

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: バンド構造制御による水素製造用高効率光触媒

### 2 研究者氏名: 葉 金花

研究員: 劉 守清 (研究期間 平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月)

研究員: 殷 江 (研究期間 平成 15 年 9 月～平成 17 年 8 月)

研究員: 王 徳法 (研究期間 平成 16 年 12 月～平成 18 年 3 月)

### 3 研究のねらい:

21世紀に入った今日、人類はかつてない深刻なエネルギー不足問題に直面しており、石油に代わる水素などのクリーンエネルギーの研究開発が強く望まれている。

光触媒反応は、「本多—藤嶋効果」で知られているように、光によって半導体中に励起された正孔と電子の強い酸化・還元力を利用する反応であり、有機有害化学物質の分解や水分解による水素と酸素を発生することができる。特に光触媒による水分解は植物の光合成のように太陽エネルギーをアップヒル反応によって、直接化学エネルギーに変換する反応であり、最もクリーンな水素製造技術となる可能性を秘めている。

しかし、酸化チタンを始めとする既存の光触媒材料はバンドギャップが広い(3.2eV)ため、太陽光の中の約4%しかない紫外光にだけ応答し、太陽光エネルギーの利用が大きく制限される。一方、可視光領域のエネルギー量は全太陽光の約 50%にもなる。従って、太陽光エネルギーの変換効率をあげるためには、可視光の光にも触媒活性をもつ光触媒の開発が必要不可欠である。そこで、本研究はバンド構造及び表面ナノ構造の制御を通じ、可視光照射下で水分解できるナノ構造光触媒を構築することを目標にするとともに、キャリアの励起、移動、電荷分離等水分解素過程の制御因子を検討し、水分解による太陽光エネルギーの化学エネルギー変換効率の向上を目指した。

### 4 研究成果:

#### 4. 1 バンド構造制御による新規光触媒の開発

本研究においては、独自の設計指針に基づき、二酸化チタンの枠組みにとらわれない新規可視光応答型光触媒の開発を行った。また、光照射下における安定性を考慮し、材料開発の重点を複合酸化物に置いた。水を分解するのに必要な酸化還元力を保ちながら、結晶構造及び電子構造の制御によってバンドギャップを小さくし、可視光領域の広い範囲で光触媒活性を持つようにした。また、構成元素の価数、外殻電子配置、スピン状態、軌道の局在性、結晶場の影響なども考慮した。このような探索指針に基づき、本研究期間において十数種の新規可視光応答型光触媒を開発した。これら新規光触媒は最大 600nm 以上の可視光照射下においても光触媒活性を示した。バンド構造の制御方式によって、開発した材料を以下のようなカテゴリに分けることができる:

a) 軌道挿入型:  $AM_{1/3}N_{2/3}O_3$  (A=Ca, Sr, Ba; M=Co, Ni, Cu and Zn; N=Nb, Ta),

$AM_{1/2}In_{1/2}O_3$  (A=Ca, Sr, Ba; M= Nb, Ta)

b) 軌道分裂型:  $MCrO_4$ ,  $MCr_2O_4$  (M=Ca, Sr, Ba)

c) 軌道混成型:  $AgInW_2O_8$ ,  $ABi_2M_5O_{16}$  (A=Ag, Cs; M=Nb, Ta),  $M_3V_2O_8$  (M=Mg, Ni, Zn)

d) 混合型:  $In_2AB_2Ti_{10}O_{42}$  (A = Mg, Co, Ni, Cu, Zn; B= Al, Ga, Cr, Fe)

e)  $sp-sp$  軌道遷移型:  $MBi_2O_4$  (M=Ca, Sr, Ba)

f) ナノコンポジット型:  $Ba_2In_2O_5/In_2O_3$ ,  $Lu_2O_3/Ga_2O_3$

例えば  $ABO_3$  ペロブスカイト型構造を有する  $SrTiO_3$  酸化物や  $NbO_6$  あるいは  $TaO_6$  八面体から構成される層状化合物には紫外光照射下で、高い光触媒活性を持つものが数多く知られているが、本研究では  $NbO_6$  あるいは  $TaO_6$  をペロブスカイト型構造の酸素八面体サイトに組み込むことによって新たな可視光応答型光触媒の合成に成功した。具体的にはAサイトには2価のCa、Sr、Baを配置し、Bサイトには欠陥の導入を抑えるため、5 価のNb(Ta)と2 価の遷移金属イオ

ンを 2:1 の割合で配置して平均4価となるようにチャージバランスをとった。この手法で  $M\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) など一連の化合物を調製した。X 線構造解析からこれら化合物はいずれもペロブスカイト型構造を維持した単相であった。また、紫外-可視吸収スペクトル測定は、図1に示すように  $M\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) の吸収端が可視光領域に大きくレッドシフトすることを示した。特に、 $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  においては 700nm 以上の光に対しても吸収を示した。バンド構造を検討したところ、 $M\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) においては、酸素2p軌道より高いエネルギー準位にある Co の 3d 軌道が新しい価電子帯を形成し、その結果、バンドギャップを大幅に狭めたと思われる。これら化合物の水分解活性を評価したところ、可視光照射下でメタノール溶液および純水から水素を発生することが可能であり、また図2に示すように、最大600nm 以上の可視光のみの照射下においても水素を発生することができた。

また、本研究で開発した材料の中、水素発生以外に、可視光照射下において、各種液相、及び気相有機有害物質(メチレンブルー色素、アセトアルデヒドなど)を効率的に分解できる材料も数多く含まれている。

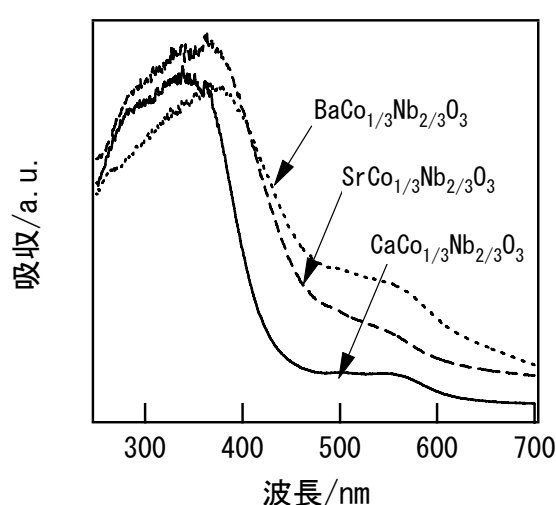


図1 ペロブスカイト構造型新規光触媒材料  $M\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) の吸収スペクトル

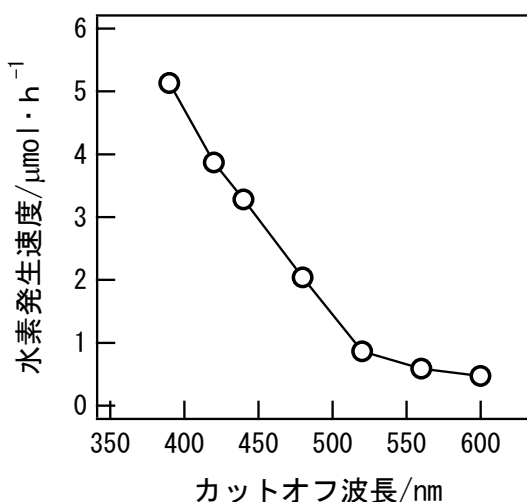


図2 Pt を担持した  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  光触媒材料のメタノール水溶液からの水素発生速度の照射光波長依存性。

#### 4. 2 表面ナノ構造制御による高効率化

光触媒反応において、光励起した電子と正孔の表面への素早い移動、再結合の抑制、電荷分離などが極めて重要である。我々は開発した材料の高効率化を図るため、溶液法合成による微粒子化、及びナノスケールでの金属酸化物の複合化を行うことによって、光触媒材料の高効率化に取り組んできた。

図3に一例として固相反応法(1230℃で 48 時間焼結)とゾルゲル法(最終焼結温度: 750℃)で作製した  $\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  光触媒の水素発生速度を比較した。固相反応法で作製した試料は焼成温度が高いため、粒径が数百ナノメートルに成長し、比表面積は僅かに  $2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。一方、ゾルゲル法で作製した試料の粒径は30nm程度で、比表面積は固相反応法で得られたその約9倍の  $19.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  にもなった。これら粒子サイズ、比表面積の差が光励起した電子や正孔の表面まで移動する確率及び反応活性点に影響を及ぼし、その結果、ゾルゲル法で作製した材料の光触媒活性が固相反応法材料より8倍も向上した。

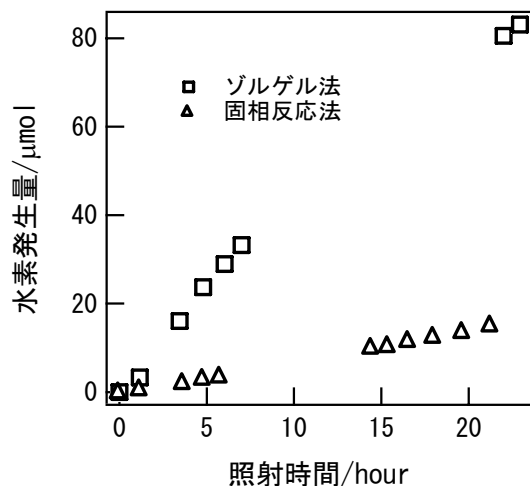


図3 BaCo<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> 光触媒材料の作製法の違いによるメタノール水溶液からの水素発生量の照射時間依存性。実験条件：300W Xe ランプ、照射光波長：>420nm、0.1mass%Pt 担持、メタノール：15vol%。

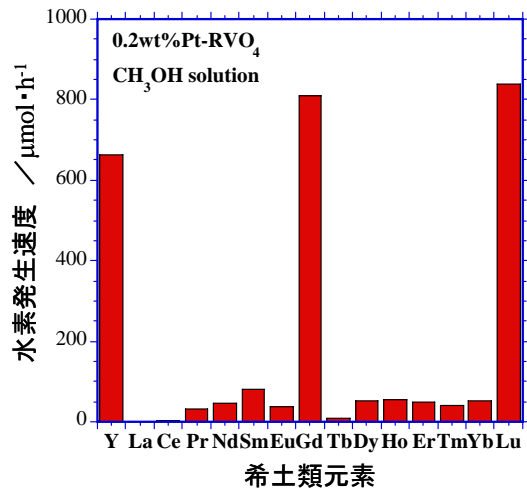


図4 RVO<sub>4</sub>(R=希土類)複合酸化物によるメタノール水溶液からの水素発生速度の希土類依存性。実験条件：400W Hg ランプ、0.2mass%Pt 担持、メタノール：15vol%。

また、光照射により生成した電子とホールの有効分離が光触媒の活性に支配的であることから、異種材料をナノスケールで複合化させることによって、新しいタイプの光触媒材料の開発を試みた。その結果、新規ナノ構造複合酸化物光触媒 Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を開発した。この複合系を構成するそれぞれの酸化物は単独では低い光触媒活性しか示さないが、高温で焼結することにより、紫外線及び可視光照射下においても水から水素と酸素を生成できるようになった。高分解透過電子顕微鏡を用いて調べた結果、複合酸化物はオーミックな接合状態にあるナノ微粒子構造をしていることが分かった。このような接合状態にある酸化物は、個々の酸化物の伝導帯及び価電子帯のポテンシャルの間に適切な差があれば、光励起した電子とホールが別々の酸化物微粒子上に移動しやすいと考えられる。その結果、電荷の空間的な分離を促進し、再結合を押さえることによって、光触媒活性の発現に繋がったと推測できる。

#### 4. 3 光触媒のメカニズム解明

新規材料の探索と平行し、より高効率な光触媒開発に有効な指針を与えるため、物性解析的実験手法と第一原理計算理論を駆使することにより、光触媒反応における活性制御因子の究明を行ってきた。

図4に最近開発した新規光触媒系 RVO<sub>4</sub>(R=Y,La-Lu)による水素発生活性を示す。これらの化合物は同じ結晶構造を有しながらも、図に見られるように大変強い希土類元素依存性を示した。Y、Gd、Lu を含む化合物は他の希土類化合物に比べ、光触媒活性が極端に高いことが判明した。これら3種類の希土類元素の外殻電子の配置は、それぞれ Y: 4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup>、Gd: 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Lu: 4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>である。つまりYにはf電子がなく、Gdはf軌道が半分充満され、またLuではf軌道が完全に充満されている状態である。第一原理に基づく理論計算から、RVO<sub>4</sub>(R=Y、Gd、Lu)のバンド構造はいずれも伝導帯が主に V3d、価電子帯が O2p によって構成されることが分かった。またR=Gdにおいては、空の Gd 4f 軌道が伝導帯の下端付近に位置し、充満した Gd 4f は価電子帯を構成する O2p 軌道と混成する模様である。さらに Lu 系では完全に充満した 4f 軌道が価電子帯の下端付近に下がってくる。他のf軌道が中途半端に埋まっている希土類系の場合について、現段階では精度の高い計算が困難であるが、上記3種類の化合物のバンド構造の計算結果から、Rの未充満 4f 準位が V3d と O2p の間に位置し、充満 4f 準位は価電子帯の近傍にあると推測できる。また、4f 電子数の増加と共にこれら 4f 準位が次第に低下し、特に充満 4f 準位は O2p 準位の下端までに下がると考えられる。このことから、R=Y、Gd、Lu 以外の希土

類化合物の場合、4f 準位が光励起キャリアのトラップセンターとなりやすいため、これら化合物の低活性を招いた要因と解釈される。電子構造の制御が光触媒活性の向上に極めて重要であることを示唆した。

ほかにはラマン分光法を用いて光触媒化合物におけるフォノンの振動モードを調べ、格子振動がキャリアの移動度、さらに光触媒活性に及ぼす影響を明らかにし、今後の高活性材料の設計に重要な指針を与えた。

## 5 自己評価:

本研究を通じて、バンド構造を制御することにより、異なるカテゴリの可視光応答材料を十数種開発した。これらの新規材料は最大 600nm 以上の可視光照射下で水から水素を発生することに成功した。また、一部の材料では可視光照射下で有機有害物質の分解にも高活性を示しており、今後の室内環境浄化材料としての応用が期待される。一方、材料表面ナノ構造制御による活性向上に取り組んだ結果、電荷の空間的な分離を促進する発想でナノ複合酸化物光触媒材料を初めて開発した。また、溶液法合成を用いた微粒子化により、従来比一桁近い比表面積増大と活性向上が得られた。さらに、水分解メカニズム研究では、電子構造と光触媒の関連を理論と実験の両面から究明し、また、格子振動の光触媒活性への影響を初めて明らかにしたなど、より高効率材料の実現に重要な設計指針を与えた。

以上のように、本さがけ研究を通じ、水素製造光触媒の材料開発及び機構解明において大きな進展が得られ、当初の目標を概ね実現できたと考ええる。しかしながら、工業レベルでの水素製造への実用には活性がまだ不十分であり、今後更なる効率のブレークスルーが必要不可欠である。なお、水素製造法は化石燃料の供給不足問題の対策として国家的戦略として長期的に取り組む必要があるため、今後も本研究で得られた知見を生かし、積極的に関連研究を推進していきたいと考えている。

## 6 研究総括の見解:

二酸化チタンにとらわれない新規の光触媒の開発を系統的に行った。広範な物質を構造上から6つのタイプに分類し、実際に合成して特性をはかりバンド構造の変化と光触媒能の関連を実証的に検討した点は系統的研究として高く評価できる。また理論計算により希土類の効果をあきらかにした点などもラマン分光法による格子振動の影響解析とともに有用な成果である。一方、実用材料としての検討で固相反応(粉末)法とゾルゲル法の比較、異種材料のナノスケール複合化の効果などで大変有用な知見を得ている。今後均一系での組成制御にとどまらずナノスケールの複合構造など更にあたらしい展開を期待したい。応用面では水の分解にかぎることなく有害微量汚染物質の分解などにも十分なウェイトをおいた研究へと発展させるとよいであろう。可視光領域へ活性領域を拡大する努力は比較的通見しをつけやすいであろう。効率の向上は数多くの要因があり容易ではないと思われるが、継続的に研究を展開していくことを期待する。

## 7 主な論文等:

原著論文(国際 24 件)

1. Defa Wang, Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photophysical and Photocatalytic Properties of a New Series of Visible-Light-Driven Photocatalysts  $M_3V_2O_8$  ( $M=Mg, Ni, Zn$ )", *Chem. Mater.*, **17**, pp.5177-5182, 2005.
2. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Photocatalytic Water Splitting with the Cr-doped  $Ba_2In_2O_5/In_2O_3$  Composite Oxide Semiconductors", *Chem. Mater.*, **17**, pp.3255-3261, 2005.
3. Junwang Tang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants on  $CaBi_2O_4$  under Visible Light Irradiation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, pp. 4463-4466, 2004.
4. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, "Possible role of lattice dynamics in the

- photocatalytic activity of  $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ni, Zn; N}=\text{Nb, Ta}$ )”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp. 8888–8893, 2004.
5. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, “A novel series of the new visible-light-driven photocatalysts  $\text{MCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca, Sr and Ba}$ ) with special electronic structures”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, pp.4936–4941, 2003.

#### 総説(国内 3 件)

1. 葉 金花, “新規可視光応答型光触媒の研究開発”, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 11, pp.444–449, 2004.
2. 葉 金花, 「光触媒～基礎・材料開発・応用～」, NTS 出版, pp.380–388, 2005
3. 加古哲也、葉 金花, 「光触媒～基礎・材料開発・応用～」, NTS 出版, pp.690–692, 2005

#### 招待講演(国際 6 件、国内 4 件)

1. Key-note Lecture: “New Photocatalysts and Their Applications to Energy and Environment”, The 11<sup>th</sup> International Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), May 19–23, 2003, Tokyo, Japan
2. Invited: “The Present and Future Perspective of Photocatalysis Materials”, 2003 Workshop on Advanced Materials development Trends and Future, Dec. 21–23, 2003, Hong Kong
3. Invited: “The Present and Future of Photocatalysis Technology”, Congress of Materials Science Society of China, Nov. 1–4, Shanghai, China
4. 招待講演: “可視光応答型複合酸化物光触媒材料の研究開発”、第5回光触媒研究討論会、平成17年7月14日、東京大学
5. Invited: “New Visible Light Sensitive Oxide Photocatalysis Materials”, The 7th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, January 8–11, 2006, Chengdu, China

#### 口頭発表

- 国際 17 件
- 国内 15 件