

「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。この課題において、15年度は、可視光エネルギーを利用して水の完全分解反応（水から水素と酸素を2:1で生成する反応）に活性を示す光触媒系の開発に成功した。さらに、可視光照射下で硫化水素のような余剰な硫黄系還元剤を含む水溶液から水素を効率良く生成する光触媒の開発にも成功した。

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) 可視光を用いた水の完全分解光触媒の開発

われわれは、いままでに可視光照射下で水素や酸素生成に活性な光触媒材料を開発してきた。今回、これらのオリジナルな水素生成可能な光触媒と酸素生成が可能な光触媒を組み合わせることで、水の可視光全分解に成功した。この光触媒系は、水素生成触媒としてロジウムをドーピングしたチタン酸ストロンチウム光触媒に白金を助触媒として担持したもの (Pt/SrTiO₃:Rh) 、酸素生成触媒として

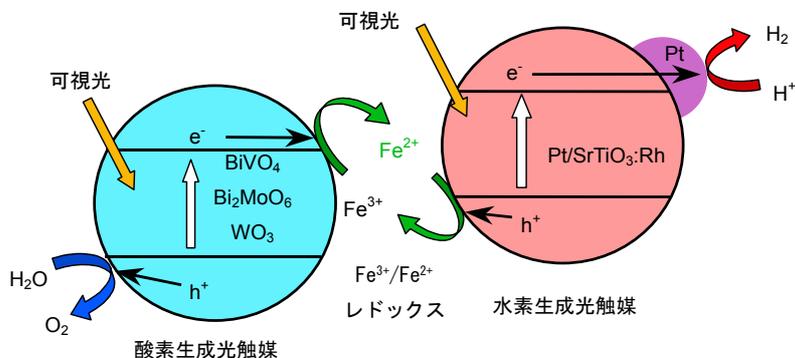


図1 可視光エネルギーを利用した水の完全分解に活性な新規光触媒系

BiVO₄, Bi₂MoO₆, WO₃, 鉄イオンをそれらの光触媒間の電子授受剤として用いることにより、二光子を使って電子を励起し、それによって生成した高い還元力を持つ電子と強い酸化力を持つ正孔との反応により、水を水素と酸素に分解するものである（Zスキーム，図1）。ここで、鉄イオンは、2価と3価に変化することにより、電子をリレーしている。

この光触媒系の開発の鍵となったのは、可視光照射下で高い水素生成活性を示すPt/SrTiO₃:Rhの開発であった。従来、可視光照射下で水素生成に高い活性を示す安定な酸化物光触媒は見いだされていなかった。また、BiVO₄, Bi₂MoO₆等のオリジナルな酸素生成光触媒の開発も見逃せない。特に、BiVO₄は可視光利用範囲を520nmまで拡張している。太陽光シミュレーターを光源に用いても、水素と酸素の生成が確認された。現在、量子効率は0.4%と低いが、今後の改良次第では、効率の向上が期待できる。

(2) 硫黄系還元剤を含む水溶液からの水素生成のための高活性光触媒の開発

硫化水素などの還元性を示す余剰な硫黄系化合物を利用して水素を製造するプロセスの開発は、その有効利用という観点から意義がある。従来、白金を担持した硫化カドミウムが、この光触媒反応に高活性を示すことが知られていた。しかし、その毒性や利用できる波長範囲等の観点から、満足が行くものではなかった。われわれは、固溶体形成によるバンドエンジニアリングを駆使して、新たな可視光応答性光触媒の開発に取り組んできた。その結果、ZnS-AgInS₂-CuInS₂固溶体光触媒にルテニウムを助触媒として担持したものが、可視光照射下で水素生成に高活性を示すことを見いだした。この光触媒のバンドギャップは2.0eVであり、620nmまでの可視光を利用できる。太陽光シミュレーターを用いた実験では、3.1ℓ/h・m²の速度で定常的に水素が生成した（図2）。この水素製造光触媒反応は、不要な硫黄系物質からの水素回収というプロセスに展開できると期待される。

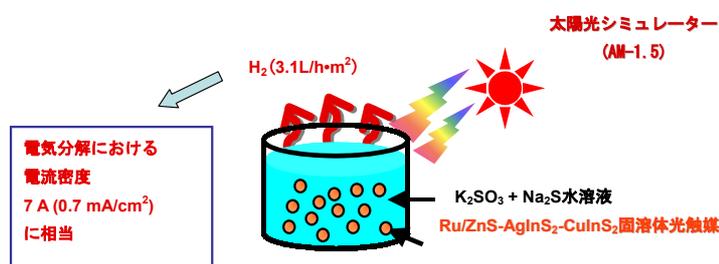


図2 Ru/ZnS-AgInS₂-CuInS₂固溶体光触媒を用いた疑似太陽光照射下での高効率水素生成反応

(光触媒設計理論グループ：長岡技術科学大学 井上泰宣)

水の分解反応に対して、新規な光触媒を得ることを目的とし、d¹⁰電子状態のIn, Ge, Ga, Sn, Sb, 化合物の典型単独型金属酸化物が有用であるとの知見をさらに発展させ、d¹⁰s²電子状態の典型金属イオンとしてPb²⁺を、またd⁰電子状態の遷移金属イオンとしてW⁶⁺を組み合わせたPbWO₄がRuO₂担持により、水の分解反応にたいして高活性な光触媒となることを見出した。光触媒活性に及ぼすPbWO₄の焼成温度依存性および担持RuO₂依存性から、高い結晶性をもつPbWO₄にRuO₂を高分散させることで高い活性が発現することを明らかにした。また、この光触媒は、Pb量が化学量論比より30%低い場合においても安定で高い活性が残る特徴を持ち、その機構を考察した。

(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)

工藤研究室との共同研究として、 NaTaO_3 光触媒中に励起された電子のダイナミクスを時間分解赤外分光で観測した(平成14年度)。今年度は、水素発生効率を飛躍的に増進させるNiO助触媒のはたらきを探るために、分光器の観測波長域を300 nmまで拡張する改造を施して、NiO助触媒へ移動した電子のダイナミクスを観測することに成功した。光触媒の過渡吸収を、中赤外から紫外域にわたる広汎な波長域で μs の時間分解能で計測するシステムが誕生した。16年度には多様な光触媒を各班員から提供うけて、水分解をめざす光触媒の光ダイナミクスを解析する。

(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)

タンタル(Ta)とストロンチウム(Sr)の化学量論比が1:1, 1:2及び5:4比のタンタル酸ストロンチウムの単相合成に錯体重合法により初めて成功した。また、エチレングリコールなど有機溶媒を用いない水溶液からのタンタル酸ストロンチウムの低温化学合成にも成功し、それぞれの構造をX線回折によるリートベルト解析により明らかにした。強誘電体として知られる $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を800°C以下の低温で錯体重合法での合成に成功するとともに、紫外線照射下での水分解光触媒機能が存在することを初めて確認した。可視光で水分解光触媒機能があるAg-In-Zn-S系固溶体試料を工藤研究グループより提供を受け、粉末X線回折によるリートベルト解析を実施し、構造の精密化を試みた。

(バンド設計理論グループ：東京工業大学 原亨和)

(1) タンタルオキシナイトライド TaON の水素生成活性の向上

TaON はバンドギャップが2.5 eVのタンタル系オキシナイトライドである。そのバンド構造は可視光照射下での水の還元・酸化に対して十分なポテンシャルをもつが、その水素生成効率は低い。そこで水素生成効率の改善を目指して、表面修飾を行った。 TaON 表面にRu微粒子を析出させ、更にこのRu粒子の表面をPtで被覆することにより、水素生成の量子収率(可視光照射下, メタノール水溶液)は0.05%から2.1%まで改善された。

(2) Ta_3N_5 薄膜による水の可視光全分解

(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。

(ナノ構造体合成グループ：熊本大学 町田正人)

イオン交換性層状ペロブスカイト型ニオブ酸塩およびタンタル酸塩で、層数が4の全く新しい化合物の合成に成功し、その結晶構造および光触媒活性を評価した。TEM/SEM、電子回折およびリートベルト解析の結果より、得られた化合物は、斜方晶系で、(001)面配向

した薄板状の微結晶から構成される。水の全分解に対する光触媒活性はNi担持によって著しく増加し、 $200 \mu\text{mol/h}$ 以上の水素発生速度を示した。層間の水和による光触媒活性の増加は見られず、3層の化合物とは対照的な性質を示したため、その原因をバンド構造計算によって詳細に検討した。この他、ランタノイドオキシサルフェートを出発原料としてオキシサルファイドが容易に得られることを見出し、光触媒原料としての有用性を明らかにした。

(応用展開グループ：熊本大学 松本泰道)

チタン系、ニオブ系光触媒粉末を電気泳動法で電極に固定したのち、それらの光電気化学特性を、水素、酸素、窒素中で測定した。光電流の比較から、1) 一般に、光酸素還元反応が水の光分解反応の逆反応として働くため、量子効率が低いことを明らかにした。また、2) 酸化ニッケルの添加は、酸素光還元を抑制する作用が高く、そのため光触媒活性が向上することを明らかにした。その他、ナノシートを静電的に一層ずつ積み重ねる方法で新しい光触媒層状酸化物を作製できることを明らかにした。

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：「 $d^{10}s^2-d^0$ 電子状態のナノ複合酸化物光触媒による水の分解反応」

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（（財）神奈川科学技術アカデミー 極限表面反応プロジェクト，研究室長）
- 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（東京工業大学 応用セラミックス研究所，助教授）
- ② 研究項目：「 $d^{10}s^2-d^0$ 電子状態のナノ複合酸化物光触媒による水の分解反応」

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：「オキシナイトライド，オキシサルファイド光触媒のバンド構造解析と高活性化」

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合成法」

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：「酸化物光触媒の電気化学的評価と鉄酸化物光触媒特性」

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, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo,
“Photophysical Properties and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation of Silver Vanadates”,
Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 3061-3065 (2003).
- S. Kohtani, M. Koshiko, A. Kudo, K. Tokumura, Y. Ishigaki, A. Toriba, K. Hayakawa, and R. Nakagaki,
“Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator,”
Appl. Catal. B: Environ., **46**(3), 573-586 (2003).
- T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo,
“H₂ Evolution from an Aqueous Methanol Solution on SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Chromium and Tantalum Ions under Visible Light Irradiation,”
J. Photochem. Photobiol. A, **163**, (1-2), 181-186 (2004).
- Y. Hosogi, K. Tanabe, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo,
“Energy structure and photocatalytic activity of niobates and tantalates consisting of Sn(II) with a 5s² electron configuration,”
Chem. Lett., **33** (1), 28-29 (2004).
- M. A. Henderson, J. M. White, H. Uetsuka, and H. Onishi,
“Photochemical Charge Transfer and Trapping at the Interface between an Organic Adlayer and an Oxide Semiconductor,”
J. Am. Chem. Soc., **125**(49), 14974-14975 (2003).
- A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Kato, A. Kudo, and H. Onishi,

- “Photodynamics of NaTaO₃ Catalysts for Efficient Water Splitting,”
J. Phys. Chem. B, **107**(51), 4383–14387, (2003).
- K. Takeshita, Y. Sasaki, M. Kobashi, Y. Tanaka, S. Maeda, A. Yamakata, T. 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**(9), 2963–2969, (2004).
- Y. Tanaka, V. Petrykin, and M. Kakihana,
“Synthesis of NaTaO₃ Photocatalysts for Efficient Water Splitting from Amorphous Metal-Complex Method,”
Transactions of the Materials Research Society of Japan, **28**(2), 365–367, (2003).
- K. Yoshioka, M. Yoshino, V. Petrykin, and M. Kakihana,
“Low Temperature Synthesis of Sr₅Ta₄O₁₅ by Polymerizable Complex Method,”
Transactions of the Materials Research Society of Japan, **28**(2), 393–395, (2003).
- A. Ishikawa, Y. Yamada, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen,
“Novel Synthesis and Photocatalytic Activity of Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₂,”
Chem. Mater., **15** (23), 4442–4446, (2003).
- H. Hara, J. Nunoshige, T. Tsuyoshi, J. N. Kondo, and K. Domen,
“Unusual enhancement of H₂ evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation,”
Chem. Commun., **24**, 3000–3001, (2003).
- M. Hara, E. Chiba, A. Ishikawa, T. Takatani, J. N. Kondo, and K. Domen,
“Ta₃N₅ and TaON Films on Ta Foil: Surface Composition and Stability,”
J. Phys. Chem. B, **107** (48), 13441–13445, (2003).
- M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushima, and Masao Arai,
“Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, M₂LnTa₂O₇ (M = Cs, Rb, Na, and H; Ln = La, Pr, Nd, and Sm),”
J. Mater. Chem., **13**(6), 1433–1437 (2003).
- U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tanaka, Y. Kimura, and N. Tamoto,
“Electrostatic Self-Assembly Deposition of Titanate(IV) Layered Oxides Intercalated with Transition Metal Complexes and Their Electrochemical Properties,”
J. Phys. Chem. B., **107**(46), 12680–12689, (2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：5件）