

混合原子価 Sn 酸化物を水素生成系に用いた 高効率な 2 段階励起可視光水分解

防衛大学校 機能材料工学科 田邊豊和

Z-scheme Overall Water Splitting Composed of Mix-Valence Tin Oxide Photocatalyst for
H₂ Production

Toyokazu Tanabe

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

可視光応答性の光触媒である Sn₃O₄ の犠牲剤溶液からの水素発生能の検討と、水素生成系に Sn₃O₄ を用いた 2 段階励起によるタンデム型光触媒 (Z スキーム型) による水分解反応の検討を行った。Sn₃O₄ が種々のアルコール水溶液から高効率に水素発生可能であることを見出し、水素発生系に Sn₃O₄、酸素発生系に BiVO₄ を用いた 2 段階励起による Z スキーム型光触媒を構築することで可視光による完全水分解が進行することを見出した。今後の展望としては Pt や酸化物系の微粒子助触媒を担持することで従来のドーブ系光触媒を凌ぐ高効率での水分解が可能であると予想する。

A visible light sensitive photocatalyst, Sn₃O₄, was synthesized by hydrothermal reaction, significantly catalyzed hydrogen evolution in aqueous solution in the presence of alcohols as sacrifice agent under irradiation of visible light ($\lambda > 400$ nm). Visible light-driven Z-scheme water splitting into H₂ and O₂ was realized by utilizing the Sn₃O₄ photocatalyst for H₂ evolution in conjunction with a BiVO₄ photocatalyst loaded with Pt for O₂ evolution, and a I⁻/IO₃⁻ redox couple as a shuttle electron mediator. The Sn₃O₄ material will prompt the further exploration for native visible-light-sensitive photocatalyst composed of abundant, cheap, and environmentally benign metal oxides.

1. はじめに

地球エネルギー問題の根本解決には無尽蔵の再生可能エネルギーである太陽エネルギーの変換システム構築が必須である。近年、ペロブスカイト型太陽電池など高効率な変換技術の研究が盛んに行われているが、精密制御のためのコストや有害元素を含んでいるなど、一般社会へ広く普及可能な技術として見通しが立っていない。その中で米国エネルギー省 DOE レポートでは「光触媒を用いた水分解による水素製造」を実用化への課題とされるエネルギーコストの壁 (約 2 円 / メガジュール ≒ 石油レベル) をクリアできる数少ない太陽エネルギー変換技術の代表として位置づけている⁽¹⁾。光触媒による水分解は「太陽光 + 水 + 光触媒」のみという非常にシンプルかつ究極的にクリーンなシステムであり、工業的に利用価値の高い水素エネルギーとして直接変換・貯蔵できる大きな利点がある。

光触媒による水素製造の基幹物質となるのが太陽光を吸収し電荷 (励起電子 - 正孔ペア) を作り出す可視光応答型の光触媒である。NEDO の水素製造ロードマップ (2020 年、

水素製造コスト 30 円 / Nm³ 目標) を達成するためには量子収率 10% が要求され⁽²⁾、さらに高効率な光触媒が必要とされている。従来の異種元素ドーピング・置換を用いた材料系ではドーピングによる欠陥サイトも同時に導入されるため電荷の再結合を誘発し、今後の飛躍的な反応効率の向上は望めない。そのため高い量子収率が見込めるドーピングや置換を用いない新規の可視光応答型光触媒の開発が必要である。

近年、我々研究グループは水熱合成法によりドーピングや置換を必要としない可視光応答型光触媒 Sn₃O₄ の合成に成功し、可視光下での水素発生を世界で初めて報告した⁽³⁾ (JST よりプレスリリース, H26 年 3 月 24 日)。合成した Sn₃O₄ 粉末は不純物を相当量含んでいるにも関わらず可視光量子収率は約 2% (410nm) と極めて高く、高性能ドープ系光触媒に匹敵する。これまで不純物除去が難しく光触媒反応の活性自体が低かったが、最近の我々の報告⁽⁴⁾ により不純物低減に有効な諸条件を見出すことができ、今後飛躍的に反応効率の向上が見込まれる材料である。本研究では、高純度 Sn₃O₄ を水素生成系に用いた 2 段階励起 (Z スキーム) による高効率な可視光水分解を達成することにより可視光量子収率 10% および太陽エネルギー変換効率をバイオマスと同等レベル (3%) まで引き上げることを目的とした。

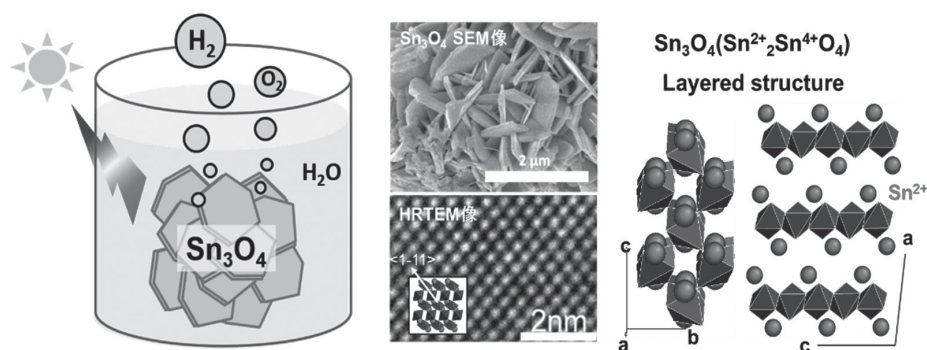


図1 Sn₃O₄ 光触媒を用いた太陽光による水分解。簡便・クリーン・経済合理性を併せ持つ水素製造法。Sn₃O₄ は Sn-O 原子層で構成される積層構造であり、ドーピングや置換を用いないため高い結晶性を有している。

2. 実験方法

Sn₃O₄ は伝導帯の下端が H⁺/H₂ 電位よりも負側にあり、他の酸化物系光触媒と比較して還元力が強く水素発生能が高い。強力な水素発生能を持つ Sn₃O₄ と、高い酸素発生能を持つ WO₃ や BiVO₄ 光触媒とを組み合わせた 2 段階励起過程によるタンデム型光触媒システム (Z-スキーム) を構築することで高効率の水分解反応が期待できる (図 2)。予備実験では Pt/BiVO₄ との組み合わせにより可視光照射下での完全水分解反応が進行することを確認しており、レドックス媒体や助触媒を工夫することで飛躍的に効率を向上させることが可能と予想する。最近我々研究グループにより合成法が確立した高純度 Sn₃O₄ と酸素発生能力が高い WO₃ 或いは BiVO₄ を光触媒に用い、2 粒子間の電荷移動メディエータにはヨウ素レドックス (IO₃⁻ ⇌ I⁻) 等を用いることでトータルに高効率水分解反応の促進を試みた。

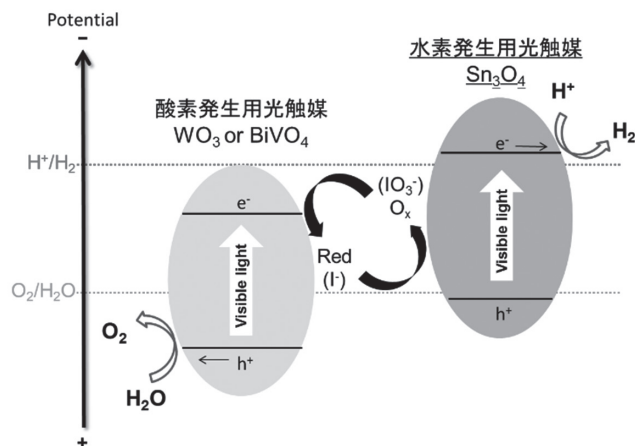


図2 水素発生能の高い Sn_3O_4 と酸素発生能の高い $\text{WO}_3, \text{BiVO}_4$ を利用した2段階励起によるタンデム型光触媒 (Z スキーム型)。 Sn_3O_4 粒子表面で水素発生、 $\text{WO}_3, \text{BiVO}_4$ 粒子表面で酸素発生を起こすことで系全体として水分解反応を促進。

3. 結果と考察

3.1 可視光照射下での水素発生能の検討

図3に可視光照射下における各種アルコールからの水素発生活性を示す。炭素数1-4までのアルコール及び多価アルコールである Glycerin から水素発生を確認した。tert-butanol 及び Glycerin からは、犠牲剤として多用されている Methanol よりも多くの水素生成量を確認した。また、Ethanol や Propanol 及び Butanol の各異性体において CO_2 が観察されたことから、これらの一部は完全酸化まで進行していると考えられる。

Methanol の酸化反応経路を検討するため Methanol 及びその酸化反応中間体である

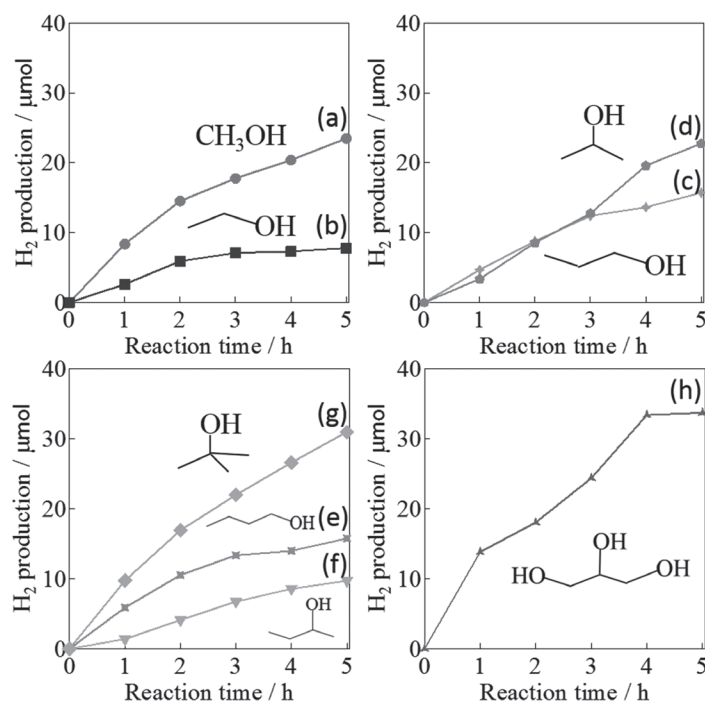


Fig. 3. Hydrogen production from aqueous solution in the presence of various alcohols over Sn_3O_4 under visible light irradiation ($\lambda > 420\text{nm}$): (a) Methanol, (b) Ethanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol, (g) tert-butanol, (h) Glycerin

CH₂O, HCOOH 各溶液を用いて同条件での反応を行い、気相及び液相における生成物の定量を行った(図4及び表1)。反応前の2.5 M メタノール水溶液をGC-FIDにより調べたところ、メタノール以外のピークは検出されなかった。また、反応後の2.5 M メタノール水溶液をGC-FIDにより調べたところ、メタノール以外のピークは検出されなかった。アセチルアセトン法によるホルムアルデヒドの定量において、反応経過時間ごとに定量を行ったが、ホルムアルデヒドは検出されなかった。これは、溶液中に含まれるホルムアルデヒドが極微量なためにホルムアルデヒドは検出されなかったと考えられる。

図4の水素生成量より、メタノールとホルムアルデヒドにおいて水素が生成していることや、ICによる反応後溶液の分析結果から酸化反応が進行していると考えられる。また、CO₂ 定量においては図4のCO₂ 生成量より、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸すべてにおいて、CO₂ が生成されないことが分かった。ギ酸を犠牲剤として用いた場合の水素生成活性が極端に低いことやCO₂ が生成されないことから、メタノールは酸化され、ホルムアルデヒドが選択的に容易に酸化され、ギ酸で酸化反応が停止していると考えられる。ギ酸の酸化反応が進行しないのは、酸による影響でSn₃O₄ 表面が侵されたためと考えられる。

図4の2.5M メタノール溶液を用いた場合の反応後の液相成分分析より、ギ酸の生成量は約15 μmolであった(表1)。メタノールの酸化反応を考えると、メタノールからホ

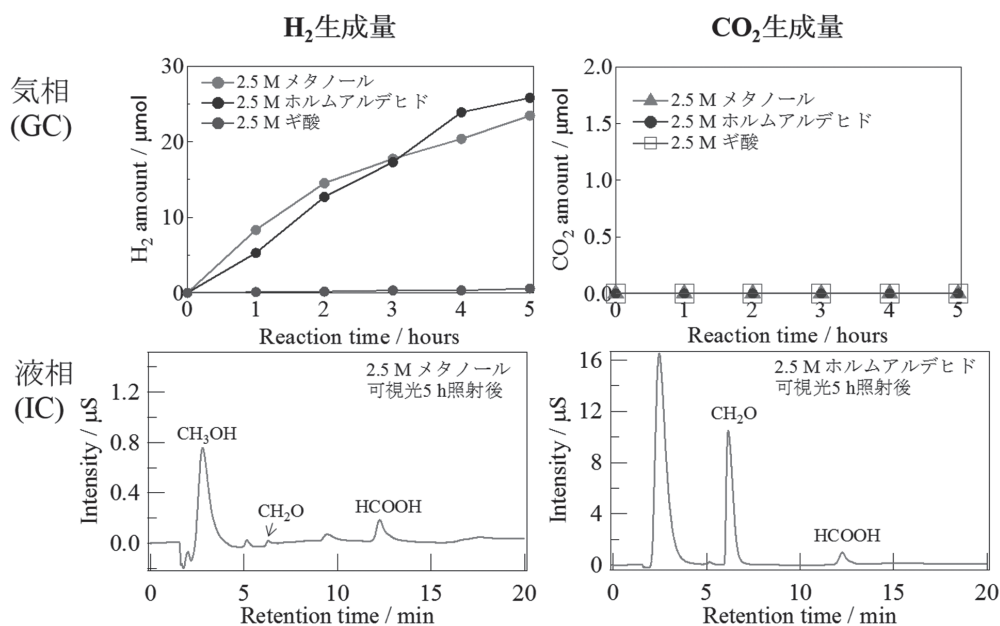


図4 作製したSn₃O₄ 試料におけるメタノール酸化反応経路の検討。2.5M メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸存在下における水素及びCO₂ 発生量と反応後の液相成分分析

Table 1 Reaction products measured after visible light irradiation ($\lambda > 400\text{nm}$) for 5h from 2.5M CH₃OH, CH₂O, and HCOOH solution.

	H ₂ (μmol)	CH ₂ O (μmol)	HCOOH (μmol)
Reactant (2.5M)			
CH ₃ OH	23.5	<1	15
CH ₂ O	25.8	—	45
HCOOH	0.6	No data	—

ホルムアルデヒドへの反応は $2h^+$ 消費される反応であり、ホルムアルデヒドからギ酸への反応は $1h^+$ 消費される反応である。一方でプロトン還元反応により2個のプロトンから1個の H_2 を生成するために必要な e^- は2個である。光励起によって得られる h^+ と e^- の数の比は1:1であり、両方の励起キャリアが偏りなく酸化・還元反応を進行した場合、光触媒反応によって生成するギ酸： H_2 の mol 比は2:3である。2.5 M メタノール水溶液からのギ酸生成量と水素生成量を比べると(表1)、2:3の比で生成している。このことから、有機物が電子供与体として働き、水溶液中のプロトンを還元したことによる水素生成であることが分かる。

また、図4の2.5Mホルムアルデヒド溶液を用いた場合の反応後の液相成分分析において、生成したギ酸は約 $45 \mu\text{mol}$ である(表1)。ホルムアルデヒドが過剰に存在する場合、ホルムアルデヒドから選択的に反応するため、ホルムアルデヒドからギ酸への反応だけを考える。ホルムアルデヒドからギ酸への反応は $1h^+$ 消費する反応であるため、光触媒反応によって生成するギ酸： H_2 の mol 比は2:1である。2.5 Mホルムアルデヒド水溶液からのギ酸生成量と水素生成量を比べると、2:1の比で生成している。このことから、2.5 Mメタノール水溶液での反応と同様に、有機物が電子供与体として働き、水溶液中のプロトンを還元したことによる水素生成であることが分かる。

メタノール水溶液の濃度依存性を図5示す。メタノールの濃度を上げて測定を行うと水素生成活性が下がる結果が得られた。これはメタノールと反応する際に、直接メタノールと反応するのではなく、 h^+ が純水と反応し、OHラジカルを形成し、そのOHラジカルがメタノールと反応して分解しているためと考えられる。

次に、 Sn_3O_4 の水酸化による酸素発生能力を検討するために、電子アクセプターとして Ag^+ または IO_3^- を含んだ水溶液からの酸素発生量を調べた(図6)。Bare Sn_3O_4 において有意な

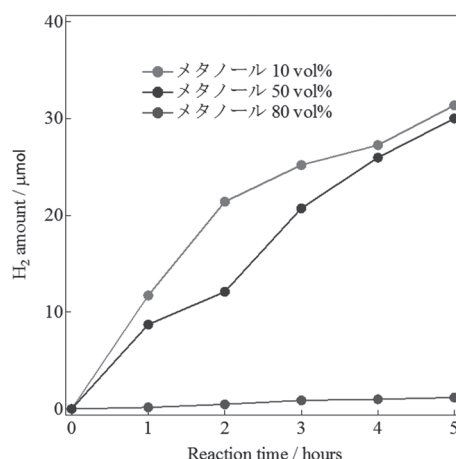


図5 Sn_3O_4 試料における可視光照射下水素生成反応におけるメタノール濃度依存性

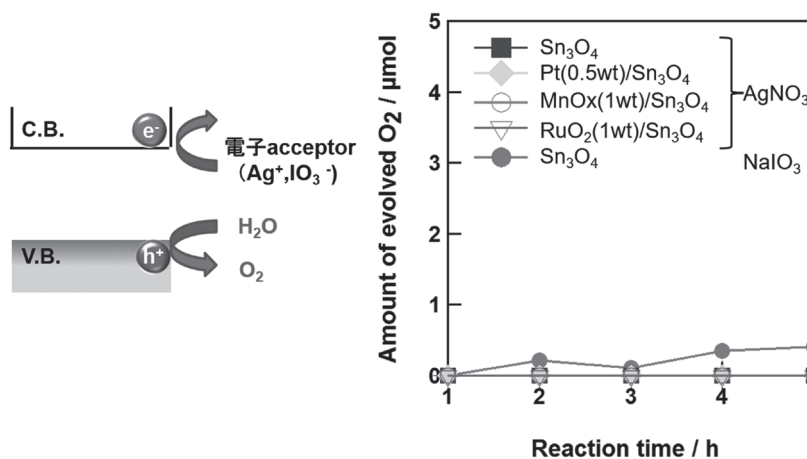


図6 Sn_3O_4 を用いた水酸化による酸素発生の検討。電子アクセプターとして $\text{Ag}^+, \text{IO}_3^-$ を含んだ水溶液を使用。

酸素発生量が認められなかったため、助触媒として Pt, MnO_x, RuO₂ などの担持を試みたが助触媒担持後も有意な酸素発生量は観測できなかった。この結果から、Sn₃O₄ は水酸化による酸素発生に適していないと結論づけた。

3.2 2段階励起による可視光完全水分解の検討

強力な水素発生能を持つ Sn₃O₄ と、高い酸素発生能を持つ WO₃ や BiVO₄ 光触媒とを組み合わせた2段階励起過程によるタンデム型光触媒システム (Z-スキーム) を構築することで高効率の水分解反応が期待できる。図7に2粒子間の電荷移動メディエータにヨウ素レドックス (IO₃⁻ ⇌ I⁻) を用いた場合の水分解反応の結果を示す。Sn₃O₄ のみや Sn₃O₄+WO₃ の組み合わせにおいては、水分解による有意な水素発生、酸素発生ともに観察されなかった。BiVO₄ との組み合わせにおいては1~2 μmol/h の水素、酸素発生が観察された。水素 / 酸素比は1.57と化学量論比1.5より酸素がやや過剰に発生していることが分かった。これは Sn₃O₄ における励起電子の一部が自己還元などの水素発生以外に消費されたものと考えられる。

Catalyst	H ₂ (μmol/h)	O ₂ (μmol/h)
Sn ₃ O ₄	0.2	trace
Sn ₃ O ₄ +WO ₃	trace	0.2
Sn ₃ O ₄ +Pt/WO ₃	0.2	0.3
Pt/Sn ₃ O ₄ +Pt/WO ₃	trace	trace
Sn ₃ O ₄ +BiVO ₄	1.8	1.1
Sn ₃ O ₄ +Pt/BiVO ₄	2.3	1.5

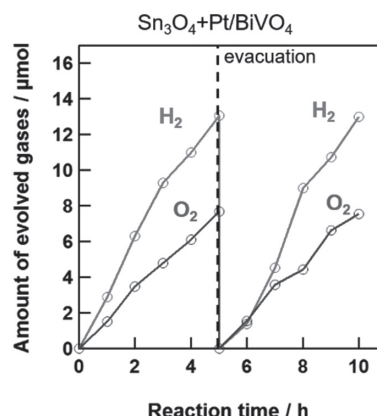


図7 水素発生能の高い Sn₃O₄ と酸素発生能の高い WO₃, BiVO₄ を利用した2段階励起によるタンデム型光触媒 (Zスキーム型) による水分解反応。電荷移動メディエータにヨウ素レドックス (IO₃⁻ ⇌ I⁻) を用いた。

4. 結論

可視光を用いた Sn₃O₄ の水素・酸素発生能の検討と、酸素発生能の高い WO₃, BiVO₄ を利用した2段階励起によるタンデム型光触媒 (Zスキーム型) による水分解反応の検討を行った。Sn₃O₄ が種々のアルコール水溶液から高効率に水素発生可能であることを見出し、メタノールが電子供与体として働き、水溶液中のプロトンを還元したことによる水素生成であることを明らかにした。また、水素発生系に Sn₃O₄、酸素発生系に BiVO₄ を用いた2段階励起によるZスキーム型光触媒を構築することで、可視光による完全水分解が進行することを見出した。今後の展望としては Pt や酸化物系の微粒子助触媒を担持することで従来のドーブ系光触媒を凌ぐ高効率での水分解が可能であると予想する。

5. 謝辞

本研究は、平成29年度日本板硝子工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- (1) B.D. James, G.N. Baum, J. Perez, K.N. Baum, “Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical. (PEC) Hydrogen Production”, DOE Report (2009).
- (2) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ, 201, (2010).
- (3) M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe, “Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn_3O_4 ”, ACS Appl. Mater. Interfaces 6-6, 3790-3793 (2014).
- (4) T. Tanabe, M. Hashimoto, K. Mibu, T. Tanikawa, T. Gunji, S. Kaneko, H. Abe, M. M., F. Matsumoto, “Synthesis of single phase Sn_3O_4 : native visible-light-sensitive photocatalyst with high photocatalytic performance for hydrogen evolution”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17 (5), 3454-3459 (2017).