

「分子複合系の構築と機能」
平成10年度採択研究代表者

堂免 一成

(東京工業大学資源化学研究所 教授)

「エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築」

1. 研究実施の概要

光エネルギーの化学エネルギーへの高効率の変換機能を有する、無機材料をベースとした反応系の構築を目的とする。特に本研究グループがこれまでに研究してきた、層状構造を有する複合酸化物など、特徴的な構造を活用した反応系の構築を目指す。これまでの検討により、紫外光照射下では定常的な水分解反応が達成されているので、特に可視光照射下で活性のある反応系を開発するための材料開発を行っている。また、そのような材料を開発する上で、各段階に置いてキャラクタリゼーションを行うと同時に、電子状態に関する情報を得るために、密度汎関数法に基づく理論計算もはじめた。この様な研究と平行して、最近本研究グループが発見した“メカノカタリシス”による水の水素と酸素への変換反応についても検討を行っている。

2. 研究実施内容

本年度は、主に装置の購入・立ち上げに時間を使った。

また、以下のような幾つかの系に関する研究を行った。

(1) Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト $\text{KB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (B=Ca,Sr) の修飾

$\text{KB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (B=Ca,Sr) は、図1に示すような構造を持つ陽イオン交換体であり、紫外光照射下で高い光触媒能が発現することがわかっている。そこで、まず $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を用いて、この物質のオクタヘドラルサイトの Nb^{5+} を他の遷移金属イオンに置換することにより、可視光応答性を発現させることを試みた。テスト反応として、層間の K^+ イオンをプロトンに交換したのち Pt を助触媒としたメタノール水溶液からの水素生成反応を行った。用いた金属イオンは V から Cu までの第一遷移元素系列であり、置換量は Nb に対して 1 atm% である。

その結果、Cr および Ni を用いた場合に有意な効果が認められた。Cr を用いた場合が最も活性が高かったので、Cr 交換量依存性を調べたところ、5 atm% で最も可視光 (> 390 nm) 照射下での活性が高くなった。Xe ランプの全光照射に対する可視光照射下の活性は約 4% であった。

次に $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ をベースとして、Sr のサイトの 10 atm% を Pb で置換した $\text{KPb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を調製した。その結果、全光照射における水素生成速度は置換しないものの約 50% に減少したが、390 nm 以上の光で全光照射の約 50%、420 nm 以上でも約 5% の活性を有する触媒を得ることができた。420 nm 以上で比較すると、置換前の 50 倍の活性が得られたことになる。

この様な可視光応答性の酸化物を用いて、水の全分解反応系を現在構築中である。

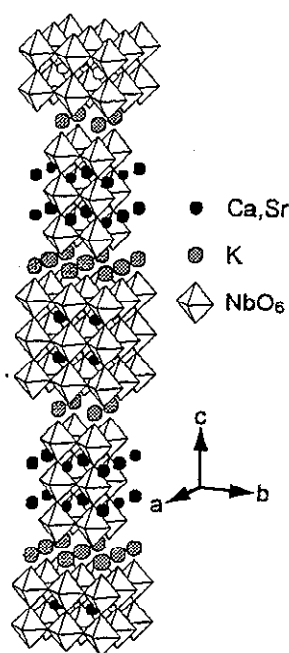


図 1. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の構造

(2) 層状化合物の層剥離の検討

イオン交換能を有する層状酸化物は適当なアミン類を層間にインターカレートすることにより、層を剥離することができる。光触媒機能を有する多種類の層状酸化物を自由に層剥離し、その二次元のシートを用いることができれば、多様な積層構造を構築でき、高機能の反応系を構築できる可能性がある。そこで、ウロコ鉄鉱型のチタニアや層状ペロブスカイトについて、この様な層剥離挙動を検討した。なお、

このような材料の幾つかについては、既に本グループによって剥離・再構築の挙動が詳細に調べられている。このような検討の結果、多くの層状酸化物を剥離することができるようになってきた。しかしながら、まだ、全ての試料を自由に単層剥離するには至っていない。今後、更に剥離条件を検討し、特に可視光応答性のある試料を自由に調製できるように検討を進める予定である。図2に一度剥離した試料を再構築した $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の SEM 像を示す。

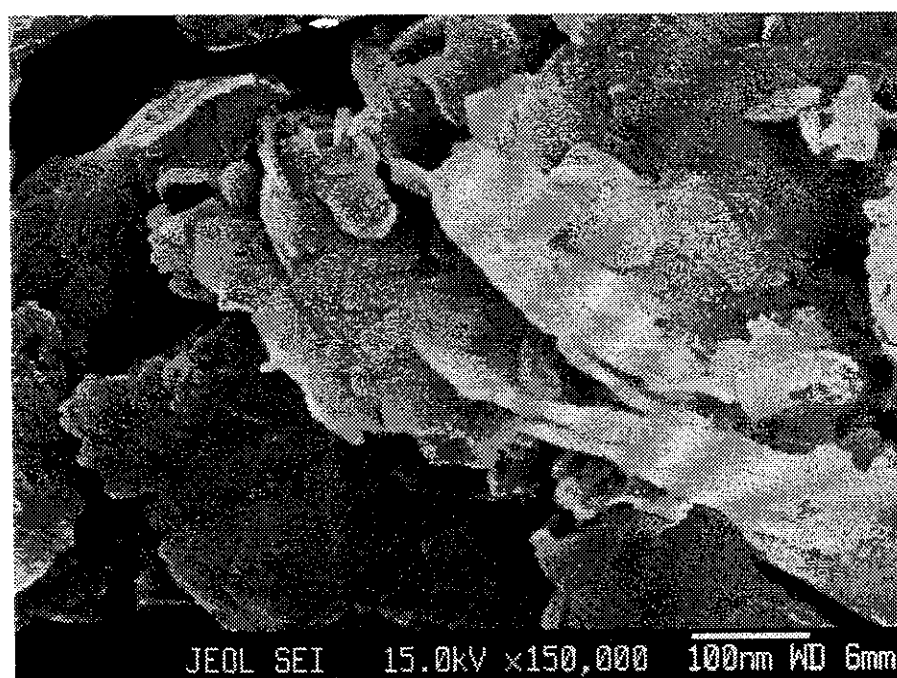


図2. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の剥離・再構築後の SEM 像

(3) 理論計算による種々の酸化物の電子状態の検討

可視光応答性のある反応系を開発するために、用いている酸化物の電子状態が、どの様に生成しているかという情報が有れば極めて有用である。そこで、周期境界

条件を用いた密度汎関数法により、光触媒材料の電子状態の検討をはじめた。今後、本研究チームで開発する新しい酸化物材料の計算を行っていく予定である。

(4) メカノカタリシスに関する研究

新規な光触媒材料を検討している過程で、従来全く知られていなかった新しいメカニズムによる水の水素と酸素への分解が進行することを発見した。これは、水の電気分解や光分解と異なり、ある種(Cu_2O , NiO 等)の酸化物を蒸留水の中でスターラーにより攪拌するだけで、水素と酸素が化学量論比で生成するというものである。反応機構の詳細はまだ明らかになっていないが、反応はスターラーと反応管底面で触媒が動的に接触しているところでのみ起こっていることが明らかとなってきた。力学的エネルギーから化学エネルギーへの変換効率は、現在の反応系に置いて1～4%程度である。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

無し