

## 水分解光触媒の開発とその応用

(東京大特別教授室<sup>1</sup>・信州大先鋭材料研究所<sup>2</sup>) ○堂免一成<sup>1,2</sup>

### Development of water splitting photocatalysts and their application

(<sup>1</sup>Univ. Tokyo; <sup>2</sup>Shinshu Univ.) Kazunari Domen<sup>1,2</sup>

**Abstract:** A number of photocatalysts have been developed for overall water splitting into hydrogen and oxygen using a variety of semiconductor particles. A photocatalyst based on Al-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst with an internal quantum yield of almost 100%, albeit in the UV region, has been developed. A number of visible light responsive photocatalysts have also been developed to split water. Examples include the world's first GaN:ZnO solid solution photocatalyst that splits water under visible light, and photocatalysts based on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/KTaO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. In addition, photocatalyst sheets and water splitting panels have been developed with a view to practical solar hydrogen production using photocatalysts. The development of photocatalyst sheet with solar energy conversion efficiency exceeding 1% for Z-scheme water splitting and a pilot-scale solar hydrogen production system with a light-receiving area of 100 m<sup>2</sup> will also be presented.

**緒言:** 近年、環境問題やエネルギー問題から種々の再生可能エネルギーの利用が注目されている。特に太陽エネルギーを用いて水から製造する水素、いわゆるグリーン水素の製造は重要である。太陽電池と水の電気分解反応を用いればグリーン水素の製造は可能であるが、生成する水素のコストが化石資源から製造する水素に比べてかなり高くなる。ここでは、太陽光を用いて水を直接分解する微粒子光触媒の開発とそのような光触媒を用いるグリーン水素製造プロセスの開発およびこの新規テクノロジーの将来展望について講演する。

**水分解光触媒:** 紫外光や可視光を用いて水を水素と酸素に分解する光触媒は、すでに数多く開発されている。また、1種類の光触媒で水を分解する場合や2種類の光触媒で水を分解する(Z-スキーム型)光触媒の開発も進んでいる。ここでは、筆者らの開発したいくつかの光触媒について述べる。

(i) Alドーピング SrTiO<sub>3</sub> は、ペロブスカイト型構造を持ち、吸収端が 380 nm であり紫外光しか吸収しない。この物質をフラックス法を用いて合成すると粒径が数百 nm で多くの異なる結晶面を有するナノ粒子が得られる。このナノ粒子の(100)面に Rh/CrOx の水素生成助触媒、他の面に CoOx の酸素生成助触媒を光電着法で付けると、350~360 nm において約 95% の見かけの量子収率で水が分解する。これは、微粒子光触媒でも微粒子構造を合理的に構築できれば、ほぼ 100% の量子収率で水分解という非常に大きなエネルギー変換反応が可能であることを示す結果である。

(ii) Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> は、吸収端が 600 nm にあり水を分解できるポテンシャルを有する光触媒材料である。しかし Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を前駆体としてアンモニア窒化で合成しても水の全分解は達成できなかった。ところが、KTaO<sub>3</sub> を前駆体としてアンモニア窒化すると、KTaO<sub>3</sub> 結晶のエッ

ジに極めて結晶性の高い Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> ナノロッドが生成する。このナノロッドを水素生成助触媒で修飾し、可視光を照射すると水の可視光全分解が進行する。

(iii) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> は、層状ペロブスカイト型結晶構造を持つオキシサルファイドであり、吸収端が約 640 nm にある。このオキシサルファイドを Rh/CrOx 水素生成助触媒、IrOx 酸素生成助触媒で修飾すると可視光照射下で水の分解反応が進行する。現時点ではオキシサルファイド自体が多く欠陥を含んでいることがわかっており、その合成法の改良により高い量子収率を得るための検討を行っている。

### 光触媒シート・水分解パネル・水素製造システム:

太陽エネルギーを用いて水から水素を製造するには、大面積で受光する必要がある。微粒子光触媒を大面積に展開して、水素を製造する方法はいくつか考えられる。筆者らが現時点で考案したのは、微粒子光触媒を二次元のシート状に固定化し、それを水分解パネルとして構築し、生成した水素と酸素の混合気体を安全に酸水素分離膜を通して、純粋な水素を製造するという方法である。

光触媒シートは、Alドーピング光触媒をシリカナノ粒子とともにガラス基板上に固定化した1段階水分解シートと、Moドーピング BiVO<sub>4</sub> を酸素生成光触媒、La,Rh共ドーピング SrTiO<sub>3</sub> を水素生成光触媒として、Au や C の導電性基盤上に固定化した2段階水分解シート等がある。

筆者らは、1段階水分解シートを用いて 25cm 角の水分解パネルを作成し、これを 1600 枚並べることにより、受光面積 100 m<sup>2</sup> の水素製造システムを構築した。本講演では、これらの水素製造システムを用いて、屋外試験を行った結果についても講演する。