

水中太陽電池セルによる水素発生技術の確立と溶解二酸化炭素処理への応用

研究代表者 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 准教授 酒井 道

1. 緒言

鉄鋼産業においては、その高炉等において莫大な量の二酸化炭素が発生している。これまでもその二酸化炭素の排出の抑制法の検討や二酸化炭素の処理法の検討が様々な形で行われてきた。しかし、全世界的な二酸化炭素排出削減の潮流の中で、より一層の削減法の開発が待望されている。

ここで我々は、光合成を行う植物の葉の構造を出発点として検討を重ねた。葉の内部の葉肉組織と呼ばれる 100 μm 内外の大きさの構造物に可視光の吸収体が含まれ、ここで吸収した太陽光エネルギーによる二酸化炭素の還元体を生成している。ここで、驚くべきことに、葉全体で青色と赤色の周波数帯に限れば 100%に近い吸収率を達成している。その高い効率達成の原因のポイントとして、葉肉組織の多層ランダム構造による光閉じ込め効果、液中プロセスとしての二酸化炭素固定化メカニズム、および光合成システムのマイクロ性がある。

これまでに我々は、電解液中で電気分解により水素を発生させ、その微小水素気泡内でマイクロプラズマと呼ばれる大気圧下での mm サイズ以下の微小なプラズマを生成することで、二酸化炭素の還元処理が可能なることを明らかにしてきた[1]。ここで、もし電気分解に使用するエネルギーを太陽エネルギーで賄うことができれば、二酸化炭素排出量の実質的な削減が達成される。この点に着目し、今回提案する研究では、太陽エネルギーによる水中での高効率水素供給を目指す。

より具体的には、本研究では、液中に立体的に設置した太陽電池に対して、入射太陽光の多数回反射による光閉じ込め効果を用いて、その n 層側表面から還元剤としての水素を高効率で発生させることを目指す。合わせて、その水素気泡の中でマイクロプラズマを生成し、液中に溶解している二酸化炭素の還元処理を行うこととする。

2. 立体配置太陽電池による光閉じ込め効果の促進

太陽電池は、通常陸上で平面パネル上に並べて使用される。すると、電気エネルギーへの変換効率はせいぜい 20%程度である。この変換効率を、量子ドット型等の新規構造で実現する検討が広く検討されている。ここで、我々の研究スタンスはそのような立場とは異なり、電解液中で自然光駆動により水素発生器として利用し、結果的に変換効率を改善することを目指している。

液中に太陽電池を電気分解用の電源として用いることにはいくつかのメリットがある。まず、電力取り出し用の配線が不要であり、これは太陽電池表面が電解液の電気分解表面となることによる。この概略を太陽電池内のバンド構造と液中の酸化還元電位の

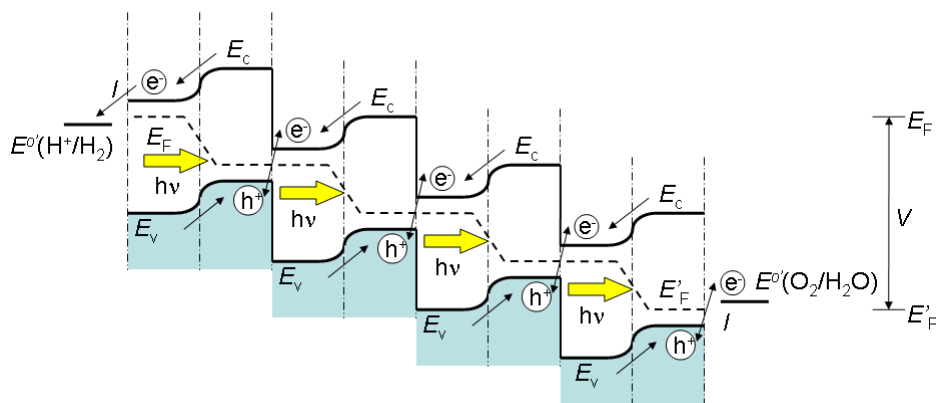


図1. 液中太陽電池のバンド構造と、水の電気分解に対する酸化還元電位の関係。

関係として、図1に示す。このようにすることで、断線が生じたりして電力の取出しができなくなるような致命的な故障を、元々回避できる。さらに、配線が不要であることから、液中に自由に配置することが可能となる。本研究では、この配置として、巨視的な立体配置効果として V 溝構造を取り上げる。もちろん、結晶シリコン太陽電池の研究開発の中で、反射防止膜を設置するとともに、表面に凹凸構造を設けることで光閉じ込め効果を高めているのであるが、例えば冬の太陽光や夕方の太陽光のように、傾いた光線に対してはその効果が薄れてくる。また、そのような光閉じ込め効果を実現するプロセスの省略が低コスト化をもたらす効果も見逃すことはできず、そのときには新たな光閉じ込め構造を取り入れる必要がある。以上のような観点から、巨視的な立体配置構造の効果に着目することとする。

実験としては、汎用の単結晶シリコン太陽電池セル（8x30 mm サイズ、新和工業）を用いて、それを4つ直接に接続しながら相互間の角度を変化させた。用いた太陽光としては、ソーラシミュレータ（XES-151S、株式会社三永電機製作所）により、AM1.5 スペクトルを強度 100 mW/cm² で照射した。

図2に、測定した太陽電池の電流電圧特性の例を示す。完全にフラットで入射光に対して垂直（角度0度）の場合に、もちろん短絡電流は最大となる。一方、角度が45度の場合を見ると、V字型構造の方がフラット構造の場合より30%ほど短絡電流が増加している。そして、様々な場合のセルの立体配置における短絡電流値をまとめたのが図3である。

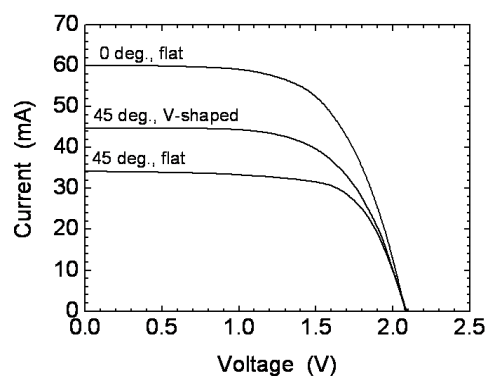


図2. 様々な配置における、太陽電池の電流電圧特性。結晶シリコンのセルを4つ直列に接続したもの。

このような測定結果を考えるに当たり、原因となりうるのは、実効的な受光面積（入射光に垂直な面積成分）、反射防止膜の角度依存性、光閉じ込め効果であろう。角度が急になるほど実効的な受光面積は低下し、それは角度の余弦で与えられることは明らかである。これを図3の点線で示した。また、セルを実際に様々な角度から見てみると、正面から見た場合はほぼ黒色に見えるが、斜め方向から見ると青みがかって見える。これは、反射防止膜の屈折率と厚みのバランスが垂直方向からの入射光に対して最適化されており、斜め方向からの入射光に対してはバランスが崩れて青色光が十分に吸収できていないことを意味する。従って、何の工夫も無いと、入

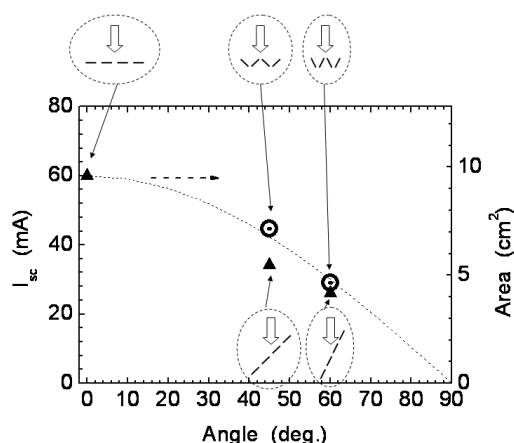


図3. 様々な配置における、太陽電池の短絡電流の設置角度依存性。挿入図に、概略の配置図を示す。○印はV字型構造の場合、▲印は変端面の場合、そして点線は実効的な受光面積の変化を示す。

射光が斜め入射する場合には特性が劣化することとなる。これが、図3の点線と▲印(フラット面の場合)の関係となっている。すなわち、通常フラットな面状に配置された汎用の太陽電池は、斜め方向からの入射光に対して概して弱い。それに対して、V字型構造の場合(○印)は、反射防止膜のパラメータが最適でないにもかかわらず、特に角度が45度の場合には実効的な受光面積の特性をも上回る特性を示している。これは、最後に残った要因、光閉じ込め効果によるものであると考えられる。すなわち、V字構造のような立体配置を用いることで太陽電池の特性改善が見込まれる。通常地上の電力用パネルとしてはこのような立体配置は実用的ではないかもしれないが、少なくとも液中に設置することで配線などの心配が無い場合には、有効な効率改善手法と思われる。

ここで、最大電力やフィルファクターといった特性は示していないが、液中に設置する太陽電池の場合にはそれらはあまり意味をなさない。というのは、液中太陽電池の動作点は、図2のような太陽電池の電流電圧特性曲線と電解液の電流電圧曲線の交点で決まってしまう、それらは太陽電池ごとに最適化できるわけではないからである。

以上は、セル間の配線が電解液により影響を受けることを避けるため模擬的に大気中で実験したが、次に実際に太陽電池を液中に設置してその表面を電気分解表面とした。ここで、太陽電池のp層側はバイアス電源に接続し、n層側に透明な導電膜を設置して電気分解を試みた。すると、表面から多数の気泡の発生が確認できた。ガスクロマトグラム(GC-14B、島津製作所)による分析より、この気体は水素であることを確認した。このように、太陽電池を液中に設置することで、実質的に配線が無い状態で、水素発生機能を有することを示すことができた。

3. 水素気泡内でのマイクロプラズマ生成による二酸化炭素の還元効果

2章で述べたように、液中太陽電池を用いて自然光駆動により（発電所からの電力供給無しに、すなわち二酸化炭素の発生無しに）水素を確保できることがわかった。そこで、この章では、得られた水素を用いて二酸化炭素の還元処理を行った結果について説明する。なお、本研究にて得られた結果は、文献[2]に詳報している。

二酸化炭素の液中での還元処理の利点や必然性について、ここでまとめておく。二酸化炭素が水中に溶解しやすいことは、我々がソーダ水などを享受することからすぐに想像できる。その溶解度は、温度や圧力、そして液の pH 値に強く影響を受けるが、室温付近でおおよそ同じ体積分の水に同じ体積の気体の二酸化炭素が溶解する。すなわち、鉄鋼所等で発生した二酸化炭素は気体であるが、それを水中に溶解させることで傾斜溝を使った輸送が簡単に行えることがわかる。その上で水素により還元処理を行う場合を考えると、これまでは真空チャンバー内で大気から隔離した環境で水素含有雰囲気中でプラズマ処理するか[3]、あるいは数百度の触媒利用のガス改質装置で還元処理する必要があった[4]。一方、我々が提案するのは、液中の水素気泡内で大気圧・常温のプラズマを生成して水素原子を還元剤として利用する方法である。この方法の場合、液相により水素気泡が大気から完全に隔離できおり燃焼爆発の危険性がなく、プラズマ生成時の温度もせいぜい室温から10度程度上昇するだけである。我々は既に、そのような液中水素プラズマ内では、水素分子が分解して水素原子が存在していること[5]、および液中に溶解している二酸化炭素が還元されて一酸化炭素となること[1]を確認している。従って、次の段階として、一酸化炭素の生成の生成機構はどのようなものか、そして一酸化炭素以外の有用な物質合成が行えるかどうか、という点に着目して研究を行った。

実験では、図4に示すような同軸ヘリカル型の電極を用いた。中心の放電電極は、銅線と導電性水溶液で構成されており、ガラスチューブで覆われている。ガラス部は、誘電体バリア放電の誘電体として動作する。全体が液中に設置され、周辺にヘリカル形状

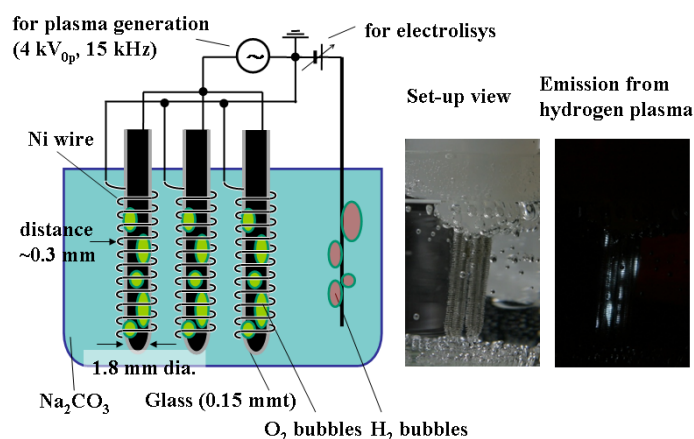


図4. 水素気泡中でのプラズマ生成による、電解液中に溶解した二酸化炭素の還元効果を調べる実験のセットアップ。

をしている被覆のないニッケル線が接地電極として働き、放電電極のガラス面から 200-300 mm 離れている。このニッケル線は、電気分解を外部電源で行う場合、陰極として扱い、水素発生部としても寄与する。ただし、本研究では、液中太陽電池からの水素供給を想定しており、その場合は太陽電池の n 層が接続される。そして、水素が気泡としてガラスとニッケル線の間保持される。さて、放電電極としてのこの電極系を用いて、電源周波数として数 kHz から 20 kHz 程度までで運転した場合、気泡中の誘電体バリア放電からの放熱による水温上昇はせいぜい数度程度であり、ほぼ室温動作であると言える。以下に述べる実験においては、電源周波数 15 kHz、電圧振幅 4.0 kV の交流波形を用いた。また、電気分解用の電流は 105 mA と設定した。

電解液としては、以前の実験[1]では炭酸ナトリウム溶液に二酸化炭素を飽和蒸気圧で溶解させて使用していたが、その場合溶解二酸化炭素量が厳密には特定できない問題があった。今回の実験では、濃度 0.02 mol/L の炭酸ナトリウム溶液にリン酸を加えて、pH 値を 6.5 に調整した。このようにすると、溶解度を越えることなく、二酸化炭素が液中に蓄えられる。すなわち、二酸化炭素は、溶液中では下記の平衡状態にある。



従って、溶液中の水素イオン濃度が溶解二酸化炭素分子の量を決めるが、炭酸ナトリウム溶液単体では強い塩基性を示すため、ほとんど CO_3^{2-} の形で存在する。そこで、リン酸を加えることで pH 値を減少させ、適度に二酸化炭素分子が液中に存在している状態を実現したことになる。

このような電解液中で、先に述べたようにして気泡内でプラズマを生成した。そして、既報告[1]と同様に、上方置換法により捕集した気体をガスクロマトグラム (GC-14B、島津製作所) で調べたところ、一酸化炭素が観測された。ここで、二酸化炭素の還元に対して可能性のある反応は、以下のように列挙できる。



反応(2)が容易に推定できる一酸化炭素の還元作用による発生機構であるが、プラズ

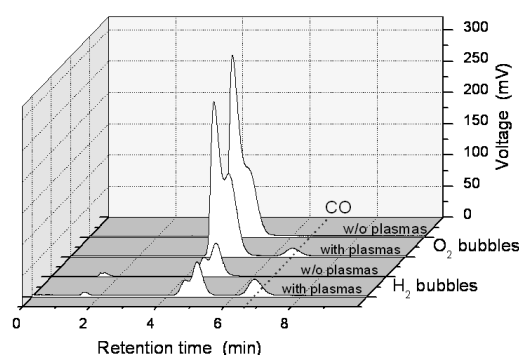


図 5. 処理により生じた気体成分を示すガスクロマトグラム。水素気泡による処理だけでなく、酸素気泡処理の場合も含め、電気分解のみと、プラズマを同時生成した場合について示す。

マ中での反応を想定すると、反応(3) (電子の解離付着反応) もかなりの頻度で生じる可能性がある。そこで、電気分解の特性を反転させて、放電電極上に保持される気体を、水素だけでなく酸素の場合も実験し、それぞれの反応の寄与分を推定した。すると、図5のような結果が得られた。まず、気泡生成のみの場合は一酸化炭素は観測されず、電解還元作用はないことがわかる。そして、水素気泡内プラズマの処理で検出された一酸化炭素量に比べて、水素気泡内プラズマの処理で検出された一酸化炭素が約半分に留まった。水素気泡内プラズマ処理の場合は反応(2)と反応(3)が生じるのに対し、酸素気泡内プラズマ処理の場合は反応(3)のみが生じると考えられる。厳密には、水素プラズマと酸素プラズマでは電子密度や分子性ガスの解離の度合いが異なると考えられるが、両者で大差が無いと仮定すると、水素気泡内プラズマ処理では反応(2)と反応(3)がほぼ半々で生じていると考えられる。

さて、還元反応が促進されると、反応(4)が生じる可能性もある。もしメタンが観測されれば、反応(3)の影響無しに、水素原子による純粋な還元反応が起こっている証拠となる。その結果を図6に示すが、このようにメタンが生成されていることも確認できた。この量は、観測された一酸化炭素量の1%程度であった。ちなみに、酸素気泡内プラズマ処理の場合は、全くメタンは観測されなかった。

さらに、ギ酸やジメチルエーテルなど、還元されても気体として捕集されずに溶液内

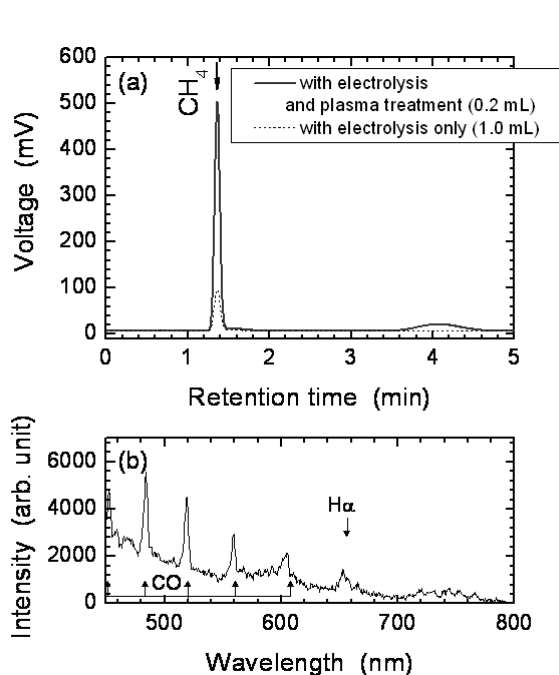


図6. (a) 処理により生じた気体成分を示すガスクロマトグラフ。電気分解のみと、プラズマを同時生成した場合について示す。(b) プラズマ発光のスペクトル。

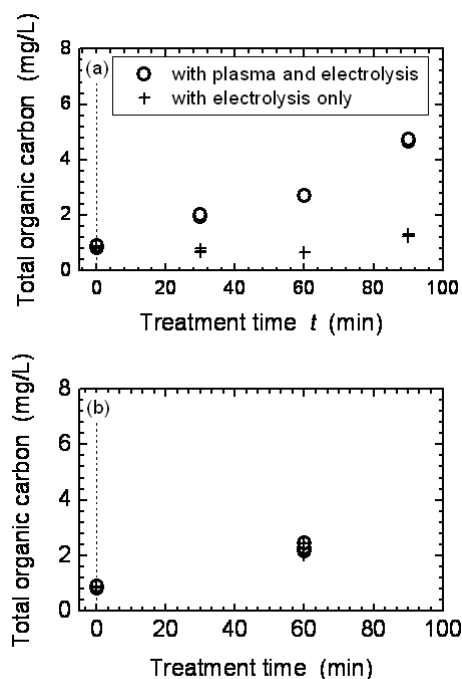


図7. (a) 水素気泡での処理により生じた全有機炭素量の処理時間依存性。電気分解のみと、プラズマを同時生成した場合について示す。(b) 比較として、酸素気泡での処理の場合。

に溶解したままの物質があることも考えられる。そのような物質の存在を探るために、全有機炭素量測定を行った。すると、図7に示すように、水素気泡内プラズマ処理の場合、処理時間が増えるに従い、有意な差として全有機炭素量が増大していることがわかった。

4. 結言

以上の検討より、以下の結論が導かれる。

まず、太陽電池の高効率化への基礎検討として、太陽電池の立体配置を行うことで、平面への設置に比べて効率改善がなされる可能性があることを示した。ただし、この効果は、超高効率の光閉じ込め特性を元々持つ太陽電池に対しては効果は乏しく、むしろ廉価プロセスで作製された汎用太陽電池の高出力化に効果的な手法であろう。さらに、太陽電池の表面に適度な透明導電膜を設置することで、n層表面から水素気泡の発生を確認し、自然光駆動の水素発生法を確立することができた。

そして、二酸化炭素が溶解した電解液中にて、水素気泡内で液中水素プラズマを生成し、そのときに生じる物質を分析することで、一酸化炭素のみならずメタン・有機炭素系物質の生成も確認した。一酸化炭素の発生については、原子状水素による還元反応に加えて、プラズマ中電子の解離付着現象も効果があることがわかった。

これらを総合することで、自然光駆動の水素発生ならびにその中でプラズマ生成により、液中に溶解する二酸化炭素の再資源化法を実証データに基づいて提案することができた。生じた一酸化炭素等は、固体酸化物型燃料電池の燃料となると同時に、C1化学原料として利用を通して、再資源化の新規経路となる可能性がある。

謝辞

本研究は、財団法人JFE21世紀財団2009年度技術研究助成により行われました。心より御礼申し上げます。また、計測機器の使用を快諾いただいた、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻の田門肇教授と佐野紀彰准教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] O. Sakai, T. Morita, N. Sano, T. Nozaki, T. Shirafuji, and K. Tachibana, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 202004 (2009).
- [2] Osamu Sakai, Tadasuke Morita, Yoshihiko Ueda, Noriaki Sano, and Kunihide Tachibana, "Chemical filters by non-thermal atmospheric-pressure plasmas for reactive fields," *Thin Solid Films* (in press).
- [3] N. Hayashi, T. Yamakawa, and S. Baba, *Vacuum* **80**, 129 (2006).
- [4] T. Inui, *Appl. Organometal. Chem.* **15**, 87 (2001).
- [5] O. Sakai, M. Kimura, T. Shirafuji, and K. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 231501 (2008).