

藤森科学技術振興財団  
研究実施概要報告書

(西暦) 2024 年 04 月 16 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 中央大学

職 名 助教

氏 名 潘 振華



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4 版 3 枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

可視光水分解用光触媒反応系の構築及び大面積化の検討

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

(3) 本研究の目的

水素はクリーンエネルギーと環境分野の両領域にとって重要であり、光触媒による水分解反応で低コストかつ持続可能な水素製造が望まれている。現段階で、2 段階起エネルギー獲得機構 (Z-スキーム) の光触媒システムで、太陽エネルギーから水素エネルギーへの転換率は約 1%まで達成されている。しかし、実用化の目標としての 10%にはまだ遠く及ばない。近年、Z-スキームシステムの効率は水素生成側の光触媒 (Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub>) に抑制されている報告があり、Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> の半導体特性の改善が必要だと考えられる。従って、高効率な Z-スキーム水分解反応系を構築する為、本研究では材料化学、半導体物理及び電気化学の視点から、様々な手法を用いて Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> の光変換効率を改善する。同時に、電気化学分析法、過度吸収測定と機械学習により水素生成反応における物理化学への理解を深める。最終的には実用化に近い 1x1 m<sup>2</sup> サイズの反応デバイスを構築し、関連する化学工学を検討する。本研究は「カーボンニュートラル」を実現するシナリオに助力できると考えられる。

(4) 本研究の概要

本研究は可視光応答型 Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub>/Au/BiVO<sub>4</sub> 光触媒シートの活性化にフォーカスする。当該システムの効率は水素生成反応用の Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> に抑制されている。高効率な Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> を開発する為、材料化学、半導体物理、電気化学、及びデータ分析法に基づいて実験を展開する。まずは材料化学に従って材料を合成及び改良する。サンプルの活性評価と共に過度吸収分光法と電気化学分析法を用いてサンプルの光電子学的特性を解明する。前段階で得られたパラメータを使って、数値モデリングを築き、反応シミュレーション及び機械学習を行う。理解を深め、最初の材料化学実験にフィードバックする。初期の実験設計の詳細は下記になる。

1. Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> 結晶構造の改善。Rh ドーパントは Rh<sup>3+</sup> として、Ti<sup>4+</sup> サイトを置換する。Rh<sup>3+</sup> と Ti<sup>4+</sup> の電荷は異なる為、Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> には大量な格子欠陥が存在する。光触媒反応において、格子欠陥は電子と正孔の再結合中心となり、活性が抑えられる。Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> に更に他の金属イオンをドーピングすれば、電荷バランスを取れる。従って、Sr<sup>2+</sup> サイトが La<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 等、Ti<sup>4+</sup> サイトが V<sup>5+</sup>、W<sup>6+</sup>、Ta<sup>5+</sup>、Sb<sup>5+</sup> 等に置換された Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> を合成し評価する。同時に、調製条件 (ドーピング量、焼く温度等) を最適化する。検討後、活性の高い試料は次のス

トップに進む。

2. Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>の合成方法を検討する。Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>は Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>と TiO<sub>2</sub>前駆体を用いて固相反応で合成できる。しかし、既往研究によるこの様な「均一ドーピング法」は、SrTiO<sub>3</sub>担体の結晶構造を保つことが難しい為、格子欠陥が大量に生成される。この問題点を解決するためには「不均質ドーピング法」が期待できる。先に結晶性の高い SrTiO<sub>3</sub>粒子を合成し、固相反応で Rh<sup>3+</sup>と他の金属イオンを SrTiO<sub>3</sub>粒子の中に拡散させる。この方法に用いられる SrTiO<sub>3</sub>粒子性質も重要である為、SrTiO<sub>3</sub>粒子の合成方法（固相法、フラックス法、水熱合成法等）も検討する。

3. Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>の助触媒の開発。Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>を用いた水素生成には助触媒が必要不可欠である。ステップ1と2にて選別した各種 Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>に対し、Ru, Rh, Pt, Ni, RhCrO<sub>x</sub>等の助触媒及び担持方法・条件を検討し、各試料の水素生成活性を評価する。

4. 光触媒シートへの担持。ステップ3でスクリーンされた高性能 Rhドーピング SrTiO<sub>3</sub>を BiVO<sub>4</sub>と一緒に Z-スキーム光触媒シートに組み込む、水分解反応活性を検討する。反応条件（水溶液の pH、反応温度等）を最適化する共に、逆反応（水素と酸素の反応）の影響を最小化することを試みる。

5. 光触媒の開発・改善に助力すべく、過渡吸収測定で光触媒反応の根底をなす光生成キャリアの応答を高時間分解能で計測する実験も進めて行く。さらに近年では、本研究室がパターン照射時間分解位相差顕微鏡を開発し、反応性キャリアの空間分布をミクロンオーダーで明らかにすることができる顕微鏡を開発したことで、光触媒材料の活性サイトの空間分布を解明することができる。

## (5) 本研究の内容及び成果

金属イオンドーパ酸化物 (Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> 等) を可視光応答型光触媒として活性化するには、複雑な構造および電子工学が必要である。本研究の第一段階では、固体 (テンプレート) - 溶融 (ドーパント) 反応を用いて、Bi および Rh を共同ドーパした SrTiO<sub>3</sub> (SrTiO<sub>3</sub>: Bi, Rh) 粒子を合成しました (図 1)。実験結果により、SrTiO<sub>3</sub>: Bi, Rh が、核 (未ドーパ) / シェル (ドーパ) 構造の単結晶粒子として現れることが明らかになりました。さらに、望ましくないトラップ状態を導入せずに、可視光応答のためのよく安定した Rh<sup>3+</sup> エネルギー状態を示します (図 2)。過渡吸収分光法の分析結果により、この精密に設計された構造と電子構成は、高濃度かつ長寿命の自由電子の生成を促進し、さらに H<sub>2</sub> 生成用の助触媒への電子移動も増強した。SrTiO<sub>3</sub>: Bi, Rh は、420 nm で 18.9% の優れた量子収率 (AQY) を達成し、Rh ドープされた SrTiO<sub>3</sub> 材料の新しい基準を設計した。さらに、Mo ドープ BiVO<sub>4</sub> および還元されたグラフェン酸化物と組み合わせて全固体 Z スキームシステムに統合された場合、SrTiO<sub>3</sub>: Bi, Rh は 420 nm で 7.1% の AQY で水分解を実現した。この結果は、同時に構造および電子工学を調整する重要性を強調し、その目的のための有効なアプローチとして固体-溶融反応を示した。

現段階の研究では、光触媒を用いた人工光合成反応は主に粉末懸濁液に基づいており、大規模な水分解による水素生成には適していない。したがって、大面積化を目指したパネル反応器の開発が、人工光合成反応の実用化に向けた重要な課題となっている。本研究の第二段階では、光触媒パネル反応器のモデルを検討した。まず、プリンティング方法を用いて、可視光に応答する BiVO<sub>4</sub> を用いた柔軟な光触媒シートを製造した。そして、BiVO<sub>4</sub> 光触媒シートを 1 m<sup>2</sup> の流通型反応器上に 4×4 パネルの配列でスケールアップした。このパネル反応器上での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光合成は、1 か月のフィールドテスト中に活動が失われることなく耐久性を示しました。光合成による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の応用性を示すために、それを消毒に用い、60 分で 99.9% 以上のコロナウイルス代理体を不活化した。技術経済分析によれば、パネル反応器での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光合成は理論的に経済的に実行可能であることが確認された。このような研究結果は、光触媒を用いた人工光合成反応の大面積化と経済的実現可能性を示し、この研究分野の技術的準備レベルを向上させた。

この研究では、同時に構造と電子工学を活用し、固体（テンプレート）-溶融（ドーパント）反応を通じて、新しい Rh ドープベースの  $\text{SrTiO}_3$  光触媒、 $\text{SrTiO}_3:\text{Bi}$ 、Rh を開発した。得られた  $\text{SrTiO}_3:\text{Bi}$ 、Rh は、核（ドーパント）/シェル（未ドーパント）構造の単結晶粒子から構成されていた。さらに、 $\text{Rh}^{3+}$  エネルギー状態の安定化、 $\text{Rh}^{4+}$  エネルギー状態の除去、そして追加の欠陥状態の不在を特徴とする、精巧に設計された電子構造を持っていた。これらの構造および電子特性は、 $\text{SrTiO}_3:\text{Bi}$ 、Rh が  $\text{H}_2$  生成のための最も活性な Rh ドープベースの  $\text{SrTiO}_3$  材料であり、それぞれ  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  および  $\text{SrTiO}_3:\text{La}$ 、Rh の活性を約 16 倍および 4 倍超えることを示した。さらに、 $\text{SrTiO}_3:\text{Bi}$ 、Rh は、 $\text{BiVO}_4:\text{Mo}$  および還元されたグラフェン酸化物と組み合わせて、全固体 Z スキームシステムを構築した。得られた Z スキームシステムは、類似のシステムと比較して高い AQY を示した。これらの発見は、Rh ドープベースの  $\text{SrTiO}_3$  における同時構造および電子構造を調整する重要性を強調した。また、可視光応答型 p 型酸化物である  $\text{SrTiO}_3:\text{Bi}$ 、Rh による、活性化かつ効率的な Z スキーム水分解システムの開発の可能性を示している。

以上に加えて、本研究では、 $1\text{m}^2$  の光触媒パネル反応器を構築した。また、技術経済分析からそのスケールアップの実現可能性を示した。したがって、本研究は光触媒における人工光合成反応の TRL レベルの向上の可能性を提示した。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

1. 岡山大学 教授 山方 啓.
2. 浙江大学 教授 Chu Chiheng.

(8) 本研究の成果の公表先

1. “Photosynthesis of hydrogen peroxide by a scalable reactor”  
(大面積化に向けた反応器による過酸化水素の人工光合成)  
**Zhenhua Pan**, Kenji Katayama, Shu Hu, Chiheng Chu
2. “Solar-driven water splitting for hydrogen production with particulate photocatalysts”, 25th Association of Physics in Visayas and Mindanao (SPVM) National Physics Conference, Philippine, 2023. 10.19 – 2023.10.21. **Zhenhua Pan (Plenary speaker)**.
3. “Solar-driven H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation over BiVO<sub>4</sub> particles”, 25th Association of Physics in Visayas and Mindanao (SPVM) National Physics Conference, 2023. 10.19 – 2023.10.21. **Zhenhua Pan (Invited speaker)**
4. Photosynthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen from a scaled-up 1-m<sup>2</sup> reactor、論文投稿中、**Zhenhua Pan\***, (3/9), 共同責任著者
5. Simultaneous structural and electronic engineering on metal ion-doped oxide for promoting photocatalytic water splitting、論文投稿中、**Zhenhua Pan\***, (1 / 1 1)、責任著者

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

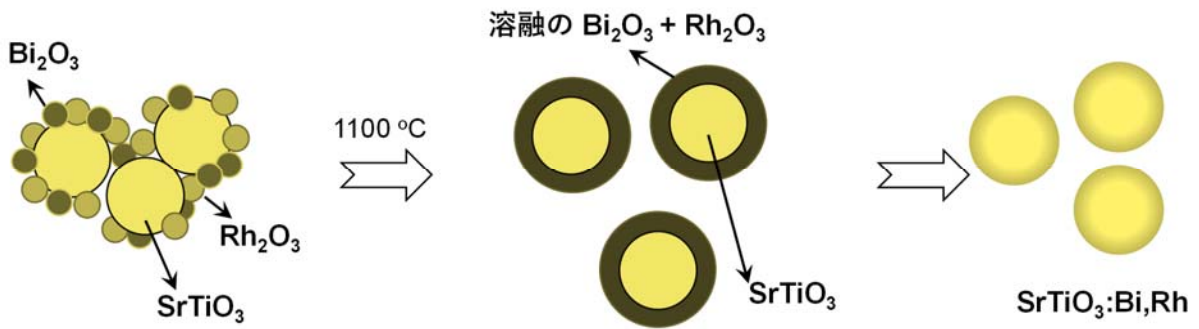


図1 固体（テンプレート）-溶融（ドーパント）反応による SrTiO<sub>3</sub>:Bi,Rh の合成。

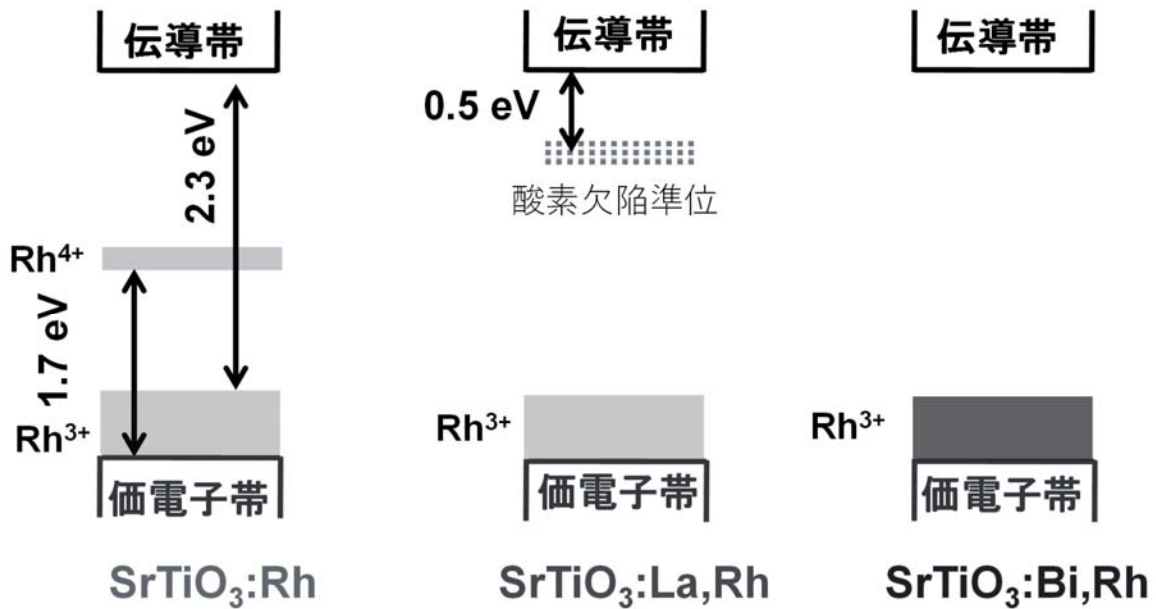


図2 SrTiO<sub>3</sub>:Rh, SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh, と SrTiO<sub>3</sub>:Bi,Rh の電子構造。

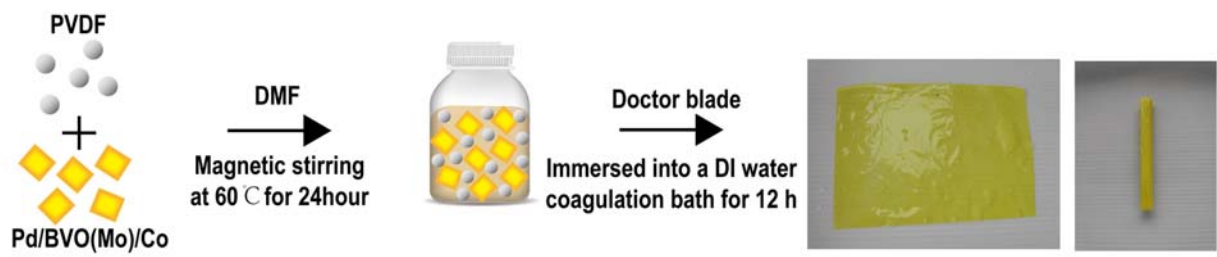


図3 プリンティング方法による  $\text{BiVO}_4$  光触媒シートの製造。