

色素増感 TiO₂ 電極等を利用した水素製造技術の探索

村山 正樹*, 増山 和晃**, 西川 奈緒美**, 橋本 典嗣***, 山崎 栄次****

Research for Hydrogen Production Technologies Such as Application of Dye-sensitized TiO₂ Electrode

Masaki MURAYAMA, Kazuaki MASUYAMA, Naomi NISHIKAWA,
Noritsugu HASHIMOTO and Eiji YAMAZAKI

1. はじめに

21世紀に入り、世界のエネルギー消費量はますます増加している。原油価格は高騰し、今世紀中にも石油資源の枯渇が懸念されている。また、化石燃料の消費に伴う二酸化炭素の排出は地球温暖化につながることから、その排出量削減が求められている。これらの問題解決には新エネルギーへの取り組みが急務である。三重県でも新エネルギー開発の観点から、また先端新産業の集積の面からも、燃料電池への取り組みを強化しているところである。

資源エネルギー庁の位置づけ (<http://www.enecho.meti.go.jp/energy/newenergy/newene01.htm>) によると、燃料電池はエネルギーの利用形態の面での新エネルギーであり、再生可能エネルギーと組み合わせるとより良いエネルギー形態となりうる。すなわち、燃料電池が必要とする燃料（水素）を太陽光などの自然エネルギーで賄うことができれば、化石燃料を消費せず二酸化炭素も排出しない最善の新エネルギーとなる。

本報告では、色素増感技術を利用した太陽光エネルギーからの水素発生について検討した。また、他の水素製造技術についても調査検討を行ったの

で併せて報告する。

2. 色素増感技術による水素発生試験 2.1 太陽電池による水の電気分解

近年、ナノ多孔質 TiO₂ 膜を色素で増感した光電極を用いた色素増感太陽電池が次世代低コスト太陽電池として注目されており^{1,2)}、工業研究部でもその研究にとり組んできたところである³⁻⁶⁾。この色素増感太陽電池を利用して水素をつくる方法には2種類ある。自然エネルギーである太陽光により発電した電力で水を電気分解する方法と、色素増感 TiO₂ 膜を用いた水の直接分解機構を利用する方法の2つである。前者は、太陽光エネルギーをいったん電力に変換し、それを更に水素という化学エネルギーに変換するという2段階の過程を経るため、エネルギー利用効率のロスが大きくなると考えられる。しかし、太陽電池という汎用の発電デバイスをそのまま利用できる点では有利である。現に、実用化されているシリコン系太陽電池を用い、燃料電池用の水素をつくる実証試験も行われている。

色素増感太陽電池を用いる場合、単セルあたりの開放電圧は0.6-0.7V程度である。水の電気分解に必要な電位差は理論上1.23Vであるが、現実には過電圧があるためこの値より大きな電圧が必要になる。実際に両極に黒鉛電極を用い0.1mol/LのKOHを添加した系で直流電源につないで電圧を上げていったところ、有意に水素が発生、つまり目に見えて気泡が発生（このとき流れる電流は

* 電子・機械情報グループ
** 材料技術グループ
*** 窯業研究室材料開発グループ
**** 生物食品グループ

0.1mA/cm²を超えている⁷⁾。)するために必要な電圧はおよそ 2.0V であった. このことから, 色素増感太陽電池の単セル 3-4 個を直列につなげば水の電気分解に必要な電圧が得られることになる. そこで, 有効面積 20cm²の単セルを 5 個直列した状態で野外にて太陽光にさらし, 水素を発生させることを試みた (図 1). その結果, 実際に図 1 に示すようにカソードの Pt メッシュ部分から水素ガスが発生し, 試験管に溜まった. このときの 5 連セルの開放電圧は 3.40V, 短絡電流は 16.1mA であった. 太陽電池システムの曲線因子を 0.5 と仮定し, 太陽光の最大照射強度 0.1W/cm² を分母として計算すると, このときの太陽光→電力へのエネルギー変換効率は 0.55%となる.

水素発生量は, 1 時間でおおよそ 2mL であった. 野外試験では太陽が曇ったり傾いたりして太陽光強度が安定しないが, 仮に 16.1mA を出力し続けたとすると約 20 分で 2mL の水素が発生する計算になる. このときの太陽光→水素へのエネルギー変換効率は 0.2%と計算できる. 電気分解装置を最適な負荷 (抵抗) となるように設計していないにも関わらず電力→水素への変換効率比は 36%と高い値を示し, 十分な電圧を確保すれば水の電気分解も決して低効率ではないことが分かった. 実用化されている高効率な化合物太陽電池と, PEFC 燃料電池の逆反応を利用した PEM 水電解装置などを併用した場合, 前者の光→電力変換効

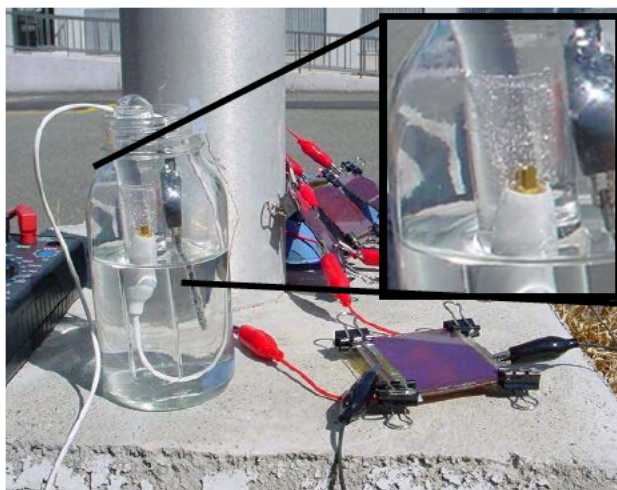


図1 色素増感太陽電池による水の電気分解の野外実証試験. カソード電極 (Ptメッシュ) から水素が発生している (拡大図).

率を 20%, 後者の電力→水素変換効率を 50%とすると理想的にはトータル 10%の効率で水素が得られることになる.

2. 2 直接水分解

TiO₂ 膜を用いた太陽光による水の直接分解は, 本多-藤嶋効果^{8,9)}として知られている. しかしながら, 純粋な TiO₂ はその吸収端が紫外領域にある (バンドギャップ: アナターゼ 3.2eV, ルチル 3.0eV) ため, 太陽光のわずか 5%を占めるに過ぎない紫外線のエネルギーのみを水分解に利用することとなり, 効率的ではない. しかしながら, 安定な単一酸化半導体の中でそれだけで水の完全分解 (電位 0Vvs.SHE で水素発生, かつ, 電位 -1.23Vvs.SHE で酸素発生) が可能であり, 加えてバンドギャップが適切に小さいものは殆どない.

そこで, この問題を解決するための方法としてふたつのアプローチが考えられる. ひとつはバンドギャップの狭い 2 種類の半導体を適切に組み合わせる方法であり, Z スキームと呼ばれる¹⁰⁾. そしてもうひとつが, 色素で増感することにより可視光を吸収できるようにした TiO₂ 膜を使う方法である. 後者には色素増感太陽電池の技術が利用できることから, これまでの研究成果を活かし³⁻⁶⁾ 後者のアプローチを検討した.

まず, 図 2 に示すように色素増感太陽電池を分解したような単純なセルを作製し, 模擬太陽光 (強度 0.1W/cm², AM1.5 スペクトル補正) 照射下でその出力を測定した. 色素増感 TiO₂ 膜の有効面

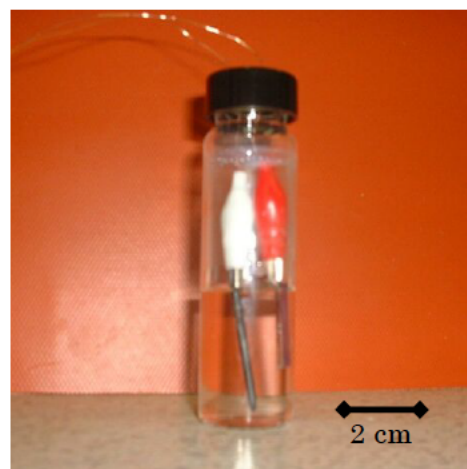


図2 色素増感TiO₂膜による水分解セル.

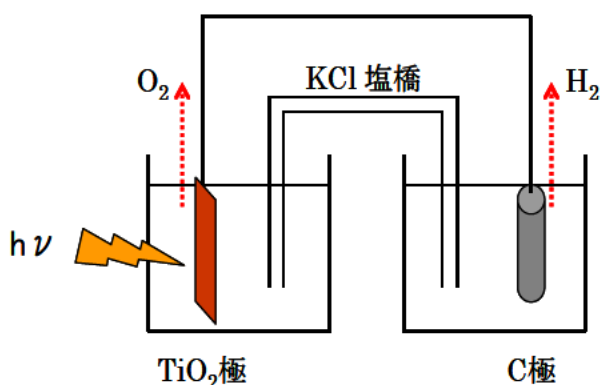


図3 塩橋を用いた水分解セルの概念図.

積は 1cm^2 , 対極は黒鉛棒を用いた. しかし, この系では出力電流は $8\mu\text{A}$ にとどまった. この出力を維持したとしても, 1mL の水素を得るのに 12 日を要することになる. より効率的に水素を発生させるには, 水に Na_2CO_3 を添加すると良いという報告がある¹¹⁾. しかし, 塩基性の Na_2CO_3 は TiO_2 膜表面に化学吸着している色素を脱着してしまう. そこで, KCl 寒天塩橋を用いてアノード=カソード間を隔離した図3のような構造の水分解セルを用い, カソードである C 極側にのみ Na_2CO_3 を添加したが, 出力電流は有意な増加を示さなかった.

水素発生にはある程度 (約 0.3V) の過電圧が必要であるのに対し⁷⁾, TiO_2 (アナターゼ) の伝導帯の電位は -0.1V vs. SHE と, エネルギーダイアグラムの的にその差はわずかしかない (図4). そこで, 対極に過電圧を下げる効果のある白金を用いるとともに, 図3の TiO_2 極 (作用極) にもう1つの塩橋を介して Ag/AgCl 参照電極を接続し, 作用極に $-0.5\text{V vs. Ag}/\text{AgCl}$ (-0.3V vs. SHE , 図4参照) の絶対電位を印加した状態で光照射したときに発生する電流密度の時間変化を, ポテンショスタットを用いた実験にて測定した. 対照のため, 絶対電位を印加しない状態ならびに色素で増感していない TiO_2 膜を用いた系でも測定を行った. その結果を図5に示す. 上述の系とは入射光強度が異なるので一概には比較はできないが, 印加なしでは数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の出力を示すのに対し, 絶対電位を印加すると $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の出力を維持しており, 電圧印加によって効果的な水素発生につながる可能性が示された. しかしながら, 電位を印加する

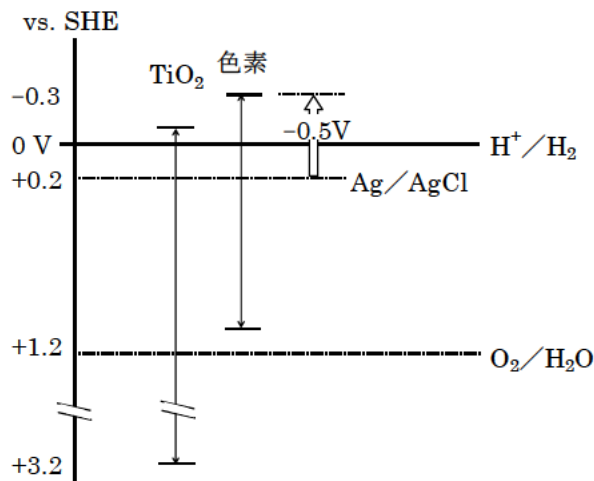


図4 水分解に必要な電位と色素増感 TiO_2 のエネルギーダイアグラム.

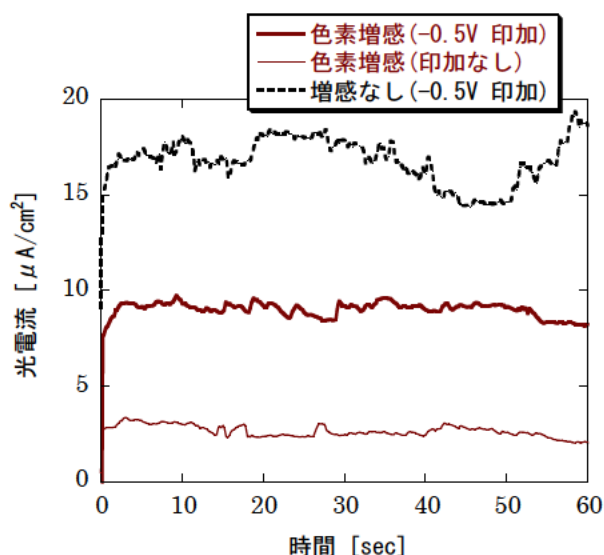


図5 色素増感および/または絶対電位印加による出力電流密度の変化.

のであれば, 色素で増感していない TiO_2 膜の方が得られる電流は更に大きくなった. 色素で増感した場合, 図4に示すように価電子帯のエネルギー準位が酸素発生電位より高くなってしまったため, 効果的な完全水分解につながらないことが懸念される. 完全分解ではなく, 対イオンを太陽電池でよく用いられる I_3^-/I^- にした系では, 色素増感半導体による水素発生の量子効率について約 2.5% という値が報告されている¹²⁾.

3. 他の水素製造方法

水素を製造する方法は他にも各種検討されている。ここでは、NEDO 海外レポート (<http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/971/971-02.pdf>)等 web 上で公開されている情報を元に以下に簡潔にまとめた。

3. 1 水の分解による水素製造

2章にて述べた電気分解や、 TiO_2 などの光触媒による直接分解のほかに、常温での水の分解により水素を製造する方法としては、植物の光合成能力を利用するバイオ光分解 (biophotolysis) くらいしか検討されていない。常温下では、水素は非常に不安定で爆発的に反応し、安定な水になる。このエネルギー落差が大きいため水素がエネルギーインフラとして注目されているのであり、よって逆に水から水素をつくるには大きなエネルギーが必要とされる。そのような観点からも、水を分解して水素を得るには高温の方が有利である。高温下では電気分解の効率が向上するばかりでなく、適切な化学変化を組み合わせることにより比較的容易に水から水素を発生させることが可能となる。

太陽光を集光し、 $600\text{-}800^\circ\text{C}$ の中程度の温度と $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ 程度の高温での2段階の金属酸化物の反応により、水から水素を得ることができる。また、原子炉の排熱を利用した 1000°C 以下の温度でヨウ素-硫黄化合物を中間媒体とする水素発生方法も検討されている。前者は太陽光という自然エネルギーを利用できる点で、また後者は排熱を有効利用できる点でエネルギー的に有利な方法であるといえる。

3. 2 燃料改質による水素製造

現在PEFCなどの低温タイプの燃料電池向けには、灯油やガスなどの既存の燃料を金属触媒で改質 (水蒸気改質) して得た水素が使われることが多い。既存のインフラが使える便利さに加え、これらは燃料であるがゆえにもともと比較的高い化学エネルギーを持っており水を水素に分解することに比べてエネルギー落差が小さいことから、少ないエネルギー投入で水素を得ることができる点で有利である。改質の手段としては他にパルス放電を利用して電子温度のみを高くすることで高効率に水素を得る方法も検討されている。弱点としては、改質後のガスには水素だけでなく一酸化炭

素や二酸化炭素が含まれ、これらを除去する必要があることが挙げられる。特に得られる水素を燃料電池に使う場合は白金触媒の被毒を避けるため、一酸化炭素濃度を相当低減化しなければならず、再反応やガス分離等のプロセスにエネルギーを消費してしまう点で不利である。

また、灯油やガスなどの化石資源由来の燃料を使用し続ける限り、利用形態を工夫した省エネルギーとはなっても、エネルギー資源の枯渇・地球温暖化に対する完全な解決策にはならない。バイオエタノールやバイオガスといったカーボンニュートラルな燃料を利用することができればこれらの問題の解決策につながる。しかし一般にバイオマスは発酵等による燃料生成効率が低く、また水分を多く含むことから集約や乾燥の面からもエネルギー的に不利である。

3. 3 副生水素

全国の石油精製所、製鉄・コークス工場および食塩電解工場からは、副生成物として大量 (数百億 $\text{m}^3/\text{年}$) の水素が発生しており、この副生水素を新しいエネルギーインフラとして利用できないか検討が進められている。課題は上と同様、COや CO_2 の効果的な除去である。更に、点在する副生水素発生源から各需要所への輸送の問題もある。これらを一気に解決するため、水素を選択的に吸着する材料が研究されているが、重量ないし容量あたりの水素吸蔵量が乏しく、今後の改善が待たれる。エネルギー面からは、水素をつくるためだけにエネルギーを投入する訳ではないことから、効率だけにとらわれず有利である。副生水素は量的にも充分 (2020年の燃料電池自動車普及予測500万台に供給するとして) であり、水素エネルギー社会のインフラとして有望である。

4. おわりに

水素は未来社会のエネルギーインフラとして注目を集めているが、天然に大量に産出するわけではなく、製造コストが (金銭的にもエネルギー的にも) かかる。水素を安価に効率よく、できれば枯渇の心配のない自然エネルギーを元にして製造できれば、そのときこそ真の循環型社会が到来したといえる。

しかし水素は、常温常圧下では大変漏えいしやすい気体である。また効率的に大規模に製造した

場合、需要所までの輸送も課題となってくる。このように、製造だけでなくその貯蔵・輸送にもまだまだ技術革新が必要とされている。

更に、エネルギーを投じて水素を製造し、それをまた燃料電池で使用する場合、いかに燃料電池の効率が良いとは言え、全体を通したときのエネルギー利用効率は低下せざるを得ない。特に低温タイプの燃料電池の場合、電力とともに得られる低温の排熱（グレードの低いエネルギーの形態）をより有効に利用すべきであり、そのためにはヒートポンプやスターリングエンジンなどの技術も必要性が高まってくるものと予想される。

参考文献

- 1) B.O'Regan and M.Grätzel : "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films". *Nature*. **353**, 737-740 (1991)
- 2) M.Grätzel : "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cell". *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **164**, 3-14 (2004)
- 3) 村山正樹ほか : "ゾルゲル法によって作製した TiO_2 薄膜の色素増感太陽電池特性". 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **27**, p28-35 (2003)
- 4) 村山正樹ほか : "ゾルゲル法によって作製した TiO_2 薄膜の色素増感太陽電池特性 (第 2 報)". 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **28**, p23-27 (2004)
- 5) 村山正樹ほか : "色素増感太陽電池の光電極のための TiO_2 ペーストの調製 ——その自動化と組成の研究——". 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **29**, p24-28 (2005)
- 6) M. Murayama, et al. : "Nano-porous TiO_2 Thin Film for Dye-sensitized Solar Cell". *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29**, 1451-1454 (2004)
- 7) 日本化学会編, 渡辺正ほか : "電子移動の化学—電気化学入門". 朝倉書店, p3-122 (2005)
- 8) 藤嶋昭ほか : " TiO_2 半導体電極における光増感電解酸化". 工業化学雑誌, **72**, p108-113 (1969)
- 9) A.Fujishima and K.Honda : "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*. **238**, 37-38 (1972)
- 10) M.Grätzel : "Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight". *Chem. Lett.* **34**(1), 8-13 (2005)
- 11) H.Arakawa and K.Sayama : "Solar hydrogen production. Significant effect of Na_2CO_3 addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalysts". *Catal. Surveys Jpn.* **4**, 75-80 (2000)
- 12) R.Abe et al. : "Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I^- solution under visible light irradiation". *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **166**, 115-122 (2004)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)