

水の光分解による水素の製造

"Water splitting with silicon p–i–n superlattices suspended in solution"

T. S. Teitworth et al., *Nature*, **614**, 270-274 (2023)

"Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting"

P. Zhou et al., *Nature*, **613**, 66-70 (2023)

1. Introduction

直接的(*1)・間接的(*2)な燃料としての水素は、既存の化石燃料などに比べいくつか利点を持ち、未来の燃料（の候補のひとつ）として期待され、研究が進められている。

*1：水素を直接燃焼させる。水素自動車など。

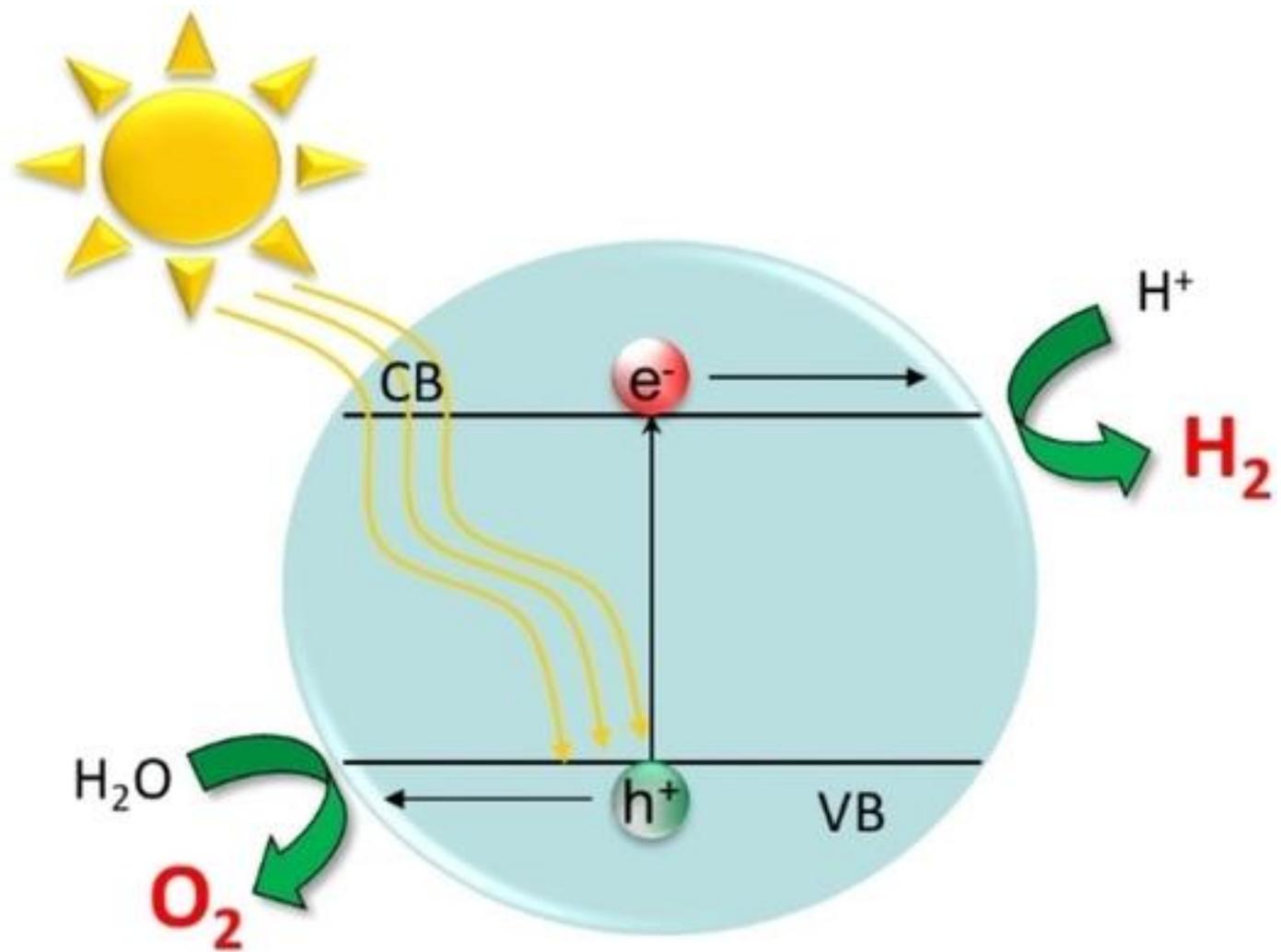
*2：燃料電池の燃料として電力に変え、それを利用する、など。

しかし、水素を広範に利用するためには越えなければならない技術的・社会的な課題がいくつも存在し、今後本当に水素社会が到来するのかは読めない部分がある。

そんな水素の大きな「課題」の一つが、「どのように水素を安価に製造するか？」というものである。

安価かつ環境負荷の低い水素の製造法となると期待されているもののひとつに、光触媒を用いた水の光分解がある。

光触媒による水の分解では、まず光により触媒中の電子が励起され、高エネルギーの電子と、電子の抜けた低エネルギーの穴（正孔）が生じる。これらがそのまま再結合してしまうと何の意味もないのだが、電子と正孔が別の場所に移動、電子が H^+ を還元し H_2 、正孔が水を酸化し O_2 を作れるなら、水中に触媒を分散させた触媒に光を当てるだけで水素がどんどん製造されることになる。



"50 Years of Materials Research for Photocatalytic Water Splitting"
R. Marschall, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2435-2441 (2021) より

この反応の源流は、1967年に発表(*)された本多・藤嶋効果に遡る。

*和文の論文としての発表は1968年，国際誌への発表は1972年。

彼らは電気化学における電極反応を調べる過程において、 TiO_2 に光が当たっている時だけ非常に低い電圧で水の分解が起きることを見出し、「光励起による電荷が引き起こす水の分解」を報告した。

この反応は「触媒を入れた水に太陽光を当てるだけで水素（燃料）を生みだす」として注目を集めたが、効率が非常に低い（当てた光のエネルギーの1%程度しか水素の生成に使われない）ことから、エネルギー源としての実用化には至らなかった（※今では光触媒として広く実用化）。

それでも、「水と触媒を混ぜ光を当てれば燃料ができる」というこの手法は魅力的で、現在に至るまで地道に研究が続けられている。

では、この「光による水の分解」反応をより効率的にするには、何を解決する必要があるのだろうか？

今回紹介する論文は、2つの異なる手法で水の光解離の効率を上げようとした研究の成果となる。

2. マルチジャンクションを利用した Siベースの光触媒の開発

"Water splitting with silicon p-i-n superlattices suspended in solution"
T. S. Teitsworth et al., *Nature*, **614**, 270-274 (2023)

水を光により分解する過程では、

(1) 光により以下の2つが生じる。

「エネルギーの高い電子 (e^-)」

と

「エネルギーの高い正孔 (h^+)」

(別の言い方をすれば、エネルギーの低い空席)

(2) e^- が、 H^+ を還元するのに十分なエネルギーを持つ

(3) h^+ が、 O^{2-} を酸化する(*)のに十分なエネルギーを持つ

(*正確には、 $H_2O + 2h^+ \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2$)

という条件を満たす必要がある。

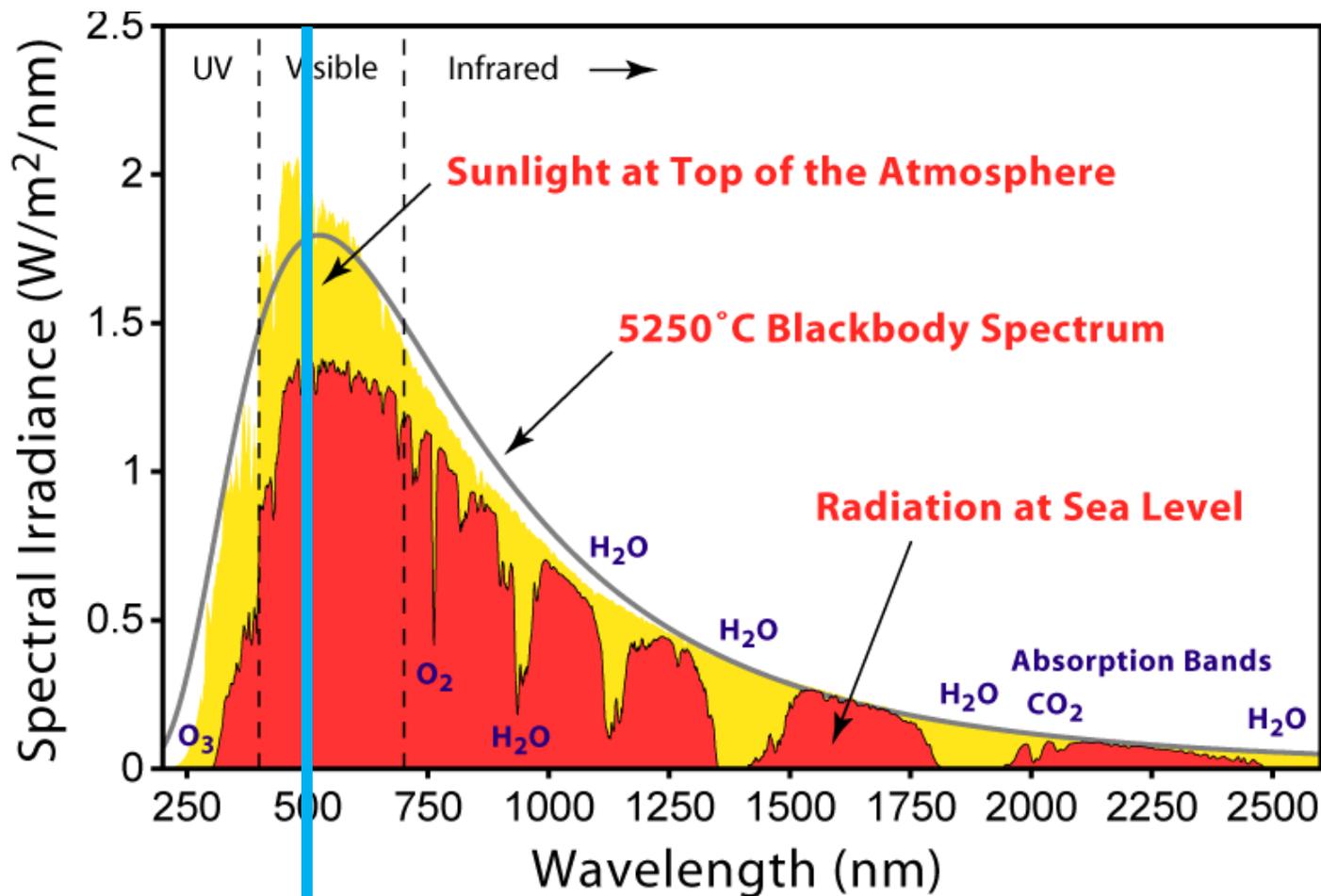
通常は、一粒の光により励起された e^- と h^+ が前項の(2)と(3)の両反応を起こすのに十分なエネルギーを持たないといけないので、「水を分解するのに必要な、光が持つべき最低のエネルギー」というものが決まってくる。

この「最低のエネルギー」は、電圧でいうとおよそ1.23 V、光の波長に直すと(*) およそ $1\ \mu\text{m}$ となる。

*光子1つの持つエネルギーは、プランク定数 h 、光速度 c 、光の波長 λ を用いて hc/λ である。この値が、電子が1.23 Vで加速されたときのエネルギー(1.23 eV = 1.97×10^{-19} J) に等しい、という条件から最長波長が求まる。

実際は触媒表面でのロス等もあり、もっと高いエネルギー(=短い波長の光)が必要となる。その値よりも長い波長の光は光分解に使用できず、無駄になる。

例えば、水の光分解に2.5 V（光でいうと波長約500 nm）のエネルギーが必要な触媒の場合……



⇨ こちらの光は利用できず，全て無駄になる

よって原理的には，長波長（＝低エネルギー）の光も利用できるようになれば，もっと効率は上がるはずである。

一つの方法は，理論限界（ ≈ 1.23 V）にもっと近い電圧で水を分解できる，高効率な触媒の開発である（これはこれで多くの研究がある）。

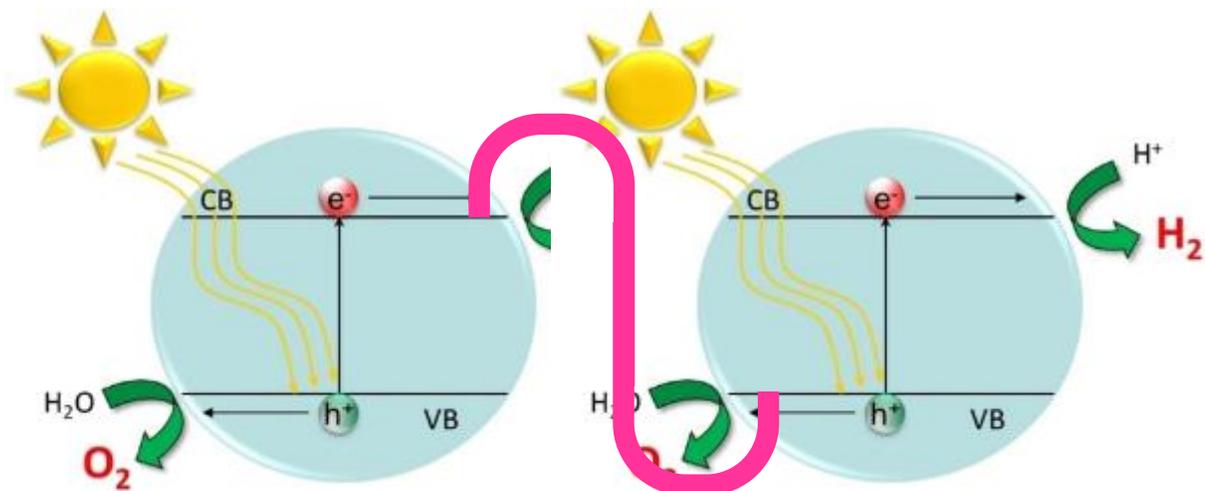
それに対し，別な方向からのアプローチが，「エネルギーの低い光を束ねて，より高いエネルギーにすることで水を分解する」というものになる。

これはどういうことかということ，要するに電池の直列繋ぎのようなものになる。

例えば，1 V分のエネルギーしか出せない物質でも……



2つ直列につなげば，2 V相当のエネルギーになる



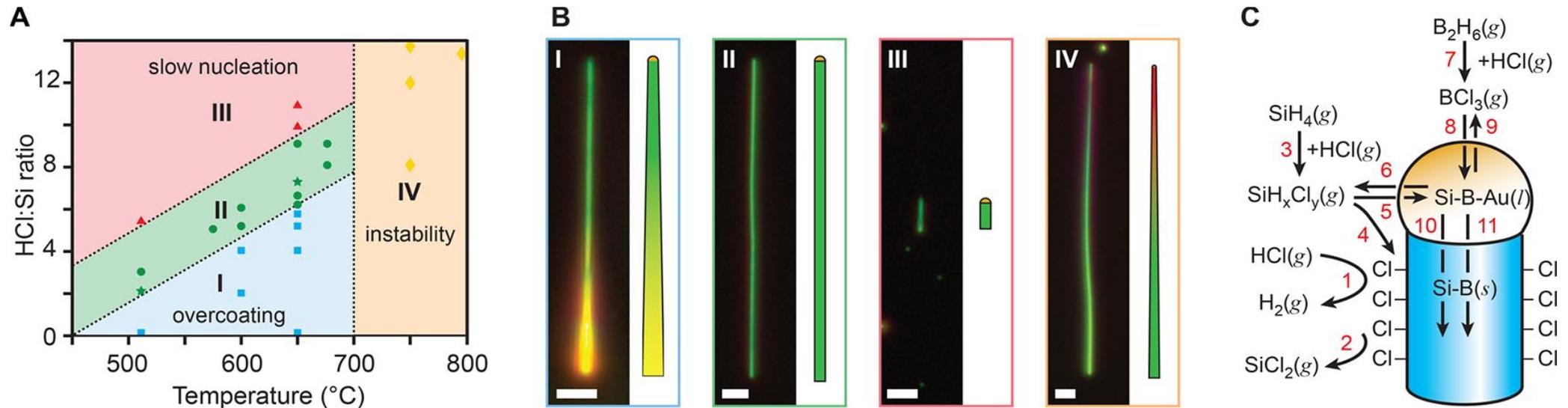
では、光触媒が、プラスマイナスをうまくそろえて直列に繋がったような構造を簡便に作ることは可能か？

→ この論文の著者らは、まさにそのような手法を開発

※多段に繋ぐことで長波長の光を利用しよう、という手法自体は昔からあり、それ自体はこの著者らの独自の手法というわけではない。

この論文の著者らが，以前に開発した手法：

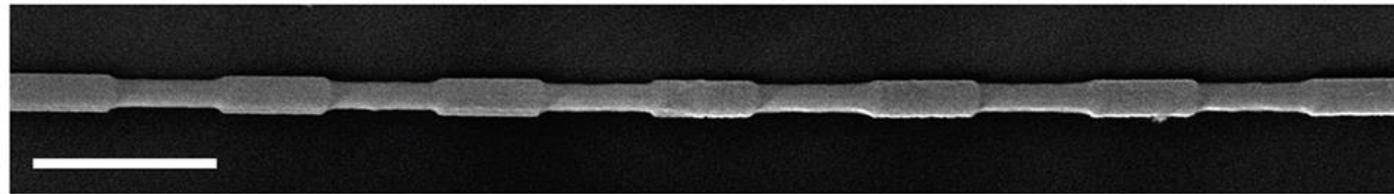
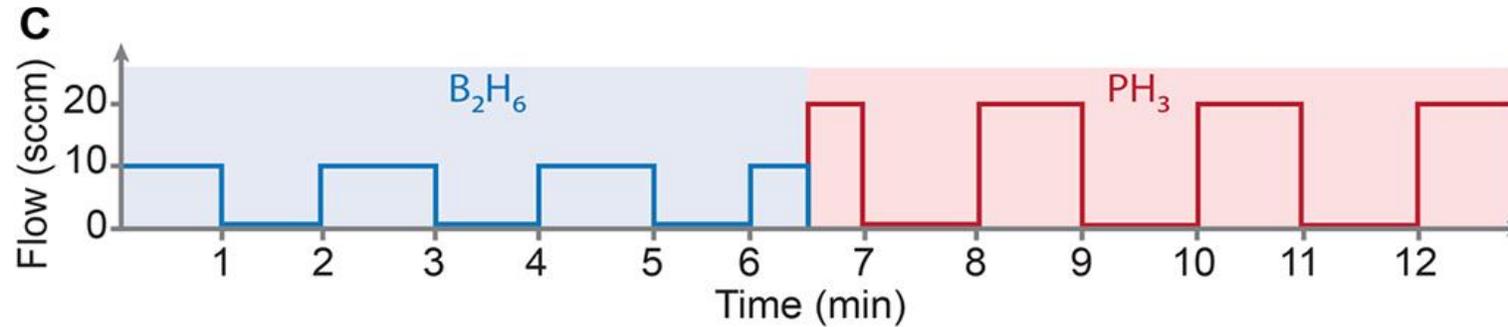
高温下，溶けたSi-B-Auナノ粒子を触媒とし，HClとSiH₄のガスを適度な比率で導入すると，ワイヤー状に成長。



D. J. Hill et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 37105-37111 (2017) より

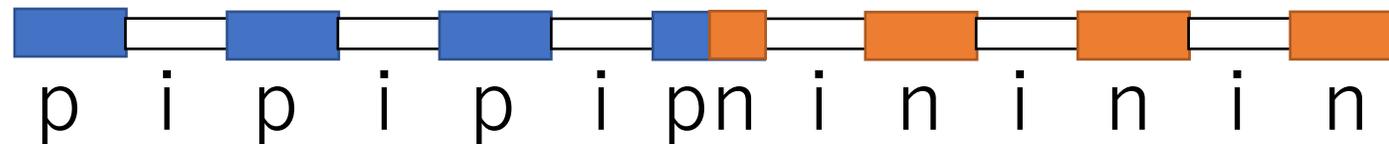
ガス中に微量のB₂H₆を混ぜると，わずかなBが混入したp型半導体のSiが成長し，微量のPH₃を混ぜると，わずかなPが混入したn型半導体のSiが作れる。

この手法により，p型半導体，真正半導体，n型半導体のSiを好きな順序で繋いだナノワイヤーが作れる。

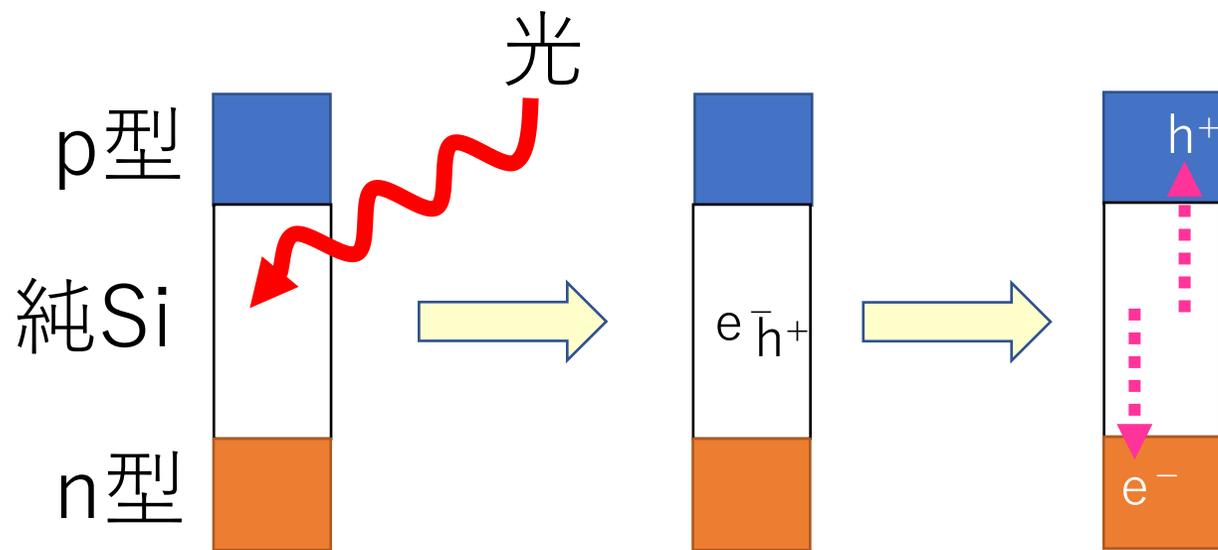


500 nm

D. J. Hill et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 37105-37111 (2017)より

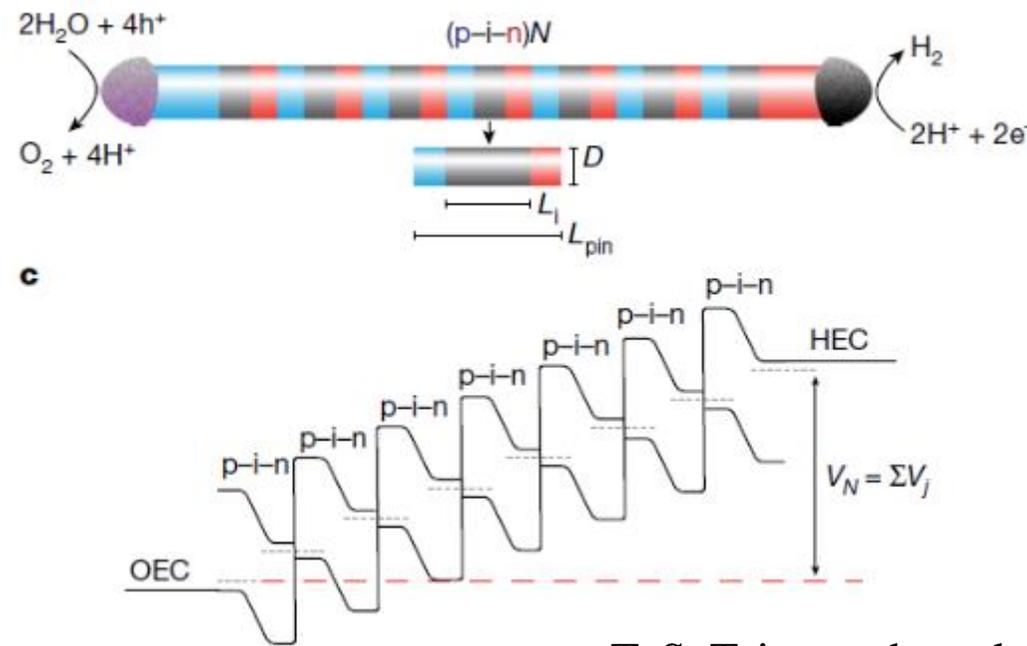


p-i-nという接合は，アモルファスSi系の太陽電池でよく使われる接合である．i（真正半導体）部分が光励起され e^- と h^+ を生じ， e^- はn型半導体側に吸い寄せられ， h^+ はp型半導体側に吸い寄せられる．

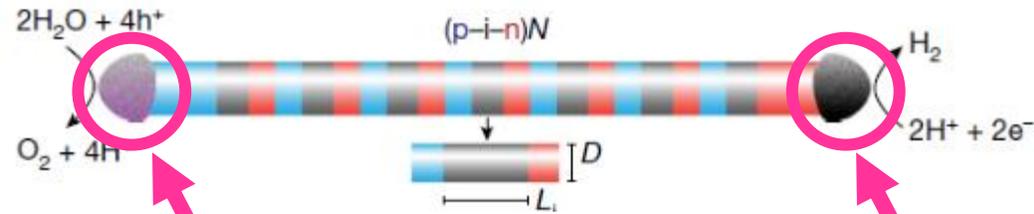


この手法を使い， p-i-n-p-i-n-p-i-n-……と何段にも繋がった構造を作ると，これは直列につなげられた太陽電池と同様の働きをすることができる。

Siのバンドギャップは1.12 Vと水を分解するにはやや不足しているが，このように多段にすることで，水の分解が可能になる（ハズ）。



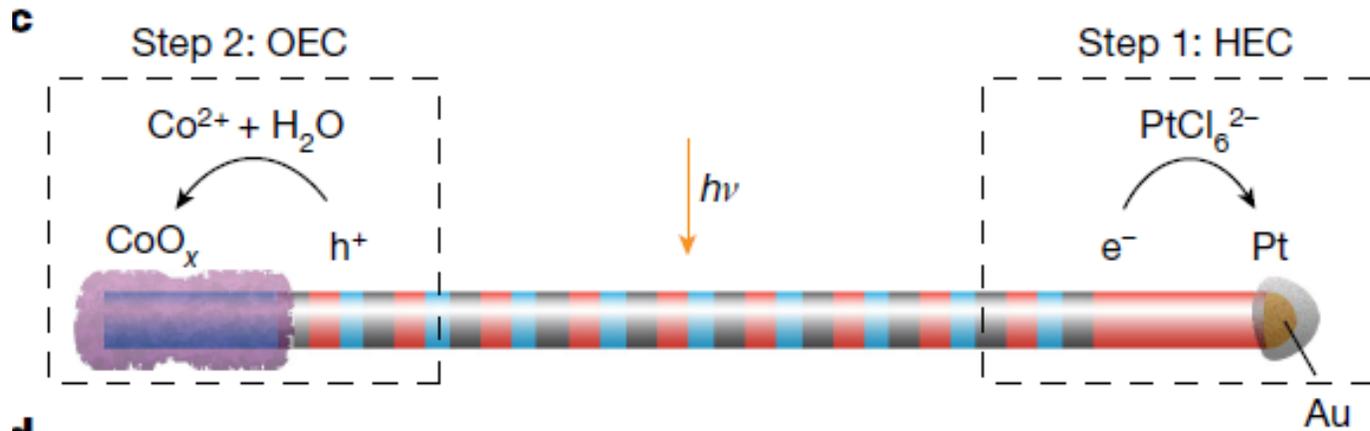
なお，このようなナノワイヤーのn型半導体末端には H^+ 還元触媒を，p型半導体末端には H_2O の酸化触媒を付ける必要がある。



H_2O 酸化触媒

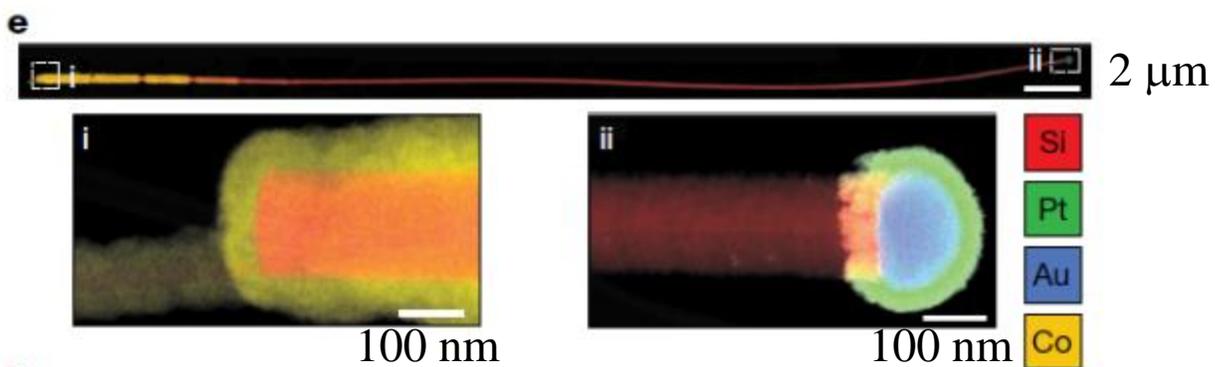
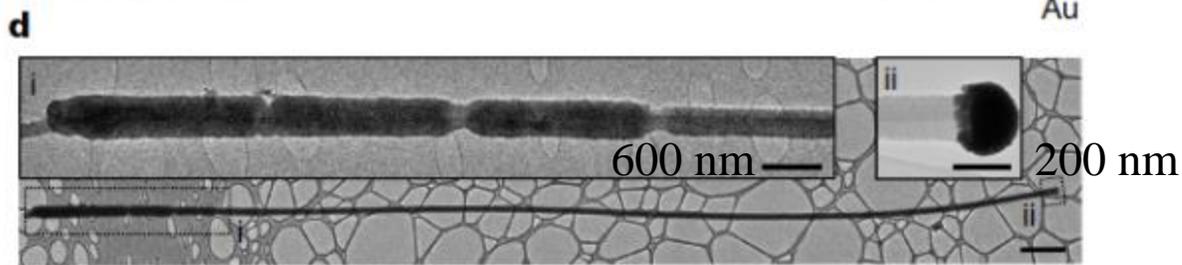
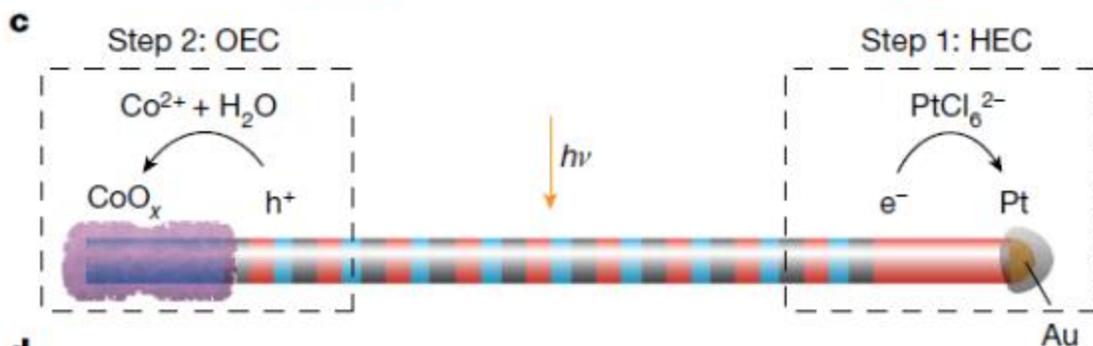
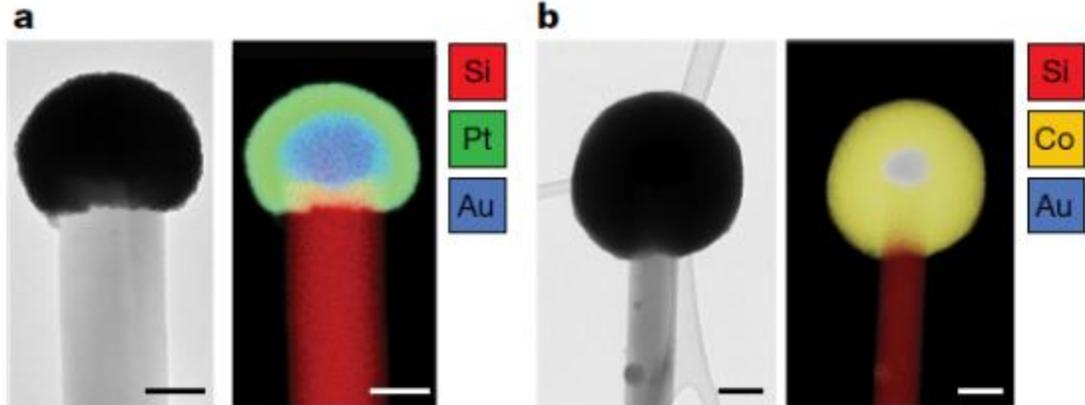
H^+ 還元触媒

触媒の選択的付加にも，太陽電池としての機能を利用。



h^+ による酸化で CoO_x 析出

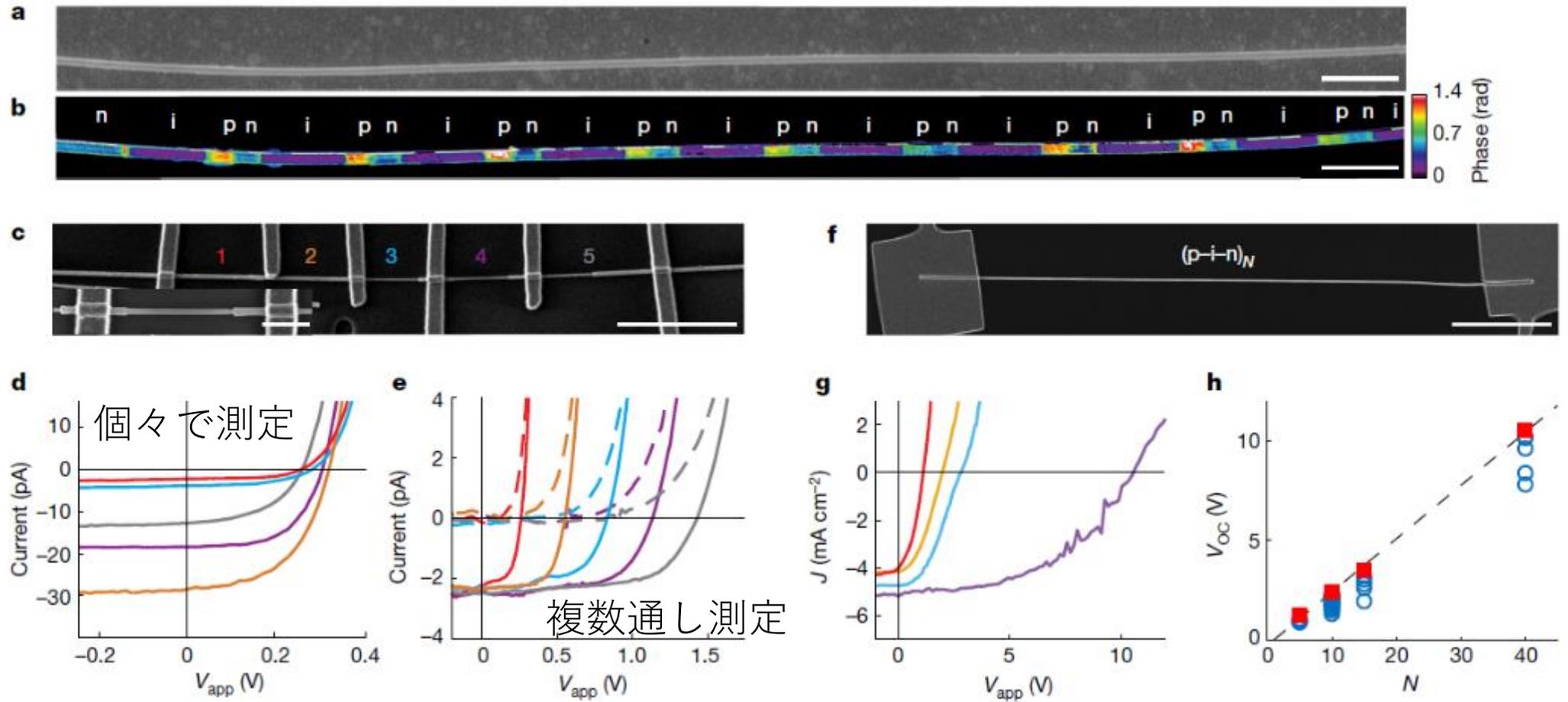
e^- による還元でPt析出



EDXによる元素分析

各末端にきちんと触媒が析出

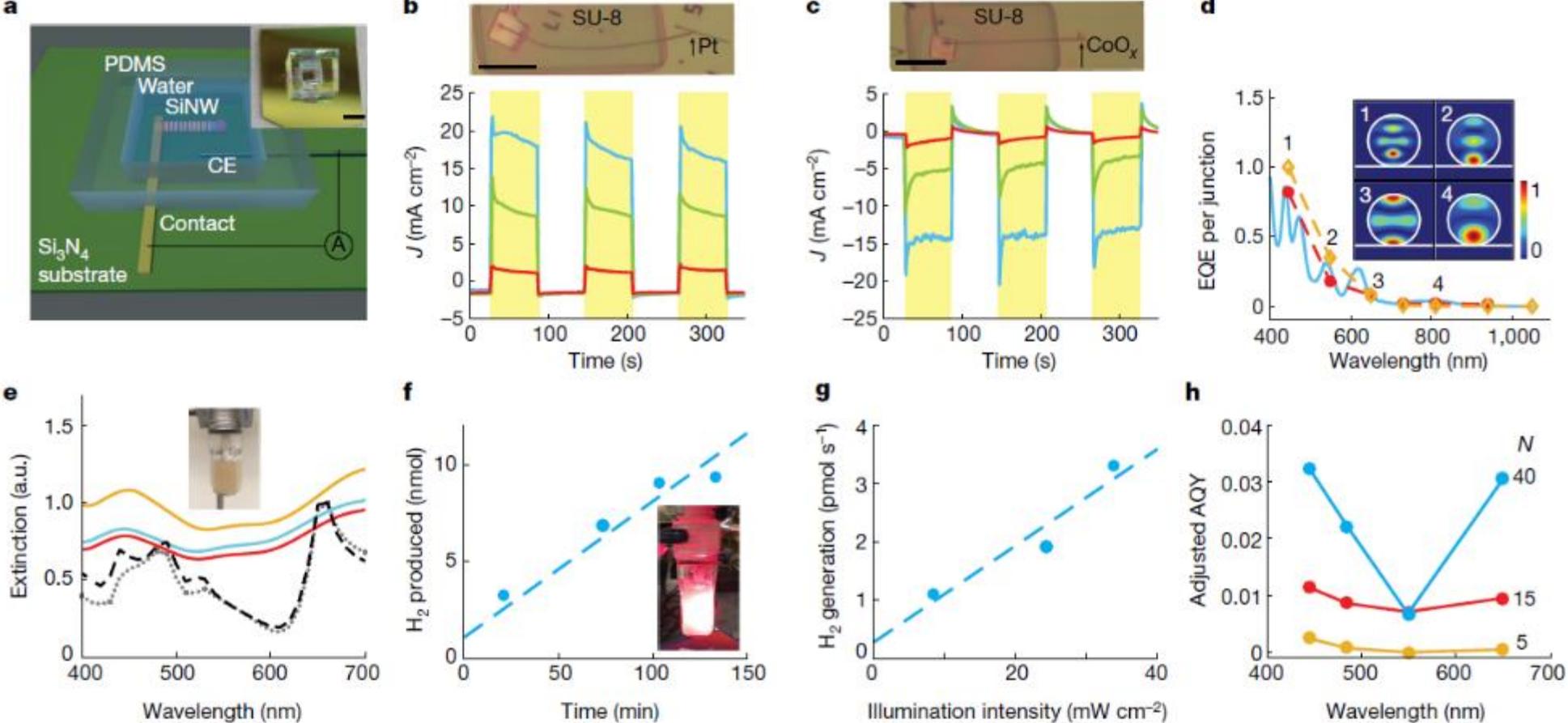
きちんとp-i-n接合ができているかの確認



- pn接合がきちんと生成
- 整流作用がちゃんと累積

- 起電力もきちんと加算的

単段では水を分解できない程度の電圧しか出ないSiで、水の光分解を確認



※ただし現状は効率が非常に悪く（1%以下），今後のさらなるもし実用化を目指すのであればかなりの改善が必要。

3. 赤外光による加熱の併用による 高効率光触媒の開発

"Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting"
P. Zhou et al., *Nature*, **613**, 66-70 (2023)

光による水分解の効率が低い理由の一つが、逆反応の存在である。触媒上で生じた H_2 や O_2 が電極上に長時間存在すると、逆反応により元の水に戻ってしまう可能性が出てくる。

※触媒は、逆反応も加速する。

このため、電極上に生じた H_2 や O_2 を素早く取り除くことができれば、効率を大きく改善できる（かもしれない）。

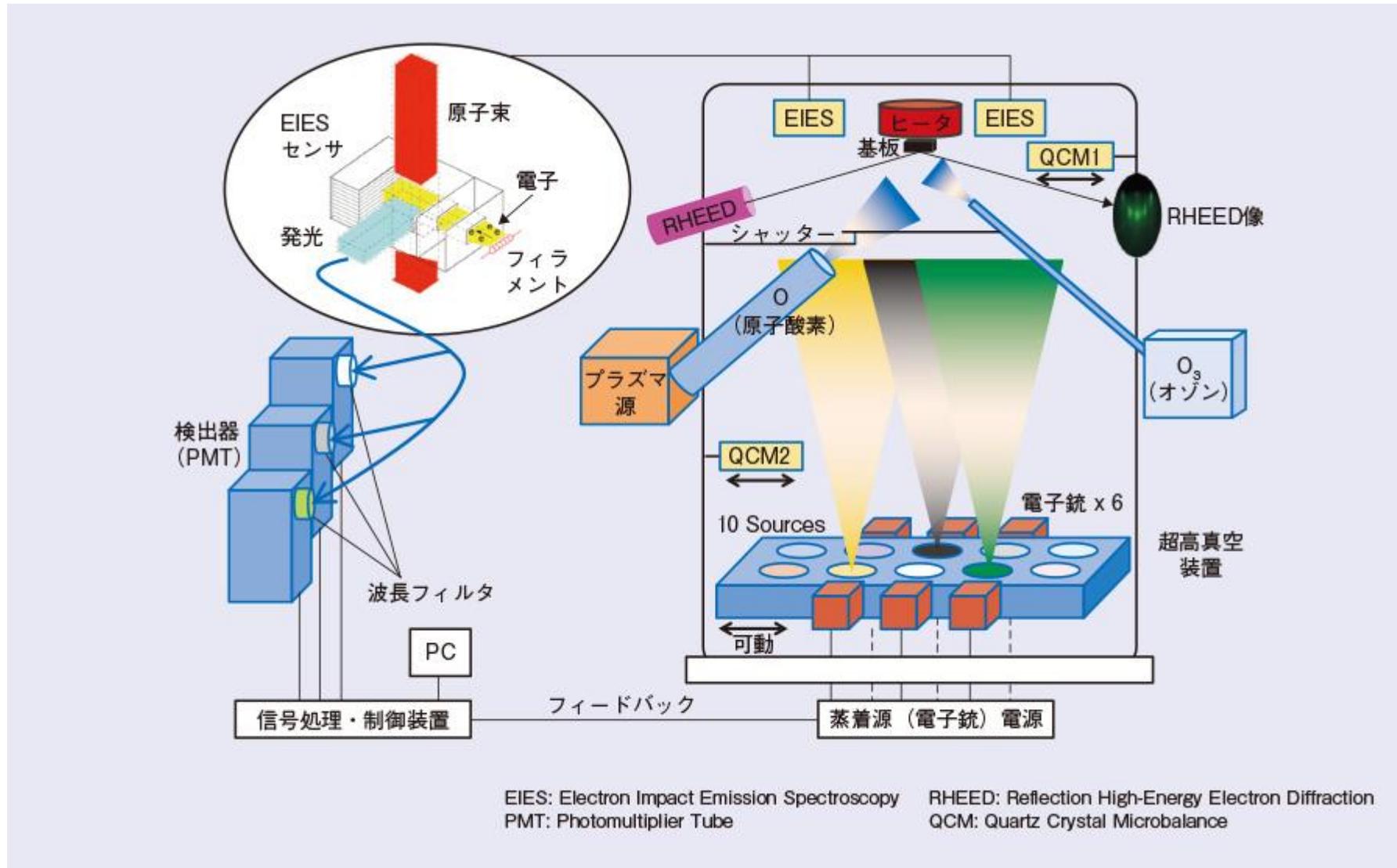
この論文の著者が行ったのがこの手法で、これまでは利用されていなかった長波長の成分（主に赤外線）を使用して溶液を温め、発生した H_2 や O_2 が気泡とともに迅速に除かれるようにしたところ、効率が大幅に向上した、という報告になる。

今回光触媒として用いたのは、InGaN/GaNになる。
純粋なGaNは非常に大きなバンドギャップ（3.4 eV、波長にしておよそ360 nmに相当）を持つ半導体だが、結晶構造が非常に狭いバンドギャップを持つInN（0.6 eV、波長にして約 2 μ mに相当）と任意の比率の固溶体を作ることが可能で、混合比率によってバンドギャップを制御できる。

→ どの波長以下の光を吸収できるか自由にコントロールできるので、近年光触媒への応用が研究されている。

試料の作成方法：Si基板上への分子線エピタキシーによる

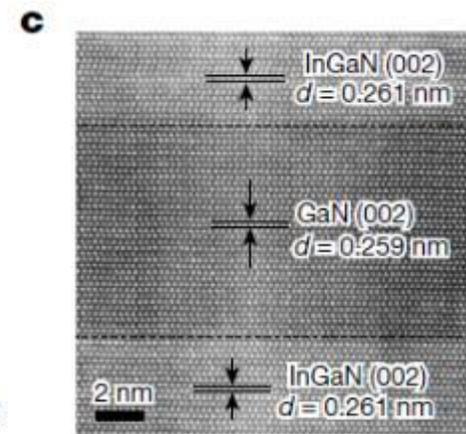
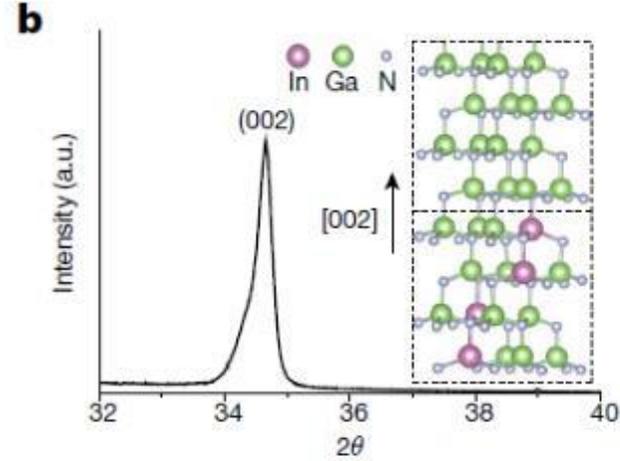
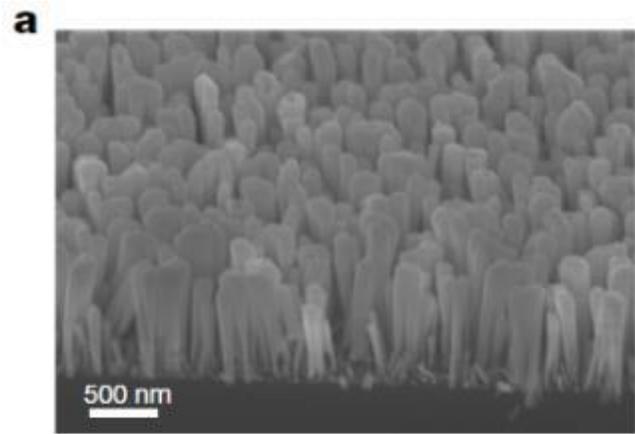
「分子線エピタキシー」という手法の概要



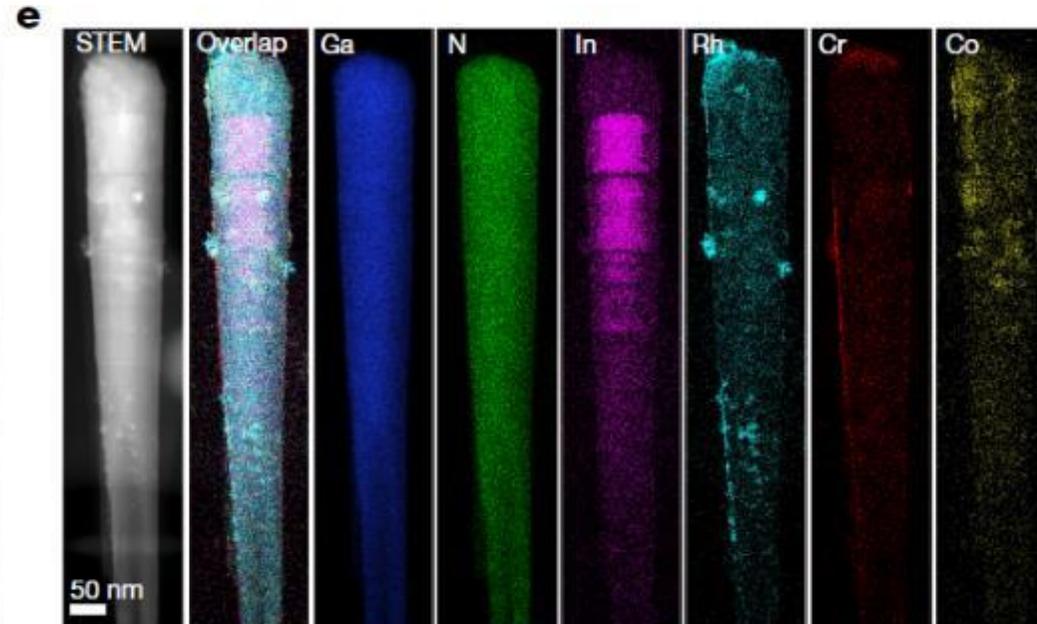
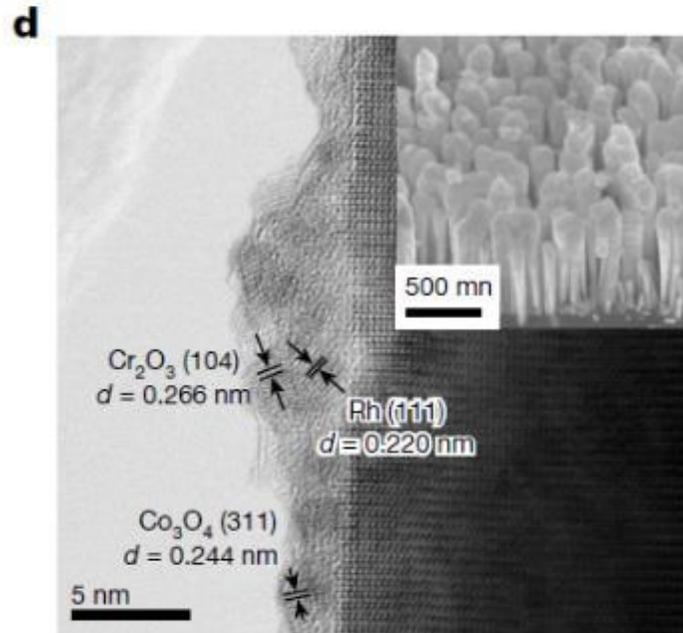
NTT R&D Website

https://www.rd.ntt/research/JN20190806_h.html より

今回の論文では、プラズマとしてNを用い、そこにGaやInを適度な蒸気圧で蒸発させたものを合わせ、堆積させた。

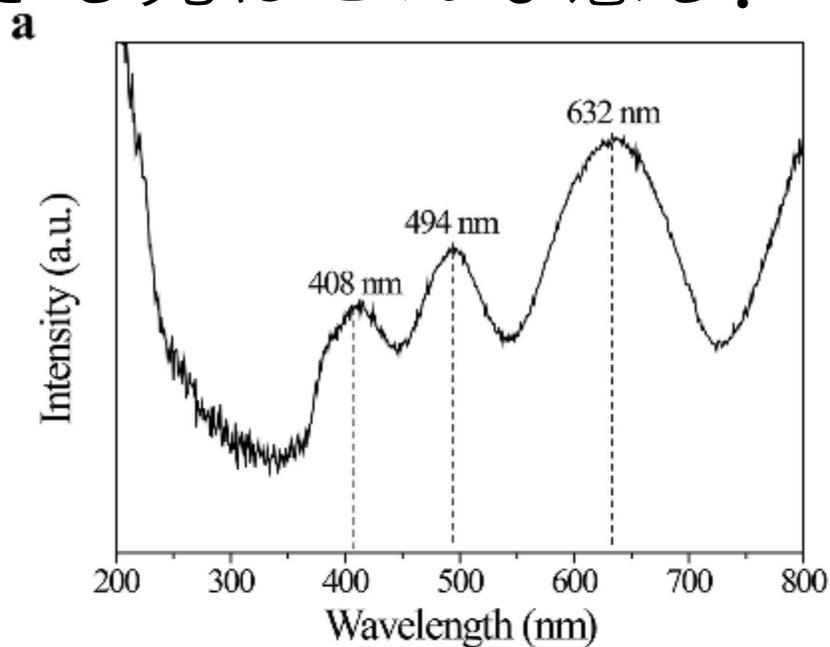


水素還元助触媒
Rh/Cr₂O₃ Core/Shell
水の酸化助触媒
Co₃O₄

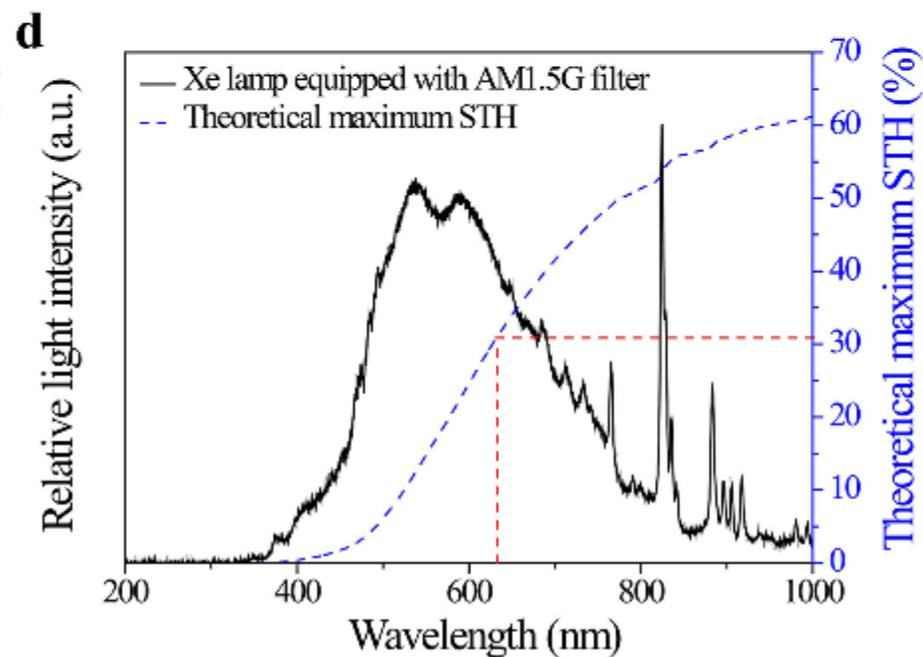
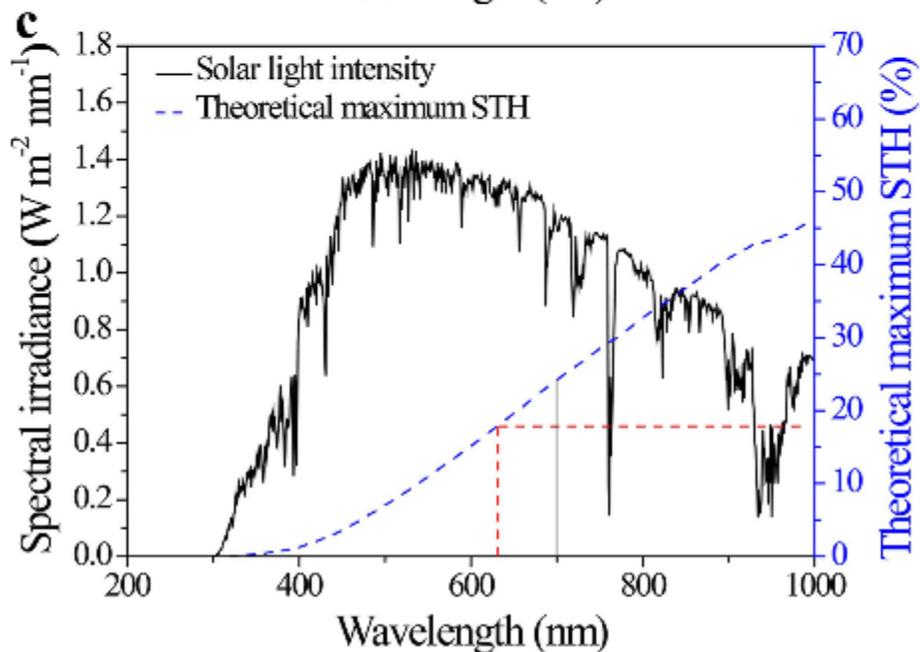
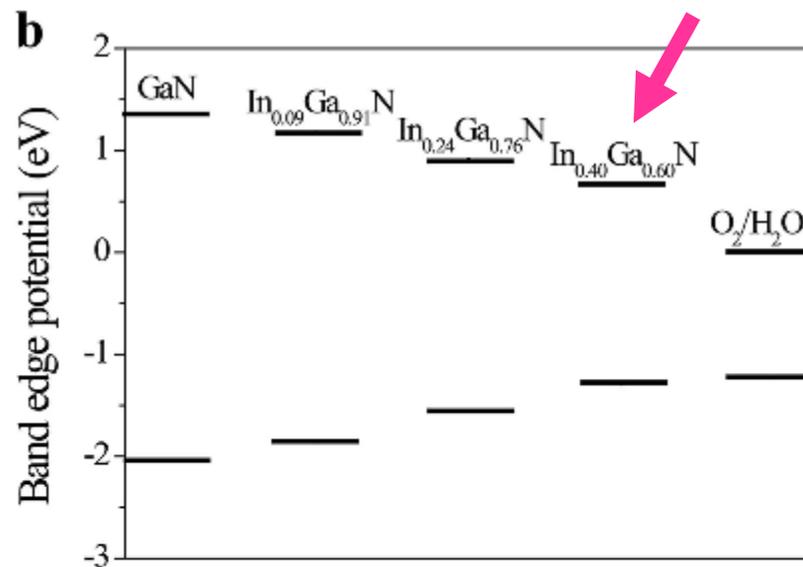


いずれも光還元でナノ粒子を生成し、使用。

吸収できる光はこんな感じ。



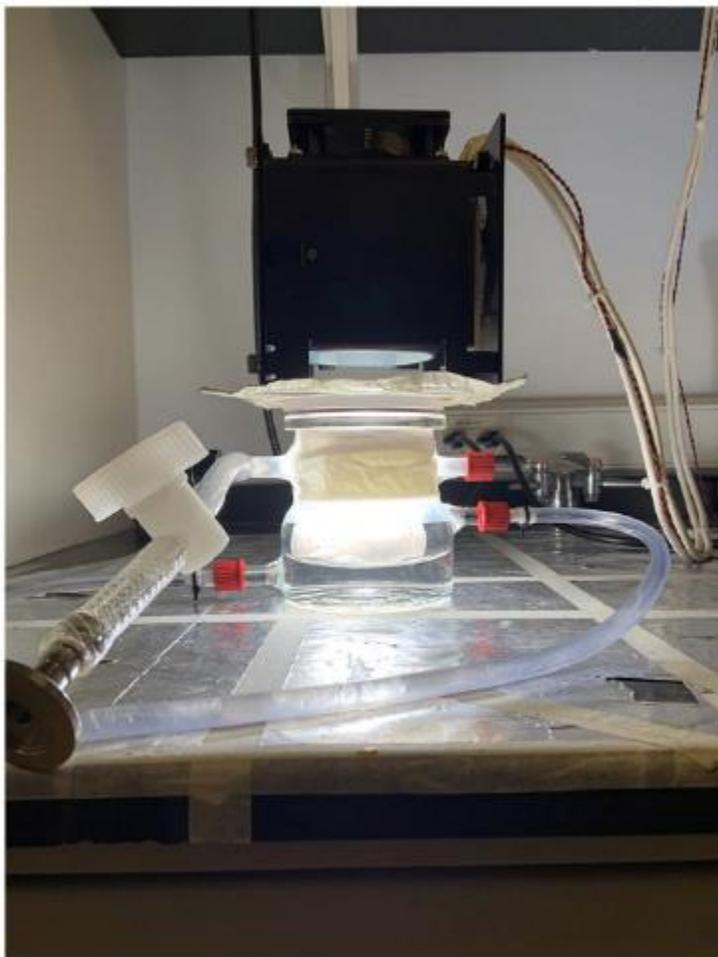
632 nmだとこの辺の組成に対応



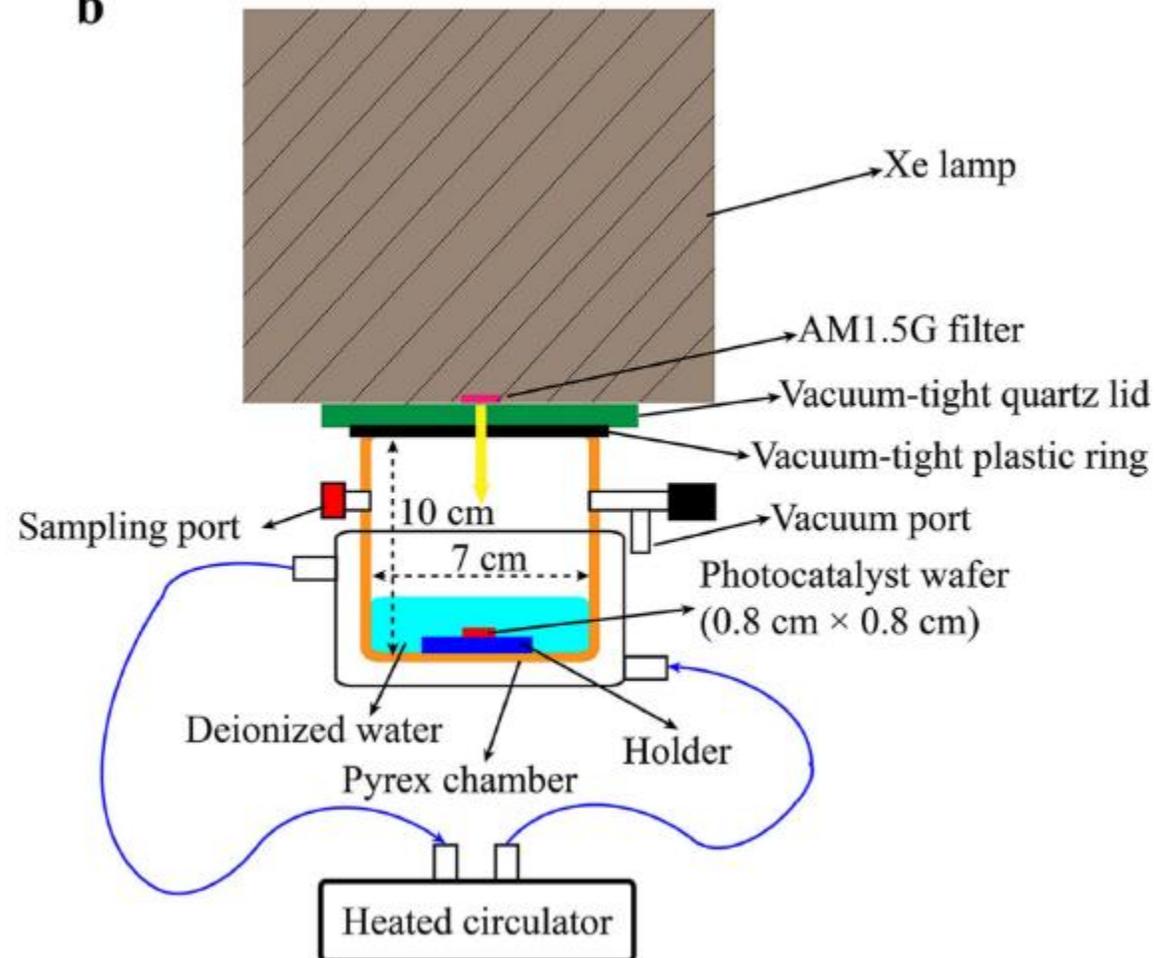
理論的には
最大効率で
18%ぐらい。

今回の研究で、これまでと最も違う点：温度の影響

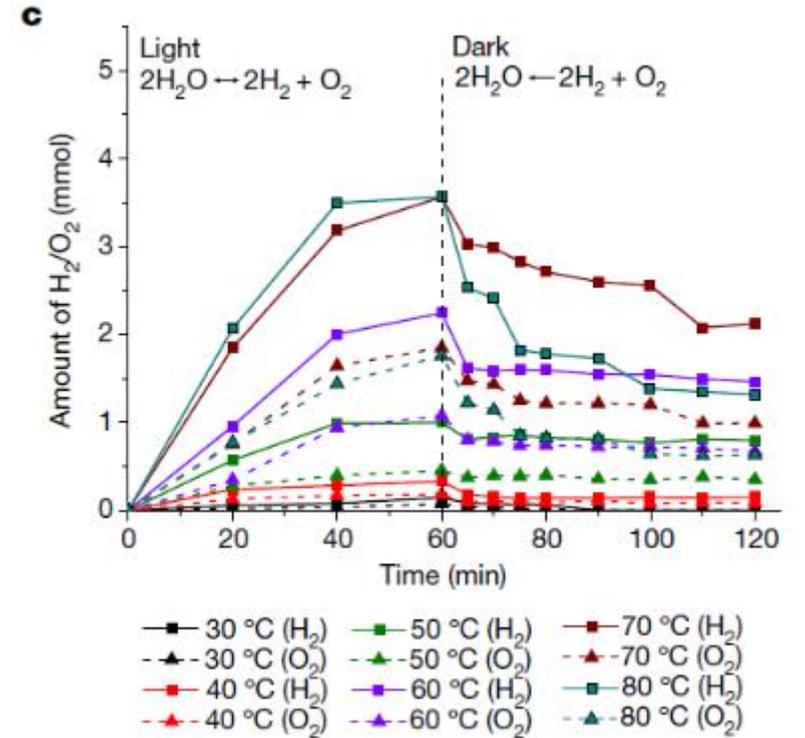
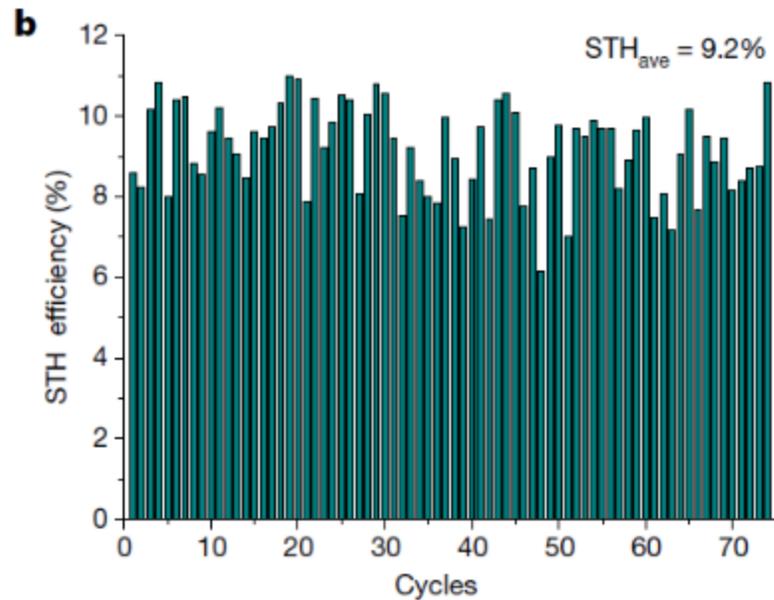
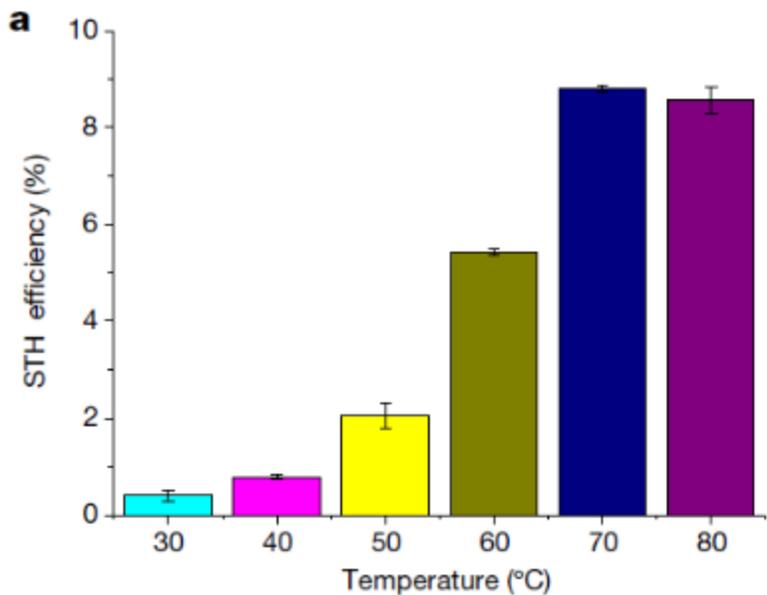
a



b

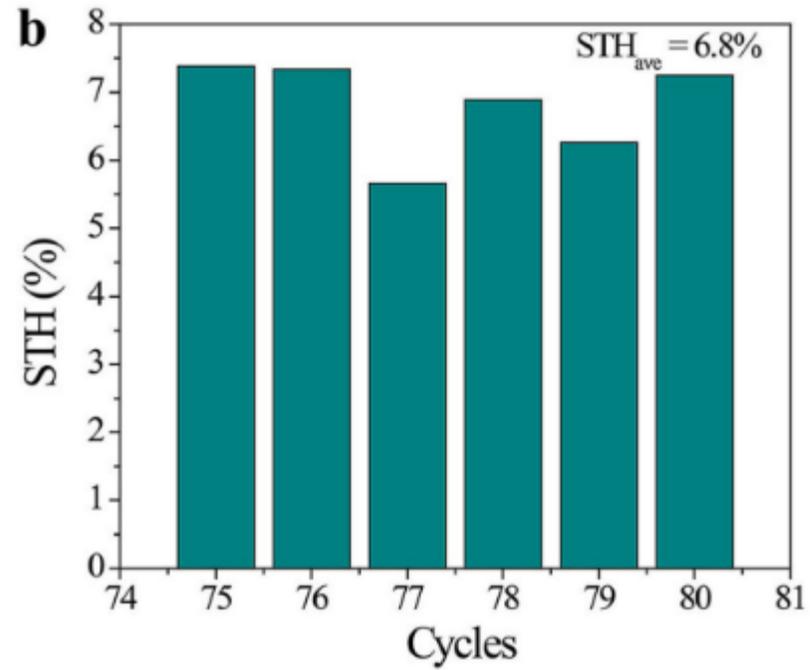


まずは温水で全体を温めながら、水素発生量をモニタリング

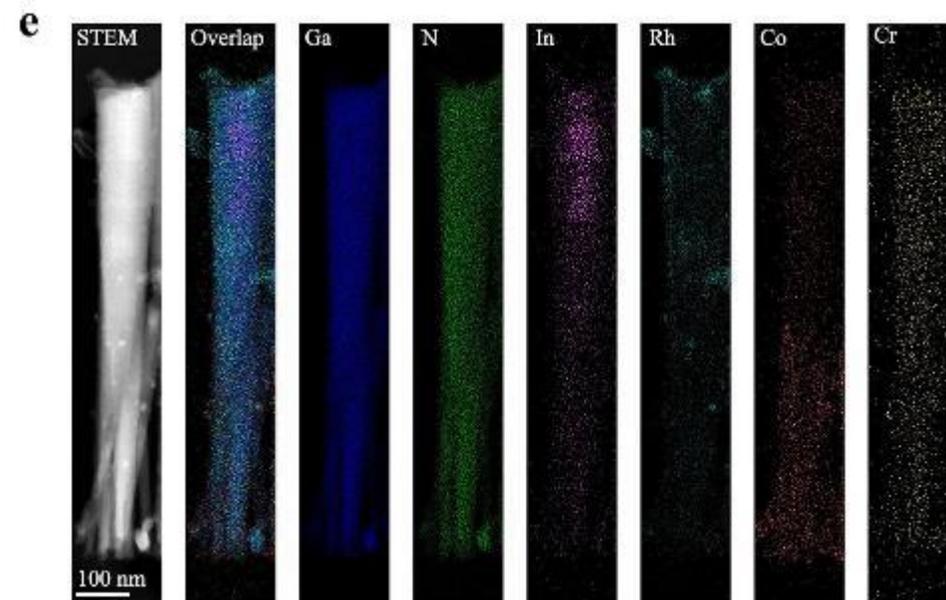
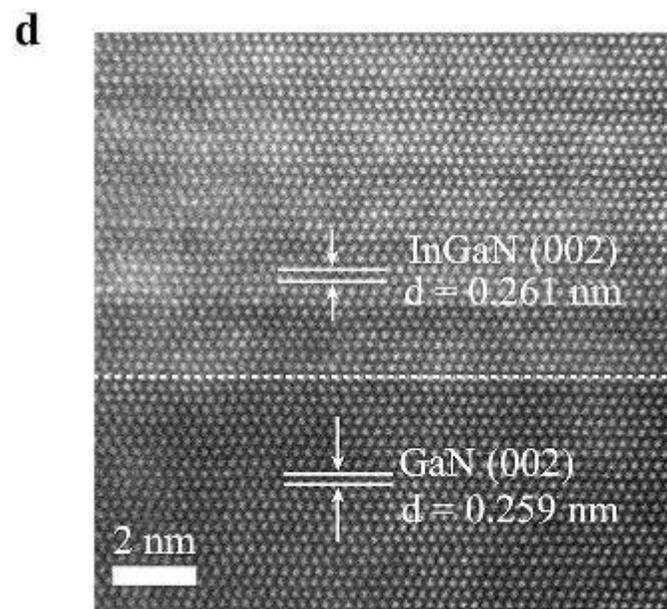
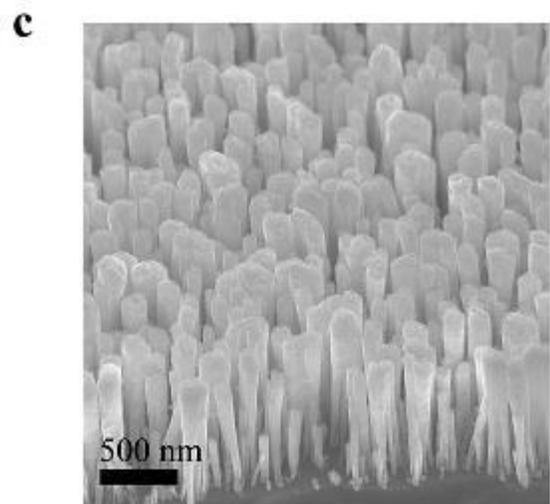


- 温度の上昇とともに，効率が顕著に上昇（平均9.2%）
 → 温度を上げるだけで，水素を効率的に発生可能
- 74回の繰り返し（74時間分の反応）でもそこそこ持つ
 ※ただし，平均的には徐々に効率が低下

75～80回目までの平均だと，効率が6.8%に低下 → 原因は？



80回反応後のInGaNの様子：見た目はあまり変化していない？



しかしICPでしっかり元素を分析すると……

Elements		Rh ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Cr ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Co ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
Indoor test	Before reaction	5.2	1.9	33.3
	After reaction	2.6	1.9	17.2
Outdoor test	Before reaction	5.8	1.6	62.3
	After reaction	4.6	1.7	42.3

助触媒中のCrとCoが顕著に減少（溶液中に溶け出した）

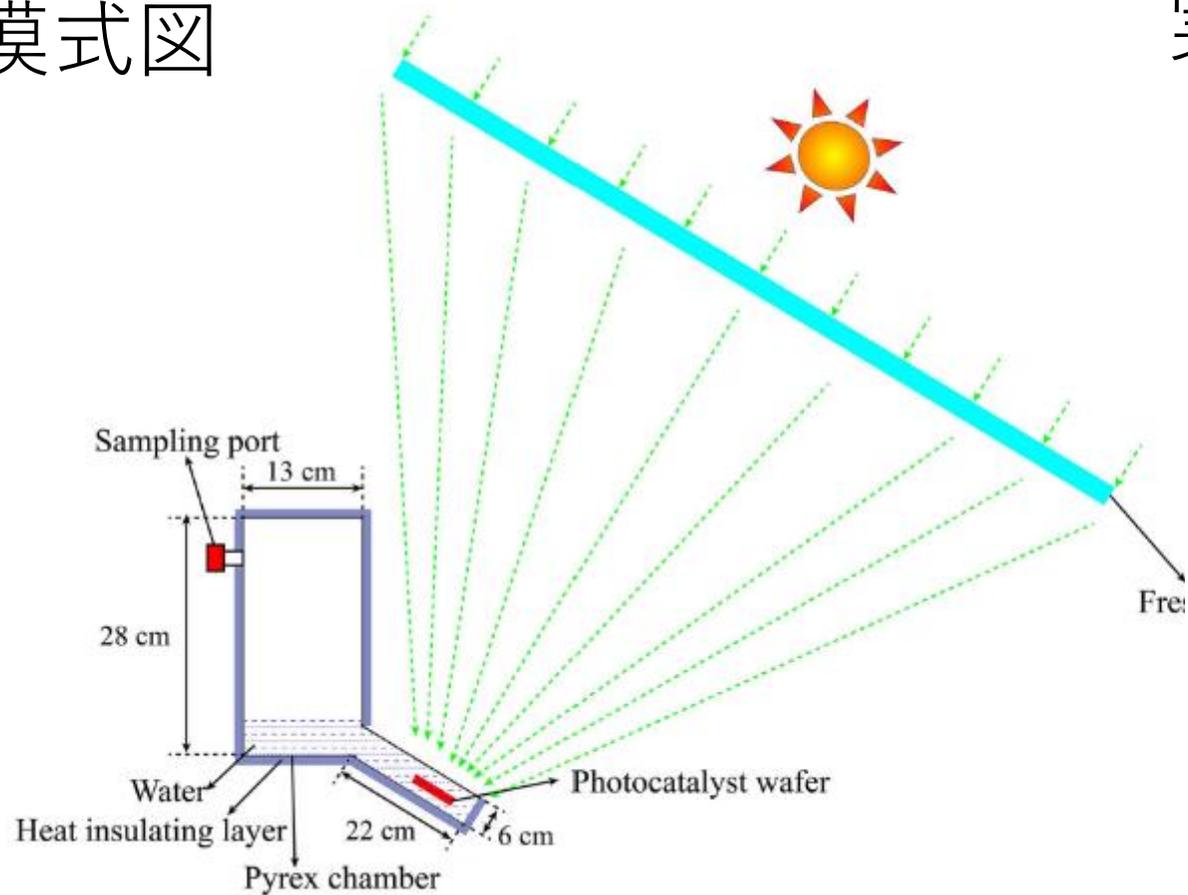
→ InGaN/GaN本体の問題ではなく，助触媒の耐久性の問題

エネルギー効率9%って、どのくらい凄いのか？

Photocatalysts	Cocatalysts	Light source	STH (%)	Stability	Year [Ref.]
InGaN/GaN nanowires	Rh/Cr ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Xe lamp with AM1.5G filter	9.2	74 h	This work
InGaN/GaN nanowires	Rh/Cr ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Natural solar light	6.2	140 min	This work
CoO nanoparticles	N/A	Xe lamp with AM1.5G filter	5	0.5 h	2014 [52]
InGaN/GaN nanowires	Rh/Cr ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Xe lamp with AM1.5G filter	1.9	3 h	2018 [5]
Mo:BiVO ₄ -TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Pt, CoCO ₃	Xe lamp with AM1.5G filter	3.0	12 h	2015 [53]
InGaN/GaN nanowires	Rh/Cr ₂ O ₃	Xe lamp with AM1.5G filter	1.8	10 h	2015 [14]
P-doped g-C ₃ N ₄ (PCN)	Co ₁ -P ₄	Xe lamp with AM1.5G filter	0.16	24 h	2017 [54]
Si/TiO ₂ nano-tree array	Pt-IrO _x	Xe lamp with AM1.5G filter	0.12	4.5 h	2013 [55]
Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂ nanoparticles	Rh/Cr ₂ O ₃ , IrO ₂	Xe lamp with AM1.5G filter	0.007	20 h	2019 [56]
SrTiO ₃ :La/Au/BiVO ₄ :Mo sheet	Rh, Ru/Cr ₂ O ₃ /TiO ₂	Xe lamp with AM1.5G filter	1.1	10 h	2016 [10]
SrTiO ₃ :Al	Rh/CrO _x , CoO _y	Natural solar light	0.76	0.5 h	2021 [22]
SrTiO ₃ :Al	Rh/CrO _x , CoO _y	Natural solar light	0.4	0.5 h	2018 [4]

自然光を用いたのフィールド実験

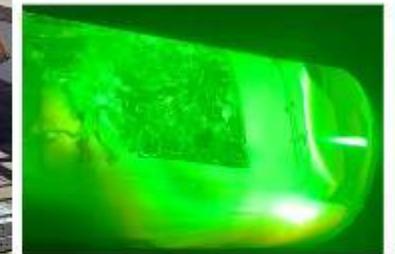
模式図



実物



Direct view of wafer



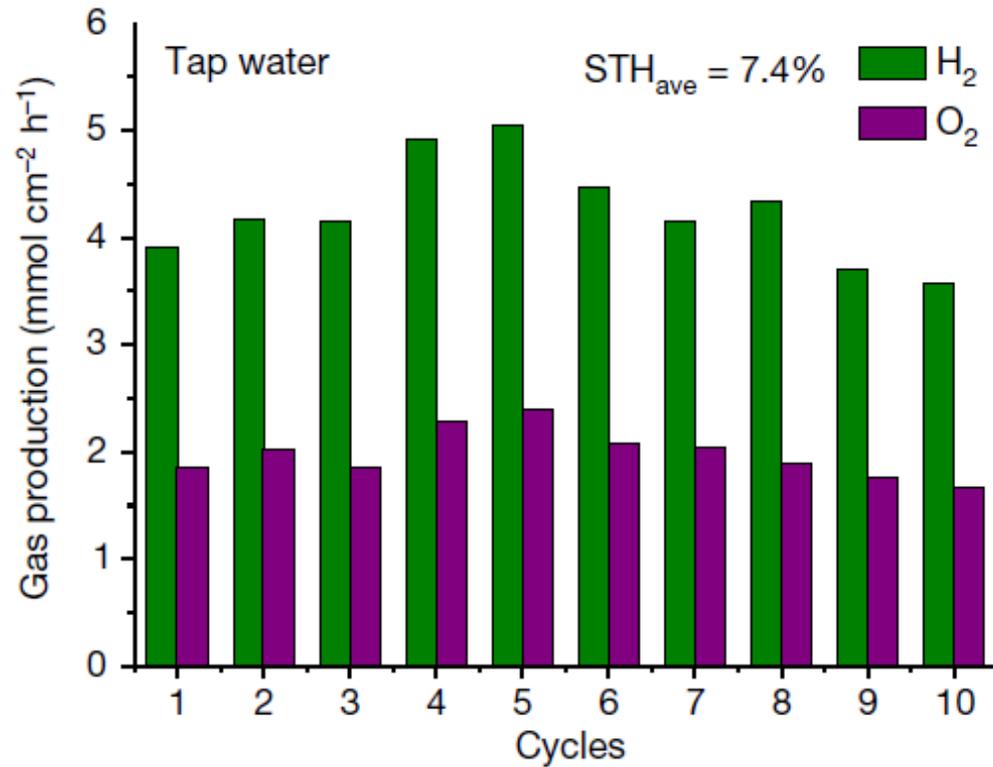
Filter view of wafer

- レンズで集光し，少量の触媒で済むようにする。
- 加熱も太陽光で（適度に断熱し，熱をため込む）

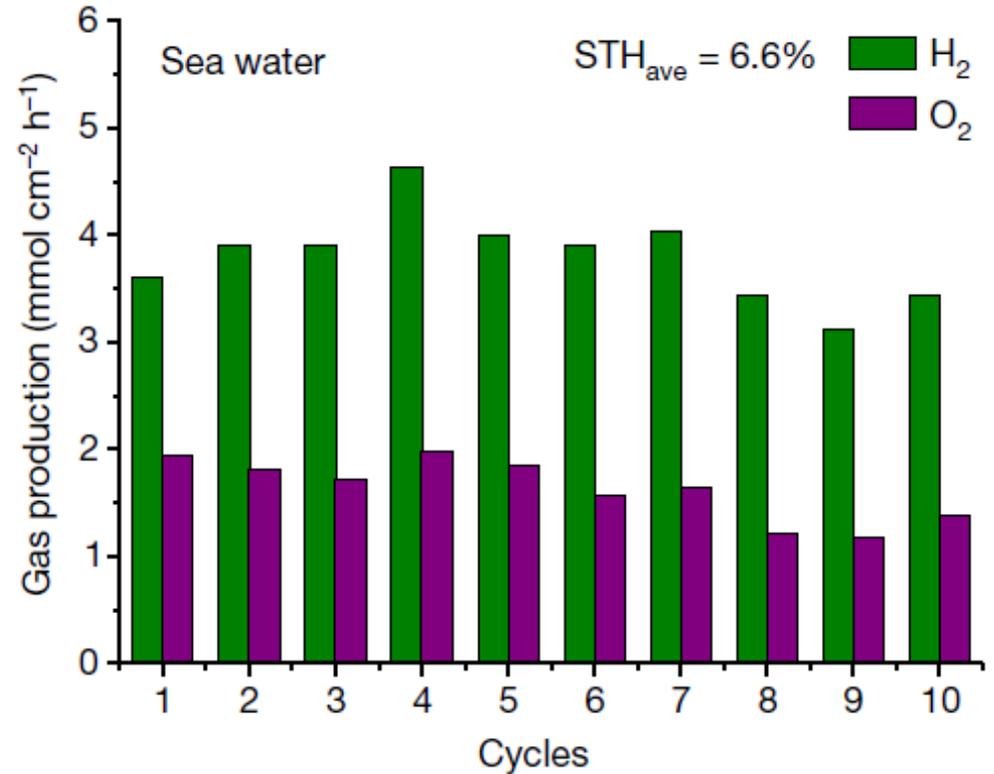
自然光 & 水道水でもかなりの高効率。

それどころか，不純物の多い海水でも結構高効率で水素発生。

水道水



海水

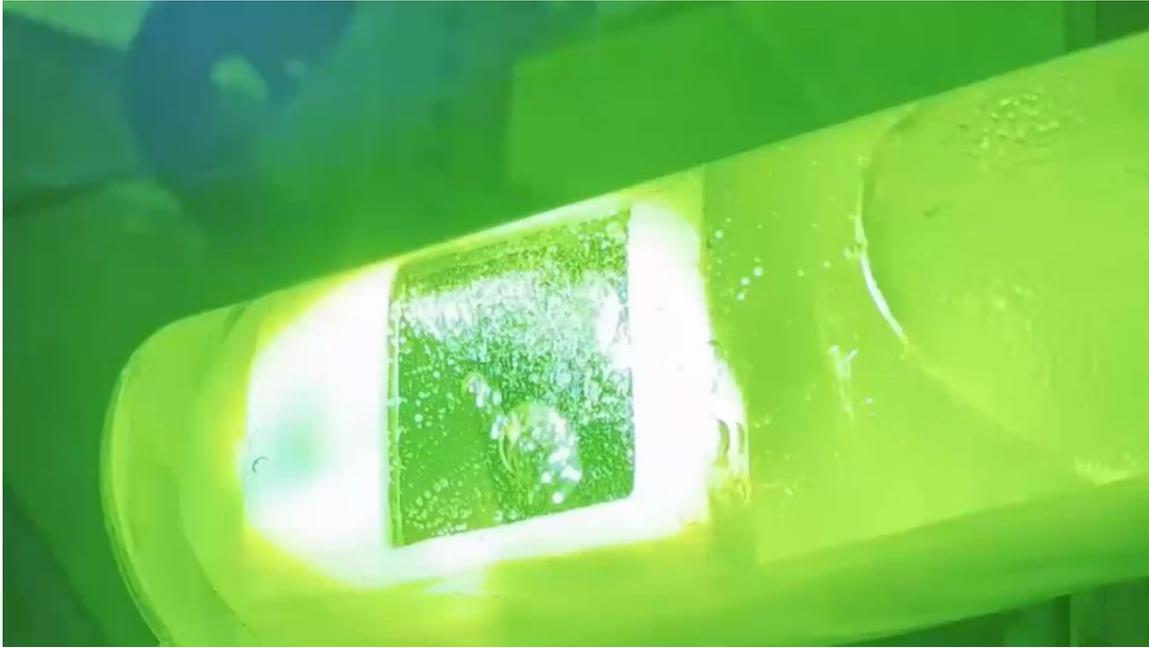


実際の反応中の様子

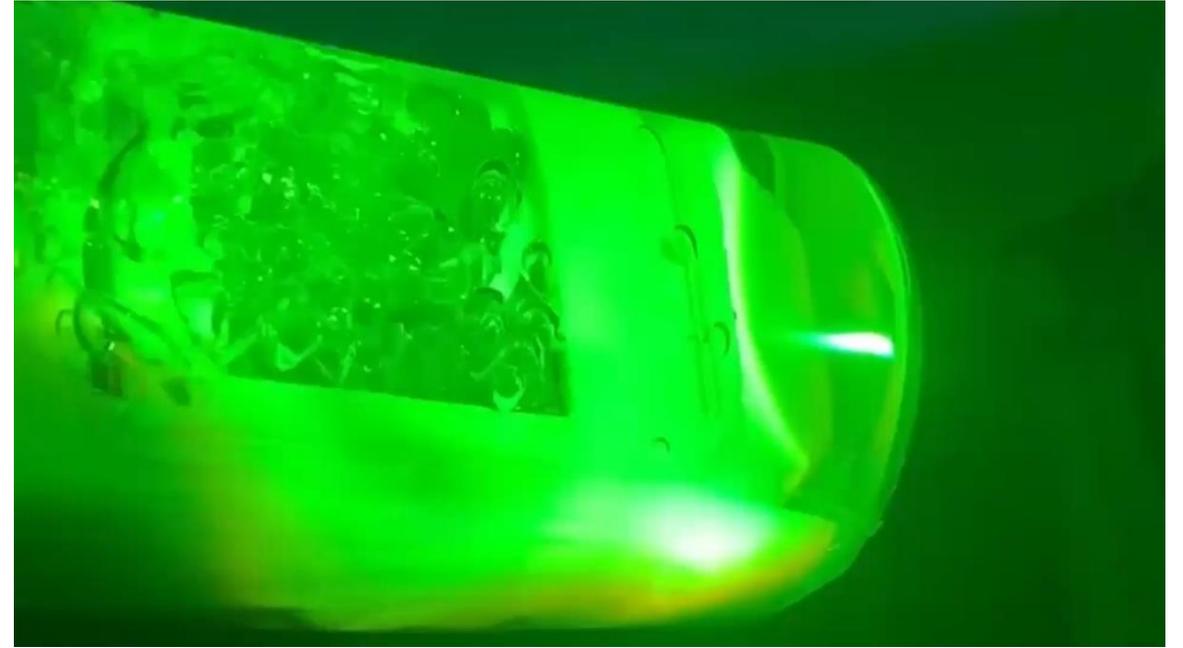
※泡は発生した H_2 & O_2 に加え，沸騰した水蒸気も含まれる。



見えにくいので、フィルターを通して見やすくすると……

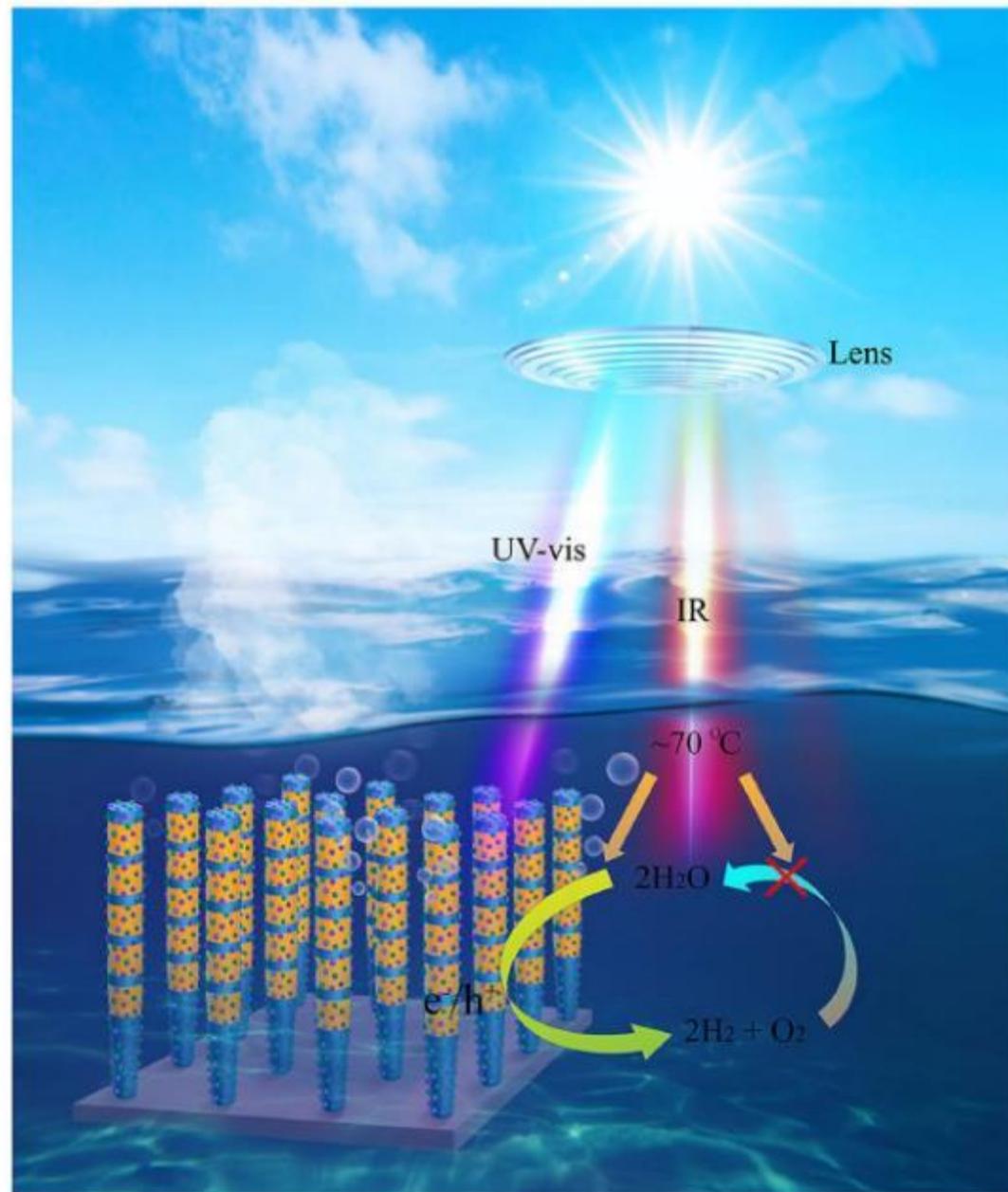


触媒なし
(水蒸気のみ)



触媒あり
(水蒸気+ H_2 + O_2)

思ったよりも結構大量に水素（と酸素）が発生。
(既存の光触媒だと、もっと細々と出る程度なので)



ということで、光触媒による水分解の最前線の紹介でした。
前半の話は、まだまだ効率は低いとはいえ多段にすることで長波長の光まで利用可能にする、という方向。より高い効率の触媒に適用することで、理論限界を押し広げることができる。

後半の話は、これまで見過ごされてきた温度の影響。温度を上げると気体が水に溶けられる量が減るので、 H_2 と O_2 が再結合する逆反応が減り、効率が大幅に向上する。

触媒の耐久性や製造コストなどにまだまだ問題はありますが、実用化も視野に入ってくるレベルに高い効率である。