

光触媒による人工光合成の効率評価法の確立

落合剛，青木大輔，戸邊智之，濱田健吾

(川崎技術支援部光機能評価グループ)

西野実沙

(川崎技術支援部材料解析グループ)

1. はじめに

人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーへ直接変換する革新的技術として、研究開発が世界的に加速している。特に、光触媒を用いた水分解反応^{1,3}は、CO₂を排出しない水素製造プロセスとして注目されており、カーボンニュートラル社会の実現に向けた中核技術と位置づけられている。2025年9月に環境省が公表した『人工光合成の社会実装ロードマップ』(図1)⁴では、光触媒による水素生成について「2035年までに太陽光エネルギー変換効率(STH)10%を達成する」という明確な数値目標が掲げられた。また、光触媒材料の耐久性向上や微細構造制御が今後の研究開発における重要課題として示されている。

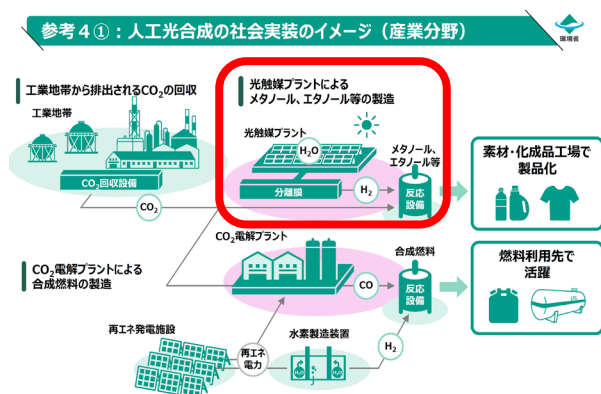


図1 「人工光合成の社会実装ロードマップ」より(環境省, 2025年9月) https://www.env.go.jp/press/press_00621.html

しかしながら、光触媒材料の性能評価には多くの技術的課題が存在する。評価指標は、STH、外部量子効率(EQE)、耐久性など多岐にわたり、これらを総合的に扱うためには、光源、電気化学測定装置、水素分析装置、表面微細構造解析装置など、多様な設備と専門知識が必要となる。特に光電気化学測定とガスクロマトグラフィーによる水素分析を組み合わせた総合評価を一貫して実施できる機関は国内外でも限られており、研究開発のボトルネックとなっている。

そこで本研究では、光触媒材料の性能を正確かつ再現性よく評価するため、標準TiO₂電極の作製、光電気化学測定システムの構築、水素生成量の定量とSTH算出法の確立を行い、KISTECにおける人工光合成の効率評価法の確立を目指した。

2. 実験と結果

光触媒材料の性能評価において、再現性の高い標準試料の存在は不可欠である。本研究では、古典的な方法として知られる、チタン板をバーナーで1300°C程度に加熱し、表面にTiO₂層を形成する手法²を参考にしつつ、照射面積が直径20mmとなるように電極を加工した。

この電極を作用極として、三電極式の光電気化学測定セル(光照射H型セルVB11A, (株)イーシーフロンティア)に接続し、対極にPt, 参照電極にAg/AgCl(RE-1CP, ビー・イー・エス(株))を用いて電気化学測定に供した(図2)。電解質には0.5M Na₂SO₄水溶液を使用し、電気化学測定システムHZ-7000(明電北斗(株))にて、照射による電流-電位曲線の変化を測定した^{1,3}。

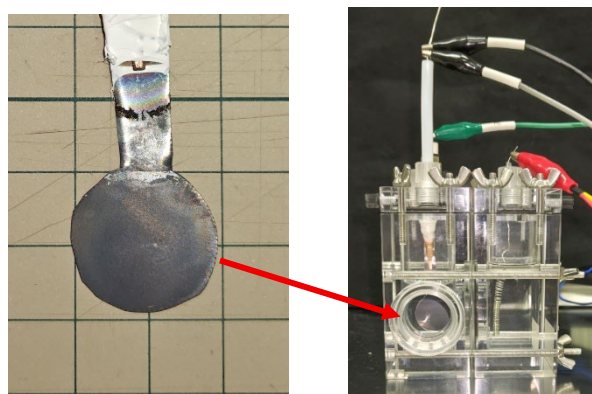


図2 作製した酸化チタン標準電極(左)と、それを組み込んだ光電気化学測定セル(右)

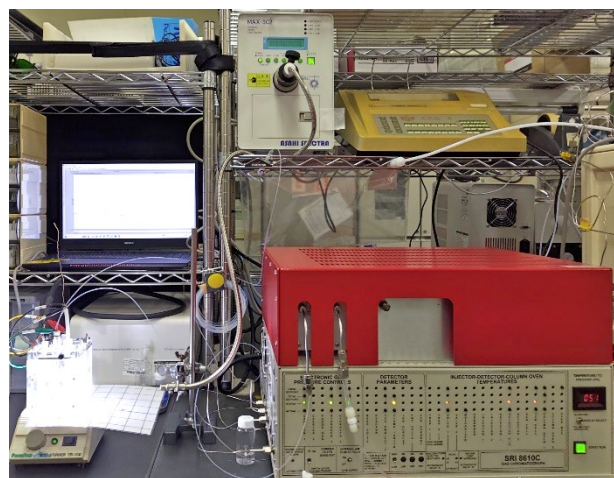


図3 光電気化学測定セル(左下)を組み込んだ水分解水素生成効率評価システム

さらに、既報¹⁻³を参考に、光照射、電流応答、水素生成量の測定、STH 算出までを一貫して行える光電気化学測定システムを構築した。図3に示したように、標準 TiO₂電極を組み込んだ光電気化学測定セルと、人工太陽光源、ガス分析装置などを統合した。

光源はキセノン光源 MAX-302 (VIS タイプミラーモジュール装着、朝日分光株)を用い、太陽分光放射計 S-2440にて照度 100 mW/cm²になるよう調整した。光照射位置と角度は治具により固定し、測定の再現性を確保した。

水素生成量は、Activated Charcoal カラムと TCD 検出器を接続したガスクロマトグラフ Model 8610C (SRI インストルメント・ジャパン)を用い、窒素をキャリアガスとして定量した。光電気化学測定セルの、対極側の気相を 30 mL/min で吸引しつつ、2分おきに水素生成量を定量した。

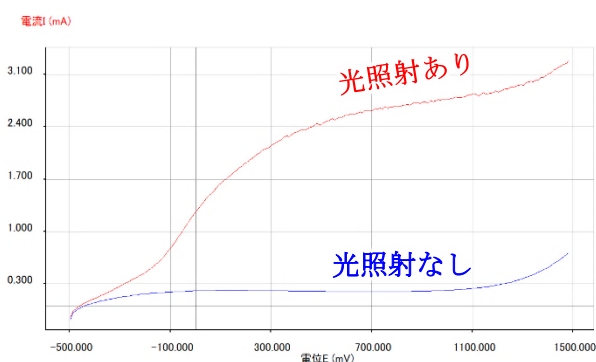


図4 光電流応答測定結果 (初期電位-0.5 V, 最終電位 1.5 V, 掃引速度 0.1 V/s)

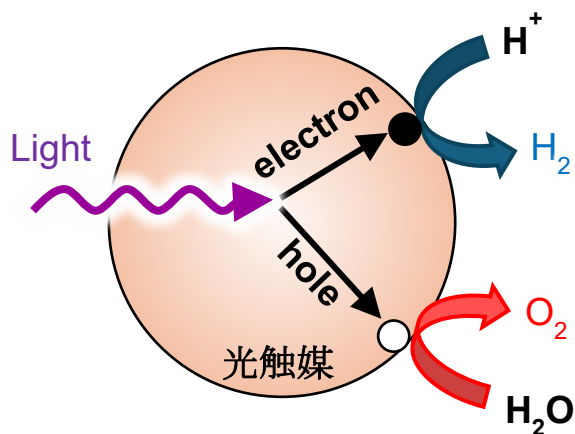


図5 光触媒による光電気化学的水分解の概念図

これを用いた光電流応答測定結果を図4に示した。この電流-電位曲線から、光照射の有無による電流応答の違いが明確に確認できる。光照射なしの場合(青)、1.5 V付近までほとんど電流が流れていない。一方、光照射ありの場合(赤)、-0.2 V程度から急激に電流値が上がっている。これは、図5に示した通り、励起電子が水素発生に(この実験では図に示したような光触媒表面での反応ではなく外部回路を経由して対極の Pt 表面での反応)、正孔が水の酸

化および酸素発生に、それぞれ寄与していることを示唆している。光照射のオン・オフを繰り返した際には、光照射オンで電流が瞬時に立ち上がり、オフで急減する典型的な光電流応答が観察された。この応答速度の速さは、TiO₂のキャリア寿命が短く、表面における反応が迅速に進行していることを示す。このとき、光電流密度は 0.66 mA/cm²程度となった。また、オン・オフを繰り返しても電流値がほぼ一定であることから、短時間の照射では電極の劣化がほとんど生じていないことが確認された。これらの特性は、標準試料として妥当といえる。

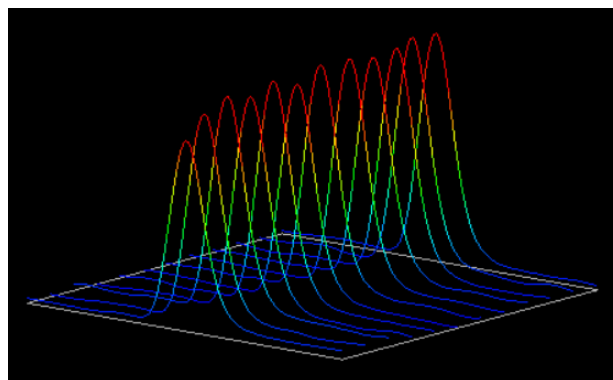


図6 水分解水素発生量測定結果

図6に、ガスクロマトグラフによる水素生成量測定結果を示した。光照射下での水素生成量を基に算出した STH は 0.8%となった。この値は、現状の TiO₂の性能(約 1%)と一致しており、測定系が正しく構築されていることを示す。また、電流値と水素生成量の整合性から、ファラデー効率はほぼ 100%と算出され、電極表面での副反応が少ないことが示唆された。

3. 考察と今後の展開

光照射による電流値の増加および水素生成は、図5の反応が起きていることを示す。電流-電位曲線および STH は既報¹⁻³と同等の 1%弱であり、今回構築した系にて、光触媒による人工光合成の性能評価が可能であるといえる。

今後、環境省のロードマップにおける当面の目標 STH10%を達成するには、図7に示した点の改良が必要となる。とくに、光吸収、キャリア分離、表面反応の三要素を総合的に最適化する必要がある。TiO₂は光吸収が紫外領域に限られるため、可視光応答材料(BiVO₄, TaON, g-C₃N₄など)との組み合わせや、ナノ構造化による光吸収・キャリア移動の改善が有効と考えられる。また、短時間では劣化が見られなかったものの、長期照射では表面欠陥の増加や電極-電解質界面の腐食が生じることが知られており、100-1000 時間規模の耐久性評価が今後の課題である。

KISTEC では、性能評価法や微細構造解析法を組み合わせることで、これらの課題に対する研究開発を総合的に支援できる体制を整えている。

以上の結果から、本研究で構築した光電気化学測定系および水素生成効率評価法は、TiO₂光触媒の基礎性能を高い再現性で把握できるだけでなく、材料改良や構造最適化の効果を定量的に検証するための基盤技術として有効であることが示された。特に、光電流応答と水素生成量の整合性が高いことは、評価系そのものの信頼性を裏付ける重要な成果であり、今後の光触媒研究における標準的な評価手法として活用できる可能性を示している。

さらに、2035年にSTH10%を達成するためには、可視光応答材料の開発、ナノ構造化によるキャリア分離効率の向上、表面反応場の最適化、長期耐久性の確保など、多方面からのアプローチが必要となる。本研究で確立した評価法は、これらの課題に対して材料特性と反応性を結びつけて議論するための「共通言語」として機能し、研究開発の方向性を明確化する上で大きな役割を果たす。

KISTECでは、光触媒・太陽電池評価で培ってきた知見に加え、微細構造解析、表面化学評価、耐久性試験などの技術を組み合わせることで、光触媒材料の性能向上に向けた総合的な支援が可能である。これらの技術基盤を活かすことで、環境省が掲げる人工光合成の社会実装ロードマップにおける「2035年STH10%」という目標に対し、科学的根拠に基づく研究開発支援を提供できる体制が整っている。

すなわち、本研究で構築した評価法は単なる測定手法にとどまらず、環境省の目標達成に向けた研究開発を実質的に後押しする技術的インフラとして機能し得る。今後もKISTECは、産学公連携を通じて光触媒研究の加速と社会実装に貢献していく。

【参考文献】

1. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972, 238, 37-38.
2. Fujishima, A.; Kohayakawa, K.; Honda, K. Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell. *Journal of The Electrochemical Society* 1975, 122, 1487.
3. 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, TiO₂半導体電極における光増感電解酸化, *工業化学雑誌* 1969, 72, 108-113.
4. 環境省, 人工光合成の社会実装ロードマップ, 2025年9月5日発表, https://www.env.go.jp/press/press_00621.html

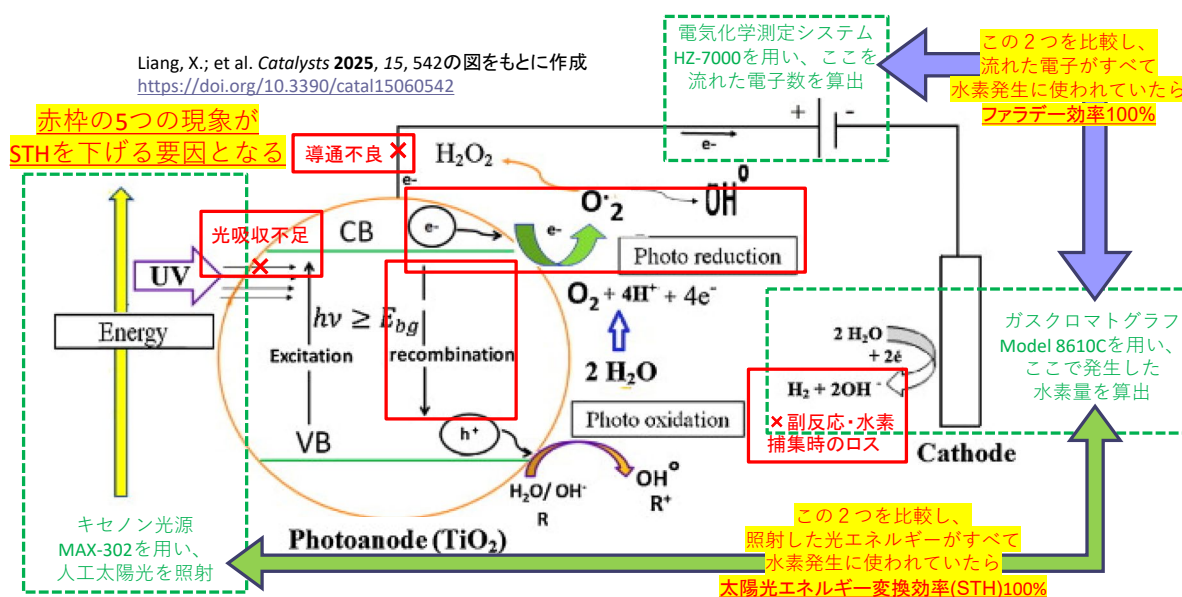


図7 水分解水素発生の効率向上のためのポイント