非酸化物半導体光触媒を用いた可視光水分解系の開発

（阪市大人工光合成セ）〇東 正信

Photocatalytic water splitting over non-oxide semiconductor materials under visible light

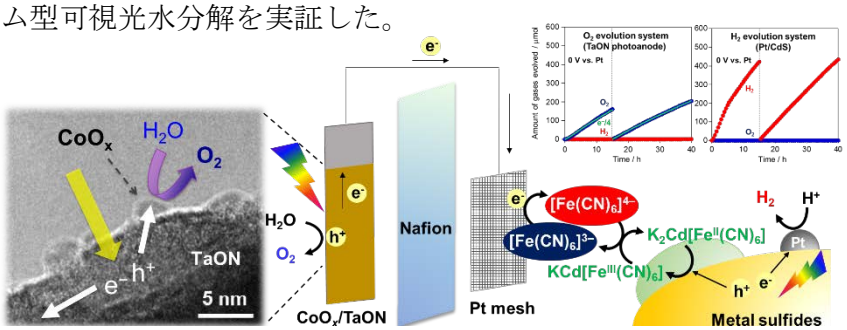
(*Research Centre for Artificial Photosynthesis, Osaka City University*) 〇Masanobu Higashi

Photoelectrochemical water splitting using semiconductors has attracted considerable attention due to the potential to produce H_2 from water by utilizing solar energy. Most of non-oxide semiconductors, such as oxynitrides and sulfides, possess appropriate band levels for water reduction and oxidation as well as a narrow band gap allowing visible light absorption due to the contribution of N-2p (S-3p) orbital to the valence band. However, these materials are unstable for water oxidation because self-oxidative deactivation (*e.g.*, $2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2$) easily occurs in water under photoirradiation. We demonstrated that loading of cocatalyst (e.g., IrO_x[1,2] and CoO_x[3]) on the TaON photoanode effectively suppress self-oxidative deactivation of the TaON surface, resulting in stable water splitting. Furthermore, Z-scheme splitting of water was achieved using $K_2Cd[Fe(CN)_6]$-modified metal sulfides as H_2-evolving photocatalysts combined with an appropriate O_2-evolution system (CoO_x-loaded TaON photoanode) in the presence of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ as an electron mediator.

Keywords : water splitting; oxynitride; sulfide; photocatalyst; visible light

半導体光触媒および半導体光電極を用いた水の光分解は、太陽光エネルギーを利用したクリーンな水素製造法として期待され、活発な研究が進められている。実用化への最大の課題は、その変換効率の向上であり、太陽光スペクトルのおよそ半分を占める可視光の有効利用が鍵となる。酸窒化物や硫化物などの非酸化物半導体は、価電子帯の形成に N-2p や S-3p などの非酸素の p 軌道が寄与するため、酸化物半導体に比べ価電子帯上端の位置は負側になり、可視光吸収と水の分解に適したバンドレベルを有しているものが多い。しかし、これら非酸化物半導体は、光生成した正孔により自己酸化失活を起こしやすく非常に不安定であるという本質的な問題を有している。これらの問題に対し、適切な表面修飾を施すことで解決を試みた。

酸窒化物光電極に IrO_x や CoO_x といった水の酸化触媒を担持することで、効果的に自己酸化失活を抑制し安定した可視光水分解を実証した。また硫化物光触媒表面に、ヘキサシアノフェレート種 $K_2Cd[Fe(CN)_6]$を修飾すると、$[Fe(CN)_6]^{4-}$存在下で安定に水素を生成できることを見出し、上記の酸窒化物光電極と組み合わせることで、安定な Z スキーム型可視光水分解を実証した。



1) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11828 (2010)., 2) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4138 (2011)., 3) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6968 (2012)., 4) T. Shirakawa, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe, *Sustainable Energy & Fuels*, **1**, 1065 (2017).

© The Chemical Society of Japan