

平成 30 年 9 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03849

研究課題名(和文) 非酸化物系半導体をベースとする高効率可視光水分解系の構築

研究課題名(英文) Development of highly efficient water splitting systems based on non-oxide semiconductor photocatalysts

研究代表者

阿部 竜 (ABE, Ryu)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60356376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、太陽光エネルギーを利用して、将来のクリーンエネルギーとして期待される「水素」を製造可能な手法の一つとして期待されている「半導体光触媒を用いた水分解」の飛躍的な高効率化を目指して研究を進めた。可視光照射下において効率的かつ安定に水を分解できる光触媒を新たに見出し、これらを用いて光合成模倣型の2段階励起型可視光水分解を実証した。また既存の非酸化物光触媒の活性を飛躍的に向上させることが可能な表面修飾や形状制御法も開発し、その有効性を実証した。さらに、光触媒粒子間の効率的な電子伝達を可能とするレドックス媒体として、ポリオキソメタレートが利用可能であることも初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting using semiconductors has received much attention recently due to the potential for the clean production of hydrogen from water utilizing solar energy. In the present research project, we have newly developed non-oxide type photocatalysts that can stably reduce and/or oxidize water under visible light irradiation. We have also developed new surface modifications that can stabilize and/or improve the activity of some existing photocatalyst material, as well as new shuttle redox of polyoxometalates.

研究分野：光触媒化学

キーワード：太陽光エネルギー変換 水素製造 光触媒 半導体 水分解 可視光 有機色素 非酸化物

1. 研究開始当初の背景

「半導体光触媒を用いた水分解」は、将来のクリーンエネルギーとして有望な「水素」を太陽光エネルギーを用いて水から直接製造できる可能性を有することから、世界中で活発に研究がなされてきた。これまで100種以上の金属酸化物半導体が水の分解に活性を示すことが報告されてきたが、バンドギャップが大きく紫外光しか利用できない。実用的な水素生成効率の達成には、太陽光スペクトルの大半を占める可視光の利用が必須であるが、可視光水分解の実証は極めて困難で30年以上報告例がなかった。

申請者は、植物の光合成が可視光を効率良く利用している点に着目し、これを模倣単純化した「二段階励起型水分解系」を開発し、2001年に可視光を用いた水分解に世界で初めて成功した。本システムでは各光触媒系に必要なエネルギーが低減され「可視光の利用が容易」になると共に、爆発の危険性を回避するために不可欠な「水素と酸素の分離生成が可能」となる。この2点において、従来の水分解系と一線を画する実用性の高いシステムと言える。本成果は世界的に注目を集め、二段階励起による可視光水分解が盛んに検討されたが、成功例は申請者のグループを含め4グループのみであり、適用可能な半導体材料も10種類程度に限定されていた。斯くも可視光水分解の実証が困難な理由は、「可視光下で安定に水素を生成できる半導体材料」の開発が本質的に難しいことにあった。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では「半導体光触媒を用いた水分解」の飛躍的な高効率化を目指す。適切な方法によって「安定化」した「非酸化物系可視光応答型半導体」を、申請者が開発した「二段階励起型水分解系」に導入することにより、「太陽光スペクトルの効率的利用」および「水素・酸素の分離生成」を達成し、光触媒水分解技術の実用化の可能性およびその実現のための方法論を示すことを目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究では、安定な非酸化物系半導体の開発を最優先課題とし、研究期間前半に集中的に検討を進める。酸窒化物系、硫化物系、有機色素系をさらに発展させるとともに、リン酸化物系、ハロゲン化物系などの新規開発も進め、可視光水分解用非酸化物系半導体のライブラリー化、および適切なレドックスとの組合せの体系化を図る。各半導体系に安定性を付与するために、これまで見出している手法の適用および新規手法の開発も進め、各非酸化物系半導体の安定化に有効な方法論の確立を目指す。さらに、反応効率向上を目的とし、半導体粒子内における電荷の再結合抑制およびレドックスへの逆電子移動抑制を検討し、反応量子収率向上を実現する方法論の提案も

目指す。後半には、水素と酸素を分離生成するためのシステム設計も検討し、これらの成果を統合することにより、疑似太陽光照射下における高効率水素・酸素分離型水分解の実証を目指す。

4. 研究成果

(1) 新規可視光応答型光触媒の開発

可視光水分解系に適用する光触媒材料は、3.0 eV よりも小さなバンドギャップ、想定する表面反応（水およびレドックスの酸化・還元）に適切なバンドレベル、さらには光吸収で生じたキャリア（励起電子・正孔）によって自身が不活性化されない高い安定性、の3つ全てを兼ね備える必要がある。一般的な金属酸化物では、O-2p軌道から主に構成される価電子帯上端が、深い位置（約+3 V vs. SHE）に形成されるため、可視光吸収と水素生成能を両立されることが困難であった。このため、O-2pより高エネルギーのN-2pやS-3pの寄与により価電子帯上端が上昇した酸窒化物や酸硫化物が研究されてきたが、安定性が低下するという課題があった。

我々は特異な構造を有する層状酸ハロゲン化物（例えば $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ ）が可視光照射下において安定に水を酸化および還元できることを見出した^{9,11}。これらの価電子帯上端はO-2pから主に構成されているが、構造中におけるアニオン間の強い反発によるO-2p軌道のエネルギー上昇³、さらにRevised lone pairモデルに基づくO-2p, Bi-6sおよびBi-6pとの強い混成により、そのレベルが通常の酸化物のそれに比べて顕著に上昇する(+0.22 V vs. SHE)することを解明し、類似構造の新規光触媒を数多く見出している。また、これらの層状ハロゲン化物の高活性化を目指した合成法の開発も進め、過剰ハロゲンの添加が極めて有効であることも見出している。

これら以外にも、水素生成に高い活性を示す硫化物系光アノードを開発するとともに、タングステン酸⁵や Re^{7+} を含む酸化物⁸が可視光酸素生成に活性を示すことなども新たに見出した。

色素増感型水素生成光触媒用の有機色素設計も進め、カルバゾール骨格を有する色素系において、構造中の各部位が安定性や水素生成効率に与える影響を検討した結果、従来系の10倍を超える水素生成効率を達成するとともに、高活性化の指針を得るに至った。

(2) 光触媒の表面修飾による高活性化

光触媒粒子表面に到達したキャリアを効率のかつ選択的に反応させることが全体の効率向上に有効である。 IO_3^-/I^- レドックス系でしばしば律速となる IO_3^- の還元を促進する新規Ru系助触媒を開発し⁶、これと水の酸化を促進するCo系助触媒との共担持が有効であることも報告した⁴。また、正孔による自己酸化が容易に起こる硫化物光触媒の表面を、メタルシアノフェレート種で適切に修飾することで

自己酸化失活が抑制され、安定な H₂ 生成用光触媒として Z スキーム系に適用可能であることも初めて明らかにした¹²⁾。

さらに WO₃ などの酸化物や Bi₄NbO₈Cl などの酸ハロゲン化物の露出表面の制御が活性向上の有効な手段であることも見出している^{2, 13, 11)}。

(3) 新規レドックスの開発

これまで Z スキーム系のレドックスとして、IO₃⁻/I⁻や Fe³⁺/Fe²⁺などが主に用いられてきたが、酸化還元電位などの物性制御は困難である。そこで、酸化還元電位などを系統的に制御可能なレドックスとして、ポリオキソメタレート (POM) に着目し、POM 骨格に導入した Mn や Mo 種の価数変化 (例: [SiW₁₁O₃₉Mn(H₂O)]^{5-/6-}) を利用する二段階励起型水分解を実証した^{1, 7)}。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 13 件)

1. K. Tsuji, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe “Manganese-Substituted Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-scheme Water Splitting under Visible Light” *ChemSusChem*, **2016**, 9, 2201.
2. O. Tomita, S. Nitta, Y. Matsuta, S. Hosokawa, M. Higashi, R. Abe* “Improved Photocatalytic Water Oxidation with Fe³⁺/Fe²⁺ redox on Rectangular-Shaped WO₃ Particles with Specifically Exposed Crystal Faces via Hydrothermal Synthesis” *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 221–224.
3. H. Homura, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe* “Fabrication of CuInS₂ Photocathodes on Carbon Microfiber Felt by Arc Plasma Deposition for Efficient Water Splitting Under Visible Light” *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, 1, 699–709
4. Y. Iwase, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe* “Enhanced oxygen evolution on visible light responsive TaON photocatalysts co-loaded with highly active Ru species for IO₃⁻ reduction and Co species for water oxidation” *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, 1, 748–754.
5. H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe* “Tungstic acids H₂WO₄ and H₄WO₅ as stable photocatalysts for water oxidation under visible light” *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 10280–10288.
6. H. Suzuki, S. Nitta, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe* “Highly dispersed RuO₂ hydrates prepared via simple adsorption as efficient cocatalysts for visible-light-driven Z-scheme water splitting with an IO₃⁻/I⁻ redox mediator” *ACS Catal.*, **2017**, 7, 4336–4343.
7. Y. Iwase, O. Tomita, H. Naito, M. Higashi, R. Abe* “Molybdenum substituted polyoxometalate as stable shuttle redox mediator for visible light driven Z-scheme water splitting system” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2018**, 356, 347–354.
8. H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe* “The first example of oxide semiconductor photocatalyst consisting of heptavalent cation: Visible-light-induced water oxidation on M₃ReO₈” *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 1991–1994.
9. H. Kunioku, M. Higashi, O. Tomita, M. Yabuuchi, D. Kato, H. Fujito, H. Kageyama, R. Abe* “Strong hybridization between Bi-6s and O-2p orbitals in Sillén–Aurivillius perovskite Bi₄MO₈X (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), visible light photocatalysts enabling stable water oxidation” *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 3100–3107.
10. H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, A. Nakada, R. Abe* “Improved visible-light activity of nitrogen-doped layered niobate photocatalysts by NH₃-nitridation with KCl flux” *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 232, 49–54.
11. H. Kunioku, A. Nakada, M. Higashi, O. Tomita, H. Kageyama, R. Abe* “Improved water oxidation under visible light on oxyhalide Bi₄MO₈X (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) photocatalysts prepared using excess halogen precursors” *Sustainable Energy & Fuels*, **2018**, 2, 1474–1380.
12. H. Matsuoka, M. Higashi, A. Nakada, O. Tomita, R. Abe* “Enhanced H₂ Evolution on ZnIn₂S₄ Photocatalyst under Visible Light by Surface Modification with Metal Cyanoferrates” *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 941–944 (selected as Editor’s Choice).
13. K. Ogawa, O. Tomita, K. Takagi, A. Nakada, M. Higashi, R. Abe* “Improved Activity of Hydrothermally Prepared WO₃ Photocatalysts by Sodium Salt Additives” *Chem. Lett.*, **2018**, doi.org/10.1246/cl.180393.

〔学会発表〕 (計 82 件)

【招待講演】 (32 件)

1. Ryu Abe “Design of Stable Mixed-Anion Semiconductors for Photocatalytic Water Splitting under Visible Light” ICCMSE 2018, 2018/3/14-18, Thessalonki, Greece.
2. Ryu Abe “Development of Visible Light Responsive Photocatalysts toward Solar Hydrogen Production” International Conference on Materials Science and Engineering 2018, 2018/3/11-13, Borg El Arab, Egypt.
3. Ryu Abe “Mixed-Anion Semiconductor Photocatalysts for Visible Light Induced Water Splitting” 16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis, 2018/1/29-31, Kyoto, Japan.
4. Ryu Abe “Mixed-Anion Semiconductor

- Photocatalysts for Visible Light Induced Water Splitting” The XXVI Congress of the Italian Chemical Society, 2017/9/9-15, Paestum, Italy.
5. Ryu Abe “Design of stable mixed-anion semiconductors for photocatalytic water splitting under visible light” Symposium on Nanomaterials for Environmental Purification and Energy Conversion, 2018/2/2, Sapporo, Japan
 6. 阿部 竜 “人工光合成実現に向けた可視光応答型光触媒の開発：基礎と最前線” 光機能材料研究会第 67 回講演会、2018/2/2, 東京.
 7. Ryu Abe “New Mixed Anion Photocatalysts for Visible Light Induced Water Splitting” TU/e -ICAT Joint International Symposium on Catalysis Science for Sustainable Society, 2017/11/3, Eindhoven, Netherlands.
 8. Ryu Abe “Recent Progress on Photocatalytic Water Splitting under Visible Light Based on Mixed-Anion Compounds” OKCAT2017, 2017/10/27, Osaka, Japan.
 9. Ryu Abe “Current Status and Challenges in Photocatalytic Water Splitting” The 7th Chemical Sciences and Society Summit (CS3), 2017/9/6, Dalian, China.
 10. Ryu Abe “Mixed-Anion Semiconductor Photocatalysts for Visible Light Induced Water Splitting” ACCC6, 2017/7/25, Melbourne, Australia.
 11. Ryu Abe “Development of Mixed-Anion Semiconductors for Visible Light Induced Water Splitting” ICP2017, 2017/7/17, Strasbourg, France.
 12. 阿部 竜 “混合アニオン系光触媒を用いる可視光水分解” 光機能材料研究会第 64 回講演会, 2017/7/7, 東京.
 13. Ryu Abe “Photocatalytic water splitting under visible light based on Z-scheme mechanism” ICARP2017, 2017/3/4, Kyoto, Japan.
 14. Ryu Abe “Development of new photocatalysis systems toward solar hydrogen production from water” Kyoto University VISTEC Symposium, 2017/2/2, Bangkok, Thailand.
 15. Ryu Abe “Visible Light Responsive Photocatalysts toward Solar Hydrogen Production”, Pacsurf 2016, 2016/12/13, Kohala coast, Hawaii.
 16. Ryu Abe “Mixed Anion Semiconductors for Visible Light Induced Water Splitting” Japan-France Artificial Photosynthesis Symposium, 2016/10/18, Otsu, Japan.
 17. Ryu Abe “Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Under Visible Light Irradiation”, PRiME2016, 2016/10/2, Honolulu, Hawaii.
 18. Ryu Abe “Mixed-Anion Semiconductors for Visible Light Induced Water Splitting”, IFAM 2016, 2016/9/25, Nanjing, China.
 19. Ryu Abe “Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light Irradiation” The 6th Sino-Japan bilateral young chemist forum, 2016/7/2, Dalian, China.
 20. Ryu Abe “Mixed - Anion Semiconductors for Visible Light Induced Water Splitting” UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop, 2016/6/23, Tokyo, Japan.
 21. Ryu Abe “Visible light responsive photocatalysts and photoelectrodes toward solar hydrogen production” SPEA9, 2016/6/17, Strasbourg, France.
 22. Ryu Abe “Mixed-anion semiconductors for visible light induced water splitting” NANOSELECT NOE ANNUAL MEETING, 2016/6/10, Catalunya, Spain.
 23. Ryu Abe “Visible Light Responsive Semiconductor Photocatalysts for Solar Hydrogen Production” ISCECP-2, 2016/5/25, Osaka, Japan.
 24. Ryu Abe “Visible-Light-Responsive Photocatalysts for Solar Hydrogen Production” NPC2016, 2016/4/9, Osaka, Japan.
 25. Ryu Abe “Photocatalytic and Photoelectrochemical Water splitting under Visible Light” 26th IUPAC, 2016/4/4, Osaka, Japan.
 26. Ryu Abe “Visible-Light-Responsive Photocatalysts toward Solar Hydrogen Production” The 9th Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, 2015/10/20, Tsukuba, Japan.
 27. Ryu Abe “Visible Light Responsive Photocatalysts and Photoelectrodes for Solar Hydrogen Production” The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies, 2015/8/31, Jeju, Korea.
 28. Ryu Abe “Visible-Light-Responsive Photocatalyst Systems for Solar Hydrogen Production” The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2015/7/7, Kraków, Poland.
 29. Ryu Abe “Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light” 1st International Solar Fuels Conference, 2015/4/27, Uppsala, Sweden.
 30. Ryu Abe “Visible-Light-Responsive Photocatalysts for Solar Hydrogen Production” 15th ROC-Japan Joint Symposium on Catalysis, 2015/4/20, Kaohsiung, Taiwan.
 31. Ryu Abe “Visible-Light-Responsive Photocatalyst Systems for Solar Hydrogen Production” Berlin 2015 Rideal Conference, 2015/3/26, Berlin, Germany.
 32. Ryu Abe “Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light” 11th Annual International

Electromaterials Science Symposium,
2016/2/11, Melbourne, Australia.

【国際会議発表】 (10件)

1. T. Iwai, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe “Carrier density control of ANbO₂N (A = Sr, Ba) photoanodes by cation-doping for efficient photoelectrochemical water splitting under visible light” OKCAT1017, 2017/10/27, Osaka, Japan
2. O. Tomita, S. Nitta, Y. Matsuta, S. Hosokawa, M. Higashi, R. Abe “Improved Photocatalytic Water Oxidation with Fe³⁺/Fe²⁺ redox on Rectangular-Shaped WO₃ Particles with Specifically Exposed Crystal Faces via Hydrothermal Synthesis” ICARP2017, 2017/3/3, Kyoto, Japan.
3. M. Higashi, T. Shirakawa, O. Tomita, R. Abe “Surface-modified metal sulfides as stable H₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible light irradiation” ICARP2017, 2017/3/3, Kyoto, Japan.
4. O. Tomita, K. Tsuji, M. Higashi, R. Abe “Manganese-substituted-polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-scheme Water Splitting into H₂ and O₂ under Visible Light”, Faraday Discussions, 2017/2/28, Kyoto, Japan.
5. M. Higashi, T. Shirakawa, O. Tomita, R. Abe “Surface-modified metal sulfides as stable H₂ evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting system with [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redox mediator under visible light irradiation” Faraday Discussions, 2017/2/28, Kyoto, Japan.
6. M. Higashi, R. Abe “Development of two step water splitting systems under visible light using metal sulfide photocatalysts” Japan-France Artificial Photosynthesis Symposium, 2016/10/18, Otsu, Japan.
7. H. Suzuki, R. Abe “Z-scheme Water Splitting Using Tungstic Acid as an Oxygen-evolving Photocatalyst under Visible Light Irradiation”, Japan-France Artificial Photosynthesis Symposium, 2016/10/18, Otsu, Japan.
8. O. Tomita, S. Nitta, Y. Matsuta, S. Hosokawa, M. Higashi, R. Abe “Highly Selective Water Oxidation on Tungsten Oxide (IV) Photocatalyst Particles having Controlled Rectangular Shapes” Pacifichem 2015, 2015/12/17, Hawaii, USA.
9. H. Suzuki, M. Higashi, R. Abe “Visible-light-driven Z-scheme Water Splitting using Tungstic Acid as Oxygen-evolving Photocatalyst” Pacifichem 2015, 2015/12/17, Hawaii, USA.
10. Y. Iwase, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe “Enhanced Water Oxidation on Metal Oxynitrides Photocatalysts under Visible

Light by using Polyoxometalates as Cocatalysts” Pacifichem 2015, 2015/12/17, Hawaii, USA.

【その他国内学会発表】 (40件、記載省略)

〔図書〕 (計 7件)

1. 阿部 竜、“可視光利用のための半導体バンドエンジニアリング-オキシナイトライド・オキシハライド・カルコハライド系-”、*光触媒/光半導体を利用した人工光合成* (エヌ・ティー・エス出版)、pp. 141-148 (2016).
2. R. Abe “Z-Scheme Type Water Splitting into H₂ and O₂ Under Visible Light”, *Nanostructured Photocatalysts ~ Advanced Functional Materials ~ (Springer)*, 443-461 (2016).
3. 阿部 竜、“太陽光水素製造を目指した可視光応答型光触媒系の開発”、*表面科学* (日本表面科学会)、Vol. 38, No. 6, pp. 274-279 (2017).
4. 阿部 竜、“ヨウ素レドックスを用いる可視光水分解系の構築”、*SIS Letters* (ヨウ素学会)、Vol. 18, pp. 12-19 (2017).
5. 阿部 竜、“混合アニオン系光触媒を用いる可視光水分解”、*光触媒* (光機能材料研究会)、Vol. 52, pp. 38-43 (2017).
6. 阿部 竜、“太陽光水素製造に向けた可視光応答性混合アニオン型光触媒の開発”、*機能材料* (シーエムシー出版)、Vol. 37, pp. 4-10 (2016).
7. 阿部 竜、“人工光合成実現のための新規可視光応答型光触媒の開発”、*機能材料* (シーエムシー出版)、Vol. 36, pp. 63-71 (2016).

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ehcc.kyotou.ac.jp/eh41/home/abe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 竜 (ABE, Ryu)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60356376

(2) 研究分担者

小笠原 正道 (OGASAWARA, Masamichi)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部
(理工学域)・教授
研究者番号：70301231

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし