博士論文（要約）

論文題目　　Development of Water Splitting Photocatalysts Based on (Oxy)nitrides

（酸窒化物を用いた水分解用光触媒の開発）

氏　名　　熊　諳珂

第 1 章　緒言

今日のエネルギーシステムは、主に石油などの化石燃料をエネルギー源として使用しているが、これらの資源の枯渇や使用時に発生する CO_2 などの温室効果ガスの環境への悪影響が懸念されている。一方、太陽エネルギーを用いた光触媒による水の全分解反応は、再生利用可能な水素エネルギーを有害な副生成物の発生を伴うことなく得ることができるため、環境負荷が小さなエネルギープロセスとして近年注目が集まっている。

当研究室では、GaN と ZnO 固溶体(GaN:ZnO)や Ta_3N_5 を代表とした（酸）窒化物光触媒が可視光照射下で一段階あるいは二段階の光励起により水の全分解反応に活性を示すことを報告している [1,2,3]。しかし、それらの光触媒活性は十分ではなく、更なる向上が求められている。

一般に、光触媒の性能を十分に引き出すには助触媒の担持が不可欠である。例えば、GaN:ZnO 光触媒は水素生成助触媒を担持しない状態では水の全分解反応に活性を示さない。ゆえに、これまでは主に水素生成助触媒のみに注目して研究が進められた。しかし、酸素生成助触媒との共担持についてはこれまでに報告されていない。また、既往の研究において、光触媒による水の分解反応を実現するためには 500 nm よりも短波長側の光を照射することが不可欠であった [2,3,4]。太陽光エネルギーの大部分は 400 nm から 800 nm までの可視光領域に含まれていることを考えると、600 nm までの光を利用できる水分解反応系の開発が望まれている。さらに、光触媒粉末を反応液に懸濁させることで十分な物質拡散を実現しているが、光触媒による水の分解反応を大規模に行う場合、光触媒の分離や回収などの面で不利となる可能性がある。このような問題は光触媒を基板上に固定した水分解光触媒パネルを開発することで解消できる可能性があるが、このような観点に着目した研究事例は知られていない。

上記の背景を踏まえ、本論文の第二章では、酸素生成助触媒としてMn_3O_4ナノ粒子、RuO_2ナノ粒子、IrO_2ナノ粒子、水素生成助触媒としてRh/Cr_2O_3コア/シェル型ナノ粒子を用い、両方の助触媒をGaN:ZnOに共担持することで可視光水分解の活性の向上を試みた。第三章では、第二章で得られた知見を元に、Rhナノ粒子の酸化状態及びRhナノ粒子の粒径と光触媒活性の関係を明らかにすることで、更なる高活性な水素生成助触媒の開発指針を得た。第四章では、Ta_3N_5に対してZn^{2+}及びZr^{2+}などの金属イオンのドーピング効果を検討することで、600 nmまでの光を利用できる一段階励起あるいは二段階励起による水の全分解反応の達成を検討した。第五章では、GaN:ZnO光触媒を用いて、光触媒パネルの作製法並びにその光触媒活性を影響する因子について検討した。第六章では本研究の総括を記した。

第 2 章　GaN:ZnO 光触媒に対する酸素生成助触媒と水素生成助触媒の共担持

焼成前後の GaN:ZnO に Mn_3O_4 酸素生成助触媒と Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型水素生成助触媒を別々に担持させることに成功した。Mn_3O_4 酸素生成助触媒のみを担持したサンプルは活性を示さなかったが、未焼成の GaN:ZnO に Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型水素生成助触媒を担持し

たサンプルは水を全分解した。これに対し、酸素生成助触媒（~ 0.05 wt%）を共担持した場合、本体の焼成を行った場合、その両方の処理を施した場合の活性は、それぞれ 1.5, 2.3, 3.4 倍に向上した。以上の結果から、Mn_3O_4 ナノ粒子助触媒が酸素生成反応を、Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型助触媒が水素生成反応を促進し、両者の相乗効果によって、全分解反応の活性が向上したと結論した。焼成処理による活性向上は光触媒本体の改良により、励起電子とホールの再結合が抑止されるためであると報告されている [5)]。焼成の効果は助触媒の共担持効果と両立したことから、助触媒による表面反応速度の促進と焼成などによる光触媒本体の改良により光触媒活性を加算的に向上させられることが示された。

次に、共担持の効果を詳細に検討するために、Mn_3O_4 の代わりに、RuO_2 あるいは IrO_2 を酸素生成助触媒として用いた。Mn_3O_4 ナノ粒子の場合と同様に、RuO_2、IrO_2 ナノ粒子を共担持した場合にも Cr_2O_3/Rh/GaN:ZnO 光触媒の水の全分解の活性が向上した。しかし、酸素生成助触媒の種類によらず最適担持量が 0.02~0.03 wt%と小さく、活性も酸素生成助触媒未担持のサンプルのおよそ 1.5 倍でほぼ同程度であった。これらの結果は、GaN:ZnO 表面には水素生成サイトがなく、酸素生成助触媒よりも水素生成助触媒の構築が重要であることを意味している。つまり、酸素生成助触媒と水素生成助触媒の共担持系においても、水分解活性をいっそう高めるためには水素生成過程の促進が不可欠であると考えられる。

光電着法で担持した Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型水素生成助触媒は、光触媒表面での Rh の凝集による活性低下が問題となる [7)]。ここで、予め作製した Rh ナノ粒子を吸着させて Rh コアを高分散に担持させることで活性を向上させることができることを応用し [10)]、Rh ナノ粒子と Ru ナノ粒子の吸着による共担持を試みた。ナノ粒子吸着法を用いて Rh コアを高分散に担持させることによって水素生成活性が向上し、その結果、共担持系において水の全分解反応活性が向上した。

第 3 章　ナノ粒子の粒径と光触媒活性の関係

水素生成助触媒の活性をさらに向上させるために、GaN:ZnO に対して粒径の異なる Rh ナノ粒子を Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型水素生成助触媒に応用し、水分解活性を調べた。その結果、Rh コアが小さければ小さいほど光触媒活性が高くなった。TEM 観察より、同じ担持量において Rh コアの粒径が小さいほど助触媒がより高分散に担持され、ナノ粒子の数密度が高くなることがわかった。そのため、光触媒表面の反応サイトが増加し、より高い光触媒をもたらしたと考えられる。

1.5 nm より更に小さい Rh ナノ粒子を用いれば、さらなる活性向上が見込めるが、現状ではこのような技術がまだ確立されていない。また、担持された Rh 種に対して XAFS で酸化状態をしらべたところ、ほとんど Rh^{3+}に近い状態になっていることがわかった。Rh/Cr_2O_3 コア/シェル型水素生成助触媒において Rh コアの価数が金属に近いほうが高活性であると報告されているので、より金属的な Rh ナノ粒子の開発及び担持方法を開発する必要がある。

第 4 章　Ta_3N_5 を利用したレドックス対非存在下での二段階励起による水の分解反応

Zn、Zr 共ドープ Ta_3N_5(以降 Zn-Zr:Ta_3N_5 と記す)の XRD 回折パターン及び UV-vis. DRS から、結晶構造やバンドギャップが Ta_3N_5 と同様であることを確認した。Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 による一段階励起型水の全分解反応を 300 nm より長波長の紫外光照射下で試みたところ、水素のみが約 15 μmol/h の速度で生成したが酸素がほとんど生成しなかった。

しかし、Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 とルチル型 TiO_2 を組み合わせた二段階励起による水分解反応を試みたところ、紫外光照射下において、水素と酸素がおよそ量論比の 2:1 を保ったまま 10 h にわたり生成した。反応溶液はレドックス対を含まないことから、Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 と TiO_2 は粒子間電子移動により二段階励起水分解反応を進行させていることが示唆された。また、Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 と WO_3 を組み合わせて 400 nm 以上の可視光を照射し、二段階励起による水分解反応も達成できた。WO_3 は伝導帯のエネルギー準位が水素発生電位よりも貴であるため水を還元することができない。このことから Zn-Zr:Ta_3N_5 が二段階励起型水の分解反応において水素生成光触媒として機能する可能性があることがわかった。さらに、Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 を Co-Ir 酸素生成助触媒で修飾した Ta_3N_5 と組み合わせて水の全分解反応を試みた。反応溶液の pH を H_2SO_4 を用いて 4.5 に調整して紫外光を照射したところ、水素と酸素の比が約 3:1 と量論から外れていたが、水素と酸素がそれぞれ 12.9、3.9 μmol/h の速度で生成した。可視光を照射した場合にも水素と酸素が同時に生成した。

第 5 章　光触媒パネルの開発

$Rh_{2-y}Cr_yO_3$/GaN:ZnO を用いて作製した光触媒パネルの SEM 像から、スキージ法及び滴下法で作製したサンプルは同様の形態を示し、光触媒層にわずかな空隙が見られた。これに対し、ナノサイズ SiO_2 を添加したサンプルでは、より多くの空隙が生じていた。さらに、ミクロンサイズ SiO_2 を添加したサンプルは形態が大きく異なり、ミクロンサイズの SiO_2 が重なることで起伏があり空隙の多い光触媒層を形成した。

それらの光触媒パネルの水分解反応活性を評価したところ、いずれの試料も水分解反応に活性を示した。しかし、SiO_2 を添加せずに光触媒をガラス基板上に固定化した場合、光触媒粒子の一部しか光触媒反応に寄与していないため活性が非常に低かった。一方、ナノサイズ SiO_2 を添加することで光触媒パネルの活性が大きく向上し、粉末を沈降させた場合と同程度の活性を示した。ミクロンサイズ SiO_2 を添加することで光触媒パネルの活性はさらに改善し、光触媒粉末を懸濁させた場合と同程度となった。

これらの結果から、光触媒層に空隙が多いほど、光触媒パネルの活性が向上すると結論した。これは光触媒層に隙間が多いほど、反応物である水が光触媒層内部に浸透しやすく、また生成した気体の離脱がスムーズになるためであると考えられる。特に SiO_2 添加は空隙を大きくするだけではなく、親水性であるために水の浸透を促進し、光触媒パネルの活性向上に貢献したと考えられる。

第 6 章　まとめ

GaN:ZnO を用いて酸素生成と水素生成助触媒を共担持する手法を開発した。酸素生成助触媒の担持量が 0.05 wt%以下の場合に、両方の助触媒を共担持することで水の全分解反応の活性が向上した。これは、光触媒上の酸化反応と還元反応を同時に促進させたためであると考えられる。酸素生成と水素生成助触媒が共担持された GaN:ZnO 光触媒の活性をより向上させるには、水素生成反応の促進が不可欠であることが示された。一方、Cr_2O_3/Ru/Zn-Zr:Ta_3N_5 を水素生成光触媒、Co-Ir/Ta_3N_5 を酸素生成光触媒として用いることで、pH 4.5 において可視光照射下で水の分解反応が進行した。これは二段階励起型水の分解反応の水素生成系と酸素生成系の両方に 600 nm までの光を利用できる光触媒を用いた初めての例である。また、粉末系と比べて大規模な応用に有利であると期待される光触媒パネルの開発に成功した。光触媒パネル内部の光触媒を有効に使うことが活性に大きな影響を及ぼし、特にミクロンサイズ SiO_2 の添加が有効であることを見出した。

参考文献

1. Y. Sasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 17536.
2. K. Maeda *et al*., *Nature*, **2006**, *440*, 295.
3. M. Tabata *et al.*, *Langmuir.*, **2010**, 26, 9161.
4. M. Higashi *et al.*, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1543.
5. K. Maeda *et al.*, *J. Catal.* **2008**, *254*, 198.
6. N. Toshima *et al.*, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1179.
7. K. Maeda *et al*., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7806.
8. K. Maeda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8286.
9. M. Yoshida *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10151.
10. N. Sakamoto *et al.*, *Nanoscale*, **2009**, *1*, 106.
11. W. Chun *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1798.