

固体間電子移動型 Z スキーム型光触媒系の 可視光照射下での水分解反応

(東京理大)○佐々木康吉・根本裕章・齊藤健二・工藤昭彦

近年、化石燃料の代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。光触媒は、光エネルギーを利用して水を水素と酸素に分解することができる。そのため、光触媒による水分解は、太陽エネルギーを使った水からの水素製造という魅力的な反応である。そして、太陽光の有効利用のためには、光触媒の可視光応答化が必要不可欠である。

当研究室では、これまでに植物の光合成メカニズムを模倣した二段階光励起(Zスキーム)システムを構築することにより、可視光照射下での水の完全分解反応に成功している。このZスキーム型光触媒系は、水素および酸素生成に活性を示す二種類の光触媒と、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ イオンなどの電子伝達系から構成される。そして、電子伝達系は光触媒間で電子を仲介する重要な役割を担っている。しかし、最近、電子伝達系を含まない非常にシンプルなZスキーム系で水を可視光全分解することに成功した。本研究では、その詳細について報告する。

純水中に水素生成光触媒である $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ と、酸素生成光触媒である BiVO_4 と一緒に懸濁させ、可視光を照射した。その結果、水素と酸素が2:1の比で生成し、電子伝達剤を用いなくてもZスキームで水分解反応が進行した。水分解活性はpHに依存しており、酸性条件下で特に高い光触媒活性が得られた。 $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ 水素生成光触媒と種々の酸素生成光触媒の組み合わせについて検討したところ、 BiVO_4 以外にも、 WO_3 や AgNbO_3 、 $\text{TiO}_2:\text{Cr}/\text{Sb}$ といった多種多様の酸素生成光触媒を利用できることがわかった。これまでに報告されているZスキーム系は、利用できる光触媒が限られたことに対して、多様なZスキーム系を開発できたことが今回の研究の大きな意義である。

図1のように、二種類の光触媒を混合または分離して水分解反応を行ったところ、 $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ と BiVO_4 が接触しない場合では、水分解反応は進行しなかった。このことは、図2に示すメカニズムのように、固体間の電子移動によって水分解が進行していることを示唆している。さらに、溶液中での光触媒粉末の分散状態を調べた結果、活性の高かった酸性条件下では、粒子が凝集している様子が確認された。そのために、二種類の光触媒を懸濁させているだけであるにも関わらず、固体間での電子移動が効率良く進行し、水分解反応が進行したと考えられる。そして、本Zスキーム系は、擬似太陽光照射下においても水を分解した。以上のように、ソーラー水素製造を可能とする固体間電子移動型Zスキーム型光触媒系の開発に成功した。

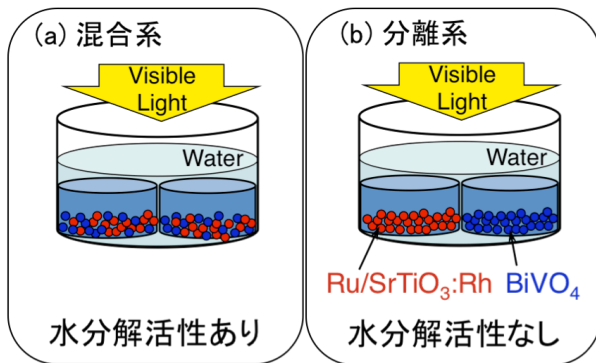


図1 混合系および分離系での電子伝達剤を用いない Z スキーム型光触媒系による水分解反応

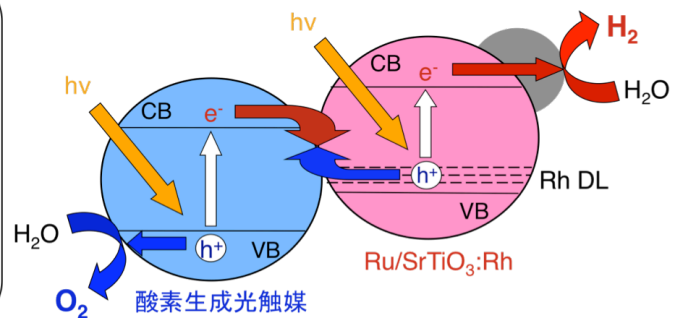


図2 固体間電子移動で駆動するZスキーム型光触媒系のメカニズム