

人工光合成と金属酸化物光触媒

Artificial Photosynthesis and Oxide Photocatalysts

東理大理, 光触媒センター ○工藤昭彦

Tokyo Univ. of Science, PIRC ○Akihiko Kudo

E-mail: a-kudo@rs.kagu.tus.ac.jp

1. はじめに

エネルギー・環境問題の観点から, 光触媒を用いた水分解による水素製造が注目されている. この水の光分解は, 光エネルギーが水素という蓄積可能な化学エネルギーに変換される光エネルギー変換型の反応 (アップヒル反応) である. 一方, 二酸化炭素の資源化も重要な反応である. 水を水素源として二酸化炭素を還元する反応は, まさに人工光合成と言える. このように, 光触媒を用いた水の分解や二酸化炭素の固定化反応は, エネルギー・環境問題の解決を考える上で, もっとも根幹にかかわる重要な化学反応である. このソーラー水素やソーラーケミカル合成を実現すべき光触媒を用いた人工光合成の研究が世界各国で再燃している. 本講演では, われわれが開発してきた水分解や二酸化炭素還元活性な金属酸化物光触媒を紹介する¹⁾.

2. バンドエンジニアリングによる可視光応答型光触媒の開発

遷移金属ドーピングによる紫外光応答型光触媒の可視光応答化は, 古くから行われている. われわれは, ドーピングのためのホストマテリアルとして, TiO_2 に加えて SrTiO_3 などのワイドバンドギャップ光触媒に着目した. 種々の金属イオンをドーピングした SrTiO_3 の可視光照射下での光触媒活性を調べた結果, Rh をドーピングした SrTiO_3 が, Pt 助触媒存在下, メタノール水溶液からの水素生成反応に活性を示すことを見いだした. この光触媒では, Rh^{3+} が SrTiO_3 の禁制帯内に電子供与準位を形成し, その準位から SrTiO_3 の伝導帯への電子遷移により可視光応答性が発現している. この光触媒は, そのままでは水を酸化して酸素を生成することはできないが, Sb^{5+} を共ドーピングすることにより, 酸素生成活性も発現する. そして, IrO_2 助触媒をその表面に担持することにより, 可視光照射下での水分解反応が進行するようになる. この光触媒は, 520nm までの可視光に応答し, ソーラー水分解にも活性を示す. また, 酸化物光触媒においては, ドーピング以外の方法として, $\text{O}2\text{p}$ に代わって価電子帯を形成する元素から成る新しい光触媒材料を開発することが不可欠となってくる. ここで, われわれはそのような元素として, ビスマス, 錫, 銀に着目した. その結果, BiVO_4 や AgNbO_3 が, 可視光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$) での硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に高活性を示すことを見いだした.

3. ソーラー水分解に活性な Z スキーム型光触媒

上で述べたような可視光照射下で水素と酸素をそれぞれ生成できる適当な光触媒と電子メディエーターを組み合わせることにより, 可視光水分解に活性な Z スキーム型光触媒を構築することができる. たとえば, 上で述べた $\text{Ru/SrTiO}_3:\text{Rh}$ 水素生成光触媒と BiVO_4 酸素生成光触媒を組み合わせた系が高い活性を示す. 一方, これらの光触媒材料を光電極として用いることができる. たとえば, 可視光照射下で $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ は光カソード²⁾, BiVO_4 は光アノード³⁾として働く. そして, これらの光電極を組み合わせることにより, 外部バイアスをかけることなくソーラー水分解が進行する.

参考文献

- 1) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253.
- 2) K. Iwashina, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13272.
- 3) Q. Jia, K. Iwashina, A. Kudo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, 109, 11564.