

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

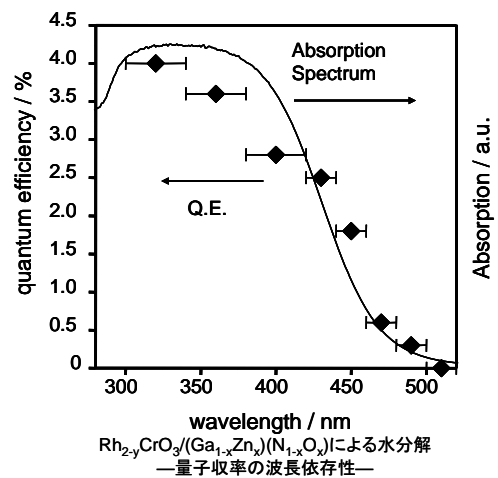
大項目	3. 資源・エネルギー
中項目	3-2. 水素エネルギー
小項目	3-2-2. 可視光応答型光触媒 1 (オキシナイトライド)

概要 (200字以内)

オキシナイトライドおよびオキシサルファイドのような非酸化物系光触媒を用いた可視光による水分解—水素製造を行っている。

既に、可視光での水の完全分解に、世界に先駆けて成功しており、400—450 nmにおいて2—3%の量子収率で水分解反応が進行する。

量子収率をさらに向上させることと、より長波長の光まで利用できる材料を開発し、太陽光利用を本格的に意識した水素製造用光触媒を開発する。



現状と最前線

現在までに、水を高効率で分解する光触媒が開発され、そのために必要な触媒の設計指針も構築されてきた。しかし、これらは、ワイドギャップの金属酸化物光触媒を用い、紫外光を照射した場合に限られていた。太陽光エネルギーの高効率変換のためには、可視領域の光で水を分解することが長年の課題であった。

ここ数年、オキシナイトライドやオキシサルファイドなどの非酸化物系の材料に着目し、水の可視光分解用光触媒として開発を行っている。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、TaON、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N、LnTiO<sub>2</sub>N および Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M: アルカリ土類、Ln: 希土類) といったチタン、タンタル、ニオブをベースとしたオキシナイトライドおよびオキシサルファイドが可視領域の光を吸収し(図 1)、水を分解するためのバンド構造と安定性を有する材料群であることを世界で初めて見出した。

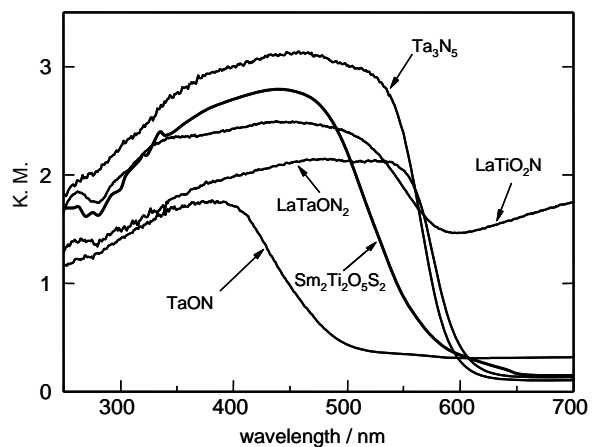


図 1 様々な非酸化物系光触媒の紫外可視吸収スペクトル

また、近年では、ガリウムおよびゲルマニウムをベースとした典型金属のオキシナイトライドが水を分解できる光触媒材料であることを見出した。GaN と ZnO は伴に紫外光しか吸収しないものの、両者が固溶することによって 500 nm 付近の可視光領域に吸収を示すようになる。本固溶体材料(以下  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  と略記)を  $\text{RuO}_2$  で修飾し可視光照射すると定常的に水が水素と酸素に分解した。これは一段階で水の可視光完全分解が実現した最初の例である。同様の効果は亜鉛-ゲルマニウム系の複合オキシナイトライドにおいても得られている。

その後、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  の合成方法や水分解反応条件の最適化を行い、高活性化した。さらに水分解反応を効率良く進行させるために NiO や  $\text{RuO}_2$  のような既存の助触媒に限らず、新規の水分解反応を促進する助触媒の開発を行った。Rh と Cr の複合酸化物の微粒子を  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  に担持することにより水分解活性は大幅に向上し定常的な水分解反応が進行した(図 2)。本触媒系では可視光領域で既に 2-3%程度の量子収率で水分解が達成されている。

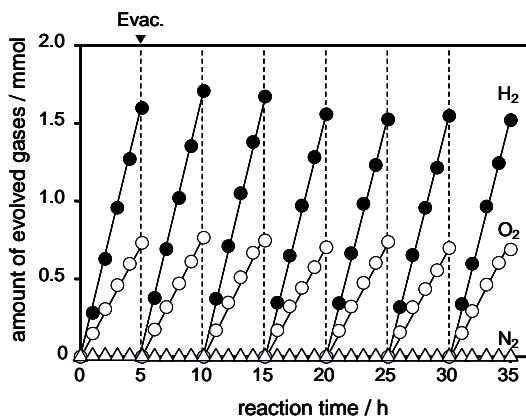


図 2  $\text{Rh}_{2-y}\text{CrO}_3/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  を用いた水分解反応  
触媒量: 0.3 g, 反応溶液: 370 mL (pH 4.5)  
光源: 450 W 高圧水銀灯 ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )

#### 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

遷移金属オキシナイトライド、オキシサルファイドでの水分解達成

反応条件の検討による水分解効率向上

水分解活性目標値: 量子収率 420 nm で 20%、500 nm で 5%、600 nm で水分解達成

安定性の向上

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水分解活性: ~600 nm で量子収率 10%

ベンチスケールでの実用的プロセスの提案

#### キーワード

光触媒・水分解・水素製造・オキシナイトライド・オキシサルファイド

(執筆者: 堂免 一成)