

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¹ 山口 栄雄² 本橋 輝樹³ 米田 征司¹ 佐藤 知正⁴

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

Nobuyuki MATSUKI¹ Shigeo YAMAGUCHI² Teruki MOTOHASHI³ Seiji YONEDA¹ Tomomasa SATO⁴

1. 緒言

物理学・化学の分野で多大な功績を残したスウェーデンの科学者スヴァンテ・アウグスト・アレニウス (Svante August Arrhenius, 1859-1927) は 1896 年, 大気中の二酸化炭素 (CO₂) 濃度が当時 (約 300 ppm) の倍になると, 気温が 5~6 °C 上昇するとの予想を論文で発表した[1]. この説は, 全くの荒唐無稽な理論であるとして, 科学界から無視された. しかし現在においては, 様々なモデルに大規模数値計算を適用して予想した結果と観測結果から, 大気中 CO₂ 濃度の増大に伴って地球平均気温上昇は必然的に起こるものとして認められている. その機構についての概要は以下のとおりである: 地中に埋蔵している石炭・石油・天然ガスを掘り出し, 大気中で燃焼させてエネルギー源として使用することで大気中に二酸化炭素 (CO₂) が放出される. CO₂ 分子は地表から宇宙空間に向かって放射される 15 °C の黒体放射に相当する波長 5~15 μm の赤外波長領域の内 15 μm の赤外光を吸収し, 大気中に散乱させて熱を地表側に戻す役割を果たす. この結果, 実効的に地表から宇宙空間へ放射される赤外線量が減少し, 放射冷却効果が抑制されるために地球を温暖化させる.

ところで, 現代においても「人類活動起源 CO₂ による地球温暖化懐疑説」なるものが世に存在する. 例えば以下の懐疑説はその一つとして特に有名なものである: 「CO₂ 濃度が増加したことにより地球の平均気温が上昇しているのではなく, 太陽活動が活性化したことにより平均気温が上昇した結果, 海中溶存 CO₂ が大気中へ放出されて大気中 CO₂ 濃度が増大しているのではないかと? 本当は, 原因と結果が逆なのではないか?」. この説に対しては次の 3 点の科学的反証が示され, 否定されている.

- (1) 太陽活動の活性化 (黒点数増大) による地上への太陽光エネルギーは変化しているが, その変化率は太陽定数 1366 W/m² に対して ±0.1% 程度 (±10 W/m²) であり, 地球に入射するエネルギー

収支変化への影響は無視できる程度に小さい.

- (2) 何らかの他の原因によって気温が上昇し, その結果として海中溶存 CO₂ が大気中に放出され, 大気中 CO₂ 濃度が増加しているのではないかと, という説に対しては, CO₂ の炭素同位体測定によって否定されている. 海洋中に溶存している CO₂ に含まれる炭素同位体は通常の炭素 ¹²C よりも重い ¹³C が主である. したがって, もし海洋中の溶存 CO₂ が大気中に放出されることにより大気中 CO₂ 濃度が増加しているのであれば, 大気中 CO₂ における ¹³C が増大するはずである. しかし実際の計測では ¹³C の濃度は年々減少しており, このことは, 化石燃料や木材燃料に含まれる ¹²C の燃焼によって放出される CO₂ の大気中分圧が相対的に高くなっていることを意味している.
- (3) 1850 年に 287 ppm であった大気中 CO₂ 濃度は 2004 年に 377 ppm となり, 154 年間で 90 ppm 増大するとともに地球表面温度は 0.7 °C 上昇した. では, 0.7 °C の海洋温度上昇によって海中溶存 CO₂ が大気中に放出され, 90 ppm の増大を引き起こしたのだろうか? シミュレーションによれば, 0.7 °C の海洋温度上昇によって増大する大気中 CO₂ 濃度分は 8 ppm にしかならないと見積もられている. したがって, 「海水温が上昇したことによって溶存 CO₂ が大気中に放出され, 大気中 CO₂ 濃度が増大した」という説は誤りであることがわかる.

以上は「地球温暖化懐疑説」のひとつの例とそれに対する反証であるが, 他の多種多様な「地球温暖化懐疑説」も科学的な観測結果によって否定され, 残念ながら, 「人類活動起源二酸化炭素 (CO₂) による地球温暖化 (地球『高温化』と表現したほうがいいかもしれない.)」の事実は様々な客観的観測とシミュレーションにより決定的となっている. それでは, もし人類がこのまま CO₂ 排出に対して何の対策もとらない場合, どのような状態になるだろうか.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC: 気候変動に関する政府間パネル[2])によれば, 2100 年には地球平均気温として 4.8 °C, 北極圏においては 10 °C の上昇が起こると見積もられている. このような環境においては, 暴風雨の頻発する気候と動植物生態系の崩壊により人類の存続は大変厳しい状況となることが予想される. これを防ぐためには,

- I. 化石燃料に替わる CO₂ 排出を伴わないエネルギー源を開発し, 化石燃料の使用を停止することで人類活動起源 CO₂ の排出を抑

¹ 准教授 電気電子情報工学科
Associate Professor, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

² 教授 電気電子情報工学科
Professor, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

³ 教授 物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

⁴ 助手 電気電子情報工学科
Research Assistant, Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering

止する。

II. 世界的規模で植林を行い大気中の CO₂ を樹木として固定させる。

という方策を実施しなければならない。上記 I. の「化石燃料に替わる CO₂ 排出を伴わないエネルギー源」として現代の技術で実施可能なのは、(i) ウランやプルトニウムの核分裂反応熱を利用する原子力エネルギーの利用 (ii) 太陽光・風力・海洋・地熱・バイオマスなどの再生可能エネルギー利用、の 2 つの方法である（核融合発電については実用化の目途がたっていないため除く）。(i) については、

- ・ウランやプルトニウムの埋蔵量に限りがあり、また核燃料サイクル技術が確立していないため 100 年以上の長期にわたる燃料供給が見込めず、発電コストの大幅な増大が予想される。
- ・日本では地震／津波・火山噴火が頻発する。そのため、震災時における振動や冠水に対して脆弱な原子力発電プラントが破損に至り、甚大な放射能汚染事故へ至る確率が高い。
- ・核廃棄物を安全・低コストに処理する手法が確立していない
- ・核物質の拡散による核兵器への転用・核テロの危険性など安全保障上のリスクが高い

という様々な課題があるため、持続的なエネルギー供給源とはなり難い。したがって、(ii) 再生可能エネルギーの利用に転換せざるを得ないことがわかる。

太陽光発電・太陽熱利用は、風力・海洋・地熱・バイオマスエネルギーの設備と比較して軽微な装置で実現することが可能であり、それ故に各家庭・各事業所における太陽光発電パネル・太陽熱温水パネルとして普及してきた。各家庭・各事業所で個々にエネルギーをまかなうという「分散型エネルギー供給」は、災害により電力網が機能しなくなった場合に対するエネルギーリスク管理に対して有効であるとともに、余剰電力が売電可能であることから各家庭・事業所における省エネルギー意識を高めるといった効果がある。

本研究では、太陽光に含まれる紫外から赤外（熱）にわたるスペ

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

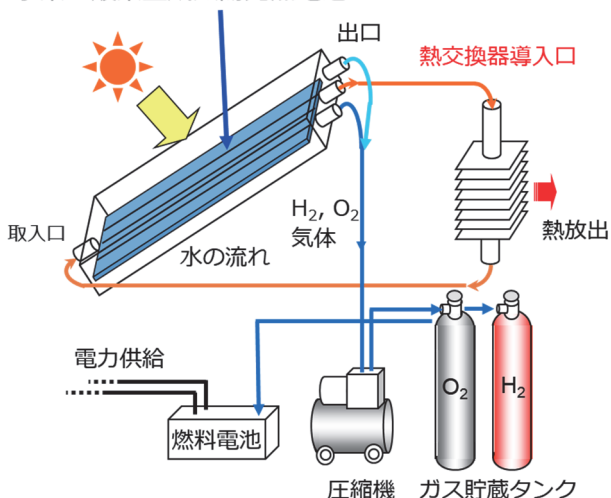


図 1 水素・酸素生成太陽光熱電池とその周辺機構の詳細（神奈川大学「工学研究」 No. 1, p.100 図 2 を再掲）

クトルのエネルギーを有効利用し、電力や温水に変換すると同時に水素・酸素も生成する新規なデバイス「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（以下、太陽光熱電池）」の開発を目指している（関連特許 [3]）。図 1 に、太陽光熱電池とその周辺機構の詳細を示す（神奈川大学「工学研究」 No. 1, p.100 図 2 を再掲）。防水樹脂で密閉された太陽光熱電池が強化ガラスを窓部にもつ水槽パネルに収められており、水槽内に水道水を導ける構造となっている。水槽内に導かれた水道水は太陽熱によって温水化するとともに、太陽光熱電池を冷却し、また水素・酸素を発生源となる。太陽光熱電池の裏面には水素発生電極と酸素発生電極がイオン交換膜によって隔てられており、発生した水素・酸素は設置の傾斜に従って上方に移動し、ポンプによってガス貯蔵タンクへと圧縮蓄積される。太陽光熱がない夜間や、発電・温水供給に対して光熱量が十分でない天候の場合には、貯蔵した水素・酸素を燃料電池に導入し電気化学反応発電を行う。

2. 研究開発要素技術

本研究では、目標としている上述の太陽光熱電池に関して以下の要素技術の研究開発を推進している。

- ・ハイドロペロブスカイト材料のプロセス開発
- ・水素化アモルファス Si／結晶 Si (a-Si:H/c-Si) ヘテロ接合太陽電池の界面構造解析
- ・紫外光で発電可能な透明太陽電池の開発
- ・高導電率透明導電膜の新規作製プロセス開発
- ・酸素貯蔵触媒酸化物の薄膜化
- ・低温熱電変換材料の開発

本稿では、上記項目のうち a, d, e についての開発状況を紹介する。

3. ハイドロペロブスカイト材料のプロセス開発

ハイドロペロブスカイトは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、すなわち有機カチオン、鉛、ハロゲンから構成され、有機・無機複合ペロブスカイトという特徴的な結晶構造を有する光電変換材料である [4]。2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂力教授によって初めて太陽電池材料として応用され、簡便な塗布プロセスにより 10% を超える薄膜太陽電池を作製できることが示されると、世界的な研究ブームが巻き起こされた。現在、ハイドロペロブスカイト（以下、ペロブスカイト）太陽電池の最高変換効率として 20% を超える値が報告されている。しかし、ペロブスカイト太陽電池の最大の課題は、その耐久性の低さにある。塗布プロセスによる太陽電池作製を行った後に大気中に放置しておくと、大気中の水分子の侵入によってペロブスカイト構造が分解し数時間で変換効率がほぼ 0% まで低下するという顕著な課題があり、未解決である。現在、その耐久性を向上させるための研究競争が世界的に行われている。我々はペロブスカイト太陽電池作製プロセスにおける水分混入を排除することを目的として、大気中ドライ製膜プロセスの可能性について検討し独自に大気圧化学気相成長 (CVD) 装置を構築した。

図 2 に製作した大気圧 CVD 装置の構造模式図を示す。グローブボックス内部に固定されたガラス製の蒸発管の中に入れられた PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (Methylammonium Iodide, MAI) が赤外線スポットヒーターによって加熱され、窒素フローによりガラス管の吹出孔より蒸散する。また、同グローブボックス内上部にはペルチェ素子によ

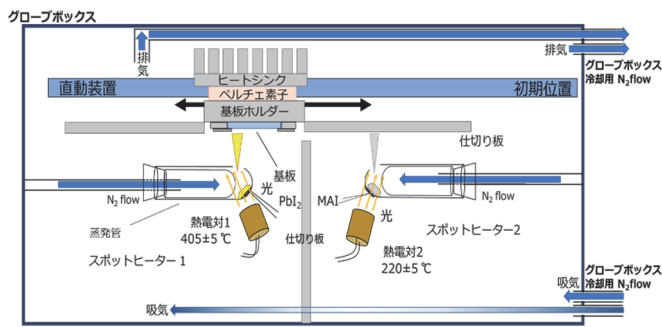


図2 製作した大気圧 CVD 装置の構造模式図

て温度調節が可能な基板ホルダーが直動装置に取り付けてあり、この駆動機構によって基板が PbI_2 、MAI の蒸散位置上を往復し相互暴露されるようになっている。また、 PbI_2 と MAI の蒸気が混流し気相中でペロブスカイト微粒子が形成されることを防ぐために、下部空間の中央にアルミ製の仕切り板を設置した。

同装置によりペロブスカイトの作製を行った実験について、その条件と結果について以下に記す。フッ素ドープ酸化スズ透明導電膜が形成された 30 mm 角のガラス基板表面に、スピコート法によって緻密 TiO_2 層とポーラス TiO_2 層の順で製膜を行い、基板ホルダーにセットした。また、 PbI_2 および MAI 蒸発管の吹出孔と基板の間の距離は 15 mm とした。グローブボックス内を窒素雰囲気中に置換した後、スポットヒーターによって PbI_2 、MAI をそれぞれ $405 \pm 5^\circ\text{C}$ および 220°C に加熱し安定的に昇華するようにした。その後、基板を往復直線運動させて基板を PbI_2 、MAI 蒸気に暴露させた。1 回あたりの暴露時間は PbI_2 、MAI それぞれに対して 20 s、5 s とし、78 回の往復運動により交互暴露を行った。このプロセスにより、基板上にペロブスカイトの特徴である茶色を呈する形成膜領域が生じた。同領域を走査型電子顕微鏡により観察した結果、図 3 に示すような一部が連結したキュービック状粒子構造が形成されていた。同形成膜の結晶構造を調べるため、X 線回折測定を行った。図 4 に形成膜の X 線回折測定パターンを示す。形成された結晶がペロブスカイト由来であると仮定して VESTA [5] により理論 X 線回折パターンを計算しその規格化回折強度を合わせて描画し比較すると、実験と理論 X 線回折ピークとが一致することがわかる。このことから、大気圧 CVD 法によって、ペロブスカイト薄膜の前駆状態を形成可能ことがわかった。今後は、この連結した粒子構造の密度を増大させて均

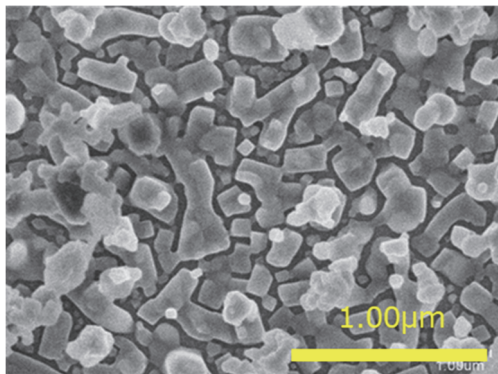


図3 大気圧 CVD 後基板表面の走査型電子顕微鏡像

一な膜構造を得られるような CVD 条件を探索するとともに、大気圧 CVD ペロブスカイトを用いた太陽電池を作製しその特性評価を行う。

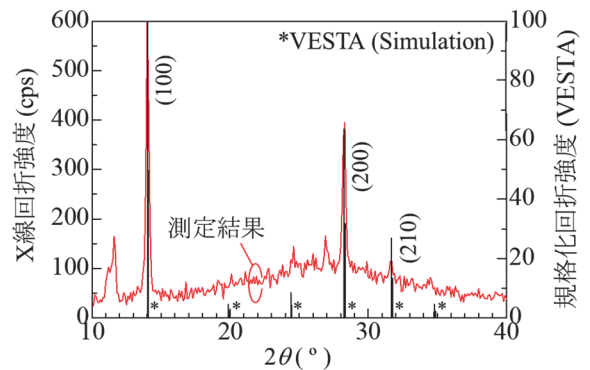


図4 形成膜の X 線回折測定パターンおよび VESTA によるペロブスカイトの理論 X 線回折パターン

4. 高導電率透明導電膜の新規作製プロセス開発

Si や化合物薄膜太陽電池および a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池においては、半導体薄膜のシート抵抗が数 $\text{M}\Omega/\text{sq}$ 以上の高抵抗となる。そのため、数 m 角の太陽電池パネルで発生したキャリアを取り出すためには数 Ω/sq の低いシート抵抗を有する透明導電膜で半導体薄膜を被覆し、さらに電流として取り出すための櫛型金属電極を接合する必要がある。この透明導電膜の材料として、現在最も低い $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 台の抵抗率が得られる $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (スズドープ酸化インジウム、Indium Tin Oxide, ITO) が用いられている。しかしながら、In は希少金属であり低コスト化のバリアとなる。ITO に代わって、より安価で豊富な元素を用いた透明導電膜材料として $\text{ZnO}:\text{Al}$ (Al ドープ酸化亜鉛, Al-doped Zinc Oxide, AZO) の利用が期待されているが、AZO は ITO と比較して 1 桁ほど抵抗率が高いという課題があった。そこで本研究では、ITO と同程度の低い抵抗率を有する AZO を得るための新たな薄膜作製プロセスとして「電界印加電子ビーム蒸着法」の開発を提案している。電界印加電子ビーム蒸着法は、物理製膜による水素化アモルファスシリコン製膜プロセスを研究する過程で 2003 年筆者らによって開発された製膜法である[6]。基板に±数 kV の高電圧を印加した状態で電子ビームにより蒸発させた原材料を基板上に製膜すると、蒸発分子 (の一部) が電子ビーム照射により帯電またはイオン化する。この荷電蒸発分子が電界によって加速され、運動エネルギーが増大した状態で基板に衝突し堆積する。この結果、分子の表面拡散が促進され、より粒径が大きく欠陥の少ない結晶化が起こることが期待される。

本研究では、基板へ $-8 \sim +8\text{kV}$ の高電圧を印加できるよう独自に改造を施した ANELVA 社製の電子ビーム蒸着装置を $\text{ZnO}:\text{Al}$ 製膜実験に使用した。製膜基板として無アルカリガラスを使用し、蒸着材料として $\text{ZnO}:\text{Al}$ 焼結体ペレット ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ wt}\%$) を用いた。製膜は酸素分圧 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、基板温度 200°C 、製膜速度 $1.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 、印加電圧 $-3 \text{ kV} \sim +5 \text{ kV}$ の条件で行った。

図 5 に異なる印加電圧で作製した試料において、膜厚 ($0.55 \sim 1 \times 10^3 \text{ \AA}$) により規格化した ZnO (002) X 線回折ピークを示す。正電圧印加、負電圧印加のいずれの場合にも、電圧を印加しない場合に

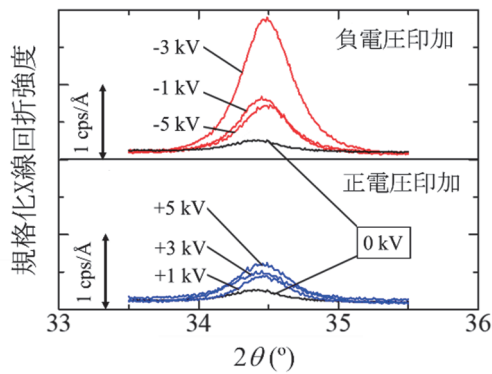


図5 異なる製膜条件による ZnO(002)X 線回折ピーク

比べてピーク強度の増大が見られ、負電圧印加の場合にその変化が顕著であることがわかる。特に、-3 kV におけるピーク強度は、電圧を印加しない場合の 11 倍に増大した。

図 6 に同試料に対して 4 探針法で計測し算出した抵抗率の製膜時基板印加電圧依存性を示す。X 線回折強度ピークが顕著に増大した -1 ~ -3 kV において、従来の ZnO:Al における標準的な抵抗率を下回る低い抵抗率が得られた。

以上の実験結果を踏まえて、今後さらに ZnO:Al の抵抗率を低減させる製膜条件の探索と、電界印加電子ビーム蒸着における抵抗率低減の機構についての考察を進める。

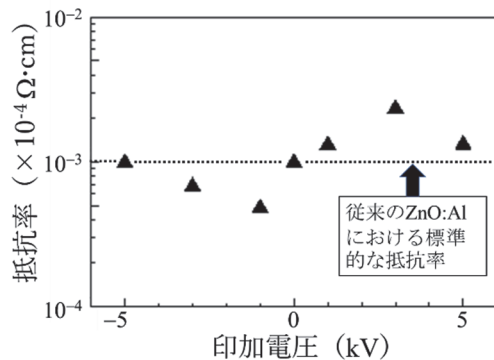


図6 製膜した ZnO:Al における抵抗率の基板印加電圧依存性

5. 酸素貯蔵触媒酸化物の薄膜化

近年、本研究の共同研究者の一人である本橋輝樹教授によって、ペロブスカイト酸化物の $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+8}$ が優れた酸素貯蔵触媒材料であることが見いだされた[7]。同酸化物は Mn をベースとしてペロブスカイト型構造の A サイトを Y と Ba が交互に積層した「A サイトオーダーダブルペロブスカイト構造」から成り、多量の酸素を高速で吸収放出し自身は劣化しない完全可逆特性を有している。本研究では、同酸化物の低過電圧水分解電極材料としての応用可能性を検討しており、薄膜化を実現しその物性を調べることを目指した。

本研究では、図 7 に示す高周波マグネトロンスパッタリングを新たに構築し、上述の薄膜化実験を行った。基板として石英ガラス、ターゲットとして $\text{BaO}\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ の混合焼結体を用いた。製膜条件は製膜時間 240 min、カソード電力 40 W、カソード-基板間距離 35 mm、反応圧力 4 Pa (Ar 90%, O_2 10%)とした。また、製膜後にア

ニール温度 900 °C、1h の大気中アニール処理を施した。

図 8 に同試料におけるアニール前後の X 線回折パターンを示す。アニール後の回折パターンにおいて、 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+8}$ (102)面に対応する角度に回折ピークが現れ、また BaO, Y_2O_3 , MnO による回折ピークは確認されず相分離も生じていないことから、 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+8}$ 薄膜試料を得られたこと示している。

今後は同酸化物薄膜における電気特性、電気化学的特性評価を進め、水分解電極材料としての応用可能性を追究する。

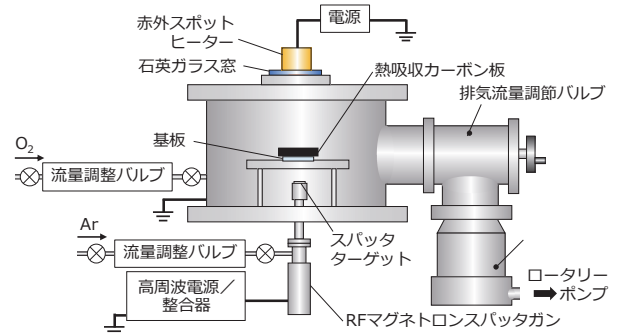


図7 新たに構築した高周波マグネトロンスパッタリング装置

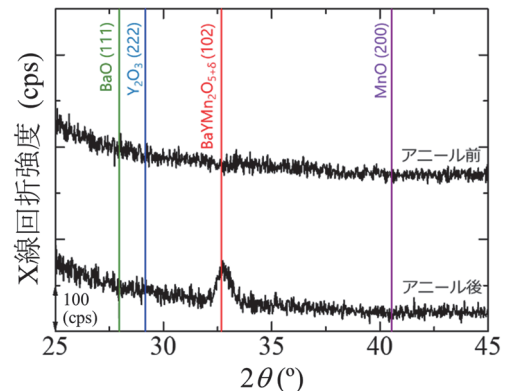


図8 製膜後アニール前後試料の X 線回折パターン

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、太陽電池部および水分解触媒電極に関する要素技術の開発を進めている。本稿はその中からペロブスカイト太陽電池材料の大気圧 CVD プロセス、電界印加電子ビーム蒸着による ZnO:Al 薄膜の作製、酸素貯蔵触媒酸化物 $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+8}$ の薄膜化について研究の進捗を報告した。

7. 参考文献

- [1] S. Arrhenius, *Philosophical Magazine* **41**, 237 (1896).
- [2] IPCC special report, *Global Warming of 1.5 °C*, (2018).
- [3] 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).
- [4] T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2015**, 780-729 (2015).
- [5] VESTA: Visualization for Electronics and Structural Analysis, <https://jp-minerals.org/vesta/jp/>.
- [6] N. Matsuki, S. Shimizu, M. Kondo and A. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 011909 (2006). 284-287, (2011).
- [7] T. Motohashi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2356 (2015).