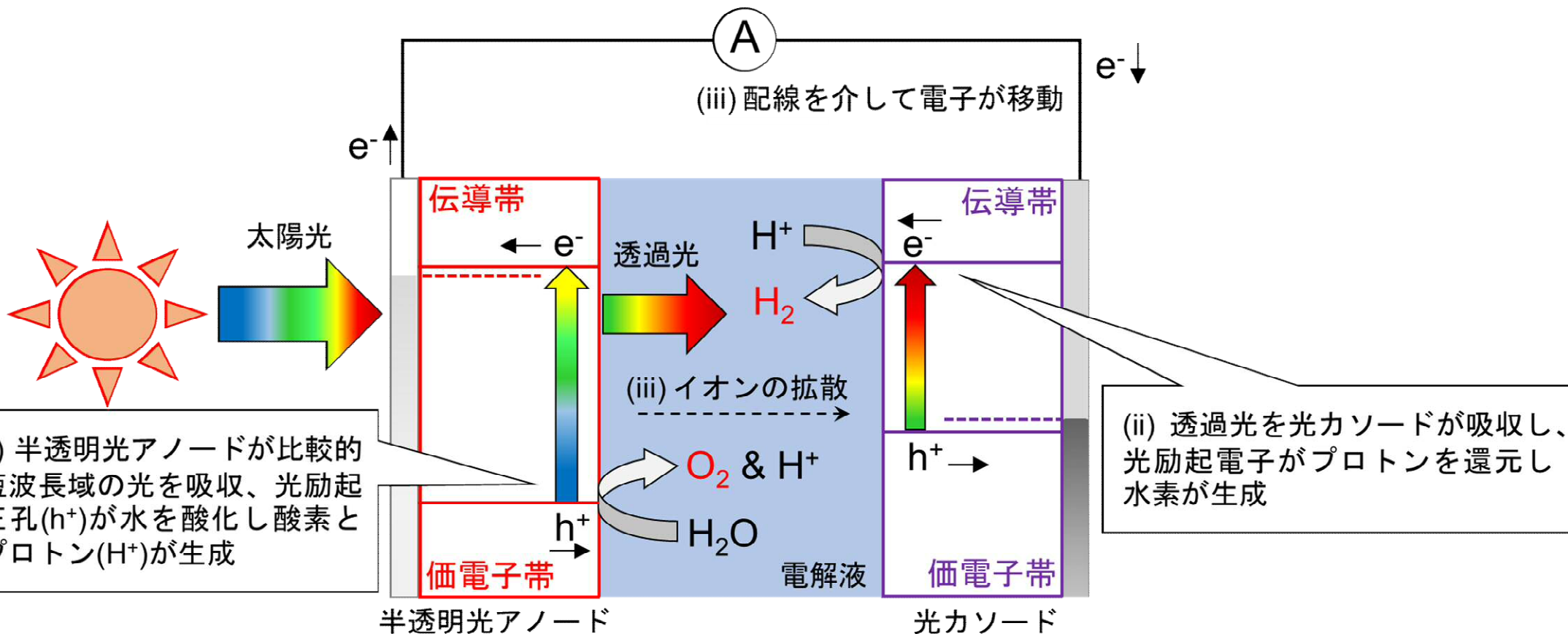
- ◎ シンプルな配線で十分
- ◎ 生成ガス分離不要  
(太陽電池+電解槽と光触媒粉末系の間隔的な性質)

- ◎ 系がシンプル・スケラブル
- × 生成ガスの分離必要

太陽電池+電解槽) <https://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1509/24/news065.html>

PEC系) [https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_101057.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101057.html)

光触媒シート) [https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a\\_00473.html](https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a_00473.html)

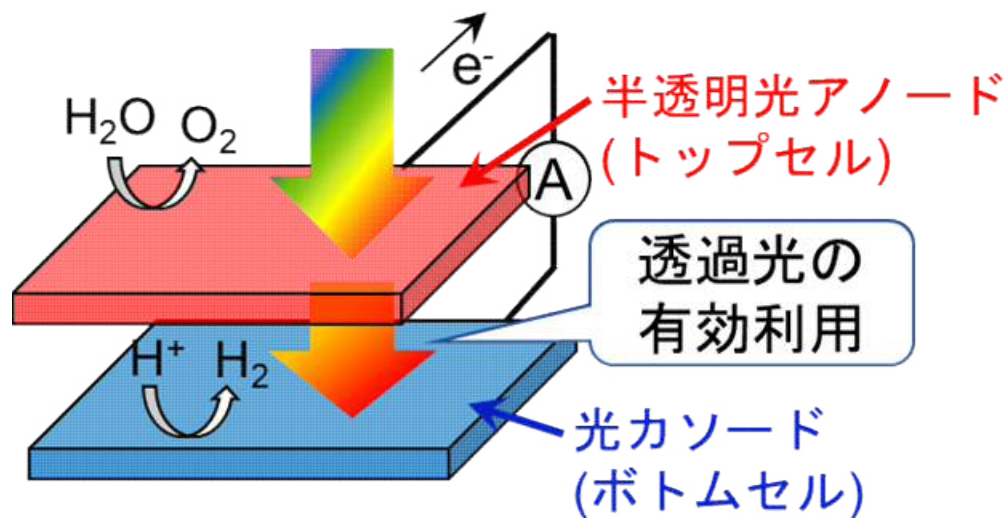


- 半透明光アノードと光カソードを上下に重ねた構成
- 半透明光アノード側に光を照射、半透明光アノードにおいて比較的短波長域の光を吸収し光励起正孔が水を酸化し酸素とプロトンを生成
- 半透明光アノードを透過した長波長域の光を、光カソードが吸収し、光励起電子が溶液中のプロトンを還元し水素を生成
- 電解液中でイオンが拡散、光アノード内部の電子は配線を通じて光カソード内部の正孔と再結合することで電気的中性を担保

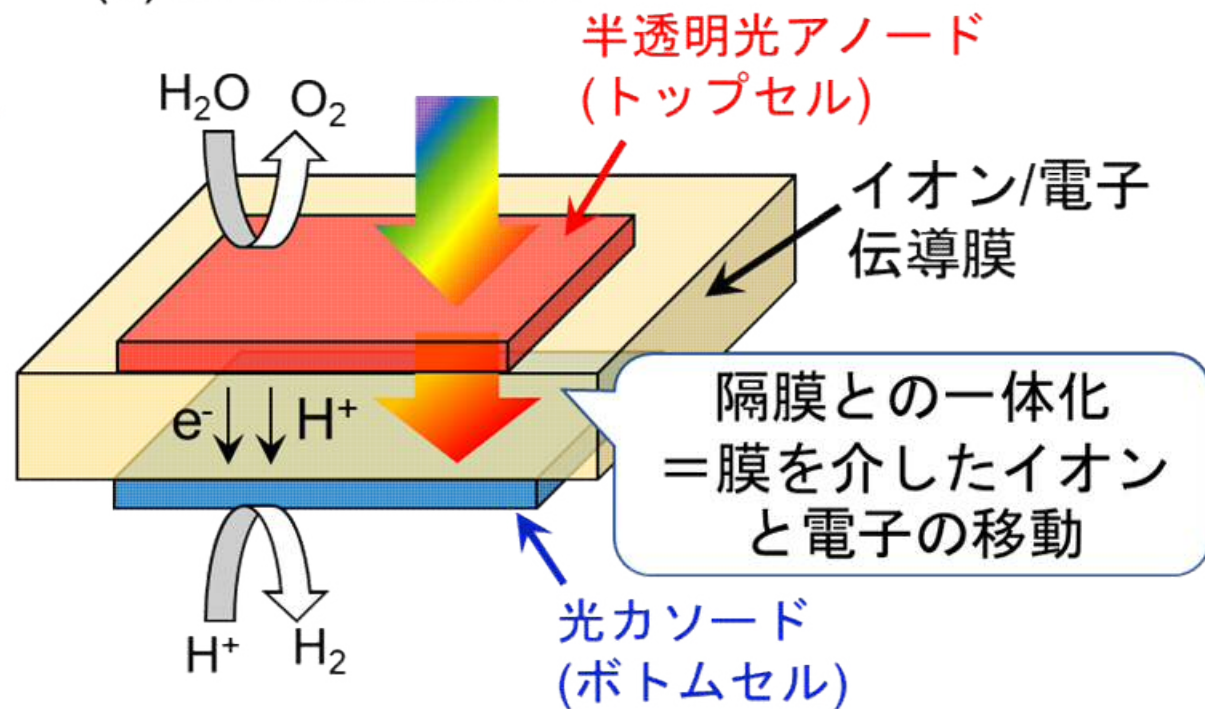
➔ 受光部の面積を節約可能なため、高い太陽光-水素変換効率(STH)が期待できる

# 膜-光電極接合体の構想

(a) タンデム型PECセル



(b) 膜-光電極接合体



- ✓ 現在一般に検討されているタンデム型PECセル:  
両光電極が電解液を介して分離され、配線を用いて電氣的に接続→部品点数が増加・付帯設備が必要となり、光を照射するだけで単体で水分解可能な“光触媒シート”にはソーラー水素製造系としてのシンプルさで劣る
- ✓ **タンデム型膜-光電極接合体(Membrane-Photoelectrode Assembly; MPA):**  
イオン/電子伝導膜を介して、両光電極をタンデム型で一体化→単体での水分解可能であり、ワンステップ・ワンモジュールで水分解と生成ガス分離までが完結する、シンプルなソーラー水素製造系

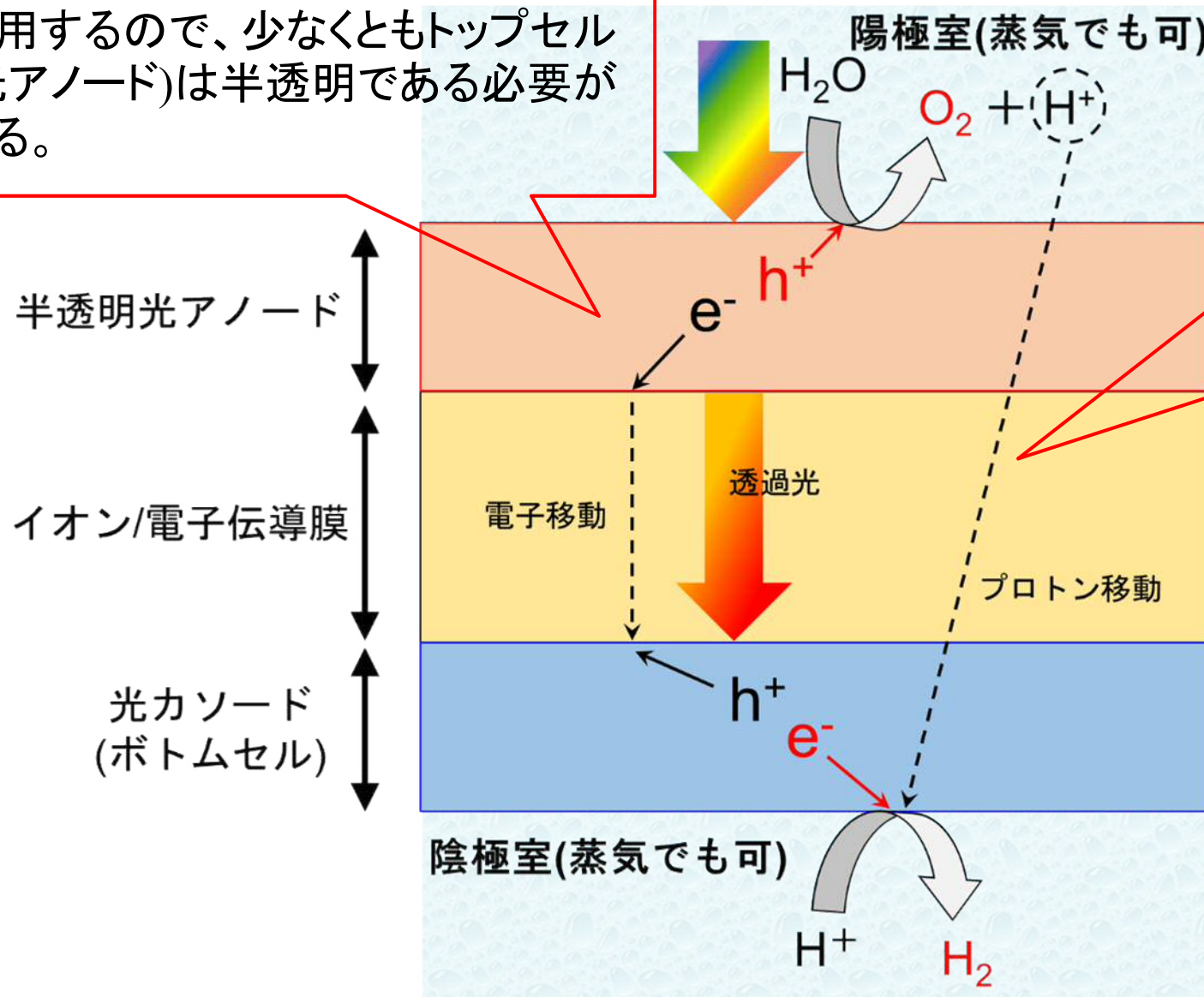


## ①光電極の半透明性

ボトムセル(光カソード)で透過光を利用するので、少なくともトップセル(光アノード)は半透明である必要がある。

## ②光電極の多孔性

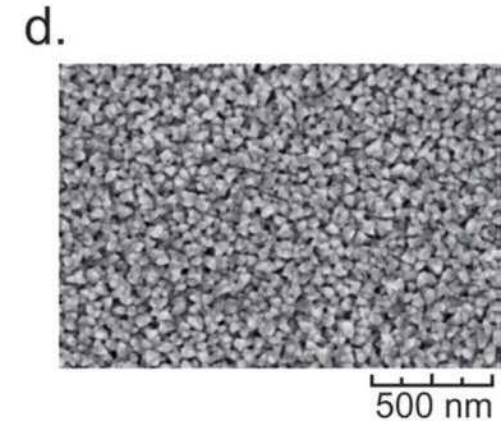
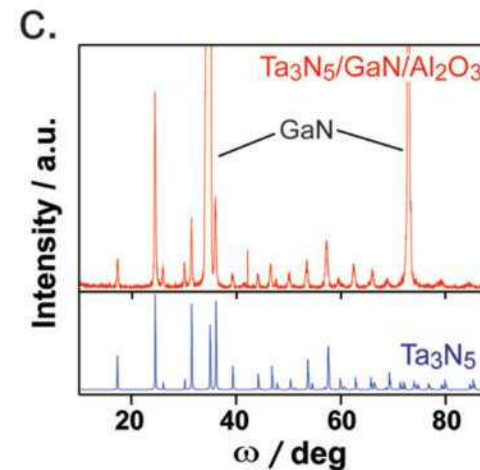
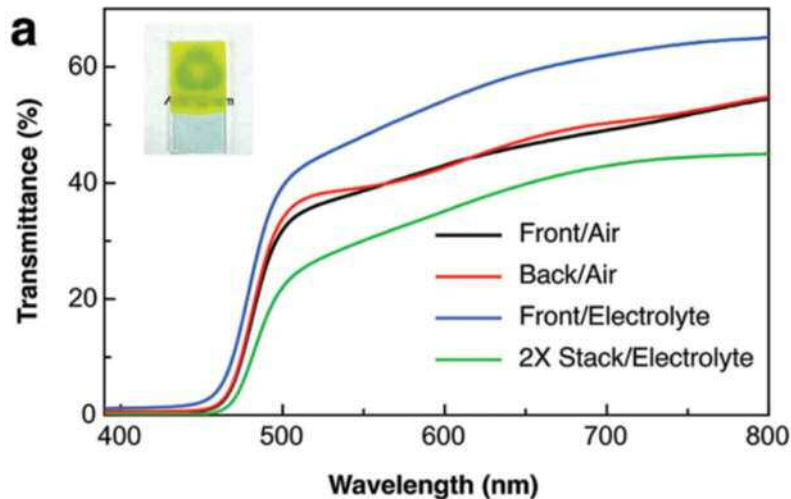
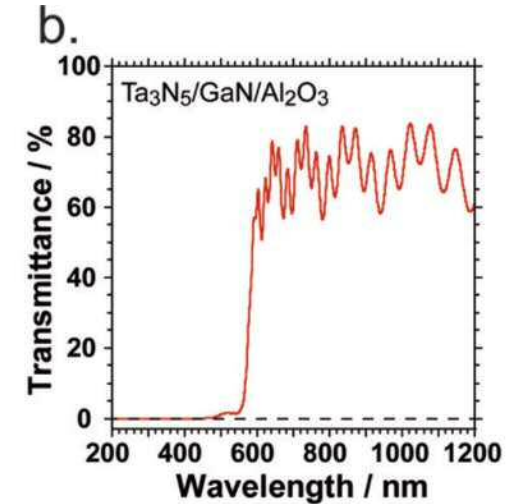
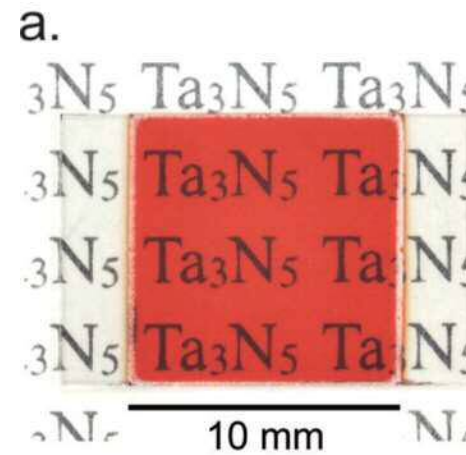
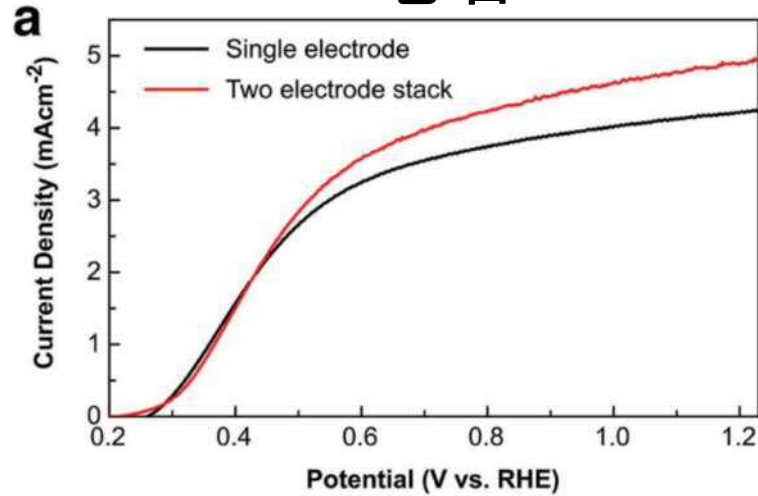
光アノード表面に生じたプロトンは隔膜に、そして光カソードは隔膜内のプロトンに、即座にアクセスできる必要がある。



# 従来技術① 半透明薄膜電極

✓電着<sup>1)</sup>

✓真空成膜<sup>2)</sup>



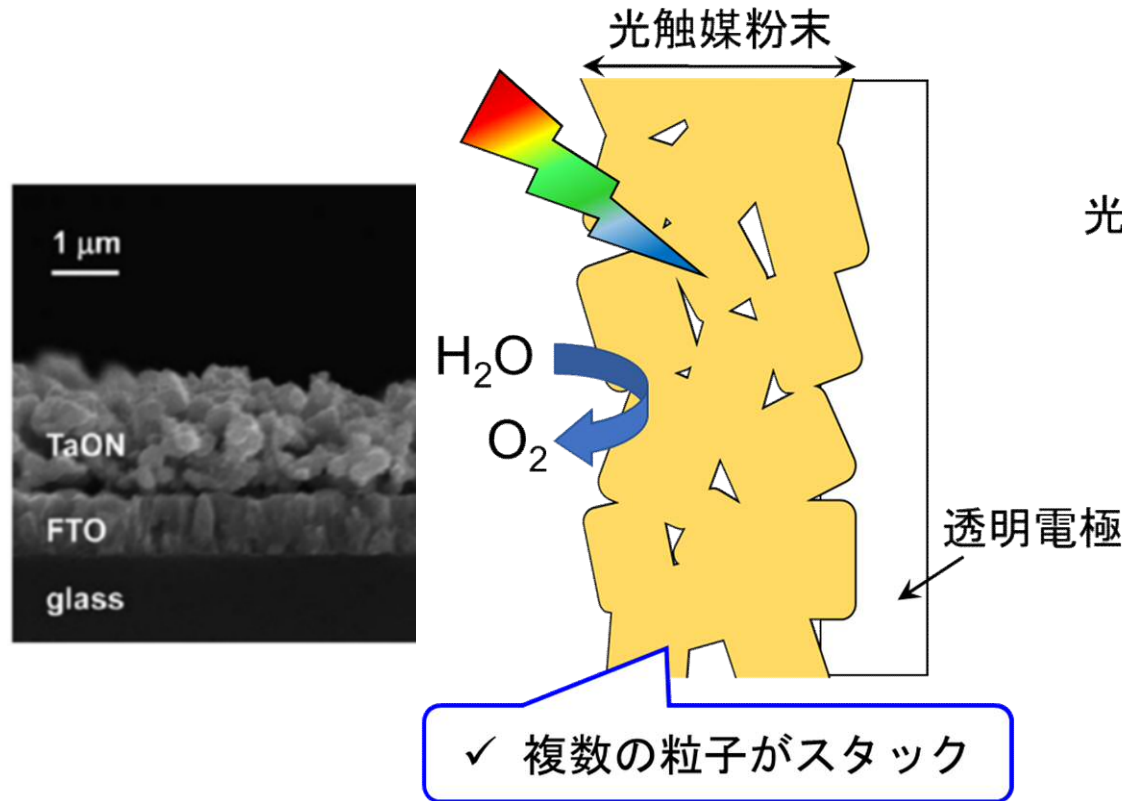
- 一部の成膜技術によって比較的高効率な半透明光アノード作製可能
- 適用可能な材料に限られる(利用可能な光触媒材料の選択肢狭い)
- 密な多結晶薄膜であるため、多孔性を保持した成膜や成膜後の穿孔加工は困難
- ➔ 現状ではMPAには適用できない

1) Y. Kuang, *et. al.*, *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1501645

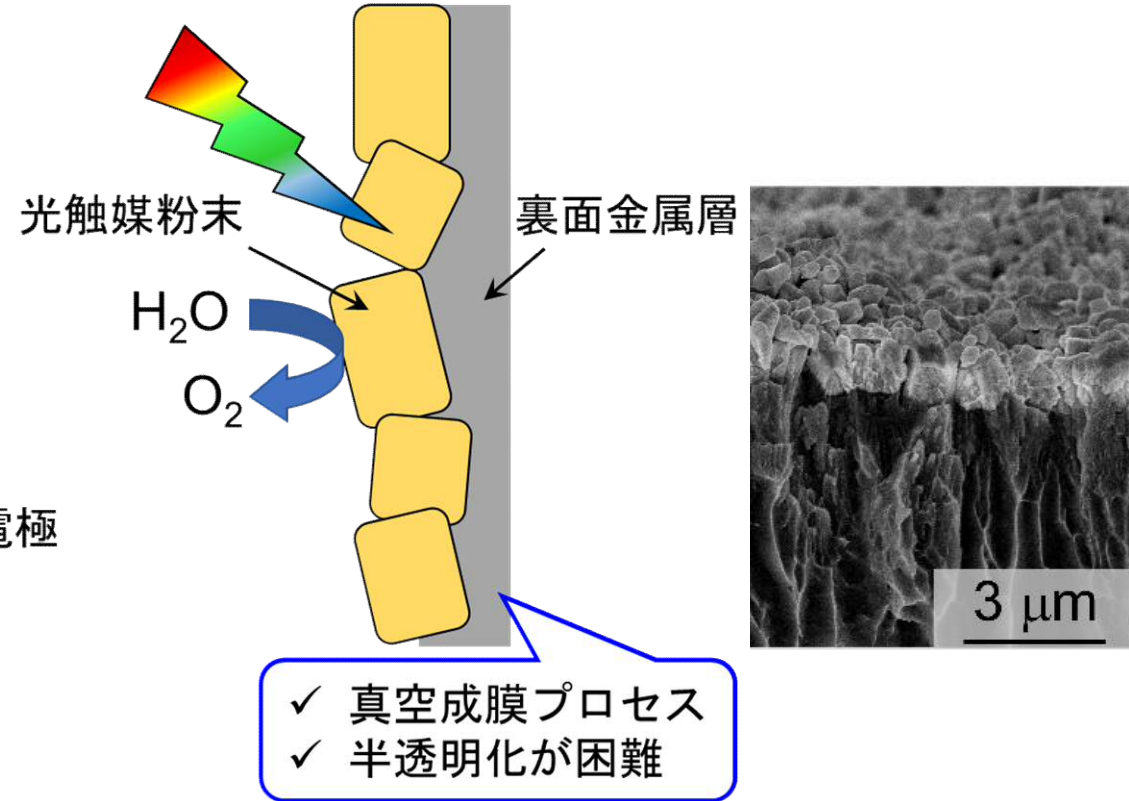
2) T. Higashi, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 2300–2304

# 従来技術② 粉末電極

(a) スキージコーティング  
電気泳動堆積



(b) 粒子転写法



M. Higashi, *et. al.*, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4138.

Y. Kageshima, *et. al.*, *ChemSusChem* 2017, 10, 659.

➤ スキージコーティング・電気泳動堆積等:

粉末材料から電極作製するため多孔性を保持した電極作製可能だが、多数の光触媒粉末がスタックした構造になるため、高効率化・半透明化に課題

➤ 粒子転写法:

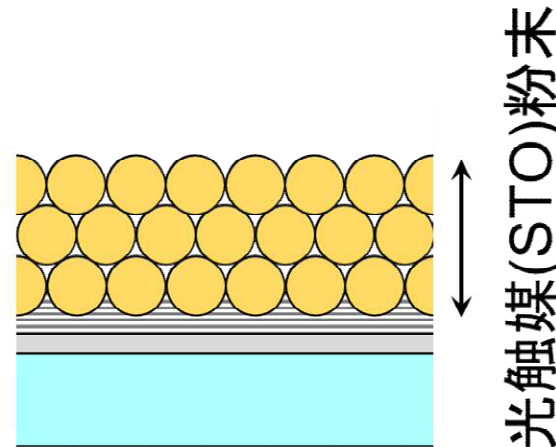
光触媒粉末がほぼ単粒子層の状態では金属上に結着した構造になるため、高効率で多孔的な電極作製可能だが、半透明化が不可

# 新技術：半透明粉末電極

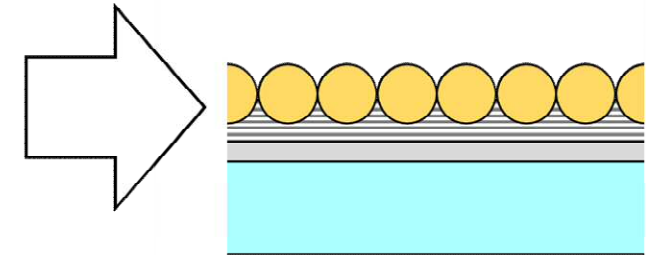
## ① TNS層スプレーコート



## ② STOスプレーコート

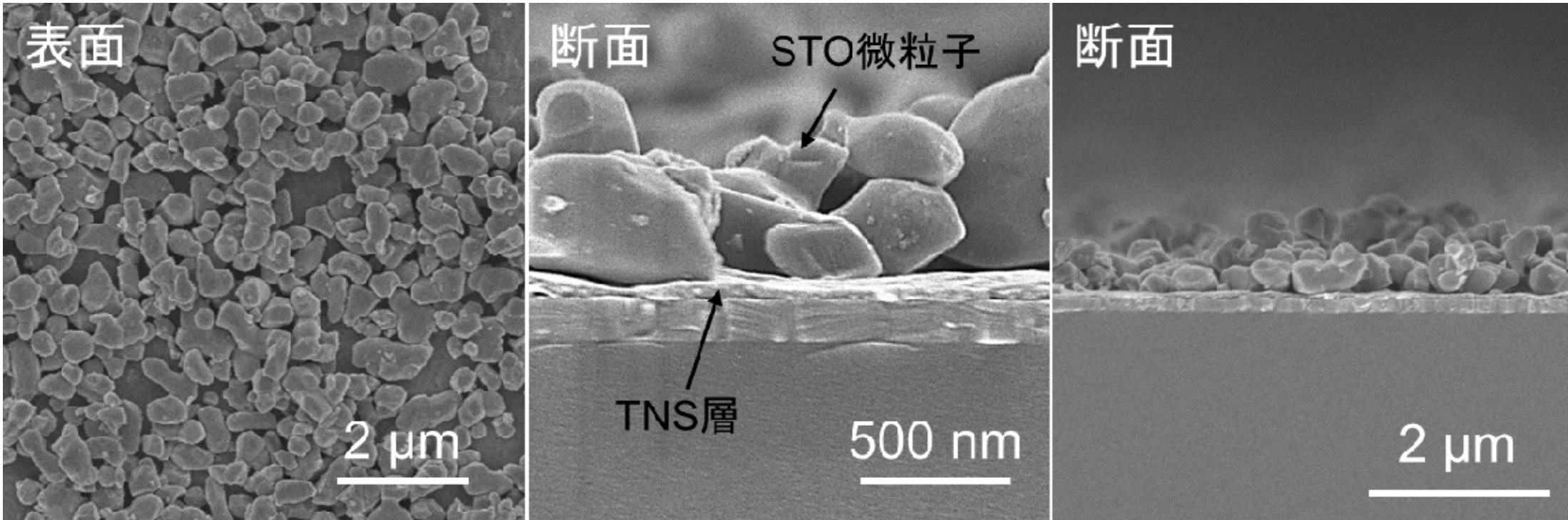


## ③ 熱処理・超音波処理



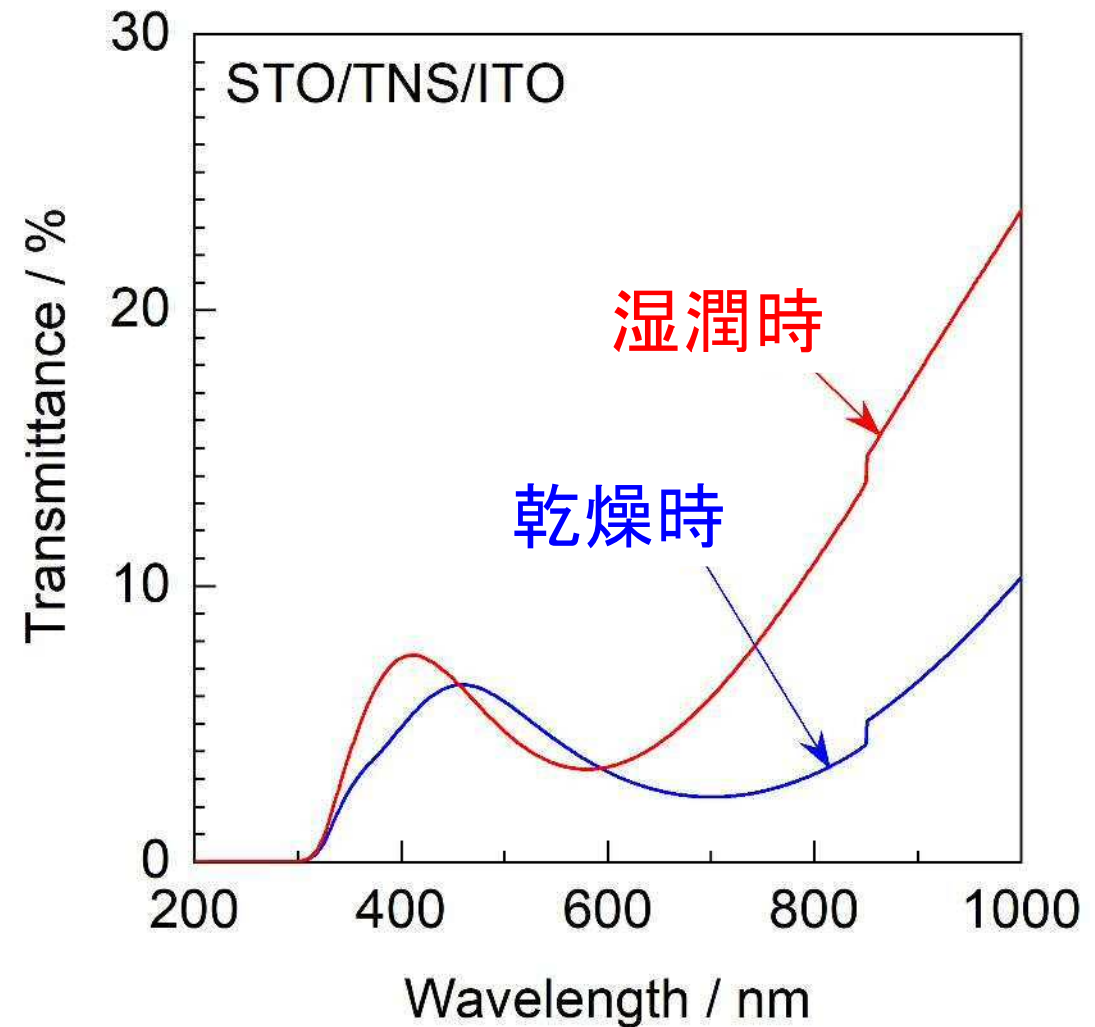
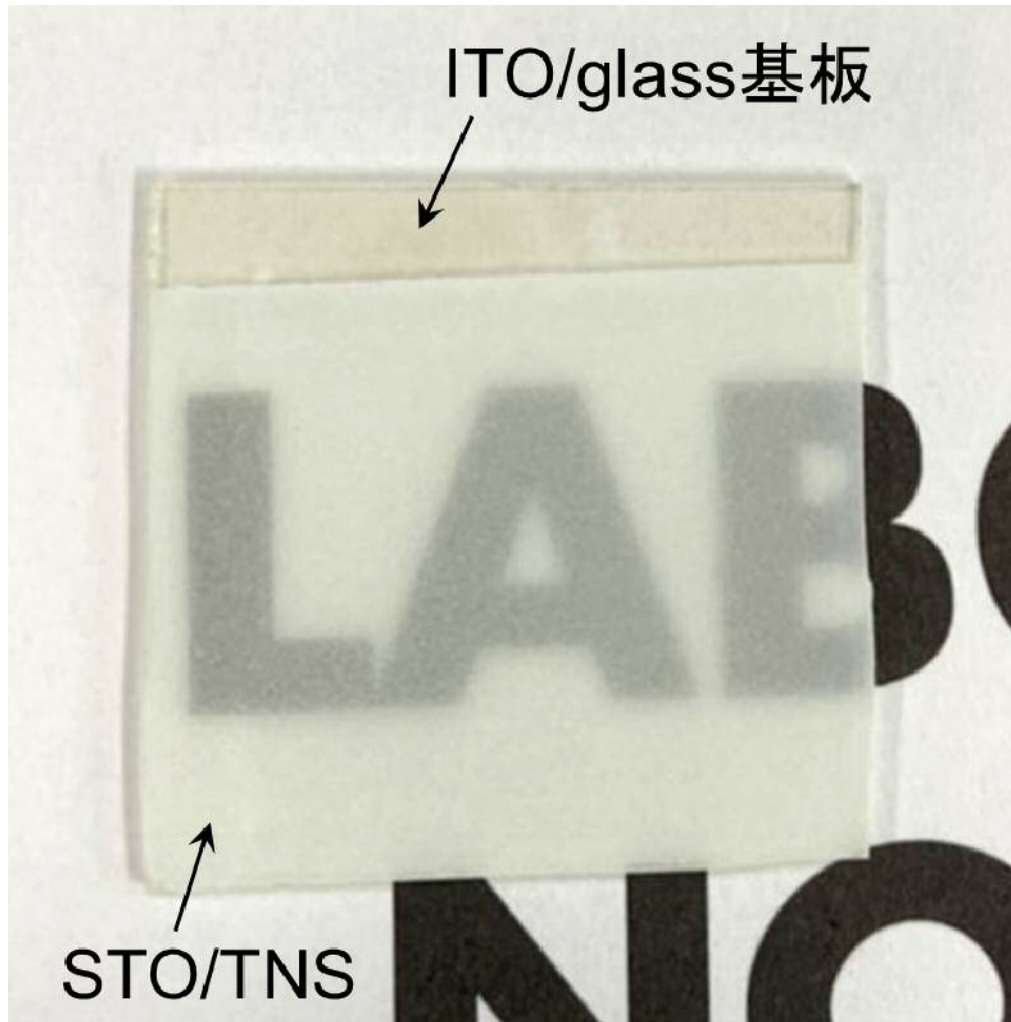
- 透明導電性基板(ITO/ガラス)上にチタニアナノシート(TNS)層と光触媒微粒子を逐次的に塗布・焼成処理することで両者を結着させ、超音波処理によって十分に結着していない余剰な光触媒粒子を除去(特願2020-021422、論文投稿準備中)  
→光触媒粉末材料を用い、半透明で、かつ、粒界の少ない光電極を作製可能に
- これまでの検討では、熱的・化学的耐久性が高く、紫外光(UV)応答型の $\text{SrTiO}_3$  (STO)粉末をモデルとして使用

# 構造の特徴



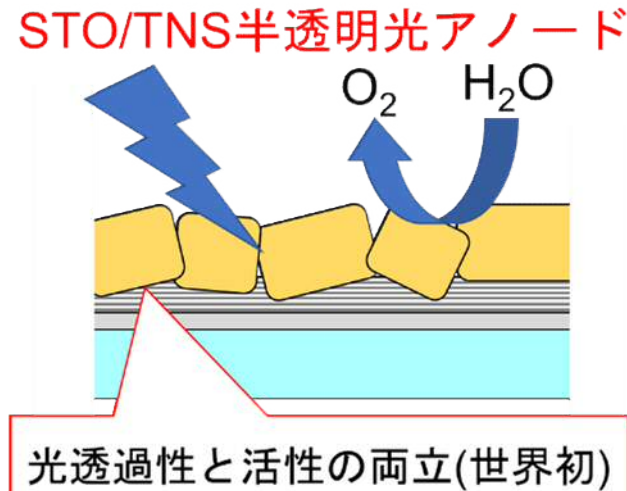
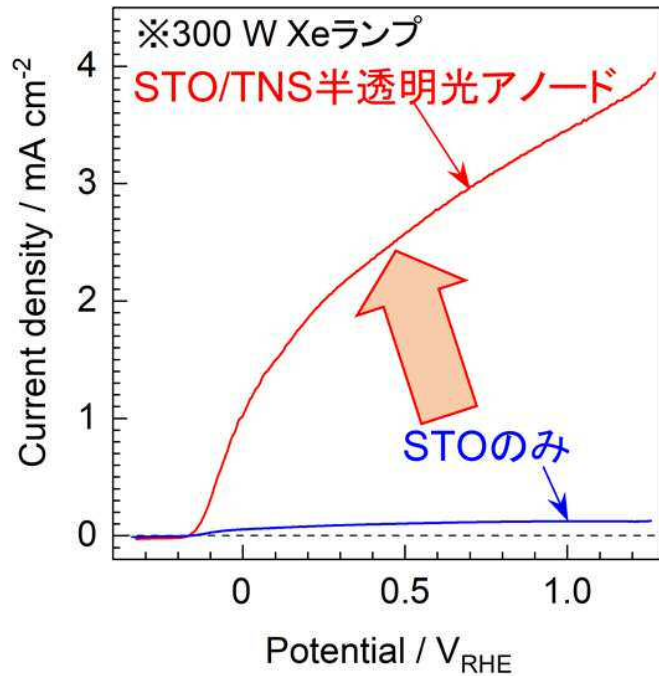
- 球状のSTO微粒子が電極表面を一様に被覆
- STO微粒子がほぼ単粒子層の状態ですべてTNS層上に結着し、かつ、粒子間の間隙(多孔性)も有する構造

# 光学特性

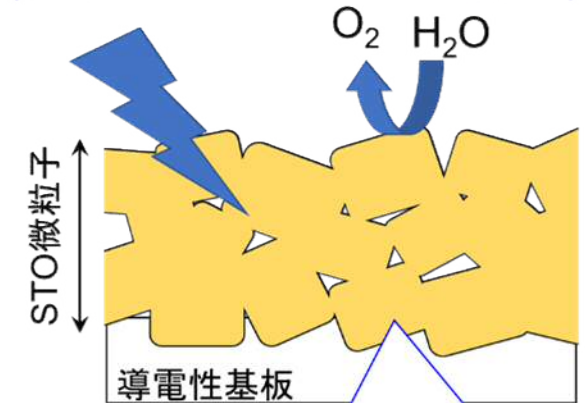


- 光触媒微粒子が存在しても文字が視認できる程度の光透過性
- STOの吸収端波長(390 nm)よりも長波長域で透明
- 透過率に改善の余地(微粒子による光の散乱)  
→ 光触媒粒子の粒径など、微視的構造の改良が必要

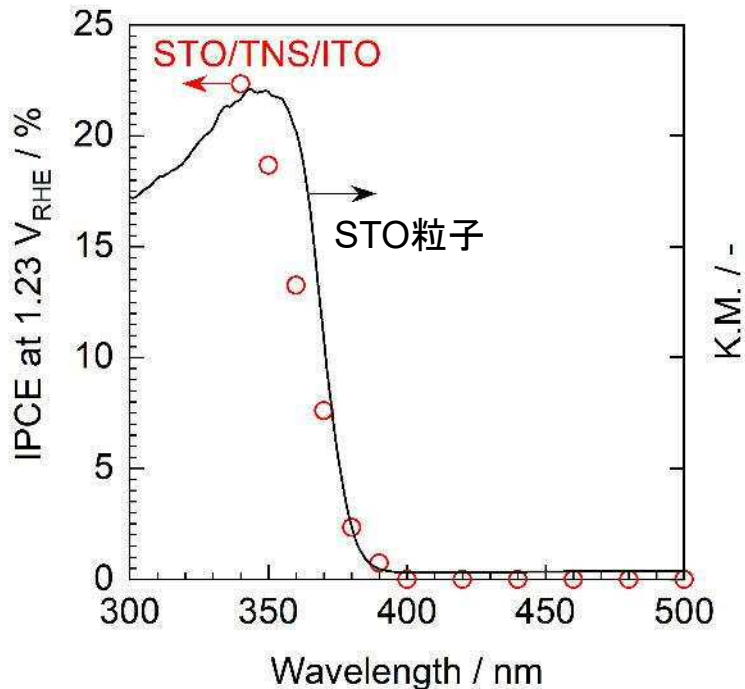
# 光電気化学特性



STOのみ  
(多層にスタックした構造)

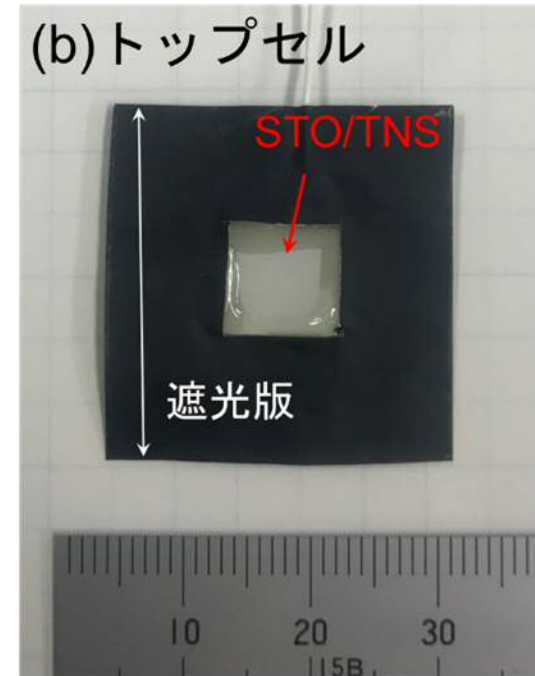
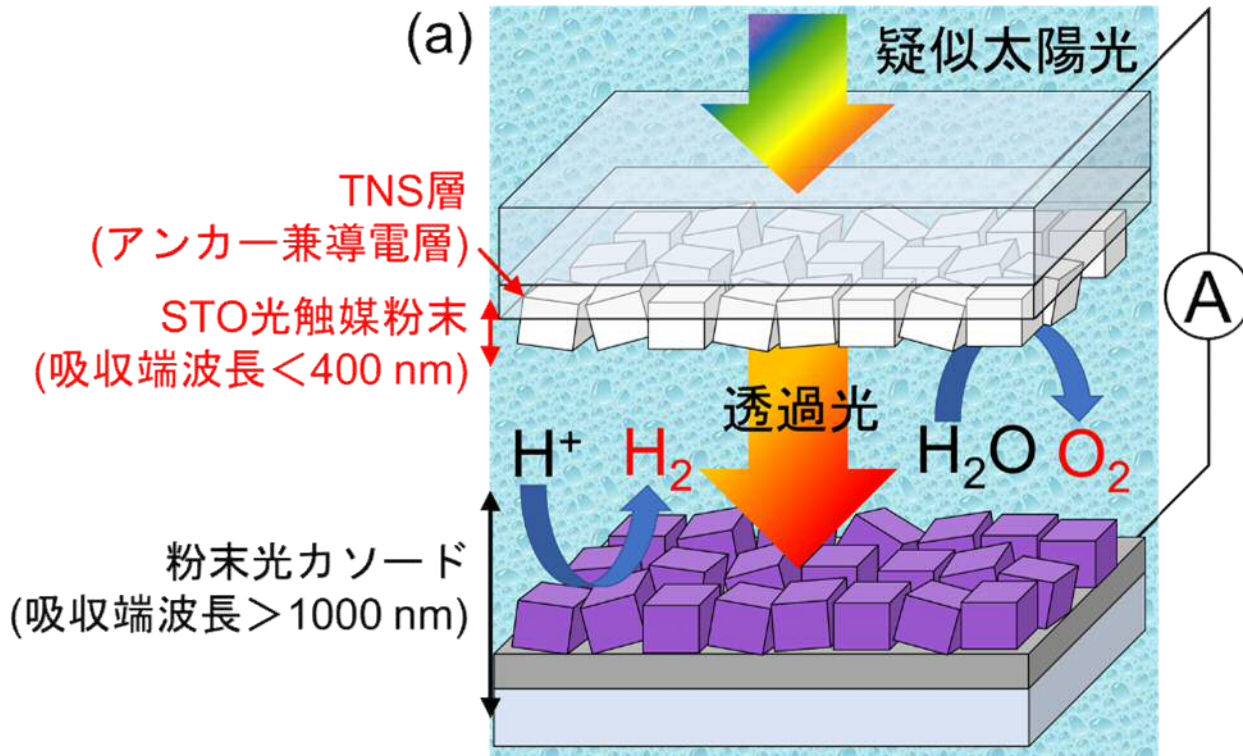


複数の粒子がスタック  
× 光の散乱による透過率低下  
× 粒界抵抗による活性低下



- 本手法で作製した半透明STO光アノードは、不透明なSTO粉末光電極(従来法)に比べ非常に高い光電気化学特性
- 吸収端波長390 nmよりも短波長域で光電流  
→STOのバンドギャップ励起
- ➔ 粉末光電極で光透過性と活性を両立

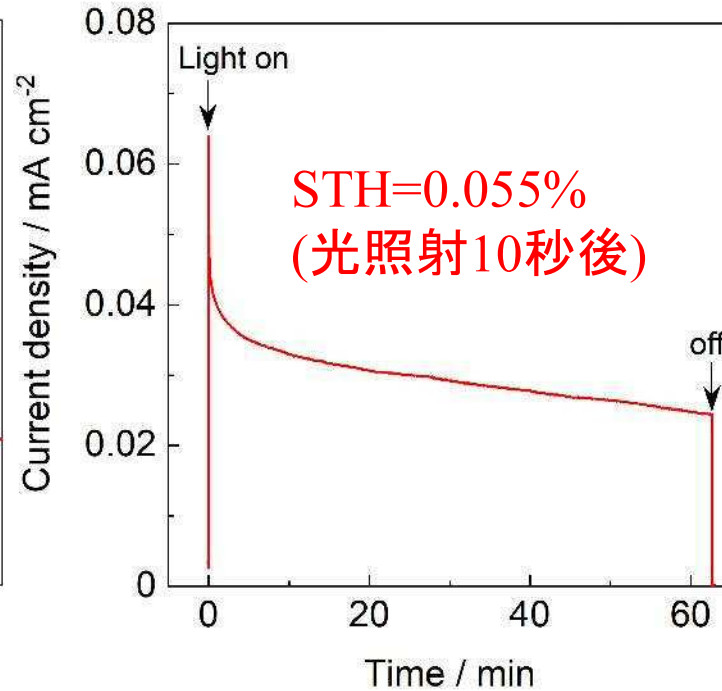
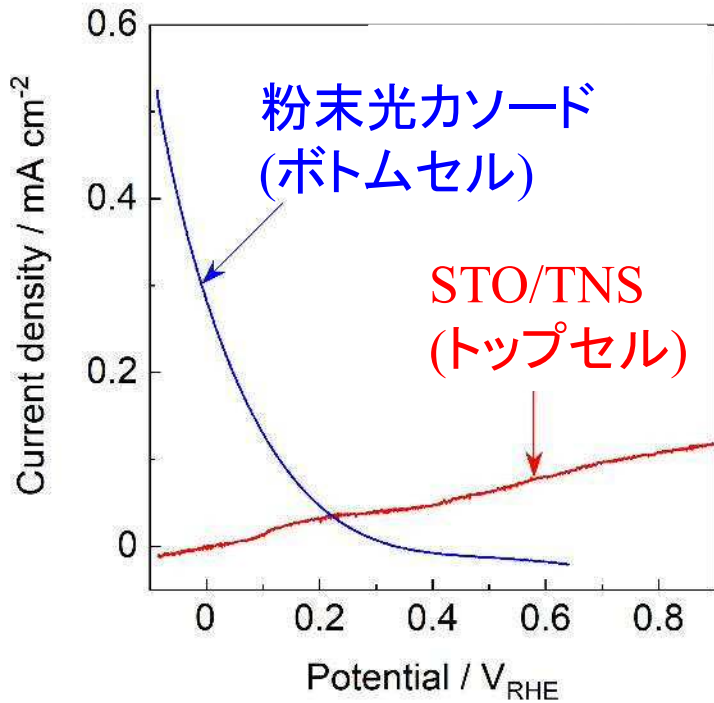
# 水分解タンデム型セル



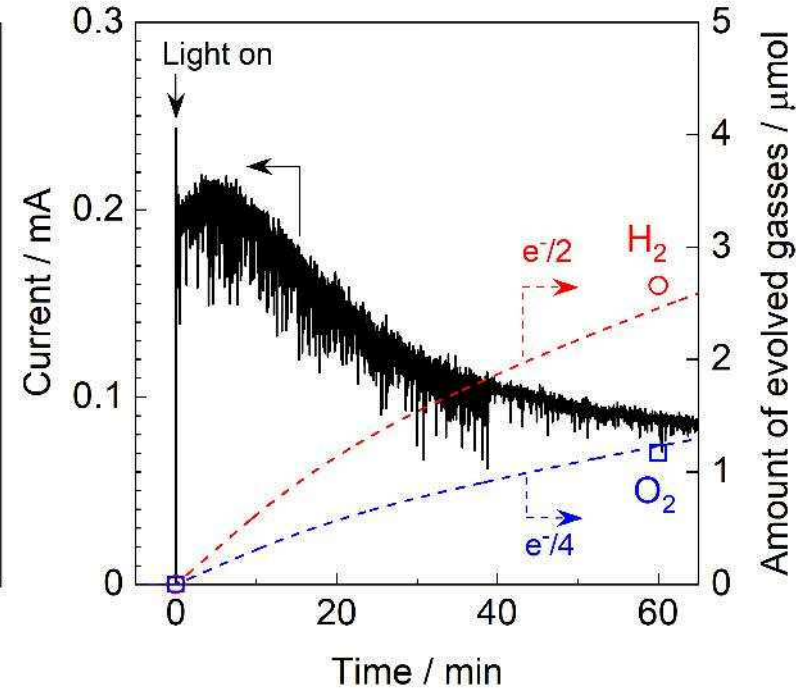
半透明STO/TNS光アノードをトップセル、赤外光まで吸収可能な粉末材料から作製した水素生成用光カソードをボトムセルとし、両者を配線で短絡させたタンデム型PECセルを構築



# ノンバイアスでの水分解



※疑似太陽光照射下

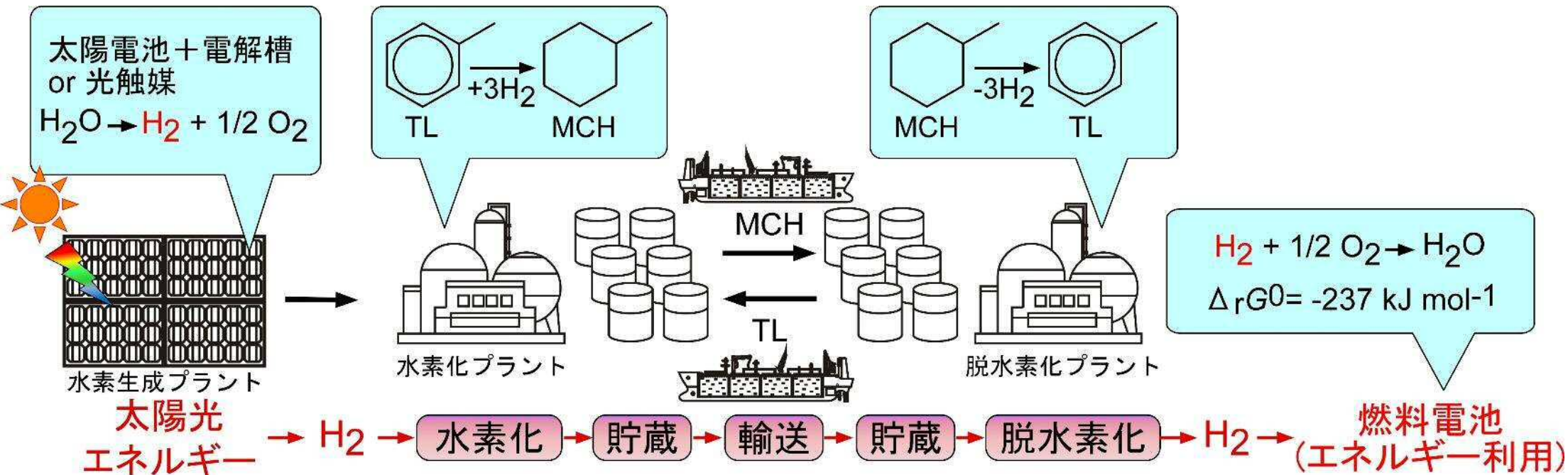


※キセノンランプ照射下

- 半透明光アノードと光カソードの電流-電位曲線のオーバーラップ→光電極のマッチング
  - 疑似太陽光照射下で、外部バイアス電圧の印加なしで(光のエネルギーのみで)水全分解  
→STH=0.055%
  - ファラデー効率ほぼ100%
- ➔ トップセル、ボトムセルともに粉末材料ベースのタンデムセルは世界初

# プロセス簡略化の意義

例) 有機ヒドライドを用いた水素サプライチェーン

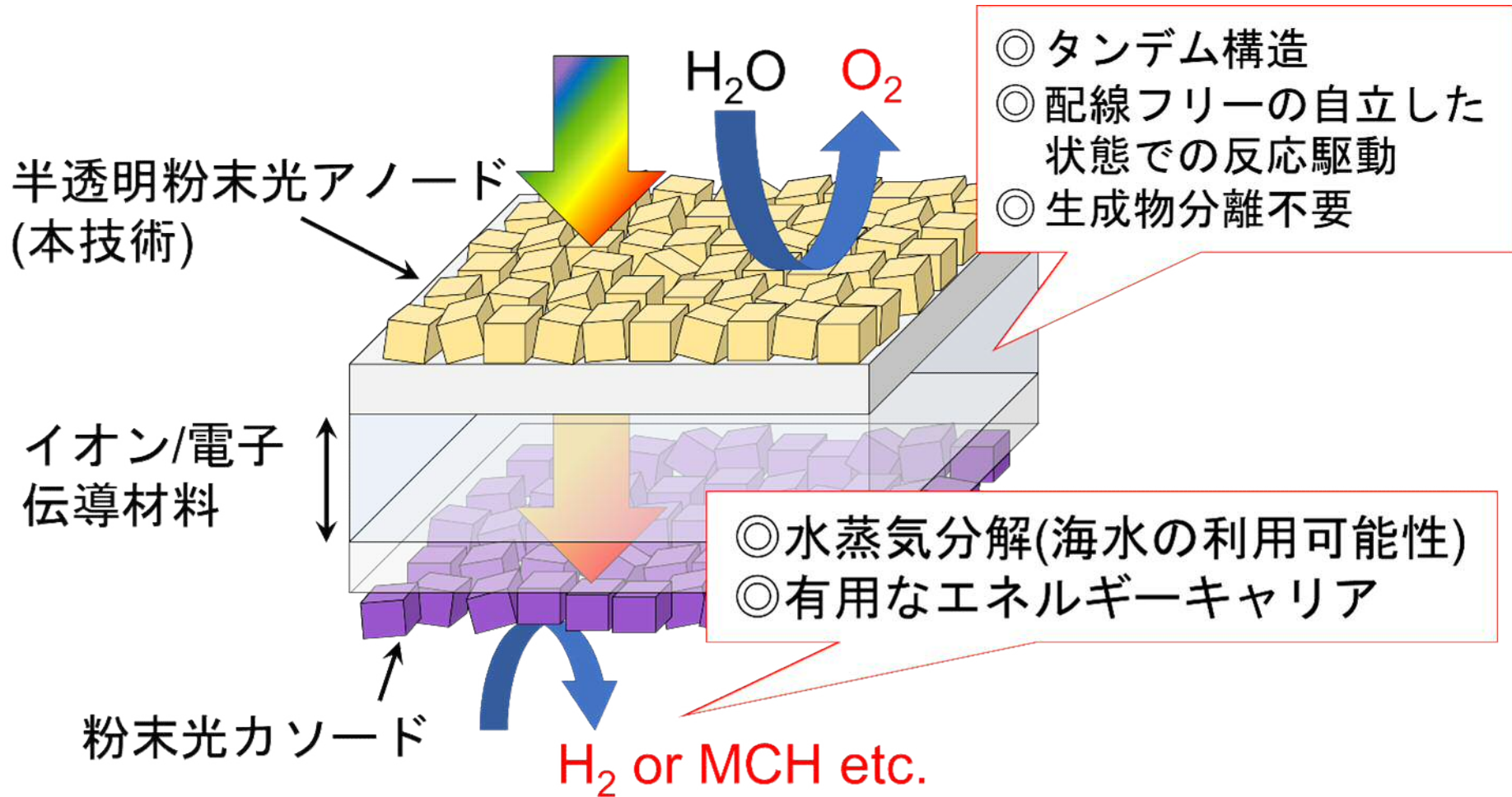


実用化には、“ソーラー水素製造”以外にも多くのプロセスが必須...

- 人工光合成プロセスの場合  
生成ガス分離、 $CO_2$ 捕集、オレフィン製造、貯蔵・輸送
- 水素サプライチェーン(有機ヒドライド)の場合  
水素化、貯蔵・輸送、脱水素化、エネルギー利用

➔ 複数プロセスを一段で完了可能なデバイスは、  
システム全体の省プロセス化・高効率化に寄与

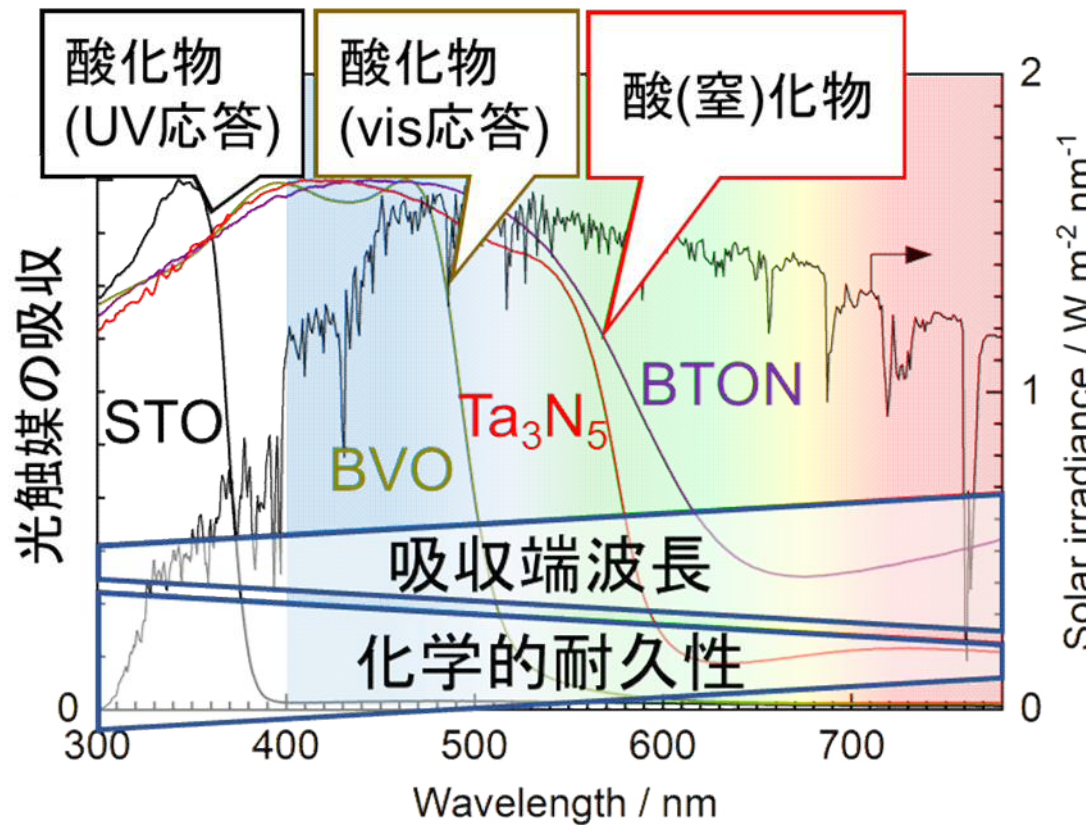
# 将来展望



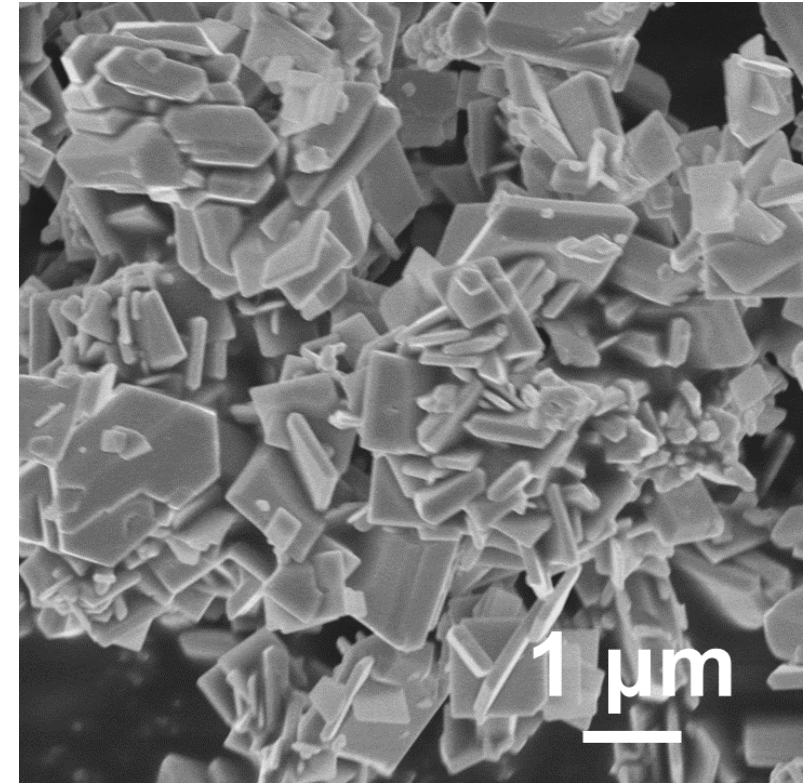
- メチルシクロヘキサン(MCH)等の有用物質(水素キャリア)の直接合成が可能な光カソード<sup>1)</sup>と組み合わせたタンデム型MPA
  - ➔ 水素から水素キャリアへの変換、生成物の分離プロセス等を簡略化
- 気相(水蒸気)を反応物としたソーラー水素or水素キャリア製造
  - ➔ 海水の利用も可能に、反応物の精製等のプロセス簡略化、付帯設備不要に

1) Y. Kageshima, et. al., ChemCatChem 2019, 11, 4266.

# 実用化に向けた課題①



BiVO<sub>4</sub> (BVO)粉末のSEM像

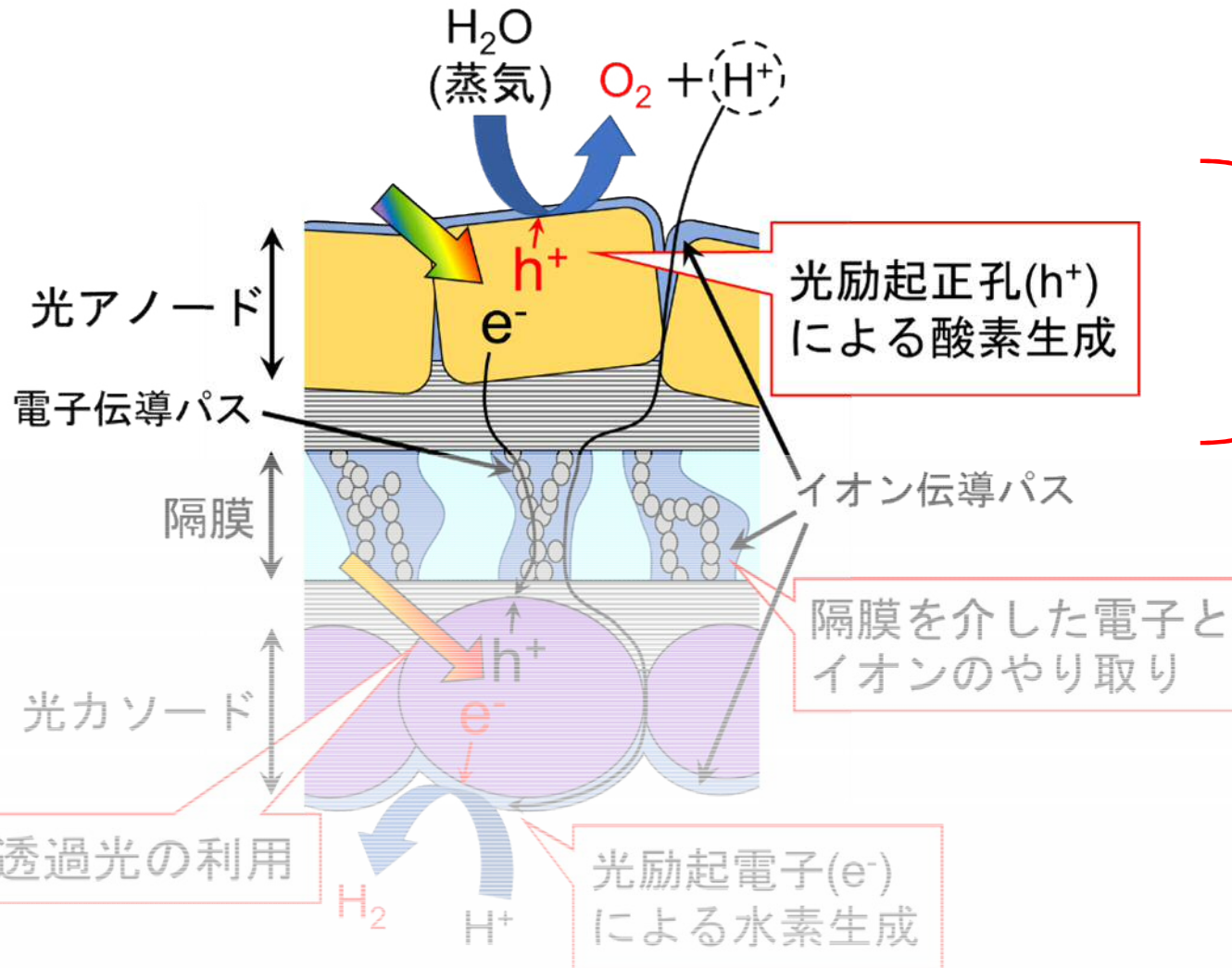


## 手法の汎用化(可視光応答材料への展開)

- STOはUV応答であり、太陽光をより有効に利用するためには長波長光応答の材料からの電極作製が望ましい
- BaTaO<sub>2</sub>N(BTON)やTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>などの(酸)窒化物は、酸化物材料に比べて熱的・化学的耐久性が低いことが多く、また様々な結晶形態を有する
- ➔ そうした多様な「可視光応答型」の材料群からでも、STOと同様、半透明で多孔性を有し、高活性な光電極を作製可能なレベルまで手法の汎用性を押し上げる必要がある

# 実用化に向けた課題②

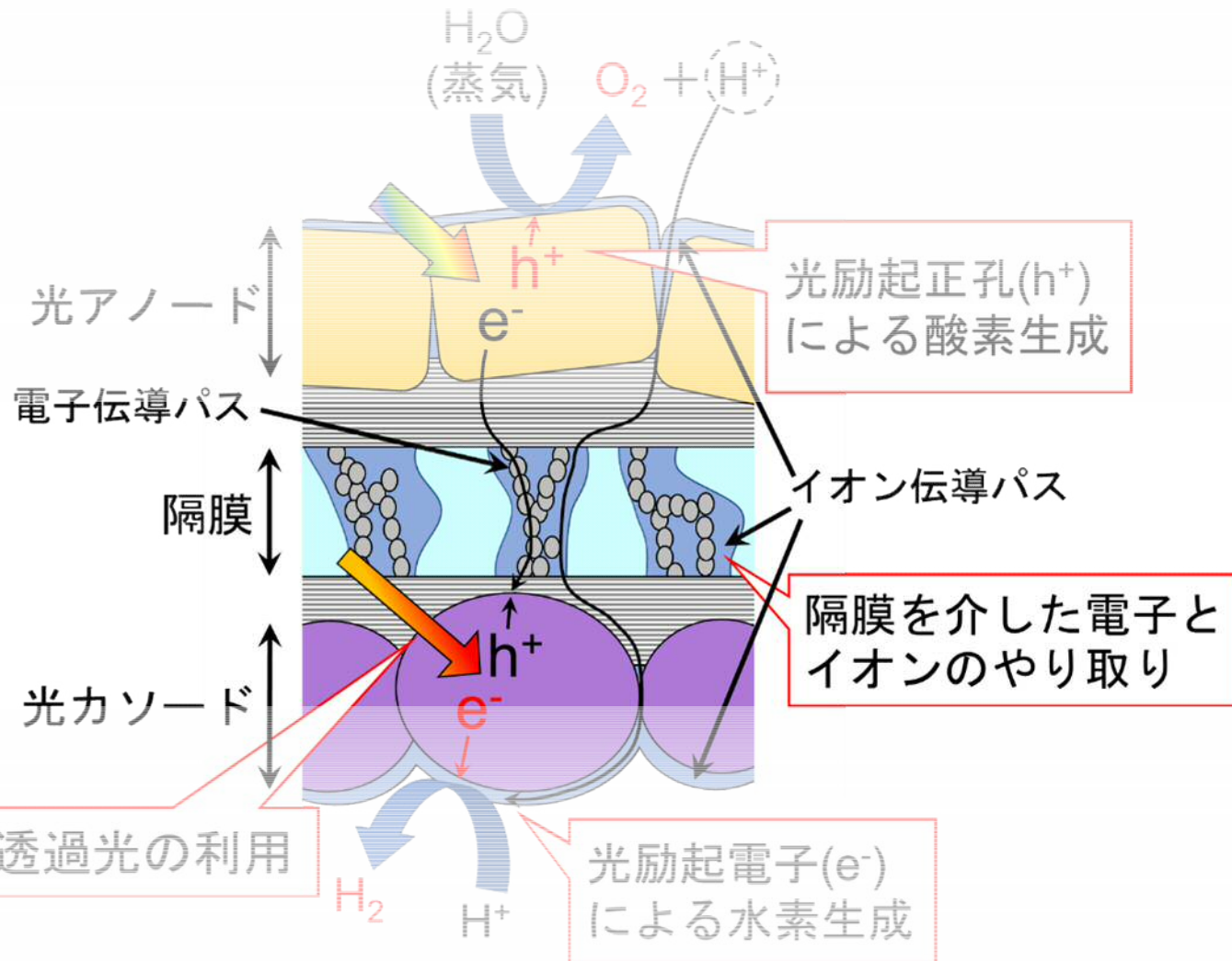
## MPAによる気相水分解の原理



**基板の多孔質化**  
粉末材料を用いることで光吸収層の多孔質化は達成されたが、**水やイオン**を隔膜を介してやり取りするためには、**導電性基板が透明かつ多孔的**でなければならない

# 実用化に向けた課題③

## MPAによる気相水分解の原理



イオン/電子伝導隔膜  
完全配線フリーで、ワン  
ステップ・ワンモジュール  
で反応駆動可能なMPA  
を実現するためには、イ  
オンと電子の伝導パスを  
両方有する隔膜の開発  
が必須

# 企業への期待

- 可視光応答化、活性向上  
→粉末材料(半導体・セラミック)に強い企業と共同したい。
- 基板の多孔質化の実現  
→透明・多孔性・導電性基板の作製技術を持つ企業との共同研究を希望。
- イオン/電子伝導隔膜の実現  
→膜材料に強い企業と共同したい。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 半透明粉末光電極並びにその製造方法、及び光電気化学セル
- 出願番号 : 特願2020-021422
- 出願人 : 国立大学法人信州大学
- 発明者 : 影島 洋介、錦織 広昌



# お問い合わせ先

株式会社信州TLO



**T E L    0268 – 25 – 5181**

**F A X    0268 – 25 – 5188**

**e-mail   info@shinshu-tlo.co.jp**