

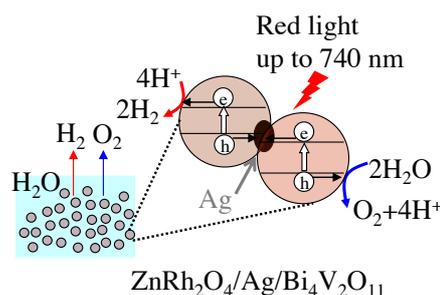
Accounts of Materials & Surface Research

Overall water-splitting photocatalysts, sensitive to red light, for solar hydrogen production

Hiroshi Irie*

Clean Energy Research Center, University of Yamanashi
4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8511, Japan
hirie@yamanashi.ac.jp

We have investigated water-splitting photocatalysts under visible light on the basis of a material design and a mechanistic approach. Then, we discovered a solid-state hetero-junction photocatalyst, which achieved the overall pure-water splitting under red light, following a conventional well-known Z-scheme mechanism, but the present photocatalyst did not require any chemicals as a redox mediator. We connected zinc rhodium oxide (ZnRh_2O_4) and bismuth vanadium oxide ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) as hydrogen (H_2)- and oxygen (O_2)-evolution photocatalysts, respectively, with silver (Ag) to prepare a solid-state Z-scheme photocatalyst ($\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$). In this photocatalyst, Ag acted as a solid-state electron mediator for the transfer of electrons from the conduction band of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ to the valence band of ZnRh_2O_4 . Utilizing thus-constructed $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, the simultaneous evolution of H_2 and O_2 from pure water at a ratio of $\sim 2:1$ was accomplished under irradiation with visible light up to a wavelength of 740 nm (red light).



Keyword: solar hydrogen, water splitting, Z-scheme system, hetero-junction photocatalyst, red light

Brief Personal History of Author

Hiroshi Irie (born in 1969, Japan) studied inorganic materials science and received his B.E. and M.E. degrees from Tokyo Institute of Technology in 1992 and 1994, respectively. From 1994 to 1997, he worked at Sumitomo Metal Industries, LTD. as a research engineer. In 2000, he received his Ph. D. degree from the University of Tokyo in the Department of Interdisciplinary Studies. He was a research staff member at Kanagawa Academy of Science and Technology until 2001. He joined the University of Tokyo as a research associate in 2001. He became a lecturer and an associate professor at the University of Tokyo in 2006 and 2008, respectively. He was promoted to a full professor in 2009 at Clean Energy Research Center in University of Yamanashi. His current research interests include creations of high-performance energy-conversion materials, such as photocatalysts, thermoelectric materials, and so on.



可視光全域利用が可能な水分解光触媒

入江 寛

山梨大学グリーンエネルギー研究センター

1. 水分解光触媒による水素製造

エネルギー・環境問題が深刻になりつつある現在、エネルギー安定供給、環境保全、経済成長が同時に達成することが求められている。その中で水素(H₂)エネルギーは環境調和性とエネルギー効率が良く、次世代のエネルギーとして大きな期待を集めている。¹ 光触媒を用いて太陽エネルギーと水だけでH₂を製造する(太陽光による水の完全分解)ことができれば、エネルギー・環境問題の解決に資する技術のひとつとなり得るであろう。

酸化チタン(TiO₂)光触媒/白金電極を用い、太陽光を利用して水を分解しH₂・酸素(O₂)を製造した、いわゆる本多-藤嶋効果が1970年代初めに報告されて以来、² 世界中でこの研究が行われてきた。この水分解技術は日進月歩であるが、現在のところ実用化には至っていない。しかし、光触媒を用いた水の分解は光エネルギーを化学エネルギーに変換するという観点から人工光合成と言ってもよく学術的にも有意義な反応であり、さらには、エネルギー・環境問題の解決に資することから実用的にも社会的にも有意義な反応であるといえる。

光触媒(一般的に半導体)を用いた水の分解反応の原理を Figure 1 に示す。半導体は価電子帯(VB)と伝導帯(CB)、その間に電子の存在し得ない禁制帯をもったバンド構造を有する。この禁制帯のエネルギー幅をバンドギャップ(E_g)と呼んでいる。ここでE_g(eV)と光の波長(nm)の関係は次の(1)式で表される。

$$E_g (\text{eV}) = 1240 / \text{光の波長 } \lambda (\text{nm}) \quad (1)$$

光触媒にそのE_gより大きなエネルギーをもつ光を照射するとVBの電子がCBに励起される。CBに励起された電子はプロトンを還元しH₂を生成する。一方、VBに生じた正孔は水を酸化してO₂を生成する。これらの水の完全分解反応(H₂, O₂が量論比2:1で生成)が起こる熱力学

的な必要条件是、CBの下端がH⁺/H₂酸化還元電位(0 V vs. SHE)より負側であり、かつVB上端がO₂/H₂O酸化還元電位(1.23 V vs. SHE)より正側でなくてはならないことである(以降、これを水分解の熱力学的条件と呼ぶ)。これら酸化還元電位の条件が、十分条件ではないのは、正孔・電子の分離特性やそれらの寿命、酸化還元反応における過電圧、反応活性点といった複雑な要因が関与するためである。³

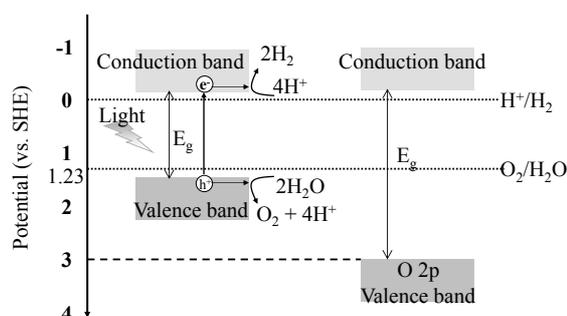


Figure 1. Basic mechanism of overall water splitting on a semiconductor particle (left). Band structure of a typical oxide, being able to split water thermodynamically (right).

2. 可視光応答型光触媒の既往の研究

太陽光の大部分が可視光であるため、太陽光を有効に利用するためには光触媒に可視光応答性をもたせる必要がある。水分解光触媒は水中で光照射したときの安定性が求められるため、TiO₂に代表されるように酸化物を考えることが多い。そこで、酸化物半導体のバンド構造を考えてみよう。酸化物半導体の多くのVBはO2p軌道で構成されている。Scaifeは数十種類の酸化物についてE_gとフラットバンドポテンシャル(V_{fb})の関係を整理し、V_{fb}(vs.SHE) = 2.94 - E_g(eV)の関係が成り立つことを報告している。⁴ 近似的にフラットバンドポテンシャルはCB下端の電位

(E_{CBM})と見なすことができるため、 E_{CBM} (vs.SHE) = $2.94 - E_g$ (eV)、すなわち、 $E_g = 2.94 - E_{\text{CBM}}$ (vs.SHE)と書き直すことができる。つまり、一般の酸化物では VB 上端の電位は 2.94 V (vs.SHE)、すなわち約 3 V (vs.SHE)となる (Figure 1)。⁴ そのため、プロトン還元できるポテンシャル (CB の下端が H^+/H_2 酸化還元電位 0 V (vs. SHE)より負)を有する CB をもつ酸化物半導体のバンドギャップは必然的に 3 eV より大きくなり、紫外光しか利用できない。可視光を吸収できるよく知られた酸化タンゲステン (WO_3)や酸化鉄は、CB のレベルが低いため (CB 下端が H^+/H_2 酸化還元電位 0 V (vs. SHE)より正)、 H_2 発生活性をもたない。そこで、可視光照射下で水の完全分解のための光触媒創出の指針として、

- 1) 既存のバンドギャップの大きい (紫外光しか利用できない) 光触媒 (例えば、 TiO_2 やチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) など) に異種イオンをドーピング、もしくは固溶体を形成することによって、CB 下端のポテンシャルは落とさずに (正側にもってくることなく)、VB 上端を上方に (負側) にシフトさせるか、孤立した準位を形成する。すなわち、O 2p 軌道と比較的近いエネルギーをもつ d^{10} , $d^{10}s^2$ 電子を有するカチオン (Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} イオン) や p^6 電子を有するアニオン (N^{3-} , S^{2-}) を導入し、O 2p 軌道と混成させることによって VB 上端を上方 (負側) にシフト、もしくは VB 上方に孤立準位を形成する、
 - 2) O 2p 軌道に代わる VB を有する材料を探索する。同様に VB が O 2p 軌道に加え、金属イオンの d^{10} , $d^{10}s^2$, p^6 軌道から構成される酸化物や酸窒化物、酸硫化物、窒化物、硫化物を探索する、
- ことが不可欠となる。

このような観点から、数多くの光触媒材料が研究され、可視光照射のもと再現性よく水を完全分解できる先駆的材料として酸化亜鉛 (ZnO)-窒化ガリウム (GaN) 固溶体が見出された。⁵ ZnO-GaN 固溶体の CB は主に Ga 4s, 4p 軌道から構成され、VB は N 2p と Zn 3d 軌道から構成される。この N 2p, Zn 3d 軌道による反結合性軌道が VB 上部を形成し、バンドギャップが 2.6

eV 程度まで狭窄するとしている (GaN , ZnO のバンドギャップはそれぞれ 3.4, 3.0 eV)。その後、続々と見出され、現在、可視光で水を完全分解できる 10 数個の材料が報告されている。⁶⁻¹⁰ その中でも現在、最も長い波長で水を分解できる材料は、イットリウムチタン酸硫化物 ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$) で波長 630 nm 程度まで利用できるようになっている。¹¹

一方、このような数多くの研究を通じて、可視光照射下で犠牲剤存在のもと水を還元し H_2 だけ発生できる水の半反応光触媒 (H_2 発生光触媒)、反対に犠牲剤のもと水を酸化し O_2 だけ生成できる水の半反応光触媒 (O_2 発生光触媒) は数多く見出された。¹² 前者の H_2 発生光触媒では犠牲剤として例えばメタノール (CH_3OH) を共存させると光励起正孔は水を酸化し O_2 を発生することはできないが、 CH_3OH は酸化できるため、光励起電子がプロトン還元し H_2 を発生できるのである。一方、 O_2 発生光触媒では犠牲剤として例えば硝酸銀を共存させると光励起電子はプロトン還元し H_2 を発生することはできないが、銀イオンは還元できるため光生成正孔が水を酸化し O_2 を発生できるのである。それら半反応光触媒を組み合わせた光触媒系が可視光照射下で水を完全分解できることが報告されている (Figure 2)。¹³ これらの系では二段階の光励起を利用しているのである。すなわち、例えば O_2 発生光触媒として WO_3 もしくはバナジン酸ビスマス (BiVO_4)、 H_2 発生光触媒としてロジウム (Rh) ドープ SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$) もしくは酸窒化 tantalum (TaON) を個々に水中に分散させ、ヨウ素酸イオン (IO_3^-) / ヨウ化物イオン (I^-) や鉄(III)イオン (Fe^{3+}) / 鉄(II)イオン (Fe^{2+}) といった試薬としての酸化還元媒体を添加し、可視光を照射する。このとき、 O_2 発生光触媒側の光生成正孔は水を酸化し O_2 を生成するが、電子は酸化還元媒体を還元する。一方、 H_2 発生光触媒側の電子はプロトン還元し H_2 を生成するが、正孔は酸化還元媒体を酸化する。このように酸化還元媒体を通じて水の完全分解反応が触媒的に進行するのである。その電子の流れの型から Z スキームと呼ばれている。この発展形として、酸化還元媒体を必要としない全固体型二段階励起

光触媒が報告された。Ru 担持 SrTiO₃:Rh (Ru/SrTiO₃:Rh) と光還元した酸化グラフェン (PRGO) を担持した BiVO₄ (PRGO/BiVO₄) を、ゼータ電位差を利用して接合した系が報告されている (Ru/SrTiO₃:Rh/RGO/BiVO₄)。^{14,15} しかし、これら Ru/SrTiO₃:Rh と PRGO/BiVO₄ の固体化は静電的引力を利用するためには pH=3 に設定する必要があり酸化還元媒体は不要であるものの硫酸など試薬が必要である。実用化を考えた場合、試薬不要の純水の完全分解が求められる。近年、Kudo らは Ru/SrTiO₃:Rh と BiVO₄ を直接接合することによって純水の完全分解に成功しているが (Ru/SrTiO₃:Rh/BiVO₄)、¹⁶ 利用波長は高々 520 nm に留まっている。

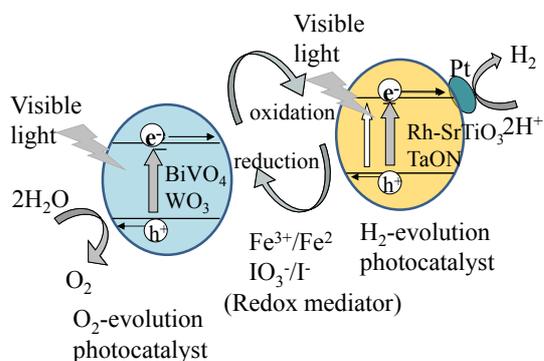


Figure 2. Reaction mechanism of a two-step photo-excitation (Z-scheme) system.

3. 可視光全域利用に向けて、そのアプローチ

当研究室では可視光全域 (赤色光) を利用し、純水 (試薬を必要としない) を完全分解できる光触媒の創製を目指し検討を行ってきた。以下に当研究室で行ってきた取り組み例を紹介する。

1. 節において水分解の熱力学的条件は水を完全分解するための必要十分条件でないことを述べた。これは、中学校の化学で学ぶ水の電気分解には 1.5 V 必要、すなわち、過電圧として数 100 mV 必要であること以外に異なる要因があると考えた。実際に、1.5 V で水分解が進行すれば波長 830 nm までの近赤外光を利用できるはずであるが、そのような光触媒材料は見出されていない。これは、O₂/H₂O 酸化還元電位 (1.23 V vs. SHE) は 4 電子反応 (2H₂O → O₂ +

4e⁻ + 4H⁺) で、電子 4 個を一度に水から引く抜く反応を考えているため、そこに現実とのギャップがあると考えた。すなわち、数 100 mV 過電圧も考慮した 1.5 eV のバンドギャップでかつ水分解の熱力学的条件を満たせば水分解が進行すると考えてしまっていたためである。実際は逐次的に電子 4 個を水から引き抜く、1 電子反応 (H₂O → OH• + e⁻ + H⁺) が進行しているのではないかと筆者は考えている。その場合の酸化還元電位は 2.81 V (vs. SHE) で強い酸化力が必要となる。(電子 2 個を引く抜く 2 電子反応 (2H₂O → H₂O₂ + 2e⁻ + 2H⁺) も考え得るが、その場合の酸化還元電位は 1.76 V (vs. SHE) となる)。なぜなら電子 4 個 (もしくは電子 2 個) を同時に水から引き抜くには助触媒が必要と思われるが O₂ 発生側に助触媒を付けていないためである。すなわち、赤色光に応答し水を完全分解するためには、1.5 eV のバンドギャップをもち、かつ水分解の熱力学的条件を満足する材料を見出し、さらに 4 電子反応を誘起できる O₂ 発生助触媒が必要となる。O₂ 発生助触媒としてコバルトリン系 (CoPi) が報告され、盛んに研究されているが 4 電子反応を誘起できているという実験事実はないようである。¹⁷ 後述のように、水分解の熱力学的条件を満足する材料の探索、また、4 電子反応を誘起できる O₂ 発生助触媒の探索研究は並行して行うこととして、ここでは別のアプローチで研究を進めた。

筆者は金 (Au) を介して硫化カドミウム (CdS) と TiO₂ を接合した全固体型光触媒 (CdS/Au/TiO₂) の研究¹⁸ を参考に導電層を介して H₂ 発生光触媒と O₂ 発生光触媒を接合し、固体型二段階励起光触媒を構築することによって赤色光を利用し、純水を完全分解できる光触媒を創製しようと考えた。すなわち、このような接合系を構築すれば、導電層が水分解に関与しない H₂ 発生光触媒の VB の正孔と O₂ 発生光触媒の CB の光励起電子を消滅させ、H₂ 発生光触媒の CB の光励起電子がプロトンを還元し H₂ を、O₂ 発生光触媒の VB に生成した正孔が水を酸化し O₂ を発生できると考えた (Figure 3)。そして H₂ 発生光触媒と O₂ 発生光触媒の E_g が共に 1.7 eV 以下であれば波長 730 nm の赤色

光に応答できることになる。この考えを基に、 H_2 発生光触媒と O_2 発生光触媒の探索を行った。

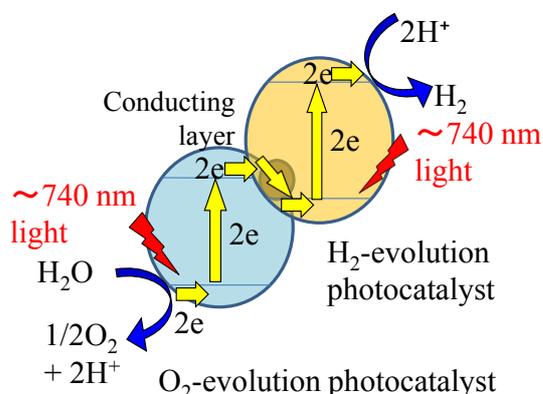


Figure 3. Reaction mechanism of an all solid-state two-step photo-excitation system with electrons flow.

4. H_2 発生光触媒としての亜鉛ロジウム酸化物 ($ZnRh_2O_4$)

すでに述べたように多くの酸化物半導体光触媒の VB は O 2p 軌道から構成されるため、VB 上端の電位は 3 V 付近に位置する。従って、CB 下端の電位が 0 V (vs. SHE) より負で、 E_g が 1.7 eV 以下の酸化物はほぼあり得ないことになる。一方で、筆者は全く異なる観点から、擬閉殻電子構造を取り得る d^6 金属イオンを利用する方法に注目した。 d^6 電子配置を有する金属イオンのうちロジウムイオン (Rh^{3+}) は、その d 軌道は正八面体の結晶場において $t_{2g}-e_g$ に配位子場分裂する。その d 軌道の分裂は大きく Rh^{3+} は必ず低スピン状態をとるため、 t_{2g} 軌道に電子が 6 個 (t_{2g}^6)、 e_g 軌道に電子が 0 個 (e_g^0) 入る。すなわち、 $t_{2g}^6-e_g^0$ において擬閉殻の電子構造を有すると考えられる。実際、立方晶 $ZnRh_2O_4$ (すなわち、 RhO_6 正八面体) では、その $t_{2g}^6-e_g^0$ 分裂によって VB が t_{2g}^6 軌道、CB が e_g^0 軌道から構成されることが知られていた。¹⁹ この $ZnRh_2O_4$ では t_{2g}^6 軌道が O 2p 軌道よりも上方 (電位では負側) に存在するため、その VB 上端電位が 3.0 eV より大きく負側に位置することが想定できた。

$ZnRh_2O_4$ 粉末は酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ロジウム (Rh_2O_3) を出発原料に通常の固相法を用いて

合成した。紫外可視拡散反射 (UV-vis) スペクトル (Figure 4) からクベルカームシフト変換 (ここでは示していない) により求めた E_g は 1.2 eV と見積もられた。水の半分解による H_2 発生は、Xe ランプ全光照射下、犠牲剤としてホルムアルデヒド (HCHO) もしくは CH_3OH を用いて評価した。犠牲剤に CH_3OH を用いたときには H_2 発生はほとんど確認できなかったが、HCHO では H_2 発生が確認できた。つまり、 $ZnRh_2O_4$ の VB に生成する正孔は CH_3OH を酸化できないが HCHO は酸化できることを示しており、それら犠牲剤の酸化還元電位を考慮するとその VB 上端の電位は 0.1~0.2 V 程度にあると想定される。これは上述のように、 $ZnRh_2O_4$ の VB は Rh^{3+} の t_{2g}^6 軌道軌道から構成されるため一般的な酸化物の VB 上端に比べ大きく負側にシフトしたものと考えられる。VB 上端の電位が 0.1~0.2 V (vs. SHE) 程度であり、かつ E_g が 1.2 eV と見積もられているため CB 下端の電位は -1.1~-1.0 V (vs. SHE) となり、 H^+/H_2 酸化還元電位 (0 V vs. SHE) より十分に負側であり、熱力学的にもプロトン還元し H_2 を発生可能である。HCHO を犠牲剤として用い、測定した H_2 発生の作用スペクトル結果を Figure 4 に示す。波長を制限した単色光を照射し、そのときの H_2 発生速度から H_2 発生の外部量子収率 (Apparent quantum efficiency, AQE) を求めプロットしたものである。AQE は概ね 30 数%と光の利用効率は高いことが示された。右軸の $ZnRh_2O_4$ の UV-vis スペクトルと、左軸の $ZnRh_2O_4$ の H_2 発生の AQE が、710 nm より短波長側では重なっていることが確認できた。770 nm 単色光照射では QE は低下し UV-vis とは重なっていない。しかしながら、UV-vis の 770 nm 付近の吸収は $ZnRh_2O_4$ 中の欠陥によるものと考えることができ、500~650 nm 範囲の吸収の減少の延長線上に 770 nm 単色光照射での AQE が存在すると考えられる。以上から光の吸収と AQE はよく一致すると見なすことができ、 H_2 の発生は $ZnRh_2O_4$ の光励起によってもたらされたものと考えることができた。また、770 nm 単色光照射では AQE は低下するものの H_2 発生が確認できたため、 $ZnRh_2O_4$ は可視光域全体の光を利用できることが明らかとなった。以上から、

犠牲剤の存在下で可視光全域が利用でき H_2 を発生することができる光触媒材料を見出した。²⁰ この $ZnRh_2O_4$ は固体型二段階励起光触媒の H_2 発生光触媒として期待できる。

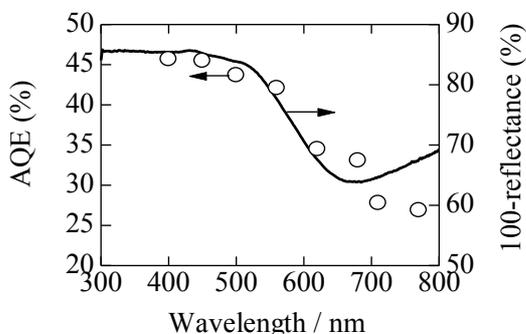


Figure 4. Dependence of apparent quantum efficiency (AQE) for H_2 evolution on the wavelength of irradiating monochromatic light. UV-visible diffuse reflectance spectrum of $ZnRh_2O_4$ is also shown.

4. O_2 発生光触媒としてのピスマスバナジウム酸化物($Bi_4V_2O_{11}$)

O_2 発生光触媒は H_2 発生光触媒と異なり、候補となる材料はいろいろと存在する。その中で我々は銀アンチモン酸化物 ($AgSbO_3$, $E_g = 2.4$ eV)^{21,22} や $Bi_4V_2O_{11}$ ($E_g = 1.7$ eV) を選択した。ここでは赤色光に応答することが目的であるため $Bi_4V_2O_{11}$ に関して記述する。

$Bi_4V_2O_{11}$ は単結晶を育成した。すなわち、原料である酸化ピスマス (Bi_2O_3)、酸化バナジウム (V_2O_5) を定比で混合後、白金るつぼに入れ、電気炉空气中 $940^\circ C$ で熔融し、その後、徐冷することにより育成した。育成した薄片状の単結晶は粉砕することにより $Bi_4V_2O_{11}$ 粉末を得た。なお、本稿では単結晶由来の $Bi_4V_2O_{11}$ 粉末のデータを示すが、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 を出発原料に固相法で作製した $Bi_4V_2O_{11}$ 粉末を用いても可能である。ただし、単結晶由来の $Bi_4V_2O_{11}$ 粉末を用いた方が活性は数倍高い。これは粉砕したとはいえ薄片形状が維持されており、結晶性の高さ、結晶異方性の大きさが反映されたと考えている。

Figure 5 に Ce^{4+} (硫酸セリウム、 $Ce(SO_4)_2$) を犠牲剤として用いて測定した $Bi_4V_2O_{11}$ の O_2 発生

アクションスペクトルを示す。比較として $Bi_4V_2O_{11}$ の UV-vis スペクトルおよび光音響 (PA) スペクトルを示している。

まず $Bi_4V_2O_{11}$ の UV-vis スペクトルでは長波長に向かうに従い吸収は減少するが、長波長領域でもかなり強い吸収が認められた。長波長領域での強い吸収は、この $Bi_4V_2O_{11}$ に限らず度々観察され、活性に寄与しない格子欠陥 (酸素欠陥) によるものと推察される。一方、PA スペクトルでは波長が長くなるに従い吸収は大きく減少し、この PA 吸収は活性に寄与する吸収であることが知られている。²³ 実際、 O_2 発生の AQE は $Bi_4V_2O_{11}$ の UV-vis スペクトルには一致せず、PA スペクトルによく一致した。以上から O_2 の発生は $Bi_4V_2O_{11}$ の光励起によってもたらされたものと考えることができた。少なくとも、 750 nm 単色光照射で O_2 発生が確認できたため、 $Bi_4V_2O_{11}$ も可視光ほぼ全域の光を利用できることが明らかとなった。以上から、犠牲剤の存在下で可視光ほぼ全域の光が利用でき O_2 を発生することができる光触媒材料を見出した。²⁰ この $Bi_4V_2O_{11}$ は固体型二段階励起光触媒の O_2 発生光触媒として期待できる。

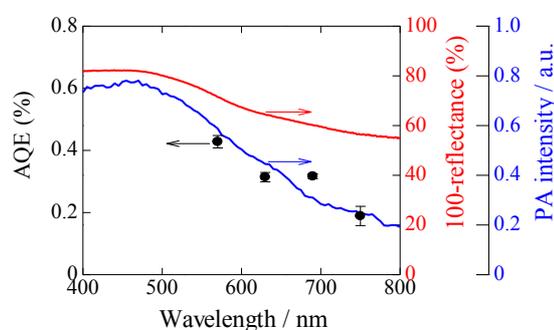


Figure 5. Dependence of AQE for O_2 evolution on the wavelength of irradiating monochromatic light. UV-visible diffuse reflectance spectrum and photoacoustic spectrum of $Bi_4V_2O_{11}$ are shown.

5. 導電層としての銀 (Ag) と Ag を介した $ZnRh_2O_4$ と $Bi_4V_2O_{11}$ の接合

導電層として Ag を選択した。それは Ag を介した接合方法を考えたときに、酸化銀 (Ag_2O) は約 $280^\circ C$ で熱分解して Ag に変化すること、

ZnRh₂O₄ と Bi₄V₂O₁₁ の間に挿入されていない余剰な Ag は硝酸(HNO₃)やアンモニア水溶液(NH₄OH)により溶解、除去できるからである。

ZnRh₂O₄, Ag₂O, Bi₄V₂O₁₁ 粉末をモル比 1 : 1 : 1.2 で混合したのちペレット成型し、750°C, 2 h で熱処理を行った。微粉碎後、余剰 Ag を除去するため硝酸処理を行ない、蒸留水でよく洗浄後に乾燥し、固体型二段階励起光触媒(ZnRh₂O₄/Ag/Bi₄V₂O₁₁)を作製した。挿入された Ag が Ag⁰として挿入されているかの確認のため、Ag 3d の X 線光電子分光(XPS)測定を行った。ここでは図示していないが Ag 3d_{5/2} と Ag 3d_{3/2} ピークが 368.6 eV, 374.6 eV に認められたため、Ag⁰として挿入されていることが確認できた。²⁴

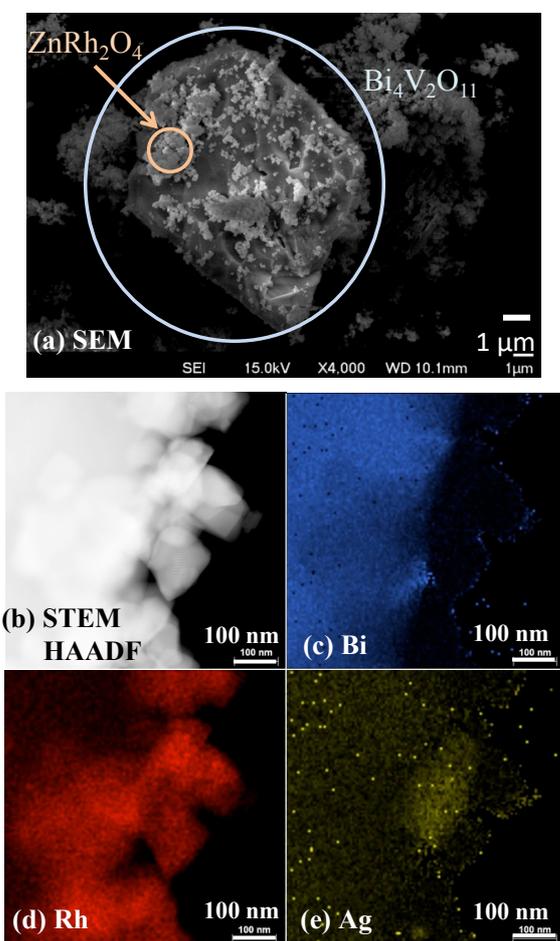


Figure 6. SEM (a) and STEM (b) images of ZnRh₂O₄/Ag/Bi₄V₂O₁₁. STEM-EDS element maps (c, d, e), in which blue (c), red (d), and yellow (e) colors correspond to Bi, Rh, and Ag, respectively.

作製した ZnRh₂O₄/Ag/Bi₄V₂O₁₁ 粉末の走査型顕微鏡写真を Fig. 6(a)に示す。Bi₄V₂O₁₁ (粒径約 10 μm) 上に ZnRh₂O₄ (粒径 100~200 nm) がまぶされているような状態が観察できた。また、走査透過顕微鏡(STEM)の高角度散乱暗視野像(HAADF)を Fig. 6(b)に、Bi, Rh, Ag のエネルギー分散型 X 線分析(EDS)元素マッピングの結果をそれぞれ Figs. 6(c), 6(d), 6(e)に示す。SEM 像と同様に HAADF でも Bi₄V₂O₁₁ 上に ZnRh₂O₄ が存在する状態が観察され、それに対応し、Bi, Rh が存在している。また、ZnRh₂O₄ と Bi₄V₂O₁₁ の境目付近(Fig. 5(e)の中央部)に Ag が存在し、ZnRh₂O₄ と Bi₄V₂O₁₁ の間に Ag が挿入されていることが分かる。

波長 545, 610, 700, 740 nm の LED 光照射による純水を用いた水分解実験を行った結果をそれぞれ Figs. 7(a), 7(b), 7(c), 7(d)に示す。どの波長でも H₂ と O₂ が化学両論比での発生を確認できた。ここでは示していないが、同位体水 H₂¹⁸O を用いた水分解実験では ¹⁶O¹⁸O, ¹⁸O¹⁸O を検出できており、740 nm の赤色光照射で純水の完全分解を達成できたと考えている。これは、我々の知る限り最も長い波長での水の完全分

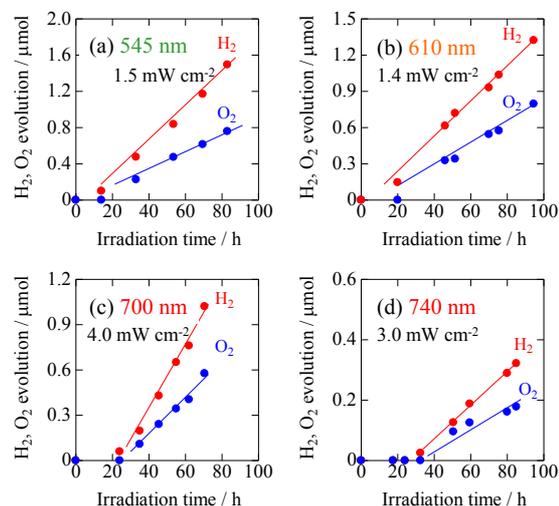


Figure 7. Time courses of H₂ and O₂ evolution resulting from water splitting by ZnRh₂O₄/Ag/Bi₄V₂O₁₁ (closed circles with solid lines) under irradiation with 545-nm LED (a), 610-nm LED (b), 700-nm LED (c), and 740-nm LED light (d).

解である。^{25,26} また、 ZnRh_2O_4 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 単体では純水、可視光照射では H_2 と O_2 は全く検出できないことを確認している。また、 ZnRh_2O_4 と $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を直接接合した場合にも H_2 と O_2 は全く検出できなかった。もちろん、光照射なしの場合にも $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ から H_2 と O_2 の発生は全認められなかった。これらの実験事実から、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ での水の完全分解は Fig. 3 で説明したように、Ag が水分解に関与しない ZnRh_2O_4 の VB 正孔と $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ の CB 光励起電子を消滅させ、 ZnRh_2O_4 の CB 光励起電子がプロトン還元し H_2 を、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ の VB 正孔が水を酸化し O_2 を発生させているためと考えている。

4. まとめ

水分解光触媒による H_2 製造、可視光応答型光触媒の既往の研究、さらに当研究室での可視光全域利用に向けての取り組みを紹介した。

ZnRh_2O_4 と $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ に Ag を挿入した固体型二段階励起光触媒を創製し、波長 740 nm の赤色光照射での水の完全分解に成功した。我々の知る限り、現状での最も長い波長での純水の完全分解である。水分解活性はまだ低いものの、水の完全分解に必要な助触媒(既往の完全分解できる光触媒では助触媒を使っている)を使わずに完全分解できていることは特筆すべきことのように考えている。最近の研究で、選択的に ZnRh_2O_4 上へ助触媒を担持することで活性が向上している。また、ここで紹介した光触媒は水の分解だけでなく二酸化炭素還元にも転用可能で、二酸化炭素から我々が利用可能なメタン (CH_4) や CH_3OH などにも変換できる。いわゆる人工光合成反応の実用化に向けて、研究を遂行していきたい。

6. 謝辞

本研究は北海道大学触媒科学研究所の大谷文章教授との共同研究(#15A1002, #16A1002, #17B1003)で行った。また本研究は JSPS 科研費 JP17H03126 および JST CREST の助成を受けたものである。当研究室、高嶋准教授、小林君、栗原君、尾崎君、依田君が実験を行った。

皆様にあらためて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 文部科学省科学技術政策研究所, 科学技術動向研究センター編著, 図解水素エネルギー最前線. **2003**, 149.
- 2) Fujishima, A; Honda, K., *Nature*, **1972**, 238, 37–38.
- 3) 藤嶋昭他著, 独立行政法人科学技術振興機構編, ナノテクとエネルギー. **2006**, 45.
- 4) Scaife, D. E., *Solar Energy*, **1980**, 25, 41–54.
- 5) Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K., *Nature*, **2006**, 440, 295.
- 6) Liu, H.; Yuan, J.; Shangguan, W.; Teraoka, Y., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8521–8523.
- 7) Lei, N.; Tanabe, M.; Irie, H., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10094–10096.
- 8) Liao, L.; Zhang, Q.; Su, Z.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Li, Y.; Lu, X.; Wei, D.; Feng, G.; Yu Q.; Cai, X.; Zhao, J.; Ren, Z.; Fang, H.; Robles-Hernandez, F.; Baldelli, S.; Bao, J., *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9, 69–73.
- 9) Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T.; Zhong, J.; Kang, Z., *Science*, **2015**, 347, 970–974.
- 10) Pan, C.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Matsumoto, T.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Domen, K.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 2955–2959.
- 11) Wang, Q.; Nakabayashi, M.; Hisatomi, T.; Sun, S.; Akiyama, S.; Wang, Z.; Pan, Z.; Xiao, X.; Watanabe, T.; Yamada, T.; Shibata, N.; Takata, T.; Domen, K., *Nature Mater.*, **2019**, 18, 827–832.
- 12) Kudo, A., *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 2673–2678.
- 13) Sayama, K.; Mukata, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2002**, 148, 71–77.
- 14) Sasaki, Y.; Nemoto, H.; Saito, K.; Kudo, A., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 17536–17542.
- 15) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.;

- Amal, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11054–11057.
- 16) Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A., *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 1513–1519.
- 17) Kanan, M. W.; Nocera, D. G., *Science*, **2008**, *321*, 1072–1075.
- 18) Tada, H.; Mitsui, T.; Kiyonaga, T.; Akita, T.; Tanaka, K., *Nature Mater.*, **2006**, *5*, 782–786.
- 19) Mizoguchi, H.; Hirano, M.; Fujitsu, S.; Takeuchi, T.; Ueda, K.; Hosono, H., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 1207–1209.
- 20) Takimoto, Y.; Kitta, T.; Irie, H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 134–138.
- 21) Kobayashi, R.; Tanigawa, S.; Takashima, T.; Ohtani, B.; Irie, H., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 22450–22456.
- 22) Hara, Y.; Takashima, T.; Kobayashi, R.; Abeyrathna, S.; Ohtani, B.; Irie, H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *209*, 663–668.
- 23) Murakami, N.; Mahaney, O. O. P.; Abe, R.; Torimoto, T.; Ohtani, B., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 11927–11935.
- 24) Houflund, G. B.; Hazos, Z. F.; Salaita, G. N., *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 4482–4486.
- 25) Kobayashi, R.; Kurihara, K.; Takashima, T.; Ohtani, B.; Irie, H., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 3061–3067.
- 26) Kobayashi, R.; Takashima, T.; Tanigawa, S.; Takeuchi, S.; Ohtani, B.; Irie, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 27693–2837.