

「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

H24 年度 実績報告

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. 研究実施体制

(1) 「山梨大学」グループ

① 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)

② 研究項目

- ・水分解光触媒創製研究の立案
- ・解析、考察

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

協調型水分解システム(2光子システム)の構築

(1) 緒言

2光子システムとして Z-スキームによる水の完全分解が報告されている。ここでは、この Z-スキームに注目し、一つの母構造においてバンド構造制御を行い可視光応答化させ、伝導帯を制御した材料を酸素発生光触媒として、価電子帯を制御した材料を水素発生光触媒として用い Z-スキームを構築することで水の完全水分解を目指した。

(2) 実験と結果

$\text{Sr}(\text{Ti}_{0.99}\text{Rh}_{0.01})\text{O}_3$ (以下、Rh-STO) と $(\text{Sr}_{0.99}\text{Na}_{0.01})(\text{Ti}_{0.99}\text{V}_{0.01})\text{O}_3$ (以下、Na,V-STO) を固相法にて作製し、光析出法を用いてそれぞれ Ru を担持した。 H_2 , O_2 発生のアクションスペクトル測定から、Rh-STO では Rh 4d 軌道が価電子帯を形成する O 2p 軌道と一部混成しバンドギャップが狭窄したこと、Na,V-STO では V 3d 軌道による孤立準位が伝導帯下方に形成したことを確認した。作製した光触媒の水分解活性を IO_3^-/I^- レドックス媒体存在のもと評価した。波長 420 nm 以上の可視光を照射し、発生した水素および酸素の発生を図 1 に示す。水素と酸素が 2:1 の割合で発生し、繰り返し特性も良好であることが確認できた。また水素発生ターンオーバー数が 3.3 を超えたことも確認でき、触媒的に反応が進行していることが明らかとなった¹⁾。また同位体水 (H_2^{18}O) を用いた水分解実験からも水の完全分解が確認できた。

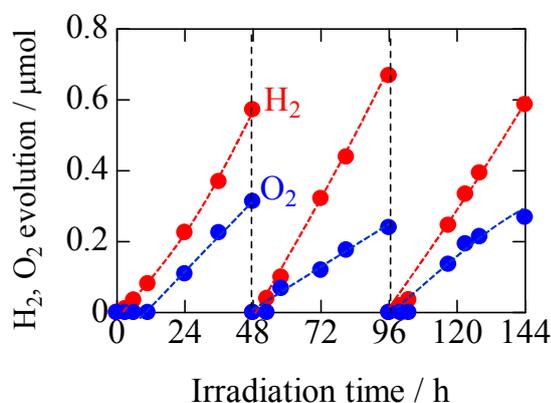


図 1. 可視光 (> 420 nm) 照射 IO_3^-/I^- レドックス存在下での Ru/Rh-STO と Ru/Na,V-STO での Z-スキーム構築による H_2 , O_2 の発生

(3) 結論と今後の課題

同一母構造 SrTiO_3 において、適切にそのバンド構造を制御することにより Z-スキームを構築することによって可視光照射のもと水が完全分解できることが確認できた。同じ設計で TiO_2 を材料として使用でき、元素戦略上有望であると思われる。今後 TiO_2 を用いて検討を進める。

赤外光を利用できる水素発生光触媒の探索

(1) 緒言

$\beta\text{-FeSi}_2$ は、小さなバンドギャップ (0.8 eV)、高い光吸収係数 (10^5 cm^{-1})、耐酸化性 (800~

900°C程度まで安定)をもち Si, Fe という資源埋蔵量豊富な元素であることから太陽電池や熱電変換素子への研究が盛んに行われてきた。また、 β -FeSi₂ は仕事関数 4.65 eV, バンドギャップ 0.8 eV であることが報告されているため、水素発生が可能な電位に伝導帯下端が位置し、かつ赤外領域の光利用 (~1500 nm) が期待できる。我々は、それらの性質に着目し水素発生光触媒としての可能性を検討した。

(2) 実験と結果

図 2 に市販の β -FeSi₂ を用い、S₂O₆²⁻ 存在下での水素生成のアクションスペクトルを示す。各照射光での外部量子効率(QE)は β -FeSi₂ の紫外-可視拡散反射スペクトルに一致した。バンドギャップ励起により水の半分解が進行していることが明らかとなった。また、波長 1300 nm 以上の可視光を照射しても S₂O₆²⁻ 存在下で水素の発生が確認できたため、 β -FeSi₂ は太陽光の大部分を利用できる水素発生光触媒として有望であると考えられる。

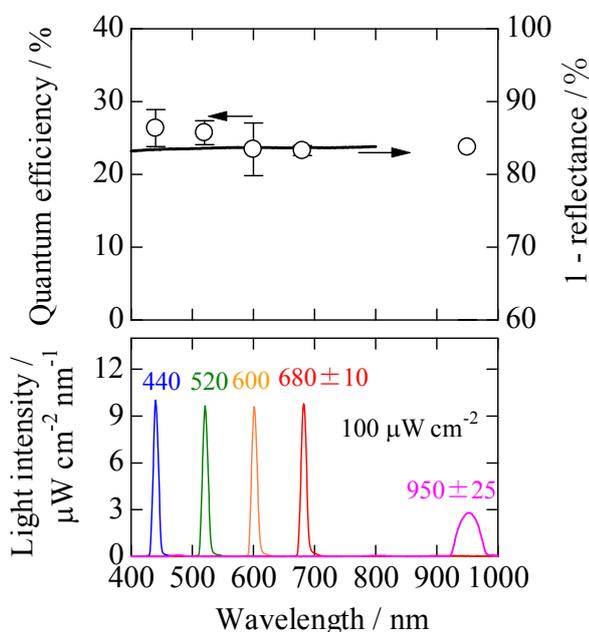


図2. β -FeSi₂ の H₂ 発生 のアクションスペクトルと照射波長

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Shoichi Hara, Masaharu Yoshimizu, Satoshi Tanigawa, Lei Ni, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Hydrogen and Oxygen Evolution Photocatalysts Synthesized from Strontium Titanate by Controlled Doping and Their Performance in Two-Step Overall Water Splitting under Visible Light”, vol. 116, pp.17458-17463, 2012 (<http://dx.doi.org/10.1021/jp306315r>)

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)