



## 太陽光を使って水から水素を製造する光触媒開発

三菱ケミカル株式会社

瀬戸山 亨

### ● 太陽光照射下での半導体光触媒での直接水分解

1969年の酸化チタンを用いた光電気化学的水分解（いわゆるホンダ・フジシマ効果）の報告以来、光電極および微粒子光触媒による水分解に関する研究が盛んに行われてきた。本プロジェクトでは、両方の手法の開発を行っているが、大規模応用の観点から主に注目している微粒子光触媒の場合、20世紀末までは酸化チタンやチタン酸ストロンチウムに代表される、紫外光（波長400ナノメートル以下）に応答する光触媒しか見出されていなかった。2005年に本プロジェクトの光触媒グループのチーム・リーダーである堂免一成教授（現信州大学・東京大学）によって単一の光触媒微粒子GaN:ZnO固溶体を用いて、可視光領域（波長400～800ナノメートル）の光によって水の全分解が実現可能であることが初めて報告され、それを契機に世界中で多くの研究者、研究機関で精力的な研究が続けられている<sup>1)</sup>。

本技術は、太陽電池により得られる電力を用いて、電気分解槽で水を水素と酸素に分解するという一般的に考えられている手法ではなく、太陽光のエネルギーを吸収した光触媒材料の表面で直接水を水素と酸素に分解するという点で画期的な技術であるとともに、大量に安価な水素を製造できる可能性がある。このように太陽エネルギーを用いて水を分解して製造する水素は、二酸化炭素の生成を伴わないクリーンな水素という意味で、ここでは“ソーラー水素”という呼び方をする。

太陽エネルギー変換型微粒子水分解光触媒を実用化するためには、光触媒活性の向上及び大面积展開に向けた光触媒システムの技術開発が必要である。高効率でソーラー水素等を製造できる大面积に展開可能な光触媒システムを開発することができれば、経済性の観点からもソーラー水素等の製造がより現実的なものになることは疑いない。

ソーラー水素を製造するための「半導体光触媒」は、光照射により電子と正孔の対から成る光励起キャリアを生成する「半導体微粒子」と、半導体微粒子表面に到達した励起電子と正孔を用いて水素および酸素を生成する「助触媒」から構成されている。太陽エネルギー変換効率の向上を図るために、光触媒において「吸収波長の長波長化」と、「量子収率の向上（入射した光子がソーラー水素の生成反応に使われる効率）」を両立させる必要がある。

半導体光触媒を使う水分解は、半導体内における励起キャリア移動が関与する反応であり、結晶中の欠陥部位でのキャリアの補足や再結合、光触媒/助触媒界面の不整合等によって量子収率の低下を招きやすい。本プロジェクトでは、高い太陽エネルギー変換効率を目指して長波長吸収端を有する半導体材料の探索・高品質化、高活性助触媒の探索・対応する半導体界面設計等を様々な材料合成手法、結晶構造-光触媒活性相関に関する各種分析、反応機構解明に関するキャリア・ダイナミクス等

を通じて光触媒設計を重ねて來た。

日本のアカデミアにおける光触媒の研究は世界の最先端グループに位置する *Cutting-Edge-Science* であると言つてよいと思う。これを短期間で *Innovative Technology* に発展させるために人工光合成プロジェクトにおいては東京大学および信州大学に設置した集中研を中心に、これに参画企業が協力する形で 100 人近い研究者がこの難問に精力的に取り組んでいる。サイエンスの深化とテクノロジーの開発を同時並行で進めてきた。以下にその内容について紹介する。

- **光触媒の活性目標** : 植物の数 10 倍の効率となる太陽光の水素変換効率 10%

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階である。実用化の際に重要なポイントの一つとなる太陽エネルギーの水素への変換効率 (Solar to Hydrogen Energy Conversion Efficiency : STH) は、本プロジェクトを開始した 2012 年頃は、植物の効率 (0.2~0.3%) と同程度であった (図 1)。この変換効率を段階的に上昇させ、2021 年度のプロジェクト終了時点において植物の約 30~50 倍となる 10% にすることを目標としている<sup>2)</sup>。バイオマスを再生可能資源として用いる場合に比較すればそれだけ小面積で同様の二酸化炭素削減効果があると理解してもらえばよい。図 1 に示すように 2019 年時点で STH=7% が達成され、最終目標に向かって研究開発が続いている。

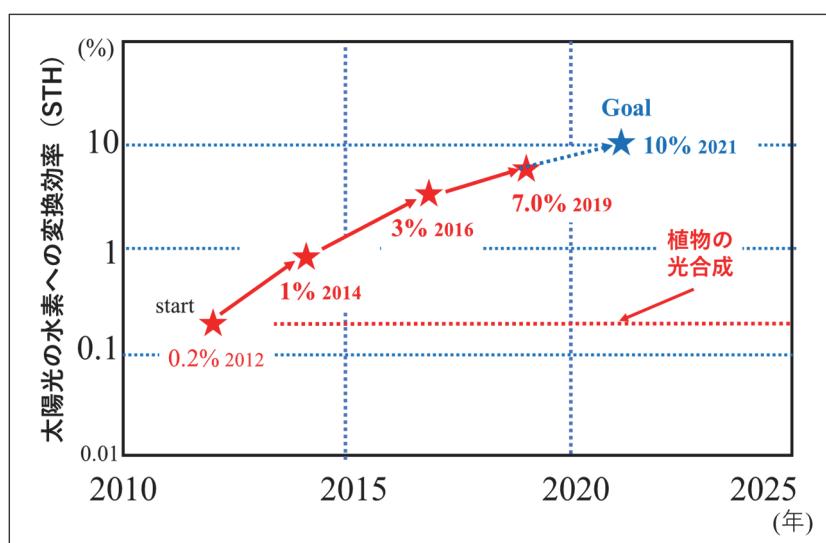


図1 可視光水分解触媒の活性向上と最終目標

- **光触媒大面積展開のための微粒子光触媒を用いた“光触媒シート”の開発**

光触媒等を大面積に展開するためのモジュールは、極力安価である必要があり、微粒子光触媒を（柔軟性のある）基板上に塗布・固定化した“光触媒シート”が有力であることは疑いない。一方、高効率の太陽エネルギー変換効率を実現するためには、光電気化学的な手法がより容易であると言つてよい。

光触媒シートの場合、一種類の光触媒上で水素と酸素が同時発生する「一段型光触媒シート」と、水素を発生する p 型半導体光触媒と酸素を発生する n 型半導体光触媒を組み合わせた「二段型光触媒シート」に大別される。一方、光電気化学システムの場合、高効率を実現するためにはいわゆるタンデム型構造が有望である。この場合、図 2(左) にあるように、酸素が発生する n 型光電極は吸収端波長以上の光が透過する透明薄膜である必要があり、透過した長波長側の光を p 型光電極で利用することになる。

一方、微粒子光触媒を用いる光触媒シートの場合は、一段型 (図 2 右) および二段型 (図 2 中) が

考えられるが、大面積に展開するのが容易な反面、高効率化することが難しい。しかしながら将来的に大規模応用を考えた場合、現時点では光触媒シートを用いる方がより実用化に近い状況にあると判断している。

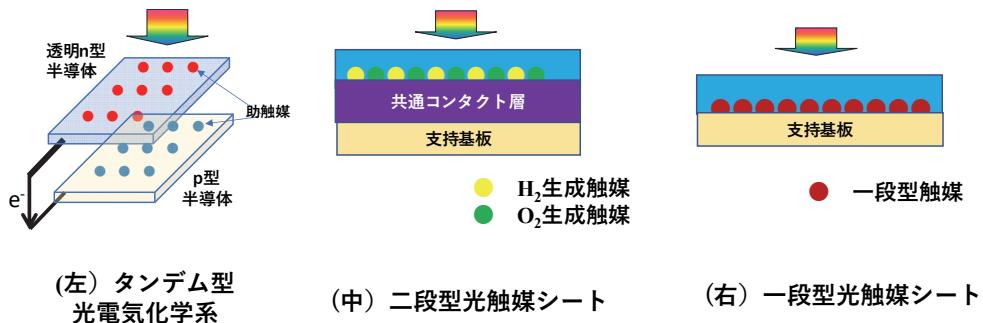


図2. 検討対象の水分解触媒システムの分類

一段型水分解光触媒を用いて、その光触媒の吸収端より短波長において一定の量子収率が得られると仮定した時の太陽エネルギー変換効率を図3に示した。実際には吸収端波長近傍の量子収率は減少するので、ある一定のSTHを得るためにには、図の値よりある程度高い量子収率が必要である。

例えば、量子収率=100%の曲線を見ると、STH=10%の破線と交差するのは約550 ナノメートルである。しかし上記の条件があるので、現実的には少なくとも吸収端波長600 ナノメートル以上の光を吸収できる半導体光触媒材料を用いる必要がある。二段型光触媒系においては、原理的には二つの光触媒が吸収した光のエネルギーの和が水を分解するエネルギーよりも大きければ作動するので、より広い範囲の太陽光を用いることが可能であるが、二つの光触媒材料の適切な組み合わせを見出すことが重要な課題である。また、水を分解するために二段型は一段型の2倍の光子数を必要とするので、同じSTHを達成するためには図3に示してある量子収率のほぼ倍の量子収率が必要となる。

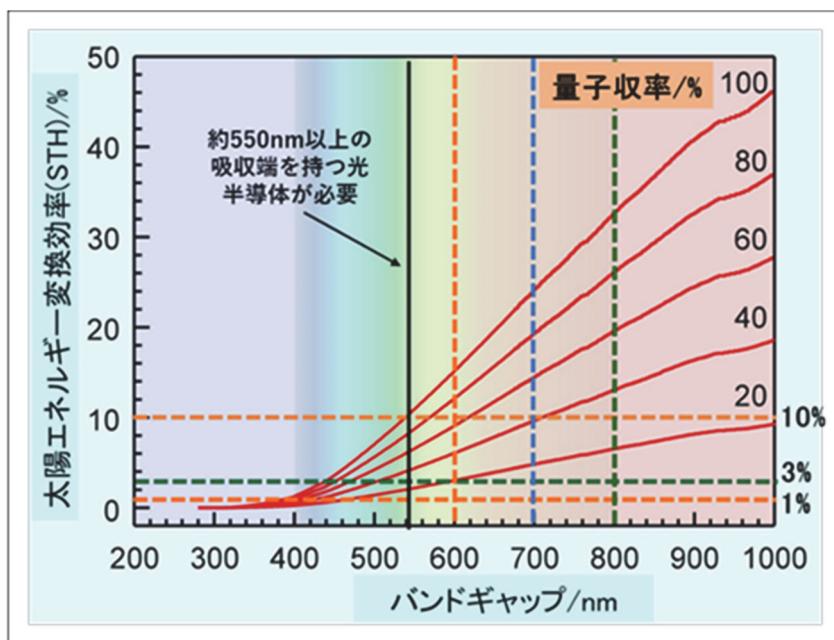


図3 光触媒における目標性能の目安

図4に、いくつかの光触媒材料の吸収端、エネルギー準位を示す。カルコゲナイト系材料は水素を発生するp型光半導体材料として比較的高性能が得られやすいが、バンドギャップの位置から一段型水分解光触媒にはならないものが多い。これに対し、酸素を発生するn型半導体材料は高機能化が相対的に難しいが、一段型水分解光触媒として機能する例が本プロジェクトでいくつか見つかってきている。以下に上記の3つの水分解システムについて順に紹介する。

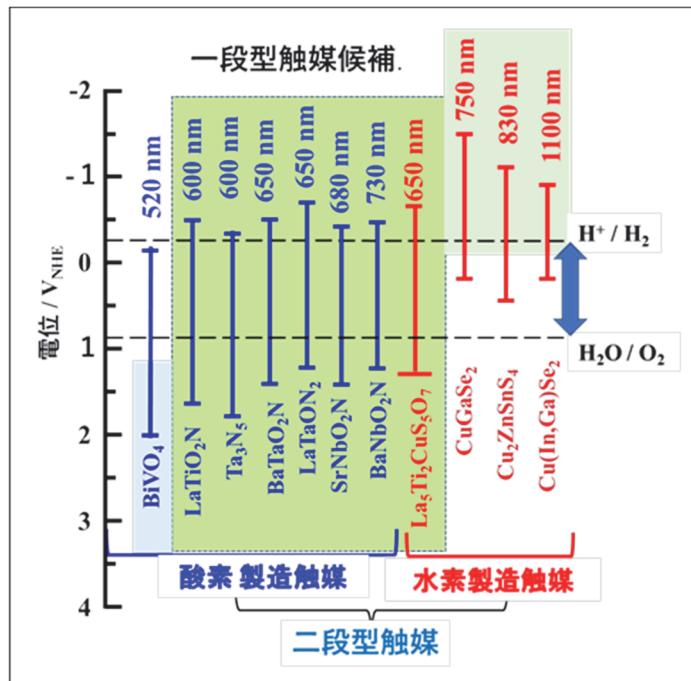


図4 太陽エネルギー変換効率 STH=10%達成可能な光触媒の基本物性

- STH=10%達成に向けてタンデム型光電気化学系システムの開発

タンデム型光電気化学系のシステムは、二種類の光電極材料を組み合わせて用いるので、バンドギャップが比較的狭い半導体材料も利用できる。二段型（タンデム型）光電気化学系においては図5に示すように、p型およびn型光電極の光电流-電位曲線（I-V曲線）の交点において水分解が起こる。

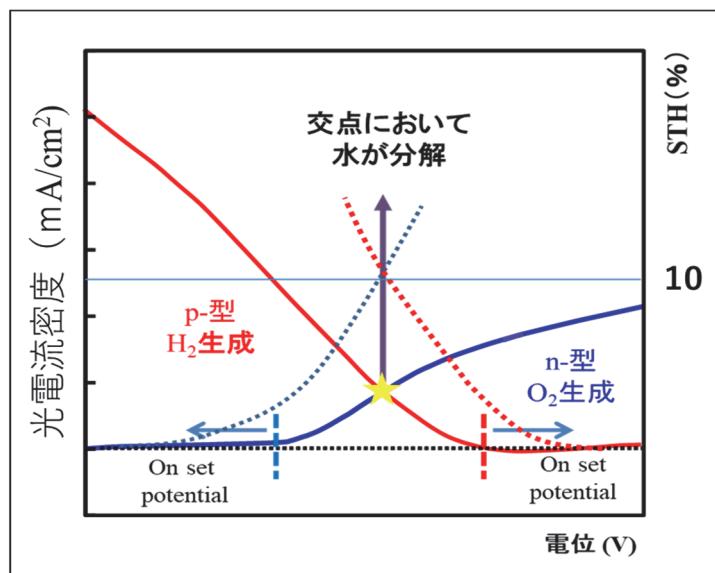


図5 タンデム型光電気化学系の光电流-電位曲線（I-V曲線）  
と太陽エネルギー変換効率 STH

したがって太陽エネルギー変換効率 STH を向上させるためにはこの交点の位置を上にあげる（大きな光電流を得る）必要がある。前述の図 2 左のシステムでは開発が高難度の酸素発生用の n 型半導体光電極を透明薄膜とし、透過した長波長側の光で水素発生用の高活性な p 型半導体光電極を励起している。STH=10% という最終性能目標達成に向けては、現時点でも最も有望な水分解システムである。

このようなシステムで STH=10% で水素および酸素を発生させるためには、両半導体光電極は、同一面積の電極を利用するとした場合、交叉電位で  $8.1\text{mA}/\text{cm}^2$  の光電流が流れる必要がある。**表 1** に開発中の半導体材料の現在までの達成性能を示す。水素発生用の p 型半導体光電極材料は  $\text{STH}>10\%$  を超える条件を達成しているものがあるが、酸素発生用の n 型半導体光電極の性能をもう少し向上させる必要がある。このような光電気化学システムは、欧米をはじめとする世界中で現在も研究が行われつつあるが、最も大きな課題は、大規模展開が非常に難しい点である。問題点の詳細な説明はここで省略するが、図 2 左のような構造を、数平方 km に展開することを考えるとその難しさは容易に想像できるであろう。

**表 1 開発中の p 型光半導体、n 型光半導体材料の現在までの達成性能**

水素製造用p型光触媒			酸素製造用n型光触媒		
種類	吸収端波長	光電流	種類	吸収端波長	光電流
カルコゲナイトA	1,100nm	<b>20mA/cm<sup>2</sup></b> (at 0.6V <sub>RHE</sub> )	窒化物X薄膜	600nm	<b>8.7mA/cm<sup>2</sup></b> (at 1.23V <sub>RHE</sub> )
カルコゲナイトB	900nm	2.9mA/cm <sup>2</sup> (at 0.6V <sub>RHE</sub> )	窒化物X透明薄膜	600nm	<b>7.4mA/cm<sup>2</sup></b> (at 1.23V <sub>RHE</sub> )
カルコゲナイトC	900nm	<b>7mA/cm<sup>2</sup></b> (at 0.6V <sub>RHE</sub> )	窒化物Xナノロッド	600nm	<b>10mA/cm<sup>2</sup></b> (at 1.23V <sub>RHE</sub> )
			酸窒化物Y粒子転写	740nm	<b>5.2mA/cm<sup>2</sup></b> (at 1.23V <sub>RHE</sub> )

### ● 量子収率=100%の微粒子光触媒の開発

本人工光合成プロジェクトにおける最終開発目標は、 $\text{STH}=10\%$  の達成であるが、微粒子光触媒をベースとしたシステムは、光電気化学系と比較すると高効率化は相対的に難しくなる。しかしながら、実用化に必須の大面積への展開能力・低価格の水素の大規模製造という点から考えると、高いポテンシャルを有している。特に一段型水分解光触媒シートは、将来的に最も有望なシステムであると考えている。この場合、水分解システムの構成をなるべく単純化することによって、 $\text{STH}=10\%$  を達成しなくとも十分に実用化レベルになりうると考えている。このような一段型水分解光触媒の開発状況を以下に概説する。

ごく最近、信州大学の光触媒開発グループにおいて、近紫外光領域に吸収端を有するチタン酸ストロンチウムを用いて水分解の量子収率がほぼ 100% という、微粒子（粒径数百ナノメートル）光触媒が開発された<sup>3)</sup>。従来、微粒子光触媒では、水分解のような大きなエネルギー蓄積型の反応で非常に高い量子収率を得ることはほぼ不可能と思われていたが、この発見により微粒子水分解光触媒の効率を実用レベルに上げることが原理的に可能であることが証明されたと言ってよく、極めて重要な進展である。

一方、より多くの太陽光を利用して太陽エネルギー変換効率 STH を上げるという観点からは、できるだけ広い領域の可視光（波長 400~800 ナノメートル程度）を十分吸収する光触媒材料の開発、即ち長波長領域に吸収端を有する光触媒材料の開発が必須である。東京大学集中研において、このような光触媒の開発を世界に先駆けて実施してきた。

一つは酸窒化物系の材料であり波長 600 ナノメートルまで、もう一つは酸硫化物系の材料であり波

長 640 ナノメートルまで吸収し、水を水素と酸素に分解できている<sup>4)</sup>。ただ、これらの光触媒の量子収率は未だ前述のチタン酸ストロンチウム光触媒ほど高くはなく、量子収率の向上が現状の最も大きな課題である。このような可視光応答型光触媒は、量子収率が向上すれば十分に実用的なレベル (STH=5~10%) に到達可能である。

二段型水分解光触媒系 (Z-スキーム型とも呼ばれる) の開発も、近年色々な研究者により行われておりいくつかの進展がみられる。これらの実用化を目指した検討に関しては次の光触媒シート・水分解パネルの項でより詳しく述べる。

### ● 大面積化の容易な微粒子光触媒の塗布・固定化による光触媒シート開発

通常の微粒子光触媒の研究は、フラスコのような容器の中で行われる。これは先に述べた光電気化学系と同様、大面積に展開するには適したシステムではない。そこで本プロジェクトではいくつかのリアクター構造が検討されている。

ここでは現在最も大面積への展開能力が高いと考えられる東京大学集中研で開発が進んでいるシステムを紹介する。これは光触媒をガラスあるいはプラスチックの薄板の上に塗布・固定化した光触媒シートをつくり、それを水分解パネルに組み込んだ構造をしている。

まず、一段型水分解光触媒シートについて述べる。図6は先に述べたチタン酸ストロンチウムをベースとした高効率光触媒をシリカの粉と混合し、ガラス板上に塗布した光触媒シートを装着した水分解パネル(25cm × 25cm)である。水の厚さは約 100 μm (0.1mm) であり、通常蒸留水を使っているが、水道水をそのまま使ってもほぼ同じ活性がある。形状は太陽電池パネルに似ているが、電流を流すための電極や導線ではなく、ガラス基板に塗布した微粒子光触媒層（厚さ数ミクロン）の上に水の薄層があるだけであり、生成した水素と酸素の混合気体はガス出口からスムースに外部に排出される。



図6 光触媒シートを装着した水分解パネル

図7はこの水分解パネルを4つ直列につないだシステムの屋外試験である。この水分解パネルの特徴の一つは、微粒子光触媒上ですべての反応が完結するため大面積のパネルを作っても効率がまったく変化しない点である。これは将来的に大規模化するときに大きなスケールアップのメリットが期待できる。現在、東京大学工学部が保有する柿岡教育・研究施設において大面積の水分解システムを準備中であり、水分解パネルの安定性、気体輸送、水素分離の効率、全体システムの安全性等に関するフィールド・テストを行う予定である。

前記の光触媒シートは、単一の微粒子水分解光触媒を用いたものであるが、本プロジェクトでは図

2中に示してあるように二種類の光触媒、つまり水素生成用と酸素生成用を用いる二段型光触媒シートも開発している。二種類の光触媒を用いて水を分解する反応系（Z-スキーム型とも呼ぶ）は、従来懸濁系でいくつかの反応系が開発されてきたが、その場合には二つの光触媒を繋ぐために金属イオンや非金属イオンからなる酸化・還元対が必要である。このような懸濁型反応系は先にも述べたように大面積への展開能力がほとんどない。本プロジェクトでは、光触媒シートを構築するために酸化・還元対の代わりに導電性材料、ここでは金や炭素薄膜上に二種類の光触媒を固定化したシステムの構築に成功している。

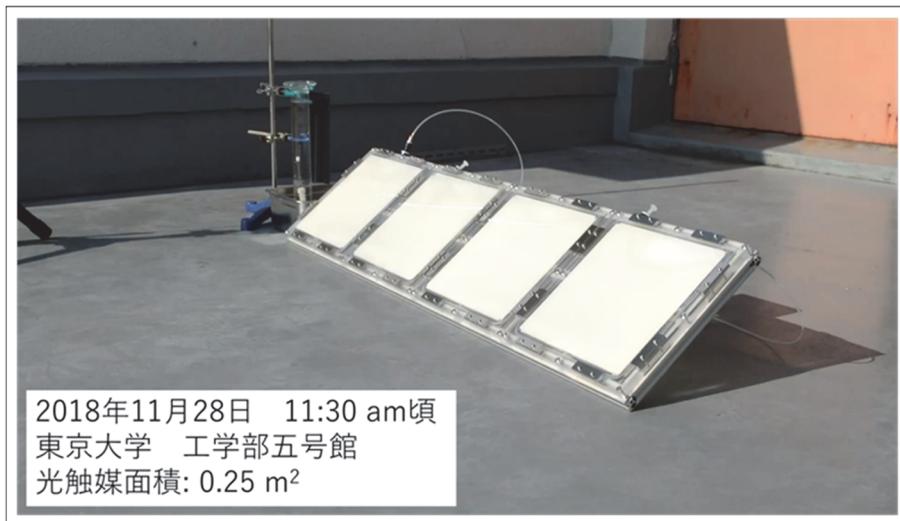


図7 4連の水分解パネルによる屋外試験

図8に示した光触媒シートの実験は、東京理科大学の工藤昭彦教授らが開発したロジウム添加チタン酸ストロンチウムとバナジン酸ビスマスをベースとした2種類の光触媒を金あるいは炭素上に固定化した光触媒シートによる水分解実験である<sup>5)</sup>。この光触媒シートは波長520ナノメートルまで利用でき、STH=1.2%で作動する。このタイプの光触媒シートは、先にも述べたが2種類の光触媒で吸収する光エネルギーの和を使って水を分解するので、かなり長波長まで吸収する光触媒材料を用いることが可能である。現在、光吸収が700ナノメートル前後まで吸収できる光触媒材料を用いた水分解光触媒シートを開発中であり、近い将来かなり高い太陽エネルギー変換効率STHを持つ二段型水分解光触媒シートの実現も期待できる。

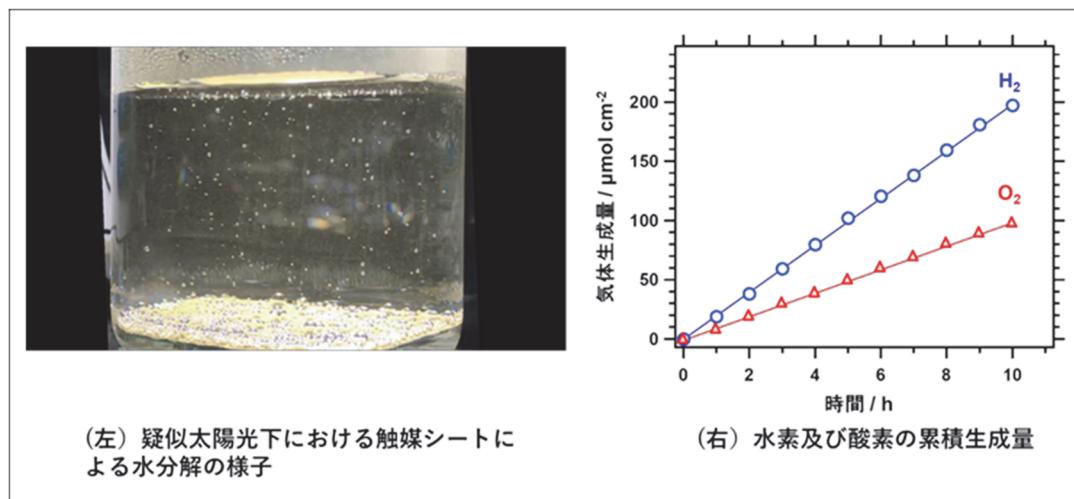


図8 二段型水分解光触媒シートによる疑似太陽光下での水の完全分解実験

図8に示す光触媒シートは水素発生用及び酸素発生用光触媒微粒子は単純混合塗布されているだけであり、2種類の光触媒はランダムに固定化されている。今後、それぞれの光触媒が独自に高性能化され、二つをつなぐ共通コンタクト層の界面設計、薄膜シート化における規則性を考慮した塗布法が採用されていけば、非常に高活性な水分解光触媒シートが実現できる可能性がある。

実際、2種類の光触媒を塗布・固定化する方法として本プロジェクト参加企業の一つであるTOTO株式会社は、スクリーン・プリント法を用いてかなり高活性の光触媒シートを作成している。このような方法がさらに進展していけば、二段型水分解光触媒シートを使った大面積のフィールド・テストが近く可能になると判断している。

## ● 光触媒シートの耐久性、それを考慮した触媒コスト

光触媒シートの光触媒層の厚さは、通常数 $\mu\text{m}$ 程度であり、その使用量は数 $\text{g}/\text{m}^2$ にしかならない。

仮に $5\text{g}/\text{m}^2$ とした場合、触媒の製造コストが10万円/kgであったとしても、触媒材料費は500円/ $\text{m}^2$ 程度にしかならない。10万円/kgの触媒製造であっても、触媒寿命が2年とした場合、触媒のランニング・コストは250円/kg・年となり、水素製造コストとしての項で述べた生成ガスの年間売上高に十分対応できるレベルである。

プロジェクト開始当初は、貴金属はなるべく使用しない、半導体材料構成元素としても高価な希少元素は使用しないという原則を掲げていたが、自動車排ガス触媒の工業化事例と同様に、使用希少元素を減らす方向で考えるだけで十分であり、問題は“目標レベルの高活性光触媒を現実に開発すること”及び“少なくとも2年程度の寿命を確保すること”に帰結できると考えている。

触媒活性の低下には様々な要因がある。代表的なものとして、助触媒の溶出や、半導体光触媒本体からの剥離、あるいは半導体光触媒自身の変質（酸化）等が挙げられる。最終的な触媒の絞り込みが出来ていない段階で、触媒劣化の抑制方法を具体的に述べることはあまり意味がないが、触媒寿命改善に取り組んだ例をここで一つ紹介したい。

一段型水分解光触媒として紹介したチタン酸ストロンチウムをベースとした材料を用いた光触媒シートでは、疑似太陽光の連続照射下において1,300時間の光触媒寿命を確認している。ここでの寿命は、初期活性の80%以上を維持できる期間として定義してあるが、これをフィールド試験の条件に換算すると約7か月程度の寿命となる。

この場合の触媒劣化の原因是、水素生成助触媒である。水素生成助触媒として、約1重量%のロジウムとクロミウムの複合酸化物を用いているが、これが時間と共に光触媒本体であるチタン酸ストロンチウムから脱落することが主な原因である。助触媒としてこの水素生成助触媒のみを用いると比較的短時間で活性が劣化する。これは励起した電子が移動すべき水素生成活性点に、酸素発生に使われるべき正孔が移動してしまい水素生成助触媒を酸化分解することが原因と考えられる。この微粒子光触媒に、さらに酸素生成助触媒として酸化コバルトを導入すると、水素生成助触媒の安定性も格段に改善され、先に述べた半年以上の寿命を達成できる。これをさらに改善するために、助触媒の脱離を抑える検討が現在行われており、この点を改善できれば目標の2年程度の寿命は達成できると考えられる。

他の光触媒の場合でも、半導体材料の劣化が原因であるよりも助触媒劣化が原因であることが多い。これら個々の要因の特定が、本プロジェクトの期間中の目標である。本質的で避けられない劣化以外は、企業における実用化に向けた開発段階で克服すればよいと考えている。

## ● 実用化開発への移行時期

8年間の人工光合成プロジェクトの開発を通して、要となる可視光水分解光触媒のパートを紹介してきた。通常であればもう少し基盤的な研究で光触媒性能の向上を待つてからプロジェクトをスタートするべきだったかもしれないが、地球規模の気候変動の問題の深刻化はプロジェクト開始時に想像した以上の状態になってきている。この状況を考えれば「やってきてよかった」というのが実感である。筆者の所属する企業でも前向きに検討したいという方向に動きつつある。

光触媒の開発についていえば、この8年間の精力的な研究によって光触媒の候補材料がある程度絞り込まれてきた。プロジェクトの数値目標の達成はもちろんだが、真に世界に展開・CO<sub>2</sub>削減に貢献でき得る安価な光触媒系、光触媒シートおよび水分解パネルが残り2年間で提案できれば、同時並行的に企業における開発検討に移行できる時期が近付いていると思う。どのような水分解システムを構築するか、という問題も今後の実用化に向けては非常にバランス感覚を要する検討内容だが、肃々と確実に進めていきたい。

### <参考文献>

- 1) K. Maeda, K. Teramura, K. Domen et al., Nature (2006) **440**, 295.
- 2) 「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発（中間評価）（2014年度～2021年度8年間）プロジェクトの概要（公開版）、5.1 事業の位置付け・必要性、研究開発マネジメント」、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）材料・ナノテクノロジー部、2019年10月2日  
<https://www.nedo.go.jp/content/100899249.pdf>
- 3) T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen et al. Nature (2020) accepted.
- 4) Z. Wang, Y. Inoue, K. Domen et al. Nature Catalysis, (2018) 1, 756.  
& Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen, Nature Materials, (2019) 18, 827.
- 5) Q. Wang, A. Kudo, K. Domen, Nature Materials, (2016) 15, 611.  
& Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen, J. Am. Chem. Soc., (2017) 139, 1675.

### ➤ 著者

① 瀬戸山亨

三菱ケミカル株式会社

Science & Innovation Center、Setoyama Laboratory 所長、エクゼクティブフェロー  
NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」プロジェクト・リーダー

② 堂免一成

信州大学 特別特任教授

東京大学 特別教授

NEDO「二酸化炭素原料化期間化学品製造プロセス技術開発」光触媒チーム・リーダー