

## 水からの水素製造のための光触媒の開発

工藤 昭彦

東京理科大学理学部応用化学科  
162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3Development of Photocatalysts for H<sub>2</sub> Production by Water

Akihiko KUDO

Science University of Tokyo  
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

The development of photocatalysts for H<sub>2</sub> production by water splitting was reviewed. TiO<sub>2</sub> photocatalysts have been studied extensively for a long time. ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KTaO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, etc. have recently been found as new photocatalyst materials except for titanates. These materials possess bulk structures which do not consist of any characteristic secondary structures. In contrast, photocatalysts with microporous structures as secondary structures have been reported. K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> and K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> with layered structures possess high activities. Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with tunnel structures and K<sub>3</sub>Ta<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>13</sub> with a one dimensional structure are also active materials. These photocatalysts respond to only UV light because of their large band gaps. Some visible light driven photocatalysts were developed in order to aim at an artificial photosynthesis. Under visible light irradiation, Cu-ZnS and BiVO<sub>4</sub> show high activities for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions. On the other hand, some metal oxides such as Cu<sub>2</sub>O decompose pure water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in stoichiometric amounts even under dark condition when they are strongly stirred in liquid phase water. The mechano-catalysis is a novel reaction for water splitting.

## 1. はじめに

現在、水素は、主にメタンなどの化石燃料の水蒸気改質により製造されている。しかし、資源・エネルギー・環境問題の観点からは、自然エネルギーを用いて、水から水素を製造することができれば理想的である。この一つのプロセスとして、光触媒を用いた水の分解反応が注目されている。これは、図 1 に示すような光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する up-hill 反応であり、人工光合成の観点からも興味ある反応である。二酸化チタン電極を用いて水の光分解を行うという本多・藤嶋効果が発見 [1]されて以来、多くの研究者が半導体光電極

や光触媒を用いた水の光分解反応の研究に取り組んできた。しかし、可視光照射下で効率良く水を水素と酸素に量論比で分解できる光触媒材料をなかなか見出すことができなかった。そのため、光触媒を用いた水の分解反応による光エネルギー変換に関しては悲観的な見方もあり、その研究は一時低迷していた。しかし、最近、水の光分解のための新しい光触媒材料が見いだされており、この分野の新たな展開がみられる。この光触媒を用いたプロセスが工業的な水素製造法となるまでにはまだほど遠い段階にあるが、地球規模でのエネルギー・環境問題がクローズアップされていることから、長い目で見ると、光触媒を用いた水の分解反応は重要な研究テーマであるといえる。ここでは、水の分解のための不均一系光触媒材料の開発という観点から、いままでの研究の流れを見ていく。そして、最近の研究動向を紹介していく。

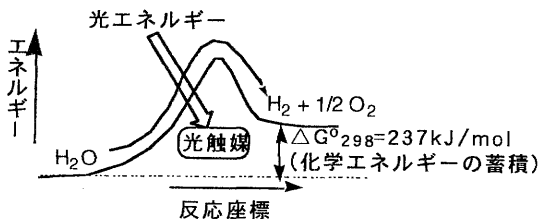


図 1 水の光分解反応

## 2. 光触媒反応の原理

不均一系光触媒には、多くの場合半導体的性質を待った材料が用いられる。これは、多くの光触媒反応が図 2 に示すスキームによって進行するためである。半導体は、

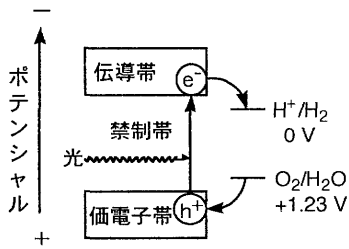


図2 光触媒反応の原理

伝導帯と価電子帯とが適当な幅の禁制帯で隔てられたバンド構造を有する。そして、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、その結果として価電子帯に正孔、伝導帯に電子を生じる。そして、この正孔により水が酸化されて酸素に、一方で電子により還元されて水素になる。ここで重要なのは、禁制帯の幅と伝導帯・価電子帯のポテンシャルである。水の分解が可能なバンド構造は、単純に表現すると伝導帯の底が $H^+/H_2$ の酸化還元電位 (0 V vs. NHE at pH 0) よりも負、価電子帯の上限が $O_2/H_2O$ のそれ(+1.23 V vs. KHE at pH 0)よりも正でなくてはならない。すなわち、伝導帯と価電子帯が水の還元および酸化電位を挟む位置にあればよい。このように、水の完全光分解反応(光触媒的に水から水素と酸素が2:1で定常的に生成する反応)は、原理的には非常に単純で簡単そうに見えるが、実際研究を行ってみるとそう簡単ではない。これらのポテンシャルの関係は、熱力学的な必要条件であるのにすぎず十分条件ではない。実際には、生成した電子や正孔の寿命や動きやすさ、その電荷分離、酸化還元反応における過電圧や反応活性点というような複雑な因子も関わってくる。そのため、しばしば助触媒の助けが必要となる。

### 3. 水の完全光分解触媒材料の開発の流れ

表1に示すように、水の完全光分解反応に関して長い間研究されている光触媒材料は、やはり $TiO_2$ である。 $TiO_2$ 光触媒を用いた初期の研究では、水蒸気の反応が行われていた[2-5]。その頃、 $TiO_2$ 光触媒が本当に液相の純水を水素と酸素を生成できるかが疑問視されていた。これに対して、炭酸塩を水に添加することにより $Pt/TiO_2$ でも、効率良く水の完全光分解反応が進行することが見いだされた[6]。さらに、光照射の向きを選んだり[8]、酸化ホウ素を添加物として加える[9]ことにより、液相の純水の光分解も可能であることが、最近になって

初めて明らかとなった。

ペロブスカイト構造を有する $SrTiO_3$ も以前からしばしば用いられてきた光触媒材料である。堂免らは、種々の酸化物を助触媒として担持した $SrTiO_3$ の活性を調べた[10]。その結果、 $NiO/SrTiO_3$ が、純水からの水素、酸素生成に活性を示すことを見出した。この $NiO$ を担持した光触媒を活性化するには、含浸法により担持した $NiO$ を $500^\circ C$ で水素還元した後、 $200^\circ C$ で再び酸素酸化するというような一見奇妙な前処理を行うことがポイントである。さらに、 $5\text{mol/l NaOH}$ というような濃アルカリ水溶液中で活性が向上する。ここで初めて見いだされた $NiO$ 助触媒は、 $Pt$ のような貴金属助触媒とは異なり、逆反応をほとんど起こさないという特徴を有する。この優れた $NiO$ 助触媒は、 $SrTiO_3$ 以外のいろいろな光触媒系にも適用されている。Lehnらは、種々の貴金属助触媒を担持した $SrTiO_3$ の純水の光分解活性を調べた[11]。その結果、 $Rh/SrTiO_3$ がもっとも高い活性を示した。一方、 $SrTiO_3$ と同様のペロブスカイト構造を有する $KTaO_3$ も水の完全光分解反応に活性を示すことが報告されている[12,13]。

最近、チタン系酸化物以外にも $ZrO_2$ やタンタル系複合酸化物が水の完全光分解反応に活性を示すことを見いだされた。佐山、荒川は、 $ZrO_2$ が、純水から水素と酸素を量論比で生成することを見出した[14]。バンドギャップは $5\text{ eV}$ と大きいのが、助触媒なしで水の完全光分解活性を示すことは興味深い。さらに彼らは、 $KiO$ を担持し適当な前処理を行った $Ta_2O_5$ が、高活性を示すことを見いだしている[15]。工藤らは、 $BaTa_2O_6$  [12]や $NaTaO_3$  [16]が、助触媒なしで純水から水素と酸素を量論比で生成することを見出した。さらに、これらの光触媒に $NiO$ を担持することにより、活性が飛躍的に向上することがわかった。

以上見てきた光触媒材料は、特徴的な二次構造を持たないバルク型の化合物である。これに対して、特徴的な二次構造を持つマイクロポーラスクリスタルは特殊な反応場を提供できることから、その光触媒への応用にも興味が持たれる。表2に、水の完全光分解反応に活性を示すマイクロポーラス構造を有した光触媒材料を示す。

雲母に見られるような層状構造を有した $K_4Nb_6O_{17}$  [13,17]や層状ペロブスカイト構造を有する $K_2La_2Ti_3O_{10}$  [18]が高い活性を示す。 $TiO_2$ 光触媒の場合、熱力学的には水素を生成するポテンシャルは持っているが、水素生成活性点が乏しいために、 $Pt$ のような水素生成に活性を示すような助触媒が必要である。これに対して、層状酸化物光触媒では、それ自身が水素生成

表1 紫外光照射下で水の完全光分解に活性を示すバルク型光触媒材料

光触媒	助触媒	バンドギャップ (eV)	水の状態	生成活性 ( $\mu\text{mol/h}$ )		文献
				H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
TiO <sub>2</sub>	Pt	3.0-3.2	水蒸気	0.4	0.2	2
TiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	3.0-3.2	水蒸気	0.6	0.2	3
TiO <sub>2</sub>	Rh	3.0-3.2	水蒸気(NaOH コート)	449	量論比	4
TiO <sub>2</sub>	NiO <sub>x</sub>	3.0-3.2	水蒸気(NaOH コート)	30	15	5
TiO <sub>2</sub>	Pt	3.0-3.2	2.2M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	568	287	6
TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	3.0-3.2	10M NaOH	0.7	0.3	7
TiO <sub>2</sub>	Pt	3.0-3.2	純水 (上方照射)	106	53	8
Ti/B 酸化物	Pt	3.0-3.2	純水	22	11	9
-----						
SrTiO <sub>3</sub>	NiO <sub>x</sub>	3.2	純水	24	11	10
SrTiO <sub>3</sub>	Rh	3.2	純水	9.3	4.7	11
KTaO <sub>3</sub>	なし	3.6	純水	29	13	12
KTaO <sub>3</sub>	NiO <sub>x</sub>	3.6	純水	6	2	13
-----						
ZrO <sub>2</sub>	なし	5.0	純水	72	36	14
ZrO <sub>2</sub>	なし	5.0	0.9M NaHCO <sub>3</sub>	309 (CO: 3)	167	14
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO <sub>x</sub>	4.0	純水	190	99	15
NaTaO <sub>3</sub>	なし	4.0	純水	161	88	
NaTaO <sub>3</sub>	NiO	4.0	純水	2180	1100	
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	なし	4.1	純水	33	15	12
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiO	4.1	純水	629	303	12

注) 反応条件 (光源, 触媒量, 反応管等) が異なるため絶対的な活性比較はできないが, 目安にはなる。

表2 紫外光照射下で水の完全光分解に活性を示すマイクロポーラス構造を有する光触媒材料

光触媒	助触媒	バンドギャップ (eV)	生成活性 ( $\mu\text{mol/h}$ )		文献
			H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
層状構造					
K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	なし	3.4	57	28	13
K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> (微粒子)	NiO <sub>x</sub>	3.4	1837	850	16
Rb <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	なし	4.2	23	11	13
Rb <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	NiO <sub>x</sub>	4.2	92	46	13
-----					
層状ペロブスカイト構造					
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	NiO <sub>x</sub>	3.4-3.5	130	55	17
-----					
トンネル構造					
Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	RuO <sub>2</sub>		7.3	3.5	18
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	RuO <sub>2</sub>		33	16	18
-----					
一次元構造, 細孔構造					
K <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	なし	4.1	43	19	19
K <sub>3</sub> Ta <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	NiO	4.1	368	188	19

活性点を有しているため、助触媒がなくても水素生成反応がスムーズに進行するという特徴が見られる。これは、層間という特殊な場の効果かもしれない。

長方形やペンタゴナルプリズムのトンネル構造を持つ  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  [19]やゼオライトに見られるようなユニークなマイクロポーラス構造および一次元柱状構造をもつ  $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$  [20]も新しいタイプの構造規則性をもつ光触媒材料として報告されている。

以上見てきた水の完全光分解反応に活性を示す光触媒は、それらのバンドギャップからわかるように、紫外光しか利用できないという問題点が依然残っている。しかし、活性という観点から見ると、反応条件にもよるが、初期の頃は大きくても数十  $\mu\text{mol/h}$  であったのが、最近では数  $\text{mmol/h}$  にまで達している。このように、活性の向上には目を見張るものがある。また、助触媒を用いなくても純水の完全光分解反応が可能な光触媒材料として、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{BaTa}_2\text{O}_6$ 、 $\text{NaTaO}_3$  などが見いだされてきた。

4. 可視光照射下での水溶液からの水素または酸素生成反応に活性な光触媒

太陽光照射下での高効率な水の完全光分解反応は、この研究の最終目標である。しかし、現在のところ可視光照射下での純水の完全光分解には成功していない。ここで、植物は 2 光子過程、すなわち Z スキームで効率良く光合成を行っている(図 3)。人工的にこれと似たような Z スキームを構築するためには、可視光照射下で水素または酸素の一方でも生成する能力がある光触媒を開発する必要がある。

可視光応答性光触媒材料として、 $\text{CdS}$  と  $\text{WO}_3$  がよく知られている。2.4 eV のバンドギャップを持つ  $\text{CdS}$  は、Pt 助触媒と還元剤存在下で水素生成に高活性を示す。また、2.8 eV のバンドギャップを持つ  $\text{WO}_3$  は、 $\text{Ag}^+$  や  $\text{Fe}^{3+}$  のような電子スキャベンジャー(酸化剤)存在下で、水を酸化して酸素を生成することができる。これに対し

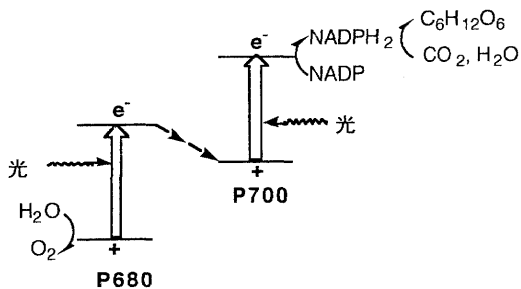


図3 植物の光合成におけるZスキーム

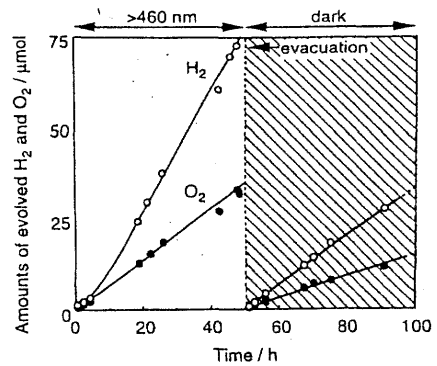


図4  $\text{Cu}_2\text{O}$ を用いたメカノカタリシスによる水の完全分解反応と可視光照射の効果<sup>24)</sup>

て、最近、表 3 に示したようないくつかの新しい可視光応答性光触媒材料が見出された。この中で、 $\text{BiVO}_4$  [22]や  $\text{Cu-ZnS}$  [23]は、 $\text{WO}_3$  や  $\text{CdS}$  に匹敵するような活性を示すことが明らかとなった。

5. メカノカタリシスによる水の完全分解反応

最近、堂免らにより、水の完全分解反応に関して全く新しい反応系が見いだされた[26]。これは、ある種の酸化物を水中で擦ると、光照射しなくても水が分解して水素と酸素が 2 : 1 で生成してくるというものである。図 4 に示すように、 $\text{Cu}_2\text{O}$  粉末を用いた場合には、可視光照射によってこの反応が促進される。この光照射下での反応において、光エネルギーが変換されているのか単にメカノカタリシスを促進しているだけなのかは明らかではないが、興味深い反応と言える。

6. おわりに

いままで用いられてきた光触媒材料は、ほとんどの場合が  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}$  であったが、最近、新しい光触媒材料が次々と見出されている。新しい光触媒材料を開発するにはまだ、探索的な手段が不可欠である。光触媒材料の設計と行くまでには、より多くの系を見出し、その要因を明らかにしていくことにより、体系化をしていかななくてはならない。もちろんこれには、探索的な仕事だけではなく、表面科学、材料科学、電気化学、光化学、コンピューター化学などのいろいろな分野からの知見も不可欠である。光エネルギーを使って水から水素を取り出すことができる最も基本的な人工光合成系の構築は、学問的観点からは勿論のこと、人類の存続に関わる永遠のテーマである。人工光合成の実現は、化学者の大きな夢の一つである。今後のさらなる発展に期待する。

表3 可視光照射下で水溶液からのH<sub>2</sub>またはO<sub>2</sub>生成反応に活性を示す光触媒材料

光触媒	バンドギャップ (eV)	助触媒	犠牲試薬	生成活性(μmol/h)		文献
				H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
CdS	2.4	Pt	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	850	----	
WO <sub>3</sub>	2.8	なし	AgNO <sub>3</sub>	----	65	
RbPb <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	2.6	なし	AgNO <sub>3</sub>	----	1.1	20
HPb <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		Pt(層間)	CH <sub>3</sub> OH	3.2	----	20
BiVO <sub>4</sub>	2.3	なし	AgNO <sub>3</sub>	----	420	21
Cu-ZnS	2.4	なし	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	450	----	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO) <sub>3</sub>	2.6	Pt	CH <sub>3</sub> OH	1.1	----	22
		なし	AgNO <sub>3</sub>	----	1.3	22
Cu-TiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	2.0	なし	CH <sub>3</sub> OH	1.3	----	23

光源：300-500W Xe, 照射波長：λ>420nm, 触媒量：1g, <sup>a)</sup> 0.5g

## 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1148 (1971).
- 2) S. Sato and J.M. White, Chem. Phys. Lett., 72, 83 (1980).
- 3) T. Kawai and T. Sakata, Chem. Phys. Lett., 72, 87 (1980).
- 4) K. Yamaguti and S. Sato, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, 1237 (1985).
- 5) A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi, Chem. Phys. Lett., 133, 517 (1987).
- 6) K. Sayama and H. Arakawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 1647 (1997).
- 7) Y. Sakata, Y. Hirata, K. Miyahara, H. Imamura, and S. Tsuchiya, Chem. Lett., 391 (1993).
- 8) S. Tabata, N. Nishida, Y. Masaki, and K. Tabata, Catal. Lett., 34, 245 (1995).
- 9) S.-C. Moon, H. Mametsuka, E. Suzuki, and M. Anpo, Chem. Lett., 117 (1998).
- 10) K. Domen, A. Kudo, and T. Ohnishi, J. Catal., 102, 92 (1986).
- 11) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, and L. Hilaire, Israel J. Chem., 22, 168 (1982).
- 12) H. Kato and A. Kudo, Chem. Phys. Lett., 295, 487 (1998).
- 13) K. Sayama, H. Arakawa, and K. Domen, Catal. Today, 28, 175 (1996).
- 14) K. Sayama and H. Arakawa, J. Phys. Chem., 97, 531 (1993).
- 15) K. Sayama and H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A, 77, 243 (1994).
- 16) H. Kato and A. Kudo, Catal. Lett., in press.
- 17) S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J.N. Kondo, K. Maruya, and K. Domen, Microporous Mesoporous Mater., 9, 253 (1997).
- 18) T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, and K. Domen, Chem. Mater., 9, 1063 (1997).
- 19) 井上泰巨, "光が関わる触媒化学(化学総説 No.23)", 学会出版センター・(1994), p.113.
- 20) A. Kudo and H. Kato, Chem. Lett., 867 (1997).
- 21) J. Yoshimura, Y. Ebina, J. Kondo, K. Domen, and A. Tanaka, J. Phys. Chem., 97, 1970 (1993).
- 22) A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, and I. Mikami, Catal. Lett., 53, 229 (1998).
- 23) A. Kudo and M. Sekizawa, Catal. Lett., in press.
- 24) A. Kudo and I. Mikami, Chem. Lett., 1027 (1998).
- 25) Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura, and S. Tsuchiya, Chem. Lett., 1253 (1998).
- 26) S. Ikeda, T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, H. Hosono, H. Kawazoe, and K. Domen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2185 (1998).