天然光合成を模倣した可視光駆動型光触媒水分解系の創製

京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 阿部 竜

1 はじめに

太陽光エネルギーを利用して水から直接水素を製造する手法の1つとして、半導体光触 媒を用いる水分解が期待を集め、盛んに研究されている。コスト競争力のある水素製造法 とするためには、最低でも5%程度の「太陽光エネルギー変換効率」を実現する必要があり、 そのためには太陽光スペクトルのおよそ半分を占める「可視光」の効率的な利用が必須と なる。本講演では、可視光を有効に利用できる水分解系として我々が世界に先駆けて実証 した「Zスキーム型水分解システム」の概要とともに、無機系半導体のバンドエンジニアリ ングに基づく可視光応答型光触媒の開発、有機色素増感系の適用、さらに共有結合性有機 構造体や二次元金属有機構造体を水分解反応に応用する試みなどについても紹介したい。

2 光触媒水分解における可視光利用の必然性と難しさ

我が国の水素基本戦略では、現状約 100 円/Nm³の水素価格を、2030 年台に 30 円/Nm³まで低減させることが掲げられ、米国エネルギー省 (DOE) も同等の目標値を設定している。 DOE の研究¹では、半導体微粒子系はその構成のシンプルさなどから、大幅な低コスト化が可能で、もし 5%を超える太陽光エネルギー変換効率が実現できれば、上記目標が十分に達成できると試算されている。ここでの変換効率は、太陽光エネルギー(約 100 mW/cm²)のうち、水素のエネルギー(H₂O \rightarrow H₂ + 1/2O₂, ΔG^{0} = 237 kJ/mol) へと変換された割合を表す。

ある光触媒が紫外光領域の 400 nm までの全光子を吸収し、100%の量子収率(吸収された 光子のうち反応に寄与した光子の割合)で水を分解したとしても、その変換効率は 2%程度 にとどまる。しかし可視光領域の 600 nm まで吸収を拡大できると、太陽光スペクトル中の 光子数の大幅な増加により、最大変換効率は16%まで向上する。仮に平均の量子収率を 30% としても約 5%の変換効率が期待できる。しかし、長年にわたり光触媒を用いる可視光水分 解は実証されていなかった。波長 600 nm の光子は約 2.0 eV のエネルギーを有し、水分解 の理論電圧(1.23 eV)とこれに加える過電圧を考慮しても十分な値と思えるが、なぜか?



図1 半導体のバンドレベルと水分解反応との関係

図2 Z スキーム型水分解系の例

半導体にバンドギャップ(band gap: BG)以上のエネルギーを有する光子が吸収されると、 価電子帯(valence band: VB)の電子が伝導帯(conduction band: CB)へと励起され、励起電子 (e)を生じる。一方で VB には正孔(h⁺)が生じ、これらがそれぞれが水を還元および酸化す ることで水素(H₂)と酸素(O₂)が生成する。単一の半導体を用いて水を分解するためは「CB 下端が水の還元電位(0 V vs. SHE)よりも負」かつ「VB 上端が水の酸化電位(+1.23 V vs. SHE) よりも正」であることが熱力学的な必要条件となる。さらに、光照射下において半導体自 身が還元もしくは酸化されることなく、安定に機能し続けなくてはならない。酸化チタン (TiO₂)などの酸化物半導体の多くは安定性に優れるが、一部例外を除き O²⁻アニオンの O-2p 軌道によって VB が構成され、VB 上端レベルは H₂発生電位に対して 3V ほど正の値と なる。ここで、紫外光と可視光の境となる 400 nm の光子のエネルギーは約 3 eV である。 ゆえに、H₂発生可能な CB 下端を持つものは、必然的に BG が 3 eV 以上で紫外光しか吸収 できない(図 1-a)。そして BG が 3 eV より小さく、可視光を吸収できる金属酸化物の CB 下端は必然的に水の還元電位より正となり、これらは H₂生成能を持たない(図 1-b)。

一方で、窒化物や硫化物などの非酸化物系半導体では、O-2p より高エネルギーの N-2p や S-3p が VB 形成に寄与することで、酸化物に比べて負の VB 上端レベルを有する。ゆえ に、可視光吸収と H₂生成可能な CB 下端を併せ持つものも多く存在する。しかし、生成し た正孔が自身を酸化して溶解または失活させる「自己酸化」が、水の酸化より優先的に進 行するため、安定な O₂生成が困難であった(図1-c)。このように「可視光吸収能」、「水の 還元および酸化の両方が可能なバンドレベル」、「高い安定性」の3条件を満たす材料が少 なくとも天然には存在せず、可視光水分解の実現を長年にわたり困難なものとしてきた。

3 可視光水分解を可能にする二段階励起(Zスキーム)型水分解システム

講演者は上記の課題を解決すべく、植物の光合成を模倣した二段階光励起(Z-スキーム) 型の水分解系を開発し、2001年に光触媒を用いた可視光水分解を世界で初めて実証した²。 図2に示すように、Zスキーム型水分解系では、H2生成とO2生成にそれぞれ異なる光触媒 が用いられ、レドックス(Ox/Red)を介した両者間の電子移動が起こり反応が進行する。本 系では上述の制約が大幅に緩和され、様々な可視光応答型材料が利用可能となる。例えば 酸化タングステン(WO3)などの可視光応答型酸化物はH2生成能は有さないが、水よりも還 元されやすい酸化体(Ox)を励起電子で還元し、この際に正孔で水を酸化できれば O2 生成 用光触媒として用いることができる。逆に、定常的な水の酸化が困難な非酸化物系半導体 では、水より酸化されやすい還元体(Red)を正孔で酸化しながら励起電子で水を還元でき たならば、H2生成用光触媒として用いることができる。我々は、Cr イオンをドープしたチ タン酸ストロンチウム(SrTiO3:Cr)をH2生成用光触媒、WO3をO2生成用光触媒、そしてヨ ウ素酸イオン/ヨウ化物イオン(IO3-/I-)をレドックス対とするZスキーム系を構築し、可視 光照射下における H2 と O2 の同時かつ量論的生成を世界で初めて実証した。その後、金属 酸化物のみならず、酸素以外のアニオンを含む可視光吸収型半導体、例えば(酸)窒化物、 硫化物、酸ハロゲン化物などを適用し、700 nm 程度までの長波長利用を実証するなど、Z スキーム機構の有用性を世に示してきた³。

図3には、Z スキーム型水分解系における、電子伝達そして表面での化学反応の概略を

-2-

示している。H₂生成用光触媒上で「水の還元によるH₂生成(実線 a)」と「還元体(Red)の 酸化による酸化体(Ox)の生成(実線 b)」が進行し、一方のO₂生成用光触媒上では「Oxの 還元による Red の生成(実線 c)」と「水の酸化によるO₂の生成(実線 d)」が起こり、こ れら実線で示した4つの「正反応」が全て起こることで水が分解される。一方で「破線の 矢印」で示した「逆反応」が進行すると、励起電子(e⁻)と正孔(h⁺)は水分解に寄与せず に消費され、変換効率の低下を招く。H₂生成系では「水の還元」よりも「Oxの還元(破線 e)」がポテンシャル差が大きく熱力学的に有利であり、実際に反応溶液中のOx 濃度が増加 すると、ほとんどの場合 Ox の還元が優先的に進行して H₂生成が停止する。一方のO₂生 成用系では、「水の酸化」よりも「Red の酸化(破線 f)」が起こりやすく、O₂生成が容易に 停止する。これら逆反応こそが、Z スキーム型水分解の実証を長年にわたり困難にしてき た主たる原因である。



図3 Z スキーム型水分解系における電子伝達と表面反応

図4 各光触媒を用いた NaIO₃ 水溶 液(0.1 M, 250 mL)からの O₂ 生成

講演者は WO₃粒子を光触媒、ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)を電子受容体(すなわち Ox)とし て用いると、正反応である水の酸化が選択的に進行することを見出し、この特異な反応を ベースに Z スキーム型水分解系を実証するに至った。図4には、還元サイトとして PtO_x微 粒子を担持させた WO₃粒子(PtO_x/WO₃)を用い、IO₃⁻の存在下で可視光照射を行った際の O₂生成の経時変化を示す。また inset には同様の反応を PtO_x/BiVO₄ を用いて行った結果を 示す。WO₃と BiVO₄の伝導帯下端準位はいずれも水の還元電位より正であるため、励起電 子は IO₃⁻の還元(式 1)しか起こし得ない。一方、正孔は正反応である水の酸化(式 2)、 もしくは逆反応である I-の再酸化(式 3)のどちらかに消費されることになる。

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$$
 (1)

$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$$
 (2)

$$I^{-} + 3H_2O + 6h^+ \rightarrow IO_3^{-} + 6H^+$$
 (3)

inset に示した PtO_x/BiVO₄ では反応開始時には O₂ 生成が見られるが、徐々に生成速度が 低下し、およそ 20 μ mol 生成して停止する。また水溶液中に I-(10 mM)を共存させて反応 を開始すると、全く O₂が生成しないことから、式 3 の逆反応が優先的に進行していること が分かる。当時探索した光触媒のほとんどが同様の傾向を示した。しかし興味深いことに、 PtO_x/WO₃ 上では O₂ 生成がほぼ一定の速度で進行し、溶液中に投入した IO₃-の量から推定 される量論量の O₂(375 µmol)が生成した時点で停止した。さらに I-の共存下で反応を開始した場合でも、非存在下での場合と比べて速度が多少低下するが、ほぼ一定の速度で O₂ 生成が進行して量論量で停止した。つまり、ある程度の濃度の Fが存在していても、PtO_x/WO₃上では熱力学的に不利な O₂ 生成(正反応)が優先的に進行する。図5に見られるように、水溶液中で IO₃-は WO₃ 粒子表面に容易に吸着するが、一方で F はほとんど吸着しない。このため WO₃粒子表面に吸着した IO₃-は励起電子と効率良く反応して I-へと還元されるが、F は水溶液中へと脱離するため、WO₃上の正孔は Fではなく表面に吸着した水分子を酸化して O₂を生成できると考えられる。ところが BiVO₄ 粒子表面には IO₃-だけでなく F も吸着するため、F がある濃度以上となった場合には正孔の全てが F の酸化に消費されてしまい、O₂生成が進行しないと結論できる。



図5 水溶液中における各粒子上への IO3-および I の吸着

図6 Pt/TaON と PtO_x/WO₃の組合せ による Z スキーム型可視光水分解

Z スキーム型水分解の1 例として、Pt 助触媒を担持した Ta 酸窒化物(Pt/TaON)を H₂生成用、PtO_x/WO₃を O₂生成用光触媒として用いた反応結果を図6に示す。なお、Pt/TaON の みを NaI 水溶液中に懸濁させて可視光照射を行うと、気相には H₂が、水溶液中には IO₃-が 生成(下記(式4)と(式3))するが、IO₃-の濃度が上昇すると IO₃-の再還元が優先的に進行して H₂生成は数時間で停止する。

 $2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{H}_{2} \tag{4}$

しかし PtO_x/WO₃ を共に懸濁させて可視光照射を行うと、IO₃-が PtO_x/WO₃ 上において速 やかに I-へ還元されると同時に水の酸化による O₂生成が起こり、結果として H₂と O₂ が定 常的に量論比で生成する。PtO_x/WO₃上で IO₃-が速やかに還元されることでその濃度が低く 保たれ、結果的に Pt/TaON 上でも水の還元による H₂生成が定常的に進行する。なお, TaON のような(酸)窒化物系光触媒では、式 5 に示すような窒素アニオンの酸化による自己酸 化失活が併発しやすい。

 $2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2 \tag{5}$

しかし図5に見られるように TaON 表面には I の吸着が起こることから、I が正孔との 反応で効率良く消費され、上記の自己酸化失活が効果的に抑制されることで安定な H₂生成 系として機能したと言える。

このような Z スキーム型水分解系に適用される各種光触媒やレドックスの開発状況については、最近の我々の総説 4 をご参照頂きたい。

-4—

4 新規可視光応答型酸ハロゲン化物系光触媒

さらに我々は最近、Sillen-Aurivillius 構造を有する層状オキシハライド群(例えば Bi₄NbO₈Cl, 図7)が、可視光水分解に適切なバンドレベルと「本質的な安定性」を兼ね備え た、極めて有望な水分解用光触媒材料であることを見出した⁵。これらの VB 上端は酸化物 と同様に O-2p 軌道から構成されるが、アニオン間の強い反発による O-2p 軌道のエネルギ ー上昇⁶、さらに Revised lone pair モデルに基づく O-2p と Bi-6s および Bi-6p との混成⁷に より、そのレベルが通常の酸化物のそれに比べて顕著に上昇(+0.22 V vs. SHE)する。この 特異なバンド構造(図8)ゆえに可視光照射下で安定に水を酸化することが可能となり、ま た H₂生成ポテンシャルも兼ね備える。この知見を、多層ペロブスカイト層を有する酸ハロ ゲン化物⁸、ペロブスカイト層を持たない化合物系⁹等へと拡大し、バンドレベルのみなら ず光キャリアダイナミクスの制御¹⁰に基づいた高性能化を現在進めている。



5 有機色素増感半導体をH2生成用光触媒とするZスキーム型可視光水分解

上述した Z-スキーム型水分解系では、有機色素を半導体の表面に吸着させた色素増感型 光触媒も H₂生成に利用できる可能性が生まれる(図5)。しかし一般的な有機色素では、光 励起と続く半導体への電子注入により生成する1電子酸化体(ラジカル種)が不安定であり、 水溶液中では速やかに分解することが知られていた。我々は、クマリンやカルバゾール系 色素分子の光吸収部位と電子注入部位の間にオリゴチオフェンを導入することによって、 水溶液中における色素分子の安定化が可能であることを見出し、これらを H₂生成用光触媒 として用いることで、Z スキーム型の色素増感可視光水分解を世界で初めて実証した¹¹。



-5-

図10には一例として、三種類のクマリン系色素をそれぞれ多孔質 TiO2 電極に吸着させ、 アセトニトリル(AN)または水溶媒中において CV 測定を行った結果を示す。チオフェン環 を有さない色素(NKX-2211)では、AN 中でも還元ピークが酸化ピークよりも明らかに小さ く、不可逆に酸化分解していることが示唆される。一方で、チオフェン環を2個導入した 色素(NKX-2677)では、水溶媒中においても可逆的な酸化・還元挙動が観察され、その酸化 状態が水溶液中においても十分な寿命を持つことが明らかである。チオフェン環を3個と した場合には、さらに安定性が向上し、同様の安定化効果はカルバゾール系色素でも見ら れた。

これらの色素分子を層状ニオブ酸の表面に吸着させ、電子供与体として Fを含む水溶液 からの H₂ 生成反応を検討したところ、2個以上のチオフェン環を有する色素においての み、定常的な H₂生成と量論量の I₃-の生成が進行した。さらに WO₃ と共に懸濁させて可視 光照射を行うと、H₂ と O₂ が量論的かつ定常的に生成した。これら色素の過渡吸収スペク トルから、1電子酸化状態において正電荷がオリゴチオフェン部位に局在化していること が強く示唆されている。安定なオリゴチオフェン部位に局在化した正電荷が水溶液中でも 長寿命を持つことで、水溶液中の Fから電子注入を受けて再生出来ると考えられる。一方 で、オリゴチオフェンを持たない色素では、正電荷が色素分子の光吸収部位に局在し、こ こに水分子が攻撃して π 共役系が切断されることで、色素の分解・失活が起こると考えら れる。有機色素分子は、構造設計による HOMO-LUMO チューニングや機能性付与が容易 であり、無機半導体とは比べものにならないほどの多様性を有する。

<u>6 可視光 H2生成光触媒としての共有結合性有機構造体とその構造最適化</u>

共有結合性有機構造体(Covalent organic frameworks: COFs)は、軽元素の共有結合によっ て構成された二次元または三次元の周期性をもつ結晶性の有機多孔質材料である。有機分 子の組み合わせによって細孔径などの構造制御のみならず、光吸収特性や電子伝導性など の各種物性制御が可能であることから、光触媒材料としても近年盛んに研究されている。 我々は COF の H₂ 生成用光触媒としての応用を目的とし、京都大学大学院工学研究科の関 修平教授との共同研究により、図 11 に示すような各 COF 試料を合成し、それらの各種物 性と構造の相関、さらには可視光 H₂ 生成活性を支配する物性を特定すべく検討を行った。



図 11 可視光 H2 生成用 COF の各有機部位の構造および合成条件

各試料の多孔性(比表面積)、結晶性、スタッキング、光吸収特性、バンドレベル、電子伝 導性、などの物性と、トリエタノールアミンを犠牲還元剤として用いる水からの可視光 H2 生成(H2 生成助触媒として Pt ナノ粒子を担持)の相関を検討した結果、これらの物性が複 合的に影響を及ぼすが、後者3つ(光吸収特性、バンドレベル、電子伝導性)が支配的であ ることが明らかとなり、高活性 COF 光触媒の設計指針の一部を描き出すことが出来た¹²。 しかし現状では犠牲還元剤を用いるH2 生成にとどまっており、Z スキーム系の構築に不可 欠なレドックス対の存在下における H2 生成には至っていない。COF ならではの設計自由 度を活かし、酸化還元サイトの付与などを通して、その実証を目指しているところである。

7 金属有機構造体を H₂発生助触媒とする光触媒水分解

水分解活性向上の戦略として、金属や金属酸化物からなる助触媒の担持が広く行われて きた。例えば H₂発生(HER)助触媒としては、水の還元に対する過電圧が低い白金(Pt)など が広く用いられてきた。しかし、Pt は HER のみならず、H₂ と O₂からの触媒的な水生成、 および O₂の還元反応といった「逆反応」も促進してしまう。その他の金属や金属酸化物系 助触媒も開発されてきたが、これらの物性は基本的に金属種に依存し、その反応性などを 精密かつ任意に制御することは容易ではない。一方、金属錯体は比較的容易に物性を制御 できるが、半導体光触媒上で酸化分解されるなどの安定性における課題を有していた。そ こで坂本良太准教授(現東北大教授)と共同で、物性制御が容易かつ比較的高い安定性を 有する金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)の適用を検討し、二次元 MOF であ

る nickelladithiolene (NiBHT, 図12a) が水の完全分解用 の HER 触媒として機能することを初めて見出した¹³。 界面合成法(図12b) により合成した NiBHT を、Al ド ープ型 SrTiO₃ と複合化することで水分解活性が顕著 かつ安定的に向上すること、さらには各逆反応に対し ては不活性であることを明らかとした。



図 12 NiBHT の構造と界面合成法

(1) T. S. Jaramillo et al., Energy Environ. Sci. 2013, 6, 1983.

参考文献

- (2) K. Sayama, R. Abe et al., Chem. Commun., 2001, 2001, 2416.
- (3) R. Abe, J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews, 2010, 11, 179.
- (4) R. Abe, J. Tang et al., Chem. Rev. 2018, 118, 5201.
- (5) H. Kageyama, R. Abe et al., J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2082.
- (6) D. Kato, R. Abe, H. Kageyama et al., J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 18725.
- (7) H. Kunioku, H. Kageyama, R. Abe et al., J. Mater. Chem. A 2018, 6, 3100.
- (8) K. Ogawa, H. Kageyama, R. Abe et al., J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 8446.
- (9) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe et al., J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 2491.
- (10) K. Ogawa, H. Kageyama, R. Abe et al., Chem. Sci. 2022, 13, 3118.
- (11) R. Abe, B. Ohtani et al., J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16872.
- (12) S. Ghosh, R. Abe, S. Seki et al., J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 9752.
- (13) J. Guan, R. Abe, R. Sakamoto et al. ACS Catal. 2022, 12, 3881.

-7-