



# 太陽光水素製造に向けた プラズモニック光電極の開発 局在表面プラズモン共鳴の活用による性能向上

河村 剛 Go KAWAMURA

太陽光を利用した水分解水素製造技術はカーボンニュートラルの実現に向けて大きく期待されており、太陽電池パネルと電解槽を組み合わせたシステムと、光触媒パネルを使ったシステムの2つが広く研究されている。しかし前者は、太陽電池パネルに加えて電解槽のコストも上乘せられるため、特に日照時間が長い地域以外では製造される水素の値段が高くなる。一方後者は、エネルギー変換効率が極めて低く、実用化には今後の大きなブレークスルーが必要とされている。本稿では、これらのシステムのハイブリッド技術とも言える光電気化学的水分解に用いられる光電極の開発について、筆者らの最近の報告を交えて紹介する。

## はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを利用した水素製造技術が研究されている。特に、太陽電池と電解槽を組み合わせたシステムでは、装置構成が比較的単純で高い変換効率を得られる。これまでに、ラボスケールではエネルギー変換効率 (STH 効率) で 20% を超える例も報告されており<sup>1)</sup>、日照条件が優れた中国や中東、南米等の国・地域では、年間で数 Mt 規模の水素製造を可能とする電解槽が稼働 (一部は計画段階) している<sup>2)</sup>。一方で、太陽電池や電解セルの高コスト、電解槽材料の耐久性、水の純度管理などがさらなる実用拡大に向けた課題として残っている。これに対して、光触媒粉末をシート化した極めて単純なシステムで太陽光水分解を達成する技術も提案されており、低コストな設備を用いた屋外実証実験で STH 効率 ~1% の達成が報告されている<sup>3)</sup>。

上記2つのシステムの利点を統合可能な光電気化学的 (PEC) 水分解 (図1) では、高 STH 効率と低コストの両立が期待されている。PEC 水分解の研究では、太陽光を吸収し、水素または酸素を発生させる光電極の開発が最重要ポイントであり、これまでに様々な光

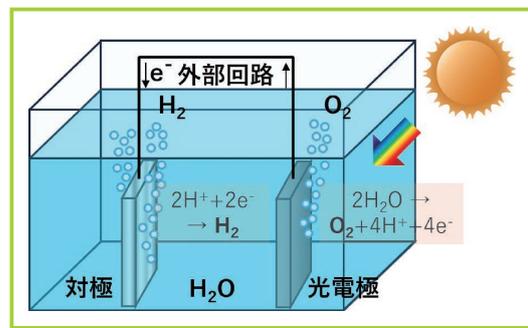


図1 PEC水分解システムの簡略図

電極の開発が報告されてきた<sup>4)</sup>。特に近年では、光吸収材 (半導体) へのナノ構造付与や異種材料とのコンポジット化、表面改質等による総合設計が活発に研究されている。本稿では、筆者がこれまでに取り組んできた、様々な液相法を駆使したアノード用光電極の開発に焦点を絞って最近の研究例を紹介する。

## 多孔構造の付与

光電極は、その表面において電解液 (水) と電荷の受け渡しをするため、比表面積が大きいほど水分解性能が高くなる傾向がある。また、異種材料とのナノコンポジットを作製する場合、光電極がメソ孔程度の細孔を有していると、ナノメートルサイズの異種材料を後から担持できるため、大変便利である。一方で、光アノードでは光誘起された電子が内部を伝導する必要があるため、高い気孔率でランダムに孔が開いていると電気伝導性が低下し、結果として水分解性能も落ちてしまう。

この点に対する1つの解は、1次元ナノ構造アレイ

かわむら・ごう  
豊橋技術科学大学院工学研究科電気・電子情報工学専攻 准教授  
〔経歴〕2009年名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻修了、博士 (工学)。豊橋技術科学大学工学部物質工学系助教を経て、19年より現職。  
〔専門〕無機材料・物性、ナノ材料科学。〔趣味〕ジョギング、筋トレ、甘味。  
E-mail: kawamura.go.km@tut.jp



の利用である。筆者らは以前、チタニアナノチューブアレイを光アノードに応用する際の構造最適化を実施した。そこでは、少量の酸素ガスが生成する条件では短めの1.5  $\mu\text{m}$ が、多量の酸素ガスが生成する条件では長めの4.9  $\mu\text{m}$ が最適なチューブ長であることを報告した<sup>5)</sup>。後者では、多量の酸素ガスの発生により、ナノチューブアレイ内の電解液が拡散され、チタニアの表面に常にフレッシュな電解液がアクセスできたことが、高いPEC水分解性能につながったと考えている。

### ナノコンポジット化とLSPRによる性能向上

光アノードには、大きな光吸収、電子伝導、表面酸化活性、耐久性などの多様な特性が求められる。単一の物質でこれらすべての要求を満たすことは困難であるため、異種材料とのコンポジット化が有効である。光吸収には可視光応答性を付与するために狭バンドギャップ半導体を、電子伝導にはカーボン系材料を、表面酸化活性には助触媒等を利用することが一般的である。耐久性の向上には、酸化耐性の高い酸化物やカーボン材料で物理的に表面を保護することや、助触媒による表面電位の安定化などが有効である。

一方、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示すプラズモニック材料による表面修飾は、主に光吸収効率向上の目的に利用されるが、電子伝導や耐久性の向上にも優位に働くケースがあり、多様な光アノード材料それぞれに対する最適な修飾方法が存在する。筆者らは、酸化亜鉛ナノパゴダアレイを酸化亜鉛ナノロッドアレイ上に形成し、その表面に銀ナノ粒子を修飾した光アノードを作製した。ナノパゴダアレイ自体が高いPEC性能を示すことに加え、銀ナノ粒子修飾によりさらなる性能向上が確認された。有限差分時間領域 (FDTD) 法による電磁界解析の結果、ナノパゴダ構造は入射光を効果的に取り込み内部に強い電場を形成していること、さらに銀ナノ粒子のLSPRによる局所電場増強効果と相乗的に作用することで、光吸収効率が著しく改善されることが明らかとなった (図2)<sup>6)</sup>。

LSPR効果を一層効果的に活用することを目的として、アルミナノボイド基板上にメソポーラスチタニア膜を形成した光アノードを作製した。緻密なチタニア膜では電場の増強が膜の表面近傍に限定されたが、メソポーラスチタニア膜では周期細孔構造による光の多重散乱および閉じ込め効果により、膜内部全体にわたって強い電場が形成された (図3)。その結果、光電流密度は一桁以上向上し、LSPRとメソ構造との相乗効果による顕著なPEC性能の増強が確認された<sup>7)</sup>。

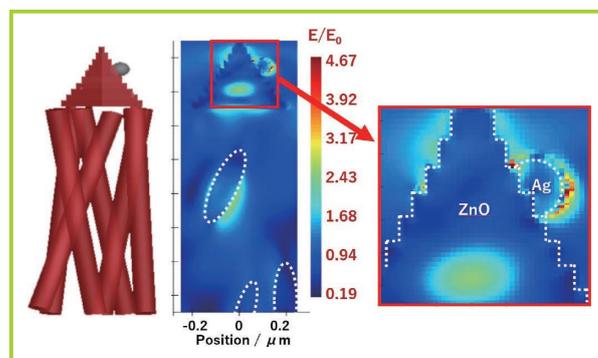


図2 銀ナノ粒子を析出させた酸化亜鉛ナノパゴダ光電極に368 nmの平面波を上方から照射した際の電磁界解析結果  
Adapted from Ref. 6). Copyright (2024) CC BY-NC-ND 4.0.

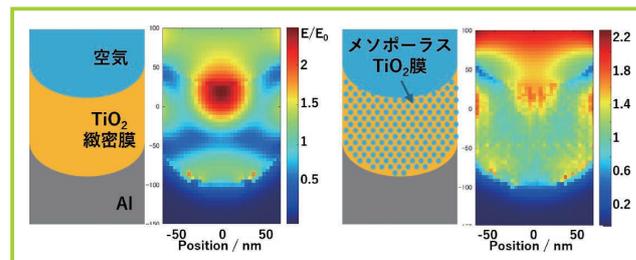


図3 チタニアの緻密膜 (左) またはメソポーラス膜 (右) をコーティングしたアルミナノボイド光電極に371 nmの平面波を上方から照射した際の電磁界解析結果  
Adapted from Ref. 7). Copyright (2023) CC BY 4.0.

### おわりに

太陽光を利用した水素製造技術は、環境・エネルギー問題の解決に大きく貢献し得る。近年では、太陽光による水分解に加え、二酸化炭素還元や有用化成品の合成など、関連分野においても著しい進展が見られる。しかしながら、これらの技術を大規模に実用化するためには、依然として根本的なブレークスルーが必要であり、材料設計、光反応機構、デバイス構築など、複数の観点からの学際的研究が求められている。LSPRを利用したPEC性能の向上に関しては、これまでに多様な機構が提案されているが、それらは相互に複雑に関与し合っており、その全容はいまだ十分に解明されていない<sup>8)</sup>。今後、LSPRによる光捕集、電場増強、電荷移動促進、熱制御などの要因を統合的に最適化することで、太陽光水素製造技術のさらなる高効率化と実用化への展開が期待される。

- 1) S. Pan, R. Li, X. Zhang et al., *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 14085.
- 2) International Energy Agency (IEA), *Global Hydrogen Review* **2023**.
- 3) H. Nishiyama, K. Domen et al., *Nature* **2021**, 598, 411.
- 4) T. R. Harris-Lee, A. L. Johnson et al., *EES Catal.* **2023**, 1, 832.
- 5) K. Inoue, A. Matsuda, G. Kawamura, *Sci. Rep.* **2023**, 13, 103.
- 6) M. M. Abouelela, G. Kawamura et al., *Electrochem. Commun.* **2024**, 158, 107645.
- 7) G. Kawamura, D. Hirai et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 11691.
- 8) X. Yin, H. Yu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 34881.