

〈一般研究課題〉 高効率・高耐久性人工光合成システムによる
持続的エネルギー源生産技術の開発
助成研究者 名古屋工業大学 加藤 正史



高効率・高耐久性人工光合成システムによる 持続的エネルギー源生産技術の開発

加藤 正史
(名古屋工業大学)

Sustainable Energy Source Production Technology by Highly Efficient and Durable Artificial Photosynthesis

Masashi Kato
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

To generate energy sources with capability of storage and transportation, artificial photosynthesis using solar light is a promising technology. We have developed a durable and efficient photocathode by using cubic silicon carbide (3C-SiC) for hydrogen generation from solar light. We have also employed TiO_2 or SrTiO_3 as a photoanode. However, the photoanodes show low relatively low solar to hydrogen efficiencies, and therefore we tried to employ another material BiVO_4 which has been reported as a good photoanode material. However, BiVO_4 single crystal showed very high resistivity and hardly to use as photoanode. Then, to perform efficient high solar to hydrogen conversion, we improved the efficiency of 3C-SiC photocathodes by introduced light trapping effects due to surface roughness. We obtained a solar to hydrogen conversion efficiency of 2.0% (with external bias) from a 3C-SiC photocathode with surface roughness. We also constructed a tandem structure with a TiO_2 photoanode and a 3C-SiC photocathode. This tandem structure uses short wavelength of solar light by TiO_2 photoanode and medium wavelength of the light by 3C-SiC photocathode, resulting in efficient hydrogen generation without any external bias. We obtained a solar to hydrogen conversion efficiency of 0.38% (without external bias) from the tandem structure. We confirmed that the generated hydrogen volume by the tandem structure was the same as estimation by photocurrent and the photocurrent was stable within the period of experimental

observation. These results suggest that artificial photosynthesis using 3C-SiC photocathode and oxide semiconductor photoanode will be promising for efficient and durable hydrogen generation from solar light.

1. はじめに

太陽光のエネルギーを利用し、水から水素などの燃料を生成する人工光合成技術は、再生可能かつ貯蔵・運搬可能なエネルギー源を生成する技術である。これは化石資源に頼らないエネルギー生産を可能とするため、人類の生活環境の快適性を持続的に発展させ得る夢の技術である。しかしながら人工光合成技術は現状、エネルギー変換効率 η と、エネルギー変換を担う材料の耐久性が課題となっており、実用化には至っていない。実用化のためには、 η と耐久性を両立する材料・手法の開発が求められている。

ここで、水から燃料を生成するには、水素を発生する陰極と、酸素を発生させる陽極が必要となる。我々は水素発生において耐久性と η の高いシリコンカーバイド(SiC)という陰極材料を開発してきた[1,2]。一方で、陽極材料として、二酸化チタン(TiO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などを用いてきたが、それらが示す η はSiCよりも低く、人工光合成システムとしての η を下げている現状があった。そこで本研究では、 TiO_2 および SrTiO_3 よりも高い η を示すと言われているバナジン酸ビスマス(BiVO_4)を陽極材料も候補として、SiC陰極と組み合わせる。また、SiC陰極の性能向上を試みることで、実用レベルの $\eta > 1\%$ を示す人工光合成システムを開発することを目標とする。

2. 試料および実験方法

陽極材料として、 BiVO_4 単結晶と、0.01 wt%の濃度でNbをドーピングしたルチル TiO_2 単結晶を用いた。どちらも市販品であり、1 cm角のサイズを有する。これら BiVO_4 と TiO_2 にInによる電極を形成し、陽極を作製した。ただし、後述するように BiVO_4 上の電極はInに限らず、Alなど他の金属によるものでも電流をほぼ全く流さず、 BiVO_4 を陽極として作用させることは困難であった。

陰極にはAlをドーピングしたp型3C-SiC単結晶を使用した。アクセプタ濃度は 10^{15} cm^{-3} であり、電極は3C-SiCの下地基板であるp型4H-SiCにAlとTiを蒸着後にアニールすることで作製した。

これら TiO_2 もしくは3C-SiCは、ワックスにより表面だけを露出させ、さらにプラスチック板上に固定することによって光電極とした。なお、 TiO_2 を固定させたプラスチック板には穴を開け、後述するタンデム構造に適用できるように TiO_2 裏面からの光が穴を通過するようにした。

ポリカーボネートに固定したp型3C-SiCを複数作製し、その一部には性能向上のため電気化学エッチングを施した。このエッチングは1 wt%のKOH水溶液中にて、 55°C で 1 mA/cm^2 の陽極電流を印加することにより、3C-SiC表面に凹凸を形成するために実施した。凹凸の形成は、3C-SiC内部の有効光経路が増加し、それゆえ水素生成反応に利用できる光が増加する[3]。実際、反応性イオンエッチング(RIE)を使用することによって3C-SiC表面上に凹凸構造を形成し、光電極性能を向上させた例が報告されている[4]。ただし、RIEは3C-SiCでは結晶内部に欠陥を導入すると考えられるため、我々は電気化学エッチングを採用した。またエッチング後の3C-SiCの表面に、0.05 Mの H_2PtCl_6 と1 MのHClを混ぜた水溶液中で、 40°C 、 -0.8 mA/cm^2 の条件で電気化学的析出により

Pt粒子を形成し、助触媒として利用することでさらなる性能向上を試みた[5]。

光電極性能は、1 Mの H_2SO_4 水溶液中中の3電極システムを用いた光電気化学(PEC)測定によって確認した。光電極を作用電極として、Pt板を対極として、そしてAg/AgCl電極を参照電極として使用した。光電極には 100 mW/cm^2 の強度のソーラーシミュレーターからの光を照射した。その際、10秒間隔で光を断続的に照射しながら、 5 mV/s で電位をスキャンした。

最終的に光電極への電圧の印加無しで人工光合成を達成するために、光陽極と光陰極をタンデム構造として実験を行った。バンドギャップの大きい TiO_2 光陽極を光源側に設置し、その裏に3C-SiC光陰極を設置した。これにより TiO_2 で吸収できない波長の光を3C-SiCに入射することができ、 TiO_2 と3C-SiC両方の光起電力を利用することができる。図1にタンデム構造の模式図を示す。この際、水溶液はPEC測定で使用されたものと同じ、光強度は水素の発生量を確実に検出するため、 1 W/cm^2 とした。

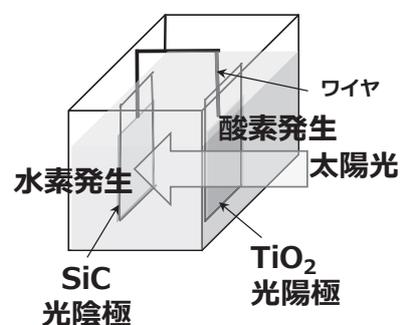


図1. 本研究で用いたタンデム構造の模式図

3 実験結果

3.1 BiVO_4 光陽極

BiVO_4 単結晶上に形成した2つのIn電極間の電流-電圧特性を図2に示す。図に示したように5 Vの電圧印加においても、pAオーダーの電流しか流れず、光電極として利用するレベルでの導電性は得られなかった。これは BiVO_4 そのものの抵抗率が高いか 電極と BiVO_4 の間の接触抵抗が高いかのどちらかによるものである。なお、電極にAlを使用しても同様に高い電気抵抗を示し 熱処理により改善しようとしたところ BiVO_4 が融解してしまい、熱処理による改善も困難であった。一般的に報告されている BiVO_4 光陽極は、透明導電膜の上に多結晶で形成され、その場合は電流が流れる[6]。ただし、多結晶は光透過率が低く、タンデム構造には適さない。それゆえ、本研究では BiVO_4 単結晶の使用したのであるが、光電極としては利用できなかった。そのため、 TiO_2 と C SiCの光電極の性能を向上させることで、エネルギー変換効率 耐久性の目標達成を試みた。

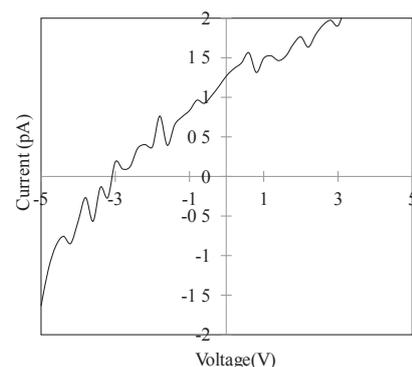


図2. BiVO_4 単結晶上の2つのIn電極間の電流-電圧特性

3.2 3C-SiC光陰極の性能向上

図3に電気化学エッチングする前と180分間の電気化学エッチングを施した3C-SiC表面の顕微鏡写真像を示す。図からわかるようにエッチングしなくても3C-SiC表面には大きな溝が存在するが、エッチング後には大きな溝に加えて高密度の小さな溝が観察された。電気化学エッチングが3C-SiCの結晶欠陥部位において優先的に進行し、エッチング後に小さな溝による凹凸を作り出したと考えられる。

共焦点顕微鏡により得られた3C-SiC表面の平均表面粗さ R_a をエッチング時間の依存性として示したものを図4に示す。 R_a はエッチング時間とともに200 nmから1400 nmまで増加した。また試料

の光透過率を、UV-VIS分光計によって測定したものを図5に示す。図からわかるように R_a が大きくなるにつれて透過率が低下しており、エッチングによる凹凸が3C-SiC内部での光吸収を増加させたことがわかる。

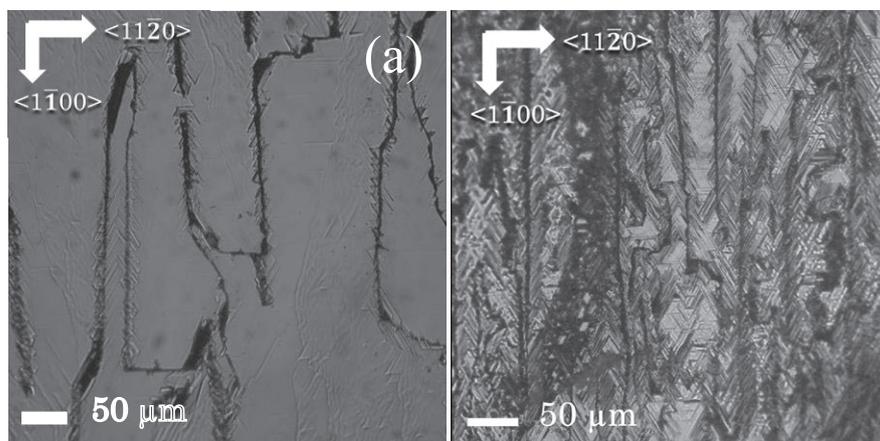


図3. 3C-SiCの表面顕微鏡写真(a)エッチング前、(b)180分間のエッチング後

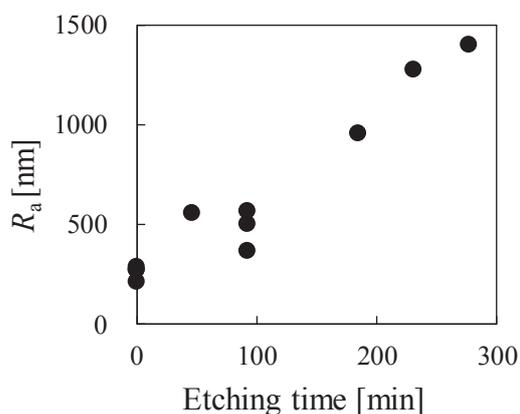


図4. 3C-SiCの平均表面粗さ R_a のエッチング時間依存性

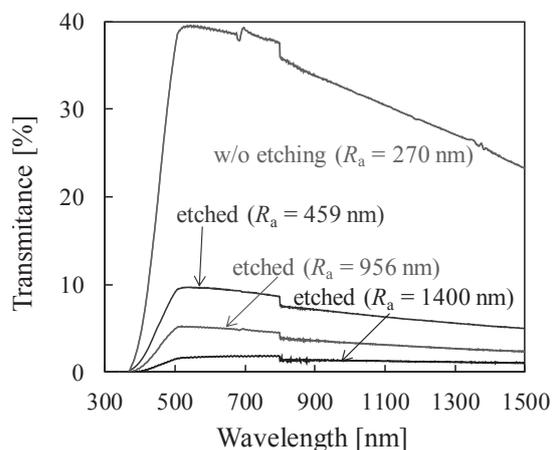


図5. エッチングなし(w/o etching)とエッチングあり(etched)の3C-SiCの光透過率

エッチングなし、エッチングありそれぞれの3C-SiC表面にPt助触媒を形成し、それらのPEC特性を測定した。その結果を図6に示す。エッチングされたものは、エッチングされていない3C-SiCからの光電流(0V vs Ag/AgClにおいて -1.4 mA/cm^2)よりも大きな光電流(0V vs Ag/AgClにおいて -1.8 mA/cm^2)を示した。光電流のしきい値は、Pt助触媒のない試料ではエッチングありおよびなしの両方において0.6 V vs Ag/AgClであったが、Pt助触媒を形成した試料においてエッチングありなし双方とも0.9 V vs Ag/AgClとなり、高くなった。これらの結果は、エッチングを施し、さらにPt助触媒を形成したものが最も性能が高いことを意味しており、光電流としては0 V vs Ag/AgClにおいて -2.5 mA/cm^2 を示した。

Ag/AgClに対する電位を標準水素電極電位に変換すると、エネルギー変換効率を推定できる。推定されたエネルギー変換効率を R_a に対してプロットしたものを図7に示す。Pt助触媒の形成なしの場合 エネルギー変換効率は R_a と共に増加し、3C-SiC表面の凹凸が光吸収を促進することを示唆している。一方Pt助触媒ありの試料では、550~1000 nmの R_a を有するものが他よりも良好な性能を示す。この結果は、表面の凹凸が光吸収だけでなくPt助触媒の形成にも影響を与えることを

示唆している。 $R_a = 550 \text{ nm}$ でのPt助触媒あり3C-SiCが示したエネルギー変換効率2.0%は、これまでのところ報告された中でも最高の値であり、3C-SiC光陰極の性能向上を達成した。

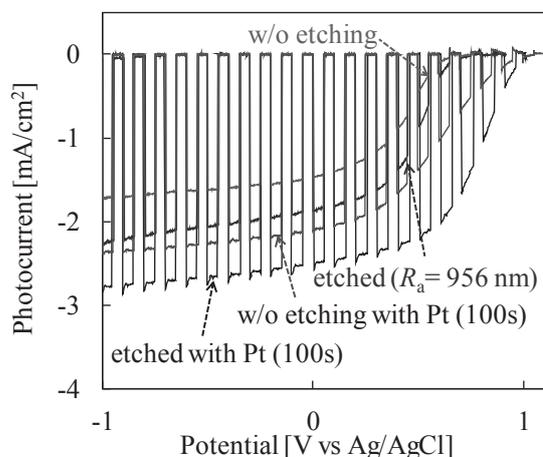


図6. エッチングあり・なしおよびPt助触媒形成あり・なし3C-SiC光電極のPEC特性

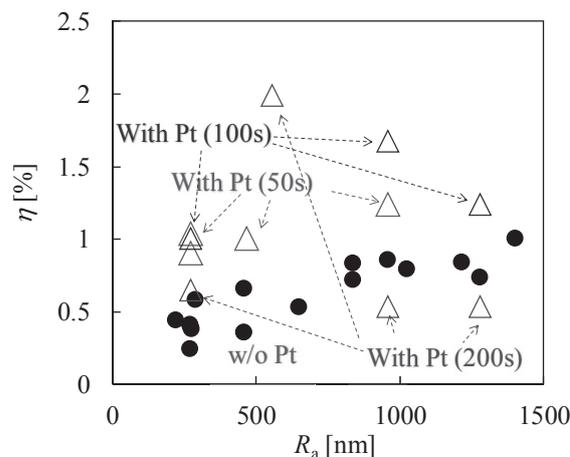


図7. 3C-SiC光電極におけるエネルギー変換効率 η の R_a 依存性。様々な形成時間でPt助触媒を表面に付着した結果もプロットしている。

3.3 TiO₂光陽極と3C-SiC光陰極のタンデム構造

TiO₂と3C-SiCとのタンデム構造を作製する前に、TiO₂光陽極の特性を測定した。図8にTiO₂光陽極の光透過率を示す。図からわかるように400 nm以上の波長で光を透過するため、タンデム構造ではTiO₂を透過した光を3C-SiCに利用させることができる。

TiO₂光陽極と3C-SiC光陰極のPEC特性を、タンデム構造ではなく個別に測定したものを図9に示す。ここで用いた3C-SiC光陰極はエッチングなしのものであるが、Pt助触媒を形成したものである。期待したようにTiO₂側で正の光陽極電流が得られ、3C-SiCで負の陰極電流が得られた。また、TiO₂の光電流の方が3C-SiCのものより絶対値が小さく、タンデム構造では陽極電流が全体の電流を律速すると予想できる。

図10にタンデム構造とした場合の光電流およびそこから計算されるエネルギー変換効率の光陽極-光陰極間電圧依存性を示す。光電流は印加電圧の増加とともに上昇するが、エネルギー変換効率は印加電圧が-0.3 Vの時にピーク値0.43%を示した。また無バイアス(0V)時のエネルギー変換効率は0.38%が得られた。この値は目標値よりは低い、無バイアスでの太陽光水分解性能としては他の報告例と比べても遜色ないものである[6](なお通常の変換効率はバイアスありで報告されている[7])。

実際に水分解されて水素が得られたかどうかを確認するため、密閉セル内にタンデム構造を設置

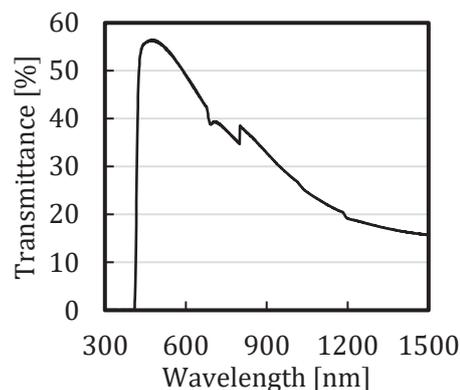


図8. TiO₂単結晶の光透過率

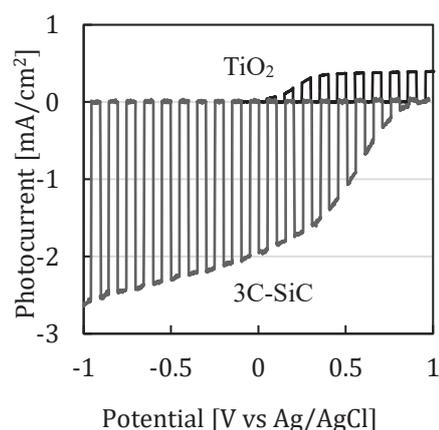


図9. TiO₂光陽極と3C-SiC光陰極のPEC特性

し、10分間の光照射後の水素発生量をガスクロマトグラフィーにより測定した。図11において、挿入図に光電流の時間依存性を示し、光電流値から計算される水素発生量を実線で、ガスクロマトグラフィーで観測された水素の量をプロットで示す。光電流は時間に対してほぼ一定であり、安定な水分解反応が起こっていることがわかる。また、ガスクロマトグラフィーで得られた水素量は、光電流により見積もられる値とほぼ同じであり、光電流により見積もったエネルギー変換効率が妥当であることがわかった。

4. まとめ

本研究では高効率・高耐久性人工光合成システムによる持続的エネルギー源生産技術の開発を目標とした。まずは高効率な BiVO_4 光陽極の開発を目指したが、 BiVO_4 は電気抵抗が高く光陽極としての適用は困難であった。そこで3C-SiC光陰極の性能向上と、 TiO_2 光陽極と3C-SiC光陰極のタンデム構造の導入を行った。その結果、3C-SiC光陰極単体で、バイアスありという条件ながらもエネルギー変換効率2.0%を達成した。さらにタンデム構造により、バイアスなしの条件でエネルギー変換効率0.38%を達成した。研究開発期間内で目標としたバイアスなしでのエネルギー変換効率1.0%には及ばなかったものの、今後は性能向上した3C-SiC光陰極をタンデム構造に適用することで、さらにエネルギー変換効率を向上させる。

参考文献

- [1] M Kato, ECS Transactions 80, 43 (2017)
- [2] N. Ichikawa, M. Ichimura, M. Kato, Int. J. Hydrogen Energy 42, 22698 (2017).
- [3] P. Campbell, Solar Energy Mater. 21, 165 (1990)
- [4] Y. Wang, S. Li, J. Han, W. Wen, H. Wang, S. Dimitrijević, S. Zhang, RSC Adv 4, 54441 (2014).
- [5] N. Ichikawa, M. Kato, and M. Ichimura, Appl. Phys. Lett. 109, 153904 (2016).
- [6] A. Iwase, A. Kudo, Y. Numata, M. Ikegami, T. Miyasaka, N. Ichikawa, M. Kato, H. Hashimoto, H. Inoue, O. Ishitani, and H. Tamiaki, ChemSusChem 10, 4420 (2017)
- [7] M. Zhong et al., J. Mater. Chem. A 4 (2016) 9858.

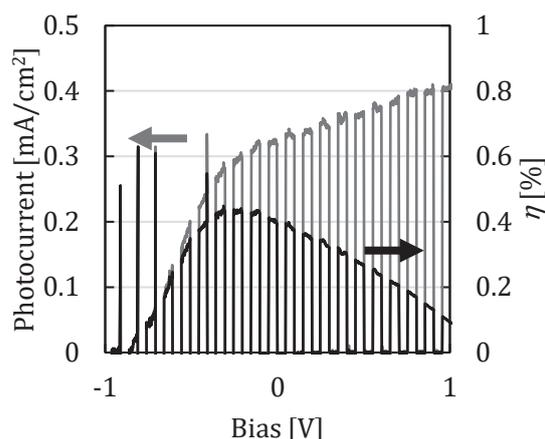


図10. タンデム構造で得られた光電流(赤)とエネルギー変換効率(黒)

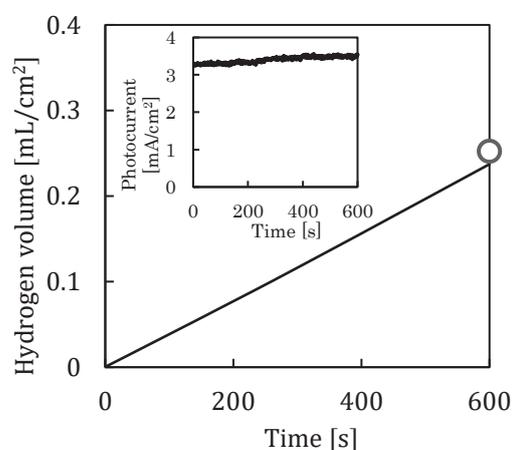


図11. タンデム構造への10分間の光照射により得られた光電流(挿入図)と水素発生量の計算値(実線)および実測値(プロット)