

“酸塩化物” 光触媒による安定な可視光水分解を実証

－水素社会実現に向けた材料設計指針を提供－

藤戸 大徳 工学研究科（元）博士課程学生、国奥 広伸 同博士課程学生、東 正信 同助教、陰山 洋 同教授、阿部 竜 同教授らは、酸塩化物からなる光触媒が、可視光を吸収して安定に水を酸化できることを世界で初めて見出し、これを酸素生成系として用いた定常的な可視光水分解を実証しました。本研究成実は、米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」（アメリカ時間 2 月 15 日 電子版）で公開されました。

概要

エネルギー資源枯渇の問題から、近年、水素をエネルギーキャリアとして用いる水素社会実現に向けた研究開発・実用化が進められています。光を用いて水を水素と酸素に分解する技術は、CO₂を排出しないクリーンなプロセスであり、太陽光エネルギーの大部分を占める可視光照射下で働く光触媒^{*1}の開発が行われています。複数の負電荷イオン（アニオン）からなる混合アニオン化合物は、バンドギャップ^{*2}が小さいため、光触媒の候補として注目されていますが、安定性に問題があることが知られていました。

本研究では、酸素（O²⁻）と塩素（Cl⁻）の二種のアニオンからなる層状の酸塩化物が、可視光を吸収して、安定して水を酸化する能力があり、これを用いた定常的な可視光水分解を実証しました。また、理論計算から、同物質のバンド構造が、通常の混合アニオン化合物の場合と決定的に異なることを見出しました。本研究で得られた知見は、安定性と高活性を両立する光触媒の設計指針を与えるものであり、将来の高効率太陽光水素製造の実現に向けたブレークスルーにつながることを期待されます。

1. 背景

近年、化石資源の枯渇によるエネルギー問題から、水素をエネルギーキャリアとして用いる水素社会の実現に向けた取り組みが加速しています。水素製造方法の一つとして、再生可能エネルギーを利用した安価でかつ環境負荷の少ない製造システムが注目されています。特に、太陽光エネルギーと光触媒を用いて、水分解により水素を製造するシステムは、次世代技術として期待されています。

実用化には、太陽光エネルギーの大部分を占める可視光を有効利用し、エネルギー変換効率を向上することが必須であることから、可視光応答型の水分解光触媒の開発が精力的に進められています。最近では、複数の負電荷イオン（アニオン）からなる混合アニオン化合物が、水分解光触媒の候補として注目されています。混合アニオン化合物では、図 1（左）に示すように酸素アニオン（O²⁻）より異種アニオン（N³⁻、Cl⁻、S²⁻など）が高いエネルギーをもつため、バンドギャップが減少し、可視光応答が可能になることが知られていました。しかしながら、殆どの場合、光吸収により生成した正孔^{*3}による触媒材料自体の分解（自己酸化）が進行し、時間とともに活性の著しい低下を招いてしまう問題がありました。安定性向上のために光触媒への表面修飾などの複雑な処理を施した例はありますが、大規模化が困難など新たな問題点が生じており、根本的な解決が望まれていました。

2. 研究手法・成果

本研究では、酸素 (O^{2-}) と塩素 (Cl^-) をアニオンとして含む酸塩化物 Bi_4NbO_8Cl を光触媒とした可視光分解を検討しました。 Bi_4NbO_8Cl は、図2に示すようにビスマス-酸素-塩素 ($Bi-O-Cl$) 層とニオブ-酸素 ($Nb-O$) 層が交互に積層した結晶構造をもちます。同物質は、混合アニオン化合物に期待されるように、可視光照射下において水を分解し、酸素を発生することがわかりました。ところが、従来の混合アニオン化合物とは異なり、酸素生成が長時間にわたって安定に継続することを実証しました。さらに適切な水素生成系の光触媒と組み合わせることで、可視光での水の完全分解を達成しました (図3)。

本物質において、定常的な可視光分解が達成された理由を明らかにするために、理論計算により Bi_4NbO_8Cl のバンド構造を調べたところ、価電子帯^{4*}における酸素のバンド幅は広く、そのため塩素のバンドは価電子帯の内部に位置することがわかりました (図1右)。この結果は、異種アニオンのバンドが価電子帯の上部を占める一般の混合アニオン化合物のバンド構造 (図1左) とは対照的です。光吸収により正孔は価電子帯の上端に生じやすいと考えると、 Bi_4NbO_8Cl においては、正孔に対して安定な酸素のバンドが価電子帯の上部を占めていることが、光触媒材料としての安定性を導いた理由であると考えられます。

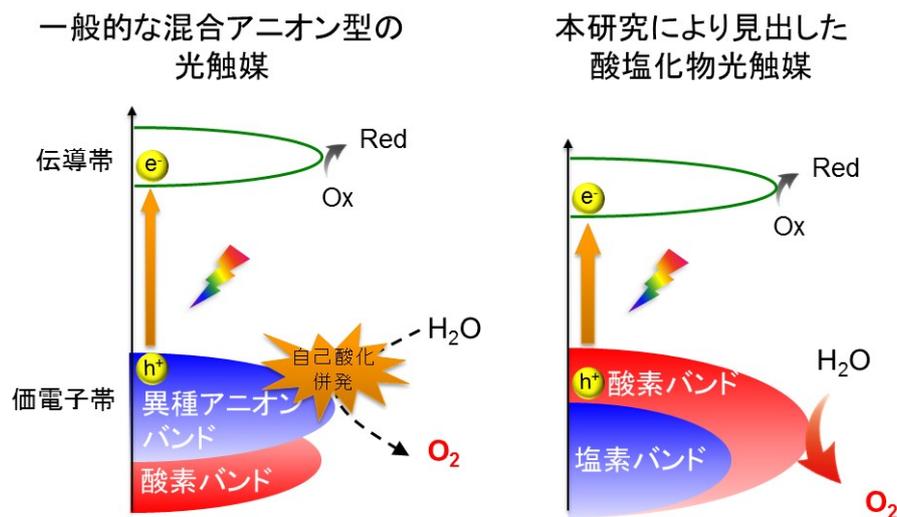


図1. 光触媒反応の概略図。従来の混合アニオン化合物 (左) では、価電子帯の上端で生成した正孔が材料を自己酸化するため活性が失われていた。一方、本研究の Bi_4NbO_8Cl (右) では、価電子帯の上端が (正孔に強い) 酸素の軌道で占められており、安定して水の酸化反応が進行する。

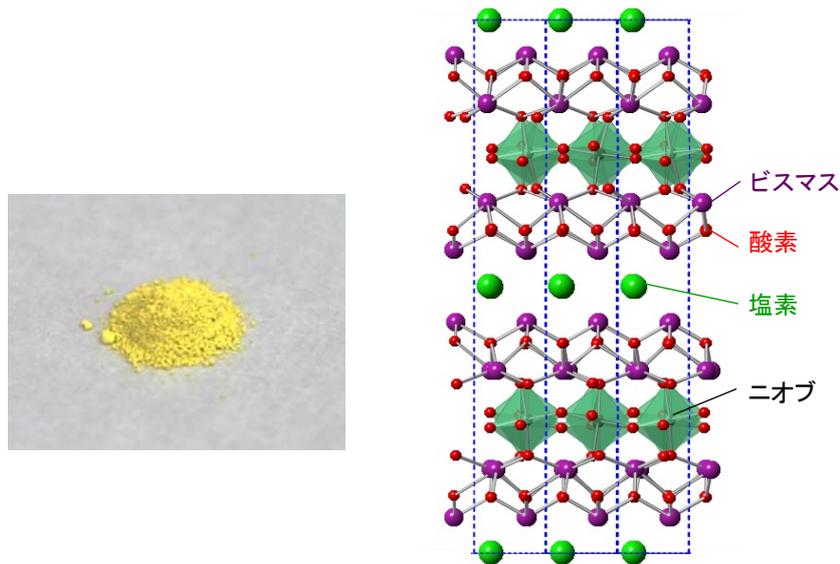


図2. 本研究にて見出した酸塩化物光触媒の写真（左）と結晶構造（右）。

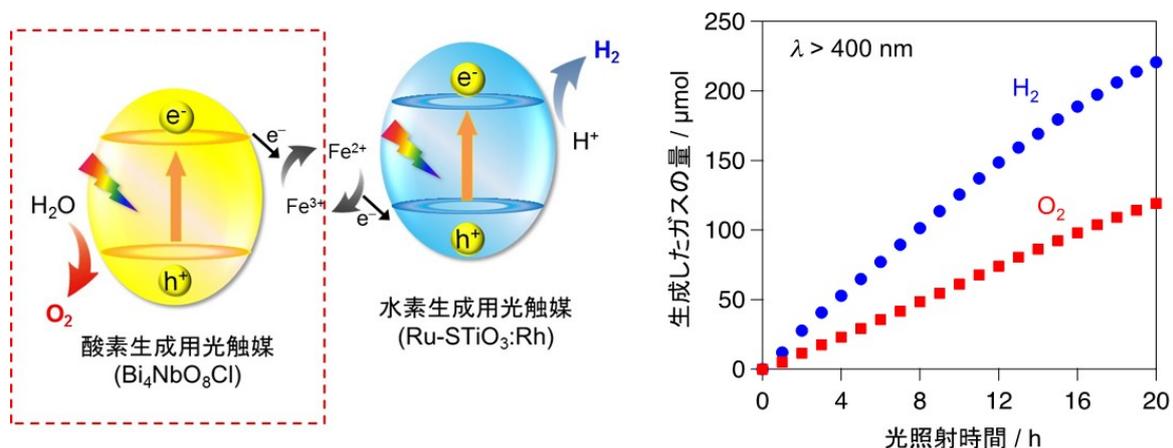


図3. (左) 本研究において用いた水分解システム。酸塩化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ を酸素生成用の光触媒として利用。(右) 可視光照射下における水分解反応の結果。

3. 今後の期待

本研究で扱った酸塩化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は、一般式 $(\text{Bi}_4\text{O}_4)\text{XM}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta} \dots, n = 1, 2, 3 \dots$) と記述されるバリエーション豊かな物質群（シレン-オーリビアス型化合物）です。したがって、安定性を保ったままバンドの位置を精密に制御し、より優れた水分解用光触媒が開発されることが期待できます。また、本研究によって得られた光触媒材料の安定性とバンド構造に関する知見は、酸塩化物に限らず一般の混合アニオン化合物にも当てはまると考えられるため、今後の光触媒開発における材料設計の指針になり、将来の高効率太陽光水素製造の実現に向けたブレークスルーにつながると考えられます。

本研究は、科学技術振興機構（J S T）の戦略的創造研究推進事業（C R E S T）「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材の創製」（研究総括：瀬戸山亨 三菱化学株式会社フェロー・執行役員、平成26～31年度）の支援を受けて行われたものです。

<論文タイトルと著者>

“Layered Perovskite Oxychloride $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$: a Stable Visible Light Responsive Photocatalyst for Water Splitting”
Hironori Fujito, Hironobu Kunioku, Daichi Kato, Hajime Suzuki, Masanobu Higashi, Hiroshi Kageyama and Ryu Abe

- * 1 光触媒：光が吸収することで、化学反応を促進する半導体。
- * 2 バンドギャップ：結晶中において、電子が存在することができないエネルギー状態のこと。電子が充填している価電子帯と、空の伝導帯のエネルギー差に相当する。バンドギャップが小さくなると、より長波長側の光を吸収できるようになる。
- * 3 正孔：結晶内の電子が抜けることで、電子欠損の穴（孔）が正の電荷を持つように振る舞う粒子のこと。これが光触媒における水の酸化反応を担う。
- * 4 価電子帯：結晶中のバンド構造のうち、原子核に強く束縛され、結晶結合に関係する価電子によって充填された帯域のこと。光吸収により価電子が励起され、正孔（*3 参照）が生成する。