

8. 水の光分解を目的とする固体電子状態のデザイン

研究代表者 堂免一成

[1] 研究の目標

水素は21世紀の主要なエネルギーキャリアーとして期待されている。しかし、現在、水素は化石資源のリフォーミングにより、二酸化炭素の生成を伴う形でのみ供給されており、このような水素を用いる限り資源問題・環境問題の本質的な解決には繋がらない。太陽光の様な恒常的なエネルギー源を用いて、水を分解して水素を大規模に供給することによって、初めてクリーンな水素エネルギーシステムが構築される。

本研究は、このような光エネルギー等の供給により、水を水素と酸素に効率よく分解できる触媒系の開発を目的としている。特に、これまで各研究グループが、より高活性、より広波長領域で作動する新規な光触媒材料の開発を行ってきた。ここでは、その様な物質・材料開発の成果を中心に報告する。

[2] 研究の内容

1. 研究の着眼点

研究代表者を含め本研究グループでは、これまで紫外光照射下で水を水素と酸素に比較的効率よく（量子収率約30%）分解できる独自の固体触媒系の開発を行ってきた。これらの触媒は全て、 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 等の d^0 の電子配置を持つ遷移金属イオンを含む酸化物であり、価電子帯の上端が酸素 2p 軌道、伝導帯の下端が遷移金属の空の d 軌道で構成されており、バンドギャップが広く、紫外光しか用いられない（図1(a)）。本研究ではこの電子状態、特に価電子帯をより高い位置（高い電子エネルギー状態）へシフトさせるための様々な固体電子状態のデザインを試み、以下に述べるような有望ないくつかの結果及び指針を得た。図2に本研究で用いたいくつかの材料の紫外・可視吸収スペクトルを示す。

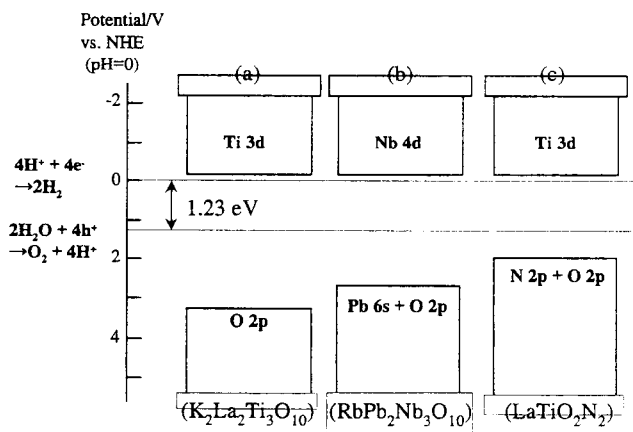


図1 各種光触媒の電子バンド構造(推定値)

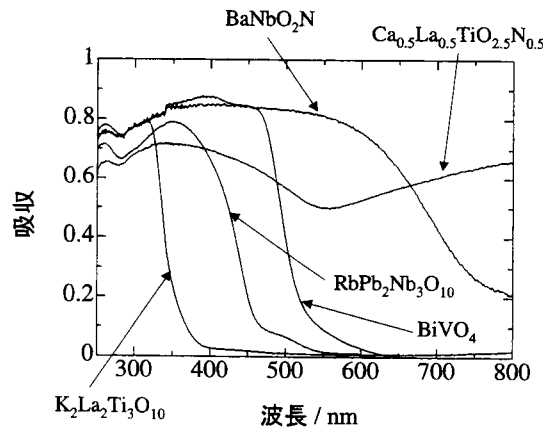


図2 種々の光触媒材料の紫外可視拡散反射スペクトル

2. O2p 軌道とのハイブリッド : RbPb₂Nb₃O₁₀, BiVO₄

価電子帯の上端を高エネルギー側にシフトさせるために、まず O2p 軌道と近いエネルギーレベルの最外殻電子をもつ典型金属イオンを導入し、軌道の混成により高エネルギー側へシフトさせることを試みた (図3および図1(b))。

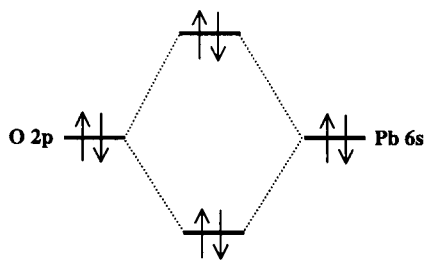


図3 RbPb₂Nb₃O₁₀の価電子帯構造(模式図)

Pb²⁺, Bi³⁺は、共に 5d¹⁰6s² の電子配置を持ち、6s 電子の準位が O2p 軌道と近くハイブリッドすることが期待される。実際、RbPb₂Nb₃O₁₀ 及び BiVO₄ は可視光領域に吸収を持つ (図2)。

更に、RbPb₂Nb₃O₁₀ はプロトン交換により高い水素生成能をまた、アルカリ条件下で銀イオンを酸化剤と生成能を示した。

BiVO₄ は、銀イオンを酸化剤として可視光照射下でこれまでに知られている最も高い酸素生成活性を示した。この物質の伝導帯の下端は V⁵⁺ である為、残念ながら水素生成は起こらない。このような結果から、当初意図したような電子状態の変化が起こったと考えられる。この事は密度汎関数法を用いた理論計算の結果からも、裏付けられた。

3. O2p 軌道の N2p 軌道による置換 : オキシナイトライド

光触媒に可視光応答性を持たせるために、O²⁻ イオンを S²⁻ 等のカルコゲナイドイオンで置き換える試みはよくなされるが、水の光分解を行おうとすると、OH⁻ の酸化よりも触媒中のカルコゲナイドイオンの酸化が優先するために、触媒が分解してしまう。本研究においてはこれまで光触媒としては全く検討されたことのなかった方法として、O²⁻ イオンを N³⁻ イオンで置き換えた材料、いわゆる

オキシナイトライドの検討を行った。その結果、この材料は可視光照射下において、水素および酸素を生成するポテンシャルを持つだけでなく、適当な条件下で安定に反応が進行することを発見した。これまでチタン系、ニオブ系、タンタル系、ジルコニウム系のオキシナイトライドを検討してきたが、これらの物質群の多様性を考慮すると、本研究目的を達成するためにこの発見がこれまでで最も重要な成果と考えている。

オキシナイトライドの電子状態の模式図を図4および図1(c)に示す。さらに光触媒反応の一例として、 $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ ($X=0.25$) を用いたメタノール溶液からの水素生成および硝酸銀水溶液からの酸素生成の経時変化を図5に示す。

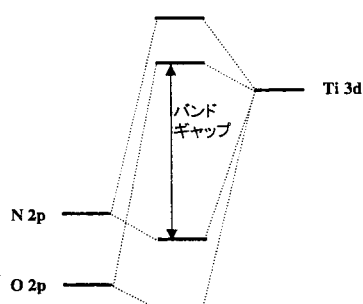


図4 $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_{2+x}\text{N}_{1-x}$ のバンド構造(模式図)

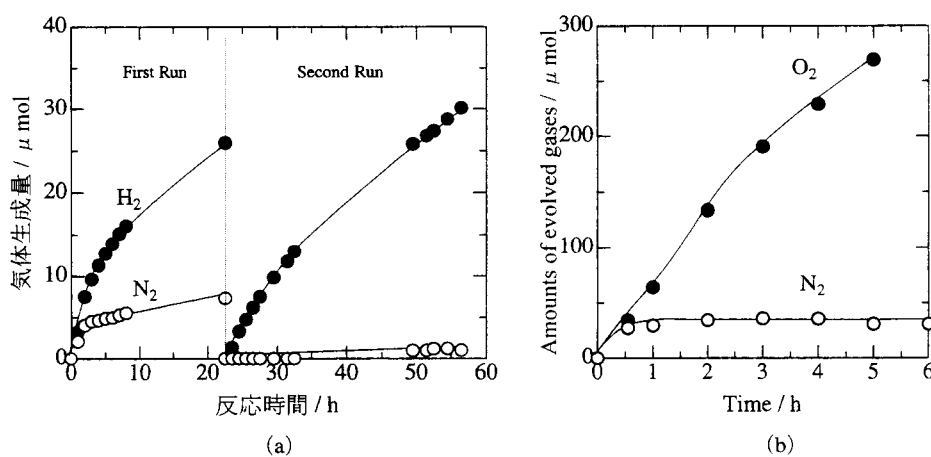


図5 可視光照射下(>420nm)における $\text{Ca}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{TiO}_{2.25}\text{N}_{0.75}$ の光触媒活性
(a)Pt担持 メタノール水溶液 (b) La_2O_3 粉末添加 硝酸銀水溶液

可視光照射下で安定に水素および酸素を生成できる触媒であることがわかる。更に図2に示したように、この材料の中にはほぼ可視光全領域を用いることが

できるものもあり(BaNbON_2 等)、太陽エネルギー利用という観点からは理想的である。これらの材料はまだ見つかったばかりであり、水の可視光全分解のためには更なる活性の向上、適当な修飾法の開発などを行わねばならないが、本材料が非常に高い可能性を持っていることは疑いない。

4. 超高活性光触媒の開発： $\text{NiO-NaTaO}_3\text{:La}$

紫外光照射下ではあるが、水の全分解の量子収率が50%に達する極めて高活性な光触媒が調製された。 NaTaO_3 に水素生成助触媒としてNiOを担持した触媒は水分解能があることは以前見出していたが、この調製時に少量のLaを添加することにより、光触媒の結晶成長・モルフォロジーを制御した結果活性が飛躍的に向上した。また、光触媒活性も非常に安定であり、今後水分解光触媒の高活性化に重要な指針を与えてくれる。

5. d^{10} 電子状態を持つ光触媒の開発： $\text{RuO}_2\text{-CaIn}_2\text{O}_4$

先に述べたようにこれまで水を全分解できる触媒は d^0 の電子配置を持つ遷移金属イオンを含む酸化物に限られていた。本研究において d^{10} の電子配置をもつ光触媒で水を全分解できることを初めて立証した。 In^{3+} は $4d^{10}$ の電子配置を持つが、複合酸化物 CaIn_2O_4 を RuO_2 で修飾することにより定常的に水を分解する。本研究の意義はこれまで水分解には不安定と考えられていた d^{10} 型の材料が水分解に用いられることを示したことにより、可視光応答性材料開発の選択性の幅が大きく広がったことにある。

6. その他の進展

本研究グループにおいては、上記以外にも重要な成果がいくつか得られている。例えば、結晶性遷移金属メソポーラス酸化物の合成に世界で初めて成功したこと、層状化合物の単層剥離技術の確立、それらの光触媒への応用、超高速レーザー分光による光触媒反応の追跡、密度汎関数法による光触媒の電子状態の解析、メカノカタリシスによる水分解の発見などであるが、紙面の都合上割愛する。