

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
新潟大学 大学院自然科学研究科	准教授	齊藤 健二

研究テーマ

光水素製造・貯蔵・放出機能を有する多孔性無機結晶の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

光触媒を用いたソーラー水分解は、持続可能なエネルギー社会の構築に貢献しうる技術として注目されている。光触媒反応を効率化する上で、サイズ、表面積、および結晶性は重要な因子であるが、高表面積と高結晶性を両立した物質はほとんど知られていない。一方、筆者は先行研究において、強制的イオン交換により新物質の d^0 電子酸化物多孔結晶を得る方法を見いだした。具体的には、 $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ 中の Ag^+ を H^+ に置換することで、新物質の $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ を創製し、本物質が光水素製造、水素貯蔵、および光水素放出能を示すことを確認した。しかし、 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ のバンドギャップは約4 eVであり、非常に短い波長の紫外線しか利用できないことが課題であった。そこで本研究課題では、 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ よりも小さいバンドギャップを有することが期待される新物質の $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ を合成し、その性能評価を行うことを目的とした。

2. 研究成果および考察

2-1. 実験方法

前駆体となる $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ は、 Ag_2O と Nb_2O_5 を用い、固相法で合成した。 Ag_2O と Nb_2O_5 は市販品もしくは合成したナノ粒子を用いた。 Ag_2O ナノ粒子は、 AgNO_3 水溶液に NaOH 水溶液を滴下することで、 Nb_2O_5 ナノ粒子はニオブ酸を焼成することでそれぞれ合成し、ダウンサイズ化した $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の原料として利用した。

$\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ を種々の温度で水素還元し、得られた粉末を HNO_3 中で攪拌した後に水洗することで目的物を得た。

2-2. 実験結果と考察

市販品の Ag_2O と Nb_2O_5 を用いて固相合成した $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ を水素還元した後、硝酸処理を行った。先行研究の $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ の場合と異なり、水素還元温度に依存して生成物の結晶系が異なることが明らかになった。水素還元温度が200 °Cの場合、生成物は $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の結晶系と同様の単斜晶に帰属されるX線回折パターンを示した。一方、還元温度を300 °Cにすると、 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ と同様の三方晶に由来する回折パターンへと変化した。二種類の還元温度で得られた生成物をそれぞれ AgNO_3 水溶液中で水熱処理したところ、合成前駆体である $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ へと変化したことから、分解生成物ではなく、 $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 中の NbO_6 ユニットから成る結晶骨格は維持されていることが示された。このように、Ta系からNb系へと変化させると、水素還元温度の違いで二種類の結晶構造が得られることを確認した。これが、Nb系の特色である。

一方、Ta系と同様の条件で硝酸処理をしたところ、生成物中のAgは完全に除去できず、数パーセント残存していた。水素還元時間を延長して Ag^+ イオンの残存を抑制すると共に、硝酸処理の温度と時間も変化させたが、除去率に大きな変化は見られなかった。そこで、 $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の粒子サイズに起因するものと考察し、ダウンサイズ化を試みた。 Ag_2O および Nb_2O_5 ナノ粒子を用いて固相合成した $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ は、市販品を用いて得たもの（粒径：～500 nm）に比べて明確なダウンサイズ化が確認された（粒径：～200 nm）。しかし、本ナノ粒子を同様の手順で水素還元および硝酸処理してもAgは依然として残存したままであった。これは、水素還元により生じる金属Agが肥大化することで、粒界

等に残留しやすくなるのではないかと予測し、水素還元時間を著しく短縮して硝酸処理を行うという手順を繰り返した。その結果、EDSおよびXPSの分解能でAg成分は検出されなかったことから、高純度な $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の合成に成功した。

得られた $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の拡散反射スペクトルを測定したところ、バンドギャップは3.45 eVとなり、合成前駆体の $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ のものに比べて0.23 eV増大した(図1)。これは、 $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の価電子帯(V.B.)が主にO 2p軌道とAg 4d軌道の混成軌道により形成されているのに対し、 $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ にすることでAg 4d軌道の寄与がなくなったためであると考えられる。さらに、 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ のバンドギャップと比較すると、 $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ では0.6 eV狭窄化されていた(図1)。 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ および $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ のV.B.は主にO 2p軌道で形成され、その上端のエネルギー位置(+3 V vs. SHE)はほぼ変化しないと予測される。したがって、伝導帯を主に形成するTa 5d軌道からNb 4d軌道へと変化したことで、伝導帯下端のエネルギー位置が貴側にシフトしたためであると想定される。

次に、単斜晶系の $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の持つナノ空孔内に H_2 を導入し、ラマン測定を行った。 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ と比較するとピーク強度は小さいものの、内包した H_2 に由来する $3,600\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが確認できた。現在、内包 H_2 の含有量の検出や光エネルギーを用いた内包 H_2 の放出を検討している。

以上のように、先行研究で見いだした結晶性ナノ空間創出技術を用い、 $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の結晶格子中のAg⁺を化学的に最小のH⁺へと置換することで、新物質の $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ を合成した。 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ の場合と異なり、水素還元温度の違いで二種類の結晶系をもつ $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ を単離できることがわかった。 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ のTaをNbへと変換することで、類似した結晶構造でありながら、バンドギャップを0.6 eV狭窄化できることを立証した。 $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ は $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ と同様、結晶性ナノ空間内に H_2 を吸蔵できることをラマン分光法で確認した。

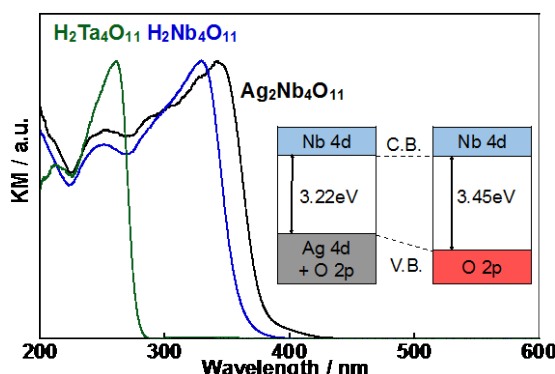


図1 $\text{H}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 、および $\text{H}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ の拡散反射スペクトル

3. 将来展望

本研究で開発した多孔性無機結晶は、 d^0 電子配置の金属イオンを骨格元素としており、ゼオライトでは困難な光触媒等への応用展開が期待される。先行研究で見いだしたナノ空間創出技術は $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ に限定されたものではないことが示され、今後も優れた新物質開発を継続する予定である。

4. 研究発表

査読付き学術論文

標題 : Morphology Control of Energy-Gap-Engineered Nb_2O_5 Nanowires and the Regioselective Growth of CdS for Efficient Carrier Transfer Across an Oxide-Sulphide Nanointerface

雑誌 : *Scientific Reports* **2017**, 7, 4913. (DOI: 10.1038/s41598-017-05292-2)

著者 : Tomoki Shinohara, Miyu Yamada, Yuki Sato, Shohei Okuyama, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi, **Kenji Saito***

学会発表

2018年10月24-26日の国際会議 (Nano S&T) において、本研究内容を講演予定である。