



光触媒による H₂O 分解反応の活性向上への取り組み

山口大学 酒多喜久

私が光触媒による H₂O 分解反応の研究に初めて携わったのは 1980 年代前半であった。当時、この反応に見かけの量子収率(AQY)が数十%で作用する光触媒の開発は夢であった。それから 20 年後、NiO/La-NaTaO₃ 光触媒が 56%の AQY でこの反応を進行させることが報告された。¹

同時期に筆者らは NiO/Ga₂O₃ 光触媒がこの反応に作用できることを見出した。Ga₂O₃ は、この反応に有効に作用できる Ta 混合酸化物と同程度のバンドギャップを有する酸化物半導体である。また、Ga₂O₃ 光触媒は Ta 混合酸化物光触媒と同様、NiO 助触媒を用いる際の還元-再酸化前処理の必要がなく、助触媒の NiO が光励起した電子で還元され活性化されて作用する。これは、励起電子が NiO も還元出来る高いポテンシャルを有することを示している。一方、H₂O 分解反応の光触媒活性は Ta 混合酸化物と比べて 1 桁低く、Ga₂O₃ 光触媒がこの反応に十分な能力があるにも関わらず能力を発揮出来ていないことが判る。そこで Ga₂O₃ 光触媒の活性向上を目指して、光触媒の修飾を検討した。ここでの次の二点に着目して修飾を行った。

I : Ga₂O₃ の状態制御による光照射で生成した電子・正孔の分離と反応場へ移動の促進
II : 表面反応場の H₂ 生成反応(HER)、O₂ 生成反応(OER)サイトの効率的な分離

検討 I は、Ga₂O₃ の状態を制御するため金属イオンをドーブし、その効果を検討した。この検討から光触媒活性向上には Zn イオンのドーブが最も有効で、Zn ドーブ Ga₂O₃ が H₂O 分解反応の光触媒活性を一桁以上向上させた。更に、調製法を制御して微粒子の Ga₂O₃ を調製し用いた。この検討から微粒子 Ga₂O₃ を用いると活性は数倍程度向上した。検討 II は、HER の助触媒として非常に

高い能力が報告された Rh_{2-y}Cr_yO₃ 助触媒²を用いた。その結果、光触媒活性が一桁以上向上した。これら検討と更に改良を加えた光触媒 Rh_{2-y}Cr_yO₃/Zn,Ca-Ga₂O₃ が最初の光触媒 NiO/Ga₂O₃ と比べて光触媒活性が 300 倍向上し、AQY は 70 %を超えた。³

Ga₂O₃ 光触媒の H₂O 分解反応活性向上の道筋は一見単純に見えるが、活性が高くなると再現性が取れない等のトラブルの発生が多く、研究の過程でその原因の追求と改善に追われた。一方、この取り組みが更なる活性向上へと導いたこともあった。

SrTiO₃ 光触媒についても H₂O 分解反応に対する活性向上の取り組みが行われた。ここでは、この酸化物の構成金属イオンよりも低原子価の金属イオンをドーブすると光触媒活性は向上することが見出された。⁴ 最新の報告では、⁵ フラックス法を用いて調製した Al ドーブ SrTiO₃ に光電着法を用いて HER 助触媒のコア-シェル構造 Rh-Cr₂O₃ と OER 助触媒の CoOOH を共担持した光触媒がこの反応に対して 96%の AQY を示すことが報告された。ここでは、Al イオンドーブによる光触媒活性向上に加え、光触媒の調製法に基づく HER, OER 反応場の分離とそこへそれぞれの助触媒を効率よく担持したことが 100%に近い AQY での H₂O 分解反応を可能にした。

Ga₂O₃, SrTiO₃ 光触媒の H₂O 分解反応の活性向上の検討から得られた知見は、光触媒のこの反応に対する活性を大幅に向上させる重要な要件であり、他の光触媒系、特に太陽光照射下で作用できる光触媒の大幅な活性向上に繋がれば幸いである。

参考文献

1. H.Kato, et.al, J. Am. Chem. Soc., **125**, 3082 (2003).
2. K. Maeda, et al, J. Phys. Chem. B, **110**, 13107 (2006).
3. Y. Sakata, et.al, Chem. Commun., **51**, 12935 (2015).
4. T. Takata, et.al, J. Phys. Chem. C, **113**, 19386 (2009).
5. T. Takata, et.al, Nature, **581**, 411 (2020).