

入江 寛

山梨大学クリーンエネルギー研究センター・教授

## 高感度な可視光水分解光触媒の創製

### §1. 研究実施の概要

次世代のエネルギー資源として水素が注目されている。恒久的に地球上に降り注ぐクリーンな太陽光エネルギーを利用して水から水素が製造可能となれば、環境にやさしいエネルギーサイクルが構築できる。そこで、水分解のための光触媒材料を創製することを目的に検討を行なっている。特に太陽光には多くの可視光が含まれるため、可視光のもと水を完全分解(水素と酸素が2:1で同時に発生)できる光触媒材料を、単一型水分解系(1 光子システム)と協調型水分解系(2 光子システム)の両面から探索している。

平成22年度は、

- (1) 単一型水分解系として  $\text{Zn}(\text{Rh}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$  に注目し、水熱法を用いてナノ高結晶性粒子を合成による高感度化を達成、現在、酸素発生および水素発生助触媒の空間的に分離した担持方法を検討している。
- (2) 協調型水分解系として
  1. 水素発生を担う光触媒を材料の電子構造の観点から探索し、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  を見出した。この材料は犠牲剤存在のもと少なくとも可視域すべて(～770 nm まで)の光を利用できることを見出した。
  2. 提案の新たな機構に基づく2光子システムの発動原理を光電気測定により示した。
  3. 報告されているZ-スキームを改良した元素戦略上有利なシステムの可能性を示した。

### §2. 研究実施体制

(1)「山梨大学」グループ

- ①研究分担グループ長:入江 寛 (山梨大学クリーンエネルギー研究センター、教授)
- ②研究項目
  - ・研究の立案
  - ・解析、考察

### §3. 研究実施内容

#### 1. 研究目的

エネルギー・環境問題が深刻になりつつある現在、次世代のエネルギーとして水素が注目されている。太陽エネルギーと水だけで水素を製造する(太陽光による水の分解)ことができれば、エネルギー・環境問題は一挙に解決できると考えられる。そこで太陽光エネルギーを利用して水から水素を獲得するため、水分解のための光触媒材料を創製する。特に太陽光には多くの可視光が含まれるため、可視光のもと水を完全分解(水素と酸素が2:1で同時に発生)できる光触媒材料やシステムを探索し、創製する。

#### 2. 単一型水分解系(1光子システム)

バンドギャップ 4.1 eV の立方晶スピネル構造をとる  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  において、 $\text{Ga}^{3+}$  サイトの一部を  $\text{Rh}^{3+}$  で置換すると、その正八面体配置により  $\text{Rh}^{3+}$  の d 軌道の縮退が解け、禁制帯内に  $\text{Rh}^{3+}$  イオン由来の結合性  $t_{2g}^6$  軌道、反結合性  $e_g^0$  軌道が形成できる。これらの軌道間の励起(d-d 励起)より可視光を吸収し、これらの軌道は水を酸化し酸素を、還元し水素を発生するポテンシャルを有することを明らかにした<sup>1)</sup>。

#### 3. 協調型水分解系(2光子システム)

##### (1) 目的

2光子システム用の水素発生用光触媒を、水中で安定である可能性の高い酸化物の中から探索を行った。一般的な酸化物はその価電子帯上端が O 2p 軌道から構成されるため、その上端の電位は 3 V(vs. SHE) 付近である。従って、酸化力は十分、すなわち酸素発生用光触媒にはなり得る。しかしながら可視光に応答する光触媒を探索するため、バンドギャップが少なくとも 3.0 eV 未満とすると酸化物の伝導帯下端の電位は 0 V(vs. SHE) より正側となり水を還元して水素発生できる電位 0 V(vs. SHE) を満足しなくなる。そのような事情から可視光に応答する水素発生用の酸化物光触媒は多くは見出されていない。そのため既往の研究では、酸化物の価電子帯上端が O 2p 軌道に加え、O 2p 軌道にエネルギー的に近く、かつ高エネルギー側(電位では負側)にある金属軌道(例えば  $\text{Ag } 4d^{10}$ ,  $\text{Cu } 3d^{10}$ ,  $\text{Sn } 5s^2$ ,  $\text{Pb } 6s^2$ ,  $\text{Bi } 6s^2$  など)かつ閉殻電子配置を有する金属イオン( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  など)から構成される酸化物の探索(それら金属イオンドープによる手法も含め)が主に行われてきた。しかしながら価電子帯上端の大きな負側へのシフトは認められず、せいぜい 2.4 V(vs. SHE) 付近である。

ここでは上述のような探索指針に加え、閉殻電子配置をとらない金属イオンをも考慮し、新たな水素発生光触媒  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の提案を行う。

##### (2) 方法

$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  粉末は  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を出発原料に、通常の固相法により作製した。作製した試料は X線回折により同定し、紫外・可視拡散反射スペクトル(UV-vis スペクトル)によって光の吸収特性を

求めた。また、水分解活性は犠牲剤 ( $\text{CH}_3\text{OH}$  もしくは  $\text{HCHO}$ ) 存在のもと水素発生で観察し、Xe ランプ全光照射と、作用スペクトル測定の際には単色光を照射した。単色光照射の場合は、光源として Xe ランプを用いモノクロメーターにより波長 ( $500, 620, 680, 710 \pm 10, 770 \pm 20 \text{ nm}$ ) および光量 ( $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) を制限し、適切な色ガラスフィルターによりモノクロメーターの二次回折光を遮断した。発生した水素はガスクロマトグラフィーで定量した。

### (3) 結果

ここには示さないが作製した試料は X 線回折により  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  単相であることを確認した。Xe ランプ全光照射のとき、犠牲剤に  $\text{CH}_3\text{OH}$  を用いたときには水素発生をほとんど確認できなかったが、 $\text{HCHO}$  では水素発生が確認できた。つまり、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の価電子帯に生成する正孔は  $\text{CH}_3\text{OH}$  を酸化できないが  $\text{HCHO}$  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価電子帯上端の電位は  $0.1 \sim 0.2 \text{ V}$  程度にあると想定される。これは既往の報告から、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の価電子帯上端は  $\text{Rh}^{3+} t_{2g}$  軌道から構成されるため一般的な酸化物の価電子帯上端に比べ大きく負側 (高エネルギー側) にシフトしたものと考えられる。

作用スペクトル測定結果を図 1 に示す。図 1 は、光照射後約 10 h までの水素発生速度から水素発生的外部量子収率 (Quantum efficiency, QE) を求めプロットしたものである。QE は概ね 30 数%と光の利用効率は高いことが示された。左軸の  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の UV-vis スペクトルと、右軸の  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の水素発生 QE 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  $\pm$  20 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  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  中の欠陥によるものと考えることができ、500  $\sim$  650 nm 範囲の吸収の減少の延長線上に 770  $\pm$  20 nm 単色光照射での QE が存在すると考えられる。以上から光の吸収と QE はよく一致すると見なすことができ、水素の発生は  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の光励起によってもたらされたものと考えられる。また、770  $\pm$  20 nm 単色光照射では QE は低下するものの水素発生が確認できたため、 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  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。

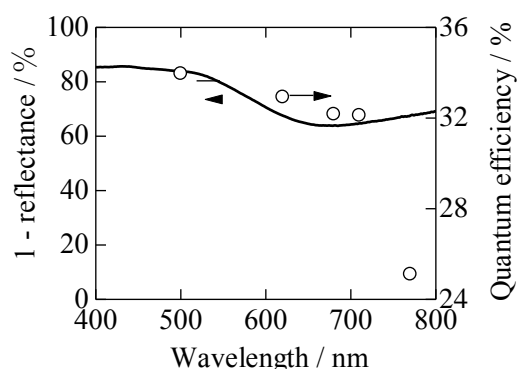


図 1 水素発生作用スペクトル。実線は  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  の紫外可視拡散反射スペクトル (左軸参照)、白丸は水素発生外部量子収率 (右軸参照)。

### (4) 結論と今後の課題

犠牲剤の存在下で可視光全域の光が利用でき水素を発生することができる光触媒材料を見出した。今後は酸素発生光触媒との適切なカップリングにより可視光全域で水素・酸素が発生できるような 2 光子システムを構築していく。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Naoya Kumagai, Lei Ni and Hiroshi Irie, “Visible-Light-Sensitive Water Splitting Photocatalyst Composed of Rh<sup>3+</sup> in a 4d<sup>6</sup> Electronic Configuration, Rh<sup>3+</sup>-Doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, Chemical Communications, vol. 47, pp.1884-1887, 2011 (DOI: 10.1039/C0CC03739G)

### (4-2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)