

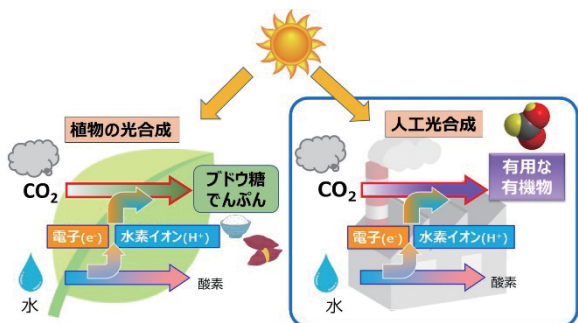
太陽光エネルギーと水を用いた CO₂ の有価物への変換技術

株式会社 豊田中央研究所 すずき とみこ さとう しゅんすけ もりかわ たけし
鈴木 登美子・佐藤 俊介・森川 健志

1. はじめに

太陽光をエネルギー源に用いて、登り坂反応 (up-hill reaction, エネルギー貯蔵反応) によって水 (H₂O) から水素 (H₂) (と酸素 (O₂) など) を合成する反応や、H₂O と二酸化炭素 (CO₂) から炭素化合物 (と酸素 (O₂) など) の有価物を合成する反応系は、一般に人工光合成と呼ばれています【図 1】。H₂O は電子源と水素イオン源に用いられます^{1,2)}。人工光合成は、植物などが行う光合成と同様なエネルギー貯蔵反応を、人工的な物質とシステムで駆動するものです。人工光合成に求められるものは、産業活動や人々の生活に直接役立つ物質の合成です。特に、CO₂ と H₂O からの有機物・有価物の合成は、常温でガス状の物質から液体の物質まで、その種類の多さに依存して活用価値は多様であるゆえ、その実現に大きな期待がかかっています。

人工光合成では、必要な可視光の吸収、電荷分離、電子移動と化学反応の機能を、膜や薄板の形状にした光電極の研究が盛んですが、一方で、これら全ての機能を μm から nm サイズの微粒子に具備した光触媒が、将来の活用形態において究極的なものです³⁻⁵⁾。他には、早期の実用化を意識して、太陽電池と触媒電極を直結した CO₂ 還元の研究もあります⁶⁾。筆者らは、これら 3 つの方式の人工光合成の研究を進めていますが、これら全てに対して、半導体の光吸収・電荷分離機能と金属錯体分子の触媒機能を融合させたハイブリッドシステムを、世界に先駆けて取り組んでいます。



【図 1】 植物の光合成と人工光合成

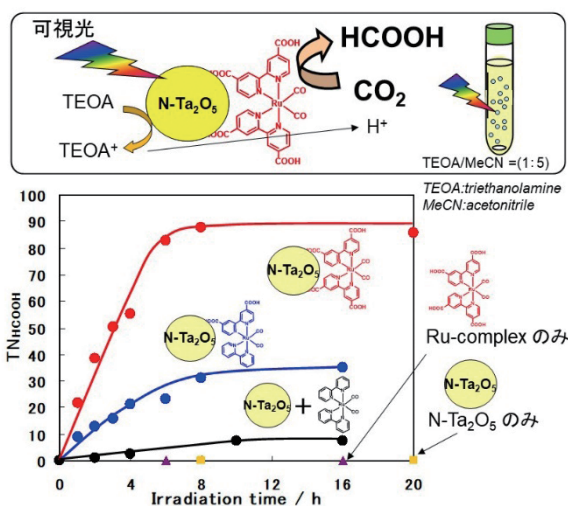
本稿では、これらの中から主に光触媒方式を説明し、最後に電極方式の現状のレベルを簡単に紹介します。

2. 半導体—金属錯体ハイブリッド光触媒 2.1. 可視光で CO₂ を還元する半反応

半導体光触媒では、その表面が水溶液中において CO₂ 還元触媒として機能するものは少ないです。そこで、表面に助触媒を担持することで反応の活性化エネルギーを低下させて、CO₂ 還元の反応速度や生成物の選択性を向上させます。筆者らの研究対象は、助触媒として金属イオンに配位子と呼ばれる有機構造体を配位させた金属錯体分子を用いる、半導体—金属錯体ハイブリッド方式です。金属錯体の光触媒、すなわちそれ自身が光エネルギーで CO₂ 還元を駆動するものはまだ極めて少ないですが、より多くの種類の、電気エネルギーで駆動する CO₂ 還元触媒があります。そこで半導体に金属錯体触媒を連結し、可視光で光励起された半導体の伝導帯の電子を高い効率をもって金属錯体触媒に移動させることで、金属錯体種に固有の CO₂ 還元反応を駆動させます。

筆者らは、これを実現するためにまず、電子移動に有利となる高い伝導帯下端部のエネルギーを有して可視光を吸収する半導体、N-doped Ta₂O₅ (N-Ta₂O₅) を創製しました。直方晶 Ta₂O₅ に N をドーピングした材料です。粒子の深さ方向に濃度分布をもつ N の存在によって、可視光を吸収し、かつ金属錯体触媒への高速な光電子移動に有利な、高い伝導帯下端部のエネルギーを有することを、光電気化学、高速分光実験、そして第一原理計算から明らかにしました^{7,8)}。

N-Ta₂O₅ に、電子の供給によって CO₂ を還元する錯体触媒 [Ru(dcbpy)₂(CO)₂] (dcbpy: 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, 以降 [Ru-dcbpy]) を連結することで、ハイブリッド光触媒による可視光エネルギーでの CO₂ 還元を実証しました【図 2】⁹⁾。この系では、N-Ta₂O₅ が H₂O を酸化できないことや、[Ru-dcbpy] と N-Ta₂O₅ の連結の安定性維持の視点から、溶液に非水系のアセトニトリルを使用し、また H₂O の代わりに



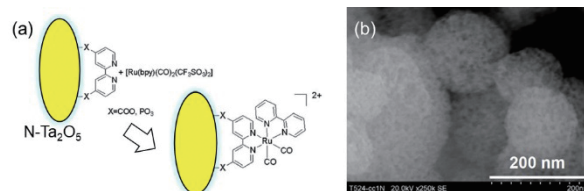
【図2】 半導体粒子と金属錯体分子触媒を結合した光触媒による可視光 CO₂ 還元反応

電子供与剤かつ水素イオン源となるトリエタノールアミン (TEOA) を溶液中に混合しました。この溶液にハイブリッド光触媒を懸濁させて CO₂ ガスを吹き込み、可視光を照射しました。

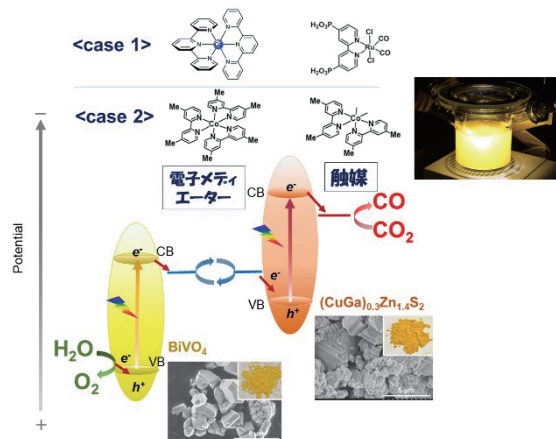
【図2】に示す通り、N-Ta₂O₅ や [Ru-dcbpy] は、単独では CO₂ 還元が進行しませんが、両者を共存させることで、CO₂ 還元によるギ酸 (HCOOH) の生成がある照射時間まで進行します。また N-Ta₂O₅ と [Ru-dcbpy] の単純混合よりは、直接連結が、さらには bipyridine 配位子のもつ -COOH アンカーの数が多い方が、高い CO₂ 還元反応速度が得られます。CO₂ などの同位体標識化合物を用いた実験により、HCOOH の C と H はそれぞれ CO₂ と TEOA 由来であることが証明されています。また超高速分光計測によって、可視光励起された N-Ta₂O₅ から [Ru-dcbpy] 触媒への電子移動の効率は約 50% であり、時定数は 12 ピコ秒と CO₂ 分子を還元する化学反応と比べて非常に速いことが明らかにされています¹⁰⁾。また、将来のハイブリッド光触媒の合成ステップの短縮を可能にする直接表面合成法、すなわち半導体表面に配位子のみを形成しておき、その後に金属錯体を形成する方法や【図3(a)】、大きな比表面積をもつメソポーラス構造半導体を用いたハイブリッド光触媒による可視光 CO₂ 還元を実現しています【図3(b)】^{11,12)}。

2. 2. H₂O を電子源とする可視光全反応

上述した CO₂ 還元の半反応を発展させて人工光合成系を実現するためには、H₂O の酸化反応との連動が必要です。種々の組み合わせを検討した結果、可視



【図3】 N-Ta₂O₅/ [Ru-bpy] ハイブリッド光触媒のバリエーション (a) N-Ta₂O₅ 表面における [Ru-bpy] 錯体の直接表面合成法 (b) 球状メソポーラス N-Ta₂O₅。



【図4】 光触媒によるZスキーム機構による H₂O を電子源とする可視光 CO₂ 還元

- (a) <case 1> 電子メディエーター: [Co-tpy]₂^{3+/2+}, 触媒: [Ru-dpbpy] (フレ結合).
 (b) <case 2> 電子メディエーター: [Co-dmbpy]₂^{3+/2+}, 触媒: [Co-dmbpy] (単純混合).
 挿入写真は光の波長 > 410 nm での照射反応のイメージ

光エネルギーで水を酸化する光触媒に BiVO₄ を採用し、それに (CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂ の粒子を組み合わせた系が、ハイブリッド光触媒として高い機能を発現する事を見出しました【図4】。これは CO₂ を含む水溶液中に光触媒を懸濁したセッティングで、可視光照射下において、Zスキーム機構と呼ばれる2段階光励起機構で動作します(【図4】中の挿入写真)。なおこの人工光合成反応は、工藤昭彦教授との共同研究の成果です。

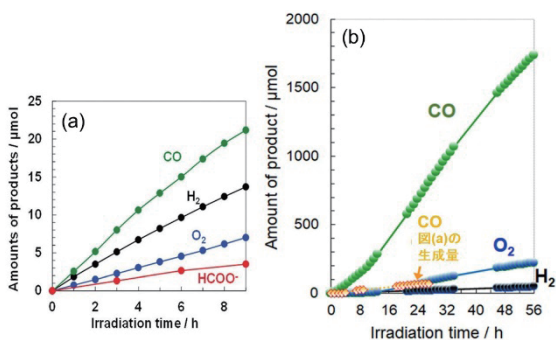
まずは <case 1> として示した通り、Ru 錯体触媒 [Ru(4,4'-diphosphonate-2,2'-bipyridine)(CO)₂Cl₂]₂、以降 [Ru-dpbpy] を連結した CO₂ 還元用のハイブリッド光触媒、さらには BiVO₄ と (CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂ の間の電子移動を担う電子メディエーターに [Co(tpy)₂]^{3+/2+} (tpy: 2,2': 6,2''-terpyridine, 以降 [Co-tpy]) を用いた系が、可視光照射下における H₂O の酸化反応と CO₂ の還元反応が連動する系であることを見出しました【図4(a)】¹³⁾。この系では、CO₂ を還元して、工業原料として価値の高い CO を合成します。機能を電子 (e⁻) の流れの視点で説明すると、BiVO₄ の可視光励起による H₂O の酸化反応で O₂ を生成し、伝導帯 (CB) の励起電子は [Co(tpy)₂]³⁺ が受け取り [Co(tpy)₂]²⁺

となります。一方、可視光励起された(CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂のCBの電子は[Ru-dpbpy]に移動してCO₂をCOに還元しますが、その時に伝導帯(VB)に生じた正孔(h⁺)は、[Co(tpy)₂]²⁺から電子を受け取ることで補償されます。[Co(tpy)₂]²⁺は電子を渡した後に再び[Co(tpy)₂]³⁺に戻り、電子メディエーターとして繰り返し機能します。

さらには〈case 2〉に示す通り、2種の金属錯体を用いる代わりに1種のdimethyl-bipyridine配位子を持つCo錯体[Co-dmbpy]を用いることで、事前に(CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂との連結処理を必要とする事なく、自己最適化により機能して、より高いCO₂還元反応速度が得られます【図4(b)】¹⁴⁾。この系では、可視光照射を開始した後に少なくとも一部の[Co-dmbpy]のdimethyl-bipyridine配位子が脱離することでCO₂還元触媒として機能することが、実験と理論計算から結論されています。

【図5】に、これらのハイブリッド光触媒によるCO₂還元反応生成物の経時変化を示します。(a)の〈case 1〉では、還元生成物としてCO、ギ酸イオン(HCOO⁻)、H₂が連続的に発生します。O₂も連続的に生成していることから、H₂Oを電子源としたCO₂還元反応の進行であることが強く示唆されます。すべての還元生成物のうちの64%がCO₂の還元生成物COとHCOO⁻です。この値は可視光応答型の光触媒の中では非常に高い値です。

さらには、(b)の〈case 2〉では、劇的に反応速度が向上し、照射56時間後まで連続的にCOが生成します。わずかにH₂が生成しますが、すべての還元反応物におけるCOの比率は98%であり、水溶液中における反応でありながら、H₂の生成を大きく抑制して非常に高いCO₂との選択反応性を示します。この



【図5】光触媒を用いたZスキーム機構による可視光CO₂還元生成物量の経時変化。可視光の波長 > 410 nm
 (a) 〈case 1〉メディエーター：[Co-tpy]、
 触媒：[Ru-dpbpy] (プレ結合)。
 (b) 〈case 2〉メディエーター：[Co-dmbpy]、
 触媒：[Co-dmbpy] (単純混合)。

場合もO₂が連続的に生成しており、H₂Oを電子源とした光触媒反応の進行が強く示唆されます。錯体の中心金属であるCo当たりの触媒回転数(Turnover Number, TON)は、CO生成(CO/Coモル比)で590、O₂生成(O₂/Co)では76であって、1を大きく上回ることから、反応が触媒的に進行している事が示唆されます。なお、[Co-dmbpy]が存在せずBiVO₄と(CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂のみを用いた場合にはH₂のみが生成し、COなどのCO₂還元生成物は検出されません。また詳細な分析と計算の結果、反応中において[Co-dmbpy]はBiVO₄と(CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂の間の連続的な電子移動を担う電子メディエーターでありながら、かつその一部は、一つのdmbpy配位子が脱離した後に(CuGa)_{0.3}Zn_{1.4}S₂から電子を受け取り、CO₂をCOに還元する助触媒としても機能していることが明らかとなりました。この(b)の方式は、特別な前処理を必要とせず、水中へ半導体微粒子と金属錯体分子を投入して分散させる単純な方式でありながら、反応中に自己最適化されることで極めて高いCO₂還元選択性と反応速度を示します。

なお、人工光合成反応においては、厳密にはH₂Oの酸化によって生成するO₂の量が還元生成物の総量の2分の1となる必要がありますが、その比が合っていない。今後、この比の矛盾が無い化学量論反応であることを証明し、さらに反応速度を向上させる予定です。

3. 電極方式によるCO₂還元

筆者らは、光電極方式や太陽電池に触媒を直結した太陽電池電解方式の研究も行っています。光電極方式では、Ru錯体ポリマー触媒でコートしたInPからなるCO₂還元を可視光エネルギーで駆動するハイブリッド光電極と、Pt担持TiO₂からなるH₂Oを酸化する光電極とを、銅線で直結した2電極方式で、以下の(1)式に示す太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率(太陽光変換効率)0.04%でのギ酸の合成に成功しました¹⁵⁾。またその後、カーボン担体上に形成したRu錯体ポリマー触媒とIrO_x触媒をそれぞれアモルファスSi-Ge積層半導体の狭バンドギャップ面と広バンドギャップ面に形成した一枚の板状電極素子、いわば「人工の葉」とも呼べそうな形態で、太陽光変換効率4.6%でのギ酸の合成を実証しました¹⁶⁾。

(【図6】の青丸)

太陽光変換効率 (%) = (反応による系の Gibbs 自由エネルギー増分 / 地表に照射される太陽光の全エネルギー) × 100 …… (1)

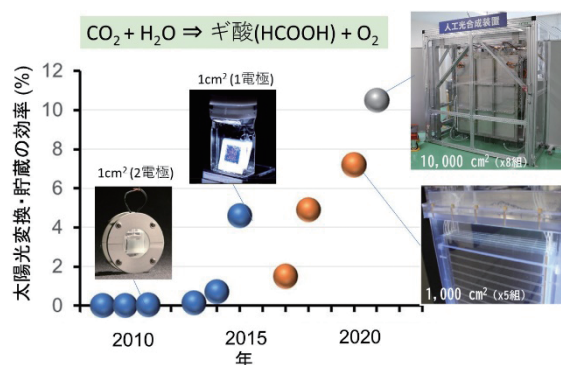
この人工の葉は、光触媒系と同様に、H₂O 酸化と CO₂ 還元を同一の溶液中において高効率に駆動する必要があるため、設計の難易度が高いものです。また高い太陽光変換効率を得るためには、CO₂ 還元と H₂O 酸化の両者の反応過電圧を、可能な限り理論下限値の近くまで低減する必要があります。この技術のメリットは大きく、この単一溶液中における低電圧駆動を可能にした人工の葉の触媒群を用いると、1 cm² サイズであった電極の大型化も可能です。CO₂ 還元 (Ru 錯体) と H₂O 酸化 (IrO_x) の電極配置を背面配置から対向配置に変更して、溶液フローや配線などを最適化した結果、溶液槽の外壁面に配した結晶シリコン太陽電池と接続した太陽電池電解の方式で、電極面積が約 1,000 cm² のセルで 7.2%、約 1 m² のセルでは 10.5% の太陽光変換効率をもってギ酸の合成を実現しました (【図 6】の黄丸と灰丸)^{17,18)}。

4. おわりに

本稿では、半導体と金属錯体の特徴を生かしたハイブリッド方式によって、CO₂ と H₂O から一酸化炭素やギ酸を合成する光触媒や光電極などを紹介しました。また筆者らは本稿に紹介した技術以外にも、2つの金属サイトを持つ 2 核金属錯体触媒による水溶液中での CO₂ 電解反応において、エチレン、エタノール、2-プロパノールの合成も報告しています。また、前述の太陽電池電解に用いた Ru 錯体触媒による 3,000 時間以上におよぶ連続的なギ酸合成を、またフタロシアンと呼ばれる分子の一部の C を N で置換した Co 錯体触媒では TON が 380 万を超える CO の合成を実現しました。これらは半導体と組み合わせることで太陽光駆動系への展開も可能です。このように、CO₂ を有用な炭素化合物に変換する人工光合成には、今後も着実な研究進展が見込まれています。

【謝辞】

ここに述べた技術の実現には、荒井健男、竹田康彦、加藤直彦とその他多くの関係者の貢献がありました。



【図 6】光電極 (青丸) と太陽電池+触媒電極方式 (黄及び灰色) による CO₂ 還元の太陽光変換効率の進展

【参考文献】

- 1) 石谷治, 野崎浩一, 石田斉, 人工光合成 光エネルギーによる物質変換の化学, 三共出版株式会社, (2015).
- 2) 森川健志, 人工光合成 一半導体と分子触媒の融合による究極のグリーントランスフォーメーション, 監修 豊田中央研究所, オーム社 (2024).
- 3) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦, 光触媒 基礎・材料開発・応用 (2005).
- 4) S. Yoshino, T. Takayama, Y. Yamaguchi, A. Iwase, A. Kudo, *Accounts of Chemical Research*, 55 (2022) 966.
- 5) T. Morikawa, S. Sato, K. Sekizawa, T. M. Suzuki, T. Arai, *Accounts of Chemical Research*, 55 (2022) 933.
- 6) J. He, C. Janáky, *ACS Energy Letters*, 5 (2020) 1996.
- 7) T. Morikawa, S. Saeki, T. Suzuki, T. Kajino, T. Motohiro, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 142111.
- 8) R. Jinnouchi, A.V. Akimov, S. Shirai, R. Asahi, O.V. Prezhdo, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 26925.
- 9) S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 5101.
- 10) K. Yamanaka, S. Sato, M. Iwaki, T. Kajino, T. Morikawa, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 18348.
- 11) T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Morikawa, M. Iwaki, S. Sato, S. Saeki, M. Inoue, T. Kajino, T. Motohiro, *Chemical Communications*, 47 (2011) 8673.
- 12) T. M. Suzuki, T. Nakamura, S. Saeki, Y. Matsuoka, H. Tanaka, K. Yano, T. Kajino, T. Morikawa, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 24584.
- 13) T. M. Suzuki, S. Yoshino, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, T. Morikawa, *Chemical Communications*, 54 (2018) 10199.
- 14) T. M. Suzuki, S. Yoshino, K. Sekizawa, Y. Yamaguchi, A. Kudo, T. Morikawa, *Applied Catalysis B: Environmental*, 316 (2022) 121600.
- 15) S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 15240.
- 16) T. Arai, S. Sato, T. Morikawa, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 1998.
- 17) N. Kato, S. Mizuno, M. Shiozawa, N. Nojiri, Y. Kawai, K. Fukumoto, T. Morikawa, Y. Takeda, *Joule*, 5 (2021) 1.
- 18) N. Kato, Y. Takeda, Y. Kawai, N. Nojiri, M. Shiozawa, S. Mizuno, K.-i. Yamanaka, T. Morikawa, T. Hamaguchi, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 16031.