

半導体光触媒を用いた太陽光水素製造

京都大学

阿部 竜

An artificial photosynthesis: Solar hydrogen production using semiconductor photocatalysts

Ryu Abe

Kyoto University

はじめに

化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源およびエネルギーキャリアの開発は、我々人類にとって不可避の課題であり、無尽蔵ともいえる太陽光エネルギーを利用して、水素を高効率かつ低コストに製造できる技術を確立できれば、未来のクリーン水素社会実現への大きなブレークスルーとなりうる。半導体光触媒を用いた水の分解は、そのような技術の1つとして期待され、我が国を中心に長らく研究が続けられており、特にこの数年の間に、適用される半導体材料系の拡大やエネルギー変換効率の大幅な向上、さらには将来の大規模展開を鑑みたシステム開発など、著しい進展が見られる。本稿では

半導体光触媒を用いる水分解の課題や最新状況を概説したい。

研究の歴史および実用化への課題

本研究領域の大きな契機となったのは、1972年にNature誌に藤嶋・本多らが報告した、ルチル型TiO₂を光アノード、Ptをカソードとする「光電極系：図1-a」による水の光分解であり¹⁾、当時の石油危機なども相まって、クリーンエネルギー製造法の1つとして世界の注目を集めた。その後、Pt等の微粒子をH₂生成サイトとして半導体粒子上に直接接合した「光触媒系：図1-b」による水分解の挑戦も始まるが、生成したH₂とO₂がPt上で触媒的に水へと戻るため、その実証は困難を極めた。この課題に対し堂免らは、H₂生成活性を維持しながら触媒的な水の生成を抑制した「NiO_x助触媒」を開発し、これをSrTiO₃半導体粒子上に担持した光触媒を用いて、水の完全分解（紫外光照射下）を1982年に世界で初めて実証した²⁾。以来、我が

〒615-8510

京都市西京区京都大学桂 A2-405

TEL 075-383-2478

FAX 075-383-2479

E-mail: ryu-abe@scl.kyoto-u.ac.jp

<http://www.ehcc.kyoto-u.ac.jp/eh41/home/abe/>

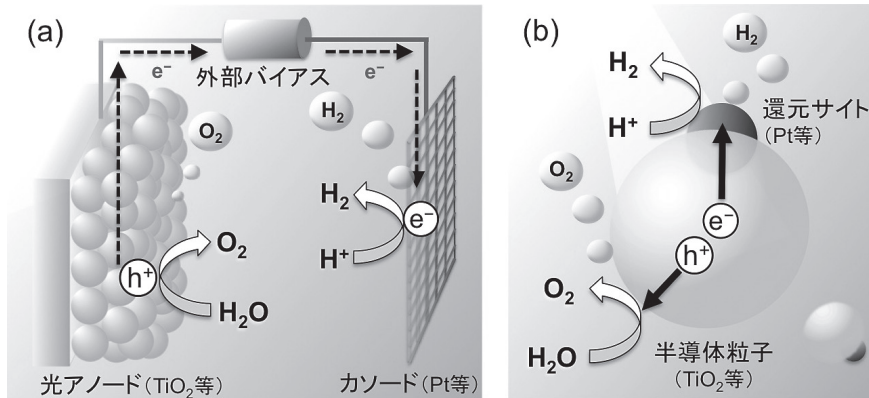


図1 (a) 光電極系および (b) 光触媒系における水の分解

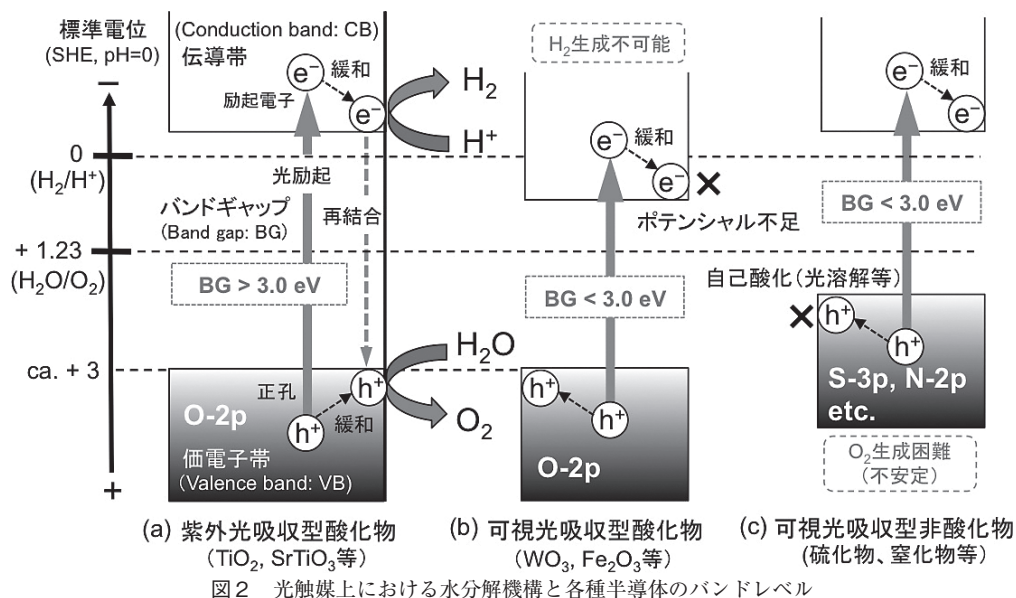
国において数多くの水分解用の半導体光触媒や光電極が開発され、最大の課題であった「可視光水分解の実証」も含め、我が国が長年にわたって世界をリードし続けており³⁾、近年も多くの進展に寄与している。

しかし本技術の実用化には、解決すべき課題が未だ多い。まずは目指すべき「エネルギー変換効率」であるが、コストと効率のバランスを考えると光触媒系で2～5%、光電極系では5～10%程度とされている。近年ではそれぞれ1%、3%程度が実証されているものの、コスト低減にはさらなる効率向上が望まれる。なお、上述の目標値であるが、既存の太陽電池と水電解装置の組合せにより、変換効率10%を越える水素製造を実現できる（現状は高コストであるが）という事実を鑑みて、より安価な半導体を低コストで光触媒・光電極化して、かつ簡易なシステムでコストと効率のバランスがとれた水素製造を実現して、市場競争力を付与することを想定している。光触媒系の特徴は、半導体光触媒粒子を水に分散もしくは基板に固定化して光を当てれば水が分解するというシンプルさであり、それゆえ期待できる高いスケラビリティと低コスト化の可能性である。しかし適用できる半導体材料に制限があり、また基本的に H_2 と O_2 が混合して生成するため、実用化には分離過程が別途必要となる。一方の光電極系は、適用できる半導体材料系も多く、外部バイアス

印加やタンデム化による効率向上も可能であり、さらには気体の分離生成も比較的容易であるという特徴を有する。しかし、システム全体のコストに占める導電性基板や対極材料の割合が大きいため、大幅な低コスト化には、導電性ガラス基板など他分野の進展に頼る部分が多い。特に半導体材料系や電極の作製法が太陽電池のそれらに近づくと、上述の「太陽電池-水電解」との差別化が難しくなるという課題も有する。

光触媒系における可視光利用： Zスキーム機構の導入

上述の通り、光触媒および光電極いずれの系も、実用化にはエネルギー変換効率のさらなる向上が必要であり、太陽光中に豊富に含まれる可視光の効率的利用が鍵となる。なお本稿では誌面の都合上、前者の光触媒系に絞って、その最近の進展を解説したい。ある半導体光触媒が紫外光領域（～400 nm）の全光子を吸収し、量子収率（吸収された光子のうち反応に寄与した光子の割合）100%で水を分解しても、そのエネルギー変換率は光子数の少なさから2%程度にとどまる。しかし可視光領域の600 nmまで利用域を拡大すると、太陽光スペクトル中の光子数の大幅な増加により最大変換率は16%まで向上し、仮に平均の量子収率を30%としても、約5%の変換率が期待できる。しか



し30年以上にわたって、波長400 nm以上の可視光を利用した水の完全分解（水素と酸素の同時生成）は実証されていなかった。なぜか？

半導体にバンドギャップ (BG) 以上のエネルギーを有する光子が吸収されると、伝導帯 (CB) に励起電子 (e⁻)、価電子帯 (VB) に正孔 (h⁺) が生じる (図2-a)。水の分解が進行するためには「CB下端が水の還元電位よりも負」、「VB上端が水の酸化電位よりも正」かつ「半導体が光照射下において安定」の3つが必要条件となる。金属酸化物は安定性に優れるが、一部の例外を除き酸素の2p軌道がVBを形成し、その上端が水の還元電位に対して約3 Vの深い位置に固定される。このため、波長400 nm以上の可視光を吸収できる金属酸化物 (BG < 3.0 eV, WO₃ など) のCB下端は水の還元電位より正となりH₂生成能を有さない (図2-b)。一方で、窒化物や硫化物系では窒素または硫黄のp軌道がVB形成に寄与し、その上端が酸化物に比べて大きく負となるため、可視光吸収とH₂生成能の両方を有する材料が多く存在する。しかし生じた正孔が、水ではなく半導体自身を酸化して光溶解などを起こすため、ほとんどはO₂生成能を有さない (図2-c)。このような理由から、

単一材料による可視光水分解の実証は極めて困難であり、成功例は堂免らによる酸窒化物系 ((Ga_{1-x}Zn_x) (N_{1-x}O_x), LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N), 工藤らによるRhドープ型SrTiO₃など、数例のみである⁴⁾。

筆者らは植物の光合成が、2種類の光励起系を組み合わせたZスキーム機構により、可視光を有効に利用していることに注目し、これを模倣して2種類の光触媒をそれぞれH₂生成とO₂生成に用い、両光触媒間の電子伝達をレドックス対 (IO₃⁻/I⁻等) によって行う「Zスキーム型水分解系 (図3)」を構築し、世界で初めて可視光水分解を実証した⁵⁾。水分解反応をH₂生成系とO₂生成系に分割することで、多種の可視光応答型半導体が適用でき、さらにH₂とO₂の分離生成も可能となる。例えばO₂生成系は、水を還元できずとも、酸化体 (IO₃⁻等) を還元できれば良く、WO₃などの酸化物が適用可能となる。一方のH₂生成系は、安定に水を酸化できなくとも還元体 (I⁻等) を酸化できれば良く、各種の非酸化物系が適用可能となる。実際に、酸窒化物や有機色素等をH₂生成に用い、最大で660 nmまでの長波長の可視光を利用した水分解をこれまで実証してきた⁶⁾。ごく最近では、

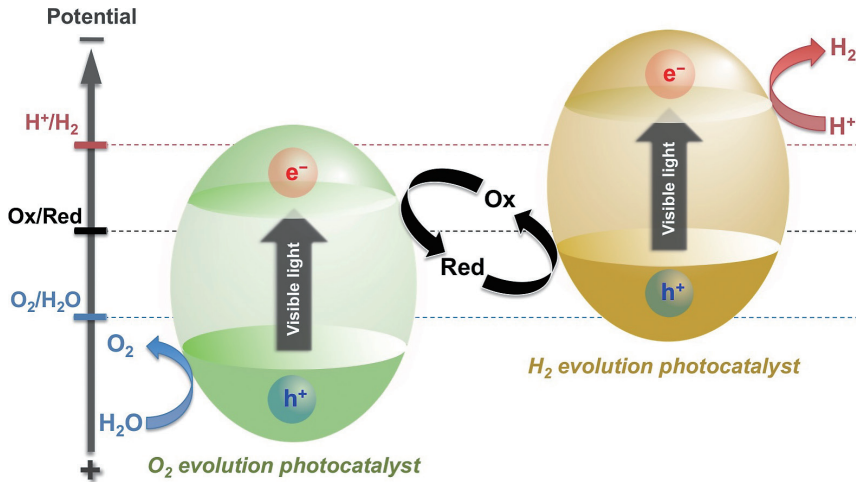


図3 Zスキーム(2段階励起)機構による水の可視光分解

特異な結晶構造を有する酸塩化物が、可視光水分解に対する高いポテンシャルと安定性を兼ね備えた新規光触媒材料群であることも見出し、これらを用いた安定なZスキーム型可視光水分解を実証している⁷⁾。本技術の実用化には、当然ながら光触媒材料の年単位での「長寿命化」が必須であり、今後の水分解用半導体材料の開発においては、従来のバンド制御や高活性化のみならず、材料の本質的安定性の確保も極めて重要な視点となるであろう。

光触媒パネルの開発： 高スケーラビリティの実証

上記のように、可視光水分解を実現できる新たな光触媒材料やシステムの開発が進んでいるが、社会実装に向けて、スケーラビリティを考慮した実用的システムの開発も必要な時期に来ているであろう。実験室レベルの検証では、ほとんどの場合マグネチックスターラーなどを用いて光触媒粒子を水溶液中に懸濁させて光照射を行っているが、このような方式での大規模展開は想像し難い。そこで近年、光触媒粒子をガラス基板などの上に固定化した、光触媒シートや光触媒パネルの開発が進められているので、以下に簡単に紹介したい。工藤らは独自に開発した $SrTiO_3:Rh$ と $BiVO_4$ 光触媒をそれぞれ

H_2 および O_2 生成に用い、 Fe^{3+}/Fe^{2+} や $Co(bpy)_3^{3+}/Co(bpy)_3^{2+}$ をレドックスとするZスキーム型可視光水分解を報告しているが、興味深いことにこの光触媒の組み合わせでは、 $SrTiO_3:Rh$ 中の Rh 種を介した異粒子間の電子移動が進行し、溶液中にレドックスが存在しなくても水が分解する⁸⁾。そこで筆者らはTOTO株式会社と共同で、粒径 100 nm 程度の $SrTiO_3:Rh$ と $BiVO_4$ 粒子を独自の水系プロセスで合成して混合ペースト化し、ガラス基板上へスクリーン印刷・焼成することで多孔質の「光触媒パネル(図4)」を作製した。これを水中に静置して可視光を照射すると水の分解が進行することを初めて実証した⁹⁾。さらにTOTO株式会社は堂免らとの共同研究により、光触媒パネルの高効率化に取り組み、光触媒粒子の高活性化のみならず、金コロイド粒子やITOナノ粒子を介した電子移動を組み合わせることにより、最新の結果ではスクリーン印刷の $SrTiO_3:Rh/ITO/BiVO_4$ パネルで約 0.4 % のエネルギー変換効率を達成している¹⁰⁾。従来の「光触媒を分散させて光照射する」方法では、大規模化に際して粒子の分散法やそのためのエネルギー投入など課題が生じるが、高性能光触媒パネルの開発が1つの解決手段となりうるであろう。

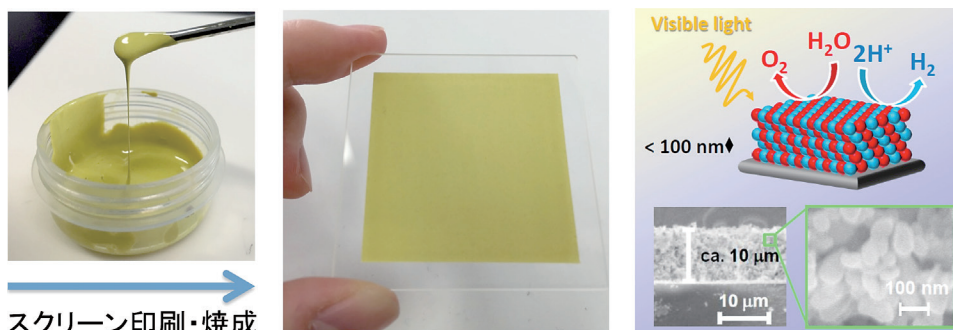


図4 可視光水分解用光触媒パネルの概念図

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- 2) K. Domen, K. Tamaru, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *92*, 433.
- 3) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 179.
- 4) a) K. Maeda, K. Domen, et al., *Nature* **2006**, *440*, 295; b) C. Pan, T. Takata, K. Domen, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2955. c) A. Kudo, et al., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 2543.
- 5) K. Sayama, R. Abe, et al., *Chem. Commun.*, **2001**, 2416.
- 6) R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Award account)*, **2011**, *84*, 1000.
- 7) H. Kageyama, R. Abe et al. a) *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2082; b) *J. Mater. Chem. A*, 2018, *6*, 3100.
- 8) A. Kudo, et al. a) *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1348; b) *J. Catal.*, **2008**, *259*, 133; c) *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 17536.
- 9) S. Okunaka, H. Tokudome, R. Abe, *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 57.
- 10) S. Okunaka, H. Tokudome, K. Domen et al., **2018**, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>.