

研究課題別 事後評価結果

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. 研究内容及び成果

本研究は、研究代表者らのチームが「単一の光触媒」として見出したオキシナイトライド型およびオキシサルファイド型触媒をベースに実用化を目指し、①600nm までの可視光を用いて、②量子収率 30%、③1年程度安定に水を分解出来る光触媒系を開発することを目標とした。

なお、このプロジェクトは文部科学省「ナノテクノロジー・材料を中心とする先端融合研究開発領域」のプログラムに採択され、SORST による研究は3年で終了した。

主な成果は以下の通り

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(堂免グループ)

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、GaN と ZnO からなる固溶体 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ について、高活性化を試みた結果、Cr を含む複合酸化物が有効な助触媒であることを発見した。また、Rh と Cr の複合酸化物からなるナノ粒子を $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 光触媒に担持することにより、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。このときの量子収率は可視光照射下において約3%を達成し、大気圧下で水を可視光完全分解することによる生成量が、従来1時間あたり100 μl 程度であった水素および酸素混合気体を約10~15ml生成することが出来た。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 等の非酸化物系光触媒に対しても有効であり、その発現メカニズムについて現在検討を続けている。

2) 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および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 対極で構成された光電池を可視光照射したところ、安定した光電流が長時間に亘って観測された。またこれらの薄膜に酸化ルテニウム微粒子を表面に析出させると、光電流の持続性は数倍向上することが明らかになった。

3) 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)

水の分解反応に対し新規な光触媒を開発する際、電子状態の混成化が重要であるとの観点から、 d^{10} 電子状態の典型金属酸化物を拡張し、 $d^{10}-d^{10}$ (例 LiInGeO_4)、 $d^{10}s^2-d^0$ (例 PbSb_2O_6) および $d^{10}s^2-d^{10}$ (例 PbWO_4) 電子状態の複合金属酸化物に着目した。その結果、それらの複合金属酸化物は RuO_2 担持 $d^{10}-d^{10}$ 電子状態の複合酸化物 LiInGeO_4 による水の

分解反応において、反応初期より水素と酸素を生成出来る光触媒作用を持つこと、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有すること、複合化により光吸収が長波長側にシフトすることを見出した。バンド構造の計算により、複合金属酸化物が単独型金属酸化物に比べて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、水の分解反応に対してより有用な光触媒材料となることがわかった。

4) ペロブスカイト系結晶の電子構造(小林グループ)

計算科学の手法を用いて、今回見出された高活性触媒、オキシナイトライド等の 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・評価した結果、 GaN: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、可視光吸収量が増え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。

5) 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、エクスフォ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た。その結果、 d^{10} 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、 $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 RbNaNdTaO_5 の三種類を見出した。特に RbNaNdTaO_5 を用いた紫外線照射での水素発生量は、 $911 \mu\text{mol/h}$ 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。加えて、この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。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文: 73 件

その他著作・レビュー: 13 件

口頭発表: 148 件

特許出願: (国内) 9 件・(外国) 0 件

オキシナイトライド型($\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x$)(N_{1-x}O_x)光触媒は、本研究において 10 倍以上の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、助触媒の検討や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 および Ge 以外の非酸化物材料の検討や活性の本質へ迫る研究が共同研究者と良いチームワークを保ちながらなされており、複合触媒化に関する調製法や計算化学を用いた固溶体のバンド分散等、新しい方法論を生み出した。

当初目標とした実用化へのアプローチは、研究期間中に文部科学省「ナノテクノロジー・材料を中心とする先端的融合研究開発領域」に採択された関係で進展していないが、今後混合気体として同時に生成する水素・酸素の分離法の開発や表面特性制御等による光の利用効率のさらなる向上等、触媒の反応場について化学工学的知見を加味したブレークスルーが出ることを期待する。なお、本テーマと直接の関連はないが、研究期間中に現東工大応セラ研・原教授らが発見した固体カーボン系強酸触媒は、現行の化学プロセスの改善等に大いに貢献出来るものとして特筆に値する。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

人類は現在地球規模での環境問題、エネルギー問題に直面しているが、その有望な解決策として水素をエネルギーキャリアとして用いる方法が提案されている。現在用いられている水素はほとんど化石資源(石油や天然ガス)の改良によって得られるものであるが、これは水素生成時に二酸化炭素を発生するのみでなく、資源として有限であることも問題である。もし太陽光と水から直接水素を大規模に生産出来れば、人類は真にクリーンで再生可能なエネルギー源を手にすることが出来る。本研究はこの観点で研究を行ったものであり、高効率の光触媒系を実現することを目指した。従来型の光触媒(主として TiO_2)では紫外光しか利用出来ず、可視光まで利用する方法のうち単一固体触媒系においては研究代表者らのデータが世界最高であり、その触媒調製法を含め基礎的方法を開拓したことは大きな成果と言える。

4-3. その他特記事項(受賞歴等)

井上泰宣	新潟日報文化賞	平成 15 年 10 月
堂免一成	触媒学会賞	平成 19 年 3 月