

「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

本研究は水を可視光で分解する新規な無機超分子系光触媒を開発することによって、太陽光を再生可能な水素エネルギーに高効率変換する光システムの実現を目的としている。平成12年度の研究ではTa、Ti、Nbをベースとしたナイトライド及びオキシナイトライド光触媒、Ti系オキシサルファイド光触媒が太陽光の強度が最大になる可視光波長(600nm > λ)で水を水素と酸素に全分解するポテンシャルをもつことをはじめて見出した。また、BiVO₄、遷移金属イオンをドーブしたSrTiO₃、ZnS、TiO₂が水の可視光分解に有望な光触媒となること、Ta系複合酸化物とd¹⁰電子状態をもつIn、Ga、Sbの典型金属酸化物が紫外光照射下で水を全分解する高活性な新規光触媒となることが明らかになった。更に2次元金属酸化物シートコロイド及び遷移金属を含む新規メソポーラス材料の開発に成功した。

波長の長い可視光を効率的に利用できる上記可視光応答光触媒、及び水の全分解に高活性な上記金属酸化物光触媒は本研究の目的に最適な材料であり、これらの材料をベースに今後、水の可視光完全分解を行う反応系の開発を行う。

2. 研究実施内容

本研究は水を可視光で分解する新規な無機超分子光触媒を開発することを目的としており以下の研究を実施してきた。

堂免グループ 水の可視光分解を目的としたオキシナイトライド、ナイトライド、オキシサルファイドの開発

これまで、水の可視光全分解のポテンシャルをもつ安定な光触媒は存在しなかった。しかし、金属酸化物前駆体をアンモニア気流中で窒化して得られるTaナイトライドTa₃N₅、及びオキシナイトライドLaTiO₂N、Ca_xLa_(1-x)TiO_(2+x)N_(1-x)、CaNbO₂Nは可視光照射によって電子供与・受容犠牲試薬存在下でそれぞれ水素と酸素を生成でき、しかも反応中に安定であることが明らかになった。特にTa₃N₅における酸素生成の効率は高く、その量子収率は10%に達した。またこれらの光触媒は600nm程度の可視光で作動することが確認された。これらの結果は上記材料が太陽光の強度が最も大きい可視光波長で水を分解するポテンシャルをもつ全く新

しい光触媒であることを示している。金属 窒素結合をもつこれらの光触媒は窒素の2p軌道がバンドギャップエネルギーを縮めるために可視光を吸収できることが小林グループによる理論計算によって示唆された。同様のコンセプトによって合成されたオキシサルファイド $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ もまた可視光分解のポテンシャルを有する安定な光触媒となることがはじめて見出された。

今後これらの材料の構造最適化、修飾によって水の可視光全分解の可能性が開けるものと考えている。

グループ A d^{10} 電子状態の RuO_2 担持In、GaおよびSb典型金属酸化物光触媒による水の分解反応

本研究では、典型元素の金属酸化物に着目し、In、Ga、Sbをそれぞれ含む MIn_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 MGa_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}$) および ASbO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) 酸化物を合成し、 RuO_2 を担持し光触媒とした後、紫外光照射下での水の全分解活性を検討した。 $\text{RuO}_2/\text{MIn}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) において、Xeランプ光照射下で水素と酸素をほぼ化学量論比で与える安定な光触媒作用が得られた。さらに、 RuO_2 担持 MGa_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Zn}$) および NaSbO_3 においても、Hg-Xeランプ光照射により水素と酸素を与える光触媒活性が見出された。従来の遷移金属光触媒が Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} を含み d^0 電子状態をもつのに対し、典型金属酸化物の In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Sb^{5+} は d^{10} 電子状態をもつ。本研究において d^{10} 電子状態の金属酸化物が新しい固体光触媒系として発展できることが結論された。

グループ B 水の分解のための高活性光触媒の開発

水の分解のための高活性光触媒の開発と光触媒活性を支配する要因の解明を目的として、種々のタンタル系複合酸化物の光触媒活性を調べた。タンタル酸アルカリ ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) が、純水の水素と酸素への完全光分解反応に活性を示すことを見いだした。この中で $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3$ 光触媒がもっとも高い活性を示した。これは、 NaTaO_3 の伝導帯を形成するTa 5d軌道と適度な歪みを持ったペロブスカイト構造に起因すると結論された。さらに $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3:\text{La}$ が、500ml/hの速度で水素と量論比の酸素が定常的に生成するという高活性を示した。その量子収率は、270nmにおいて約50%に達した。この高活性触媒能は、Lnドーピングによる粒径の減少と特徴的なステップ構造によると結論された。この高活性光触媒の発見により、光触媒を用いた高効率な水の分解による水素製造が可能であることが実証された。

グループ C 密度汎関数法による光触媒の電子構造の解明

層状ペロブスカイト光触媒探索の効率化と実験結果の解釈を支援するために、多くの結晶について密度汎関数法による電子構造の計算を行った。原子価帯は酸素原子の2p軌道、伝導帯は金属原子のd軌道から構成されるという、酸化物半導

体での典型的電子構造をもつ物質も多いが、Pb、Biなどの元素で置換された物質では、これらの元素の軌道によりバンドギャップが減少するという実験結果を再現している。

12年度は、 $\text{Sr}_2\text{TaO}_3\text{N}$ 、 BaTaO_2N 、 BaNbO_2N などのオキシナイトライドの電子構造を調べた結果、バンドギャップが非常に小さいこと、原子価帯はO2pとN2p軌道から構成されるが、高エネルギー側ではN2p軌道の寄与が大きいことが示された。

また、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 BaTa_4O_9 、 $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ などの3元系酸化物の電子構造は、原子価帯、伝導帯については、 TiO_2 と同様であること。 SrIn_2O_4 では、原子価帯は、O2p軌道、伝導帯はIn5s5p軌道から構成されている結果が得られた。

グループD 銅 - 酸化チタン光触媒の開発と2次元金属酸化物シート凝集体のキャラクタリゼーション

光触媒の機能改善を目的とし、硫酸チタンより熱分解法で調製した銅-酸化チタンの光触媒特性の検討、および層状化合物光触媒の剥離-再構築によって合成した2次元金属酸化物シート凝集体の表面状態を赤外分光法で観測した。調製した銅-酸化チタン光触媒では、光源の全光下の反応後、可視光下で定常的な水素生成が確認された。全光、可視光下の活性は触媒の調製条件に依存した。全光下の活性は、触媒が TiO_2 アナターゼの結晶成長に伴い銅担持 TiO_2 となり向上し、可視光下の活性は分解中間体の硫酸酸化チタンの状態に依存し、そのバルク中に分散した低原子価の銅が可視光応答に重要な役割を果たすことが示唆された。剥離-再構築酸化物の表面状態は、 $\text{La}/\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{H}/\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{H}/\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ でLewis酸点上に弱く吸着したCOが数種類観測され、表面上に数種類の弱いLewis酸点の存在が示唆された。 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ では、COの吸着は構造変化に強く依存した。

グループE 2次元金属酸化物光触媒シートの開発と構造解析

水の分解の光触媒能を持つ層状ペロブスカイトは単層剥離が可能であり、厚みが1 nm、横のサイズがミクロン程度の大きさの特異な構造の複合分子系の構築材料としての利用が期待できる。この単層剥離微粒子の状態、構造を検討した。 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中に懸濁させ激しく浸透することによって単層剥離ゾルを得た。ゾル溶液をTEMグリッド上に滴下しTEM観察を行うと図のようなサブミクロン程度の一様なコントラストの剥離微粒子が多数分散しているのが観測された。この微粒子は電子線回折からペロブスカイト構造を維持していることが確認できた。また高分解能のTEM観察によりこの微粒子全面にわたってペロブスカイト層の構造と一致する格子像を呈し、ナノメートルレベルで一様な厚みであることが確認できた。これらから単層剥離体は

構造的特徴を有したまま複合分子系構築体として利用できることが示された。

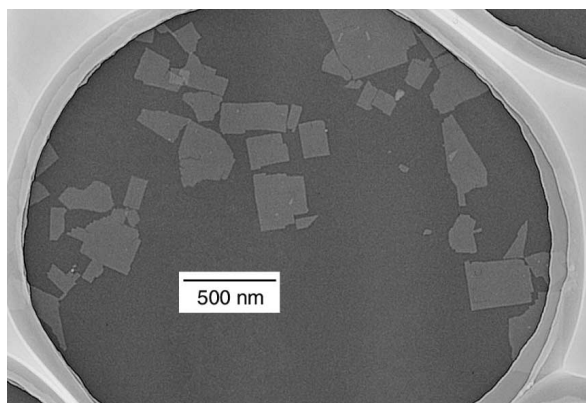


図 層状ペロブスカイトの単層剥離体のTEM像

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

T. Sumida, Y. Takahara, R. Abe, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen (東工大)

“ Ion-exchangeable thin films derived from a layered titanate, $C_{SO.68}Ti_{1.83-0.17}O_4$ ”
(: Vacancy)

• Chemistry of materials (April 27, 2000)

T. Sumida, R. Abe, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen (東工大)

“ Preparation of SiO₂-pillared layered titanate thin films ”

• Journal of Materials Research (May 23, 2000)

J.N.Kondo, E. Yoda, M. Hara, F. Wakabayashi, K. Domen (東工大)

“ Unusual isomerization routes of η -butens on the acidic OH(OD) groups on ferrierite zeolite studied by FT-IR ”

• Studies in Surface Science and Catalysis

J. N. Kondo, D. Lu, Y. Takahara, K. Maruya, K. Domen, N. Igarashi, T. Tatsumi
(東工大)

“ IR Characterization of Mesoporous Tantalum Oxide, Ta-TMS-1 ”

• Bulletin of the Chemical Society of Japan

J.N. Kondo, Y. Takahara, D. Lu, K. Domen (東工大)

“ Mesoporous Ta Oxide. 2. Improvement of the Synthetic Method and Observation of Mesostructure Formation ”

• Chemistry of Materials

M. Hara, M. Komoda, N. Hasei, M. Yashima, S. Ikeda, T. Takata, J. N. Kondo,
K.Domen (東工大)

- “ A Study of Mechano-Catalysis for Overall Water Splitting ”
 • The Journal of Physical Chemistry B
 M. Hara, N. Ooto, T. Sumida, J. N. Kondo, K. Domen (東工大)
- “ Exfoliation and Photocatalytic Activities of Layerd Oxides $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ”
 • The Mineral, Metals & Materials Society
 C.T.K. Thaminimulla, T. Takata, M Hara, J. N. Kondo, K. Domen (東工大)
- “ Effect of Chromium Addition for Photocatalytic Overall Water Splitting on Ni- $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ”
 • Journal of Catalysis
 G. Hitoki, T. Takata, S. Ikeda, M. Hara, J. N. Kondo, M. Kakihana, K. Domen (東工大)
- “ Mechano-catalytic overall water splitting on some mixed oxides ”
 • Catalysis today
 Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen (東工大)
- “ Mesoporous Tantalum Oxide. 1. Characterization and Photocatalytic Activity for Overall Water Decomposition ”
 • Chemistry of Materials
 A. Kudo, M. Sekizawa (東京理科大・理)
- “ Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst ”
 • Chemical Communication (July, 2000)
 工藤昭彦、奥富 太陽、加藤 英樹 (東理大理)
 「 $\text{K}_2\text{LnTa}_5\text{O}_{15}$ 粉末による水の完全光分解 」
 • Chemistry Letters (July 31, 2000)
 工藤 昭彦、加藤 英樹 (東理大理)
 「 NaTaO_3 光触媒による水の完全光分解反応へのランタノイドドーピング効果 」
 • Chem, Phys, Lett. (August 22, 2000)