

可視光に応答する水の完全分解光触媒の設計と創製

入江 寛^{*,**,†}

*山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 山梨県甲府市武田4-3-11 (〒400-8511)

**独科学技術振興機構CREST 東京都千代田区三番町5 (〒102-0075)

† Corresponding Author, E-mail: hirie@yamanashi.ac.jp

(2014年9月3日受付, 2014年10月17日受理)

要 旨

粉末光触媒を用いた可視光照射下での水の完全分解に関する既往の研究は一段階励起, 二段階励起による分解の二つに区分される。それらを概説したのち, それらを参考に, また違った観点から, 可視光照射下で純水の完全分解が可能な光触媒創製を試みた。一段階励起ではタンタル酸銀のタンタルサイトをニオブ置換 ($\text{AgTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$) により伝導帯下端を正の電位シフトすることによって可視光での純水の完全分解を達成した。また二段階励起では銀を酸化還元対および接着剤として用い, 水素発生光触媒としてのロジウム酸亜鉛, 酸素発生光触媒としてのアンチモン酸銀を接合することによって全固体型二段階励起光触媒 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_{1-x}\text{SbO}_{3-y}$ を創製した。この二段階励起光触媒は可視光照射下で純水を完全分解できた。後者の方法はさまざまな水素・酸素発生光触媒に適用可能であり, 現状, 波長600 nmまでの可視光を利用して純水の完全分解に成功している。

キーワード: 可視光, 水の完全分解, 光触媒

1. はじめに

エネルギー・環境問題が深刻になりつつある現在, 再生可能エネルギーの有効利用が不可欠である。再生可能エネルギーの中でも太陽エネルギーは太陽光発電, 太陽熱, バイオマスに利用されているが, それらに続く次世代の技術として光触媒を用いた水素製造技術 (ソーラーハイドロジェン) が注目され, 盛んに研究されている¹⁾。

酸化チタン (TiO_2) 光触媒/白金電極を用い, 太陽光を利用して水を分解し水素 (H_2)・酸素 (O_2) を製造した, いわゆる“本多-藤嶋効果”が1970年代初めに報告されて以来²⁾, 世界中でこの研究が行われてきた。残念ながら, 現在のところ実用化できる光触媒は見いだされていない。しかし, 光触媒を用いた水の分解は光エネルギーを化学エネルギーに変換するという観点から人工光合成と言ってもよく学術的にも有意義な反応であり, さらに, エネルギー・環境問題解決に貢献できることから実用的にも社会的にも有意義な反応であると言える。ここではまず, 粉末系の光触媒を中心に水の分解反応の原理, 既往の研究を概説後, 筆者らの取り組みを紹介する。

2. 光触媒を用いた水の分解反応の原理

光触媒 (一般的に半導体) を用いた水の分解反応の原理を図-1に示す。半導体のバンドギャップ (バンドギャップエネルギー E_g) と光の波長の関係は次式であらわされる。

$$E_g(\text{eV}) = 1240 / \text{光の波長 (nm)}$$

バンドギャップより大きなエネルギーをもつ光が照射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起される。伝導帯に励起された電子は水を還元し水素を生成する。一方, 価電子帯に生じた正孔 (電子の抜けた孔) は水を酸化して酸素を生成する。これらの反応 (水素, 酸素が量論比2:1で生成, 水の完全分解という) が起こる熱力学的な必要条件は, 伝導帯の下端が H^+/H_2 酸化還元電位 (0 V vs. SHE) より負側であり, かつ価電子帯上端が $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 酸化還元電位 (1.23 V vs. SHE) より正側でなくてはならない。これら酸化還元電位の条件が, 十分条件ではないのは, 正孔・電子の分離特性やそれらの寿命, 酸化還元反応における過電圧, 反応活性点といった複雑な要因が関与するためである³⁾。

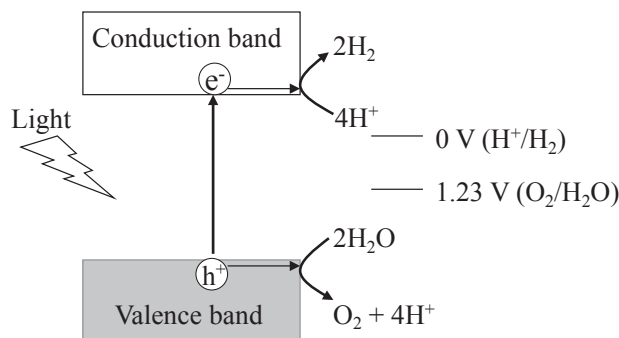


図-1 光触媒を用いた水分解反応の原理



(氏名) いらい ひろし
(現職) 山梨大学クリーンエネルギー研究センター教授
(趣味) 読書, スポーツ観戦
(経歴) 1994年東京工業大学大学院理工学研究科無機材料工学修士課程修了。同年住友金属工業(株)入社。2000年東京大学工学系研究科先端学際工学専攻博士課程修了, 博士(学術)。神奈川科学技術アカデミー常勤博士研究員を経て, 2001年東京大学先端科学技術研究センター助手, 2004年同大学院工学系研究科助手, 2006年同講師, 2008年同准教授, 2009年より現職。