

光電気化学セルを用いた ソーラーフューエル技術の開発

Development of Technology for Solar Fuels Using Photoelectrochemical Cell

菅野 義経

小野 昭彦

御子柴 智

■ SUGANO Yoshitsune

■ ONO Akihiko

■ MIKOSHIBA Satoshi

東芝は、再生可能エネルギーを効率良く利用した水素社会の実現に貢献する将来技術として、光電変換素子を用いた“ソーラーフューエル”技術の開発を進めている。ソーラーフューエル技術は、太陽光エネルギーを用いて、水 (H₂O) と二酸化炭素 (CO₂) から生活に役立つ化学原料や、貯蔵・輸送性の高い燃料などを製造する技術であり、“人工光合成”とも呼ばれている。化石燃料の枯渇及び世界のエネルギー需要の増加に伴う地球温暖化の両者の問題に対し、対策が可能な技術として注目されている。

今回、光電気化学セル方式を採用するとともにCO₂の溶解特性を利用し、CO₂からメタノール製造の原料となる一酸化炭素 (CO) を長時間にわたって、高い光CO₂還元効率2.0%で変換できる技術を開発した。

Toshiba is promoting the development of a technology for solar fuels using a photoelectric conversion device as one of the future technologies for the realization of a hydrogen society that efficiently uses renewable energy. This technology, known as artificial photosynthesis, has the potential to generate carbon compounds including useful chemical resources and carbon-based fuels with high transportation and storage performances from water and carbon dioxide (CO₂) by means of solar energy. It has been attracting considerable attention in recent years as a countermeasure against the future depletion of fossil fuels and global warming caused by increased demand for energy worldwide.

By applying a photoelectrochemical cell, we have developed a technology to continuously convert CO₂ into carbon monoxide (CO) that achieves a high CO₂ photoreduction efficiency of 2.0%.

1 まえがき

近年、世界的な人口増加やそれに伴う経済成長から、エネルギー消費量は増加の一途をたどっており、その結果、エネルギー源として主に用いられている化石燃料の消費量も日々増加し続けている。しかし、石炭や、石油、天然ガスなどに代表される化石燃料は枯渇性資源である。また、それらを燃焼させてエネルギーを取り出した後に発生する二酸化炭素 (CO₂) は、温室効果ガスであり、その増加が環境問題を引き起こす原因の一つと考えられている。

現在、これらの環境問題を解決する方法の一つとして、再生可能エネルギーの利用が大きな注目を集めている。しかし、主に電力として利用しているため、貯蔵・輸送性が低く、また昼夜や季節間における電力の需要と供給の変化に対して柔軟に対応することが困難であった。これらの課題に対して様々な取組みがなされており、その一つとして、再生可能エネルギーによる電力を用いて水 (H₂O) を電気分解し、水素 (H₂) として貯蔵する技術が期待されている。

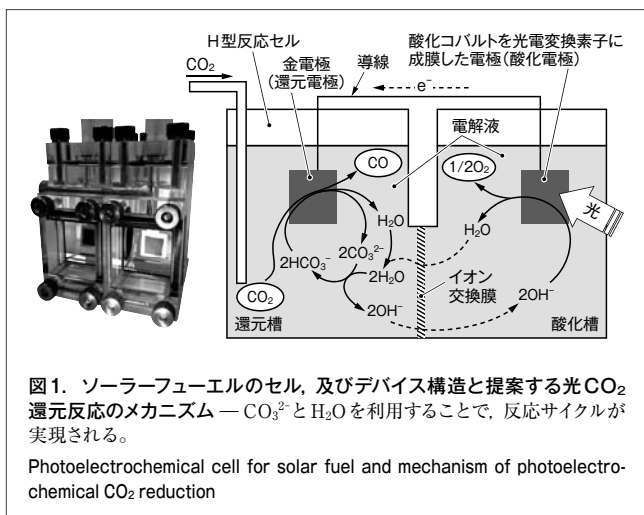
東芝は、持続可能な社会の実現に貢献する技術として、H₂を製造して貯蔵する技術に加え、再生可能エネルギーを利用して、より貯蔵性に優れた高エネルギー密度燃料などを製造する技術の確立を目指し、太陽光を用いてCO₂とH₂Oから化学原料や燃料を作り出すソーラーフューエル技術の開発に取

り組んでいる⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。この技術は、地球温暖化の原因の一つであるCO₂を原料として利用すると同時に、化石燃料の消費量を抑制することが期待できる。

ここでは、光電変換素子を利用したソーラーフューエルの動作原理と、電解液の特性を利用してCO₂からメタノール製造の原料となる一酸化炭素 (CO) を光CO₂還元効率2.0%で生成する技術について述べる。

2 ソーラーフューエルの動作原理

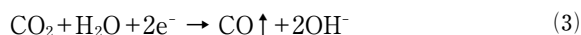
ソーラーフューエルのデバイスは、光電変換素子と電極を組み合わせた構造を持っている。当社は、CO₂還元反応に高活性を示す金電極と、H₂Oの酸化反応に高活性な酸化コバルトを光電変換素子に成膜した電極を用いた、光電気化学セル方式を採用している^{(7),(8)}。反応デバイスのセル、及びその構造とメカニズムを図1に示す。イオン交換膜によって隔てられたH型反応セルを、バブリングによりCO₂を十分に溶解させた炭酸カリウム (K₂CO₃) 水溶液の電解液で満たす。導線によって電氣的に接続された二つの電極をそれぞれの電解槽に浸し、酸化コバルトを成膜した光電変換素子に光を照射することで、反応サイクルを実現する。この反応は、光エネルギーを電気エネルギーに変換するところから始まり、以下のように進行すると考えられる。



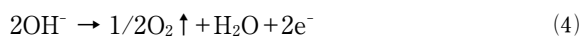
まず, 光電変換素子に光を照射すると, その光を吸収し, 電子(e⁻)が高いエネルギー準位に励起され, 元のエネルギー準位には正孔が残る。次に, e⁻は導線を通じて金電極へと移動する。金電極の表面では, 電解液中に溶解込んだCO₂が還元され, COを生成する。このとき, 電解質である炭酸水素イオン(HCO₃⁻)がプロトン源として機能し, 反応を促進させる。また, H₂O及び炭酸イオン(CO₃²⁻)が副生成物として得られる。副生成物であるCO₃²⁻はH₂Oと速やかに反応して, HCO₃⁻と水酸化イオン(OH⁻)を生成する。



したがって, 還元槽側で進行している反応は以下のように表される。



一方, 光電変換素子に生成した正孔は, 表面に酸化コバルトを成膜した電極によって, アルカリ電解液中に豊富に存在するOH⁻を酸化してe⁻を取り出すとともに, 酸素(O₂)とH₂Oを生成する。



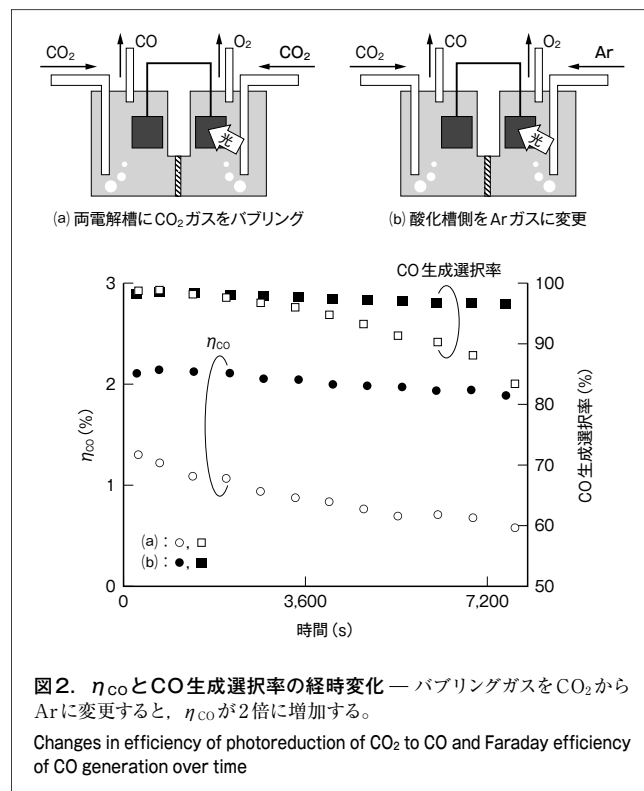
したがって, 還元槽側と酸化槽側の反応を合わせると,



となり, H₂O及び電解質であるHCO₃⁻を利用することで, CO₂からCOと1/2の量のO₂を生成することがわかる。

3 光CO₂還元効率

ソーラーフューエル技術において, その性能を示す指標の一つに光CO₂還元効率η_{CO}(%)がある。これは, 光エネルギー



ギーをどの程度生成物の化学エネルギーに変換できるかを示す値である。具体的には, 式(6)に示すように, CO₂からCOを生成するために必要な電圧1.33Vと反応で得られた電流密度J_{CO}(A/m²)の積から得られる時間当たりのエネルギー量と, 光放射照度P(W/m²)で表される。

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{\text{CO生成エネルギー}}{\text{光エネルギー}} = \frac{1.33 \times J_{\text{CO}}}{P} \times 100 \quad (6)$$

実際に反応を行ったときのη_{CO}と, 還元電極でのCO生成選択率(=CO生成量/全還元生成物の生成量)の経時変化を図2に示す。両電解槽のpH(水素イオン指数)を等しくするため, 還元槽と酸化槽の電解液に同じCO₂ガスをバブリングした場合, η_{CO}は1.3%を下回り, 時間の経過とともにCO生成の割合も減少した(図2(a))。一方, 酸化槽にアルゴン(Ar)ガスをバブリングした場合, 2.0%を超えるη_{CO}が得られ, 95%以上の高い選択率でCOが生成した(図2(b))。これは, 両電解槽に異なるガスをバブリングすることでpHに差が現れ, 後述する電解液間の化学バイアスが利用できるためと考えられる。

4 η_{CO}とデバイス特性の関係

高いη_{CO}を実現するには, 一定の光エネルギーで多量の生成物を得ることが必要になる。ここで重要な要素が二つある。まず一つ目の要素は, 光電変換素子による光を電気に変える効率(光電変換効率)である。これは光電変換素子を構成す

る材料や構造に大きく依存する。当社は、安価で安定な光電変換素子として知られている三接合アモルファスシリコン太陽電池を用いている。この光電変換素子は、幅広いスペクトルを持つ太陽光を効率良く吸収するために、それぞれ異なる波長域の光を吸収する薄膜層を積層させた構造を採用している。このため、各層は0.7 V程度のわずかな電圧しか得られないが、直列接続で積層されているため開放電圧で2.0 V以上の電圧を発生し、効率良く光電変換できる。

高い η_{CO} を実現するもう一つの要素は、電極の特性である。2章で説明した還元電極での CO_2 の還元反応と、酸化電極でのOHの酸化反応を同時に引き起こすには、理論上1.33 Vの電圧が必要になる。しかし、電極の反応には様々な障害（抵抗）が発生するため、1.33 Vよりも高い電圧（過電圧）を印加する必要がある。具体的には、①電極表面での化学反応を行うための過電圧 ΔV_{react} 、②電極表面から反応物質が拡散するための過電圧 ΔV_{conc} 、③セル及び電解液の構成によって決められる溶液の抵抗過電圧 ΔV_{sol} の三つの過電圧が主な成分となる。理論上の1.33 Vにこれらの過電圧を合わせた電圧 E と、実際の電極反応を行う際に流れる電流密度 J との関係は、式(7)で表される⁵⁾。

$$\begin{aligned}
 E &= 1.33 + \Delta V_{react} + \Delta V_{conc} + \Delta V_{sol} \\
 &= 1.33 + \left(\frac{RT}{a_a n F} \right) \cdot \ln \left(\frac{J}{J_0} \right) - \left(\frac{RT}{a_c n F} \right) \cdot \ln \left(\frac{J}{J_0} \right) \\
 &\quad - \left(\frac{RT}{a_a n F} \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{J}{J_{a_lim}} \right) + \left(\frac{RT}{a_c n F} \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{J}{|J_{c_lim}|} \right) \\
 &\quad + R_{ohm} \cdot J \cdot A
 \end{aligned} \tag{7}$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_a は酸化側の移動係数、 n は物質質量、 F はファラデー定数、 J_0 は交換電流密度、 a_c は還元側の移動係数、 J_{a_lim} は酸化側の限界電流密度、 J_{c_lim} は還元側の限界電流密度、 R_{ohm} は溶液抵抗、及び A は電極面積である。

酸化コバルトを成膜した光電変換素子の特性曲線と、式(7)で示した電極の曲線を図3に示す。光電変換素子の特性曲線との交点(■)が、この光電変換素子と電極とを組み合わせた場合の CO_2 から CO を生成する動作点となる。過電圧がなければ、理論上は光電変換素子の特性曲線と1.33 Vの直線上の交点(○)が動作点になり、原点と交点(○)で囲まれた面積(太枠部分)が、光電変換素子から理論上得られる CO 生成エネルギーとなる。

しかしこの曲線からわかるように、実際の動作点(■)は、理論上の交点(○)と比較して高い E を必要とし、得られる J は減少しているため小さな CO 生成エネルギーしか得られない(斜線部分)。今回用いた金電極は、 CO_2 の還元反応を選択的に進行させる機能を持つため、ほぼ全ての J を CO_2 の還元

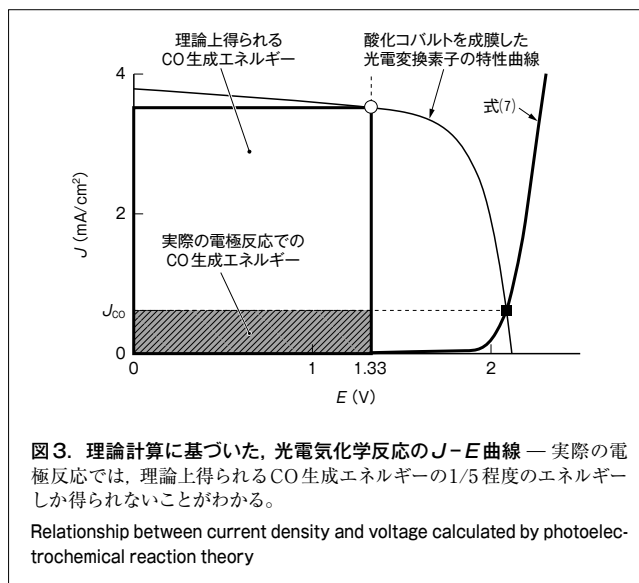


図3. 理論計算に基づいた、光電気化学反応の J - E 曲線 — 実際の電極反応では、理論上得られる CO 生成エネルギーの1/5程度のエネルギーしか得られないことがわかる。

Relationship between current density and voltage calculated by photoelectrochemical reaction theory

反応に利用することができる(図2)。したがって、より大きな CO 生成エネルギーを得るためには、式(7)に示す E を小さくし、動作点の J を増やすことが重要になる。

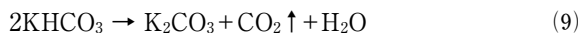
5 持続的な化学バイアスの利用

当社は、電解液の特性によって発生する持続的な化学バイアスを利用することで、 E を小さくし、 CO 生成エネルギーを増大させることに成功した。図1に示すように、 CO_2 の還元反応と、OHの酸化反応は電解膜を介して異なる電解槽で進行する。通常、両電解槽に異なる電解液を用いた場合には、それぞれの持つpHの差分だけの化学バイアスが発生する。しかし、両電解液は徐々に混ざり合い、いずれ均一になるため、pH差がなくなり化学バイアスが消滅する(図4(a))。

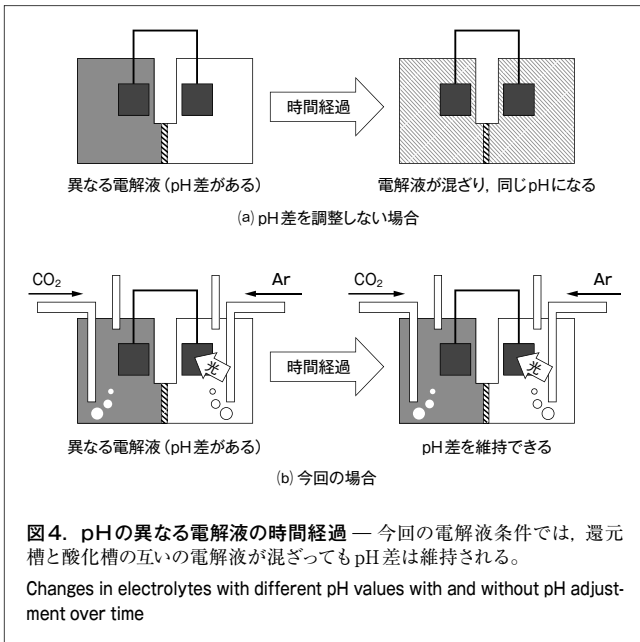
この問題を解決するため、 CO_2 ガスと Ar ガスを、同じ K_2CO_3 を電解質とした電解液中にそれぞれバブリングした。還元槽では、 K_2CO_3 に CO_2 が吹き込まれ、炭酸水素カリウム($KHCO_3$)を主成分としたpHの低い状態が形成される。



一方、酸化槽では K_2CO_3 を主成分としたpHが高い状態になる。この電解液条件では、還元槽の $KHCO_3$ が酸化槽側に浸透した場合、 Ar によって CO_2 が脱気されるため、 K_2CO_3 を主成分とした電解液が維持される。



これにより、ガス供給が維持される限り、両電解液のpH差も維持される(図4(b))。両電解液のpH差 ΔpH によって得られる化学バイアス ΔV_{chem} は、還元槽側と酸化槽側の電解液のpHがそれぞれ7.3と9.2であった場合、



$$\Delta V_{\text{chem}} = 0.0591 \times \Delta pH$$

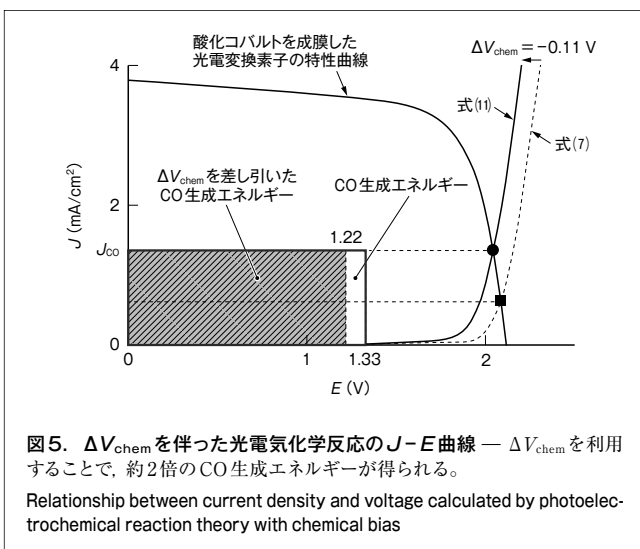
$$= 0.0591 \times (9.2 - 7.3) = 0.11 \text{ V} \quad (10)$$

となり、式(7)は ΔV_{chem} の分だけ小さくなる (式(11))。

$$E = 1.33 + \Delta V_{\text{react}} + \Delta V_{\text{conc}} + \Delta V_{\text{sol}} - \Delta V_{\text{chem}}$$

$$= 1.33 + \Delta V_{\text{react}} + \Delta V_{\text{conc}} + \Delta V_{\text{sol}} - 0.11 \quad (11)$$

したがって、式(11)の ΔV_{chem} を利用した場合の動作点 (●) は式(7)の ΔV_{chem} がない動作点 (■) よりも、 J が増加した位置になるため、より大きなCO生成エネルギーが得られる (図5の太枠部分)。また、 ΔV_{chem} によって得られるエネルギー量 ($0.11 \text{ V} \times J_{\text{CO}}$) を差し引いた場合においても、斜線部分で示されるエネルギー量が得られるため、 ΔV_{chem} を利用しない場合に比べて高効率であることがわかる。



6 あとがき

当社は、金電極と酸化コバルトを成膜した光電変換素子を組み合わせ、かつ電解液特性による ΔV_{chem} を利用することで、CO生成を目的とした η_{CO} として2.0%を達成した。

近年、世界的にソーラーフューエル技術の研究が盛んに行われており、 η_{CO} はパーセントオーダーに達している。当社は、事業化を目標に、エネルギー収支や収益性などの試算によって実現性や市場適合性なども検証しながら、セル、モジュール、及びシステムの研究開発を進めている。今後、より安価な触媒電極の開発と、低コストなシステムの検討を進め、2020年代の実用化を目指す。

文献

- (1) 人工光合成で世界最高 東芝、効率1.5% 20年めど実用化. 日本経済新聞. 2014-11-21, 朝刊, p.1.
- (2) Ushijima, B. Creating Energy from CO₂ The evolving technology of artificial photosynthesis. Highlighting JAPAN. **84**, 2015-02, p.10 - 11.
- (3) 東芝、水とCO₂からペットボトル樹脂原料. 日本経済新聞. 2015-08-29, 夕刊, p.1.
- (4) Sugano, Y. et al. "Solar-to-CO conversion efficiency by wired PV cell system with cobalt oxide and gold nanoparticles catalysts". 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis. Awaji, 2014-11, Catalysis Society of Japan, 2014, P5-08.
- (5) Sugano, Y. et al. Crucial role of sustainable liquid junction potential for solar-to-carbon monoxide conversion by a photovoltaic photoelectrochemical system. RSC Adv. **5**, 67, 2015, p.54246 - 54252.
- (6) Tamura, J. et al. Electrochemical reduction of CO₂ to ethylene glycol on imidazolium ion-terminated self-assembly monolayer-modified Au electrodes in an aqueous solution. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 39, 2015, p.26072 - 26078.
- (7) Reece, S. Y. et al. Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. Science, **334**, 6056, 2011, p.645 - 648.
- (8) Chen, Y. et al. Aqueous CO₂ Reduction at Very Low Overpotential on Oxide-Derived Au Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc. **134**, 49, 2012, p.19969 - 19972.



菅野 義経 SUGANO Yoshitsune, Ph.D.

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー, 博士 (工学)。ソーラーフューエル技術の研究・開発に従事。電気化学会会員。

Transducer Technology Lab.



小野 昭彦 ONO Akihiko, Ph.D.

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー主任研究員, 博士 (農学)。ソーラーフューエル技術の研究・開発に従事。日本化学会, 触媒学会会員。

Transducer Technology Lab.



御子柴 智 MIKOSHIBA Satoshi, Ph.D.

技術統括部 研究開発センター トランスデューサ技術ラボラトリー研究主幹, 博士 (工学)。ソーラーフューエル技術の研究・開発に従事。日本化学会, 高分子学会会員。

Transducer Technology Lab.