バナジウム-リン系電子伝達体を用いた Z-スキーム型可視光水分解系の開発

(京大工¹・京大院工²・JST さきがけ³) ○細井 勇輔¹・鈴木 肇²・富田 修²・中田 明伸^{2,3}・阿部 竜²

Development of visible-light-driven Z-scheme water splitting systems using vanadium-phosphorus based electron mediators (¹Fac. of Eng., Kyoto Univ., ²Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ., ³PRESTO/JST) ○Yusuke Hosoi,¹ Hajime Suzuki,² Osamu Tomita,² Akinobu Nakada,^{2,3} Ryu Abe²

Z-scheme water splitting system has been extensively studied as a promising technology for solar hydrogen production. Our research group has developed various electron mediators such as IO_3^-/Γ^- , polyoxometalates, and metal hexacyanoferrates. However, further improvements of electron mediators are needed to enhance the overall efficiency of the system. In this study, we developed new vanadium-phosphorous based electron mediators in the Z-scheme system. Water splitting reaction proceeds under visible light from water containing both VCl_3 and Na_3PO_4 , using $\text{Rh}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ -loaded $\text{TaON}^{(1)}$ and $(\text{Fe}, \text{Ru})\text{O}_x$ -loaded $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}^{(2)}$ as photocatalysts for hydrogen and oxygen evolution, respectively (Fig. 1). Comparative experiments strongly suggest that this reaction proceeds via the vanadium-phosphorus species functioning as an electron mediator. **Keywords** : Photocatalyst; Z-scheme water splitting; Visible light; Electron mediator; Vanadium

太陽光水素製造を目的として、可視光を有効に利用可能な Z-スキーム水分解系の高効率化が盛んに研究されている。本系は、2種類の異なる光触媒とその間の電子伝達を担うイオン対や固体メディアーターにより構成され、様々な光触媒が適用可能であることに加え、利用波長の長波長化も比較的容易である。当研究室ではこれまでに電子伝達体として、 IO_3^-/Γ^- やポリオキソメタレート、メタルヘキサシアノフェレート等を適用・開発してきたが、系全体の高効率化のためには、光触媒材料に加えてこれら電子伝達体の更なる改良が望まれる。本研究では、Z-スキーム型水分解系で機能する新たなバナジウム-リン系電子伝達体の開発に取り組んだ。 $\text{Rh}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 助触媒を担持した $\text{TaON}^{(1)}$ を水素生成系、 $(\text{Fe}, \text{Ru})\text{O}_x$ 助触媒を担持した $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}^{(2)}$ を酸素生成系光触媒として純水に懸濁させ、ここへ VCl_3 と Na_3PO_4 の双方を添加したところ、可視光照射下で水分解反応が進行することを見出した(Fig 1)。種々の比較実験等から、バナジウム-リン種が電子伝達体として機能することで水分解反応が進行していることが強く示唆された。発表では、バナジウム-リン種の駆動機構や他の光触媒の適用例についても紹介する。

Fig. 1 Gasses evolution using a mixture of TaON and $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}$ photocatalysts with or without VCl_3 and Na_3PO_4 under visible light ($\lambda > 400$ nm).

1) H. Matsuoka, T. Inoue, R. Abe, et al., *Sol. RRL*, **2023**, 7, 2300431

2) A. Nakada, R. Abe, et al., *ACS Appl. Mater. Interface* **2019**, 11, 45606–45611.