

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850009

研究課題名（和文） 水分解用光触媒としての層状遷移金属酸化物ナノシートに関する研究

研究課題名（英文） Study on transition metal oxide nanosheets as photocatalysts for water splitting

研究代表者

前田 和彦 (MAEDA KAZUHIKO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40549234

研究成果の概要（和文）：厚さが 1 ナノメートル程度で、数百ナノから数マイクロメートル程度の側部長をもった層状金属酸化物ナノシートは、水を分解して水素と酸素を作り出す光触媒として有望な材料群である。本研究では、様々なナノシートを合成してその構造特性と光触媒活性の相関を調べることで、層の厚み及び歪みが光触媒活性に大きな影響を与えることを明らかとした。さらに、異種金属イオンドーピング型ナノシートが、可視光で水を分解するポテンシャルを有した新しい光触媒材料であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Layered transition metal nanosheets, which possess ~1 nm thickness and lateral dimensions of several hundreds of nanometer to a few micrometer, are promising materials as photocatalysts that are capable of producing H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> from water. This research highlighted that photocatalytic activity of nanosheets is strongly dependent on the thickness and distortion of the sheet layer. It was also found that doping with foreign metal cations into nanosheets function as potential photocatalysts for visible-light-driven water splitting.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,350,000	405,000	1755,000
2010年度	1,350,000	405,000	1755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：触媒・化学プロセス、新エネルギー、水素、ナノ材料、複合材料・物性

## 1. 研究開始当初の背景

層状遷移金属酸化物は、負電荷を帯びた遷移金属酸化物層の間に陽イオンが挟まれ、それらが積層した構造をとる。ある種の層状遷移金属酸化物を 4 級アルキルアミンのような嵩高い塩基を含む水溶液中で処理すると、層状構造が単層剥離されたコロイド溶液が得

られる。この単層剥離体（ナノシート）はナノメートルサイズの厚み（1 nm 程度）と数百ナノから数マイクロメートル程度の平面をもった特異な材料であり、いくつかの材料は光触媒活性を示すことが報告されている。粒径数百ナノから数マイクロメートルの微粒子からなる従来のバルク型光触媒と比べて、

ナノシート型光触媒では、そのナノサイズの厚みにより電子とホール移動距離を大幅に短縮できる可能性があり、結果として高い光触媒活性を示すと期待される。しかしながら、現時点でそれらの報告数は少なく、水の分解反応に対する知見は未だほとんど得られていなかった。実際、バルク型光触媒では130種類以上の化合物について報告例があるのに対して、ナノシート型光触媒で報告例があるのは、 $K_4Nb_6O_{17}$ と $KCa_2Nb_3O_{10}$ の2種類のみであった。本研究は、このような状況からスタートした。

## 2. 研究の目的

本研究では、無機層状遷移金属酸化物ナノシートの調製と水の分解反応に対する光触媒活性評価を通じて、ナノシート型光触媒の物理化学的特性と光触媒活性の相関についての知見を得ることを目的とした。このようにして得られる知見は、高活性光触媒調製の指針となるだけでなく、ナノ構造材料の機能解明という点でも興味もたれる。

また、ほとんどの層状遷移金属酸化物はバンドギャップが大きい紫外光照射下でのみ活性を示す。このことはナノシート化を行った後でも同様である。水分解光触媒研究のゴールである太陽エネルギーの有効利用による高効率水分解の達成には、太陽光の大部分を占める可視光を利用することが求められる。このようなことから、可視光にตอบสนองして水を分解するためのナノシート型光触媒の開発にも取り組んだ。以下においては、前者を項目(1)、後者を項目(2)として扱うものとする。

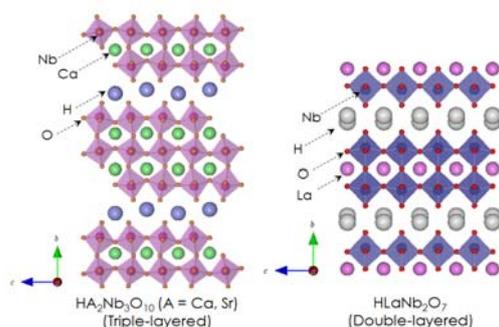


図1.  $HA_2Nb_3O_{10}$  ( $A = Ca, Sr$ ) 及び  $HLaNb_2O_7$  の模式的な結晶構造

## 3. 研究の方法

(1) 研究対象のナノシート光触媒は、置換元素種によって物理化学的特性を大きく変化させることのできるペロブスカイト型構造の $HA_2Nb_3O_{10}$  ( $A = Ca, Sr$ ) 及び $HLaNb_2O_7$ とした。前者のグループは3層のペロブスカイトブロックから構成されるのに対し、後者は2層のペロブスカイト層からなる層状化合物である。その模式的な結晶構造を図1に示す。光

触媒活性の評価に際しては、2-プロパノール水溶液からの水素生成反応を300 nm以上の紫外光照射下で行った。

(2) ワイドバンドギャップの金属酸化物を可視光応答化する方法の一つとして、適切な遷移金属をドーピングすることでバンドギャップ中に不純物準位を発現させるという方法が提案されている。本研究では層状金属酸化物である $KTiNbO_5$ や $KCa_2Nb_3O_{10}$ にRhやIrをドーブしたものをゾルゲル法の一つである錯体重合法により調製した。これを前駆体としてプロトン交換を行い、さらにこれを層剥離・再凝集させたナノシート凝集体を調製した。一連の合成実験で得られた異種元素ドーブ型試料の光触媒活性は、400 nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液からの水素生成と硝酸銀水溶液からの酸素生成によって評価した。

## 4. 研究成果

(1)  $KCa_2Nb_3O_{10}$ 、 $KSr_2Nb_3O_{10}$ 、 $RbLaNb_2O_7$ の3種類の層状金属酸化物を固相法で調製した。さらにこれらの3種類の層状金属酸化物を硝酸水溶液中で攪拌することでプロトン交換体とし、さらに水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液で処理することでナノシート化を行った。一連のキャラクタリゼーション及び光触媒反応に際しては、ナノシートを酸で凝集させたものを使用した。

粉末エックス線回折法及びラマン分光法による測定の結果から、ナノシート凝集体が調製できていることが確認され、その表面形状や比表面積には大きな違いが見られなかった。一方、これらの材料のバンドギャップ値は、 $Ca (3.50 \text{ eV}) > Sr (3.30 \text{ eV}) > La (3.23 \text{ eV})$ の順に小さくなった。さらに、バンド端の位置を見積もったところ、バンドギャップの大きい順に伝導帯の下端が負側に位置することが示唆された。

これらの異なる物理化学的特性をもつ3種類のナノシート凝集体に白金ナノ粒子を担持したものを光触媒として、2-プロパノール水溶液からの水素生成反応を行った。いずれのナノシート凝集体も300 nm以上の紫外光にตอบสนองして水素を生成したが、その光触媒活性はペロブスカイト層の数によって大きく異なった。特に、Sr体とLa体では、バンドギャップの値及びバンド位置に大きな違いは見られなかったにもかかわらず、図2に示すように光触媒活性はSr体で15倍以上高い結果となった。この2種の材料については、比表面積にも顕著な差は見られなかったことから、ペロブスカイト層の数がこのような劇的な活性の違いに寄与していることがわかった。

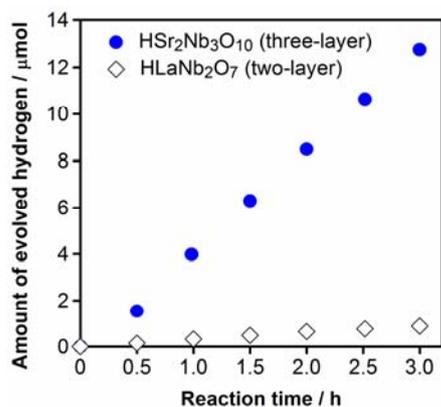


図 2. HSr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 及び HLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノシート凝集体を光触媒とした水素生成反応の経時変化 ( $\lambda > 300$  nm)  
 触媒: 5.0 mg (Pt 0.3 wt%担持), 反応溶液: 2-プロパノール水溶液(1 M, 2.0 mL), 光源: 300 W キセノンランプ

(2) 400 ナノメートル以上の可視光に応答して水を分解できる新しい層状金属酸化物ナノシートの開発に取り組み、可視光吸収中心となる異種金属イオンをドーピングした遷移金属酸化物ナノシート材料に着目して研究を進めた。異種金属として Ir や Rh をドーピングした遷移金属酸化物ナノシートは、ゾルゲル法の一つである錯体重合法で得た層状遷移金属酸化物を酸性水溶液中でプロトン交換した後、水酸化テトラブチルアンモニウムで処理することでコロイド状溶液として得ることができた。図 3 にドーピング量を変化させた際の KTiNbO<sub>5</sub>:Rh の紫外可視拡散反射スペクトルを示す。ドーピングの有無によらず、320 nm 付近の KTiNbO<sub>5</sub> に由来するバンドギャップ吸収の位置に変化は見られない。一方、Rh ドーピングしたものでは 600 nm 付近から立ち上がる新たな吸収が可視光領域に現れ、それがドーピング量と共に増加していることが分かる。これらの吸収から、ドーピングした Rh による不純物準位が KTiNbO<sub>5</sub> のバンドギャップ内に存在することが強く示唆された。また、ドーピングにより発現した可視光吸収は、プロトン交換あるいはナノシート化を行った後もほとんど変化することなく維持されていた。

Rh を 1 mol%ドーピングしたこの光触媒のメタノール水溶液からの水素生成速度を表 1 に示す。KTiNbO<sub>5</sub>:Rh、プロトン交換体 HTiNbO<sub>5</sub>:Rh、HTiNbO<sub>5</sub>:Rh ナノシート凝集体のいずれにおいても可視光照射下で定常的な水素の生成が確認された。とりわけ、プロトン交換とナノシート化を行うことで、光触媒活性には 10~40 倍の飛躍的向上が見られた。プロトン交換体が層状 KTiNbO<sub>5</sub>:Rh よりも高活性である要因として、反応種である水分子もしくはメ

タノール分子が層間にインターカレーションしやすくなり、活性点へのアクセス性が向上したことが考えられる。このプロトン交換体の層を剥離し再凝集したナノシート凝集体で水素生成速度のさらなる向上がみられた理由は、次のように考えることができる。層状化合物における層の剥離では、層間に存在している活性点が表面に露出されると考えられる。このような層間の活性点の露出は反応に関与する活性点が増加をもたらし、反応の効率化に寄与する。

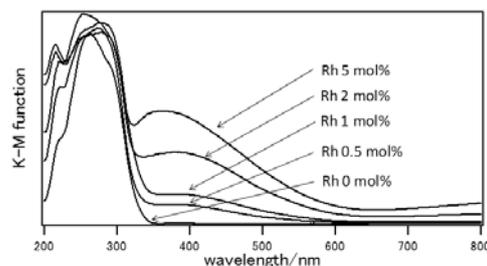


図 3. 様々なドーピング量における KTiNbO<sub>5</sub>:Rh の紫外可視拡散反射スペクトル

表 1. Rh を 1 wt%ドーピングした KTiNbO<sub>5</sub>:Rh 及びそのプロトン交換体、ナノシート凝集体による可視光照射下 ( $\lambda > 400$  nm)でのメタノール水溶液からの水素生成速度

光触媒	水素生成速度 / $\mu\text{mol h}^{-1}$
KTiNbO <sub>5</sub> :Rh	0.6
HTiNbO <sub>5</sub> :Rh	6.8
HTiNbO <sub>5</sub> :Rh ナノシート凝集体	24.0

触媒: 0.1 g (Pt 0.3 wt%担持), 反応溶液: 10vol.%メタノール水溶液 420 mL, 光源: 450 W 高圧水銀ランプ+亜硝酸ナトリウムフィルター

このように、層状金属酸化物 KTiNbO<sub>5</sub> に Rh をドーピングすることで可視光応答性を発現させ、水から水素を発生する新しい光触媒の開発に成功した。また、層状体からナノシート凝集体への構造変換により、光触媒活性を大幅に向上させることに成功した。さらに、ナノシート凝集体は硝酸銀を電子受容剤とした水の酸化反応による酸素発生にも活性を示したことから、更なる活性の向上により、水の完全分解が達成できる可能性を示すことができた。同様な手法での可視光応答性の発現は、Ir をドーピングした KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> でも確認しており、他の様々な層状遷移金属酸化物にも適用できると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Kazuhiko Maeda, Thomas E. Mallouk, Comparison of two- and three-layer restacked Dion-Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution, Journal of Materials Chemistry, 査読有, Vol.19, No.27, 2009, 4813-4818

[学会発表] (計 6 件)

- ① 前田和彦、Thomas E. Mallouk、ペロブスカイト型ニオブ系酸化物ナノシートを用いた光水素生成反応、第 107 回触媒討論会、2011 年 3 月 30 日、首都大学東京
- ② 前田和彦、太陽光で水を分解して水素を製造する粉末光触媒の開発、応用物理学会シンポジウム「人工光合成」、2011 年 1 月 28 日、東北大学東京分館、招待講演
- ③ 前田和彦、夢の化学反応、可視光水分解を可能にする新しい光触媒系の開発、材料化学システム工学討論会 2010、2010 年 12 月 5 日、京都大学、招待講演
- ④ Kazuhiko Maeda, Thomas E. Mallouk, Calcium Niobate Nanosheets as Catalytic Materials for Photochemical Hydrogen Evolution, Materials Research Society (MRS) 2010 Fall Meeting, 2010 年 11 月 30 日、Hynes Convention Center, Boston, USA
- ⑤ 前田和彦、Thomas E. Mallouk、ニオブ酸ナノスクロールを用いた色素増感型可視光水素生成反応、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 16 日、ベルクラシック甲府
- ⑥ Kazuhiko Maeda, Thomas E. Mallouk, Hexaniobate nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis - TOCAT6/APCAT5, 2010 年 7 月 20 日、Sapporo Convention Center

[その他 (受賞)] (計 2 件)

- ① 第 106 回触媒討論会若手優秀講演賞、2010 年 9 月 16 日
- ② The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis - TOCAT6/APCAT5, Best Oral

Presentation Award、2010 年 7 月 23 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 和彦 (MAEDA KAZUHIKO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40549234