

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                       |         |           |        |               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|--------|---------------|
| 研究テーマ<br>(和文) AB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 光合成機能模倣型水分解システムの構築                                                                    |         |           |        |               |
| 研究テーマ<br>(欧文) AZ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Construction of Water Splitting Systems Mimicking Functions of Natural Photosynthesis |         |           |        |               |
| 研究氏<br>代<br>表<br>名<br>者                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | カカナ CC                                                                                | 姓) サイトウ | 名) ケンジ    | 研究期間 B | 2007 ~ 2008 年 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 漢字 CB                                                                                 | 齊藤      | 健二        | 報告年度 Y | 2009          |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | ローマ字 CZ                                                                               | Saito   | Kenji     | 研究機関名  | 東京理科大学        |
| 研究代表者 CD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 齊藤健二                                                                                  |         |           |        |               |
| 所属機関・職名                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 東京理科大学・助教                                                                             |         |           |        |               |
| 概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                       |         |           |        |               |
| <p><b>研究成果 1 (銅錯体を電子伝達剤とする高効率 Z スキーム水分解システムの構築)</b></p> <p>可視光照射下、一光子で触媒内に正孔と電子を生じて水分解を行う光触媒は、まだ量子収率の改善が望まれるが、極めて理想的である。しかし、大部分の光触媒は活性が極めて低いか、犠牲試薬存在下で半反応しか行うことができない。一方、二光子を用いる Z スキーム型システムは、水の完全分解を可能にする有効な手段であるが、光触媒間に付与する電子伝達剤開発が発展途上段階であった。そこで、天然の光合成で電子伝達機能を司る銅タンパク (プラストシアニン) に注目し、銅錯体を電子伝達剤に用いることを考案した。水素生成用光触媒として助触媒のルテニウムを担持したロジウムドーパチタン酸ストロンチウム、酸素生成光触媒にはバナジン酸ビスマスを用い、2, 2'-ビピリジンもしくは 1, 10-フェナントロリン配位子上に置換基を導入し、銅周りの構造変化に伴って酸化還元電位が変化することを利用し、光触媒と単一の電子伝達剤間の電子移動におけるドライビングフォース依存性を初めて明らかにした。特にビス (2, 2'-ビピリジン) 銅 (II) 錯体を用いた場合、420 ナノメートルにおける見かけの量子収率は 0.55 となり、中性 pH 条件下ではこれまでに報告されている Z スキーム型水分解反応において高い活性を示した。</p> <p><b>研究成果 2 (ニオブ錯体を基盤としたナノ細線状半導体光触媒の開発)</b></p> <p>本 Z スキーム型反応を飛躍的に向上させるには、電子伝達剤の光触媒上への吸着を促進することが肝要である。そこで申請者のバックグラウンドを駆使し、高比表面積・構造異方性を有するナノ細線状半導体光触媒を独自の手法で精密合成することを考案し、以下の結果を得た。シュウ酸を支持配位子とするニオブ錯体 (<math>(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{Ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}</math>, Ox = シュウ酸) を出発物質とし、構造制御剤として機能するトリオクチルアミン (TOA) 中で熱処理し、焼成することにより低温相として知られている TT 相の五酸化ニオブナノワイヤーを合成した (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NW)。本ナノワイヤーの構造を詳細に調べるため、高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、001 の結晶面に垂直に成長した高結晶性のナノワイヤーであることがわかった。本光触媒に最適量の白金助触媒担持し、紫外光照射下における犠牲試薬存在下での水素生成反応を検討したところ、バルク状粒子と比べて活性が向上していることがわかった。</p> <p>次に、単純酸化物だけでなく、複合酸化物ナノワイヤーの合成も指向し、ニオブ酸ナトリウムに注目した。ニオブ錯体、TOA、および NaOH を用いて還流および焼成することにより目的物を得た。紫外光照射下における光触媒反応を検討した結果、犠牲試薬存在下での水素・酸素生成反応はバルク状粒子と比べて非常に高い活性を示し、ナノワイヤー状半導体では初めて水分解に活性を示した。</p> |                                                                                       |         |           |        |               |
| キーワード FA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Z スキーム水分解                                                                             | 銅錯体     | 半導体ナノワイヤー | ニオブ錯体  |               |

(以下は記入しないでください)

|            |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA |  |  |  |  |  | 研究課題番号 AA |  |  |  |  |  |  |  |
| 研究機関番号 AC  |  |  |  |  |  | シート番号     |  |  |  |  |  |  |  |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい） |            |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|---------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------|---|---|---|--------|----|
| 雑誌                              | 論文標題<br>GB | Controlled Synthesis of TT Phase Niobium Pentoxide Nanowires Showing Enhanced Photocatalytic Properties |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 著者名GA      | Kenji Saito and Akihiko Kudo                                                                            | 雑誌名GC | Bulletin of the Chemical Society of Japan |   |   |   |        |    |
|                                 | ページGF      | 1030~1034                                                                                               | 発行年GE | 2                                         | 0 | 0 | 9 | 巻号GD   | 82 |
| 雑誌                              | 論文標題<br>GB |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 著者名GA      |                                                                                                         | 雑誌名GC |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | ページGF      | ~                                                                                                       | 発行年GE |                                           |   |   |   | 巻号GD   |    |
| 雑誌                              | 論文標題<br>GB |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 著者名GA      |                                                                                                         | 雑誌名GC |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | ページGF      | ~                                                                                                       | 発行年GE |                                           |   |   |   | 巻号GD   |    |
| 図書                              | 著者名HA      |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 書名HC       |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 出版者HB      |                                                                                                         | 発行年HD |                                           |   |   |   | 総ページHE |    |
| 図書                              | 著者名HA      |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 書名HC       |                                                                                                         |       |                                           |   |   |   |        |    |
|                                 | 出版者HB      |                                                                                                         | 発行年HD |                                           |   |   |   | 総ページHE |    |

### 欧文概要EZ

#### Result 1. Construction of efficient water splitting system driven by copper complexes as electron mediators

Ru-loaded SrTiO<sub>3</sub> doped with Rh (Ru / SrTiO<sub>3</sub>:Rh) and BiVO<sub>4</sub> were employed as photocatalysts for water splitting by a Z-scheme photocatalysis system in the presence of water-soluble copper(II) complexes with 2,2'-bipyridine as the supporting ligands, to afford H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution with high efficiency from water at neutral pH under visible light irradiation.

#### Result2. Niobium complex-based syntheses of nanowire-shaped semiconductor photocatalysts

The controlled synthesis of niobia nanowires with TT (tief-tief) phase (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NW) that is the stable phase at low temperature was accomplished through calcination of niobium-based amorphous nanowires (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NW) composed of closely packed primary particles, obtained by the reaction of water-soluble niobium oxo-oxalate complex (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[NbO(Ox)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (Ox = oxalate) with trioctylamine (TOA) employed as a structure-directing agent. The high resolution TEM (HRTEM) image of TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NW showed clear lattice fringes perpendicular to growth direction, and the width of the fringes was 3.8 ± 0.2 Å, which corresponds to (001) crystal plane. An aqueous suspension containing TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NW and a sacrificial reagent was irradiated with white light (λ > 300 nm) from a Xe lamp to afford the enhanced photocatalytic activities for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution compared with that of conventional TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B.

Sodium niobates with nanowire morphology (NaNbO<sub>3</sub>-NW) were also synthesized by the use of niobium oxo-oxalate complex as a starting material. This NaNbO<sub>3</sub>-NW showed definitely enhanced photocatalytic activities for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution in the presence of sacrificial reagents and overall water splitting under ultraviolet light irradiation, as compared with that of a bulky counterpart. This is the first example that overall water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> occurred on the semiconductor nanowire photocatalyst.