

# 無機触媒/半導体ハイブリッド型水素・酸素生成太陽光熱電池の創製

松木 伸行<sup>1</sup> 山口 栄雄<sup>2</sup> 本橋 輝樹<sup>3</sup> 米田 征司<sup>1</sup> 佐藤 知正<sup>4</sup>

## Development of inorganic catalyst/semiconductor hybrid-type hydrogen-oxygen-production photothermal cells

Nobuyuki MATSUKI<sup>1</sup> Shigeo YAMAGUCHI<sup>2</sup> Teruki MOTOHASHI<sup>3</sup> Seiji YONEDA<sup>1</sup> Tomomasa SATO<sup>4</sup>

### 1. 緒言

現在の集中型大規模ネットワークによる電力供給では、変圧・電送における抵抗損失、災害時に供給停止・復旧までに時間がかかるといった課題が存在する。また、火力発電においては気候変動や大気汚染の原因となるCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびSO<sub>x</sub>を排出するため、これを抑制することが世界規模で喫緊の課題となっている。原子力発電においては使用済核燃料の保管・処理方法が未解決であることや原子力災害時に莫大な人的・経済的損害が発生するという問題も未解決である。上記の諸問題を解決するため、それぞれの住宅・オフィスビル・商業施設・工場・公共施設が個々に再生可能エネルギーにより光熱・電力源を供給できるように社会全体のシステムを転換していくことが望ましい。エネルギーを自給自足することによって、自然災害への対策が強化されるのみならず、各個人の省エネルギー意識も高めることができる。2014年に閣議決定されたエネルギー基本計画に基づき経済産業省・資源エネルギー庁の主導によりネット・ゼロ・エネルギー・ハウス（ZEH：ゼッチ）の普及が促進され、個々の住宅へ積極的に再生可能エネルギーを導入することが推奨されている<sup>[1]</sup>。

本研究では、ZEHを実現するため、「無機触媒/半導体ハイブリッド型水素・酸素生成太陽光熱電池」の創製を目的とする。本共同研究では、(i) Siと有機無機ハライドペロブスカイトとのヘテロ接合による可視光領域発電太陽電池、(ii)  $\pi$ 共役系導電性高分子とワイドギャップ無機半導体とのヘテロ接合による近紫外領域発電太陽電池 (iii) 熱電半導体材料 (iv) 高い酸化還元触媒能力を有するペロブスカイト酸化物材料を融合し、太陽光および太陽熱から電力と水素・酸素を同時生成可能な太陽光熱電池の創製を行うことを目指す。

### 2. 本研究の目的・基本構成

#### 2-1. 本研究の最終的目標

本研究の最終的な目標は、住宅・オフィスビル・商業施設・工場・

公共施設などで使用する電力の全て、または一部を太陽光・熱の変換により自給自足可能なシステムの要素技術を確立することにある。

図1は本研究の最終的な目標となるZEHの概念を図示したものである。a. 水素・酸素生成太陽光熱電池では、可視光領域による発電を行うとともに、遠赤外領域すなわち熱線による循環水の昇温と熱電変換素子による発電を行う。b. 紫外光遮蔽発電窓ではUV-A (315-380nm) 近紫外光を遮蔽しつつ、電力に変換する。a, bで発電された電力は分配器によってc. 水素生成・貯蔵機 e. 蓄電池に配電され、c. 水素生成・貯蔵機では水素を生成してタンクに貯蔵する。また、e. 蓄電池ではa, bからの電力を蓄電する。d: 燃料電池はc. で貯蔵された水素による発電が可能である。またf. には温水タンクがあり、a. で昇温された水道水を保温貯蔵する。

このシステムにより、住宅では自動的に電力・温水・水素ガスの供給が可能となる。

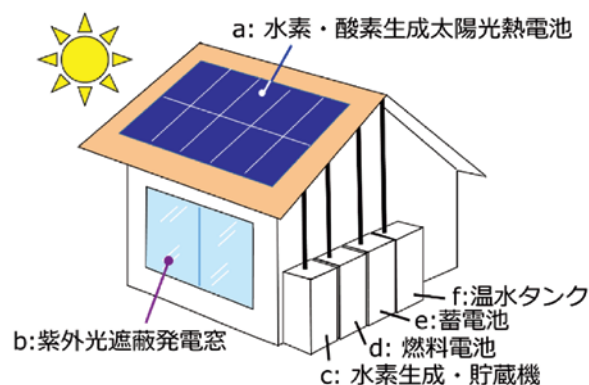


図1 本研究におけるZEH（ゼッチ）の概念図

図2は、この水素・酸素生成太陽光熱電池部とその周辺機構をより詳細に表したものである。この機構は松木らによって既に特許公開されている技術に基づいている（特開2003-288955<sup>[2]</sup>）。以下に、同機構の動作説明を行う。(1)太陽光が水素・酸素生成太陽光熱電池部の封入された水電解槽パネルに入射すると、太陽光熱電池部の発電により水素と酸素が発生する。(2)発生した水素と酸素は圧縮機によりガス貯蔵タンクに圧縮貯蔵される。(3)水電解槽パネル内の水は熱対流によって槽上部から熱交換器に流入し、熱を放出したのちに槽の取り込み口より再び槽内に流入する。(4)ガス貯蔵タンクの酸素・水素は燃料電池へ送られ、発電を行う。(5)太陽光熱電池部の発電電力は蓄電池へ充電される。(5), (6)の直流電力はコンバータを通じて家庭内に配電される。

<sup>1</sup>准教授 電気電子情報工学科

Associate Professor, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

<sup>2</sup>教授 電気電子情報工学科

Professor, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

<sup>3</sup>教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

<sup>4</sup>助手 電気電子情報工学科

Research Assistant, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

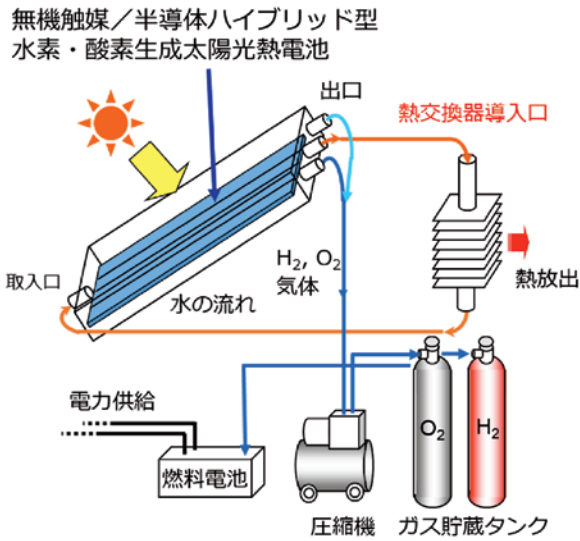


図2 水素・酸素生成太陽光熱電池部とその周辺機構の詳細。

## 2-2. 目標達成に向けて開発すべき要素技術

本研究で目指すZEHは、既存の太陽光発電パネルや水電解槽などを組み合わせて構成するというものではない。よりエネルギー収集効率を向上させるため、以下のI.~IV.に記す新規な要素技術開発を行う必要がある。なお、I.~IV.はそれぞれ緒言に示した具体的なデバイスや材料の創製目標(i)~(iv)に対応する。

- I. 太陽光発電パネル部における光電変換波長範囲の拡張：Si太陽電池だけでは500nmよりも短波長側領域に対する分光感度の低下が避けられない。そこで、400~800nmに分光感度を有する「有機・無機ハライドペロブスカイト材料」によるタンデム構造セルを開発する必要がある；(i)Siと有機無機ハライドペロブスカイトとのヘテロ接合による可視光領域発電太陽電池。
- II. 紫外光に対して発電し、かつ透明な発電窓（材料）の開発；(ii) $\pi$ 共役系導電性高分子とワイドギャップ無機半導体とのヘテロ接合による近紫外領域発電太陽電池。
- III. 100°C以下の低温で発電する熱電変換層の開発；(iii)熱電半導体材料。
- IV. 過電圧（水電気分解の理論電圧1.23Vよりも余分に必要な電圧）を抑制させる触媒電極材料の開発；(iv)高い酸化還元触媒能力を有するペロブスカイト酸化物材料。

上記I~IVの各機能を統合したハイブリッドな新規デバイスとして最終的に構築を目指しているのが、図3に示す構造の「無機触媒/半導体ハイブリッド型水素・酸素生成太陽光熱電池」である。次に、この要素技術を開発するにあたり構成した共同研究グループの構成研究者および各研究者の研究背景について述べる。

## 2-3. 共同研究グループの構成人員および研究背景

(i)Siと有機・無機ハライドペロブスカイトとのヘテロ接合による可視光領域発電太陽電池および(ii) $\pi$ 共役系導電性高分子とワイドギャップ無機半導体とのヘテロ接合による近紫外領域発電太陽電池の開発は、松木伸行准教授・佐藤知正助手によって推進する。松木准教授らは、これまでに有機・無機ハライドペロブスカイトによる太陽電池作製プロセスと $\pi$ 共役系導電性高分子とワイドギャップ無機半導体とのヘテロ接合による近紫外領域発電太陽電池について

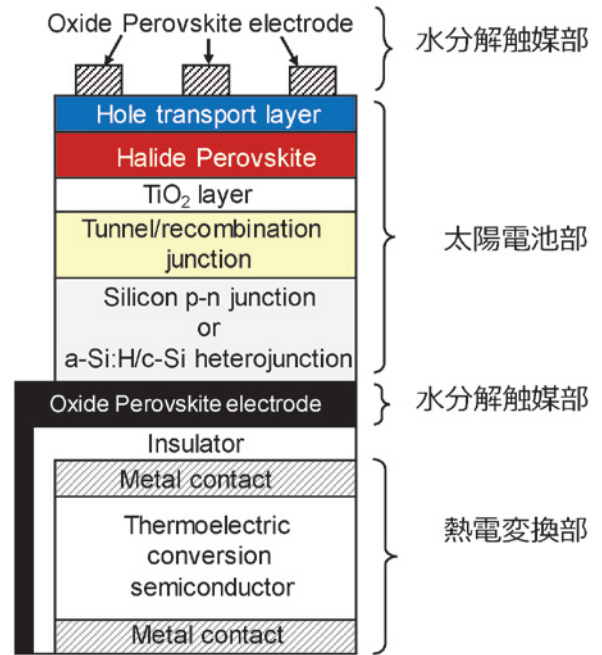


図3 無機触媒/半導体ハイブリッド型水素・酸素生成太陽光熱電池の構造概略図。

研究を推進してきた<sup>[3~7]</sup>。この経験を生かして、上述の太陽電池部分の開発を担当する。

(iii)熱電半導体材料については、山口栄雄教授・米田征司准教授によって開発を進める。山口教授は化合物半導体の高効率熱電変換素子材料の開発を実施してきた<sup>[8]</sup>。また、米田准教授はカルコゲン系化合物熱電材料により、カスケード型モジュールの創製などを行ってきた<sup>[9]</sup>。

(iv)高い酸化還元触媒能力を有するペロブスカイト酸化物材料については、これまでにBaYMn<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub> などのペロブスカイト系触媒材料による新奇な高速酸化還元現象<sup>[10]</sup>を見出してきた本橋輝樹教授によって行う。

特に本共同研究が必要となる点は粉体・バルク材料の薄膜化である。高い機能が確認されながらも電子機能材料としての組み込みがなされていなかった酸化還元触媒材料や熱電材料をスパッタリング法によってサブミクロン膜厚で均質薄膜化することである。この薄膜化によって、電子輸送特性や光学特性等のより詳細な物性評価を遂行できるようになるとともに、多層構造として形成することが可能となる。

## 3. 実験設備

### 3-1. 高周波マグネトロンスパッタリング製膜装置

水分解触媒電極材料および熱電材料の製膜装置として、高周波マグネトロンスパッタ装置を立ち上げた。図4にその構造概略(a)および外観(b)を示す。本装置は、シングルチャンバーに2台のスパッタカソードを取り付けられるようになっており、ターボ分子ポンプおよびロータリーポンプによって10<sup>-4</sup>Paまでの高真空排気が可能である。また、マスフローコントローラによって、チャンバー内にArとO<sub>2</sub>を導入できるようになっており、一般的な酸化物用高周波マグネトロンスパッタリング製膜装置に準ずる構成である。



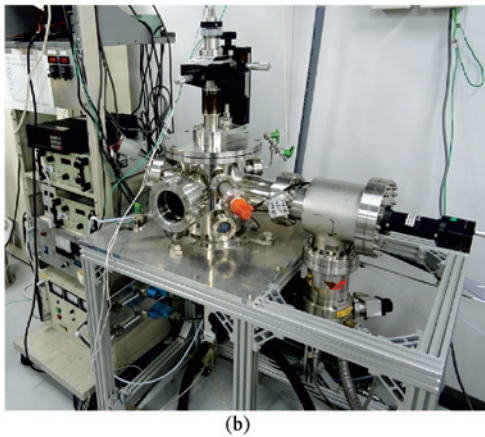
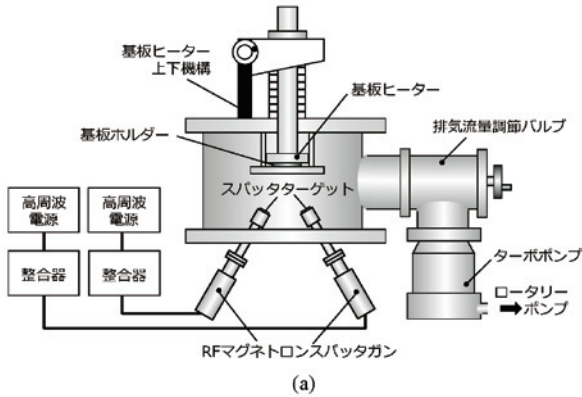


図5 スピコート薄膜作製設備

図4 高周波マグネトロンスパッタ装置の構造概略(a)および外観(b).

### 3-2. スピコート薄膜作製設備

有機・無機ハライドペロブスカイト太陽電池（以下、ペロブスカイト太陽電池）部の作製は、図5に示すスピコート薄膜作製設備で実施した。スピコートとは、薄膜を形成させたい基板を高速回転（1000～6000rpm）させ、その表面に薄膜の原材料となる試薬溶液を滴下して遠心力により溶液を薄膜化、その後加熱などを行うことによって機能性薄膜を形成する手法である。特に、ペロブスカイト太陽電池はスピコート法と低温加熱結晶化（70℃）によって最高20%以上の変換効率が得られており、プロセスの簡便性と変換効率の高さによって近年非常に研究が活性化している対象である。本研究では、有機無機ペロブスカイト薄膜の大気中水分による劣化を防ぐため、スピコート雰囲気制御可能にするため、グローブボックス内にスピコーターを設置し、除湿できる構造とした。除湿装置を3時間ほど作動させることによって、グローブボックス内の湿度が10%に程度まで低減できることが確認された。

### 4. 太陽電池部の作製プロセスおよび評価方法

以下に、本研究で実施したペロブスカイト太陽電池の作製プロセスを述べる。ペロブスカイト太陽電池は2009年に桐蔭横浜大学の宮坂力教授による色素増感太陽電池の研究から派生し、2012年には変換効率10%を超え、現在は最高効率が22%以上という驚異的な進展を示している新型太陽電池である。本研究では、現在広く行われている  $\text{PbI}_2$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  を原料として溶媒（DMF：N,N-ジメチルホルムアミド）に溶解した原液を用いて、スピコートによって薄膜化するウェット法により作製を行った。図6に作製したペロブスカ

イト太陽電池の断面構造概略図を示す。

一般に、緻密  $\text{TiO}_2$  層は  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ （オルトチタン酸テトライソプロピル）溶液をスピコートし、高温酸化焼成によって形成するが、本研究ではペロブスカイト太陽電池の特性向上を目指し、高周波マグネトロンスパッタリングにより製膜した  $\text{TiO}_2$  薄膜および、導電率を向上させるために Nb をドーパさせた  $\text{TiO}_2:\text{Nb}$  薄膜を緻密  $\text{TiO}_2$  層として用い、太陽電池特性に対する影響を調べた。ナノ多孔性  $\text{TiO}_2$  層、ペロブスカイト層、有機正孔輸送層はスピコートによるウェット法を用いて形成し、裏面の金属電極（正極）の Au は真空蒸着装置により形成した。また負極の金属電極はセラミックス融着用の Sn-Zn 合金ハンダ「セラソルザ」により形成した。

$\text{TiO}_2$  層における結晶構造の評価には工学研究所の X 線回折装置を用い、また、ペロブスカイト太陽電池の特性は当研究室で構築した擬似太陽光照射電流-電圧測定装置により評価した。

### 5. 実験結果および考察

緻密  $\text{TiO}_2$  層として、スピコート製膜  $\text{TiO}_2$  (Spin- $\text{TiO}_2$ )、および高周波 (RF) マグネトロンスパッタリングにより作製した  $\text{TiO}_2$  (RF- $\text{TiO}_2$ ) と  $\text{TiO}_2:\text{Nb}$  (RF- $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ ) の3種類を形成し、その構造物性および太陽電池特性への影響を調べた。図7に高周波マグネトロンスパッタリングによって石英基板上に基板温度300℃で製膜した平均膜厚30nmの RF- $\text{TiO}_2$ （圧力8Pa, Arのみ）および平均膜厚100nmの RF- $\text{TiO}_2:\text{Nb}$ （圧力1Pa, Ar： $\text{O}_2$ 分圧比97：3）における X 線回折パターンを示す。RF- $\text{TiO}_2$  および RF- $\text{TiO}_2:\text{Nb}$  に対して  $25.4^\circ$  および  $27.4^\circ$  付近に回折ピークが観察され、それぞれルチル型、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  薄膜が形成されていることがわかる。

図8に、作製したペロブスカイト太陽電池の外観 a および、形成

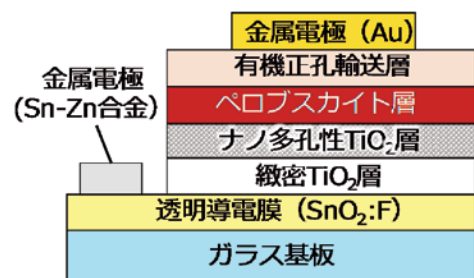


図6 作製したペロブスカイト太陽電池の断面構造概略図。

プロセスの異なる緻密 TiO<sub>2</sub>層を用いて作製したペロブスカイト太陽電池の特性 b を示す. 図8bの太陽電池電流-電圧特性から, 変換効率は Spin-TiO<sub>2</sub>=10.1%, RF-TiO<sub>2</sub>=9.6%, RF-TiO<sub>2</sub>:Nb=12.0%と算出され, RF-TiO<sub>2</sub>:Nb を緻密 TiO<sub>2</sub>層として用いたペロブスカイト太陽電池で最も高い値を得られた. これは, TiO<sub>2</sub>に Nb をドーブしたことにより緻密 TiO<sub>2</sub>層の抵抗率が低減し電流値と曲線因子が増大したためと考えられる. RF-TiO<sub>2</sub>では従来型 Spin-TiO<sub>2</sub>よりも変換効率が低くなったが, これは RF-TiO<sub>2</sub>の抵抗率が SP-TiO<sub>2</sub>よりも増大し, 電流値と曲線因子が低下したためだと考えられる. 本研究の結果から, 緻密 TiO<sub>2</sub>層に RF-TiO<sub>2</sub>:Nb を用いることによってペロブスカイト太陽電池の特性を向上できる可能性があることを明らかにした.

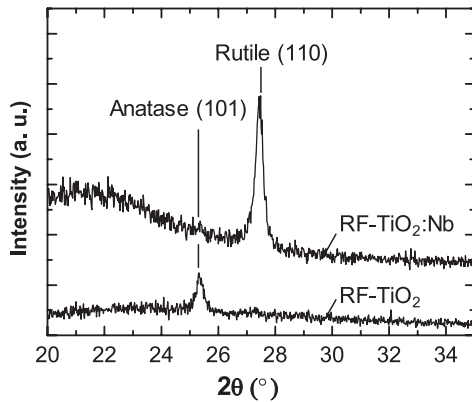
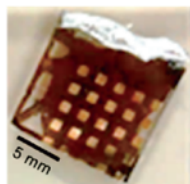
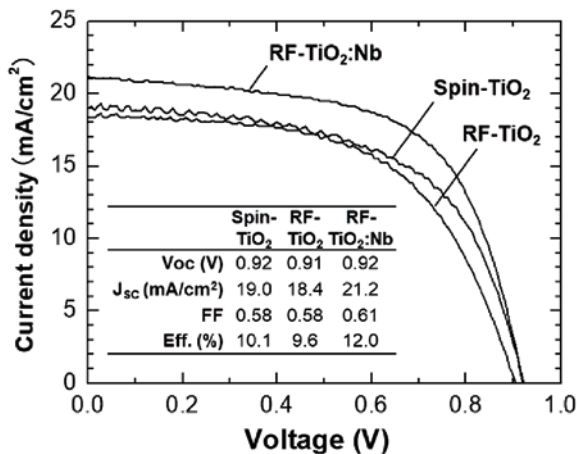


図7 高周波マグネトロンスパッタリングにより石英基板上に製膜した TiO<sub>2</sub>薄膜の X 線回折パターン.



(a)



(b)

図8 作製したペロブスカイト太陽電池の外観(a)および形成プロセスの異なる緻密 TiO<sub>2</sub>層を用いて作製したペロブスカイト太陽電池の特性(b) (図中電流-電圧特性はいずれも+側から-側への掃引データ).

## 6. 結言

本研究では無機触媒/半導体ハイブリッド型水素・酸素生成太陽光熱電池の創製を目指して太陽電池部の研究開発を行い, 有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池において高周波マグネトロンスパッタリングにより製膜した TiO<sub>2</sub>:Nb 層が同太陽電池特性の向上に有効である可能性を実証した. 引き続き, 同太陽光熱電池の創製に向け, 触媒部・熱電変換部の開発を含め研究を推進する.

## 7. 参考文献

- [1] 平成26年4月閣議決定「エネルギー基本計画」p.34.
- [2] 松木伸行, 山田羊治, 大森隆, 鈴木栄二, 豆塚廣章, 松田彰久, 近藤道雄, 「太陽光を利用した水素の製造方法及び太陽光を利用した水素の製造装置」, 特開2003-288955 (2003).
- [3] K. Kawashima, Y. Okamoto, O. Annayev, N. Toyokura, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Itaka, Y. Suzuki, N. Matsuki and H. Koinuma, Combinatorial screening of halide perovskite thin films and solar cells by mask-defined IR laser molecular beam epitaxy, *Science and Technology of Advanced Materials* 18, 307-315 (2017).
- [4] N. Matsuki, Y. Irokawa, Y. Nakano, M. Sumiya,  $\pi$ -Conjugated polymer/GaN Schottky solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1, 284-287, (2011).
- [5] N. Matsuki, Y. Nakano, Y. Irokawa, M. Sumiya, Heterointerface properties of novel hybrid solar cells consisting of transparent conductive polymers and III-nitride semiconductor, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 19, 4, 703-711, (2010).
- [6] Y. Nakano, N. Matsuki, Y. Irokawa and M. Sumiya, Electrical characterization of n-GaN epilayers using transparent polyaniline Schottky contacts, *Physica Status Solidi (c)*, 7, 7-8, 2007-2009, (2010).
- [7] N. Matsuki, Y. Irokawa, T. Matsui, M. Kondo, and M. Sumiya, Photo-voltaic action in polyaniline/n-GaN Schottky diodes, *Applied Physics Express*, 2, 9, 092201-1~3, (2009).
- [8] 山口栄雄, AlGaInN 系および GaInAsSb 系薄膜熱電材料, セラミックス 11, H103 (2008).
- [9] S. Yoneda, Anomaly in the specific heat of lead tellurides, *J. Theoretical and Applied Phys.* 7, 11 (2013).
- [10] T. Motohashi, Remarkable oxygen intake/release of BaYMn<sub>2</sub>O<sub>3+d</sub> viewed from high-temperature crystal structure, *J. Phys. Chem. C* 119, 2356 (2015).