

# 半導体光触媒を用いた太陽光エネルギー変換技術

## Solar energy conversion using semiconductor photocatalysis

奥中さゆり\*

この度、PV 部会 34 回セミナー「再生可能エネルギー分野で活躍する女性たち」において講演させていただくという大変貴重な機会を頂戴し、その内容を、本特集号に寄稿させていただくこととなった。

### 1. 自己紹介

はじめに、簡単に自己紹介をさせていただく。私は、修士課程まで、同志社大学工学部（現・理工学部）工業化学科の加納航治 現名誉教授が主宰する研究室で、鉄ポルフィリン - シクロデキストリン超分子系の人工血液への応用に向けた研究に携わった。そして、TOTO 株式会社（総合研究所）に入社後、主に無機酸化物セラミックスを扱う研究に従事することとなった。大学時代に学んだ有機化学や錯体化学から、かなりの異分野への転身となり、初めは苦勞したことを覚えている。この中で、酸化物材料を用いた n 型熱電変換材料や環境浄化を目的とした酸化物光触媒等の研究以外にも、おい分子を分解する脱臭触媒の開発などの様々な研究開発に数年間携わることとなった。これから大学や就職を経験する方々にとっては衝撃的かもしれないが、企業入社後に、大学時代と同じ専門分野の研究に携わるといふケースは非常に稀と思う。しかし、私の場合、大学時代に携わった研究のベースとなった生体無機化学と、入社後に携わった無機半導体では、ともに、電子移動を始めとした基礎知識が必要であるという幸運があった。また材料観点では、大学時代に扱っていたポルフィリンは、後に関連した研究を行うことになる「光合成」における中心物質＝クロロフィルの基本骨格であり、共通点が多かったことも、その理解を深めるのに役立った。その後は一貫して、現在の研究に繋がる太陽光エネルギー変換に関する研究に携わることになり、人工光合成技術をベースとした、半導体光触媒を利用した水素製造と有用化

成品の製造をメインに取り組んできた。特に、半導体光触媒を用いた水分解による水素製造に関する研究に携わり始めた時期は、毎日の仕事が楽しくて仕方なく、光触媒の面白さに目覚めた。そして、その充実した研究をする中で、どうせなら専門性を高めて学位を取得したいという思いが芽生えた。そこで、2013 年からの 3 年間、社会人博士課程コースで京都大学工学研究科の阿部竜 教授にお世話になった。当時は、経産省（後に NEDO に移行）の人工光合成プロジェクトに参画していた関係上、会社（神奈川県茅ヶ崎市）とプロジェクトの研究拠点（東京大学本郷キャンパス）を日々行き来しながら、月に数日は京都大学に行くという、体力的にも大変な日が続いたが、周囲の方々に支えられ、無事博士学位を取得できた。学位取得までの過程では、会社の上司（徳留弘優 上席研究員）や阿部教授から、研究の進め方や論文執筆だけでなく、研究を進める上で大切な“スピリッツ”を多く学ばせて頂き、それらは間違いなく現在の研究姿勢やスタイルに繋がっている。

本稿では、私がこれまで主に携わってきた太陽光エネルギー変換技術である、人工光合成技術をベースとした半導体光触媒を利用した水素製造と有用化成品の製造について、簡単に紹介したい。

### 2. 人工光合成とは

自然界の「光合成」は、太陽光エネルギーを用いて、水と二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) から糖と酸素 ( $\text{O}_2$ ) を作り出す植物の行っている反応を指す。一方、人工光合成とは、当然ではあるが、自然界の「光合成」に対してそれを人工の材料を用いて模倣するという

\* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1 つくば西

TEL : 029-850-5031 Mail : sayuri.okunaka@aist.go.jp

意味で使われる (図1)。今般、半導体材料を用いる光触媒粒子や光電極、光触媒膜系、金属錯体や酵素等を用いる系など様々なシステムを用い、水を電子源としてO<sub>2</sub>を発生するとともにCO<sub>2</sub>の還元体を生成する反応だけでなく、水だけを分解してO<sub>2</sub>と水素(H<sub>2</sub>)を生成する反応や、有用化成品を製造する反応も、人工光合成に分類されている。

### 3. 太陽光エネルギー変換による水素製造

化石資源に変わるクリーンなエネルギーの開発は、持続可能な社会を構築するために必要不可欠であり、今般の脱炭素社会を目指した国家の長期戦略に基づいて策定された『革新的環境イノベーション戦略』の中でも重要な技術課題として位置づけられている<sup>1)</sup>。中でも、クリーンなエネルギーとして「水素」が注目されており、再生可能エネルギーによる製造、および、運輸部門および産業部門での利用が期待されている。再生可能エネルギーを活用した水素製造としては、太陽光を利用して光触媒的または光電気化学的に水を分解する技術開発知られており、人工光合成技術の一つとして注目され、近年では盛んに行われている。

半導体光触媒を用いた水分解反応では、半導体光触媒のバンドギャップよりも大きいエネルギーに相当する波長の光を照射することで起こる光励起反応により、伝導帯に生成した励起電子によって水(あるいはプロトン(H<sup>+</sup>))を還元するとともに、価電子帯に生成した正孔によって水を酸化するという機構で進行する。この時、光触媒の伝導帯の下端がH<sup>+</sup>還元電位(0 V)よりも負側にあり、価電子帯の上端が水の酸化電位電位(+1.23 V)よりも正側ある必要があり、これらを満たせば、光照射によって生じた電子と正孔を用いて水をH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解することが熱力学的には可能である。これまでに、堂免、工藤らを中心に勢力的に材料開発がなされ、いくつかの半導体材料において、太陽光スペクトルの

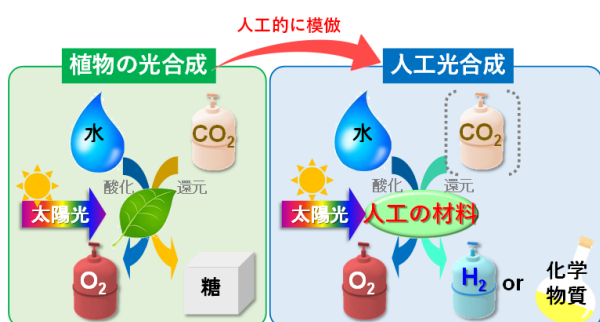


図1 植物の光合成と人工光合成

およそ半分を占める「可視光」照射下で水分解反応による水素と酸素の同時生成が実証されてきた<sup>2-4)</sup>。単一の光触媒粒子上における一段階励起型の水の完全分解は、理想的ではあるものの、バンドギャップの位置や大きさに厳しい制限が伴うため、材料開発が極めて難しかった(図2a)。しかし、阿部・佐山らにより、植物の光合成反応を模倣した“2段階光励起型(Zスキーム型)水分解”が提案されたことをきっかけに、可視光での水分解システムの開発は大きく進展した<sup>5)</sup>(図2b)。このZスキーム型水分解では、光合成の素反応であるZスキーム反応におけるPhotosystem IおよびIIに相当する役割を、それぞれ水素生成および酸素生成が可能な2種類の光触媒が担い、両者を可逆的な酸化還元が可能なメディエーターで連結して電子伝達を行うことで、水を分解してH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を生成する仕組みとなっている。この反応系に用いる光触媒は、水素生成あるいは酸素生成どちらかが可能なバンド構造を有しておればよい。多くのバリエーションが考えられ、有効波長の長波長化も比較的容易という利点を有する。特に、RhドープSrTiO<sub>3</sub>(以下、SrTiO<sub>3</sub>:Rhと表記)を水素生成用光触媒、BiVO<sub>4</sub>を酸素生成用光触媒として用いた系<sup>6)</sup>は、メディエーターとしてレドックス対(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>やFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)、導電性粒子(Au, RGO, C, ITOなど)を用いた場合、あるいは、メディエーターを添加しない場合でも、比較的高効率に水分解反応が進行する、極めて特異的な組合せである。しかし、未だ太陽光エネルギーを水素に変換する効率(太陽光エネルギー変換効率)は低く、それを向上させることが必須となっていた。また、実用化には、低コストかつ大規模拡張性のあるデバイスの開発も必要となるが、従来は、光触媒粉末を反応液中に懸濁させた系(粒子懸濁系)や、光触媒を導電性

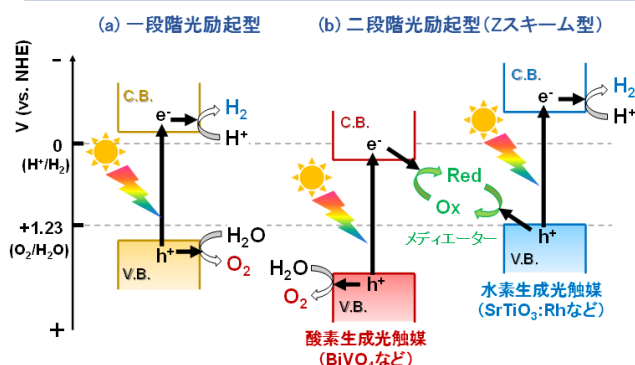
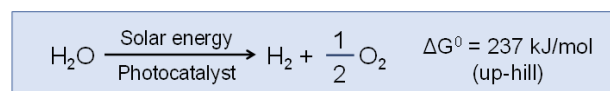


図2 光触媒を用いた水分解反応

基板に固定化した光電極を用いた系（光電極系）での検討が主に行われており、粉末の分離・回収が困難なことや、高価な基板や外部電源が必要なことなどが課題として残されていた<sup>7)</sup> (図3a,b)。これに対し、①光触媒の微粒子化による高効率化、および、②モジュール化に向けた光触媒粒子膜系（図3c)の開発を行った。以下に、それらを紹介する。

①光触媒の微粒子化による高効率化

半導体光触媒を用いた水分解反応では、光触媒に光を照射することで生じる励起電子および正孔が、その表面で水を還元および酸化してH<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>が生成する。そのため、高効率化には、反応活性点を増加させつつ、励起電子と正孔による再結合反応中心となる酸素欠陥を低減することが重要である。その実現手段として、「微細粒径（＝高比表面積）」かつ「高結晶性」を両立する粒子の合成が有効である。

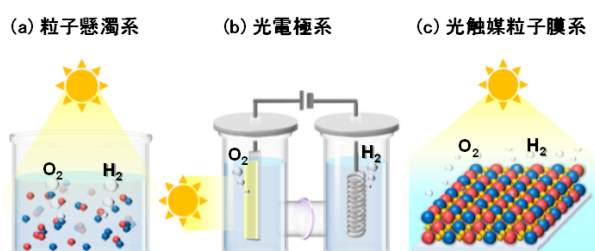


図3 光触媒水分解系

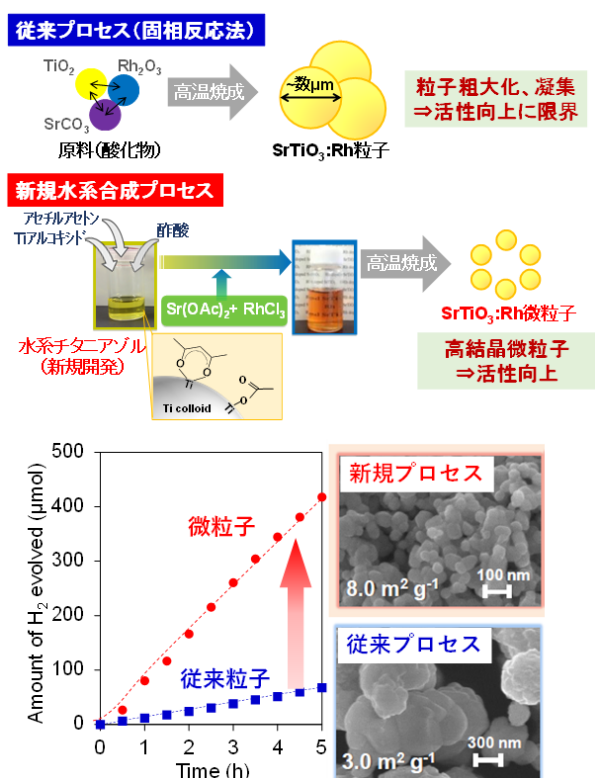


図4 新規合成プロセス開発による高効率化

しかし、多くの光触媒粒子は、原料物質を混合した後に各種雰囲気下（大気、窒素雰囲気、アンモニア雰囲気下、など）で焼成する方法（固相反応法）で合成され、接触した異種粒子の間でイオンが相互拡散するには1000°C程度の高温での焼成が必要である。したがって、結果として得られる粒子の粒径は大きくなり、凝集状態となりやすい（＝比表面積が小さくなる）ため、高比表面積と高結晶性の両立は難しかった。そこで、我々は、元素レベルでの原料金属の均一な混合やサイズの制御が比較的容易で、低温での結晶化が可能なため微粒子化が期待できる液相合成法に着目し、環境負荷の低い水系合成プロセスを新規に開発した。この新規水系合成プロセスでは、適切な有機配位子を加えることで、原料の金属イオンが水中で安定化し、それにより結晶成長が抑制可能となることで、高結晶化に必要な高温での焼成プロセスを経ても、微粒子が得られることを見出した。このプロセスを用いて、微細な粒径（一次粒子径約100 nm以下）を有する可視光応答性の酸化物粒子（SrTiO<sub>3</sub>:RhやBiVO<sub>4</sub>など）の合成を実現した。また、合成したこれらの微粒子が、可視光照射下において、従来のプロセスで作製した粗大粒子（一次粒子径数μm以上）に比べて高いH<sub>2</sub>またはO<sub>2</sub>生成活性を示すことを明らかにした（図4）<sup>8,9)</sup>。

②光触媒粒子膜系の開発

上述の①で開発した水素および酸素生成光触媒微粒子を用いてペースト化し、ガラス基板上にスクリーン印刷で製膜後、焼成することで、多孔質構造を有する光触媒膜の作製を実現した<sup>10)</sup>。この膜を純水中に浸漬させて可視光照射すると、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が定常的に生成することを確認し、光触媒複合粒子膜が太陽光水素製造デバイスとして機能することを世界で初めて明らかにした（図5）<sup>11)</sup>。

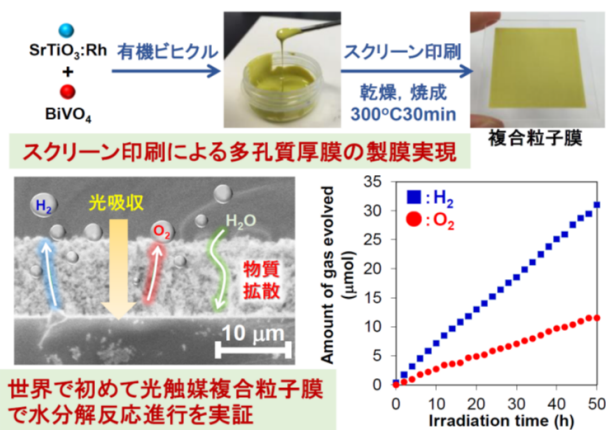


図5 スクリーン印刷を用いた光触媒膜開発



この光触媒粒子膜技術を発展させ、さらなる水分解反応の高効率化に向けた検討も行ってきた。例えば、二種の光触媒粒子間に、導電性ナノ粒子（AuやITOコロイド）を導入することで、光励起キャリアの粒子間移動を促進させることで、従来の導電性ナノ粒子未添加の膜に比べて100倍以上の高活性化を実現した<sup>12,13)</sup>。また、これらの光触媒膜による水素製造技術の実用化には、水分解反応が常圧下で駆動することが、低コストなモジュールの構築には必須となる。この常圧駆動化の実現に向けては、従来型の光触媒膜を用いた場合、常圧下において、光触媒粒子あるいは助触媒表面上で、 $H_2$ と $O_2$ が水に戻る「逆反応」が進行し、結果として活性が低下してしまうことが課題となっていた。これに対し、我々は、光触媒膜表面にアモルファス酸化物を被覆することで、逆反応を効果的に抑制し、常圧に近い条件下においても高効率な水素製造を実現した<sup>14)</sup>。その他、実用化に向けたもう一つの課題である大面積化についても検討し、30 cm角の光触媒膜の作製を実現すると共に、100 m<sup>2</sup>規模のモジュールを使用した実証実験に使用する紫外応答型光触媒膜の作製にも一部携わった<sup>15)</sup>。

#### 4. 太陽光エネルギー変換による有用化成品製造

上述の光触媒による水素製造技術をベースに、システムの低コスト化を目指し、海水を反応液とする光電極系の開発も進めている。この光電極系を用いた水素製造では、電極上に固定化された半導体光触媒に光を照射して生成する電子と正孔により水の還元および酸化反応が進行し、 $H_2$ と $O_2$ が生成する。この系では、光エネルギーを利用することで、暗所よりも低い印加電圧下で反応を進行させることができる。ただし、海水や塩水に代表される塩化ナトリ

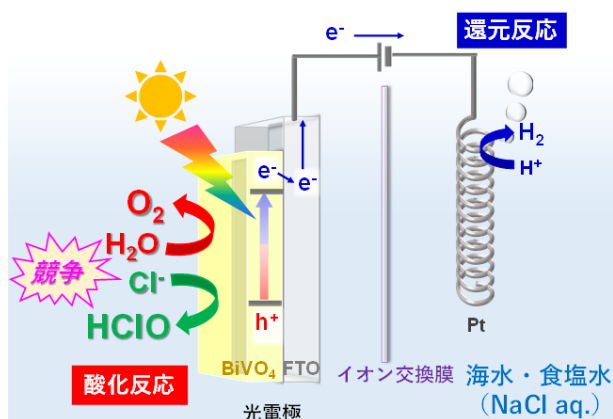


図6 光電極系を用いた海水中における水分解

ウム（NaCl）水溶液を電解液として用いる場合には、液中に塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）が含まれるために、アノード側で水の酸化による $O_2$ の生成と同時に、Cl<sup>-</sup>の酸化による塩素あるいは次亜塩素酸（HClO）の生成が起こる（図6）。実際に、可視光応答性の光電極を用いた水分解反応において、 $O_2$ 生成とHClO生成の競争反応が起こることが明らかとなっている<sup>16)</sup>。

このHClOは、ウイルスなどの除菌や殺菌、食品などの消毒などの用途で幅広く利用されており、有用化成品製造の観点からは、効率良く製造することが求められる。一方、大規模水電解水素製造においては、HClOは劣化を促進する腐食性の物質として、その生成を抑制することが求められる。したがって、目的用途に合わせて海水や食塩水から生成する物質（ $O_2$ とHClO）の割合である「選択性」を制御できるような技術の開発が望まれていた。そこで、我々は、光電極の表層に、金属酸化物（ $MO_x$ ,  $M = Mn, Co, Ni, Fe, Rh$ ）を修飾することで、照射下、Cl<sup>-</sup>を含む電解液中での水分解反応における $O_2$ およびHClO生成の選択性への影響について検討した。その結果、 $O_2$ およびHClOの選択性に相当する指標であるファラデー効率（FE）の値は、光電極表面に修飾した $MO_x$ により変化することを見出し、 $MnO_x$ または $CoO_x$ を修飾するという非常にシンプルな方法で、海水や食塩水から $O_2$ またはHClOのみを製造できる技術の開発に初めて成功した（図7）ので、簡単に紹介させていただく<sup>16-19)</sup>。

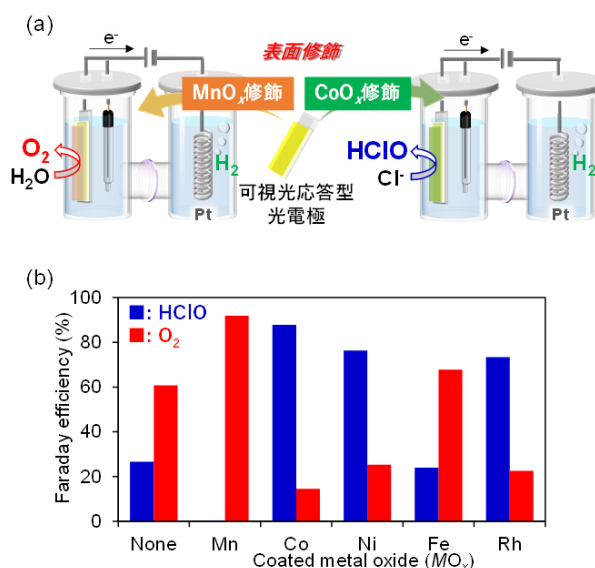


図7 (a)Mn,  $CoO_x$ 修飾光電極における酸素あるいは次亜塩素酸の選択生成, (b)光電極表面に修飾する酸化物種類が酸素あるいは次亜塩素酸生成に与える効果

まず、 $\text{MnO}_x$ を修飾した光電極については、 $\text{O}_2$ 選択的にのみを生成することが可能になるわけであるが、反応に用いる水溶液中の $\text{Cl}^-$ 濃度やpH、電解電圧などの条件、 $\text{MnO}_x$ の修飾量などを変更した場合にも、特異的に $\text{O}_2$ のみが生成した。また、様々な共存イオンが含まれる模擬海水を利用して、同様の光電解反応を行った場合にも、 $\text{MnO}_x$ を修飾した光電極のみが $\text{HClO}$ 生成を抑制可能であることが明らかとなった。面白いことに、この $\text{MnO}_x$ 修飾光電極による選択的な $\text{O}_2$ 生成に関するメカニズムを解明していく過程で、この現象が、天然光合成系の酸素発生活性中心の進化において『なぜマンガンが選ばれたのか』の謎を解く一つのカギとなるものである可能性が示唆された。結果的に、本研究は、人工光合成の分野において、海水を用いた水素製造技術の実用化へ向けた課題解決としてだけでなく、天然光合成の分野においても新たな仮説を提唱する重要な研究として位置付けられるに至った。

一方、光電極表面に $\text{CoO}_x$ を修飾した場合には、電解条件や光源を最適化することで、ほぼ100%の選択性で $\text{HClO}$ を生成することを見出した。このような選択的 $\text{HClO}$ 生成は、 $\text{MnO}_x$ を修飾した場合と同様に、光電極表面に部分的に修飾するだけで実現可能であることも明らかとなった。また、従来の未修飾の光電極を用いた場合、電解による $\text{HClO}$ 生成の選択性は、海水と同程度の低濃度の $\text{Cl}^-$ を含む $\text{NaCl}$ 水溶液(0.5 M)を用いた場合には低かったことに対し、 $\text{CoO}_x$ を修飾した光電極を用いた場合には広範囲の $\text{NaCl}$ 電解液濃度で高い選択率で $\text{HClO}$ を生成可能となり、海水から高効率に $\text{HClO}$ を製造するシステムの構築に向け、重要な指針が得られた。

## 5. 若手研究者へのアドバイス

今回、私がこれまで企業(TOTO株式会社)および国研(産業技術総合研究所；以下、産総研)にて携わった研究内容について、簡単に紹介させていただいた。私は、企業では運良く研究所で基礎研究を行っているチームに配属され、色々大変なことはあったが、基本的には一貫した研究に携わることができ、その後、産総研でも研究が出来ている訳である。これから大学・大学院へ進学、あるいは、就職を考えている若手の方々にとっては、研究がしたいのか、商品に関わるような開発や製造の仕事がしたいのか、など、今後の進路に関する悩みは少なからずあるのではないかと思う。しかし、自分に与えられた時間は限られているので、後悔のないよう、自

分は何が好きで、何がしたいか、時間が許す限り本気で考えると良いと思う。数ある人生の選択肢のなかで、より良い判断をするための情報収集も大事である。例えば、研究スタイル一つとっても、企業と国研では異なる。企業においては、基本的には、その企業の事業に(将来的に)繋がる研究を行い、そのなかで、限られた期間内に成果を出すための意識付けやスケジュール感覚を身に着けることができる。一方、国研においては、国全体としての課題(現在ではカーボンニュートラルやデジタル化、少子高齢化など)を解決するための研究が多くなされ、企業ほどの短期的なスケジュールというよりは、新しい現象を深掘りして解明するような時間的余地が残されている。私は、両方の研究スタイルを経験し、両者に一長一短があるとは感じたものの、両者を経験したからこそ、良い点を改めて感じる事が出来たと思っている。若手の方々には、出来るだけ色々なイベントや見学会に参加し、色々な研究者の実体験を聞き、雰囲気を知って頂くのが良いと思う。また、国内外問わず多くの場所を訪れ、沢山の体験をして、それらで得たものを還元してハッピーな人生を送って頂きたいと思う。

## 参考文献

- 1) 経済産業省, 2020年1月20日革新的環境イノベーション戦略(官邸HP)
- 2) K. Maeda, K. Domen et al., *Nature*, 440, 295 (2006)
- 3) C. Pan, T. Takata, K. Domen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2955 (2015)
- 4) R. Asai, A. Iwase, A. Kudo et al., *Chem. Commun.*, 50, 2543 (2014)
- 5) R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, 344, 339 (2001)
- 6) Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 113, 17536 (2009)
- 7) B. A. Pinaud, T. F. Jaramillo et al., *Energy Environ. Sci.*, 6, 1983 (2013)
- 8) S. Okunaka, H. Tokudome, R. Abe, *J. Mater. Chem. A*, 3, 14794 (2015)
- 9) S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitomi, R. Abe, *J. Mater. Chem. A*, 4, 3926 (2016)
- 10) S. Okunaka, H. Tokudome, R. Abe, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 254 (2016)
- 11) S. Okunaka, H. Tokudome, R. Abe, *Chem. Lett.*,

57 (2016)

- 12) Q. Wang, H. Tokudome, K. Domen et al., *Nature Mater.*, 15, 611 (2016)
- 13) Q. Wang, S. Okunaka, H. Tokudome, K. Domen et al., *Joule*, 2, 2667 (2018)
- 14) S. Okunaka, H. Tokudome, K. Domen et al., *ChemSusChem*, 13, 4906 (2020)
- 15) H. Nishiyama, H. Tokudome, S. Okunaka, K. Domen et al., *Nature*, 598, 304 (2021)
- 16) S. Iguchi, Y. Miseki and K. Sayama, *Sustainable Energy Fuels*, 2, 155 (2018)
- 17) S. Okunaka, Y. Miseki, K. Sayama, *iScience*, 13, 101540 (2021), AIST press release, 2021. 10. 9.
- 18) S. Okunaka, Y. Miseki, K. Sayama, *Catal. Sci. Technol.*, 11, 5467 (2021)
- 19) S. Okunaka, Y. Miseki, K. Sayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 130, 395 (2022)

## 著者略歴



奥中 さゆり (おくなか さゆり)

2010年同志社大学大学院工業化学専攻修了。同年TOTO株式会社入社。2016年京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士課程修了(博士(工学))。2019年産業技術総合研究所入所。ゼロエミッション国際共同研究センター人工光合成研究チーム研究員。2022年10月より同チーム主任研究員。専門分野は光触媒(エネルギー変換)