

可視光応答型光触媒を用いた水の全分解による水素製造

久保田 純*・堂免 一成**

Hydrogen Production by Overall Water Splitting Using Photocatalysts with Visible-Light Response

Jun KUBOTA* and Kazunari DOMEN*,**

Photocatalysts for water splitting is one of the tools for decomposition of water to hydrogen and oxygen by light irradiation. When the photocatalysts split the water under the irradiation of solar light with practical efficiency, it becomes the dream technology for the energy conversion from solar energy to hydrogen energy. The solar hydrogen, which is produced by the photocatalytic water splitting under solar irradiation, can be used for kinetic energy by internal combustion engines and for electric energy by fuel cells, and it can be converted to many kinds of chemicals by reactions with such as CO₂. To improve the efficiency of solar energy conversion, utilization of visible light to water splitting is the key issue, because a half of energy of solar light occupies in the visible region. This article explains the recent progress in the water splitting photocatalysts.

Key words: photocatalysis, cocatalyst, water splitting, solar hydrogen, solar energy

石油・天然ガス・石炭などの化石エネルギーの利用は資源枯渇の問題を常に含み、また二酸化炭素の放出などにより環境への影響も懸念されている。文明社会を再生可能エネルギーをもととしたエネルギーシステムに早急に切り替えることは、現代の科学技術の目指すところであることはいままでもない。太陽光は自然エネルギーのもととなるエネルギーであり、太陽電池や太陽熱発電を用いれば電気エネルギーに変換することができる。しかしながら、輸送や貯蔵を考えると、太陽光を化学エネルギーへ変換することの意義が深い。光触媒による太陽光からの水素製造は、太陽光と水から水素エネルギーを得る、人工光合成ともいえる夢のエネルギー変換技術である¹⁻³⁾。水素は内燃機関や燃料電池の燃料としてそのまま用いるだけでなく、液体水素・有機ヒドライドなどとして輸送・貯蔵したり、他の化学燃料や化成品に変換したりすることができるため、フレキシブルなエネルギーキャリアとして位置づけら

れる。

水を水素と酸素に分解する反応は、ギブス自由エネルギー変化として 237 kJ mol⁻¹のエネルギーが必要な反応である。水からの水素分子の生成は二電子反応であるため、1.23 eVのエネルギーをもつ電子が2つあれば、この反応は熱力学的に達成しうる。1.23 eVの電子のエネルギーに対応するフォトン波長は1000 nmであり、近赤外光に対応する。熱力学的には、1000 nmのフォトン2個を水を分解する反応にうまく用いれば、水素1分子と酸素1/2分子を生成することが可能である。

このように、熱力学的には近赤外光を用いて光触媒による水分解が可能であるが、現実的に長波長の光で高効率に水を分解する光触媒は多くない。これまで、NaTaO₃やGa₂O₃などの酸化物半導体にLaやZnなどをドーピングして特性を改善した光触媒は、水素生成助触媒とともに用いると、300 nm以下の紫外光照射下で量子収率が50%以上で

* 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

** E-mail: domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

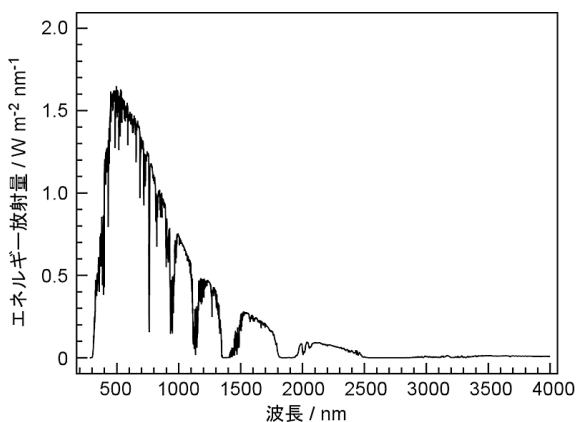


図1 緯度37度の地表における太陽光の標準放射スペクトル。(ASTM Air Mass 1.5 G)

水を水素と酸素に分解する⁴⁻⁶⁾。しかし、このような波長の短い紫外線は地上の太陽光には含まれていないため、太陽光エネルギー変換効率(太陽光水素変換効率:STH)はゼロに等しい。緯度37度に想定される標準太陽光スペクトル(ASTM Air Mass 1.5 G)を図1に示す⁷⁾。実用的なエネルギー変換効率をもつソーラー水素生産システムを構築するためには、400~800 nmの可視光のエネルギーの利用が必須であることが、このスペクトルからわかる。多くの酸化物は紫外光にしか吸収をもたないが、窒化物や硫化物は可視光域に吸収をもつものが多く存在する。特に窒化物や酸窒化物は水中でも比較的安定であり、可視光応答型光触媒として期待できる材料が多い。本稿では、酸窒化物、窒化物を中心に、太陽光による光触媒を用いた水分解のための材料について解説する。

1. 原理

光触媒は半導体の微粒子であり、図2に示すように、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯と伝導帯の間でバンド間遷移が起こり、光を吸収する。このとき、伝導帯下端には光励起された電子、価電子帯上端には光により生成した正孔が生じる。この電子と正孔が表面に拡散し、それぞれ水から水素と酸素を発生させれば水を分解することができる¹⁻³⁾。水から水素を発生させるためには、表面に拡散してきた電子が、水素生成ポテンシャル(0 V_{RHE}:その溶液の可逆水素電位に対し)より高いポテンシャル(電気化学電位としては負)を有していることが必須である。また、水を酸化して酸素を発生させるためには、表面に拡散してきた光生成した正孔が酸素生成ポテンシャル(1.23 V_{RHE})より低いポテンシャルである必要がある。そのため、半導体のバンドギャップは水素生成、酸素生成のポテンシャルを挟んでいることが半導体材

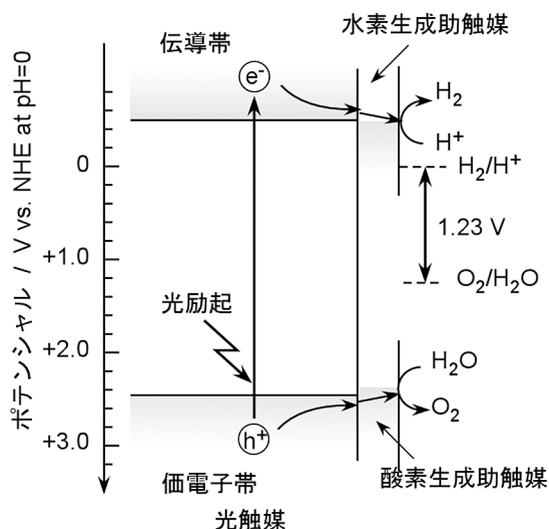


図2 半導体光触媒による水分解の原理。

料としての必要条件のひとつである。もちろん、電子と正孔の再結合の速度が少なく、十分な励起電子の寿命をもつ、欠陥などの再結合サイト(欠陥準位)が少ない良質な半導体で、十分なキャリアの移動度を有することも重要である。また、表面での水素や酸素の生成の表面反応を促進するため、水素生成もしくは酸素生成助触媒とよばれる材料で表面を修飾することが一般的に行われる。

助触媒として用いられる材料は、半導体内で生成した電子(正孔)がエネルギー障壁なく助触媒微粒子に移動でき、助触媒表面で少ない活性化障壁で水素(酸素)を発生させることが可能な触媒能を有することが必須である。また、水素発生助触媒ならPtのような貴金属が候補として考えられがちであるが、Ptのような貴金属は生成した水素と酸素から逆反応で水に戻る反応を触媒してしまうため、水分解の助触媒としては好ましくない。水素生成のみを選択的に促進し、水素と酸素との反応を阻害するコアシェル型の助触媒構造が提案されていて、生成した水素と酸素の逆反応を防いでいる^{8,9)}。水素生成のためのコアシェル型助触媒の模式図を図3に示す。コアの部分はRhやPtなどの2~3 nmの微粒子でできているが、この表面に光電着によって2~3 nmの厚さのCrの層を堆積してある。シェルのCrの層がなければ水素と酸素の逆反応を促進するが、Crの層によって酸素のコアへの拡散は阻害され、水素およびプロトンのみがコアへ拡散して水素生成、放出ができる仕組みになっている。Cr層は水中では酸水酸化物を形成し、この透過選択性を発現しているとされている。

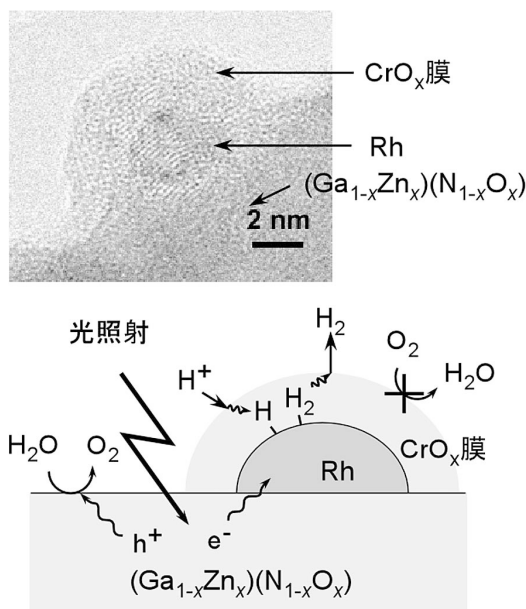


図3 コアシェル型水素発生助触媒の機能と、その透過電子顕微鏡写真⁸⁻⁹⁾。Rh粒子をCrの層で覆うことにより、水素分子やプロトンを選択的にRh表面で反応させ、酸素は膜で遮蔽され逆反応や還元反応は起こらない。

2. d⁰型可視光応答光触媒

GaNは青色レーザー、青色LEDなどに応用されている材料で、3.2 eVのバンドギャップをもつ半導体材料である。この材料とZnOとの固溶体を形成させると、可視光まで吸収端が長波長化する。GaNとZnOはともにウルツ鉱型の結晶構造をもつ材料で、格子定数も近いことから固溶化しやすい。Ga₂O₃とZnOの混合物をアンモニア気流下で焼成すると、(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)で示されるような組成の固溶体が調製できる¹⁰⁻¹³⁾。この可視紫外拡散反射スペクトルを図4に示す。固溶体を形成することにより、本来、紫外部(<400 nm)にしか吸収のないGaNやZnOが、固溶化によって480 nm付近まで吸収が長波長化していることがわかる。長波長化した原因は、GaNのバンドギャップ内に亜鉛を基とする準位が形成したためであると、計算的手法や発光分光法から示唆されている^{14,15)}。

この(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)光触媒上に水素発生助触媒としてRh-Cr複合酸化物を担持した光触媒による、可視光照射下の水からの水素および酸素生成速度を図5に示す¹³⁾。Rh-Cr複合酸化物助触媒は、前述のコアシェル助触媒と類似の逆反応抑制効果があることが知られている。現在、410 nmの光に対して5.2%の見かけの量子収率が得られている。すなわち、照射した光子数の5.2%の数の光子が水素に変換されたことになる。この(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)光触媒が現在、最高の太陽光エネルギー変換効率をもつ光触媒である。しかし、450 nm以下の波長の光のエネルギー

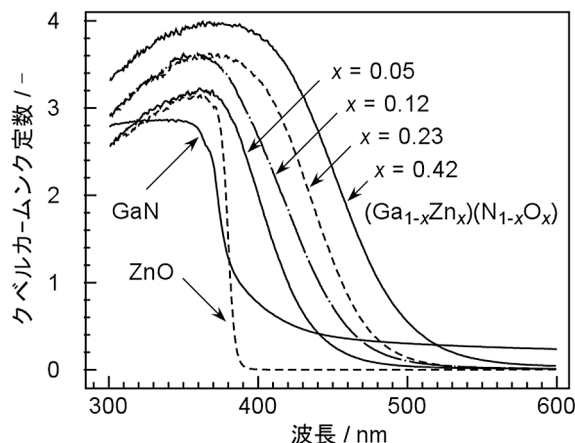


図4 (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)光触媒の紫外可視拡散反射スペクトル¹⁰⁻¹³⁾。Znの組成が増えると長波長に吸収端がシフトしている。

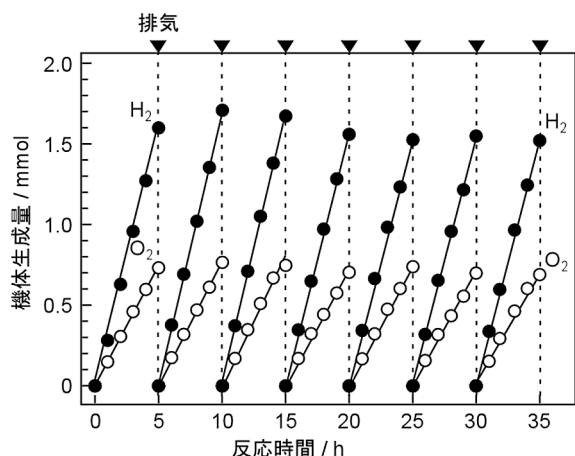


図5 (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)光触媒による水からの水素と酸素の生成¹⁰⁻¹³⁾。(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)に水素生成助触媒としてRh(1 wt%)とCr(1.5 wt%)の複合酸化物微粒子が担持されている。H₂SO₄でpH=4.5に調整した純水370 mlに光触媒0.3 gを分散させ、450 Wの高圧水銀ランプの光をNaNO₂水溶液に透過させ紫外光を除去した光を光源として用いた。

ギーは太陽光全体のわずか11%しかないため⁷⁾、この波長域の光子の5.2%を水素に変換しても、太陽光エネルギー変換効率としては十分とはいえない。

このほかにもZnGeN₂とZnOの固溶体、(Zn_{1+x}Ge)(N₂O_x)も、470 nm付近に吸収端をもつ、可視光での水の分解が可能な光触媒である¹⁶⁾。このように、d⁰電子配置をもつGaやGeの窒化物をベースにした可視光応答型光触媒が開発されていて、さらなる高性能化、量子収率の向上や吸収の長波長化が検討されている。

3. d⁰型可視光応答光触媒

d⁰型の電子配置をもつ金属カチオンからなる酸化物には、光触媒として高い活性をもつ材料が多く存在してい

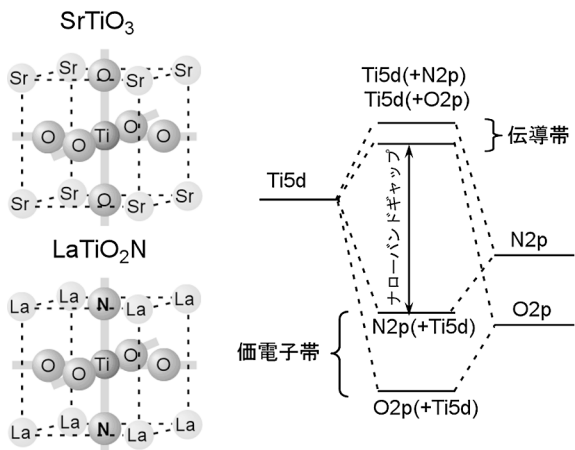


図6 ペロブスカイト構造の酸素を窒素に置換し、SrTiO₃からLaTiO₂Nを得る模式図。右図は、窒素を導入することによりポテンシャルの浅いN2p軌道が導入され価電子帯が浅くなりバンドギャップが狭くなることを模式的に示す。

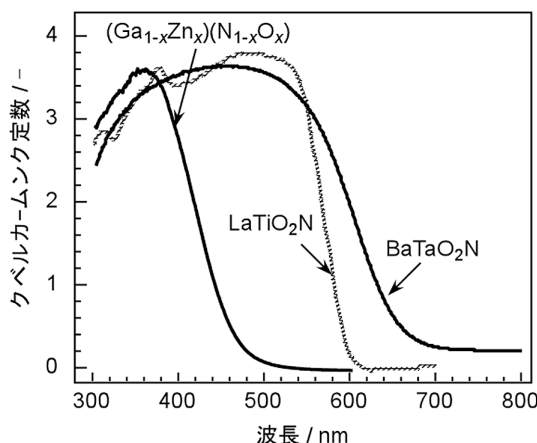


図7 LaTiO₂NとBaTaO₂Nなどのペロブスカイト型複合酸窒化物光触媒の紫外可視拡散反射スペクトル¹⁷⁻¹⁹。(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)光触媒も比較のために示す。

る。例えば、ペロブスカイト型の結晶構造をもつ複合酸化物NaTaO₃やSrTiO₃は高い光触媒活性をもち、紫外光照射下で水を分解できる光触媒材料である。特にNaTaO₃は少量のLaをドープレNiOを水素発生助触媒として修飾することにより、280 nmの波長の光に対して50%以上の高い量子効率で水を分解することが報告されている^{4,5}。

このペロブスカイト型の複合酸化物を基とし、酸素原子を窒素原子に置換することにより、吸収端の長波長化が検討されている。例えば、SrTiO₃の1つのOをNに置換し、電荷を補償するためSrをLaに替えると、図6のようにLaTiO₂Nというペロブスカイト型酸窒化物材料を作ることができる¹⁷⁻¹⁹。窒素の2p軌道は酸素のものよりもエネルギーが浅い位置にあるため、このような酸窒化物材料の価電子帯は酸化物材料のものより浅くなり、バンドギャップは小さくなる。このようにして得られたLaTiO₂NとBaTaO₂N

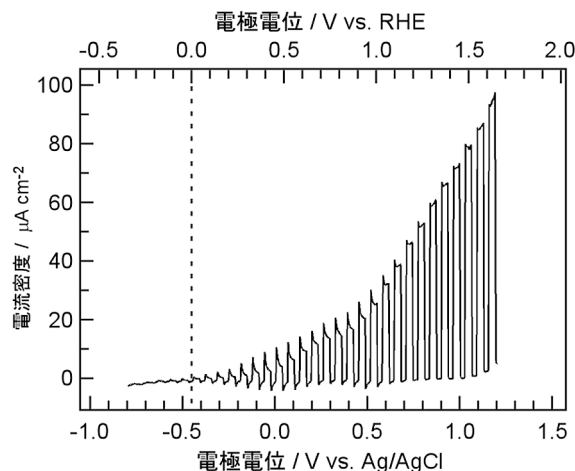


図8 LaTiO₂N 薄膜電極の光電気化学特性²⁰。IrO₂ 微粒子が酸素発生助触媒として担持されている。光源は420 nmカットオフフィルターを装着した300 Wキセノンランプで、シャッターで0.25 Hzの周期でオンオフされている。0.5 M Na₂SO₄をH₂SO₄でpH=4.5に調整したものを電解液に用いた。

の拡散反射スペクトルを図7に示す¹⁷⁻¹⁹。このようにd⁰型の電子配置をもつ金属カチオンからなるペロブスカイト型酸窒化物の酸素を窒素に置換した材料では、前項の(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)に比べ、600~700 nmまで吸収が伸びている材料が多いことがわかる。これは、より多くの太陽光を利用できることを示している。

LaTiO₂Nの薄膜を調製し、光電気化学特性を測定した結果を図8に示す²⁰。このLaTiO₂N薄膜は、RFマグネトロンスパッターによりエピタキシャル成膜したものである。LaTiO₂Nはn型半導体であり、光照射によって電解液界面に正孔が、裏面に励起電子が移動して電荷分離が起きる。このため電解液界面では酸素発生が生じ、裏面電極に接続される対極にて水素が発生する(図9)。LaTiO₂Nは可逆水素電位(RHE)基準で0 V_{RHE}以下で光電流が流れることから、光照射で水を水素と酸素に分解できるバンドのポテンシャルをもっていることがわかる。すなわち、伝導体下端は水素発生ポテンシャルより高く、価電子帯上端は酸素発生ポテンシャルより低い位置にある。このようにLaTiO₂N材料は光電気化学的に水を分解するポテンシャルがあることが示されているが、粉末光触媒として水を分解することはいまだ達成されていない。メタノール水溶液からの水素発生や硝酸銀水溶液からの酸素発生など、犠牲試薬を用いた半反応においては、図10に示すように活性がみられる^{17,18}。結晶性の向上や、半導体バルクへの異種金属ドーピング、表面修飾による表面反応の促進や表面での励起キャリアの再結合の抑制など、さらなる改良によって水の分解が可能になることが期待されている。

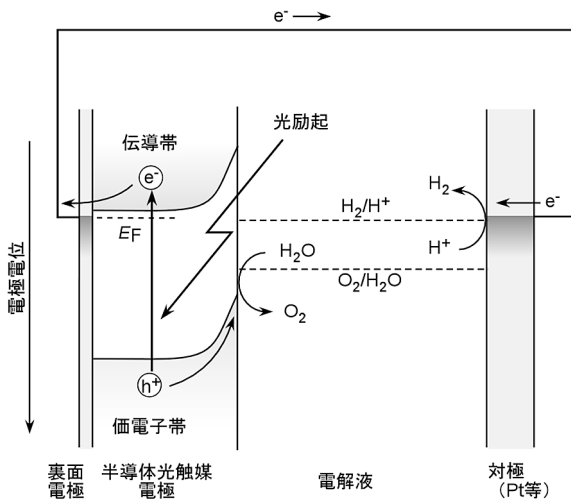


図9 n型半導体光触媒材料を光電極とした場合のバンド図。光照射によって0V_{RHE}以下で酸素発生が可能な材料は対極で水素を作ることができる。すなわち、粉末光触媒として回路とは独立して水素と酸素を発生することができるポテンシャルがあるといえる。

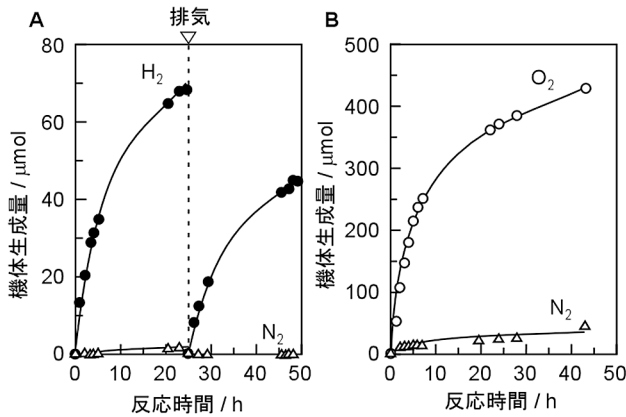


図10 LaTiO₂N光触媒からの水素生成(A)、酸素生成(B)半反応¹⁸⁾。水素生成半反応は、20 vol%のメタノール水溶液200 mlに、Pt助触媒を含まないLaTiO₂N光触媒を0.2 g入れ、420 nmカットオフフィルターを備えた300 Wキセノンランプ照射によって行った。酸素生成半反応は、0.01 MのAgNO₃にLa₂O₃を0.2 g加えた溶液200 mlに0.2 gのLaTiO₂N光触媒を入れ、同じ光源により行った。

ソーラー水素の製造は、太陽電池または太陽熱発電で得られた電力を用いた水電解によっても可能である。太陽電池や太陽熱発電は太陽エネルギー変換効率が10~20%はあるため、光触媒を用いた水素製造も、これに準じる変換効率が必要である。しかし、光触媒はただの半導体の粉末であり、調製に太陽電池のような高コストな薄膜プロセスを必要としないため、変換効率が同程度であれば、光触媒による水素製造のほうがより現実的に大規模なプラントに展開できる。図11に、量子収率100%で光子を水素に変換した場合の、半導体光触媒の吸収端の波長と太陽エネルギー変換効率の相関を示す。グラフの波長より短い波長

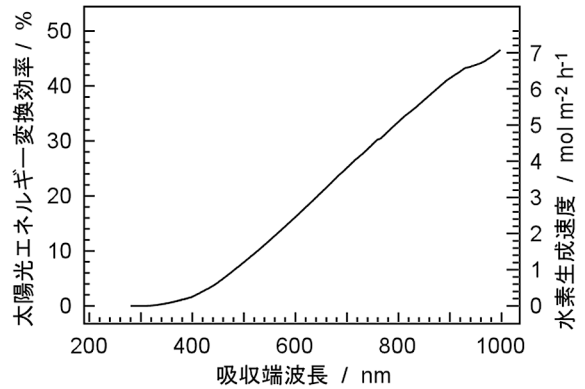


図11 光触媒の吸収端と期待できる太陽光-水素(STH)エネルギー変換効率の関係図。光触媒を用いた1段階水分解により、横軸で示される波長以下の太陽光(AM 1.5 G)の光子2個をすべて水素1分子に変換した場合、すなわち量子効率100%のときに得られる変換効率。また、右軸は対応する水素の生成量を表す。

の太陽光に含まれる光子をすべて水素に変換した場合の太陽エネルギー変換効率である。より長波長に吸収端をもつ材料を開発することが、効率向上には必要であることがわかる。例えば、600 nmに吸収端をもち、それ以下の波長の光子を水素に変換すると16.2%の太陽エネルギー変換効率が見込まれ、すなわち量子収率が30%あれば太陽エネルギー変換効率は約5%になり、安価に製造できることを考えれば実用化を十分見込める。前述したように、30%の量子収率は高性能な紫外光で動作する光触媒と比較して決して大きな値ではなく、また、600 nm以上に吸収端をもつ光触媒材料もいくつか開発されていることから、光触媒によるソーラー水素製造が実現する日も遠くないものと考えられる。

文 献

- 久保田純, 堂免一成: “複合アニオン系光触媒を用いた可視光による水の全分解”, マテリアルインテグレーション, **24** (2011) 1-6.
- 高田 剛, 堂免一成: “第2章1. 光触媒”, セラミックス機能化ハンドブック(エヌ・ティー・エス, 2011) pp. 323-328.
- K. Maeda and K. Domen: “Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges,” J. Phys. Chem. Lett., **1** (2010) 2655-2661.
- H. Kato and A. Kudo: “Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts,” Catal. Lett., **58** (1999) 153-155.
- H. Kato, K. Asakura and A. Kudo: “Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nano-structure,” J. Am. Chem. Soc., **125** (2003) 3082-3089.
- Y. Sakata, Y. Matsuda, T. Yanagida, K. Hirata, H. Imamura and K. Teramura: “Effect of metal ion addition in a Ni supported Ga₂O₃ photocatalyst on the photocatalytic overall splitting of H₂O,” Catal. Lett., **125** (2008) 22-26.
- Electricity, Resources & Building Systems Integration Center,

National Renewable Energy Laboratory, U. S. Dept. of Energy (DOE), Solar Resource Data, ASTM G-173 Air Mass 1.5, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

- 8) M. Yoshida, K. Takanabe, K. Maeda, A. Ishikawa, J. Kubota, Y. Sakata, Y. Ikezawa and K. Domen: "Role and function of noble-metal/Cr-layer core/shell structure cocatalysts for photocatalytic overall water splitting studied by model electrodes," *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 10151–10157.
- 9) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen: "Noble-metal/Cr₂O₃ (core/shell) nanoparticle as a new type of cocatalyst for photocatalytic overall water splitting," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 7806–7809.
- 10) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen: "GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 8286–8287.
- 11) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen: "Photocatalyst releasing hydrogen from water — Enhancing catalytic performance holds promise for hydrogen production by water splitting in sunlight," *Nature*, **440** (2006) 295.
- 12) K. Maeda and K. Domen: "New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light," *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 7851–7860.
- 13) K. Maeda, K. Teramura and K. Domen: "Effect of post-calcination on photocatalytic activity of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solution for overall water splitting under visible light," *J. Catal.*, **254** (2008) 198–204.
- 14) T. Hirai, K. Maeda, M. Yoshida, J. Kubota, S. Ikeda, M. Matsumura and K. Domen: "Origin of visible light absorption in GaN-Rich (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 18853–18855.
- 15) M. Yoshida, T. Hirai, K. Maeda, N. Saito, J. Kubota, H. Kobayashi, Y. Inoue and K. Domen: "Photoluminescence spectroscopic and computational investigation of the origin of the visible light response of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) photocatalyst for overall water splitting," *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 15510–15515.
- 16) K. Takanabe, T. Uzawa, X. Wang, K. Maeda, M. Katayama, J. Kubota, A. Kudo and K. Domen: "Enhancement of photocatalytic activity of zinc-germanium oxynitride solid solution for overall water splitting under visible irradiation," *Dalton Trans.*, **2009** (2009) 10055–10062.
- 17) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen: "Photoreactions on LaTiO₂N under visible light irradiation," *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6750–6753.
- 18) A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen: "LaTiO₂N as a visible-light (<600 nm)-driven photocatalyst (2)," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 791–797.
- 19) M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani and K. Domen: "Two step water splitting into H₂ and O₂ under visible light by ATaO₂N (A=Ca, Sr, Ba) and WO₃ with IO₃³⁻/I⁻ shuttle redox mediator," *Chem. Phys. Lett.*, **452** (2008) 120–123.
- 20) C. L. P. Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. L. Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier and K. Domen: "Photoelectrochemical properties of crystalline perovskite lanthanum titanium oxynitride films under visible light," *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 6156–6162.

(2012年1月10日受理)