

この研究は以下の補助を受けて平成28、29年度に実施しました。

公益財団法人JKA 機械振興補助事業 研究助成

補助事業番号 28-146

補助事業名 平成28年度人工光合成システムの構築に基づく光熱料製造研究補助事業

報告書

1. 研究概要

太陽光を利用した化学物質生産に向けて半導体光触媒を利用した人工光合成システムの開発を行った。具体的には光照射下で水の分解による水素製造あるいは二酸化炭素固定による有機燃料製造を行うことが可能な光反応系を創出した。太陽光の大半は可視光によって占められているため、本研究では水素発生あるいは二酸化炭素固定を行う光触媒と水から電子を得る酸素発生反応を行う光触媒を分け、それぞれが可視光を利用できる材料設計をした上でこれらを金属ナノ粒子を介して接合した。その結果、構築した光反応系においても二種類の光触媒がともに可視光に応答し、全体として自然界に豊富な水から得た電子を使って水素製造および有機燃料製造を行うことに成功した。

2. 研究内容

① 可視光応答可能な水素発生光触媒および酸素発生光触媒の創製

太陽光を利用した光水素製造に向けた可視光応答性の水素発生光触媒および酸素発生光触媒を開発した。開発にあたっては応答波長を決めるバンドギャップの大きさと目的化学反応の酸化還元電位に対するバンド端電位の位置を手掛かりに各反応に有望な半導体化合物を選定し、固相法あるいは水熱合成法を用いて合成を行った。具体的には水素発生光触媒にロジウム亜鉛酸化物、酸素発生光触媒にビスマスバナジウム酸化物やアンチモン銀酸化物を合成した。これらはいずれも可視光域に強い吸収を持ち、特にロジウム亜鉛酸化物やビスマスバナジウム酸化物は可視光全域にわたり光を吸収可能であることを確認した。さらに犠牲剤を含む水溶液中に得られた光触媒を添加して水素発生反応あるいは酸素発生反応に対する光触媒活性を検討したところ、上述の光触媒は全て可視光照射下で光触媒活性を示すことを見出した。

② 可視光応答可能な二酸化炭素還元光触媒の創製

①にて高い水素発生能を示したロジウム酸亜鉛を用い、二酸化炭素雰囲気下の気相条件下で光照射を行い、触媒活性を検討した。その結果、ロジウム酸亜鉛は光照射下で二酸化炭素を還元し、工業的に化学合成の原料として利用されている一酸化炭素やメタンを生成できることが明らかとなった。さらに、この二酸化炭素還元活性は可視光に加えて赤外光照射下でも

得ることができ、今後太陽光による光燃料製造においても非常に有効であると考えられる。

③ 多電子酸素発生触媒および多電子二酸化炭素還元触媒の開発

酸素発生触媒開発においては電気化学測定と吸収分光測定を組み合わせた手法を導入することで自然界に豊富な鉄酸化物上で酸素発生反応を駆動する際に生成する反応中間体を初めて検出し、これを特定することに成功した。さらに、この知見を踏まえて反応中間体の生成過程をコントロールし、人工光合成に有利な中性pH条件下で高い活性を得ることに成功した。二酸化炭素還元触媒の開発では、二酸化炭素からギ酸への還元触媒としてパラジウムナノ粒子表面を銅の原子層で被覆した触媒を作製した。従来パラジウムナノ粒子は活性が良いものの耐久性が低いことが課題であったが、銅の原子層で被覆したことで高活性と耐久性を両立できることを見出した。

④ 金属ナノ粒子を介した光触媒の接合

金属ナノ粒子を介した光触媒の接合では、高温焼成時に金属として安定かつ融点が比較的低い銀を用いることとした。酸化銀は200℃以上に加熱すると熱分解により銀となり、さらに960℃付近に融点を持つことが知られる。そこで、本事業では①で開発したロジウム亜鉛酸化物とアンチモン銀酸化物および酸化銀を混合し、融点に近い温度で焼成することで接合系の作製を試みた。焼成後の試料では意図したように二種類の光触媒が銀ナノ粒子を介してつながった構造を得ることに成功したが、銀の含有率が必要以上に高く、光反応時に副反応やキャリアの再結合を促進してしまうことが明らかとなった。そこでさらに、この試料をアンモニア溶液中に浸漬し余剰の銀を錯形成で除去する処理を行った。その結果、処理後の試料では光触媒の可視光応答性は保持したまま余剰の銀の除去のみが起こり、波長660 nmまでの広い波長範囲で光水分解活性を得ることに成功した。

⑤ 多電子移動触媒の光触媒への担持

多電子移動触媒の光触媒への担持の検討については、光触媒としてタンタル酸銀を用い、水素発生多電子移動触媒として白金、酸素発生多電子移動触媒として水酸化コバルトをそれぞれ光析出法を用いて担持した試料を作製した。作製した試料を用いた光水分解測定では未担持の場合と比較して約80倍の活性を得ることに成功した。

3. 研究成果

【発表論文】

(1) Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, “Detection of Intermediate Species in Oxygen Evolution on Hematite Electrodes Using Spectroelectrochemical Measurements”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 24827–24834, 2016

(2) Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, “Efficient oxygen evolution

on hematite at neutral pH enabled by proton-coupled electron transfer”, Chemical Communications, 52, 14015–14018, 2016

(3) Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, “Enhancement of Oxygen Evolution Activity of Ruddlesden–Popper–Type Strontium Ferrite by Stabilizing Fe⁴⁺”, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 5, 45–55, 2017

(4) Toshihiro Takashima, Tsugeru Sano, Hiroshi Irie, “Improvement of the Photocatalytic Water Splitting Activity of Silver Tantalate by Photodeposited Platinum and Cobalt–Oxide Nanoclusters”, Electrochemistry, 84, 784–788, 2016

(5) Toshihiro Takashima, Tomohiro Suzuki, Hiroshi Irie, “Electrochemical carbon dioxide reduction on copper–modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition”, Electrochimica Acta, 229, 415–421, 2017

(6) Yoshiki Hara, Toshihiro Takashima, Ryoya Kobayashi, Sameera Abeyrathna, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Silver–inserted heterojunction photocatalyst consisting of zincrhodium oxide and silver antimony oxide for overall pure–watersplitting under visible light”, Applied Catalysis B: Environmental, 209, 663–668, 2017

【学会発表】国際学会4件、国内学会4件

(1) Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie, “Induction of the concerted proton–coupled electron transfer for promoting oxygen evolution on hematite”, 13th International Conference on Materials Chemistry, 2017年7月11日, リバプール

(2) Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie, “Enhancement of Oxygen Evolution Activity of Hematite Electrodes by Inducing the Concerted Proton–Coupled Electron Transfer”, 23rd China–Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2017年12月2日, 東京理科大学葛飾キャンパス

(3) Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, “Detection of the Intermediate Species for Oxygen Evolution on a Hematite Electrode”, 21st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2016年7月28日, サンクトペテルブルグ

(4) Toshihiro Takashima, Tomohiro Suzuki, Hiroshi Irie, “Electrochemical CO₂ Reduction Using Palladium–Based Bimetallic Nanoparticle Catalysts”, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017年3月3日, 立命館大学朱雀キャンパス

(5) 高嶋敏宏、入江寛、「プロトン共役電子移動過程の誘起による酸化鉄表面における酸素発生反応活性の向上」、第35回 固体・表面光化学討論会、2017年11月21日、室蘭工業大学

(6) 佐野告、高嶋敏宏、入江寛、「光析出法を利用したコバルト系助触媒担持によるタン

タル酸銀光触媒の水分解活性向上」、第35回 固体・表面光化学討論会、2017年11月21日、
室蘭工業大学

(7) 高嶋敏宏、入江寛、「異種金属の原子層修飾による高耐久・高活性CO₂還元触媒の創製」、
第6回JACI/GSCシンポジウム、2017年7月4日、東京国際フォーラム

(8) 原佳樹、高嶋敏宏、入江寛、「銀の錯形成反応を利用した全個体型二段階励起水分解
システムの構築」、第6回JACI/GSCシンポジウム、2017年7月4日、東京国際フォーラム