

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名

エネルギー変換機能を有する無機超分子系の構築

### 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    | 堂免 一成（東京工業大学資源化学研究所 教授）        |
| 主たる研究参加者 | 井上 泰宣（長岡技術科学大学工学部 教授）          |
|          | 小林 久芳（倉敷芸術科学大学産業技術学部 教授）       |
|          | 工藤 昭彦（東京理科大学理学部 助教授）           |
|          | 酒多 嘉久（山口大学工学部 助教授）             |
|          | 海老名 保男（物質・材料研究機構 研究員）          |
|          | 稲垣 伸二（(株) 田中央研究所第2特別研究室 主任研究員） |
|          | Can Li（中国科学院大連科学物理研究所 教授）      |

### 3. 研究内容及び成果：

#### 3-1 研究構想

本研究開始以前に研究代表者のグループは既に水を水素と酸素に全分解する光触媒の開発を20年近く行っていた。その結果、紫外光照射下で作動する酸化物光触媒に関してはかなりの知見を有していた。特にイオン交換能を有する層状酸化物を用いるとかなり高い量子収率が得られることがわかっていた。そこで研究開始時においては、水素と酸素の生成サイトをサブミクロンオーダーで空間的に分離した構造異方性を有する光触媒系の構築による高活性化をねらった。そのために層状構造だけでなくメソポーラス構造を有する光触媒材料の開発にも着手した。

研究開始段階で最も大きな課題は、やはり可視光応答型光触媒の開発であった。この時点での主要なアイデアは、層状光触媒の層空間を反応場としてうまく利用しようというものであった。すなわち層空間に可視光を吸収する遷移金属錯体等を導入し、ハイブリッド型の光触媒系（無機超分子系）を構築しようというものである。具体的には、ルテニウム錯体を用いた系の開発を行った。

#### 3-2 研究成果

##### 3-2-1 アニオン置換型光触媒－（オキシ）ナイトライド、オキシサルファイド（堂免グループ）

これまでTi、やTaをベースとした金属酸化物を用いれば紫外光照射下で水が水素と酸素に完全分解することが多くの研究者らから報告されている。また触媒の構造制御により数十%の量子収率で反応が進行するレベルまで開発されている。しかしこれらはバンドギャップが大きく紫外光しか利用できないため太陽光の効率的な利用は望めない。

可視光で水を分解するための光触媒の開発の第一の指針は、上記の酸化物の伝導体のレベルを保ったまま価電子帯の上端を負の方向にシフトさせることである。そのためには他の元素を組み込むことにより $02p$ で構成される価電子帯の上側に新たなエネルギー

準位を形成するのが妥当な手段と考えられる。様々な遷移金属や典型金属を組み込みそれらのd電子やs電子を価電子帯上部の構成成分とすることにより可視光化を試みた。Cr、Pb、Biなど一部の元素においては効果が見られたものの、十分な新規光触媒材料は見出されなかった。

次にTa<sup>5+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>の金属酸化物光触媒、すなわち、d<sup>0</sup>の電子配置をもつ遷移金属酸化物の酸素の一部、あるいは全てをN<sup>3-</sup>やS<sup>2-</sup>等のアニオンで置き換えて、価電子帯の上端をO2pより高いエネルギー準位にあるN2pあるいはS3pで構成することによって可視光で水を分解するのに適した材料を作れるのではないかと考えた。その回答の一つが金属-窒素・酸素結合をもつ「(オキシ) ナイトライド」、金属-硫黄・酸素結合をもつ「オキシサルファイド」である。

結果の一例を示すと、AgNO<sub>3</sub>水溶液中に分散したTaONは光を照射しない場合、気体の生成は見られないが、420 nm以上の可視光の照射と共にO<sub>2</sub>が生成した。O<sub>2</sub>の最大生成速度は約600 · mol h<sup>-1</sup>であり、量子収率は30%に達した。反応時間と共に水溶液中のAg<sup>+</sup>イオン濃度が減少し、触媒表面がAg<sup>+</sup>の還元によって生成する金属Agで覆われるためO<sub>2</sub>生成は徐々に減少する。しかし、O<sub>2</sub>がほとんど生成しなくなるまでに生成したO<sub>2</sub>の総量は反応開始前に水溶液中に存在したAg<sup>+</sup>が量論的に還元されたときに生成するO<sub>2</sub>量と一致した。その後、水溶液にAgNO<sub>3</sub>を加え、反応系を排気してから再び可視光を照射したところ再び酸素の生成が確認された。このように、TaONは可視光照射下で水をH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する光触媒としてのポテンシャルをもつことを示している。

さらに多くのアニオン変換型の材料が水の可視光全分解のポテンシャルをもつ光触媒となることがわかってきたが、これらの材料で水の可視光全分解は未だに達成されていない。これはH<sub>2</sub>の生成効率が低いためである。

### 3-2-2 d<sup>0</sup>電子配置を有する金属オキシナイトライドによる水の完全分解

d<sup>0</sup>遷移金属オキシナイトライド、オキシサルファイドではこれらが水分解のための3つの必要条件を満たしているにもかかわらず水の完全分解は達成されていない。実際、水の完全分解を可能にするにはそれ以外に様々な条件が要求されるのは確かであるが、十分条件に当たるものは明確ではない。現在のところ、水分解に好ましいと考えられる条件を幾つか挙げてみる。

- ①十分な結晶性を有しそれぞれが孤立した微小な触媒粒子。
- ②逆反応が起らず半導体粒子との必要な電荷移動が起りやすい助触媒。
- ③水の還元および酸化に対してある程度エネルギー的に余裕のあるバンド構造。
- ③を考慮した場合、オキシナイトライドのようにバンドギャップがある程度小さくなると水分解には不利なものとなり、約3 eV以上のバンドギャップをもつ酸化物以外で水分解が本当に可能かという疑問が出てくる。これに対して肯定的な結果があるグループの光触媒材料の探索を行った上で得られた。それはd<sup>0</sup>金属をベースとした(オキシ)ナイトライドである。当初、井上グループからこの系統の材料で水分解が進行するという情報を受け、共同で研究を進めた。

Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>には350nmまでの紫外領域の吸収と700-800nmまでなだらかに延びる可視領域の吸収がある。光吸収は合成(窒化)条件によって変化する。800℃で合成したものは酸素

の生成は見られず水素と窒素が生成する。850℃では水素と酸素が同時に生成するものの窒素も生成する。900℃では水素と酸素がほぼ2：1で生成し窒素の生成もほぼ抑えられる。

次にGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に様々な金属酸化物を担持したものの活性を検討した。RuO<sub>2</sub>以外にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびNiOを助触媒として用いたときも水素と酸素が生成する。ここで得られた活性はK<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>やK<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>のような酸化物光触媒の活性に匹敵するものであり、ナイトライドも十分高活性な光触媒となり得ることがわかった。ただしGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は可視光照射下では水の完全分解は進行しなかった。これはGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の可視領域の吸収は真のバンドギャップ励起ではなく不純物間の励起に基づくものであるためと考えられる。よって可視領域にバンドギャップを有する新規光触媒材料を開発しなければならないが、ここでのGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の発見はその後の加速的な発展に大きく貢献した。

ZnOとGeO<sub>2</sub>およびZnOとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末をアンモニア気流中下で所定の温度で焼成することにより得られたオキシナイトライドを検討した。Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、GaNは共に紫外領域(不純物由来の吸収を除くと)に吸収端がありバンドギャップは3.5eVおよび3.4eVである。しかしながらZnOと混合し窒化した場合はいずれの場合も吸収端が長波長側にシフトし可視光を吸収できるようになる。

紫外光照射下で(ZnO)<sub>x</sub>ZnGeN<sub>2</sub>では水素の生成が見られるものの酸素は生成しない。それに対して(ZnO)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>では水素と酸素がほぼ量論の2:1の割合で生成し、窒素は反応初期には生成するものの二回目以降ではほぼ停止する。これより(ZnO)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>はGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と同様に紫外光照射下で水を完全分解できることが示された。しかしGaNでは水素が若干生成するだけで活性がないことも特徴的である。(ZnO)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>は470 nm付近に吸収端があり、可視光で水の完全分解が可能かどうかは興味深い点である。NiO-(ZnO)<sub>x</sub>(GaN)<sub>1-x</sub>に400nmより長波長側の可視光を照射したとき、反応初期には水素と酸素が量論比に近い割合で生成するが、反応の経過と共に酸素生成活性は低下し、窒素も同時に生成する。この結果は可視光での水の完全分解が完成ではないがある程度の段階まで達成できたといえよう。触媒の安定性の向上や助触媒の最適化を行うことにより可視光での水の完全分解に近い将来可能になると考えられる。

#### 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

グループ全体として、論文発表90件、いずれも国外学術雑誌である。口頭発表は、内容的に重複しているものを除き、国内227件、国外26件。特許出願は国内30件、海外14件である。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究によりオキシナイトライドが酸化物に比べバンドギャップが縮小し可視光を吸収でき、なおかつ水を分解するためのバンドレベルと安定性を兼ね備えており、可視光での水の完全分解を目指す上で都合のよい材料群であることが見出された。さらにd<sup>10</sup>電子配置を有する金属(オキシ)ナイトライドでは水の完全分解が可能であることも見

出された。酸化物以外でも水の完全分解が可能であることを実証した初めての例であり、光触媒による水分解が特定の材料に限らないことが示された。 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ はバンドギャップが大きく紫外光しか利用できないが $\text{Zn-Ga}$ オキシナイトライドでは吸収端が可視領域にあり確実に可視光への応答がみられており、今後の発展に大きな可能性を見出すことができた。

水の完全分解が可能な新規光触媒材料を見出したことで推測ではあるが水の完全分解を行うための指針が幾つか得られたことは今後の進展に大きく役立つものと期待される。また本研究で見出された $d^{10}$ 系オキシナイトライドの特性は光触媒の分野のみに限らず他の分野にも大きな知見をもたらしたものと思われる。

#### 4-3. その他の特記事項（受賞歴など）

本研究課題は平成15年度戦略的創造研究推進事業継続研究課題に採択された。可視光による水の完全分解という人類の夢の達成に向けて精進していただきたい。また、研究参加者の工藤昭彦助教授は本プロジェクト4年終了時点で新規なCRESTプロジェクトの代表者として独立した。また、研究代表者のチームの野村助手の展開したメソポーラス材料の開発は、高分子系の研究者との共同研究によりNEDOのプロジェクトが採択された。