

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

研究課題名	太陽光水素製造を実現する革新的光触媒システムの開発
研究機関・部局・職名	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・教授
氏名	阿部 竜

**【研究目的】**

半導体光触媒を用いた水の光分解は、将来のクリーンエネルギーとして期待される「水素」を無尽蔵とも言える太陽光エネルギーを用いて水から直接製造可能なことから、将来のエネルギー供給問題に対する究極的な解決策の1つとして期待されている。しかし、その実用化には、太陽光エネルギー変換効率を太陽電池と比較しうるレベルまで向上させること、さらには爆発の危険性を回避するための「水素と酸素の分離生成」技術を確認すること、が不可欠である。しかし、従来型の光触媒水分解では、太陽光スペクトルの大部分を占める「可視光」の利用が困難であるとともに、半導体微粒子上において水素と酸素が同時に生成するため、水素と酸素の分離生成が原理的に不可能であった。研究代表者は、上記の2つの課題を同時に解決しうる「二段階励起型水分解システム」を開発し、可視光のみを用いた水の分解を世界で初めて実証した。本システムは図1に示すように、水素生成系および酸素生成系それぞれに適した2種類の半導体光触媒と、両者間の電子伝達を担うレドックス対（例えばヨウ素酸とヨウ化物イオン（ $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ ））からなる。本システムでは、水が分解される際に必要となるエネルギーが、それぞれの光触媒系に2分されるため、これまで利用が困難であったエネルギーの小さな可視光も利用可能になる。さらに、水素と酸素が別々の半導体光触媒粒子上において生成することから「水素と酸素の分離生成」も実現可能となる。

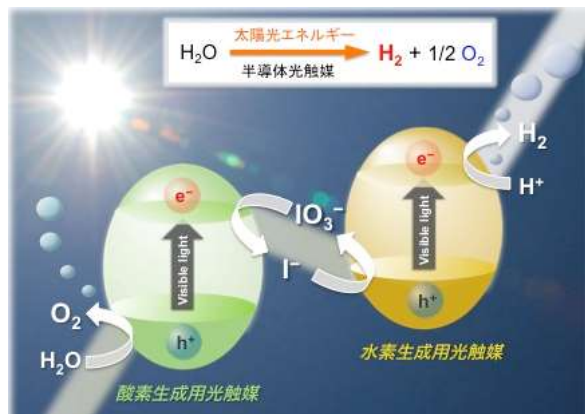


図1 二段階励起型水分解システムの概略図

**【総合評価】**

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

## 【所見】

### ① 総合所見

化石燃料からの脱却、再生可能エネルギーの構築が叫ばれている中、太陽光の主要成分である可視光を用いてのエネルギーの創生は、現在、社会的にも経済的にも解決しなければならない大きな課題である。

本研究により、高い量子収率と酸素と水素の分離生成の可能性を示すことに成功したものの、現段階での成果では、実用化レベルである 30%量子収率を達成していないので、社会的・経済的課題の解決への直接的貢献は見込めない。ただし、太陽光による水素製造へ一歩近づいたと言える。本研究成果が契機となり企業(化学メーカー、試薬メーカー、装置開発メーカー)との共同研究が始められており、この成果が課題解決につながると予想される。

水と酸素の分離生成や、極めて高効率の酸素生成系など、先進性の高い成果が多く得られている。特に、新しいコアシェル型の複合触媒系の構築や高い量子収率の実現等は目覚ましい成果である。その研究の方向性は多くの研究者の注目を浴びている。

(1) 可視光下において高い量子収率を実現する光触媒系の開発指針確立と実証、並びに(2) 水素と酸素の分離生成を実現する光触媒構造体の開発、そしてこれらを同時に解決する「二段階光励起型水分解システム」の研究という初期の目的・目標は、ほぼ達成された。

半導体光触媒を用いた太陽光水素製造の実用化に必要な2つの大きな課題、「実用に値する太陽光エネルギー変換効率を実現」と「水素と酸素の分離生成を実現」に向けて、多くの知見を得た。これらの成果は、この分野の先進性・優位性ある成果である。そして、この二つの課題を同時に解決する「二段階光励起型水分解システム」の研究を進めて、コバルト系助触媒担持による高効率可視光酸素生成用光アノードおよび光触媒を開発し、水の酸化の量子収率を、可視光領域において 80%近い値(現状において世界最高レベル)を得た。

酸化タングステン系光触媒を用いた「高選択的有機合成反応」、例えばベンゼンからの直接フェノール合成(派生)技術を得た。

水分解の実用化における課題において、可視光水分解系の開発や、その成果として酸素発生系の量子収率向上および水素と酸素の分離生成を達成し、他の研究者が追随あるいは模倣するような成果が得られていることから、この研究分野の進展に大きく寄与している。

研究に携わる人材育成もひとつの目標に掲げ、博士研究員のアカデミックポジションへのキャリアアップなどに成功している。インパクトファクターの比較的高い学術誌へ、多くの論文を発表している。また、多くの招待・依頼講演をしている。比較的多くの知的財産権を得ている。大学主催のサイエンスカフェやアカデミックデイなどで効果的に国民との対話が行われた。また、学外のフォーラムやセミナーなどで積極的に対話、啓発活動が行われた。

## ② 目的の達成状況

・所期の目的が

(  全て達成された ・  一部達成された ・  達成されなかった )

初期の目的・目標は達成された。

(1) 可視光下において高い量子収率を実現する光触媒系の開発指針確立と実証

(a) 格子欠陥量の制御による活性の向上、(b) 効率的電荷捕捉のための新規助触媒の開発、(c) 水の還元または酸化に対して高い選択性を有する助触媒の開発、(d) 半導体ヘテロ接合による電荷移動の整流化、等を検討項目として挙げた。(a)については、タンタル系複合酸窒化物系において、アニオン欠陥量の制御により光アノードの性能が著しく向上した。(b)については、コバルト系酸素生成助触媒の有効な担持法を新たに見出し、その結果としてタンタル酸窒化物系光アノードにおいて、可視光領域において70%以上の世界最高レベルの量子収率を達成した。(c)については、貴金属の表面を酸化物で被覆したコア・シェル型助触媒を利用して、レドックス対の存在下においても選択的に水を還元して水素を生成できた。また、色素を光増感剤とする水素生成系においては、ナノ層状半導体の利用により高選択的な水素生成を実現した。(d)については、タンタル系複合酸窒化物の表面を、酸化ロジウムの薄層で被覆し、さらに酸素生成用助触媒との3相接触界面を形成させることにより、600ナノメートルを超える可視光領域においても、極めて高い量子収率を示した。

また、「二段階光励起型水分解システム」に適用可能な可視光応答型光触媒材料の新規開発にも取り組み、ビスマス系酸ハロゲン化物に適切な表面修飾を施すと、鉄系レドックス存在下における酸素生成に高い活性と選択性を示し、粒子系としては高い20%程度の量子収率を示した。

(2) 水素と酸素の分離生成を実現する光触媒構造体の開発

上記のコアシェル型助触媒、およびナノ層状半導体が有する逆反応抑制効果を利用して、これまでは困難であった単純な多孔質ガラスフィルターを用いた「水素と酸素の分離生成」を実証し、本研究プログラムの最大の課題の1つを達成した。さらに、各種の光触媒粒子をその活性を低下させずにガラス基板上に固定化する手法を新規に開発し、基板上に固定化した光触媒体を2種組み合わせさせた「水素と酸素の分離生成」も実証した。この際、光散乱の少ないナノ粒子を光触媒として固定化して、ガラスの表裏両面にそれぞれ水素生成および酸素生成用光触媒を固定化し、片面からの光照射によって水分解が可能な光触媒体を開発した。

当初の計画より多少の変更があったものの、所期の目的は全て達成した。さらに、酸化タングステン系光触媒を用いた「高選択的有機合成反応」例えばベンゼンからの直接フェノール合成を実証するという、派生技術も得ている。

半導体光触媒を用いた太陽光水素製造の実用化に必要な上記2つの大きな課題、「実用に値する太陽光エネルギー変換効率を実現」と「水素と酸素の分離生成を実現」を同時に解決する「二段階光励起型水分解システム」の研究を進め、以下の5つの成果を得た。

(1) 選択的水素および酸素生成能を有する光触媒を用いた水素・酸素分離型光触媒系の開発：1枚のガラス基板の両面にそれぞれ異なる光触媒を固定化し、片面からの

光照射で水分解を検討し、光透過性の高い光触媒体を開発して、水素と酸素の同時かつ分離生成できた。本系では、表面の光触媒で吸収されずに透過した長波長の光が裏面の光触媒で吸収でき、太陽光スペクトルの有効利用が可能となった。

(2) コバルト系助触媒担持による高効率可視光酸素生成用光アノードおよび光触媒の開発：一般的な含浸法と新たに開発したリン酸緩衝溶液中での光析出法を組み合わせ、粒径数 nm の助触媒粒子が凝集することなく、高密度に担持できた。この助触媒粒子が、TaON 半導体内に生成した正孔を効率良く捕捉し、さらにその表面において水の酸化を促進し、量子収率が顕著に向上した。可視光領域において 80%近い値となり、現状において世界最高レベルの値を得た。

(3) 表面ヘテロ接合形成による量子収率の向上：酸化ロジウムと酸化コバルトを共担持させることによって、それぞれ単独で担持させた場合に比べて光電流が向上した。

(4) 炭素繊維布を基材とする高効率可視光応答型光アノードおよびカソードの開発：3次元の導電性ネットワークを有する「炭素繊維布」を基材とする光電極の開発に取り組み、従来の電極系を大きく上回る性能を示す新規な光電極系を得た。

(5) 金属硫化物および金属酸ハロゲン化物を用いた二段階励起型水分解：硫化カドミウム (CdS) を代表例とする金属硫化物に適切な表面修飾を行い、フェロシアンレドックスの存在下において定常的な水素生成が可能であり、これを適切な酸素生成系と組み合わせ、可視光照射下における水素と酸素の分離生成を実証した。

### ③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が  
( ある ・ ない)

・ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が  
( 創出された ・ 創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が ( ある ・ ない)

・本研究で得られた研究成果には、先進性・革新性・優位性がある。

半導体光触媒を用いた太陽光水素製造の実用化に必要な2つの大きな課題、「実用に値する太陽光エネルギー変換効率を実現」と「水素と酸素の分離生成を実現」に向けて、上述の多くの成果を得た。これらの成果は、この分野の先進性・優位性ある成果である。同時に、「二段階光励起型水分解システム」の研究を進めて、コバルト系助触媒担持による高効率可視光酸素生成用光アノードおよび光触媒を開発し、水の酸化の量子収率を、可視光領域において 80%近い値 (現状において世界最高レベル) を得た。

・当初の目的の他に得られた成果がある。

酸化タングステン系光触媒を用いた「高選択的有機合成反応」、例えばベンゼンからの直接フェノール合成 (派生) 技術を得た。

#### ④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。  
水分解の実用化における課題において、可視光水分解系の開発や、その成果として酸素発生系の量子収率向上および水素と酸素の分離生成を達成し、他の研究者が追随あるいは模倣するような成果が得られていることから、研究分野の進展に大きく寄与している。

・本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。  
化石燃料からの脱却、再生可能エネルギーの構築が叫ばれている中、太陽光の主要成分である可視光を用いてのエネルギーの創生は、現在、社会的にも経済的にも解決しなければならない大きな課題である。高い量子収率と酸素と水素の分離生成の可能性を示すことに成功したものの、現段階での成果では、実用化レベルである30%量子収率を達成していない(但し、酸素発生については80%程度を達成している)ので、社会的・経済的課題の解決への直接的貢献は見込めない。ただし、太陽光による水素製造へ一歩近づいたと言える。本研究成果が契機となり企業(化学メーカー、試薬メーカー、装置開発メーカー)との共同研究が始められており、課題解決につながると期待できる。

#### ⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが(行われた ・ 行われなかった)

・研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況の適切性などに関しては、いずれも適切に対応している。

研究計画、研究実施体制は適切であった。適切なマネジメントが行われた。研究に携わる人材育成もひとつの目標に掲げ、アカデミックポジションへのキャリアアップなどに成功している。導入した装置類は、継続して最大限に活用されている。指摘事項へ適切に対応した。

・論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

インパクトファクターの比較的高い学術誌へ、投稿中も含め多くの論文を発表している。多くの招待・依頼講演をしている。比較的多くの知的財産権を得ている。出願中のものもある。その他、一般向け発表や図書の出版もある。以下にその詳細を記す。

1. 一般向けのフォーラム等における講演依頼を積極的に引き受け、高校生を含め一般の参加者が理解し易いように工夫を凝らして講演を行った。その結果、講演を聞いた教育関係者から「子供向けの教育イベント」の開催協力の要請を複数受け、公共の科学館における「出前授業と実験体験」を実施するに至った。

2. Web ページ“HOKUDAI-NEXT” (<http://or.research.hokudai.ac.jp/next/resercher/abe/>) を作成・公開（北海道大学の企画）し、本研究プログラムの研究内容を、サイエンスコミュニケーターを介して「一般向け」に分かり易く紹介する試みを行った。
3. 研究室の Web ページ (<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh41/home/abe/>) では、研究内容を「専門家向け」と「一般向け」に分けて紹介し、特に「一般向け」では分かり易く工夫して作成したポスターと、動画（上記 HOKUDAI-NEXT）を合わせて紹介し、一般向けの発信に注力した。企業を含め、一般からの問い合わせが多く、一定の効果があった。
4. 北大科学技術コミュニケーション教育研究部門 (CoSTEP) の講義の一環として、電子書籍「光触媒 × 阿部 竜」 (<http://costep.hucc.hokudai.ac.jp/costep/report/article/473/>) を一般向けに作成し、これを web 公表した結果、一般からの問い合わせ等、大きな反響があった。  
さらに、学会等で成果を発信するのみならず、自ら研究シンポジウムを企画し、半導体光触媒分野の議論による発展を目指すとともに、錯体分野などとの合同シンポジウムの開催により、異分野間における相互理解と発展にも努めた。

・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

大学主催のサイエンスカフェやアカデミックディなどで効果的に国民との対話が行われた。また、学外のフォーラムやセミナーなどで積極的に対話、啓発活動が行われた。

以下にその詳細を記す。

1. 平成 24 年、25 年に京都大学主催の「アカデミックディ」に参加し、成果の紹介を行った。一般向けに分かり易く作成したポスターによって研究内容を紹介するとともに、実験装置を持ち込んで「可視光照射下における水の分解」のデモを行った。当ブースにはのべ 100 人を超える来客があり、代表者および参加の大学院生が解説に当たった。「アカデミックディ」では、京都大学担当部署の「組織的かつ精力的な広報活動」により、500 人を超える参加者があり、「国民との対話」という意味において、有意義であった。
2. 平成 23 年には「サイエンスカフェ」を札幌紀伊國屋書店にて開催し、研究の紹介と実験デモを行った。