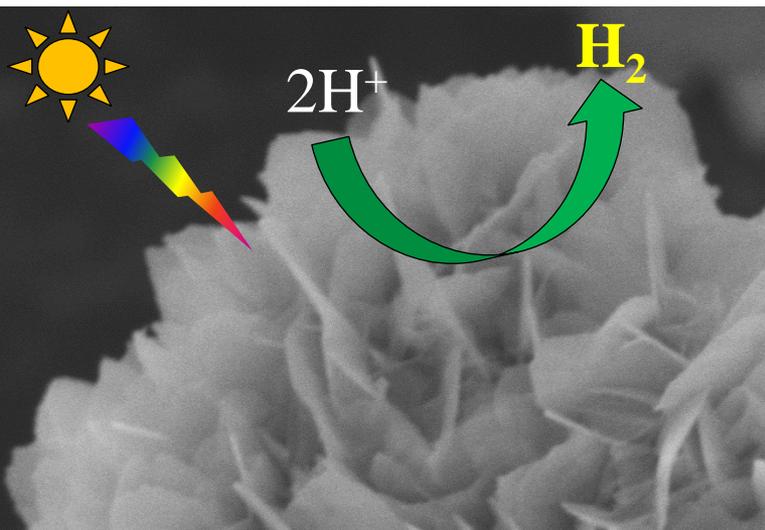


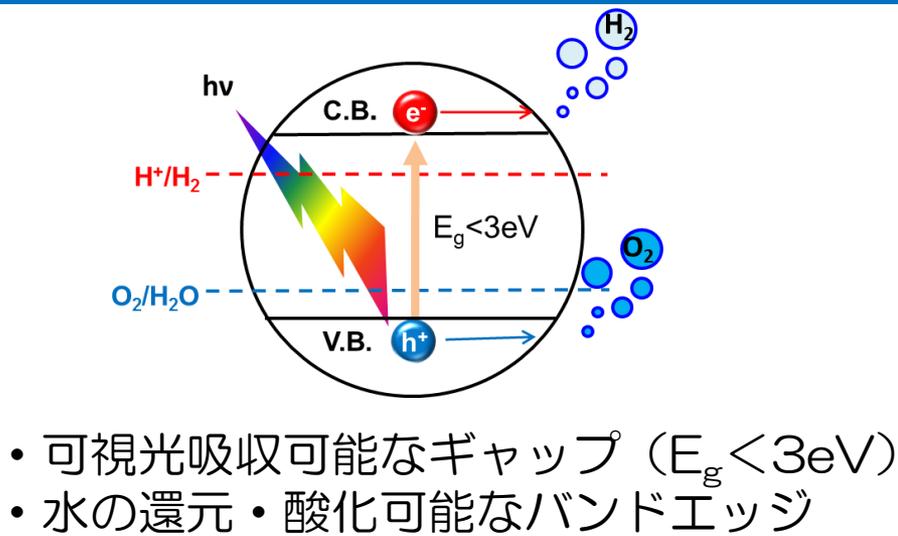
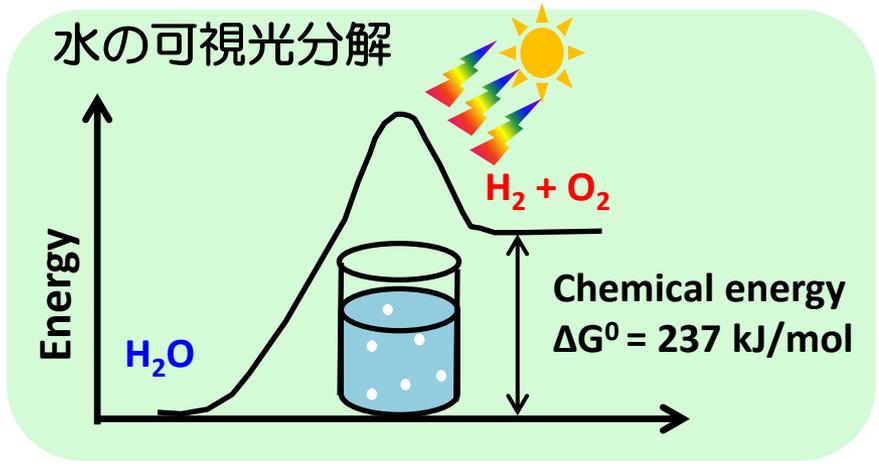
主催:(公財)日本板硝子材料工学助成会
第38回無機材料に関する最近の研究成果発表会
—材料研究に新しい風を— ZOOMオンライン(1/27)

単純スズ酸化物を用いた太陽光水分解用 光触媒の創出



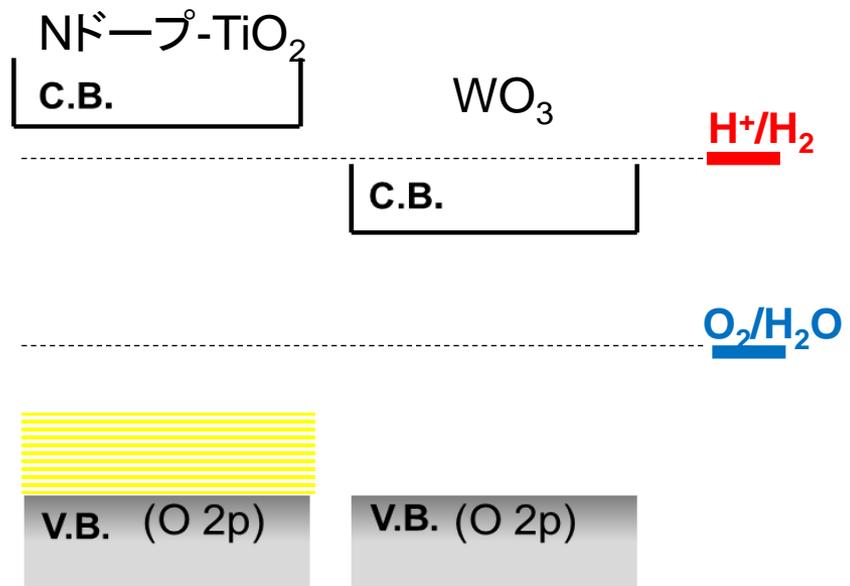
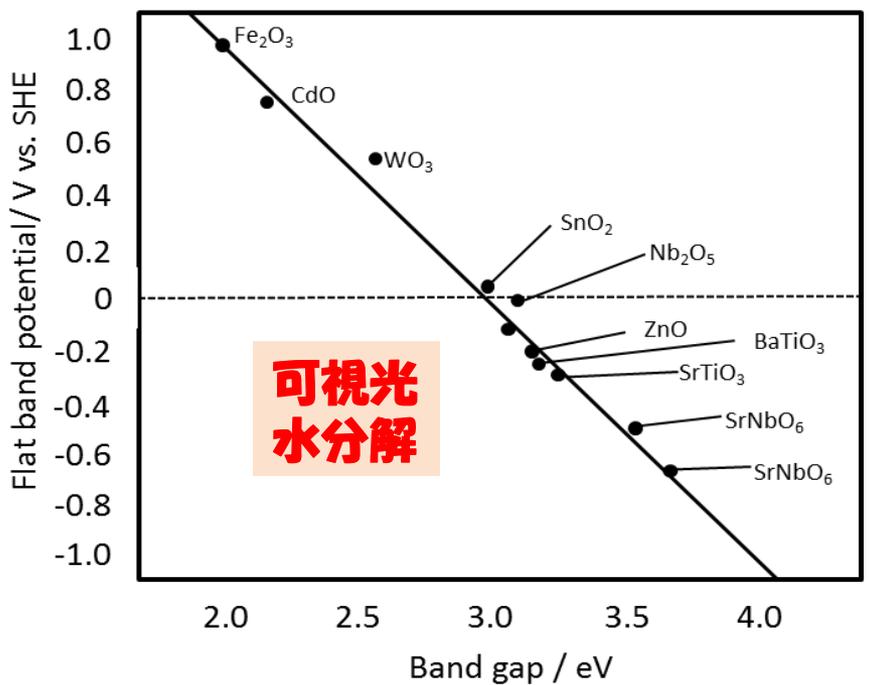
○田邊 豊和
神奈川大学工学部物質生命化学科
現 防衛大学校電気情報学群機能材料工学科

Introduction



- 可視光吸収可能なギャップ ($E_g < 3eV$)
- 水の還元・酸化可能なバンドエッジ

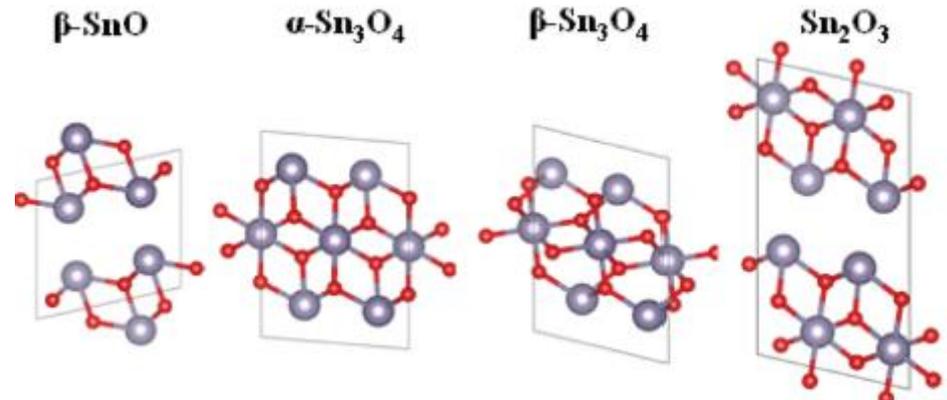
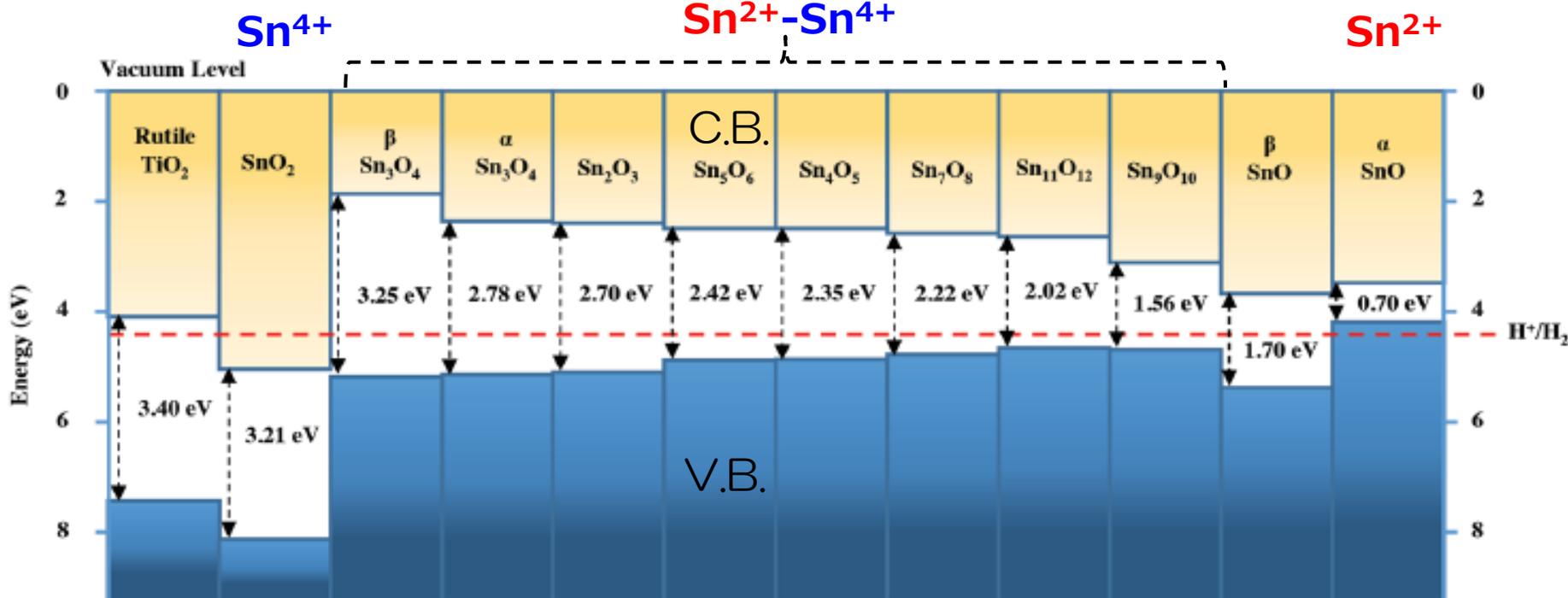
Scaife plot



異種元素ドーピング：電荷の再結合を促進

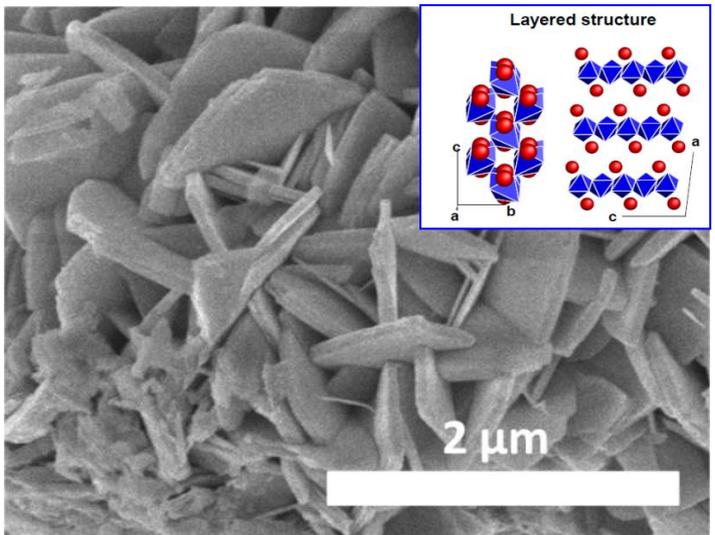
Introduction: Layered structure of Sn oxides

混合原子価スズ酸化物

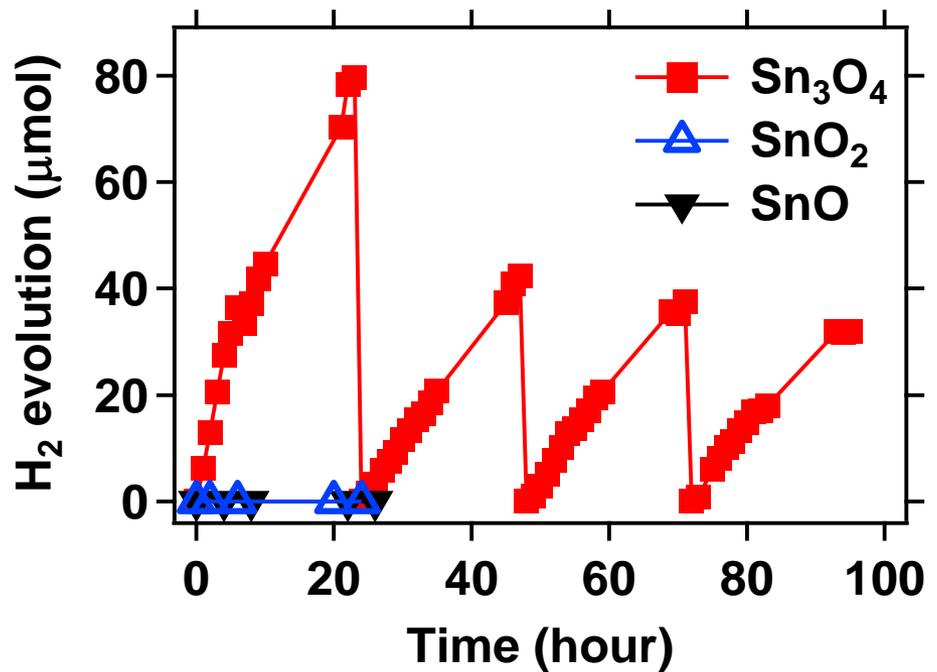


わずかな積層構造の違いによりバンド構造の制御が可能と予想されている。
 ⇒光機能材料として有望

Introduction: 水熱反応で得られる混合原子価Sn酸化物

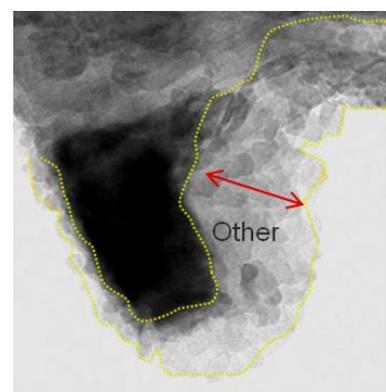


ACS Appl. Mater. Interfaces, (2014)



- ・安価・安全・低環境負荷
- ・水素発生に有効 ⇒ 水分解用光触媒

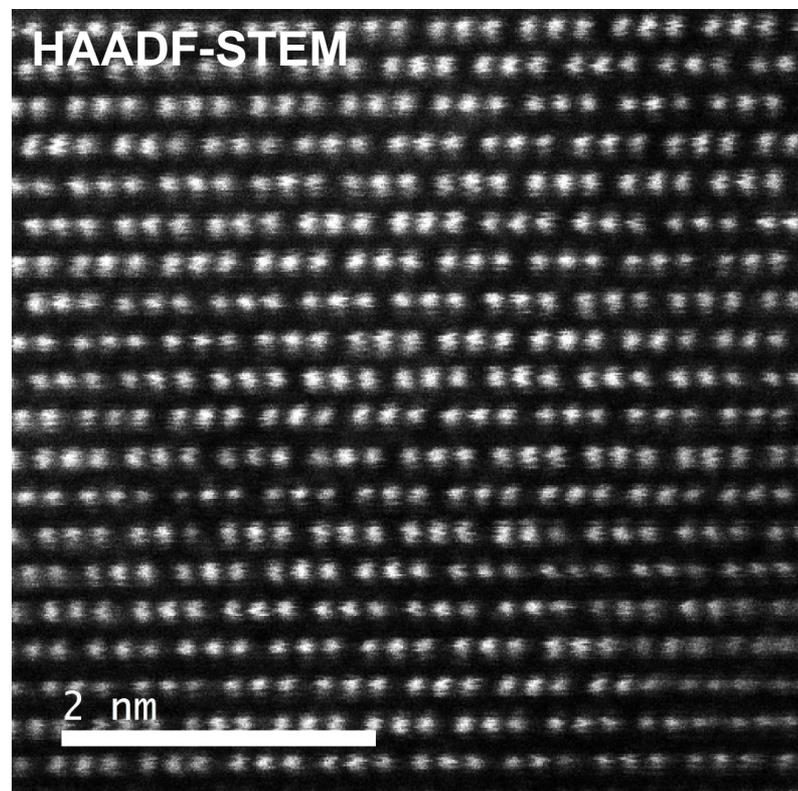
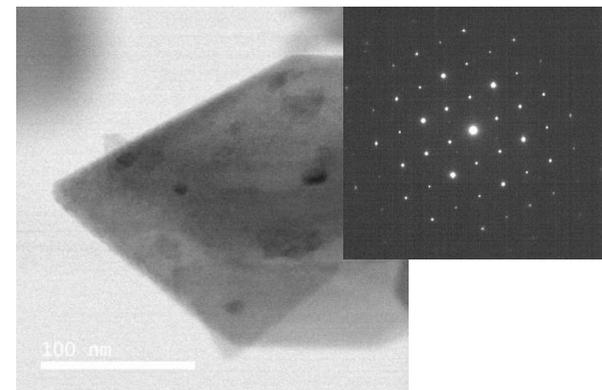
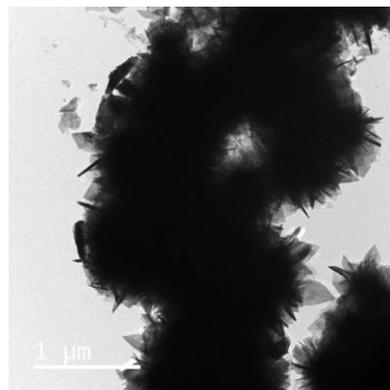
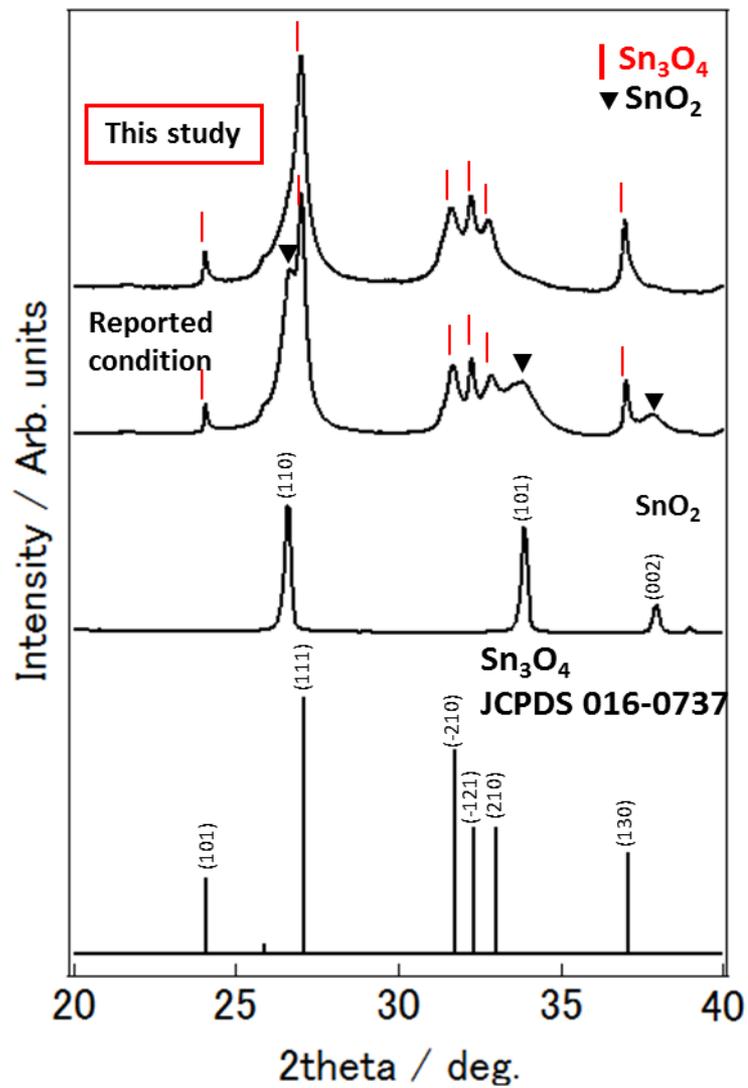
- 問題点**
- ・不純物が多く低活性
 - ・酸素発生反応の未達成



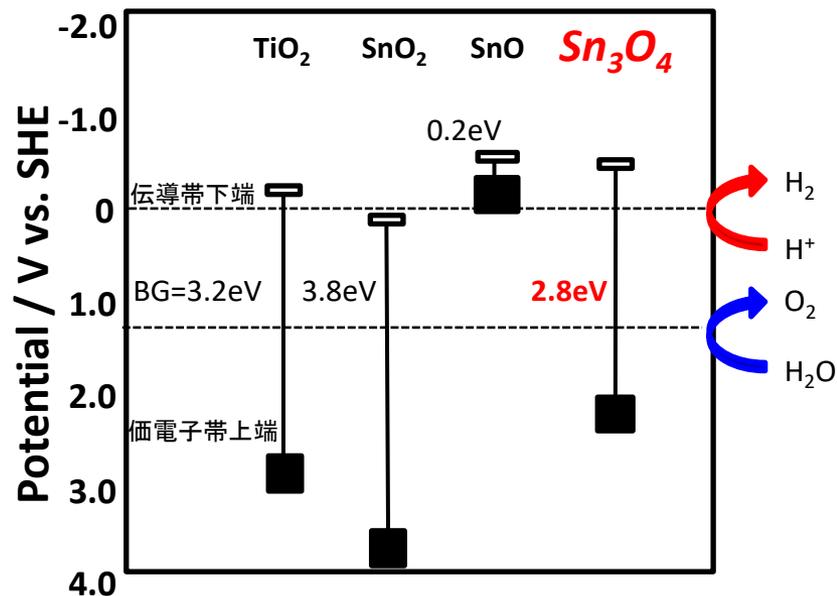
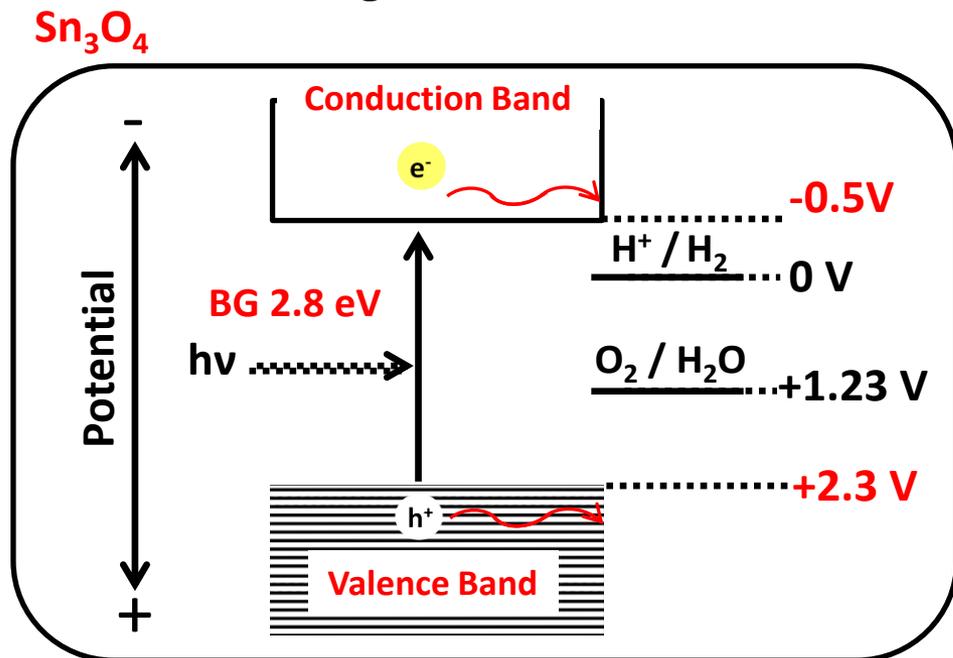
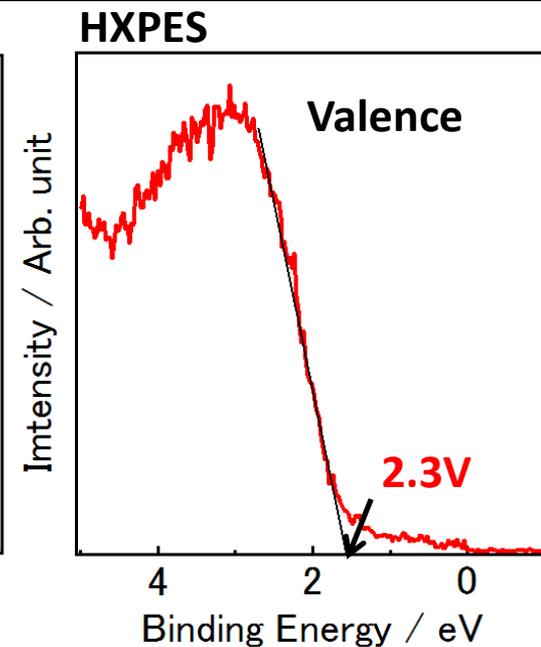
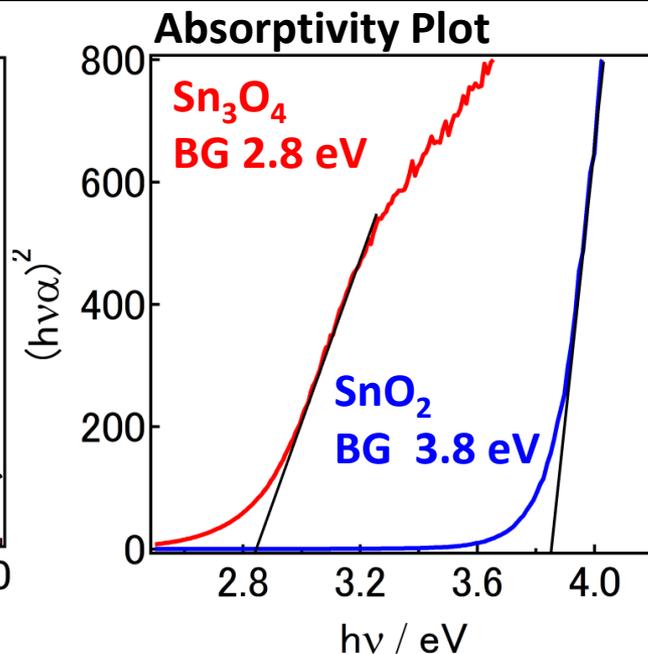
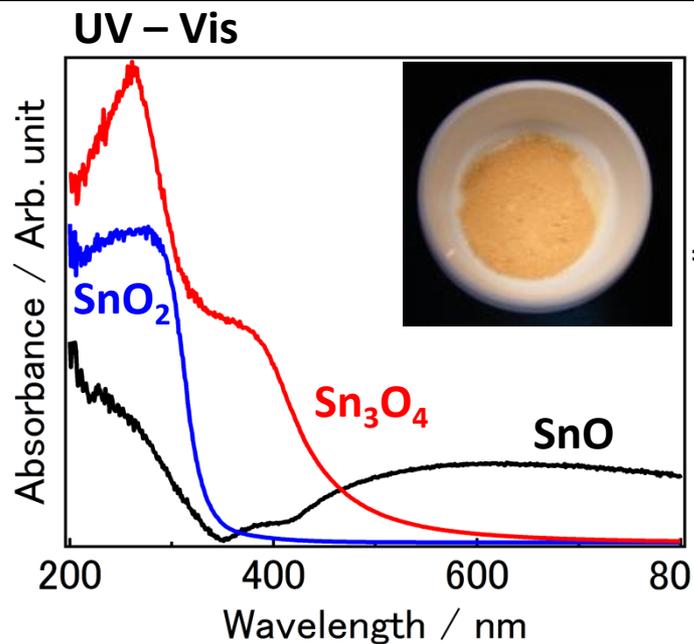
- 検討項目**
- ・ Sn_3O_4 の高純度合成
 - ・各種犠牲剤溶液からの水素発生
 - ・2段階励起によるZスキーム型光触媒の構築

結晶構造の評価

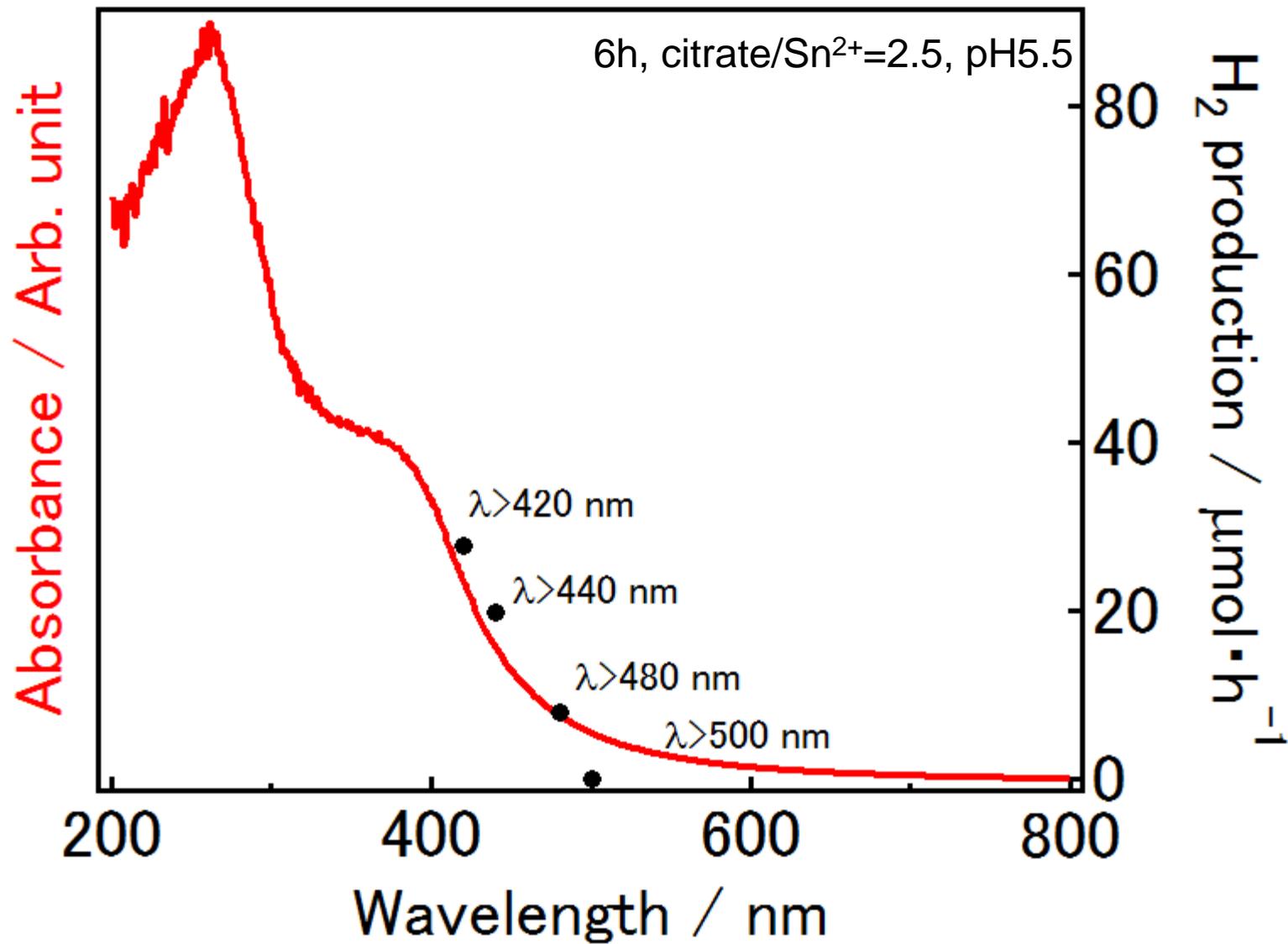
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} / \text{Sn}^{2+} = 2.5, \text{pH}=5.7$



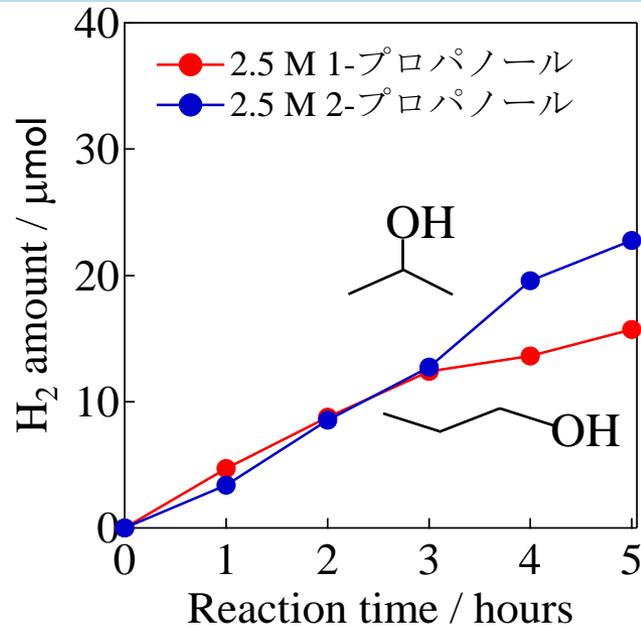
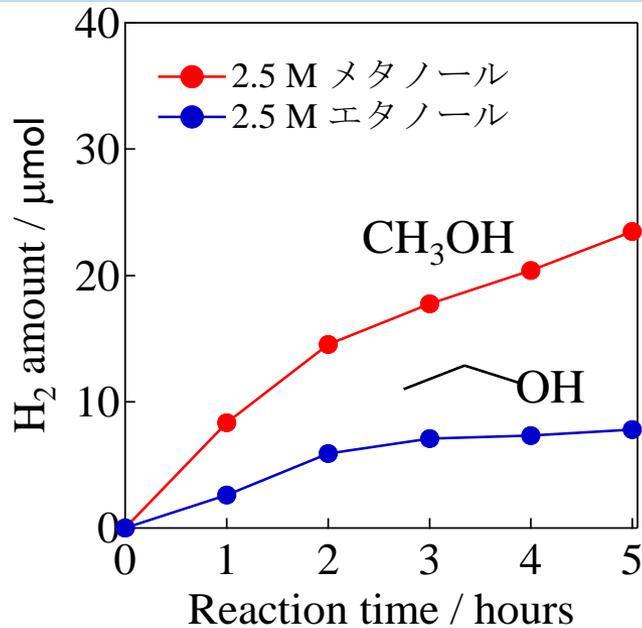
バンド構造の評価



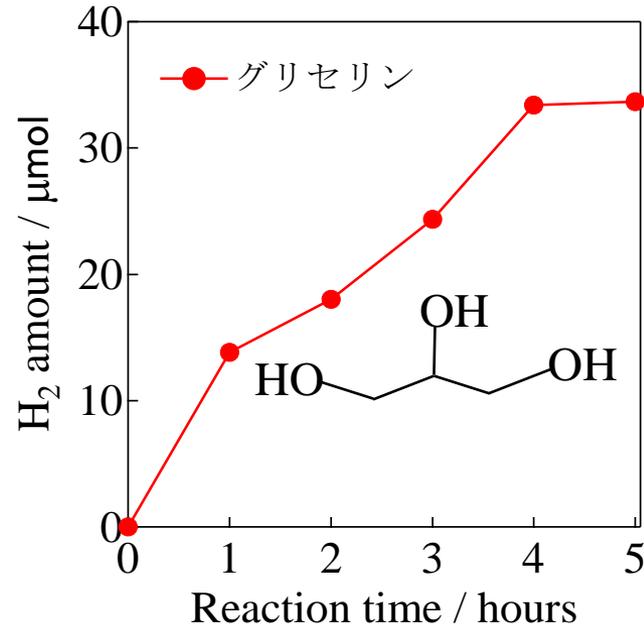
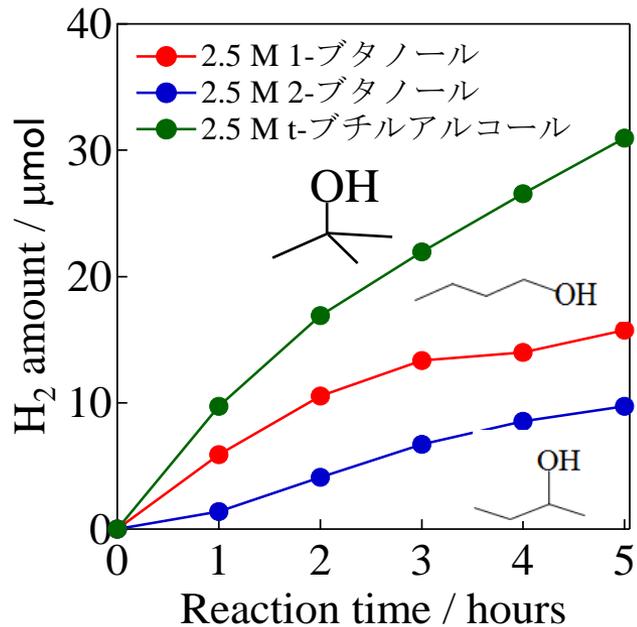
波長依存性の実験



各種アルコールからの水素生成

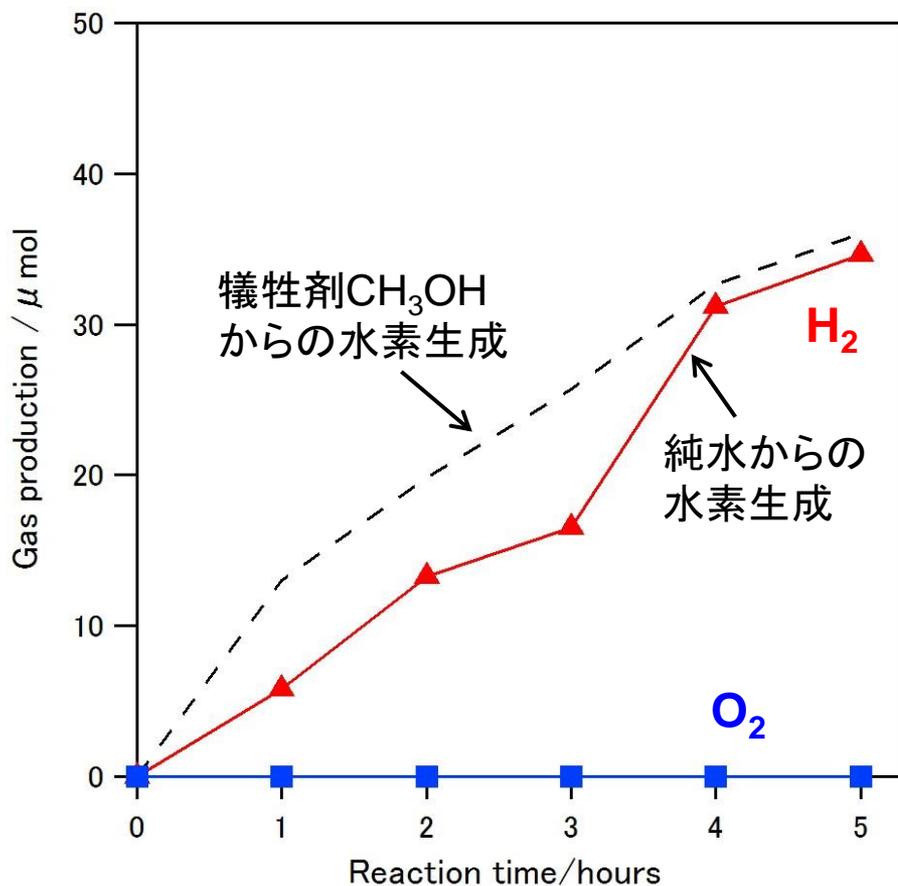


反応液 300ml
 触媒量: 300mg
 Xe lamp 300W
 (λ>420nm)



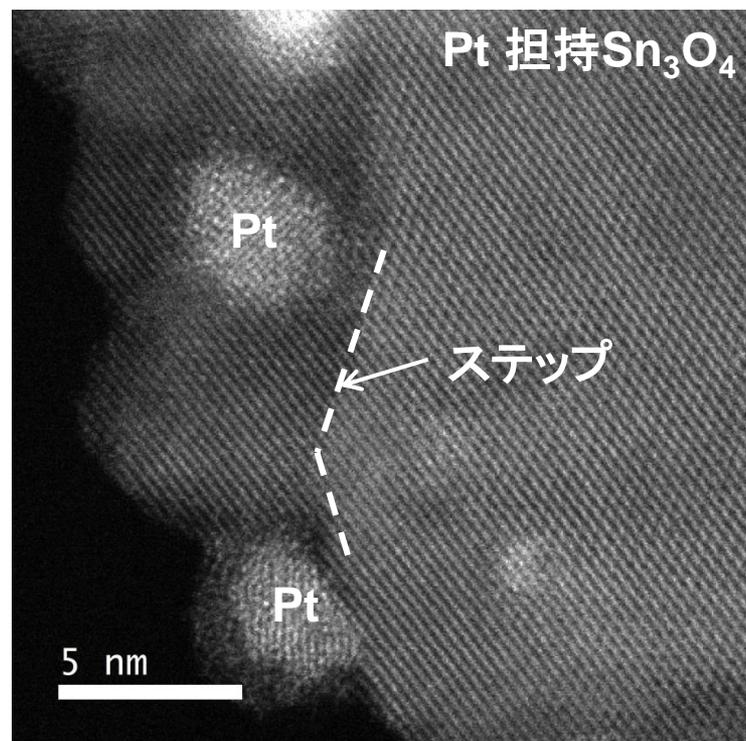
純水からのガス生成

純水 300ml
触媒量: 300mg
Xe lamp 300W ($\lambda > 420\text{nm}$)



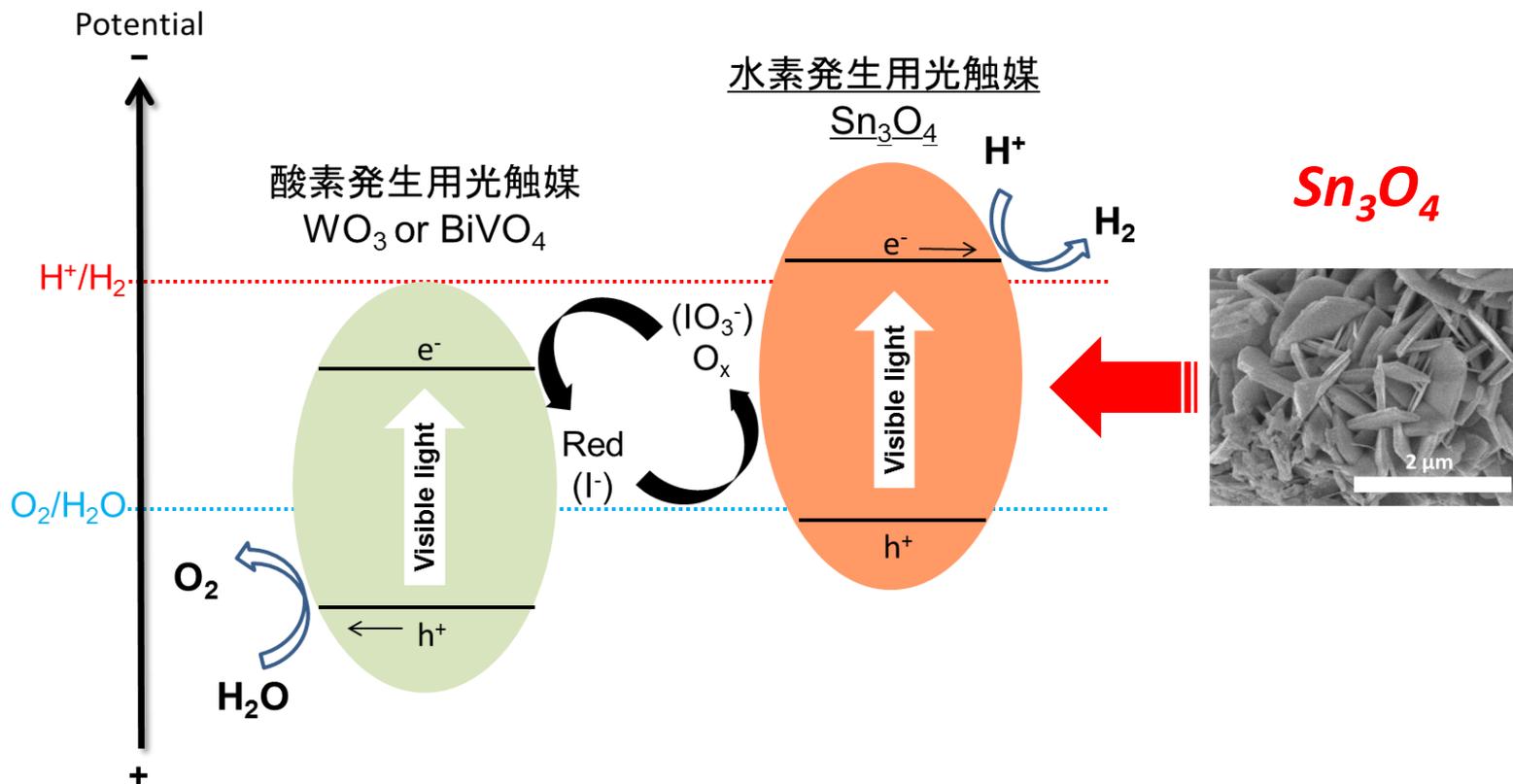
水素生成反応サイトの観察

Pt担持0.5wt% (H_2PtCl_6) 光析出



表面の特定サイトで水素発生反応が進行

Z-scheme 型光触媒による水分解



| H_2 photocatalyst | O_2 photocatalyst | Mediator | Activity/ $\mu\text{mol h}^{-1}$ | |
|------------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|--------------|
| | | | H_2 | O_2 |
| Pt/SrTiO ₃ :Cr,Ta | Pt/WO ₃ | IO ₃ ³⁻ /I ⁻ | 16 | 8 |
| Pt/TaON | RuO ₂ /TaON | IO ₃ ³⁻ /I ⁻ | 3 | 1.5 |
| Pt/CaTaO ₂ N | Pt/WO ₃ | IO ₃ ³⁻ /I ⁻ | 6.6 | 3.3 |
| Pt/BaTaO ₂ N | Pt/WO ₃ | IO ₃ ³⁻ /I ⁻ | 4 | 2 |
| Pt/TaON | Pt/WO ₃ | IO ₃ ³⁻ /I ⁻ | 24 | 12 |
| Pt/SrTiO ₃ :Rh | BiVO ₄ | Fe ³⁺ /2+ | 15 | 7.2 |
| Pt/SrTiO ₃ :Rh | Bi ₂ MoO ₆ | Fe ³⁺ /2+ | 19 | 8.9 |
| Pt/SrTiO ₃ :Rh | WO ₃ | Fe ³⁺ /2+ | 7.8 | 4.0 |

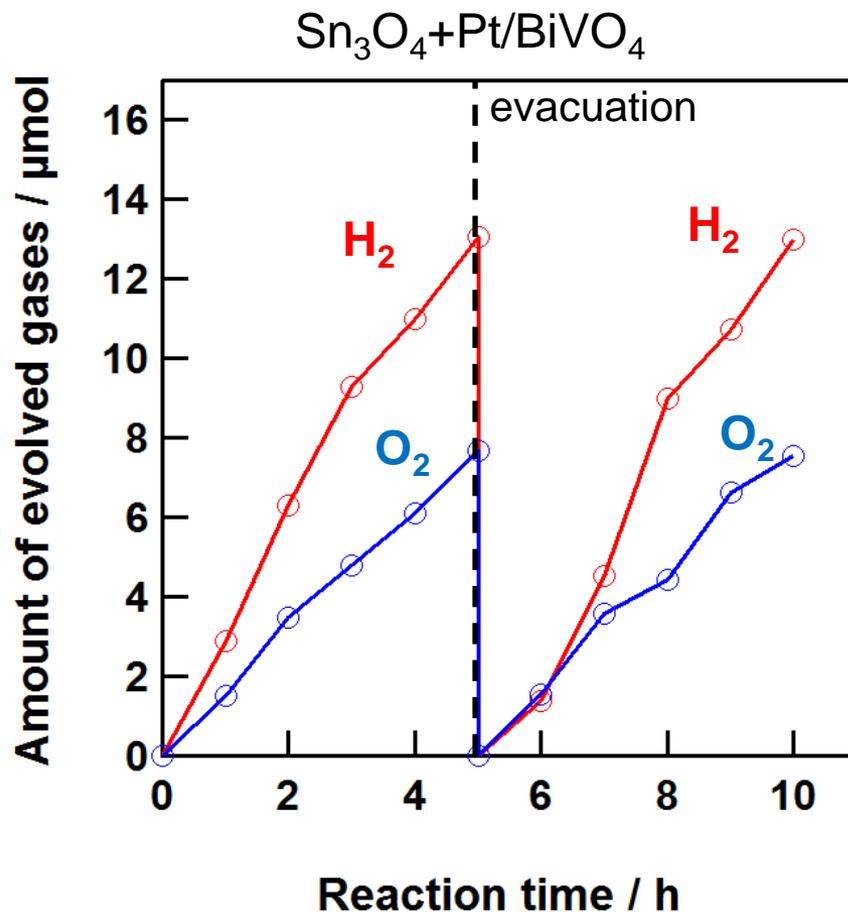
^a Light source: 300 W Xe lamp with a cut-off filter (L42).

A Kudo, *Chem. Soc. Rev.*,
38 (2009)

酸素発生光触媒 ($\text{WO}_3, \text{BiVO}_4$) との組み合わせ

| Catalyst | H_2 ($\mu\text{mol/h}$) | O_2 ($\mu\text{mol/h}$) |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Sn_3O_4 | 0.2 | trace |
| $\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{WO}_3$ | trace | 0.2 |
| $\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Pt}/\text{WO}_3$ | 0.2 | 0.3 |
| $\text{Pt}/\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Pt}/\text{WO}_3$ | trace | trace |
| $\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{BiVO}_4$ | 1.8 | 1.1 |
| $\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Pt}/\text{BiVO}_4$ | 2.3 | 1.5 |

反応溶液: 2mM NaIO_3 aq. 300ml
 触媒量: 300mg+300mg
 Xe lamp 300W ($\lambda > 420\text{nm}$)
 Pt担持0.5wt% (H_2PtCl_6) 光析出



$$\text{H}_2/\text{O}_2 = 1.76$$

まとめと今後の展望

- Sn_3O_4 単相が得られる合成条件($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} / \text{Sn}^{2+} = 2.5$, $\text{pH}=5.7$)を見出した。
- 可視光照射下において助触媒なしで検討したすべてのアルコールから水素生成活性を確認した。水素生成活性については炭素数による規則的な変化は見られなかった。
- 純水から水素発生を確認したが、有意な酸素発生を得られなかった。
- $\text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Pt}/\text{BiVO}_4$ によるZ-scheme型触媒を用いることで水分解が進行。

今後の展望

- CO_2 光還元用光触媒への応用
- 水素発生用光電極触媒への応用