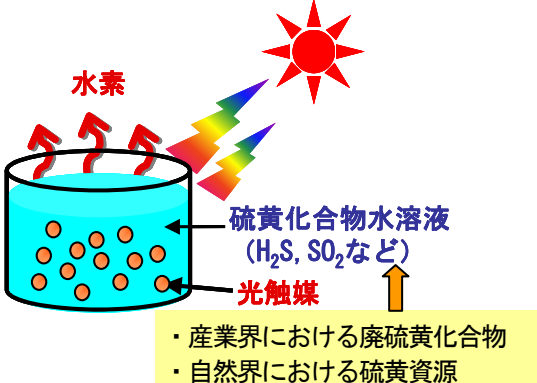


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	2. 光化学の応用展開
中項目	2-1. 光触媒
小項目	2-1-2. 光水素製造

概要（200字以内）

可視光応答性金属硫化物光触媒は、自然界に存在する硫黄資源や廃硫黄化合物と再生可能なエネルギーである太陽光を利用して、水溶液から水素を製造することができる。現時点では、 $\text{ZnS-AgInS}_2\text{-CuInS}_2$  固溶体光触媒が高い活性を示す。10年後には、水素製造能力が  $40\text{L/h}\cdot\text{m}^2$  が金属硫化物光触媒を開発することが望まれる。これと同時に、光触媒水素製造システムのプラントを稼働させることが期待される。



光触媒を用いた硫黄化合物水溶液からのソーラー水素製造

現状と最前線

光触媒を用いた水の完全分解反応は、化石燃料に依存せず、太陽光を利用して水素を製造するクリーンな技術として注目を集めている。そのための可視光応答性光触媒として、ドーピング光触媒や金属硫化物光触媒が開発されている。

いくつかの金属硫化物光触媒は、犠牲試薬として硫化物イオンや亜硫酸イオンなどの還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に、可視光照射下でも高い活性を示す。この犠牲試薬を用いた反応は、水の完全分解反応(光エネルギー変換反応)ではない。しかし、石油精製工業や鉱業などにおいて大量に副生される廃硫黄化合物を還元剤として有効利用できれば、水素製造用の光触媒として、その機能を発揮することができる(図1)。すなわち、廃硫黄化合物と再生可能なエネルギーである太陽光を利用して、光触媒反応により水を還元して水素を回収する、クリーンな技術としての応用に期待が持たれる。また、自然界にも亜硫酸ガスなどの硫黄を含むガスは大量に存在し、それらを利用することも可能であろう。この技術は、脱化石燃料、 $\text{CO}_2$  排出なし、常温プロセスという観点から、画期的な水素製造プロセスになり可能性がある。古くから研究されている水素生成金属硫化物光触媒として、 $\text{CdS}$ と $\text{ZnS}$ がある。 $\text{CdS}$ は可視光照射下で高い活性を示すが、毒性に問題がある。 $\text{ZnS}$ も高い活性を示すが、バンドギャップが広いため、紫外光しか使えない。これに対して、最近数多くの可視光応答性金属硫化物光触媒が開発された。 $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ をドーピングした $\text{ZnS}$ 光触媒は、可視光照射下で水素生成活性を示す。

また、AgGaS<sub>2</sub>(BG:2.6eV) および CuGaS<sub>2</sub>(BG:2.3eV) も高い活性を示す。さらに、ZnS-AgInS<sub>2</sub>-CuInS<sub>2</sub> 固溶体光触媒は、約 700nm までの幅広い可視光を利用でき、疑似太陽光 (AM-1.5) 照射下で 8L/h・m<sup>2</sup>の活性を示す。活性は数十時間安定である。さらに、全可視光を吸収し近赤外の光を使えるブラックフォトキャタリストも開発されている。

可視光応答性光触媒を開発するために、遷移金属ドーピングがしばしば行われる。この手法により、アルコールなどの還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に活性な可視光応答性金属硫化物光触媒が開発されている。Rh ドーピング, Cr と Sb, Ta 共ドーピング SrTiO<sub>3</sub>が比較的高い活性を示す。これは、将来常温常圧下でのバイオマスからの水素製造などに用いることができると期待される。

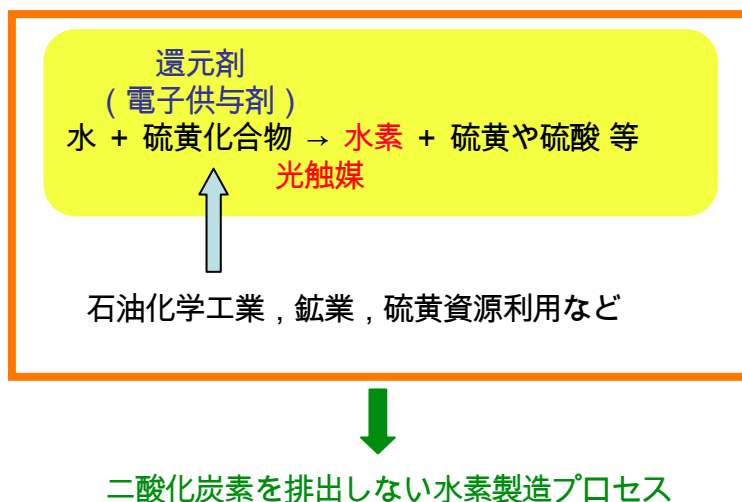


図 1 光触媒による廃硫黄化合物と太陽光を利用した水素製造

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

光触媒材料の高効率化、利用波長範囲の拡大、コスト面を考慮した多様な光触媒材料の開発  
水素製造能力：20L/h・m<sup>2</sup>，安定性：6ヶ月以上，硫黄の酸化生成物の同定

光触媒水素製造システムの設計・構築

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水素製造能力：40L/h・m<sup>2</sup>，安定性：1年以上

#### キーワード

光触媒, 水素, 金属硫化物, 硫黄化合物, ソーラーハイドロジェン

(執筆者：工藤昭彦)