

太陽光水素製造の実現に向けた 可視光駆動型光触媒水分解系の構築

Development of visible-light-driven water splitting system for solar hydrogen production

阿部 竜^{*1}・鈴木 肇^{*2}

1. はじめに

単結晶の酸化チタン (TiO₂) を光アノードして用いる水の光電気化学的分解¹⁾が、1972年にNature誌へ報告されたことが大きな契機となり、半導体光電極あるいは半導体微粒子を光触媒として用いて太陽光照射下で水を分解する技術が、クリーンな水素製造法の一つとして期待され、これまで盛んに研究されてきた²⁻⁶⁾。研究初期はTiO₂からの延長という意味とともに、その化学的安定性の高さから酸化物半導体が主たる研究対象となり、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺といったd⁰電子状態の遷移金属カチオン、もしくはGa³⁺、In³⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺、Sb⁵⁺といったd¹⁰電子状態の典型金属カチオンを含む酸化物が、水分解活性を示すことが見出された。しかし、これらはいずれもバンドギャップが大きく紫外光のみに応答する材料であった。紫外光領域(300~400 nm)に含まれる光子数は、太陽光スペクトル全体のわずか5%程度であり、それら全てを水分解に用いることができたとしても、太陽光エネルギー変換効率は最大でも2%程度にとどまる。半導体粒子を光触媒として用いる水分解系は、そのシンプルさゆえに低コストでの太陽光水素製造が可能と期待されているが、その実用化には最低でも5%の太陽光エ

ネルギー変換効率の実証が必要と試算されている。紫外光のみではその達成は不可能であるため、太陽光スペクトルの大部分を占める可視光を利用した水分解の実証が必須である。しかしながら、可視光水分解の実証は困難を極め、2000年に入るまで実証例は皆無であった。その最大の理由は、光触媒として用いる半導体のバンド位置と水の酸化還元電位のミスマッチにあった。

Fig. 1には、水の酸化還元電位と各種半導体材料のバンド位置の関係を示す。重要な点は、紫外光と可視光の境界は約400 nm、光子のエネルギーにすると約3 eVに相当することである。酸化物半導体の価電子帯上端(valence band maximum: VBM)は主に酸素アニオン(O²⁻)のO-2p軌道によって構成され、その位置は水素(H₂)発生電位に対して約+3Vほど正の位置に固定される。したがってH₂生成ポテンシャルを有する、すなわち水の還元電位よりも負側に伝導帯下端(conduction band minimum: CBM)位置を有する酸化物半導体のバンドギャップ(band gap: BG)は、一部の例外を除き、ほとんどが3 eV以上となり、紫外光しか吸収できない。そして、BGが3 eVより小さく可視光を吸収できるWO₃等の酸化物では、そのCBMが水の還元電位を下回りH₂生成が不可能となる。一方で、O²⁻よりも電気陰性度の小さなS²⁻やN³⁻アニオンからなる硫化物や窒化物では、O-2pに比べて高いエネルギーを有するこれらアニオンのp軌道が価電子帯形成に寄与することでVBMが上昇し、可視光を吸収できるBGとH₂生成可能なCBMが両立するものが多い。しかし、これらの非酸化物系半導体では、正孔(h⁺)による自己酸化溶解や失活が水の酸化より優先的あるいは競争的に進行する

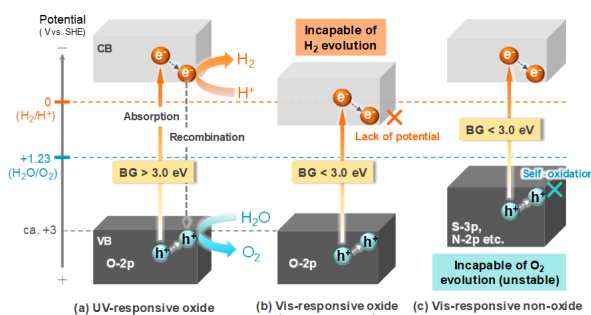


Fig. 1 Band energy levels of various semiconductors.

*1 阿部 竜 京都大学大学院工学研究科 教授

*2 鈴木 肇 京都大学大学院工学研究科 助教

ため、安定な酸素 (O₂) 生成が困難という本質的な課題を有している。すなわち、可視光を吸収できるBG、水の還元および酸化が可能なバンドレベル、さらには照射時における安定性、の全てを満たす半導体材料を見出すことが難しく、このことが単一の光触媒を用いた可視光水分解の実現を長年困難なものとしてきた。

2. 植物の光合成を模倣した Z-スキーム型水分解系の構築

筆者らは上記の課題を解決すべく、植物の光合成を模倣した二段階励起 (Z-スキーム) 型の水分解系を世界に先駆けて開発し、2001年に最初の可視光水分解を実証した⁷⁾。本系では Fig. 2 に概略を示すように、H₂生成用と O₂生成用それぞれ異なる二種類の光触媒が用いられ、両者間の電子移動を可逆的なレドックス (Ox/Red, 例えば IO₃⁻/I⁻) が担うことで水分解反応が進行する。本系では、水分解に必要なエネルギーが2つの光触媒系に分割されるため、上述したバンドレベルの制約が大幅に緩和され、様々な可視光応答型材料が利用可能となる。例えば WO₃ はその CBM 位置が低いため H₂生成は不可能であるが、水よりも還元されやすい酸化体 (Ox) の還元により励起電子を消費させれば、正孔による O₂生成が進行することが期待できる。一方で非酸化物系は、正孔による定常的な水の酸化は困難であるが、より酸化しやすい還元体 (Red) の酸化により正孔を消費させれば、励起電子により H₂生成が進行する。筆者らは、クロムをドーブしたチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃:Cr) を H₂生成用光触媒、酸化タングステン (WO₃) を O₂生成用光触媒、IO₃⁻/I⁻ を電子伝達体として用い、可視光水分解を世界で初めて実証した⁷⁾。さらに、このコンセプトはミックスマニオン化合物や有機化合物などへ展開され、(酸)

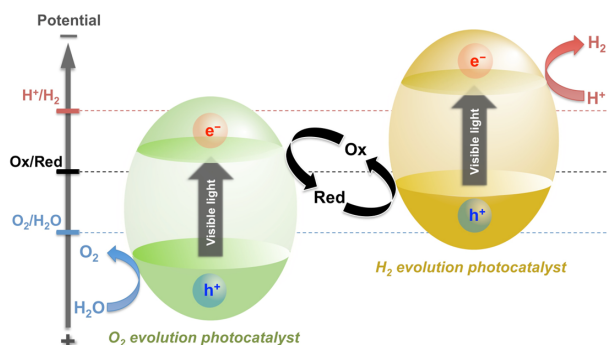


Fig. 2 Overview of water splitting on Z-scheme photocatalysis system.

窒化物 (TaON, BaTaO₂N, Ta₃N₅ など) や (酸) 硫化物、酸ハロゲン化物等、様々な組み合わせで可視光水分解が実証されている⁸⁾。このような Z-スキーム型水分解の一例として、酸窒化物 TaON を H₂生成用光触媒として用いた例を紹介する⁹⁾。TaON 粒子表面に H₂生成助触媒として Pt のナノ粒子を担持して用い、NaI 水溶液中で可視光照射を行うと気相に H₂が生成し、同時に水溶液中には IO₃⁻が生成する。反応としては、下記の2式の組み合わせに相当する。



しかし時間経過とともに、H₂生成速度は著しく低下し、約3時間後にはおよそ 10 μmol 程度の H₂が生成して停止する。これは式3に示した IO₃⁻の再還元が Pt 上で優先的に進行して、H₂生成を阻害するためである。



しかし、ここに O₂生成用光触媒である PtO_x-WO₃ (IO₃⁻の還元を促進する助触媒として酸化白金 (PtO_x) を担持) を共存させて可視光照射を行うと、水溶液中の IO₃⁻が PtO_x-WO₃ 上において速やかに I⁻へ還元される (式3) と同時に、水の酸化による O₂生成 (式4) が起こり、結果として Fig. 3b に見られるように H₂と O₂が長時間にわたって定常的に生成する。



各種の酸窒化物を H₂生成用光触媒として検討したところ、CaTaO₂N および BaTaO₂N に Pt を担持した試料が活性を示し、これらを PtO_x-WO₃ と組み合わせることにより、可視光照射下で水分解反応が定常的に進行した¹⁰⁾。特に Pt-BaTaO₂N を用いた系では、その吸収端 (約 660 nm) までの光が H₂生成に有効に利用されていることが示され、酸窒化物光

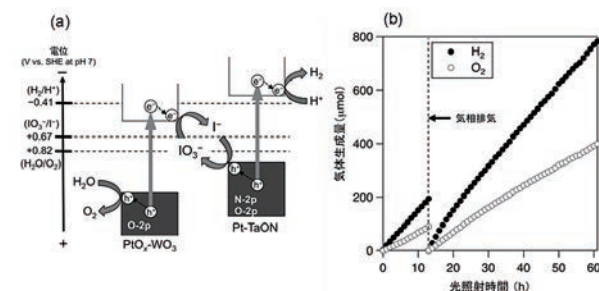


Fig. 3 (a) Z-scheme water splitting using Pt-TaON as a H₂-evolving photocatalyst and the PtO_x-WO₃ as an O₂-evolving photocatalyst. (b) Schematic mechanism of the Z-scheme water splitting.

触媒の二段階励起型水分解系への適用が、長波長利用の有効な手段であることが示された。

3. 酸ハロゲン化物を用いた可視光水分解

上述の(酸)窒化物を含めた従来の複合アニオン化合物では、エネルギーの高いアニオン種の導入によりVBMが酸化物のそれに比べて上昇し、可視光吸収と H_2 生成能(高いCBM)が両立する。しかし、その一方で安定性が低下し、自己酸化失活が起こりやすくなるという課題を抱えていた。これは、VBM付近の状態密度が主にこれらアニオンのp軌道で占められるため、VBMまでエネルギー的に緩和した h^+ がこれらのアニオン上に局在化し、不安定なアニオン種の酸化が進行すると考えることで理解が出来る(Fig. 4a)。すなわち、これまでの一般的な複合アニオン系半導体では、酸化物よりも負のVBMと安定な水の酸化能を両立することが本質的に困難であった。我々は最近、Sillen-Aurivillius構造を有する酸ハロゲン化物、例えば Bi_4NbO_8Cl では、上記のジレンマが特異的に解消され、可視光水分解に望まれる3条件、すなわち可視光を吸収できるBG、酸化物に比べて大きく負のVBM、そして水の酸化に対する高い安定性、の全てを兼ね備えることを見出した¹¹⁾。Fig. 5aに示すように Bi_4NbO_8Cl はフルオライト層とペロブスカイト層、ハロゲン層が交互に積層した結晶構造を有しており、通常の酸塩化物($BiOCl$; 3.5 eV)に比べて、特異的に小さなバンドギャップ(2.4 eV)を持ち、500 nm程度までの可視光を吸収できる。

また、電気化学的手法から Bi_4NbO_8Cl のCBMとVBMはそれぞれ-0.3, +2.1 V (vs. SHE at pH 2)程度と推定され、 H_2 生成能と O_2 生成能の両方を有することが明らかとなった。Fig. 5bに示すDFT計

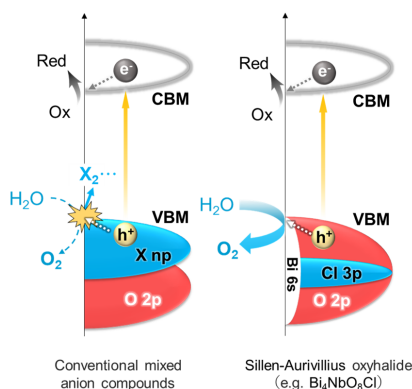


Fig. 4 Schematic band structures of (a)conventional mixed-anion semiconductors and (b)Sillen-Aurivillius oxyhalides.

算の結果より、 Bi_4NbO_8Cl では、価電子帯におけるO-2pのバンド幅が広く、そのためCl-3pのバンドが価電子帯内部に位置することが明らかとなった。このバンド構造の概略をFig. 4bに示す。この結果は、酸素以外のアニオンが上部を占める非酸化物系半導体(酸窒化物など)のバンド構造(Fig. 4a)とは対照的である。非常に興味深い点は、酸化物と同様にO-2pがVBM付近を占めているにも拘わらず、そのレベルが通常の酸化物(ca. +3 V)に比べて顕著に高い(+2.1 V)ことであり、これが Bi_4NbO_8Cl に可視光照射下で H_2 生成 O_2 生成の両方が可能なバンドレベルを与えている。実際に、 Bi_4NbO_8Cl はメタノールを電子供与体とする H_2 生成に活性を示し、さらに三価の鉄イオン(Fe^{3+})を電子受容体する水の酸化反応に対しては、助触媒を担持しなくても安定に O_2 生成が可能であり、その O_2 生成速度は従来の WO_3 系などに匹敵した。さらに重要なことは、長時間反応後においても、ハロゲンの減少など組成・構造の変化は全く見られず、これまで複合アニオン系化合物を O_2 生成系として用いる際の最大の課題であった「自己酸化」が起こっていないことが示された。この Bi_4NbO_8Cl を O_2 生成系、Rhドープ型 $SrTiO_3$ を H_2 生成系として用い、鉄レドックス(Fe^{3+}/Fe^{2+})の存在下で可視光を照射すると、長時間に渡って H_2 と O_2 が量論比で定常的に生成した¹¹⁾。半導体の光吸収によって生成した正孔(h^+)はVBMまでエネルギー緩和するため、この h^+ がVBMを占めるアニオン上に生じやすいと考えると、

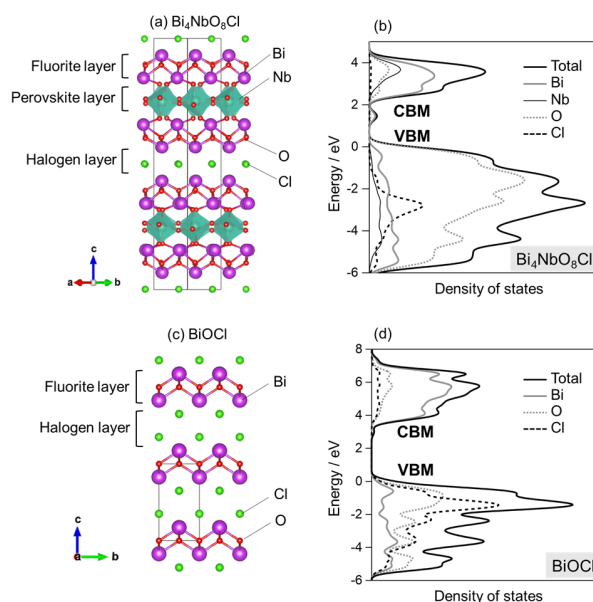


Fig. 5 (a, c)Crystal structure of (a) Bi_4NbO_8Cl and (c) $BiOCl$. (b, d)Density of states (DOS) of them.

$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では安定な O^{2-} の 2p 軌道が VBM を占めているため、 O^{2-} 上に h^+ が局在化しても自己酸化失活などが進行せず、安定に水を 4 電子酸化して O_2 を生成できると考えられる。その結果、他の複合アニオン系半導体に比べて極めて高い安定性を示したものと理解できる。

このように、Sillen-Aurivillius 酸ハロゲン化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が従来の材料系には見られない特異な価電子帯構造を有し、可視光水分解用の極めて有望な光触媒材料となることを見出され、さらに同構造を有する $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}; \text{X} = \text{Cl, Br}$) についても、特異な価電子帯構造と安定な酸素生成能が共通して見られた¹²⁾。しかしその特異な価電子帯の起源は未解明であった。例えばこれまで光触媒として広く研究されてきた Sillen 系 Bi 層状酸ハロゲン化物 BiOX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) は、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ と類似の構成元素と層構造を有するが (Fig. 5c)、それらの VBM は主にハロゲンの p 軌道 (X-np) から構成され (Fig. 5d)、ゆえに自己酸化に対する耐性が乏しい (Fig. 4a)。対照的に、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ では X-np ではなく O-2p 軌道が VBM を占め、しかもその位置は酸化物のそれよりもエネルギー的に高い (負の) 位置にある。 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ 群の詳細な DFT 計算を行ったところ、価電子帯よりも深い準位に O-2p 軌道と Bi-6s 軌道の強い混成が見られるとともに、VBM 付近では O-2p と Bi-6s のみならず Bi-6p の 3つの軌道の混成が見られた (Fig. 6 には $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ の例を示す)¹³⁾。このようなバンド構造は、Walsh が提唱する Revised Lone Pair (RLP) モデル¹⁴⁾ により、合理的に説明することができる。従来、 Bi^{3+} (あるいは Pb^{2+}) の占有 Bi-6s (or Pb-6s) 軌道は不活性 (い

わゆる Lone Pair) であり、同じく電子で占有された O-2p 軌道とは強い相互作用は形成できないと認識されてきた。しかし本モデルは、両者がある結晶場において空の Bi-6p (or Pb-6p) 軌道と混成することで新たな準位が生成し (Fig. 6 左)、結果としてバンドギャップが狭窄するというものである。この新たな混成により生成した準位 (主たる寄与は O-2p) が VBM 付近のバンド形成に寄与することで、従来の O-2p 軌道から構成される酸化物の VBM に比べて大きく負の準位にバンドが形成されることとなる。つまり $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}; \text{X} = \text{Cl, Br}$) では RLP モデルにもとづく Bi-6s 軌道と O-2p 軌道の混成により、O-2p が主として VBM を占めるにもかかわらず、従来の酸化物に比べてその位置が大きく負になったと言える。さらに我々は、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ およびその類似化合物におけるマードルンゲポテンシャルに着目して検討を行った。詳細は割愛するが、上記の $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ 等の特異な価電子帯を持つ化合物では、特に酸素サイトがアニオン間の静電的反発により不安定化されており、これが結果として O-2p が主に形成する VBM を、通常の酸化物のそれに比べて高い位置へと押し上げていることが示唆された¹⁵⁾。

このように、 $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}; \text{X} = \text{Cl, Br}$) の特異なバンド構造は、① RLP モデルに基づく Bi-6s と O-2p の強い相互作用、さらに②酸素サイト静電的不安定化、の両方によって説明できることが明らかとなった。これらの結果は、可視光で駆動する安定な水分解用酸ハロゲン化物光触媒を開発する上での合理的かつ強力な設計指針を与えるものと言える。実際に、この指針に基づいて可視光水分解に有望な 30 種類以上の酸ハロゲン化物を見出し、さらに酸ハロゲン化物に特化した合成法の改良による高活性化にも成功している¹⁶⁻²¹⁾。現在はこれらの酸ハロゲン化物をベースとした、高効率可視光水分解系の構築に取り組んでいる。

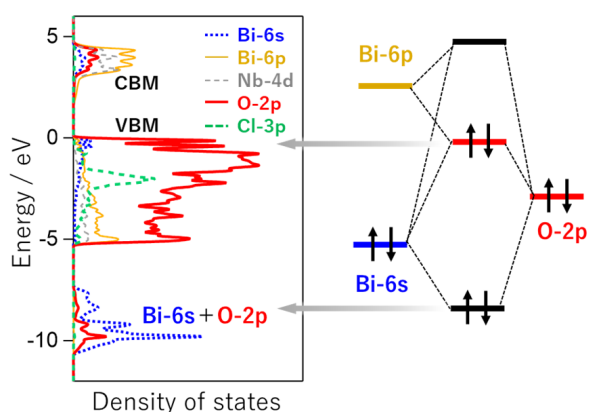


Fig. 6 Interactions among Bi-6s, Bi-6p, and O-2p orbitals based on the revised lone pair (RLP) model suggested by Walsh et al.

参考文献

- 1) Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
- 2) Domen, K.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Takata, T., Photo- and mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts. *Bull.*

- Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1307-1331 (2000).
- 3) Osterloh, F. E., Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem. Mater.*, **20**, 35-54 (2008).
 - 4) Inoue, Y., Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d(0) - and d(10) -related electronic configurations. *Energy Environ. Sci.*, **2**, 364-386 (2009).
 - 5) Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278 (2009).
 - 6) Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. C*, **11**, 179-209 (2010).
 - 7) Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H., Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, 2416-2417 (2001).
 - 8) Wang, Y. O.; Suzuki, H.; Xie, J. J.; Tomita, O.; Martin, D. J.; Higashi, M.; Kong, D.; Abe, R.; Tang, J. W., Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H-2 Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. *Chem. Rev.* **118**, 5201-5241 (2018).
 - 9) Abe, R.; Takata, T.; Sugihara, H.; Domen, K., Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and WO₃ with an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator. *Chem. Commun.* 3829-3831, (2005).
 - 10) Higashi, M.; Abe, R.; Takata, T.; Domen, K., Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Using ATaO₂N (A = Ca, Sr, Ba) and WO₃ in a IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediated System. *Chem. Mater.*, **21**, 1543-1549 (2009).
 - 11) Fujito, H.; Kunioku, H.; Kato, D.; Suzuki, H.; Higashi, M.; Kageyama, H.; Abe, R., Layered Perovskite Oxychloride Bi₄NbO₈Cl: A Stable Visible Light Responsive Photocatalyst for Water Splitting. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2082-2085 (2016).
 - 12) Kunioku, H.; Nakada, A.; Higashi, M.; Tomita, O.; Kageyama, H.; Abe, R., Improved water oxidation under visible light on oxyhalide Bi₄MO₈X (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) photocatalysts prepared using excess halogen precursors. *Sustain. Energy Fuels*, **2**, 1474-1480 (2018).
 - 13) Kunioku, H.; Higashi, M.; Tomita, O.; Yabuuchi, M.; Kato, D.; Fujito, H.; Kageyama, H.; Abe, R., Strong hybridization between Bi-6s and O-2p orbitals in Sillen-Aurivillius perovskite Bi₄MO₈X (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), visible light photocatalysts enabling stable water oxidation. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3100-3107 (2018).
 - 14) Walsh, A.; Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Watson, G. W., Stereochemistry of post-transition metal oxides: revision of the classical lone pair model. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4455-4463 (2011).
 - 15) Kato, D.; Hongo, K.; Maezono, R.; Higashi, M.; Kunioku, H.; Yabuuchi, M.; Suzuki, H.; Okajima, H.; Zhong, C. C.; Nakano, K.; Abe, R.; Kageyama, H., Valence Band Engineering of Layered Bismuth Oxyhalides toward Stable Visible-Light Water Splitting: Madelung Site Potential Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 18725-18731 (2017).
 - 16) Nakada, A.; Higashi, M.; Kimura, T.; Suzuki, H.; Kato, D.; Okajima, H.; Yamamoto, T.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R., Band Engineering of Double-Layered Sillen-Aurivillius Perovskite Oxychlorides for Visible-Light-Driven Water Splitting. *Chem. Mater.*, **31**, 3419-3429 (2019).
 - 17) Ozaki, D.; Suzuki, H.; Ogawa, K.; Sakamoto, R.; Inaguma, Y.; Nakashima, K.; Tomita, O.; Kageyama, H.; Abe, R., Synthesis, band structure and photocatalytic properties of Sillen-Aurivillius oxychlorides BaBi₅Ti₃O₁₄Cl, Ba₂Bi₅Ti₄O₁₇Cl and Ba₃Bi₅Ti₅O₂₀Cl with triple-, quadruple- and quintuple-perovskite layers. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 8332-8340 (2021).
 - 18) Ogawa, K.; Suzuki, H.; Zhong, C. C.; Sakamoto, R.; Tomita, O.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R., Layered Perovskite Oxyiodide with Narrow Band Gap and Long Lifetime Carriers for Water Splitting Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 8446-8453 (2021).
 - 19) Suzuki, H.; Kunioku, H.; Higashi, M.; Tomita, O.; Kato, D.; Kageyama, H.; Abe, R., Lead Bismuth Oxyhalides PbBiO₂X (X = Cl, Br) as Visible-Light-Responsive Photocatalysts for Water

Oxidation : Role of Lone-Pair Electrons in Valence Band Engineering. *Chem. Mater.*, **30**, 5862-5869 (2018).

- 20) Ogawa, K.; Nakada, A.; Suzuki, H.; Tomita, O.; Higashi, M.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R., Flux Synthesis of Layered Oxyhalide $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ Photocatalyst for Efficient Z-Scheme Water Splitting Under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interface*, **11**, 5642-5650 (2019).
- 21) Ishii, Y.; Suzuki, H.; Ogawa, K.; Tomita, O.; Saeki, A.; Abe, R., Improved water oxidation activity of a Sillén $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$ photocatalyst by flux method with an appropriate binary-component molten salt. *Sustain. Energy Fuels*, **6**, 3263-3270 (2022).

著者略歴



阿部 竜 (アベ リュウ)

京都大学大学院工学研究科・教授

略歴：2001年東京工業大学総合理工学研究科博士課程修了，同年産業技術総合研究所博士研究員（2002年より同研究員），2005年北海道大学触媒化学研究センター助教授（2007年より同准教授）を経て，2012年より現職。この間2009～2011年科学技術振興機構さきがけ研究（PRESTO）研究員，2011～2013年最先端・次世代プログラム研究者を兼任。博士（理学）



鈴木 肇 (スズキ ハジメ)

京都大学大学院工学研究科・助教

略歴：2018年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。2018年より大阪大学大学院工学研究科博士研究員を経て2019年より現職。この間2016～2018年日本学術振興会特別研究員（DC2），2018～2019年日本学術振興会特別研究員（PD）を兼任。博士（工学）