

メタルヘキサシアノフェレートを固体レドックスとするZスキーム型可視光水分解系の開発

(京大工) ○井上 智揮・松岡 輝・鈴木 肇・富田 修・阿部 竜

Development of visible light driven Z-scheme water splitting system using metal hexacyanoferrate as a solid redox (Sch. Eng., Kyoto Univ) ○Tomoki Inoue, Hikaru Matsuoka, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ryu Abe

We have recently revealed that some metal hexacyanoferrates ($K_xM[Fe(CN)_6]_y$, hereinafter denoted as MHCFs) loaded on sulfide or selenide photocatalysts can efficiently promote the oxidation of reversible electron donor $[Fe(CN)_6]^{4-}$ through the redox cycle of Fe^{III}/Fe^{II} in MHCF, thus boosting H_2 evolution from water under visible light.^{1), 2)} Herein, an interparticle Z-scheme water splitting system was constructed by employing MHCF as a solid redox mediator. The use of $ZrO_2/TaON$ ³⁾ particles co-loaded with $Rh_xCr_{2-x}O_3$ ⁴⁾ and InHCF as H_2 evolution photocatalysts, coupled with Cs-modified WO_3 ⁵⁾, provided simultaneous and stoichiometric generation of H_2 and O_2 from pure water (i.e., in the absence of redox mediator) under visible-light irradiation. Results on various experiments strongly suggest that the water splitting reaction proceeds via interparticle electron transfer through Fe^{III}/Fe^{II} redox cycle in InHCF.

Keywords : Photocatalyst; Metal hexacyanoferrate; Water splitting; Z-scheme

当研究室では、硫化物やセレン化物系光触媒粒子の表面に、各種メタルヘキサシアノフェレート ($K_xM[Fe(CN)_6]_y$, MHCF と略) を修飾すると、正孔が MHCF (例えば CdHCF) 中の Fe^{III}/Fe^{II} レドックスサイクルを通じて水溶液中の $[Fe(CN)_6]^{4-}$ を効率良く酸化し、可視光 H_2 生成が促進されることを見出した^{1), 2)}。

本研究では、MHCF 中の安定な Fe^{III}/Fe^{II} レドックスサイクルに着目し、MHCF を固体レドックスメディエータとするZスキーム型可視光水分解系の構築に取り組んだ。 H_2 生成用光触媒として既報³⁾の $ZrO_2/TaON$ を用い、この表面に H_2 生成用助触媒として $Rh_xCr_{2-x}O_3$ ナノ粒子⁴⁾、さらに固体レドックスとして InHCF 粒子を共担持して用いた。 O_2 生成用光触媒には Cs 種を修飾した WO_3 ⁵⁾ を用い、両者を純水中に懸濁させて可視光照射を行ったところ、 H_2 と O_2 がほぼ量論比で定常的に生成した (Fig. 1)。種々の実験結果から、InHCF が固体レドックスとして機能して水分解反応が進行していることが強く示唆された。

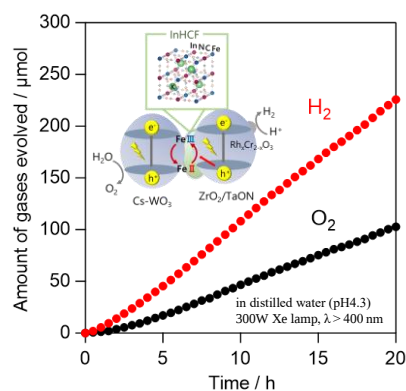


Fig. 1. Time courses of H_2 and O_2 evolution using a mixture of InHCF-loaded $Rh_xCr_{2-x}O_3/ZrO_2/TaON$ and $Cs-WO_3$

1) T. Shirakawa, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe, *Sustain. Energy Fuels*, **2017**, 1, 1065

2) Y. Kageshima, Y. Gomyo, H. Matsuoka, H. Inuzuka, H. Suzuki, R. Abe, K. Teshima, K. Domen, H. Nishikori *ACS Catal.* **2021**, 11, 8004

3) K. Maeda, H. Terashima, H. Kase, M. Higashi, M. Tabata, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 927

4) K. Maeda, D. Lu, K. Teramura, K. Domen, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 471

5) Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 119