

〈特集〉

人工光合成 (太陽光水素製造および二酸化炭素還元) の研究動向

阿部 竜¹⁾, 中田 明伸¹⁾, 富田 修¹⁾

¹⁾京都大学 大学院工学研究科
(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 E-mail: ryu-abe@scl.kyoto-u.ac.jp)

概要

化石資源に代わるクリーンエネルギーおよび化学原料の開発は、我々人類にとって喫緊かつ不可避の最重要課題と言える。この課題を解決しうる革新的な技術として、太陽光エネルギーを利用した「水からの水素製造」および「二酸化炭素の再資源化」を主とする「人工光合成」が大きな期待を集め、我が国を筆頭に世界中で盛んに研究開発が進められている。本稿では、この人工光合成技術の実用化に必須となる技術課題として、特に「可視光の利用」や「反応選択性の制御」に焦点をあて、これらを実現する戦略について最近の研究を例に概説する。

キーワード：人工光合成, 光触媒, 水素製造, 二酸化炭素還元

原稿受付 2025.1.7

EICA: 29(4) 51-55

1. 人工光合成

1.1 概要と研究の歴史

人工光合成研究が活発化する契機となったのは、主に2つの重要な科学的発見である。ひとつは1972年に本多および藤嶋らが発表した「酸化チタン半導体光電極を用いる光電気化学的な水分解」¹⁾、もうひとつは1983年にLehnらが発表した「レニウム(I)ピピリジンカルボニル錯体によるCO₂の光触媒的還元」である²⁾。世界的には1990年代に一時的に研究が停滞したが、我が国では半導体微粒子や金属錯体を光触媒として用いる水分解やCO₂還元の研究が継続された。2000年代に入ると、実現困難と考えられてきた半導体光触媒による可視光水分解が実証されるとともに、CO₂還元反応に高い量子収率を示す金属錯体光触媒などが開発された。特に近年では、エネルギー問題解決への期待から、研究開発が再び世界中で活発化し、水分解・CO₂還元のいずれの系でも、新規材料の開発や反応サイトの精密設計などによる飛躍的な進展が見られている。しかし、実用化には製造コストを考慮した太陽光エネルギー変換効率のさらなる向上が未だ必要である。

1.2 実用化に必要な太陽光エネルギー変換効率

以下に水分解による水素製造を例に、実用化に必要な値について概説する。なお「太陽光エネルギー変換効率 (以後：変換効率)」は、地表単位面積に降り注ぐ太陽光エネルギー (日本での平均：約1 kW m⁻²) のうち、生成物に蓄積される化学エネルギー (例：H₂O → H₂+1/2O₂, ΔG⁰=+237 kJ mol⁻¹) への割合

を表す。一方で「量子収率」は、各波長において「光触媒に吸収された光子」のうち「反応に寄与した光子」の割合を表す。両者の混同に注意が必要である。技術的な観点からは、既存の太陽電池と電解装置の組合せで、変換効率10%を越える水素製造は十分可能である。しかし、当然ながら製造コストを考慮する必要がある。例えば、我が国の水素基本戦略では、2030年台に水素価格を30円/Nm³程度まで低減させることが目標となっており、米国エネルギー省(DOE)も同程度の目標値を設定している。一例として、DOEの研究³⁾では、(a)単一光触媒材料を用いる系(変換効率10%)、(b)二種類の光触媒からなるZスキーム系(変換効率5%)、(c)太陽電池に類似したp-n接合型光電極パネル系(変換効率10%)において、それぞれ(a)16、(b)32、(c)104円/Nm³程度の水素製造コストが試算されている(なお当時のレート、1ドル=108円で変換した)。(c)の「光電極系」では導電性基板等のコスト高が主な原因で、目標値達成は困難であるが、簡便な光触媒系((a)および(b))では、大幅な低コスト化が可能となる。ただし、あくまでも5~10%の変換効率実現が前提となっている点が重要である。

1.3 可視光利用の必要性とその難しさ

Fig. 1には、地表における代表的な太陽光スペクトル(縦軸は光子数)と、水分解で得られる最大の変換効率を示す。紫外光領域(300~400 nm)の全光子を吸収可能な光触媒系が量子収率100%で水分解できても、最大の変換効率は約2%にとどまり、上記の目標値を超えるには至らない。しかし可視光領域の600

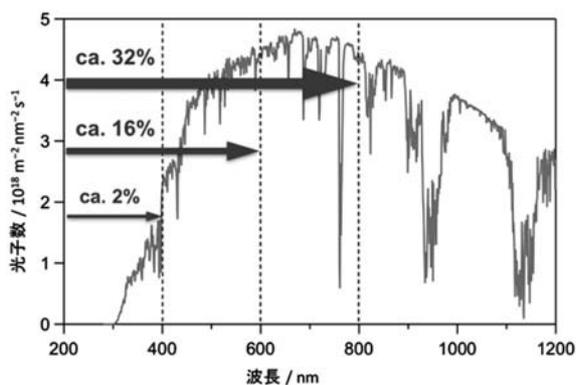


Fig. 1 A typical solar spectrum (AM 1.5 with photon numbers) and maximum solar light energy conversion efficiency for water splitting

nm まで利用波長が拡大できると、光子数の大幅な増加に伴って最大変換効率は約 16% まで向上する。仮に平均の量子収率を 30% としても、約 5% の変換効率が期待できることから、1つの目標値となる。しかし、光触媒系でこれを実現することは容易ではない。600 nm の光子は約 2.0 eV のエネルギーを有し、水分解の理論値 (1.23 eV) と過電圧を考慮しても十分な値と思えるが、なぜ難しいのか？

Fig. 2-a に示すように、半導体のバンドギャップ (BG) 以上のエネルギーを有する光子が吸収されると、伝導帯 (CB) に励起電子 (e^-)、価電子帯 (VB) に正孔 (h^+) がそれぞれ生じる (なお、分子系では LUMO と HOMO などに相当する)。水の光分解が進行するためには「CB 下端が水の還元電位よりも負」、「VB 上端が水の酸化電位よりも正」かつ「半導体が照射下において安定」の 3つが必要条件となる。金属酸化物は安定性に優れるが、一部の例外を除き酸素の 2p 軌道が VB を形成し、その上端が水の還元電位に対して約 3 V の深い位置に固定される。このため、Fig. 2-b に示すように、波長 400 nm 以上の可視光を吸収できる金属酸化物 (BG < 3.0 eV, WO_3 など) の CB 下端は水の還元電位より正となり H_2 生成能を有さない。一方で、窒化物や硫化物系では窒素または硫黄の p 軌道が VB 形成に寄与し、VB 上端が酸化物に比べて大きく負となるため、可視光吸収と H_2 生成能

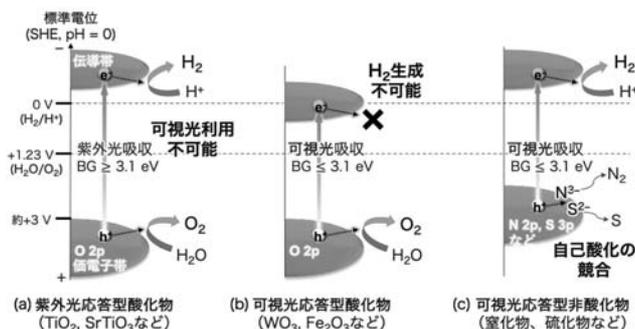


Fig. 2 Band levels of typical semiconductor photocatalysts with redox potentials of water reduction and oxidation

を兼ね備えた材料が多く存在する。しかし、生じた正孔が半導体自身を酸化して溶解や不活性化などを引き起こすため、ほとんどは安定な O_2 生成能を有さない (Fig. 2-c)。

以上のように「可視光吸収能」、「水の還元と酸化の両方が可能なバンドレベル」、「高い安定性」の 3 条件全てを満たす材料を見出すことが難しく、このことが光触媒を用いた可視光水分解の実現を困難なものとしてきた (なお、 CO_2 還元系はさらに求められる条件が厳しくなる)。

以下の項目では、水分解系および CO_2 還元系における課題解決の取り組みについて、いくつかの例を紹介する。

2. 可視光水分解のための光触媒開発

2.1 単一光触媒を用いた可視光水分解

堂免らは 1982 年に、 NiO_x 助触媒で修飾した $SrTiO_3$ 光触媒粒子を用い、紫外光照射下において水を H_2 と O_2 へと量論的に分解できることを初めて実証した。その後、長年にわたる本系に対する研究の結果、最近になって微量のアルミニウム (Al) をドープした $SrTiO_3$ が、紫外光照射下ではあるが量子収率 100% で水を分解できることが報告された⁴⁾。「半導体粒子内における電荷移動」と「粒子表面における反応制御」の 2つが最適化された結果であり、今後の可視光応答型材料への適用が期待される。

上述の通り、太陽光水素製造の実用化には可視光の利用が不可欠であることから「バンド構造制御」、「異元素ドープ」などによる、新規可視光応答型光触媒の開発が精力的に進められている。2005 年以降、堂免らは価電子帯を制御した、酸窒化物 (GaN : ZnO , $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$)、酸硫化物 ($Y_2Ti_2O_5S_2$) などを開発し、可視光水分解を実証している⁵⁾。また工藤らのグループは、 $SrTiO_3$ への金属イオンドープによる可視光応答化を広く検討しており、例えば Ir, Sb および Al を共ドープした $SrTiO_3$ が、可視光を吸収して水を分解できることを最近報告している⁶⁾。単一光触媒を用いた可視光水分解は、その本質的な困難さゆえに未だ成功例は多くはないが、後述の Z スキーム系に比べてシンプルであるがゆえに、さらなる低コスト化が期待され、学術的のみならず実用化観点からも、引き続き重要な研究課題と言えよう。

2.2 Z-スキーム型可視光水分解系

可視光の効率的利用の有効な戦略として、天然光合成の電子伝達系を模倣した、Z-スキーム型水分解系と呼ばれる反応系が開発・報告されている⁷⁾。本系は、Fig. 3 に概略を示すように、 H_2 生成用光触媒および

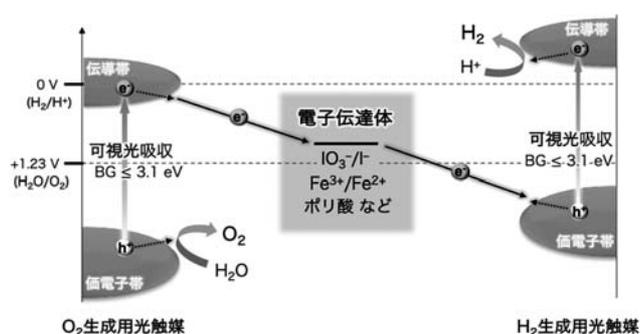


Fig. 3 Conceptual scheme of Z-scheme water splitting systems

O₂生成用光触媒と、両者間の電子伝達を担う電子伝達体（レドックス）からなる。本系では、上述の単一光触媒材料系における制約から解放され、様々な可視光応答型材料が適用可能となる。著者（阿部）らは、Cr ドープ型 SrTiO₃ を H₂生成用、WO₃ を O₂生成用光触媒として、IO₃⁻/I⁻ をレドックスとして用い、可視光水分解を 2001 年に世界で初めて実証した。その後、670 nm までの可視光吸収特性を有する BaTaO₂N を H₂生成用として用いた系をはじめとして、（酸）窒化物、硫化物、酸ハロゲン化物、色素分子など幅広い光触媒材料を適用し、Z-スキーム型水分解系の有用性、すなわちバンドギャップの小さな材料を用いた長波長利用の可能性を実証してきた⁷⁾。また工藤らは、Rh をドープした SrTiO₃ を H₂生成用、BiVO₄ を O₂生成用光触媒として、Fe³⁺/Fe²⁺ レドックスと組み合わせた可視光水分解を 2004 年に実証したことを皮切りに、独自に開発した様々な光触媒材料の適用を進めている⁸⁾。

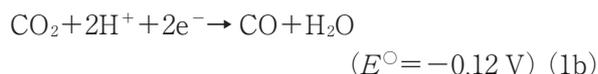
なお、Z-スキーム型水分解系の高効率化には、可視光応答型材料とともに、効率的な電子伝達を可能とするレドックス対の開発も重要となる。本系のレドックスとしては、著者（阿部）らが最初に用いた IO₃⁻/I⁻ (IO₃⁻+3H₂O+6e⁻→I⁻+6OH⁻, E⁰=+0.26 V)、工藤らが適用した Fe³⁺/Fe²⁺ (Fe³⁺+e⁻→Fe²⁺, E⁰=+0.77 V) が広く利用されてきた。しかしこれらのレドックスにはそれぞれ課題があり（詳細は著者らのレビュー⁷⁾等をご参照頂きたい）可視光水分解の高効率化に向けて、最適な特性を備えているとは言い難い。そこで著者（阿部、富田）らは、新たなレドックスとしてポリオキソメタレート（POM）材料に着目してきた^{9,10)}。POM は W などのオキソ酸が脱水縮合したアニオン性クラスターであり、骨格中のタンクグステン W^{IV}/W^V などの酸化還元が水溶液中で安定に起こる。さらに種々の遷移金属をその骨格に導入することも可能であり、構成元素の選定によって酸化還元電位などの物性を広範に制御できる物質群である。これまでに、Mn 置換型 W 系 POM ([SiW₁₁O₃₉Mn^{III/II}(H₂O)]^{5-/6-}) を用いて、POM 材料をレドックスとする Z-スキーム

型水分解を初めて実証している¹⁰⁾。最近では、この例以外にも多種の POM が本水分解系のレドックスとして適用可能であることを実証するとともに、POM の各種物性と水分解効率の関係を検証している。この知見を基に POM の物性を、それぞれの可視光応答型光触媒の組合せに最適化することで、さらなる高効率化を図っている。

3. CO₂還元のための光触媒開発

3.1 半導体光触媒による CO₂還元：反応選択性の課題

二酸化炭素（CO₂）の還元も、光触媒の動作機構自体は上述の水分解と基本的には同様である。しかし、式 1 に示すように CO₂ の還元電位は H₂ 生成と近しく、熱力学的に競合することに注意する必要がある。例えば、水中で CO₂ を一酸化炭素（CO）に還元しようとした際には、H₂ 生成の併発により CO 選択性が低下する恐れがある。



これまで、可視光水分解用に利用可能な半導体光触媒の CO₂還元への適用が試みられてきた。例えば工藤らにより、水の酸化を担う BiVO₄ と CO₂還元を担う CuGaS₂ を、電子伝達体として働く還元型酸化グラフェンで組み合わせた可視光 Z-スキーム系が報告されている¹¹⁾。しかし、本系に限らず可視光応答型半導体光触媒を用いた CO₂還元系では、その主生成物は H₂ であることが大半であり、CO₂還元を選択性向上が課題となっている。

3.2 半導体と分子からなる複合光触媒による選択的 CO₂還元

金属錯体触媒は、水や酸などのプロトン源共存下でも CO₂ に対して高い反応性を示し、熱力学的に競合する H₂ 発生を抑制した上で、高選択的に CO₂ を還元するものが見出されている。この高い選択性を活かし、金属錯体を半導体と結合した複合光触媒が開発されてきた¹²⁾。本系では半導体が水を酸化し、汲み上げた励起電子を CO₂還元選択性の高い錯体部へと供給することで、水を電子源とする CO₂還元を狙ったものである。

筆者（阿部、中田）と石谷らは、TaON などの酸窒化物半導体光アノードと、Ru(II)-Re(I) 二核錯体を修飾した分子光カソードを組み合わせた Z-スキーム型光電気化学セルを構築し、水を電子源とした

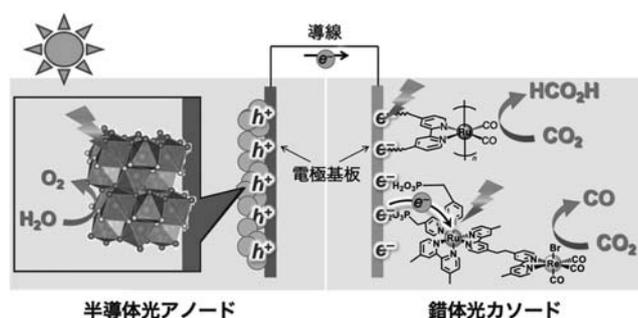


Fig. 4 Schematic illustration of a hybrid photoelectrochemical system for CO₂ reduction using water as an electron source

CO₂還元を実証した (Fig. 4)¹³⁾。その後石谷らにより、電解重合法による錯体光触媒の強固な電極表面への修飾技術開発による高性能化、および錯体触媒部の変調によるCO₂還元生成物の多様化 (CO およびギ酸) も実証されたが、その太陽光エネルギー変換効率は最大でも0.042%にとどまっており、さらなる効率向上が不可欠である¹²⁾。森川らは、太陽電池材料と錯体触媒を組み合わせた光電気化学デバイスにより太陽光エネルギー変換効率4.6%のCO₂還元を実証している¹⁴⁾が、冒頭で述べた通り経済合理性に見合ったコスト削減とさらなる効率向上が今後重要であると考えられる。

電極や導線を用いず、半導体粒子の表面に金属錯体分子を直接結合した粒子状複合光触媒も開発が進められている¹²⁾。例えば、TaONにホスホン酸アンカーを介してRu(II)-Ru(II)二核錯体を直接修飾した複合光触媒は、メタノールを電子源としたCO₂還元によるギ酸生成 ($\Delta G^\circ = +83 \text{ kJ mol}^{-1}$ の化学エネルギー獲得型反応)を進行する。前田らは、有機半導体として知られるC₃N₄を複合光触媒系に適用しており、C₃N₄とFe(I)錯体触媒からなる地球上に豊富な元素のみから構成される複合体光触媒によるCO₂還元も実証されている。

近年筆者 (中田, 阿部) らは、共役系骨格からなる有機高分子の設計柔軟性を活かし、光伝導性を有する共役系高分子に対して「位置・機能選択的に錯体触媒を導入」した複合光触媒を開発している (Fig. 5)¹⁵⁾。本共役系高分子群は、無数にある共役系モノマー分子を選択し組み上げることができるため、高分子内での

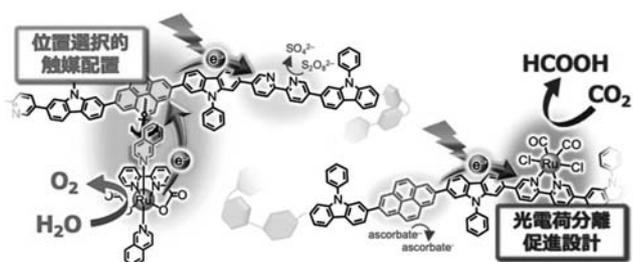


Fig. 5 Conjugated polymer/metal complex hybrid photocatalyst for CO₂ reduction

空間的な光電荷分離特性を緻密に制御することが可能であり、加えて錯体触媒の複合化部位も柔軟に設計できる。例えば、電子供与性の高いカルバゾール骨格とRu(II)錯体触媒の組み合わせによる効率的な励起電子の触媒部への移動と、それに伴う高いCO₂還元活性を報告している。さらに、水の酸化およびCO₂の還元それぞれ特化した錯体触媒を、共役系高分子の異なる狙いの位置に選択的に配置する複合体設計により、水の酸化とCO₂の還元をそれぞれ機能するバイファンクショナル光触媒特性を実証した。これらの複合光触媒系において、電極や導線に頼らない水を電子源としたCO₂還元の達成例は極めて限定されているが、本稿で紹介したような精密な複合体設計の発展により水を電子源とした高効率・高選択的なCO₂還元の実現に期待が持たれる。

4. おわりに

本稿では、光触媒を用いる人工光合成技術について概説した。これまでの精力的な材料探索によって可視光応答型材料のバリエーションは大幅に拡大し、利用可能波長は確実に長波長化しているが、実用化に向けては量子収率の更なる高効率化、それを実現するための方法論の確立が必要不可欠である。近年の計算科学や計測技術の目覚ましい発展によって、光触媒材料の物性や反応機構をより早く、正確に調べることが可能になっている。また、これまでそれぞれの研究分野で独立して研究されてきた半導体と金属錯体の複合領域も開拓されつつある。我が国が世界を先導し続けてきた人工光合成研究の叡智を結集することで、革新的かつ実用的な光触媒系が創出されることを期待し、我々も最善を尽くす所存である。

参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38 (1972)
- 2) J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel: Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re (bipy) (CO)₃X or Ru (bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 9, pp. 536-538 (1983)
- 3) B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Millere and T. F. Jaramillo: Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry, *Energy Environ. Sci.*, Vol. 6, pp. 1983-2002 (2013)
- 4) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi and K. Domen: Photocatalytic

- water splitting with a quantum efficiency of almost unity, *Nature*, Vol. 581, pp. 411–414 (2020)
- 5) Q. Wang and K. Domen: Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies, *Chemical Reviews*, Vol. 120, pp. 919–985 (2020)
 - 6) K. Kaiya, Y. Ueki, H. Kawamoto, K. Watanabe, S. Yoshino, Y. Yamaguchi and A. Kudo: Water splitting over transition metal-doped SrTiO₃ photocatalysts with response to visible light up to 660 nm, *Chemical Science*, Vol. 15, pp. 16025–16033 (2024)
 - 7) Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi D. Kong, R. Abe and J. Tang: Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems, *Chemical Reviews*, Vol. 118, No. 10, pp. 5201–5241 (2018)
 - 8) A. Kudo: Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation, *MRS BULLETIN*, Vol. 36, pp. 32–38 (2011)
 - 9) K. Tsuji, O. Tomita, M. Higashi and R. Abe: Manganese-Substituted Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-scheme Water Splitting under Visible Light, *ChemSusChem*, Vol. 9, pp. 2201–2208 (2016)
 - 10) O. Tomita, H. Naito, A. Nakada, M. Higashi and R. Abe: Mono-Transition-Metal-substituted Polyoxometalates as Shuttle Redox Mediator for Z-scheme Water Splitting under Visible Light, *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 6, pp. 664–673 (2022)
 - 11) S. Yoshino, T. Takayama, Y. Yamaguchi, A. Iwase and A. Kudo: CO₂ Reduction Using Water as an Electron Donor over Heterogeneous Photocatalysts Aiming at Artificial Photosynthesis, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 55, pp. 966–977 (2022)
 - 12) A. Nakada, H. Kumagai, M. Robert, O. Ishitani and K. Maeda: Molecule/Semiconductor Hybrid Materials for Visible-Light CO₂ Reduction: Design Principles and Interfacial Engineering, *Accounts of Materials Research*, Vol. 2, pp. 658–470 (2021)
 - 13) G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani: Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru (II)–Re (I) Complex Photocatalyst and a CoO_x/TaON Photoanode Go, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 138, pp. 14152–14158 (2016)
 - 14) T. Morikawa, S. Sato, K. Sekizawa, T. M. Suzuki and T. Arai: Solar-Driven CO₂ Reduction Using a Semiconductor/Molecule Hybrid Photosystem: From Photocatalysts to a Monolithic Artificial Leaf, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 55, pp. 933–943 (2022)
 - 15) K. Ishihara, A. Nakada, H. Suzuki, O. Tomita, S. Nozawa, A. Saeki and R. Abe: Bifunctional conjugated polymer photocatalysts for visible light water oxidation and CO₂ reduction: function- and site-selective hybridisation of Ru (ii) complex catalysts, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 12, pp. 30279–30288 (2024)