

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジー

大項目	3. 資源・エネルギー
中項目	3-2. 水素エネルギー
小項目	3-2-1. 水分解光触媒 (d <sup>10</sup> 型光触媒)

<p>概要（200字以内）</p> <p>水の分解により水素を生成できる従来の光触媒はd<sup>0</sup>電子状態のTi<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>を含む遷移金属酸化物であった。これに対して、d<sup>10</sup>電子状態のGa<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, In<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup>の典型金属酸化物も光触媒となる。前者では、伝導帯がd軌道であるのに対し、後者では、伝導帯はバンド分散の大きいsp混成軌道から構成され、励起電子は高い移動度をもつため、高活性な光触媒となる。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>1972年の本多・藤嶋による電極型TiO<sub>2</sub>による水の分解反応に対する光触媒作用の発見後、水を水素と酸素に完全分解できる光触媒は、2000年頃まではNiO<sub>x</sub>やRuO<sub>2</sub>を助触媒とし、d<sup>0</sup>電子状態のTi<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、およびTa<sup>5+</sup>遷移金属イオンを持つ遷移金属酸化物であった（最近ではW<sup>6+</sup>を含むPbWO<sub>4</sub>も活性なことが見出されている。）。これに対して、2000年以降において、d<sup>10</sup>電子状態の典型金属イオン（Ga<sup>3+</sup>、In<sup>3+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Sb<sup>5+</sup>）の典型金属酸化物が、活性な光触媒となることが見出された。d<sup>0</sup>電子状態とd<sup>10</sup>電子状態の金属酸化物について、局所構造で見ると、金属酸化物を構成するMO<sub>6</sub>八面体（M=金属イオン）やMO<sub>4</sub>四面体が歪んでいる場合に光触媒活性を示すことが多い。一方、電子構造で見ると、価電子帯は、共にO 2p軌道から構成されるが、伝導帯はd<sup>0</sup>電子状態の遷移金属酸化物ではd軌道から、d<sup>10</sup>電子状態の典型金属酸化物では、伝導帯はバンド分散の大きいsp混成軌道から構成される。このため、後者は、励起電子が動きやすい特徴を持つ。これらの局所構造や電子構造の特徴を組み合わせたd<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>、d<sup>10</sup>-d<sup>0</sup>、d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>s<sup>2</sup>電子状態の複合型金属酸化物で高い光触媒活性が得られている。</p> <p>価電子帯がN 2p軌道で構成される金属窒化物光触媒では、d<sup>0</sup>電子状態の遷移金属窒化物では、水の分解反応を促進できる光触媒には至っていないが、d<sup>10</sup>電子状態の典型金属窒化物であるGe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>にRuO<sub>2</sub>を担持させた場合に、初めて水の分解反応に活性を持つことが示され、その後Zn<sup>2+</sup>やMg<sup>2+</sup>を添加したGaNやGaNとZnOの固溶体が、活性な光触媒と成っている。後者は、450nmの長波長においても、水を分解できる光触媒となり、d<sup>10</sup>電子状態が有用な光触媒となるとの概念は、可視光型光触媒へと発展している。</p>	

文献 井上泰宣 触媒 47, 254 (2005)

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 種類の豊富な金属酸化物において可視光下で作用する光触媒を見出すこと。
- 金属酸化物や金属窒化物以外の種類の光触媒を見出すこと。
- これまでの光触媒は  $d^0$  または  $d^{10}$  電子状態に限られている。この閉殻構造の電子状態以外の  $d^n$  ( $1 < n < 9$ ) 電子状態で水の分解反応に活性な光触媒を見出すこと。
- 光触媒作用に及ぼす金属酸化物の局所構造の役割をさらに明確化すること。
- 光触媒作用の効率を高めるため、助触媒の役割（電荷伝達の高効率化、界面構造の制御）を明確にすること。
- 界面を制御した光触媒系を開発すること。
- 上記の結果を基に、600 nm の波長で水を分解できる光触媒を構築すること。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 数年間安定で600nmの波長で、量子収率20%の光触媒の開発
- 水素と酸素の効率的分離機能をもつ水分解反応用リアクターシステムの実現

キーワード

光触媒、 $d^{10}$ 電子状態、典型金属酸化物、典型金属窒化物、水分解

(執筆者: 井上泰宣 )