光合成模倣型光触媒システムによる水素製造

佐山 和弘*, 阿部 竜*, 荒川 裕則*

*(独)産業技術総合研究所 光反応制御研究センター (〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5)

Hydrogen Production Using Artificial Photosynthesis-Photocatalyst System

Kazuhiro SAYAMA*, Ryu ABE* and Hironori ARAKAWA*

*Photoreaction Control Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
(Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565)

Key Words: Photocatalyst, Water Splitting, Hydrogen Production, Solar Energy Conversion

1. はじめに

太陽エネルギーを用いて水から直接水素を製造する人工光合成システムの構築は夢の技術の一つと言われており、将来の地球規模でのエネルギー問題を解決できる可能性を秘めている。石油などの化石エネルギーはこのままの大量消費が続けば将来枯渇することは明らかであり、また炭酸ガスの排出による地球温暖化や大気汚染の原因となっている。原子力の利用も安全面や資源の問題でこれ以上の増加は望めない。水素エネルギーや水素燃料電池が新エネルギーとして注目されているが、水素を化石資源や通常の電力により製造するならばエネルギー問題の根本的な解決にはならない。結局、人類は再生可能エネルギーの有効利用技術を早急に開発しなくてはならない。その再生可能エネルギーの中で、もっとエネルギーが膨大なものが太陽エネルギーである。しかし、その太陽エネルギーを利用する技術は残念ながら多くない。太陽電池や太陽熱を利用した水素製造の研究は古くから行われてい

る。しかし、これらの技術の延長で将来のエネルギー問題が解決できるかどうかは、コストだけでなくエネルギー収支も合わせて議論していかななくてはならず、将来展望はまだ混沌としている。このような状況では多くの選択肢を残す必要があり、中でも有望なものが半導体光触媒を用いた人工光合成システムによる水の分解である。著者らは植物の光合成メカニズムである二段階光励起反応(Z-スキーム反応、図1)を模倣したシステムを用いれば可視光で水を完全分解できるのではないかと考え、研究を進めてきた。この研究において最も重要な要素はレドックス媒体の開発である。最近我々は、可逆的なレドックス媒体として I^-/IO_3^- ペアを用い、その水溶液にPt-TiO₂(アナタース)を水素発生用光触媒(PS1[H₂])として、TiO₂(ルチル)を酸素発生用光触媒(PS2[O₂])として混合懸濁させると、紫外線照射下でZ-スキーム反応により水を完全分解できることを見出した¹⁾。本トピックスでは、世界で初めて成功した可視光のみで水を完全分解できる光合成模倣型光触媒システムの紹介²⁾、およ

図1 植物の光合成を単純化して模倣する方法

びクロムイオンなどを使った新しい水の完全分解活性の発現方法について述べる。

2. 可視光で水を完全分解できる光合成模倣型光触媒システム

著者らは第一に、多くの可視光応答性の酸化物半導体について、 I^- イオンを電子供与体として可視光で水素を発生できるか、つまり図 1 (b) の $PS\ 1[H_2]$ を構築できるかどうかを検討した。その結果、 $Pt-CrTaO_4$ 、 $Pt-SrTiO_3$ (Cr-doped) など、Cr 原子を含む半導体で水素発生が観測できた。最も性能が高かったのは Cr と Ta を共ドープした $Pt-SrTiO_3$ であった。水素発生のためには Pt の担持は必要不可欠であった。Pt は電気化学的には水素過電圧の最も低い物質なので、触媒上で水素発生サイトとして働いていると考えられる。 $SrTiO_3$ 自体は UV 領域しか吸収を持たないが、Cr をドープすることにより可視光領域全体にブロードな吸収を持つ。カットオフフィルターで活性の波長依存性を調べたところ、少なくとも 460 nm までは水素発生できる能力があった。金属イオン半径と調製条件での価数の安定性を考慮すると Cr^{3+} (0.76 Å) および Ta^{5+} (0.78 Å) が Sr^{2+} (1.32 Å) ではなく Ti^{4+} (0.75 Å) と置換していると考えるのが適切である。Ta を Cr と共ドープした方が Cr のみの触媒より活性が高かった。 Cr^{3+} のみを Ti^{4+} に置換すると電荷が合わないため、格子欠陥の原因となる可能性があるが、 Ta^{5+} を共ドープすれば電荷が中和されるため構造が安定化していると思われる。クロムイオンは $SrTiO_3$ の禁制帯にドナー準位を形成することが密度汎関数法などの理論計算や価電子帯 XPS 測定により分かっている。この Cr ドナー準位から Ti への励起が可視光での水素発生に有効と考えられる。

次に、 IO_3^- 電子受容体を用いて効率良く酸素を発生させる光触媒を数多く探索した。その結果、 $Pt-WO_3$ が可視光照射下で非常に効率が高いことを見出した。水素は全く発生しなかった。 WO_3 の伝導帯準位は +0.09 V (NHE, pH = 7, 以下同様)、 $E(H^+/H_2)$ が -0.41 V、 $E(IO_3^-/I^-)$ が 0.67 V である。つまり、 WO_3 の伝導帯電子は IO_3^- は I^- に還元できるが水を還元できないためである。仕込んだ IO_3^- のほとんどが I^- になるまで酸素が発生することがわかった。これは生成した I^- が IO_3^- に再酸化される反応が酸素発生に比べて充分遅いことを示している。カットオフフィルターで活性の波長依存性を調べると 440 nm までは活性があることがわかった。また、Pt や RuO_2 などの助触媒は反応の進行に必要不可欠であった。

最後に、 $PS\ 1[H_2]$ と $PS\ 2[O_2]$ を連結して可視光で水を完全分解できるかを検討した。その結果、図 2 に示すように $Pt-SrTiO_3$ (Cr, Ta-doped) と $Pt-WO_3$ を混合して NaI 水溶液に懸濁することで水素と酸素が 2 対 1 で長時間生成することがわかった。これは可視光で水を水素と酸素に化学量論比で定常的に分解 (完全分解) した初めての例と言える。この反応機構は図 1 のように植物の光合成と同じ Z-スキーム型反応であり、まさに人工光合成システムの構築の達成とも言える。量子収率は現状ではまだ低く 420 nm 付近で約 0.1% であった。

図2 可視光による水の完全分解の経時変化

ヨウ素の役割はレドックスメディエーターとして以外にも、Pt 上での逆反応を抑制するという重要な役割があることがわかってきた³⁾。もし、Pt 表面で水素と酸素から水のできる逆反応が非常に早く進むとすれば、見かけ上は水の分解反応は進行しないことになる。そこで、 $Pt-SrTiO_3$ 触媒を気相中で水素と酸素の混合ガスに接触させる実験を行ったところ、NaI 水溶液に浸して洗浄乾燥した触媒では逆反応が著しく抑制されていることがわかった。触媒の XPS を測定したところ、触媒の Pt 上をヨウ素が覆っていることがわかった。半導体上にはヨウ素は吸着していなかった。電気化学的には Pt 上のヨウ素は水素発生を大きく阻害しないことはわかっている。故に、Pt 上に特異的に吸着したヨウ素が水素と酸素から水のできる逆反応活性を阻害していると考えられる。このヨウ素による逆反応抑制効果を利用すると、紫外線照射下での 1 種類での Pt 担持光触媒において完全分解反応の活性が発現できることが分かった。このヨウ素塩添加法は汎用性があり、多くの種類の半導体光触媒に応用できるので、半導体探索に便利である。

3. クロムイオンを使った新しい水の完全分解活性の発現方法

著者らは紫外線照射下において $Pt-SrTiO_3$ 光触媒を使って、ヨウ素レドックスに代わる新しいレドックス媒体の探索を行っていたところ、微量を Cr^{3+} イオン添加により水の完全分解活性が発現することを見いだした。図 3 は、 $SrTiO_3$ 光触媒活性の経時変化を示している。 $Pt-SrTiO_3$ 光触媒は水

図3 Pt (0.3wt%) - $SrTiO_3$ 光触媒における $CrCl_3$ の添加効果

を完全分解できると報告されているが、今回の実験条件では、水素も酸素もごく微量しか発生せず、量論比でなかった(b)。この Pt-SrTiO₃ 懸濁液に CrCl₃ を添加すると効率良く水が水素と酸素に量論比で完全分解することがわかった(a)。Cr(OH)₃ など他のクロム塩でも同様の効果が見られた。Pt を担持しないと反応は進行しなかった。活性の CrCl₃ 量依存性を調べると、非常に薄い濃度で効果があり、23 μmol/l 付近で最大であった。添加量が多いと逆に活性は低下し、且つ酸素が発生し難くなった。100 時間以上反応を継続したところ、水素は 1.5 mmol 以上発生した。反応後の触媒の XRD はほとんど変化無かった。触媒量(約 1 mmol)や CrCl₃ 量(0.1 mmol)から考慮すると、本反応は触媒的であると言える。Pt-SrTiO₃ における逆反応実験(H₂+1/2 O₂→H₂O)の結果、反応前の触媒や dark で CrCl₃ 水溶液に接触させた触媒では逆反応が速やかに進行した。一方 CrCl₃ 水溶液で光反応を行った後の触媒では逆反応が著しく抑制された。クロムイオンの働きとして、Pt 上での逆反応を抑制する働きがあることがわかった。蛍光 X 線分析および XPS の結果より、光反応後の触媒には大量のクロムが吸着していた。Pt 無しの触媒でも同様の吸着が見られ、少なくとも半導体表面にクロムイオンが吸着していると言える。Cr⁶⁺ イオンからは酸素が発生できることはわかっている。故に、半導体中に生成した正孔が Cr³⁺/Cr⁶⁺ のレドックスを介して水を酸化し、酸素

を発生するメカニズムも存在すると推定できる。

4. 終わりに

光触媒システムによる水の完全分解の実用化のためには、太陽エネルギー変換効率を大きく向上させなくてはならない。そのためには、まず可視光応答性でバンド構造が水分解に適した半導体をこれからも多数探索していく必要がある。しかしそれだけでは限界がある。研究を加速するためには、水の完全分解を発現したり活性を向上するための手法を多数開発することも重要である。この手法とはここで挙げた二段階光励起法やヨウ素塩添加法、クロム塩添加法などである。汎用的な手法を多く持つことにより半導体探索もより確実に実施できると考えられる。

(2003-10-9 受理)

文 献

- 1) R. Abe, K. Sayama, K. Domen and H. Arakawa; *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 339 (2001)
- 2) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa; *Chem. Commun.*, 2416 (2001); K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 71 (2002)
- 3) R. Abe, K. Sayama, K. Domen and H. Arakawa; *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 360 (2003)