

光触媒の進化 ～人工光合成による水素製造の取り組み～

TOTO 株式会社 総合研究所 素材研究部 庄野 信浩

I. はじめに

光触媒は日本で発見され、大学や研究機関、民間企業において、研究開発が活発に行われてきました。その結果、防汚、抗菌、空気浄化など様々な用途に展開されており、さらに、海外でも建築外装材を中心に市場が広がっている将来有望な材料です。

TOTO は光触媒材料にいち早く注目し、研究開発と商品化を進めてきました。1994 年には光触媒を用いた「抗菌タイル」の開発に成功して以来、光や水の力で環境浄化する商品を展開しています。光触媒の膜を建材や建物などの材料表面に形成すると「空気浄化」「セルフクリーニング」など暮らしや地球環境に役立つ効果を発揮します。施工例を図 1 に示します。TOTO は、この技術を塗料やタイルなど自社製品に应用するだけでなく、国内外の幅広いメーカーと協業することでさまざまな材料に展開し、地球や暮らしに貢献しています。



図 1 外装用光触媒コート

II. 人工光合成について

上記の通り、光触媒の実装化は様々な分野で進んでいます。更に光触媒を人工光合成¹⁾に应用する研究開発が日本を中心にアメリカなど各国で進められています。人工光合成の一種である光触媒による水分解の原理を図 2 に示します。光触媒は、光を当てると価電子帯の電子 (e^-) が伝導帯へと励起され、価電子帯にはホール (h^+) が生じます。励起された電子は、

水を還元し水素を生成し、一方、価電子帯に形成されたホールは、水を酸化し酸素を生成します。

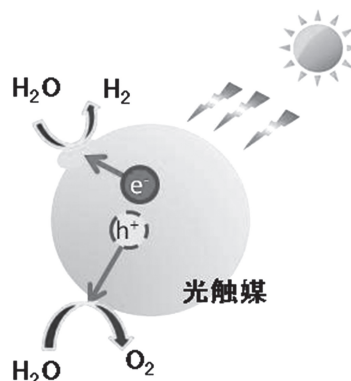


図 2 光触媒の水分解による水素製造モデル

III. 光触媒による水素製造の課題

光触媒による人工光合成を応用した水素製造は原理的には可能ですが、課題もあります。太陽光のスペクトルと代表的な光触媒である酸化チタンの吸収スペクトルを図 3 に示します。

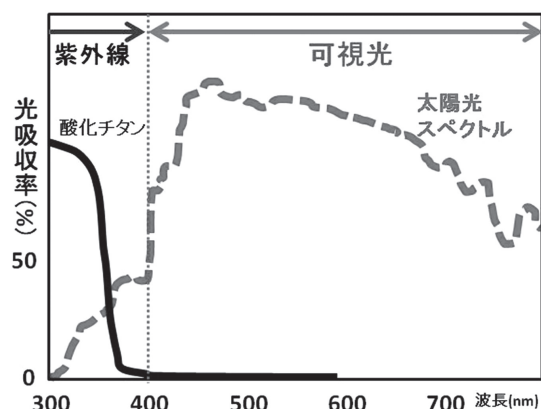


図 3 太陽光のスペクトルと酸化チタンの光吸収

太陽光は幅広い波長を含む光で、波長 500nm の付近にピークがあり、それより長波長側に広く分布しています。一方、酸化チタンは太陽光の 2～3 % 程度の紫外線にしか利用できませんので、効率的な水素製造は望めません。

IV. 光触媒による水素製造の効率化

そこで、太陽光のおよそ50%を含む可視光に応答する材料開発が必要となり、図4に示すような可視光に
 応答する新たな材料開発が進められています。

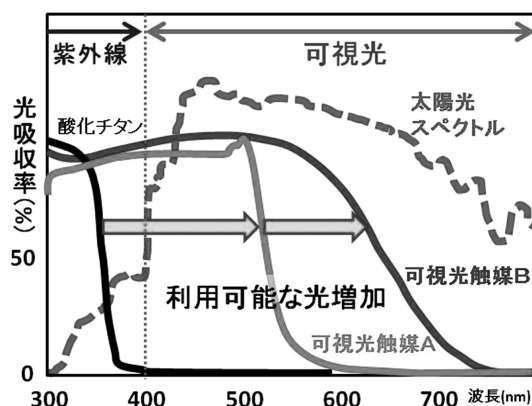


図4 可視光触媒の光吸収

また、更なる水素製造効率の向上を目指し、材料はもとより、構造に特徴を持たせた反応が注目されています。この反応を図5に示します。水分解反応の半反応である水素、酸素生成に活性を示す二種類の光触媒と導電性粒子から構成されています。これにより、酸素生成光触媒と水素生成光触媒のそれぞれに有利な材料を組み合わせることができるため、材料の選択性が
 拡がるとともに、水素製造効率の向上が見込めます。

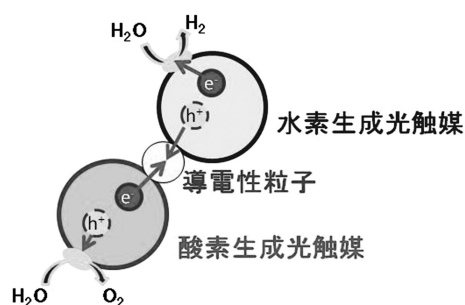


図5 二種類の光触媒を用いた水分解モデル

V. クリーンな水素製造技術の必要性

近年、水素が化石燃料の代替エネルギーとして注

目され、水素社会の実現に向けて、産学官一体となった活動が行われています。そのような中、現状の水素は化石燃料をベースにした製造方法が主流となっています。今後、地球温暖化に及ぼす影響がもっとも大きな温室効果ガスである二酸化炭素の排出を削減することが挙げられています。その中で、化石燃料に頼らない水素製造が必要となっていることから、太陽光を利用して水から水素を作り出すことでエネルギー・環境問題の解決に大きく貢献できると期待されます。

VI. 人工光合成プロジェクトについて

そこで、日本の化学産業において、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の再生可能エネルギーを活用し、化石資源に頼らない革新的な化学品の製造技術が必要となることから、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) と人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPCChem)²⁾ は、「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 (人工光合成プロジェクト)」³⁾ において、人工光合成の一種である太陽エネルギーを利用した光触媒による水分解で製造した水素と二酸化炭素を原料とした基幹化学品(C2～C4 オレフィン⁴⁾)の製造プロセスの基盤技術開発に取り組んでいます。このプロジェクトは、図6に示す3つの研究開発テーマで構成され、二酸化炭素排出量の削減に貢献可能な革新的技術開発の一つとして、中長期的に推進すべきものと位置付けられています。具体的には、下記の通りとなります。

- (1) 光触媒開発：太陽エネルギーを利用した水分解で水素と酸素を製造する光触媒材料およびモジュールの開発
- (2) 分離膜開発：同時に発生する水素と酸素を分ける分離膜およびモジュールの開発
- (3) 合成触媒開発：水から製造する水素と発電所や工場などから排出する二酸化炭素を原料として、C2～C4 オレフィン等の基幹化学品を合成する触媒およびプロセス技術の開発

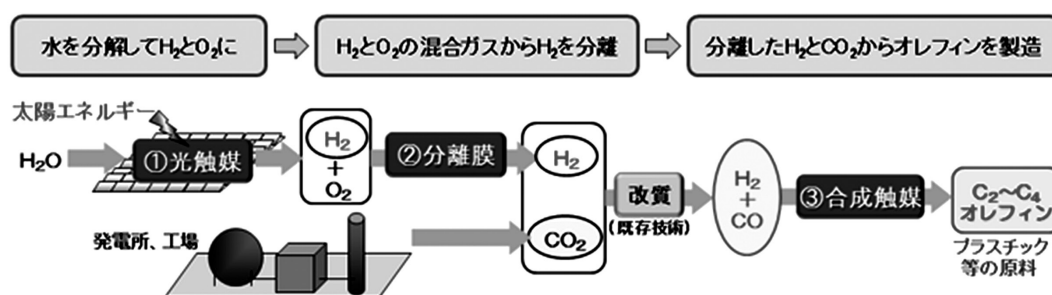


図6 人工光合成プロジェクトの取組み

VII. 人工光合成プロジェクトの成果

本プロジェクトの光触媒開発において、図7に示すように、2種類の粉末状の光触媒と導電性材料をガラ

ス基板に固定化した混合粉末型光触媒シートを開発しました。この光触媒シートは、図8に示すように、水中に沈めて擬似太陽光を当てるだけで水を分解して水素と酸素を発生します。

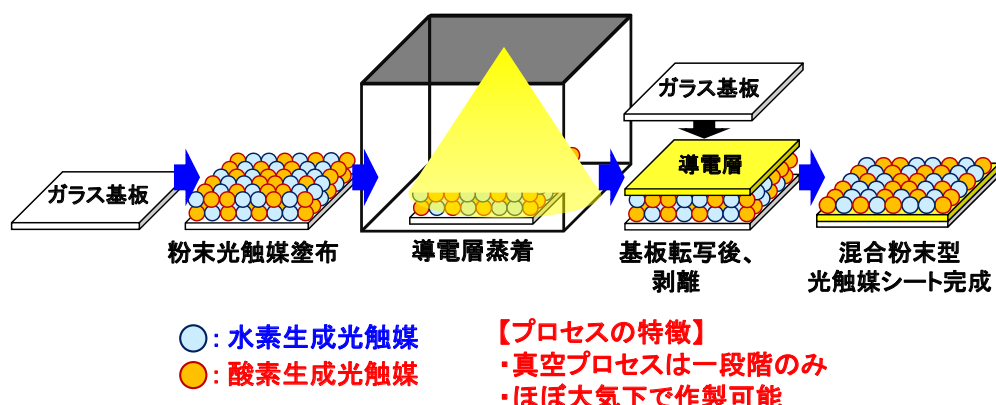


図7 混合粉末型光触媒の固定化方法(1)

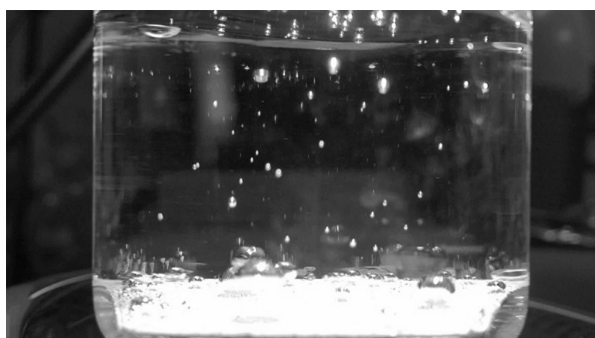


図8 水分解による水素／酸素ガスの発生

また、非常にシンプルな構造で、大面積化と低コスト化に適しているため、安価な水素を大規模に供給できる可能性を持っています。具体的には、可視光を吸収する水素および酸素発生用の2種類の光触媒の粉末を混合してガラス基板上に塗布し、その上に導電層を蒸着して形成し、その後、導電層および光触媒層を剥離する粒子転写法プロセスにより開発しました。これ

により、光触媒と導電層の接触抵抗を比較的容易に軽減することができました。今回、この混合粉末型光触媒シートを用いて、太陽エネルギーを利用した水からの水素製造において、世界最高レベルの1.1%の太陽エネルギー変換効率を達成しています。

さらに、将来の実用化の際に必須となる大量生産への展開を図るべく、上記の混合粉末型光触媒シートのコンセプトに基づき、図9のような、簡便なスクリーン印刷による塗布型化にも成功し、水素および酸素の定常的な発生を確認しています。

TOTOは、光触媒塗料で培った塗布技術を応用し、これまでに水素製造に適したナノ粒子分散およびスクリーン印刷による固定膜化技術を開発しています。本プロジェクトでは、混合粉末型光触媒シートの実用化に向けた技術開発を担当し、大面積化と低コスト化が期待できるスクリーン印刷による塗布型化を実現しています。

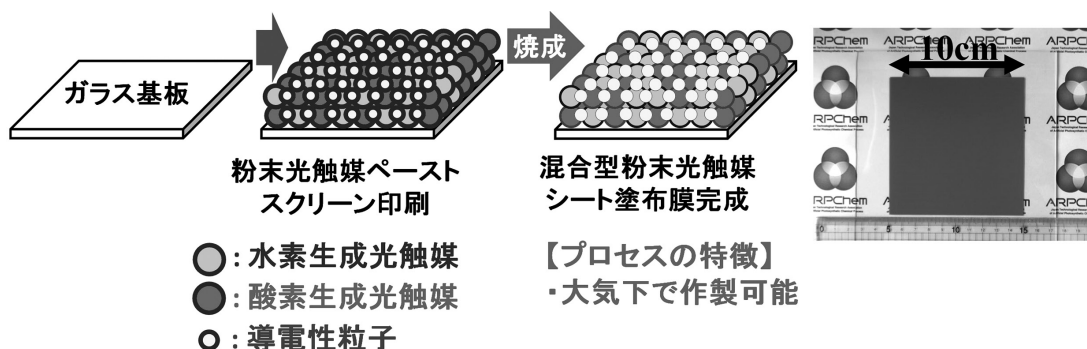


図9 混合粉末型光触媒の固定化方法(2)

VIII. 今後の展望

TOTO は、人工光合成プロジェクトの一員として、今後も、二酸化炭素排出量の削減に貢献可能な光触媒技術等の進化をはかり、持続可能な社会の実現に向けて貢献してまいります。

参考資料：

- 1) 人工光合成太陽エネルギーを用いて、水や二酸化炭素等の低エネルギー物質を、水素や有機化合物等の高エネルギー物質に変換する技術。
- 2) 人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPCChem)
参画機関：国際石油開発帝石 (株)、住友化学 (株)、TOTO (株)、(一財) ファインセラミックスセンター、富士フイルム (株)、三井化学 (株)、三菱化学 (株) (五十音順)
- 3) 二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 (人工光合成プロジェクト) 2012～2013 年度は経済産業省、2014 年度からは NEDO のプロジェクトとして実施中。
- 4) C2～C4 オレフィン二重結合を 1 つ含む炭化水素化合物で、炭素数 2 から 4 のもの。C2 はエチレン、C3 はプロピレンと呼ばれ、プラスチック原料等となる基幹化学品として用いられる。

