

可視光を含む幅広い波長が利用できる新規水分解光触媒を開発

配布日時：平成27年1月27日14時

独立行政法人物質・材料研究機構

国立大学法人東京大学大学院工学系研究科

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田資勝、以下 NIMS）ナノ材料科学環境拠点（拠点長：魚崎浩平）の Chengsi Pan（パン チェンシ）ポスドク研究員、高田剛 NIMS 特別研究員および国立大学法人東京大学（総長：濱田純一）大学院工学系研究科化学システム工学専攻の堂免一成教授のグループは、従来よりも幅広い波長領域の可視光が利用できる水分解光触媒を新規に開発しました。

2. 光触媒を用いて太陽光のエネルギーで水を水素と酸素に分解することにより、クリーンな再生可能エネルギーを創出できます。しかし、これまでに開発された水分解が可能な光触媒はそのほとんどが紫外光しか利用できず、可視光利用が可能な場合でも最長 500nm 程度まででした。太陽光を高効率で利用するためには、より長波長側の光まで利用できる光触媒の開発が必要でした。そのためには、よりエネルギーの小さな光を利用できる光触媒の開発が必要となりますが、この場合、水分解反応の進行のために投入できるエネルギーが小さくなるために、より高度な材料設計が求められる難易度の高い課題となっていました。

3. 本研究では、電子構造が長波長吸収に適した遷移金属の酸窒化物を用いて 600 nm の波長まで利用できる水分解光触媒を初めて開発しました。その開発手法として、既存の二つのペロブスカイト型化合物である LaTaON_2 と $\text{LaMg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3}\text{O}_3$ （La:ランタン、Ta:タンタル、O:酸素、N:窒素、Mg:マグネシウム）の間で固溶体を形成し、電子構造を調整しました。これによって、 $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ 固溶体が可視光照射により水分解反応が可能になりましたが、光触媒の自己分解および逆反応も併発し、定常的な水分解反応には至りませんでした。これに対して、光触媒粒子表面を非晶質の含水酸化物で被覆することにより、光触媒の自己分解と逆反応を抑制し、定常的な水分解反応の進行を可能にしました。この含水酸化被膜は光触媒表面での化学反応をコントロールする役割を果たしています。

4. 今回の研究結果は、水分解光触媒開発において有効な新規手法の確立になります。また、この手法を他の光触媒材料へ適応することにより、さらに高活性な光触媒の開発も期待されます。現在のところ、量子収率は未だ低く、この向上が今後の課題です。

5. 本研究は東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授のグループと共同で行われました。また、科学研究費補助金特別推進研究「固液界面での光励起キャリアダイナミクスに基づいた革新的水分解光触媒の開発」、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」、「ナノテクノロジープラットホーム」、「GRENE 事業先進材料環境材料分野：低炭素社会の実現に向けた人材育成ネットワークの構築と先進環境材料・デバイス創製」の一環として行われました。

6. 本研究成果は、ドイツ化学会の科学誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン速報版で公開されました。また、本成果はその重要性が評価され、同誌の内表紙デザインに採択されました。

研究の背景

半導体光触媒^[1]を用いて光のエネルギーで水を水素と酸素に分解する研究は 1972 年の本多・藤嶋効果^[2]の発表以降、活発に研究が行われています。半導体^[3]に、そのバンドギャップ^[4]以上のエネルギーをもつ光を照射すると、半導体が光を吸収し、半導体内の価電子帯^[5]と伝導帯^[6]にプラスの電荷(正孔^[7])とマイナスの電荷(励起電子^[8])が生成されます。それらの電荷が半導体表面まで拡散し、水を還元および酸化することにより、水分子が水素分子と酸素分子に分解されます(図1)。太陽光を用いてこの反応を効率的に進め、水素を取り出すことができれば、クリーンな再生可能エネルギーを創出できます。また、粉末系光触媒では大面積展開が容易で大規模水素製造に適していると期待されています。

しかし、これまでに水を水素と酸素に分解できた光触媒の特徴は、その多くが二酸化チタンをはじめとしたバンドギャップの大きな金属酸化物であり、400 nm より短波長側の紫外光しか利用できず、太陽光スペクトルのごく僅かしか利用できません。近年では幾つかの可視光が利用できる水分解光触媒も開発されていますが、それらの場合も利用可能な波長領域は最長でも 500 nm 程度までとなっており、さらに長波長側の光まで利用できる光触媒の開発が必要となっていました(図2)。

このためにはより小さなバンドギャップをもつ光触媒の開発が課題となっています。これまでに幾つかの候補材料は見出されているものの、実際に水を分解できた例はありません。バンドギャップが小さい場合、水分解反応の進行のために投入できるエネルギーが小さくなるために、より高度な材料設計が求められます。また、そのための材料設計指針も明らかではなく、非常に難易度の高い課題となっていました。

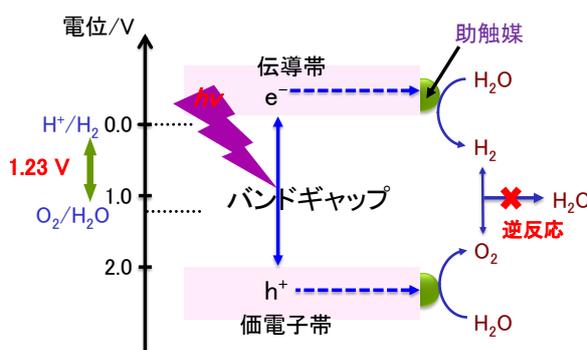


図1 光触媒による水分解反応の原理

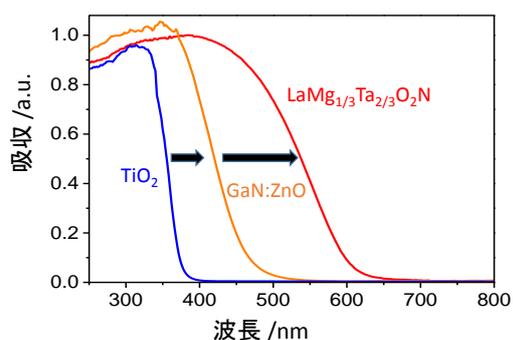


図2 代表的な光触媒の吸収波長

研究成果の内容

本研究では、従来よりもバンドギャップの小さい遷移金属の酸窒化物^[9]を用いて 600 nm の波長まで利用できる水分解光触媒を初めて開発しました。その開発手法の第一として、既存の二つのペロブスカイト型化合物^[10]である LaTaO₂N₂ と LaMg_{2/3}Ta_{1/3}O₃ の間で固溶体^[11]を形成し、バンドギャップの大きさ、およびその電位を微調整しました。所定のランタン:La, マグネシウム:Mg, タンタル:Ta 源から酸化物前駆体を混合し、アンモニア気流中下で焼成することにより、

LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} (0 ≤ x < 2/3) の組成で示される固溶体(図3)を単一相で合成できました。この化合物の光吸収スペクトルを測定すると、窒化されたサンプルではMgの組成量xの増大とともに吸収端は640から530 nmの範囲でシフトしました(図4)。このことから組成変調によってバンドギャップの大きさおよびその位置が変化することが示されました。xの増大に伴いバンドギャップが増大するものの、xが1/3以下では600 nmより長波長側まで利用できることがわかります。

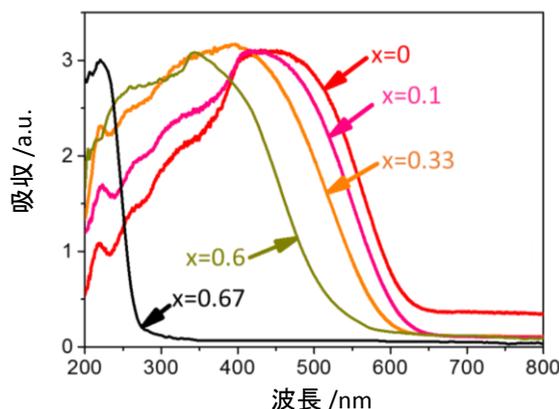
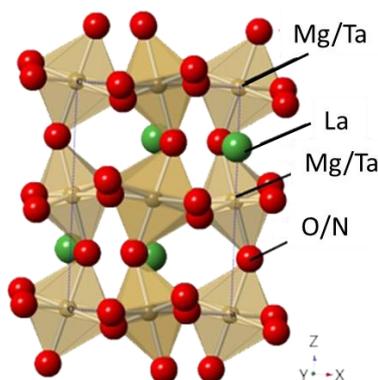


図3 LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}の結晶構造

図4 LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}の光吸収スペクトル

次に、合成した LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} (0 ≤ x < 2/3) 固溶体に水素生成を促進するロジウムとクロム:Rh-Cr 複合酸化物助触媒^[12]を導入し、光触媒能を評価したところ、中でもxが1/3以上のときに照射により水分解反応が進行するようになり、特にx=1/3で最も高い活性が得られました。しかし、この段階では、光触媒表面の窒素成分の自己酸化、および一旦生成した水素と酸素が水に戻る逆反応も併発し、定常的な水分解反応には至りませんでした(図5 a)。ここで第二の手法として、光触媒粒子表面をアモルファスの含水酸化物で被覆することにより、光触媒の自己分解と逆反応を抑制し、定常的な水分解反応の進行を可能にしました(図5 b)。この表面被

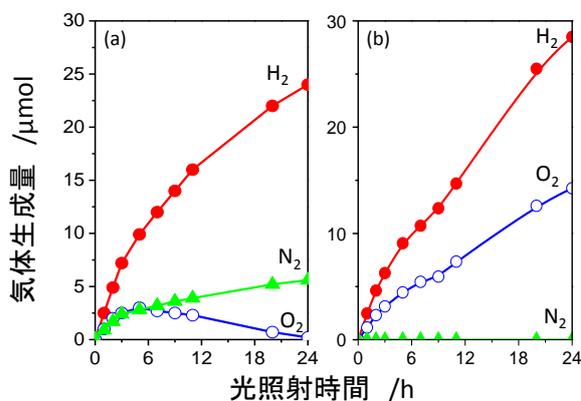


図5 LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N光触媒の水分解反応結果。
(a)Rh-Cr酸化物助触媒担持
(b)TiO₂被覆/Rh-Cr酸化物助触媒担持

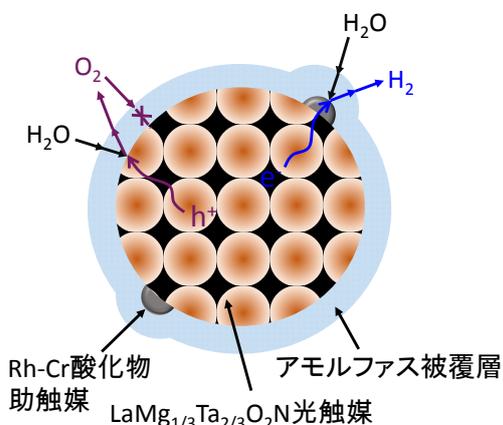


図6 LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N光触媒による水分解反応メカニズム。

覆方法は当研究者らが独自に開発したユニークな方法で、チタンの水溶性ペルオキシ錯体^[13]を光触媒粒子上で光分解し、含水酸化チタンを堆積させるものです。走査透過型電子顕微鏡による分析の結果から、光触媒粒子全体を含水酸化物が薄く被覆したコアシェル構造を有していることが明らかとなりました(図6)。この含水酸化物被膜は反応物と生成物に対して特異な選択的透過性を示し、分子ふるい作用^[14]により光触媒表面での化学反応を上手くコントロールしていることが成功への鍵となっています。ここで示した研究結果は、水分解光触媒開発において有効な新規な手法を確立したものとと言えます。

今後の課題と展望

また、本研究で示した手法を他の光触媒材料へ適応することにより、さらに高活性な光触媒を見出すことも期待できます。現在のところ、量子収率^[15]は0.1%未満とまだ低く、太陽光エネルギーの高効率変換には至りません。今後さらに量子収率を高めていく必要があります。ここが一番大きな課題です。また、より安価な元素から構成される光触媒の開発も必要となります。これらの課題解決により、太陽光による大規模水素製造がより現実的になると考えられます。

備考

本研究は東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授のグループと共同で行われました。また、科学研究費補助金特別推進研究「固液界面での光励起キャリアダイナミクスに基づいた革新的水分解光触媒の開発」、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」、「ナノテクノロジープラットホーム」、「GRENE 事業先進材料環境材料分野：低炭素社会の実現に向けた人材育成ネットワークの構築と先進環境材料・デバイス創製」の一環として行われました。

掲載論文

題名：A complex perovskite-type oxynitride: the first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm

著者：Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata*, Mamiko Nakabayashi, Takao Matsumoto, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, Kazunari Domen*

雑誌：Angewandte Chemie International Edition

DOI: 10.1002/anie.201410961

用語説明

[1]光触媒：光を照射することにより触媒作用を示す物質の総称。

[2]本多・藤嶋効果：水中に二酸化チタン (TiO₂) 電極と白金 (Pt) 電極を置き、TiO₂ 電極に光を当てると水が分解され、TiO₂ から酸素、Pt から水素が発生するとともに両電極間に電流が生じる効果を実験的に最初に見出したものであり、光エネルギーを化学物質という状態でエネルギー変換できることを実証したものの。

[3]半導体：電気をよく通す「導体」や通さない「絶縁体」に比べてそれらの中間的な性質を示すものの総称。固体中にエネルギー準位が存在しない禁制帯と呼ばれるエネルギー幅をもつもの。

[4]バンドギャップ：固体中にエネルギー準位が存在しない禁制帯がある場合、その幅のことをバンドギャップと称する。

[5]価電子帯：固体中にエネルギー準位が存在しない禁制帯がある場合、その直下のエネルギー準位が電子の詰まった状態であれば、そこを価電子帯と呼ぶ。

[6]伝導帯：固体中にエネルギー準位が存在しない禁制帯がある場合、その直上のエネルギー準位が電子の占有していない状態であれば、そこを伝導帯と呼ぶ。

[7]正孔：価電子帯から電子が抜けて、マイナスの電荷が欠乏し、相対的にプラスの電荷を帯びたもの。一般的には酸化力の源となる。

[8]励起電子：価電子帯の電子が光などのエネルギーを受けることにより、エネルギー的に高い伝導帯に移行したもの。一般的には還元力の源となる。

[9]酸窒化物：金属に酸素および窒素が伴に配位した化合物の総称。

[10]ペロブスカイト化合物：主に無機固体化合物において特定の結晶構造を有するものの総称。無機固体の結晶構造ではメジャーなものの一つ。一般的には ABX_3 の組成式で表され、A, B サイトは異なる正の電荷をもつ金属が占有し、X サイトには酸素、窒素、ハロゲンなどが占有する。

[11]固溶体：2種類以上の化合物が互いに溶け合い、全体が均一の固相となっているものをいう。

[12]助触媒：触媒作用を助長するもの。

[13]ペルオキシ錯体：金属の過酸化物の錯体で配位子に二つの連なった酸素 ($-O-O-$) をもつもの。

[14]分子ふるい作用：分子の大きさや親和性などを利用して物質を分離する性質をもった膜などの機能の総称。

[15]量子収率：吸収した光子のうち、目的の化学反応や光電変換に利用された光子の割合を示す数値。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

高田 剛 (タカタ ツヨシ)

独立行政法人物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

光化学エネルギー変換グループ NIMS特別研究員

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

Tel : 029-851-3354(内線)4171

E-mail : TAKATA.Tsuyoshi@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立大学法人東京大学大学院工学系研究科広報室

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-1790

Email: kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp