

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

工藤 昭彦

(東京理科大学理学部 教授)

「可視光水分解を目指したナノ構造体光触媒の創製」

1. 研究実施の概要

エネルギー・環境問題の観点から、クリーンで枯渇の問題がない水素エネルギーが注目されている。しかし、いかに水素を製造するかが大きな課題となっている。その1つの方法として、光触媒を用いた水の分解による水素製造が研究されてきた。この反応は、エネルギー・環境問題を解決する究極の化学反応であるといえる。また、人工光合成という観点から、学問的にも重要な反応である。この研究領域においては、太陽光に豊富に含まれる可視光を利用して働く光触媒系の開発が重要な課題となっている。前年度は、ZnS-AgInS₂-CuInS₂固溶体光触媒が700nmまでの可視光を利用できる水素生成のための高活性光触媒であることを報告してきた。そこで本年度は、この光触媒を高活性化すると同時に、より長波長、すなわち、可視光を全吸収して水素生成を行うことができる黒色光触媒の開発を目的とした。また、水素や酸素生成のための新たな可視光応答性酸化物光触媒の開発も行った。

2. 研究実施内容

(ナノ構造体光触媒開発グループ：東京理科大学 工藤昭彦)

(1) 可視光照射下で水素生成に高活性を示す黒色光触媒の開発

昨年度開発したZnS-AgInS₂-CuInS₂固溶体光触媒の合成条件や反応条件を最適化することにより、ソーラーシミュレーター (AM-1.5) を光源に用いても、硫黄系還元剤を含む水溶液から水素の泡が激しく発生 (8L/h・m²) することがわかった (図1)。一方、Ruを助触媒として担持したCuInS₂が、300W Xe lampとcut-off filter L42 (波長>420nm) を用いた光照射下において、硫化ナトリウムと亜硫酸カリウムを含む混合水溶液からの水素生成反応に、189μmol/hと高い活性を示す黒色硫化物光触媒であることを見いだした。次に固溶体形成による高活性化を試みたところ、Ruを担持したCuGa_{0.3}In_{0.7}S₂ (バンドギャップ：1.65eV) が、781μmol/hの活性を示した。さらに、Ruを担持したCu_{0.5}Ag_{0.5}InS₂ (バンドギャップ：1.52eV) は、874μmol/hと黒色光触媒の中でもっとも高い活性を示した。この光触媒は800nmまでの波長の光を利用できることがわかった (図

2)。このように、可視光を全領域から吸収できる水素生成のための黒色光触媒を開発した。これらの光触媒は、廃硫黄化合物を有効に利用した水素製造に利用できる可能性がある。

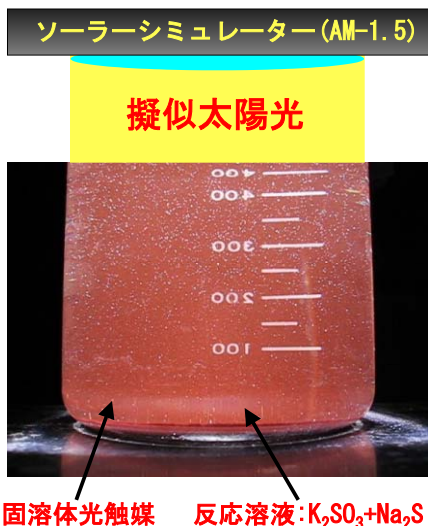


図1 Ru/(CuAg)_{0.25}In_{0.5}Zn_{1.0}S₂を用いた擬似太陽光照射下での水素生成反応

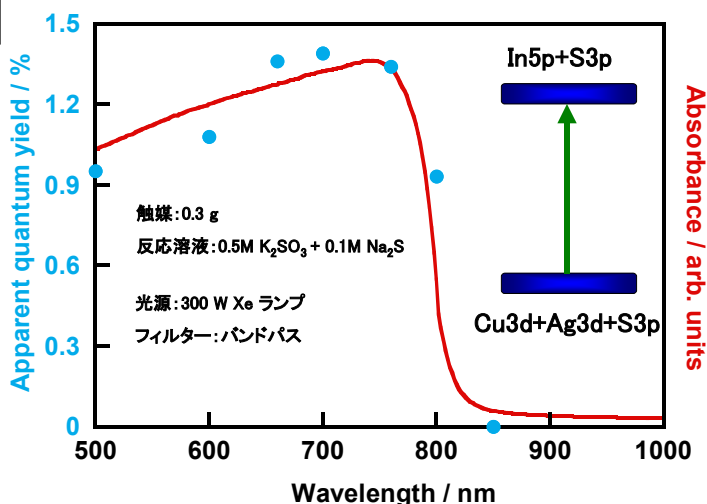


図2 Ru(1wt%)/Cu_{0.5}Ag_{0.5}InS₂固溶体の水素生成活性に対するアクションスペクトル

(2) 新規可視光応答性酸化物光触媒の開発

IrをドーピングしたSrTiO₃が、可視光照射下においてメタノール水溶液からの水素生成反応に活性を示すことを見いだした。そして、低温・短時間での合成が可能なソフトプロセス合成による高活性化について検討したところ、固相法により合成した触媒よりも高い活性が得られた。この光触媒は、酸化物光触媒の中ではもっとも長波長(700nm)までの可視光に反応するという特徴を持つ。一方、2.8eVのバンドギャップを持つAg_{0.5}Pr_{0.5}TiO₃が可視光照射下で酸素生成活性を示すことを見いだした。

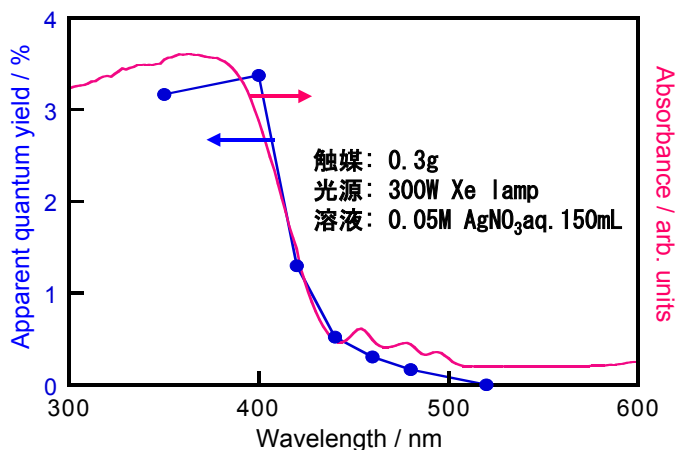


図3 Ag_{0.5}Pr_{0.5}TiO₃光触媒の酸素生成活性に対するアクションスペクトル

この光触媒の400nmにおける量子収率は、3.3%となった(図3)。これらの光触媒の開発は、新たな可視光応答性光触媒の開発の設計指針を与えると同時に、Zスキームへの展開が期待できる。

(光触媒設計理論グループ：長岡技術科学大学 井上泰宣)

昨年度は、 $d^{10}s^2-d^0$ 電子状態の $PbWO_4$ が助触媒として RuO_2 担持により水の分解反応に対して水素と酸素を生成する高活性で安定な光触媒となることを見出した。この光触媒系の活性発現に対して、バンド計算に基づき $Pb\ 6s$ と $W\ 5d$ の混成軌道により構成される伝導帯の特徴、および、 WO_4 四面体の構造効果に基づき説明した。本年度は、さらに、 $d^{10}s^2-d^0$ 電子状態の二つの金属イオンを組み合わせ持つ $PbSb_2O_6$ の光触媒作用について調べた。 RuO_2 を担持した $PbSb_2O_6$ は、水分解反応に対し、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンを含む $NaSbO_3$ や $CaSb_2O_6$ のSb酸化物に比べ、数倍の高い活性を持つことを見出し、 $d^{10}s^2$ 電子状態の金属イオンとの組み合わせが高活性な光触媒の開発に有用であることを示した。

(分光ダイナミックスグループ：(財) 神奈川科学技術アカデミー 大西洋)

(財) 神奈川科学技術アカデミー大西極限表面反応プロジェクトの研究期間満了にともない、大西研究室は神戸大学理学部化学科へ移転した。JST本部ならびにCREST研究事務所の手厚い配慮により実験設備の移転は順調にすすみ、 $K_3Ta_3B_2O_{12}$ 光触媒の分光ダイナミクス計測を7月から再開することができた。工藤研究室が開発した $K_3Ta_3B_2O_{12}$ は助触媒を添加することなく高効率で水を紫外光分解する触媒である。昨年度計測した $NaTaO_3$ 触媒では、赤外吸光度から求めた光励起電子の絶対量は水素生成活性とよい相関を示した。 $K_3Ta_3B_2O_{12}$ においては、電子絶対量ではなく、触媒表面で水由来の吸着種に電子を受け渡す効率が反応活性と対応することが、赤外分光の結果明らかとなった。これは、種触媒表面に還元反応に活性なサイトがあることを意味しており、 $K_3Ta_3B_2O_{12}$ 触媒の特異性を裏付けるものである。

(ソフト溶液合成プロセスグループ：東京工業大学 垣花真人)

ストロンチウム (Sr) とタンタル (Ta) を構成金属とする様々な組成のタンタル酸ストロンチウム $Sr_xTa_yO_z$ をソフト溶液プロセスの一種である錯体重合法により単相で合成すると共に、X線回折データを用いたリートベルト解析により結晶構造を明らかにした。酸化ニッケルを担持した $NiO/Sr_xTa_yO_z$ の水分解光触媒機能をテストし、結晶構造と活性との関係を議論した。また工藤研究チームより提供された $ZnS-AgInS_2-CuInS_2$ 固溶体可視光応答水分解光触媒の詳細な結晶構造を明らかにするため放射光施設PF (フォトンファクトリー) 並びにSpring-8にてデータをコレクションした。

(バンド設計理論グループ：東京工業大学 原亨和)

(オキシ) ナイトライド光触媒薄膜を作用電極とした光電池を作製し、水の可視光全分解を試みた。 Ta_3N_5 作用極、Pt対極で構成された光電池をno biasで可視光照射したところ安定した光電流が長時間にわたって観測された。この結果は可視光を照射した上記の光電池において、 Ta_3N_5 薄膜は Ta_3N_5 のバンド間遷移によって生じたホールによって水を酸素に酸化し、励起電子は対極の白金線で水を水素に還元していることを示している。この光電池の光電流は照射後に急速に低下し、 Ta_3N_5 表面の酸化がこの性能低下の原因であるこ

とが確認された。しかし、水の酸化助触媒である酸化ルテニウム微粒子を Ta_3N_5 電極に析出させると、この酸化を抑制できることが明らかになった。また、Ti系(オキシ)ナイトライド $LaTiO_2N$ を作用極としたで光電池でも、上記と同様に可視光照射下no biasで光電流を観測できた。

(ナノ構造体合成グループ：熊本大学 町田正人)

新規光触媒材料としてランタノイドオキシ硫化物を検討した。La-O-S系の2相が光反応性を示した。2および3層ペロブスカイト型ニオブ酸塩およびタンタル酸塩についてバンド構造を計算し、水全分解に対する光触媒活性との相関を検討した。3層構造において層空間の水和による活性向上が、層空間に面した酸素サイトのホール分布確率と対応することを見出した。新規に合成に成功した4層ペロブスカイト型タンタル酸塩について、構造変換と光触媒活性との相関を調べた結果、無水物が最も優れた性能を示すことを見出した。結晶の配向性を制御することによって活性が著しく変化する現象から、活性点の結晶面依存性があることを見出した。

(応用展開グループ：熊本大学 松本泰道)

既に量子効率が高いことで知られている光触媒微粒子を他の研究室で作製してもらい、その微粒子を電気泳動法で電極に固定化した。それに、光照射しながら酸素、水素、チソ中で光電流を測定し、その割合から酸素光還元と水素光酸化の逆反応の程度を評価した。光電流の高い物質は、高い量子効率を示した。このことは、触媒のバルク内で電子とホールの再結合が少ないことを意味している。また、酸化ニッケルを担持した触媒では酸素還元光電流が増加せず、酸化ニッケルが酸素光還元の逆反応を抑制していることが明らかとなった。

3. 研究実施体制

ナノ構造体光触媒開発グループ

- ① 研究分担グループ長：工藤昭彦（東京理科大学 理学部，教授）
- ② 研究項目：「ナノ表面構造の構築による超高活性な可視光応答性光触媒の開発」

光触媒設計理論グループ

- ① 研究分担グループ長：井上泰宣（長岡技術科学大学 工学部，教授）
- ② 研究項目：「水の分解反応に対する $d^{10}S^2-d^{10}$ および $d^{10}-d^{10}$ 電子状態のナノ複合酸化物の光触媒活性」

分光ダイナミクスグループ

- ① 研究分担グループ長：大西洋（神戸大学 理学部，教授）
- ② 研究項目：「ナノ構造体光触媒中の光励起キャリアの広時間領域ダイナミクス精密解

析」

ソフト溶液合成プロセスグループ

- ① 研究分担グループ長：垣花真人（東北大学 多元物質科学研究所，教授）
- ② 研究項目：「ソフトプロセスによる水分解光触媒の高活性化と結晶構造解析」

バンド設計理論グループ

- ① 研究分担グループ長：原亨和（東京工業大学 資源化学研究所，助教授）
- ② 研究項目：「可視光応答光触媒の開発とそのバンド構造の解析」

ナノ構造体合成グループ

- ① 研究分担グループ長：町田正人（熊本大学 工学部，教授）
- ② 研究項目：「ナノ構造体光触媒の可視光応答光応答性」

応用展開グループ

- ① 研究分担グループ長：松本泰道（熊本大学大学院 自然科学研究科，教授）
- ② 研究項目：「層状薄膜電極作製と光触媒・光電気化学測定」

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo,
"Photocatalytic Activities of Noble Metal Ion-doped SrTiO₃ Under Visible Light Irradiation,"
J. Phys. Chem. B., **108**, [26], 8992-8995 (2004).
- S. Kohtani, N. Yamamoto, K. Kitajima, A. Kudo, H. Kato, K. Tokumura, K. Hayakawa, and R. Nakagaki,
" Photodegradation of 4-n-nonylphenol and natural estrogens using heterogeneous visible-light-driven AgNbO₃ or BiVO₄ photocatalyst,"
Photo/Electrochem. Photobiol. Environ. Energy and Fuel, **2004**, 173-184.
- I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo,
" Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over a Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Its Surface Nanostructure,"
J. Am. Chem. Soc., **126**, 13406-13413 (2004).
- H. Kato, N. Matsudo, and A. Kudo,
" Photophysical and Photocatalytic Properties of Molybdates and Tungstates with a Sheelite Structure,"

- Chem. Lett.*, **33** [9], 1216-1217 (2004),
- H. Kato, M. Hori, Y. Konda, Y. Shimodaira, and A. Kudo,
"Construction of Z-Scheme-Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H₂ and O₂ under Visible Light Irradiation,"
Chem. Lett., **33** [10], 1348-1349 (2004).
- A. Iwase, H. Kato, H. Okutomi, and A. Kudo,
"Formation of Surface Nano-Step Structures and Improvement of Photocatalytic Activities of NaTaO₃ by Doping of Alkaline Earth Metal Ions,"
Chem Lett., **33** [10], 1260-1261 (2004).
- Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, A. Kudo, and H. Kato,
"Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts,"
J. Solid State Chem., 177 [2004], 4205-4212.
- Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo,
"Water Splitting into H₂ and O₂ over C_{s2}Nb₄O₁₁ Photocatalyst,"
Chem. Lett., **34** [1], 54-55 (2005).
- A. Kudo, H. Kato, and I. Tsuji,
"Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting,"
Chem. Lett., **33** (12), 1534-1539, (2004).
- K. Takeshita, Y. Sasaki, M. Kobashi, Y. Tanaka, S. Maeda, A. Yamakata, T.-a. Ishibashi and H. Onishi,
"Effect of Annealing Temperature on Back Electron Transfer and Distribution of Deep Trap Sites in Dye-sensitized TiO₂, Studied by Time-resolved Infrared Spectroscopy,"
J. Phys. Chem. B., **108**, 2963-2969, (2004).
- H. Uetsuka, H. Onishi, M. A. Henderson and J. M. White,
"Photoinduced Redox Reaction Coupled with Limited Electron Mobility at Metal Oxide Surface,"
J. Phys. Chem. B., (Letter) **108**, 10621-10624, (2004).
- S. Kohtani, J. Hiro, N. Yamamoto, A. Kudo, K. Tokumura, and R. Nakagaki,
"Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-*n*-alkylphenols under visible light irradiation,"
Catal. Commun., **6** [3], 185-189 (2005).
- J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue,
"Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-Dispersed Zn₂GeO₄

with d^{10} configuration,”

J. Phys. Chem. B, **108** [14], 4369–4375 (2004).

- N. Saito, H. Kadowaki, H. Kobayashi, K. Ikarashi, H. Nishiyama and Y. Inoue,
” A new photocatalyst of RuO_2 -loaded PbWO_4 for overall splitting of
water,”

Chem. Lett., **33** [11], 1452–1453 (2004).

- K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi,
and H. Kuroda,

” Carrier Dynamics in TiO_2 and Pt/TiO_2 Powders Observed by Femtosecond
Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy at a Spectral Region of 0.9–1.5 μm
with the Direct Absorption Method,”

J. Phys. Chem. B, **108**, 20233–20239, (2004).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：7件）