

「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 13 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 ($600\text{nm} > \lambda$) 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見出した。また、 BiVO_4 、遷移金属イオンをドーピングした SrTiO_3 、 ZnS 、 TiO_2 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 d^{10} 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系光触媒を開発することを目的として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、オキシサルファイド、フルオロオキシナイトライドの開発

堂免グループではこれまで、水の可視光全分解を目的として(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイド系可視光応答型光触媒の開発を行ってきた。平成 14 年度では従来、単相で得られなかったタンタル系オキシナイトライド TaON を単相で合成することに成功した。可視光を照射した TaON は電子供与・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。 TaON おける酸素生成の効率はこれまで開発してきた(オキシ)ナイトライドの中で最も高く、その量子収率は 34% に達した。 TaON は 500 nm 程度の可視光で光触媒として作動することから、水の可視光分解光触媒として有望な材料であると考えられる。また前年に引き続

いて(オキシ)ナイトライドオキシサルファイドの高効率化を行うと同時にチタン系フルオロオキシナイトライド $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{F}_z$ が水の可視光分解光触媒のポテンシャルをもつことをはじめて見出した。更に電気化学的手法、光電子分光法を用いて上記材料のバンド構造、電気化学的性質を定量的に解析できるようになった。

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。

井上グループ d^{10} 電子状態を持つ四面体構造のGaおよびGe金属酸化物の水の分解反応に対する光触媒活性

これまでに d^0 電子状態の典型金属イオン(In^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+})を含む金属酸化物に RuO_2 を担持した場合に、紫外光照射で水の分解反応に対し水素と酸素を与える光触媒活性を持つことを示してきた。これらの金属酸化物はいずれも金属イオンを囲む酸素八面体(MeO_6)構造をもつが、その八面体(MeO_6)構造が歪んでいる場合に光触媒活性が発現することを示してきた。本研究では、光触媒作用発現に及ぼす局所構造の効果をさらに明らかにするため、 d^0 電子状態で歪んだ四面体(MeO_4)構造を持つGaおよびGe金属酸化物 MGa_2O_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) および Zn_2GeO_4 の光触媒活性を調べた。これらの金属酸化物は、いずれも RuO_2 の担持により、水の分解反応に対する光触媒活性を示した。 MGa_2O_4 において、 $\text{M}=\text{Sr}$ と $\text{M}=\text{Ba}$ の場合の比較では、四面体構造の歪みの指針となる双極子モーメントの大きい $\text{M}=\text{Sr}$ の方が $\text{M}=\text{Ba}$ に比べ、高い活性を与えた。一方、歪みの無い正八面体(MeO_6)構造をもつ MgGa_2O_4 では、ほとんど活性は見られなかった。以上の結果から、 d^0 電子状態の典型金属酸化物において、八面体(MeO_6)構造の場合と同様に、歪み構造が光触媒活性の発現に有用であるとする機構が四面体(MeO_4)構造においても成り立つことを示し、新規光触媒の探索の指針として有用であることを明らかにした。

工藤グループ 水の分解のための高活性光触媒の開発

水の分解に関する可視光応答性光触媒の開発を行った。ドーピングによる可視光応答化では、 SrTiO_3 や TiO_2 光触媒に、クロムとアンチモンまたはタンタルを共ドーピングすることにより、可視光応答性を持たせることができた。そして、 $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Cr}/\text{Sb}$ と $\text{TiO}_2:\text{Cr}/\text{Sb}$ が、可視光照射下での水溶液からの水素または酸素生成に活性を示した。これらはいずれも 650nm 程度までの可視光を利用できることが特徴である。このように、ドーピング系でも電荷補償をするドーパントを共存させることにより、再結合中心の形成を抑え活性を発現することができることがわかった。一方、価電子帯制御の観点から銀を構成元素として着目したところ、2.86eV のバンドギャップを持つ AgNbO_3 が、可視光照射下で水素または酸素生成に活性を示すことを見いだした。この系では、価電子帯の形成に銀が寄与しバンドギャップを狭めていることが特徴である。

小林グループ 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、平面波基底密度汎関数法による結晶の電子構造の計算を行っている。Pb、Bi あるいは Ag などの元素を含む化

合物では、これらに元素の軌道が原子価帯を構成する酸素原子の 2p 軌道と混成することにより、バンドギャップが減少するという計算結果が得られ、実験結果を再現している。13 年度は、 $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Sr_2SnO_4 、 Sr_2PbO_4 、 NaSbO_3 、 CaSb_2O_6 、 $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ 、 CaGa_2O_4 、 SrGa_2O_4 、 BaGa_2O_4 をはじめ、多くの3元系、4元系酸化物の電子構造の計算を行った。含まれる元素の種類が多くなるにつれて、伝導帯の構成は複雑になり、しばしば直感的な予想と異なった結果を与えた。計算データの蓄積とともに、電子構造のより詳細な点についての検討が行われるとともに、類似結晶構造化合物間での電子構造の比較や、計算データを総合的に判断して、触媒探索の指針を与えることが可能になってきた。

酒多グループ 可視光応答機能を有する光触媒の開発と 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

硫酸チタンの熱分解で調製した銅、クロム酸化物含有酸化チタンの光触媒特性の検討、金属アミドを用いた可視光応答性光触媒の新規調製法の検討、および酸化物シート凝集体の表面状態の観測を行った。銅-酸化チタン光触媒は、可視光下で光触媒能が発現する。このとき触媒はよく結晶化した硫酸酸化チタン中に銅イオンを分散させることが重要であることが判明した。同様にクロム含有酸化チタンを調製しても、可視光下での光触媒活性が発現することを見出した。Sr がアンモニアに溶解してアミドを形成することを利用し、Sr アミドと Ta_2O_5 から $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -を調製し、その光触媒活性を硝酸銀水溶液からの酸素生成反応で検討した。この複合体は、可視光下で比較的高い活性を示すことを見出した。酸化物シート凝集体の表面状態は、 KTiNbO_5 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 再構築体で CD_3CN をプローブ分子として検討した。表面酸点の状態は、前処理に基づいた構造変化に強く依存した。

海老名グループ 修飾層状ナノシートを用いた再構築体の形成と光触媒能の検討

層状ペロブスカイトを単層剥離したナノシートは厚みがナノメートルで横のサイズがミクロン程度であり複合分子系構築体の構築材料として大いに期待できる物質である。ニオブ系ペロブスカイトナノシート [$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$] を含む水溶液にメタノールと塩化白金酸を加えアルゴン雰囲気下で光照射するとナノシート上にサブナノメートルから数ナノメートルの大きさの白金微粒子が高分散に担持されることを見出した。白金粒子の大きさは添加する塩化白金酸の量によって変えることができた。またこの白金微粒子担持ナノシートをアルカリ金属イオン等で再構築体を形成できた。この再構築体はナノシートが数層から10数層積層した層状積層体が幾つか集まった凝集体であることが確認された。この層状再構築体の光触媒能を検討したところ、剥離一再構築する前の層状ペロブスカイトに比べメタノール水溶液からの水素生成光分解反応では10倍以上の活性が認められた。

稲垣グループ 新規有機-無機ハイブリッドメソポーラス物質の合成

ナノサイズの均一な細孔内に有機基を配置した有機-無機ハイブリッドメソポーラス物質は、酵素の高度な触媒作用と耐熱性を兼ね備えた優れた触媒材料として期待されている。

我々は細孔表面に疎水層と親水層が交互に規則的に配列した特異な表面構造を有するメソポ

ーラス物質の合成を既に報告している。今回、この規則的な表面の親水層に強い酸触媒作用を示すプロピルスルホン酸(-CH₂CH₂CH₂-SO₃H)を導入することができた。この新規メソポーラス物質は、原料分子が吸着する表面に対し活性サイトが立体的に配置されており、より高い活性と選択性の発現が期待される。今後、このメソポーラス物質の触媒作用を調べるとともに、更に高度な機能を示す触媒材料の設計と合成を行う。

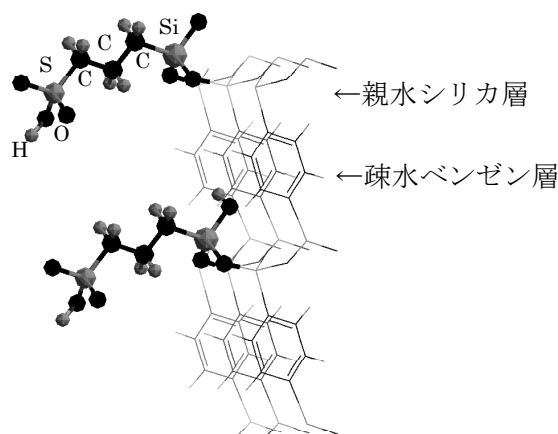


図 プロピルスルホン酸を導入したベンゼン-シリカハイブリッドメソポーラス物質の表面構造

大連グループ 可視光応答性(オキシ)ナイトライド系の触媒開発

まず、堂免研究室で合成している、Ta₃N₅ を合成しその活性を検討することとした。その後、TiN_xO_{2-x}、TiN および Ni_{2x}Ti_{1-x}O₂ などの新規光触媒材料を合成し、キャラクターゼーション、活性試験を行っている。これまでのところ、可視光で高活性を示す触媒は見つかっていないが、今後の展開が期待できる状況である。

3. 研究実施体制

(1) 堂免グループ

① 研究者

堂免 一成 東京工業大学・資源化学研究所 教授

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、光触媒反応の実施及び分光学的測定を担当

(2) 井上グループ

① 研究者

井上 泰宣 長岡技術科学大学・工学部 教授

② 研究項目

強誘電性新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(3) 小林グループ

① 研究者

小林 芳久 倉敷芸術科学大学・産業技術学部 教授

② 研究項目

理論計算を担当

(4) 工藤グループ

① 研究者

工藤 昭彦 東京理科大学・理学部 助教授

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(5) 酒多グループ

① 研究者

酒多 喜久 山口大学・工学部 助教授

② 研究項目

新規無機超分子材料の合成、及び光触媒反応の実施を担当

(6) 海老名グループ

① 研究者

海老名保男 物質・材料研究機構 研究員

② 研究項目

ソフトケミカル的手法による新規無機超分子材料の合成、及び反応系の構築を担当

(7) 田中グループ

① 研究者

田中グループ (株)ニコン・相模原製作所 技術開発部

② 研究項目

新規無機材料の合成により、各研究グループ支援を担当

(8) 稲垣グループ

① 研究者

稲垣 伸二 (株)豊田中央研究所 第2特別研究室 主任研究員

② 研究項目

新規メソポーラス材料の設計と合成情報収集及び研究計画を担当

(9) 大連グループ

① 研究者

キャン リー 中国科学院 大連科学物理研究所 教授

② 研究項目

オキシナイトライド光触媒の新合成法の開発を担当

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- R Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa (東工大) “A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase,rutile)and a IO₃⁻/I⁻shuttle redox mediator” Chem.Phys.Lett. (2001)
- A.T.Bell, K.Domen, D.Wayne Goodman, T.J.Marks, G.A.Somorjai (東工大) “Preparation of SiO₂-pillared layered titanate thin films” Chem.Rev. (2001)
- S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, Y. Ohminami, K. Asakura, M. Seman, J. Kondo, K. Domen

- (東工大) “Control of Reactivity in C-H Bond Breaking Reactions on Oxide Catalysts: Methanol Oxidation on Supported Molybdenum Oxide” (2001)
- T. Miura, H. Kobayashi, K. Domen (東工大) “Density Functional Study of Formate Decomposition on Pt(111) Surface” J. Phys. Chem. B (2001)
 - S. Yang, J.N. Kondo, and K. Domen (東工大) “Formation of stable alkenyl carbenium ions in high yield by absorption of 1-methylcyclopentene on zeolite Y at low temperature” Chem. Commun. (2001)
 - S. Yang, J. N. Kondo and K. Domen (東工大) “Infrared observation of the stable carbenium ions formed by adsorption of olefins on zeolite Y at low temperatures” Stud. Surf. Sci. Catal. (2001)
 - J. Jia, J. N. Kondo, K. Domen, and K. Tamaru (東工大) “Infrared Study of CO Adsorption and Oxidation over Au/Al₂O₃ Catalyst at 150K” J. Phys. Chem. B. (2001)
 - J. Jia, J.N.Kondo, K. Domen, and K.Tamaru (東工大) “IR study of CO adsorption and oxidation over Au/Al₂O₃ catalyst” J. Phys. Chem (2001)
 - J. N. Kondo, Y. Takahara, D. Lu, and K. Domen (東工大) “Mesoporous TiO₂. 2. Improvement of the Synthetic Method and Observation of Mesopore Formation” Chem. Mater. (2001)
 - 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 (2001)
 - Matsumoto T, Bennett R. A., Stone P, Yamada T, Domen K, Bowker M (東工大) “Scanning tunneling microscopy studies of oxygen adsorption on Cu(111)” Surf.Sci. (2001)
 - S.Yang, J.N.Kondo, and K.Domen (東工大) “Simultaneous Observation of Alkenyl Carbenium Ions and Alkoxy Species on HZSM-5 Zeolite by Adsorption of 1-Methylcyclopentene and 1-Methylcyclopentanol” J. Phys. Chem. B (2001)
 - B.Lee, D.Lu, J.N.Kondo and K.Domen (東工大) “Single crystal particles of a mesoporous mixed transition metal oxide with a wormhole structure” Chem.Commun. (2001)
 - M. Hara., K. Domen. (東工大) “Solar energy conversion by photocatalysts” Mater.Integr. (2001)
 - T. Matsumoto, R. A. Bennet, P. Stone, T. Yamada, K. Domen, and M. Bowker (東工大) “STM Observation of Oxygen Adsorption on Cu(111)” Stud. Surf. Sci. Catal. (2001)
 - M.Seman, J.N.Kondo, and K.Domen (東工大) “Variability in the structure of supported MoO₃ catalysts: Studies using Raman and X-ray absorption spectroscopy with ab initio calculations” J.phys.Chem.B. (2001)
 - H.Kato, and A. Kudo (東理大) “Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate

Photocatalysts $\text{A}(\text{Li,Na,and K})\text{O}_3$ ” J.phys.Chem.B (2001)

- H.Kato, and A. Kudo (東理大) “Energy structure and phtocatalytic activity for water splitting of $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ soild solution” J.phys.Chem.A. (2001)
- S.Tokunaga, H.Kato, and A. Kudo (東理大) “Selective Prepation of Monoclinic and Tetragonal BiVO_4 with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties ” Chem. Mater. (2001)
- H.Kato, and A. Kudo (東理大) “Photocatalytic reduction of nitrate ions over tantalite photocatalysts ” Phys.Chem.and Phys.Chem. (2001)

(2) 特許出願件数(H13 年度):7件