

光触媒を用いる水からの水素生成の現状と展望

堂免 一成

東京工業大学資源化学研究所

横浜市緑区長津田町 4269

Recent Research and Prospect of Hydrogen Production from Water by Photocatalysis

Kazunari DOMEN

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503

Production of hydrogen from water by photocatalysis has been intensively studied in terms of photon energy utilization relating to the recent issue about alternating energy. The authors and other workers have found several active photocatalysts for overall water splitting being available under ultraviolet light irradiation. Some of such typical examples as well as the knowledge obtained from those studies were summarized. The presently demanded subject is to develop a photocatalyst which works under visible light irradiation. Recent develop concerning visible light responsive photopatalysts was also presented.

Key words: layered photocatalyst, overall water splitting, visible light, oxynitride

1. はじめに

我々人類は 21 世紀の間に地球規模のエネルギーおよび環境に関する深刻な問題に直面するであろう。それに対する最善と思われる解決方法は、水素をリサイクル可能なエネルギー媒体として、大規模に利用することであろう。現在のところ水素は化石資源の改質によって製造されているが、この方法では、CO₂の排出などを伴うために問題解決には至らない。よって水素を、クリーンでリサイクル可能な究極のエネルギー源として用いるためには、水を分解して直接水素を得るのが唯一の解決方法となる。

水を水素と酸素に分解する反応は大きな自由エネルギーの増加を伴う反応である。この反応を進行させるためには、外部からのエネルギーの注入が必要となる。この反応のエネルギーダイアグラムは図 1 に示してある。この反応を熱によって進行させるためにはかなりの高温が必要となるために別の方法でのエネルギー供給が必要となる。光触媒はこのようなエネルギー移動の媒体となりうる触媒系である。これらの場合、光により触媒自身

が励起され、生じた励起種が反応物にエネルギーを移すことによって水の分解反応が起こるわけである。この励起種から生成物分子形成までのステップが困難であり、適切な触媒の修飾が水を分解するためには必要となる。これまでに著者ら、および他の研究者らによって見出された幾つかの代表的な光触媒について解説する。

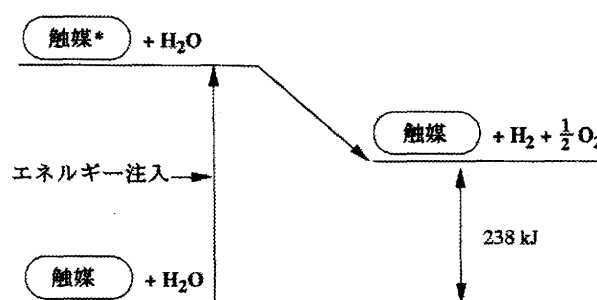


図 1. 水の完全分解反応のエネルギー準位図

2. 光触媒の構造と反応メカニズム[1-3]

筆者らは水の分解のための触媒システムの開発を行ってきた。その中の代表的な 3 例を図 2 に示す。この

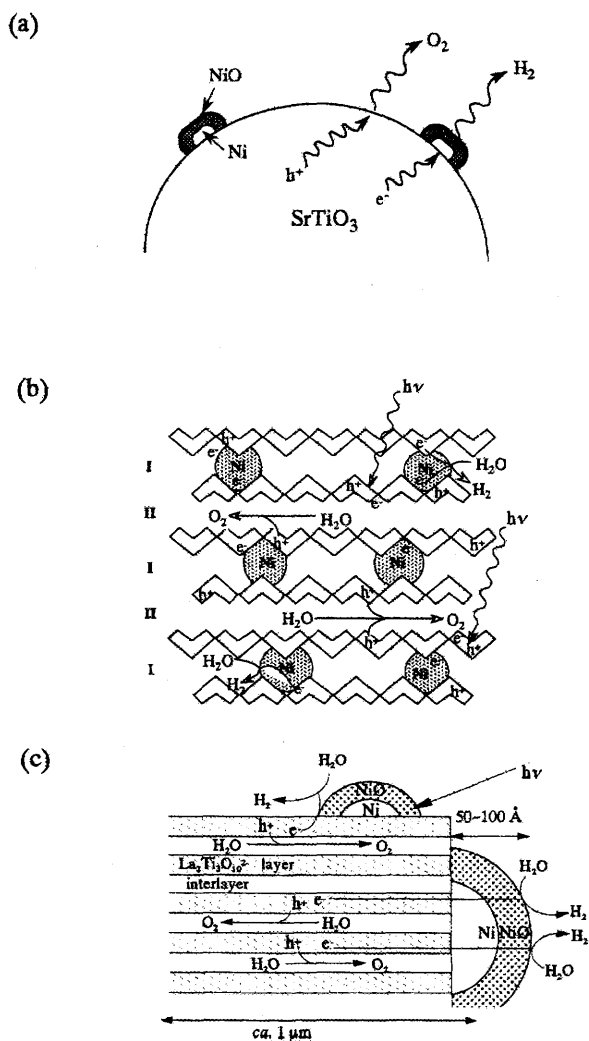


図2 水の完全分解反応のモデル

(a)NiO-SrTiO₃ (b)NiO-K₄Nb₆O₁₇ (c)NiO-K₂La₂Ti₃O₁₀

3種類の触媒はいずれも触媒を適切に修飾することにより紫外光照射下で水素と酸素を量論比で生成した。それぞれについて以下に説明する。

2 - (a) SrTiO₃

図2(a)はニッケルを担持した SrTiO₃ での水の完全分解のモデルである。ニッケル担持の方法はまず Ni(NO₃)₂ 水溶液に触媒を含浸させ、空气中で焼成する。次に 500°C で 2 時間水素還元を行い、さらに 200°C で 1 時間酸化処理をする。担持された NiO はまず水素還元によって金属ニッケルになる。その後適切な条件下で再酸化すると、ニッケル金属表面だけが酸化されて NiO になる。担持した NiO の粒径は数十 nm で、SrTiO₃ の粒径は数 μm である。再酸化を行わず水素還元のみでニッケル金

属が水と接触する場合は、微量の水素しか生成しない。これはニッケル金属上で生成した水素と酸素の逆反応が進行するからである。この触媒系では逆反応が起こらないために、水素と酸素の生成が反応系内の圧力に依存せず定期的に継続する。

2 - (b) K₄Nb₆O₁₇

図2(b)はニッケルを担持した K₄Nb₆O₁₇ での水の完全分解のモデルである。K₄Nb₆O₁₇ は負の電荷を帯びているニオブ酸(Nb₆O₁₇⁴⁻)の層と、それをバランスするために正電荷をもつカリウムイオンが層間に存在する。さらに層間には 2 種類の層間 (層間 I および層間 II と呼ぶ) がありこれが交互に存在している。見方を変えるとニオブ酸のシートは層間 I と層間 II という異なる層間にはさまれているので、「表と裏」をもっているとも言える。またこの層間は水溶液中では容易に水和される。このことは反応物である水分子が容易に触媒の内部に取り込まれることを意味している。

K₄Nb₆O₁₇ だけを用いても、水を分解し水素と酸素を発生できるが、ニッケルで修飾することによって特異的に高活性で水を分解することができる。また RuO₂ や Pt を担持することによっても活性が向上する。

このニッケルを担持した触媒を XPS、TEM および EXAFS を用いて解析を行い明らかにした触媒の構造と反応メカニズムが図2(b)である。R773 の処理により一度還元されたニッケルは 0473 の処理後も大部分は酸化されず金属ニッケルとして層間 I に存在している。メカニズムはまず光照射によってニオブ酸の層内に電子が生成する。この電子が層間 I に存在するニッケル金属の超微粒子上に移動し、そこで水を還元し水素を生成し、酸素は層間 II で生成する。このメカニズムでは、水素と酸素の生成サイトがニオブ酸の層で分離されており、金属ニッケル上での逆反応を阻止しているために水分解が高効率で進行すると考えられる。

2 - (c) K₂La₂Ti₃O₁₀

図2(c)はニッケルを担持した K₂La₂Ti₃O₁₀ による水の完全分解のモデルである。K₂La₂Ti₃O₁₀ は Ruddlesden - Popper 型層状ペロブスカイトであり図3に示すような構造を有する。チタンのサイトがニオブと一部交換した A_{2-x}La₂Ti_{3-x}Nb_xO₁₀ (A=K, Rb, Cs; x=0, 0.5, 1.0) の一般式で表される類似化合物の合成も可能であり、表

表 1 種々の層状ペロブスカイトの光触媒活性と水和量

触媒	気体生成速度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$		最適条件			水和量
	H ₂	O ₂	ニッケル担持量 / wt %	AOH / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (a)	pH	n ^(b)
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	444	221	3	0.1	12.8	1.0
Rb ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	869	430	4	0.1	12.8	1.1
Rb _{1.5} La ₂ Ti _{2.5} Nb _{0.5} O ₁₀	725	358	5	0.1	12.6	0.9
RbLa ₂ Ti ₂ NbO ₁₀	79	30	0.3	0.1	12.8	0
Cs ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	700	340	3	0	10.5	3.5
Cs _{1.5} La ₂ Ti _{2.5} Nb _{0.5} O ₁₀	540	265	4	0	10.4	2.0
CsLa ₂ Ti ₂ NbO ₁₀	115	50	0.3	0	8.5	0

(a) 反応溶液の AOH (A=K, Rb, Cs) 濃度

(b) A_{2-x}La₂Ti_{3-x}Nb_xO₁₀·nH₂O.

触媒 1.0 g: 反応溶液 320 ml: 高圧水銀灯 (450 W): 内部照射型石英セル

1 にこれらの層状ペロブスカイトの光触媒活性と層間の水和水の量について示す。この中では Rb₂La₂Ti₃O₁₀ が最高活性を示した。R773 - 0473 処理は水を定常的に分解するのに必要不可欠である。また ALa₂Ti₂NbO₁₀ (x=1.0)は A₂La₂Ti₃O₁₀(x=0)、A_{1.5}La₂Ti₃Nb_{0.5}O₁₀ (x=0.5) のときよりも著しく活性が減少した。一方 x=0 と x=0.5 の間には明確な活性の違いが見られなかった。表 1 からわかるように x=0, 0.5 のときには層間が水和されているが、x=1.0 のときには層間が全く水和されない。このことかが x=1.0 のときに活性が減少した原因であると考えられる。またこの結果から触媒が高活性を示すには層間が水和されることが必要であると言える。XPS と TEM の結果から担持したニッケルは主に触媒の外部表面に存在することがわかった。その粒子は内部がニッケル金属でその外側に NiO が存在する。この触媒では、水素は NiO/Ni 表面で生成し、酸素は層間で生成する。このメカニズムでも、水素と酸素の生成サイトが分離されており効率よく水を分解することができる。

この層状ペロブスカイトで高活性を得るために錯体重合法による触媒調製を行った。錯体重合法とは、まず出発原料中の各元素のキレート錯体を作らせる。このキレート錯体が重合によりポリマー鎖を形成し、各元素はポリマー鎖の中に均一に固定されるので、均一な試料が得られると言われている。錯体重合法で K₂La₂Ti₃O₁₀ を合成するときの出発原料はチタンテトライソプロポキシド、炭酸カリウム、硝酸ランタンが用いられる。表 2 に錯体重合法で合成した K₂La₂Ti₃O₁₀ にニッケルを 3wt%担持した試料の光触媒活性と BET 表面積を示

表 2 錯体重合法により調製した NiO/Ni-K₂La₂Ti₃O₁₀ の光触媒活性と BET 比表面積の焼成温度依存性

焼成温度 (K) (a)	気体生成速度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$		BET 比表面積 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
	H ₂	O ₂	
1073 (b)	528	264	54
1123	1316	537	22
1173	2186	1131	5
1223	1042	427	3

(a) 2時間焼成, (b) 12時間焼成.

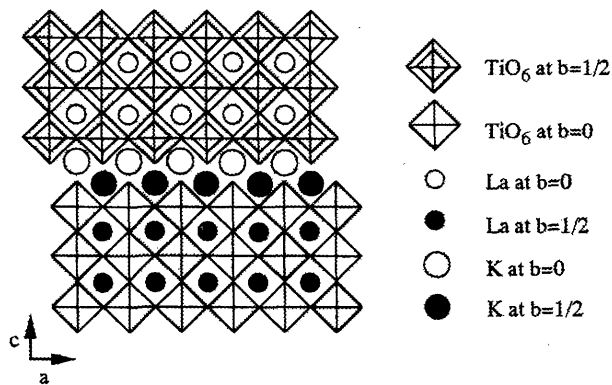


図 3 K₂La₂Ti₃O₁₀ の構造

す。触媒活性は 900°C で焼成した試料で最大となった。それより高温では BET 表面積の減少に伴い活性が減少したが、より低温では表面積の増加とは逆に活性が減少した。SEM 観測より 800°C と 850°C で焼成した試料は表面が滑らかでなく、あまり結晶化が進んでおらず、また不純物相として La₂₃TiO₃ の相が存在していた。このようなことが高表面積を有しているにも関わらず活性が向上しない原因であると考えられる。900°C 以上の温度

での焼成では不純物相を含まない結晶性の良い $K_2La_2Ti_3O_{10}$ が得られる。900°C以上で焼成した試料では、表2からわかるように BET 表面積が大きい方が光触媒活性は増大した。

図4にこの錯体重合法で合成した試料の活性を、固相法によって合成した試料と比較した結果を示す。錯体重合法による試料は固相法による試料よりもはるかに高い活性を示す。紫外可視拡散反射スペクトルや TEM 観測の結果から錯体重合法の試料では、不純物相が少なくより均一な試料が出来ていることが高活性化の要因の一つとして考えられる。また図2(c)に示す $K_2La_2Ti_3O_{10}$ での水分解の反応機構から考えると、酸素生成は層間で起こるのに対して水素生成は触媒粒子外表面のニッケル粒子上で起こる。これより触媒粒子内部で生成した電子は、水素を生成するためには触媒粒子の表面まで移動しなければならない。この電子の移動距離が短くなったことも高活性化の要因として考えられる。

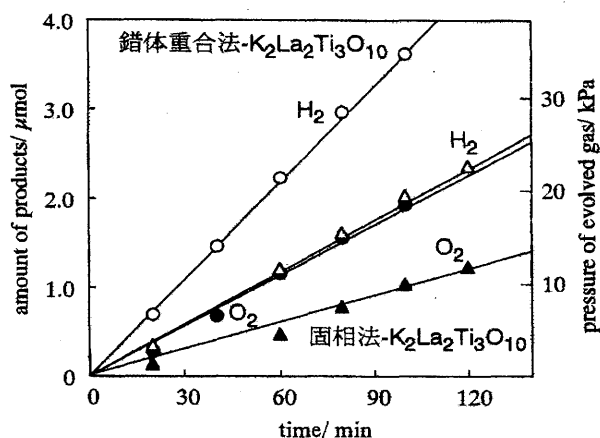


図4 錯体重合法および固相法により合成した $Ni-K_2La_2Ti_3O_{10}$ での水の完全分解反応
触媒 1.0g; 0.1M KOH 水溶液 300 ml; 450W 高圧水銀灯; 内部照射型石英セル

3. 新規 Ta 系光触媒[4]

水の完全分解に有効な光触媒として Ti や Nb を含む複合酸化物が良く用いられるが、最近、工藤らによって Ta 系酸化物が水の完全分解反応に高活性を示すことが見出された。表3に種々の Ta 系複合酸化物の光触媒活性を示す。表3に示される化合物は全て助触媒なしで純水より水素および酸素を生成するが、NiO を担持することにより活性は増大する。アルカリ金属及び

表3 種々のTa系酸化物の光触媒活性

触媒	NiO /wt %	B.G / eV	活性/ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$	
			H2	O2
NaTaO3	none	4.0	161	88
NaTaO3	0.05	4.0	2180	1100
KTaO3	1.50	-	122	57
CaTa2O6	none	4.0	21	8.3
CaTa2O6	0.10	4.0	72	32
SrTa2O6	none	4.4	140	60
SrTa2O6	0.10	4.4	629	303
BaTa2O6	none	4.1	33	15
BaTa2O6	0.30	4.1	960	490
ZnTa2O6	0.10	4.4	15	6
NiTa2O6	none	3.7	11	4
Sr2Ta2O7	none	4.6	52	18
Sr2Ta2O7	0.15	4.6	1000	480
Sr2Nb2O7	0.5	3.9	10	3.2
Sr2Nb2O7	0.5 (a)	3.9	110	36
K3Ta3Si2O13	none	4.1	43	19
K3Ta3Si2O13	1.30	4.1	368	188

(a) R773-O473 処理後

アルカリ土類金属を含むものが高活性を示すことがわかる。中でも NiO を担持した $NaTaO_3$ は最も高活性である。この $NaTaO_3$ を更に改良した系では活性が数倍増大し量子収率は 57%程度まで達した。Ta 系光触媒に共通した特徴は 1.1 で述べた Ti や Nb 系酸化物とは異なり R773-O473 の前処理を行わなくても純水より水素、酸素を高効率で生成することである。

類似構造を有する $Sr_2Ta_2O_7$ と $Sr_2Nb_2O_7$ を比較することにより、水分解反応のメカニズムに関するいくつかの知見が得られる。 $Sr_2Ta_2O_7$ 、 $Sr_2Nb_2O_7$ と NiO のバンド構造を図5に示す。バンドギャップエネルギーは $Sr_2Nb_2O_7$ より $Sr_2Ta_2O_7$ の方が大きい。その違いは主として伝導帯を形成する軌道に起因する。 $Sr_2Ta_2O_7$ の伝導帯は主として Ta5d 軌道、一方 $Sr_2Nb_2O_7$ は Nb4d 軌道によって形成されている。また価電子帯は両者とも O2p 軌道によって形成されており、ほぼ同じ電位に位置する。価電子帯は十分に深い位置にあるために両者とも水を酸化し酸素を生成するのは容易である。従って $Sr_2Ta_2O_7$ が $Sr_2Nb_2O_7$ よりも高活性を示すのは伝導帯の位置の違いによるものと考えられる。 $Sr_2Ta_2O_7$ が助触媒なしで純水を分解することができるのは水素生成を促進する触媒表面に加えて、水素生成の過電圧を

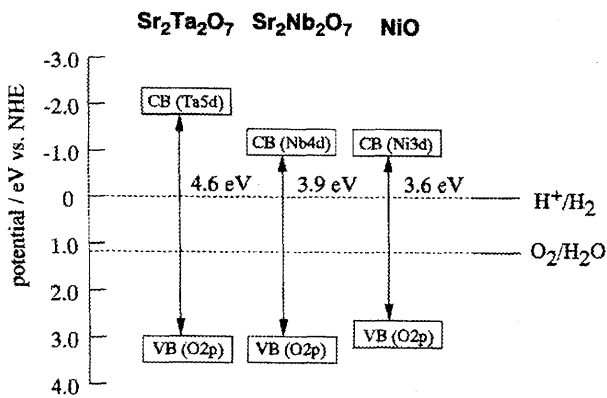


図5 Sr₂M₂O₇ (M=Nb, Ta)とNiO のバンド構造

上回る電位に伝導帯が位置することで説明される。Ti や Nb 系酸化物では一般的にニッケル担特により高活性を得るためには R773-O473 の処理は必要不可欠である。R773-O473 の処理によりニッケル粒子の内部は金属の状態で存在し、光触媒と NiO の接合を形成している。このニッケル金属の役割は励起電子の NiO への移動を促進することである。Ta 系酸化物の場合に R773-O473 の処理を必要としないのは、伝導帯の位置が十分に高いために NiO への電子移動が容易であると考えられる。

4. 可視光応答性を有する新規光触媒[5,6]

バンドギャップの大きな光触媒が紫外光照射下で高効率で水を水素と酸素に分解することを 1.2 で述べた。しかし現在のところ可視光照射下において効率良く水を水素および酸素に分解する光触媒は見つかっておらず、

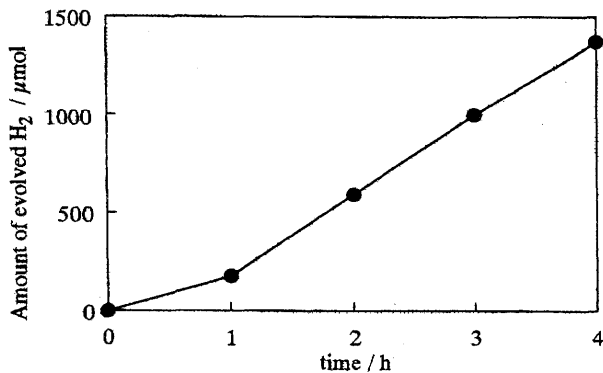


図6 Zn_{0.957}Cu_{0.043}S 触媒での Na₂SO₃ 水溶液からの水素生成反応。0.5 M Na₂SO₃ 水溶液 300 ml; 300W Xe ランプ(波長>420 nm)

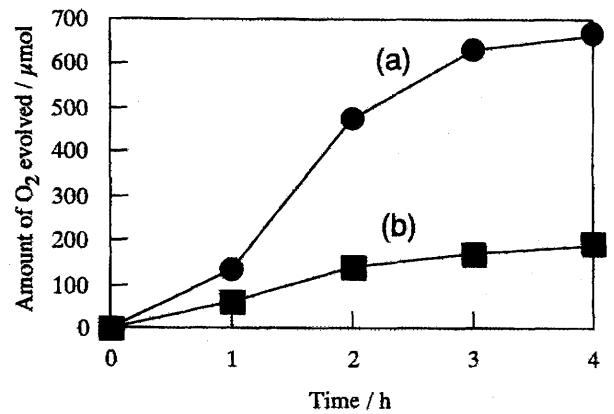


図7 BiVO₄触媒での硝酸銀水溶液からの酸素生成反応。(a)BiVO₄(b)WO₃、0.5 M AgNO₃水溶液 300 ml; 300W Xe ランプ(波長>420nm)

水の完全分解のための可視光応答性光触媒材料の開発が近年盛んに行われている。犠牲剤存在下で可視光照射により水素もしくは酸素生成の一方のみ可能なものはいくつか知られている。水素生成では Pt-CdS 系、酸素生成では WO₃ が高活性であるが、これらの性能を上回る可視光応答性新規光触媒も見出されている。共沈法により調製される CuS-ZnS 固溶体光触媒(BG=2.5eV)は図 6 に示すように可視光照射下、K₂SO₃ 水溶液から水素を生成する。一方、図 7 に示すように KV₃O₈ もしくは K₃V₅O₁₄ と Bi(NO₃)₃ の溶液を室温で 3 日間反応させることによって得られる BiVO₄ は WO₃ よりも高活性を示す。高い結晶性を有する BiVO₄ の単斜晶、正方晶は一連の合成過程における出発原料の V と Bi の比を変えることにより選択的に合成することができる。図 8 に示すように 2.9eV のバンドギャップを有する正方晶の

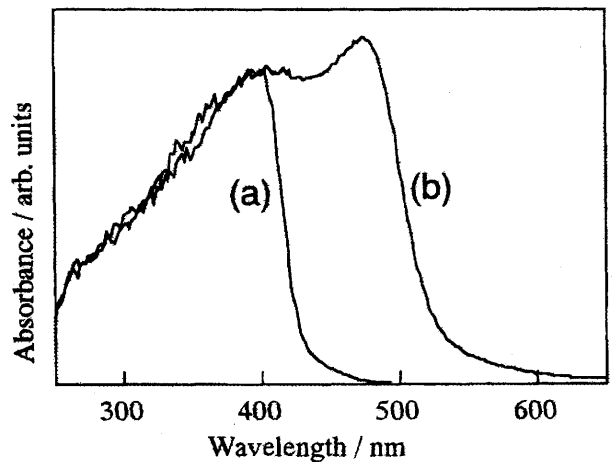


図8 BiVO₄の紫外可視拡散反射スペクトル (a)正方晶 (b) 単斜晶

BiVO_4 は主に紫外光領域に吸収を有する。2.4eVのバンドギャップを有する単斜晶の BiVO_4 は可視領域の光を吸収する。単斜晶の BiVO_4 は可視光照射下で硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に高活性を示す。可視光領域の光吸収は $\text{Bi}6s$ と $\text{O}2p$ の混成軌道からの $\text{V}3d$ 軌道への遷移によるものである。

可視光応答性光触媒の開発はこれまでに多くの研究者によってなされたが現在のところ水の完全分解に有望と思われるような材料は見出されていない。CdSのように水の分解に適切なバンド構造を有すると思われる物質もいくつか存在するが光照射下で不安定なために発展性は望めない。ここで筆者らが着目した物質がオキシナイトライドもしくはナイトライドといった窒素を含む化合物である。前項までに述べたチタン、ニオブやタンタルをベースとした酸化物では価電子帯が主に $\text{O}2p$ 軌道で形成されるために、その位置が水の酸化還元電位よりもはるかに深い電位に位置することになる。しかし $\text{O}2p$ 軌道よりもより負のポテンシャルにある $\text{N}2p$ と金属が結合した材料では価電子帯のエネルギー準位が浅くなるためにバンドギャップが小さくなり可視光を吸収し、なおかつ水分解のために適当なバンド位置を有すると思われる。タンタルをベースとしたオキシナイトライドおよびナイトライドについて検討した結果について述べる。

LaTaON_2 および AtaO_2N は錯体重合法によって金属酸化物前駆体をアンモニア気流中下で 760°C 以上に加熱することによって得られる。 Ta_3N_5 および TaON は、市販の Ta_2O_5 粉末を1Lもしくは 0.02 L/min のアンモニア気流中下で焼成する事により得られた。

図9に合成したタンタル系オキシナイトライドおよびナイトライドの紫外可視拡散反射スペクトルを示す。

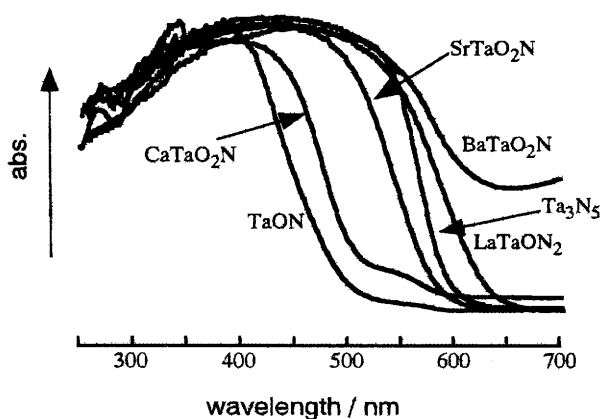


図9 Ta系オキシナイトライドの紫外可視拡散反射スペクトル

全ての試料において可視光領域に十分な吸収が見られ、吸収端は $500\sim 650\text{ nm}$ に位置する。バンドギャップは約 $1.9\sim 2.5\text{ eV}$ と見積もられた。また窒素の含有量および他の金属成分により吸収端がシフトする事がわかる。

表4に 420 nm より長波長の可視光を照射した時のメタノール水溶液からの水素生成活性と硝酸銀水溶液からの酸素生成活性を示す。全てのサンプルにおいて水素の生成は見られたが、酸素もともに生成したのは Ta_3N_5 と TaON のみであった。特にこれらの2つの物質は高活性であり最適化した Ta_3N_5 での酸素生成は量子収率15%に達した。これらの犠牲剤存在下での反応において微量の窒素が反応初期に生成したが反応の経過とともに窒素の生成は完全に抑えられたことから触媒の分解は本質的に起こらないことも確認された。これらの事から Ta_3N_5 および TaON は可視光照射により水素と酸素を生成できるポテンシャルを有しなおかつ安定な材料である事が示された。

5. おわりに

これまで紫外光を用いれば高効率で水を完全分解できる光触媒はいくつか見出されてきたが、可視光で水を完全分解できるような光触媒は全く見出されていない。可視光での水分解が困難な理由は、可視光を吸収し水素及び酸素生成に適切なバンド構造を有しなおかつ光照射下で安定な材料が存在しなかったからである。しかし上述のようにオキシナイトライドといったそのような条件を満たす可視光応答性光触媒が新規に開発された。つまりオキシナイトライド系化合物は有望な可視光応答性材料であり、今後の発展が期待される。

参考文献

1. K. Domen, A. Kudo and T. Onishi, *J. Phys. Chem.*, **90**, 292 (1989)
2. A. Kudo, K. Sayarea, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, *J. Catal.*, **120**, 337 (1989)
3. T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen, *Chem. Mater.*, **91**, 1063 (1997)
4. H. Kato and A. Kudo, *Catal. Lett.*, **58**, 153 (1999)
5. A. Kudo and M. Sekizawa, *Catal. Lett.*, **58**, 241 (1999)
6. A. Kudo, K. Omori and H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459 (1999)