

水分解および二酸化炭素還元のための人工光合成型半導体光触媒の開発

Development of Semiconductor Photocatalysts for Water Splitting and CO₂ Reduction of Artificial Photosynthesis



地球規模での資源・エネルギー・環境問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現を達成するためには、グリーン水素製造法およびCO₂の資源化技術(CCU)の確立が不可欠である。その理想的な将来技術として、粉末光触媒を用いた水分解やCO₂還元が注目されている。粉末光触媒を用いた低コストなグリーン水素製造が実用化されれば、学術的・社会的インパクトは計りしれないものとなる。しかし、1990年代までにおいては、光触媒材料は限られたものしかなく、効率も低いものであった。このような背景の中、工藤昭彦氏は、独自の光触媒設計指針に基づき数多くの水分解系光触媒を開発してきた。さらに、独自に開発した光触媒と助触媒を用いて、水を電子源としたCO₂の高選択的還元反応を世界に先駆けて達成した。以下に、同氏の主な研究成果を紹介する。

1. 高い量子収率を示す金属酸化物光触媒の開発

水分解に対して57%の量子収率を示すタンタル酸ナトリウム光触媒(NiO/NaTaO₃:La)を開発した。この光触媒は、基板に塗ってある光触媒の粉を水に浸けて光を当てただけで、水分解(H₂O→H₂+1/2O₂)により生成する水素と酸素の泡が目視できるほどの高活性を示す。当時、粉末光触媒では高効率な水分解は不可能であるという見方に対して、この光触媒は、簡便なシステムとして「光触媒の粉と水」だけでも高効率な水分解が可能であることを実証した。

2. 独自の設計指針による可視光応答性金属酸化物および硫化物光触媒の開発

太陽光の有効利用の観点から、可視光応答性光触媒の開発は重要な課題となっている。同氏は、遷移金属ドーピング、価電子帯制御および固溶体形成といった独自のバンドエンジニアリング・クリスタルエンジニアリングを駆使して、多様な可視光応答性金属酸化物・硫化物光触媒を開発してきた。

TiO₂やSrTiO₃などの紫外光応答性光触媒に、Rh, Ir, Ru, Cr, NiとTa⁵⁺やSb⁵⁺などを共ドーピングすることにより、水素生成や酸素生成に活性を示す数多くの可視光応答性光触媒の開発に成功した。遷移金属ドーピングによる可視光応答化は望ましくないというそれまでの常識に対して、適当なホストとドーパント・共ドーパントを選択すれば、可視光応答性を発現できることを実証した。

価電子帯制御では、Bi(III), Sn(II), Ag(I), Cu(I)が効果的な光触媒構成元素であることを見いだした。その代表例として、2.4 eVのバンドギャップを持つBiVO₄光触媒があげられる。Bi6s軌道がこの材料の価電子帯上端に寄与し、価電子帯を押し上げてバンドギャップを狭くしているのが特徴である。このBiVO₄光触媒は、常温常圧付近でのソフト溶液プロセスにより簡便に合成できる。この光触媒は、水の酸化による酸素生成のための粉末光触媒および光アノード材料として、世界中で研究の対象となっている。

3. 単一粒子型およびZスキーム型可視光水分解光触媒系の開発

独自のドーピング手法により開発された可視光応答性光触媒に対して、ドーピング量、合成法、助触媒などを検討することにより、可視光水分解に活性を示すSrTiO₃:Rh,Sb, SrTiO₃:Ir,Sb,Al, SrTiO₃:Ru,Sb,Al, SrTiO₃:Cr,Alなどの単一粒子型金属酸化物光触媒の開発に成功した。この中でも、SrTiO₃:Ir,Sb,AlやSrTiO₃:Ru,Sb,Al光触媒は、600 nm以上の可視光に応答し水を分解することができる。これらの光触媒は化学的に安定な金属酸化物という点が特徴であり、可視光応答性単一粒子型水分解光触媒としては世界最高レベルの性能を示す。

Zスキーム型可視光水分解光触媒として、SrTiO₃:Rh, BiVO₄および種々の電子伝達剤を組み合わせた多様な光触媒系を開発してきた。また、電子伝達剤を用いない接触型やコンポジット型Zスキーム系も見いだしてきた。ここで得られた知見は、ほかの研究者によるZスキーム型水分解光触媒系の開発に幅広く貢献している。

4. 水を電子源とした二酸化炭素還元至高活性な光触媒の開発

光触媒を用いたCO₂還元において、人工光合成の観点から水を電子源とし、酸素を生成することは極めて重要な課題である。同氏が開発したアルカリ土類をドーピングしたNaTaO₃やBaLa₄Ti₄O₁₅光触媒にAg助触媒を担持することにより、CO₂還元による一酸化炭素生成が高効率に進行することを見いだした。水とCO₂のみから、水溶液中の反応であるにもかかわらず、水素生成よりも一酸化炭素生成が90%以上の選択性で進行したことは特筆すべきことである。これは、水溶液中で、水を電子源として酸素生成を伴いながら高選択的にCO₂を還元した初めての光触媒系である。さらに、Agの代わりにRh-RuやPd-Ni複合助触媒を用いると、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素も生成することを明らかにした。一方、Zスキーム型光触媒系として、二酸化炭素還元光触媒として(CuGa)_{0.5}ZnS₂, 酸素生成光触媒としてBiVO₄, 電子伝達剤として還元型酸化グラフェン(RGO)を用いることにより、光触媒を懸濁させた水溶液中において水を電子源としたCO₂還元が可視光照射下で進行することを見いだした。

以上のように、工藤氏の研究は、独自の光触媒設計指針に基づき数多くの光触媒ライブラリーを構築してきた。そして、可視光水分解に活性を示す多様な単一粒子型およびZスキーム型光触媒系を開発してきた。さらに、水を電子源とした光触媒的CO₂還元において、AgやRh-Ru, Pd-Niなどの新規助触媒や可視光応答性Zスキーム型光触媒を開発してきた。これらの成果は、光化学、触媒化学、材料化学などが関わる人工光合成光触媒の研究分野において、世界的に大きな波及効果をもたらしてきた。一方で、光触媒を使った水分解の展示や記事を通して、化学の啓発活動にも貢献してきた。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。