

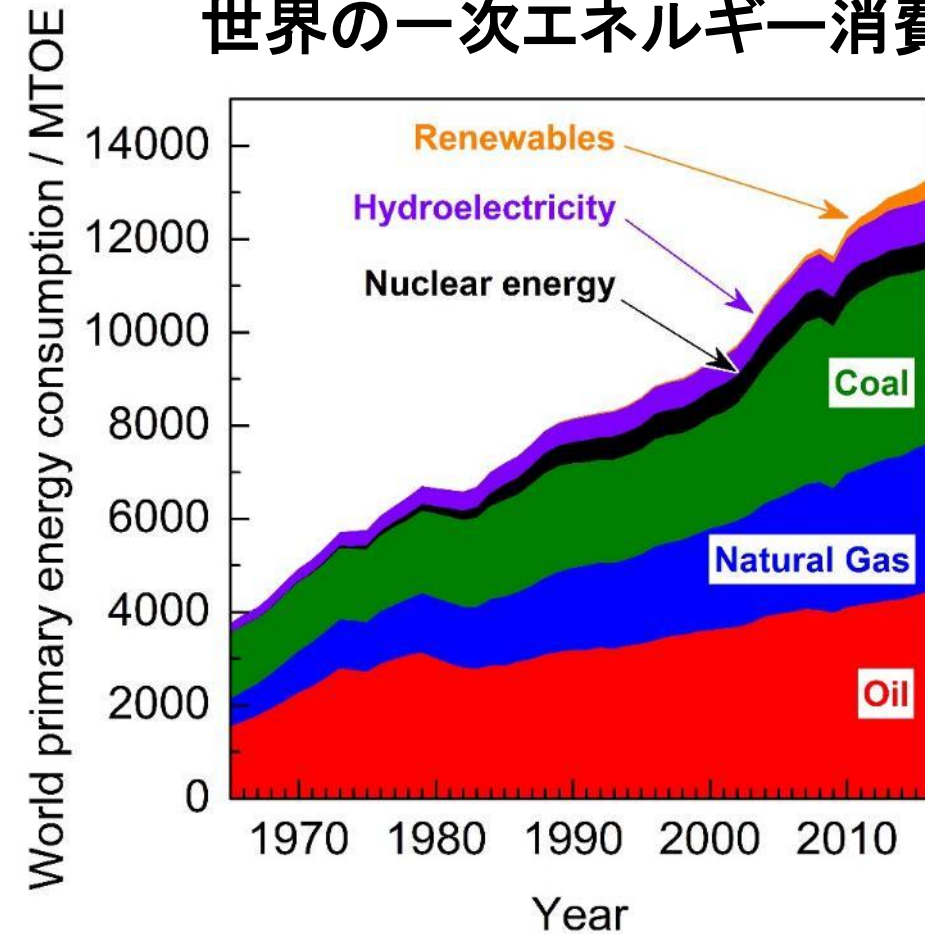
# ソーラー水素製造のための 光触媒表面・バルクの設計方法

信州大学 工学部 物質化学科  
准教授 影島洋介

2023年8月3日

## 世界の一次エネルギー消費

## 太陽光エネルギーですべて賄うとしたら？

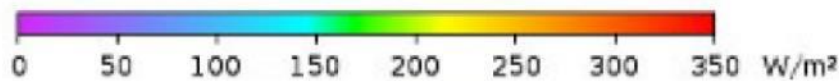
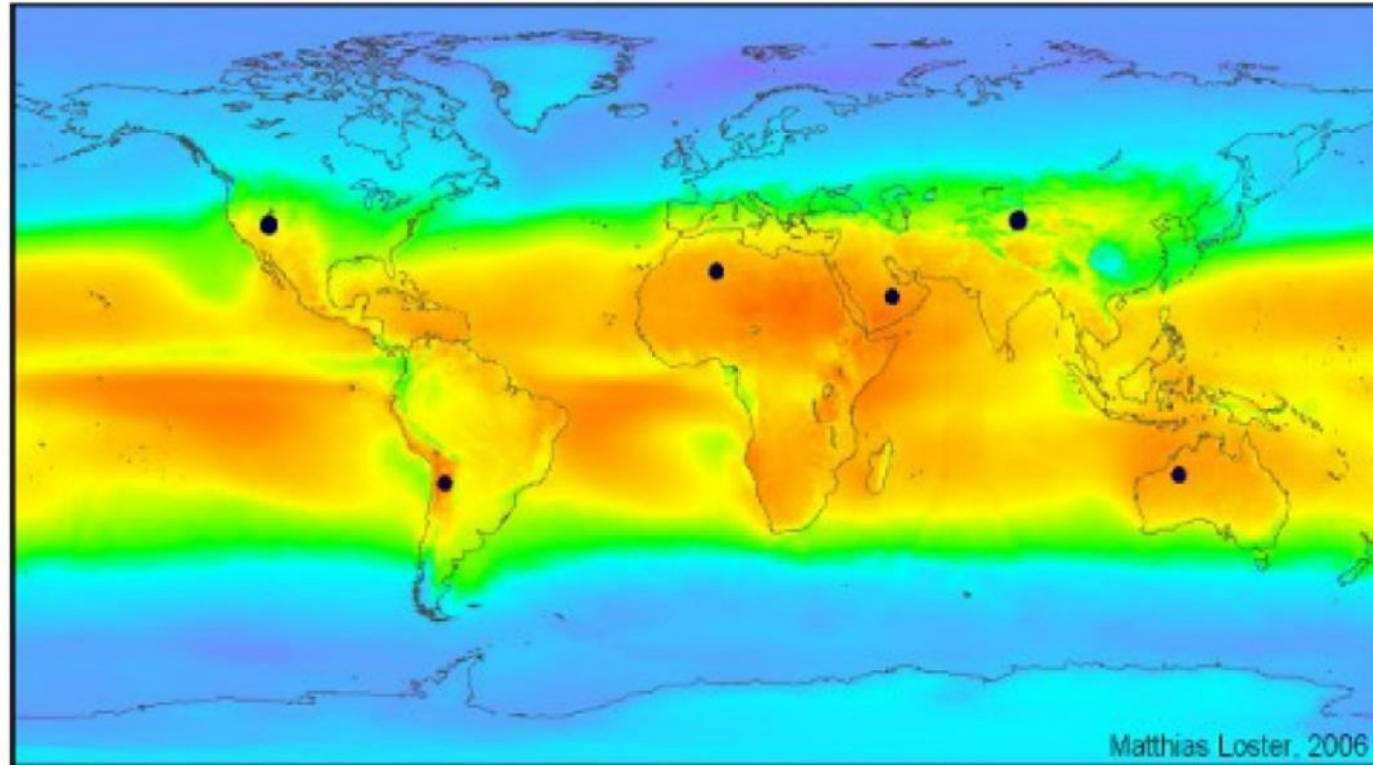


- ✓ 世界の1次エネルギー消費量:  $5.6 \times 10^{20} \text{ J year}^{-1}$
- ✓ サハラ砂漠での太陽光エネルギー密度:  $260 \text{ W m}^{-2}$
- ✓ 太陽光変換効率10%を仮定

- エネルギー・環境問題 → 再生可能エネルギーの利用拡大
- 太陽光エネルギーは潜在賦存量が特に大きい(右図の面積で世界の一次エネルギー消費を賄うことが可能)

# 時間的・空間的不均一性

## 太陽光エネルギーの分布



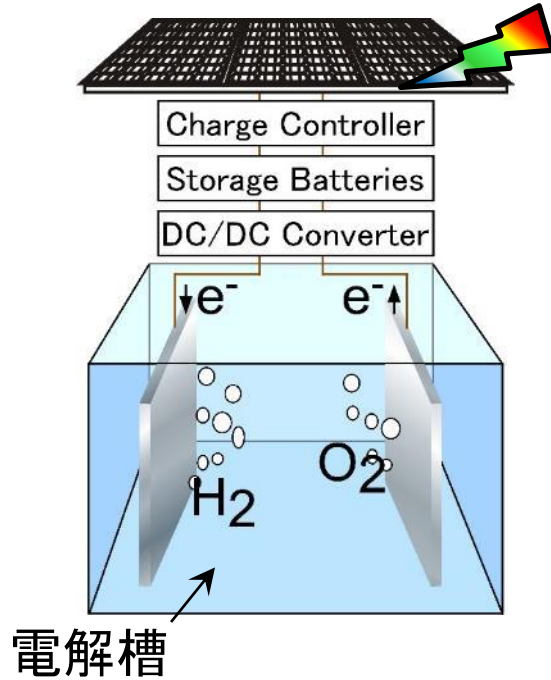
- 場所による不均一な分布 (エネルギー消費地との不一致)
- 時間・季節による変動

**➡ 貯蔵・輸送に有利な化学エネルギーの形態への変換**

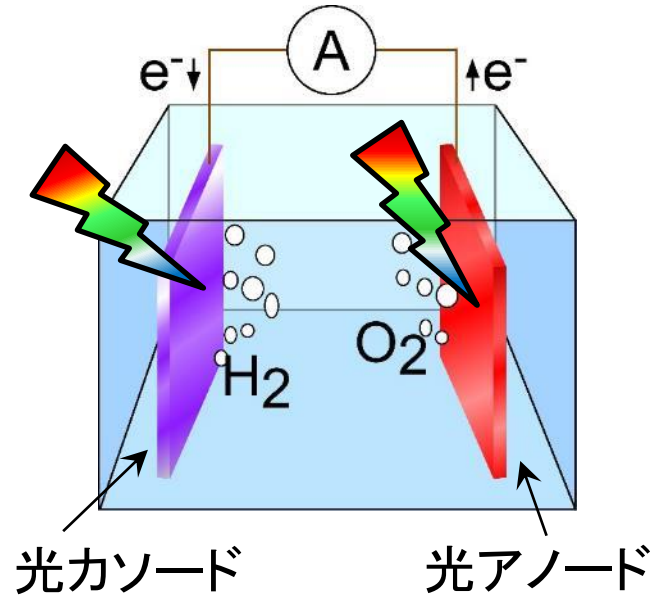
1) Statistical Review of World Energy 2017, BP, London, 2017.

2) Matthias Loster [http://www.ez2c.de/ml/solar\\_land\\_area/](http://www.ez2c.de/ml/solar_land_area/)

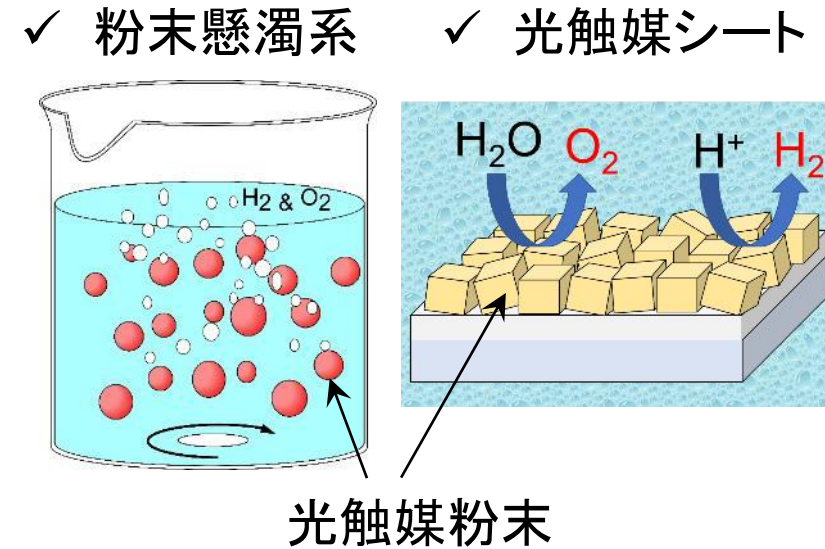
a) 太陽電池and/or電解槽



b) 光電気化学(PEC)系



c) 光触媒粉末系



◎ 高い変換効率(STH)  
× 系が複雑・高コスト  
(建材、外部回路、電解槽)

◎ 系がシンプル・スケラブル  
× 活性の向上が必要

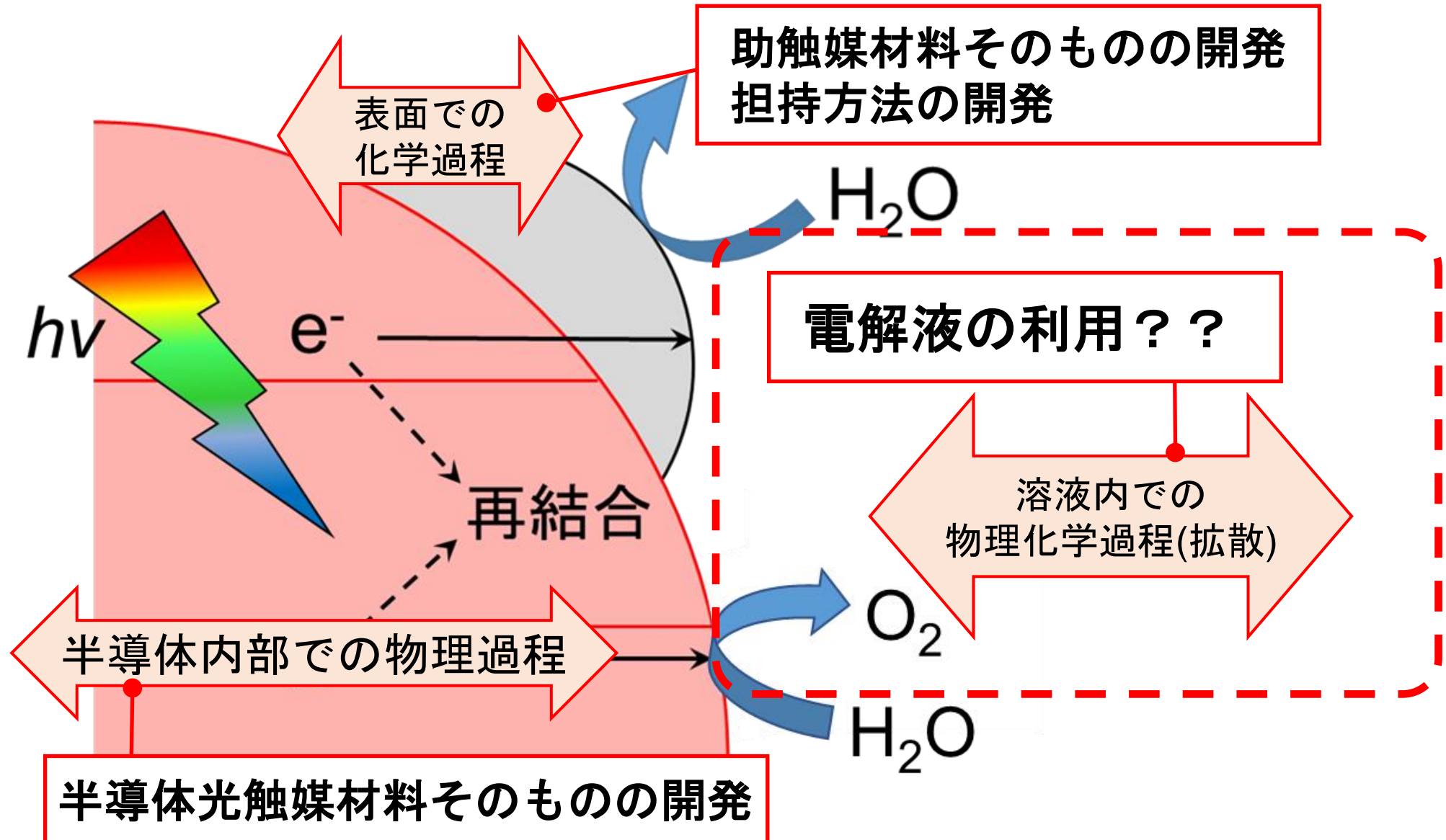
➔ 粉末光触媒の有効利用

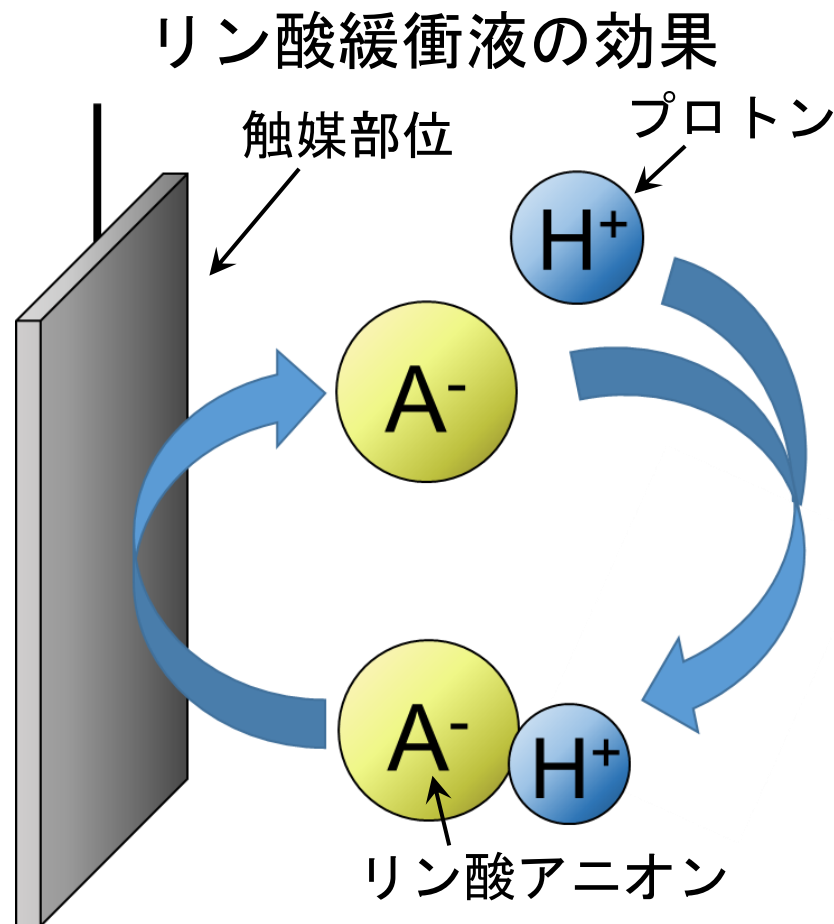
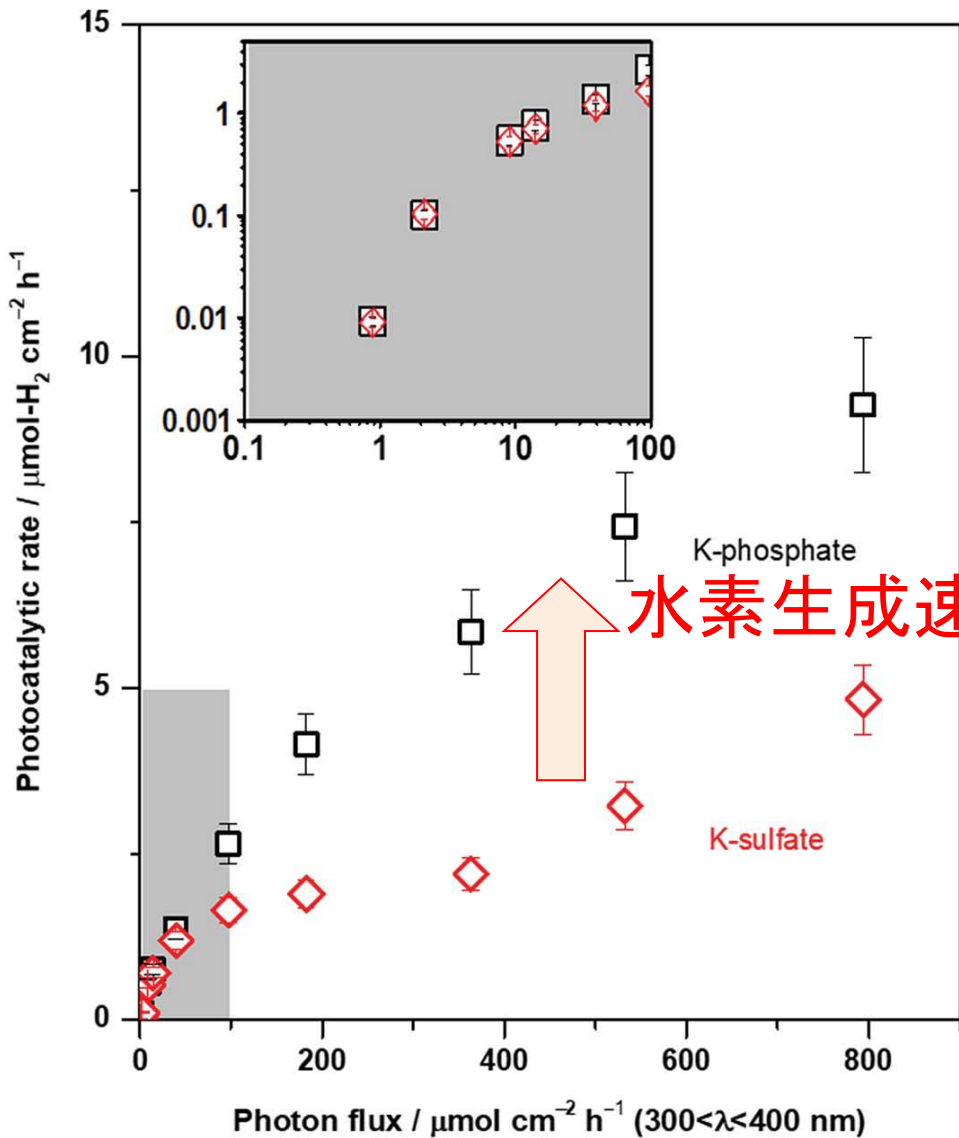
太陽電池+電解槽) <https://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1509/24/news065.html>

PEC系) [https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_101057.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101057.html)

光触媒シート) [https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a\\_00473.html](https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a_00473.html)

# 光触媒的な水分解



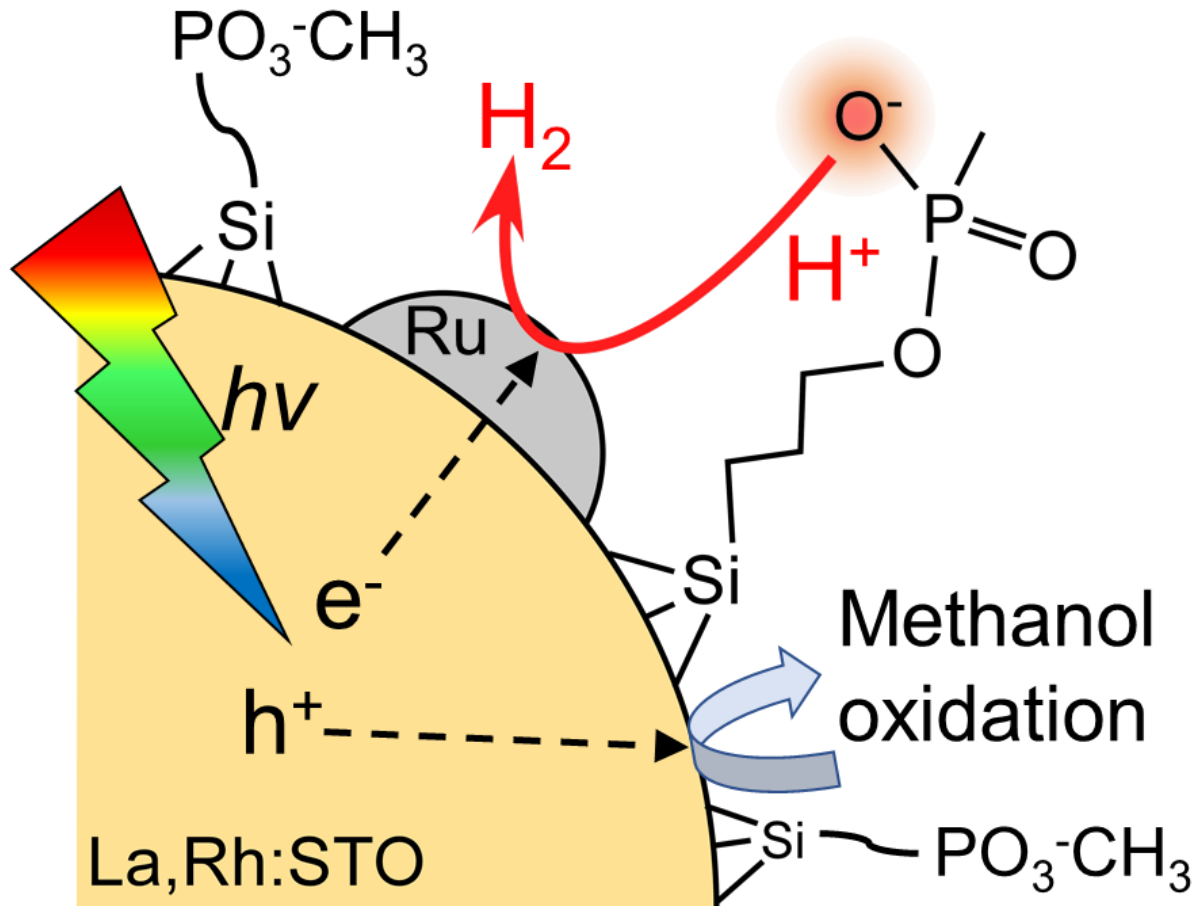


- リン酸緩衝液を用いることで中性領域でも高効率な水素生成
- リン酸アニオンがプロトン供給のメディエーターとして機能
  - ➔ リン酸アニオンの拡散が全体の反応速度を支配・適切な電解液の設計

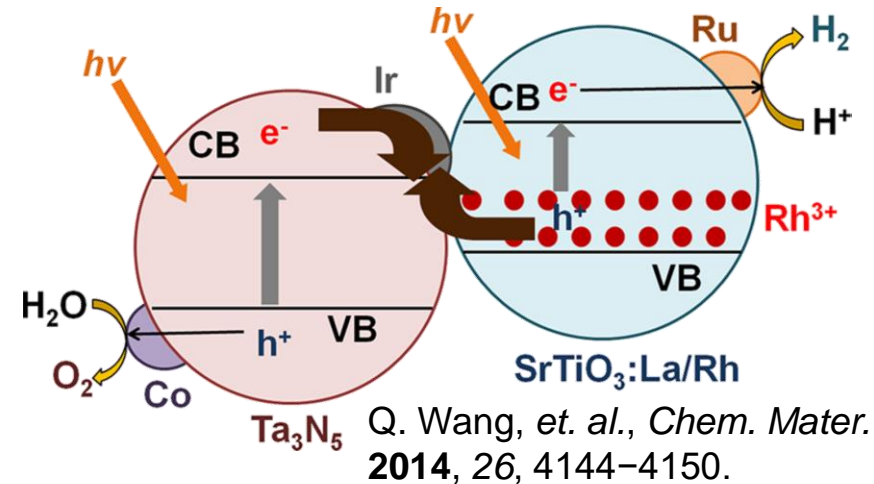
1. H. Kumagai, et al., *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 8300–8307.
2. T. Shinagawa, et al., *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 20453–20458.
3. M. Qureshi, et al., *Sustainable Energy Fuels* **2018**, 2, 2044–2052.

# 新技術の特徴・従来技術との比較①

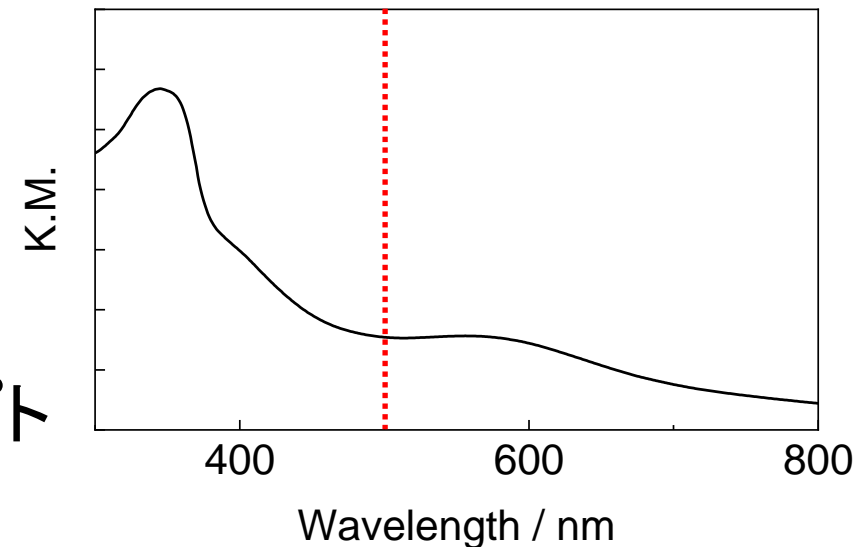
表面官能基を介したプロトン供給促進



モデル可視光応答材料  
~ $\text{La,Rh}$ 共ドーピング $\text{SrTiO}_3$  ( $\text{La,Rh:STO}$ )~

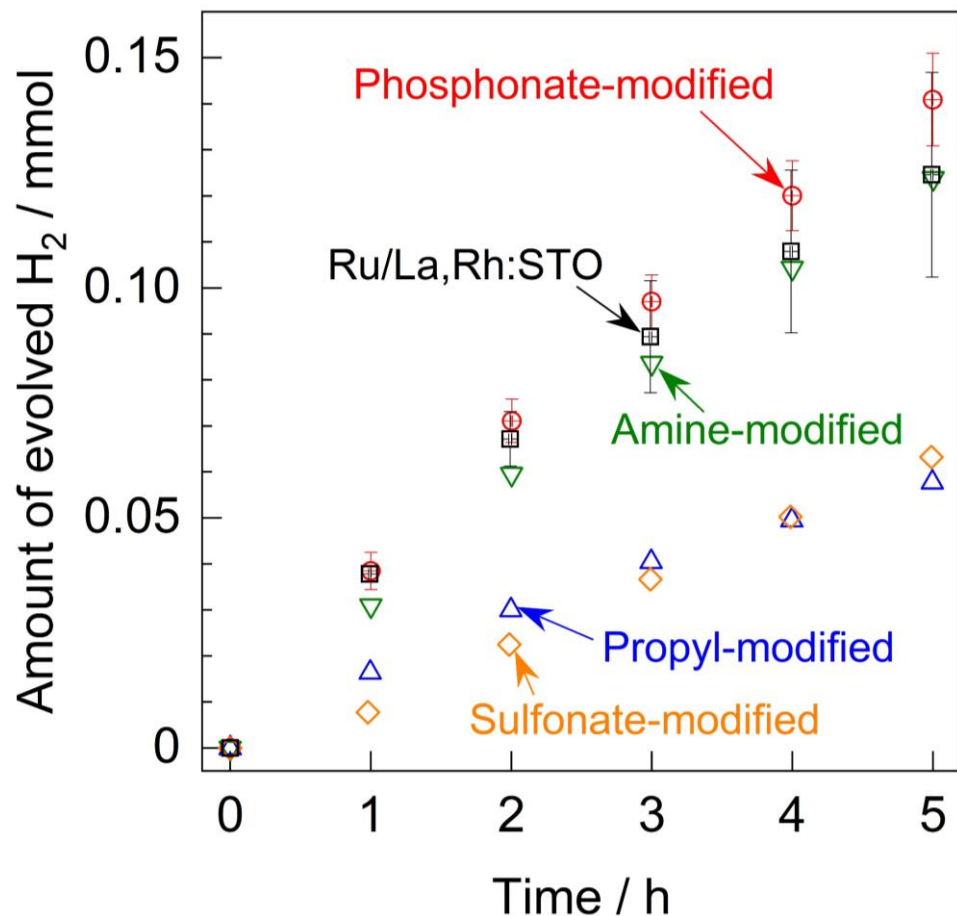


拡散反射スペクトル

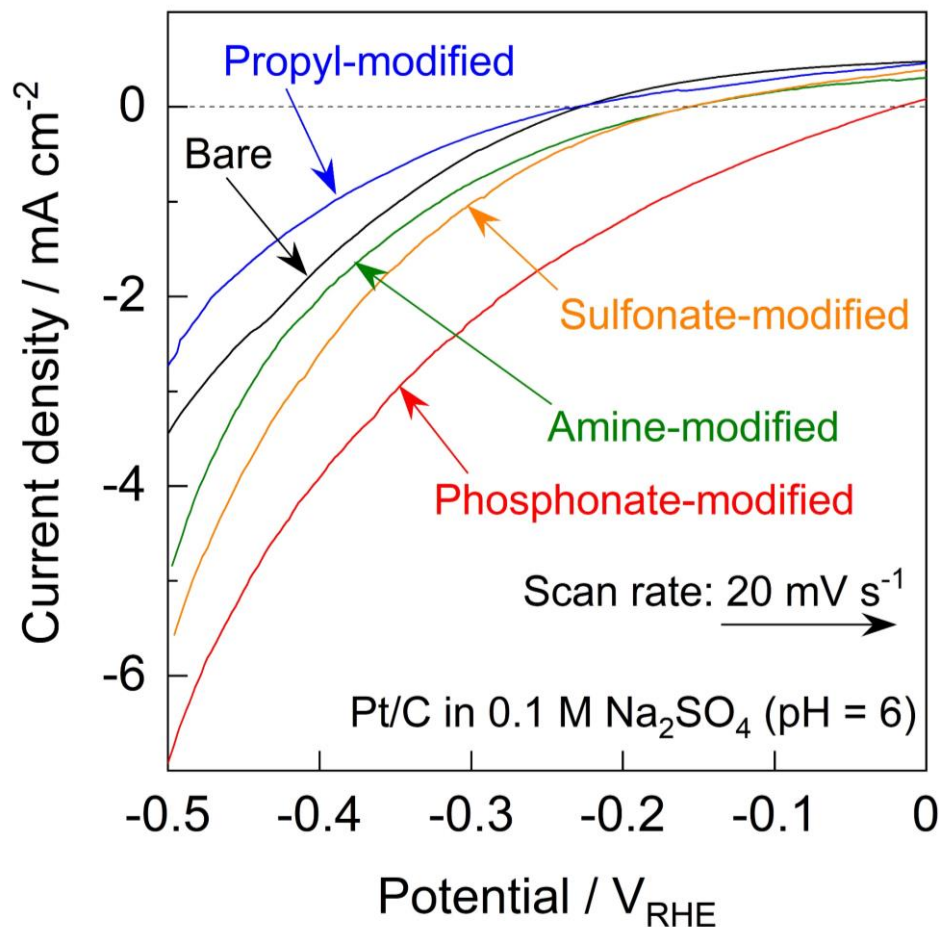


- 光触媒設計(表面修飾)の新しいコンセプト
- 極微量のリン酸系官能基で機能

水素生成半反応の経時変化

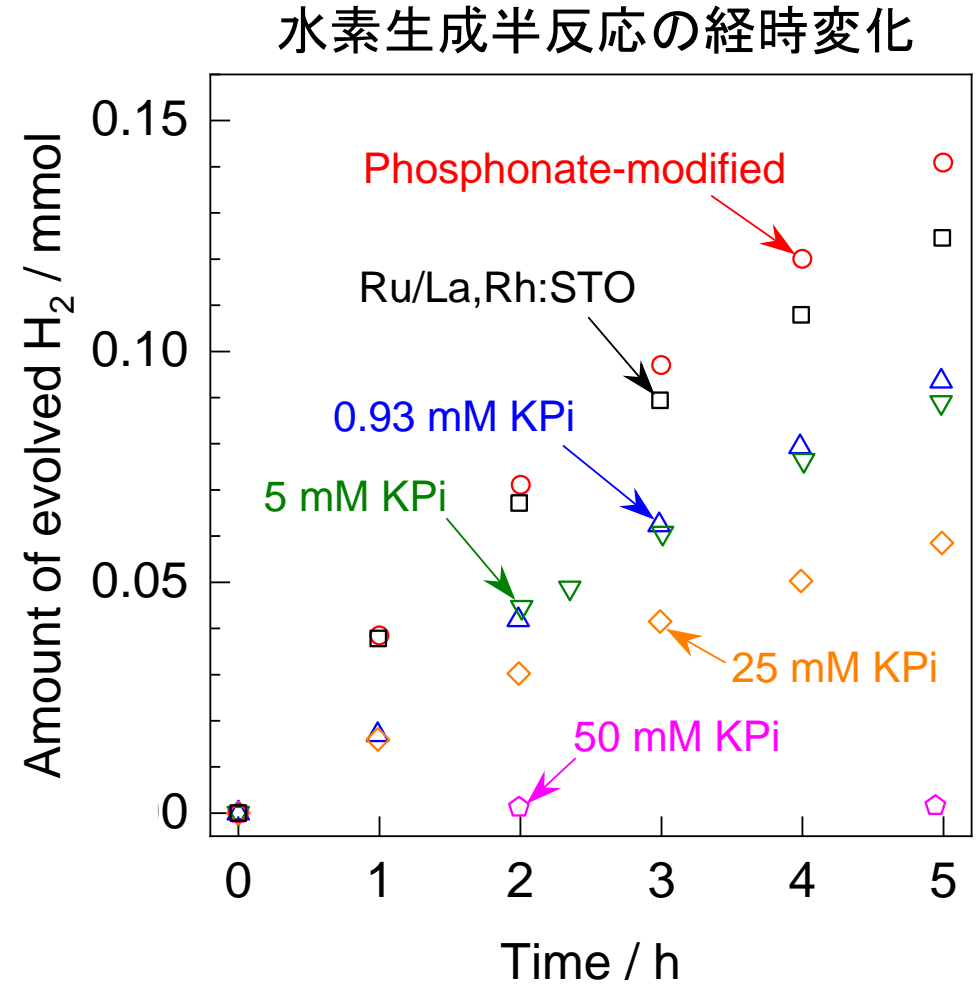
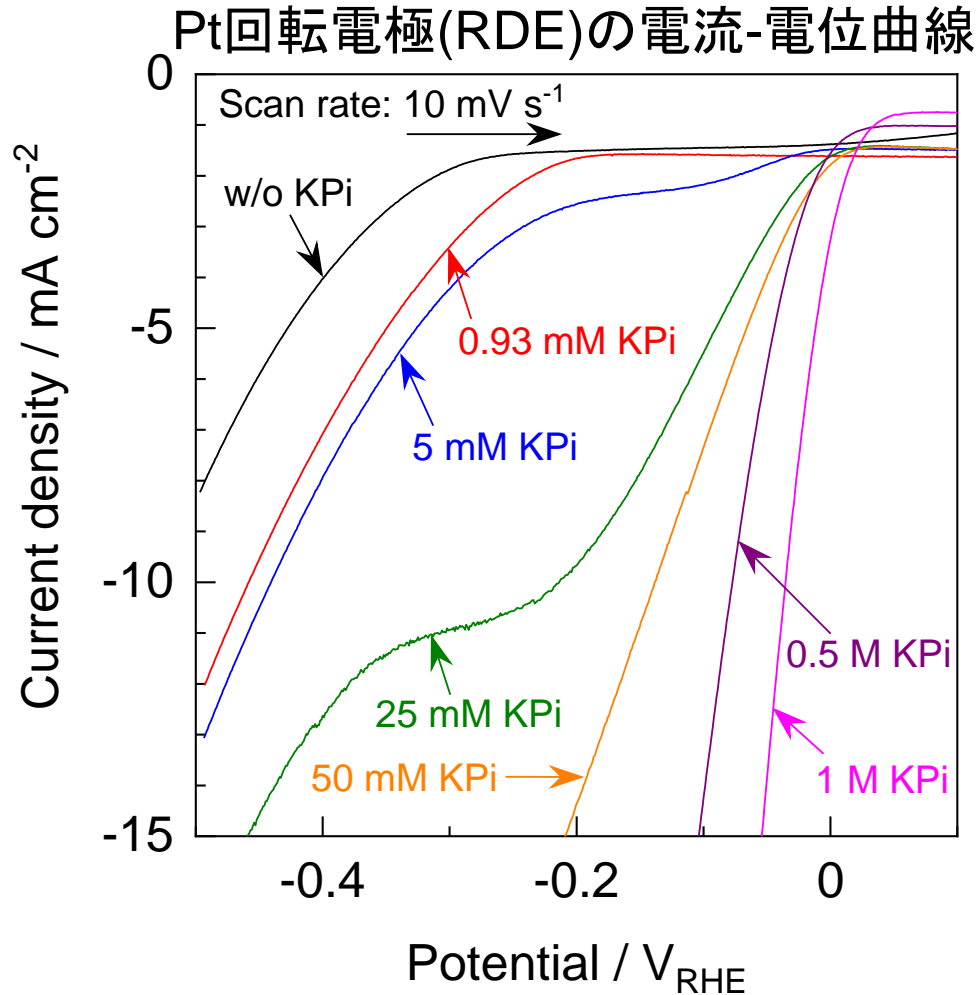


Pt/C電極の電流-電位曲線



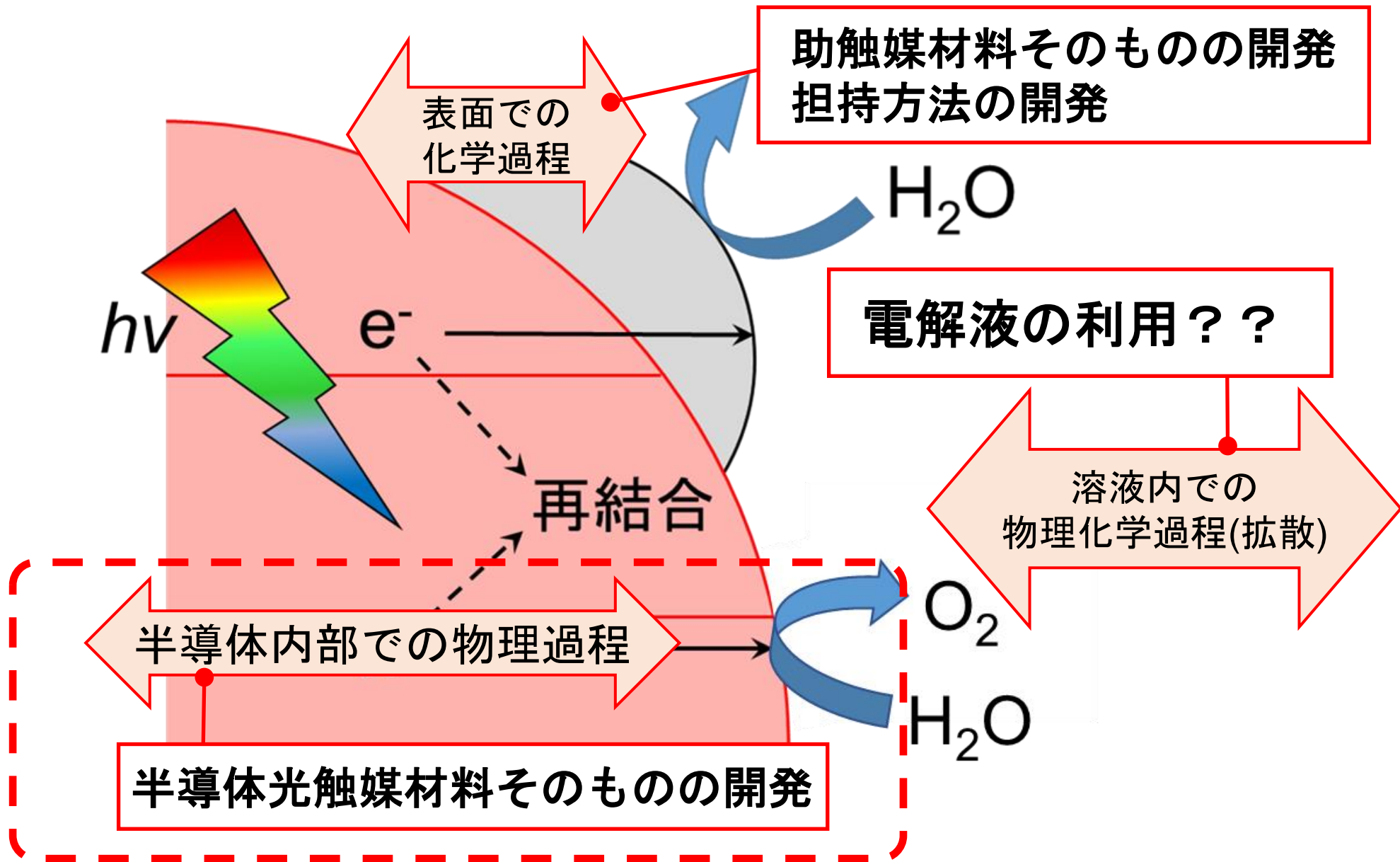
- ホスホン基のみ光触媒的な水素生成活性向上・その他官能基は効果なし
- 光触媒反応によるシランカップリング剤の分解・溶出無し
- ホスホン基修飾-Pt/C電極のみ還元電流のオンセット電位ポジティブシフト  
→ ホスホン基が水素生成反応のキネティクスに影響



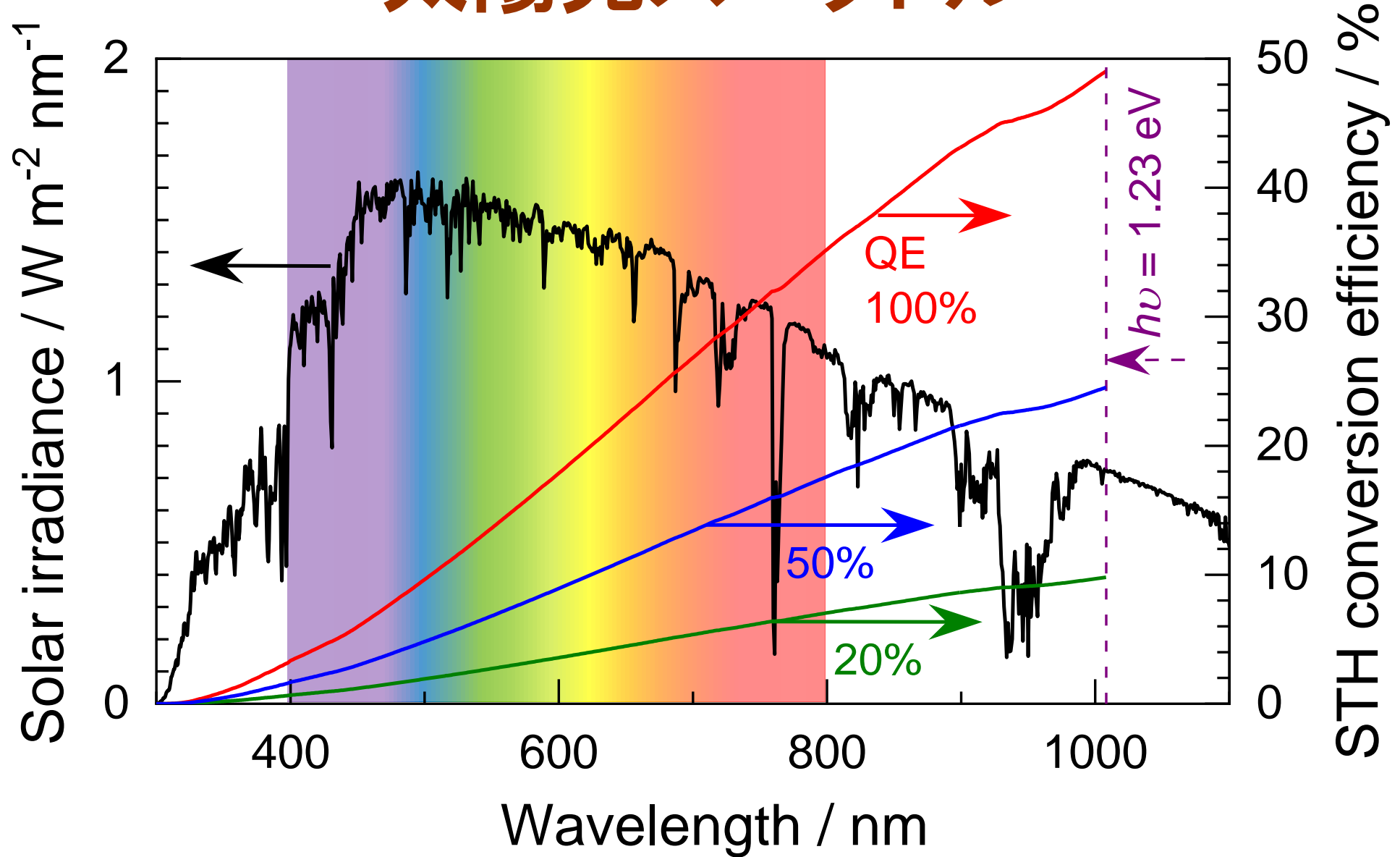


- 高濃度のリン酸緩衝液中で高い電気化学的な水素生成活性
- リン酸緩衝液を反応溶液とした場合La,Rh:STOの活性低下
- ごく少量(単分子層)のホスホン基修飾で活性向上

# 光触媒的な水分解



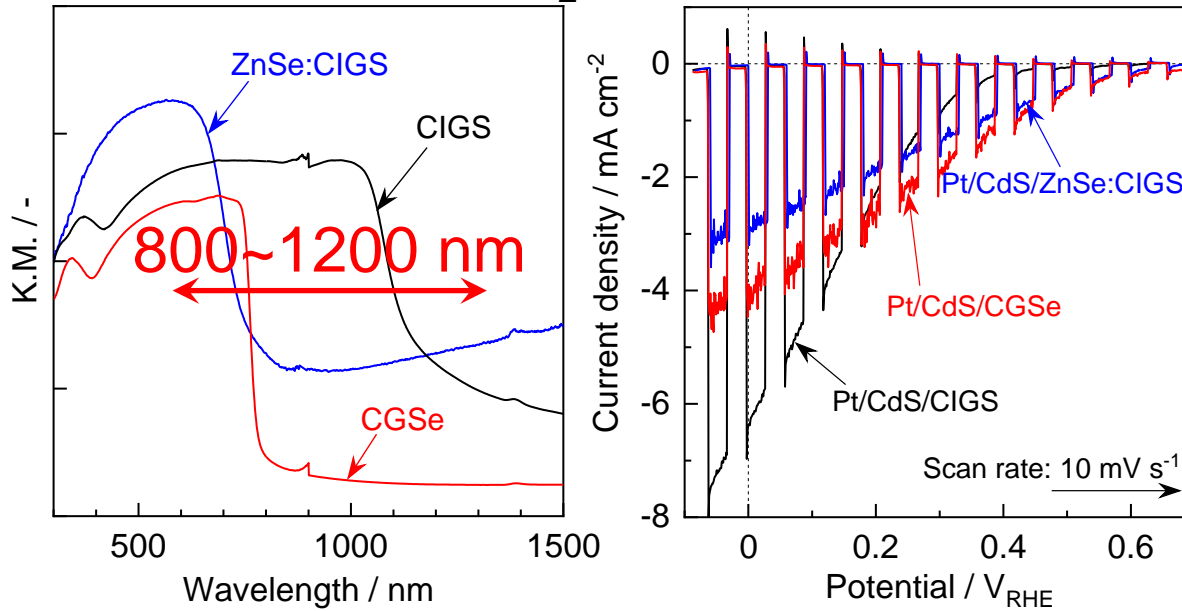
# 太陽光スペクトル



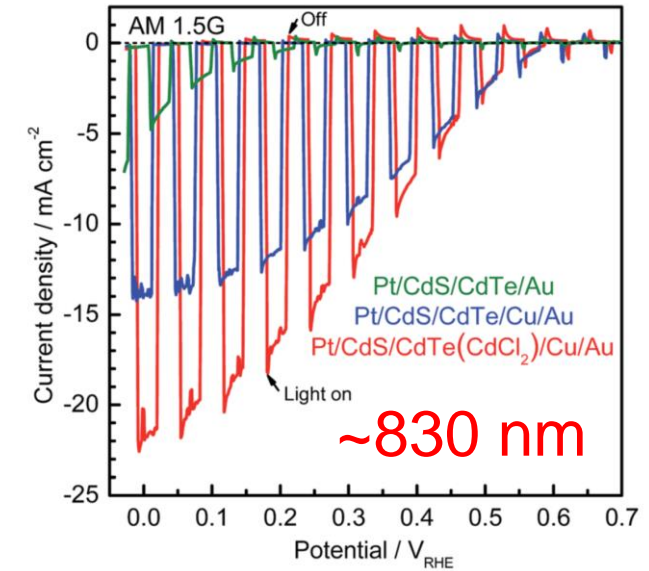
高い太陽光-水素変換効率 (STH) を達成するためには  
長波長光の有効利用が必須

## 近赤外～赤外光応答型光触媒

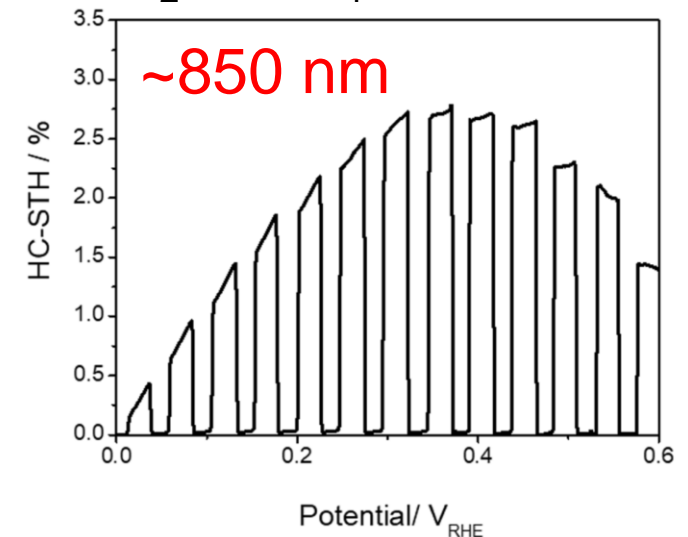
Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)系粉末<sup>1,2</sup>



CdTe薄膜<sup>3</sup>



Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)薄膜<sup>4</sup>

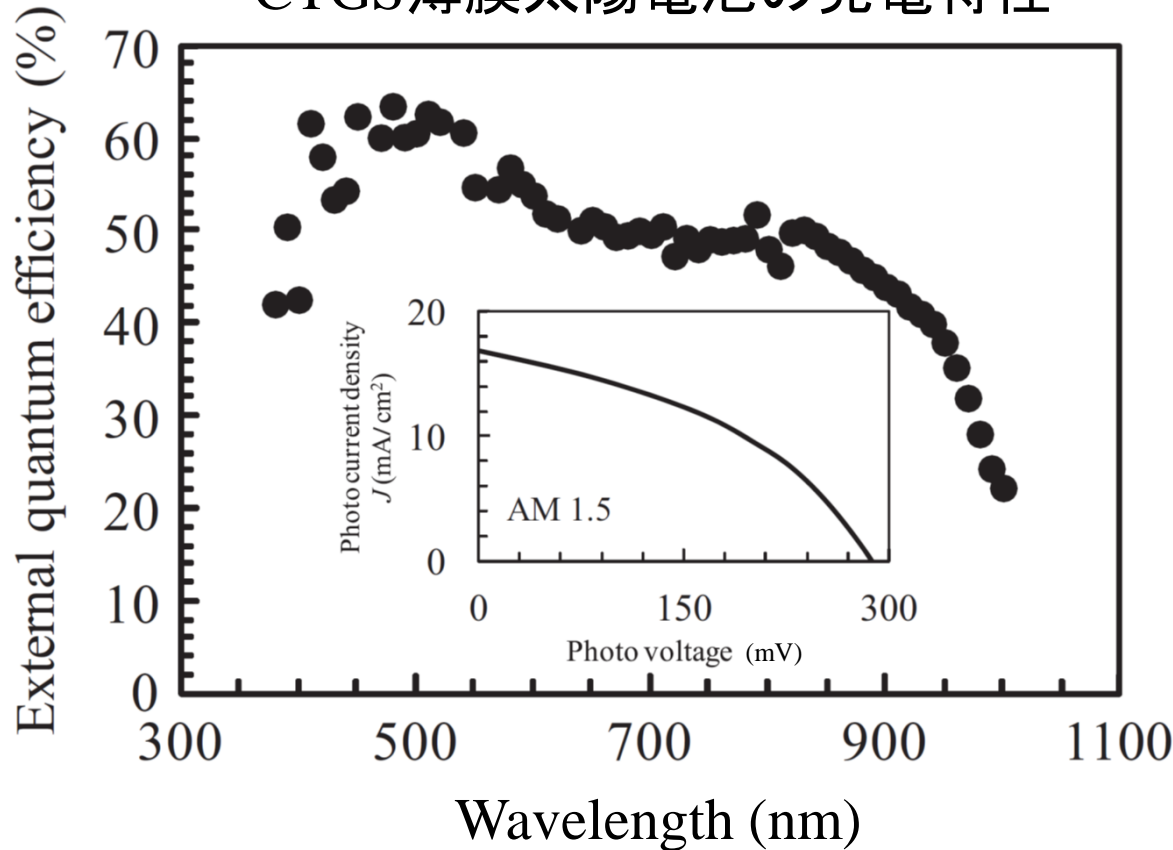


- ◎ 近赤外～赤外領域までの光吸収
- ◎ 薄膜・粉末材料で比較的高効率な水素生成
- ◎ 組成に応じてバンドギャップ可変 (CIGS)
- × CIGS, CdTe → 構成元素の希少性・毒性
- × CZTS → Zn<sub>Cu</sub>アンチサイトの形成

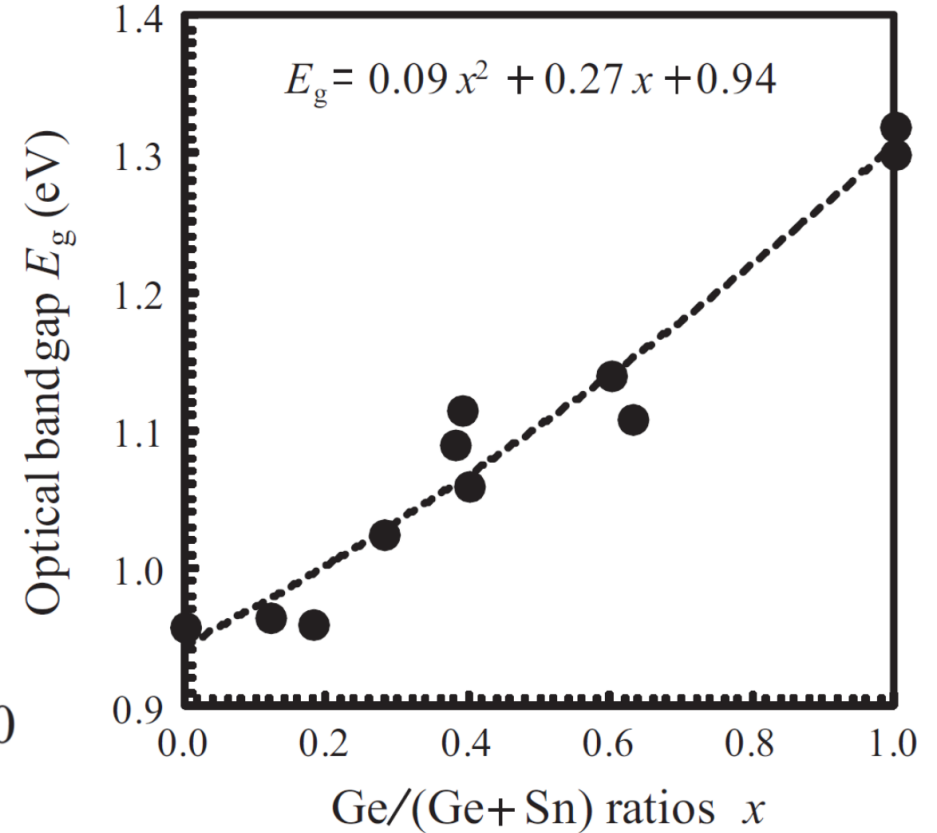
1. Y. Kageshima, *et. al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, 93, 942-948.
2. Y. Kageshima, *et. al.*, *Sustain. Energy Fuels*, **2018**, 2, 1957-1965.
3. J. Su, *et. al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 13154-13160.
4. D. Huang, *et. al.*, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 1875-1881.

# $\text{Cu}_2\text{Sn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_3$ (CTGS) 薄膜太陽電池

CTGS薄膜太陽電池の発電特性



CTGS薄膜のバンドギャップ

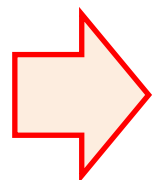
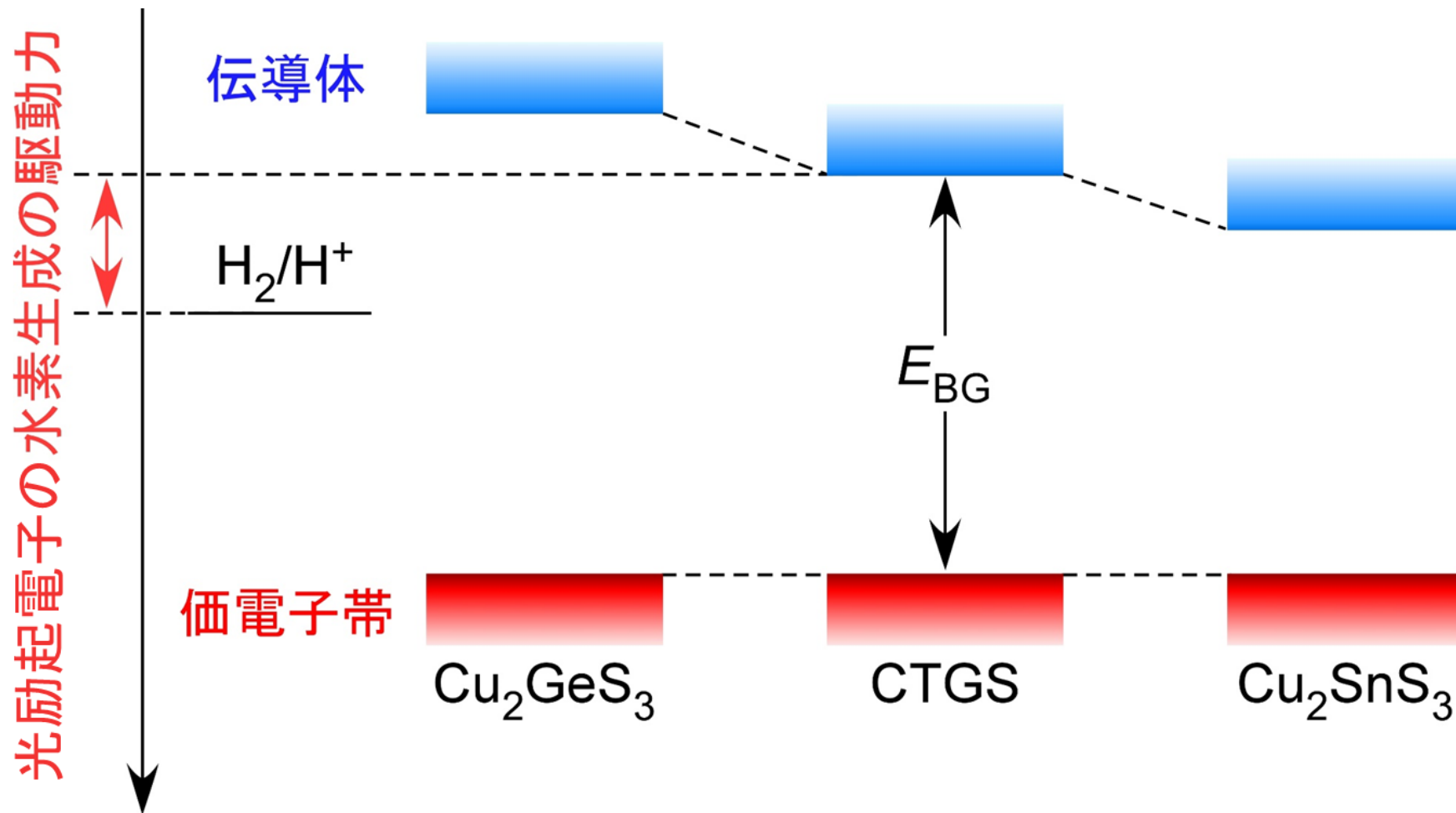


M. Than Htay, et. al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, *140*, 312-319.

- 高効率な薄膜太陽電池材料として近年注目
- 構成元素が安価かつ安全・Znフリー
- Sn/Ge比に応じて段階的なバンドギャップの制御  
→ 水素生成用光触媒・光電極としての報告例なし

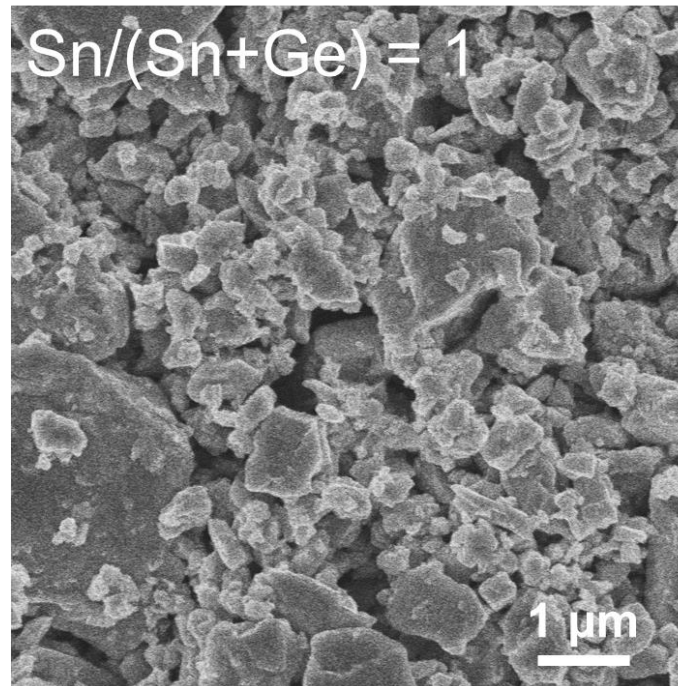
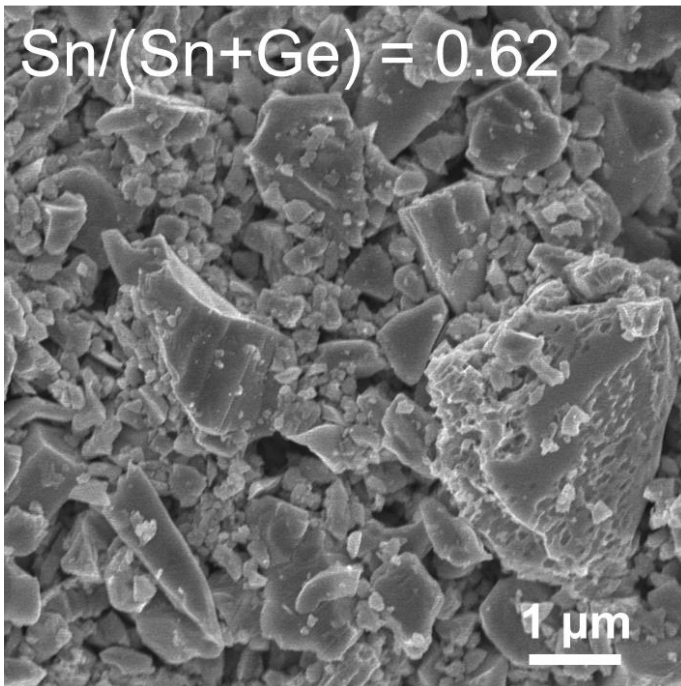
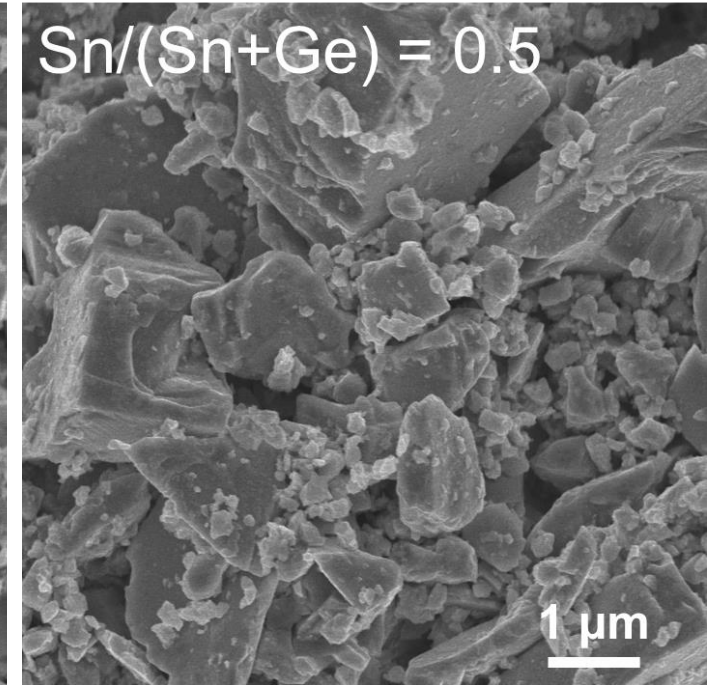
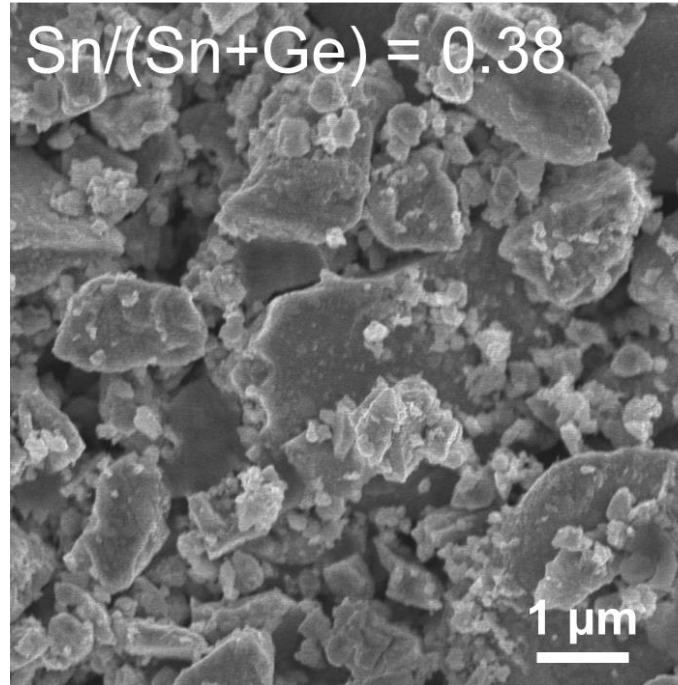
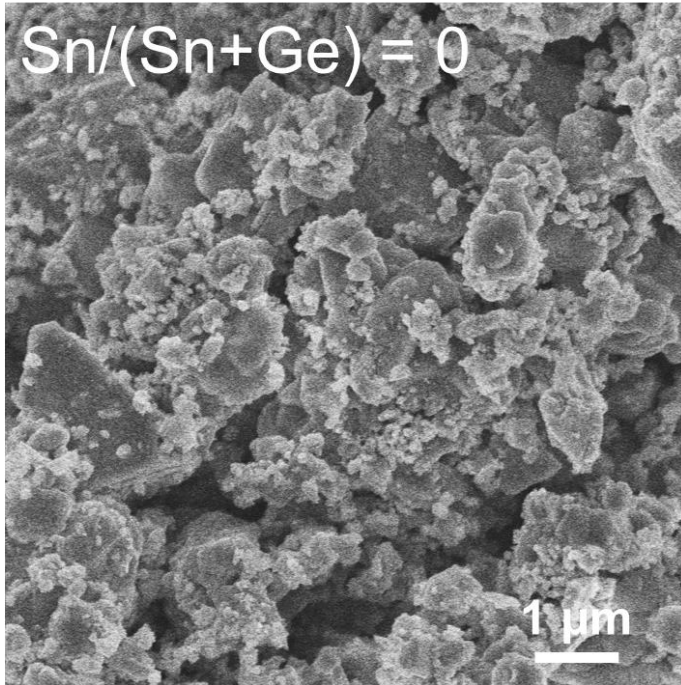
# 新技術の特徴・従来技術との比較②

～固溶体組成がバンド構造・水素生成活性に及ぼすと予想される影響～



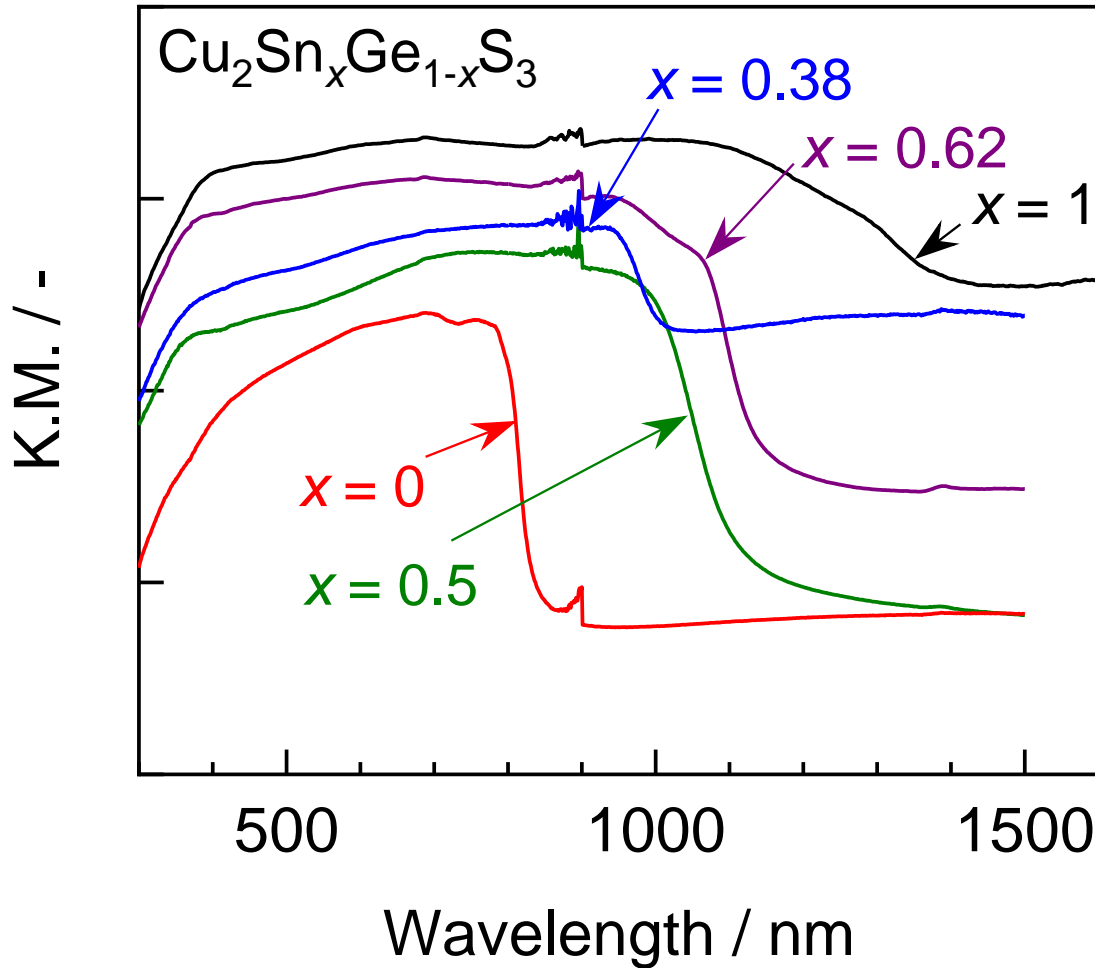
- ✓ CTGSの粉末材料を開発・水素生成反応の実証
- ✓ バンド構造, Cu組成の制御による水素生成活性向上

# CTGS電極の表面形態

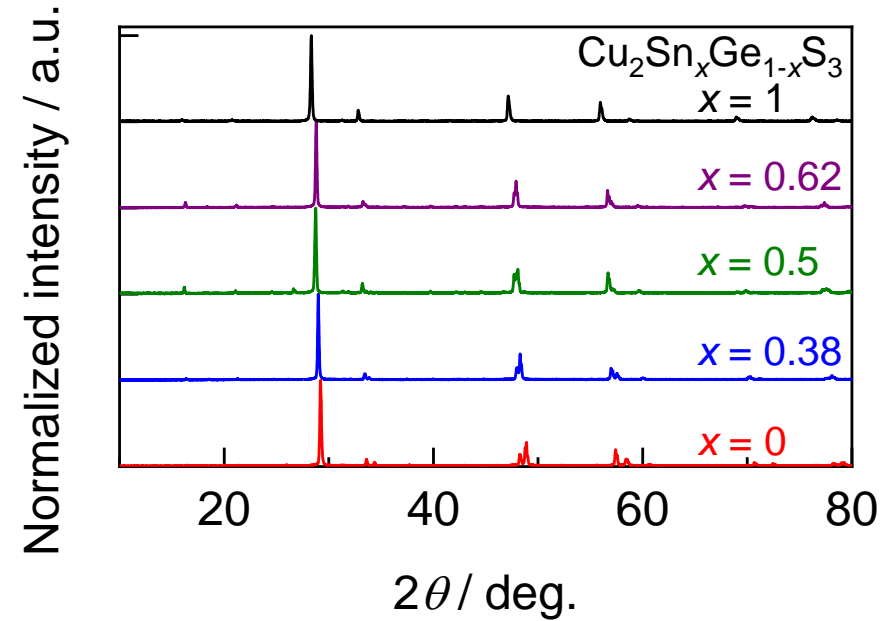


- ✓ サブミクロン～ミクロンオーダーの不定形粒子
- ✓ 組成による粒子の形態・粒径への影響なし
- ✓ 複数粒子がややスタックした電極構造

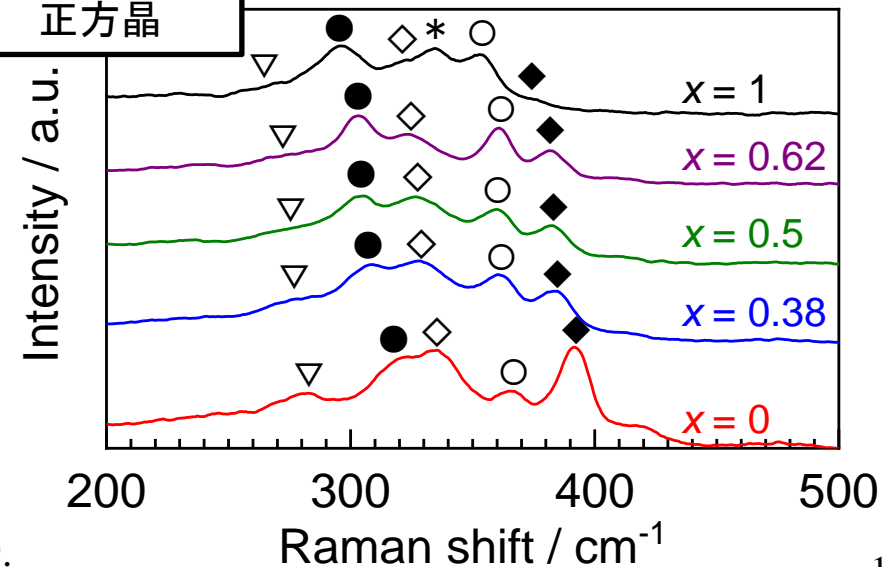
拡散反射スペクトル



XRDパターン



ラマンスペクトル

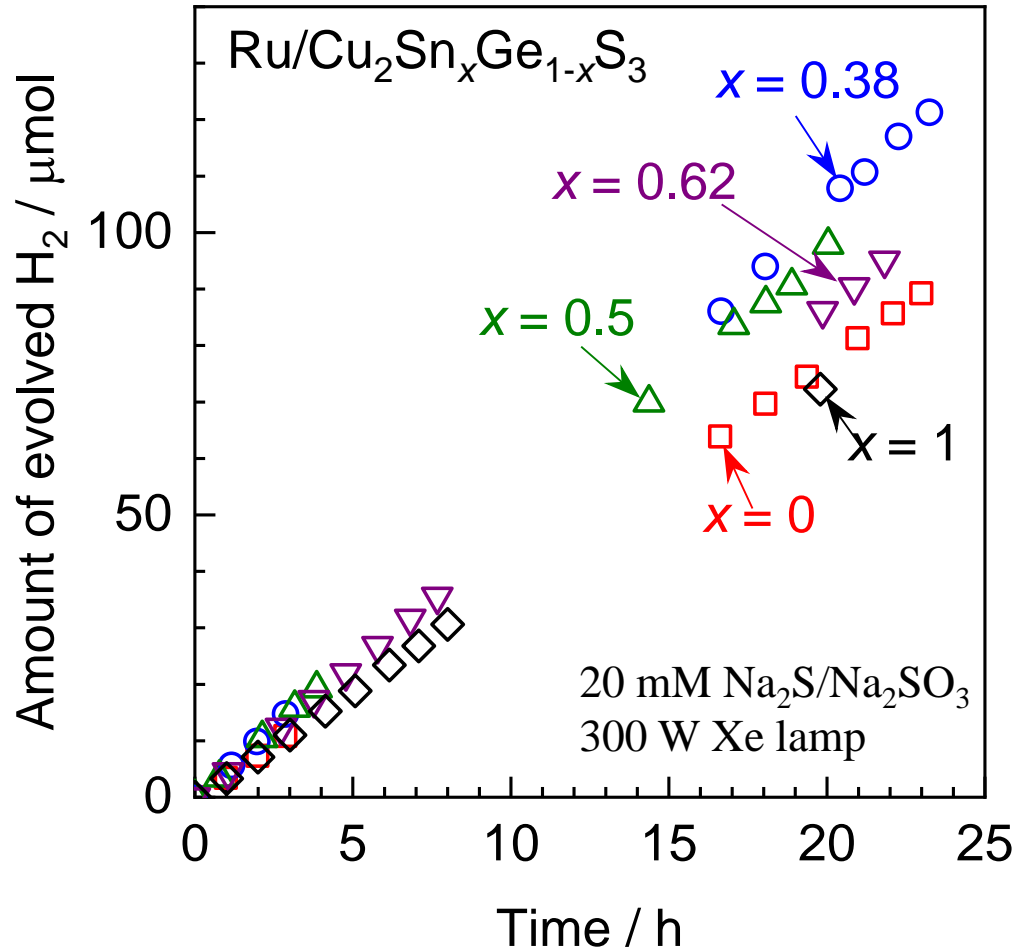


- ✓ 組成に応じて800~1500 nmの吸収端波長
- ✓ Snの増加に伴うXRDピークの低角シフト
- ✓ 単斜晶 + Cu不足の二次相<sup>1</sup>

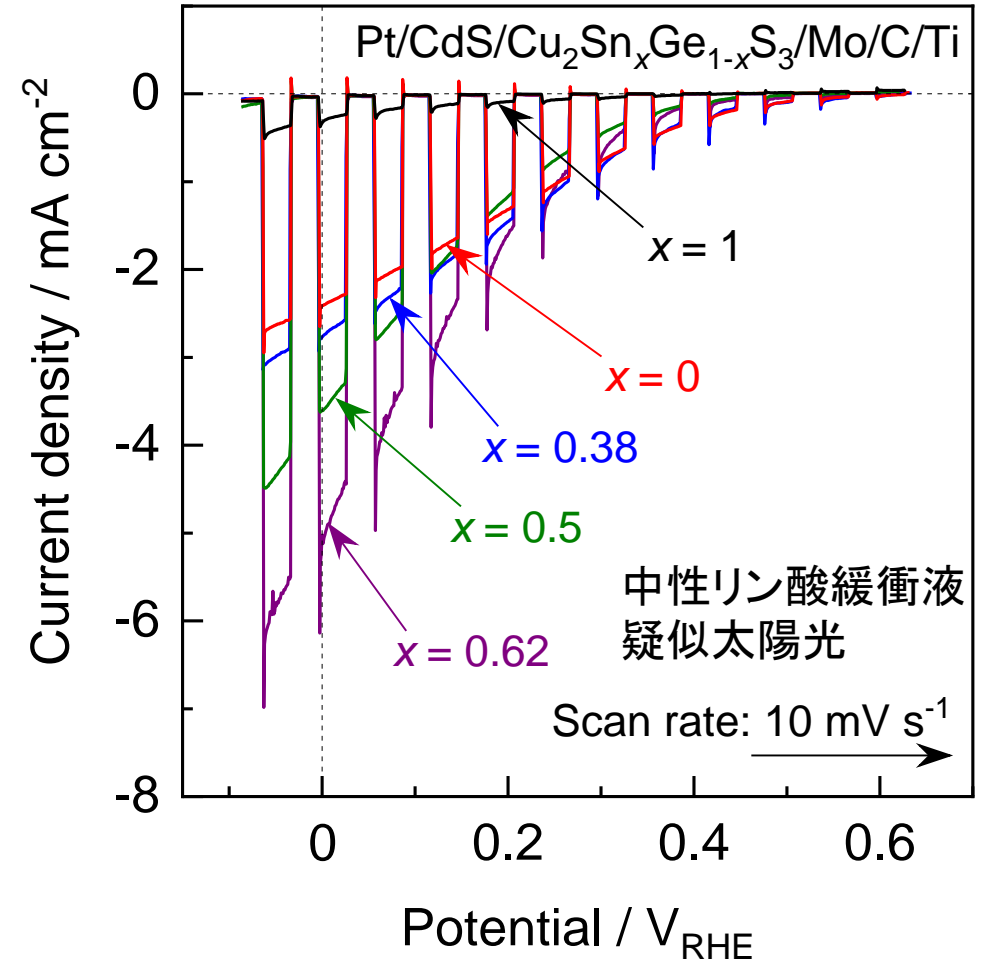
1. M. Than Htay, et. al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 140, 312-319.



## 粉末懸濁系

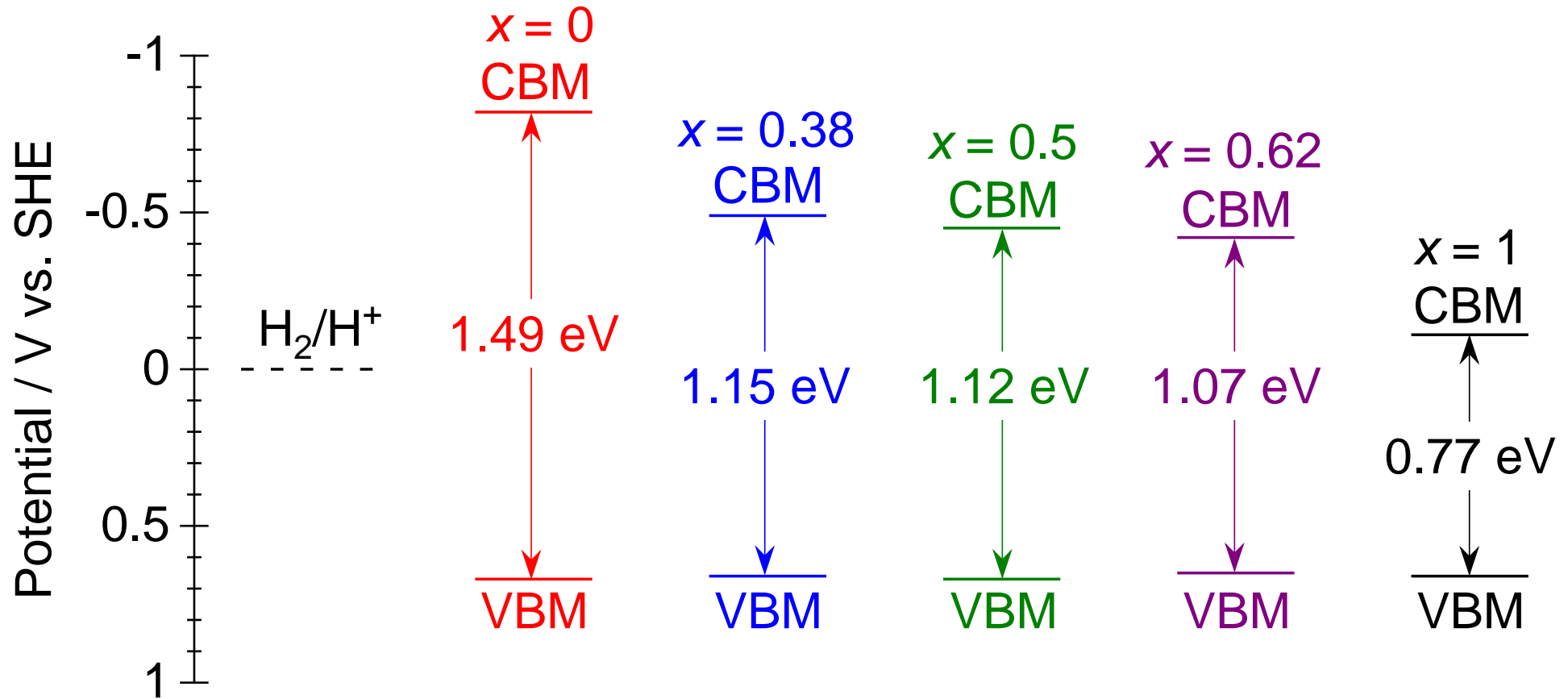


## 光電極系



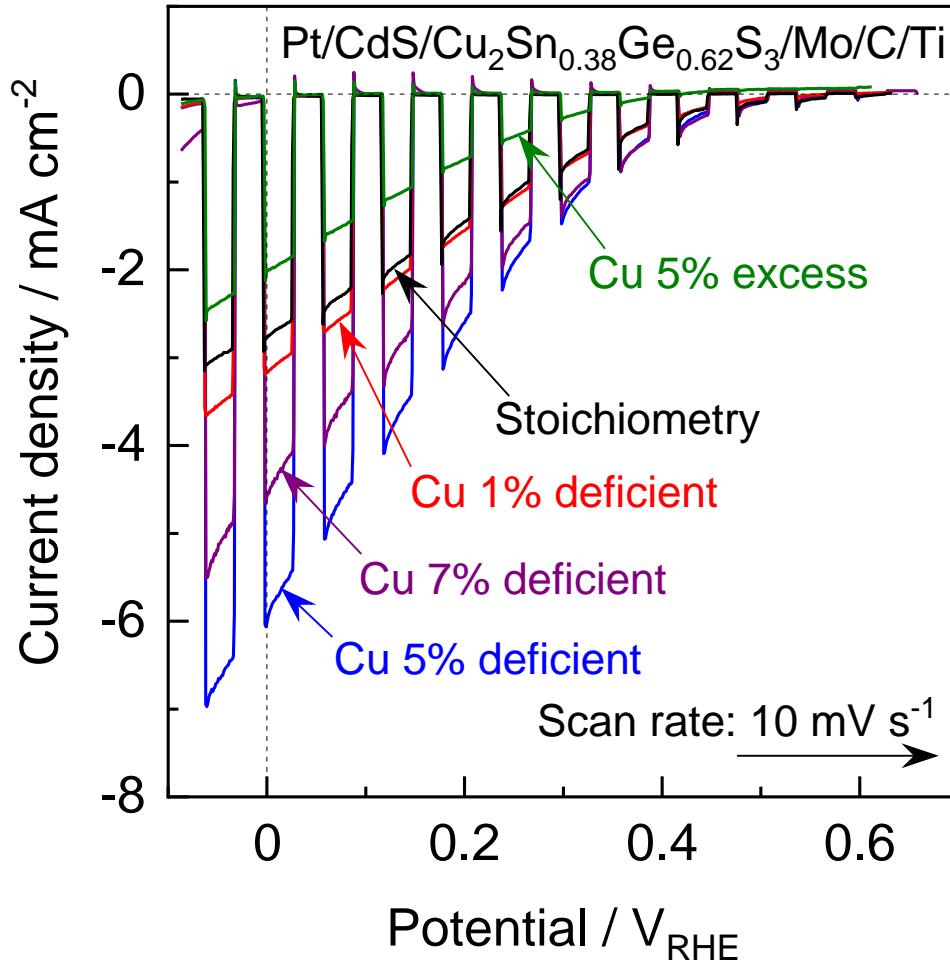
- ✓ 全てのSn/Ge組成において光触媒的・光電気化学的な水素生成活性
- ✓ Sn/(Sn+Ge)のチューニングによる活性の最大化

# CTGSのバンド構造

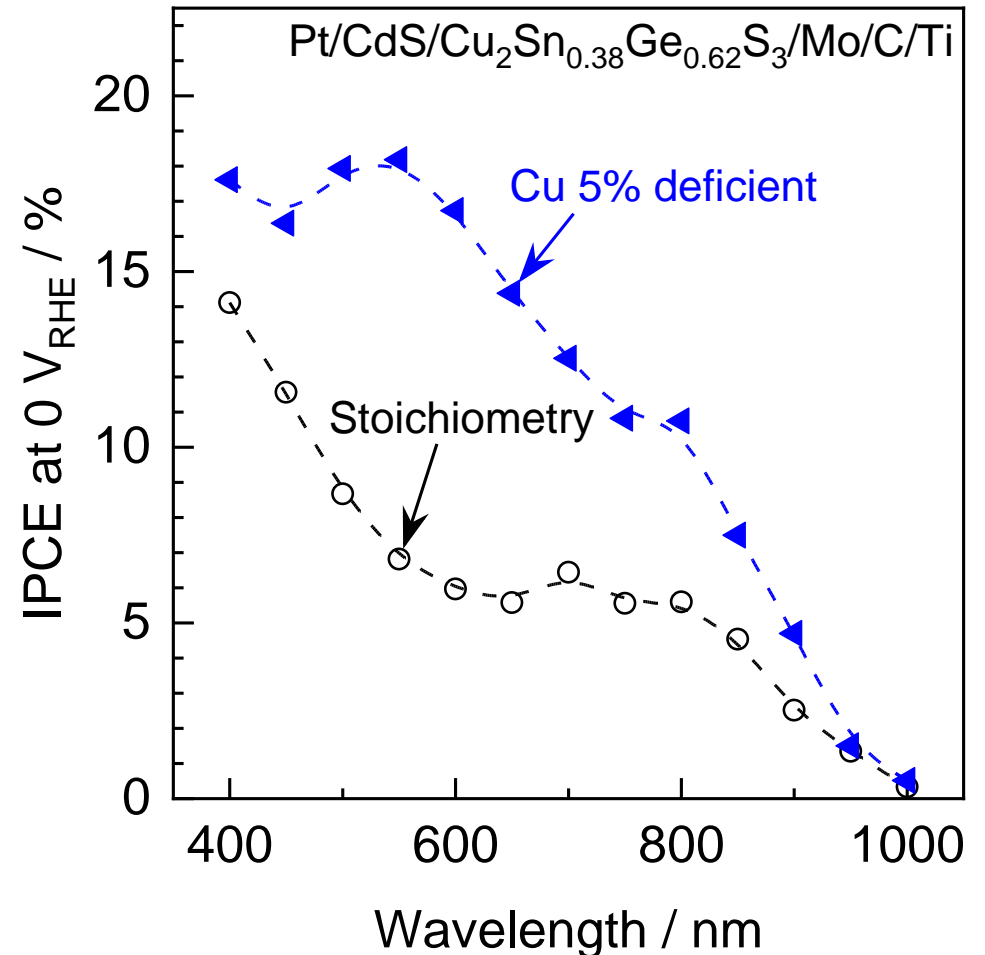


- ✓ Sn組成の増加に伴う伝導体下端準位のポジティブシフト  
→ バンドギャップの狭窄化・水素生成の駆動力の低下
- ✓ Cu不足二次相の寄与

## 電流-電位曲線

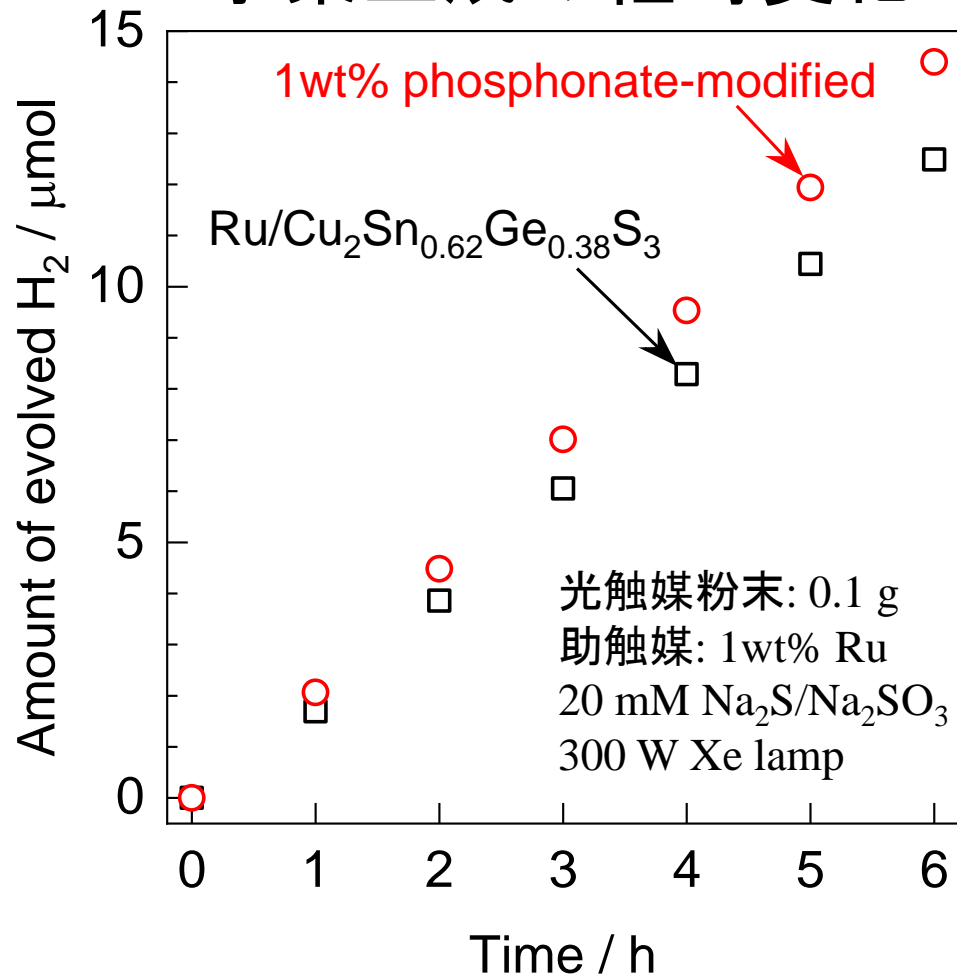


## IPCEスペクトル

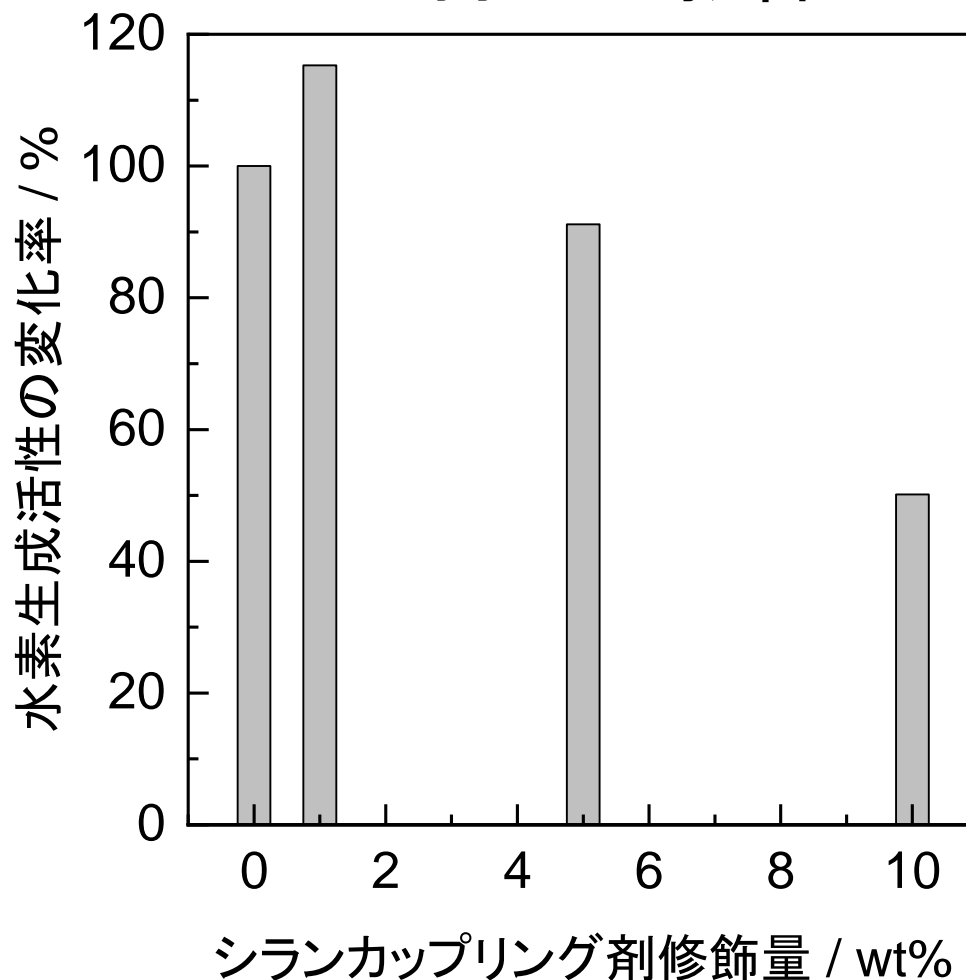


- ✓ Cu組成の低下による光電流値向上 → Cu 5% deficientで最大
- ✓ 特に長波長域での量子効率向上

## 水素生成の経時変化



## 担持量の影響



- ✓ シランカップリング修飾によってCTGSの水素生成活性向上
- ✓ 過剰量の修飾によって活性低下 (修飾量の制御が重要)

# 新技術の特徴・想定される用途

## 【新技術の特徴】

- 活性点への**プロトン供給を促進可能**
- **太陽光スペクトルの大部分を利用可能**
- 光触媒のバルク組成の制御によって**利用可能な波長域を制御**

## 【想定される用途】

- ソーラー水素製造の効率向上、**水素価格の低減**
- 光をエネルギー源とした**化成品合成**への応用
- **有機物分解（環境浄化）**への応用

# 実用化に向けた課題

- 活性（量子効率）の更なる向上
- 酸素生成反応との組み合わせ（水の全分解反応）
- デバイス・システム全体の設計

# 企業への期待

- 粉末材料（半導体・セラミック）に強い企業と協働したい。
- 半導体（粉末）材料の分析技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 有機合成（シランカップリング剤等）の技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 太陽光エネルギー利用分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 光触媒及びこれを用いた  
光電極並びにこれらの製造方法
- 出願番号 : 特願2021-20898
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 影島洋介、錦織広昌



# 産学連携の経歴

- 2021年度-2023年度 科研費 基盤研究B
- 2020年度 公益信託ENEOS水素基金
- 2019年度-2020年度 科研費 若手研究
- 2018年度 科研費 研究活動スタート支援

# お問い合わせ先

株式会社信州TLO 

**T E L 0268 - 25 - 5181**

**F A X 0268 - 25 - 5188**

**e-mail info@shinshu-tlo.co.jp**