

人工光合成を指向した 可視光応答性ナノロッド光触媒の合成

Development of Visible Light Responsive Photocatalyst with Nanorod Structure for Artificial Photosynthesis

齊藤 健二

東京理科大学理学部第一部応用化学科 助教

Kenji Saito

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science,

Tokyo University of Science

Assistant Professor

研究の概要

太陽光で水を分解して水素を得る光触媒システムを構築することは、近年の急速な化石燃料の消費と、それに伴い深刻化している環境問題を改善するための有効な手段である。紫外光照射下での水の完全分解反応や、可視光照射下での半反応に活性を示す酸化物半導体光触媒についてはこれまでにいくつか報告例がある。しかし、貴金属である助触媒を必要とする場合が多く、バルク表面の形状変化によって助触媒未担持での活性向上を指向したケミカルエッチングやドーピングを用いても、高機能化に成功した例は少ない。そこで本研究課題では、バルクが持つ水分解反応に対する光触媒能を凌駕する種々の半導体ナノロッドを合成する。これは光触媒反応に有利な面の選択的露出や、光励起により生成したキャリアが光触媒表面に到達するまでの移動距離が、バルクの場合に比べて軽減すると予想される。

Water splitting using powder photocatalysts have attracted much attention due to one of the substantial resolutions with respect to recent rapid consumption of the fossil fuels, in addition to the rising concern of the environmental issues caused by the use of fossil fuels. Considerable efforts have so far been devoted to develop powder photocatalysts that are active for overall water splitting or the half-reaction of H₂ or O₂ production in the presence of a sacrificial reagent under UV or visible light irradiation. So far, efforts devoted to enhance the photocatalytic property such as a chemical etching or doping method have often been hampered. This study focuses on the development of a variety of semiconductor nanorods, because such a morphological change would cause the exposure of crystal plane active for the photocatalytic reactions and diminishment of distance of the photogenerated carriers transfer from bulk to surface.

① 研究目的

粉末光触媒を用いた水素製造を実用化する上での現状の課題は量子収率である。水分解反応の量子収率を向上させる方法は、① 新規光触媒材料の探索および② 既存の光触媒の高機能化の二つに大別される。①に関してはこれまでに数多くの試みがなされており、近年では可視光や太陽光照射下で駆動する光触媒が開発されているが、実用化を鑑みた場合、更なる検討が望まれる。光触媒の高機能化(②)の代表例として、宿主材料へのドーピングおよび水熱法や錯体重合法に代表されるソフトプロセスが挙げられる。前者はバルクの種類に大きく依存することが問題点として挙げられる。一方、後者は汎用性の高い粉末光触媒の高機能化法であるが、飛躍的な活性の向上に資する独創的合成技術の開発が望まれる。

光触媒活性を向上させる重要な因子として、①高い結晶性、②構造的異方性、③粒界の抑制、④小さな粒子サイズ、および⑤比表面積の増大という5つが挙げられる。粉末光触媒を合成する一般的な手法である固相法とは異なり、ソフトプロセスによって、②を除く4つの因子を満たすような光触媒を合成することは可能であると考えられるが、電荷分離の促進に寄与する構造的異方性を意図的に光触媒

に付与することは一般的に困難である。これまでに、シュウ酸を支持配位子とするニオブ(V)錯体 $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{Ox})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ox} = \text{シュウ酸}$)とトリオクチルアミン(TOA)を熱反応させることによって、高結晶性かつ固相法で得られるバルク状粒子よりも優れた光触媒機能を有する五酸化ニオブナノワイヤーが得られることを既に見いだしている(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82, 1030.)。そこで本研究では、紫外光応答性単純酸化物である五酸化ニオブから、紫外光および可視光応答性複合酸化物ナノワイヤーを合成することを目的とした。

② 研究経過

$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{Ox})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、TOA、およびNaOHを573 Kで還流し、得られた粉末を773 Kで焼成することにより、ニオブ酸ナトリウムナノワイヤー($\text{NaNbO}_3\text{-NW}$)を得た(図1)。LiOHを用いて同様な条件で反応させるこ

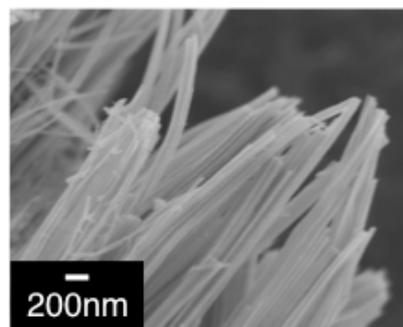


図1. $\text{NaNbO}_3\text{-NW}$ の SEM 像.

とにより、ナノ細線状のニオブ酸リチウム (LiNbO₃-NW) も合成できた。NaNbO₃-NW を出発原料として、SnCl₂ で熔融塩処理することにより、NaNbO₃ の表面が SnNb₂O₆ で被覆された二層構造を有するナノワイヤーを合成した。

③ 研究成果

助触媒として RuO₂ を担持した NaNbO₃-NW を用いて紫外光照射下における純水の全分解を検討したところ、ナノワイヤー形状を有する半導体で初めて活性を示した (図 2)。LiNbO₃-NW も同様に水分解活性を示し、最適量の RuO₂ 助触媒を担持した場合、固相法で合成したバルク状粒子 (LiNbO₃-B) およびその粒子をボール

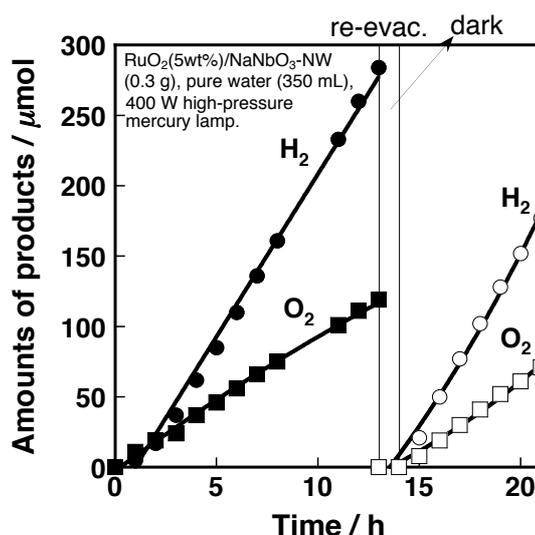


図 2. NaNbO₃-NW を用いた水分解の経時変化.

ミルによって粉砕することにより、比表面積を増大させたものの双方よりも高い光触媒活性を示した (表 1)。これは、本合成法がナノワイヤー形状の半導体を得るための新規な手法と

表 1 RuO₂/LiNbO₃-NW および LiNbO₃-B を用いた水分解

調製法	焼成条件	比表面積 / m ² g ⁻¹	助触媒 / wt%	水分解活性 / μmol h ⁻¹	
				H ₂	O ₂
本法	773 K, 10 h	27	0.5	54	14
			1.0	106	35
			2.0	23	5
			973 K, 2 h	6.1	1.0
固相法	1273 K, 2 h	0.9	1.0	41	11
			0.5	19	4
			1273 K, 10 h	0.6	1.0
固相法 (ボールミル)	1273 K, 10 h	12	2.0	48	13
			0.5	79	23
			1.0	98	29
			2.0	5	1

触媒量: 0.3 g, 純水: 370 mL, 光源: 高圧水銀灯, 反応管: 石英製内部照射型反応管.

いうだけでなく、光触媒機能の向上にも寄与する革新的手法であることを意味している。

次に、可視光応答性光触媒として知られている SnNb_2O_6 をターゲットとして研究を行った。これまでに検討してきた還流をベースとする方法では目的物が得られないことを SEM により確認した。次に、 NaNbO_3 -NW を反応物と見なし、 SnCl_2 で熔融塩処理する方法も試みた。得られた粉末は、 NaNbO_3 と SnNb_2O_6 の混合物であることが XRD パターンからわかった。高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) を用いて生成物を観察したところ、大きな体積を有する母体表面を高結晶性の構造体が被覆していた。格子縞の間隔は SnNb_2O_6 の (200) の結晶面に対応したことから、 NaNbO_3 の表面を SnNb_2O_6 が被覆した二層構造であることがわかった (図 3)。これは、XPS によって表面分析を行った際に、 SnNb_2O_6 の組成にほぼ一致していることから明らかである。本ナノワイ

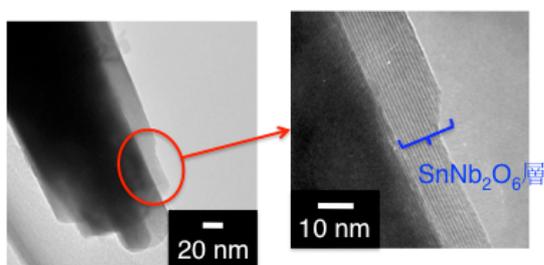


図 3 . $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{NaNbO}_3$ -NW の HR-TEM 像.

ヤーを用いて可視光 ($> 420 \text{ nm}$) 照射下における硝酸銀水溶液からの酸素生成活性をバルク粒子と比較検討した。その結果、これまでに報告されている可視光応答性ナノワイヤー光触媒はバルクに比べて光触媒活性が激減していたが、本ナノワイヤーはバルクと同程度の活性であることがわかった。以上のように、 SnNb_2O_6 のナノワイヤー化に初めて成功しただけでなく、優れた光触媒機能を有する可視光応答性ナノワイヤーを合成できた。

④ 今後の課題と発展

本研究課題では、合成の困難性および活性の低さからこれまで注目されてこなかったナノ細線状半導体光触媒を独自の方法で精密合成することにより、バルクと同程度もしくはバルクの機能を凌駕するナノワイヤーを合成できることを見いだした。今後は、本研究で得られた知見を駆使し、ニオブ以外の構成元素を有する紫外光および可視光応答性半導体光触媒に関しても検討し、更なる発展展開を行う。

⑤ 発表論文リスト

Saito, K.; Kudo, A.

“Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties”
Inorg. Chem. **2010**, *49*, 2017-2019.