

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4803414号
(P4803414)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.		F I			
B O 1 J	35/02	(2006.01)	B O 1 J	35/02	J
B O 1 J	23/89	(2006.01)	B O 1 J	23/89	M
C O 1 B	3/04	(2006.01)	C O 1 B	3/04	A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-8746 (P2004-8746)	(73) 特許権者	803000115
(22) 出願日	平成16年1月16日(2004.1.16)		学校法人東京理科大学
(65) 公開番号	特開2005-199187 (P2005-199187A)		東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
(43) 公開日	平成17年7月28日(2005.7.28)	(74) 代理人	100089406
審査請求日	平成19年1月16日(2007.1.16)		弁理士 田中 宏
		(74) 代理人	100096563
			弁理士 樋口 榮四郎
		(72) 発明者	工藤 昭彦
			神奈川県川崎市宮前区初山1-12-33
		(72) 発明者	加藤 英樹
			東京都板橋区赤塚新町3-27-5-303
		(72) 発明者	今田 涼子
			埼玉県岩槻市並木2-5-2-1304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規Z-スキーム型可視光活性な水の完全分解用光触媒系及び前記触媒を用いた水の完全分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素生成系光触媒及び水素生成系光触媒からなる組み合わせ光触媒系と、レドックス反応系とを組み合わせた可視光水完全分解型複合光触媒系において、前記酸素生成系光触媒が $W O_3$ 系、 $B i V O_4$ 系及び $B i_2 M o O_6$ 系からなる群から選択される少なくとも1種であり、前記水素生成系光触媒が $P t / S r T i O_3 : R h$ であり、前記レドックス反応系が $F e^{3+} / F e^{2+}$ レドックス系を形成する $F e$ 化合物により構成されていることを特徴とする可視光水完全分解型複合光触媒系。

【請求項2】

前記 $F e$ 化合物が $F e_2(S O_4)_3$ 、 $F e(N O_3)_3$ 、及び $F e C l_3$ からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の可視光水完全分解型触媒系。

【請求項3】

$W O_3$ 系、 $B i V O_4$ 系及び $B i_2 M o O_6$ 系からなる群から選択される少なくとも1種の酸素生成系光触媒及び $P t / S r T i O_3 : R h$ の水素生成系光触媒からなる光触媒系と、 $F e^{3+} / F e^{2+}$ レドックス系を形成させる $F e$ 化合物とを水中に共存させ、前記水の pH を酸性に調整し、可視光を含む光を照射して可視光水完全分解型複合光触媒系の形成下に水を完全分解する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 Fe^{3+}/Fe^{2+} レドックス系を形成する Fe 化合物、例えば $FeCl_3$ と酸素生成光触媒と水素生成光触媒との複合触媒系を組み合わせた水の完全光分解を進める Z - スキーム型可視光活性水分解用光触媒系に関する。

【背景技術】

【0002】

化石資源は無尽蔵とは言えないことから、これらを化学原料に振り向けることが資源の有効利用の観点から好ましい。また、地球温暖化などの環境問題などの観点から、 CO_2 の発生を伴わないクリーンなエネルギーへの変換が熱望されている。また、石炭の燃焼の際には CO_2 の発生だけでなく、白雲母として石炭中に含まれている化合物からのフッ素の発生も有ると言われている。前記問題ないエネルギー供給手段として登場して来た原子力利用の発電技術も、燃料物質を製造する工程、及び使用後の処理において生成する物質の兵器としての使用などによる世界秩序の破壊が懸念されるという事態に至り、大きな問題を抱えることになった。このような中で、環境に優しく、安全性が高く、かつ設備コストも比較的にかからないエネルギー資源の開発が望まれている。最近、風力発電に、無尽蔵なエネルギー資源の利用の観点、及び設備費も比較的小さいなどから、多くの投資が向けられている。また、太陽電池もクリーンで、利用性の高いエネルギーを生産することから、実用化され、かつ更に効率性の向上と、安定したエネルギー供給に向けて多数の研究が行われている。また、太陽光を利用するエネルギー変換技術として、光触媒を利用した水の光分解反応に興味を持たれている。ここで利用される水の光分解反応に活性を示す光触媒は、光吸収、電荷分離、表面での酸化還元反応といった機能を備えた高度な光機能材料であり、多くのものが既に提案されている。

【0003】

【特許文献1】特願2002-167300（平成13年6月7日出願）

【非特許文献1】Darwent, J. R. ; Mills, A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 21982, 78, 359.

【非特許文献2】Kudo, A. ; Omori, K. ; Kato, H. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1459.

【非特許文献3】下平祥貴, 加藤英樹, 小林久芳, 工藤昭彦 日本化学会第81春季年会予稿集 2002, 121.

【非特許文献4】Fujihara, K; Ohno. T. ; Matsumura, M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998, 94, 3705.

【非特許文献5】Sayama, K. ; Yoshida, R. ; Kusama, H. ; Okabe, K. ; Abe, Y. ; Arakawa, H. Chem. Phys. Lett. 2001, Vol. 277, 387.

【非特許文献6】Sayama, K. ; Mukasa, K. ; Abe, R. ; Arakawa, H. Chem. Commun. 2001, 2416.

【特許文献2】特開2002-255502、請求の範囲

【非特許文献7】日本化学会第78春季年会予稿集 2000, 32, 石井辰也, 中川征良, 加藤英樹, 工藤昭彦

【非特許文献8】H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 5029.

【非特許文献9】Y. Hosogi, K. Tanabe. H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, Chem. Phys. Lett. 2004, Vol. 33, 28

【非特許文献10】R. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 3061.

【0004】

前記光触媒を用いた水の光分解反応において、半導体電極による水の光分解反応が報告され半導体光触媒の開発に精力的研究されてきた。これまでに、いくつかの金属酸化物が、水の水素と酸素への分解反応に活性な光触媒であることが報告されている。この中で可視光照射下で、電子供与体（アルコール、亜硫酸イオンなど）を含む水の光分解により水素生成する反応に活性を示す光触媒として、特に、 Rh ドーピング $Pt/SrTiO_3$ が報告されている〔特許文献1〕。これに対して、電子受容体（ Ag^+ 、 Fe^{3+} など）を

10

20

30

40

50

含む水溶液からの酸素生成反応に可視光照射下で活性を示す光触媒として、 WO_3 〔非特許文献1〕、 BiVO_4 〔非特許文献2〕、 Bi_2MoO_6 〔非特許文献3〕などが報告されている。

【0005】

前記電子供与体または電子受容体を含む水溶液からの水素または酸素生成反応は、それぞれ水の分解反応の半反応である。したがって、半反応に活性なこれらの光触媒を組み合わせた複合系によって水を全分解することが考えられる。実際、今まで次に示す二段階励起型の複合系光触媒（Z-Scheme型光触媒系）が報告されている。 Pt/TiO_2 と Br^- を含む水素生成槽と TiO_2 と Fe^{3+} を含む酸素生成槽をPtコイルおよびイオン交換膜で接続した2槽型システム〔非特許文献4〕および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックスと RuO_2/WO_3 光触媒を複合した1槽型システム〔非特許文献5〕による水の光触媒的分解反応が報告されている。前者では、水素生成槽および酸素生成槽に紫外線を照射し水素と酸素が生成している。生成した Br_2 および Fe^{2+} は、お互いを酸化還元し Br^- と Fe^{3+} へと再生される。一方、後者では、水素生成は、紫外線照射下（ $< 280\text{nm}$ ）での Fe^{2+} と水との光化学反応で進行し、酸素生成は、 RuO_2/WO_3 上で電子捕捉剤である Fe^{3+} を利用し光触媒的に進行している。そして近年、水素生成光触媒と酸素生成光触媒と IO_3^-/I^- レドックスを組み合わせることで水の分解のための1槽型システムが開発された〔非特許文献6、特許文献2〕。このシステムでは、可視光応答性を有する $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ 、 Ta 〔非特許文献7〕および WO_3 を組み合わせることで可視光照射下でも水の分解反応が進行している。しかしながら、この光触媒系での量子収率は、 0.1% （ 420.7nm ）と非常に低い。以上のように、2つの光触媒反応系を電子伝達系で接続するZ-Scheme型システムは、太陽光の利用を目指した水の光触媒的分解反応系開発の一つの手段であるが、現時点で効率の高い光触媒系は、開発されていない。また、有効波長領域の拡大も望まれている。

この光触媒系では、高効率な水素および酸素生成能を持つ可視光応答性光触媒が不可欠である。特に、需要の面から水素生成光触媒の開発が重要である。また、安定性を考慮すると、これらの光触媒は酸化物が望ましい。本発明者らは、そのような水素生成光触媒として、 Cr/Ta または Cr/Sb を共ドーピングした SrTiO_3 〔非特許文献7および8〕、 Rh ドーピングした SrTiO_3 〔特許文献1〕、 SnNb_2O_6 等〔非特許文献9〕を開発してきた。一方、酸素生成触媒として、 BiVO_4 〔非特許文献2〕、 Bi_2MoO_6 〔非特許文献3〕、 Ag_3VO_4 〔非特許文献10〕等を開発してきた。しかしながら、これらを組み合わせたレドックス系は構築されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、前記可視光活性な半反応に活性なこれらの光触媒を組み合わせた複合系を構築し、効率的な水完全分解Z-Scheme型光触媒系を提供することである。特に、可視光に水素生成に高い活性を持つ Rh ドーピング Pt/SrTiO_3 光触媒と可視光に酸素生成に高い活性を持つ WO_3 系、 BiVO_4 系及び Bi_2MoO_6 系からなる群から選択される少なくとも1種の酸素生成系光触媒とを複合化できるレドックス系を見出すべく種々のレドックスを形成できる化合物を検討する中で、前記特許文献2において可視光下におけるレドックス系の構成に否定的な Fe 化合物、 FeCl_3 を前記水素形成系と酸素形成系半反応光水分解光触媒の存在系に存在させ、 $> 420\text{nm}$ の可視光を照射したところ、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックス反応が複合系光触媒系、換言するとZ-Scheme型光触媒系を構成させることが確認でき、前記課題を解決できることができた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第1は、(1) 酸素生成系光触媒及び水素生成系光触媒からなる組み合わせ光触媒系と、レドックス反応系とを組み合わせた可視光水完全分解型複合光触媒系において、前記酸素生成系光触媒が WO_3 系、 BiVO_4 系及び Bi_2MoO_6 系からなる群から

10

20

30

40

50

選択される少なくとも1種であり、前記水素生成系光触媒がPt/SrTiO₃:Rhであり、前記レドックス反応系がFe³⁺/Fe²⁺レドックス系を形成するFe化合物により構成されていることを特徴とする可視光水完全分解型複合光触媒系である。

本発明の第2は、(2)WO₃系、BiVO₄系及びBi₂MoO₆系からなる群から選択される少なくとも1種の酸素生成系光触媒とPt/SrTiO₃:Rhの水素生成系光触媒からなる組み合わせ光触媒系と、Fe³⁺/Fe²⁺レドックス系を形成させるFe化合物とを水中に共存させ、前記水のpHを酸性に調整し、可視光を含む光を照射して可視光水完全分解型複合光触媒系の形成下に水を完全分解する方法である。好ましくは、Fe化合物としてFe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、及びFeCl₃からなる群から選択される少なくとも1種を用い、pHを2.4±0.05に調整して可視光を含む光を照射して可視光水完全分解型複合光触媒系の形成下に水を完全分解する方法である。

【発明の効果】

【0008】

発明の効果として、Pt/SrTiO₃:Rh-WO₃系、Pt/SrTiO₃:Rh-BiVO₄系およびPt/SrTiO₃:Rh-Bi₂MoO₆系の触媒とFe³⁺/Fe²⁺レドックス系を形成するFe化合物を用いて構成したZ-スキーム型可視光水完全分解型触媒系は440nmにおける見かけの量子収率は、それぞれ0.2%、0.3%および0.2%に達し、可視光照射下での高効率な水の酸素と水素への完全分解反応を構築できたことを挙げるができる。

因みに、

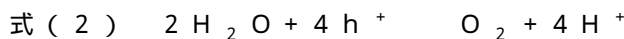
見かけの量子収率(%) =

$$[(\text{生成したH}_2\text{の物質質量}) \times 4] / (\text{入射した光子数}) \times 100$$

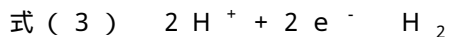
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

A) 図1は、Fe³⁺/Fe²⁺レドックスを採用した本発明者らが開発した可視光応答性Z-スキーム型光触媒系による水の分解反応を原理的に説明するものである。酸素生成光触媒上では光生成した電子および正孔により(1)式および(2)式の反応によって、Fe²⁺および酸素が生成される。



一方、水素生成光触媒上では光生成した電子および正孔により(3)式および(4)式の反応によって、水素とFe³⁺が生成される。



酸素生成光触媒上で生成されたFe²⁺は、水素生成光触媒上で再びFe³⁺へと再生されるので消費されることなく水の分解反応が進行する。(3)式の効率を向上させるために、Pt、Ni、Ru、Rh、NiO、RuO₂などの助触媒を水素生成光触媒に担持することが有効である。この光触媒系の効率を向上させるためには、酸素生成光触媒上でのFe²⁺のFe³⁺への再酸化〔式(4)〕および水素生成光触媒上でのFe³⁺のFe²⁺への還元反応〔式(1)〕の進行を抑制することが不可欠である。

【0010】

レドックス系にFe化合物を用いた光触媒材料の実験の中で、SrTiO₃、SrTiO₃:Rh、WO₃、及びBiVO₄などについての鉄イオンの吸着能を調べた。前記調べた全ての光触媒材料がFe³⁺を吸着できることが分かった。一方、Fe²⁺を吸着できる光触媒は、WO₃、SrTiO₃、およびSrTiO₃:Rhだけであった。とくにSrTiO₃では、Rhドーピングによって、未ドーピングSrTiO₃よりもFe³⁺吸着量が減少する一方、Fe²⁺吸着量は大きくなることが分かった。水素生成光触媒にとって、このようなFe³⁺よりもFe²⁺を吸着しやすいという特性は本発明で採用している複合触媒系において好ましい。SrTiO₃:Rhでは、Rhドーピングによって可視光応答化のみならず、Fe³⁺/Fe²⁺レドックスを用いたZ-スキーム型光触媒系

に好ましい Fe^{3+} / Fe^{2+} 吸着特性が得られた。一方、酸素生成光触媒である WO_3 および $BiVO_4$ では、 Fe^{2+} よりも Fe^{3+} を吸着しやすいという都合の良い特性を持っていることが分った。このことは触媒の活性は吸着が重要な要素であることと整合する。

【0011】

B) 触媒の調製；

Rhドーピング $SrTiO_3$ (以後、 $SrTiO_3$; Rhと表記)、 $BiVO_4$ および Bi_2MoO_6 光触媒粉末はそれぞれ下に示した手順により調製した。それ以外の光触媒粉末として、 TiO_2 - アナターゼ (Merck : 99%)、 TiO_2 - ルチル (添川理化学 : 99.9%)、 $SrTiO_3$ (添川理化学 : 99.9%) および WO_3 (Nacal Tesque : 99.5%) を用いた。

10

1) $SrTiO_3$; Rh粉末の調製；

$SrCO_3$ (関東化学 : 99.9%) と TiO_2 (添川理化学 : 99.9%) および Rh_2O_3 (和光純薬 : 99%以上) を Sr : Ti : Rh比が 1.01 : 0.99 : 0.01 になるように混合し、均一になるようによく混ぜた。その混合物をアルミナ製のルツボ (99.7%) に入れ、電気炉を用いて 900 で 1 時間焼成した後、よくすり混ぜて 1000 で 10 時間焼成した。再び粉碎して $SrTiO_3$: Rh粉末を得た。

【0012】

2) $BiVO_4$ 粉末の調製；

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (関東化学 : 99.9%) および V_2O_5 (和光純薬 : 99.9%) を Bi : V の物質質量比が 1 : 1 になるように 0.5 mol / L の硝酸に入れた。この懸濁液を室温で 10 時間攪拌した後、沈殿をろ過、洗浄し空气中 45 で乾燥させることで $BiVO_4$ 粉末を得た。

20

3) Bi_2MoO_6 粉末の調製

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (関東化学 : 99.9%) およびモリブデン酸 (関東 : MoO_3 として 87%以上) を Bi : Mo の物質質量比が 2 : 1 になるように丸底フラスコにいれ、ここに水を加え、還流管を取り付け、マントルヒーターで加熱することで還流した。24 時間還流した後、得られた沈殿物をろ過、洗浄し空气中 45 で乾燥させた後、空气中 550 で 5 時間焼成することで Bi_2MoO_6 粉末を得た。

【0013】

助触媒の担持

Pt 助触媒の担持は、光電着法にて行った。10 vol % のメタノール水溶液に H_2PtCl_6 を目的の担持量になるように添加した。この混合水溶液に光触媒を懸濁させ、この懸濁液に光照射を行うことによって、光触媒粒子上で $PtCl_6^{2-}$ が Pt 金属へと還元され、Pt 微粒子が光触媒上に担持される。今回は、 $SrTiO_3$: Rh の色が黄色に変化するまで十分に光照射した後、ろ過によって光触媒粒子を回収し、水でよく洗浄した後、45 の乾燥機中で乾燥させた。乾燥させた Pt / $SrTiO_3$: Rh を磁性ポートに入れ、これを石英管に入れ、水素流通下 200 で 2 時間処理した。

30

【0014】

光触媒反応

図 2 は本発明の光触媒の光活性をテストするための光触媒反応装置である。前記装置は基本的には閉鎖循環系を構成している。閉鎖循環反応系を形成する管にはパイレックス (商品名) 製の反応管 (R.V) を用いた。120 - 150 mL の反応溶液に光触媒粉末 20 - 200 mg を懸濁させた。前記反応溶液は循環器 C により循環させる。反応溶液には、純水及び 2 mmol / L $FeCl_2$ 、10 mmol / L $FeSO_4$ 、1 - 10 mmol / L $Fe_2(SO_4)_3$ 、2 mmol / L $Fe(NO_3)_3$ 、0.2 - 10 mmol / L $FeCl_3$ または (2 mmol / L $FeCl_2$ / 2 mmol / L $FeCl_3$) の Fe 化合物を溶解させた水溶液を用いた。前記溶液の調製には、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (和光純薬 : 99.0%)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (和光純薬 : 99.9%)、 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (和光純薬 : $Fe_2(SO_4)_3$ として 60.0%以上)

40

50

、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬：99.0%) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬：99.9%) の試薬を用いた。いずれの場合でも硫酸 (関東化学：98.0%) を添加することで溶液の pH を 2 - 2.55 に調整した。系内を真空系 (V.L) より脱気した後、約 40 torr のアルゴンを導入した。循環系において、カットオフフィルター (Kenko：L42) を取り付けた 300W キセノンランプ (パーキンエルマー：CERMAX-LX300F) を用いて、420 nm 以上の波長の可視光 L を反応管 (スターラー S による攪拌子 M X 付き) R.V の上方から照射した。反応中の反応溶液の温度は恒温槽 (T.B) で 20 に保った。生成した水素および酸素の定性、定量にはガスクロ G.C を用いた。量子収率を測定する際には、300W キセノンランプにバンドパスフィルター (Kenko：BP44) とカットオフフィルター (Kenko：L42) をとりつけて 440 nm の単色光 (150 - 170 mW, 20 cm²) を照射した。光量の測定は、シリコンフォトダイオード (Ophir：PD300-UV) で行った。太陽光シミュレーター (山下電装：YSS-80QA) にエアマスフィルター 1.5 を取り付けて疑似太陽光照射下での活性測定も行った。

【0015】

反応溶液中の Fe^{2+} および Fe^{3+} の定量は、1,10-オルトフェナントロリンを用いた比色定量法にて行った。試料 2 mL に 0.1 重量% の 1,10-オルトフェナントロリン水溶液 10 mL を加え、さらに緩衝溶液 (0.05 mol/L 酢酸/酢酸ナトリウム) 10 mL を添加し、これを純水で 50 mL に希釈した。30分放置後、赤色の Fe^{2+} - 1,10-オルトフェナントロリン錯体の吸光度を測定した。 Fe^{3+} を定量する場合には、試料 2 mL に還元剤である 5 重量% 塩化ヒドロキシルアンモニウム (関東化学：97.0%) 水溶液 5 mL を添加してから 1,10-オルトフェナントロリン水溶液を添加した。吸光度測定には、吸光光度分光計 (日本分光：Ubest-V570) を使用した。

【実施例 1】

【0016】

水素および酸素生成光触媒を組み合わせた複合触媒系を、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックスを用いて Z-スキーム型光触媒系を構築し、前記光触媒系の可視光水分解特性を測定した。結果を表 1 に示す。水素生成光触媒、Pt/SrTiO₃：Rh と酸素生成光触媒、WO₃ (実験 1-1, 1-2、図 3)、BiVO₄ (実験 2-1, 2-2、図 4) 又は Bi₂MoO₆ (実験 3、図 5) とを一緒に 2 mmol/L の FeCl_3 反応溶液に懸濁させて、図 2 に記載の測定装置に示されているように、可視光を照射した。前記触媒の組み合わせにおいて、いずれの場合でも、水素と酸素が生成した。このとき生成した水素と酸素の比はほぼ 2 : 1 であった (表 1、図 3 - 5)。このように、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ レドックスを用いた Z-スキーム型光触媒系による可視光照射での水の効率的な分解反応を実現できた。前記系では、反応溶液には FeCl_3 しか仕込んでいない。また、水素生成光触媒である Pt/SrTiO₃：Rh を一緒にいれない場合には、酸素のみしか生成しなかった。また、反応溶液に Fe^{3+} が無い場合には、ほとんど何も生成しなかった。そして、光照射をしない場合には反応は進行しなかった。そのため、ここでの水素生成は、酸素生成光触媒によって生成された Fe^{2+} を利用して水素生成光触媒である Pt/SrTiO₃：Rh 上で進行していることを示している。つまり、 Fe^{3+} が、サイクル可能な電子伝達系として働いていることを示している。表 1 の実験 1-2 の Pt/SrTiO₃：Rh - WO₃ 系では、158 時間の光照射で水素および酸素が、それぞれ 1240 および 640 μmol 生成した。表 1 の実験 2-2 の Pt/SrTiO₃：Rh -、BiVO₄ 系では、120 時間の光照射で水素と酸素がそれぞれ 1800 および 860 μmol 生成した。Pt/SrTiO₃：Rh - Bi₂MoO₆ 系 (表 1 の実験 3、図 5) では 22 時間の光照射で水素と酸素がそれぞれ 418 および 196 μmol 生成した。このように、反応した電子数は、仕込んだ Fe^{3+} の量 (240 μmol) を大きく上回った。

【0017】

反応系及び反応後における Fe イオン及び光触媒の考察；

反応後では反応溶液中の Fe^{3+} の 10 - 17% が Fe^{2+} へと還元されていた。光触媒の反応前後の X 線回折パターンには全く変化が見られなかった。以上のことから、この反応が光触媒的に進行しており、 Fe^{3+} は電子伝達系として働いていることが明らかになった。前記光触媒系では、水素 1 分子を得るのに 4 光子必要となるため、この系での見かけの量子収率は前記式によって算出される。440 nm の単色光を 135 - 175 mW の光強度で照射した場合の $\text{Pt} / \text{SrTiO}_3 : \text{Rh} - \text{WO}_3$ 系および $\text{Pt} / \text{SrTiO}_3 : \text{Rh} -$ 、 BiVO_4 系および $\text{Pt} / \text{SrTiO}_3 : \text{Rh} - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 系の見かけの量子収率は、前記発明の効果で記載したとおりである。これらの量子収率は、粉末光触媒系を用いた可視光照射下での水の完全分解反応における最も高い値である。特に、すでに報告されている前記 $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ レドックスを用いた Z - スキーム型光触媒系の量子収率よりも 2 から 3 倍高い値となった。また、Pt 助触媒の代わりに Ni 助触媒を $\text{Pt} / \text{SrTiO}_3 : \text{Rh}$ に担持した場合でも(表 1 の実験 4)、Pt 助触媒を担持したときよりも活性は低いものの水の分解反応が進行した。

10

【0018】

表 1 には、酸素生成系光触媒として用いたものの半反応特性を併記した。この検討の中で、 BiVO_4 、 AgNbO_3 及び Bi_2MoO_6 が Fe^{3+} を電子供与剤とした水からの酸素生成反応に活性な光触媒、特に可視光活性な光触媒であることを発見することもできた。2 mmol / L の FeCl_3 水溶液を反応液として、 WO_3 光触媒を用いた場合、表 1 に記載の 27 時間の光照射で 99.5% 反応した。 BiVO_4 光触媒を用い 2 mmol / L の $\text{FeCl}_2 / \text{FeCl}_3$ 水溶液を反応溶液とした場合には(表 1 の実験、参 2 - 2)、酸素生成速度は Fe^{3+} のみを仕込んだ場合(表 1 の実験、参 2 - 2)よりも低くなったものの依然として活性が見られた。この場合では、8 時間の光照射によって仕込んだ Fe^{3+} の 9.4% が反応した。このように、 WO_3 や BiVO_4 では、光生成した正孔は、前記式 4 の Fe^{2+} の Fe^{3+} への再酸化反応よりも前記式 2 の酸素生成反応が選択的に進行した。以上の結果より、これらの触媒が、 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ レドックスを用いた可視光応答性 Z - スキーム型光触媒系の酸素生成側の光触媒として有用性を示すものである。

20

【0019】

【表 1】

Z-スキームによる水の分解

触媒0.1-0.3g、pH2.4、反応液120-150mL

実験	水素生成 触媒	酸素生成触 媒	照射光 波長 / nm	反応溶液	照射時間 /h	気体生成量 /μmol	
						H ₂	O ₂
1-1	Pt(0.5%)/SrTiO ₃ :Rh1%	WO ₃	λ > 420	2m M FeCl ₃	20	322	162
1-2	同上	同上	同上	同上	158	1240	640
4	Ni(0.5%)/SrTiO ₃ :Rh1%	同上	同上	同上	40	73	87
2-1	Pt(0.5%)/SrTiO ₃ :Rh1%	BiVO ₄	同上	同上	24	451	234
2-2	同上	同上	同上	同上	120	1800	860
3	同上	Bi ₂ MoO ₆	同上	同上	22	418	196
参 1		WO ₃	同上	同上	1		23.7
参 2-1		BiVO ₄	同上	同上	0.6		49.6
参 2-2		同上	同上	2 mM FeCl ₂ / 2 mM FeCl ₃	1		30.6
参 3		Bi ₂ MoO ₆	同上	2 mM FeCl ₃	1		6.9

【実施例 2】

【0020】

Fe³⁺源の物質の検討；

Pt/SrTiO₃:Rh-BiVO₄系およびFe³⁺/Fe²⁺レドックスを用いたZ-スキーム型光触媒系において、Fe³⁺源の化合物としてFe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、及びFeCl₃を用い場合の光水完全分解型触媒系について調べた。条件及び結果を表2の示した。これらの結果から前記いずれの化合物も、可視光照射によって水素と酸素が生成した。また、いずれの化合物を用いた場合においても結果に大きな違いがないことが分った。

【0021】

10

20

30

40

【表 2】

Fe³⁺源を変えた場合の光触媒活性、触媒 0.1 g、pH 2.4、反応液 120 mL

実験	水素生成 触媒	酸素生成 触媒	反応溶液	照射時間 /h	気体生成量 /μmol	
					H ₂	O ₂
5	Pt(0.5%)/SrTiO ₃ :Rh1%	BiVO ₄	1mM Fe ₂ (SO ₄) ₃	22	302	155
6	同上	同上	2mM Fe ₂ (NO ₃) ₃	14	195	120
7	同上	同上	2mM FeCl ₃	24	451	234

10

【実施例 3】

【0022】

Fe³⁺/Fe²⁺比を変えた場合の光触媒活性；

反応溶液中における Fe³⁺ と Fe²⁺ の組成の活性への影響を Pt/SrTiO₃:Rh-BiVO₄ 系について調べた。結果を表 3 に示した。Fe³⁺ と Fe²⁺ を 1:1 で仕込んだ場合には (表 3、実験 9)、水素および酸素の生成が見られたものの、その活性は低く、反応電子数の鉄イオンに対するターンオーバーが 1 を越える前に失活した。反応溶液に Fe²⁺ のみを仕込んだ場合には (表 3、実験 10)、酸素生成に対する活性が非常に低かったものの、水素と酸素の両方が生成し、73 時間の光照射によって 137 μmol の水素と 13 μmol の酸素が生成した。これらに対して、初期に Fe³⁺ のみを用いる場合 (表 3、実験 8) が、もっとも高い活性を示した。

20

【0023】

【表 3】

Fe³⁺/Fe²⁺比を変えた場合の光触媒活性、
触媒 0.1 g、pH 2.4、反応液 120 mL

30

実験	水素生成 触媒	酸素生成 触媒	反応溶液	照射時間 /h	気体生成量 /μmol	
					H ₂	O ₂
8	Pt(0.5%)/SrTiO ₃ :Rh1%	BiVO ₄	2mM FeCl ₃	24	451	234
9	同上	同上	2mM FeCl ₃ / 2mM FeCl ₂	10	48	58
10	同上	WO ₃	2mM FeCl ₂	73	137	13

40

【実施例 4】

【0024】

反応溶液の至適 pH の検討；

Pt (0.1 重量%) / SrTiO₃:Rh1% - BiVO₄ (0.1 g) 系触媒、Fe³⁺/Fe²⁺ レドックスを用いた Z-スキーム型光触媒系の pH に対する安定性について調べた。硫酸を加えていない pH 2.7 の 1 mmol/L Fe₂(SO₄)₃ 水溶液を反応溶液とした場合には、光源として 300 W Xe ランプ (> 420 nm) を用い

50

て、光水完全分解型触媒系の特性を調べた。反応初期には高い活性が見られたが、5時間程度で酸素生成反応が失活し、水素生成量が酸素の二倍になった時点で水素生成反応も止まった(図6参照)。これは、pH 2.7では、 Fe^{3+} が加水分解して $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_n$ として沈殿してしまうためである。これに対して、硫酸を加えてpHを2.4にすると、 Fe^{3+} の加水分解が抑制されるため顕著な失活は見られず定常的に反応が進行した(図7参照)。pHが2の場合では、初期には高い活性が見られたものの、ある程度反応が進行したところで逆反応の進行が支配的になった(図8)。これらのことから以上のように、 Fe^{3+}/Fe^{2+} レドックスを用いたZ-スキーム型光触媒系による水の分解反応はpHに非常に敏感であり、pH 2.4付近の時に安定に進行した。

【実施例5】

【0025】

Z-スキーム型光触媒系の波長応答性について；

図9は、Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% (0.1g) - WO₃ (0.1g)系光触媒、1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液(pH 2.4)、120mLの、光源として300Wキセノンランプを用い、波長を図9のようにカットオフして前記反応系における波長応答性を測定した結果である。また、図10は光触媒をPt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% - BiVO₄ (0.1g)系とした場合の波長応答性の測定結果である。また、図11は、前記触媒系を構成する半反応の光触媒の拡散反射スペクトルである。このことから、Z-スキーム型触媒において、水の完全分解反応の波長応答性は水素生成光触媒と酸素生成光触媒の内の短い吸収端波長に依存することが分かる。WO₃より長波長側に吸収端を持つBiVO₄を用いたほうが、より長波長側の光に応答することができる。

【実施例6】

【0026】

図12はPt(0.5重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% (30mg) - BiVO₄ (30mg)系光触媒、2mmol/L FeCl₃水溶液(pH 2.4)、120mLの、光源として太陽光シミュレーター(山下電装: YSS-80QA)にエアマスフィルター1.5を取り付けた疑似太陽光(AM-1.5)を用いた場合の水の光分解による水素と酸素の生成特性を示す。疑似太陽光を用いた場合においても前記Z-スキーム型光触媒は水の完全分解反応に有効であることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明の活用例として、太陽光の大部分を構成する可視光を利用できる、将来有望なクリーンなエネルギー系を構築できる水素の生成系を、クリーンなエネルギー変換系を設計できる極めて有望なエネルギー技術に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の可視光応答性Z-スキーム型光触媒系による水の分解反応の原理

【図2】可視光応答性Z-スキーム型光触媒の評価用閉鎖循環型反応装置

【図3】Pt / SrTiO₃ : Rh - WO₃系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図4】Pt / SrTiO₃ : Rh - BiVO₄系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図5】Pt / SrTiO₃ : Rh - Bi₂MoO₆系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図6】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% - BiVO₄ (0.1g)系触媒、pH 2.7の1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図7】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% - BiVO₄ (0.1g)系触媒、pH 2.4の1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図8】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh 1% - BiVO₄ (0.1g)系触

10

20

30

40

50

媒、pH2.0の1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液系の可視光照射下の水の完全分解反応

【図9】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh1%(0.1g) - WO₃(0.1g)系光触媒の、1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液(pH2.4)、120mL中での水分解における波長依存性

【図10】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh1% - BiVO₄(0.1g)系光触媒の、1mmol/L Fe₂(SO₄)₃水溶液(pH2.4)、120mL中での水分解における波長依存性

【図11】Z-スキーム型光触媒を構成する水素生成光触媒および酸素生成光触媒の拡散反射スペクトル

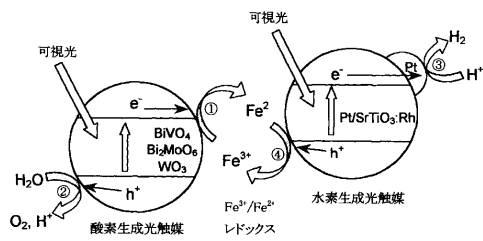
【図12】Pt(0.1重量%) / SrTiO₃ : Rh1% - BiVO₄(0.03g)系光触媒の、2mmol/L FeCl₃水溶液(pH2.4)、120mLの中での疑似太陽光下における水分解特性

【符号の説明】

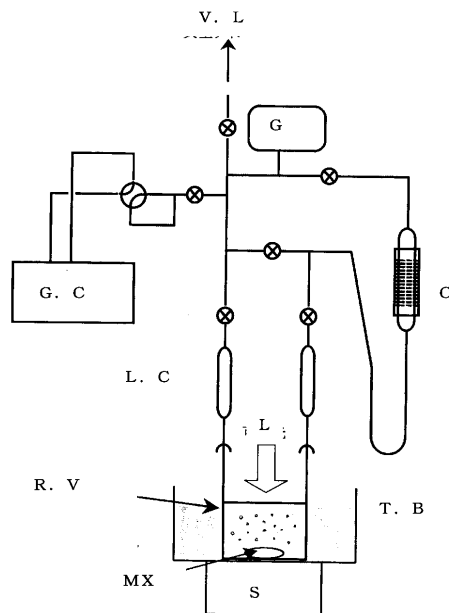
【0029】

V. L 真空ライン G 圧力計 C 循環器 T. B 高温槽 S スターラー
MX 攪拌子 L 可視光 (>420nm) R. V 反応容器
L. C リービヒ冷却管 G. C ガスクロマトグラフィー

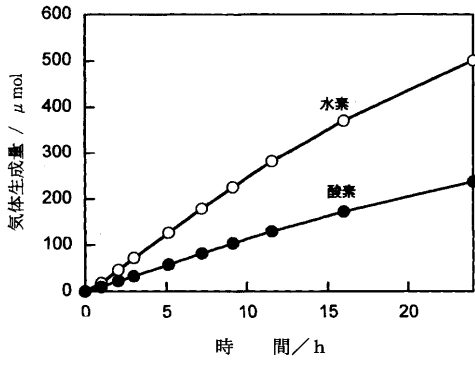
【図1】



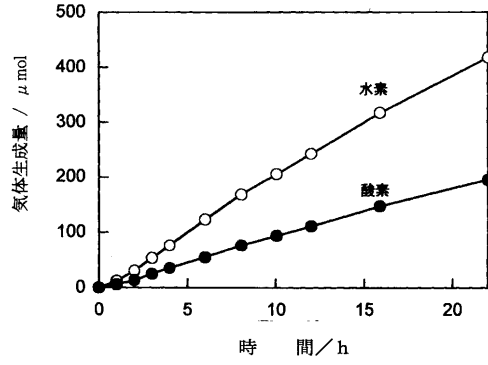
【図2】



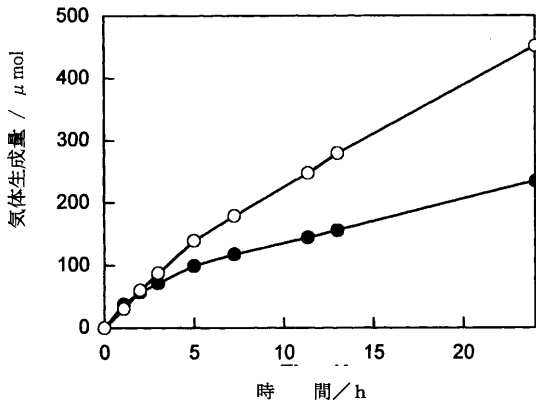
【 図 3 】



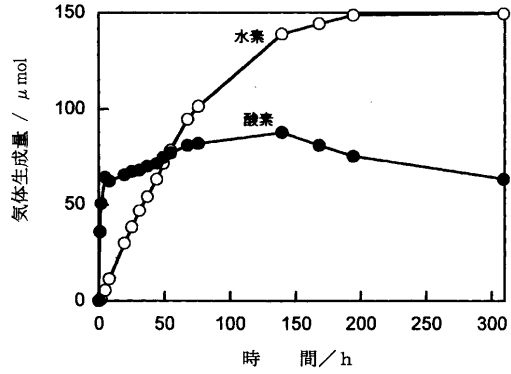
【 図 5 】



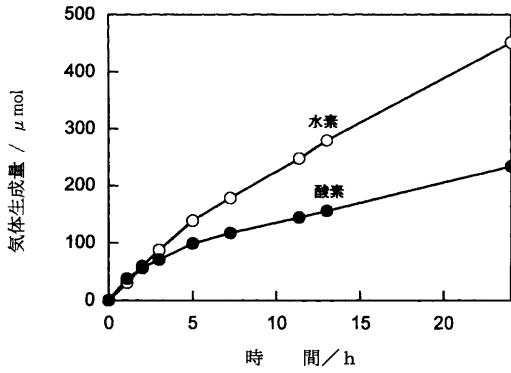
【 図 4 】



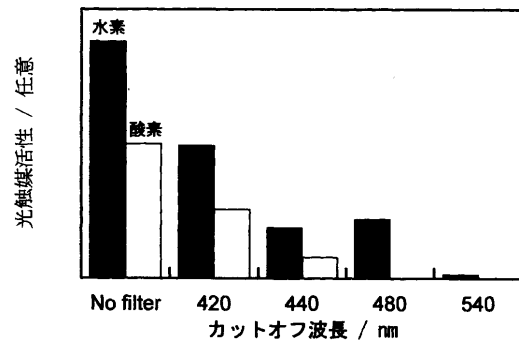
【 図 6 】



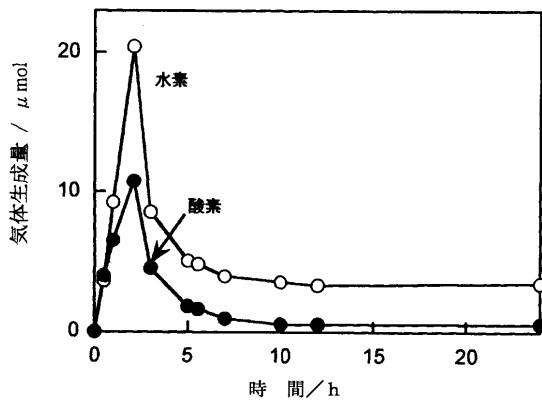
【 図 7 】



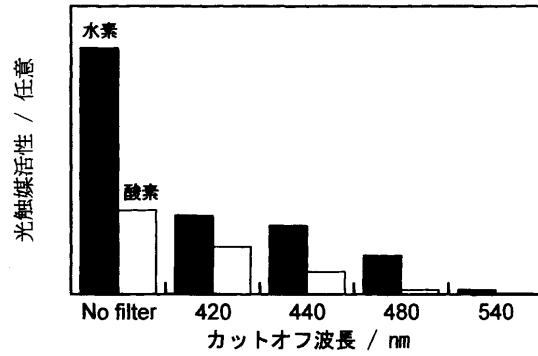
【 図 9 】



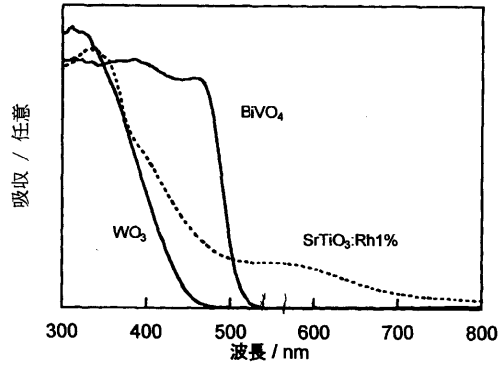
【 図 8 】



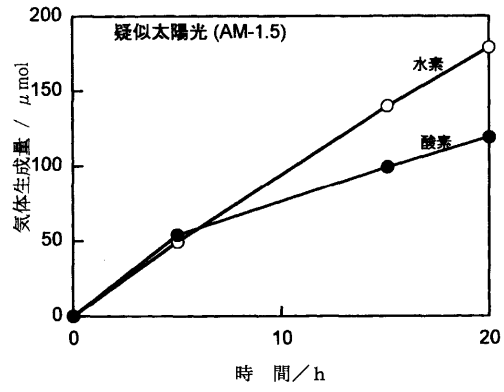
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 下平 祥貴
東京都豊島区池袋1 - 16 - 21

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平10 - 087303 (JP, A)
特開2002 - 255502 (JP, A)
特開2001 - 233602 (JP, A)
特開2005 - 068007 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86、53/94
JSTPlus (JDreamII)
JST7580 (JDreamII)