

水の分解反応を目指した Sn²⁺を含む可視光応答性酸化物光触媒の開発

東理大理 細木康弘

【緒言】光触媒による水の完全分解反応は、クリーンエネルギーである水素の生成法として注目されている。この反応に必要な水と光は、地球および太陽から無尽蔵に得ることができる。しかし、太陽光照射下で水を効率よく分解できる可視光応答性光触媒はいまだ見出されていない。水分解のための可視光応答性光触媒の開発において、バンド構造の制御は不可欠である。これまでに、さまざまな手法によるバンド構造制御によって、いくつかの可視光応答性光触媒が開発されてきた。その中でも、当研究室で見出された BiVO₄ は、酸素生成反応に高い活性を示す可視光応答性光触媒である。この BiVO₄ では、カチオンである Bi³⁺ による価電子帯制御によって可視光応答性が発現している。Sn²⁺ は Bi³⁺ と同じ ns² 電子配置を持つことから、Bi³⁺ と同様に価電子帯形成に寄与することが期待される。そこで本研究では、Sn²⁺ とニオブおよびタンタルから構成される複合酸化物のエネルギー構造と光触媒活性を調べることを目的とした。

【実験】Sn²⁺ からなる複合酸化物は、窒素雰囲気下での固相法にて調製した。Pt 助触媒は光電着法にて担持した。光触媒活性は閉鎖循環系を用いて、10vol% のメタノール水溶液からの水素生成反応および 0.05mol L⁻¹ の硝酸銀水溶液からの酸素生成反応について測定した。光源には 300W Xe ランプを用いた。照射光は、光学フィルターによって制御した。生成した気体の定性および定量はオンラインのガスクロにて行った。

【結果および考察】拡散反射スペクトル測定によって Sn²⁺ から構成される複合酸化物(SnM₂O₆, Sn₂M₂O₇, M: Nb, Ta)では、一般的なニオブ、タンタル系酸化物に比べバンドギャップが著しく小さくなっていることが分かった。密度汎関数法によるバンド計算によって、このバンドギャップの減少が、Sn²⁺ の価電子帯形成への寄与によることが明らかになった。それらの中で、バンドギャップが 2.3eV である SnNb₂O₆ は、可視光照射下においてメタノール水溶液からの水素生成反応に活性を示した。しかし、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応には活性を示さなかった。そこで、光触媒特性の変化を期待して、出発原料を SnO から Sn₃O₂(OH)₂ に変えた SnNb₂O₆ の調製を試みた。出発原料を変えても、XRD パターンおよび拡散反射スペクトルに大きな違いは見られなかった。しかし、表に示すように Sn₃O₂(OH)₂ から調製した SnNb₂O₆ は、水素生成反応のみならず酸素生成反応にも活性を示した。このような SnNb₂O₆ の光触媒特性の変化は、触媒粒子のモルフォロジーの変化に起因していると考えられる。このように酸化物光触媒としては珍しく、可視光照射下で犠牲剤を含む水溶液から水素および酸素を生成できる SnNb₂O₆ 光触媒の開発に成功した。

また、そのほかにもワイドバンドギャップ光触媒である K₄Nb₆O₁₇ および ANb₂O₆ (A: Sr, Ba) に、Sn²⁺ を組み込むことによって可視光応答性が発現し、それぞれが可視光照射下で犠牲剤を含む水溶液から、水素および酸素生成反応に活性を示す光触媒となることを見出した。

表 二種の原料から調製した SnNb₂O₆ の可視光照射下での光触媒活性

出発原料	活性 / μmol h ⁻¹	
	H ₂ ^{a)}	O ₂ ^{b)}
SnO	9.1	0
Sn ₃ O ₂ (OH) ₂	14.4	5.0

触媒量: 0.3g, 光源: 300W Xe ランプ (λ > 420nm)

a) 10vol% メタノール水溶液: 150ml, 助触媒: Pt 0.3wt%

b) 硝酸銀水溶液: 0.05mol L⁻¹, 150mL