

第59回
学位取得者
・
第16回
学術奨励賞

学位取得者・学術奨励賞受賞者の紹介

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 助教

わたなべ けんた
渡邊 健太

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 (2015 年度卒)

人工光合成：光触媒を用いた ソーラー水分解によるグリーン水素製造

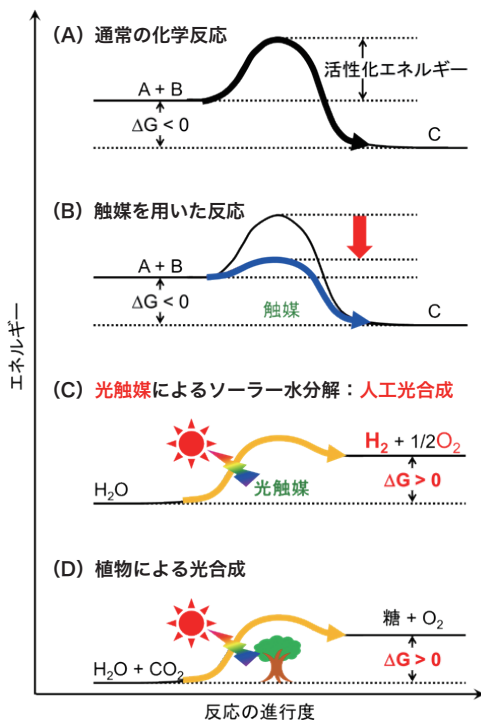
筆者は、学士・修士・博士後期課程のすべてを東京理科大学で過ごし、2021年3月に博士号を取得しました。本稿では、「光触媒」・「人工光合成」・「グリーン水素」の3つを、筆者が在学中に取り組んだ研究の一部とともに紹介します。

化学反応に限らず、世の中の大半の“変化”は、基本的に、“エネルギーが低下する”ようになっています。例えば、 $A+B \rightarrow C$ という化学反応の場合、それぞれの(ギブス)エネルギーを G_A, G_B, G_C とすると、 $\Delta G_C = G_C - (G_A + G_B) < 0$ となるときに、自発的に反応が進行します【図1(A)】。唯一反応を妨げるのは、反応中間体になるための活性化エネルギー (E_a) であ

す。これに対して触媒反応では、触媒が E_a を小さくすることで、反応が促進されます【図1(B)】。しかし、触媒を用いても、逆向き ($\Delta G > 0$) の反応を自発的に進行させることはできません。進行させるためには、外部から $\Delta G (+E_a)$ より大きなエネルギーを与える必要があります。このエネルギー源として、光を用いて反応を起こすのが、「光触媒」です。通常、 $\Delta G > 0$ であるため、水が水素と酸素に自発的に分解されることはありません。しかし、水と光触媒があるところに光を照射すると、室温でも水分解が進行し、水素と酸素が化学量論比 ($H_2 : O_2 = 2 : 1$) で生成されます【図1(C)】。一見、奇妙に見えますが、私たちの身近にも同様の反応があります。それが「光合成」です。植物は、取り込んだ水と二酸化炭素を原料にし、太陽光エネルギーを利用して、原料よりもエネルギーの高い糖と酸素を生成します【図1(D)】。このように、「光触媒」によるソーラー水分解は、自然界の光合成と似た反応であるため、「人工光合成」と呼ばれており、「グリーン水素」の製造方法として注目を集めています。

さて、「光触媒」を用いたソーラー水分解によって「グリーン水素」を製造できると何気なく述べましたが、皆様は“水素の色分け”をご存知でしょうか。カーボンニュートラルを目指している昨今では、水素もただ作ればよいわけではありません。ドイツ政府によって、水素の製造方法とその副生成物などで、下記のように、水素が色分けして名付けられています¹⁾。

グレー水素：化石燃料由来、CO₂ 排出
ブルー水素：化石燃料由来、CCS により CO₂ ゼロ
グリーン水素：再生可能エネルギー由来



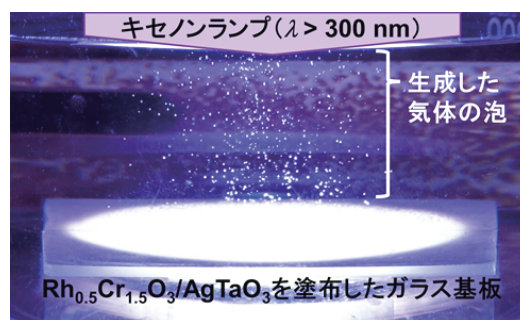
【図1】エネルギーの観点から見た種々の化学反応

ターコイズ水素：メタン分解由来，固体炭素を埋める

現在の主な水素製造法は，原料に化石燃料を用い，二酸化炭素が同時に生成される水蒸気改質法です。つまり，現在得られているのは，グレー水素であり，カーボンニュートラルへの貢献度は低くなります。これに対して，光触媒を用いたソーラー水分解では，「グリーン水素」が得られます。また，本手法で得られる「グリーン水素」は，低コストになると考えられており，実用化が期待されています。

筆者が所属していた工藤昭彦研究室では，様々な「人工光合成」型の「光触媒」反応を研究しています。光触媒には様々な材料が用いられていますが，筆者は，水分解用の金属酸化物光触媒を主に開発していました。その中でも，価電子帯制御型（Valance-Band-Controlled：VBC）金属酸化物光触媒を得意としていました。VBC光触媒には，一部の金属酸化物や（酸）窒化物，（酸）硫化物などが該当し，金属酸化物のVBC光触媒では，Ag(I)，Cu(I)，Pb(II)，Sn(II)，Bi(III)のいずれかが組成に含まれます。VBC光触媒は，一般的な金属酸化物光触媒よりも，太陽光を有効利用できる可能性を秘めた材料群であることから重要視されています。しかし，一般的な金属酸化物光触媒と比べて，VBC光触媒は安定性が低いという欠点を有しています。VBC金属酸化物光触媒の場合，Ag(I)，Cu(I)，Pb(II)，Sn(II)，Bi(III)の酸化数が変化しやすいことが，原因の1つになります。実際，VBC光触媒を用いた高効率な水分解は，当時まで達成されていませんでした。したがって，VBC光触媒を用いた高効率水分解は，実用化の観点から非常に重要であるといえます。

そこで筆者は，モデル材料としてAgTaO₃光触媒に着目しました。AgTaO₃は，紫外光照射下で水分解活性を示す光触媒として，2002年に工藤研究室から報告された材料です²⁾。この報告では，AgTaO₃の粒子表面上に，NiOを助触媒（表面反応を促進する物質）として担持（物理的に接合）することで，水分解を達成しています。筆者は，助触媒を替えることで高活性化を試みました。種々の助触媒を検討した結果，Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃³⁾を用いたときに，飛躍的に高活性化されました。また，VBC光触媒で問題になる安定性も，非常に優れていました。このRh_{0.5}Cr_{1.5}O₃担持AgTaO₃を用いた水分解に対する外部量子収率（=1光子の反応効率，apparent quantum yield：AQY）は最高で38%に達し，VBC光触媒を用いた水分解で世界最高の値になりました。また，【図2】に示すように，



【図2】 Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃ 担持 AgTaO₃ を用いた紫外光照射下における水分解の様子

紫外光照射下で生成した気体の泡を目視することができました。さらに，本光触媒は，疑似太陽光照射下においても，泡を目視できるレベルの水分解活性を示し，このときの太陽光—水素エネルギー変換効率（太陽光エネルギーを水分解に利用して水素を生成した効率，Solar to hydrogen energy conversion efficiency：STH）は0.13%となりました。このSTHも，VBC光触媒では世界最高になります。0.13%という数字だけ見ると，非常に低く感じると思います。しかし，疑似太陽光照射下で水分解する光触媒は限られており，それらの大半はSTH<0.1%であるのが現状です。また，水分解に利用可能な太陽光に含まれる光は，280~1000 nm程度（システムによっては~2000 nm）の光ですが，AgTaO₃は380 nm以下の光しか利用できません。逆説的に述べると，380 nm以下の光しか利用できないAgTaO₃でも，AQYが高くなれば，ソーラー水分解が可能になるということです。このように，AQYは，光触媒反応における非常に重要な因子です。しかしながら，AQYを明示している論文は，ごくわずかしかありません。それだけAQYの向上が難しいともいえますが，AQYを無視しては，実用化は永遠に夢物語になってしまいます。光触媒を用いたソーラー水分解の実用化には，STH=5~10%が必要とされています。このためには，より広い波長範囲の光を利用可能なVBC光触媒のAQY向上が重要になります。もし，本稿に目を通して，「光触媒」を用いた「人工光合成」による「グリーン水素」製造に興味を抱き，研究を始める際には，外部量子収率：AQYを常に頭の片隅に留めていただくと，筆者としては幸いです。

参考文献

- 1) BMWK, *The National Hydrogen Strategy* (2020)
- 2) A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12441 (2002)
- 3) K. Maeda, *et al.*, *J. Catal.*, 243, 303 (2006)