

研究報告書

「メンブレン一体型光触媒シートの開発と人工光合成反応系の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月～2019年3月

研究者: 嶺岸 耕

1. 研究のねらい

本研究においては水溶液の入った酸素生成室と、トルエンの入った有機ハイドライド生成室を隔膜で仕切り、その隔膜に光を照射するだけでメチルシクロヘキサン(MCH)が得られるメンブレン一体型光触媒シートを開発し、実際に反応系を構築、その有用性を確認することを狙った。MCHは水素を室温において液化水素にも比肩する高密度に貯蔵できるエネルギーキャリアとして注目されているが、これまでに水を水素源とした光触媒等によるトルエンからのMCHの直接生成は数例に限られ、また、大きな外部バイアスが必要であるか、あるいは紫外光しか用いることが出来ず、太陽光照射下で反応を進行し、かつエネルギー変換効率を示した例はなかった。以上のような状況から、本研究においてはメンブレン一体型光触媒シートを開発、それを用いた人工光合成反応系を構築し、さらに有意な太陽エネルギー変換効率を得られることを実証、エネルギー変換技術としての有用性を示すことを試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は大まかに(1)「メンブレン一体型光触媒シートの動作確認」、(2)「n型およびp型半導体光触媒からなるメンブレン一体型光触媒シートを開発」、(3)「反応系構築の検討」の3テーマに分けられ、それぞれコンセプト確認、高性能光触媒材料および光触媒シートを開発、反応系構築による実証、という目的で実施した。(1)においてはSrTiO₃の光触媒微粒子からなる酸素生成光触媒シートを作製し、一方でカーボン担持Ptをカーボンペーパー上に塗布したものをを用いて膜電極複合体(MEA)化してMCH生成サイトを構築、紫外光照射下での自律的MCH生成を検討した。本反応系に適した透光性も有する新規メンブレンを開発することに成功し、また、体積濃度99%以上の高濃度MCHを直接生成可能であることを見出した。MCHは水と混ざりにくく、さらに酸化生成物の酸素は気体であることから、生成物の分離・生成がほとんど必要ない人工光合成反応系の実現可能性を示したことになる。(2)においては近赤外域に吸収端を持ちつつも反応の駆動力の大きい(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15}光触媒シートを開発した。さらにMCH生成条件下においても光触媒材料の安定性を確保できる表面修飾法、および効率的反応サイト構築法を開発することが出来た。また、パラレル構成およびタンデム構成での反応系構築に適した酸素生成光触媒シートも開発し、ZnTeやCdTeといった有望な材料を見出すことが出来た。(3)においては開発した光触媒シートを用いて実際に反応系を構築、水を水素源としたMCH生成を検討した。結果、疑似太陽光照射下での水を水素源とした自律的MCH生成反応を進行することに世界で初めて成功した。一方、MCH生成光触媒シート自体は2%以上のエネルギー変換効率が見込める特性が得られていたが、酸素生成光触媒シートが現状ではMCH生成条件で効率的に動作しないことからパラレル構成で0.16%、タンデ

ム構成で 0.3%程度の太陽エネルギー変換効率に留まった。今後、光触媒材料や表面修飾技術の進展で効率的反応系の実現が見込まれる。

(2) 詳細

研究テーマ(1)「メンブレン一体型光触媒シートの動作確認」

メンブレン一体型光触媒シートのコンセプト確認を目的として本研究を実施した。粒子転写法によって SrTiO₃ の光触媒微粒子からなる酸素生成光触媒シートを作製し、一方でカーボン担持 Pt をカーボンペーパー上に担持したものをを用いて膜電極複合体 (MEA) 化してメチルシクロヘキサン (MCH) 生成サイトを構築した。MEA を隔膜としてトルエンで満たした MCH 生成室と、水溶液で満たした酸素生成室を仕切り、更に SrTiO₃ 光触媒シートを酸素生成室に配置し MEA と接続、コールドミラーを装着した 300 W Xe ランプを用いて紫外光照射を行った。結果、水を還元剤としたトルエンからの MCH 生成が自律に起こることを確認した。酸素生成室を満たしている水溶液を強塩基性とすることで体積濃度 99%を超えるの高濃度 MCH を生成可能であることが確認された。トルエン・MCH は水とは混ざりにくく、かつ酸素は通常気体であることから、これはすなわち水素キャリアである MCH がほとんど分離・精製せずとも直接得られる有望な人工光合成反応系となり得ることを見出した事になる。この他、酸素生成光触媒シートを前述の MEA と一体化したもので気相中においても水分解反応の進行が確認された。これはすなわち CO₂ 等の気体をリアクタンとすることが出来ることを意味し、CO₂ 還元や N₂ 固定による NH₃ 生成への適用可能性が示唆される。一方、メンブレンがトルエンおよび MCH を含んでしまうことから、現状では MCH 生成において酸素生成光触媒シートをメンブレンと単純に一体化することは出来ないという課題が明らかとなった。

研究テーマ(2)「n 型および p 型半導体光触媒からなるメンブレン一体型光触媒シートの開発」

上述の SrTiO₃ からなる光触媒シートは紫外光しか利用することができず、太陽光利用には適さない。n 型半導体光触媒からなる光触媒シートは光照射下、表面で酸化反応を進行するので水からの酸素生成系に、p 型半導体光触媒からなる光触媒シートは逆に還元反応を進行するのでトルエンと水からの MCH 生成系にそれぞれ用いることが出来るが、それらを組み合わせることで反応の駆動力を足し合わせ、長波長の光まで利用可能なバンドギャップの小さい半導体光触媒材料が利用可能になる。本研究においては長波長応答を示しつつも優れた特性を示す光触媒材料の開発を行った。特に p 型半導体光触媒材料の開発に進展が見られた。具体的には 900 nm と近赤外域に吸収端を持つ (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} を開発、バンドギャップにして 1.4 eV 程度であるにもかかわらず、MCH 生成反応の駆動力と相関のある水からの水素生成反応における反応の駆動力が、電圧換算で約 0.9 V と大きいものが得られた。さらに、新規に開発したナノメートルオーダーの厚さで緻密膜が得られる RuO₂ 保護層で表面をコートすることで強塩基条件や高電位条件等の過酷な反応条件でも安定的に動作させることに成功した。この (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} 光触媒シート上に多孔質 TiO₂ を形成し、さらに Pt 微粒子を担持することで有効な MCH 生成サイトを構築、メンブレンと一体化した MEA とすることで MCH 生成選択率を幅広い反応条件下でほぼ 100%まで高めることに成功している。上述のような検討の結果、太陽エネルギー変換効率 2%が見込める特性の MCH 生成光触媒シートも得ることが出来た。酸素生成系の検討としては、SrTiO₃ や BiVO₄ といった酸化物材料

の他、カルコゲナイド材料も酸素生成系として検討した。結果として吸収端が約 830 nm と近赤外域の CdTe および、吸収端が約 550 nm の ZnTe が後述の平行型およびタンデム型反応系構築に有用な酸素生成系であることを見出した。一方、BiVO₄ は MCH 生成条件においては性能の低下が顕著であることが明らかになり、本反応系に適用するためには新規表面修飾法の開発が必要であることが明らかになった。以上のように、光触媒材料開発および MCH 生成サイト構築技術が大いに進展、MCH 生成条件においても効率的・安定的に動作する光触媒シートを実現することができた。また、将来的により効率的な反応系構築につながる材料・構成も見出すことができた。

研究テーマ(3)「反応系構築の検討」

上述の2テーマで開発された光触媒シートを用いて反応系を構築、実際にソーラーMCH 生成に取り組んだ。通常のイオン交換性を有する膜はトルエンで膨潤してしまい、MEA が破損する問題が判明し、また、透光性に乏しいものがほとんどであった。これらの問題は、多孔質 PTFE にイオン交換樹脂をフィードした膜を新規に開発することで一挙に解決した。この新規に開発したメンブレンを用いた MEA を(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} 光触媒シートを用いて作製、MCH 生成系とし、さらに酸素生成系として SrTiO₃ 光触媒シートを組み合わせ水素源としたトルエンの水素化反応を行った。(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} 光触媒シートと SrTiO₃ 光触媒シートにそれぞれ AM1.5G 光相当の疑似太陽光を照射した所、太陽エネルギー変換効率約 0.16%で水を水素源とした MCH 生成反応が進行した。一方、水溶液の含む電解質が反応の選択性に大きな影響をあたえる事も明らかとなった。さらに半透明 SrTiO₃ 光触媒シートを開発し、半透明 SrTiO₃ 光触媒シートと(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} 光触媒シートから作製した MEA を用いてタンデム配置の反応系を構築、上段の半透明 SrTiO₃ 光触媒シートがまず太陽光を吸収・利用し酸素を生成、透過してきた光を(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} 光触媒シートが利用し MCH を生成した。太陽エネルギー変換効率は 0.3%程度と、平行構成の 2 倍程度まで向上し、本構成の有用性を確認できた。なお、水を水素源とした MCH 生成反応をより高い太陽エネルギー変換効率で駆動するには、MCH 生成に適した組成の水溶液中において効率的に動作する酸素生成光触媒シートの開発が課題である。以上、太陽光照射下で自律的に水とトルエンのみから水素キャリアである MCH を生成する人工光合成を構築することに世界で初めて成功した。

3. 今後の展開

メンブレン一体型光触媒シートのコンセプトの有用性はこれまでに確認され、今後、i)高効率化、ii)クロスオーバー、iii)反応系構築と光触媒シートの相性、iv)より大面積化に適した構造の簡便化といった課題が克服されることにより、太陽光照射下でほとんど分離・生成の必要なく水素キャリアであるメチルシクロヘキサン(MCH)が直接得られる実用的な人工光合成反応系が実現されると考えられる。i)高効率化には光触媒材料の開発の他に、表面修飾を含んだ反応サイト構築技術の開発が、ii)クロスオーバーの問題にはトルエンおよびメチルシクロヘキサンの拡散を阻止する層を含むメンブレンの開発、あるいはそれらを酸化することのない反応選択性のある酸素生成光触媒シートの開発が、iii)反応系構築と光触媒シートの相性では、反応条件

に広く対応可能で MCH 生成に適した条件で効率的に動作する光触媒シートの開発が、iv)より大面積化に適した構造の簡便化においては安価なメンブレンの開発とフレキシブルなメンブレン一体型光触媒シートの実現によって解決されと期待され、それらの課題に今後も取り組んでいく。また、太陽光を利用した水分解水素製造、CO₂還元や窒素固定等といった他の人工光合成反応にも本研究で得られた知見を利用して展開していく。

4. 自己評価

本研究においては水溶液の入った酸素生成室と、トルエンの入った有機ハイドライド生成室を隔膜で仕切り、その隔膜に光を照射するだけでメチルシクロヘキサン(MCH)が得られるメンブレン一体型光触媒シートを開発し、実際に反応系を構築、その有用性を確認することを狙った。事前に準備された研究計画に沿って全研究実施期間にわたって適切な研究実施体制で望むことができ、また、研究加速と成果につながるよう最大限努力した研究費執行を行うことができた。MCH 生成光触媒シート、酸素生成光触媒シートを開発し、それらを組み合わせることで世界で初めて疑似太陽光照射下で自律的にソーラーMCH 生成を進行する反応系を構築することに成功した。さらに、体積濃度 99%以上の高濃度 MCH が分離・精製の必要なく簡便に得られる非常に有望な人工光合成反応系であることを示す事ができた。また、MCH 生成光触媒シート単体では 2%超の太陽エネルギー変換効率が見込める特性が得られるなど、概ね目標を達成したが、酸素生成光触媒シートの MCH 生成反応条件への適応性の問題から反応系全体としての太陽エネルギー変換効率は残念ながら 0.3%程度に留まった。今後、特に酸素生成系の研究進展に伴い性能が向上していく見込みである。

以上の研究成果は将来的に現状の課題が解決された場合の社会・経済的波及効果は社会エネルギーシステムに関係することから非常に大きいものと考えられる。今後、本研究で得られた成果・知見をもとに、ゲームチェンジングテクノロジーとなるよう研究を展開していきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Y. Ham, T. Minegishi, K. Domen. SrTiO₃ Photoanode Prepared by Particle Transfer Method for Oxygen Evolution from Water with High Quantum Efficiencies. Chem. Commun., 2016,52, 5011–5014.
2. Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, and Kazunari Domen. Enhanced Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight from Neutral Electrolytes on (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} Photocathodes Prepared by a Bilayer Method. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15329–15333.
3. Yosuke Kageshima, Tsutomu Minegishi, Takashi Hisatomi, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, and Kazunari Domen. Synthesis of Concentrated Methylcyclohexane as Hydrogen Carrier through Photoelectrochemical Conversion of Toluene and Water. ChemSusChem, 2017, 10, 659–663.

4. Yosuke Kageshima, Tsutomu Minegishi, Yosuke Goto, Hiroyuki Kaneko, and Kazunari Domen. Sustainable Energy & Fuels. 2018. 2. 1957–1965.

5. Jin Su, Tsutomu Minegishi, Yosuke Kageshima, Hiroyuki Kobayashi, Takashi Hisatomi, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Kazunari Domen. CdTe-Based Photoanode for Oxygen Evolution from Water under Simulated Sunlight. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 23, 5712–5717

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

- 1) 嶺岸耕, 非酸化物光電極によるエネルギーキャリア生成, 日本化学会第98春季年会, 日本大学(船橋市), 2018/3/20–23
- 2) 嶺岸耕, 非酸化物半導体電極の開発と人工光合成反応系の構築, 第二回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 筑波大学, 2018/1/15
- 3) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen, Hydrogen and Methylcyclohexane Production by Solar Water Splitting using Photoelectrochemical Cells, 232nd Electrochemical society (ECS) meeting, National Harbor (MD, U. S. A.), 2017/10/1–5
- 4) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen, Photoelectrochemical Hydrogen and Methylcyclohexane Production using Novel Photocathodes, 9th The International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT), Singapore, 2017/6/18–23
- 5) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. Photoelectrodes for Sunlight Driven Fuel Production. The 6th China–Japan Young Chemists Forum、中国 大連、2016/6/30