

太陽光に豊富に含まれる可視光を使って水を分解するには、それに適したバンド構造を持つ半導体材料を開発しなくてはならない。 d^0 または d^{10} の電子配置を持つ金属酸化物半導体において、その伝導帯は、金属イオンのLUMO軌道からなる。一方、その価電子帯は多くの場合O2p軌道からなる。この価電子帯は水の酸化電位(1.23V vs. NHE)よりかなり深いポテンシャル(約3 eV)を持っている。そのため、水を還元できるポテンシャルを有する伝導帯を持つ酸化物半導体では、バンドギャップが必然的に大きくなってしまふ。したがって、伝導帯のポテンシャルを落とさずにバンドギャップを小さくするには、O2pに代わる軌道で、それよりも浅い準位に価電子帯またはそれに準ずるドナー準位を形成することが不可欠である。本研究では、まず、価電子帯を形成できると期待される Bi^{3+} と Ag^+ からなる酸化物に着目した。その結果、scheelite(monoclinic)構造を持つ $BiVO_4$ とペロブスカイト構造を持つ $AgNbO_3$ が、可視光照射下($\lambda > 420$ nm)での硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に高活性を示すことを見いだした。特に、 $BiVO_4$ では、450nmにおいて9%の量子収率が得られた。 $BiVO_4$ と $AgNbO_3$ は可視光領域に鋭い吸収端を持ち、それらのバンドギャップは、それぞれ2.4, 2.86eVと見積もられた。この $BiVO_4$ や $AgNbO_3$ では、 $Bi6s$ や $Ag4d$ がO2pと混成し価電子帯を正側にシフトさせ、その結果バンドギャップが小さくなり、可視光応答性が現れたものと考えられる。次に、ドーピングによる可視光応答化のためのホストマテリアルとして、 $SrTiO_3$ や ZnS に着目した。種々の金属イオンをドーピングした $SrTiO_3$ の可視光照射下での光触媒活性を調べた結果、 Cr^{3+} と Ta^{5+} または Sb^{5+} を共ドーブした $SrTiO_3$ が、Pt助触媒存在下、メタノール水溶液からの水素生成反応に活性を示すことを見いだした。一方、 Cr^{3+} と Sb^{5+} を共ドーブした TiO_2 が、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に活性を示すことを見いだした。これらの系で、 Cr^{3+} はドナー準位形成による可視光応答化、 Ta^{5+} と Sb^{5+} は電荷補償の役割をしていると考えられる。一方、CuやNiをドーブした ZnS が、可視光照射下で K_2SO_3 水溶液から比較的効率良く水素を生成した。これらの触媒は良く知られたPt/CdSとは異なり、白金のような助触媒を担持しなくても、このような活性を示したことは特筆すべきである。拡散反射スペクトルから、 $Zn_{0.967}Cu_{0.043}S$ と $Zn_{0.999}Ni_{0.001}S$ のスペクトルの吸収端は、 ZnS の基礎吸収に加えて、急ではないが480nmと540nm付近の可視光領域にまで達しており、そのエネルギーギャップはそれぞれ2.5eVと2.3eVと見積もられた。この拡散反射スペクトルの形は、ドーブされたCuやNiが新たな準位を形成していることを示唆している。このことに加えて、助触媒がなくても高い水素生成能を有することから、この可視光吸収バンドは、ドーピングされたCuやNiが形成するドナー準位と ZnS の伝導帯間の遷移によると考えられる。

1505

無機層状化合物の単層剥離-再構築による水の全分解光触媒の開発

物材機構 物質研 ○海老名保男・佐々木高義・渡辺遼

[目的] 無機層状化合物の単層剥離微粒子(ナノシート)は新規な複合分子系の構築単位として利用が可能である。ここでは層状ペロブスカイトの単層剥離微粒子を種々の陽イオンを添加することで層状化合物へと再構築し、水を分解する光触媒としての有効性を検討した。

[実験] $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot 1.5H_2O$ を水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液にて単層剥離し、このゾル溶液を種々の陽イオンを含む水溶液に滴下して層状再構築体を得た。水の分解反応は閉鎖循環系で光触媒0.3gを純水中に懸濁させて高圧Hgランプで光照射し、生成するガス成分をガスクロマトグラフィーにより定量した。

[結果と考察] ナノシートの1wt%に相当するRu-redを含むKOH水溶液にナノシートゾル溶液を滴下したところ凝集物が生成した。この凝集物はXRDにより層状構造に再構築されていることがわかった。この再構築体Ru-red:K- $Ca_2Nb_3O_{10}$ の水の分解の光触媒能を調べたところ H_2 が $27 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 O_2 が誘導期の後 $8.5 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ で生成した。この再構築体を500°Cで1時間焼成してRu-redを酸化した RuO_x :K- $Ca_2Nb_3O_{10}$ としところ H_2 が $48 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 O_2 が $23 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ と水を量論比で分解する全分解反応が進行した。同様にK以外の陽イオンで再構築した RuO_x 再構築体の活性を検討した結果を表に示す。バルクの $KCa_2Nb_3O_{10}$ では水素と酸素を同時に生成する水の全分解反応は達成されておらず、本剥離-再構築法が水の全分解化への修飾を図る手法として有効であることが見出された。

Ru 担持	A	H_2	O_2
無担持	K	7.1	-
Ru-red	K	27	8.5
RuO_x	K	48	23
RuO_x	Na	79	30
RuO_x	Li	17	5.5
RuO_x	H	11	2.6