

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04840

研究課題名(和文) サブナノ空間における混合原子価を用いた新規太陽光水分解用光触媒の創出

研究課題名(英文) Development of new native visible-light-sensitive photocatalyst using mixed valence oxide for water splitting

研究代表者

田邊 豊和 (Tanabe, Toyokazu)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群
・講師

研究者番号：50509130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒を用いた太陽光水分解研究分野において異種元素ドーピングや助触媒に頼らない新規の可視光駆動型光触媒の開発は大きな課題である。本研究では、酸化物の混合原子価を利用した新規可視光応答性光触媒であるBi系、Sb系混合原子価酸化物の作製を試みた。種々の合成条件を検討したところ、NaBiO₃を用いた水熱合成により可視光応答性Bi₂O₄、SbCl₃を用いた水熱合成により可視光応答性Sb₂O₄の作製に成功した。さらに、混合原子価Sn₃O₄の超薄膜化法を検討し、構造規定剤PVPを用いた水熱合成により2nm厚さの超薄膜Sn₃O₄が得られ、可視光照射下における犠牲剤溶液からの水素発生に高活性であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混合原子価を用いた可視光応答性の発現は、従来の光触媒とは異なる原理であるため、光触媒の新たな設計指針を開拓するものである。これまで光触媒として殆ど用いられなかったSn、Bi、Sb酸化物が光触媒として使用でき、材料系の幅が大きく広がる。また、酸化物系では貴重といえる強い還元力を有していることから水分解だけでなくCO₂還元反応にも有効と予想される。さらに、光触媒に留まらず、他の光機能材料である光電極や太陽電池の太陽光吸収層の材料としても使用することができる。

研究成果の概要(英文)：The development of new native visible-light-sensitive photocatalyst requiring no doping and no co-catalyst loading is a major challenge for photocatalytic H₂ production research. In this study, a visible light sensitive mixed valence Bi- and Sb-oxide photocatalyst were synthesized by optimal hydrothermal reaction by using NaBiO₃ and SbCl₃. In addition, a visible light sensitive ultrathin nanosheet Sn₃O₄ was synthesized by hydrothermal reaction using structure directing agent such as polyvinylpyrrolidone (PVP). Nanosheet Sn₃O₄ with 2 nm thick, corresponding to two-fold Sn-O-Sn sheet stacked layer, significantly catalyzed hydrogen evolution from aqueous methanol solution under irradiation of visible light ($\lambda > 400\text{nm}$), even without co-catalyst loading.

研究分野：結晶化学

キーワード：光触媒 水分解 混合原子価 水素

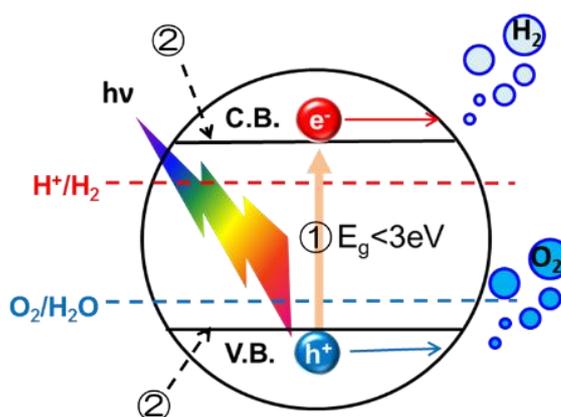
「1. 研究開始当初の背景」

エネルギー問題の根本的な解決には無尽蔵の再生可能エネルギーである太陽光エネルギーの変換技術が必須である。その中で、光触媒による太陽光水分解は非常にシンプルかつ究極的にクリーンなシステムであり、工業的に利用価値の高い水素エネルギーを太陽光エネルギーから直接変換・貯蔵できる大きな利点がある。太陽光水分解用に使用できる光触媒には図1に示すように厳しい制約条件が課される。太陽光の大部分を占める可視光を吸収することが可能(可視光応答性)となる狭いバンドギャップ(B.G. <3eV)と、水の還元と酸化反応(合わせて水分解反応)が両方可成なバンド端位置が必要条件となる。可視光応答性と水分解反応を両立する材料系は極めて少なく、現状では、TiO₂などのバンドギャップの広い酸化物半導体や炭素材料に金属や陰イオンドーピングすることでバンド構造の制御を行なっている。しかし、ドーピングサイトでの電荷再結合を同時に促進してしまうため太陽光水分解において今後の飛躍的な高効率化を望めない。

その中で近年、本研究グループは水熱合成反応により異種元素ドーピングを必要としない可視光応答型光触媒 Sn₃O₄ の高純度合成に成功し、可視光照射下による水素発生を単純スズ酸化物材料として世界で初めて報告した

(ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 参考文献[1])。

メスバウアー分光法により Sn₃O₄ は Sn²⁺ と Sn⁴⁺ の混合原子価酸化物 (Sn²⁺₂Sn⁴⁺O₄) であることを突き止め、理論計算によって単位胞スケールのサブナノ空間に Sn²⁺ と Sn⁴⁺ が共存し混成軌道を形成することで、これまで単純酸化物では困難と予想されていた可視光応答性と水分解を両立するバンド構造を有していることを明らかにした。



- ①可視光吸収可能なギャップ
- ②水の還元・酸化可能なバンド端

図1 太陽光水分解用光触媒に必要な条件

「2. 研究の目的」

Sn₃O₄ 研究の知見から、酸化物中の混合原子価を利用することで異種元素ドーピングに頼らない新規の水分解用光触媒の開発が可能であると着想した。そこで、本研究課題においては、サブナノ空間に混合原子価を共存させることで高効率での太陽光水分解が可能となる新しい混合原子価酸化物光触媒の創出を目的とした。Sn₃O₄ の混合原子価と同じ電子配置である (ns)² と (nd)¹⁰ がどちらも安定的に酸化物のサブナノ空間で存在できるとされている Bi, Sb において混合原子価酸化物の合成を試みた。ならびに可視光水分解への有効性を評価することを目的とした。

「3. 研究の方法」

(1) Bi, Sb 系混合原子価酸化物の合成

キレート剤を用いた水熱合成反応は、本研究グループが Sn304 の単相合成に世界で初めて成功した手法である。これまでの研究結果から Sn2+酸化物と Sn4+酸化物がそれぞれ形成しやすいキレート錯体が存在することが分かり、両方のキレート錯体が安定的に共存（平衡）する溶液条件下において、混合原子価酸化物の単相が得やすいことが分かっている。これらの知見を、Bi, Sb 系混合原子価酸化物にも適用し単相合成を試みた。

「4. 研究の成果」

(1) 新規のアンチモン(Sb)系混合原子価酸化物の合成を行った。金属イオン源として Sb 塩化物と還元剤及びキレート剤としてクエン酸ナトリウムを混ぜた溶液を用いて水熱合成反応によって新規混合原子価酸化物の合成を試みた。Sb 塩化物/キレート剤のモル比が 2.5~3.5 の範囲で Sb³⁺と Sb⁵⁺の混合原子価である Sb₂O₄ が形成することを粉末 X 線回折測定によって確認した（図 2）。また、反応温度の精査によって 180~220℃の範囲において混合原子価酸化物 Sb₂O₄ が主成分として形成することが分かった。

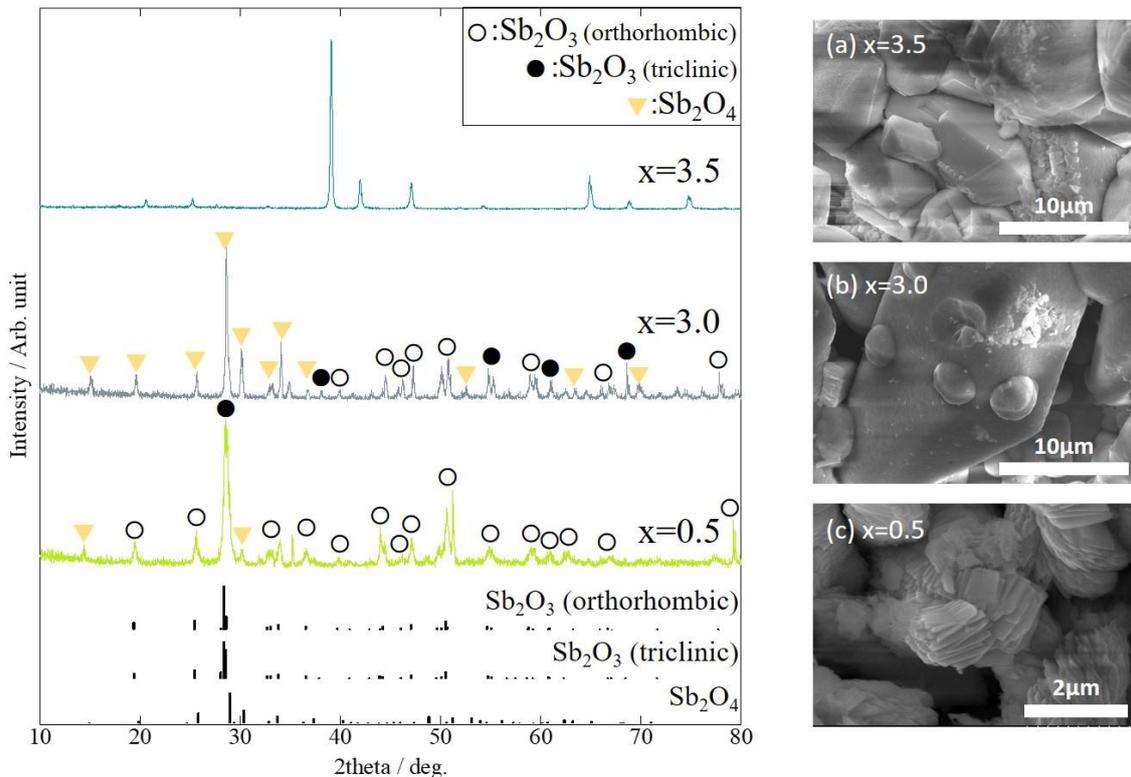


図2 アンチモン系混合原子価酸化物の合成：粉末 X 線回折図形および SEM

(2) 新規のビスマス (Bi) 系混合原子価酸化物の合成を行った。金属イオン源としてビスマス酸ナトリウムと陽イオン源として硝酸カリウムを用いた水熱合成反応を行い、新規 Bi 系混合原子価酸化物の合成を試みた。K/Bi のモル比が約 3.0 の条件において Bi^{3+} と Bi^{5+} の混合原子価である Bi_2O_4 が形成することを粉末 X 線回折測定によって確認した (図 3)。また、反応温度の精査によって $180\sim 220^\circ\text{C}$ の範囲において混合原子価酸化物 Bi_2O_4 が主成分として形成することが分かった。光還元による金属イオン還元実験により合成した Bi_2O_4 の励起電子は水素発生に十分な還元電位を有していることが分かった。合成した混合原子価酸化物は、従来の光触媒とは異なる原理で可視光応答性を発現しているため、光触媒の新たな設計指針を開拓するものである。

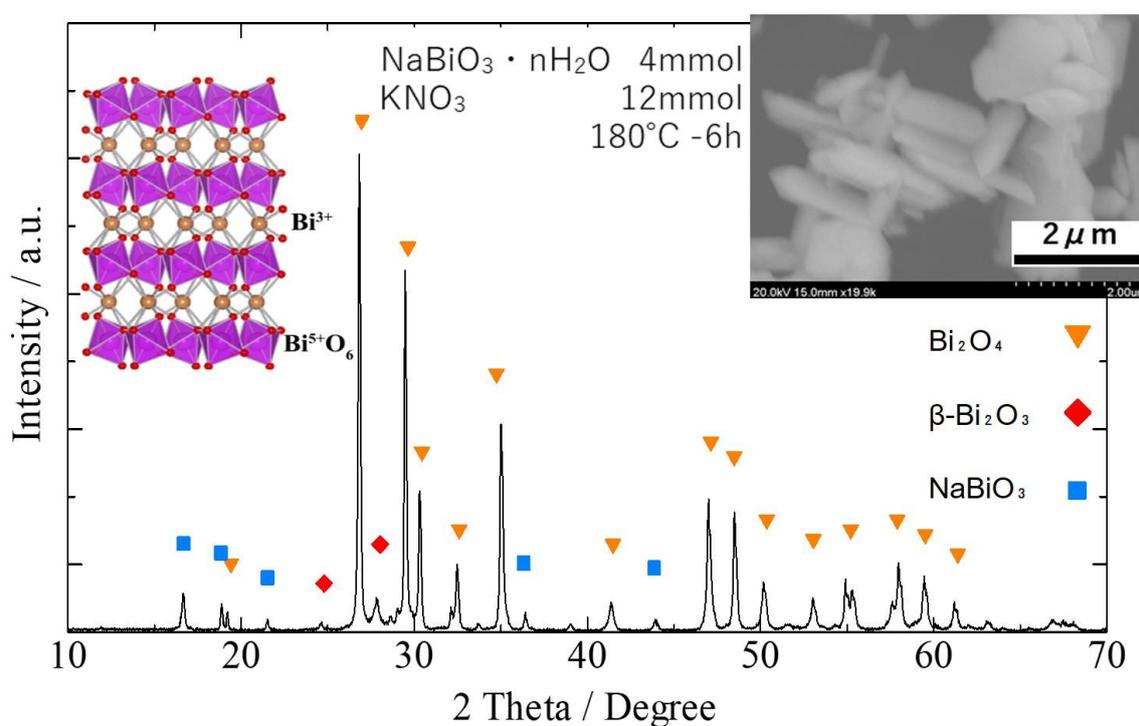


図 3 ビスマス系混合原子価酸化物の合成：粉末 X 線図形および

(4) 積層構造を有する混合原子価酸化物 Sn_3O_4 の超薄膜化手法の確立を行った。水熱合成反応の前駆体溶液にポリビニルピロリドン (PVP) を添加することにより板状 Sn_3O_4 の厚さ制御が可能であることが分かった。PVP 濃度 $62.5\ \mu\text{M}$ および水熱合成 180°C -6h の条件において 2nm の厚さを有する Sn_3O_4 超薄膜を作製した。 Sn_3O_4 超薄膜は Pt 微粒子等の助触媒担持を必要とせず、可視光照射下 ($\lambda > 400\text{nm}$) においてメタノール水溶液から水素発生を確認した (図 4)。 Sn_3O_4 超薄膜の水素発生能はバルク Sn_3O_4 や Pt 担持 CdS 光触媒より高活性であった。 Sn_3O_4 は超薄膜化することによりバンドギャップの広がり確認でき、伝導帯下端が負側にシフトすることで励起電子

の還元力が増したことにより高活性を示したと推察される(図4)。

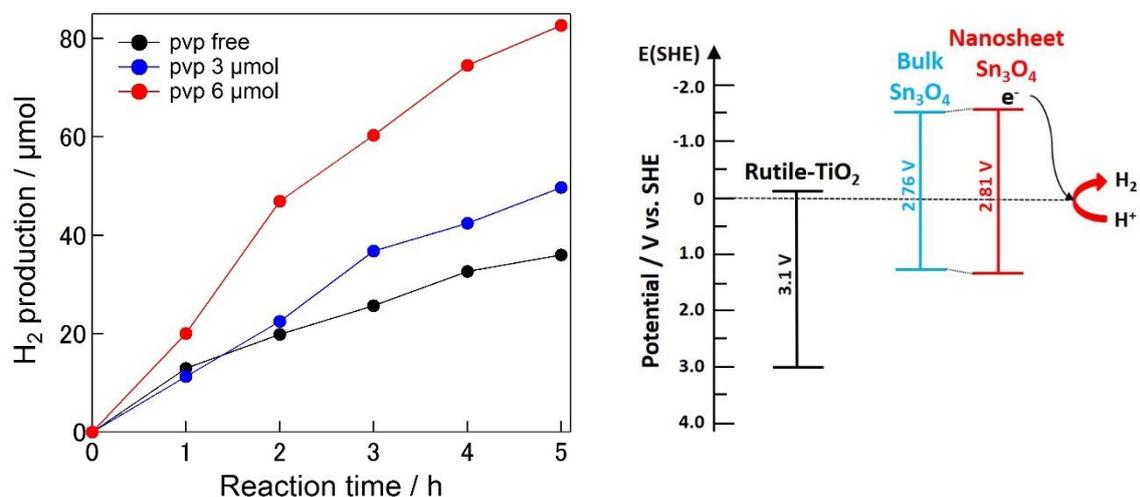


図4 超薄膜化 Sn₃O₄ の水素生成反応活性とバンド端位置

<引用文献>

- [1] M. Manikandan, Toyokazu Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄" *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, pp3790-3793, (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanabe Toyokazu, Tanikawa Tatsuhiko, Nakamori Katsutoshi, Ueda Shigenori, Nanzai Ben, Matsubara Yasuo, Matsumoto Futoshi	4. 巻 45
2. 論文標題 Solar hydrogen evolution over native visible-light-driven Sn3O4	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 28607 ~ 28615
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.07.160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神實 一樹, 田邊 豊和, 恒賀 聖司, 太田 恵唯, 金 仁華
2. 発表標題 有機物テンプレートを用いて合成したキラル酸化チタンのキラルドメインの同定とその光触媒性能評価
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神實 一樹, 田邊 豊和, 恒賀 聖司, 太田 恵唯, 金 仁華
2. 発表標題 有機物テンプレートを用いて合成したTiO ₂ におけるキラリティと光触媒性能の相関
3. 学会等名 日本金属学会2019年春期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神實 一樹, 田邊 豊和, 恒賀 聖司, 太田 恵唯, 金 仁華
2. 発表標題 有機分子集合体にテンプレートされたキラルTiO ₂ の微細組織と光触媒性能の評価
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田邊 豊和, 小宮山 海兵, 齋藤 美和, 本橋 輝樹
2. 発表標題 酸素貯蔵材料YBaCo4O7+ の欠陥構造観察
3. 学会等名 金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Wei Zhou, Junjie Wang, Toyokazu Tanabe, Hideki Abe, Naoto Umezawa	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 666
3. 書名 Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications, Chapter19-Photocatalysis and hydrogen production from water solution	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------