

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名：可視光分解を目指したナノ構造体光触媒の創製

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

#### 研究代表者

工藤 昭彦 (東京理科大学理学部応用化学科・教授)

#### 主たる共同研究者

井上 泰宣 (長岡技術科学大学工学部化学系・教授)

大西 洋 (神戸大学理学部・教授)

垣花 真人 (東北大学多元物質科学研究所・教授)

町田 正人 (熊本大学工学部物質生命化学科・教授)

松本 泰道 (熊本大学大学院自然科学研究科・教授)

原 亨和 (東京工業大学資源化学研究所・助教授(H16年度まで))

### 3. 研究内容及び成果

光触媒を用いた水の分解反応研究の最終目標は、人工光合成の確立および革新的水素製造プロセスの開発をすることである。これに向けて、本プロジェクトでは、光触媒材料ライブラリーの構築と光触媒サイエンスの展開という観点から次の3点を目的として研究を遂行した。光触媒ライブラリーの構築では、電子状態や結晶構造に着目し、独自のバンドエンジニアリングを駆使することにより、数多くの可視光応答性光触媒を開発する。光触媒サイエンスの展開では、ソフト合成プロセスや光触媒反応を理解するための種々のキャラクタリゼーションの開発を展開する。これらの知見を集積・解析することにより、メカニズムや活性を支配する因子の解明、さらには設計指針を確立する。これにより、光触媒を用いた高効率な可視光分解を実現することを目標とし、下記の研究成果を得た。

#### 光触媒ライブラリーの充実(工藤G, 井上G, 町田G, 松本G)

工藤グループでは、ドーピング、価電子帯形成、固溶体形成という独自のバンドエンジニアリングにより、数多くの可視光応答性光触媒を見いだした。なかでも、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ は、水素生成反応に対して可視光応答性を持つ稀な酸化物光触媒であることがわかった。この光触媒ライブラリーの充実を通して、可視光応答性を持たせるためのドーパントやドーピングの手法、および $\text{O}2p$ 軌道に代わる価電子帯を構成する元素を明らかにしてきた。井上グループでは、光触媒の構成元素として今までにあまり対象となっていなかった $d^{10}$ 電子配置を持つ典型金属元素に着目し、新たな光触媒材料開発を行った。また、設計指針として、電荷分離に影響を与える光触媒結晶中の八面体や四面体の歪みに着目した。その成果として、 $\text{Ga(III)}$ 、 $\text{In(III)}$ 、 $\text{Sn(IV)}$ 、 $\text{Sb(V)}$ が水分解光触媒に有効な構成元素であることを見いだした。町田グループでは、ポーラスマテリアルを対象として研究を進めた。主に層状タンタル酸光触媒を用いて、酸化物層の電子構造、ナノ層空間の構造制御と水和現象、助触媒の活性化等について詳細な検討をした。その結果、活性に関係する因子を抽出し、高活性化に成功した。松本グループでは、剥離した層状酸化物光触媒の光電気化学特性を明らかにするとともに、それを溶液反応で窒化することにより、可視光応答化に成功した。

このように、多方面からのアプローチにより、光触媒ライブラリーを充実させ、いくつかの画期的な光触媒を開発した。これら一連の研究から活性を支配する因子を明らかにし、そこから、設計指針を見出した。

#### 水の可視光全分解光触媒系の開発(工藤G)

水素生成光触媒である  $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$  と酸素生成光触媒である  $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{WO}_3$  を組み合わせ、電子伝達系として  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  やコバルト錯体を介在させることにより、可視光照射下での水の水素と酸素への完全分解に

成功した。ナノ酸化物光触媒(数 100nm のサイズを持つ SrTiO<sub>3</sub>:Rh と BiVO<sub>4</sub>)を用いた光触媒系は、520nm までの可視光を利用でき、420nm で量子収率 3.9%を与えた。さらに、実際に太陽光を使った水からのソーラーハイドロジェン製造を実証した。量子収率としては 4%、太陽光エネルギー変換効率としては、0.4%の効率を得られた。可視光応答性粉末光触媒における効率としては、最高レベルである。このように、新たな材料開発により、可視光応答性粉末光触媒を用いた水からのソーラー水素生成の可能性を実証した。

#### 太陽光照射下で効率良く働く水素生成のための硫化物固溶体光触媒の開発(工藤G)

固溶体形成を基礎とした材料設計により、硫黄系の還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に高活性な硫化物固溶体光触媒 CuInS<sub>2</sub>-AgInS<sub>2</sub>-ZnS を開発した。Ru/(CuAg)<sub>0.15</sub>In<sub>0.3</sub>Zn<sub>1.4</sub>S<sub>2</sub> 光触媒を用いると、疑似太陽光(AM-1.5)照射下で K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>S 水溶液から 8L/h・m<sup>2</sup>の水素生成速度を得た。実際に太陽光を使ったソーラーハイドロジェン製造を実証した。さらに、830nm までの全可視光および近赤外光の利用が可能な黒色硫化物光触媒(Black Photocatalyst)の開発にも成功した。一方、積層構造を持つ ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の Zn の一部を Cu,Ga で置換(固溶化)した Zn<sub>0.75</sub>(CuGa)<sub>0.125</sub>In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光触媒が水素生成に高活性を示すことを見いだした。このように、産業界で副生成物として得られる硫黄化合物と水と太陽光を利用することにより、常温・常圧下で、二酸化炭素を排出しない水素製造の可能性を示した。

#### 光触媒サイエンスの展開(大西G, 垣花G, 松本G)

垣花グループでは、ソフトプロセスによる新たな光触媒合成法の確立を行った。錯体重合法を用いることにより、固相法で合成した物質よりも高い活性を得ることに成功した。また、水溶液を用いたソフトプロセス合成に必要な水溶性チタンおよびタンタル錯体の開発にも成功した。一方、精密結晶構造解析では、SPring8 と高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリーの異常散乱 X 線を用いることにより、従来の粉末 X 線回折の装置では解析が困難な結晶構造解析に成功した。工藤グループが開発した AgInS<sub>2</sub>-ZnS 固溶体光触媒の構造解析において、この手法が威力を発揮した。大西グループでは、オリジナルに開発してきた高感度な時間分解赤外分光装置を用いて、工藤グループが開発した水分解触媒の光生成キャリアダイナミクスを調べてきた。たとえば、高活性を示す NaTaO<sub>3</sub>:La について調べたところ、活性と光生成したキャリアの寿命に良い相関関係が得られた。さらに、可視光応答性光触媒である TiO<sub>2</sub>:Cr,Sb にも適用し、その可視光応答性が光生成キャリアの寿命に関係することを実験的に初めて明らかにした。松本グループでは、従来電極を作成しにくい光触媒材料に対して、電気泳動法を用いることにより光触媒薄膜の作成に成功し、さらにその光電気化学測定を可能にした。これは、通常絶縁体に近い光触媒材料でも、薄膜化することにより電気化学測定を可能にできるところに特徴がある。その結果、工藤グループが開発した NaTaO<sub>3</sub>:La 光触媒上での逆反応を調べることができ、この触媒の高活性の要因を明らかにすることができた。このように、工藤グループが開発した新規光触媒を中心に題材として、いくつかのユニークな測定法の有効性を確認した。

## 4. 事後評価結果

### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

新規光触媒材料の開発やその評価法の研究を通して得られた成果は、原著論文 96 報、総説・解説・著書など 79 報、招待講演(国内学会:45 件、国際会議:26 件)、口頭発表(国内学会 204 件、国際会議 25 件)ポスター発表(国内 105 件、国際会議:72 件)を通して発表され、5 年プロジェクトとしては、妥当な数といえる。これらの多くは、国際的に評価の高い雑誌や国際学会に発表しており、国内外の研究者に重要な情報を提供し、国際会議などにおける招待講演も頻繁に行っていることから、学会における高い評価が伺える。一方、特許については、11 件(国内)出願しており、その中にいくつか特筆すべき成果が含まれている。たとえば、太陽光を利用できる水分解光触媒(Z スキーム)、高効率な水素生成金属硫化物光触媒、Black Photocatalyst などが注目に値する。これらの成果は、オリジナリティーや効率の面から判断して、この研究分野をリードしていると言え、水からのソーラーハイドロジェン製造の実現に向け期待したい。また、計測法等の光触媒サイエンスの展開においても注

目すべき成果が得られている。特に、時間分解赤外分光法やプローブ顕微鏡測定、光触媒合成プロセス開発等において、独自性のある成果が得られている。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

水の分解光触媒の開発において、高い効率を実現し、豊富な材料のデータベースを構築している。この光触媒ライブラリーの充実により、バンドエンジニアリングによる可視光応答性光触媒の設計指針を提示することができた。この設計指針は関連分野の研究者に広く用いられ、有意義な情報を提供することができると期待される。さらに、可視光応答性光触媒を用いたソーラーハイドロジェン生成の実証実験は、この分野の研究開発を促進させる大きな原動力になると期待される。このように、ソーラーハイドロジェン製造に向けて、光触媒研究が進展していることを社会に対して示すことができた。光触媒反応機構解明においてもユニークな測定法なども開拓した。今後、これらの測定法を展開することにより、光触媒サイエンスの裾野が広がることが期待される。このように、本プロジェクトで得られた成果は、今後この研究分野および周辺分野の科学技術に大きな波及効果を及ぼし、これらの分野の発展に寄与することが期待される。水の完全分解の当初目標値、有効波長 600nm、量子収率 30%、は未達であるが、本プロジェクトの成果を基に、将来的に実用化のレベルに達すれば、社会への貢献は計り知れないものとなる。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

学会発表における賞や発表論文にける賞など、12 件を受賞している。また、プロジェクト期間中に、工藤、大西、垣花、町田の4名が教授に昇任した。一方、愛知万博、国際光触媒展、科学未来館の特別企画展における展示、高校化学の教科書掲載、小学生から高校生を対象とした実験教室、サイエンスチャンネル番組作成、数多くの講演会等の社会的活動を行ってきた。これにより、水から水素を作ることの重要性を多くの研究者や一般の人に広めてきた。光触媒水分解を社会に広めてきたことは、JST の大きな役割の1つである社会への成果の還元という観点から、これらの活動は評価される。