

酸化物半導体光触媒を用いた太陽光と水からの 直接水素製造プロセス

荒川 裕則

物質工学工業技術研究所 基礎部

305-8565 茨城県つくば市東 1-1

Process for Direct Production of Hydrogen from Water using Solar Light and Semiconductor Photocatalysts

Hironori ARAKAWA

National Institute of Materials and Chemical Research

Agency of Industrial Science and Technology, MITI

Tsukuba, Ibaraki 305-8565

Hydrogen production from water using inexhaustible solar light, which is considered to be an artificial photosynthesis reaction, is one of dream technologies for human beings. Here, recent progress in photocatalytic water splitting was introduced. First, it was shown that Na_2CO_3 addition method was very useful to produce H_2 and O_2 from water stoichiometrically using simple semiconductor photocatalysts such as Pt/TiO_2 . Using this method, solar hydrogen production was demonstrated for the first time. Then, a two-step water splitting system, which was similar to Z-scheme of photo-synthesis, was newly proposed in order to utilize visible light.

1. はじめに

地球温暖化が世界的な問題となっている。昨年12月に京都で開催された「気候変動枠組み条約第3回締約国会議 (COP3)」では、各国の具体的な二酸化炭素排出量削減の数値が検討され、日本は2008年から2012年の平均排出量を1990年レベルより少なくとも6%削減するよう目標が設定されたことは記憶に新しい。言うまでもなく、この二酸化炭素による地球温暖化問題はエネルギー問題である。「宇宙船地球号」の中で人類が21世紀以降においても持続的な発展を遂げるためには、二酸化炭素や環境汚染物質を排出しないクリーンエネルギーの開発が必須となっている。

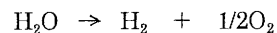
さんさんと降りそそぐ太陽光を浴びて、この無尽蔵の光エネルギーを何とか、もっと利用できないだろうか考えるのは筆者だけではないだろう。1年間で地上に届く太陽エネルギーは人類の年間エネルギー消費量の1万倍に相当するほど莫大である。太陽エネルギーの利用法として、太陽電池や太陽熱利

用システムが開発されているが、その利用率はまだまだ十分ではない。今こそ太陽エネルギーをもっと人類のエネルギー源として取り込める多様な技術の研究開発が強く求められているのではないだろうか。

本稿では、その一つであり、また人工光合成技術とも考えられる、無尽蔵な太陽光と水からクリーンな燃料となる水素を直接製造することができる粉末半導体光触媒プロセスについて、筆者らの研究を含めて最近の研究開発状況を紹介する。

2. 半導体光触媒による水の直接分解の原理

水の分解反応は式(1)に示すようにエネルギー蓄積型の反応であり、光合成において、光を必要とする明反応下で起こる酸素発生も、この水の分解反応に他ならない。



$$\Delta G = 56.7 \text{ kcal/mol} \quad (1.23 \text{ eVに相当}) \quad (1)$$

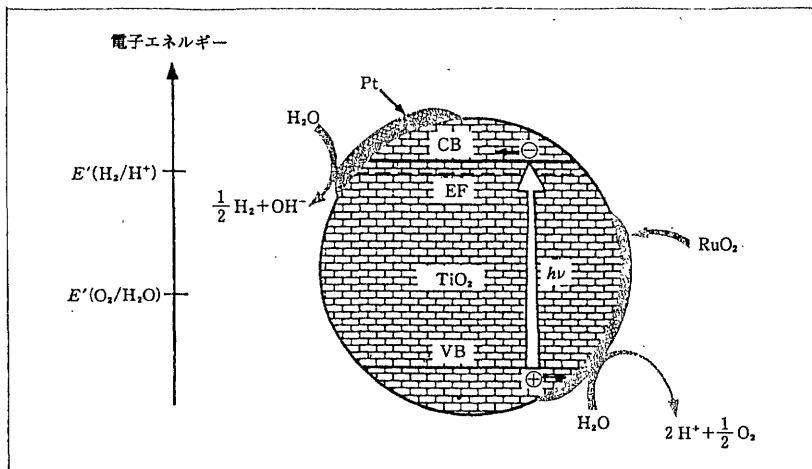


図1 半導体光触媒(Pt/TiO₂/RuO₂)による水の分解反応の原理
 CB:伝導帯, FE:フェルミ準位, VB:価電子帯, VB-CB:バンドギャップエネルギー
 高分子錯体—機能と応用, 6光エネルギー変換(学会出版センター)p.38から転載

半導体光触媒による水の分解の原理を簡単に説明しよう。一般に粉末半導体光触媒は図1に示すように半導体微粒子(例えばTiO₂)に金属(Pt)や金属酸化物(RuO₂)が担持された構造をしている。半導体微粒子にバンドギャップ以上のエネルギーの光が照射されると伝導帯に電子(e⁻)が、価電子帯に正孔(h⁺)が生成する。電子と正孔は半導体微粒子に電荷を分離するための環境があれば、伝導帯の電子は速やかに担持金属に蓄積される。蓄積された電子は担持金属上でプロトン(H⁺)または水分子を還元し水素原子となり、それが結合して水素分子が発生する。一方、半導体表面上では正孔と水酸イオン(OH⁻)または水分子が反応して酸素が発生する。半導体の価電子帯と伝導帯のエネルギー

準位が水の酸化還元電位を挟み込むように位置しているとき理論的に分解が可能と言われている。この制約のために、理論的に水を完全分解できる半導体の種類は限られてしまう。図2に各種半導体のバンド構造と水の酸化還元電位を示す。TiO₂、ZrO、Nb₂O₅、SrTiO₃、CdS等が理論的に水を分解できることになる。水の電気分解と比較して半導体光触媒による水の分解が難しいのは、直径数ミクロンの微粒子光触媒上で電子と正孔が極近接距離で還元反応(水素発生)と酸化反応(酸素発生)を行うので、さまざまな逆反応の影響を受けるからである。例えば、電子と正孔との再結合を抑制する効率的な電荷分離の方法や、生成した水素と酸素の逆反応による水生成を防ぐ方法を考えることが重要である。

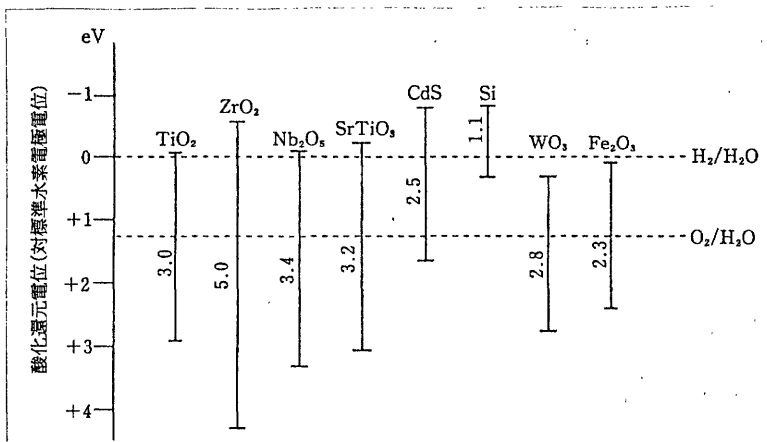


図2 各種半導体光触媒のバンド構造と水の酸化還元電位
 棒線の下部が価電子帯を示し、上部が伝導帯を示す。数値はバンドギャップエネルギー(eV)を示す。
 田中, 堂免, O plus E, No. 211, 88, (1997). から転載

3. これまでの研究の経緯

3.1. 初期の半導体光触媒の研究

半導体光触媒による水からの直接水素製造が注目される契機となったのは1970年代初頭の本多・藤嶋らの研究である。彼らはTiO₂光電極とPt電極からなる光化学電池のTiO₂極に光を照射することにより水の直接光分解の可能性を世界に初めて示した。折しも第一次(1973年)、第二次(1978年)オイルショックと重なり、半導体光電極や光触媒による太陽光エネルギー変換の研究が約15年間世界的に精力的に研究されたが、水の定常的な分解による水素と酸素の製造が、そう簡単でないことがわかってきた。例えば典型的な光触媒であるPt-TiO₂の微粉末触媒を水中に懸濁させ光照射しても、水素が反応初期にわずかに発生するだけで、酸素は全く発生せず反応は停止してしまう。北大の佐藤らはPt-TiO₂表面をNaOHで覆うことにより気相反応で水蒸気を完全分解できると報告したが、水が光触媒を覆うほど多くなると活性は急激に低下してしまった。一方、スイスのローザンヌ工科大学のGraetzelらはPt-TiO₂にRuO₂を同時に担持すると懸濁水溶液でも水が完全分解できると報告したが、実験は再現されなかった。このように代表的な光触媒のPt-TiO₂を用いて懸濁水溶液系で水の完全分解ができないことが研究の進展の大きな障害になっていた。

3.2. 特殊な構造を持つ半導体光触媒の開発

しかし、1980年代半ばに特殊な構造を持つ半導体光触媒が水の分解に高性能を示すことが報告された。一つは層状構造を持つ半導体光触媒であり、典型的なものとして東工大の堂免らが見いだしたニオブ酸化物の層状化合物A₄Nb₆O₁₇系(A=K, Rb)が挙げられる。この化合物は図3に示すように二つの異なる層間を持ち、一つの層にだけ金属微粒子(例えばNi粒子)をイオン交換法で挿入することができる。半導体層の上下の異なる層間を利用して電子と正孔の電荷分離、さらには水素、酸素の発生を制御し、逆反応を抑制したものである。堂免らは、さらに層状ペロブスカイト型酸化物半導体Rb₂La₂TiO₃O₁₀が高い水分解能を持つことを見いだしている。同様な概念で、長岡科学技術大学の井上らは、トンネル構造を持つ半導体光触媒Na₂Ti₆O₁₂やBaTi₄O₁₀で水が完全分解できることを報告している。トンネル構造を持つため比較的大きい分極場が発生し、それにより高い電子-正孔の電荷分離効率を得ることができるため水の分解活性が高くなるものと推定している。このように1990年代に入り、日本において種々の光触媒が見いだされ、この分野の研究は活発となっている。しかし依然としてTiO₂などの単純な構造を持つ安価な半導体光触媒では水溶液の分解は達成されていなかった。

4. 炭酸塩添加法による半導体光触媒を用いた効率的な水の完全分解法

筆者らは、最近二酸化炭素の光固定化の研究の過程で、偶然Pt/TiO₂光触媒の懸濁水溶液に高濃度の炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムを添加することにより、水の完全分解が進行し、その分解速度も著しく向上することを見いだした。表1はPt-TiO₂光触媒を用いた場合の水の分解に対する各種塩の添加効果を示している。純水の場合や炭酸塩以外を加えた系では水素はわずかに発生するものの酸素は全く発生しなかった。反応初期に発生する水素もしばらくすると発生しなくなる。一方、炭酸塩を添加した場合には水素の発生と共に酸素も発生し、炭酸塩添加量を増やすと水素と酸素が2対1の割合で発生するようになり、水の完全分解が進行していることがわか

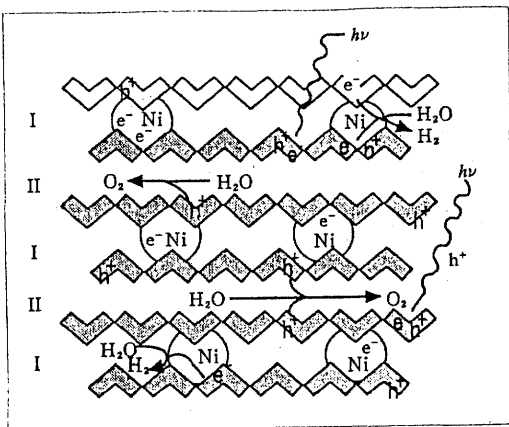


図3 層状半導体光触媒 Ni/K₄Nb₆O₁₇ による水の分解の反応機構
田中, 堂免, O plus E, No. 211, 88, (1997). から転載

った。図4にRuO₂/TiO₂光触媒を用いた反応の水素、酸素発生量の経時変化を示す。炭酸塩の中では炭酸ナトリウムが最も効果的で、水素発生速度は無添加系に比べて500倍以上に向上した。種々の検討より、炭酸塩の添加によって水の完全分解が進行するようになるのは、炭酸イオン(CO₃²⁻)や炭酸水素イオン(HCO₃⁻)そのものの存在が必要不可欠であることがわかった。また、TiO₂以外の半導体光触媒についても検討したところ、この炭酸塩添加効果が有効であることがわかった。結果を図5に示すが、炭酸塩添加法により現在20種類以上の半導体光触媒で水の直接分解が可能となっている。

炭酸イオンの役割と反応メカニズムについて考えてみよう。Pt-TiO₂光触媒が理論的には水を分解で

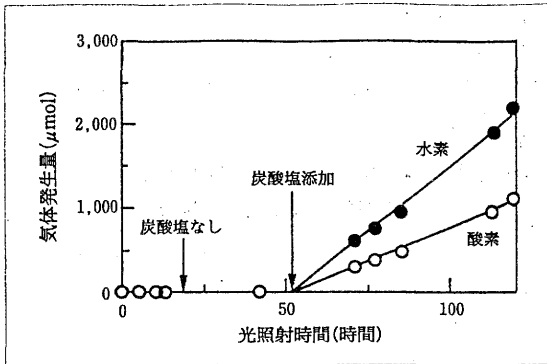


図4 RuO₂/TiO₂光触媒による水の分解反応の経時変化
炭酸ナトリウムを添加することにより水から水素、酸素が速やかに発生する。

きる潜在的な能力があるにも関わらず、水を分解できない理由については以下のような考えられる。図6(a)に示すように、第1はPt上での、生成した水素と酸素の速やかな逆反応の進行である。第2は生成した酸素が半導体表面に光吸着され、酸素発生が停止すると考えるものである。第3はこれらの光吸着された酸素が半導体表面で過酸化物として安定化され後続反応が停止すると考えるものである。表1

表1 Pt/TiO₂光触媒系における各種塩(電解質)の添加効果

電解質	添加量 (mol)	生成速度*(μmol/h)		
		H ₂	O ₂	pH
non	—	1	0	7.9
Na ₂ CO ₃	0.10	3	1	10.9
	0.38	316	158	11.0
	0.76	568	287	11.0
	1.14	39	13	11.0
K ₂ CO ₃	0.38	5	1	11.5
	1.45	20	10	11.8
NaHCO ₃	0.10	4	2	8.4
Li ₂ CO ₃	0.06	13	3	10.8
NaOH	0.76	5	0	13.3
NaCl	0.76	5	0	6.8
Na ₂ SO ₄	0.38	4	0	5.5
Na ₂ PO ₄	0.25	5	0	12.0
Na ₂ HPO ₄	0.38	2	0	8.6
Na ₂ PO ₄ (0.03 mol) + Na ₂ HPO ₄ (0.15 mol)		3	0	11.0

Pt(0.3 wt %)-TiO₂: 0.3 g, 水: 350 ml,
内部照射型石英反応管, 高圧水銀灯(400 W).
*生成速度は定常状態の初期活性

懸濁水溶液中で水を完全分解(H₂/O₂=2)できる光触媒

担持金属	Pt	NiO _x	RuO ₂	その他
半導体				
TiO ₂	◎	○	◎	◎(Cu等)
SrTiO ₃	○	○	×	○(RhO ₂ 等)
A _x Nb ₆ O ₁₇ (A=K, Rb)	○	○	◎	
Na ₂ Ti ₄ O ₁₃	◎	—	○	
BaTi ₄ O ₉	×	—	○	
Ta ₂ O ₅	×	◎	◎	
ZrO ₂	◎	◎	◎	◎(無担持やCu等)
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	×	◎	◎	
K ₂ Ti ₄ O ₁₃	◎	—	◎	
A _x Ta _x Nb _{6-x} O ₁₇	—	◎	—	

- ◎◎: 懸濁反応中で水の完全分解ができる
- : 今までに報告されている光触媒
- ◎: 炭酸塩添加法を用いて探索し、新しく見出した光触媒
- ×: 今のところ水の分解ができない
- : 未測定

図5 現在知られている懸濁水溶液中で水を完全分解できる粉末半導体光触媒の種類

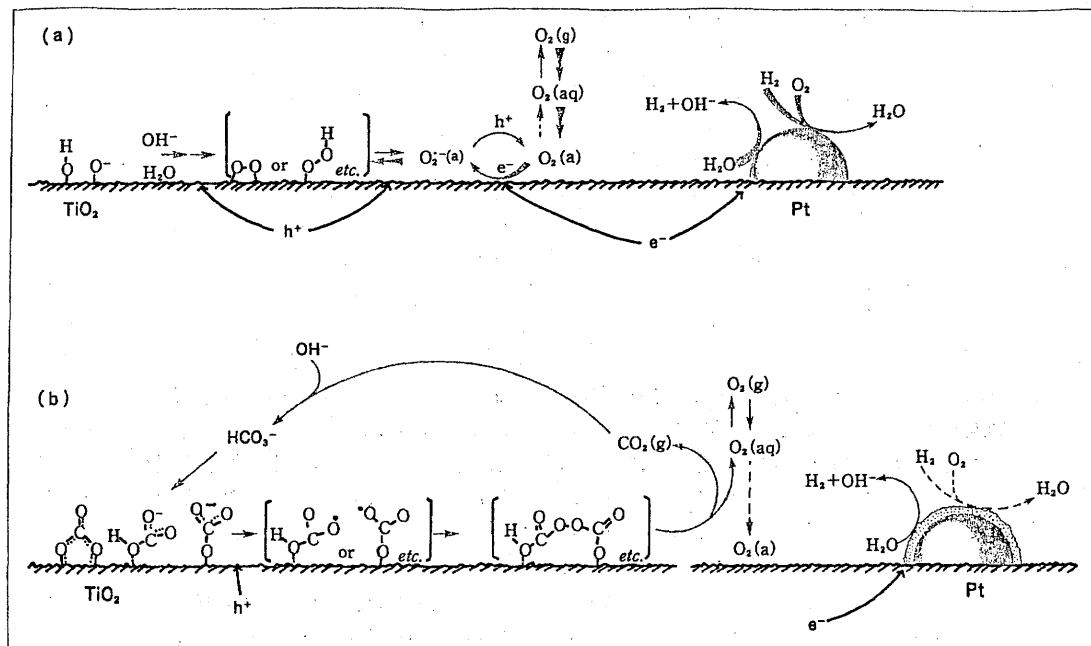


図6 炭酸塩添加によるPt/TiO₂光触媒上での水分解反応機構
 (a) 純水中での水の分解機構
 (反応が進行しない理由=逆反応, 酸素の光吸着等)
 (b) 炭酸塩添加による水の分解機構
 (過炭酸塩の生成, 分解による酸素発生促進)

での純水の場合のように反応の初期にわずかながら水素は発生するが、酸素は発生せず反応後しばらくして水素発生も停止する現象はこの様な理由で説明される。では炭酸イオンはどのようにして水の光触媒分解反応を著しく促進するのだろうか。図6(b)の示すようにPt-TiO₂光触媒系では活性のある状態ではPt上にTi化合物が薄く蓄積していることが光電子分光法(ESCA)で明らかになった。これにより金属表面で進行する逆反応が抑制される。また赤外分光法により触媒表面を観察したところ、半導体表面は種々のカーボネート種で覆われていることがわかった。この表面カーボネートが酸素の光吸着の抑制や効率的な酸素脱離過程に影響を及ぼしていると考えられる。例えば、負の電荷を持った炭酸イオンが正孔と反応することにより電荷分離が促進され、炭酸ラジカルが生成する。このラジカル同士が結合したりOH・ラジカルと反応すると過炭酸が生成する。これが正孔や光により分解されて酸素が発生する新しい反応メカニズムを考えている(図6(b)参照)。この場合、酸素はCO₂分子を伴って発生するので表面から脱離しやすく、さらに不可逆的な反

応なので光吸着の影響を受けづらくなる。これらの効果のため、活性は著しく向上するものと考えられる。

6. 太陽光照射下での実証試験

さて、このように炭酸塩添加法により安価で単純な光触媒により水が定常的に分解することが明らかになったので、実際の太陽光照射下で水の完全分解反応を検討した。予備検討により太陽光による反応にはPt担持光触媒よりもNiOx担持光触媒の方が適していることが判明し、最も良い条件で太陽光による反応を行った結果を表2に示す。TiO₂はTi(O₂C₃H₇)₄から調製したものが最も良かった。直径11cm(面積95cm²)の石英製窓を持った容器に太陽光を照射(9:30~16:00)した。その結果、太陽光が強いほど気体発生速度は大きく水素と酸素の比率も2に近くなり、完全分解が進行していることが確認された。40mlの水と50mgの3wt%NiO-TiO₂光触媒を用い6.5時間の太陽光照射で1m²当たり420mlの水素と184mlの酸素が発生したことになる。

表2 3 wt % NiO/TiO₂ 光触媒を用いた太陽光による水分解実証試験

実験日	反応溶液 [mol/l]	気体発生量 ^{a)}		備考
		H ₂	[ml/m ²] O ₂	
暗反応	Na ₂ CO ₃ , 2.2	0	0	ブランク実験
6/27	Na ₂ CO ₃ , 2.2	137	38	曇時々晴
7/4	Na ₂ CO ₃ , 2.2	170	68	晴時々曇
7/13	Na ₂ CO ₃ , 2.2	420	184	晴
9/9	Na ₂ CO ₃ , 2.2	382	153	晴
	NaOH, 4.4	153	0	
	水のみ	38	0	

触媒：NiO_x (3 wt %) - TiO₂, 0.05 g, 反応溶液：40 ml,

石英製窓面積：95 cm² の結果を 1 m² 当りに計算。

a) 9:30 ~ 16:00 (6.5 h) の発生総量。

この結果は、実際の太陽光照射で直接水を化学量論的に分解した世界で初めての例である。

図2に示すようにTiO₂のバンドギャップは3.0eVであり、そのエネルギーを光の波長に変換すると412nmより波長の短い紫外光しか利用できない。地上に届く太陽光の内、400nmより波長の短い紫外光はわずかに4%程度しかないが、太陽光の中の紫外線を確実に利用できるのである。最も気体発生量が多かったときの量子収率をAM1.5（ほぼ日本における平均太陽光照射）の400nm以下の光子数から計算すると少なく見積もっても1.7%程度になる。光触媒が可視光領域の光を500nmまでの光を完全利用できるとすれば、理論限界太陽光エネルギー変換効率は8.6%に達し、アモルファス太陽電池とほぼ同等の効率になる。可視光を広く利用できる半導体光触媒の開発が強く期待されるゆえんである。

7. 可視光による水の光触媒分解への挑戦

今まで紹介してきた半導体光触媒による水の完全分解反応は、いずれも紫外光でのみ可能なものであり、残念ながら今のところ可視光（波長が400nmから750nmまでの光）が使用できる半導体光触媒は見いだされていない。植物が光合成過程の明反応で行っているように可視光で水を効率良く分解し、水素と酸素を発生させる人工光合成技術の確立は夢の技術である。例えば図2で示すCdS半導体等は理論的には水を可視光で分解できるバンドギャップとフラットバンドポテンシャルを持っている光触媒であるが、実際にはこれらの光触媒で定期的な水の分

解はできない。しかし、それを達成するために新しい触媒の探索やイオン注入法やドーピング法による紫外光応答性半導体のバンドギャップ制御する等の種々の試みが検討されている。

新しい試みを二つ紹介しよう。最近筆者らは、RuO₂/WO₃光触媒（バンドギャップ2.3eV）とFeのドックス（Fe³⁺/Fe²⁺）を組み合わせた水溶液系から可視光照射で酸素のみが効率よく発生し（20 μmol/h = 0.5 ml/h）、また鉄ドックスの還元体のFe²⁺が蓄積した系に紫外線を照射すると今度は水素が発生することを見いだした。この概念を図7に示す。

すなわち交互に水素と酸素を発生させることができることを検証した。このシステムは、水素発生に紫外光を使用しているものの、図8に示すような植物の光合成におけるZスキーム反応と同様の2段階光励起反応で進行していると考えられ非常に興味深い。このシステムで水素発生を可視光で行うことができれば、可視光だけで水を分解し、かつ水素と酸素を分離発生することができるという魅力的なシステムが完成する。

一方GraetzelらはTiO₂半導体薄膜電極に可視光を捕集することができる色素を組み合わせた新しい色素増感TiO₂太陽電池と酸素発生用WO₃薄膜電極光触媒を組み合わせた図9に示すような2段階励起型可視光水分解システムを提案している。WO₃光電極触媒により紫外光から460nmまでの光を利用し酸素を発生させ、さらに色素を利用することにより460nmから800nmまでの可視光を利用した光電変換デバイスにより水素を発生させるシステムであ

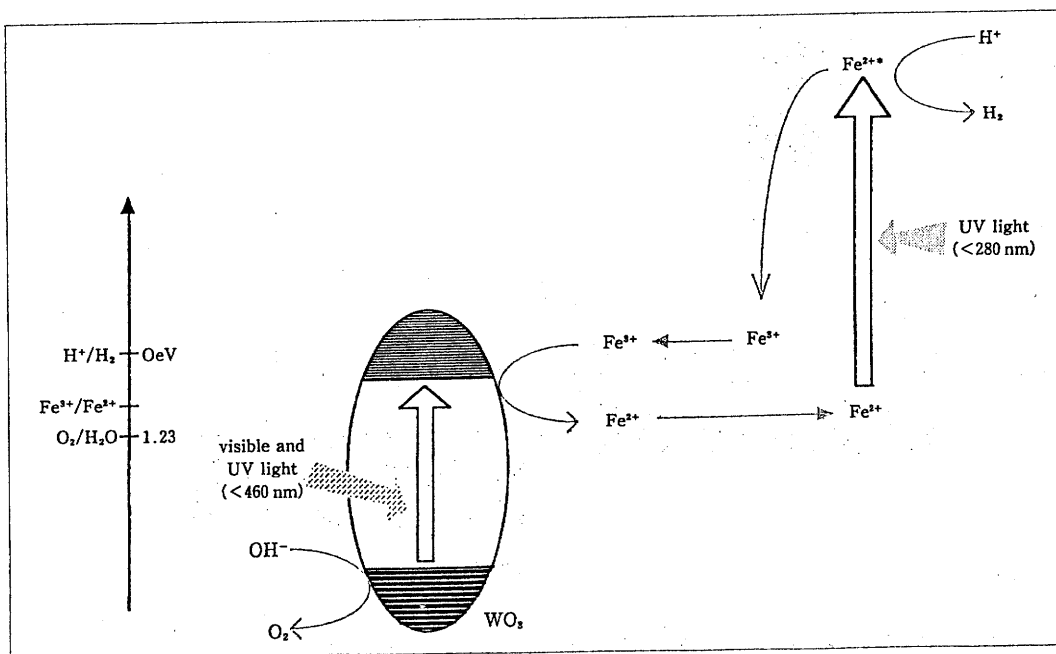


図7 RuO₂/WO₃ 半導体光触媒と鉄レドックスを組み合わせた2段階水分解システム

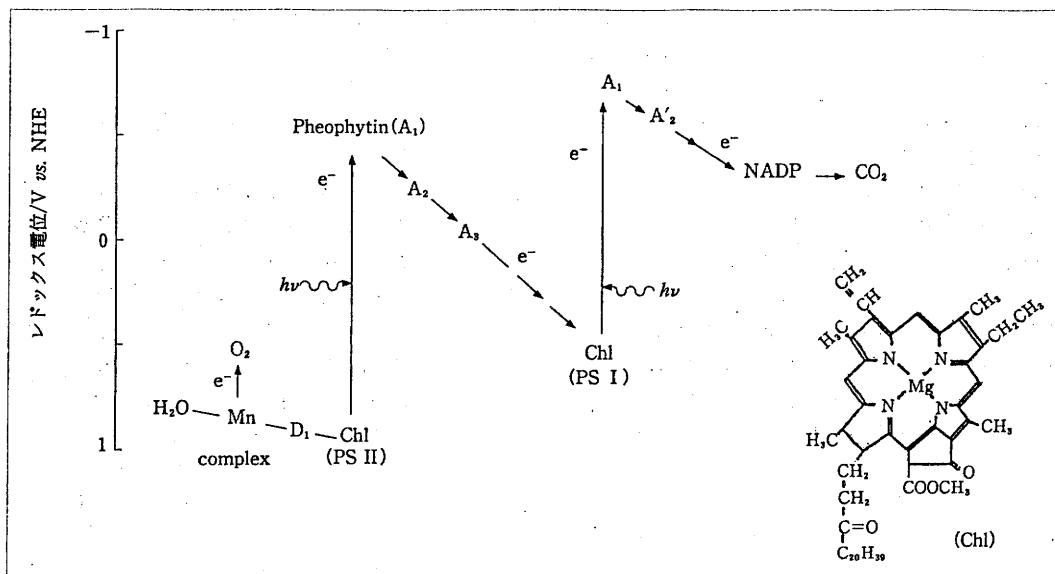


図8 光合成系におけるZスキーム反応(電子の流れ)
A₁, A₂, A₃: 電子受容体, D₁: 電子供与体, Chl: クロロフィル

る。水素、酸素発生へのエネルギー変換効率は4.5%以上を達成したと言われている。

8. 終わりに

光触媒による水の直接分解に関する研究について紹介してきた。エネルギー変換効率は不十分ながら、紫外光を利用し得る水分解光触媒システムは既に達成された。光触媒の今後の課題は、可視光による水分解プロセスの確立にある。上述したように可視光利用光触媒の研究は種々の試みが提案され、今まさ

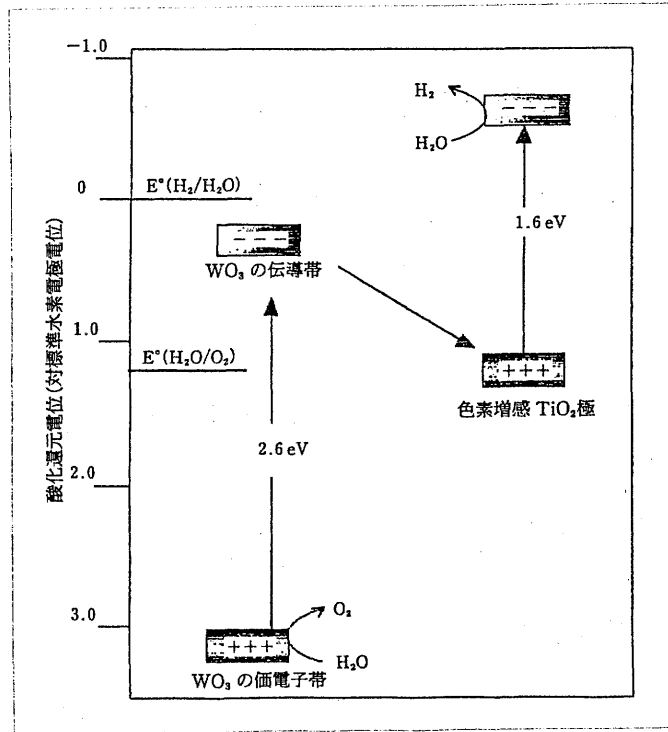


図9 WO₃光触媒と色素増感TiO₂太陽電池を組み合わせた2段階励起型可視光分解システム

に新たな革新を予想させる揺籃期にある。可視光で水を「ぶくぶく」と分解し、クリーンエネルギーである水素を大量に造れる時代がそんなに速くない時代に来るかもしれない。今後の発展を期待したい。

参考文献

- 1) K.Sayama and H.Arakawa, J.Chem.Soc., Chem. Commun., 1992, 150.
- 2) K.Sayama and H.Arakawa, Chem.Lett., 1992, 253.
- 3) k.Sayama and H.Arakawa, J.Phys.Chem., 97, 2777 (1993).
- 4) K.Sayama and H.Arakawa, J. Photochem. and Photobio. A:Chem., 77, 243 (1994).
- 5) K.Sayama and H.Arakawa, J. Photochem. and Photobiol. A:Chem., 94, 67 (1996).
- 6) K.Sayama, H.Arakawa and K.Domen, Catalysis Today, 28, 175 (1996).
- 7) K.Sayama and H.Arakawa, J.Chem.Soc., Faraday Trans., 93, 1647 (1997).
- 8) K.Sayama, R.Yoshida, H.Kusama, K.Okabe, Y.Abe, H.Arakawa, Chem. Phys. Lett., 277, 387 (1997).
- 9) K.Sayama, K.Yase, H.Arakawa, K.Asakura, A.Tanaka, k.Domen and T.Onishi, J.Photochem. and Photobiol. A:Chem., 114, 125 (1998).
- 10) G.R.Bamwenda, K.Sayama and H.Arakawa, J. Photochem. and Photobiol. A:Chem., submitted.
- 11) 荒川裕則、佐山和弘、化学と工業、46,338(1993).
- 12) 荒川裕則、水、36,16(1994).
- 13) 荒川裕則、高圧ガス、31,851(1994).
- 14) 佐山和弘、荒川裕則、表面、33,117(1995).
- 15) 佐山和弘、荒川裕則、O Plus E,185,75(1995).
- 16) 佐山和弘、荒川裕則、触媒、39,252(1997).
- 17) 荒川裕則、レーザー研究、25,425(1997).
- 18) 荒川裕則、触媒、40,14(1998).
- 19) 荒川裕則、佐山和弘、SUT BULLETIN, No.9, 9 (1998).
- 20) 荒川裕則、佐山和弘、杉原秀樹、太陽エネルギー、23, 11 (1997).