



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

活性な光触媒の要素？

A03 班 加藤 英樹

ご存知のように、新学術領域研究「人工光合成」を構成する柱の1つとして半導体光触媒（以下、光触媒）があります。適切な助触媒で修飾された光触媒は、水分解や水を電子源とする二酸化炭素の還元に対しても活性なものが報告されています。私は、光触媒について「新規光触媒の開発」、「高効率化」、そして「特性制御」を対象として研究を行っています。新規光触媒を開発するため、あるいは、高活性化するためには、いったいどのような要素がクリティカルに効いているのでしょうか？

光触媒活性には、構成元素、結晶構造、結晶性、欠陥、粒子形態・サイズ、表面構造、助触媒など多岐にわたる要素が複雑に絡み合っていて影響を与えています。半導体を電極化した光電極では話が複雑になるので、ここでは粉末系の光触媒について考えてみます。光触媒活性評価は、光触媒を反応溶液や反応ガス中に置いて、照射して生成物を定量して行います。このような評価では、“光吸収”、“再結合”、“電子/正孔の移動”、“表面での電子/正孔と基質との反応”、“逆反応”という多くの過程をすべてひっくるめた性能を評価することが可能ですが、各過程にそれぞれの要素がどのように影響しているかを直接的に得ることはできません。上に挙げた要素の内、結晶性、粒子形態・サイズ、助触媒は、主に活性の大小に影響を与える要素であり、極端に言えば、これらの要素が変化しても活性が高くなるか低くなるだけであり、基本的には不活性になることはありません。もちろん深く議論する余地はありますが、「結晶性が向上したから活性が高くなった」のように経験的に理解することもできます。本稿では、これらの要素ではなく化合物が光触媒として機能するかどうかを決めている要素について考えてみます。光触媒の主幹構成元素として、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 V^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 等の d^0 金属イオン、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Sn^{4+} 等の d^{10} 金属イオンに加えて、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} など s^2 金属イオンが知られています。一方、光触媒の結晶構造には、ルチル型、ペロブスカイト型、タングステンブロンズ型、シーライト型、ジंकブレンド型、ウルツァイト型など多くの構造が知られています。今までに報告されている光触媒を眺めてみると、構成元素と結晶構造が光触媒としての特性に強く影響を与えている傾向は見られます。例として Ta 系複合酸化物を挙げると、反応の種類（水分解なのか犠牲試薬存在下での半反応なのか）、活性の大小を問わなければ、 d^{1-9} 金属イオンを含まない Ta 系複合酸化物の多くが活性な光触媒です。しかしながら、 d^0 、 d^{10} 、 s^2 金属イオンで構成される半導体が皆光触媒として機能するかというと、否となります。大分前に V 系の光触媒の開発を目指して、多数の V 系複合酸化物について探索を行ったことがありますが、その時に試した化合物の内、 $LaVO_4$ だけが紫外光下で活性であり、その他の全ては不活性であり、Ta 系複合酸化物のように次から次へと光触媒を見つけ出すという訳にはいきませんでした。ちなみに、V 系程ではありませんが Ti 系でも不活性な化合物があります。不活性な V 系酸化物

でも光吸収によるバンドギャップ励起は確かに起こっている訳ですから、再結合が早く進行しているものと容易に推測されます。それでは、 V^{5+} は光触媒の構成金属イオンとして基本的には不適で、 $BiVO_4$ 、 $LaVO_4$ など活性な V 系酸化物が例外的なののでしょうか？それとも、結晶構造が支配的な要因なののでしょうか？

次に、個人的になじみの深い Nb、Ta 系複合酸化物を例にして比べてみると、Nb と Ta ではイオン半径が同じであり、対応する複合酸化物が同型の結晶構造をとる化合物が多く存在しています。これらの光触媒活性を比較してみると、ほとんどの場合において Ta 系の方が Nb 系よりも高い活性を示します。何故でしょうか？Ta 系の方が高い伝導帯ポテンシャルを有していることが多少影響を与えているものと考えられますが、それを支配的要因とするのはいささか乱暴に思えます。実際、伝導帯ポテンシャルが $-0.2V$ 程度の $SrTiO_3$ でも適切な修飾を施すことで Nb 系光触媒よりも高い光触媒活性を得ることができます。結晶構造について詳細に比べてみると、確かに同型の構造ではありますが MO_6 八面体に注目すると Nb の方では著しく歪んでいることが多く見受けられます（図）。このような MO_6 八面体の歪みは、光触媒活性（励起キャリアの再結合）に大きな影響を与えているのでしょうか？

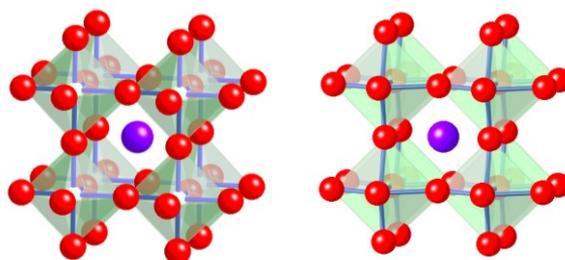


図. $KTaO_3$ (左) と $KNbO_3$ (右)

高効率な光触媒を構築するためには、光生成した電子/正孔の再結合を可能な限り抑制しなければなりません。以上に述べた疑問（下線部分）を解くことは、光触媒の根本を今まで以上に深く突き止めることであり、高効率な光触媒構築を行う上で重要な知見となるものと思われます。“計算化学”や“時間分解計測によるキャリアダイナミクス解析”は、光生成したキャリアの動的な挙動の情報を得る有力なツールですので・・・活性ではない化合物も含めて「構成元素」、「結晶構造」の観点から系統的なデータがとれると新しい知見が得られ、「新規光触媒開発」が効率的に進められるものと期待されます。

以上、ニュースレター誌面を借りて光触媒の活性を支配する要素について私見を述べさせて頂きました。「お前の考えは間違っている」、「こういう報告があるよ」、あるいは「私の持っている技術が役に立つかも」など議論や研究テーマ発案のきっかけになれば幸いです。

新学術領域「人工光合成」ニュースレター
 第1巻・第11号（通算第11号）平成26年2月3日発行
 発行責任者：井上晴夫（首都大学東京 都市環境科学研究科）
 編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）
<http://artificial-photosynthesis.net/>