

窒化物半導体を用いた人工光合成システム

四橋 聡史^{*,†}・出口 正洋^{*}・羽柴 寛^{*}・山田 由佳^{*}・大川 和宏^{**}

Artificial Photosynthesis System Using Nitride Semiconductor Photo-Electrode

Satoshi YOTSUHASHI^{*,†}, Masahiro DEGUCHI^{*}, Hiroshi HASHIBA^{*}, Yuka YAMADA^{*} and Kazuhiro OHKAWA^{**}

We report on an artificial photosynthesis system which converts CO₂ into organic energy source by light and water. It had been difficult to realize this reaction because the energy of excited electron is lower than that of CO₂ conversion in most oxide-based photo-catalysts; however, we firstly found that nitride semiconductors make it possible to solve this problem and succeeded in realizing the CO₂ reduction by light illumination alone. By the design of thin film structure in nitride semiconductor and indium (In) cathode, the energy conversion efficiency from solar light to formic acid (HCOOH) reached 0.15%.

Key words: carbon dioxide, artificial photosynthesis, formic acid, nitride semiconductor

太陽の恵みは地球上のあらゆる生命活動の礎となっている。人類のエネルギー消費が地球上のエネルギー需給のバランスを崩し、資源の危機が叫ばれる現在においても、地球上に降り注ぐ太陽光のエネルギーは約1時間分で人類の1年間のエネルギー消費をまかなうことができるといわれている。この太陽光のエネルギーをいかに有効利用するかは人類が存続する上で不可欠なテーマであり、その代表例として太陽光エネルギーを電力に変換する太陽光発電は実用に向けて研究開発が長い間なされてきた。しかしながら、太陽光発電における最大の弱点は、発電した電気をそれ自体では貯蓄することができない、もしくは貯蓄のために同等規模の蓄電池を必要とすることである。これに対し、植物の光合成は太陽光のエネルギーを直接有機物質に変換し、エネルギーを貯蓄することのできるシステムを有している。ただ、これは植物自身が生きていくためであって、人類がエネルギー源として直接使える形には必ずしもなっていない。広く世の中に化石燃料が用いられることを考えてもわかるように、エネルギーの貯蓄という観点に立つと、化石燃料、またはそれに類する有機物のエネルギー源は大変有用である。

われわれの目指す人工光合成とは、この植物が行う太陽光のエネルギーを有機物に変換するプロセスを通して、人類がそのまま使うことのできるエネルギー源へと変換する

ことを目的としている。筆者らは、植物で行われている明反応、暗反応の仕組みを無機化合物で再現することで、植物の効率に匹敵する光合成システムを「人工的に」実現することに成功したので、これを報告する。

1. 光触媒電極の課題と窒化物半導体

われわれの開発した人工光合成システムは、いわゆる植物の「明反応」の部分を光触媒電極で、CO₂を変換する「暗反応」の部分を金属触媒で行っている。光を吸収し、エネルギーに変換する光電極と、そのエネルギーを利用してCO₂を変換する金属触媒（カソード）電極の2つの電極から構成される。反応の詳細を説明すると以下ようになる。光電極に光が当たると、光励起により電子-正孔対が生じ、光電極の表面では正孔が水を酸素に変換する水の酸化反応が行われる。このとき生成したプロトン（H⁺）と消費された正孔の対である電子が、右側の金属触媒に移動し、ここで水中に溶存したCO₂を有機物に変換する（図1）。

この反応をエネルギーの観点からみると、動作における課題が浮かび上がってくる。この反応がエネルギー的に成立するための条件として、光電極のバンドギャップ上端（励起された電子のエネルギー）はCO₂還元エネルギーよりも高く、またバンドギャップ下端（励起された正孔のエネルギー）は水→酸素の反応準位よりも低い必要があ

*パナソニック(株)先端技術研究所 (〒619-0237 京都府相楽郡精華町光台 3-4) †E-mail: yotsuhashi.s@jp.panasonic.com

**東京理科大学理学部応用物理学科 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1)

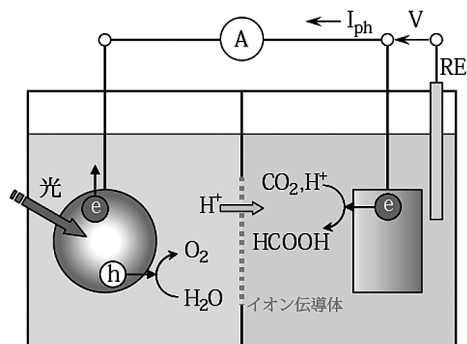


図1 本研究開発で用いた光電気化学システムの概略図。

る。すなわち、光電極のバンドギャップがCO₂還元、水→酸素反応準位の2つのエネルギーを包含していることが、この反応を起こすための必要条件となる。これまでに光電極として精力的に研究されてきた酸化物半導体と反応準位の位置関係を見ると、そのバンドギャップの上端がCO₂還元に必要なエネルギーに届かない。CO₂の反応を起こすことのできる材料はほとんど発見されてこなかった。酸化物単体でCO₂還元の反応を起こせる反応系は、これまでにわずかな例しか報告されていない^{1,2)}。この状況に対し、われわれはIII-V族の半導体からアプローチすることにした。理由は、(1) バンドギャップチューニングが比較的容易であること、(2) 直接励起の半導体であるために光-電子の変換において高効率が予測されること、そして何より、(3) 酸化物よりも電子親和力が低いために、バンドギャップ上端をより高いエネルギーにすることが可能である(図2)ことである。その中で、窒化ガリウム(GaN)は最密充填構造をとり、水中でも安定に存在することが確認されていたことから、この材料を光電極として採用した。

ここで、高効率化に向けたGaN光電極の具体的な作成方法と、その設計について述べる^{3,4)}。GaN系薄膜は有機金属気相成長法(metal-organic vapor phase epitaxy: MOVPE)で成長させたものを用いている。基板は(0001)面のサファイア基板を採用し、バッファ層として低温成長のGaNを導入している。また、設計されたGaN光電極の構造について述べる(図3)。光電極に求められる3つの機能、① 光の吸収、② 電子-正孔対の生成、③ 水→酸素の反応を効率よく進めるために、光を吸収し電子-正孔のペアを生成する「光吸収層」と、生成された電子を金属触媒に少ないロスで輸送するための「電子伝導層」の2つの機能を光電極の中に積層構造の形で設計した。電子伝導層は、キャリア濃度 $n = 3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の n^+ -GaN からなり、膜厚は約 $2.4 \mu\text{m}$ である。その上の光吸収層は厚さ 100 nm のキャリアドープのない(unintentionally-

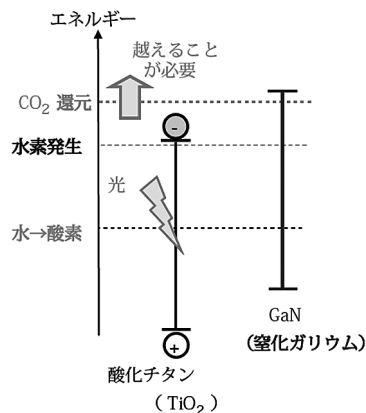


図2 酸化チタン(TiO₂)と窒化ガリウム(GaN)のバンドギャップと反応準位の関係の概略図。

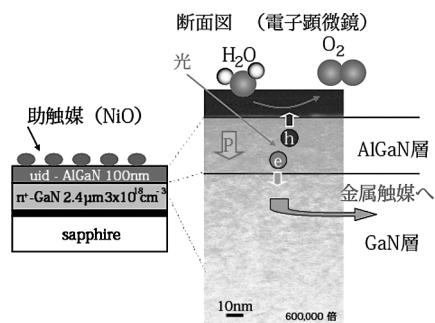


図3 GaN光電極の構造と電子顕微鏡写真。

doped: uid-) AlGaIn (Al濃度: 10%) 層とした。

AlGaInを光吸収層とした理由は、先に述べたバンドギャップのチューニングを行うとともに、GaN系材料のもつ分極効果を電子-正孔の空間分離に有効利用したかったからである。光照射による電子-正孔対のうち、正孔は表面で水→酸素の反応に寄与する。一方で、電子は対極のカソード電極に移動し、CO₂変換に寄与する。もしこの電子-正孔対を“空間的に分離”する効果を光吸収層の中に入れ込むことができたならば、電子-正孔対の再結合によるロスを軽減することができるはずである。この電子-正孔対の空間分離にGaNのもつ内部分極を生かす方法を考えた。すなわち、GaN上に格子定数の異なるAlGaInをエピタキシャル成長させることによる格子のひずみがピエゾ分極を生み、これにより電子-正孔対の空間分離を促進させる目論みである。なおここで、GaN系光電極の表面には酸化ニッケル(NiO)微粒子を助触媒として担持している(図3)。このNiO助触媒を担持することにより、GaN光電極上の水→酸素の変換を促進するとともに、GaN電極表面の劣化を抑制する働きを併せもつ^{5,6)}。

2. ギ酸生成に向けた取り組み

これまでの検討から、現時点で最も効率的にギ酸の生成

を行えるインジウム (In, 純度 99.999%) を金属触媒電極とし, 前節で述べた uid-AlGaN/n⁺-GaN の構造を光電極として用い, 人工光合成システムの評価に向けた測定系を構築した. 本システムの概観を記述すると以下のようになる. サファイア基板に製膜した uid-AlGaN/n⁺-GaN を光電極として用い, カソード電極に CO₂ 還元のための金属触媒 (In) を配置している. それぞれのセルはイオン伝導体で分離されており, 溶液は分離されているものの, イオンは通過できるようになっている. 光電極側の電解液には 1.0 mol/L の NaOH 溶液を, カソード電極側の溶液には 0.5 mol/L の KHCO₃ 溶液を適用した. 2つのセルはそれぞれ密閉できる構造を取っている (図1).

実験は以下のような手順である. まず実験前にカソード電極側の電解液に CO₂ をバブリングで導入する. 一定時間バブリングした後にセルを密閉し, 光照射実験を始める. 今回の実験で用いた光源は 300 W のキセノンランプである. 光照射実験後に得られる生成物のガス成分分析では, ガスクロマトグラフで一酸化炭素 (CO), メタン (CH₄), エチレン (C₂H₄), エタン (C₂H₆), 水素 (H₂), 酸素 (O₂) を検量し, 液体成分のギ酸 (HCOOH) については液体クロマトグラフで検量を行った.

最初にギ酸への変換の量子効率を測定した. ここで量子効率とは, バンドパスフィルターを用い光源からの光を単色光にするとともに, パワーメーターで強度を調整した光 (フォトン数 3.0×10^{15}) を用い, 入力フォトン数を分母に, ギ酸生成に使われた電子数を分子にとって算出されたものである. この結果, 300 nm の光で約 28% と高い量子効率を示すことがわかった (図4). 340 nm と 350 nm の間で量子効率が急激に落ちているが, このエネルギー領域に光吸収層のバンドギャップがあることに対応している. 次に太陽光からの変換効率を求めるために, AM (air mass) 1.5 に強度調節を行った疑似太陽光を照射し, ギ酸生成量を定量評価した. 照射エネルギー (100 mW/cm²) を分母に, 生成した有機物の生成エネルギーを分子にエネルギー変換効率を算出したところ, ギ酸生成のみで 0.15%, 他の生成物も含めた CO₂ 変換効率で 0.19% と算出された. この値は植物が行う CO₂ 変換の効率と同程度である. 本システムは紫外光による反応であるにもかかわらず, 高い量子効率をもち, 植物と同程度の CO₂ 変換効率を実現している^{7,8)}.

CO₂ を水と光でエネルギー源にする人工光合成を GaN 系半導体により実現した. このシステムをすべて無機の材料で構成することにより, シンプルな系での実現が可能と

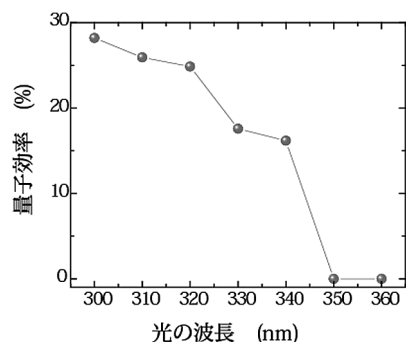


図4 光電極として AlGaN/GaN を用い金属触媒として In を採用した系における光の各波長に対する量子効率. 光吸収領域では高い量子効率を示している.

なった. 単純計算で, 現在の性能のデバイスを 1 ヘクタールの敷地に詰めたとすると, 年間約 10 トンの CO₂ を削減する計算になる. これは同じ面積の植林による CO₂ 削減と同程度である. さらに, 本システムは約 9000 リットルのギ酸を生成することができる計算となり, 植林では生み出すことのできない化学物質を生成することが可能となる. 例えばごみ焼却場や火力発電所など, CO₂ が高い濃度で存在する場所に導入することで, その CO₂ 排出を抑制しつつ再生エネルギーを創出できる手段として展開することを目指している.

以上に述べてきたように, 人工光合成は CO₂ 濃度上昇と化石燃料の枯渇という 2つの問題を同時に解決しうるポテンシャルのある技術であり, 産官学のさまざまな視点から研究開発が進められている. それぞれの研究の長所を生かしつつ, より発展した形へと進化していくことが期待される.

文 献

- 1) K. Sayama and H. Arakawa: *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 531-533.
- 2) K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito and A. Kudo: *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 20863.
- 3) S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada and K. Ohkawa: *Appl. Phys. Express*, **4** (2011) 117101.
- 4) S. Yotsuhashi, M. Deguchi, H. Hashiba, Y. Zenitani, R. Hinogami, Y. Yamada and K. Ohkawa: *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 243904.
- 5) S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada and K. Ohkawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 02BP07.
- 6) T. Hayashi, M. Deura and K. Ohkawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 112601.
- 7) S. Yotsuhashi, H. Hashiba, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, Y. Yamada, M. Deura and K. Ohkawa: *AIP Advances*, **2** (2012) 042160.
- 8) 四橋聡史, 出口正洋, 羽柴 寛ほか: *日経エレクトロニクス*, 2012年2月4日号, 75-79.

(2014年1月20日受理)