



水を分解して水素を製造する光触媒の研究に関するおはなし

前田 和彦

Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
219 Chemistry Building, University Park, Pennsylvania 16802 USA

1. はじめに

前田和彦(まえだかずひこ)と申します。アメリカ合衆国東海岸の片田舎で爽やかな風を感じながら、本稿を執筆させていただいております。まずは、私の自己紹介をさせていただきますと思います。私前田和彦は、2007年9月に東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士後期課程(指導教員: 堂免一成教授)を修了し、2008年3月まで同研究室にて博士研究員(日本学術振興会(学振)特別研究員)として勤務しておりました。研究テーマとして主に取り組んでいたことは、粉末光触媒と可視光を用いて水を分解し、水素を製造するというものです。この4月からは、アメリカ合衆国ペンシルベニア州立大学化学科にて、博士研究員(学振)として勤務しております。執筆をさせていただくにあたり「水素に関することならば何でも可」とのことでしたので、本稿では水を分解して水素を製造する光触媒に関する研究を読者の皆様にご存知いただくことを目的とし、僭越ながらこの研究分野に対する私なりの考えも記したいと思います。なにぶん若輩者でありませぬゆえ、考えの至らぬ部分などあるかと思いますが、寛大なお心で最後までお付き合い願えれば甚幸であります。

2. 研究の背景-なぜ光触媒による水の分解反応なのか?

近年、水素が化石燃料の代替エネルギーとして注目されていることは周知の通りであります。 「どのようにして水素を作り出すか?」という点については、我々は未だ満足な回答を得ていないのではないのでしょうか。水素が環境負荷を与えないクリーンなエネルギーであるためには、その製造法もまたクリーンでなければなりません。理想的な水素の製造法、それは無尽蔵に存在する自然エネルギーと地球上に豊富に存在する水から作り出すことであり、これまでにいくつかの手法が提案されています。そして近年、こうした手法のひとつとして、太陽エネルギーと光触媒に

よる水の分解が注目を集めています。もしも無尽蔵な太陽エネルギーと水から大規模に水素を製造できれば、地球上におけるエネルギー・環境問題の解決に大きく貢献できると期待されます(図1)。

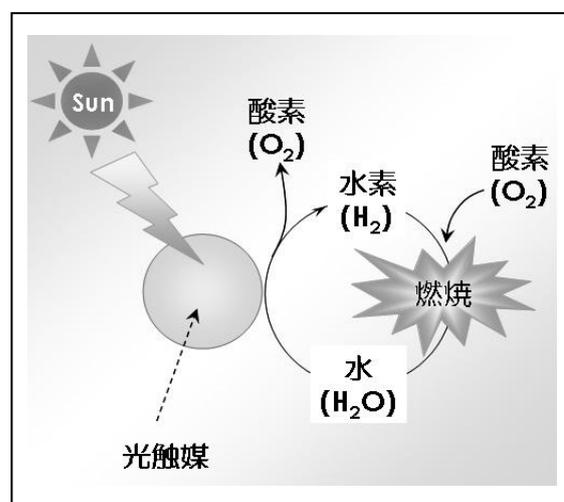


図1. 太陽エネルギーと光触媒を用いた水の完全分解による水素製造

3. 固体光触媒による水の完全分解反応の原理

「光触媒で水を分解する?」「そもそも光触媒って何なの?」という疑問にお答えするため、光触媒による水の完全分解反応の原理^[1,2]を図2に示します。光触媒による水分解反応のスキームとしては、他にもZスキーム型^[3]や色素増感型^[4]が知られていますが、ここではよく知られた1段階励起型のものを取り上げます。半導体(あるいは絶縁体)である固体光触媒(通常は粉末状)にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起され、価電子帯にはホールが生じます。このとき、価電子帯の上端の準位が水の酸化電位よりも貴な位置にあればホールにより水が酸化されて酸素が生成します。また、伝導帯の下端の準位が水の還元電位よりも卑な位置にあれば、電子により水が還元されて水素が生成し

ます。つまり、光触媒のバンドギャップの位置が水の酸化還元電位を挟む位置にあれば、その光触媒は水を完全分解できるポテンシャルをもっていることになります。しかし、このことは熱力学的な必要条件であり、水の完全分解を達成するための十分条件ではありません。実際には、励起した電子とホール動きやすさや光触媒粒子表面での化学反応の効率など様々な要因が絡み合ってくるため、満足なバンドギャップ位置が備わっていても、水を分解することのできない光触媒は数多く存在します。また、反応で生成した水素と酸素は、熱力学的には反応して水になる方がずっと安定なため、これを防ぐ工夫も必要となります。以上のようなことから、固体光触媒による水の分解反応、特に可視光を使った場合は一般に達成困難であり、再現性の良い系は数えるほどしか知られていません[1-3]。

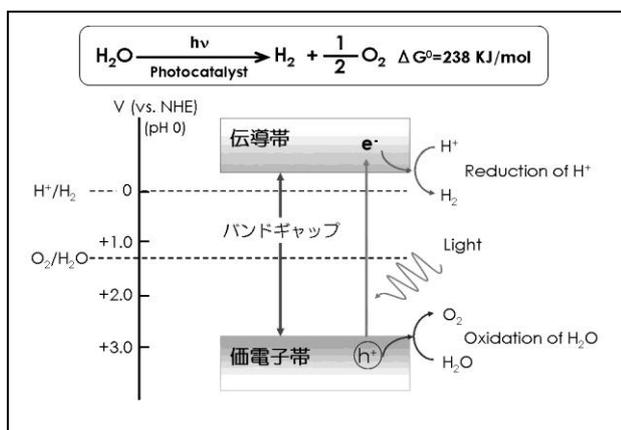


図2. 固体光触媒による水の完全分解反応の原理

4. 研究の歴史的背景[1]

そのような達成困難な光触媒による水の完全分解反応ですが、テーマ自体は決して新しいものではなく、その始まりは1972年に発表された酸化チタン(TiO₂)単結晶光電極による水の分解にさかのぼります[5]。この発見以後、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換方法として、半導体光電極を用いて水を直接分解できることが示され、日本、欧米を中心に盛んに研究が行われてきました。光電気化学セルでは、表面積の小さい電極が用いられていますが、これを粉末化して高表面積化すれば、より高効率に水を分解できることが期待されます。そこで、光電極の作動原理を半導体粉末に適用する試みが検討され、1980年代にはチタンやニオブを構成元素とする複合金属酸化物の粉末を用いた水の分解が実証されました。粉末光触媒による水の分

解は、1990年代までは日本だけでなく欧米でも検討されていましたが、可視光での水の分解に適した材料がなかなか見つからず、研究は徐々に尻すぼみとなっていきました。しかし日本においては、1990年代以後も粘り強く研究が続けられ、このことが水分解に活性な光触媒に数多くのバリエーションを与えることに繋がりました。2000年以降になると、アニオン置換型の(オキシ) ナイトライドやオキシサルファイドといった材料群が、可視光による水分解に有望な光触媒として見出されました。今日に至っては、ある種の材料で可視光による水の完全分解が達成されていますが、量子収率(光触媒が吸収した光子数に対する反応生成物数の割合)や利用可能な波長の点で十分ではなく、更なる研究開発が求められています。

5. 現在までの研究手法、その主流

「水分解光触媒の研究って、どんな感じにやられているのだろうか？」このような疑問は、きっと誰しもが持たれるだろうと思われます。研究のゴール、ここでは実験室スケールに限りませんが、それは600 nmまでの波長を使って量子収率30%程度の性能を出せる安定な光触媒を開発することにあります[1]。ちなみに、現状としてはせいぜい500 nm程度で量子収率数%程度ですので、少なくとも量子収率を一桁以上向上させ、利用可能な波長も100 nm程度伸ばさねばなりません。そのため、実験室スケールでの研究では、活性が高く安定な光触媒を開発することが第一の目標となり、そのような方向で研究は進められています。

以下に、もっともオーソドックスと考えられる研究の流れを示します。まず、何はともあれ光触媒を調製します。光触媒の調製方法は非常に多岐に渡り、とてもここでは書ききれませんので割愛します。光触媒の調製が完了したら適宜キャラクタリゼーションを行い、いよいよ反応活性の評価に移ります。活性の評価は、閉鎖循環系に接続したガラス製の反応容器(キャパシティ: 100~600 mL程度)を用い、系内の空気を完全に取除いた状態、あるいは不活性ガスで置換した状態で行われます。光触媒粉末は磁気攪拌器などで反応溶液中に分散させ、キセノンランプや水銀ランプなどの人工光源を用いて光照射を行い、それによって生成してくる気体をガスクロマトグラフ法で追跡します。このようにして得られた一連のデータから現状の問題点を洗い出し、再び「光触媒調製→キャラクタリゼーション→反応活性評価」という実験が繰り返されます。ちなみ

に研究室単位では、この一連の作業全てを1人の人間が担当する場合もあれば、キャラクターゼーションならこの人、反応活性評価ならこの人、といった具合に分担して行われる場合もあるようです。

近年では、それまでの閉鎖系に替わる新たな反応系の開発や光触媒反応のメカニズムを解明するような新しい試みもなされはじめていますが、上記の研究の流れ、細かなマイナーチェンジは抜きにして、その根幹に関しては研究がはじまってから30年以上、ほとんど変わっていないと考えられます。つまり、未だに実験室スケールでの研究から抜け出せておらず、それは同時に材料開発を含めた高効率な反応系構築に対する基礎研究が、未だ不十分であることの裏返しなのではないかと感じています。

6. 今後の研究に求められる方向性

よく学会などに参加すると、「生成した水素と酸素をどうやって分離するのか?」とか「実用化するには材料が高価すぎるのでは?」といったご質問・ご指摘をいただくことがあります。これらは本質的に非常に重要な点であり、今後の更なる研究の発展のためには解決していかねばならない問題であることは明白です。特に水素と酸素の分離については、材料の性能やコストとは無関係について回る問題であるため、「仮に実用化を想定した場合、どのようなインフラを整備すればよいのか?」という点がある程度明らかにしておく必要があると考えられます。とはいえ、「実用化! 実用化!!」と声を荒げすぎるのも、些か早計であると思います。いくら材料が安価であっても、性能が低過ぎては実用化など望めるはずもありません。今重要なことは、コスト面は抜きにして、実用化を想定できるくらい高性能な光触媒系を開発すること、それと同時に水素と酸素の分離の問題を真剣に考えることだと思います。これは、この研究分野に関わる全ての人間が、自分が今すぐにやるかどうかは別にして、実験をする際に必ず頭に留め置くべきことなのではないでしょうか。

高性能な光触媒系の開発に欠かせないこと、それはある光触媒系の動作原理・機構についてより深く知ることだと思います。根本を司る部分の仕組みがわかれば、それを開発の現場にフィードバックさせて高性能化の指針とすることができるようです。しかし、この種の研究、すなわち反応機構の解明などは、その難易度の高さも手伝ってなかなか手が出しづらいのは確かでしょう。そのため、高性能な光触媒系開発の指針は、それまでに得られた経験から導き出されることがほとんどです。たとえば、「結晶性の高い光触媒粒子では、光励起によって生じた電子とホールが動きやすく水の酸化還元反応に関与できる確率が高くなるから、結果として光触媒活性も高くなる。」「光触媒粒子の表面形状が粗いと、そこが電子とホールの再結合中心になるのでよろしくない。」「だから、そういった特性を引き出す、あるいは無くす方向で研究を進めよう。」という感じでしょうか。上記のような「高結晶性の光触媒粒子が高活性を示す」といった傾向は、確かに経験的に多くの光触媒系で認められており、いわば限りなく白に近い仮説と言えます。このような“仮説”は、グレーゾーンから脱し切れていないものを含め、この研究分野には数多く存在します。そのような仮説を検証していくことは、一見すると開発には直結しない遠回りともみなされるかもしれませんが、長い目で見ると、研究の本質的な進展には必要不可欠だと私は考えます。痛みを取り除くことに終始し、病気の元の原因を調べずにいると、いつか限界がやってきて破綻してしまうかもしれません。そうなることを、何よりも危惧している次第です。

私が感じている限り、残念ながらこの研究分野は、その意義・重要性の割に未だマイナーな感が否めず、反応の難易度から考えても取っ付き難い内容であることに間違いはありません。有機化合物の分解に代表される、いわゆる“普通の光触媒反応[6]”に比べて、一般社会からの認知度もかなり低いと考えられます。しかし、そういった状況であればこそ、いろいろなバックグラウンドをもった方々に参入していただき、盛り上げていく必要があると思うのです。実用化について否定的な意見をお持ちの方は、「なぜそのように考えているのか」逆に「どうすれば改善していけるのか」を共に考えていただきたいと思う次第です。ブレイクスルーになるような大きな発見や、これまでに確かな実績を積み上げてきている研究手法については、どうしてもそれに従いたくなるし、そうしてしまいがちです。これまで研究に関わってきた人間であればあるほど、そのような傾向が強いと思います。しかしながら、この研究分野の更なる発展のためには、既存の考え方や枠に捉われない、ともすれば脱線するかもしれないくらいの斬新で勇敢な試みが求められていると思います。これまでと同じようなことを続けていけば、ゆっくり確実に前進することはできても、本質的なブレイクスルーに繋がるような大きな発見は生まれにくいのではないのでしょうか。

7. 最後に

私は、ある特定の人間（達）が特権階級みたいなものを作って好き勝手をやるような排他的な状況は、この上もない悪だと思っています。いろいろな意見や考えがある方が健全ですし、新しい何かを生み出すための状況としては好ましいと思います。これは、研究分野全体としてでもそうですし、ひとつの研究室単位であっても同じことです。そういう意味で、この研究分野は常にオープンかつ活発であることを願っています。

正直なところ、この研究がいつ花開いて実用化に漕ぎ着けることができるのか、私には皆目検討もつきません。しかしながら、たとえどんなに長い道のりであっても、歩き続けられないことにはゴールに辿り着くことはできません。そのため、我々は歩き続ける必要があります。未だはつきりとは見えてこないゴールに不安を抱きつつも、常に目の前にあり続ける未来に希望を託し、ここに筆を置きたいと思います。

参考文献

1. K. Maeda and K. Domen; *J. Phys. Chem. C* **111**, 7851-7860(2008)
2. A. Kudo, H. Kato and I. Tsuji; *Chem. Lett.* **33**, 1534-1539(2004)
3. R. Abe, K. Sayama and H. Sugihara; *J. Phys. Chem. B* **109**, 16052-16061(2005)
4. P. G. Hoertz and T. E. Mallouk; *Inorg. Chem.* **44**, 6828-6840(2005)
5. A. Fujishima and K. Honda; *Nature* **238**, 37-38(1972)
6. A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk; *J. Photochem. Photobiol., C* **1**, 1-21(2000)



次号は「広島大学小島研究室」研究者の声です。