高効率可視光水分解実現のための光触媒および反応系の設計

（京大院工）○阿部 竜

Design of Photocatalysis Materials and Systems toward Highly Efficient Water Splitting under Visible Light

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ryu Abe

Water splitting using semiconductor photocatalysts has received much attention due to the potential of this method for the clean production of H_2 from water utilizing solar energy. Because almost half of all incident solar energy at the Earth's surface falls in the visible region, the efficient utilization of visible light remains indispensable for realizing practical H_2 production. We have so far developed a new type of photocatalytic water splitting system, mimicking the two-step photoexcitation (Z-scheme) mechanism of natural photosynthesis. Herein, our recent developments on both the novel visible-light-responsive photocatalysts (e.g., layered oxyhalides) and the efficient Z-scheme water splitting systems will be introduced.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Hydrogen Production; Photocatalysts; Visible Light

太陽光エネルギーを利用して水素を製造する手法の１つとして、光触媒を用いた水分解が期待され、実用化に向けた検討が進められている。コスト競争力のある 5〜10% 程度の太陽光エネルギー変換効率を達成するためには、太陽光スペクトルの大部分を占める「可視光」の有効利用が不可欠であり、この鍵となる「可視光応答型光触媒」とともに、光利用効率や反応効率向上のための「反応系」の開発などが検討されている。我々はこれまでに、植物の光合成を模倣した２段階励起（Z スキーム）型光触媒プロセス [1)]を開発し、可視光を用いた水の分解を世界に先駆けて実証してきた。本系では、２種類の異なる半導体粒子間の電子移動を可逆なレドックスを用いて実現することで、各光触媒系に必要なエネルギーが低減されて可視光利用が容易になるとともに、実用化に不可欠な「水素と酸素の分離生成」なども可能となる。Z スキーム系において、従来の酸化物のみならず、酸窒化物などの可視光応答型複合アニオン化合物が適用可能であることをこれまで実証してきた。しかし、通常の複合アニオン化合物では、酸素以外のアニオンの導入によって価電子帯上端準位が負にシフトして可視光応答性が発現する一方で、正孔による自己酸化失活が併発するというジレンマを有していた。この課題に対し、我々は各種のビスマス系層状オキシハライド群 [2,3)]（例えば Bi_4NbO_8Cl）がその特異なバンド構造に起因して、可視光照射下において極めて安定に水を酸化できることを見いだし、これらを用いた二段階励起型可視光水分解を実証した。本講演では、これら可視光応答型光触媒の開発指針や最新成果、さらに表面修飾 [4)]やレドックス開発 [5)]などの Z スキーム系効率向上に向けた取り組みを紹介する。

1) R. Abe, J. Tang et al., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.
2) H. Fujito, H. Kageyama, R. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2082.
3) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, DOI: 10.1021/jacs.0c10288.
4) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 45606.
5) Y. Iwase, O. Tomita, R. Abe et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2018**, 356, 347.

© The Chemical Society of Japan