



Tokyo Tech



中央大学
CHUO UNIVERSITY

平成30年5月25日

報道機関各位

東京工業大学

中央大学

可視光で働く新しい光触媒を創出

ー常識を覆す複合アニオンの新材料を発見ー

【要点】

- 酸素とフッ素を構成元素に含む可視光応答型の新しい光触媒を開発
- アニオン複合化で得られる結晶構造を活用し太陽光の主成分を効率よく吸収
- 太陽光をエネルギー源に水から水素を製造、CO₂も有用化学物質へ変換

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の前田和彦准教授、石谷治教授、栗木亮大学院生・日本学術振興会特別研究員らは中央大学 理工学部の岡研吾助教と共同で、鉛とチタンからなる**酸フッ化物**（用語1）が可視光照射下で光触媒として機能することを発見した。

酸フッ化物が例外的に小さな**バンドギャップ**（用語2）を有していることから光触媒の可能性を検討して実現した。可視光照射下で、水からの水素生成や二酸化炭素（CO₂）の**ギ酸**（用語3）への還元的変換反応に対して活性となるため、幅広い分野での応用が期待される。

これまで、酸フッ化物はバンドギャップが大きく、可視光応答型光触媒として不向きと考えられていた。今回の前田准教授らの発見により、物質探索の対象にならなかった新たな材料群に、革新的光触媒機能を見い出せる可能性が見えてきた。

研究成果は2018年5月7日、アメリカ化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」オンライン版に掲載された。

●研究の背景

太陽光に多く含まれる可視光を利用して、水や二酸化炭素を水素やギ酸などの有用物質に変換する光触媒は、30年以上も前から国内外で精力的に研究されている（図1）。このような可視光応答型光触媒として、同一化合物内に複数の陰イオン（アニオン）種が含まれる“複合アニオン化合物”が注目されている。可視光に応答する複合アニオン光触媒の研究対象は、これまで酸窒化物、酸硫化物、酸ハロゲン化物(Cl=塩素、Br=臭素、I=ヨウ素)にほぼ限られており（文献1参照）、酸素とフッ素をアニオン種として含む酸フッ化物はほとんど検討されてこなかった。



図1. 可視光応答型光触媒を用いた有用物質製造

●研究成果

前田准教授らは、酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ （鉛・チタン・酸素・フッ素）が可視光応答可能な狭いバンドギャップを特異的に有し、安定な可視光応答型光触媒となることを見出した。結晶構造解析の結果、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ はアニオン複合化により酸化物では安定的に得られないパイロクロア構造（用語4）をとり、その構造の特徴として酸素—鉛結合距離が特異的に短くなっていることが明らかになった（図2）。

さらには、第一原理計算（用語5）によるバンド構造解析により、同材料の価電子帯において酸素成分と鉛成分との混ざり合いが顕著なことを突き止め、この酸素—鉛結合がもたらす強い軌道間相互作用がバンドギャップの縮小に寄与していることがわかった。



図 2. パイロクロア型酸フッ化物 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ の結晶構造と光吸収特性

●今後の展開

電気陰性度（用語 6）が最大のフッ素を酸化物に導入しても一般的にはバンドギャップの縮小は期待できない。このため、これまでアニオン種として酸素とフッ素を含む酸フッ化物は可視光応答型光触媒の候補とはなりえなかった。

今回の“常識はずれ”な発見は、アニオン複合化で安定化されたパイロクロア構造中において、イオン間の相互作用が強く働いたことが起源となっている。同様の視点に立ったバンドギャップ縮小・光触媒機能の創出は、他の物質群でも応用可能であると考えられる。つまり、太陽光エネルギー変換を指向した光触媒開発に新たな設計指針を与えるものと期待される。

●付記

本研究は東京工業大学すずかけ台分析部門の魯大凌博士、北陸先端科学技術大学院大学の前園涼教授、本郷研太准教授、京都大学大学院工学研究科の陰山洋教授のグループとの共同で行った。

本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金 新学術領域計画研究「複合アニオン化合物の新規化学物理機能の創出」（代表：前田和彦東京工業大学准教授）、新学術領域公募研究「簡便かつ安価な合成法を用いた新規 Pb, Bi 含有酸フッ化物の物質探索」（代表：岡研吾中央大学助教）科学技術振興機構 CREST「太陽光の化学エネルギーへの変換を可能にする分子技術の確立」（代表：石谷治東京工業大学教授）等の助成を受けて行った。

【用語説明】

(用語 1) 酸フッ化物: 同一化合物内にアニオン種として酸素とフッ素を含む無機化合物。

(用語 2) バンドギャップ: 半導体において電子で占有されたバンドを価電子帯、空のバンドを伝導帯といい、価電子帯と伝導帯の幅の大きさをバンド

ギャップという。

- (用語 3) **ギ酸**：分子式 HCOOH で表されるもっとも単純なカルボン酸。適当な触媒を用いれば、水素 (H_2) と CO_2 に分解できるため、貯蔵や輸送に困難を伴う水素のキャリア (エネルギーキャリア) として注目されている。
- (用語 4) **パイロクロア構造**： $A_2B_2X_6X'$ (A, B はカチオン、 X, X' はアニオン) の一般式で表される物質の構造の一つ。 A サイトイオン (Pb) と X' サイト (O) の間に二つの短い結合が存在するのが特徴。
- (用語 5) **第一原理計算**：量子力学の原理に基づき、経験的なパラメータや実験データに頼ることなく、物質の電子構造や電子物性などを計算する手法。固体の電子状態を司る各元素の軌道成分を明らかにすることができる。
- (用語 6) **電気陰性度**：原子核が電子を引き寄せる力の強さを表す数値のこと。

【参考文献】

- [1] Hiroshi Kageyama, Katsuro Hayashi, Kazuhiko Maeda, J. Paul Attfield, Zenji Hiroi, James Rondinelli, Kenneth R. Poeppelmeier, *Nature Commun.*, 2018, 9, 772.

【論文情報】

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

論文タイトル：A Stable, Narrow-Gap Oxyfluoride Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction,

著者：Ryo Kuriki, Tom Ichibha, Kenta Hongo, Daling Lu, Ryo Maezono, Hiroshi Kageyama, Osamu Ishitani, Kengo Oka, Kazuhiko Maeda

DOI：10.1021/jacs.8b02822

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 化学系 准教授

前田 和彦 (まえだ かずひこ)

Email: maedak@chem.titech.ac.jp

TEL: 03- 5734 -2239

FAX: 03- 5734 -2284

中央大学 理工学部 助教

岡 研吾 (おか けんご)

Email: koka@kc.chuo-u.ac.jp

TEL: 03-3817-1905

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661

中央大学 広報室広報課

Email: kk@tamajs.chuo-u.ac.jp

TEL: 042-674-2050

FAX: 042-674-2959