

SPring-8利用推進協議会 研究開発委員会  
2014年7月4日

グリーンサステイナブルケミストリー研究会(第2回)  
ーエネルギー関連材料の現状と未来ー

## 水の可視光分解用光触媒の開発

堂免一成

東京大学大学院工学系研究科  
化学システム工学専攻

# 講演内容

**[1] 太陽エネルギーと人工光合成**

**[2] 微粒子光触媒による水分解**

**[3] 光電気化学的水分解  
(光触媒シートの開発)**

- ・TaON微粒子多層膜
- ・粒子転写法(PT法)による単粒子膜
- ・ナノロッド薄膜

**[4] 今後の展望**

# 太陽エネルギー量(J/年)

- 地球表面への供給量  $3.0 \times 10^{24}$
- 人類のエネルギー消費量  $5.5 \times 10^{20}$
- 地球上の光合成量  $3.0 \times 10^{21}$

地球上の太陽エネルギーの約0.02%  
を捕らえればよい。

**太陽エネルギーを将来の主要な  
一次エネルギー源と考えるならば・・・**

**・超大面積に展開可能な技術**

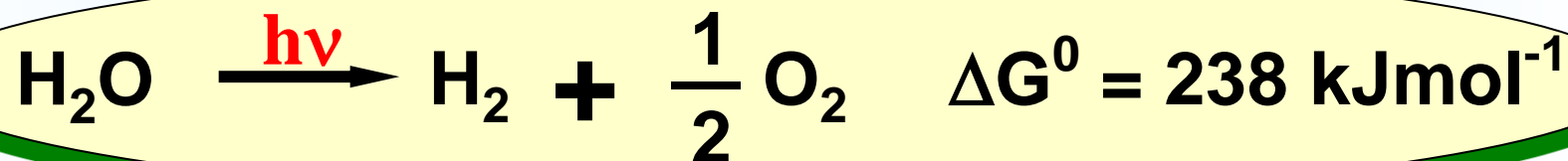
例えば2050年に人類の消費エネルギーの  
**1/3**を太陽エネルギーで賄うと仮定し、

1つの太陽エネルギー変換プラントを  
**5 km x 5 km = 25 km<sup>2</sup>**と考えると

**約10,000個**つくる必要がある。

**・輸送・貯蔵可能なエネルギー形態**

**水素・メタノール・アンモニア**等の化学物質



- ・ 太陽電池 + 電気分解
- ・ 太陽熱発電 + 電気分解
- ・ 人工光合成

→ ・ 光触媒

→ ・ 光電気化学

無機半導体

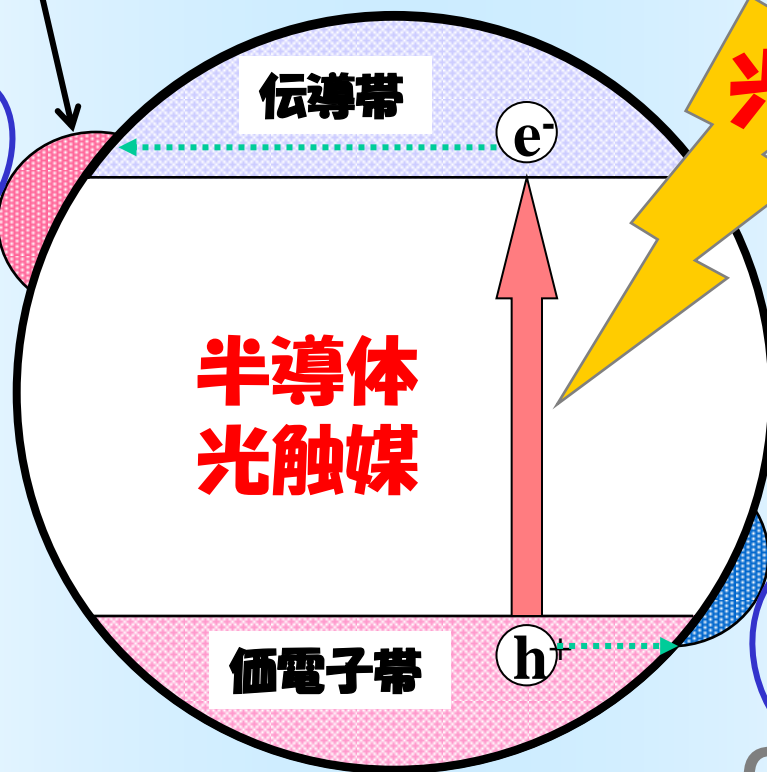
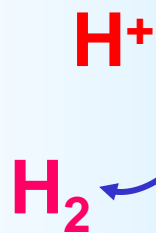
金属錯体

有機化合物・高分子化合物

バイオ系材料

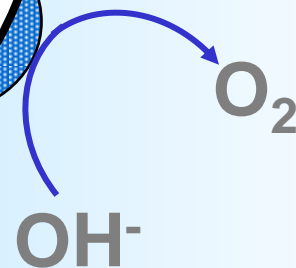
# 水分解光触媒の模式図

水素生成助触媒

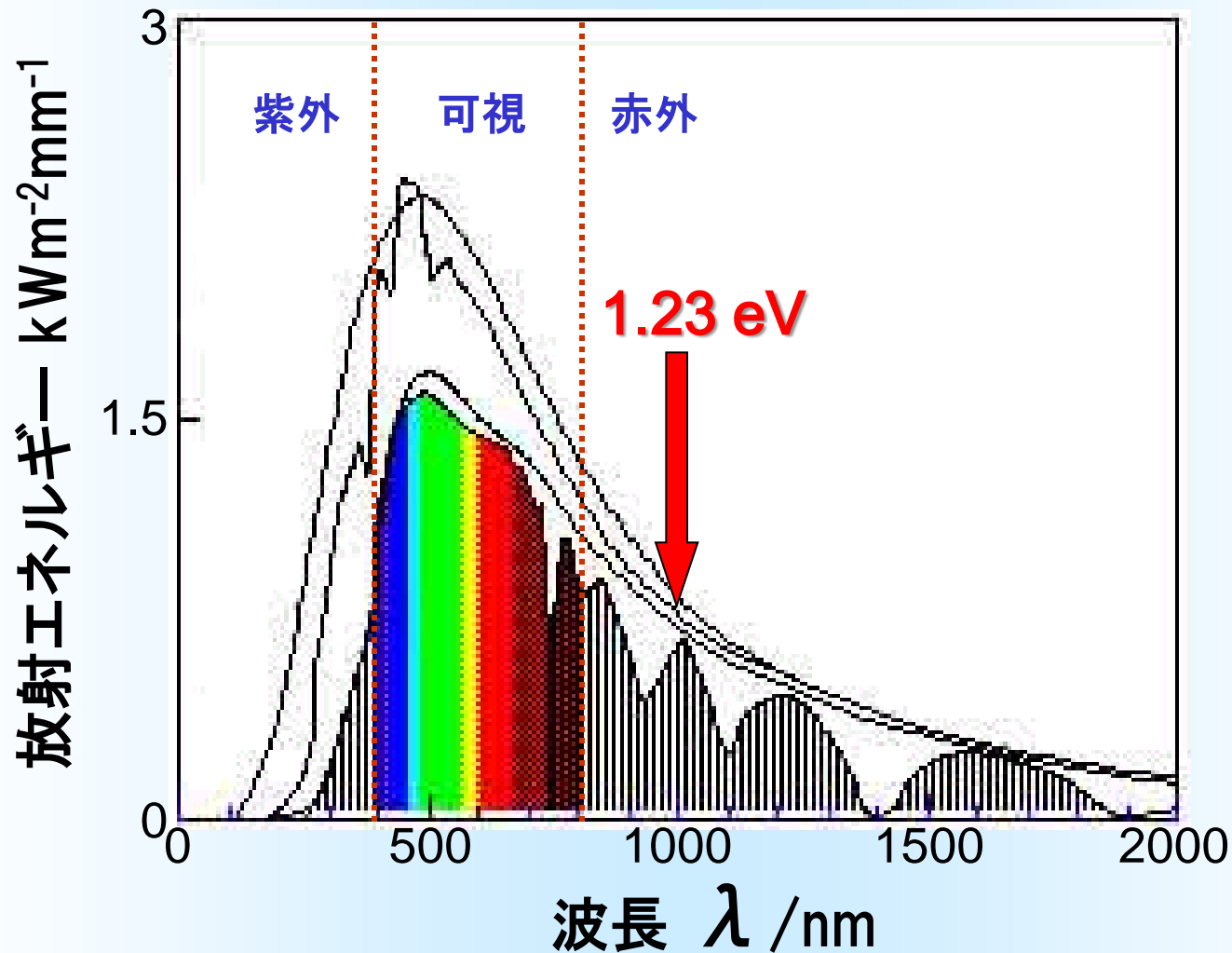


光

酸素生成助触媒



# 太陽エネルギーの分布



# 種々のオキシナイトライド



$\text{BaTaO}_2\text{N}$

$\text{Ta}_3\text{N}_5$

$\text{LaTaON}_2$

$\text{LaTiO}_2\text{N}$

$\text{SrTaO}_2\text{N}$

$\text{CaTaO}_2\text{N}$

$\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$

$\text{CaLaTiON}$

$\text{Oxide}$



# GaN:ZnO 固溶体



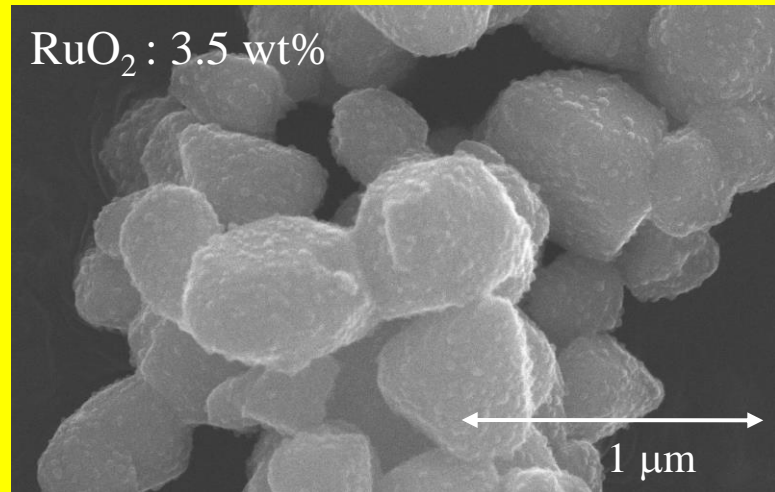
GaN



GaN:ZnO



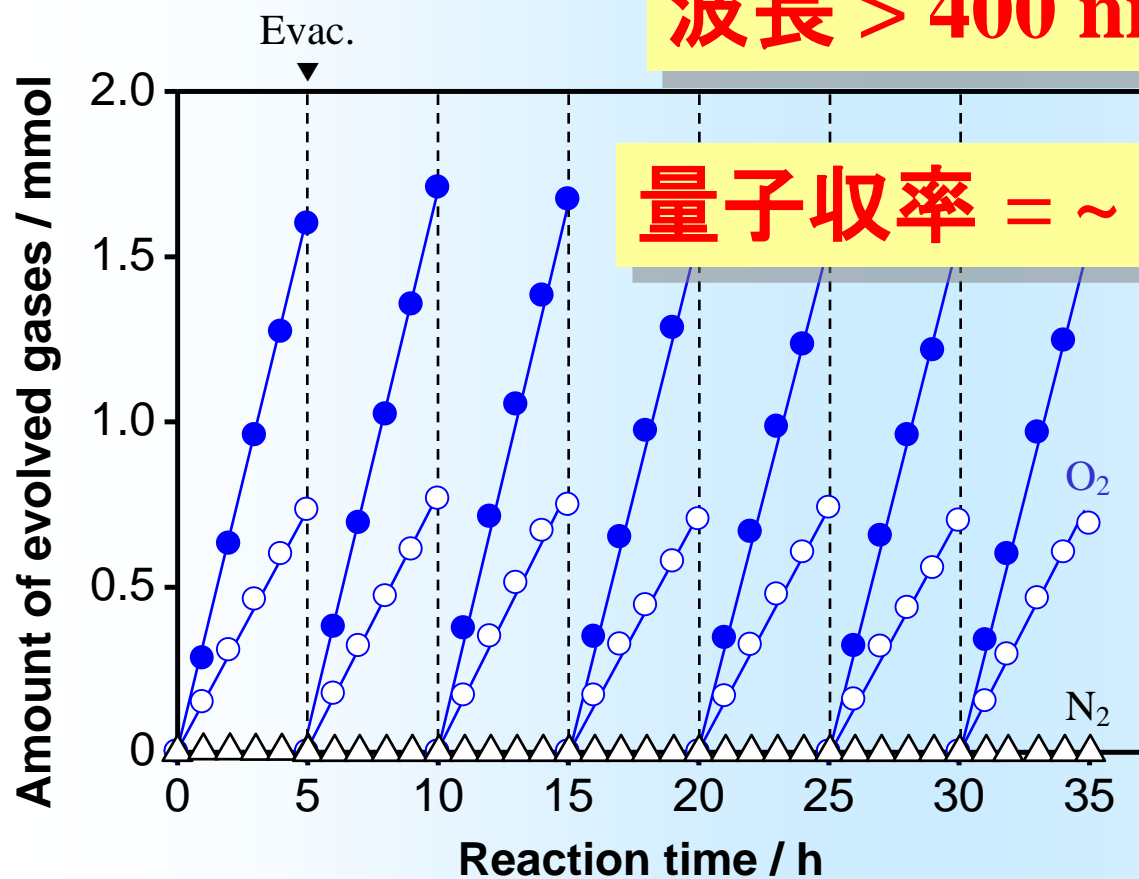
ZnO



# Rh-Cr oxide/GaN:ZnO光触媒による水の分解反応

波長 > 400 nm

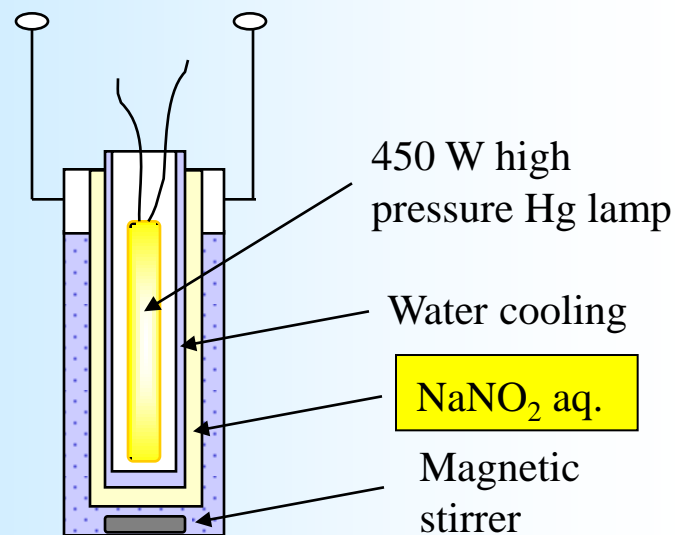
量子収率 = ~ 5.2 % ( at 410 nm )



Catalyst: 0.3 g

Cocat.: Rh 1 wt%, Cr 1.5 wt%

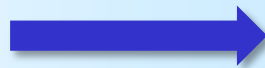
with a 2 M NaNO<sub>2</sub> aq. filter  
450 W Hg lamp



# Various (oxy)nitride photocatalysts



**GaN:ZnO**



**Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>**



**BaTaO<sub>2</sub>N**



**LaTiO<sub>2</sub>N**

**≤ 500 nm**

**≥ 600 nm**

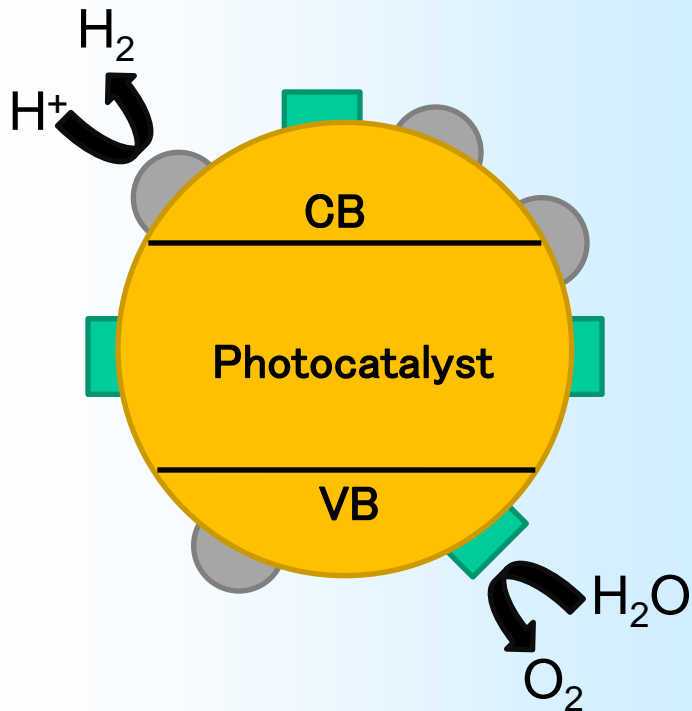
**Typical element containing oxynitrides: d<sup>10</sup>-type**



**Transition metal containing oxynitrides: d<sup>0</sup>-type**

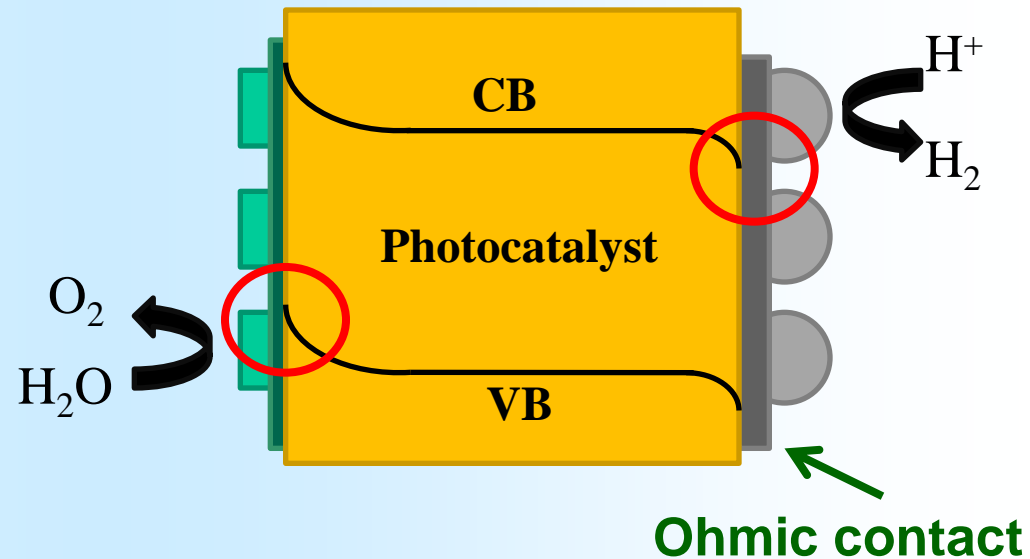
# How to improve quantum efficiency?

## Conventional



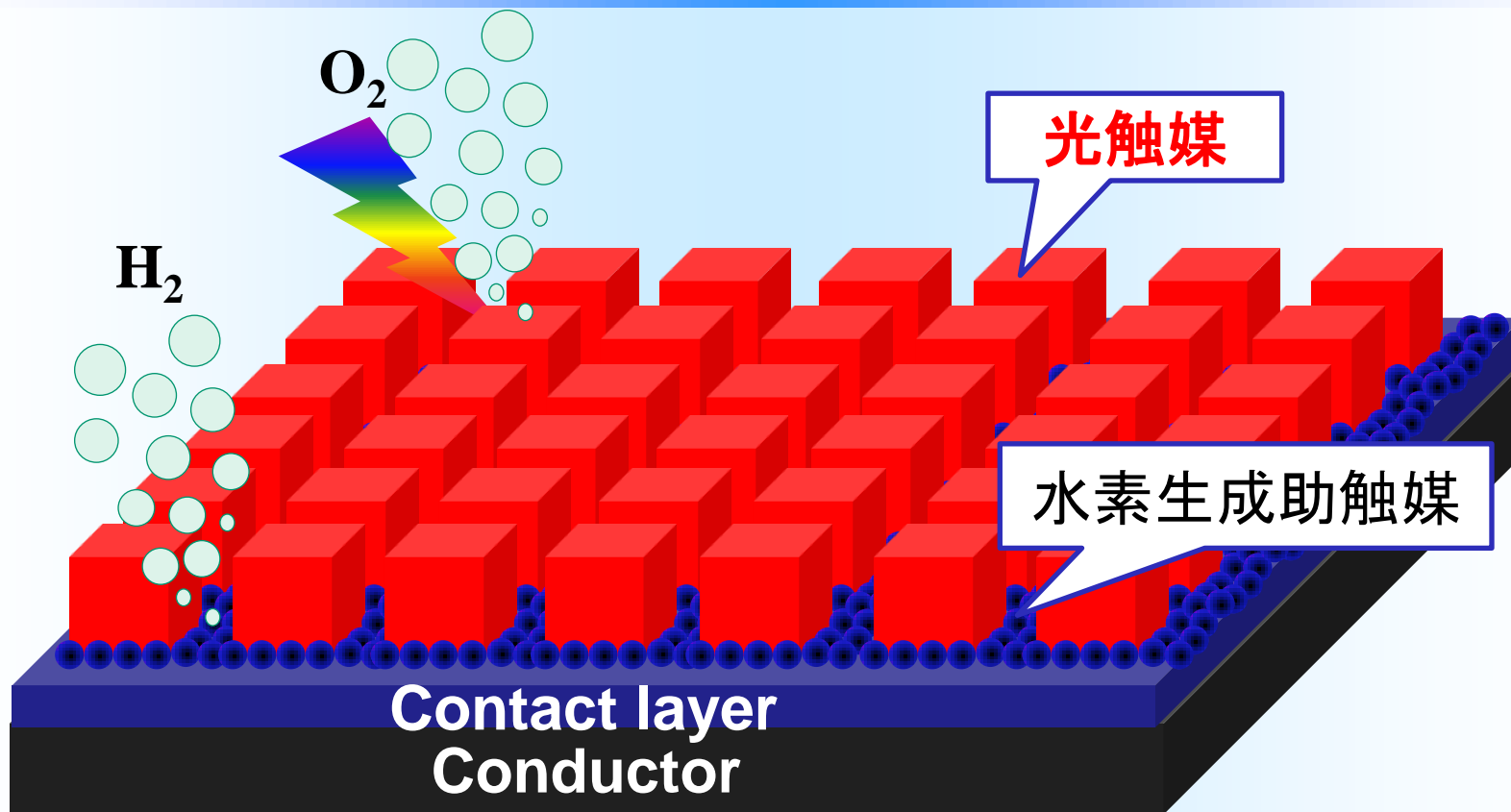
Random migration  
of excited carriers

## Anisotropic

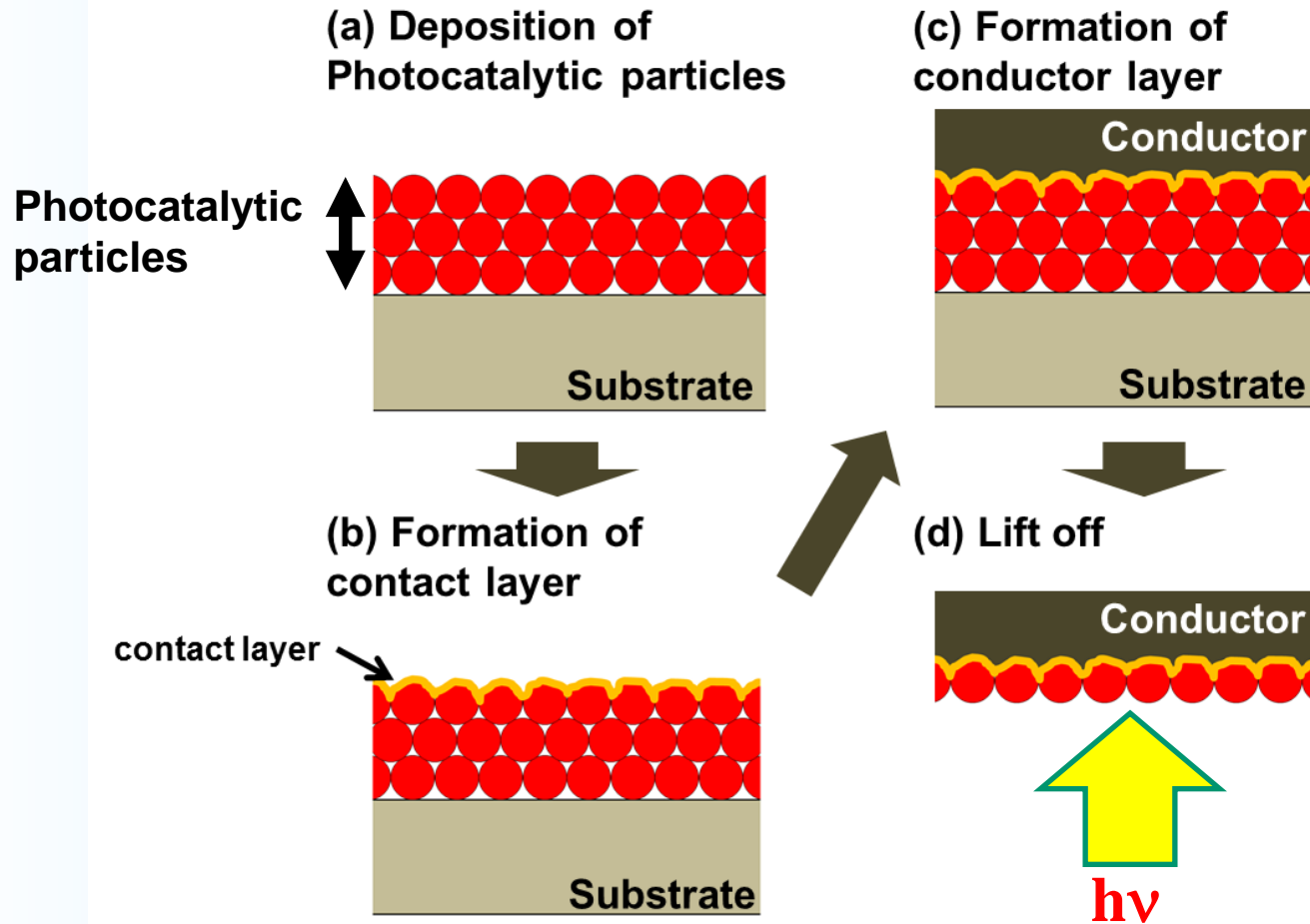


Vectorial transportation  
of excited carriers

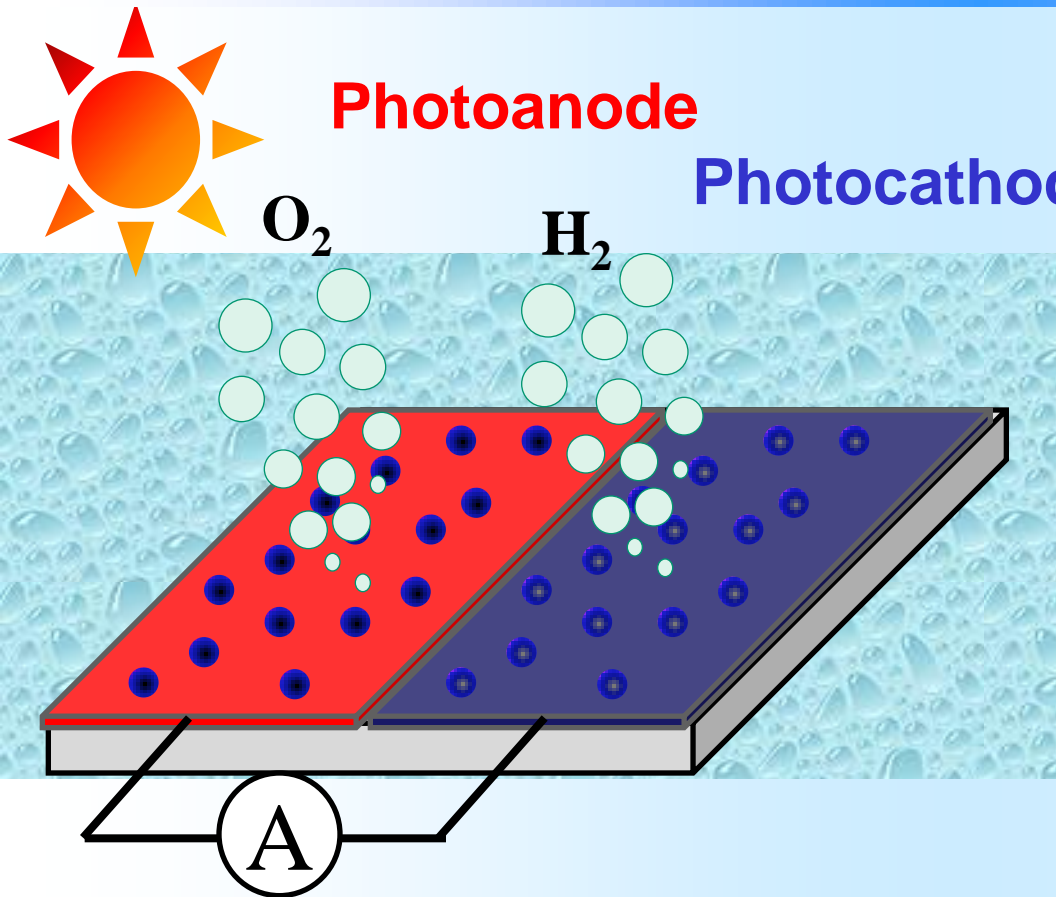
# 1段階水分分解光触媒シート(ハイブリッド型)



# 粒子転写法: Particle transfer (PT) method

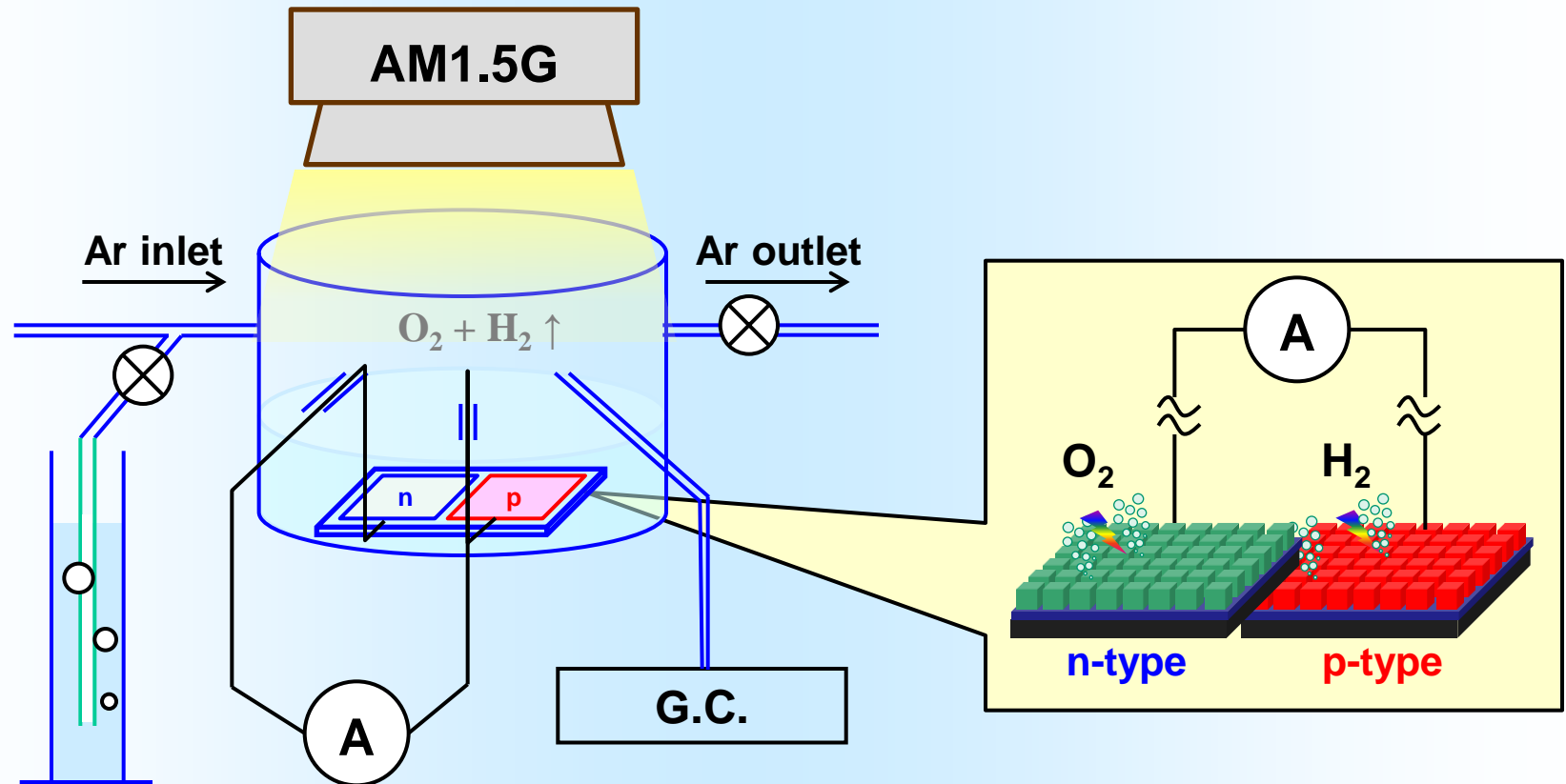


# Two-step water splitting system



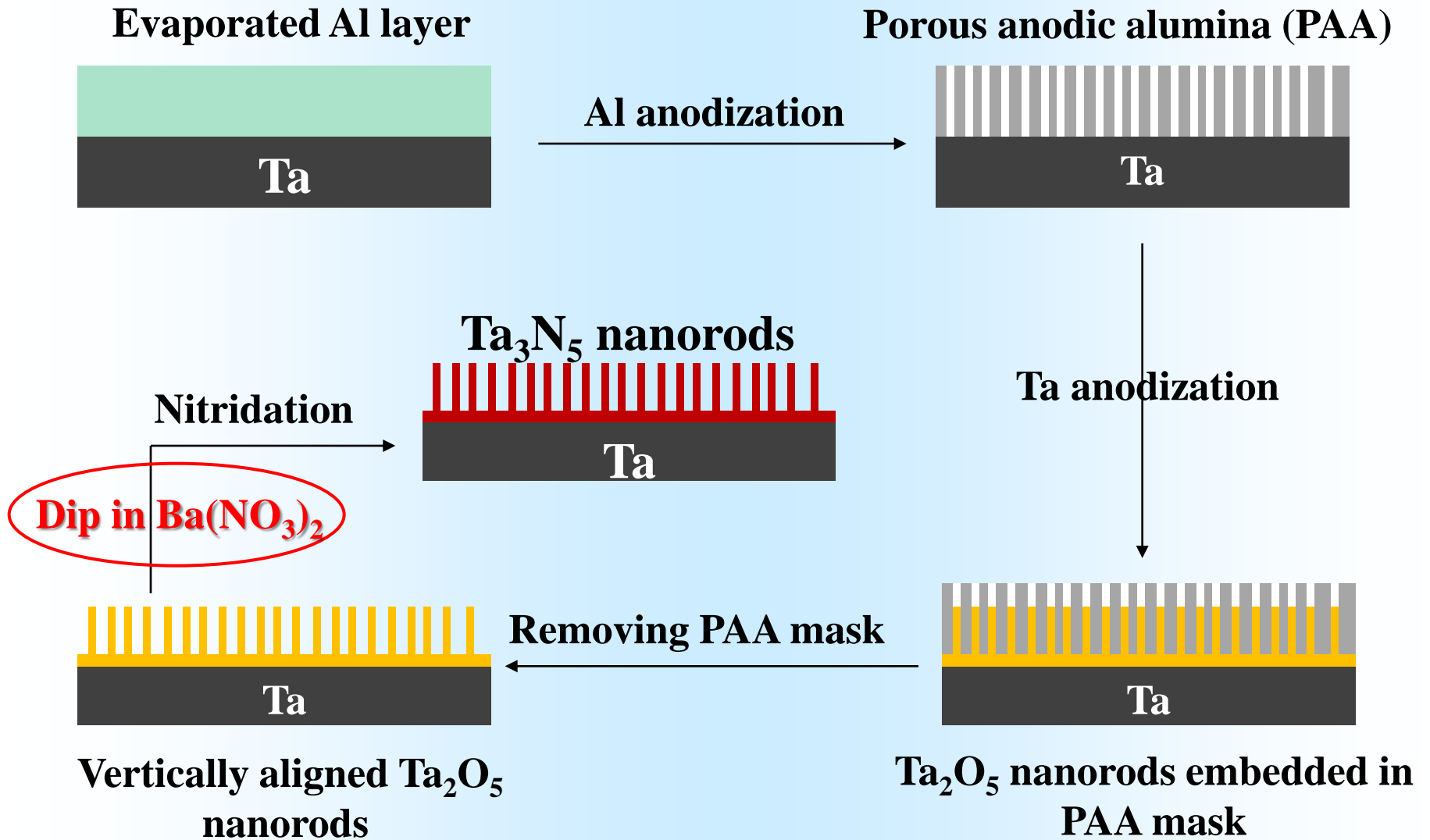
- Photoanode : O<sub>2</sub> evolution  
BaTaO<sub>2</sub>N  
 $\lambda \leq 650$  nm
- Photocathode: H<sub>2</sub> evolution  
La<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>S<sub>5</sub>  
 $\lambda \leq 670$  nm

# Reactor for two-step water splitting system

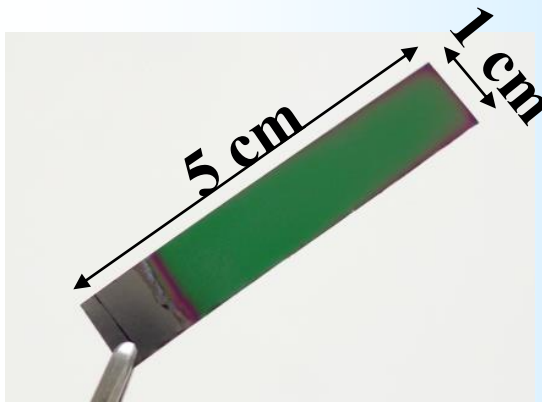
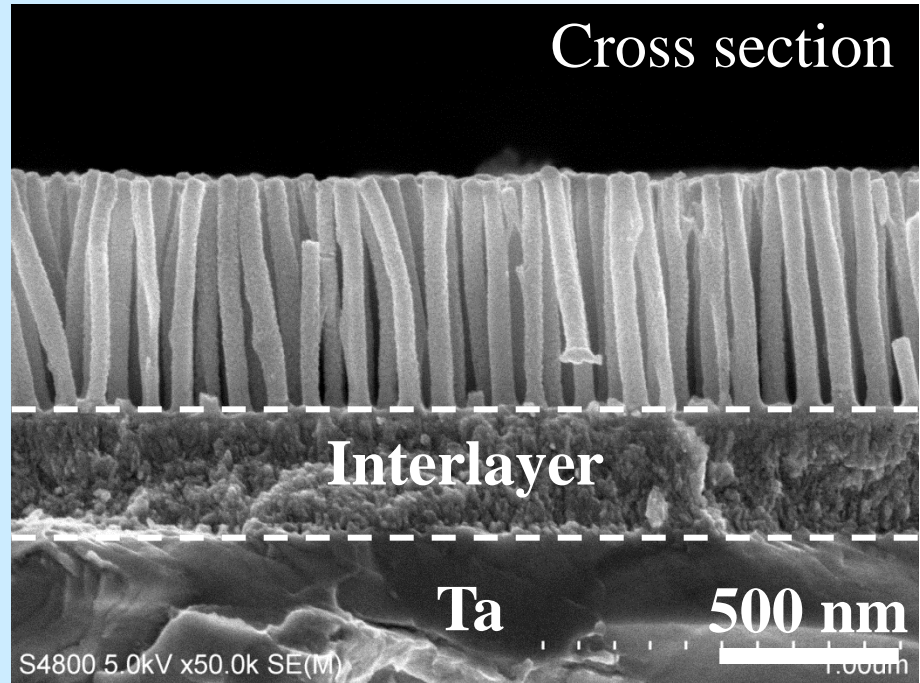
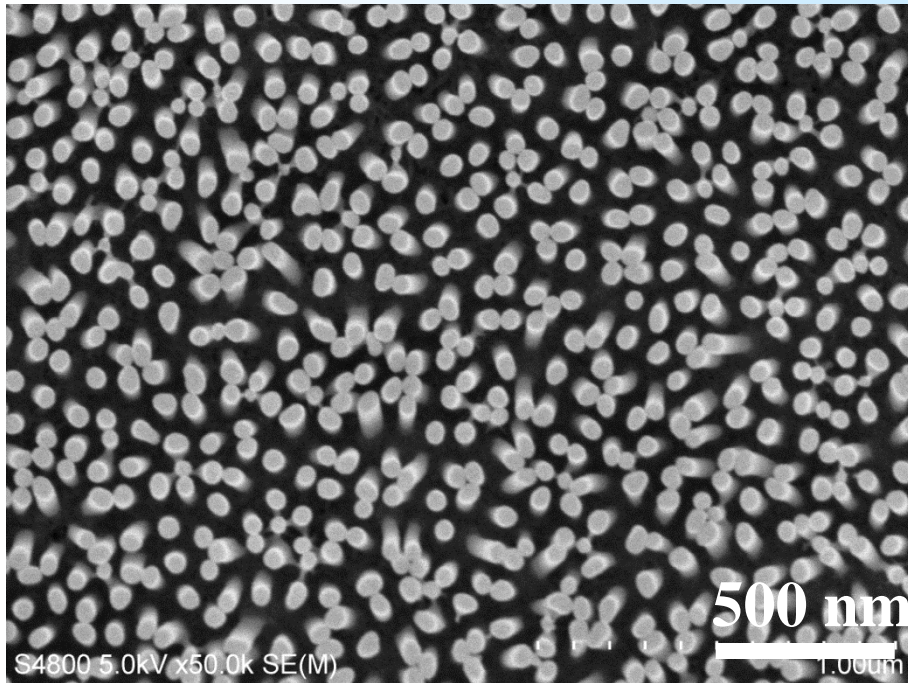




# Fabrication process

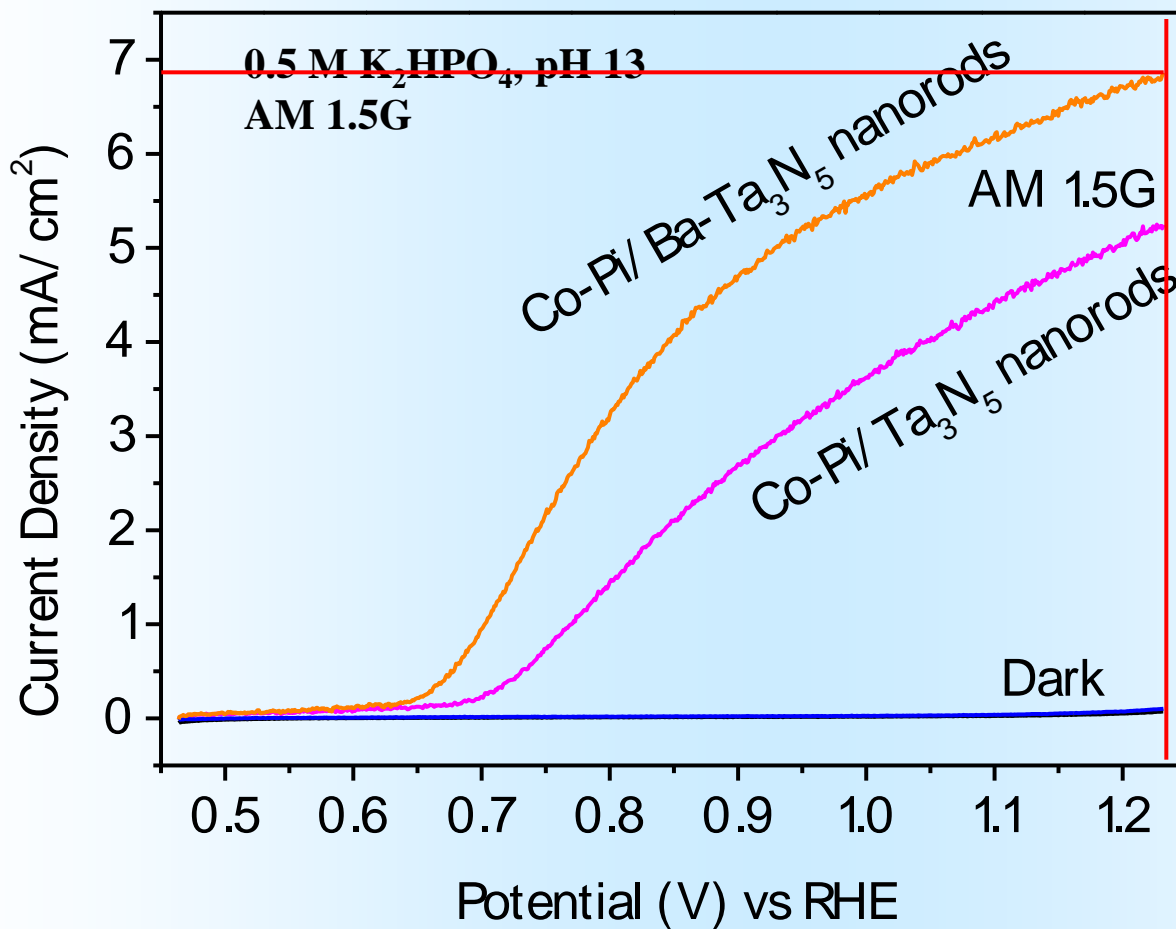


# SEM images of the Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanorods



- Diameter: ~60 nm, length: ~600 nm
- Nanorod areal density:  $\sim 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
- Nanorod areal fraction: ~33%
- Large-scale: 1 × 4 cm

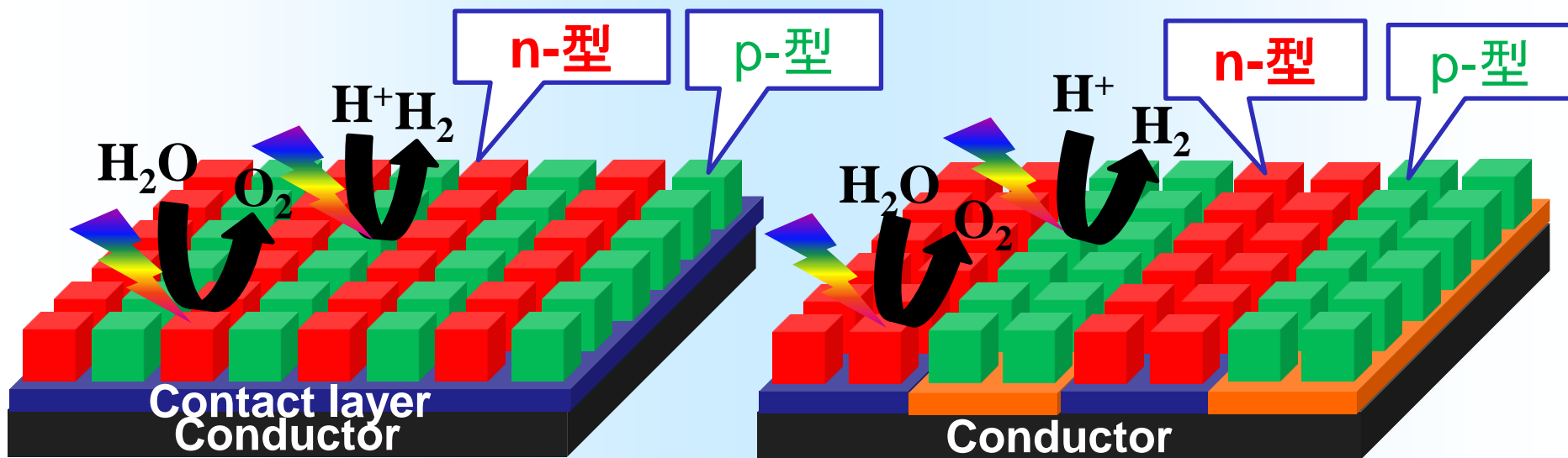
# Effect of Ba-doping on PEC results



**6.8 mA/cm<sup>2</sup>  
at 1.23 V<sub>RHE</sub>**

- **Cathodic shift  
of onset potential**

# 2段階水分解光触媒シート(ハイブリッド型)



単一の材料での接合

各光触媒に最適な接合・配置

太陽エネルギー変換効率10%は可能か？

面積比:n型(700 nm):p型(850 nm) = 2 : 1

→  $\phi = 55\%$

n-型:  $BaNbO_2N$     p-型: La-Ti-Cu系カルコゲナイド