



# 複合粒子型光触媒パネルによる ソーラー水素製造

TOTO 株式会社 総合研究所  
徳留弘優, 奥中さゆり

## 1. はじめに

光触媒は、1972年にルチル型酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 電極における水の紫外光分解、いわゆる「本多-藤嶋効果」が報告されたことを契機として、特に環境浄化およびエネルギー変換分野において精力的に研究されてきた<sup>1)</sup>。環境浄化分野では、酸化チタンの有する紫外光照射下での高い有機物酸化分解活性を活かした、脱臭機や空気清浄機がすでに実用化されている。また1997年に、酸化チタン薄膜への紫外光照射により、その表面が高度に親水化することが、東京大学とTOTOのグループから報告された<sup>2)</sup>。この光誘起超親水性の発見により、表面に付着した汚染物を雨水等により洗い流して浄化するという「セルフクリーニング」という新たな防汚コンセプトが生まれた。そして、今日までにタイル及びガラス等の外装用部材や塗料等の多くの光触媒製品が実用化されている。一方、エネルギー変換分野においては、1980年代までに、アナターゼ型酸化チタン<sup>3)</sup>およびチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )<sup>4)</sup>粒子において、紫外光照射による水素および酸素生成が確認された。しかし、これらの材料は、太陽光に数%程度しか含まれない波長400nm以下の紫外光しか吸収しない。そのため、エネルギーとしての水素の製造には高い変換効率が要求されることから、太陽光の多くを占める可視光に応答可能な光触媒の開発が長年の課題であった。そして、日本の研究者が中心となって精力的な材料探索を行った結果、2000年以降、水を分解可能な可視光応答型光触媒が次々に開発された。これにより、水を原料とする再生可能エネルギー製造技術=人工光合成技術として、改めて光触媒による太陽光を利用した水素製造(ソーラー水素製造)が注目を集めている状況である。

本稿では、これまでに提案されている可視光応答型光触媒を用いた水分解の反応システムを紹介するとともに、ソーラー水素製造の実用化に向けた基礎的な取組みとして、筆者らが開発したスクリーン印刷法を利用して作製可能な光触媒固定デバイスに関して解説する。

## 2. 光触媒による水分解反応システム

### 2-1 可視光応答型光触媒の種類

可視光応答性の水分解光触媒としては、堂免らが見出した  $\text{GaN-ZnO}^{5)}$ 、 $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}^{6)}$ 等の金属(酸)窒化物系、工藤らが見出した  $\text{Rh,Sb}$ 共ドーピング  $\text{SrTiO}_3^{7)}$ 等が報告されている。従来の紫外応答型光触媒に対する可視光応答型光触媒の設計コンセプトの違いを次に説明する。例えば、紫外応答型光触媒である  $\text{SrTiO}_3$ は、チタンの3d軌道で主に構成される伝導帯の下端がプロトンの還元電位よりも卑な電位に位置し、さらに酸素の2p軌道で構成される価電子帯の上端は水の酸化電位よりも貴な位置にある。よって、これらの材料のバンドギャップエネルギー( $\sim 3.2\text{eV}$ )以上の紫外光を照射することで、光励起電子および正孔により水の分解が可能になる。一方、可視光応答型光触媒では、特に価電子帯位置の設計が重要となる。つまり、酸素2p軌道に構成金属あるいはアニオン(窒素)由来の軌道を混成させることで価電子帯上端を引き上げることで、バンドギャップを狭窄させることにより可視光で励起できることが特徴である(図1(a))。一方、このバンド構造の制約条件を満たさない