

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名： 太陽光による高効率水分解光触媒系の実現

2. 研究代表者： 堂免 一成（東京大学 大学院工学系研究科 教授）

3. 研究概要：

固体光触媒を用いた水の分解に関する研究（水素・酸素の製造）は盛んに行われており、現在では日本のグループが世界をリードしている。ただし従来のような紫外光にのみ反応するものは違い、エネルギー的に有利な可視光照射下での水の分解については、研究チームが「単一の光触媒」としてオキシナイトライド型及びオキシサルファイド型触媒を見出したのが最初である。

本研究では、その触媒をベースにして次の①～③を目標に研究を行った。

- ①600nm までの可視光を用いる。
- ②量子収率を 30%にする。
- ③1年程度安定に水を分解出来る光触媒系を開発する。

このような反応系が実現すると、わが国の標準的な日照条件下 1km^2 当たり1時間に約 $15,000\text{m}^3$ （標準状態）の水素が発生することとなり、この値は現在工業的にメタンから水素を生成する標準的なリフォーマーの能力に匹敵する。現在までのSORST研究において、CREST時の量子収率（～0.1%）と比べ、3%台まで向上し、実用に向けて前進した。

研究チームは研究代表者が東工大資源研から東大へ異動したこともあり、共同研究者として従前の長岡技科大の井上グループ、京都工繊大（所属変更）の小林グループ、新潟大の戸田グループ、それに中国の CanLee グループに東工大資源研の原グループが加わり、お互いの専門性を生かしつつ協同で開発を行った。

以下大きな進展のあった成果を中心にまとめる。

(1) $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒による水の分解を促進する新規助触媒の開発

CREST研究時の後半、GaNとZnOからなる固溶体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ が、助触媒を担持することで、可視光照射下で水を水素と酸素に分解出来る光触媒であることを見出していたが、その性能は十分ではなかった（量子収率0.1%以下）。しかしながら、これに助触媒として RuO_2 を担持すると、その量子収率は約0.2%に向上したので、さらなる高活性化を試みた。

その結果、Crを含む複合酸化物が有効な助触媒となることを明らかにした。中でもRhとCrの複合酸化物からなるナノ粒子を $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒に担持した場合、可視光照射下で長時間安定に水を分解することに成功した。この時の量子収率は可視光照射下において約3%に達した。これはこれまでに報告されている固体光触媒系の中で最も高い値であり、大気圧下での水の可視光完全分解を試みると、1時間あたり約10～15mLの水素及び酸素混合気体が生成した（従来はせいぜい $100\mu\text{l}$ ）。このRh-Cr複合酸化物助触媒は、Crが3価の複合酸化物となって高分散担持

された際に高活性が得られる。またこの助触媒は従来知られている金属酸化物光触媒や Ge_3N_4 などの非酸化物系光触媒に対しても有効である。

(2) $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})_x(\text{O}_x\text{N}_2)$ 光触媒を用いた水の可視光全分解及び構造解析

ウルツ鉱型構造を有する ZnO 、 ZnGeN_2 の固溶体材料の $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})_x(\text{O}_x\text{N}_2)$ 光触媒が新たに可視光応答性を示し、 RuO_2 微粒子を担持することにより水の光分解反応に活性を示すことを見出した。最適調製条件の探索および助触媒の検討を行った結果、最も高い活性を示す $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})_x(\text{O}_x\text{N}_2)$ 光触媒が単相で得られる条件が分かった。光触媒の紫外可視拡散反射スペクトルを測定したところ、吸収端は約 460nm であり、吸収端から計算したバンドギャップは約 2.7eV であると思われた。次に触媒系であるが、これも $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ を担持した場合において効率の高い水の完全分解反応に成功した。

(3) (オキシ)ナイトライド、オキシサルファイド薄膜による水の可視光全分解(原グループ)

(オキシ)ナイトライド、オキシサルファ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。オキシナイトライド LaTiO_2N あるいはオキシサルファイド $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ を作用極、Pt を対極として構成された光電池に可視光照射を行ったところ、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、(オキシ)ナイトライド、オキシサルファイド薄膜はそ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。また、これらの薄膜において酸化ルテニウム微粒子を表面に析出させると、光電流は数倍向上することが明らかになった。

(4) d^{10} および $d^{10}-d^{10}$ 電子状態をもつ複合酸化物および窒化物による新規光触媒探索(井上グループ)

水の分解反応において新規な光触媒を開発するため、電子状態の混成化が重要であるとの観点から、従来提案してきた d^{10} 電子状態の典型金属酸化物を拡張し、 $d^{10}-d^{10}$ 、 $d^{10}s^2-d^0$ 、および $d^{10}s^2-d^{10}$ 電子状態の複合金属酸化物に着目した。その結果、 RuO_2 担持 $d^{10}-d^{10}$ 電子状態の複合酸化物 LiInGeO_4 光触媒による水の分解反応において、反応初期より水素と酸素が生成出来る光触媒作用を持ち、かつ単独型酸化物 LiInO_2 および Li_2GeO_3 に比べ著しく高い活性を持つことを見出した。また、複合化により光吸収が長波長側にシフトすることを示した。また、 $d^{10}s^2-d^0$ 電子状態の複合酸化物では、 RuO_2 担持 PdWO_4 が反応初期から水素および酸素の生成を与え、繰り返しの反応においても安定した活性を持つことを見出した。バンド計算に基づき Pb^{2+} 金属イオンの $\text{Pb}6s$ 軌道が価電子帯のバンド分散を増大させ、正孔の移動度を高める効果を持つため、光触媒作用の活性化が起こり顕著な活性を示すことを明らかにした。これらの結果は、複合金属酸化物が、単独型金属酸化物に比べて、水の分解反応においてより有用な光触媒材料となることを示している。

(5) ペロブスカイト系結晶の電子構造(小林グループ)

本研究は計算科学の手法を用いて、触媒開発の指針を得ることを目標に検討している。実験サイドとの密なる交流により今回見出された高活性触媒、オキシナイトライドなどの2種類以上のアニオンを含んだ半導体光触媒材料のバンド構造を計算・評価したところ、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 固溶体光触媒材料のバンド構造において、固溶比率によってバンドギャップやバンド分散の程度が異なり、可視光

吸収量が変化することが理論的計算により裏付けられた。また、助触媒担持における担体結晶面の選択性について、状態密度と電子密度等値面図の比較から、担体の面依存性を説明出来ることが示唆された。これらは材料設計の上で、重要な情報である。

(6) ソフトケミストリーを利用した触媒開発(戸田グループ)

イオン交換、インターカレーション、エクスポリエーションのように比較的穏やかな条件下で行われる反応(ソフトケミストリー)を用い、準安定な新しい組成およびナノスケールで制御された構造を持つ新規な光触媒材料の探索を行っている。今まで得られた成果として、 d^0 系の物質であるタンタル骨格を持つ材料として光活性な系、 $H_2La_{2/3}Ta_2O_7$ 、 $Ba_5Ta_4O_{15}$ および $RbNaNdTaO_5$ の三種類を見出した。特に $RbNaNdTaO_5$ に関しては、水和後における水分解における紫外線照射での水素発生量が $911 \mu\text{mol/h}$ となり、助触媒なしの光触媒単独の水分解活性としては非常に高い値を示した。また、 H_2 と O_2 を化学量論で定常的に生成する高活性の理由が層間水和によるナノシート化であることを明らかにした。

(7) その他特記事項

この期間内に共同研究者らから次の大きな成果が生まれた。

(A)「東工大資源研原助教授らによる硫酸に匹敵する固体カーボン系強酸の開発」で、熱的に安定でかつ安価に合成出来るほか、従来のプロセスにおける廃酸の処理がなくなるという特徴を持っている。

(B)「新潟大戸田助教授らによる酸化チタンの新しい精製法の開発」で、従来の強酸等劇物を用いる精製法ではなく、温和な条件で高純度チタンを製造することを可能にした。急増する高純度酸化チタンの需要に役に立つ手法である。

4. 中間評価結果

4-1 研究の進捗状況と今後の見込み

CRESTの終わり頃から開始した $GaN:ZnO$ 系については、効果的な助触媒(Rh/Cr_2O_3)の開発などかなりの進展が見られており、青色光で量子収率 3%を達成しているのは顕著な結果である。触媒調製技術等を駆使することにより、「波長 600nm までの可視光を利用すること」を掲げる目標①は実現が近いと期待出来る。しかし、目標②で掲げる、「上記波長における量子収率が 30%以上」は現状の触媒システムでは困難なように思われる。同時に生成する水素・酸素の分離法の開発、表面特性制御など光の利用効率を向上させるブレイクスルーがもう一段望まれる。

4-2 研究成果の現状と今後の見込み

$(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ 光触媒は2005年に報告されてから、現在まで活性向上が図られており、単一触媒系での量子収率 3%は世界最高である。今後も助触媒の検討、界面の制御技術等で高活性化は可能であると考えられる。また、 d^{10} 型電子配置をもつ Ga や Ge 以外の非酸化物材料の検討がまだ進んでいないが、この点では共同研究者と協同した展開が期待される。一方、光触媒の安定性に関する課題が未だ検討されていない。中性の水を完全分解出来る安定で活性の高い触媒を探索する必要がある。また、粉末状光触媒では、水素と酸素が混合気体として発生し、そのまま

では利用出来ない。利用するには水素と酸素を分離する必要がある。

このような観点から、触媒のみではなく、分離プロセス等を加味したシステム研究を行うタイミングにきたといえる。

研究チームの東工大・原助教授らが行っている固体カーボン系強酸触媒の研究は、現行の化学プロセスの改善などに大いに期待出来るものである。それらを含めて堂免教授のリーダーシップに期待する。

4-3 総合的評価

d¹⁰ 型光触媒、特に GaN-ZnO 固溶体をベースにした単一の光触媒を用いて可視光 (500nm 以下) で水を分解し、量子収率 3% で、水素と酸素を生成することに成功している。現状でも世界最高であるが、今後 600nm まで波長領域を広げ、量子収率を 10% にする目標を掲げて研究を推進しようとしており、この面では大いに期待出来る。ただし、テーマが近似する研究に関し、予算の重複を避けるため、本年度発足の文科省大型プログラム(ナノテクノロジー・材料分野を中心とした新たな先端的融合研究領域の産学官連携型・ナノ環境機能触媒の開発領域)に採択された場合はその時点でSORSTの役割は終了する。