

研究題目： 太陽光水分解による高効率水素生成システムの開発

研究代表者： 八木 政行

所属・職名： 新潟大学工学部・教授

### 【研究背景】

地球規模の環境・エネルギー問題を背景に、太陽光エネルギーを利用した水素製造水電解セルに関する研究が近年注目を集めている。水電解におけるセルの全印加電圧  $E_{\text{cell}}^{10}$  は、水分解の理論電圧 1.23 V に加え、アノードの酸素発生過電圧  $\eta_{\text{O}_2}^{10}$  とカソードの水素発生過電圧  $\eta_{\text{H}_2}^{10}$  との和で表される。(上付きの数字は、到達する触媒電流密度を表す。) したがって、水電解による高効率な水素製造には、水素発生カソードと酸素発生アノードの両方の高活性電極触媒の開発が必須である。現状の水素発生カソードとしては、白金カーボン電極が比較的低い  $\eta_{\text{H}_2}^{10} = 100 \text{ mV}$  を示すが、卑金属材料による代替が課題である。酸素発生アノードでは、古くから酸化イリジウムなどの貴金属酸化物が注目されているが、それらの  $\eta_{\text{O}_2}^{10}$  は一般的に 300 mV 程度である。最近 10 年程の間に、 $\eta_{\text{O}_2}^{10} = 200 \text{ mV}$  程度の高活性な卑金属ベースの酸素発生アノードが報告されているが、その  $\eta_{\text{O}_2}^{10}$  は依然として、白金カーボン電極の  $\eta_{\text{H}_2}^{10} = 100 \text{ mV}$  より値が大きい。

### 【研究目的】

申請者は、最近、ニッケル硫化物/炭素材料複合電極を簡便な方法で合成し、 $\eta^{10} = 32 \text{ mV}$  の超低過電圧で水の酸化を達成することに成功した (*Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*, 5358.)。ニッケル硫化物/炭素材料複合酸素発生アノードを用いた水電解セルは 1.36 V 以下の  $E_{\text{cell}}^{10}$  が期待され、この値は従来の水電解システム ( $E_{\text{cell}}^{10} \approx 1.5 \text{ V}$ ) と比べて著しく小さい。そのため、これまで難しいとされていた低起電力でかつ高電流密度を示す 2 接合太陽電池を利用した水電解システムの開発が期待される。

本研究では、申請者が合成した酸素発生アノード触媒を基盤に以下の 1) ~ 3) の研究項目に取り組むことにより、世界に先駆けて 2 接合太陽電池を用いて太陽光水素生成システムを構築し、世界最高の太陽光水素生成変換効率を目指した。

- 1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製
- 2) 高活性卑金属水素発生カソードの開発
- 3) 太陽電池と水電解セルを用いた高効率太陽光水素生成システムの構築

## 【研究結果】

### 1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製

多種の金属イオンを含むメタノール溶液にイミダゾール誘導体を添加した溶液（または懸濁液）を電極基板上にキャストして、適当な温度で焼成処理することにより、高い元素分散性を示す多元混合金属酸化物膜を合成できることを明らかにした。この合成法を **Mixed metal-imidazole casting (MiMIC)** 法と名付けた。MiMIC 法により含有 Fe 量の異なる二元  $\text{Fe}_n\text{Ni}_{1-n}\text{O}_x$  膜アノードを合成した。このアノードの酸素発生過電圧  $\eta^{10}$  は、膜中の Fe モル分率に大きく依存し、僅か 1% の Fe 含有量で  $\eta_{\text{O}_2}^{10}$  値が 450 から 352 mV に約 100 mV 減少することを見出した。

対アニオンの異なる種々の Ni 塩 ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) を原料として MiMIC 法により  $\text{NiO}_x$  膜アノードを作製した。 $\text{NiSO}_4$  を用いた場合、非結晶性の  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_x$  膜が形成され、その他の Ni 塩では結晶性の  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_x$  膜が形成された。水の酸化触媒活性は、 $\text{NiSO}_4$  を用いて作製した  $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_x$  膜アノードが最も高く、 $\eta^{10} = 228$  mV を記録した。以上の結果から、Ni 源の種類が  $\text{NiO}_x$  膜アノードの状態や水の酸化触媒活性に大きく影響することを明らかにした (研究業績 1)。

### 2) 高活性卑金属水素発生カソードの開発

ニッケル硫化物/炭素材料複合電極が酸素発生アノード触媒のみならず、水素発生カソード触媒としても機能することを見出した。1.0 M の水酸化カリウム水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー測定では、-0.15 V vs. RHE 付近から水素発生に由来する触媒電流の立ち上がりが観測された。定電流電解実験では、20 時間に渡り安定な触媒電流が確認された。ニッケル硫化物/炭素材料複合電極が、 $\eta_{\text{H}_2}^{10} = 170$  mV の比較的低い過電圧で安定に水素発生カソードとして機能することを明らかにした。

### 3) 太陽電池と水電解セルを用いた高効率太陽光水素生成システムの構築

MiMIC 法を用いて合成した  $\text{FeNiWO}_x$  アノード触媒と白金カソード触媒を搭載した水電解セルは、 $\eta_{\text{cell}}^{10} = 240$  mV で水分解反応を促進することを明らかにした。この水電解セルの最大出力に適した GaAs 二接合型太陽電池を作製し、組み合わせることで、疑似太陽光 (1 sun) 照射下、13.9% という極めて高い太陽光水素変換効率 (STH) を達成した (論文審査中)。

## 【研究業績】

1. Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, T. Katsuki, Y. Tsubonouchi, M. Yagi, Nickel Sulfate as an Influential Precursor of Amorphous High-Valent Ni(III) Oxides for Efficient Water Oxidation in Preparation via a Mixed Metal-Imidazole Casting Method, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5(2), 1894-1904, 2022.