

カーボンニュートラル社会の実現を目指した人工光合成型光触媒の開発

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 くどう あきひこ 工藤 昭彦
 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 拠点長

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 講師 やまぐち ゆういち 山口 友一
 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点

1. はじめに

水素は、カーボンニュートラルの実現、さらには資源・エネルギー・環境問題の解決のために欠かせない物質です。現在の化学工業では、触媒を使って石油や天然ガスのような化石燃料と水を高温高压下で反応させて水素を製造しています。このようにして得られる水素はグレー水素と呼ばれ、化石燃料を消費しながら二酸化炭素を排出して製造されています。そのため、化石燃料を使わずに、二酸化炭素を放出せずに再生可能エネルギーを使って水を分解して得られるグリーン水素が注目されています【図1】。このグリーン水素は、燃料電池車や水素エンジン車などのクリーンエネルギーとしてのみならず、e-fuel, e-chemical, グリーンアンモニアを合成するために必須な原料です。安価で豊富なグリーン水素を製造する方法が確立すれば、

資源・エネルギー・環境問題が解決すると言っても過言ではありません。

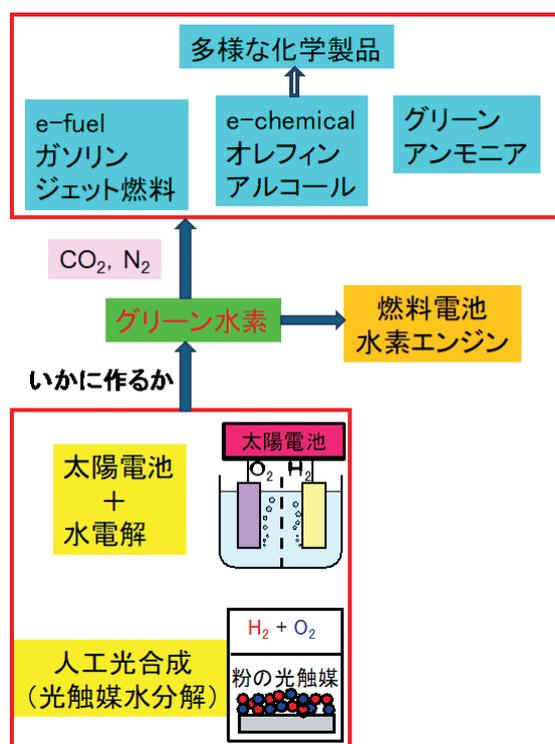
グリーン水素製造プロセスとして、主に太陽電池と水電解槽を組み合わせた系と、人工光合成反応である粉末光触媒を使った水分解が挙げられます^{1,2)}。ここで人工光合成とは、太陽光エネルギーを用い、安定な分子である H_2O , CO_2 , N_2 などを原料として、われわれの生活に役立つ燃料や化学製品を作る化学反応です。この反応では、光エネルギーが蓄積可能な化学エネルギーへと変換されます。このようなエネルギー蓄積型の反応をアップヒル反応と呼んでいます。代表的な人工光合成として、i) 水を分解してグリーン水素を製造する反応、ii) 水と二酸化炭素を水素源（電子源）と炭素源として有用物質を合成する反応、iii) 水を水素源（電子源）として窒素をアンモニアに変換する反応、iv) 水を水素源や炭素源とした有機合成（ギブズの自由エネルギー変化が正の反応）などが挙げられます。ii) の光エネルギーを用いて二酸化炭素と水（電子源、水素源）から炭化水素などの有用物質を直接合成する反応も、人工光合成として興味深い光化学反応です。

太陽電池と水電解槽を組み合わせた系は高い太陽エネルギー変換効率を与えるものの、コストなどの面で実用化、商用化には至っていません。人工光合成反応である粉末光触媒を使った水分解は低コストが期待できる技術として注目されていますが、実用化にはまだ効率が低すぎるといった問題点があります。

本稿では、水分解粉末光触媒を用いたグリーン水素製造や、水を電子源とした二酸化炭素の資源化のための人工光合成型粉末光触媒の研究開発状況と社会実装に向けた今後の課題について述べます。

2. 半導体光触媒を用いた水分解の反応機構

半導体光触媒は、【図2(a)】に示すようなエネルギーバンド構造を持っています。すなわち、電子で満たされた軌道が集まってできている価電子帯と、電子が



【図1】 グリーン水素製造法と用途

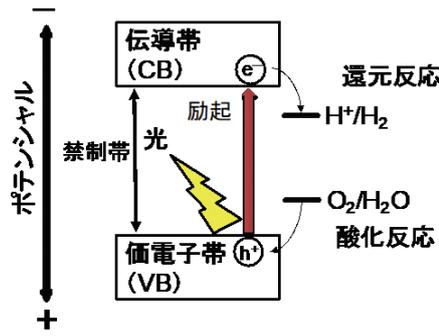
空の軌道で集まってできている伝導帯が、適当なエネルギー幅の禁制帯（バンドギャップ）で隔てられています。粉末半導体光触媒を用いた水分解は、次のように進行します。まず、半導体光触媒粒子にバンドギャップ（BG）より大きなエネルギーを持つ光を照射すると、電子が価電子帯から伝導帯に光励起され、価電子帯に正孔が生じます。ここで、水分解が進行するためには、伝導帯に励起された電子が水の還元電位よりも負側のポテンシャルを、価電子帯に生成した正孔が水の酸化電位よりも正側のポテンシャルを持つことが熱力学的に不可欠です。次の過程では、光照射により生成した電子と正孔がそれぞれ粒子表面へ移動します【図2(b)】。そして、光触媒粒子の表面に到達した電子が水を還元して水素を、正孔が水を酸化して酸素を生成します。ここで、欠陥における電子-正孔の再結合をいかに抑えるかが、高効率化のポイントとなります。これらの光励起、キャリア移動、表面反応過程が連関して完結することにより、初めてアップヒル反応である水分解活性が発現します。

水分解粉末光触媒は、単一粒子型光触媒とZスキーム型光触媒に分類されます【図3】。単一粒子型光触媒では、光励起により生成した電子と正孔が、同一光触媒粒子表面で水を酸化還元し酸素と水素を生成します。一方、単一粒子型光触媒としては水分解に活性を示しませんが、水の分解の半反応である水素もしくは酸素生成に活性を示す光触媒も開発されています。これらの光触媒とその粒子間で電子のやり取りを行う電子伝達剤を組み合わせることにより、Zスキーム型光触媒を構築することができます。

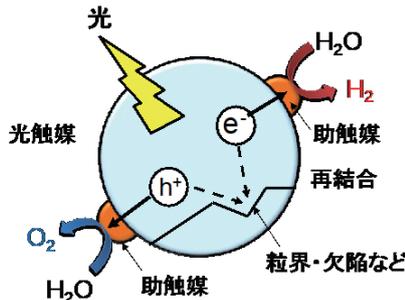
3. 水分解粉末光触媒の開発現状

1960年代後半に、二酸化チタン電極を用いたホンダ・フジシマ効果¹⁾が発見されて以来、1970-80年代に世界中で光触媒の研究が盛んに行われました。当初は、TiO₂やCdSなどの限られた材料しか研究対象になっていませんでした。しかし、1990年代後半か

(a)バンド構造の視点からの半導体光触媒

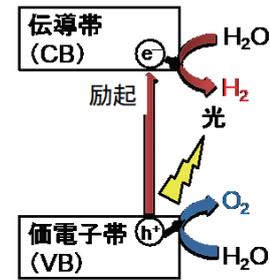


(b)粒子として見た半導体光触媒

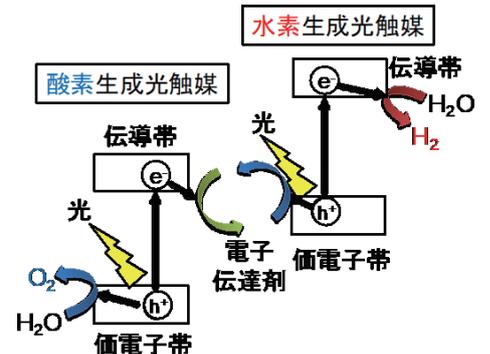


【図2】半導体光触媒粒子を用いた水分解の反応過程

(a)単一粒子型光触媒系



(b)Zスキーム型光触媒系



【図3】単一粒子型光触媒とZスキーム型光触媒を用いた水分解



【図4】RhCrO_x/SrTiO₃:Al光触媒を用いた100 m²規模でのソーラー水分解による水素製造の実証試験

ら、高い量子収率を示す金属酸化物粉末光触媒が開発されました。その例として、NiO/NaTaO₃:La（量子収率：50%）やRhCrO_x/Ga₂O₃:Zn（70%）が報告されました。また、最近100%近い量子収率を与えるRhCrO_x/SrTiO₃:Alが見いだされました。このように、粉末光触媒を用いても高効率な水分解が可能であることが実証されました。このRh_xCr_yO/SrTiO₃:Al光触媒を用いた100 m²の屋外での実証試験も行われています【図4】^{3,4)}。しかし、このSrTiO₃:Al光触媒は広いバンドギャップ（BG>3eV）を有しているため、太陽光の中の紫外光しか利用できません。したがって、理論上、水素生成に対する高い太陽エネルギー変換効率（Solar to Hydrogen energy conversion efficiency, STH）が望めないという問題点があります。光触媒を用いたグリーン水素製造の社会実装のためには、できるだけ長

【表 1】主な単一粒子型可視光分解粉末光触媒

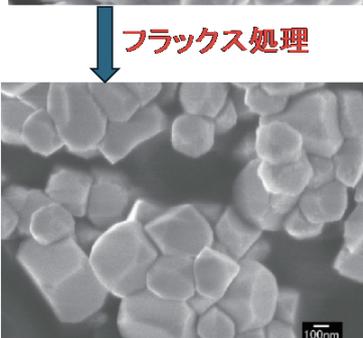
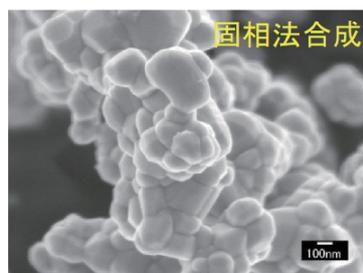
光触媒	応答波長 / nm	光触媒	応答波長 / nm
(酸化光触媒)		(酸化光触媒)	
GaN-ZnO	480	Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂	640
TaON	500	(酸化物光触媒)	
LaMg _{1/3} Ta _{2/3} O ₂ N	600	SrTiO ₃ :Rh,Sb	500
Ta ₃ N ₅	600	SrTiO ₃ :Ru,Sb,Al	640
SrTaO ₂ N	600	SrTiO ₃ :Ir,Sb,Al	660
		SrTiO ₃ :Cr,Al	660

波長の光にตอบสนองして高い量子収率を示すバンドギャップの狭い高効率な可視光応答性光触媒の開発が強く望まれています。

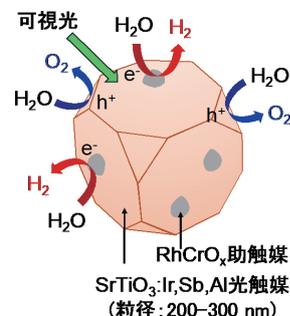
4. 水分解に活性を示す可視光応答性光触媒

現在報告されている信頼性のある単一粒子型可視光応答性水分解光触媒を【表 1】に示します。このタイプの光触媒開発は非常に難しいため、いまだ数限られたものしか開発されていません。これらの材料は、(酸)窒化物、酸硫化物、金属酸化物に分類されます。筆者らは、大量合成や再生の容易性の観点から、金属酸化物に着目して材料開発を行なっています。その中で、可視光照射下で世界最高レベルの活性を示す SrTiO₃:Ir,Sb,Al について紹介します。

ワイドバンドギャップを持つ紫外光応答性光触媒 (TiO₂, SrTiO₃ など) に遷移金属を微量ドーピングすることにより、多様な可視光応答性光触媒を開発してきました²⁾。その中で、固相法で合成した SrTiO₃:Ir,Sb は、約 800 nm までの可視光照射下で、電子供与剤や受容体として働く犠牲試薬が溶けた水溶液からの水素または酸素生成に活性を示すことを報告してきました。しかし、この光触媒は、犠牲試薬を用いない水分解には活性をほとんど示しませんでした。ここで、固相法によって合成した SrTiO₃:Ir,Sb を SrCl₂ フラックス処理することにより、SrTiO₃:Ir,Sb,Al の立方体状のきれいな形状の粒子が得られます【図 5】。これに水素生成反応場として働く RhCrO_x 助触媒を担持すると高い可視光水分解活性を示します【図 6】⁵⁾。この光触媒は、約 660 nm までの長波長の可視光にตอบสนองして水を分解することができます。Ir 以外の遷移金属イオンとして Cr, Rh, Ru をドーパントとして用いた場合においても高い可視光水分解活性を発現します⁵⁾。Ru および Cr は Ir や Rh と比較して安価であるため、ドーパント原料として有望です。このように、筆者オリジナルな遷移金属ドーピング法により、高活性な可視光応答性単一粒子型金属酸化物光触媒の開発に成功し



【図 5】フラックス処理された SrTiO₃:Ir,Sb,Al 光触媒粒子



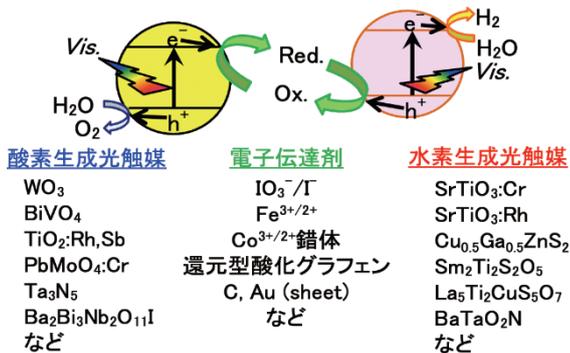
【図 6】RhCrO_x/SrTiO₃:Ir,Sb,Al 粉末光触媒を用いた可視光照射下での水分解

ました。

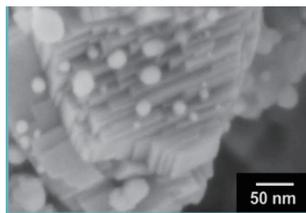
多様な水素生成光触媒、酸素生成光触媒、電子伝達剤の組合せで構成される可視光水分解 Z スキーム型光触媒は多数報告されています【図 7】。この中で、SrTiO₃:Rh,La-BiVO₄:Mo からなる Z スキーム型光触媒シートは、520 nm までの可視光を使って 30% の量子収率を与えます。

5. 水を電子源とした二酸化炭素還元活性を示す光触媒

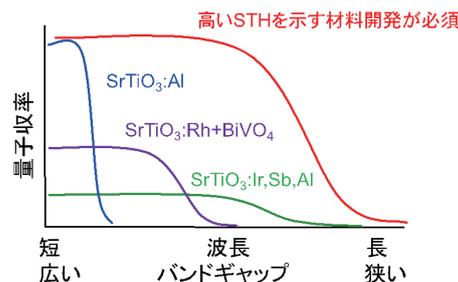
光エネルギー変換反応である人工光合成 (アップヒル反応) を考えた場合に、二酸化炭素還元に対して水を電子源・水素源に利用することが不可欠です。筆者らは種々の光触媒および助触媒を探索した結果、アルカリ土類金属イオン (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) をドーピングした NaTaO₃ に Ag 助触媒を担持した光触媒が二酸化炭素還元の高い活性を示し、約 90% という高い一酸化炭素生成選択率を与えることを見いだしてきました【図 8】⁶⁾。水溶液中での反応でありながらも、一酸化炭素を高選択的に生成することは特筆に値します。また、還元生成物の量に見合う酸素も生成しました。このことから、水が電子源となって二酸化炭素が還元されることが明らかとなりました。さらに、Rh-Ru 複合金属助触媒を担持した NaTaO₃:Sr 光触媒が、水を電子源とした二酸化炭素還元によって 8 電子還元体であるメタンを生成することを見いだしています⁶⁾。Rh



【図7】光触媒と電子伝達剤からなるZスキーム型可視光水分解系



【図8】水を電子源としたCO₂のCOへの還元反応に活性なAg/NaTaO₃:Ba光触媒



【図9】光触媒の高性能化（太陽エネルギー変換効率向上）における課題点

およびRu単独担持体は、メタン生成活性をほとんど示さないのに対して、Rh-Ru複合助触媒担持体の活性は非常に高いことから、RhおよびRuの複合化が重要であることがわかります。さらに、助触媒を検討することにより、エタンやプロパンという炭化水素も生成することがわかってきました。しかし、NaTaO₃光触媒はバンドギャップが広いため紫外光にしか応答しないという欠点があります。そこで、可視光照射下で水を電子源とした二酸化炭素還元活性なZスキーム型光触媒の開発を試みました。【図7】の中で、BiVO₄酸素生成光触媒、還元型酸化グラフェン(RGO)電子伝達剤、(CuGa)_{0.5}ZnS₂還元光触媒を組み合わせた系では、水中にこれらの粉末を懸濁し二酸化炭素を吹かして可視光を照射すると、水素に対して一酸化炭素が10%程度の選択率で生成します⁶⁾。このZスキーム型光触媒系では、520 nmまでの可視光を使うことができます。

以上述べたように、2000年代に入って、粉末光触媒を用いた水溶液中でも水を電子源とした二酸化炭素還元が進行することが分かってきました。

6. 社会実装に向けた今後の課題

多様な光触媒材料の開発と高い量子収率の達成という点から、1970-80年代に比べて、現在の人工光合成光触媒の研究ステージは、格段と高くなっています。しかし、社会実装するためには、さらに太陽エネルギー変換効率を向上させることが必須です。現状では、ほぼ100%の量子収率を示すRhCrO_x/SrTiO₃:Al光触媒が開発されましたが、これは太陽光中の約380 nmまでの紫外光しか利用できません【図9】。一方、RhCrO_x/SrTiO₃:Ir,Sb,Al光触媒は600-700 nmまでのほぼ全域の可視光を使えますが、可視光領域での量子収率が0.7%とまだかなり低いです。SrTiO₃:Rh,La-

BiVO₄:MoからなるZスキーム型光触媒シートは、520 nmまでの可視光を使って30%の量子収率を与えますが、STHがまだ低いです。社会実装するためには、長波長まで使えて高い量子収率を示す、すなわち、高いSTHを示す光触媒を開発することが必須です。

これまで、触媒化学、光化学、電気化学、材料化学などの実験科学的な視点から、多様な光触媒材料が開発されてきました。これからは、これまでの経験的な材料開発に加えて、近年目まぐるしい進展が見られる最先端計測技術、計算科学や人工知能(AI)などのデータサイエンスを活用したメカニズム解析や材料開発も重要な研究分野となります。また、材料開発に加えて、水素・酸素混合ガスからの水素分離技術や反応槽の設計なども行われています。高いSTHを示す光触媒材料が開発できれば、研究開発が一気に加速され、実用化に向けた大きなブレイクスルーが成し遂げられることは疑いのないことであります。これにより、資源・エネルギー・環境問題が解決され、新たな産業が創生されると期待されます。

【参考文献】

- 1) 光化学協会編, 井上晴夫監修, “夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か, 講談社ブルーバックス”(2016).
- 2) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
- 3) H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature* **2021**, 598, 304.
- 4) T. Yamada, H. Nishiyama, H. Akatsuka, S. Nishimae, Y. Ishii, T. Hisatomi, K. Domen, *ACS Eng. Au*, **3**, 352 (2023).
- 5) 山口友一, 工藤昭彦, *光化学*, **270**, 2 (2023).
- 6) S. Yoshino, T. Takayama, Y. Yamaguchi, A. Iwase, A. Kudo, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 966 (2022).

