

# 混合価数酸化物 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生 の検討

田邊 豊和\* 松本 太\*\*

## Hydrogen evolution from aqueous solution in the presence of various sacrifice agents over mixed-valence tin oxide $\text{Sn}_3\text{O}_4$ photocatalyst

Toyokazu TANABE\* Futoshi Matsumoto\*\*

### 1. 緒言

地球エネルギー問題の根本解決には無尽蔵の再生可能エネルギーである太陽エネルギーの変換システム構築が必須である。近年、ペロブスカイト型太陽電池など高効率な変換技術の研究が盛んに行われているが、精密制御のためのコストや有害元素を含んでいるなど、一般社会へ広く普及可能な技術として見通しが立っていない。その中で米国エネルギー省 DOE レポートでは「光触媒を用いた水分解による水素製造」を実用化への課題とされるエネルギーコストの壁（約2円/メガジュール≒石油レベル）をクリアできる数少ない太陽エネルギー変換技術の代表として位置づけている<sup>(1)</sup>。光触媒による水分解は「太陽光+水+光触媒」のみという非常にシンプルかつ究極的にクリーンなシステムであり、工業的に利用価値の高い水素エネルギーとして直接変換・貯蔵できる大きな利点がある（図1）。

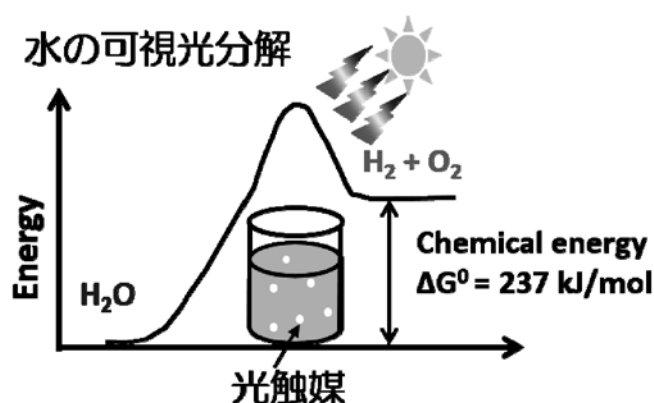


図1 太陽光エネルギーを利用した光触媒による水分解反応

光触媒による水素製造の基幹物質となるのが太陽光を吸収し電荷（励起電子-正孔ペア）を作り出す可視光応答型の光触媒である。現在の最高性能な光触媒（ $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x$ ）（ $\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x$ ）では可視光量子収率2.5%（410nm）、太陽エネルギー変換効率0.5%が報告されている<sup>(2)</sup>。しかし NEDO の水素製造ロードマップ（2020年、水素製造

コスト30円/ $\text{Nm}^3$ 目標）を達成するためには量子収率10%が要求され<sup>(3)</sup>、さらに高効率な光触媒が必要とされている。従来の異種元素ドーピング・置換を用いた材料系ではドーピングによる欠陥サイトも同時に導入されるため電荷の再結合を誘発し、今後の飛躍的な反応効率の向上は望めない。そのため高い量子収率が見込めるドーピングや置換を用いない新規の可視光応答型光触媒の開発が必要である。

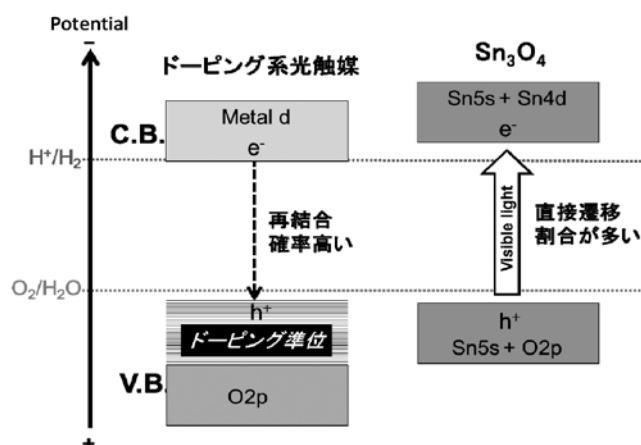


図2 ドーピング系光触媒と  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  のバンド構造。  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  は結晶欠陥サイトが少なく直接励起割合が多いため、高い光吸収効率と量子収率の両立が可能

近年、申請者は水熱合成法によりドーピングや置換を必要としない可視光応答型光触媒  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  の合成に成功し、可視光下での水素発生を世界で初めて報告した<sup>(4)</sup>（JST よりプレスリリース，H26年3月24日）。合成した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  粉末は不純物を相当量含んでいるにも関わらず可視光量子収率は約2%（410nm）と極めて高く、高性能ドーピング系光触媒に匹敵する。これまで不純物除去が難しく光触媒反応の活性自体が低かったが、最近の我々研究グループの報告<sup>(5)</sup>により不純物低減に有効な諸条件を見出すことができ、今後飛躍的に反応効率の向上が見込まれる材料である。

光水分解の反応効率は「光吸収効率」×「量子収率」によって決定される。従来盛んに研究されてきたドーピング系光触媒はバンドギャップの広い半導体（ $\text{TiO}_2$  など）に異種元素をドーピングし、バンドギャップを狭めることで「光吸収効率」を向上させてきた。しかし欠点として欠陥サイトも同時に導入されるため不純物（ドーピング）

\*助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material & Life Chemistry

\*\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material & Life Chemistry

準位での電荷の再結合を誘発し、[量子収率]の改善が困難であることが挙げられる(図2)。 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ は混合原子価( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ )—O原子層で構成される積層構造を有し(図2)、層間距離の制御により可視光吸収できるバンドギャップと水分解可能なバンド端位置を実現させている。結晶欠陥サイトが少ないため直接励起の割合が多く、ドープ系光触媒よりも高い光吸収係数と再結合の抑制が期待できる。 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ は従来困難であった高レベルでの「光吸収効率」と「量子収率」の両立が可能となる革新的な光触媒である。

混合原子価酸化物  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ は安価で環境調和性の高い可視光応答性のSn酸化物であり、水素発生に十分な伝導帯位置を有していることから、太陽光を利用したクリーンな水素発生に適している。そこで本研究では水分解反応への応用検討を目的とした  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ の可視光照射下における各種アルコール犠牲剤水溶液からの水素発生について検討を行った。

## 2. 実験方法

$\text{Sn}_3\text{O}_4$ の合成は水熱反応により行った。純水に塩化スズ二水合物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、クエン酸三ナトリウム( $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ )を溶解させ、NaOHでpHを調整した後、オートクレープ中180℃で反応を行った。犠牲剤水溶液からの水素発生反応は閉鎖循環装置を用い、可視光(光源300W Xeランプ, Hoya L-42 $\lambda$ >420nm)照射下で行い、気相成分はGC-TCD、液相成分はICで分析した。

## 3. 結果と考察

図4-aに水熱合成によって作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ のX線回折図形を示す。X線回折図形には  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 構造(JCPDS 016-0737)に帰属されるピークが明確に観察されるがそれ以外には、炭化水素や塩化物などの不純物に相当するピークは観察されなかったことから、得られた試料は  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ の単相であることを確認した。図4-bに作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料と比較試料として  $\text{SnO}_2$ のUV-Vis 拡散反射スペクトルを示す。 $\text{SnO}_2$ は紫外光(UV)領域( $\lambda < 400\text{nm}$ )に鋭い吸収端を示しており紫外光応答性を有している。一方で  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料は可視光領域( $\lambda >$

400nm)に吸収端を示していることから可視光応答性を有しており、さらに鋭い吸収端であることから不純物準位による吸収ではなく、バンド間遷移による光吸収であることが分かる。可視光応答性を示すことから試料の色はオレンジ色を呈していた(図4-b挿入図)。また、注目すべきは、 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料は2段階の吸収端を持っていることである。すなわち、紫外光領域の300nm程度と可視光領域の400nmあたりに吸収端を有している。最近の理論計算の研究結果<sup>(6)</sup>から、前者の吸収端はO2p軌道から伝導帯(C.B.)への吸収と帰属される。一方、後者の吸収端は  $\text{Sn}^{2+}$ とO2pの混成軌道からC.B.への吸収として帰属される。図4-cに作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料はプレート形状試料が凝集したナノフラワー状であることが分かる。図4-dに作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料のプレート形状片からの透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料は300×300×20nm<sup>3</sup>程度の薄いプレート片から構成されていることが分かった。このプレート片から得られる電子回折図形はシャープな回折スポットを示し、 $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 構造に帰属されることから、個々のプレート片は高い結晶性を有した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ナノプレート片であることが分かった。また、STEM-EDSにより組成分析を行ったところ(図5)、 $\text{Sn}/\text{O} \approx 3/4$  ( $\text{Sn}:\text{O}=42.96:57.04\text{at}\%$ )であり、ほぼ  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ の元素比であることが分かった。また、SnとOの元素マッピング像からも、SnとOは試料全体に偏りなく分布していることから  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ の単相であることが分かった。

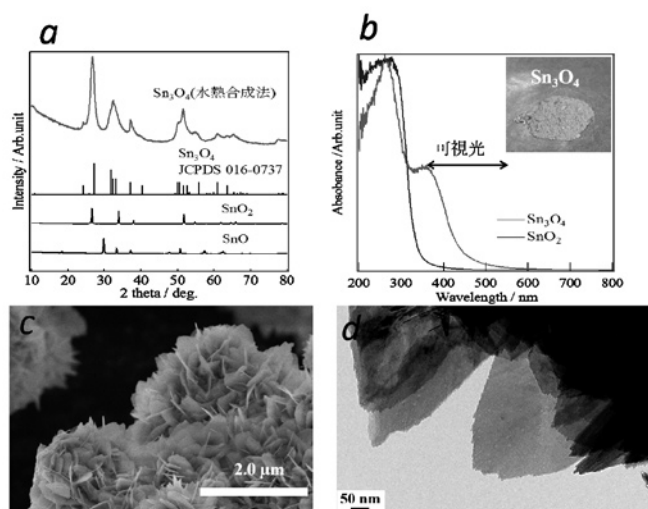


図4 作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料のキャラクタリゼーション: (a)X線回折図形, (b)UV-Vis 拡散反射スペクトル, (c)走査型電子顕微鏡像, (d)透過型電子顕微鏡像

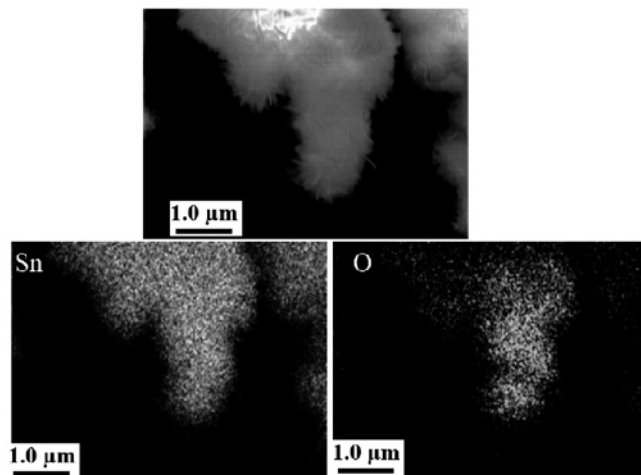


図5 作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料の STEM-EDS による元素マッピング像

図6に可視光照射下における各種アルコールからの水素発生活性を示す。炭素数1-4までのアルコール及び多価アルコールであるGlycerinから水素発生を確認した。tert-butanol及びGlycerinからは、犠牲剤として多用されているMethanolよりも多くの水素生成量を確認した。また、EthanolやPropanol及びButanolの各異性体において  $\text{CO}_2$ が観察されたことから、これらの一部は完全酸化まで進行していると考えられる。

Methanolの酸化反応経路を検討するためMethanol及びその酸化反応中間体である  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  各溶液を用いて同条件での反応を行い、気相及び液相における生成物の定量を行った(図7及び表1)。反応前の2.5Mメタノール水溶液をGC-FIDにより調べたところ、メタノール以外のピークは検出されなかった。また、反応後の

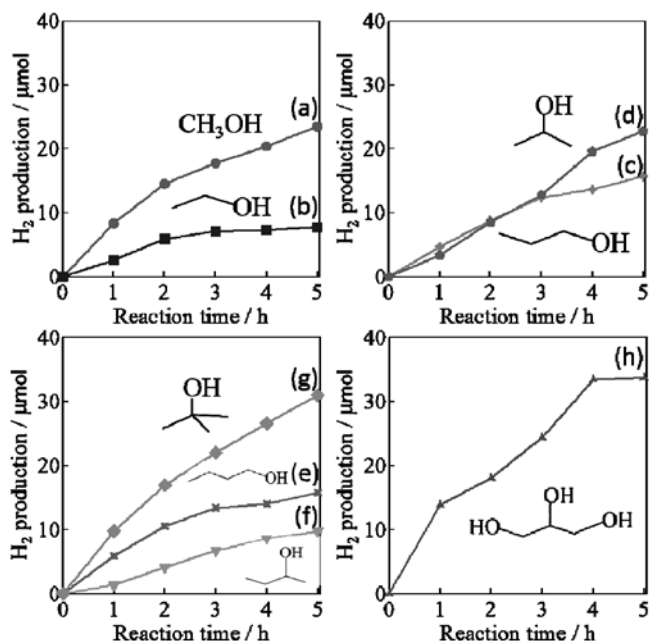


Fig. 6. Hydrogen production from aqueous solution in the presence of various alcohols over  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  under visible light irradiation ( $\lambda > 420\text{nm}$ ): (a)Methanol, (b)Ethanol, (c)1-propanol, (d)2-propanol, (e)1-butanol, (f)2-butanol, (g)tert-butanol, (h)Glycerin

2.5M メタノール水溶液を GC-FID により調べたところ、メタノール以外のピークは検出されなかった。アセチルアセトン法によるホルムアルデヒドの定量において、反応経過時間ごとに定量を行ったが、ホルムアルデヒドは検出されなかった。これは、溶液に含まれるホルムアルデヒドが極微量なためにホルムアルデヒドは検出されなかったと考えられる。

図7の水素生成量より、メタノールとホルムアルデヒドにおいて水素が生成していることや、IC による反応後溶液の分析結果から酸化反応が進行していると考えられる。また、 $\text{CO}_2$  定量においては図7の  $\text{CO}_2$  生成量より、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸すべてにおいて、 $\text{CO}_2$  が生成されないことが分かった。ギ酸を犠牲剤として用いた場合の水素生成活性が極端に低いことや  $\text{CO}_2$  が生成されないことから、メタノールは酸化され、ホルムアルデヒドが選択的に容易に酸化され、ギ酸で酸化反応が停止していると考えられる。ギ酸の酸化反応が進行しないのは、酸による影響で  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  表面が侵されたためと考えられる。

図7の2.5M メタノール溶液を用いた場合の反応後の液相成分分析より、ギ酸の生成量は約  $15\mu\text{mol}$  であった (表1)。メタノールの酸化反応を考えると、メタノールからホルムアルデヒドへの反応は  $2\text{h}^+$  消費される反応であり、ホルムアルデヒドからギ酸への反応は  $1\text{h}^+$  消費される反応である。一方でプロトン還元反応により2個のプロトンから1個の  $\text{H}_2$  を生成するために必要な  $\text{e}^-$  は2個である。光励起によって得られる  $\text{h}^+$  と  $\text{e}^-$  の数の比は1:1であり、両方の励起キャリアが偏りなく酸化・還元反応を進行した場合、光触媒反応によって生成するギ酸:  $\text{H}_2$  の mol 比は2:3である。

2.5M メタノール水溶液からのギ酸生成量と水素生成量を比べると (表1)、2:3の比で生成している。このことから、有機物が電子

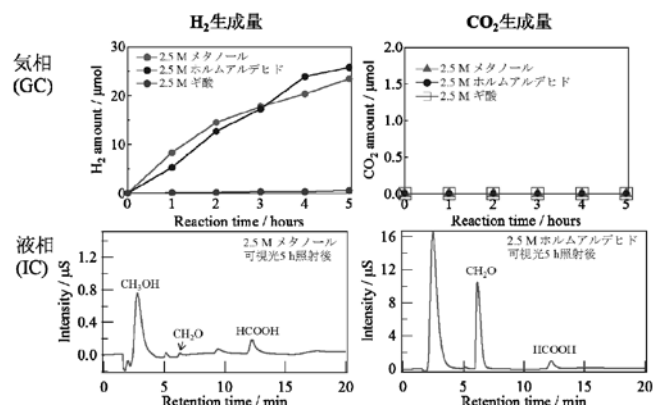


図7 作製した  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  試料におけるメタノール酸化反応経路の検討。2.5M メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸存在下における水素及び  $\text{CO}_2$  発生量と反応後の液相成分分析

Table 1 Reaction products measured after visible light irradiation ( $\lambda > 420\text{nm}$ ) for 5h from 2.5M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , and  $\text{HCOOH}$  solution.

	$\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\text{CH}_2\text{O}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\text{HCOOH}$ ( $\mu\text{mol}$ )
<b>Reactant (2.5M)</b>			
$\text{CH}_3\text{OH}$	23.5	<1	15
$\text{CH}_2\text{O}$	25.8	—	45
$\text{HCOOH}$	0.6	No data	—

供与体として働き、水溶液中のプロトンを還元したことによる水素生成であることが分かる。

また、図7の2.5M ホルムアルデヒド溶液を用いた場合の反応後の液相成分分析において、生成したギ酸は約  $45\mu\text{mol}$  である (表1)。ホルムアルデヒドが過剰に存在する場合、ホルムアルデヒドから選択的に反応するため、ホルムアルデヒドからギ酸への反応だけを考える。ホルムアルデヒドからギ酸への反応は  $1\text{h}^+$  消費する反応であるため、光触媒反応によって生成するギ酸:  $\text{H}_2$  の mol 比は2:1である。2.5M ホルムアルデヒド水溶液からのギ酸生成量と水素生成量を比べると、2:1の比で生成している。このことから、2.5M メタノール水溶液での反応と同様に、有機物が電子供与体として働き、水溶液中のプロトンを還元したことによる水素生成であることが分かる。

メタノール水溶液の濃度依存性を図8に示す。メタノールの濃度を上げて測定を行うと水素生成活性が下がる結果が得られた。これはメタノールと反応する際に、直接メタノールと反応するのではなく、 $\text{h}^+$  が純水と反応し、OH ラジカルを形成し、その OH ラジカルがメタノールと反応して分解しているためと考えられる。

$\text{Sn}_3\text{O}_4$  光触媒のメタノール50vol %における触媒耐久試験結果を図9に示す。Xe ランプ OFF 時では水素発生は確認されず Xe ランプ ON 時のみ水素が発生したことから、水素発生は光照射によって生成した励起電子によるプロトン還元反応により生成していると考えられる ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ )。また、長時間反応による活性劣化が見られた。これはギ酸生成により  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  表面がダメージを受けたため

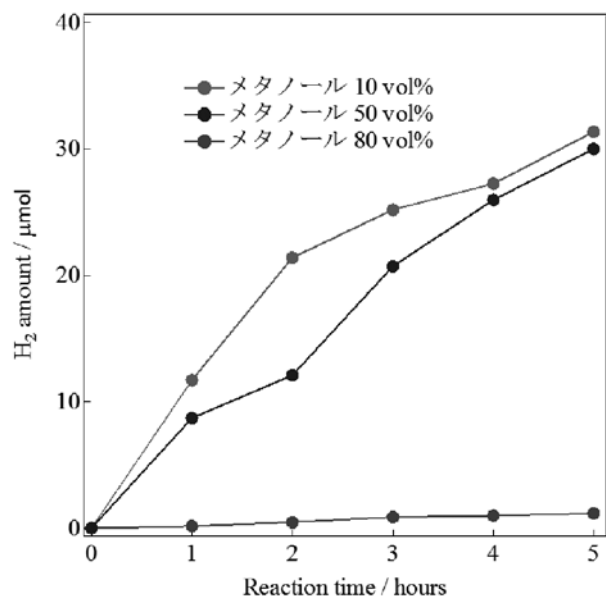


図8  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料における可視光照射下水素生成反応におけるメタノール濃度依存性

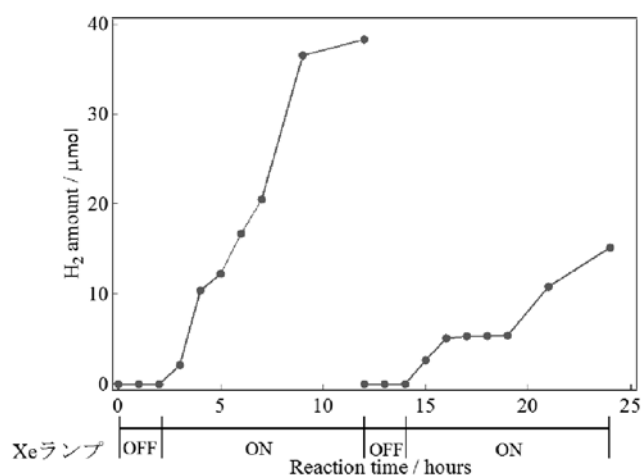


図9  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ 試料における50vol %メタノール水溶液からの可視光照射下水素生成反応における経時変化

と考えられる。

#### 4. 結言

可視光分解用光触媒として  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  の単相合成及び各種犠牲剤水溶液からの可視光照射下における高効率での水素生成反応に取り組んだ。水熱合成条件を最適化することで  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  単相作製条件を見出すことに成功し、 $\text{Sn}_3\text{O}_4$  相が可視光応答性を有していることを実験的に明らかにした。 $\text{Sn}_3\text{O}_4$  単独で可視光下での水素発生が可能であることを確認し、可視光照射によって励起された電子によってプロトンを還元し水素発生反応が進行していることを明らかにした。今後の展望としては Pt や酸化物系の微粒子助触媒を担持することで従来のドーブ系光触媒を凌ぐ高効率での水素発生が可能であることと予想する。

本研究は H28-29 年度の神奈川大学工学研究所共同研究の支援を受けて行われた。ここに謝意を示す。

#### 参考文献

- [1] B.D. James, G.N. Baum, J. Perez, K.N. Baum, "Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical. (PEC) Hydrogen Production", DOE Report (2009).
- [2] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, "GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", J. Am. Chem. Soc. 127-23, 8286-8287(2005).
- [3] NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ, 201, (2010).
- [4] M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshnamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ", ACS Appl. Mater. Interfaces 6-6, 3790-3793 (2014).
- [5] T. Tanabe, M. Hashimoto, K. Mibu, T. Tanikawa, T. Gunji, S. Kaneko, H. Abe, M. M., F. Matsumoto, "Synthesis of single phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ : native visible-light-sensitive photocatalyst with high photocatalytic performance for hydrogen evolution", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17(5), 3454-3459 (2017).
- [6] J. Wang, N. Umezawa, H. Hosono, "Mixed Valence Tin Oxides as Novel van der Waals Materials: Theoretical Predictions and Potential Applications" Adv. Energy Mater, 6-1, 1501190-1 (2016).