

### 【緒言】

クリーンエネルギー源として注目されている水素は、現在は高温下( $T > 973 \text{ K}$ )で化石燃料( $\text{CH}_4$ )と水蒸気の反応により製造されているが、エネルギーを可能な限り使用せず環境負荷のほとんど無い方法による水素の製造が求められている。光触媒は光エネルギー吸収し、水を水素と酸素に分解することが可能であるため、再生可能エネルギーである太陽光を用いて水を分解してクリーンな水素を得ることができる光触媒の開発が強く望まれている。このため、高い効率を持つ光触媒開発の指針を確立することはきわめて重要な技術課題である。

本研究では金属酸化物光触媒を構成する(金属-酸素)四面体や八面体の局所構造を変化させることが、光触媒の高活性化に有効であるとの考えを基に、光触媒の構成金属イオンを異種金属イオンで置換した場合の光触媒活性に及ぼす効果について調べた。歪みのない $\text{GaO}_4$ 四面体、 $\text{GaO}_6$ 八面体および $\text{MgO}_6$ 八面体から構成されるスピネル型結晶構造(立方晶系  $\text{Fd-3m}$ )を持つ $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ に着目し、構成する金属イオンの置換による光触媒活性の活性化およびその機構を検討した。

### 【実験】

金属イオン置換 $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ は、出発原料として各種酸化物を化学量論比で混合し、固相反応法( $1573 \text{ K}$ ,  $16 \text{ h}$ , 大気下)により作製した。得られた金属酸化物に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を含浸担持した後、酸化処理( $673 \text{ K}$ ,  $5 \text{ h}$ , 大気下)により $\text{RuO}_2(1 \text{ wt}\%)$ 担持光触媒とした。光吸収特性を拡散反射スペクトル、微細構造を2次電子像観察およびBET比表面積測定、電子構造を密度汎関数法によるバンド計算により評価

した。水の光分解反応は図1に示す反応セル(石英製)を組み込んだ閉鎖循環反応系を用いて行い、生成物は系に直結したガスクロマトグラフで定量した。



図1 光触媒反応セル

### 【結果および考察】

$\text{MgGa}_2\text{O}_4$ の骨格金属イオンである $\text{Ga}^{3+}$ に対して $\text{In}^{3+}$ および $\text{Al}^{3+}$ の置換を行った。図2に $\text{RuO}_2$ を担持した $\text{MgGa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ の光触媒活性の $\text{In}^{3+}$ 置換量 $x$ 依存性を示す。置換量 $x$ の増加に伴い、光触媒活性は増加し、 $x=0.08$ で最も高い活性を示し、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ 単独の場合と比較して6倍となった。一方、 $\text{MgGa}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ では置換量 $y$ が増加しても活性に大きな変化はなかった。 $\text{In}^{3+}$ 置換において、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ の光吸収特性、微細構造と活性の変化に関連が見られなかった。そのため、局所構造を観察するために $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ のレーザーラマンスペクトルを測定した。図3にレーザーラマンスペクトル測定より求めた $\text{MgGa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ の $\text{A1g}$ ピーク位置を示す。 $\text{A1g}$ ピークは $\text{GaO}_6$ 八面体の全対称伸縮振動に起因する。 $\text{In}^{3+}$ 置換により $\text{A1g}$ ピークがシフトし、 $\text{In}^{3+}$ 置換が局所構造に変化を与えたこ

とがわかった。このラマンピークのシフトと活性の増加が対応することから、局所構造である  $\text{GaO}_6$  八面体に歪みにより活性の増加が生じたものと考えられる。一方、 $\text{Ga}^{3+}$ とイオン半径の近い  $\text{Al}^{3+}$ 置換では、ラマンピークのシフト量が小さく、 $\text{GaO}_6$ 八面体の局所構造に影響を与えず活性の向上が見られなかったと考察した。 $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ のアルカリ土類金属イオンである  $\text{Mg}^{2+}$ に対して  $\text{Zn}^{2+}$ を置換した  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GaO}_4$ では活性の変化および  $\text{A}_{1g}$  ラマンピークのシフト量はほとんど無かった。 $\text{Zn}^{2+}$ の場合  $\text{Mg}^{2+}$ サイトへの置換が生じるために  $\text{GaO}_6$ 八面体局所構造への影響が生じなかったものと考察した。上記の結果と合わせて、金属イオン置換による活性化機構において光触媒中心である局所構造  $\text{GaO}_6$ 八面体に変化を与えることが有用であることを明らかにした。また、密度汎関数法によるバンド計算から、 $\text{In}^{3+}$ 置換により伝導帯に  $\text{In}5s5p$  混成軌道が導入されバンド分散が大きくなり電子の移動度が増加したことも活性の増加の要因であることを明らかにした。

本研究ではさらに、再生可能エネルギーである太陽光利用の観点から、可視光応答性を持つ  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$  が着目した。従来の固定床型炉による  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$  作製では多量の  $\text{NH}_3$  を必要とすることおよび試料が不均一であるなどの問題点が存在するため、ロータリーキルン型流通装置を用いた  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$  作製を検討した。ロータリーキルン型流通炉を用いて作製した  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$  は、固定床型炉による  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$  作製と比較して少ない  $\text{NH}_3$  流量で、均一な試料を得ることができ、 $\text{RuO}_2$  を担持することにより水の分解反応に対して活性な光触媒であることを示した。

#### 【結論】

本研究から、光触媒を構成する金属イオンの置換が光触媒の局所構造および電子構造に

変化を与え光触媒活性が増加すること、およびその活性化機構について明らかにし、今後の光触媒開発の指針となるものと結論した。

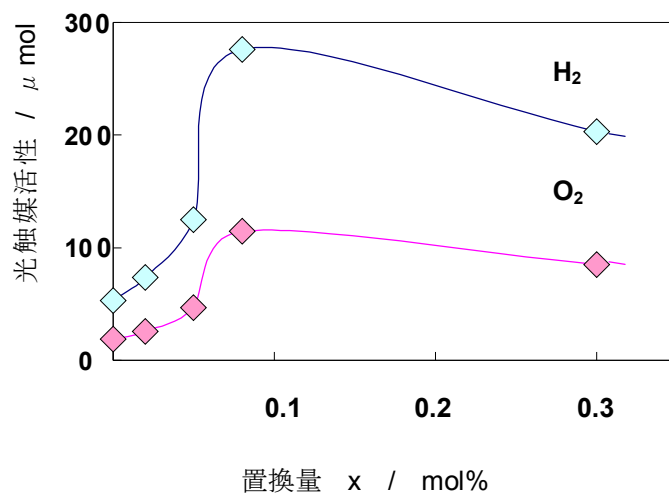


図2  $\text{MgGa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  の光触媒活性の  $\text{In}$  置換量依存

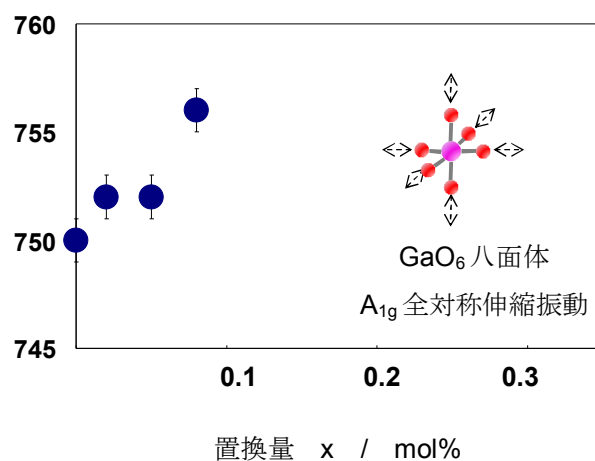


図3  $\text{MgGa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$  の  $\text{A}_{1g}$  全対称伸縮振動ピーク位置