

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
平成 21 年度採択研究代表者

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 21 年度はまず、単一型水分解系として  $Zn(Rh_xGa_{2-x})O_4$  に注目した。この系では 2.1 eV 程度の擬バンドギャップが生じることを第一原理計算と実験の両面から確認し、さらに犠牲剤存在のもと可視光照射条件で水素と酸素が発生することも確認した。今後、水熱法を用いてナノ高結晶性粒子を合成し、水の完全分解を目指す。

### § 2 . 研究実施体制

#### (1) 「山梨大学」グループ

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)

研究項目

太陽光に多く含まれる可視光照射のもと、水を完全分解できる光触媒材料を設計・創製し、水素を獲得することを通じて独創的クリーンエネルギー生成技術の創出に貢献する。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、可視光応答型水分解材料の創製を目指す。さらに、高効率化のため、材料の形態をナノレベルで制御することによって反応サイトを空間的に分離する方法やヘテロ接続構造の最適化によって電荷分離効率

を向上する方法を検討する。

### § 3 . 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 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 . 設計 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  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  に注目した。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  では、 $\text{Ga}^{3+}$  が  $\text{O}^{2-}$  イオンを頂点とする正八面体中心に存在する。 $\text{Ga}^{3+}$  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。これらの軌道により可視光を吸収し水分解できることが期待できる。

#### 3 . 実験

$\text{Zn}(\text{Ga}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{O}_4$  を固相法によって作製し、その後  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  と  $\text{RuO}_2$  を助触媒として含浸法や単純混合法によって担持した。作製した光触媒材料の水分解活性を評価した。照射光の光源として 300W の Xe ランプを用い、Y-44 色ガラスフィルターにより照射波長を可視光領域(420 nm 以上)に制限した。発生する水素および酸素はガスクロマトグラフィーで定量した。

#### 4 . 結果

図 1 に犠牲剤としてメタノールを加えた場合の水素発生を、図 2 には犠牲剤に硝酸銀を加えた場合の酸素発生を示す。図 1, 2 から助触媒担持  $\text{Zn}(\text{Ga}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{O}_4$  は可視光、犠牲剤存在下で水を半分解し、水素もしくは酸素を発生可能であることが分かった。従って、 $\text{Zn}(\text{Ga}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{O}_4$  は、 $\text{Rh}^{3+}$  由来の新しい軌道である  $e_g^0$  軌道、 $t_{2g}^6$  軌道が、それぞれ水を還元・酸化し、水素発生・酸素発生可能なポテンシャルを有していると考えられる。また  $\text{RuO}_2$  と  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  の助触媒担持効果は、水素発生では  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を助触媒担持した試料の方が高活性であり、一方、酸素発生では  $\text{RuO}_2$  を助触媒担持した試料のほうが高いことが分かった。

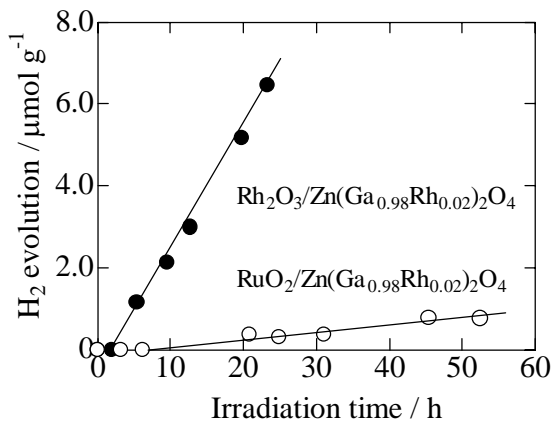


図1 メタノール存在下での水素発生

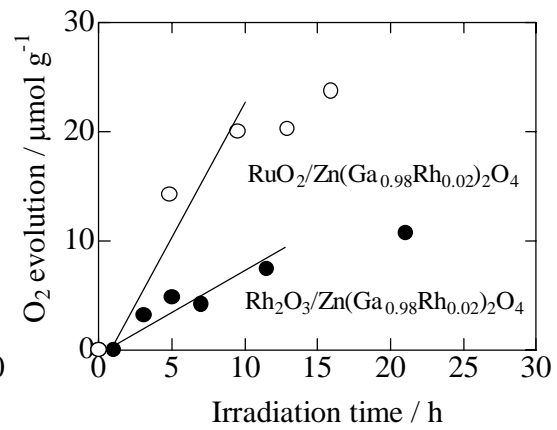


図2 硝酸銀存在下での酸素発生

## 5. 結論と今後の展望

d<sup>6</sup> 金属イオン(Rh<sup>3+</sup>)の結晶配位子場分裂を利用した可視光水分解光触媒を創製することができた。しかしながら、完全分解はまだ達成されておらず、水熱合成法による光触媒材料の微細化・高結晶化、Rh<sup>3+</sup>置換量の最適化を通じて完全分解を目指し検討を行っていく。