

令和元年6月17日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K16227

研究課題名(和文) 電解水燃料を用いる新規光化学電池の創製

研究課題名(英文) Invention of novel photoelectrochemical battery utilizing electrolyzed-water fuel

研究代表者

Myo Than Htay (Myo, Than Htay)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：20590516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究によって、酸性及び塩基性電解水の中和反応から電気を取り出せる仕組みを実験的に示し、それを実現可能な光補助電解水中和電池の基本構造を確立させることができた。本電池の起電力の大きさは、酸性及び塩基性電解水間の水素イオン濃度差で支配されていることを明らかにした。本研究で試作した単一セルで最大電圧約0.6 V(理論値の約72%)を実現した。電解水間に設けられた複合隔離膜の構造及び照射する光の量によって中和反応の速度が制御され、出力電流量の調節が可能であることを実験的に示した。電解水の中和反応と共に生成された中和水の蓄積により素子の内部抵抗が増加し、経時的な出力特性の低下原因になることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

【学術的な意義】本研究で確立させた電解水中和電池の起電力及び出力電流の依存パラメータの一部を解明できたことによって、今後のデバイス設計に必要な基礎情報として期待できる。

【社会的な意義】本研究で確立させた電解水中和電池は、消耗資源として海水(水)と太陽光のみを用いており、高効率デバイス機構の構築に成功した場合、持続可能な低環境負荷発電仕組みとして期待できる。

研究成果の概要(英文)：This research experimentally indicates the potential of extracting the electrical energy from neutralization reaction of the acidic and basic electrolyzed water, and a fundamental structure of light assisted Electrolyzed-water battery is established. The output voltage of the battery is depending on the difference of the concentration of hydrogen ions between the acidic and basic electrolyzed-water. A maximum output voltage of about 0.6 V (equivalent to about 72% of theoretical value) is realized in our prototype unit cell. We observed that it is possible to adjust the output current of the cell by either controlling the structure of the composite separator-film located between the two electrolyzed water or altering the intensity of light irradiated on it. The formation of highly resistive neutralized water is a major obstacle that cause decaying of the output characteristic as the neutralization reaction proceeds.

研究分野：太陽光エネルギー利用

キーワード：電解水電池 中和反応 酸性電解水 塩基性電解水 太陽光エネルギー Water Battery Electrolyzed-water Solar energy

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

持続可能なエネルギー資源の確保及び地球環境の保護は人類社会全体の半永久的な共通課題である。現在、エネルギー源の主な部分として有限的な化石燃料に依存せざるを得ない状況であり、同燃料の燃焼によって温室効果ガスである CO₂ の大量排出が避けられないため、地球環境への悪影響が懸念されている。そのため環境に悪影響を与えない持続可能な新エネルギーの創出や CO₂ 排出量の軽減が重要な課題となっている。

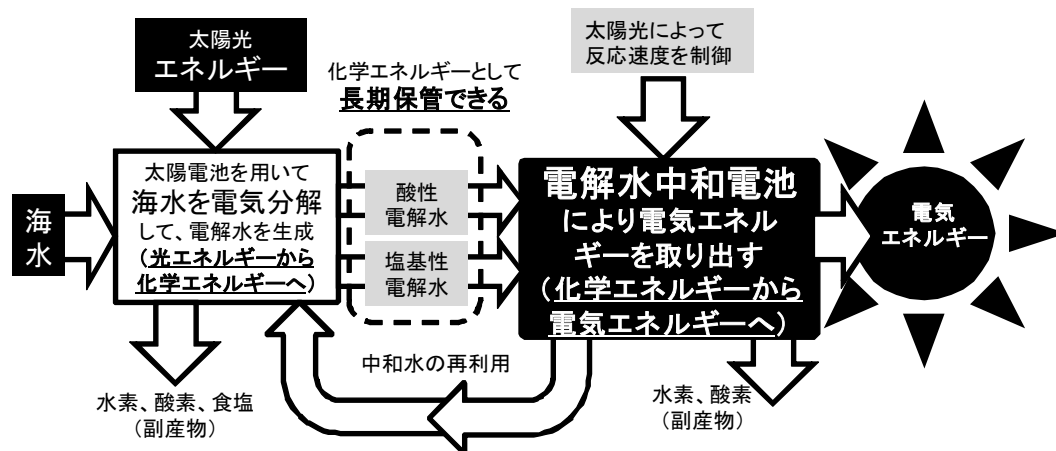


図1 電解水中和発電システム概念

2. 研究の目的

本研究では電解水を燃料として従来の構造と異なった光補助電解水中和電池の創出を目的としている。本構造では、太陽の光エネルギーと電解水に含まれるイオン電荷に起因する静電化学エネルギーを利用して、電気エネルギーを取り出せる新しい仕組みを提案している。図1に本仕組み全体の概要を示す。本仕組みでは主に太陽エネルギーと水（海水でも良い）のみを消費し、最終成果物として電気エネルギーが得られる。副産物として水の電気分解過程に生成される水素と酸素を適切に回収すれば、有効に再利用できる。海水を用いた場合、蒸留過程において食塩を副産物として得られる。電気分解に必要な電気エネルギーを太陽電池によって生成でき、蒸留過程に必要な熱エネルギーは太陽集光熱を用いることができる。図2に示した本研究提案の光補助電解水中和電池内において、酸性と塩基性電解水の中和反応（水に戻る反応）が光のエネルギーと光吸収隔離膜を介して促進されることにより電気エネルギーを取り出せる仕組みであり、CO₂などの有害な物質は生成されない。中和反応後に得られた中和水は再度電気分解してリサイクル可能である。

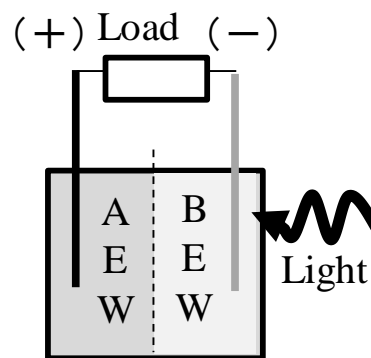


図2 光補助電解水中和電池構造の概略 (点線は酸性及び塩基性電解水間の隔離膜を示す)。

3. 研究の方法

本研究で用いた電解水は三層式の電解水生成法を用いて作製した[1, 2]。電解質塩溶液として飽和状態の Na₂SO₄ 溶液を使用した。得られた酸性電解水 (Acidic-electrolyzed water, AEW) の pH 値は過剰水素イオンの存在により 2.4-2.6 であり、一方の塩基性電解水 (Basic-electrolyzed water, BEW) の pH 値は過剰水酸化イオンによって 11.6-11.8 であった。電池の陽極側には AEW を、陰極側には BEW をそれぞれ接触させ、間には CNT/GO 複合膜を設けた。AEW と BEW の間に設置されている隔離膜はスプレーコーティング法を用いて、銅基板上に酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) 及びカーボンナノチューブ (Carbon nano Tube, CNT) を交互に堆積させて作製した複合膜を用いた。銅基板上に生成された CNT/GO の複合隔離膜は、Silicone ゴム膜上に転写して用いた (図3を参照)。電極材料として、電解水との反応が起こりにくい白金又はグラファイトカーボンを用いた。電池への光照射実験の際は AM1.5, 1 kW/m² の光源を用いて、BEW 側から照射し、負

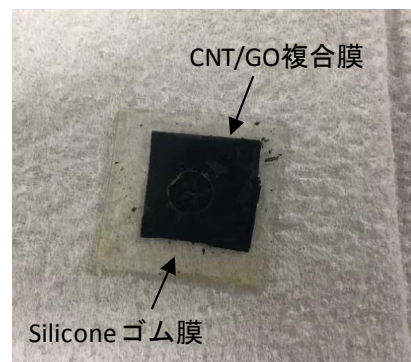


図3 本研究で作製した CNT/GO の複合隔離膜 (10 x 10 mm²)。

電極にはソーダガラス基板の上にスプレーコーティング法で堆積したCNT 又はスパッター法で堆積した In_2O_3 透明導電膜を使用した。

4. 研究成果

図4に本研究で作製した電解水中和電池における、電解水間イオン濃度差と出力電圧特性の関係を示す。図から分かるように、電池の出力電圧 E が AEW と BEW のイオン濃度差の自然対数変化と比例して変化していることが確認された。これは、次に示す Nernst 式で説明することができ、実験結果とよく一致する傾向が見られた。

$$E = E^0 + (RT)/(nF) \ln(\text{pH}_a/\text{pH}_b) \dots\dots(1)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 n はイオンの価数、 F はファラデー定数、を意味する。本実験では、陽極及び陰極は同じ材料 (両側 Pt 又は C) を用いているため、電極間の標準電位差 E^0 が生じないことから、実質、出力電圧は AEW と BEW の水素イオン濃度の比 (pH_a/pH_b) の自然対数と比例することが分かり、使用する電極材料に関係なく同じ傾向を示す結果が得られた。従って、電解水間の水素イオン濃度差が、本中和電池の出力電圧の起源であると考えられ、最大 0.83 V が期待される。

図5に電池の出力電圧の温度依存性を示す。この結果からも、Nernst 近似同様に温度上昇と共に出力電圧が比例して増加していることが確認された。また、実測値の平均値が式(1)から見積もった Nernst 近似より、約 70~80%程度小さい値に止まっていることから、電池内に損失の要因が存在していることが分かった。

図6に電解水中和電池の出力特性の時間依存性を示す。図から分かるように、大きな反応面積を持つ電池の方がより高い出力電流を示し、いずれも時間経過と共に減衰した。一方、開放電圧はほぼ 0.6V 近辺に推移し、時間に依存しないことが確認された。経過時間と共に出力電流が減衰したのは、中和反応の進行と共に生成された高抵抗の中和水が電池内部に蓄積することによるものと推察した。上記の出力電圧 E が Nernst 近似より低くなっているのもこの中和水の蓄積が原因であると考えられる。

図7に CNT/GO 複合膜の積層数による電池の出力特性への影響を調べた結果を示す。積層数が多い方が、出力電流が低く、開放電圧が高いことが確認された。積層数が多いほど、水素イオンが隔離膜中に移動しにくいことを示しており、中和反応の速度が複合膜の層数及び厚さに依存して変化すると考えられ、適切な条件を見出す必要がある。

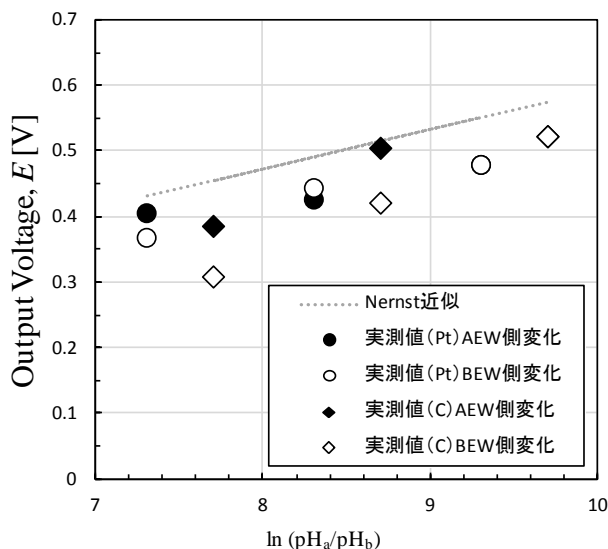


図4 電解水中和電池の出力電圧と酸性及び塩基性電解水間のイオン濃度差の関係。

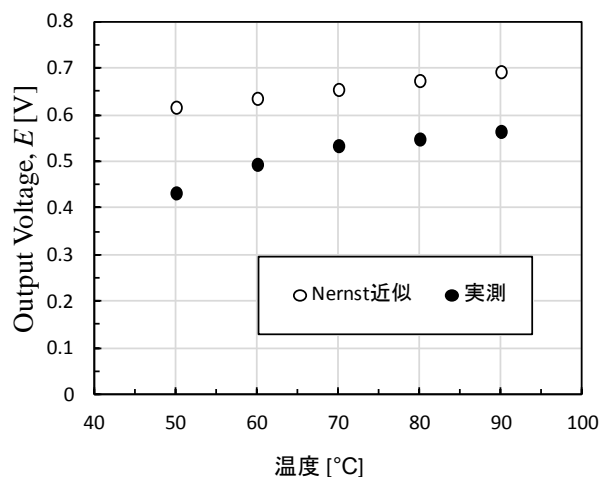


図5 電界水中和電池の出力電圧と温度の関係。

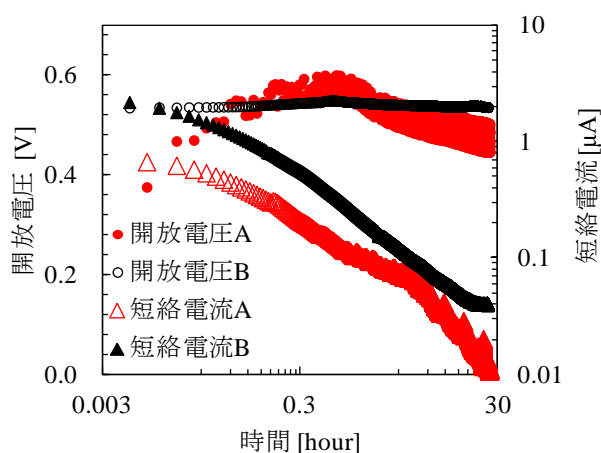


図6 電界水中和電池の出力特性の時間依存性。A と B の有効反応面積は 20 と 25 mm^2 である。

中和電池を暗状態と明状態（陰極側即ち BEW 側から光を照射した状態）に繰り返して、出力特性を比較した実験結果を図 8 に示す。暗状態では、出力電流が時間経過と共に減衰しているのに対し、明状態では上昇している傾向が確認された。明状態での出力電流の増加は、光エネルギーの補助により中和反応に伴う電荷の移動速度が促進されたことによるものと考えられる。一方、出力電圧は、明確な光依存性がないことが分かった。反応経過時間が 4,500 秒以降で、電圧が急激に低下している結果も見られ、これは光の照射によって生じる副反応と共に生成された水素又は酸素ガスがそれぞれの電極付近に蓄積し、次第に電極と電解水の接触が維持できなくなったことに起因している。図 9 には出力電流の光照度依存性を調べた実験結果を示す。特定の光照度が照射されている期間中（2 分間）に出力された電流の積算値により電荷量を算出した。光照度の増加に伴い、中和反応による出力電流が上昇していることが確認された。これは、光が照射されている状態であれば、中和反応の効率が高くなっていることを示唆しており、光の強度を調整することによって、中和反応の速度を制御可能であることが分かった。

本研究によって、太陽エネルギーと水のみを消費して、電気エネルギーを生成できる新しい仕組みの基礎を実験的に示すことができた。新規の光補助電解水中和電池の起電力が電解水間の水素イオン濃度差に依存していることが明らかになった。電解水間隔離膜の状態及び光の照射条件によって、中和反応の速度を制御可能であることが示された。中和反応と共に電解水中のイオン濃度が低下し、高抵抗の中和水の生成及び水素又は酸素ガスの発生により電池特性が低下する課題も明らかになり、今後の改善余地が残された。

〔参考文献〕

- [1] U. Sato, et al., 精密工学会誌, 77 (2011)
- [2] U. Sato, et al., 精密工学会誌, 78 (2012)

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 (計 9 件)

- ① Kazuma Yazawa, Myo Than Htay, Yoshio Hashimoto, Effect of temperature and light insolation on electrolyzed-water battery, EM-NANO 2019, P3-31, 2019
- ② Maya Minamikawa, Myo Than Htay, Noritaka Momose, Kentaro Ito, Yoshio Hashimoto, Electrolyzed-water treatment of Cu_2SnS_3 absorber thin films, EM-NANO 2019, P3-22, 2019

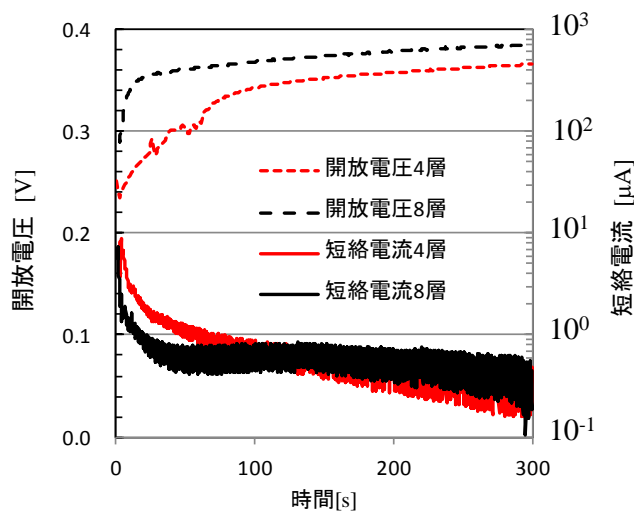


図 7 電界水中和電池の出力特性と CNT/GO 複合膜の積層数との関係。

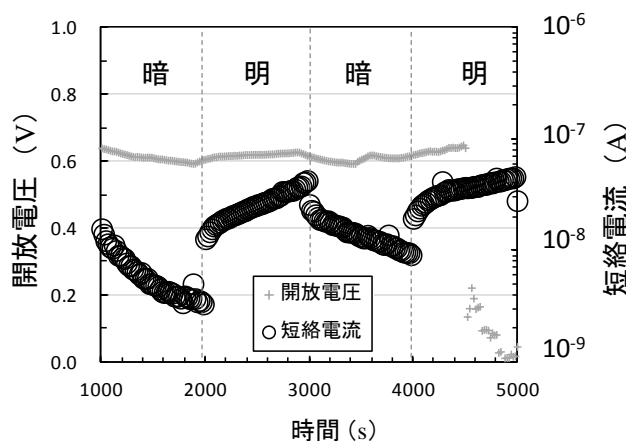


図 8 暗状態と明状態における中和電池の特性比較。

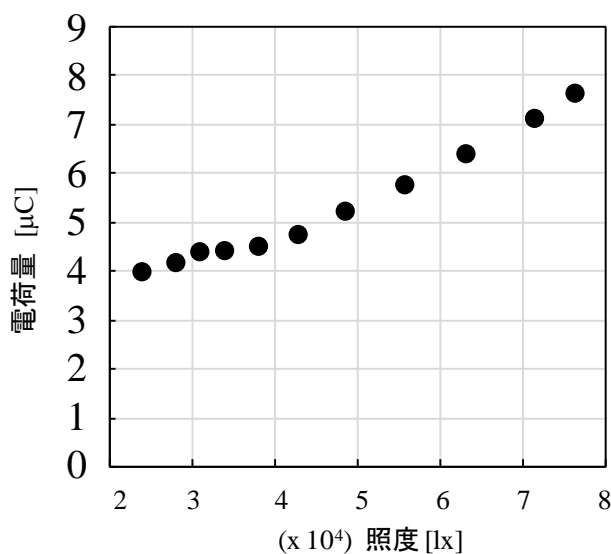


図 9 中和電池における出力電流の時間積分値（電荷量）と光照度の関係。

- ③ 矢澤一真, ミョータンテイ, 橋本佳男, 電解水電池の水素イオン濃度差依存性, 平成 30 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, C-17, 2018
- ④ 伊東鉄人, 橋本佳男, ミョータンテイ, 光補助電気分解法を用いた酸化グラフェンの還元, 平成 30 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, B-14, 2018
- ⑤ 武井一史, ミョータンテイ, 蓮池玲美, 百瀬成空, 浦上法之, 伊東謙太郎, 橋本佳男, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の電解水処理, 平成 29 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, E02, 2017
- ⑥ 岩味雅基, ミョータンテイ, 百瀬成空, 浦上之, 橋本佳男, 伊東謙太郎, 大面積グラフェン成長に向けた基板表面処理の影響, 平成 29 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, C10, 2017
- ⑦ ミョータンテイ, 犬飼 智也, 百瀬 成空, 橋本 佳男, 電解水電池, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会, 5p-PB6-8, 2017
- ⑧ 武井 一史, ミョータンテイ, 蓮池 玲美, 百瀬 成空, 浦上 法之, 伊東 謙太郎, 橋本 佳男, 電解水を用いた表面処理による $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜への影響, 平成 28 年度応用物理学会 北陸信越支部学術講演会, B09, 2016
- ⑨ 岩味 雅基, ミョータンテイ, 蓮池 玲美, 百瀬 成空, 浦上 法之, 橋本 佳男, 伊東 謙太郎, コールドウォール型熱 CVD 法による大面積グラフェンの作製, 平成 28 年度応用物理学会北陸信越支部学術講演会, B01, 2016

[その他]

ホームページ等

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.ZpTFbpbkh.html>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：橋本 佳男, 佐藤 運海, ロドルフォ クルズ シルバ

ローマ字氏名：(HASHIMOTO, Yoshio), (SATO, Unkai), (RODOLFO, Cruz Silva)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。