



酸フッ化物光触媒 –異分野連携で生まれた常識外れの新材料–

研究者所属・職名：東京工業大学理学院・准教授

ふりがな まえだ かずひこ

氏名： 前田 和彦

主な採択課題：

- [新学術領域研究\(研究領域提案型\)「複合アニオン化合物の新規化学物理機能の創出」\(2016-2020\)](#)
- [若手研究\(A\)「窒化炭素系半導体と金属錯体を融合した二酸化炭素固定化光触媒の創出」\(2016-2018\)](#)

分野：エネルギー関連化学、無機材料化学

キーワード：人工光合成、太陽光エネルギー変換、水の分解、水素製造、光電気化学

課題

- **なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）**
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。これまでの研究対象としては、酸窒化物、酸硫化物、酸ハロゲン化合物（Cl=塩素、Br=臭素、I=ヨウ素）にほぼ限られており、酸素とフッ素（F）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。これは、電気陰性度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と考えられていたためである。
- **研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）**
複合アニオン化合物のほとんどは限られた環境下でのみ得られる人工化合物であり、その合成はもちろん解析にも困難を伴う。我々は新学術領域研究の共同研究の枠組みを活用し、物性科学者や計算科学者と協働して物質探索を行った。

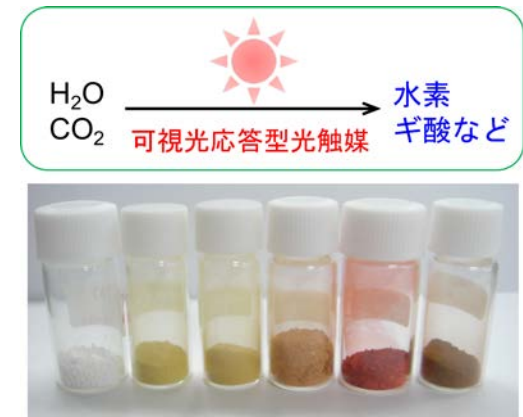


図1 可視光応答型光触媒を用いた有用物質製造



酸フッ化物光触媒 –異分野連携で生まれた常識外れの新材料–

研究成果

●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

物性科学者の岡研吾講師（近畿大学）らと協働して物質探索を行った結果、酸フッ化物 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ （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、 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ はアニオン複合化により、酸化物では安定的に得られることのないパイロクロア構造をとり、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）。計算科学を専門とする本郷研太准教授、前園涼教授（JAIST）らとの協働でバンド構造解析を行った結果、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イオン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。

さらに我々は、透明導電性ガラス上に積層した $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ 微粒子電極が、太陽光照射下で水を分解する安定な光電極となることを見出した。長時間の光照射に対しても光電極性能は低下することなく水から酸素を生成し続けた。これは、酸フッ化物を光電極として用いて水を完全分解した世界初の例でもある。

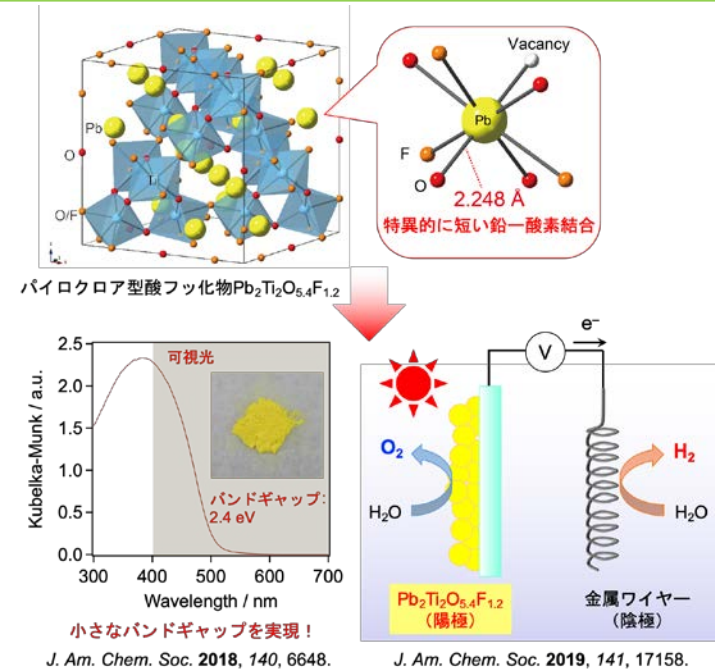


図2 $Pb_2Ti_2O_{5.4}F_{1.2}$ の結晶構造と光吸収特性、光電気化学水分解への応用

今後の展望

●今後の展望・期待される効果

異分野連携によってもたらされた今回の“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・光機能材料の創出は、他の物質群でも実現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機能材料開発に新たな設計指針を与えるものと期待される。