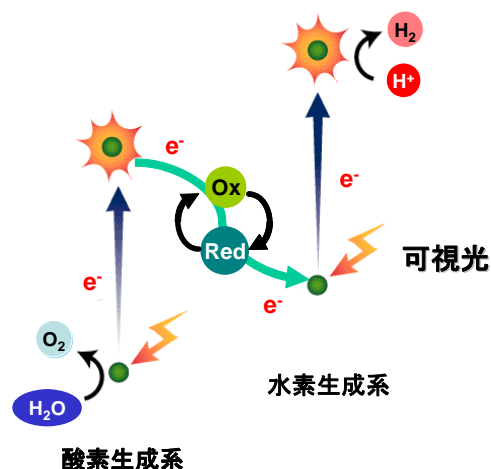


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジー

大項目	3. グリーンケミストリー
中項目	3-2. 水素エネルギー
小項目	3-2-4. 可視光応答型光触媒3 (Zスキーム型)

概要 (200字以内)

新規な可視光水分解系として、植物の光合成を模倣したZスキーム型が近年報告され、非酸化物などの可視光応答型光触媒、新規レドックスメディエータの開発が現在検討されている。水素生成系と酸素生成系に2分されることにより、エネルギーの小さい長波長の可視光利用が容易となり、実際に700nm程度までの可視光を水素生成系に適応した報告例がある。今後の進展により太陽光を用いた高効率水分解システムの構築が期待される。



現状と最前線

無尽蔵の太陽光と半導体光触媒を用いて水を分解し水素を製造する、いわゆる人工光合成技術は、エネルギー問題の究極的な解決という意義とともに、基礎的科学な観点からも興味深い研究課題である。紫外光照射下においては、すでに多くの報告例があるが、実用化を考えた場合にはエネルギー変換効率の観点から、太陽光の大部分を占める可視光を用いた水分解システムの構築が不可欠である。従来型の水分解系において可視光水分解を実現するためには、用いる半導体光触媒が①可視光吸収、②水分解に対するポテンシャル、③安定性、これら全てを満たす必要があるが、このような半導体は少なくとも自然界には存在せず、可視光水分解を困難なものにしてきた。これに対して、水分解反応を水素生成系と酸素生成系に2分して、両者を可逆的なレドックスメディエータ (Ox/Red) によって連結したZスキーム型水分解システムにおいては、各系に必要なエネルギーが従来型にくらべて小さくなるため、従来型水分解におけるエネルギー的制約から解放され、様々な可視光応答型光触媒が適応可能となる。

2001年に阿部・佐山らは、ヨウ素酸・ヨウ化物イオンのレドックスメディエータを用いて2種の可視光応答型光触媒を連結し、可視光照射下における水の定常的分解に初めて成功した。これによりZスキーム型水分解システムの検討が盛んになり、現在は水素生成系および酸素生成系に適した可視光応答型光触媒の開発、および新規レドックスメディエータの開発が中心に行われている。

工藤・加藤らは、新規可視光応答型光触媒およびレドックスメディエータの開発を行い、ドーピング型のチタン酸ストロンチウムやバナジン酸ビスマス等を開発し、これらを鉄イオンまたはコバルトビピリジン錯体を用いて連結し可視光水分解に成功している。また、ドーピング型チタン酸ストロンチウムを水熱合成することにより、水素生成活性を大幅に向上させることに成功している。実際にソーラーシュミレーターを用いて水素と酸素の定常的生成を実証しており、粉末光触媒を用いた水分解系としては最高レベルの太陽エネルギー変換効率を報告している。

阿部・堂免らは、Zスキーム型水分解の水素生成系として、非酸化物系光触媒であるオキシナイトライドの適応を検討し、タンタル系オキシナイトライドがこれに適していることを報告している。特にアルカリ土類金属とタンタルを複合化させたものは、700nm 程度までの可視光吸収を有し、広範囲の可視光を利用して水分解が可能であることを実証している。また、阿部・大谷らは、有機色素と層状金属酸化物を組み合わせた色素増感光触媒を構築し、これがヨウ素系のレドックスを用いた可視光水素生成に安定した活性を示すことを報告している。

以上に代表例を示したように、Zスキーム型水分解システムはバリエーションも増えるとともに、その効率向上も進んでおり、着実に進化していると言える。今後の研究の進展により、可視光の全領域を利用した水の高効率分解が期待される。そのためには、可視光応答型光触媒およびレドックスメディエータの新規開発のみならず、基礎的な観点からの研究も推進し、これを実際の反応にフィードバックすることが望まれる。

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
水素生成系および酸素生成系に適した可視光応答型光触媒の開発
レドックスメディエータを用いた可逆的反応の制御による効率向上
反応メカニズムの詳細な検討と効率向上へのフィードバック
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
可視光全領域を使用できるZスキーム型水分解システムの確立
水素・酸素分離生成技術の確立

キーワード

植物の光合成・レドックスメディエータ・可視光応答型光触媒・可視光・水素製造

(執筆者：阿部 竜)