

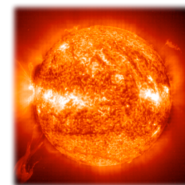
# 太陽光水素製造を目指した 可視光応答型半導体光触媒の開発

京都大学大学院工学研究科  
阿部 竜

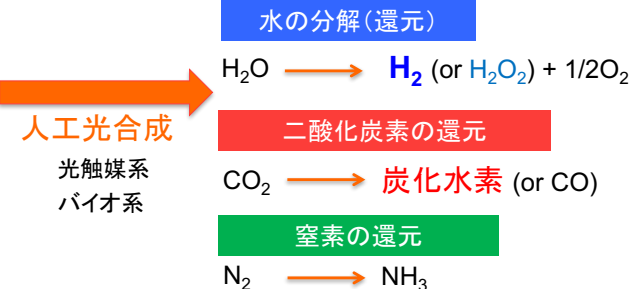
住友会館  
2018年1月30日

## 研究背景 化石資源の大量消費とクリーンエネルギーの創成

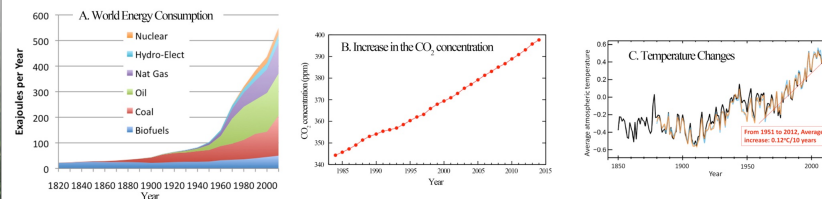
### 太陽光エネルギーを利用したクリーンエネルギー創成(人工光合成)



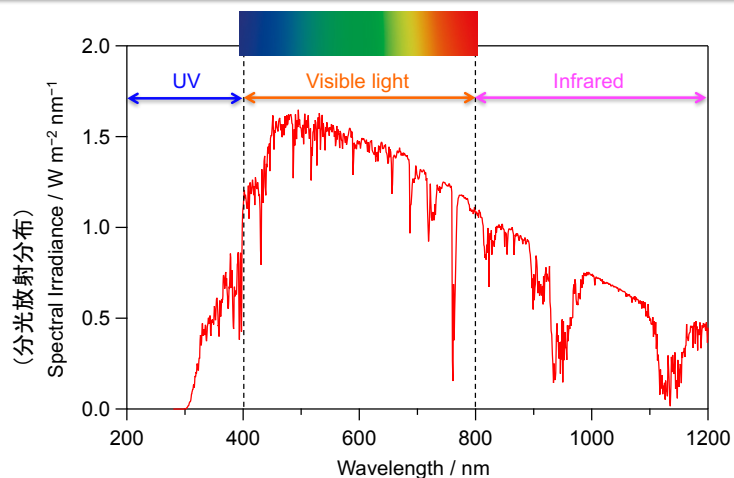
人類の消費量を遥かに  
超えるエネルギー量



### 化石資源の大量消費による環境破壊(CO<sub>2</sub>増加)と資源枯渇

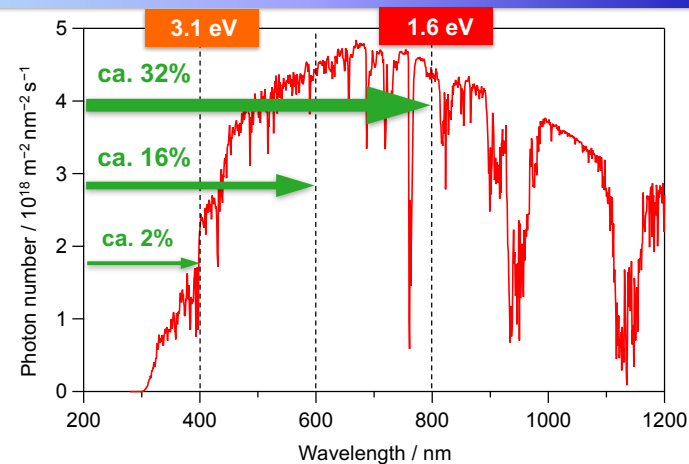


## 地表における太陽光スペクトル (AM1.5)



エネルギーの流れから見ると、500 nm付近にピーク  
ただし、光エネルギー変換の場合は**光子の数**で考え、生成物のモル数  
(または光電変換の場合は電子数)と対応させることが必要

## 実用化への課題：太陽光スペクトル(可視光)の有効利用

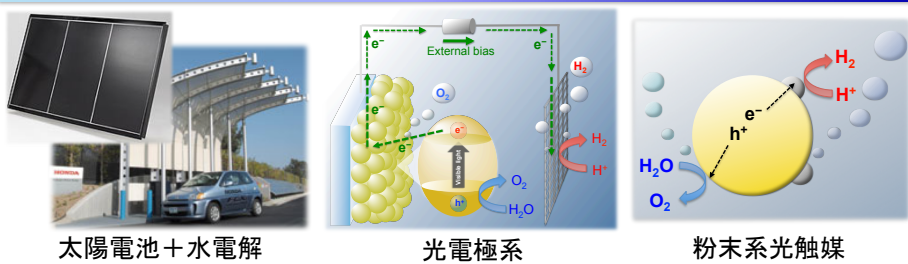


(水の分解(ΔG° = 237 kJ/mol) が量子収率100%で進行したと仮定)

植物の光合成の太陽エネルギー変換効率: 0.05~2%

可視光を有効に利用しない限り、実用的な太陽光エネルギー変換効率は得られない

## 水分解系における変換効率の現状



### 太陽光エネルギー変換効率

High (10%~)

Middle (~ 3%)

Low (~ 1%)

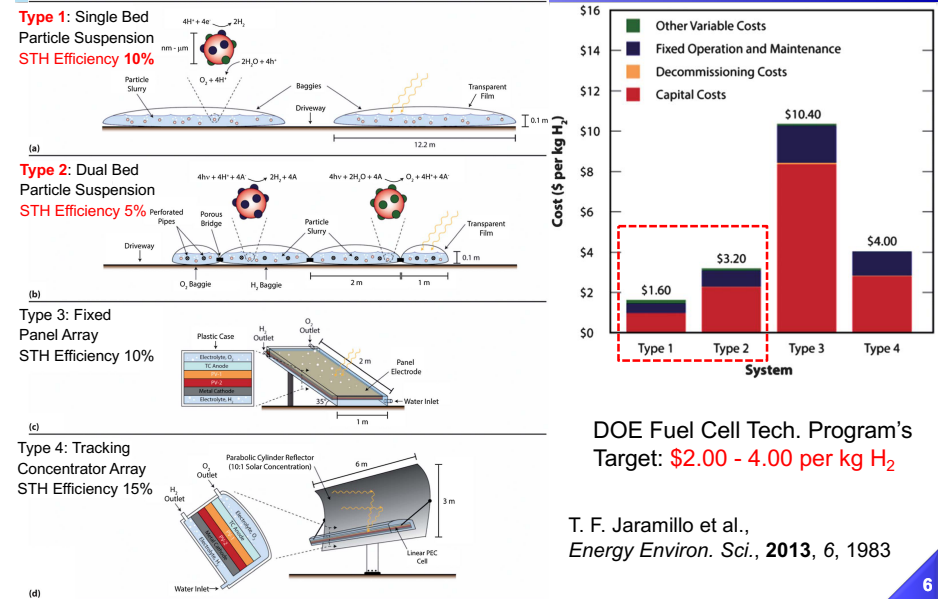
技術は確立済(実用的効率) 高コスト(太陽電池+電解装置) 少なくとも天然光合成の変換効率(~2%)を超える必要(あとはコストとのバランス)

様々な半導体材料利用可能 外部バイアスが必要(コスト増)

シンプルで低コスト 低効率

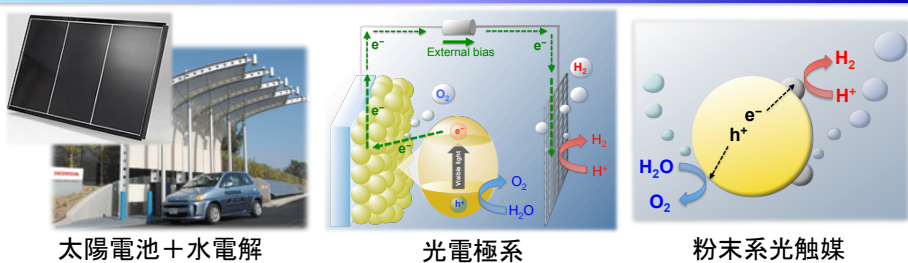
5

## 太陽光水素製造におけるコスト試算例



6

## 水分解系における変換効率の現状



### 太陽光エネルギー変換効率

High (10%~)

Middle (~ 3%)

Low (~ 1%)

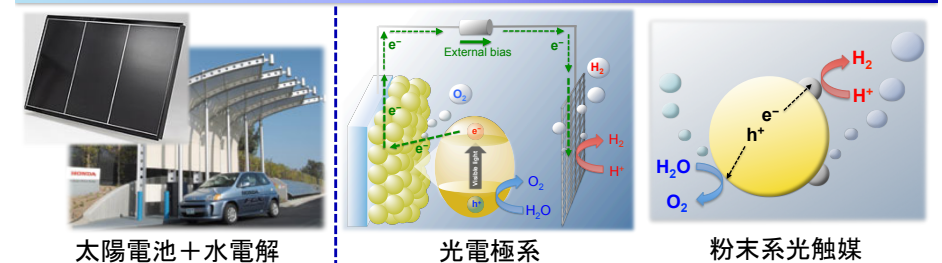
技術は確立済(実用的効率) 高コスト(太陽電池+電解装置) 少なくとも天然光合成の変換効率(~2%)を超える必要(あとはコストとのバランス)

様々な半導体材料利用可能 外部バイアスが必要(コスト増)

シンプルで低コスト 低効率

7

## 光触媒 (光電極) を用いた水分解：何がポイントか？



電池自身は反応溶液から隔離される

水分解の電圧 (過電圧含む) を出せば良い

(1) 半導体材料が水と接触する(化学的および光化学的な安定性の付与が必須)

(2) 半導体バンドレベルと水の分解電位(酸化・還元)との間のマッチングが必須

8

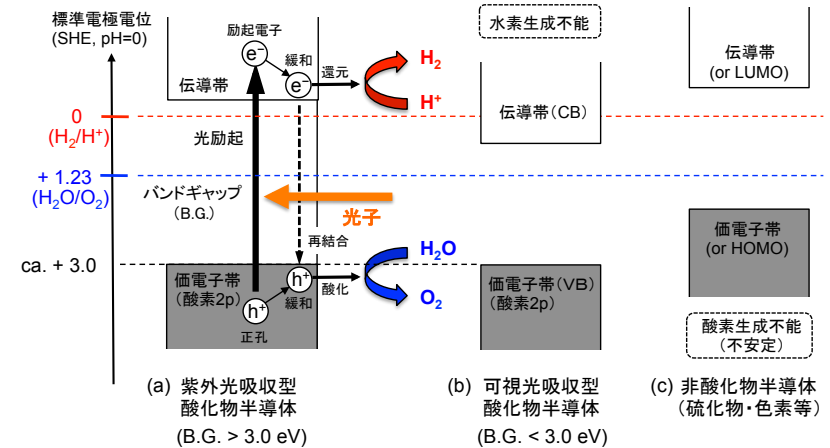
## 人工光合成研究の歴史 (概要)

- 1969** TiO<sub>2</sub>光電極による水分解の発見 (本多・藤嶋)
- 1980** TiO<sub>2</sub>光触媒粒子による水蒸気分解 (佐藤)  
RhO<sub>x</sub>-SrTiO<sub>3</sub>光触媒による水蒸気分解 (Lehn)  
NiO<sub>x</sub>-SrTiO<sub>3</sub>光触媒粒子による水の分解 (堂免)
- 1986** Re錯体による二酸化炭素還元 (Lehn) 全て紫外光
- 1990** 各種複合酸化物による水分解  
・層状化合物 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (堂免)  
・トンネル構造化合物 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (井上)
- 1998** NaTaO<sub>3</sub>による高効率 (Q.E. 50%) 水分解 (工藤)

研究開始から30年以上、水分解が世界中で研究されたが、実用化に必要な可視光を用いた水分解は誰も成功せず、90年代から世界的に研究が下火に (ただし、日本の一部の研究者だけが継続して今に至る)

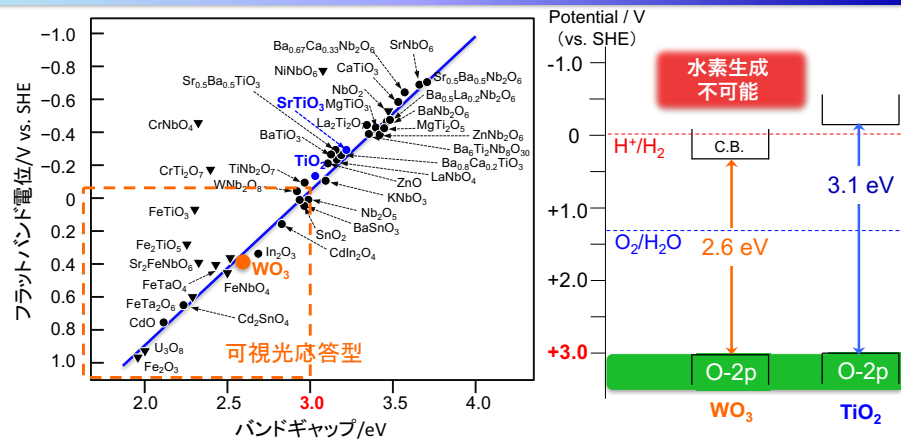
9

## なぜ可視光水分解は困難か？



10

## なぜ可視光水分解は困難か？

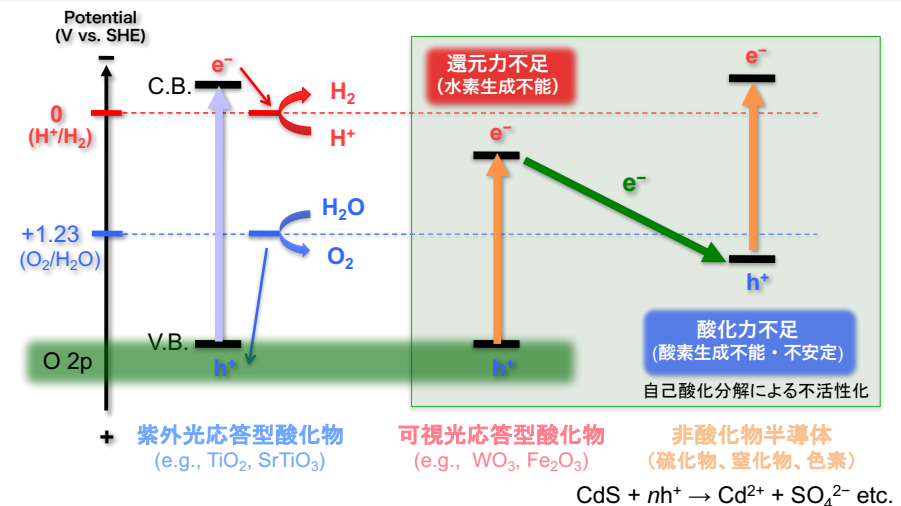


Scaifeの論文 (D. E. Scaife, *Solar Energy*, 25 (1980) 41) をトレースした図  
(●: d<sup>0</sup>またはd<sup>10</sup>状態のもの、▲: 部分的に満たされたd軌道をもつもの)

可視光吸収 (B.G. < 3.0 eV) を有する半導体の伝導帯下端 (フラットバンド電位とほぼ同等) は、水を還元するポテンシャルより正 (すなわち水素を生成できない)

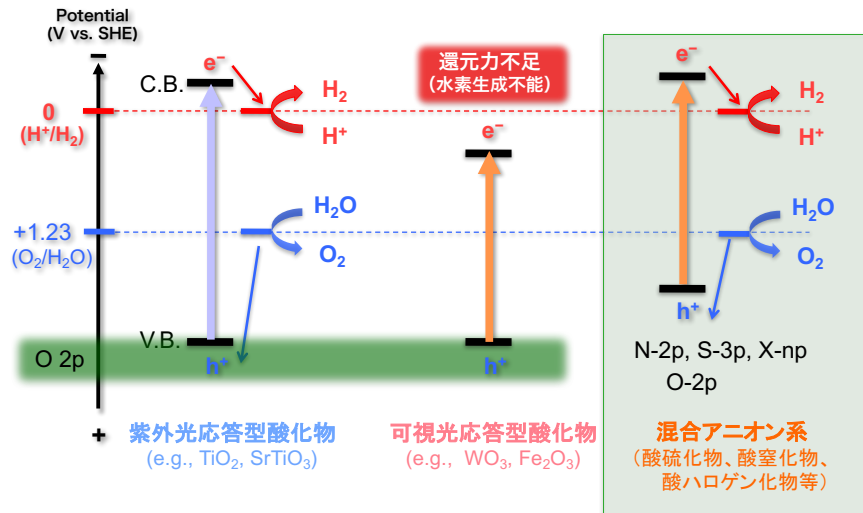
11

## 可視光水分解への戦略1: 二段階励起機構



12

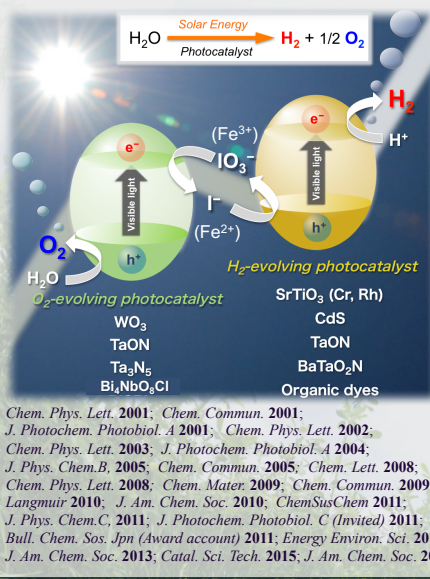
## 可視光分解への戦略2：混合アニオン系への展開



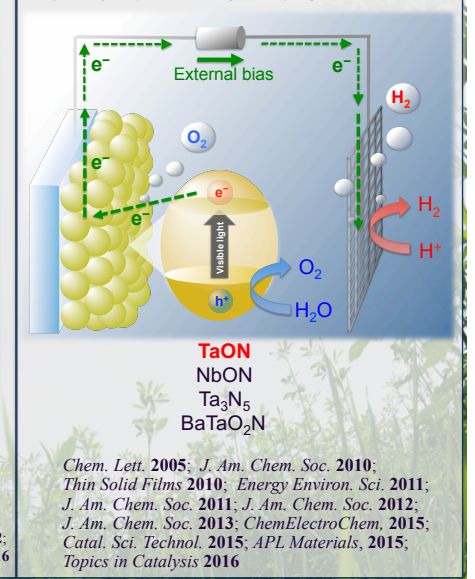
13

## 研究の概要

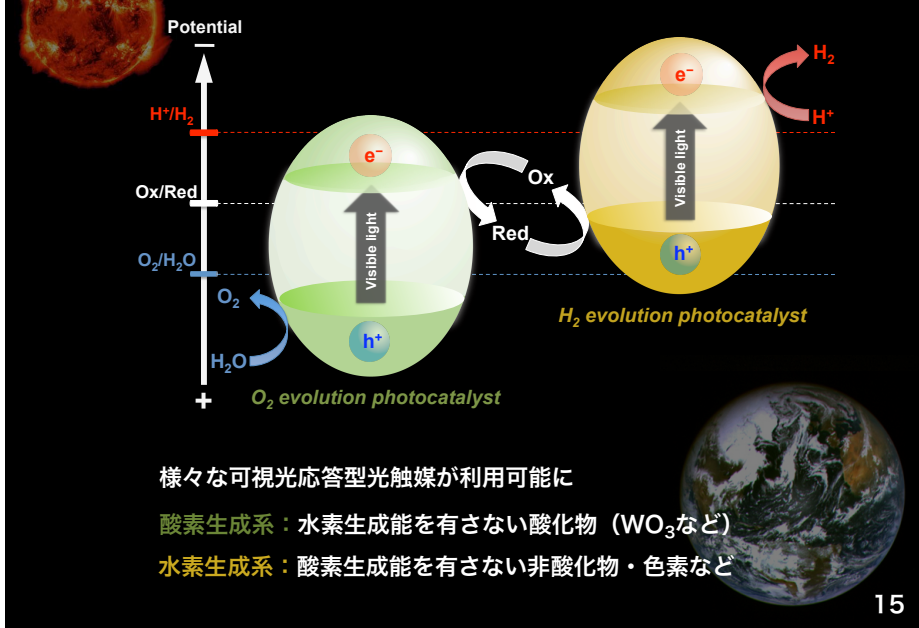
### 二段階可視光励起型水分解システム



### 可視光酸素生成用酸窒化物光アノード

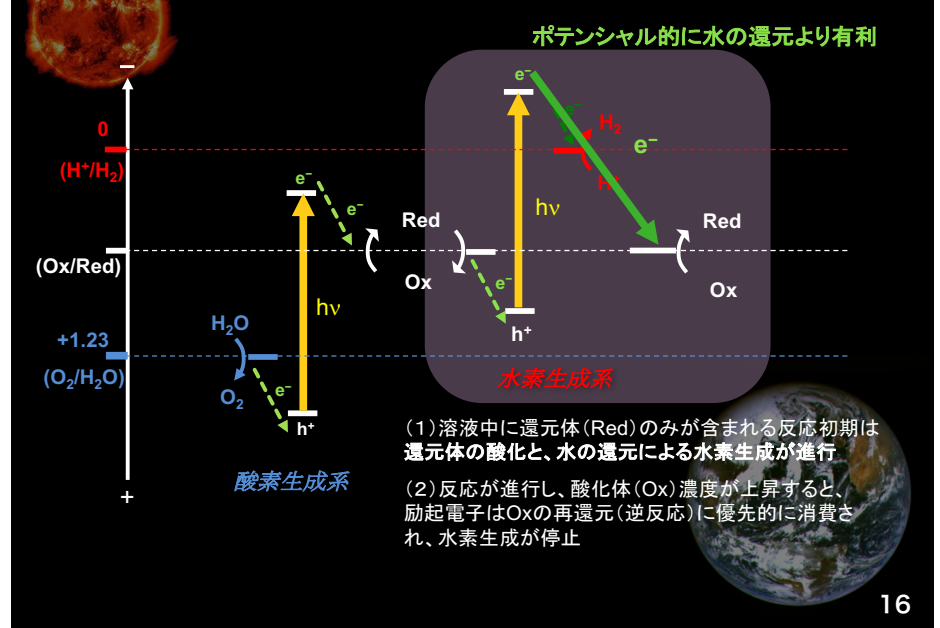


## 二段階光励起型可視光水分解システム



15

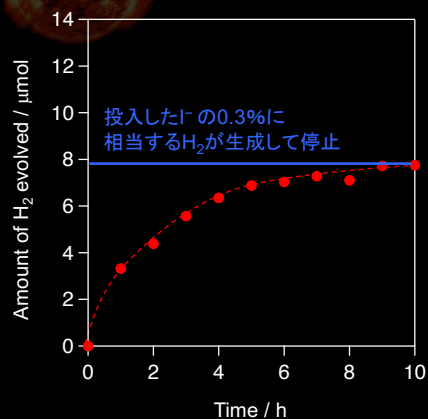
## レドックスを用いた光触媒系（水素生成）における逆反応



16

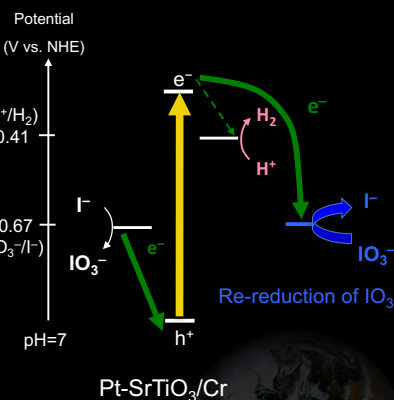
## 逆反応による水素生成の停止

$H_2$  production over Pt-SrTiO<sub>3</sub>(Cr-doped) photocatalyst



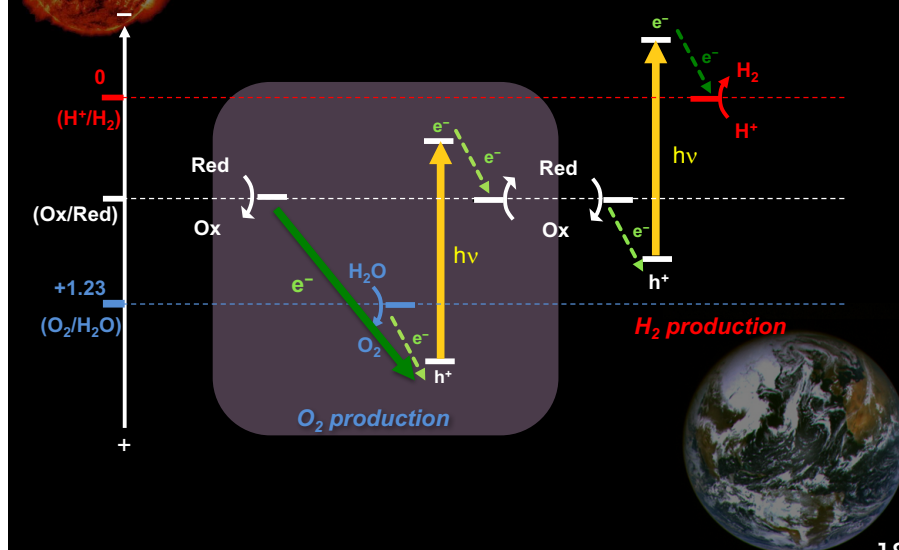
(Reaction conditions)

Pt(0.5 wt%)-SrTiO<sub>3</sub> (Cr-doped): 0.3 g  
30 mM-NaI aqueous solution: 250 mL (pH = 6.5)  
300 W Xe-lamp, L-42 cut-off filter



17

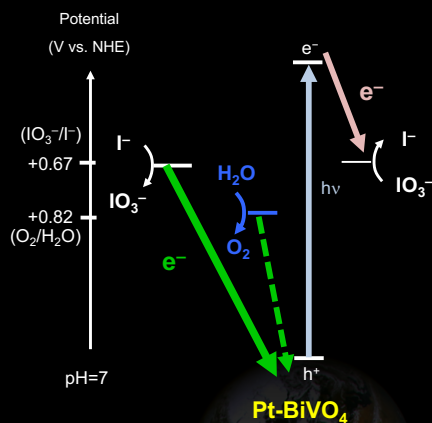
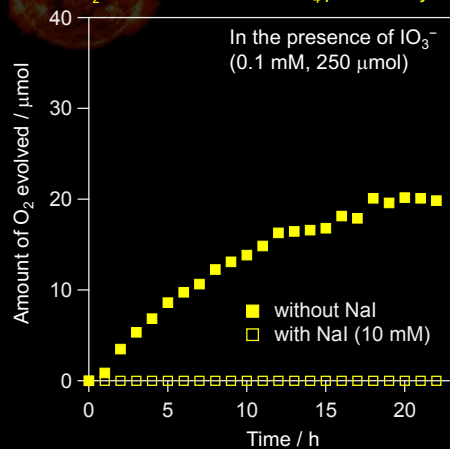
## レドックスを用いた光触媒系 (酸素生成) における逆反応



18

## Pt-BiVO<sub>4</sub> と IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の組み合わせによる酸素生成

$O_2$  evolution over Pt-BiVO<sub>4</sub> photocatalyst

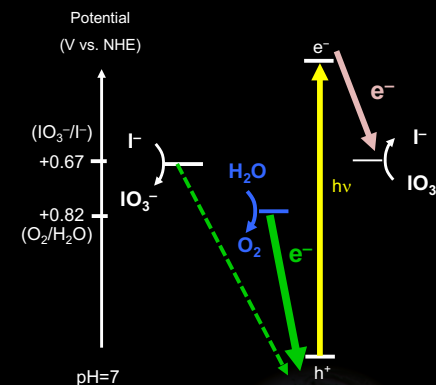
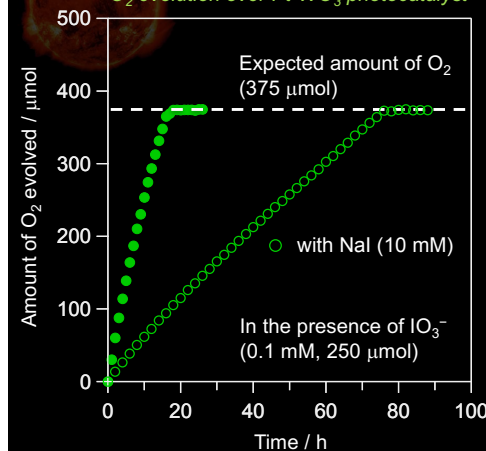


200種類以上の半導体光触媒とレドックスの組合せを検討するが、ほとんど失敗

19

## Pt-WO<sub>3</sub> と IO<sub>3</sub><sup>-</sup> の組み合わせによる選択的酸素生成反応

$O_2$  evolution over Pt-WO<sub>3</sub> photocatalyst

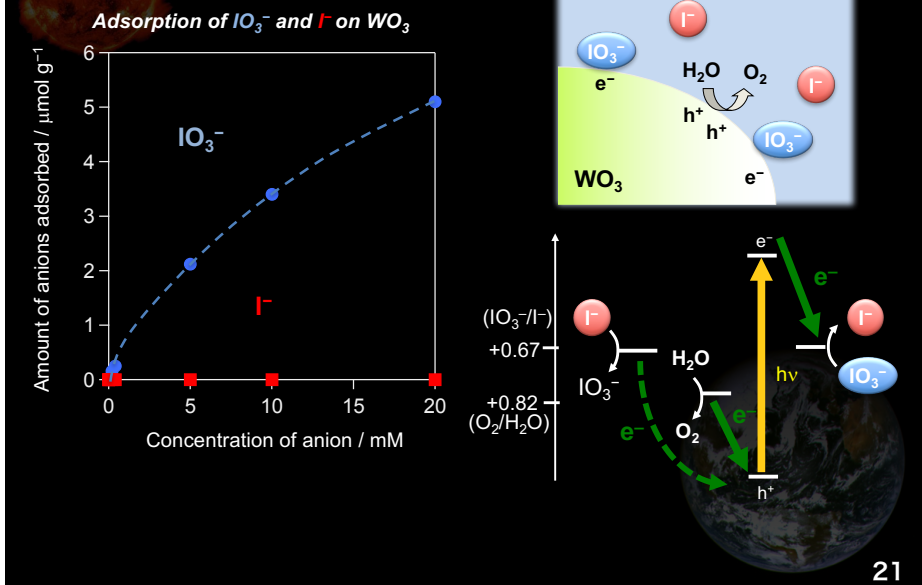


- ✓ 水溶液中に含まれるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>が全てI<sup>-</sup>まで還元されるまで定常速度で酸素が生成
- ✓ 水溶液中に過剰のI<sup>-</sup>を投入すると速度は低下するが同じように酸素生成が進行

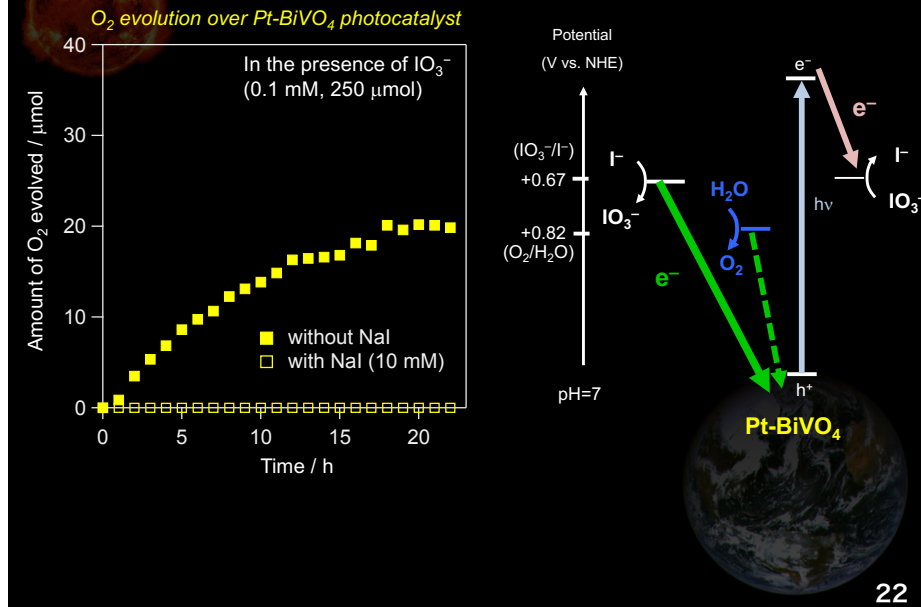
ポテンシャル的に不利な水の酸化(酸素生成)が優先的に進行

20

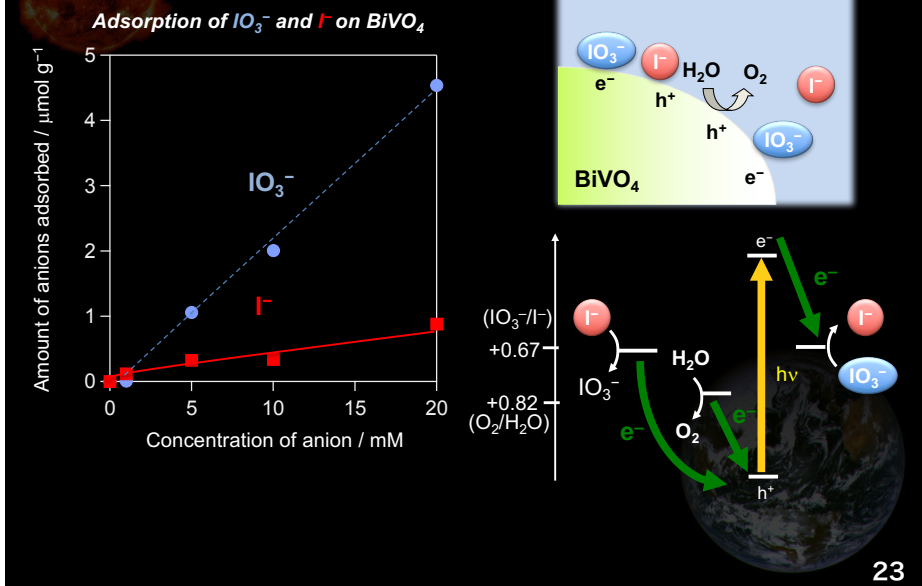
## WO<sub>3</sub>上におけるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>とI<sup>-</sup>の吸着特性



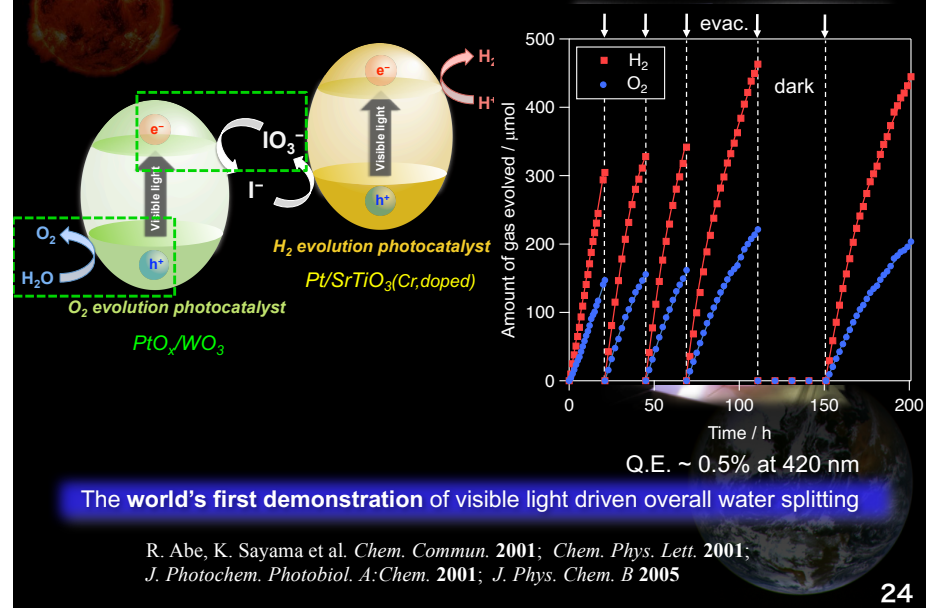
## Pt-BiVO<sub>4</sub> とIO<sub>3</sub><sup>-</sup> の組み合わせによる酸素生成

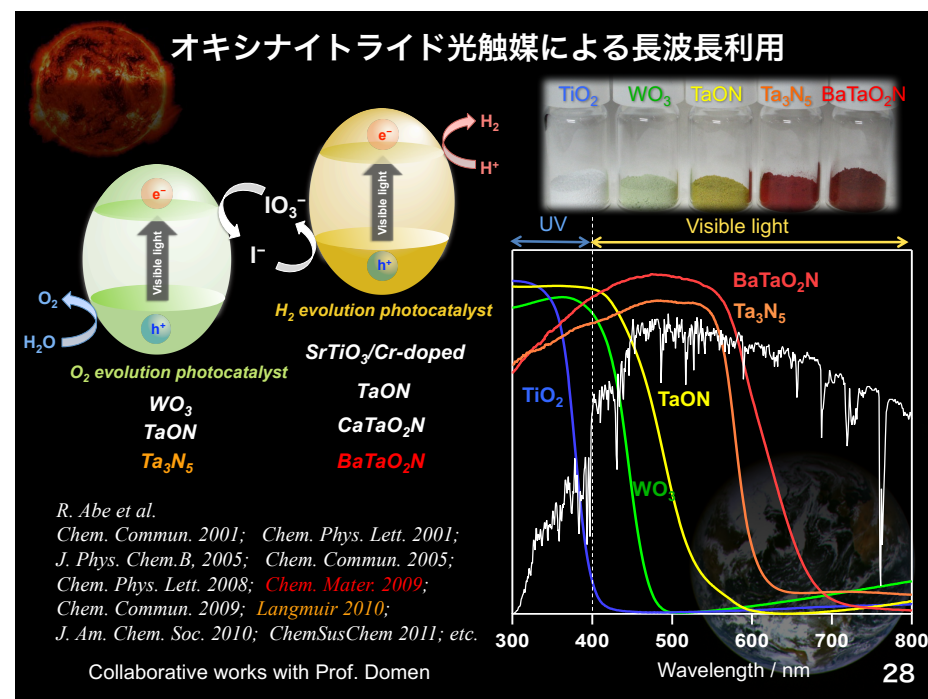
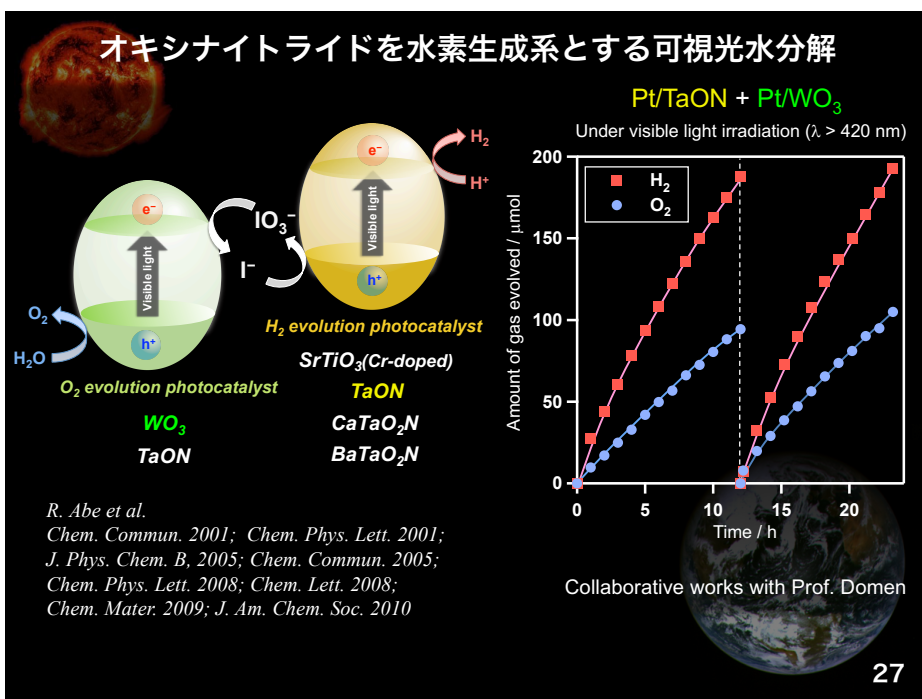
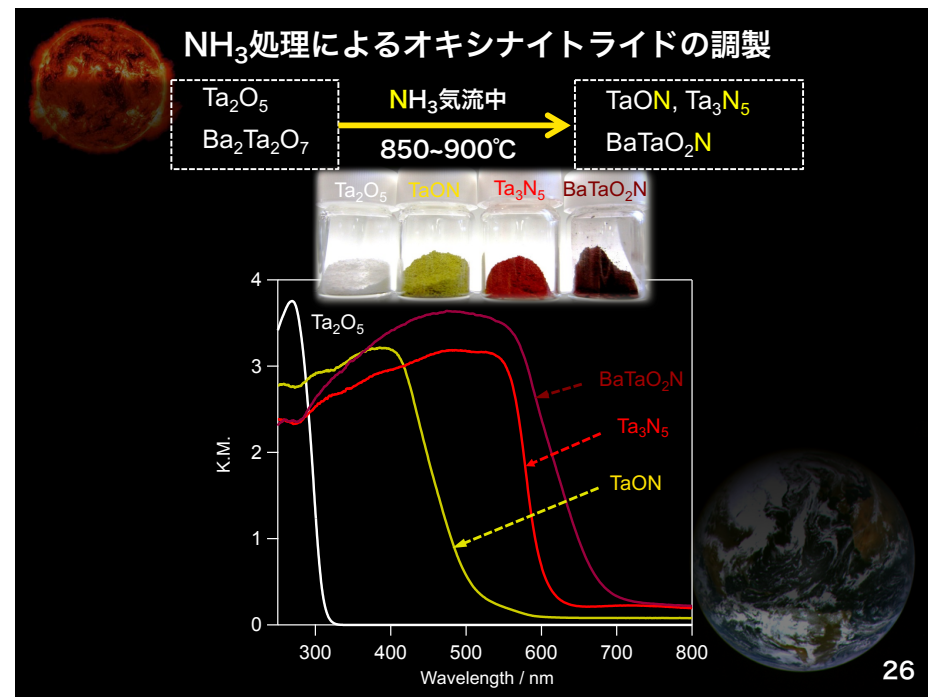
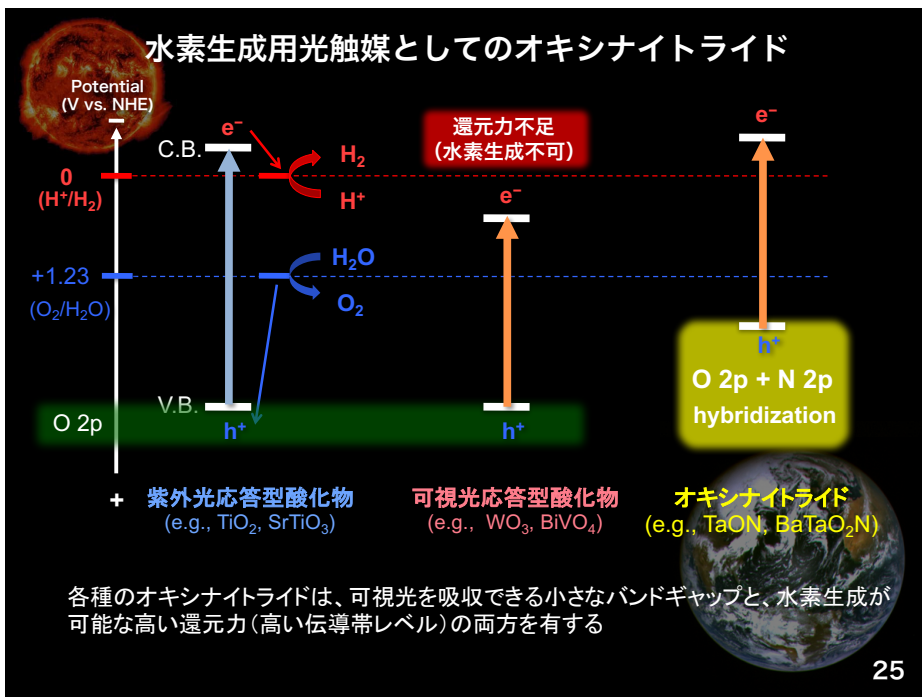


## BiVO<sub>4</sub>上におけるIO<sub>3</sub><sup>-</sup>とI<sup>-</sup>の吸着特性



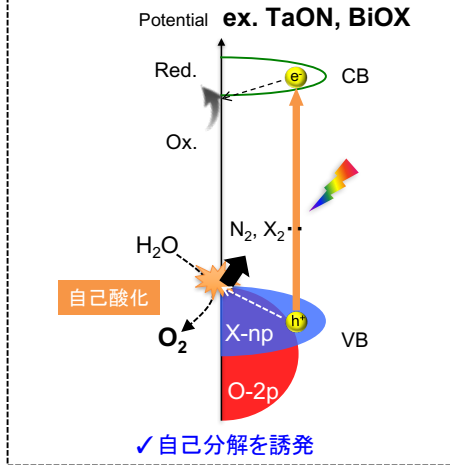
## Visible light induced water splitting with two-step photoexcitation





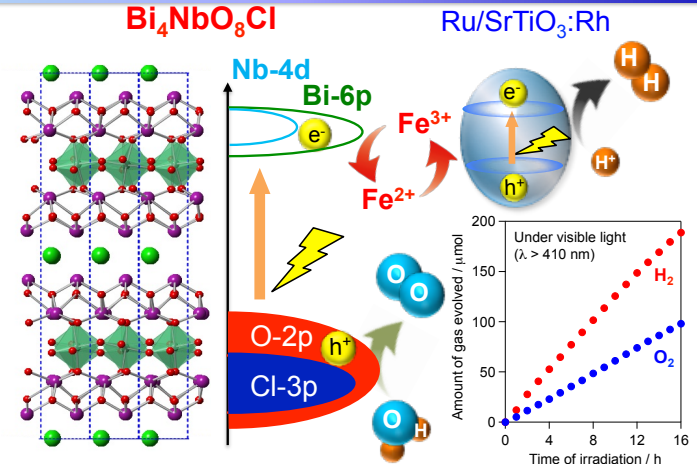
## 混合アニオン化合物の課題：安定性の欠如

従来の混合アニオン化合物



29

## 安定性の高い混合アニオン化合物光触媒の開発



ハロゲン化合物が可視光照射下で極めて安定に水を酸化

Collaborative works with Prof. H. Kageyama

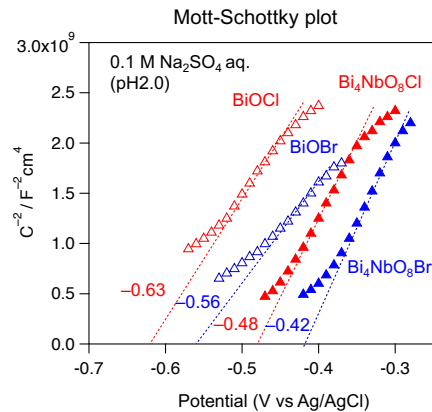
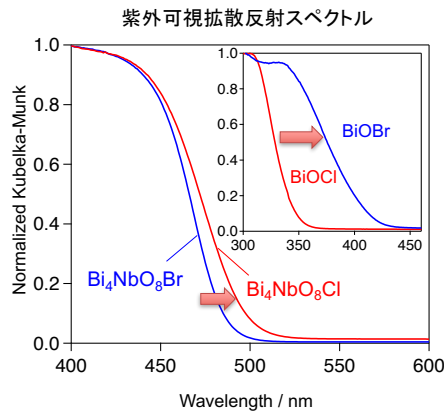
国奥広伸 (D3)

H. Fujito, H. Kunioku et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2082

JST-CRERST 異分野融合によるブレークスルー

30

## Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>X (X=Cl, Br) の光吸収

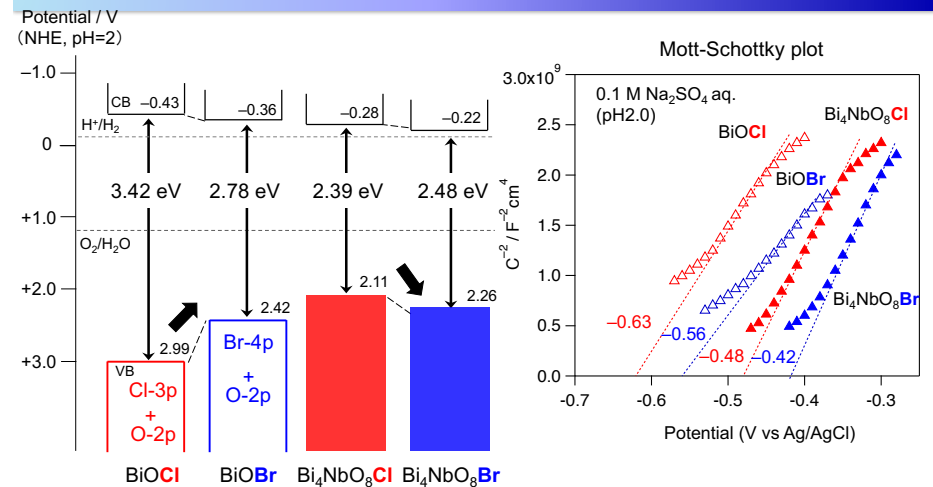


Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Xの吸収端は、Cl体の方が長波長側に位置する傾向

Lin, X. et al., *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 2145

31

## Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>X (X=Cl, Br) の推定バンドレベル

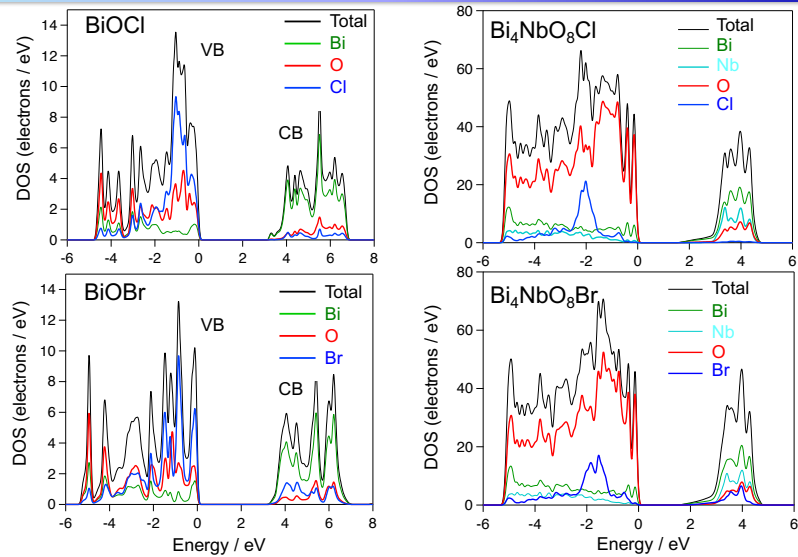


Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Clの価電子帯上端はBiOCl, Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Brよりも負側に位置

32

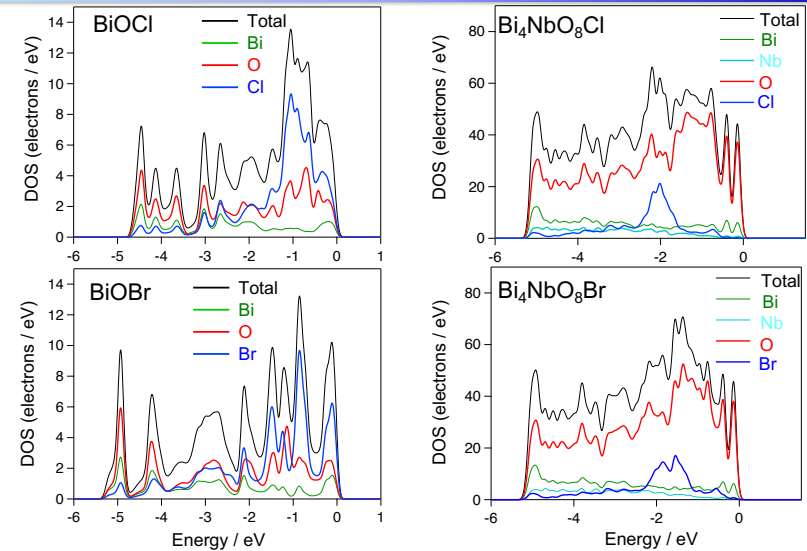


## DFT計算 (状態密度)



33

## DFT計算 (状態密度 : VB付近)

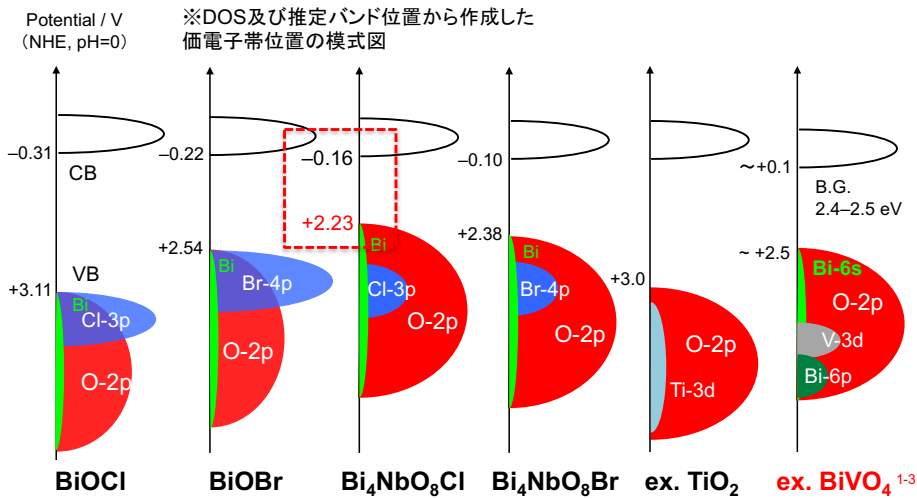


価電子帯上端は主にCl3p (Br4p)とO2p軌道により構成

価電子帯上端は主にO2p軌道

34

## 各酸ハロゲン化物の推定バンド構造 : 酸化物との比較

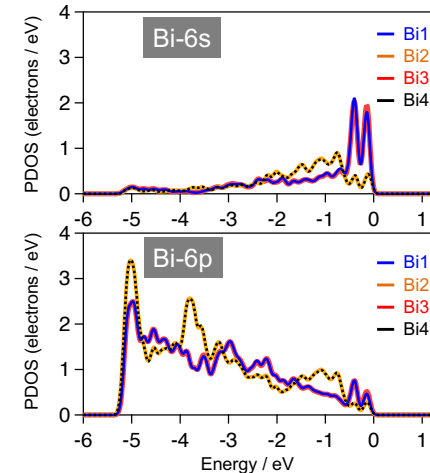


Bi : [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>3</sup>  
Bi<sup>3+</sup> : [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>

1) Kudo, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11459.  
2) Cooper, J. K. *et al.*, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5365.  
3) Park, Y. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2321.

35

## Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>ClにおけるBiのPDOS



Bi-6s軌道が価電子帯上端に対して寄与 (Bi-6pも)

36

## Revised lone pair model (by Walsh et al.)

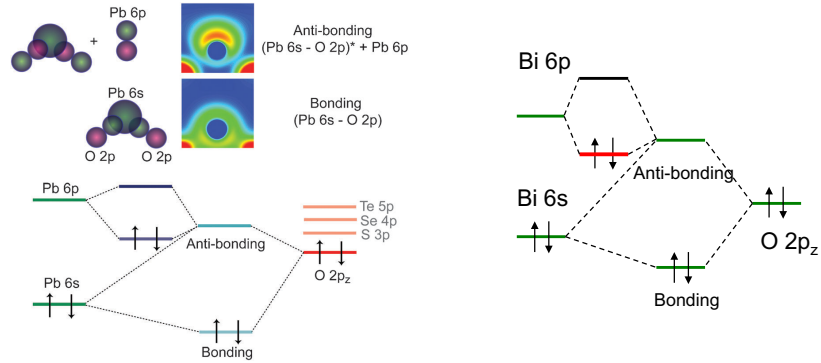
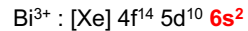
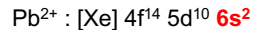


Fig. 2 Illustration of the orbital interactions that lead to lone pair formation in PbO (upper panel) and the corresponding energy level diagram (lower panel).

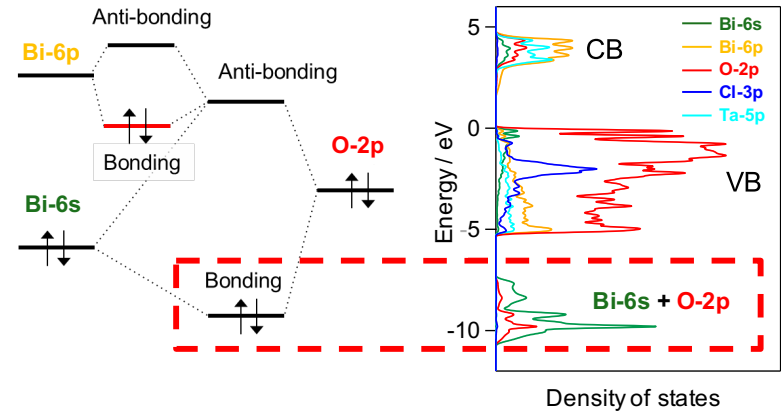
従来の金属酸化物のO-2p軌道よりも高エネルギー側でBondingが形成した可能性

Walsh, A. et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4455-4463.



37

## Revised lone pair model for $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$

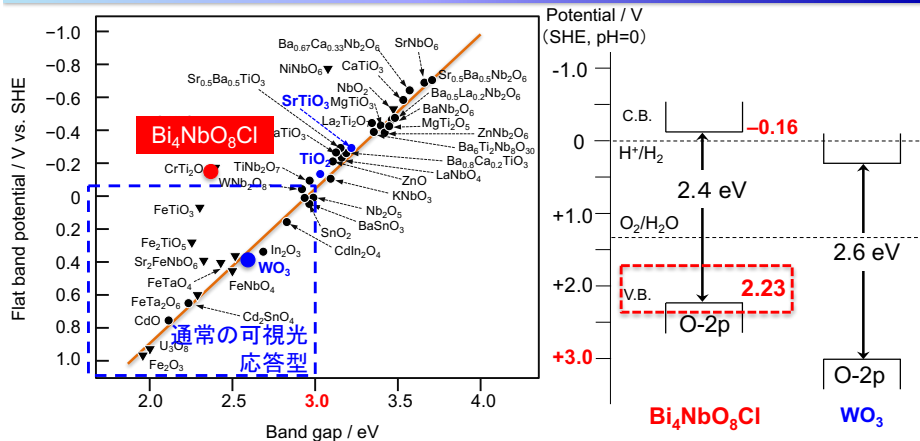


Kunioku et al., *J. Mater. Chem. A*, 2018, DOI: 10.1039/C7TA08619A

Kato et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, DOI:10.1021/jacs.7b11497

38

## シレン-アウリビアス系の特異なバンド構造

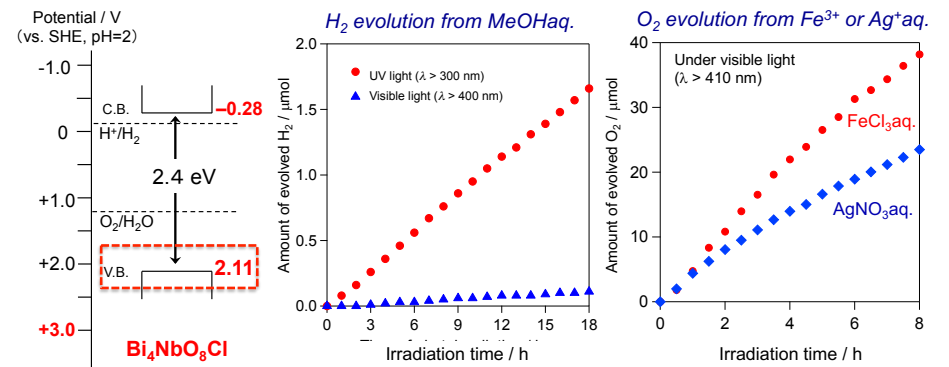


Scaifeの論文 (D. E. Scaife, *Solar Energy*, 25 (1980) 41) をトレース  
 (●: d<sup>0</sup>またはd<sup>10</sup>状態のもの、▲: 部分的に満たされたd軌道を有する)

従来の酸素を含有する化合物系に比べて、極めて高い価電子帯上端レベルと伝導帯下端レベル(実際に水素生成も可能)

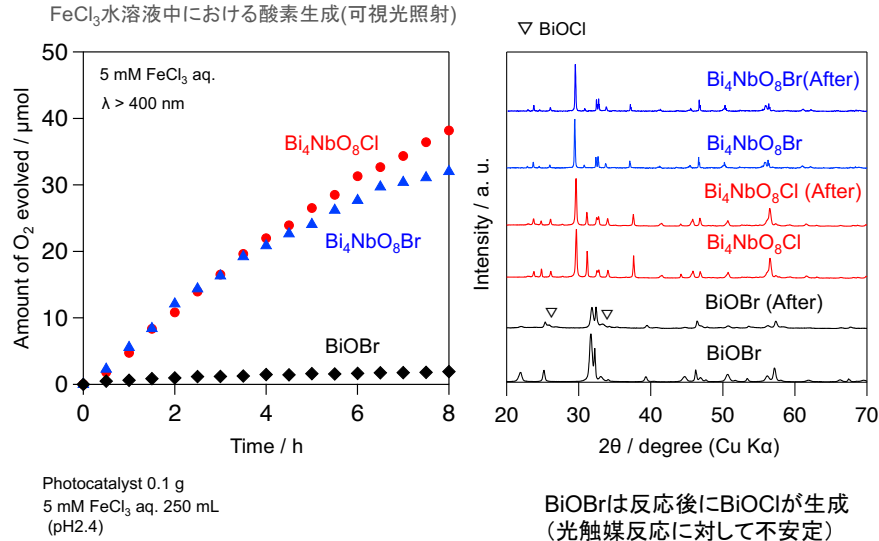
39

## Photocatalytic H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution on $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$



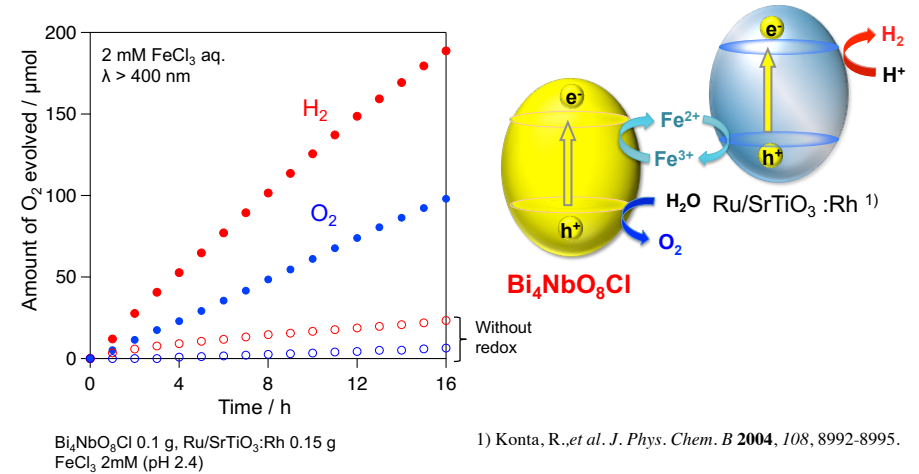
40

## 光触媒活性評価～Fe<sup>3+</sup>を電子受容体とする酸素生成反応～



41

## Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>ClをO<sub>2</sub>生成系とするZスキーム可視光分解

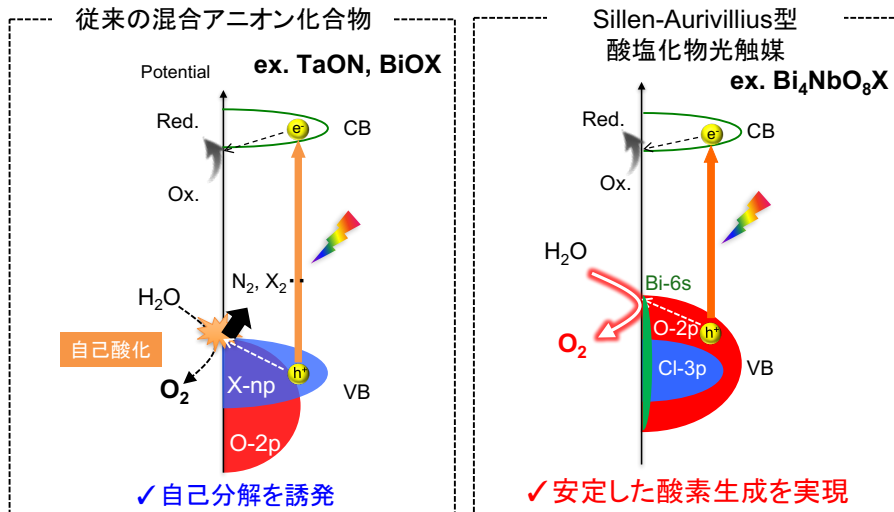


Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>ClをZスキーム水分解系に適用することで安定な可視光分解が進行

H. Fujito, H. Kunioku et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2082

42

## 可視光水分解に向けた新たな材料設計指針



混合アニオン化合物における従来のジレンマ(可視光吸収と安定性)を打ち破る、新規な材料設計指針となる可能性

43

## Acknowledgements

### Lab. Members

- Dr. Masanobu Higashi
- Dr. Osamu Tomita
- Dr. Akinobu Nakada
- Dr. Hironobu Kunioku
- Mr. Hajime Suzuki

### Kyoto University

- Prof. Hiroshi Kageyama
- Mr. Daichi Kato

### Financial Supports

- Nippon Sheet Glass foundation for Materials Science and Engineering
- JST-CREST

