ソーラー水素製造と材料開発

Solar Hydrogen Production and Materials Development

山梨大クリーンエネ研　○入江 寛

Clean Energy Res. Ctr, Univ. Yamanashi, ◦Hiroshi Irie

E-mail: hirie@yamanashi.ac.jp

環境エネルギー問題が顕在化している現在、その解決策のひとつとして水分解光触媒による水素（H_2）製造技術が挙げられている。この技術は本多・藤嶋効果 [1)]の報告に端を発し、その報告以来、研究が盛んに行なわれている。特に太陽エネルギーの利用効率向上のための可視光応答化を目指して検討が進められ、水を完全分解できる可視光応答型光触媒（一段階励起型光触媒）が数々見出されている [2)]。我々の知る限り、最も長い波長での水の完全分解は高々630 nm である。可視光応答化に向けた既往の方法のもう一つに二段階励起に基づく Z-スキーム反応が挙げられる。この反応は、可視光照射下で水の半反応が可能な H_2 発生光触媒と酸素（O_2）発生光触媒を組み合わせ、酸化還元媒体を用いることで可視光による水の完全分解を達成している [3)]。最近では酸化還元媒体として還元型酸化グラフェン（RGO）を用いた系が報告されている [4)]。

当研究室では、酸化還元媒体を必要としない二段階励起による純水（試薬を必要としない）を完全分解できる光触媒を目指し検討を行い、H_2 発生光触媒としてロジウム酸亜鉛（$ZnRh_2O_4$, Eg＝1.2 eV）、O_2 発生光触媒としてバナジン酸ビスマス（$Bi_4V_2O_{11}$, Eg＝1.7 eV）を選択し、酸化銀（Ag_2O）の熱分解を利用することによって $ZnRh_2O_4$ と $Bi_4V_2O_{11}$ の間に導電層として銀（Ag）を介して両光触媒を接合した全固体型二段階励起光触媒を創出した。この接合系において波長 740 nm までの赤色光を利用し、純水の完全分解反応に成功している [5)]。この系の水の完全分解は、導電層である Ag が水分解に関与しない $ZnRh_2O_4$ 価電子帯の正孔と $Bi_4V_2O_{11}$ 伝導帯の光励起電子を消滅させ、$ZnRh_2O_4$ 伝導帯の光励起電子がプロトンを還元し H_2 を、$Bi_4V_2O_{11}$ 価電子帯の正孔が水を酸化し O_2 を発生させているためと考えている。最近では、$ZnRh_2O_4/Ag/Bi_4V_2O_{11}$, $ZnRh_2O_4/Au/Bi_4V_2O_{11}$ の分解活性向上のために、H_2 発生助触媒として白金（Pt）、Ag を選択し、接合系の H_2 発生光触媒 $ZnRh_2O_4$ 上だけへの選択的担持、すなわち $Pt/ZnRh_2O_4/Ag/Bi_4V_2O_{11}$, $Ag/ZnRh_2O_4/Ag/Bi_4V_2O_{11}$ の作製と水分解活性評価も行っている [6, 7)]。

【参考文献】1）A. Fuijishima *et al.*, *Nature*, **238**, 37 (1972), 2）例えば K. Domen *et al.*, *Nature*, **440**, 295 (2006), H. Irie *et al.*, *Chem. Commun.*, 49, 10094 (2013), K. Domen *et al.*, *Nat. Mater.*, 18, 828 (2019), 3）K. Sayama *et al.*, *J. Photo. Photo A: Chem.*, **148**, 71 (2002), 4）A. Kudo et al., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 17536 (2009), R. Amal et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11054 (2011), 5）H. Irie *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3061 (2016), H. Irie *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 27693 (2016), 6）H. Irie *et al.*, *Chem. Commun.*, **54**, 7999 (2018), 7) H. Irie *et al.*, *RSC Adv.*, **9**, 41913 (2019).

【謝辞】本研究は一部、北海道大学触媒科学研究所の大谷文章教授との共同研究で行いました。ここに感謝申し上げます。当研究室高嶋准教授、小林君、尾﨑君、依田君の実験に感謝します。