

令和元年6月14日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06862

研究課題名（和文）太陽光高効率利用のための水分解光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of water splitting photocatalysts for efficient sunlight utilization

研究代表者

高田 剛（Takata, Tsuyoshi）

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・特任教授

研究者番号：80334499

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では太陽光を高効率で利用するための水分解光触媒系の開発を行った。太陽光の有効利用のために既存の水分解光触媒の量子収率向上、および応答波長域の広い材料を用いた水分解に挑戦した。既存のワイドギャップの化合物を用いた場合、量子収率100%近くまで向上させることができた。応答波長域の広い材料を用いた水分解系では新規な材料での水分解は達成できなかった。また、実際の太陽光利用を考慮した水分解反応容器開発にも取り組んだ。容易に実用化につながるようなシンプルでコンパクトなデザインを独自に開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒自身の開発においては、バンドギャップが大きく紫外光しか利用できないが、その範囲では上限レベルまで反応効率を上げることができた。水分解反応はその素過程の中で酸素生成が4電子反応あるために困難と考えられている。そのような反応において量子収率をほぼ100%に向上させ、そのために必要な触媒の構造と機能を明らかにしたことは当該研究者間でも関心の高い結果となる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, photocatalytic water splitting system to efficiently utilize solar energy has been studied. The first approach is to enhance quantum efficiency of water splitting photocatalysts developed previously to an upper limit level. In fact, one of the wide-gap oxide photocatalyst has been upgraded to enable near 100% quantum efficiency in water splitting. Another target was to perform overall water splitting on some photocatalysts with narrow bandgap while this target was not sufficiently achieved. A photocatalytic reactor to produce solar hydrogen was newly designed. Quite novel, simple and compact structure was created, which is easily extensible to practical application.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 水分解 太陽光 水素製造 助触媒 半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーの変換・貯蔵プロセスの構築はクリーンで再生可能なエネルギーを得るための手段となる。中でも光エネルギーを用いて水を分解し、水素を製造するプロセスは、その中でも重要なプロセスである。光触媒による水の光分解は古くから検討されている課題である。光触媒を用いて水分解を行なうための方法は十分には確立されておらず、さらなる基礎研究が必要であると共に、エネルギー問題解決への急務から、太陽光をより有効に利用できる光触媒の開発が望まれている。本申請当時は、水分解可能な光触媒の多くが紫外光励起を必要とするバンドギャップの大きな化合物である。一方、500～600 nm まで利用できる可視光応答型光触媒の例は限られており、さらなる開拓が必要な領域であった。また、変換効率も全体的に低く改善が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、太陽光を高効率利用する水分解光触媒系の開発を目的として、幾つかの要素技術開発に取り組んだ。まず、一つ目は、既にある程度確立されている要素技術であるが、バンドギャップの大きい金属酸化物を用いた場合であっても、それらの反応効率をより高く、限界レベルまで向上させるための触媒設計法を確立すること。二つ目は、より長波長側の光を利用できるようにバンドギャップの小さい光触媒で水分解が可能な例を増やすこと。もう一つは、触媒自身の開発ではなく、触媒反応装置の開発である。太陽光水素製造は、太陽光のエネルギー密度が低いために、地表を広大な面積で覆う反応容器が必要となる。また、そのためには、量産に適した簡易で安価な反応器設計が必要となる。この点に関しては未開拓の領域である。太陽光エネルギーの利用に関して重要なことは、面積当たりのエネルギー変換効率だけではなく、変換するエネルギーの絶対量が重要であり、面積拡大が容易であれば、面積当たりのエネルギー変換効率を向上させることと同じ効果になる。このような視点から、新規に水分解反応装置の開発を行った。

3. 研究の方法

上述の二つ目の課題が一番困難と予想されるので、一つ目の課題を進める中で、より普遍的に水分解に適用できる高活性化の手法を先に見出し、それを応用していく。特に、助触媒は半導体の種類に直接的には影響されないの、紫外光応答型の半導体を用いて助触媒の改良手法を確立し、次の可視光応答型半導体に適応する。三つ目の反応容器開発に関する課題は、実太陽光利用を考慮し、大量生産に適した簡易で安価な水分解反応容器をデザインし、ラボスケールから実際の太陽光を使ったベンチスケールに展開できるようなスケールで水分解 水素 + 酸素生成を実証する。

4. 研究成果

一つ目の課題では、金属酸化物を用いて反応効率を限界まで高め、それに必要な触媒の構造と機能を明らかにし、触媒設計指針を得ることができた。SrTiO₃はペロブスカイト構造を有し、バンドギャップが3.2 eVで380 nmより短波長側の光を吸収する。この化合物は古くから研究されている代表的な水分解光触媒である。以前の研究から、異元素をドーピングすることにより高活性化できることが知られている。そこに水素生成促進用にRh-Cr助触媒を含侵法にて担持していた。本研究では、光電着法によりRh/Cr助触媒を担持することにより、従来よりも2倍程度の活性を引き出すことに成功した。さらにCo助触媒を酸素生成用に酸化的に光電着するとさらに2割程度活性が向上した。この触媒で外部量子効率を測定したところ、365-350 nmの波長範囲では90-96%に達した。正確な見積もりは困難であるが、照射光の1割近くは反射により吸収されずに損失する。つまり、吸収した光のほぼ100%を水分解反応に利用していることになり、内部量子効率はほぼ100%になる。これまで、このような高い量子収率で水を分解する光触媒は前例がない。

このようなことが可能な理由として、電子顕微鏡による微細構造観察から次のようなことが分かった。フラックス法により調製したSrTiO₃粒子はある特定の結晶面が露出した結晶癖のある形態を有している。水素生成用Rh/Cr助触媒と酸素生成用Co助触媒はそれぞれ異なる特定の結晶面に析出していることがわかった。これは、結晶面によって表面でのバンド順位に差があり、固体内部と各結晶表面間に電位勾配が生じる。その電位勾配により整流作用が働き、励起電子と正孔が分離して表面に到達する。さらに、それぞれの助触媒を介して次の酸化・還元反応が速やかに進行するため電荷の蓄積がなく電位勾配が維持される。これによって励起電子・正孔の再結合が抑制される。

水の光分解は可逆的かつ多電子移動過程からなるため、逆電子移動のきっかけが多く存在する。これらの点が水の光分解が困難とされる理由である。しかし、結晶癖のある粒子の異なる結晶面間での電位差を用いて電荷の移動方向を制御することにより多電子移動が順方向のみ連続して起こり、量子収率を100%近いところまで向上させることができた。このように構造的特徴から高活性化の要因を明らかにすることから、明確な触媒設計の指針を得ることができ、後の研究に役立つものと期待される。

二つ目の課題については上述のSrTiO₃と同様の結晶構造を有するペロブスカイト型酸窒化物であるBaTaO₂Nを対象として検討を進めた。この材料はバンドギャップが1.9 eV程度であり

650 nm 付近の可視光まで吸収できる。しかし、この材料を用いて水を水素と酸素に分解した例はないため本研究での対象とした。上述の SrTiO₃ と同様にフラックス法で結晶癖のある粒子の合成を行った。NaCl をフラックスとして用い、BaCO₃, Ta₂O₅, TaN, Ta₃N₅ など BaTaO₂N への出発原料として用いた。この場合、Ta₃N₅ と BaCO₃ を出発原料とした場合には、上記の SrTiO₃ と同様に立方体から少し型崩れした粒子形状となった。このように結晶癖を調節した BaTaO₂N 粒子を合成し、助触媒を担持して水分解を検討しているが、現在のところ好ましい結果は得られていない。おそらく、SrTiO₃ とはバンドギャップが異なり十分な酸化・還元力がないために助触媒の光電着が進まないからと考えられ、さらなる改良が必要となる。

水分解反応容器の開発に関しては、独自のアイデアで大面積展開に適した安価で簡易なものを設計した。二枚のプラスチック板をそれぞれ窓板と底板として用意し、そのうち底板の表面に触媒粉末を塗布する。その上にもう一枚を窓板として張り合わせる。その間の狭空間に親水性があれば、張力で水を取り込み、薄い水の膜ができる。その少量の水でも反応物量としては十分であり、生成する水素と酸素の取り出し口を設ければ水分解反応容器として十分に機能するというものである。また、水の層の厚みが極めて小さいことは、生成した気体が容器内に溜まることなく排出されるために、爆鳴気状態にある水素と酸素の混合気体を取り扱うには好都合となることも大きなメリットの一つである。このようにきわめてコンパクトでスマート化できる斬新な発想であり、これを具現化するために下記のような実証試験を行った。

Rh, Cr, Co 三成分を担持した Al ドープ SrTiO₃ をモデル光触媒として利用し、受光面積 5x5 cm² ~ 1x1 m² の範囲で反応容器を、アクリル製の底板上面に塗布し、その上にアクリル板を張り合わせ、周囲を固定し封じた。窓板に一か所穴を空け、気体の取り出し口とした。5x5 cm² の範囲では、リークもなくスムーズに生成気体を取り出すことができた。しかし、受光面積が拡大すると生成気体が内部に蓄積され、容器の膨張が起こった。これは、面積拡大に伴い板の厚みが相対的に薄くなり、気体放出にかかる内部抵抗によって気体蓄積と膨張が起こることが分かった。この点は性質上完全に解決できるものではなく、板の強度を上げるために厚みを増すか、なんらかの補強部品を加える必要がある。この点を踏まえて価格を考慮することにより最終的な仕様が決まることになる。研究期間内では屋外で 50x50 cm² のリアクターを用いて実太陽光での水分解を行った。定常的な気体生成を確認し、その速度から太陽光エネルギー変換効率は 0.6% となった。このような研究は前例がなく、本研究で考案した反応容器設計が最終系にほぼ近いものになると予想される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, M. Yoshida, T. Higashi, M. Katayama, T. Takata, T. Minegishi, H. Nishiyama, T. Yamada, Y. Sakata, K. Asakura, K. Domen “An Al-doped SrTiO₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination”
Chem. Sci., 10, 3196-3201 (2019), peer reviewed
DOI: 10.1039/C8SC05757E

S. Chen, G. Ma, Q. Wang, S. Sun, T. Hisatomi, T. Higashi, Z. Wang, M. Nakabayashi, N. Shibata, Z. Pan, T. Hayashi, T. Minegishi, T. Takata, K. Domen “Metal selenide photocatalysts for visible-light-driven Z-scheme pure water splitting”
J. Mater. Chem. A, 7, 7415-7422, (2019), peer reviewed
<https://doi.org/10.1039/C9TA00768G>

T. Takata, K. Domen “Particulate photocatalysts for water splitting: Recent advances and future prospects”
ACS Energy Lett., 4, 542-549 (2019), peer reviewed
DOI: 10.1021/acsenerylett.8b02209

Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara K. Domen “Overall water splitting by Ta₃N₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO₃ particles”
Nature Catalysis, 1, 756-763 (2018), peer reviewed
<https://doi.org/10.1038/s41929-018-0134-1>

Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen “A particulate photocatalyst water-splitting panel for large-scale solar hydrogen generation”
Joule, 2, 509-520, (2018), peer reviewed

<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>

T. H. Chiang, H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, T. Takata, M. Katayama, T. Minegishi, K. Domen “Efficient photocatalytic water splitting using Al-Doped SrTiO₃ coloaded with molybdenum oxide and rhodium-chromium oxide”
ACS Catal., *8*, 2782-2788, (2018), peer reviewed
DOI: 10.1021/acscatal.7b04264

T. Higashi, H. Kaneko, T. Minegishi, H. Kobayashi, M. Zhong, Y. Kuang, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Takata, H. Nishiyama, T. Yamada, K. Domen “Overall water splitting by photoelectrochemical cells consisting of (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} photocathodes and BiVO₄ photoanodes”
Chem. Commun., *53*, 11674-11677, (2017), peer reviewed
DOI: 10.1039/C7CC06637F

S. Chen, T. Takata, K. Domen “Particulate photocatalysts for overall water splitting”
Nature Reviews Materials, *2*, 17050, (2017), peer reviewed
DOI:10.1038/natrevmats.2017.50

T. Takata, K. Domen “Development of non-oxide semiconductors as light harvesting materials in photocatalytic and photoelectrochemical water splitting”
Dalton Trans., *46*, 10529-10544, (2017), peer reviewed
DOI: 10.1039/C7DT00867H

[学会発表](計 5件)

高田 剛、姜 君哲、酒多 喜久、堂免 一成、
“限界量子収率での水分解実証例”
日本化学会 第99春季年会 2019年

高田 剛、堂免 一成、
“大面積展開を指向したソーラー水分解光触媒システムの開発”
第48回石油・石油化学討論会 2018年

高田 剛、久富 隆史、片山 正士、西山 洋、秋山 誠治、堂免 一成、
“ソーラー水分解光触媒パネルのコンパクトデザイン”
第122回触媒討論会 2018年

高田 剛、後藤 陽介、久富 隆史、片山 正士、西山 洋、秋山 誠治、井上 泰宣、堂免 一成、
“大規模展開を指向したソーラー水分解光触媒パネルの作製”
第120回触媒討論会 2017年

Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen,
“Photocatalytic water splitting on (oxy)nitride semiconductors”
12th International Congress on Nitride Semiconductors,
Strasbourg Convention Center, Strasbourg, France, July 25 2017