関西大学理工学会誌
理工学と技術
Vol.25(2018)

解　説

有用化成品や化学エネルギー製造のための人工光合成技術

福　　康二郎*

Artificial photosynthesis technologies for production of high-value-added chemical agents and chemical energy

Kojiro FUKU*

1．はじめに

化石資源の枯渇や地球温暖化等のエネルギー・環境問題が深刻化している中、持続可能な社会を構築するためには、再生可能エネルギーの有効利用が必要不可欠である。無尽蔵に降りそそがれている太陽光エネルギーの利用は、キーテクノロジーの一つに挙げられるが、エネルギー密度の低い太陽光を有効利用するためには、安価かつシンプルな革新的技術開発が必要となる。その有力な方法に位置付けられているのが半導体光触媒による光電気化学（光電極）システムを利用した人工光合成技術である。これは太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換・蓄積する技術であり、精力的に研究されている代表的な反応に、水（H_2O）を原料として水素（H_2）エネルギーを獲得する『ソーラーH_2製造』がある[1)-2)]。太陽光を利用してH_2Oを分解し、酸化生成物として酸素（O_2）、還元生成物としてH_2を生成する反応（式(1)+(2)）であり、2014年に閣議決定されたエネルギー基本計画の中にも『水から水素を製造する人工光合成技術』が記載されるほど注目度の高い技術である。

酸化反応：$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$　　(1)
$E(O_2/H_2O) = +1.23$ V vs RHE
還元反応：$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$　　(2)
$E(H^+/H_2) = 0$ V vs RHE
全反応：$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$　　(1)+(2)

上記のようなソーラーH_2製造技術では、還元反応で生成するH_2エネルギーの製造・回収のみに着目しているため、同時に生成するO_2のような酸化生成物の回収に対する意識は未だ低く、酸化反応の有効利用がなされていないのが現状である。しかしながら、酸化反応は全化学プロセスの3割以上を占めるともいわれており[3)]、化学薬品製造において極めて重要なプロセスである。このような化学薬品製造にも膨大な化石資源が用いられており、省エネルギー化・環境負荷・二酸化炭素（CO_2）排出の観点から課題がある。太陽光エネルギーを用いて高付加価値な酸化生成物をH_2と同時に製造・蓄積・回収できる人工光合成システムを構築できれば、上記課題の解決だけではなく、経済性の飛躍的な向上も期待できるが、このような試みはほとんどなされていない。

本稿では、太陽光のエネルギーを利用して過硫酸（$S_2O_8^{2-}$）・過ヨウ素酸塩（IO_4^-）・四価セリウムイオン（Ce^{4+}）・過酸化水素（H_2O_2）等の工業的に幅広い応用展開が期待される酸化剤を、H_2と同時に製造できる光電極システムについて解説する（図1）[4)-8)]。

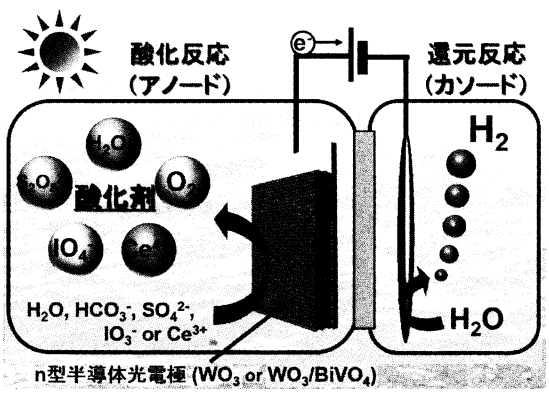


図1　高付加価値な酸化生成物をH_2と同時に製造する光電極システム

原稿受付　2018年9月21日
*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

2．半導体光電極を用いたソーラー H_2 製造の駆動原理

半導体光電極には、酸化反応に利用されるn型と還元反応に利用されるp型タイプがあるが、本稿では酸化反応の有効利用の観点から、n型半導体光電極に特化して紹介する。H_2O を分解して O_2 とプロトン（H^+）を生成する酸化反応を起こすためには、理論的には +1.23 V vs RHE（可逆水素電極基準）以上の酸化還元電位が必要である（式(1)）。同様に、H^+ を還元して H_2 を生成する還元反応は 0 V vs RHE の電位が必要となる（式(2)）。つまり、式(1)+(2)のように H_2O から H_2 と O_2 を生成するための理論電解電圧は、それぞれの酸化還元電位間の+1.23 V vs. RHEとなる。通常の水の電気分解と、n型半導体光電極を用いたソーラー H_2 製造の比較を図2に示す。従来的な水の電気分解では白金（Pt）等の金属電極が主に用いられており、この場合、理論電解電圧に加えて過電圧も必要となり、実際には +1.6 V vs RHE 以上の外部電圧の印加が必要となる（図2-A）。一方、図2-Bにはn型半導体光電極によるソーラー H_2 製造の駆動原理を示す。n型半導体は導電性基板を通じて対極（主にはPt電極）とつながっており、その間に太陽電池等の外部電源を接続して用いる。半導体は、電子（e^-）が充填されている軌道が連なった「価電子帯」、電子が充填されていない軌道が連なった「伝導帯」、電子が存在できない「禁制帯（バンドギャップ）」で主に構成される。半導体に、バンドギャップ以上のエネルギーを保有する光（太陽光など）を照射することで、価電子帯に存在する電子は伝導帯に移動（励起）し、価電子帯には正孔（h^+）と呼ばれる電子の抜け穴が発生する。正孔は価電子帯上端のエネルギー準位に応じた酸化能（電子を奪う能力）を有しており、この場合は、H_2O を酸化して O_2 を生成する式(1)の酸化反応を起こすことができる。一方、光エネルギーにより伝導帯に励起した励起電子は、伝導帯下端のエネルギー準位に応じた高い還元能（電子を渡す能力）を有している。伝導帯下端のエネルギー準位と、H^+ から H_2 を生成するために必要な酸化還元電位（0 V vs RHE）間に相当する僅かな補助電圧を外部電圧で補えれば、光照射により発生した励起電子を対極に送り込むことができ、結果として H_2 を生成することができる。つまり、従来の水の電気分解と比べると、図2-B(a)間の大幅な電解電圧の削減が期待できる魅力的なシステムであるといえる。

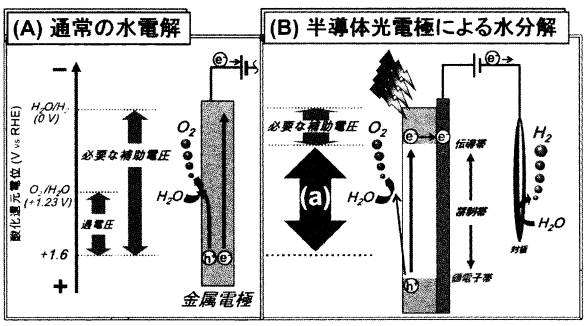


図2　水分解 H_2 製造の比較
(A) 通常の水の電気分解、(B) ソーラー H_2 製造
(a) ソーラー H_2 製造により削減される電圧

3．高性能なn型半導体光電極

太陽光エネルギーを有効に利用するために、太陽光の大部分を占める可視光線で駆動できる（価電子帯の電子を伝導帯に励起できる）n型半導体光電極が盛んに研究されており、高性能な可視光応答性n型半導体光電極として酸化タングステン（WO_3）とバナジン酸ビスマス（$BiVO_4$）が知られている。特に $BiVO_4$ 光電極は、2003年にはじめて報告された520 nmまでの幅広い領域の光を利用できるn型酸化物半導体であり、現在においても世界最高水準の性能を示す光電極の一つである[5)-10)]。近年では、WO_3 と複合化させた $WO_3/BiVO_4$ 積層光電極がソーラー H_2 製造反応において極めて高い性能を示す報告もなされている[6)-8)]（図3）。この際の WO_3 は、$BiVO_4$ 上で発生した励起電子を導電性基板へスムーズに送り込むための電子伝達剤（アンダーレイヤー）として機能するといわれており、これにより $BiVO_4$ 上での効果的な H_2O の酸化反応が達成されている。本稿では、WO_3 や $WO_3/BiVO_4$ 光電極を用いた例について紹介する。

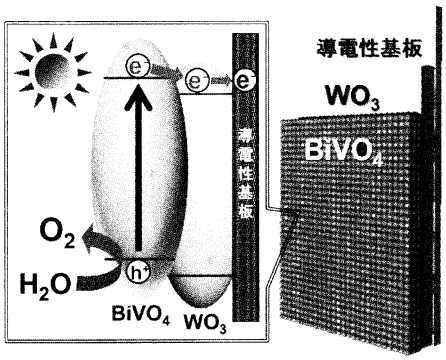


図3　$WO_3/BiVO_4$ 積層光電極

4．高付加価値な酸化生成物を H_2 と同時に製造する光電極システム[4), 6)-8), 10)]

4.1. WO_3 光電極上での $S_2O_8^{2-}$, IO_4^-, Ce^{4+} 製造[4)]

図1のように、酸化反応を行う（アノード）層と還元反応を行う（カソード）層を、イオン交換膜で隔てた二室セルを用いて、高付加価値な酸化生成物と H_2

の同時製造を試みた。WO_3光電極を用いて、硫酸(H_2SO_4)水溶液から$S_2O_8^{2-}$（式３）、ヨウ素酸塩(IO_3^-)を含む水溶液からIO_4^-（式４）、三価セリウムイオン(Ce^{3+}）を含む水溶液からCe^{4+}（式５）の製造を検討した。これらの酸化生成物は、漂白剤・洗浄剤・各種有機合成反応の酸化剤として利用されており、工業的にみても付加価値が高い。

酸化反応：$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ (3)

$E(S_2O_8^{2-}/HSO_4^-) = +2.12$ V vs RHE

$IO_3^- + H_2O \rightarrow IO_4^- + 2H^+ + 2e^-$ (4)

$E(IO_4^-/IO_3^-) = +1.65$ V vs RHE

$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ (5)

$E(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = +1.70$ V vs RHE

全反応：$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + H_2$ (2)+(3)

$IO_3^- + H_2O \rightarrow IO_4^- + H_2$ (2)+(4)

$2Ce^{3+} + 2H^+ \rightarrow 2Ce^{4+} + H_2$ (2)+(5)

二室セルにこれらの原料を含む水溶液を入れ、WO_3光電極とPt対極を導入し、疑似太陽光を照射しながら1.0 V以下のわずかな補助電圧を印加することにより、これまでにない非常に高い性能で、対応する酸化生成物が得られることを見出した（表１）。理論電解電圧（式(3)-(5)）よりもはるかに低い印加電圧(<1.0 V）でこれら酸化生成物が得られたことから、WO_3光電極上で発生した正孔により、酸化反応が進行したことを意味している。疑似太陽光照射によりWO_3上に発生した励起電子がPt対極に送り込まれることで、カソード層ではH_2の生成も同時に確認された。表１には、それぞれの酸化反応の『ファラデー効率』も示す。ファラデー効率は、系内に流れる全電流の内、対応する反応に寄与した電流の割合を示す。酸化反応の場合で言い換えると、電流に寄与した全正孔の内、目的の酸化反応に使われた正孔の割合を示す。つまり、望まない副反応の有無やその割合を、ファラデー効率から知ることができる。興味深いことに、いずれの反応においてもこれまでにない高いファラデー効率で酸化生成物が得られることがわかり、特に$S_2O_8^{2-}$製造においてはほぼ100％と極めて高い効率での酸化反応が達成された。つまり、この系では他の副反応は一切進行せず、式(3)の酸化反応のみに正孔が消費されたことを意味する。疑似太陽光の照射により、通常の電気化学反応で必要とされる理論電解電圧よりもはるかに低い補助電圧でさえも、H_2エネルギーを製造しながら高付加価値な酸化生成物の製造が実現できた。

表１　WO_3光電極上での高付加価値な酸化生成物の製造とその反応のファラデー効率

光電極	反応原料	酸化生成物	最大のファラデー効率 (%)
WO_3	H_2SO_4	$S_2O_8^{2-}$	> 99
	$NaIO_3$	IO_4^-	51
	$Ce(ClO_4)_3$	Ce^{4+}	45

4.2. $WO_3/BiVO_4$光電極上でのH_2O_2製造[6)-8)]

H_2Oを原料に使用でき、高い汎用性を有する酸化生成物の一つにH_2O_2がある。H_2O_2は、使用後の生成物がH_2OやO_2のみであり、漂白や廃水処理・半導体の洗浄・殺菌剤・消毒剤・有機合成の酸化剤などに使用される低環境負荷（クリーン）な酸化還元剤である。希薄水溶液は、傷の殺菌消毒薬で知られるオキシドールとして我々の身近な環境でも汎用的に使用されている。最近では、酸化還元剤である特徴を活かし、燃料電池用エネルギー源としての利用も注目されるなど、幅広い応用展開が期待できる。H_2O_2の工業的な製造方法には、アントラキノン法（図４）が広く用いられているが、この方法は「多段プロセス」、「有害な有機溶媒が多量に必要」、「再生プロセスに多量のH_2が必要」であるなど多くの問題点が提起されており、クリーンな一段階合成手法の開発が求められている。その有力な方法の一つとして注目されているのが光電極反応である。しかしながら、従来の光電気化学的なH_2O_2製造のほとんどは、O_2を原料に使用したカソード層中での還元反応(式(6))によるものがほとんどであり、H_2Oを原料にした酸化反応（式(7)）による製造例は皆無であった。

これらの背景を踏まえ、H_2Oを原料とした酸化的

還元反応による合成：

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (6)

$E(O_2/H_2O_2) = +0.68$ V vs RHE

酸化反応による合成：

$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ (7)

$E(H_2O_2/H_2O) = +1.77$ V vs RHE

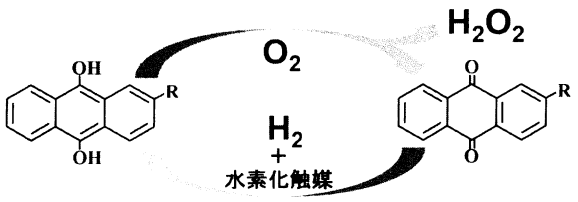


図４　工業的なH_2O_2製造（アントラキノン法）

なH_2O_2製造を行うことで、H_2とH_2O_2を同時に製造・蓄積できる新規光電極システムの設計に着目した。電解質を兼ねた原料として炭酸水素塩（HCO_3^-）、光電極には$WO_3/BiVO_4$を用いることで、疑似太陽光照射下、1.0 V以下の極めて低い印加電圧においても、アノード層中でのH_2Oからの酸化的なH_2O_2製造が可能になることを見出した（図5）。この系でも、カソード層内ではファラデー効率ほぼ100%でH_2の生成が確認され、H_2とH_2O_2を同時に製造・蓄積できる新規光電極システムが達成された。また、アノード層中でのH_2O_2生成・蓄積量は、HCO_3^-濃度の増加に従い著しく増加することも明らかとなった（図5-(A)）。これらの結果は、本系での酸化的なH_2O_2生成がHCO_3^-を介して行われていることを示唆している。$WO_3/BiVO_4$光電極上で生成した正孔によりHCO_3^-が酸化されることでHCO_4^-のような酸化剤が生成され、これがH_2Oを酸化することによりH_2O_2が生成されるメカニズムを考えている。実際にHCO_4^-は、H_2OからH_2O_2を生成するための十分なポテンシャルを有しているといった報告もある。本系では、2.0 Mの高濃度HCO_3^-水溶液中において、ファラデー効率は最大54%、蓄積量は“mM”オーダーに達した。更に、太陽光エネルギーをH_2とH_2O_2として化学エネルギーに変換・蓄積する効率を示す『太陽光エネルギー変換効率』は、最大2.2%に達した。これらはいずれも、H_2とH_2O_2を同時に製造・蓄積する光電極システムとして、世界最高値を達成している。

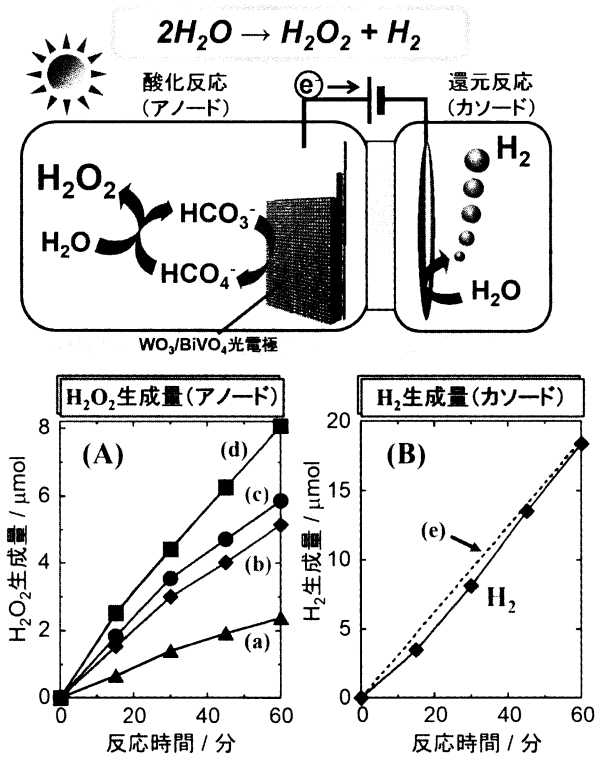


図5　HCO_3^-を含む水溶液中で$WO_3/BiVO_4$光電極を用いた際のH_2OからのH_2とH_2O_2の同時製造
(A) アノード層中のH_2O_2生成量（HCO_3^-濃度：(a) 0.1 M, (b) 0.5 M, (c) 1.0 M, (d) 2.0 M
(B) カソード層中のH_2生成量（HCO_3^-濃度：0.5 M, (e) ファラデー効率100%での理論生成量）

4．おわりに

太陽光エネルギーの有効利用技術の一つとして、最近の人工光合成技術について紹介した。人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーとして変換・蓄積できる技術であることから、世界中で精力的に研究がなされており、その性能も飛躍的に向上してきている。本稿で紹介した酸化反応の有効利用技術を組み込めれば、エネルギー・環境問題への寄与だけでなく、経済的にみても魅力的なキーテクノロジーになり得る。人工光合成技術を駆使して製造されたクリーンエネルギーや化成品が、我々の生活の基盤として利用されるような社会を夢見て、日々研究を行っている。

参考文献

1）A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972)
2）A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253-278 (2009)
3）Y. Kon, S. Tanaka amd K. Sato, *Synthesiology*, 8, 16-28 (2015)
4）K. Fuku, N. Wang, Y. Miseki, T. Funaki and K. Sayama, *ChemSusChem*, 8, 1593-1600 (2015)
5）K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji and K. Sayama, *Chemistry Select*, 1, 5721-5726 (2016)
6）K. Fuku and K. Sayama, *Chem. Commun.*, 52, 5406-5409 (2016)
7）K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Funaki, T. Gunji and K. Sayama, *Chem. Asian J.*, 12, 1111-1119 (2017)
8）K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji and K. Sayama, *RSC Adv.*, 7, 47619-47623 (2017)
9）K. Sayama, A. Nomura, Z. Zou, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2908-2909 (2003)
10）プレス発表（産業技術総合研究所）、「光電極を用いた酸化剤と水素の効率的な製造方法を開発」、(2015.3.6)