

「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

光触媒による水からのソーラー水素製造のための材料開発, および, 光触媒を理解するためのサイエンスを展開した。材料開発では, 新たな紫外および可視光応答性光触媒を開発してきた。さらに, ソーラー水素生成に活性な Z スキーム系光触媒の高効率化に成功した。一方で, 反応温度依存性, 置換効果, 層状酸化物光触媒の研究を通して, 光触媒活性を支配する因子についての知見を得た。さらに, 赤外過渡吸収分光法を用いた光生成キャリアのダイナミクスやフォトンファクトリーを利用した結晶構造解析による光触媒のキャラクタリゼーションを行った。

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) 光触媒ライブラリーの充実

今年度見いだされた主な光触媒を表1に示す。紫外光応答型光触媒として, いくつかのチタンおよびニオブ系複合酸化物光触媒を開発した。その中で, $\text{NiO}_x(0.5\text{wt}\%)/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ が, 水の完全分解反応に対して15%の量子収率(270nm)収率を与えた。一方, サルバナイト構造を持つ Cu_3MS_4 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)が, 硫黄系の還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に高い活性を示すことを見いだした。さらに, VとNbまたはVとTaの固溶体を形成することにより, 活性が向上した。これにより, 新たなBlack photocatalystを開発することに成功した。積層構造を持つ $\text{ZnGa}_2\text{S}_4-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ が新たなタイプの金属硫化物光触媒であることも見いだした。また, 遷移金属ドーピングにより, 酸素生成に活性な可視光応答性酸化物光触媒を開発した。その中でも, RhとBaを共ドーピングした NaNbO_3 が高い活性を示した。

表 1. H18 年度に見出された新規光触媒

紫外光応答型	可視光応答型	
水の完全分解	H_2 生成 (犠牲系)	O_2 生成 (犠牲系)
$\text{Ba}_3\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ $\text{Ba}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ $\text{MLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ NaNbO_3	Cu_3MS_4 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) $\text{ZnGa}_2\text{S}_4-\text{ZnIn}_2\text{S}_4$	$\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$ $\text{NaNbO}_3:\text{Rh}, \text{Ba}$ $\text{ZnNb}_2\text{O}_6:\text{Rh}$

(2) 水の可視光全分解に活性なZスキーム系光触媒の高効率化

SrTiO₃:Rh水素生成光触媒の合成法を検討し、高活性化を行った。さらに、電子伝達剤として、Co(bpy)₃²⁺を見いだした。一方、SrTiO₃:Rh光触媒の反応温度依存性について検討した。

固相法、共沈法、錯体重合法、水熱法によりSrTiO₃:Rh水素生成光触媒を合成した。その結果、鉄イオンを電子伝達剤として用いた場合には、水熱法がもっとも高い活性を与えた。最適化した合成条件で得られた光触媒を用いて疑似太陽光を用いた水の完全分解反応を行った結果を、図1に示す。420nmで3%の量子収率が得られ、太陽光エネルギー変換効率は0.1%となった。これは、可視光応答性の粉末光触媒を用いた水分解では、世界最高レベルの値である。このように、効率はまだ低いものの、粉末系光触媒を用いた水からのソーラー水素生成に成功した。

昨年度は、新たな電子伝達剤としてCo(phen)₃²⁺を見いだした。本年度は、それよりもCo(bpy)₃²⁺が高い効率を与えることを見いだした。この電子伝達剤の特徴は、鉄イオンとは異なり幅広いpH範囲で用いることができることである。また、簡便な固相法で合成したSrTiO₃:Rhを用いても、比較的高い活性を与えた。この系において、2.1%の量子収率と0.06%の太陽光エネルギー変換効率が得られた。また、200時間以上、ほぼ定常的に水の完全分解反応が進行することを確認した。

SrTiO₃:Rh光触媒を用いたZスキームの半反応である犠牲試薬を用いた水素生成反応の温度依存性について検討した。一般に、ドーピング系光触媒では、不純物準位に生成した正孔の移動度に問題があるが、反応温度を上げることにより、この不利な点のある程度改善できることがわかった。さらに、光触媒反応の素過程における温度の効果が明らかになってきた。これにより、Zスキーム系光触媒の高効率化の指針が得られた。

(光触媒設計理論グループ:長岡技術科学大学 井上泰宣)

これまでに、d¹⁰電子状態のPbSb₂O₆、d⁰電子状態のPbWO₄、およびd¹⁰電子状態の主金属イオンを異種金属で置換したSc_xIn_{2-x}O₃やY_xIn_{2-x}O₃金属酸化物にRuO₂を担持することにより水を水素と酸素に分解できる光触媒となること、および置換効果によって活性増加となることを報告してきた。本年度は、d¹⁰電子状態のGa³⁺イオンを含むGa₂O₃およびZnGa₂O₄に種々の金属イオン(In³⁺,Y³⁺)を加えた場合の光触媒活性に及ぼす添加効果について調べた。β-Ga₂O₃において、In³⁺添加量とともに光触媒活性は、顕著に増加し、3%添加で最大活性を示し、それ以上では急減した。In³⁺添加量とともに吸収波長は、20nmほど長波長側へシフトした。002面のX線回折ピークは、低角度

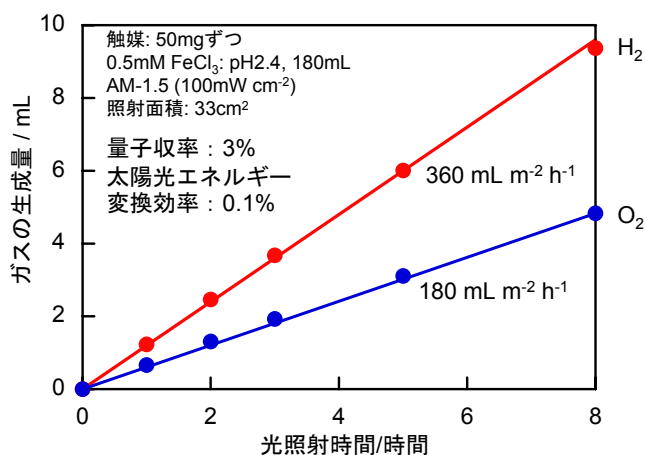


図1 (Ru/SrTiO₃:Rh_水熱法)-(BiVO₄)-FeCl₃系による水からのソーラー水素生成

側にシフトし、光触媒の活性化は In^{3+} の固溶化に起因することを示した。 ZnGa_2O_4 においても、 In^{3+} および Y^{3+} 添加により光触媒活性は顕著に増加した。これらの活性化は、 $d^{10}-d^{10}$ 電子状態の複合金属酸化物に見られたように、軌道混成による電子構造の変化および GaO_6 八面体の歪み構造の形成に起因することを明らかにし、種々の金属イオンの添加が d^{10} 電子状態の金属酸化物の光触媒の活性化に有用なことを結論した。

(分光ダイナミクスグループ:神戸大学 大西洋)

東京理科大学工藤研究室から提供されたアルカリ土類金属ドーブ NaTaO_3 光触媒を紫外光(波長 266 nm)パルスで励起して、波数 2000 cm^{-1} の赤外光の透過吸収を時間分解測定した。純粋な NaTaO_3 に Ca, Sr, Ba を 1 atom%程度ドーブすることによって再結合反応が抑制されて光励起電子量が増大した。紫外定常光で照射して測定した水分解反応の速度が、時間分解分光で測定した励起電子量とよい相関を示すことがわかった。研究チームを構成する熊本大学町田研究室と長岡技術科学大学井上研究室からも複合酸化物光触媒の提供をうけて同様の計測を進めつつある。また、計算化学を用いた若手光触媒研究者である Cristiana Di Valentin 助教授(ミラノ大学)を 2006 年 11 月に神戸大学と東京理科大学に短期招聘して共同研究をスタートさせた。

(ソフト溶液合成プロセスグループ:東北大学 垣花真人)

光触媒ライブラリーに貢献するために、シリコンを骨格とする新しいタンタル系光触媒の合成を実施し、紫外光照射下水を完全分解する光触媒として $\text{Ba}_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ を見い出した。タンタルを含有する水分解光触媒の水溶液からの低環境負荷合成を可能にさせるために、水溶性タンタル錯体として、タンタルペルオキシ乳酸錯体を開発した。この新しい錯体を用い、タンタル酸ナトリウム及びタンタル酸ストロンチウムを例に、実際に水溶液から水分解光触媒の合成が可能な事を示した。また、可視光応答型水分解光触媒である $\text{Pt}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ については、新たに水熱法を検討し、高活性化を目指した。一連の可視光応答型硫化物系光触媒の構造解析については、フォトンファクトリー (PF) 施設を利用し、必要なデータコレクションをすべて終了し、精密な構造解析結果を得た。

(ナノ構造体合成グループ:熊本大学 町田正人)

硫化物およびオキシ硫化物として、Ln-In 系およびLn-Ga 系の合成および電子構造について検討した。複合酸化物(LaGaO_3 , LaInO_3)に比べて、オキシ硫化物(LnGaOS_2 , LnInOS_2)は価電子帯に $\text{S}3p$ 準位が加わるために、より小さなバンドギャップ(E_g)を示した。複合硫化物($\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13}$)ではさらに E_g は減少し、対応する光触媒特性が犠牲剤存在下、可視光照射条件で確認された。この他、一連の 2 価イオン(A)を含む $\text{La}_3\text{AGa}_5\text{S}_7$ が新たな複合硫化物として合成できた。一方、層状ペロブスカイト化合物については層空間の 1 価カチオンの種類と水分解光触媒特性との関係を調べた結果、 $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ の活性序列を見出した。Na 型は容易に層間が水和するのに対して、他の系は水和しないのはアルカリ金属イオンの水和エネルギーとイオン半径との両方が支配因子となるためである。Li 型が水和すればさらに高い光触媒活性が発現すると期待して、Na の部分置換および

水熱処理による水分子の層間への挿入を試みた。その結果、層間水和に成功し、光触媒活性も3倍近く向上することを見出した。

(応用展開グループ:熊本大学 松本泰道)

溶液反応によって、層状ニオブ酸化物および層状チタン酸化物への窒素添加による可視光応答性の付与に成功した。層状酸化物をテトラブチルアンモニウムイオンでナノシートへ剥離した後、白金を担持した層状酸化物に純水中で紫外線を照射すると吸収端のシフトが起こり、可視光領域でのアルコールの水素還元反応に対する触媒活性が出現した。また、可視光領域に大きな光吸収をもつ新規な層状ニオブ硫化物の合成し、その硫化物の剥離によるナノシート化にも成功した。

3. 研究実施体制

(1)「ナノ構造体光触媒開発」グループ

①研究者名

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

(2)「光触媒設計理論」グループ

①研究者名

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 電子状態の光触媒の活性化

(3)「分光ダイナミクス」グループ

①研究者名

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

(4)「ソフト溶液合成プロセス」グループ

①研究者名

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

(5)「ナノ構造体合成」グループ

①研究者名

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

(6)「応用展開」グループ

①研究者名

松本 泰道(熊本大学 教授)

②研究項目

・層状酸化物を用いた可視応答性を有する光触媒の創製

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo,
"Photocatalytic Hydrogen Evolution on ZnS-CuInS₂-AgInS₂ Solid Solution Photocatalysts with Wide Visible Light Absorption Bands,"
Chem. Mater., **18**, 1969-1975 (2006).
- Y. Hosogi, H. Kato, and A. Kudo,
"Synthesis of SnNb₂O₆ Nanoplates and Their Photocatalytic Properties,"
Chem. Lett. **35** [6], 578-579. (2006).
- A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo,
"Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting,"
Catal. Lett., **108** [1-2], 7-10 (2006).
- Y. Miseki, H. Kato, and A. Kudo,
"Water Splitting into H₂ and O₂ over Ba₅Nb₄O₁₅ Photocatalysts with Layered Perovskite Structure Prepared by Polymerizable Complex Method,"
Chem. Lett. **35** [9], 1052-1053 (2006).
- J. Yu and A. Kudo,
"Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄,"
Adv. Func. Mater., **16**, 2163-2169 (2006).
- Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo,
"Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation,"
J. Phys. Chem. B, **110** [36], 17790-17797 (2006).

- "Electronic Structure Analysis of Interface between Support Surface and Co-catalyst for Water Splitting Layer Photocatalyst by DFT Method,"
Chem. Lett., **36** [1], 170-171 (2007).
- N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, K. Domen, and K. Sato,
"Overall water splitting by RuO₂-dispersed p-type GaN photocatalysts with d¹⁰ electronic configuration,"
Chem. Lett., **35**, 796-797 (2006).
- H. Kadowaki, N. Saito, H. Nishiyama, H. Kobayashi, Y. Shimodaira, and Y. Inoue,
"Overall Splitting of Water by RuO₂-Loaded PbWO₄ Photocatalyst with d¹⁰s²-d⁰ Configuration,"
J. Phys. Chem. C, **111** [1] 439-444 (2007).
- H. Kadowaki, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, and Y. Inoue,
"Photocatalytic Activity of RuO₂-loaded Pb_xWO₄(x=0.2-1.1) for Water Decomposition,"
Chem. Lett., **36**, 424-425 (2007).
- H. Kadowaki, N. Saito, H. Nishiyama, and Y. Inoue,
"RuO₂-loaded Sr²⁺-doped CeO₂ with d⁰ Electronic Configuration as a New Photocatalyst for Overall Water Splitting,"
Chem. Lett., **36**, 440-441 (2007).
- T. Ikeda, S. Fujiyoshi, H. Kato, A. Kudo, and H. Onishi,
"Time-Resolved Infrared Spectroscopy of K₃Ta₃B₂O₁₂ Photocatalysts for Water Splitting,"
J. Phys. Chem. B, **110** [15], 7883-7886 (2006).
- K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura, M. Kakihana,
"A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method"
Angewandte Chemie, Int. Ed., **4**, 2378-23815, (2006).
- V. Petrykin, M. Kakihana, K. Yoshioka, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Tomita, Y. Nakamura, M. Shiro, and A. Kudo,
"Synthesis and Structure of New Water Soluble and Stable Tantalum Compound - Ammonium Tetralactatodiperoxo-m-oxo-ditantalate (V),"
Inorg. Chem., **45** [23], 9251-9256 (2006).
- M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin, S. Yin, T. Sato, M. Yoshimura, M. Kakihana,
"Hydrothermal synthesis of nanosized titania photocatalysts using novel water-soluble titanium complexes"
Solid State Phenomena, **124-126**, 723-726 (2006).
- S. Ida, K. Araki, U. Unal, K. Izawa, O. Altuntasoglu, C. Ogata, Y. Matsumoto,
"Photoluminescence properties of multilayer oxide films intercalated with rare earth ions by the layer-by-layer technique"

Chem. Commun., **34**, 3619-3621 (2006).

- U. Unal, S. Ida, K. Shimogawa, O. Altuntasoglu, K. Izawa, C. Ogata, T. Inoue, Y. Matsumoto,
"Electrochemical behavior of Ag⁺ intercalated layered oxides"
J. Electroanal. Chem., **595**, 95-102, (2006).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願:0件 (CREST 研究期間累積件数:10 件)