

半導体光電極による太陽光水素製造： 性能と安定性の向上の研究

SATテクノロジー・ショーケース2013

■ はじめに

太陽エネルギーで水を分解して水素を製造する技術として、太陽電池と電気分解を単純に組み合わせるシステムがあるが、水素コストは非常に高くなってしまふ欠点がある。そこでさらに光のエネルギーを用いて見かけの電気分解効率を向上させ、電解電圧と水素コストを大幅に低下させる技術として半導体光電極水素製造がある(図1)。特に湿式法で作製した多孔質酸化半導体光電極は近年盛んに研究されている。

湿式法では調製が簡便で大面積化に適している。多孔質なので電解液が膜内部に浸透し、且つ導電性ガラス上の薄膜なので正孔と電子の拡散長が小さくなり、性能の向上につながっている。実用化には性能向上だけでなく安定性の向上も不可欠である。本発表では多孔質酸化半導体光電極の性能向上、及び長期安定性や劣化原因について調べた結果を報告する。

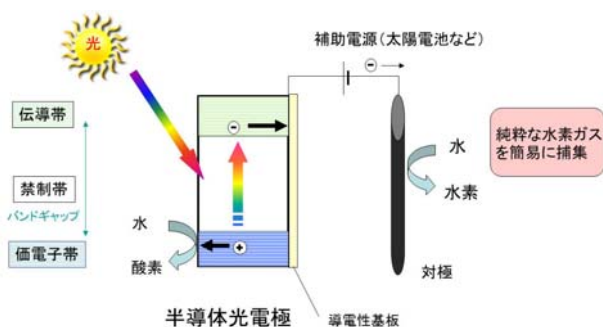


図1 半導体光電極による水分解水素製造の仕組み

■ 活動内容

1. 性能向上

光電極の性能向上を達成するためには、電極上で進行する水の酸化反応に対する更なる知見を得ることが重要である。金属イオンの光触媒粒子上への光析出挙動を調べることで、どの結晶面上で、酸化・還元反応がそれぞれ進行しやすいかを視覚的に捉えることができる。そこで、本研究では、結晶面がよく成長した WO_3 粒子の調製を試み、その粒子に対する金属の析出挙動を調べた。

WO_3 粒子は、 1100°C の高温で調製した高結晶性のものを用いた。Ptイオンを含む10vol%メタノール水溶液中に WO_3 を懸濁し、その後、光照射を行うことで WO_3 光触媒上にPt-metalとして析出させた。その結果、特定のある結晶

面にも、Ptが析出している様子が観察された。また、Pbイオンの酸化的光析出によって酸化面を特定することができる。このように半導体の酸化面・還元面を制御することで性能向上につながるかどうかを検討している。

2. 長期安定性と劣化原因

酸化半導体としては、 WO_3 や $BiVO_4$ などを調べた。これらは酸化半導体系では現在最も優れた光電極である。 WO_3 は Na_2WO_4 水溶液をプロトン交換したゾル溶液にPEG300を添加し、導電性ガラス(FTO, $10\ \Omega/\text{sq}$)にスピンコートで塗布し、 500°C にて焼成した。電解液濃度は 0.1M で行った。

疑似太陽光照射下における半導体光電極の安定性は電解液組成に大きく依存することがわかった(図2)。 Na_2SO_4 電解液では1時間程度で光電流は大きく低下し、その後ゆっくり低下した。 Na_2SO_4 電解液に少し $NaCl(0.05\text{M})$ を添加すると光電流が向上するだけでなくその劣化は大幅に抑制できた。また、 H_2SO_4 電解液では、途中光電流の変化が少し見られるが、24時間程度ではほとんど劣化しなかった。反応前後の電流-電圧特性を比較しても同様の傾向が見られた。外観や色の変化はどれもほとんど無かった。

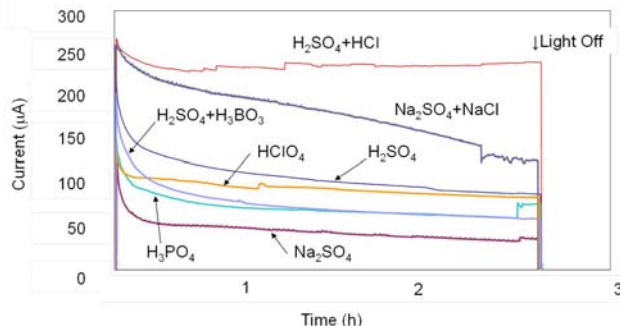


図2 WO_3 光電極の長期安定性試験

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- 特開2010-264351「可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー」草間、佐山、三石ら
- 特開2010-277823「可視光応答性組成物とこれを用いた光電極、光触媒、光センサー」草間、佐山、三石ら

■ 謝辞 本研究は経産省日米協力事業およびE.Fujita博士(BNL)の協力で行われた。

代表発表者 草間 仁 (くさま ひとし)
所 属 (独)産業技術総合研究所
エネルギー技術研究部門
太陽光エネルギー変換グループ
問合せ先 〒305-8565 つくば市東1-1-1中央第5
TEL:029-861-4867 FAX:029-861-4641

■キーワード: (1) 酸化半導体
(2) 光電極
(3) 水分解水素製造