環境・エネルギー課題を解決する人工光合成技術

Artificial Photosynthesis Technology for Solving Environmental and Energy Issues

● 今中佳彦　● 眞鍋敏夫　● 穴澤俊久　● 天田英之

あらまし

持続可能な地球環境社会を構築していくためには，二酸化炭素などの温室効果ガスの低減が急務であり，化石燃料に頼らない貯蔵可能でクリーンなエネルギーの創製が望まれている。人工光合成は太陽光と水と二酸化炭素を用い，光が反応に関与する明反応と関与しない暗反応を組み合わせて，酸素，水素および有機物などのエネルギーを人工的に生成する技術である。本技術は近年，環境とエネルギーの両課題を同時に解決する技術として注目を浴びている。富士通では，持続可能な社会を実現するための環境・エネルギーに関する基盤技術の一つとして，本技術の研究開発を進めている。

本稿では，太陽光と光励起半導体材料から生成される電子を二酸化炭素と水分子に化学反応させて，貯蔵可能なエネルギーを創製する高効率な人工光合成システムの開発に向け，現在取り組んでいる明反応と暗反応に適用する材料やデバイスの基礎的研究について紹介する。

Abstract

To create a sustainable society that is friendly to the global environment for the future, decreasing the amount of greenhouse gases such as CO_2 is an urgent matter, and also producing storable clean energy that does not depend on fossil fuels is demanded. Artificial photosynthesis consisting of a light reaction dependent on a light source and dark reaction not related to it is technology with which oxygen, hydrogen and organic products are produced artificially by using solar energy, water and CO_2. Recently, this has come to be regarded as an important technology for solving both the environmental and energy issues we face, as described above. Fujitsu has researched this technology as one of the important basic technologies relating to energy and the environment in order to achieve a sustainable human-centric society for the future. This paper introduces basic research regarding materials and devices applied to the light reaction and dark reaction that we are currently investigating in order to develop a highly efficient artificial photosynthesis system producing storable energy by using CO_2, water molecules and electrons generated from a photocatalyst irradiated with solar light.

ま え が き

地球温暖化，資源枯渇，原子力発電所の事故による放射能汚染などの問題により，将来の持続可能な社会の実現に向け，二酸化炭素などの温室効果ガスを削減しながら，持続的かつ貯蔵可能な次世代のエネルギー創製技術の開発が望まれている。また，エネルギー源として水素，メタノールなどを用いた水素社会・メタノール経済社会の実現も期待されている。地球環境への負荷が小さな手法で貯蔵・備蓄可能なエネルギーを人工的に創製していくことは，ICTを利活用したグリーンなスマートシティを構築していく上で重要である。更に，震災などの自然災害によって社会インフラが機能不全に陥った場合にも有益である。

自然界では，植物が太陽光と水と二酸化炭素からでんぷんなどの有機物を合成し，細胞内に貯蔵し，成長のためのエネルギーとして適宜消費することはよく知られている。この植物の光合成は，上記の要件を満たす理想的なエネルギー創製技術と言える。この機能を人工的に再現し，植物以上に効率を高め，世の中の様々な社会インフラに組み込んでいくことができれば，現代社会が抱えている環境・エネルギー問題を解決できる。

本稿では，環境・エネルギーに関する技術開発として富士通が取り組んでいる人工光合成技術について，その概要と基礎となる材料研究について紹介する。

人工光合成技術

光励起半導体に太陽光を照射することで，水と二酸化炭素から，貯蔵可能なエネルギー（水素，メタノール，メタンなど）を創製する技術は人工光合成とも呼ばれ，環境・エネルギー問題を解決する有力な技術として注目されている。(1)

人工光合成システムの概略を**図-1**に示す。光励起半導体を付与したアノード（陽電極）と，反応生成物を形成するカソード（陰電極）のそれぞれが二酸化炭素ガスを含む水で満たされた水槽中に設置されており，アノードの光励起半導体に光を

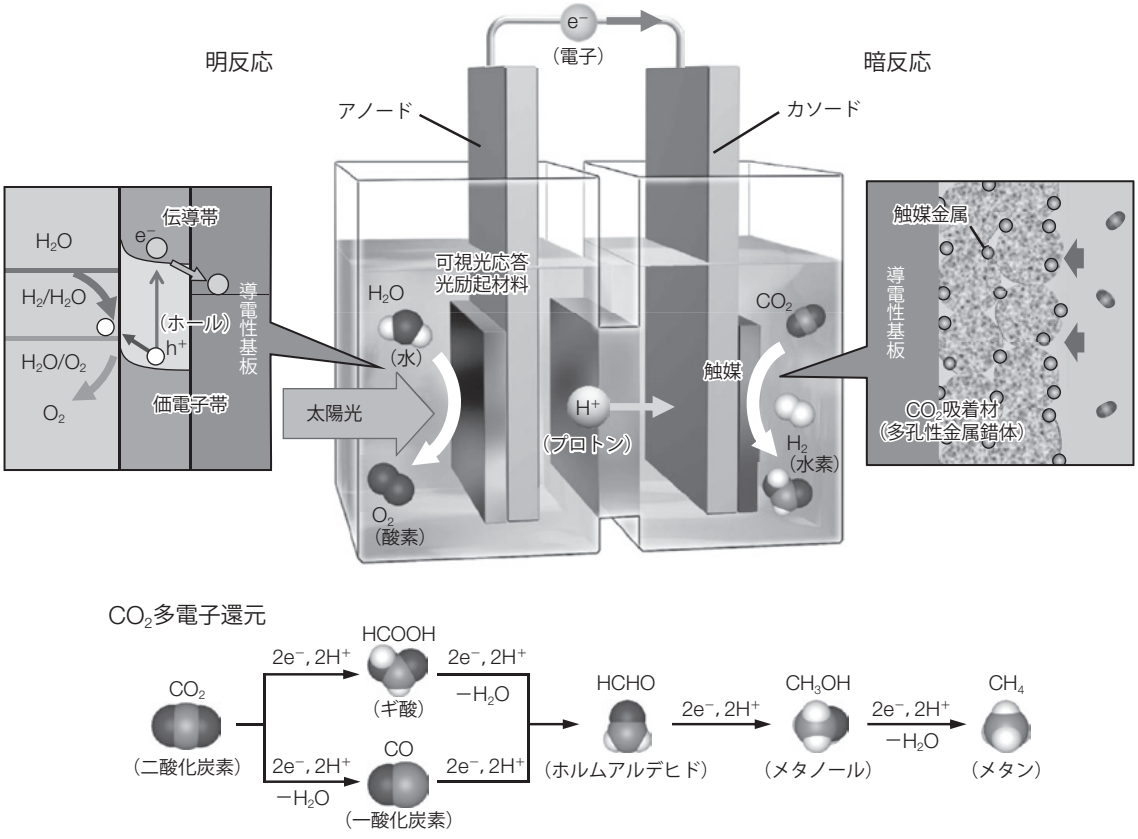


図-1　人工光合成システムの概念

照射することで，光のエネルギーで材料中にエネルギーの高い電子が発生し，同時に酸化力のあるホールが生成する。材料の中に存在する最外殻電子軌道で構成された伝導帯と，その内側の軌道の価電子帯とのエネルギー差（バンドギャップ）以上のエネルギーが供給されたとき，電子が伝導帯に励起され，価電子帯にホールが生成する。生成したホールはアノードで水と反応し，酸素を生成する。光のエネルギーで生成した電子は，導線を介してカソードに伝達される。カソードでは，プロトン（H^+），電子，二酸化炭素が反応することで，水素やメタノール，メタンなどの有機物を生成する。なお,アノードで酸素を生成するためには,水の酸化/還元平衡電位より酸化力の高いホールを材料中に生成する必要があり，カソードで水素やメタノール，メタンなどを生成するためには，二酸化炭素の酸化/還元電位より還元力の高いエネルギーの電子を供給することが重要である。

人工光合成の反応は，以上のようにアノード側の光を介した明反応と，カソード側の光が関与しない暗反応の二つを組み合わせたものである。次章以降に，これら二つの反応の研究内容について詳述する。

明反応の技術開発

太陽光スペクトルの波長分布を**図-2**に示す。太陽光は，連続的に波長の異なる光で構成されている。これまで，光励起半導体として幅広く使用されている酸化チタン（TiO_2）などの材料はバンドギャップが大きい。このため，電子を励起させるには，エネルギーが高い短波長の光（紫外光など）の照射が必要であり，太陽光エネルギーの一部（約5%）を利用しているにすぎなかった。[2] 太陽光エネルギーの利用可能な領域をより長波長側に広げるためには，明反応部にバンドギャップの小さい光励起半導体を適用することが望ましい。加えて，人工光合成の反応進行に必要なホールや電子を供給するためには，材料中のバンドギャップを構成する価電子帯の最大エネルギー準位（VBM）と伝導帯の最低エネルギー準位（CBM）が，酸素生成の平衡電位と水素生成および二酸化炭素還元の平衡電位を包含・カバーすることが必要である。以上の二つの要件を同時に満たす材料は存在しないため，近年，可視光領域の光でも人工光合成反応が進行する材料の研究開発が活発に行われている。[3]

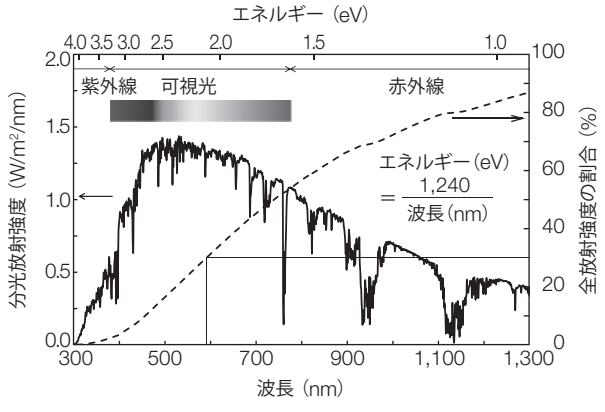


図-2　太陽光スペクトルの波長分布

明反応での反応効率を高めるためには，アノードに前述の要件を満たす光励起半導体を用いる。その上で，太陽光や水との反応を高めるため，大きな接触表面積を有するナノ構造を形成する。更に，光励起電子を効率良く導電性基板に輸送させるために，電子伝導性に優れた膜・界面構造を電極上に形成することが求められる。しかし従来法では，これらの要求を同時に満たすことは困難であった。富士通では，実装用電子セラミックスの成膜技術として開発した独自技術（NPD：ナノパーティクルデポジション）[4] を駆使することで，狭バンドギャップの光励起半導体から成るナノ粒子構造体を導電性基板上に高い密着性で形成することに成功した。**図-3**に示すように，この方法により可視光応答の光励起半導体（今回はGaN-ZnO系固溶体を使用）の微粒子をガスと混合し，プロセス中に微粒子に歪みを加え，破砕することでナノ化した結晶粒子をノズルから基板に吹きつけて光励起材料の膜を導電性基板上に形成した。

図-4は，導電性のアノード基板上に光励起材料で形成した膜の断面構造（電子顕微鏡写真）である。ナノ粒子が層状に堆積された微細構造が観察される。膜の最表面付近における結晶の原子列にはずれが生じており，結晶内で原子間距離のばらつきが見られる。本手法では，NPDプロセスにおいて結晶に歪みを導入し，原子列に乱れを生じさせることで電子軌道幅に広がりを作り，バンドギャップの小さい光励起材料の膜が形成できることを明

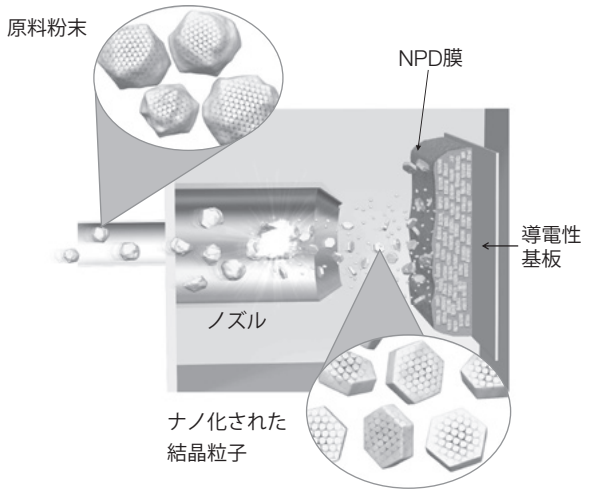


図-3　NPDによる光励起半導体膜の成膜の概念

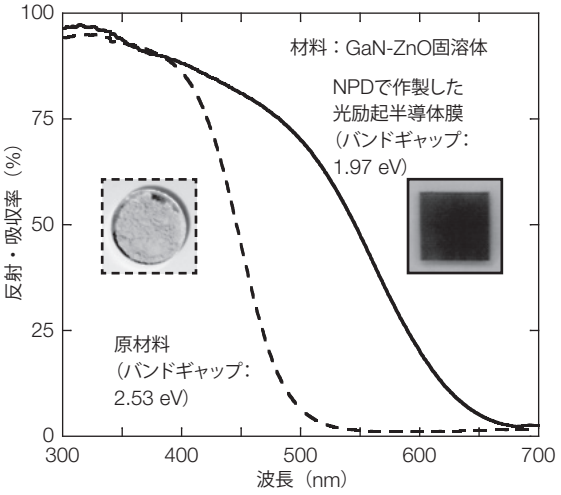


図-5　明反応に適用する光励起半導体材料（開発品）の反射・吸収特性

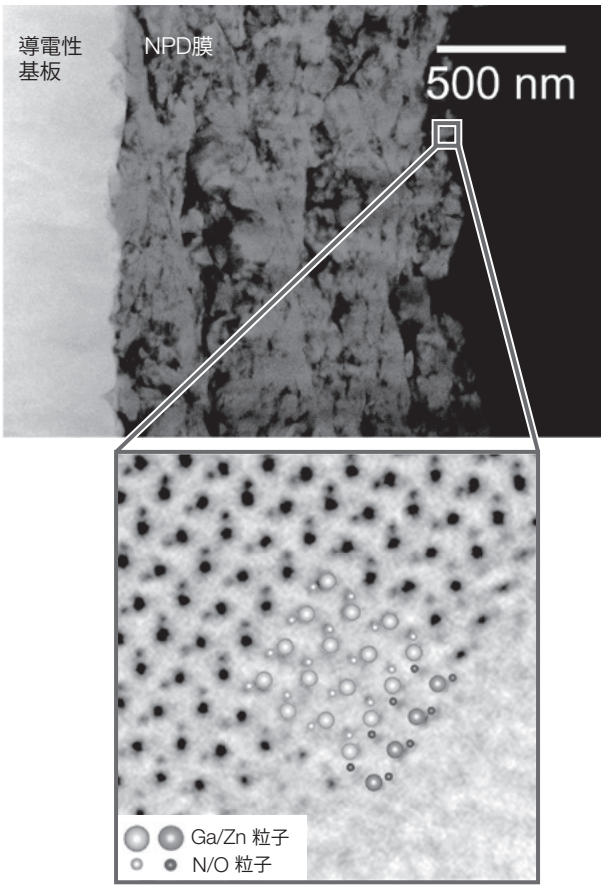
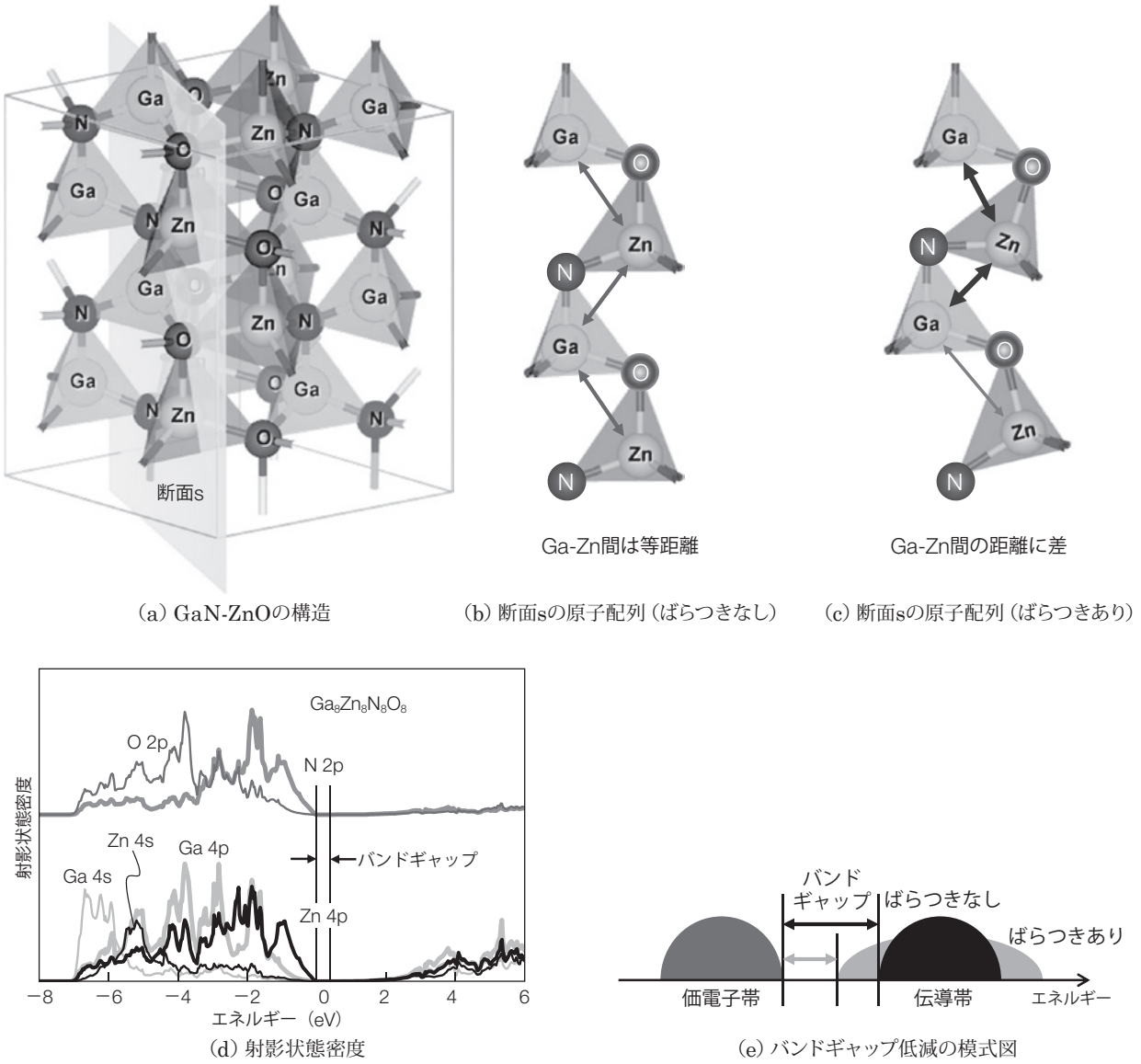


図-4　光励起半導体膜の原子構造
【電子顕微鏡観察：東京大学幾原研究室】

らかにした（メカニズムの詳細は後述）。**図-5**の例では，バンドギャップが2.53 eVの原材料を用い，NPD法を適用することでバンドギャップを2.0 eV以下に低下させることに成功した。その結果，本手法によるGaN-ZnO膜を用いることで適用波長範囲を25%以上拡大できることを見出した。[5]

本来，物質に固有の値であるバンドギャップが成膜することにより小さくなる現象を明らかにするため，高輝度放射光施設SPring-8のX線回折（XRD），広域X線吸収微細構造（EXAFS），および硬X線光電子分光（HAXPES）を用いて，NPD膜と原料粉体の物性を詳細に分析した。これらの分析の結果，NPD法で作成した膜では，結晶構造については原料とほぼ同様であるが，結晶を構成する金属原子（GaとZn）同士の距離にばらつきが生じていることが分かった。一方，金属原子（GaまたはZn）と非金属原子（NまたはO）の間の距離には変化は見られない。

結晶構造中での金属原子同士の距離のばらつきとバンドギャップ低下との因果関係を検証するため，擬ポテンシャルを用いた密度汎関数理論（DFT）による第一原理電子状態のシミュレーションを行った。GaN-ZnOは菱形柱のウルツ鉱型結晶構造で，金属原子と非金属原子は交互に結合し，金属原子は周囲4方向の非金属原子が構成する四面体の中心付近に位置する。金属サイトと非金属サイトでは，それぞれGaおよびZn，ならびにNおよびOがランダムに配置している｛**図-6**（a）｝。[6] 結晶構造において，各原子は図-6（b）のようにジグザグに結合している。四面体の中心原子と頂点の各原子との結合の角度は原料では全て110度程度で



（a）GaN-ZnOの構造　（b）断面sの原子配列（ばらつきなし）　（c）断面sの原子配列（ばらつきあり）

（d）射影状態密度　（e）バンドギャップ低減の模式図

図-6　DFTシミュレーション

あり，膜の内部では，図-6（c）に示すように直接結合している金属原子と非金属原子との距離が保たれたまま金属原子間の距離にばらつきが生じる。金属原子と非金属原子の間の結合距離を維持したまま原子の位置をずらして金属原子間距離にばらつきを与えたモデルでは，電子軌道幅が広がりバンドギャップが狭くなるという結果が得られた。GaN-ZnOを構成する軌道ごとの状態密度曲線の一例を図-6（d）に示す。

金属酸化物や窒化物においては，金属と酸素あるいは窒素との結合により価電子帯と伝導帯が生じ，その間にはバンドギャップが発生する。NPD法で作成した膜では，金属原子間距離のばらつきにより，金属原子間の相互作用の大きさが部分的に変化する。この金属原子間の相互作用が価電子帯と伝導帯付近のそれぞれのバンド幅を広げるため，膜のバンドギャップが狭くなるものと考えられる｛図-6（e）｝。[7]

暗反応の技術開発

暗反応側では，明反応で形成した電子とプロトンを用いて，カソード上でエネルギー生成物（メタノール，メタンなど）を創製する。プロトンが直接還元されると水素ガスが得られ，植物の光合成に倣い二酸化炭素を供給し，より高次の生成反応をさせた場合，貯蔵性の高い有機化合物を生成

できる。二酸化炭素は電子とプロトンを2個ずつ受け取って段階的に還元され，順にギ酸または一酸化炭素，ホルムアルデヒド，メタノール，メタンといった有機化合物が得られる（図-1）。この暗反応において，二酸化炭素の多電子還元を効果的に進行させるためのカソード材料の開発を行っている。

二酸化炭素の還元において，従来ギ酸や一酸化炭素以外の物質を選択的に生成させることが困難であった。これは，金属などの触媒を用いる場合，その表面に二酸化炭素を吸着・保持できず，多電子還元を十分に進行させることが難しいためである。筆者らは，吸着材を用いて二酸化炭素を吸着，保持し，多電子還元に適した反応の場を構築する方法を試みている（**図-7**）。

カソードで多電子還元反応を効率良く行うために，暗反応材料には次の四つの要件が求められる。

（1）二酸化炭素吸着量と選択性
（2）触媒活性点の形成（細孔内部・近傍部）
（3）高電気伝導性
（4）高プロトン伝導性

二酸化炭素の吸着には，多孔性材料が最適であり，ほかの機能を付与することを考慮して多孔性金属錯体を用いて開発を進めている。多孔性金属錯体は，MOF（Metal Organic Framework）またはPCP（Porous Coordination Polymer）とも呼ばれ，近年注目されている。触媒活性を付与するには，吸着材粉末表面に金属微粒子を担持させるほか，錯体自体に含まれる金属における配位不飽和なサイト（オープンメタルサイト）を利用する方法がある。配位子に2，5−ジヒドロキシテレフタル酸を用いた錯体M_2(dobdc)[8]は，二酸化炭素を大量かつ選択的に吸着するオープンメタルサイトを有するが，絶縁体であることが問題である。

筆者らの人工光合成システムでは，電子は電極から供給される。吸着材の細孔内で還元反応を進めるためには，材料内部の電子伝導性を高める必要がある。現在，錯体にカーボンナノチューブを複合化させ，電子伝導性を高めることを試みている。これまでに，M_2(dobdc）と同様に表面をカルボキシル基で修飾したカーボンナノチューブを水熱合成時に添加すると，得られた複合体において電子伝導率を増大できることが確認できた。

プロトン伝導性については，全体システムと併せて開発を行っている。現システムでは，カソードは電解液に浸漬されているため，プロトンは流れやすいが，錯体の電極への固定や溶出した生成物の回収などが技術的に難しい。このため，電解液を用いないシステムの開発も進めており，細孔内へのプロトン伝導パスを形成する方法や，カソード材料を電解液に浸漬しない非水系のセルなどの開発も行っている。

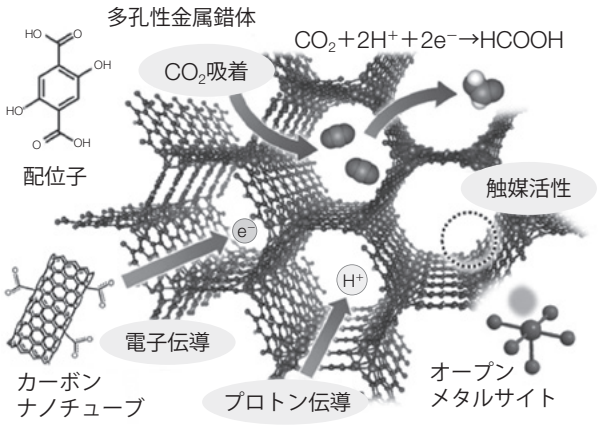


図-7　カソード材料開発の概念

今後の展望

本稿では，人工光合成技術に関する材料にフォーカスし，その研究内容について紹介した。今後，本研究の環境・エネルギー技術に適用していくためには，工業的に適用可能な反応システムを構築していくことが重要である。筆者らは，材料中の電子，原子レベルの制御，電極膜構造のナノレベルの制御に加えて，ミクロ・マクロレベルの反応電極の構造を系統的にコントロールすることで反応システムを高度化し，微視的レベルから巨視的レベルへと連続的スケールで反応系全体の効率を高めていきたいと考えている。

高性能化を実現する上で最もキーとなる材料開発については，スーパーコンピュータなどを駆使した計算結果を適用しながら今後も引き続き研究を進め，新材料の創製，材料構造の改良，反応特性および機能の向上に努めていく。

む　す　び

人工光合成技術は，地球温暖化と化石エネルギー枯渇の問題を解決するための技術である。この技

術を用いることで，震災などの自然災害で系統電力網が適用できない非常事態においても，安心してエネルギーが確保できる社会を実現することが可能となる。

今後開発する実用化技術と併せて，再生可能エネルギーによる持続可能社会の実現に貢献していくとともに，富士通は引き続き，環境・エネルギーに関する基盤技術を開発していく。

参考文献

(1) S. S. Mao et al.:Catalysing artificial photosynthesis. Nature Photon., Vol.7, p.944-946 (December 2013).
(2) A. Fujishima et al.: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, Vol.238, p.37-38 (July, 7 1972).
(3) T. Hisatomi et al.:Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. Chem. Soc. Rev., Vol.43, p.7520-7535(2014).
(4) Y. Imanaka et al.: Nanoparticulated dense and stress-free ceramic thick film for material integration. Adv. Eng. Mater., Vol.15, p.1129-1135 (2013).
(5) 富士通研究所：人工光合成における太陽光のエネルギー変換反応を高効率化する新しい材料技術を開発. http://pr.fujitsu.com/jp/news/2016/11/7-1.html
(6) K. Momma et al.:VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr., Vol.44, p.1272-1276 (2011).
(7) Y. Imanaka et al. : An artificial photosynthesis anode electrode composed of a nanoparticulate photocatalyst film in a visible light responsive GaN-ZnO solid solution system. Sci. Rep. 6, 35593; doi: 10.1038/srep35593 (2016).
(8) O. M. Yaghi et al.:Rod Packings and Metal - Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. J. Am. Chem. Soc., Vol.127, p.1504-1518 (2005).

著者紹介

今中佳彦（いまなか　よしひこ）
デバイス＆マテリアル研究所
デバイスイノベーションプロジェクト
人工光合成・エネルギー創製技術の研究開発に従事。

眞鍋敏夫（まなべ　としお）
デバイス＆マテリアル研究所
デバイスイノベーションプロジェクト
人工光合成反応評価システムおよび暗反応の技術開発に従事。

穴澤俊久（あなざわ　としひさ）
デバイス＆マテリアル研究所
デバイスイノベーションプロジェクト
材料分析・シミュレーション技術および人工光合成反応システムの開発に従事。

天田英之（あまだ　ひでゆき）
デバイス＆マテリアル研究所
デバイスイノベーションプロジェクト
人工光合成の明反応の技術開発に従事。