

「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

半導体光触媒を用いて水を水素と酸素に分解することにより光のエネルギーを直接水素という化学エネルギーに変換することが可能である。この光触媒を用いた水の分解反応の最終的な目標は太陽光により駆動する触媒系の構築である。この最終目標に近付くために達成すべき課題は、可視光照射下で水を水素と酸素に分解できる光触媒系の開発である。現在水を定常的に水素と酸素に分解できる光触媒はいずれも紫外光照射を必要とする。それに対して可視光照射下で水を完全分解できる光触媒が未だ開発されていないのは、水を酸化及び還元するために適切なバンドレベルを有し水の酸化還元に対して安定な物質が存在しないからである。よって可視光を吸収し水分解に適切なバンド構造を有する酸化物光触媒の開発が課題となる。バンドレベルの制御には種々の元素の組み合わせによる新規複合酸化物の合成という手段が考えられる。

現在、主に取り組んでいるのは層状ペロブスカイト型複合酸化物をベースとした可視光応答性材料の開発である。層状ペロブスカイトは層間のアルカリ金属イオンと層状構造を形成する二次元のアニオンシートから構成されるがこのシートの部分はペロブスカイト構造を有している。これらの層空間には水分子のインターカレートが可能であり、大きな反応表面積を得ることができ、高活性化の一つの要因となる。ペロブスカイト構造には多様な元素の組み合わせが可能であり多機能化が期待できる物質群であり、層状ペロブスカイトにも同様のことが期待できる。これまでの結果から鉛を含むニオブ系層状ペロブスカイトが可視光照射により電子供与剤存在下で効率良く水素を生成できることが分かっている。またチタン系の層状ペロブスカイトにクロムをドーブした触媒系でも可視光領域での光触媒活性が発現する事が明らかとなった。そしてこれらを用いた水の完全分解反応について検討していく予定である。

その他の方向性としてはこれらの層状化合物と色素の複合化による光触媒材料の開発である。色素は可視光領域に広く吸収帯を有し水分解のためのエネルギー移動媒体と成り得る物も多く知られている。ただしこれらは単身では水素及び酸素の生

成能力を持たないので、水素及び酸素形成能力のある固体触媒とのソフトケミカル的手法を用いた複合化により水分解のための無機複合超分子材料の構築が考えられる。現在層状光触媒と色素を複合化するソフトケミカル的手法は確立されており、今後上記材料の光触媒能を検討する。

2. 研究実施内容

水を水素と酸素に完全分解できる光触媒材料として $K_2La_2Ti_3O_{10}$ や $KSr_2Nb_3O_{10}$ などの層状ペロブスカイト型複合酸化物が知られているが、これらのバンドギャップはともに3 eV以上であり紫外光しか利用できない。これらに可視光応答性を持たせるために新規の層状ペロブスカイトの合成を行う。チタンやニオブをベースとした半導体は一般的に伝導帯がプロトンの還元電位より少し負に位置するのに対して価電子帯は+3 V付近で、水の酸化電位よりはるかに深い電位に位置する。これらの価電子帯は O_{2p} 軌道から形成され酸化物では一般的に価電子帯の位置が深くなる。一方伝導帯の位置は水素生成のためにはそれほど十分な電位にはない。よって価電子帯の上端を負の方向にシフトさせることによりバンドギャップのより小さな半導体を形成させることが必要となる。これらの層状ペロブスカイトに遷移金属をドーピングすることにより新たなバンド準位を構成させる方法が考えられる。層状ペロブスカイトは光を吸収するシート内に2種類のカチオンサイトを有し、多種の遷移金属の組み込みが比較的容易である。これまで検討してきた中で図1に示すような $K_2La_2Ti_3O_{10}$ や $RbSr_2Nb_3O_{10}$ のような層状ペロブスカイトにCrやPbをドーピングした系において可視光応答性が得られている。

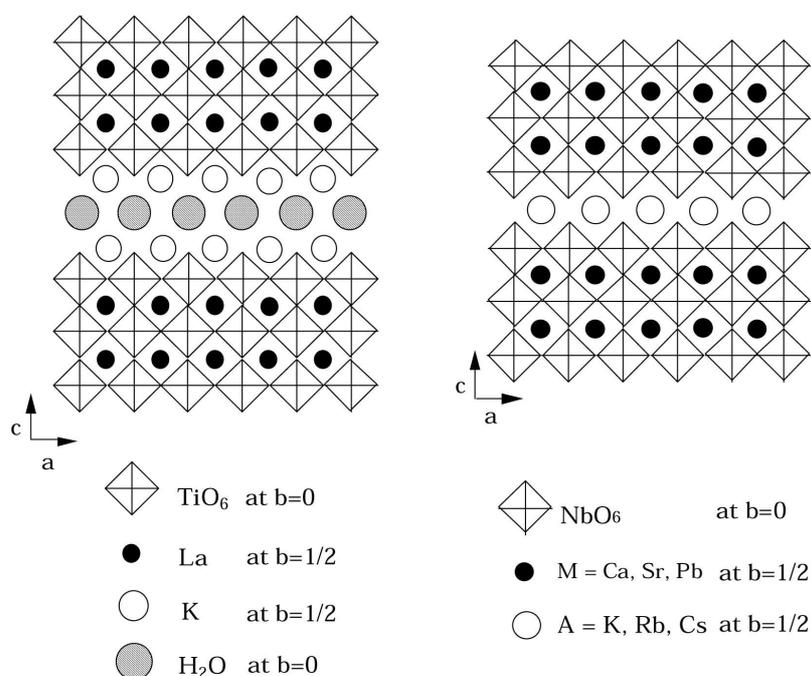


図1 層状ペロブスカイトの構造

RbSr₂Nb₃O₁₀のSrサイトの一部をPbで置換することにより可視光照射下で高活性を示す触媒が得られることが分かった。類似化合物であるRbPb₂Nb₃O₁₀自身も可視光応答性を示すことが以前から知られている。理論計算の結果から図2に示すようにO_{2p}軌道の電子とPb_{6p}軌道の電子のハイブリッドにより価電子帯の上端が負の電位にシフトし吸収端が可視領域まで伸びることが示された。RbSr₂Nb₃O₁₀とRbPb₂Nb₃O₁₀との中間的な組成の化合物RbSr_{2(1-x)}Pb_{2x}Nb₃O₁₀も同様に合成が可能でありx=0.3の時に最高活性が得られることが分かった。またこれらに微量のLaを導入することで粒子径の小さな触媒粒子が得られる。おそらく粒子径の縮小に起因すると思われるがLaの添加により光触媒活性の3～4倍程度の向上が見られた。現在この触媒系では犠牲剤存在下でしか活性を示さないがメタノール水溶液からの可視光照射下での水素生成活性に関しては現在知られている触媒の中で最も高い値が得られている。この層状ペロブスカイトは層間が水和しないタイプの物質であるが、層間のRb⁺イオンをNa⁺イオンに交換することにより水和が可能となる。鉛を含まないKSr₂Nb₃O₁₀の系においては層間カチオンをNa⁺イオンに置き換えることにより層間水和するようになり水の完全分解反応が進行するようになる。このような水和する層状ペロブスカイトを用いた可視光照射下での水の完全分解反応を検討していく予定である。

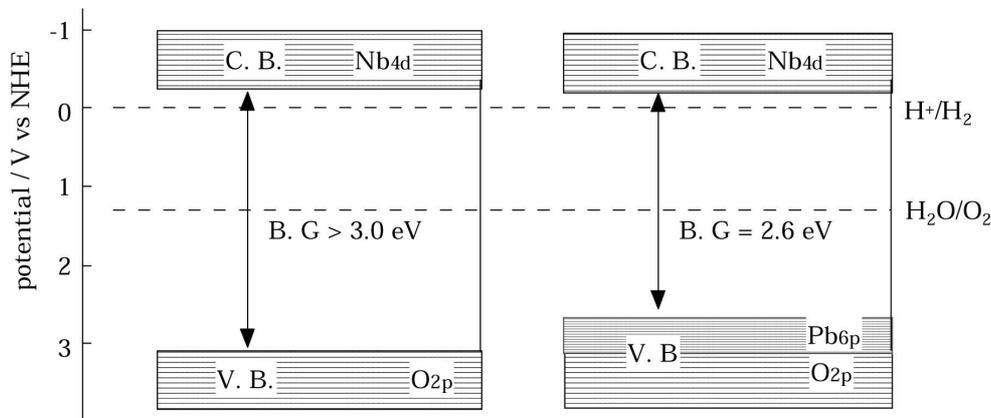


図2 鉛-ニオブ系層状ペロブスカイトのバンド構造

またK₂La₂Ti₃O₁₀のTiのサイトにCrを微量ドーピングすることにより可視光応答性が発現する。K₂La₂Ti₃O₁₀は約350 nmより短波長側の光しか吸収しないがCrをドーピングすることにより可視光領域に広い吸収帯が見られるようになる。この触媒をニッケルで修飾する事により高圧水銀灯を用いて400 nmより長波長側の光を照射することにより水素と酸素が共に生成することが確認された。しかし現在のところ酸素の生成が水分解の量論比にくらべて多く、定常的な水分解反応は達成されていない。よってこの触媒系の最適化と反応機構の解明が、今後の発展のため

に重要な課題となる。さらに今後、新規の可視光応答性材料に関しては理論計算からのバンド構造に関する理解も行っていく方針である。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

池田茂、高田剛、菰田睦子、原亨和、野村淳子、堂免一成 (東工大、CREST)
"Mechanocatalysis-a novel method for overall water splitting" Physical chemistry,chemical physics (4月28日)

原亨和、長谷井宏宣、八嶋政明、池田茂、高田剛、野村淳子、堂免一成 (東工大CREST) "Investigation of mechano-catalytic overall water splitting(II)Nafion-deposited Cu₂O" Applied catalysis.A,General (5月28日)

工藤昭彦、加藤英樹、中川征良 (東京理科大、CREST) "Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇(M=Nb and Ta) Photocatalysis with Layered Perovovskite Structures -Factors Affecting the Photocatalytic Activity-" J.Phys.Chem (6月4日)

工藤昭彦、Tatsuo Shibata,加藤英樹(東京理科大、CREST)"Ultraviolet Luminescence of Rb₄Ta₆O₁₇ with a layered structure" Chemistry Letters (6月8日)

住田剛士、阿部竜、原亨和、野村淳子、堂免一成(東工大、CREST" Characterization of Layered Titanate Thin Film" Electrochemistry (6月6日)

工藤昭彦、中川征良、加藤英樹 (東京理科大、CREST) "Overall Water Splitting into H₂ and O₂ Under UV Irradiation on Nio-loaded ZnNb₂o₆ Photocatalysts Consisting of d₁₀ and d₀ Ions" Chemistry Letters (7月19日)

工藤昭彦、大森慶子(東京理科大、CREST)"A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and its Photocatalytic and Photophysical Properties" J.Am.Chem.Soc. (7月 日)

加藤英樹、工藤昭彦 (東京理科大、CREST) "Photocatalytic Decomposition of Pure Water into H₂ and O₂ over SrTa₂O₆ Prepared by a Flux Method" Chemistry Letters(8月10日)

工藤昭彦 Satoshi Hijii (東京理科大、CREST) "H₂ or O₂ Evolution form Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d₀ Transition metal Ions" Chemistry Letters (10月 日)