

バナジウム置換型ポリオキソメタレートを用いたZスキーム型水分解系の高効率化

(京大工) ○城戸 拓朗・富田 修・室伏 克哉・鈴木 肇・阿部 竜

V-substituted Keggin-type Polyoxometalate as a Shuttle Redox Mediator for Z-scheme Water Splitting (Sch. Eng., Kyoto Univ) ○Takuro Kido, Osamu Tomita, Katsuya Murofushi, Hajime Suzuki, Ryu Abe

We recently revealed that some polyoxometalates, e.g. V-substituted Keggin-type silicotungstate ($[\text{SiV}^{\text{V/IV}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{5-/6-}$ denoted as SiV hereafter), can function as an one of effective redox mediators for Z-system water splitting.¹⁾ However, the insufficient reduction of the oxidant SiV^{V} on the O_2 -evolving photocatalyst has emerged as a challenge to improve the efficiency of Z-scheme type overall water splitting. In addition, the electron accepting ability of SiV^{V} in combination with various semiconductors has not been clarified.

In the present study, we have focused on the boosting O_2 evolution by employing various photocatalysts and cocatalyst materials and thereby improving efficiency of Z-scheme systems.
Keywords : hydrogen evolution; Z-scheme; shuttle redox mediator; polyoxometalate

当研究室では最近、バナジウムで部分置換したタングステン骨格のポリオキソメタレート ($[\text{SiV}^{\text{V/IV}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{5-/6-}$) が、Zスキーム型水分解系の有望なレドックス対として機能することを見出した¹⁾。しかし、酸素(O_2)生成光触媒上における酸化体 SiV^{V} の還元速度が遅いことが、水分解効率の向上に向けた課題の1つとして挙げられていた。そこで本研究では、本系の高効率化を目的として、いくつかの O_2 生成光触媒さらには助触媒を適用し、特に酸化体 SiV^{V} の電子受容能と O_2 生成活性の関係を検討した。

O_2 生成光触媒として WO_3 と BiVO_4 に加えて、当研究室で見出した $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}^{2)}$ を用いた。助触媒無担持(bare)では、 WO_3 が最も高い速度を示した。 WO_3 はこれらの中で最も正の伝導帯下端準位を持ち、励起電子による SiV^{V} の還元駆動力は最も小さい。ゆえに他の物性が電子受容能に大きな影響を与えたと考えられる。 WO_3 上の助触媒種に関しては、従来の PtO_x 種(550 °C–Air)の担持が O_2 生成速度を向上させる一方で、Pt 種(300 °C–Air)または Ru 種(300 °C–Ar)の担持は活性を著しく低下させた。一方で Fe および Ru の酸化物を共担持した $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$ は顕著に高い O_2 生成速度を示し、本助触媒が SiV^{V} の還元を促進していることが示唆される。この試料を O_2 生成光触媒として用いることで、Zスキーム型水分解の効率も向上した。

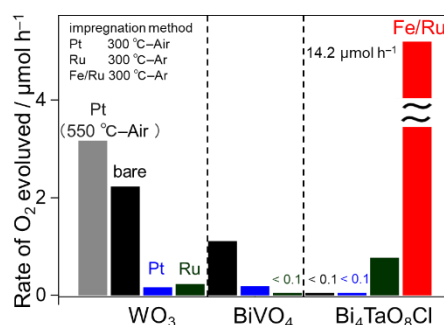


Fig. 1. The rate of O_2 evolved over various O_2 evolution photocatalysts suspended in an aqueous KH_2PO_4 solution containing $\text{K}_5[\text{SiV}^{\text{V/IV}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]$ (0.5 mM) as an electron acceptor under visible light.

1) O. Tomita, R. Abe *et al.*, *Sustain. Energy Fuels* **2021**, DOI: 10.1039/D1SE01619A.

2) A. Nakada, H. Kageyama, R. Abe *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 45606.