

# 粉末金属酸化物光触媒による水分解と二酸化炭素固定化反応

東京理科大学 理学部 教授 くどう あきひこ  
工藤 昭彦



## 1. はじめに

太陽光エネルギーを使った水素などの燃料を合成する技術や、二酸化炭素の削減・資源化技術の早急な開発が強く望まれている。このようなプロセスで得られる燃料は、「ソーラーフュエル」と呼ばれている。これを目指した化学的方法として、図1に示すような光触媒を用いた水分解による水素製造が注目されている。この水の光分解は、光エネルギーが水素という化学エネルギーに変換されるエネルギー蓄積型の反応(アップヒル反応)である。これは、植物が行っている光合成の明反応と同じ意味を持つことから、人工光合成と呼ぶことができる。この反応の特徴は、水が水素源となること、化石燃料を消費しないこと、二酸化炭素を排出しないこと、常温常圧のプロセスが可能であることである。学術的にも、高難度な人工光合成反応への挑戦という観点から重要である。さらに、人工光合成による水素などの燃料のクリーンな製造技術の確立は、社会的にも強い要請がある。このように、光触媒水分解技術の確立は、脱化石燃料、低炭素社会の構築、新産業の創成といった観点から、社会的に大きなインパクトを与える。光触媒を用いた人工光合成反応は大変魅力的であり、かつ重要であることから、この研究が世界各国で再燃している。一方、二酸化炭素の固定化反応は、二酸化炭素の削減のみならず炭素資源としての有効利用、さらには、安定な小分子の活性化や光合成の模倣という観点から、学術的にも興味深い。近年、新たな数多くの水分解または水素生成光触媒が開発されている<sup>1)</sup>。これらの光触媒を二酸化炭素の還元反応に応用することにより、二酸化炭素固定技術に関して、新たな展開が期待される。

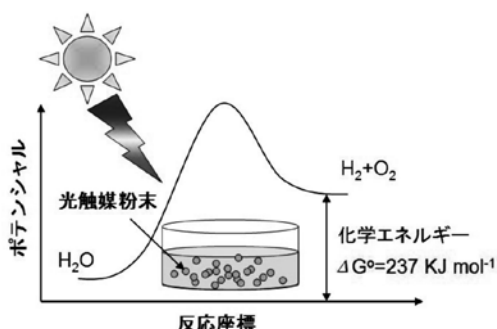


図1 粉末光触媒を用いた簡便なソーラー水分解システム

このように、粉末光触媒を用いたソーラー水分解や二酸化炭素固定化反応は、究極のグリーンケミストリーに貢献できると期待される。本稿では、光触媒を用いた水分解と二酸化炭素の還元反応について、これらの反応の原理と研究背景を解説し、筆者らの成果を中心に紹介する。

## 2. 光触媒を用いた水分解と二酸化炭素還元反応の原理

図2に半導体光触媒による水分解と二酸化炭素の還元反応の原理を示す。半導体光触媒に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、伝導帯に励起電子、価電子帯に正孔が生成する。還元力および酸化力を持つ励起電子と正孔は、触媒表面まで移動して、表面に吸着した物質をそれぞれ還元および酸化する。表面反応場を導入するために、しばしば助触媒が担持される。水分解では、光生成した電子と正孔によって、水が還元および酸化されて水素と酸素が生成する。一方、二酸化炭素の還元反応では、生成物としてギ酸、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンなどの有用な化合物が得られる可能性がある。この反応では、水が水素源となりうる。ここで、光触媒の表面に担持する助触媒によって、還元反応活性を制御することができる。このように、二酸化炭素の還元反応では、多様な生成物が得られることから、その選択性の制御という観点からも興味深い反応である。

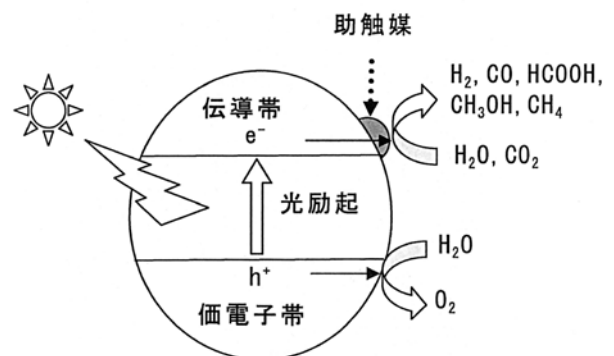


図2 粉末光触媒を用いた水分解と二酸化炭素固定化反応

### 3. 水分解および二酸化炭素還元に関与する光触媒材料開発の現状

水分解反応には、 $Ti^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、および  $W^{6+}$  などの空の d 軌道を持つ遷移金属イオンを含む光触媒が有用であることがわかっている<sup>1)</sup>。なかでも、 $NaTaO_3:La$  は、 $NiO$  助触媒を担持することで、紫外光照射下で非常に高い活性を示す<sup>2)</sup>。その様子を図 3 に示す。基板に塗り付けた光触媒に紫外線を照射すると、激しく水素と酸素の泡が発生する。ここに存在しているのは、水と光と光触媒の粉のみである。このようなシンプルさが、粉末光触媒の大きな特徴である。一方、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、および  $Sb^{5+}$  などの電子が満杯に詰まった d 軌道を持つ典型金属イオンを含む光触媒も水分解反応に活性を示すことも示されている<sup>3)</sup>。この中では、 $Ni$  や  $Rh_{2-y}Cr_yO_3$  助触媒を担持した  $Ga_2O_3:Zn$  光触媒なども高い効率で水を分解できることが報告されている<sup>4)</sup>。しかしながら、これらの光触媒材料のバンドギャップは 3eV より広いため、紫外光しか利用できない。これに対して、金属窒化物の価電子帯は N2p から形成されるため、O2p から形成される価電子帯をもつ金属酸化物よりも、一般にそのバンドギャップは狭くなる。堂免らは、 $Rh_{2-y}Cr_yO_3$  助触媒を担持した  $GaN-ZnO$  固溶体光触媒や  $RuO_2$  助触媒を担持した  $GeZnN_2-ZnO$  固溶体光触媒が可視光照射下での水分解反応に活性を示すことを報告している<sup>5)</sup>。佐山、阿部らは、水素生成光触媒に  $Pt/SrTiO_3:Cr$ 、 $Ta$  や  $Pt/TaON$ 、酸素生成光触媒に  $Pt/WO_3$ 、電子伝達剤に  $IO_3^-/I^-$  を組み合わせた Z スキーム型光触媒が可視光水分解反応に活性を示すことを見いだしている<sup>6-8)</sup>。さらに、クマリン系色素により可視光応答させた  $Pt/H_2Nb_6O_{17}$  を水素生成光触媒に用いた系も報告されている<sup>9)</sup>。



図 3  $NiO/NaTaO_3:La$  光触媒を用いた高効率な水分解

金属酸化物半導体光触媒を用いた二酸化炭素の還元反応も古くから研究されている<sup>10-12)</sup>。 $TiO_2$  光触媒が二酸化炭素の還元反応にしばしば用いられている。 $TiO_2$  光触媒を単独で用いた場合、ホルムアルデヒド<sup>13)</sup>やメタノール<sup>13, 14)</sup>が生成したという報告がある。さらに種々の助触媒

を担持した  $TiO_2$  光触媒を用いると、助触媒の種類によってメタン<sup>15)</sup>、ギ酸<sup>15), 16)</sup>、ホルムアルデヒド<sup>17)</sup>などの還元生成物が得られることが報告されている。しかし、これらの光触媒による水を還元剤とした二酸化炭素の還元反応には、水の酸化生成物である酸素の定量に課題が残る。一方、 $ZrO_2$  光触媒<sup>18)</sup>は大きなバンドギャップを持ち、高い伝導帯を有しているために、二酸化炭素の還元反応に活性を示し、還元生成物として一酸化炭素が生成する。この  $ZrO_2$  光触媒は、金属酸化物光触媒を用いた二酸化炭素の還元反応において、水が還元剤として使われていることを初めて明確に示した光触媒系である。しかし、水溶液中における光触媒反応であることから、水の還元反応による水素生成に対する、二酸化炭素の還元反応による一酸化炭素生成の選択性は低い。

水分解および二酸化炭素の固定化反応に関与する新規光触媒を開発するには、その設計指針を確立することが不可欠である。そのためには、光触媒活性を支配する因子を明らかにする必要がある。これには、数多くの光触媒を開発し、それらの材料を大域的に眺めることが重要である。そのような観点から、筆者のグループは既存の材料にこだわらない新たな水分解光触媒材料の開発を目指して研究を進めてきた<sup>1)</sup>。その主な成果を表 1 にまとめた。次に、これらの光触媒を用いた水分解反応および二酸化炭素固定化反応の一例を紹介する。

表 1 水分解に関連した光触媒ライブラリー

| 紫外光応答型光触媒           | 可視光応答型光触媒                |                         |                         |
|---------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                     | 水分解                      | 水素生成                    | 酸素生成                    |
| $BaNb_2O_6$         | $SrTiO_3:Rh-BiVO_4$      | $ZnS:Cu$                | $BiVO_4$                |
| $Sr_2Nb_2O_7$       | $SrTiO_3:Rh-Bi_2MoO_6$   | $ZnS:Ni$                | $Bi_2MoO_6$             |
| $Cs_2Nb_4O_{11}$    | $SrTiO_3:Rh-WO_3$        | $NaInS_2$               | $AgNbO_3$               |
| $Ba_3Nb_4O_{15}$    | $SrTiO_3:Rh-AgNbO_3$     | $AgGaS_2$               | $Ag_3VO_4$              |
| $SrTa_2O_6$         | $SrTiO_3:Rh-TiO_2:Cr/Sb$ | $CuGaS_2$               | $Ag_{0.5}Pr_{0.5}TiO_3$ |
| $K_3Ta_3Si_2O_{13}$ | $SrTiO_3:Rh-TiO_2:Rh/Sb$ | $CuInS_2-AgInS_2-ZnS$   | $AgLi_{1/3}Ti_{2/3}O_2$ |
| $NaTaO_3$           |                          | $CuInS_2-AgInS_2$       | $SnNb_2O_6$             |
| $AgTaO_3$           |                          | $ZnGa_{0.5}In_{1.5}S_4$ | $TiO_2:Cr,Sb$           |
| $NaTaO_3:La$        |                          | $CuGa_{2.5}In_{2.5}S_8$ | $TiO_2:Ni,Nb$           |
| $K_2LnTa_3O_{15}$   |                          | $SrTiO_3:Cr,Sb$         | $TiO_2:Rh,Sb$           |
| $NaTaO_3:Sr$        |                          | $SrTiO_3:Cr,Ta$         | $SrTiO_3:Ir$            |
| $K_3Ta_3B_2O_{12}$  |                          | $SrTiO_3:Rh$            | $NaNbO_3:Ir,Sr$         |
| $CsTa_3O_8$         |                          | $Sr_2TiO_4:Rh$          | $NaNbO_3:Rh,La$         |
| $Cs_4Ta_{10}O_{27}$ |                          | $SrTiO_3:Ir$            | $PbMoO_4:Cr$            |
| $Cs_6Ta_{16}O_{43}$ |                          | $NaTaO_3:Ir/La$         |                         |
| $BaLa_4Ti_4O_{15}$  |                          | $SnNb_2O_6$             |                         |
| $CaZrTi_2O_7$       |                          | $Sn/KTiNbO_5$           |                         |

### 4. ソーラー水分解に活性な Z スキーム型光触媒

メタノールや  $Ag^+$  イオンなどの還元剤や酸化剤存在下で、水分解反応の半反応である水素または酸素生成反応に活性を示す可視光応答型光触媒が数多く開発されている<sup>1)</sup>。これらの光触媒は、単一では水分解反応に活性を

示さないが、図 4 (a) で示したような 2 段階の光励起過程からなる Z スキーム系に組み込むことで、水を分解することが可能となる。この系では、2 つの光触媒間で電子のやり取りをする電子伝達剤が必要である。この電子伝達剤は、酸化還元を繰り返すだけで、それ自身は消費されない。筆者らは、この Z スキーム型光触媒として、Pt や Ru 助触媒を担持した SrTiO<sub>3</sub>:Rh と BiVO<sub>4</sub> を組み合わせた系を開発してきた<sup>19)</sup>。SrTiO<sub>3</sub>:Rh は、ワイドバンドギャップ光触媒への遷移金属ドーピングによって開発された可視光応答型光触媒である。これは、可視光照射下で水素を生成することができる数少ない金属酸化物光触媒である。一方、BiVO<sub>4</sub> は、Bi (III) の性質を利用した酸素生成可能な可視光応答型光触媒である。Ru 助触媒を担持した SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粉末と BiVO<sub>4</sub> 粉末を鉄イオンが溶けた水溶液に懸濁させて可視光照射すると、水が分解して水素と酸素が 2 : 1 で生成する。減圧下では、水素と酸素の泡が生成する様子が目で確認できるほど高活性を示す。この光触媒系は、520nm までの可視光を利用できるという特徴を持っている。さらに、疑似太陽光 (AM-1.5) 照射下においても長時間反応が進行し、ソーラー水分解に活性を示すことが実証されている。一方で、電子伝達剤を用いなくて、光触媒粒子間電子移動により水を分解できる Z スキーム系も開発してきた (図 4 (b))<sup>20)</sup>。この系では、水素生成光触媒に Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh を用いることにより、BiVO<sub>4</sub> 以外の多種多様な酸素生成光触媒を組み合わせ、可視光照射下での水分解を行うことができる。電子伝達剤を用いたこれまでの Z スキーム系では、光触媒と電子伝達剤との相性に大きく依存していた。それに対し、粒子間電子移動型の Z スキーム系では、そのような制限がなくなり、多くの可視光水分解反応系を構築できたことが大きな意義である。

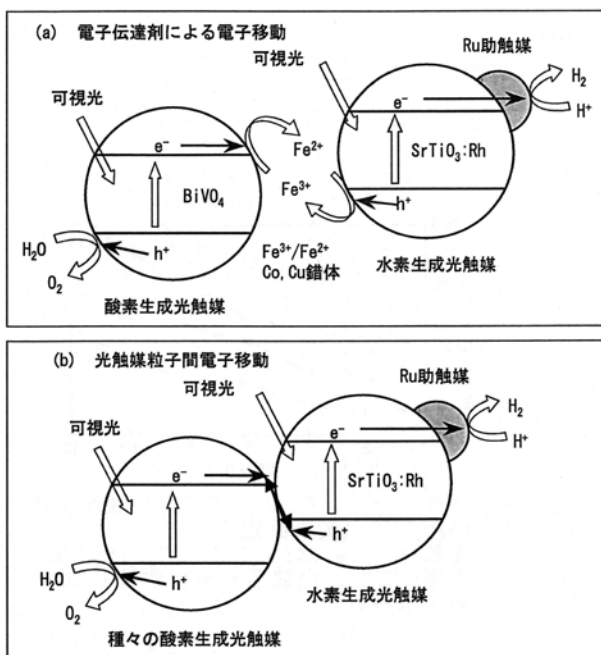


図 4 ソーラー水分解に活性を示す Z スキーム型光触媒 (a) 電子伝達剤が存在, (b) 電子伝達剤が不要

単一光触媒による水分解反応では、一つの粒子から水素と酸素が生成するために、得られる気体はそれらの混合ガスとなる。このことは、粉末光触媒系の大きな問題点である。これに対して、筆者らは、Z スキーム系では、水素と酸素が生成する粒子が異なるために、水素と酸素の分離生成が可能であることを実証してきた。これにより、粉末光触媒を用いた水の水分解反応における最大の欠点を克服できることがわかった。

5. 金属酸化物光触媒による水を還元剤とした二酸化炭素の還元反応 (人工光合成型反応)

Ba をドーピングした NaTaO<sub>3</sub> (NaTaO<sub>3</sub>:Ba) 光触媒は Ta5d 軌道からなる高い伝導帯を持つ。紫外光照射下 ( $\lambda < 300\text{nm}$ ) で助触媒未担持の条件でも水分解反応に活性を示し、さらに NiO などの助触媒を担持するとその活性は大きく向上する<sup>21)</sup>。一方、層状ペロブスカイト構造を持つ BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒は、NaTaO<sub>3</sub>:Ba 光触媒と同様に水分解反応に高い活性を示す<sup>22)</sup>。そこで、これらの光触媒を用いて二酸化炭素の還元反応を行った。

種々の助触媒を担持した NaTaO<sub>3</sub>:Ba<sup>21)</sup> および BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub><sup>22)</sup> 光触媒を用いて検討した結果、いずれの場合においても Ag 助触媒を担持することにより、二酸化炭素の還元反応に顕著な活性が得られた<sup>23)</sup>。水溶液中の反応にも関わらず主還元生成物は、一酸化炭素であった。図 5 に Ag/BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒による二酸化炭素の還元反応の経時変化を示す。光照射時間に伴って、還元生成物として一酸化炭素および水素、酸化生成物として酸素が得られた。一酸化炭素の生成速度が、水素のそれを上回り、二酸化炭素の還元反応のほうが支配的に進行していた。この光触媒反応に使われた電子と正孔の比は 1 になり、量論比で反応が進行していることが確認された。

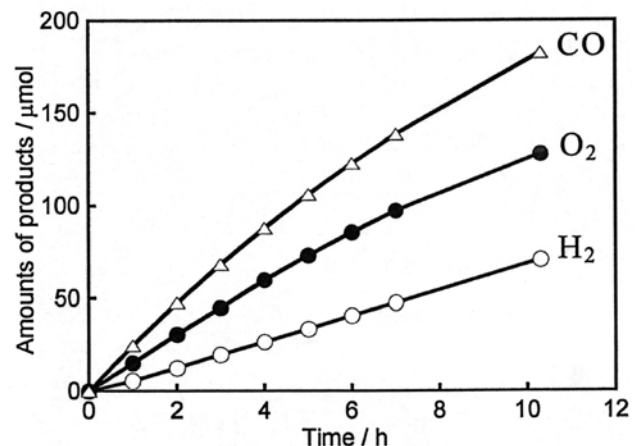


図 5 Ag (2wt%) /BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒を用いた二酸化炭素固定化反応  
光触媒: 0.3g, 水: 360mL, CO<sub>2</sub>: 15mL/min,  
光源: 石英製内部照射型反応管 +400W 高圧水銀灯

このように、水分解反応に活性を有する  $\text{NaTaO}_3$  : Ba と  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  光触媒に Ag 助触媒を担持したものが水を還元剤とした二酸化炭素の還元反応に活性を示す光触媒であるということ初めて見いだした。不均一系光触媒による水を還元剤とした二酸化炭素の還元反応はほとんど報告例がなく、さらに二酸化炭素の還元のほうが水の還元よりも優位に進行する例は、これらの光触媒系のみである。

## 6. 今後の展望

水素はクリーンエネルギーとしてだけではなく、化学工業においても重要な基幹原料である。特に、多量の水素が、農業に不可欠なアンモニア合成に使われている。今後、光触媒を用いた水分解による水素の製造法が確立すれば、エネルギー・環境問題のみならず、食料問題においても、クリーンに解決できる可能性がある。このように、光触媒を用いた水の分解反応は、人類にとっての究極的な化学反応である。現在、光触媒による水分解の効率はまだ不十分であり、実用化するためには数十倍の高活性化が必要である。しかし、エネルギー戦略における世界各国のロードマップでも示されているように、人工光合成によるソーラーフエール製造は、クリーンエネルギーシステムを構築する上での最終的な科学技術として位置づけられている。したがって、さらなる継続的な研究が必要である。一方、光触媒を用いた二酸化炭素の還元反応の研究も行われている。太陽光と水と光触媒を用いて二酸化炭素を工業的に有用な物質に変換できれば、さらなるクリーン技術が展開できると期待される。実験室レベルで、紫外光照射下ではあるものの二酸化炭素と水から一酸化炭素と酸素を生成する人工光合成反応を達成することができた。このような結果は、将来光触媒と太陽光エネルギーを用いて、二酸化炭素を資源として有効利用できる可能性があることを示している。これらの成果が今後ソーラーフエール製造技術の発展に繋がり、クリーンなエネルギー社会が構築されることを期待したい。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2008 年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

## — 引用文献 —

- 1) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253 (2009).
- 2) H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3082 (2003).
- 3) Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.*, 2, 364 (2009).
- 4) Y. Sakata, Y. Matsuda, T. Yanagida, K. Hirata, H. Imamura, K. Teramura, *Catal. Lett.*, 125, 22 (2008).
- 5) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, 440, 295 (2006).
- 6) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2416 (2001).
- 7) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Commun.*, 3829 (2005).
- 8) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5858 (2010).
- 9) R. Abe, K. Shinmei, K. Hara, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 3577 (2009).
- 10) 井上祥平, 泉井桂, 田中晃二, 二酸化炭素: 化学・生化学・環境, 東京化学同人 (1994) 29.
- 11) 日本化学会編, 化学総説 No.39: 無機光化学, 学会出版センター (1983) 126.
- 12) O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, and C. A. Grimes, *Nano Lett.*, 10, 750 (2010).
- 13) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, 277, 637 (1979).
- 14) S. Kuwabata, H. Uchida, A. Ogawa, S. Hirao, H. Yoneyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 829 (1995).
- 15) O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 72, 269 (1993).
- 16) K. Tennakone, *Solar Energy Mater.*, 10, 235 (1984).
- 17) M. W. Raphael, M. A. Malati, *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 46, 367 (1989).
- 18) K. Sayama, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, 97, 531 (1993).
- 19) H. Kato, M. Hori, R. Kouta, Y. Shimodaira, A. Kudo, *Chem. Lett.*, 33, 1348 (2004).
- 20) Y. Sasaki, N. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 113, 17536 (2009).
- 21) A. Iwase, H. Kato, H. Okutomi, A. Kudo, *Chem. Lett.*, 33, 1260 (2004).
- 22) Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, *Energy Environ. Sci.*, 2, 306 (2009).
- 23) 飯塚光祐, 小島有紀, 工藤昭彦, *触媒*, 51, 228 (2009).