

光触媒を用いた水からのクリーンな水素製造

三石雄悟・加藤英樹・工藤昭彦

東京理科大学理学部
162-8601 新宿区神楽坂 1-3

Hydrogen production from water using heterogeneous photocatalysts

Yugo Miseki, Hideki Kato and Akihiko Kudo
Tokyo University of Science
1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku 162-8601

Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 in a stoichiometric ratio, an uphill reaction, is an important topic from the viewpoint of ideal hydrogen production. Heterogeneous photocatalysts for hydrogen production by water splitting are reviewed. Many oxides consisting of d^0 and d^{10} metal ions recently have been found as new photocatalyst materials for water splitting under UV irradiation. In particular, $NiO/NaTaO_3$ doped with lanthanum with a perovskite structure shows a remarkably high activity, and its apparent quantum yield is 56% at 270 nm. This photocatalyst proved that highly efficient water splitting is possible using a powdered photocatalyst. $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$, $(Zn_{1+x}Ge)(N_2O_x)$ and Z-scheme type photocatalysts can decompose water under visible light irradiation.

Key words: photocatalyst, up-hill reaction, hydrogen, water splitting, Z-scheme

1. 緒言

技術の進歩により、エネルギー資源の消費量は世界規模で年々大幅に増大している。その資源の大半を占める化石燃料は、有限なものであることから、早急に次世代エネルギーの開発が求められている。その候補の1つに水素エネルギーが挙げられる。水素は、工業的に付加価値が高いだけでなく、燃焼による発熱量が天然ガスや石油の2～3倍に相当し、反応生成物も水のみであることから非常に魅力的なエネルギーであるといえる。しかしながら、現行の主な水素製造プロセスは、メタンなどからの水蒸気改質であることから、化石燃料を消費していることに変わりない。したがって、エネルギー・環境問題の観点から、水素をクリーンかつ無尽蔵に作り出せる技術を開発することができれば理想的である。

2. 光触媒を用いた水の完全分解反応

水の分解反応とは、光エネルギーを利用して、水を量論比で水素と酸素に分解するエネルギー蓄積型の反応で

あり、学術的にも大変興味深い反応である。この反応は水の中に光触媒を懸濁させ、そこに光を当てるだけで進行する。そのため、非常にシンプルな系であり、扱いやすいことが特徴の1つである。光触媒として用いられる主な材料は、半導体の性質を持った物質である。図1に示すように、半導体は、価電子帯と伝導帯とが、禁制帯で隔てられたバンド構造を有する。ここに、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が照射されると、価電子帯および伝導帯にそれぞれ正孔と電子が生成する。この光生成した正孔と電子が、それぞれ水を酸化・還元できる場合にのみ、酸素と水素が生成されることになる。つ

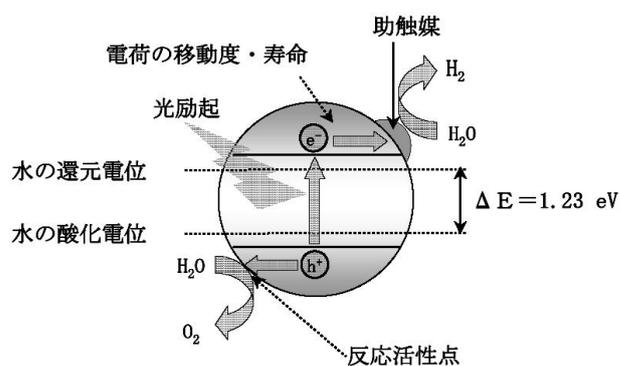


図1 水の分解反応に関わる因子

まり、半導体の価電子帯と伝導帯がそれぞれ水の酸化および還元電位を挟むようなポテンシャルを有することが熱力学的に必要となる。しかしながら、これは最低限必要な条件であり、実際の反応では、光生成し正孔や電子の移動度や寿命、酸化還元反応の過電圧や反応活性点など、さまざまな因子が関わっているため、その反応を進行させることはなかなか難しい。このことから、光触媒材料のライブラリーを構築し、水分解反応に対するさまざまな知見を得ることが重要である。ここでは、今までに開発された具体的な光触媒材料について概観していき、最近の研究動向について紹介していく。

3. 高効率水分解の実現 ～紫外光応答型光触媒～

表1に今までに報告された紫外光照射下で水の完全分解反応に活性を示す主な酸化物半導体光触媒について示す。これらの光触媒は、ここでの説明に必要な報告だけをピックアップしており、全ての光触媒を網羅している訳ではないので注意してほしい。光触媒の研究は、二酸化チタン電極を用いた水の光分解反応という本多・藤嶋効果[1]の報告が大きなきっかけとなっている。そのため、初期は酸化チタン光触媒を用いた水の完全分解反応の研究が精力的に行なわれた[2]。当時は、水蒸気の反応が行われており、液相の水を水素と酸素に分解する報告はなかった。しかしながら、炭酸塩を添加した Pt/TiO₂ で液相の水が効率よく水素と酸素に分解できることが見いだされ[3]、さらに、光照射の向きを変えるだけで、今まで全く進行しなかった全分解反応が進行するようになるという興味深い報告もされた[4]。このように、通常条件では全く水分解反応が進行しなかったTiO₂でも条件次第で反応が効率よく進行できることが示された。しかしながら、Ptのような貴金属を助触媒に使用すると、水素と酸素が反応して水に戻る反応、いわゆる逆反応が促進されてしまい、反応条件が制限されてしまう。さらなる高活性化のためには Pt 以外の助触媒の開発および助触媒未担持で活性を示す光触媒の開発が重要であると考えられた。

堂免らは、ペロブスカイト構造である SrTiO₃ に対して種々な助触媒の担持効果について検討した。その結果、NiO を助触媒として担持すると水の完全分解反応が進行することがわかった。この NiO 助触媒は、そのままだと助触媒としてうまく機能しないが、水素気流中での還元

とそれに続く酸素気流中での再酸化という処理を行うことによって水分解活性が進行するというものであった[5, 6]。この処理を行った NiO 助触媒は、内部が金属状で表面が酸化物状になっており、この特徴的な二重構造によって活性が向上することが明らかとなった[5]。NiO 助触媒の最大の特徴は、Pt 助触媒で問題となっていた逆反応をほとんど起こさないことであり、実際にその後報告された多くの光触媒の高活性化に大きく貢献することとなった。このことから、NiO 助触媒の開発がいかに重要なものであったかは明白である。

井上らは、BaTi₄O₉、Na₂Ti₆O₁₃ などのトンネル構造を形成する複合酸化物が、RuO₂ を助触媒として担持することで純水の完全分解反応に活性を示すことを報告した[7, 8]。これは、TiO₆ 八面体の歪みにより生じた双極子モーメントによって電荷分離が促進され活性を示したと考えられている。また最近では、担持する RuO₂ の出発原料によって、担持される RuO₂ の粒子の粒径に大きな違いが見られることがわかった。その結果、RuCl₃ よりも Ru₃(CO)₁₂ からの含浸担持を行うことにより、さらに高い活性を示すことが報告された[9]。

TiO₂ だけでなく、最外殻の d 軌道が空の d⁰ 型電子配置、およびすべて充填されている d¹⁰ 型電子配置をとる遷移金属イオンを中心とした新規光触媒の検討も盛んに行われている。佐山らは、ZrO₂ が助触媒未担持でも水分解に活性を示すことを報告した[10]。この ZrO₂ は、バンドギャップが 5.0eV と非常に大きいことから、水素生成に対して十分なポテンシャルをもつ高い伝導帯を形成しているために、全分解反応が進行したと考えられている。一方で、K₄Nb₆O₁₇ が、未担持で水分解活性を示す光触媒であることが報告された[11]。K₄Nb₆O₁₇ は、図2に示すような特徴的な層状構造をしており、2種類の層間をもっている。

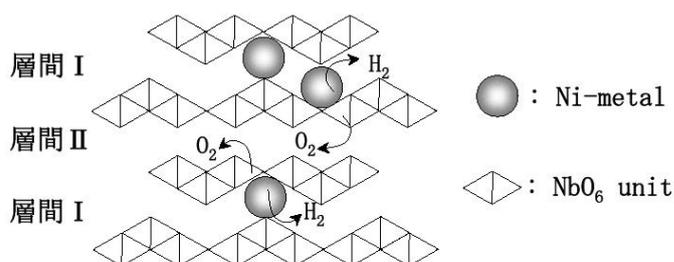


図2 K₄Nb₆O₁₇ 光触媒による水の完全分解反応

表1 紫外光照射下で駆動する水分解酸化物光触媒

光触媒	助触媒	B. G. / eV	反応溶液	活性 / $\mu\text{mol h}^{-1}$		文献
				H ₂	O ₂	
TiO ₂	Rh	3.2	水蒸気 (NaOH コート)	449	225	[2]
TiO ₂	Pt	3.2	2.2M Na ₂ CO ₃	658	287	[3]
TiO ₂	Pt	3.2	純水	106	53	[4]
SrTiO ₃	NiO _x	3.2	純水	24	11	[6]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	RuO ₂		純水	7.3	3.5	[7]
BaTi ₄ O ₉	RuO ₂		純水	33	16	[8]
ZrO ₂	None	5.0	純水	72	36	[10]
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	NiO _x	3.4	純水	1837	850	[11]
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	NiO _x	3.6	0.1M KOH	444	221	[12]
NaCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	NiO _x	4.3	純水	300	150	[13]
Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ /Na ⁺	RuO _x		純水	118	56	[14]
H ₂ La _{2/3} Ta ₂ O ₇	NiO	4.0	純水	940	459	[15]
H ₂ SrTa ₂ O ₇	None	3.9	純水	769	358	[16]
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	NiO	3.9	純水	110	36	[17]
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	NiO	4.6	純水	1000	480	[18]
Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅	NiO _x	3.9	純水	2300	1150	[19]
Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅	NiO	4.7	純水	2076	907	[20]
PbWO ₄	RuO ₂		純水	24	12	[22]
SrTa ₂ O ₆	NiO	4.4	純水	960	490	[18]
NaTaO ₃	NiO	4.0	純水	2180	1100	[18]
NaTaO ₃ :La	NiO	4.1	純水	19800	9660	[24]
NaTaO ₃ :Sr	NiO	4.1	純水	9500	4700	[25]
K ₂ PrTa ₅ O ₁₅	NiO	3.8	純水	1550	830	[18]
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₃	None	4.0	純水	2390	1210	[26]
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	NiO _x	4.1	純水	368	188	[18]

NiO_x: 活性化のための前処理を行った NiO 助触媒.

注: 反応条件等が異なるので単純に比較はできないが目安にはなる。

その2種類の層間によって、水素および酸素生成サイトが分離されているために未担持でも活性を示したと考えられる。水分解反応に対する還元サイトと酸化サイトがナノレベルで分けられている、非常に高度な光機能性材料であるといえる。

K₂La₂Ti₃O₁₀ を代表とする層状ペロブスカイト構造を有する複合酸化物についても水分解活性を示すことが報告されている[12]。これらは、層間が水和すればするほど高い活性を示すことがわかっており、層間が反応場として関与していることが報告されている。さらに、これらの材料は、層間のカチオンを様々なものと交換し、層間距離を制御したり、層間に柱を建てて細孔構造を構築したりすることができ、様々な修飾を行ったものの光触媒活性も検討されている[13-16]。最近では、未担持でも高効率に水を分解できるプロトン交換型層状ペロブスカイト光触媒を報告している[15]。一方、層間に水和能のな

い層状ペロブスカイト構造についても、光触媒活性を示すことがわかっており、ペロブスカイト構造の(100)面、(110)面、(111)面など、様々な面を層間に持つ層状ペロブスカイト構造の光触媒活性が検討されている[17-20]。

d¹⁰型電子配置をもつ金属イオンにより形成される複合酸化物については、井上らによって精力的に研究が進められている[21]。その活性と光触媒材料との相関関係については、酸化物を構成している四面体および八面体の双極子モーメントと比較することで説明されている。さらに、最近では d⁰ と d¹⁰ の電子配置を持つ金属イオンを組み合わせた系での検討も行っている[22]。

筆者らは、高い伝導帯を形成する Ta 系複合酸化物に着目し、様々な複合酸化物が水の完全分解反応に高い活性を示すことを見いだした[23]。Ta5d 軌道により形成される伝導帯が水の還元電位と比べ十分に高いため、ZrO₂ 同様にしばしば未担持でも水分解反応を進行することので

きる光触媒を数多く見いだした。また、SrTiO₃の系では必要不可欠であったNiO助触媒の前処理もこのような高い伝導帯が形成される系であれば行う必要がなく、未処理のまま高い活性を示すことが新たにわかった。さらに、ペロブスカイト構造であるNaTaO₃にLaをドーピングしNiO助触媒を担持したものが、270nmの単色光照射下で56%と世界最高活性を示す光触媒であることを見いだした[24]。この飛躍的な活性の向上は、ドーピングすることによる微粒子化に加え、表面付近に構築されたナノステップが水素および酸素生成の反応場を分離することで実現したと考えている(図3)。このナノステップは、アルカリ土類をドーピングすることでも構築することができ、同様に高効率な水分解反応を進行する[25]。このように、ドーピングによるモルフォロジー制御により水分解活性を大きく向上させることに成功した。この光触媒系により、粉末光触媒を用いても高効率な水分解反応が可能であることが実証された。その他にもタンゲストロンズ構造や柱状構造など特徴的な結晶構造のもので水分解反応を高効率に進行できることを見いだした[18, 26]。なかでも、K₃Ta₃B₂O₁₂は、助触媒を担持しなくとも高い活性を示した[26]。今までの光触媒材料は、高い活性を得るために助触媒担持が必要不可欠であったことから興味深い材料である。

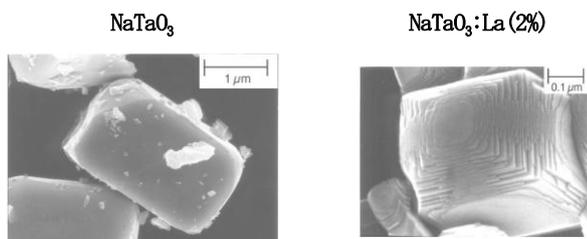


図3 NaTaO₃:La 光触媒の電子顕微鏡写真

4. 水の可視光全分解の達成

多くの金属酸化物光触媒が、紫外光照射下で水を効率良く分解できることがわかってきた。しかし、地球上に届く光の大半を占める可視光を利用できる光触媒の開発は依然として大きな課題である。

酸化物半導体の価電子帯は、そのほとんどがO2p軌道から形成されるため、水の酸化電位と比べ、かなり深く位置している。堂免、井上らは、より浅い価電子帯を形成することが期待される窒化物や酸窒化物半導体に着目

し、研究を進めている。その結果、表2に示すいくつかの安定な窒化物半導体光触媒で水の分解反応が進行することが見いだされた[27-30]。なかでも、(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)は、可視光照射下で水の完全分解反応を進行でき、その量子収率は420-440nmの光照射下で2.5%であることが報告されている[30]。また、この系の助触媒には酸化クロムでコートされたロジウムが用いられている。これは、前処理を行ったNiOと形状が類似しており興味深い助触媒である[31]。

表2 水分解反応に活性な窒化物半導体系光触媒

紫外光応答型光触媒	文献	可視光応答型光触媒	文献
$\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$	[27]	$(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$	[29]
GaN:M (M=Zn, Mg)	[28]	$(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$	[30]

筆者らは、図4に示したスキームで比較的効率良く水素と酸素を生成できる光触媒系を見いだした[32]。このスキームでは、Feイオンの電子伝達剤を用いることにより2光子過程で電子している。光合成のスキームに似ていることからZスキーム型光触媒と呼ばれる。この系では、水素生成側にSrTiO₃:Rh、酸素生成側にBiVO₄を用いている。これらの光触媒は、可視光照射下でそれぞれ水素または酸素しか生成できない。しかしながら、Feイオンのような電子伝達系を導入することでトータルとして水の分解反応が進行する。最近では、SrTiO₃:Rhを高活性化することで、反応全体の高活性化に成功した[33]。この他にも、佐山や阿部らによって、ヨウ素レドックスといくつかの酸化物や窒化物半導体を利用することで、水分解反応が進行することが見いだされている[34-36]。

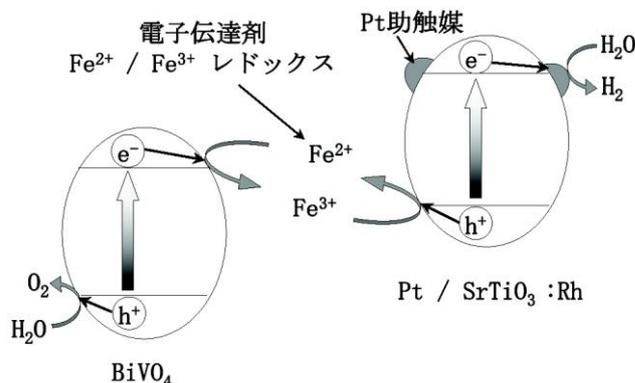


図4 可視光で水を完全分解するZスキーム光触媒系

図1で見てきたように、1光子過程の光触媒では、伝導帯と価電子帯が水の酸化還元電位を挟んだバンド構造を形成している必要があり、過電圧などを考慮すると少なくとも2eV程度のバンドギャップが必要になる。これに対して、このZスキーム系の最大のメリットは、水の酸化もしくは還元電位のどちらかに活性な光触媒を利用できることである。そのため、材料次第では、よりエネルギーの小さな光まで利用することが理論的に可能であることである。

5. おわりに

光触媒による水の完全分解反応は、熱力学的な条件だけでなく、結晶構造や表面構造、電子構造の局在下の度合いなど、様々な因子が深く関わっている複雑な反応系である。そのため、水分解反応を進行させることは、非常に難しい。しかしながら、紫外光照射下ではあるが、 $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ のように、粉末光触媒でも高効率な水分解反応を達成できることが実証された。さらに最近の研究では、水の可視光全分解に活性を示す光触媒系が開発されてきた。より高効率に可視光を利用できる光触媒を開発するためにも、新たな反応系や材料開発など、さらなる光触媒ライブラリーの充実が研究の発展につながると考えられ、これからの研究が大いに期待される。

参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature(London)*, **238**, 37 (1972).
- [2] K. Yamaguchi and S. Sato, *Nippon Kagaku Kaishi*, **258** (1984).
- [3] K. Sayama and H. Arakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **150** (1992).
- [4] S. Tabata, N. Nishida, Y. Manaki, and K. Tabata, *Catal. Lett.*, **34**, 245 (1995).
- [5] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, and H. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, **90**, 292 (1986).
- [6] K. Domen, A. Kudo, and T. Onishi, *J. Catal.*, **102**, 92 (1986).
- [7] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, and Y. Inoue, *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 521 (1997).
- [8] Y. Inoue, Y. Asai, and K. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, **90**, 597 (1994).
- [9] S. Ogura, K. Sato and Y. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2449 (2000).
- [10] K. Sayama and H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, **97**, 531 (1993).
- [11] K. Domen, J. N. Kondo, M. Hara, T. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1307 (2000), and references therein.
- [12] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, K. Maruya, and, K. Domen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **9**, 253 (1997).
- [13] M. Machida, T. Mitsuyama, K. Ikeue, S. Matsushima, and M. Arai, *Chem. Mater.*, **12**, 812 (2000).
- [14] Y. Ebina, N. Sakai, and T. Sasaki, *J. Phys. Chem.*, **109**, 17212 (2005).
- [15] K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, and K. Toda, *Chem. Mater.*, **17**, 5161 (2005).
- [16] K. Shimizu, Y. Tsuji, M. Kawakami, K. Toda, T. Kodama, M. Sato, and Y. Kitayama, *Chem. Lett.*, **31**, 1158 (2002).
- [17] A. Kudo, H. Kato, and S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 571 (2000).
- [18] A. Kudo, H. Kato, and I. Tsuji, *Chem. Lett.*, **33**, 1534 (2004), and references therein.
- [19] Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **35**, 9 (2006).
- [20] H. Otsuka, K. Kim, A. Kouzu, I. Takimoto, H. Fujimori, Y. Sakata, H. Imamura, T. Matsumoto, K. Toda, *Chem. Lett.*, **34**, 822 (2005).
- [21] J. Sato, H. Kobayashi, K. Ikarashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4369 (2004), and references therein.
- [22] N. Sato, H. Kadowaki, H. Kobayashi, K. Ikarashi, H. Nishiyama, and Y. Inoue, *Chem. Lett.*, **33**, 1452 (2004).
- [23] H. Kato, A. Kudo, *Catal. Lett.*, **58**, 153 (1999).
- [24] H. Kato, K. Asakura, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3082 (2003).
- [25] A. Iwase, H. Kato, H. Okutomi, and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33**, 1260 (2004).
- [26] T. Kurihara, H. Okutomi, Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **35**, 274, (2006).
- [27] Y. Lee, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17563 (2006).

- [28] N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, K. Domen, and K. Sato, *Chem. Lett.*, **35**, 796, (2006).
- [29] Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, and M. Yashima, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1042 (2007).
- [30] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Nature*, **440**, 295 (2006).
- [31] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806 (2006).
- [32] H. Kato, M. Hori, R. Kouta, Y. Shimodaira, and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33**, 1348 (2004).
- [33] 加藤英樹, 佐々木康吉, 白倉奈々, 工藤昭彦, 第98回触媒討論会, 4F02 (2006).
- [34] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2416 (2001).
- [35] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 339 (2001).
- [36] R. Abe, T. Takaka, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Commun.*, (2005) 3829.