

「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

太陽光エネルギーを有効利用して水を分解し、クリーンな水素を得るために、新規可視光応答性光触媒の開発が重要な課題となっている。本研究では、光触媒ライブラリーの充実を図るとともに、水の全分解光触媒の開発を行っていく。本年度は、Zスキーム系の高効率化や新たな系の開発を行った。一方、硫黄廃棄物を有効利用して水素を製造する硫化物固溶体光触媒の電極作成を試みた。さらに、新規可視光応答性光触媒および層状化合物光触媒の探索、助触媒の開発、他元素の置換効果、ナノマテリアルの合成なども行った。また、可視光応答性光触媒等の分光ダイナミクスを研究した。

## 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) 可視光全分解に活性なZスキームの高効率化と新たな系の構築

これまでに、Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh-BiVO<sub>4</sub>からなるZスキーム光触媒系が、可視光照射下で水の完全分解反応に活性を示すことを報告してきた。今年度はこの系の改良を試みた。まず、逆反応を起こしやすいPtに代わる助触媒の検討を行った。その結果、Ruを用いることで逆反応が抑えられ、長時間安定な活性が得られた。そして、ソーラーシミュレーターを用いた実験で、0.1リットル/h・m<sup>2</sup>の速度で水素が発生した(図1)。このように、可視光応答性光触媒を用いた太陽光照射下での水の完全分解が確認できた。次に、電子伝達のためのメディエーターとして、Fe<sup>3+/2+</sup>の代わりになるものを探索した。その結果、Co(phen)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>が働くことを見いだした。

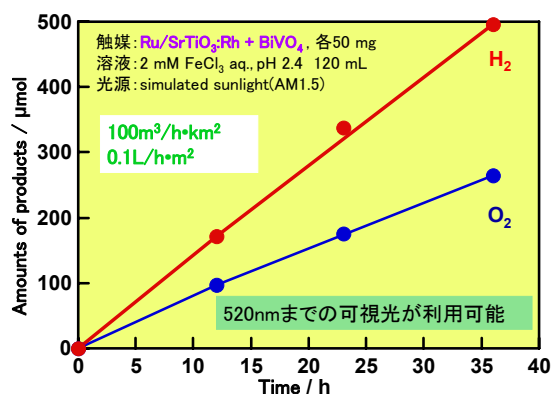


図1 Zスキーム光触媒系を用いた疑似太陽光照射下における水の完全分解反応

### (2) 新たな助触媒の開発

新たな助触媒の探索を行った結果、ニオブ・タンタル系光触媒を用いた水の完全分解反応にお

いて、Au が逆反応を起こしにくい水素生成活性点として働く助触媒となることがわかった。一方、酸化的な光電着によって担持された  $\text{IrO}_2$  微粒子が、いくつかの光触媒を用いた水の完全分解に効果的な助触媒であることを見出した。この助触媒は、水素生成活性点として働く Pt や  $\text{NiO}$  とは異なり、酸素生成側に効果的であることが特徴である。

### (3) 硫化物固溶体光触媒の電極作成

いままでに固溶体形成に着目した光触媒開発において、ソーラーシミュレーターを用いて廃硫黄化合物を含む水溶液から、 $8\text{L/h}\cdot\text{m}^2$  で水素製造可能な硫化物固溶体光触媒 ( $\text{AgInS}_2\text{-CuInS}_2\text{-ZnS}$ ) を開発してきた。今年度は、このような固溶体光触媒の電極作成を行った。その結果、図2に示すように亜硫酸カリウム水溶液中で、可視光応答性の良い  $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$  硫化物固溶体光触媒電極の作成に成功した。アノード光電流の立ち上がりは約  $-1.2\text{V vs. Ag/AgCl}$  であり、この光触媒の高い水素生成能を裏付ける結果となった。この固溶体電極の光応答性はその組成により変化し、 $(\text{AgIn})_{0.4}\text{Zn}_{1.2}\text{S}_2$  では、その吸収スペクトルに対応した  $600\text{nm}$  付近までの可視光に応答した。

### (4) 可視光応答性ナノ構造体光触媒の創製

当研究室で見いだした可視光応答性光触媒のナノマテリアルの合成を試みた。その結果、テンプレートを用いた水熱合成により  $\text{BiVO}_4$  ナノファイバーや  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ナノプレートの合成に成功した。これらのナノ構造体の光物性や光触媒活性は、バルク体のものとは異なっていた。さらに、 $\text{SnNb}_2\text{O}_6$  ナノプレートも合成できた。

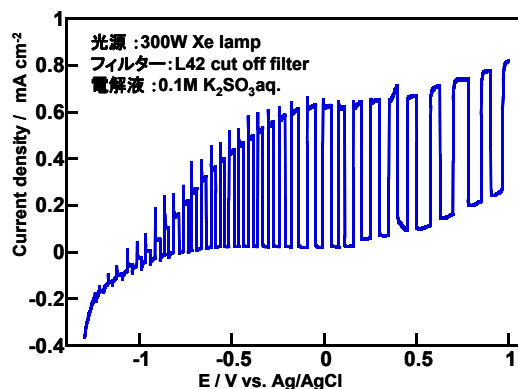


図2  $(\text{AgIn})_{0.4}\text{Zn}_{1.2}\text{S}_2$  光触媒電極の光電流の電位依存性

### (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、極めて高い活性で水素と酸素を与える  $\text{PbWO}_4$  は、Pbが欠損した状態  $\text{Pb}_{0.75}\text{WO}_4$  において高い活性を維持するなど極めて特異的な光触媒作用を持つ。この  $\text{Pb}_{0.75}\text{WO}_4$  に他の金属イオン(Ni)を添加した場合の効果を調べた。5モル%のNi添加の場合の活性は、焼成温度に依存し、 $773\text{K}$  では15%ほど活性は低下するのに対し、 $1073\text{K}$  焼成では2.5倍の活性増加と顕著な添加効果が見られた。さらに、添加効果の概念を発展させ、 $d^{10}$  電子状態の典型金属イオン( $\text{In}_2\text{O}_3$ )に希土類イオン(Sc, Y)を固溶させたナノ構造固溶体酸化物  $\text{Sc}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_3$  および  $\text{Y}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_3$  において、xの置換効果を調べた。そして、xの増加とともに吸収波長は低波長側にシフトするが、活性は増加し、 $x=1.3$  で最大となることを見出した。以上の結果より、添加物や固溶体における置換効果が、光触媒の活性化に有効であることを明らかにした。

#### (分光ダイナミックスグループ：神戸大学 大西洋)

(財) 神奈川科学技術アカデミーから神戸大学理学部化学科へ移転した大西研究室は、研究室としての機能を速やかに立ち上げて CREST 研究に邁進している。H17 年度には、工藤研究室から提供を受けた  $K_3Ta_3B_2O_{12}$  光触媒の分光ダイナミクス計測を完了させた。国内学会・PACIFICHEM での発表を経て投稿した論文は J. Phys. Chem. B で印刷中である。

年度後半には、可視光動作光触媒である Cr, Sb 共ドーブ  $TiO_2$  を工藤研究室から提供を受けて、紫外可視から赤外にいたる広い波長領域におけるダイナミクスを分光計測した。単独でドーブした Cr が再結合中心としてはたらくにもかかわらず、Sb を等モル量加えた触媒では電子-正孔再結合が抑制されることを、励起電子による赤外吸収強度の測定から確認した。さらに、 $\mu s$  領域での電子減衰が無ドーブ  $TiO_2$  に比べて遅くなるという、予想外の現象をみいだした。あわせて、可視光吸収波長のプローブ光を使った共鳴ラマン分光によって、ドーパント近傍の格子振動を観測できることを実証した。第 97 回触媒討論会でこれらの成果を発表するに際して、同学会広報委員会から注目発表に選出された。なお、この研究は CREST 福山領域の中嶋敦チームとの領域間協同研究の成果である。

#### (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)

研究代表者(工藤)によって開発された可視光応答型水分解光触媒である Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh を錯体重合法やアモルファス金属錯体法などソフトプロセスを用いて合成すると共に、光触媒を構成する基幹金属であるチタンやタンタルの水溶性化合物を開発し、従来困難であった水溶液からの光触媒のソフトプロセスによる合成法を確立した。また同代表者が開発した一連の可視光応答型高効率硫化物系水分解光触媒の構造解析をフォトンファクトリー (PF) で実施し、バンド計算に向けての基礎データを収集した。

#### (ナノ構造体合成グループ：熊本大学 町田正人)

種々のランタノイドオキシサルファイド Ln-O-S の合成法、電子構造および光触媒特性を調べた。 $La_2O_3$ ,  $La_2O_2S$ ,  $La_{10}O_{14}S$  の順に S 含有率が増加するにつれて、価電子帯上端に S3p 軌道が形成するため、バンドギャップが狭くなり、可視応答性が発現した。水の全分解活性は認められないが、犠牲剤存在下における可視光照射による水素発生反応が Ru などの助触媒によって促進された。さらに多元系化合物として La-In-O-S および La-In-S が同様に可視光応答性を示す光触媒であることを見出した。この他、水和層状ペロブスカイト酸化物の層空間の光触媒反応への関与を昨年に取り組み検討した。また、ホウ酸塩酸化物系の新規な光触媒物質を見出した。

#### (応用展開グループ：熊本大学 松本泰道)

負に帯電した層状ニオブ酸化物および層状チタン酸化物のナノシートを有機ポリカチオンと希土類イオンを利用した Layer by Layer 法によって、1層ごと電極基板上に固定した。この電極のアルコールの光酸化反応は、ナノシート1層で形成した膜と数層積層した膜でほぼ同じ活性であった。

これは、ナノシートの層間での電子移動が制限されていることを意味している。また、アミン系界面活性剤で層剥離したニオブ酸化物に紫外線照射を行うと、500nm 付近の可視光に吸収が生じ、光触媒的にメタノールを酸化分解させることに成功した。

### 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、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、教授）
- ②研究項目：水の分解反応に対する  $d^0$  および  $d^{10}$  電子状態のナノ複合酸化物の光触媒作用

「分光ダイナミックス」グループ

- ①研究分担グループ長：大西 洋（神戸大学、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分析

「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、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

「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、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、教授）
- ②研究項目：可視光応答物資を含有する層状酸化物の合成と可視光応答光触媒特性

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- 山方啓, 石橋孝章, 大西洋, “時間分解赤外分光法を用いた二酸化チタン光触媒反応中間体の観察”, *表面科学*, **24** [9], 563–567, (2003).
- I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, “Photocatalytic  $H_2$  Evolution under Visible-Light Irradiation over Band Structure-Controlled  $(CuIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$  Solid Solutions,” *J. Phys. Chem. B*, **109** [15], 7323–7329 (2005).

- I. Tsuji, H. Kato, and A. Kudo, "Visible-Light-Induced H<sub>2</sub> Evolution from an Aqueous Solution Containing Sulfide and Sulfite over a ZnS-CuInS<sub>2</sub>-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Photocatalyst," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3565-3568 (2005).
- R. Niishiro, H. Kato, and A. Kudo, "Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts with visible-light response for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** [10], 2241-2245 (2005).
- J. Yu and A. Kudo, "Hydrothermal Synthesis of Nanofibrous Bismuth Vanadate," *Chem. Lett.*, **134** [6], 850-851 (2005).
- A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo, "A Novel Photodeposition Method in the Presence of Nitrate Ions for Loading of an Iridium Oxide Cocatalyst for Water Splitting," *Chem. Lett.*, **34** [7], 945-946 (2005).
- S. Kohtani, Y. Ohama, Y. Ohno, I. Tsuji, A. Kudo, and R. Nakagaki, "Photoreductive defluorination of hexafluorobenzene on metal-doped ZnS photocatalysts under visible light irradiation," *Chem. Lett.*, **34** [7], 1056-1057 (2005).
- J. Yu and A. Kudo, "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of 2-Dimensional Bismuth Molybdate Nanoplates," *Chem. Lett.*, **34** [11], 1528-1529 (2005).
- T. Kurihara, H. Okutomi, Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, "Highly Efficient Water Splitting over K<sub>3</sub>Ta<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Photocatalyst without Loading Cocatalyst," *Chem. Lett.*, **35** [3], 274-275 (2006).
- J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, and Y. Inoue, "RuO<sub>2</sub>-loaded β-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4150, (2005).
- K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, and K. Domen, "GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light driven overall water splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **127** [23] 8286-8287 (2005).
- H. Kadowaki, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Simodaira, Y. Inoue, "Photocatalytic Activity of the RuO<sub>2</sub>-Dispersed Composite p-Block Metal Oxide LiInGeO<sub>4</sub> with d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> Configuration for Water Decomposition," *J. Phys. Chem. B* **109**, 22995 (2005).
- K. Takeshita, Y. Sasaki, M. Kobashi, Y. Tanaka, S. Maeda, A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi, "Photophysics and Electron Dynamics in Dye-sensitized Semiconductor Film Studied by Time-resolved Mid-IR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4156-4161 (2003).
- A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi, "Effects of Accumulated Electrons on the Decay Kinetics of Photogenerated Electrons in Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Studied by Time-resolved Infrared Absorption Spectroscopy," *J. Photochem. Photobiol. A*, **160**, 33-36 (2003).
- A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi, "Microsecond-kinetics of Photocatalytic Oxidation on Pt/TiO<sub>2</sub> Traced by Vibrational Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 576-580 (2003).
- A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi, "Effects of Water Addition on the Methanol

- Oxidation on Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Studied by Time-resolved Infrared Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9820-9823 (2003).
- A. Yamakata, T. Ishibashi, K. Takeshita, H. Onishi, “Time-resolved Infrared Absorption Study of Photochemical Reactions over Metal Oxides,” *Topics in Catalysis*, **35**, 211-216 (2005).
  - H. Uetsuka, C. Pang, A. Sasahara, H. Onishi, “Photochemical Reaction of Trimethylacetates on Pt/TiO<sub>2</sub>(110),” *Langmuir*, **21**, 11802-11805 (2005)
  - K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, T. Ohno, “Transient IR Absorption Study of Charge Carriers Photogenerated in Sulfur-doped TiO<sub>2</sub>,” *J. Photochem. Photobiol. A*, **177**, 269-275 (2006).
  - M.A. Henderson, J.M. White, H. Uetsuka, H. Onishi, “Selectivity Changes During Organic Photooxidation on TiO<sub>2</sub>: Role of O<sub>2</sub> Pressure and Organic Coverage,” *J. Catal.*, **238** 153-164 (2006).
  - K. Yoshioka, V. Petrykin, M. Kakihana, H. Kato, and A. Kudo, “The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates,” *J. Catal.*, **232**, 102-107 (2005).
  - M. Machida, T. Mitsuyama, and K. Ikeue, “Photocatalytic Property and Electronic Structure of Triple-Layered Perovskite Tantalates, MCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M=Cs, Na, H, and C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>),” *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7801-7806 (2005).
  - Y. Matsumoto, U. Unal, Y. Kimura, S. Ohashi, and K. Izawa, “Synthesis and Photoluminescent Properties of Titanate Layered Oxides Intercalated with Lanthanide Cations by Electrostatic Self-Assembly Methods,” *J. Phys. Chem. B*, **109**, [26], 12748-12754 (2005).
  - U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tamoto, M. Koinuma, M. Machida, K. Izawa, “Visible light photoelectrochemical activity of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> intercalated with photoactive complexes by electrostatic self-assembly deposition,” *J. Solid State Chem.*, **179** [1], 33-40 (2006).
  - K. Izawa, T. Yamada, U. Unal, S. Ida, O. Altuntasoglu, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Oxide Nanosheets,” *J. Phys. Chem. B*, **110** [10], 4645-4650 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：3 件（CREST 研究期間累積件数：10 件）