

(財)日産科学振興財団特定研究課題

「太陽光を用いた水の直接分解による水素製造
の為の高性能光触媒の開発」

最終研究成果報告書(要報)

研究従事期間：2005~2007 年度

2008 年 4 月 30 日

目 次

第1章 特定研究課題の概要	3
1. 1. 研究の学術的・社会的意義	3
1. 2. 研究の概要	4
1. 3. 目標値	4
1. 4. 研究従事者と研究分担	5
第2章 研究成果の総括	6
2. 1. 研究全体の総括	6
2. 2. 荒川担当の研究課題の総括	7
2. 3. 工藤担当の研究課題の総括	10
2. 4. 石原担当の研究課題の総括	14
2. 5. 横野担当の研究課題の総括	17

第1章 特定研究課題の概要

1. 1. 研究の社会的・学術的意義

21世紀以降の人類の持続可能な発展を維持するためには、我々が直面している、深刻な地球温暖化問題の解決が必須となっている。その解決には、エネルギー供給体制を化石エネルギーから再生可能エネルギーへシフトさせることが求められている。太陽エネルギーは、再生可能エネルギーの源であり、膨大なエネルギーを地球に照射しているが、我々は、その太陽エネルギーを我々自身のエネルギー源として十分に利用しているとは言いがたい。今や、多様な新しい太陽エネルギー利用技術の開発による太陽エネルギーの幅広い利用が求められている。

一方、水素は燃料電池などに使用されれば、環境を汚染しない効率の高いエネルギー源となり、次世代エネルギーとして注目されている。しかし、水素は二次エネルギーであり、化石エネルギーからの製造では地球温暖化問題解決への根本的な貢献にはならない。水素を太陽光エネルギーで、水から効率良く、直接製造する技術を開発することができれば、クリーンエネルギー供給技術を通して人類の持続的発展に大きく貢献することができ、その社会的意義は極めて大きい。

水素を太陽光エネルギーで、水から効率良く、直接製造する技術は水分解光触媒プロセスとして知られ、1960年代末の本多-藤嶋効果の発見以来、日本で精力的な研究が展開され、既に紫外光を使用するプロセスで水分解が可能となっている。しかし、紫外光は太陽光にわずか3%程度しか含まれず、太陽光の約50%を占める可視光を十分に利用でき、水を効率的に分解できる光触媒プロセスは達成されていない。本研究開発は、まさにこの可視光水分解プロセスを開発するものであり、その社会的意義は極めて大きいと考えられる。

水分解光触媒プロセスは、光合成の機能を人工的に実現する技術として知られ人工光合成技術としても知られている。光合成においては、可視光で水を効率的に分解することが可能となっているが、人工光合成技術においては、可視光を利用した効率的な水分解は達成されていない。このような背景からも本研究開発の大きな柱の一つである、可視光水分解の研究開発は、いかにして可視光で水分解を可能にできるかということを明らかにできる点、すなわち光吸収、電化分離、電荷移動、表面反応という基礎課程における水分解のメカニズムを明らかにする観点においても、本研究の学術的意義は極めて大きいものと考えられる。

1. 2. 研究の概要

このような背景を踏まえ、本研究開発では、太陽光を利用して水を直接分解して水素、酸素を効率的に製造できる、可視光応答性の新規な高効率光触媒の開発や、それを効率的に利用できるプロセスの開発を目的とし、以下の内容を検討する。

- 1) 可視光応答性の半導体光触媒材料の開発
 - (1) 可視光応答性複合酸化物半導体光触媒の開発
 - (2) 紫外光応答性半導体のドーピングによる可視光応答性光触媒の開発
 - (3) 可視光応答性固溶体光触媒の開発と最適化
 - (4) 色素増感光触媒の開発と最適化
 - (5) Z-スキーム型光触媒プロセス用の光触媒の開発と最適化
- 2) 多孔質薄膜光電極触媒プロセスの開発
- 3) 太陽光照射下での光触媒の実証試験

1. 3. 目標値

1年後 (H18年3月末) の目標値

新規な可視光応答性光触媒材料を複数開発して、その光触媒性能を支配する因子を解明し、高性能光触媒設計の為の指針を得る。

2年後 (H19年3月末) の目標値

新規な可視光応答性光触媒材料の最適化により、それらを用いた光触媒プロセスで、太陽光エネルギー変換効率を現状の 0.03%を 10 倍向上させ 0.3%を達成する。

3年後 (H20年3月末) の目標値

現状の光触媒プロセスによる太陽エネルギー変換効率 0.03%を約 30 倍引き上げ、太陽光エネルギー変換効率 1%の光触媒プロセスを実現する。

太陽光エネルギー変換効率 1%が達成されれば、東京ドーム 1 個の広さで、日本の太陽光照射下で 1 年間に 25 万 Nm³ の水素が生産できると試算される。

1. 4. 研究従事者と研究分担

リーダー：全体総括

1) 荒川裕則 東京理科大学工学部工業化学科 教授

研究分担：1) 可視光応答性の半導体光触媒材料の開発

(1) 可視光応答性複合酸化物半導体光触媒の開発

・Bi、Ta、Nb、Fe、系複合酸化物光触媒の開発

2) 多孔質薄膜光電極触媒プロセスの開発

・(1)で見出された光触媒材料の薄膜化

- ・ドーピング TiO₂ 光電極の開発
- 3) 太陽光照射下での光触媒の実証試験
 - ・ソーラーシミュレーター照射下での光触媒性能試験

平成17年度(2005年度)の研究展開において、評価委員から本特定研究課題全体ではテーマが分散気味とのコメントがあり、H18年度(2006年度)からは荒川は「多孔質薄膜光電極触媒プロセス」を中心に展開することとした。

共同研究者

- 1) 工藤昭彦 東京理科大学理学部応用化学科 教授
 研究分担：1) 可視光応答性の半導体光触媒材料の開発
 - (1) 可視光応答性複合酸化物半導体光触媒の開発
 - ・ Sn, Bi, Ag 系複合酸化物光触媒の開発
 - (3) 可視光応答性固溶体光触媒の開発
 - (5) Z-スキーム型光触媒プロセス用の光触媒の開発
 - ・ Pt/SrTiO₃:Rh-BiVO₄ の二段階水分解システムの最適化
- 3) 太陽光照射下での光触媒の実証試験
 - ・ 屋外での光触媒性能実証試験
- 3) 石原達己 九州大学大学院工学研究院応用化学部門 教授
 研究分担：1) 可視光応答性の半導体光触媒材料の開発
 - (1) 可視光応答性複合酸化物半導体光触媒の開発
 - ・ Ta 系複合酸化物光触媒の開発
 - (4) 色素増感光触媒の開発と最適化
 - ・ ポルフィリン系色素増感光触媒の開発
- 4) 横野照尚 九州工業大学工学部物質工学科 教授
 研究分担 1) 可視光応答性の半導体光触媒材料の開発
 - (2) 紫外光応答性半導体のドーピングによる可視光応答性付与光触媒の開発とその最適化

これまでの研究でドーピング系可視光応答性粉末光触媒による水分解は、活性が低いことが明らかになってきたので、平成18年度(2006年度)半ばから、溶射法を用いて作製した電極系触媒の研究に方向転換した。

第2章 研究成果の総括

2. 1. 研究全体の総括

最終年度（平成 19 年度、2007 年度）の研究開発目標は、平成 18 年度（2006 年度）までの研究成果を踏まえ、太陽光エネルギー変換効率 1.0%の水分解光触媒あるいは光電極触媒プロセスを開発することである。メソポーラス酸化物半導体薄膜光電極触媒、酸化物半導体粉末光触媒、ドーブ型可視光応答性半導体粉末光触媒、色素増感粉末光触媒、二段階光触媒プロセス（Z-スキーム型）等の多様なアプローチで太陽光エネルギー変換効率の達成を狙ったが、粉末光触媒での達成は難しく、メソポーラス酸化タングステン (WO_3) 薄膜光電極触媒においてのみ目標の太陽光エネルギー変換効率 1%の水分解プロセスを達成した。

荒川らは、新規なメソポーラス薄膜光電極触媒として $Gd_xBi_{1-x}VO_4$ 系光電極触媒、 $Fe_2O_3-Ta_2O_5$ 薄膜光電極、 $Fe_2O_3-Nb_2O_5$ 薄膜光触媒電極を検討したが有望な太陽光エネルギー変換効率は得られなかった。そこで、可視光応答性の良い WO_3 光電極触媒に注目し、メソポーラス WO_3 薄膜光電極の合成法について集中的に検討した。スパッタ法、SPD (Spray Pyrolysis Deposition) 法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スピコート法と種々の方法を検討した結果、スピコート法で優れた結果が得られた。さらに優れた性能が得られたスピコート法で作製した WO_3 薄膜光電極触媒に対する助触媒効果を検討し、 Fe^{2+} イオン担持あるいは Pt 金属担持 WO_3 薄膜光電極触媒で、0.8V 印加電圧 (vs Ag/AgCl) 下で太陽光エネルギー変換効率 0.86%から 1.3%を得て、最終目標を達成した。

工藤らは、新規のワイドギャップ半導体光触媒として、 $CsTa_3O_8$ 、 $K_3Ta_3B_2O_{12}$ 、 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 等の完全水分解光触媒を開発した。可視光応答性光触媒としては Rh と Co を共ドーピングした $SrTiO_3$ 光触媒を開発し、光触媒ライブラリーを充実させた。また、Z-スキーム型光触媒系においては新規レドックス材を開発するとともに、系の高活性化に成功した。これを受けて、水素発生用の $Ru/SrTiO_3:Rh$ 粉末光触媒と酸素発生用の $BiVO_4$ 粉末光触媒と Fe^{3+}/Fe^{2+} レドックスを組み合わせた Z-スキーム型光触媒系により屋外の太陽光照射下でのソーラ・ハイドロジェン製造を検討した。太陽光エネルギー変換効率は 0.4%であり、目的は達成できなかった。しかし、この性能は粉末光触媒の性能としては世界最高レベルの効率である。最終目標は達成できなかったが有益な学術知見を得た。

石原らは色素増感型光触媒の色素の最適化について検討した。その結果クロロヘミンと Cr-フタロシアニンを複合した色素で最高性能となったが水分解の太陽光エネルギー変換効率は 0.004%であった。次に $K_{0.9}Ta_{0.82}Zr_{0.02}O_3$ ワイドバンドギャップ粉末光触媒の F, C, N, S ドーピングによる可視光応答性を検討した。その結果硫黄ドーブ $K_{0.9}Ta_{0.82}Zr_{0.02}O_3$ 粉末光触媒が最高性能を示したが、水分解太陽光エネルギー変換効率は 0.02%であった。さらに硫化物粉末光触媒に色素

Cr-TPP (テトラフェニルポルフィリン) と Pt を担持した色素増感粉末光触媒で犠牲試薬水溶液 ($\text{Na}_2\text{S}-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) の分解を検討した。可視光照射下で水素が発生することがわかった。最終目標である太陽光エネルギー変換効率 1%の水分解プロセスは達成できなかったが、有益な学術的知見を得た。

横野らはまず粉末光触媒による水分解として酸素発生用の硫黄をドーピングしたルチル型 TiO_2 と水素発生用の硫黄をドーピングしたアナターズ型 TiO_2 と I/IO_3^- レドックスを組み合わせた Z-スキーム型反応を検討したが水分解は達成されなかった。次に、Ru、Nb、Fe、Rh、Re 等の金属をドーピングしたワイドバンドギャップ酸化物半導体粉末光触媒 Ta_2O_5 、 NaTaO_3 、 KTaO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ で可視光水分解を検討したが反応は進行しなかった。次に、溶射法により作製した WO_3 薄膜光電極による水分解を検討した。太陽光エネルギー変換効率は 0.2%であった。また溶射法により作製した硫黄ドーピング TiO_2 光電極触媒では太陽光エネルギー変換効率は 0.04%となった。さらに WO_3 薄膜光電極の上に硫黄ドーピング TiO_2 光電極を組み合わせた二層光電極触媒を検討したが太陽光エネルギー変換効率は 0.092%となった。最終目標である太陽光エネルギー変換効率 1%の水分解プロセスは達成できなかったが、有益な学術的知見を得た。

2. 2. 荒川担当の研究成果の概要

2. 2. 1. 研究目標

荒川が担当する研究目標は、高性能な薄膜光電極触媒プロセスを開発し、太陽光エネルギー変換効率 1%を達成することである。そのために、新規な酸化物半導体薄膜光電極材料の開発と TiO_2 や BiVO_4 、 WO_3 等の既存の酸化物半導体材料を用いた、高性能薄膜光電極触媒の開発について研究を行った。

2. 2. 2. 新規な酸化物半導体薄膜光電極材料の開発

過去 2 ヶ年において新しい可視光応答性光触媒材料として NaBiO_3 、 FeWO_4 、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ を見出してきた。また硫黄ドーピング TiO_2 、Rh-Nb 共ドーピング TiO_2 光電極触媒についても検討して来た。最終年度は、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系薄膜光電極触媒の高性能化に取り組んだ。しかしながら BiVO_4 や、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ 光電極では水分解太陽光エネルギー変換効率が 0.9V (vs NHE) 印加電圧下で 0.053%から 0.024%と極めて低く高性能化は難しいと判断した。これは、これらの材料からの発生光電流が少ないことと、伝導帯位置が水の還元電位に比べて、より正な状態にあるからである。

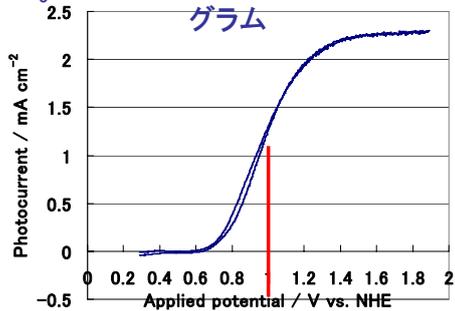
次に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系薄膜光電極触媒の高性能化に取り組んだ。 Ta_2O_5 や Nb_2O_5 の添加により発生光電流が大幅に向上することを見出したが、光電流はソーラーシミュレータ ($100\text{mW}/\text{cm}^2$, AM1.5) 照射下で 1.5V の印加電圧下 (vs NHE) で $0.3\text{mA}/\text{cm}^2-0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ であり 1%の太陽光エネルギー変換効率を得るには不十分

であった。水分解の太陽光エネルギー変換効率は 0.008%から 0.01%程度であった。発生光電流が低いこととともに Fe_2O_3 半導体の伝導体準位が水の還元電位に比べて、かなり正に位置していることも原因である。

2. 2. 3. 酸化タングステン (WO_3) 薄膜光電極触媒の高性能化

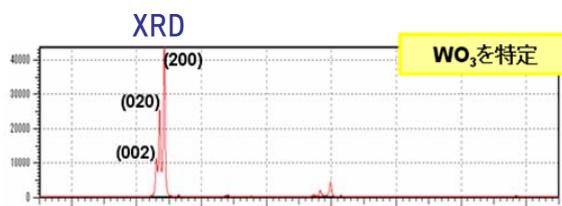
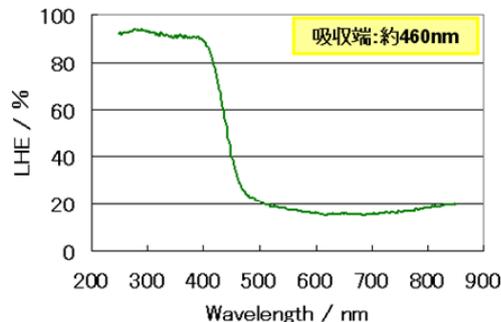
WO_3 薄膜光電極の作製法について種々検討した。具体的にはスパッタ法、スプレー熱分解法 (SPD)、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スピコート法である。スパッタ法による WO_3/FTO ガラスの作製は外注した。この WO_3 薄膜は発生光電流が印加電圧 1.5V (vs NHE) で 0.1-0.45mA/cm² 程度であり太陽光エネルギー変換効率は 0.002%以下であった。次に H_2WO_4 水溶液の熱分解法による WO_3/FTO ガラス薄膜光電極の性能を調べた。発生光電流は印加電圧 1.0V で 0.1mA/cm² となり、やはり太陽光エネルギー変換効率は 0.02%以下となった。次に WO_3 ナノ粒子をペースト化して、そのペーストを印刷して薄膜を調製するスクリーン印刷法による WO_3 薄膜光電極を作製した。その結果、性能は SPD 法と同様であった。 WO_3 の粒子が凝集して 1 μ 程度の凝集粒子が SEM で観察されており、 WO_3 粒子間の密着性と基板と WO_3 粒子との密着性が悪い理由によるものと推察される。上述した WO_3 薄膜の調製法は WO_3 粒子同士の凝集が著しく、また、メソポーラスを形成しないため電解質溶液との電子授受の効率が低下し、性能が低くなるものと考えた。そこで、原子レベルで WO_3 膜を形成できる方法として、 H_2WO_4 のアルコール溶液にバインダを添加した粘稠な溶液を作製し、原子レベルで安定な状態の前駆体を FTO ガラス基板に塗布する方法を試みた。その結果スピコート法では、1.0V 印加電圧下で 0.3mA/cm² の光電流が発生し、太陽光エネルギー変換効率 0.07%を得ることができた。さらに WO_3 の膜厚を増やす方法としてドクターブレード法による WO_3 薄膜の調製を行なったところ、4層塗りで、印加電圧 1V (vs NHE) 下で 1.2mA/cm² の光電流が発生した。太陽光エネルギー変換効率は 0.3%となった。しかし、ドクターブレード法では、手動で塗布するため膜厚の再現性がとれないという問題が発生した。そこで、さらに H_2WO_4 溶液の安定性を検討して、改良型の H_2WO_4 溶液を調整し、スピコート法で WO_3 薄膜光電極の調製を行なった。その結果、1V (vs NHE) 印加電圧下で 1.4mA/cm² の光電流が発生した。また、太陽光エネルギー変換効率は 0.32%となった。 WO_3 の構造は、単斜晶系であり、(200)面が発達した構造であることがわかった。また SEM よりメソポーラス構造の同定、さらには WO_3 の 1次粒子が直径 30nm 程度であることも明らかとなった。図 2-1 に WO_3 メソポーラス薄膜光電極の各物性値を示す。

WO₃薄膜光電極のサイクリックボルタモ

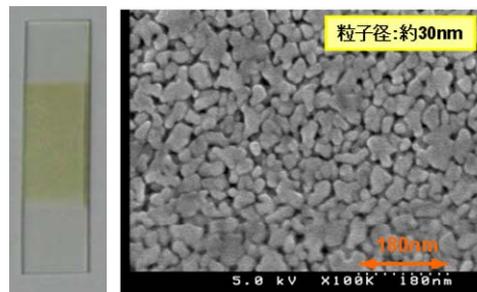


1.3mA/cm² at 1.0V vs NHE

光捕集効率(Light harvest efficiency)



単斜晶系と推定。(200)の発達が著しい



WO₃光電極 膜厚:5-6μ,12層積層

図2-1 スピンコート法により作製された高性能WO₃薄膜電極の物性

次に、この最適な WO₃ 薄膜光電極を用いて、各種遷移金属イオンの含浸担持による性能向上を検討した。従来の光触媒では、Pt や RuO₂、NiO 担持により電荷分離、電荷移動が促進されるという効果があるとされている。その結果、Fe²⁺、Fe³⁺イオンの担持により光電流の立ち上がりが増大することが明らかとなった。1 V (vs NHE) の印加電圧下では 1.55mA/cm² の光電流が発生し、太陽光エネルギー変換効率は 0.35% となった。Pt 金属担持においても促進効果があり、1 V (vs NHE) の印加電圧下では 1.62mA./cm² の光電流が発生した。太陽光エネルギー変換効率は 0.38% となった。

次に水分解太陽光エネルギー変換効率の求め方について考察した。一般的には、水の理論分解電圧は 1.23V とされている。この 1.23V は水分解による自由エネルギー変化の値である。一方、自由エネルギー変化に対応するエネルギーでは実際に水は分解できず、水分解のエンタルピーに相当するエネルギーが必要であるとの議論があり、この場合エンタルピー変化のエネルギーは 1.45V となる。また印加電圧を対標準水素電極 (NHE) とするか対 Ag/AgCl 電極とするかで太陽光エネルギー変換効率の計算値が違ってくる。ここでは、水分解の太陽光エネルギー変換効率を参照電極 Ag/AgCl に対する印加電圧と水の理想分解エ

エネルギーを 1.23V と 1.45V を使用して計算した。その結果、 $\text{Fe}^{2+}/\text{WO}_3$ 薄膜光電極触媒と Pt/WO_3 薄膜光電極触媒において、水分解太陽光エネルギー変換効率 0.86% から 1.30% となった。このような条件下で最終目標である 1% の水分解太陽光エネルギー変換効率を達成した。図 2-2 に $\text{Fe}^{2+}/\text{WO}_3$ 光電極と Pt/WO_3 光電極による、太陽光照射下での電流電圧曲線と太陽光エネルギー変換効率の値を示す。

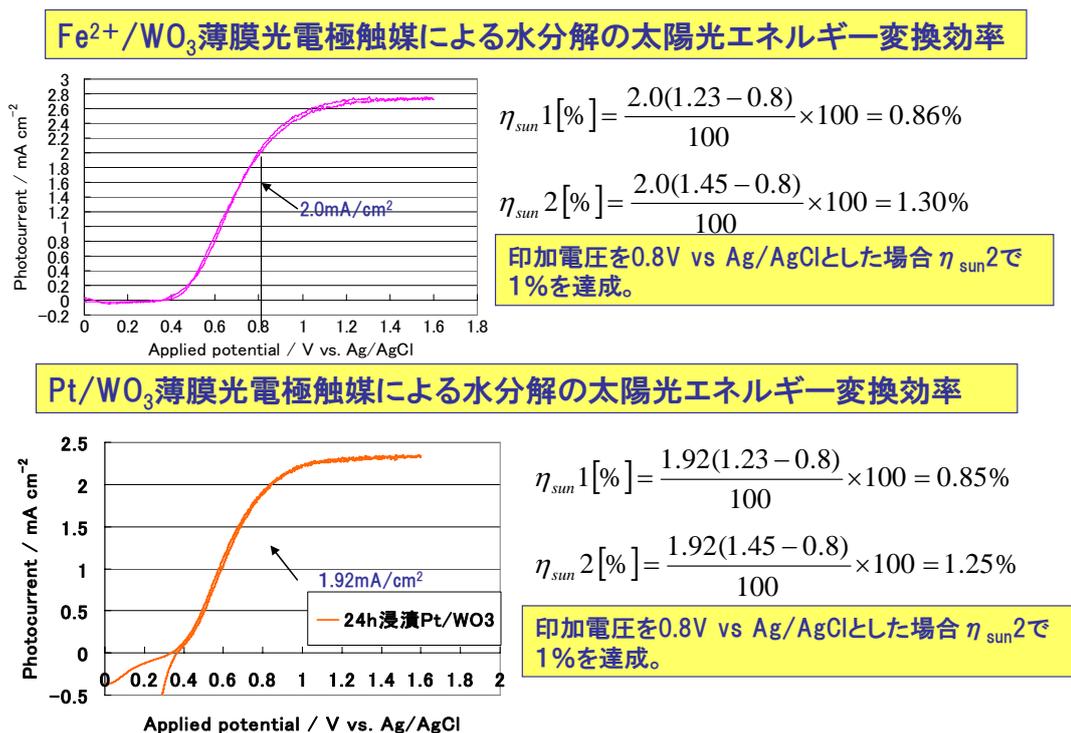


図 2-2 $\text{Fe}^{2+}/\text{WO}_3$ 光電極と Pt/WO_3 光電極による、太陽光照射下での電流電圧曲線と太陽光エネルギー変換効率

2. 3. 工藤担当の研究成果の概要

2. 3. 1. 担当の研究課題と目標

水分解に活性を示す新たな光触媒材料を開発すると同時に、粉末光触媒で太陽光エネルギー変換効率 1% を達成することを目的とした。具体的な研究課題と目標を以下に示す。

新たな紫外および可視光応答性光触媒の開発を行うことを課題とした。可視光応答性金属酸化物光触媒の開発においては、金属イオンドーピングや新たな価電子帯形成などのバンドエンジニアリングを利用した。これにより、光触媒

ライブラリーの充実を図ることを目的とした。一方、いままでに開発してきた可視光水分解に活性なZスキーム型光触媒系の高効率化を図った。具体的には、逆反応を抑制する助触媒や新たな電子メディエーターの開発、水素生成側のSrTiO₃:Rh光触媒の高効率化を行った。

以上の研究を通して開発された光触媒を用いて、太陽光を用いたソーラーハイドロジェン生成の実証試験を行うことを最終課題とした。そして、太陽光エネルギー変換効率1%を目指した。

2. 3. 2. 研究成果

2. 3. 2. 1. 水の完全分解のための新規ワイドバンドギャップ半導体光触媒の開発

光触媒ライブラリーの充実を図るため、水の完全分解に活性な光触媒の開発を行った。その結果、以下の新規金属酸化物光触媒を開発した。

CsTa₃O₈光触媒

CsTa₃O₈は未担持で純水の完全分解反応に活性を示した。CsTa₃O₈の拡散反射スペクトルの吸収端より、CsTa₃O₈のバンドギャップは4.6eVと見積もられた。NiOを担持することでその活性は飛躍的に向上し、0.5wt%担持したときに最も高い活性を示した。

K₃Ta₃B₂O₁₂光触媒

K₃Ta₃B₂O₁₂は、NiOなどの助触媒を担持しなくても水分解反応に高い活性を示した。調製条件の最適化を行った結果、原料の仕込み量として、カリウム5%、ホウ素10%過剰が最適調製条件であることがわかった。この条件下で、1073K、20hで焼成したK₃Ta₃B₂O₁₂が最も高い活性を示した。SEM観測の結果、結晶構造を反映した六角柱の形をした結晶性の良い粒子が観測された。表面積は1m²/gであった。最適条件で調製したK₃Ta₃B₂O₁₂光触媒は、450W高圧水銀灯を用いた水の水分解反応において、助触媒未担持でも、水素2.4mmol/h、酸素1.2mmol/hと非常に高い光触媒活性を示した。6.5時間の照射における反応電子数の触媒量に対するターンオーバー数は41であった。K₃Ta₃B₂O₁₂のXRDパターンは、反応前後で変化していなかった。これより、この水分解反応が光触媒的に進行していることが明らかとなった。また、この触媒は254nmの単色光照射下で量子効率6.5%という高い活性を示した。

ALa₄Ti₄O₁₅(A=Ca, Sr, Ba)光触媒

NiO助触媒を担持したBaLa₄Ti₄O₁₅が、水の水分解反応に活性を示すことを見いだした。さらに活性化の前処理を行った触媒では、その水分解活性が飛躍的に向上した。拡散反射スペクトルの吸収端より、BaLa₄Ti₄O₁₅のバンドギャップは、約3.85eVと見積もられた。NiO/SrLa₄Ti₄O₁₅およびNiO/CaLa₄Ti₄O₁₅においても同様の活性化の前処理を行った触媒が水分解活性を示した。最適条件で調製したNiO/BaLa₄Ti₄O₁₅は、450W高圧水銀灯を用いた水の水分解反応において、H₂: 2.3mmol

h^{-1} , O_2 : 1.14mmol h^{-1} と高い活性を示し, 15%の量子収率 (270nm) 収率を与えた.

ソフトプロセス合成により得られた $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 光触媒

錯体重合法を用いて調製した $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を硝酸水溶液中でプロトン交換した. 得られた $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ を大気中で焼成・脱水することで $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ を調製した. この物質の拡散反射スペクトルの吸収端は 365nm 付近であり, そこから見積もられるバンドギャップは約 3.4eV であった. また, SEM の観察から, 得られた触媒は数百 nm サイズの板状結晶であることが確認された. NiO 助触媒を担持し前処理を施した $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ は, 水の完全分解に活性を示した.

$\text{AA}'_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (A=Na, K A'=Sr, Ba) 光触媒

錯体重合法により $\text{AA}'_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (A=Na, K A'=Sr, Ba) の合成を試み, その光触媒活性について検討した. XRD の結果から, 5層型の層状ペロブスカイト構造を有する $\text{KBa}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ および $\text{NaSr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ が, 単一相で得られることが確認された. 拡散反射スペクトルの吸収端より $\text{KBa}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ および $\text{NaSr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ のバンドギャップはそれぞれ 3.7eV および 3.8eV と見積もられ, 4層型の $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ および $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ のバンドギャップより, およそ 0.2eV 狭いことがわかった. 活性化の前処理を施した $\text{NiO}/\text{KBa}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ および $\text{NiO}_x/\text{NaSr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ は, 紫外光照射下において水分解反応に対して活性を示した.

以上、開発された金属酸化物光触媒は 3eV より広いバンドギャップを持っているため, 紫外光にしか応答しない. そこで, つぎに, 可視光応答性金属酸化物光触媒の開発を試みた.

2. 3. 2. 2. 新規可視光応答性酸化物光触媒の開発

Rh と Co を共ドーピングした SrTiO_3 の光触媒

ロジウムをドーピングした $\text{SrTiO}_3(\text{SrTiO}_3:\text{Rh})$ は, 可視光照射下で水素を効率良く生成することができるが, 酸素を生成することができない. そこで, 遷移金属を共ドーピングすることにより, 水素と酸素を両方生成できるポテンシャルを持つ光触媒の開発を試みた. その結果, 適切な比率で Co を共ドーピングした $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}/\text{Co}$ が, 犠牲試薬を含む水溶液を用いた可視光照射下における光触媒反応において, 水素だけでなく, 酸素生成にも活性を示すことを見いだした.

2. 3. 2. 3. ソーラー水分解のための Z スキーム型光触媒系の高効率化

助触媒と $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ の合成法の検討

いくつかの助触媒を担持した $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ を用いて, 電子伝達系である $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックスと酸素生成光触媒である BiVO_4 を組み合わせた Z-スキーム型光触媒系による可視光水分解を検討した. その結果, Ru 助触媒を担持した場合に Pt 助触媒を担持した場合と同程度の活性が得られた. Pt 助触媒の場合では逆反応による失活がみられたのに対して, Ru 助触媒では長時間定常的に水の分解反応が進行した. このように Ru 助触媒が本 Z-スキーム型光触媒系による水の完全分解反応に有効な助触媒であることがわかった.

SrTiO₃:Rh の合成法を検討した。その結果、水熱法や固相法で得られた SrTiO₃:Rh が高い活性を示すことがわかった。このようにして得られた SrTiO₃:Rh を用いて、Z スキームを組んだところ、Fe^{2+/3+} の電子伝達系を用いた場合に、420nm で 4% の量子収率が得られた。

新たな電子伝達系の探索

さまざまな金属錯体について電子伝達系の可能性を検討したところ、Co(bpy)₃²⁺ や Co(phen)₃²⁺ が有効であることがわかった。(Ru/SrTiO₃:Rh)-(BiVO₄)-([Co(bpy)₃]SO₄)系光触媒を用いると、長時間にわたり可視光照射下で定常的に水分解反応が進行した。この反応における最適 pH は 3.73 であった。反応電子数に対するコバルト錯体のターンオーバー数は 55 となり、電子伝達系としてサイクルしていることが確認された。

2. 3. 2. 4. 粉末光触媒を用いたソーラー水素生成実証試験

Ru/SrTiO₃:Rh, BiVO₄, 電子メディエーターである鉄イオンを組み合わせた Z スキーム系光触媒を用いて、太陽光（東京、11月）を使ったソーラー水分解を行った。ここでは、33cm²の照射窓を備えた反応槽を用いた。その結果、1.4L/h・m² の速度で水素が生成した。また、それに見合う量論比の酸素生成も確認できた。

Ru/CuInS₂-AgInS₂-ZnS 固溶体光触媒を用いたソーラー水素生成試験も行った。ここでは、電子供与剤として硫化ナトリウムと亜硫酸カリウムの混合水溶液を用いた。また、1m²の反応槽を用いた。この反応槽はまだ設計的に不十分ではあるものの、約 2L/h・m² で水素が生成した。

このように、可視光応答性粉末光触媒を用いたソーラー水素生成が実証できた。

2. 3. 3. 掲げた目標に対する達成度

紫外光応答型光触媒として、いくつかのチタン、ニオブ、タンタル系複合酸化物光触媒を開発した。その中で、NiO(0.5wt%)/BaLa₄Ti₄O₁₅ が、水の完全分解反応に対して 15% の量子収率 (270nm) 収率を与えた。また、遷移金属ドーピングにより、酸素生成に活性な可視光応答性酸化物光触媒を開発した。このように、新規光触媒を開発することができ、*光触媒ライブラリーの充実*という観点からは、目標を十分達成したと判断される。

固相法、共沈法、錯体重合法、水熱法により SrTiO₃:Rh 水素生成光触媒を最適化することにより、Z スキーム型光触媒系の高活性化に成功した。また、新たな電子伝達剤として Co(bpy)₃²⁺ や Co(phen)₃²⁺ を見いだした。これらの Z スキーム型光触媒を用いると、200 時間以上、ほぼ定常的に水の完全分解反応が進行した。Fe^{2+/3+} の電子伝達系を用いた場合に、420nm で 4% の量子収率が得られ、太陽光エネルギー変換効率は 0.4% となった。この効率は、1m² の太陽光を利用した場合に、1 時間当たり 1.4L の水素が得られることに匹敵する。このように、粉末系光触媒を用いた水からのソーラー水素生成に成功した。目標に掲げた 1% には到達できなかったが、可視光応答性の粉末光触媒を用いた水分解では、世界

最高レベルの効率が得られた。

2. 4. 石原担当の研究成果の概要

2. 4. 1. プロジェクトの概要

現在、地球温暖化の観点から CO₂ を発生しないエネルギーの確保は重要であり、太陽光から水素を高効率に発生可能な光触媒の開発が望まれている。現在、紫外光を利用すると、高い量子効率で、水素を生成可能な光触媒は存在するが、太陽光に占める紫外光の割合は少なく、可視光を用いることが可能な水の完全分解が可能な光触媒の開発が要望されている。本研究では可視域に吸収を有する色素を用いた新しい概念の光触媒を開発し、太陽光エネルギー変換効率 1% を目的とする。光合成では 2 つの色素の励起を利用して、電荷の分離を達成している。そこで、本研究では無機光触媒で、生じる励起電子を再度、色素で励起する電荷分離を達成し、可視光で水の完全分解を達成する触媒系の開発を目標とした。

2. 4. 2. 研究成果の総括

2. 4. 2. 1. 色素増感型光触媒における色素の最適化

従来の研究で、Zr を添加した KTaO₃ が紫外光について優れた水の光完全分解活性を有することから、本研究では Zr 添加 KTaO₃ への色素の増感効果を検討した。その結果、色素で増感すると水の完全分解活性が大きく向上できることがわかった。そこで、色素の最適化を検討したところ、Cyanocobalamin (VitaminB12) では極めて大きな H₂ と O₂ の生成が確認された。一方、さらに活性の向上を目的に、色素の複合化を検討した。その結果、複合する色素により、H₂ および O₂ の生成速度が大きく変化し、とくに Chlorohemin(0.32wt%) と Cr-Phthalocyanine (0.48wt%) を複合した色素で、増感した触媒が最も大きな水素の生成速度を示し、H₂ と O₂ の生成速度は 2.1mmol/g-cat.h および 1.1mmol/g-cat.h と増感前に比べ、約 1000 倍向上できた。このような色素の増感により活性の向上する機構の検討を目的に種々の波長をカットして、H₂ の生成速度を検討したところ、420nm 以上の可視光、350 以下の紫外光を

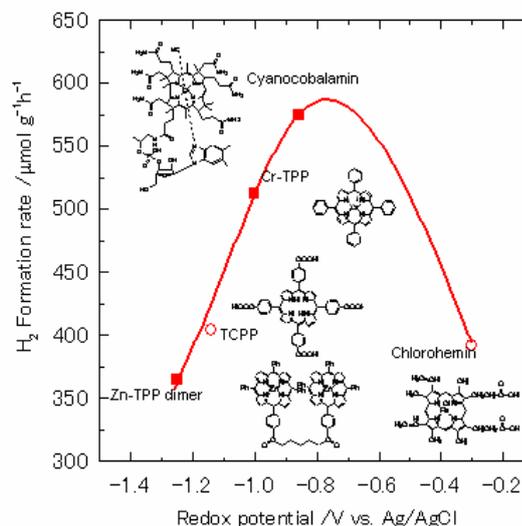


図 2-3 色素の酸化還元電位と、H₂ の生成速度の関係

カットオフしても H₂ および O₂ は生成しないことがわかった。そこで、本触媒上での水の光完全分解活性の向上は、KTaO₃ 上で生じる光励起電子が色素に移行し、色素中で再励起される機構が示唆された。色素の複合化により、色素の電子状態が変化し、この結果、電子移行効率が向上するので、光完全分解活性が大きく向上することがわかった。一方、図 2-3 に示すように色素の酸化還元電位と、H₂ の生成速度の関係を検討したところ、-0.8V 付近に酸化還元電位を有する色素で増感すると、活性が向上し、酸化還元電位が低くても、大きくても H₂ の生成速度は低下することがわかった。色素増感型 KTaO₃ 触媒での太陽光エネルギー変換効率をソーラーシュミレーターを用いて検討した。その結果、ソーラーシュミレーターを用いても H₂ と O₂ の生成は確認されたが、生成量から計算されたエネルギー変換効率は 0.004% と目標値に比べると、極めて低い結果となった。これはこの触媒では可視光に対する応答性を有しておらず、紫外光の光度が落ちるソーラーシュミレーターでは H₂ の生成速度は十分、高くないことを示唆している。そこで、色素増感型の光触媒で、さらに大きな太陽光エネルギー変換効率を達成するには無機触媒である KTaO₃ に可視光応答性をを持たせる必要がある。本研究では KTaO₃ へのアニオンの添加効果および KTaO₃ の可視光応答特性を有する光触媒への変更を検討した。

2. 4. 2. 2. K_{0.9}Ta_{0.82}Zr_{0.02}O₃ へのアニオン添加効果

TiO₂ 系触媒では N や S などを添加すると、可視光応答性が発現することが報告され、興味を持たれている。本研究では KTaO₃ について、アニオンの添加効果を検討した。F, C, N, S の添加を検討したところ、C, N, および S の添加は可視光応答性の向上において有効であることがわかった。とくに、385nm カットオフの条件では N の添加が最も有効であることがわかった。

そこで、N の添加効果および S の添加効果を詳細に検討した。窒化条件を詳細に検討したところ、800℃、12 時間の NH₃ 処理が最も高い H₂ の生成速度を与えることがわかった。この触媒で、385nm カットオフの条件で、H₂ の生成速度は 55 μmol/g-cat.h に到達した。さらに、反応器の影響を検討したところ、水深の深い反応器を用いた方が、活性が高く、103 μmol/g-cat.h に到達した。一

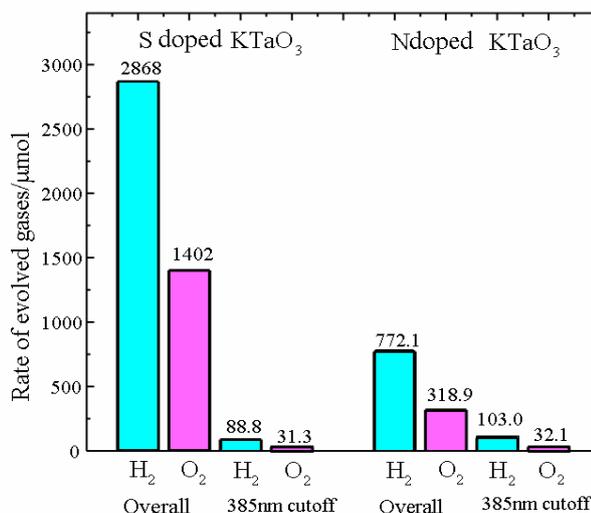


図 2-4 S 添加触媒と N 添加触媒の、各波長に対する水の完全分解活性の影響

方、この窒化触媒は紫外光の活性はむしろ大きくなく、全光照射下の活性は S の添加触媒の方が大きいことがわかった。図 2-4 には S 添加触媒と N 添加触媒の、各波長に対する水の完全分解活性の影響を示した。図に示すように可視域の光照射に対して、水素生成速度は N 添加触媒がわずかに活性は高いが、全光照射では S 添加のほうが約 4 倍の活性を示し、色素を添加しなくても、先に示した色素添加系に匹敵する大きな活性を示すことがわかる。この S 添加系触媒は、比較的安定な活性を示し、3 回の繰り返し実験、10 時間にわたり、安定に活性を示した。そこで、太陽光エネルギー変換効率を S 添加系について検討した。その結果、太陽光シミュレータにおいても、水の完全分解を達成した。しかし、エネルギー変換効率は 0.02% 程度とまだ、目標値に比べると、十分ではなく、目標を達成することはできなかった。この S 添加系への色素増感を検討したが、現状では、このアニオン添加系では色素による活性の向上は行われておらず、色素への電荷の移動に課題があると考えられ、さらに広範囲に色素を探索することで、可視域の活性を向上できる可能性がある。

2. 4. 2. 3. 硫化物光触媒への色素増感効果

硫化物は可視域に吸収があり、新しい可視光応答型の光触媒になることが期待される。そこで、本研究では、 KTaO_3 に代えて種々の光触媒の水分解活性を評価したところ、 SnS が、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{K}_2\text{SO}_3$ を犠牲剤として、比較的良好な光触媒効果を示すことを見出した。そこで、この SnS への色素の増感効果を検討したところ、 Cr-TPP で増感し、 Pt を助触媒とした触媒は $\text{Na}_2\text{S}-\text{K}_2\text{SO}_3$ を犠牲剤として用いるものの、可視光照射下でも大きな H_2 生成を実現できることを見出した。図 3 にはカットオフする波長と色素増感をした触媒としていない触媒での犠牲剤存在下での水素の生成速度の関係を示している。図 2-5. 中には Cr-TPP で色素増感した KTaO_3 の UV-VIS スペクトルも示した。触媒の UV-VIS スペクトルには明らかなように 500-700 nm にわたって Q バンドの吸収が認められるが、Q バンド帯での水素の生成速度は色素の有無によらず、ほぼ一定であり、むしろ、Soret 帯のある 410 nm 以下において、大きな色素の増感効果が認められた。そこで、 Cr-TPP の Soret 帯励起が利用されていることは明らかである。犠牲剤を用いるが、この触媒では 420 nm カットオフ条件においても約 $186 \mu\text{mol/h g-cat.}$ の水素の生成速度を示し、また SnS 自身の励起を利用して、800 nm カットオフという条件でも約 $80 \mu\text{mol/h}\cdot\text{g-cat}$ の水素生成が認められることから広い範囲の光を吸収して、水素の生成能を有する可視光応答型の光触媒であることがわかった。今後は酸素発生触媒との組み合わせについて、さらに検討を行うことで、水の完全分解の達成について検討を行う予定である。

本研究では色素と無機触媒による可視光に反応する水の完全分解触媒の開発を検討した。目標は太陽光エネルギー変換効率 1% であったが、広範囲の触媒に

ついて検討を行ったが、現状で最も大きな水素の生成速度はS添加 KTaO_3 において $103 \mu\text{mol/g-cat. h}$ (385 カットオフ)であり、変換効率は0.02%であり、目標には到達しなかった。今後、さらに、S添加系で電子移行が可能な色素を探索することで、エネルギー変換効率の向上を検討する予定である。

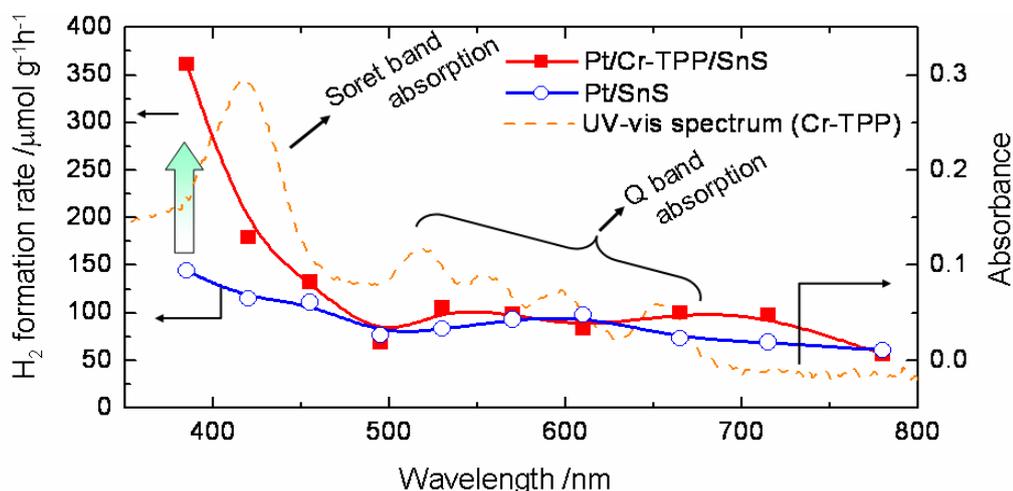


図 2-5. Cr-TPP で増感した SnS 触媒の UV-VIS および水の分解活性の波長依存性

2. 5. 横野担当の研究成果の概要

2. 5. 1. 研究の目的

現在、化石燃料の枯渇や化石燃料の使用に伴う二酸化炭素の発生が原因で引き起こされている地球温暖化などの問題に直面している。この問題を解決する方法として二酸化炭素を排出しない燃料電池などの水素を利用したエネルギーシステムに注目が集まっている。水素は主に水蒸気改質法により製造されているが、水蒸気改質法は天然ガスを使用するため二酸化炭素の排出を伴う。このため二酸化炭素の排出のない水素製造法を構築することが求められている。

水蒸気改質法に代わる水素製造法の構築の研究は活発に行われているが、光触媒が起こす水分解反応を利用して水素を製造することが考えられている。光触媒は光を吸収することで酸化還元反応を起こすことが可能である。太陽光などの自然光により水分解反応が進行すれば、無尽蔵にある太陽光を水素燃料に変換することができ、二酸化炭素の排出もない水素燃料製造法を構築することができる。しかし、太陽光により水分解反応を効率よく進行させる光触媒はほとんどなく、こういった光触媒を開発することが求められている。よって我々は可視光による効率的な水分解を実現するため高機能な可視光応答型光触媒の開発を行った。

本研究では太陽光エネルギー変換効率が 1 %を示す高効率な可視光応答型光触媒の開発を粉末状の可視光応答型光触媒と光触媒電極により行った。

2. 5. 2. 粉末状の高活性可視光応答型光触媒による可視光下での水分解

硫黄や窒素をドーピングした可視光応答型二酸化チタンによる可視光照射下における水の完全分解を検討した。電子ドナーとしてエタノールを含む水溶液中での水素生成反応や電子アクセプターとして Fe^{3+} イオンを含む水溶液中での酸素生成反応により触媒活性の評価を行った。正孔捕捉剤としてエタノールを用いた系において、白金を担持したアナタース型の硫黄ドーピング二酸化チタンは 420 nm 以上の可視光照射下で水素生成を示した。電子捕捉剤として Fe^{3+} イオンを含む反応系において、ルチル型の硫黄ドーピング二酸化チタンは 390 nm 以上の可視光照射

下で酸素生成を示した。これらの結果からアナタース型硫黄ドーピング二酸化チタンとルチル型硫黄ドーピング二酸化チタンを組み合わせることで水の完全分解が進行すると期待される。還元触媒をアナタース型の硫黄ドーピング二酸化チタン、酸化触媒をルチル型の硫黄ドーピング二酸化チタン、酸化還元メディエーターを $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ レドックスとして Z スキーム型水分解を行い可視光による水分解を評価した。その結果、紫外光を含む全光照射および 350 nm 以上の光を照射した場合には水素と酸素の生成を確認することができたが、水素と酸素の生成量の比は化学量論比である 2:1 ではなかった。これは生成した酸素分子が二酸化チタン粒子表面に吸着し気相中に拡散しなかったためと考えられる。390 nm 以上の可視光を照射した場合には水素の生成は確認できたが酸素は生成しなかった。ルチル型二酸化チタンに比べてアナタース型二酸化チタンの可視光領域の吸収係数が大きいため照射した光のほとんどがアナタース型二酸化チタンに吸収され、ルチル型二酸化チタンが酸素生成に必要な正孔が生成しなかったことが原因と考えられる。

次に Ru や Nb、Fe をドーピングした Ta_2O_5 、La と Ru を共ドーピングした NaTaO_3 、La と Ru を共ドーピングした KTaO_3 、Ru をドーピングした SrTiO_3 、Fe や Ru、Re、Rh をドーピングした $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ などの可視光応答型光触媒を用いて可視光による水

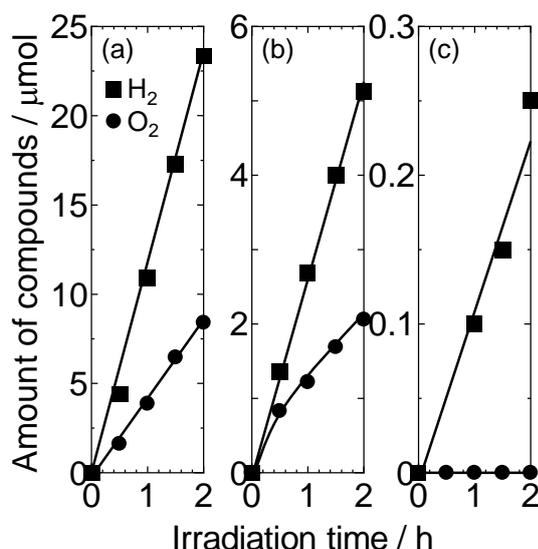


図 2-6 硫黄ドーピング TiO_2 粉末触媒 ($\text{S-TiO}_2(\text{ST01})$ と $\text{S-TiO}_2(\text{NS-51})$ の混合) とレドックス $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ からなる 2 段階水分解システムからの水素、酸素発生。UV 照射、カットフィルターなし (a)、 $\lambda > 350$ nm (b)、 $\lambda > 390$ nm (c)。

分解を行った。しかしこれらの可視光応答型光触媒では水の完全分解は進行しなかった。このため犠牲剤としてエタノールを用いた水素生成反応により触媒活性を評価したが、硫黄ドープ二酸化チタンよりも低い触媒活性となった。

2. 5. 3. 光触媒電極による可視光下での水分解

光電気化学系による水分解は粉末光触媒と比べて(1)水素と酸素を分離した状態で回収することができる、(2)水素と酸素による逆反応を防ぐことができる、(3)電圧を印加することで電子と正孔を分離することができる、等の利点がある。

電極は硫黄ドープ二酸化チタン(S-doped TiO₂)とWO₃を溶射法によりFTOガラス基板に製膜することで調製した。電極の調製のため遊星ミルにより粒子を粉碎し、分散剤としてトリトン X-100 とアセチルアセトンを加えスラリーを作製した。遊星ミルの回転数は400 rpmもしくは600 rpmとし、処理時間は4時間とした。溶射法によりFTOガラス基板上

に製膜した後、550 °C、1時間で焼成処理を行った。S-doped TiO₂電極は窒素気流下、WO₃電極は空気雰囲気下で焼成した。Figure 2に遊星ミル600 rpmで調製した電極の太陽光エネルギー変換効率を示している。Figure 2より最も高い太陽光エネルギー変換効率を示した電極はWO₃電極である。印加電圧0.5 V vs. Ag/AgClのとき光電流密度0.24 mA/cm²、太陽光エネルギー変換効率0.23%であった。一方S-doped TiO₂電極は印加電圧0 V vs. Ag/AgClにおいて光電流密度0.024 mA/cm²、太陽光エネルギー変換効率0.04%であった。

太陽光エネルギー変換効率の向上を目的としてWO₃電極の上にさらにS-doped TiO₂を製膜した。多層構造にすることにより紫外光はS-doped TiO₂、可視光はWO₃が吸収し光の吸収効率が高くなることが期待され

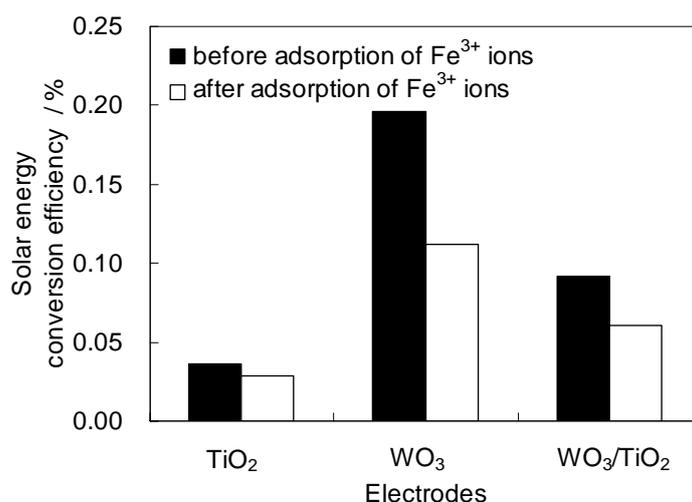


図 2-7. 擬似太陽光(AM1.5)照射下での各種光電極による水分解の太陽光エネルギー変換効率。

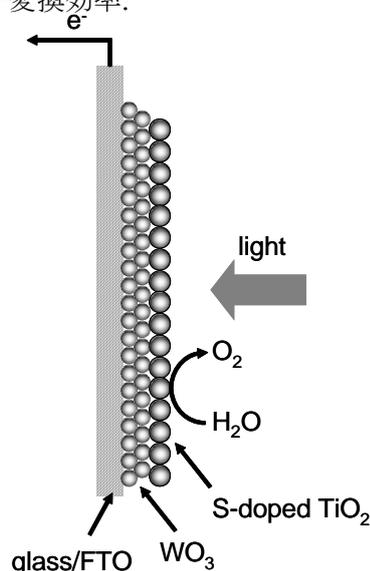


図 2-8. “WO₃/S-doped TiO₂” 複合光電極触媒の構造イメージ図

るためである。また、 WO_3 の伝導帯は TiO_2 の伝導帯よりも負側にあるため整流効果も期待される。Figure 3 に $\text{WO}_3/\text{S-doped TiO}_2$ 電極の断面図を示した。Figure 2 より $\text{WO}_3/\text{S-doped TiO}_2$ は印加電圧 0.7 V vs. Ag/AgCl のとき光電流密度 0.28 mA/cm²、太陽光エネルギー変換効率 0.092 %を示した。 WO_3 電極の上に硫黄ドープ二酸化チタンを製膜すると光電流、太陽光エネルギー変換効率は減少した。IPCE から S-doped TiO_2 が主に触媒活性を示す紫外光領域において触媒活性が低下していることがわかった。このことから WO_3 を覆っている S-doped TiO_2 の触媒活性が低いために全体の触媒活性も低下したと考えられる。

次に電極の性能向上を目的として電極表面への Fe^{3+} イオンの吸着処理を行った。Figure 2 に Fe^{3+} イオンを吸着した電極の太陽光エネルギー変換効率を示している。 Fe^{3+} イオンの吸着処理により全ての電極で太陽光エネルギー変換効率は低下した。

2. 5. 4. 結言

本研究による成果は以下の通りである。

- 硫黄ドープ二酸化チタンを用いた Z スキーム型水分解において全光と 350 nm 以上の光を照射することで化学量論比である 2:1 ではなかったものの水の完全分解が進行した。
- 酸化タングステン電極において太陽光エネルギー変換効率 0.2 %を示した。