

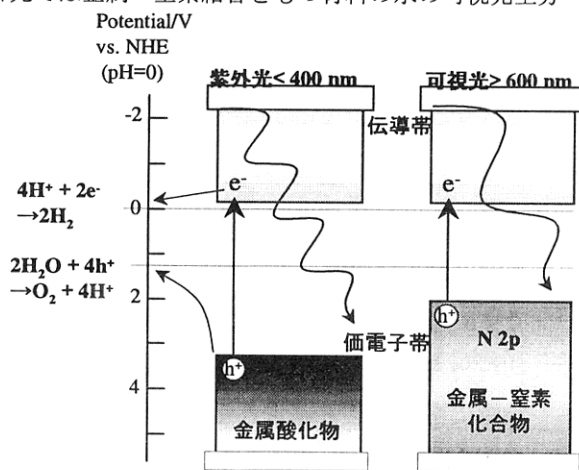
東工大資源研 ○原 亨和・一木 豪・高田 剛・野村淳子・堂免一成

【目的】 これまで安定な水の全分解光触媒として金属酸化物が研究されてきたが、未だ可視光で作動する材料は開発されていない。これは下図に示されるようにO2p軌道で構成される金属酸化物の価電子帯が低い位置にあり、電子のバンドギャップ遷移には大きなエネルギーをもつ紫外光が必要なためである。しかし最外殻軌道が高いエネルギー準位にある窒素と金属が結合した材料は価電子帯のエネルギー準位が高く、バンドギャップエネルギーが小さいために可視光で水を水素と酸素に分解するポテンシャルを有する。本研究では金属-窒素結合をもつ材料の水の可視光全分解触媒としての可能性を検討した。

【実験】 金属酸化物前駆体をNH₃気流中下700℃以上で加熱し、酸素を窒素と交換することによって金属-窒素結合をもつ材料を合成した。光触媒反応系内でこの材料粉末を分散した電子供与あるいは電子受容犠牲剤（メタノール、硝酸銀）を含む水溶液に420 nm以上の可視光を照射し、水の光還元、光酸化触媒反応を調べた。

【結果と考察】 金属窒化物Ta₃N₅、オキシナイトライドLaTiO₂N、MnNbO₂N (M:アルカリ土類金属) が犠牲剤の存在下、可視光で触媒的に水をH₂あるいはO₂に分解することが見出された。これらの材料は2 eV未満(λ > 620 nm) のバンドギャップエネルギーをもち、太陽光中の強度の強い光の波長(λ > 500 nm) で作動する水の光分解触媒のポテンシャルを有することが明らかになった。

いずれの触媒でも塩基性酸化物La₂O₃の添加によって水の光酸化が加速するため、反応は水溶液のpH、あるいはLa₂O₃と触媒間の電子授受に大きく依存することが考えられる。



金属酸化物、金属-窒素化合物光触媒のバンド構造

B 9 0 2

結晶化したメソポーラス材料の開発

東京工業大学・資源化学研究所 ○野村淳子、リ・ビョンジン、加藤徳光、高原佳子、内田美和、山下知洋、ル・ダーリン、堂免一成

1992年にMCM41と呼ばれる均一な大きさの細孔を有するアモルファスシリカが合成されて以来、それを母体とした遷移金属のドーピングや遷移金属化合物による修飾が試みられている。一方、シリカ以外のメソポーラス物質の調製は、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mn等の酸化物で報告があるが、物質を構成している酸化物自体がアモルファスである為に、熱的にも機械的にも不安定である。触媒を始めとした無機材料としての応用や実用を考慮すると、構成する酸化物の結晶化は必至であるが、これまでに結晶性メソポーラス酸化物合成の報告はなかった。そこで、非シリカ系メソポーラス金属酸化物の結晶化を試みた。

界面活性剤と金属塩化物をエタノール中で熟成し、二段階にわけて焼成することで、結晶化したメソポーラス複合酸化物の調製に初めて成功した。TaとNbの混合酸化物である(Ta, Nb)₂O₅の場合、400℃で焼成した試料は3 nmのメソ孔、140 m²/gの表面積とアモルファス構造を有していた。これを650℃焼成すると、結晶化に伴って表面積は50 m²/gに、メソ孔は10 nmに変化していることが、TEM像、電子線の回折パターン、窒素吸着等温線から確認できた。結晶化した試料は、500 kg/m²での機械圧縮、500℃での長期保持、また200℃での水熱処理をしても全く構造変化しない安定性を有していることも確認されている。現在のところ(Ta, Nb)₂O₅の他にもM(Nb, Ta)₂O₆ (M=Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)で表記されるコロンブ鉱石の一群や、ZrとTaの複合酸化物等も調製できるという結果も得ている。