

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750116

研究課題名（和文） 電荷補償型窒素置換による太陽光水素製造のための光触媒開発

研究課題名（英文） Development of photocatalysts for solar hydrogen production by charge compensated nitrogen substitution

研究代表者

加藤 英樹 (KATO HIDEKI)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：60385515

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽光を利用した水素製造技術の一つである光触媒に注目し、紫外光応答型光触媒である酸化物に対する窒素置換による可視光応答化を検討した。その結果、タンタルを主要構成元素とする酸化物光触媒と酸窒化物の固溶体を合成することに成功した。得られた固溶体は、ベースとした酸窒化物よりも優れた光触媒特性を有していることを明らかにした。このように、酸化物光触媒への窒素置換が、高性能な光触媒開発の手法となることを実証した。

研究成果の概要（英文）：In this research, development of visible-light-driven photocatalysts has been conducted using a concept of nitrogen substitution for oxide photocatalysts without visible light response. Solid solutions between tantalum-based oxides and oxynitrides have been successfully synthesized. The obtained solid solution photocatalysts showed superior photocatalytic properties in comparison with the end-member oxynitride photocatalysts of them. Thus, it has been demonstrated that nitrogen substitution can be an efficient method to design new high-performance photocatalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光触媒, 窒素置換

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを利用して水から水素を製造するための光触媒は、太陽光水素製造法の一つとして注目されている。既に酸化物光触媒では、非常に高活性な水分解光触媒が開発されていた。これらの酸化物光触媒は紫外光のみしか利用することができず、高効率な可視光応答性光触媒の開発が求められていた。

近年、窒化物や酸窒化物が可視光応答性光触媒として機能することが報告されたことから、酸窒化物系の高効率な可視光応答性光触媒の開発が期待されている。これまでの研究により酸化物光触媒への窒素置換が、可視光応答化の手段として定着している。しかしながら、酸化物中の O^{2-} アニオンを N^{3-} アニオンで単純に置換しようとする場合、電荷のバラ

ンスが崩れるためアニオン欠陥の形成を避けることができない。このようなアニオン欠陥は光生成した電子・正孔の再結合中心となり得るため、光触媒特性を向上させることは困難である。また、このアニオン欠陥の形成のために、単純な窒素置換では、窒素の置換率を大きくすることができないという問題を抱えていた。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物に対して窒素置換を行う際に、高酸化数カチオンを共置換することで電荷の釣り合いを維持させる電荷補償型窒素置換を行うことで、アニオン欠陥の形成が抑制された可視光応答性の光触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電荷補償型窒素ドーブ光触媒

TiO₂およびSrTiO₃について、高酸化数カチオンと窒化物アニオンを共置換した試料、Ti_{1-x}Ta_xO_{2-x}N_xおよびSr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xの合成を行い、光吸収特性および光触媒特性の評価を行った。試料は、酸化物前駆体を合成した後、アンモニア気流中での窒化処理を行うことで合成した。まず、高酸化数カチオンで置換した酸化物前駆体を、チタン源にチタニウムテトラブトキシドを用いて錯体重合法により得た。得られた酸化物前駆体を、雰囲気制御型管状炉を用いて、アンモニア気流中500-900°Cで熱処理することで窒化処理を施した。得られた試料の結晶構造および光吸収特性について、それぞれX線粉末回折および紫外-可視拡散反射分光により解析した。光触媒特性の評価は、メタノール存在下における水素生成反応、および銀イオン存在下における酸素生成反応に対する光触媒活性を可視光照射下で調べることで行った。

(2) 酸窒化物固溶体光触媒

ペロブスカイト構造を有する化合物に着目し、NaTaO₃とLaTaO₂の固溶体であるLa_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}、およびSrTiO₃とLaTaO₂の固溶体であるLa_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x}について合成を行い、光吸収特性および光触媒特性の評価を行った。目的物質の金属組成に対応する酸化物前駆体を錯体重合法により合成した後、雰囲気制御型管状炉を用いてアンモニア気流中800-1000°Cにおいて熱処理することで酸窒化物試料を得た。得られた試料の結晶構造および光吸収特性について、それぞれX線粉末回折および紫外-可視拡散反射分光により解析した。光触媒特性の評価は、メタノール、Fe²⁺、I⁻などの還元剤存在下における水素生成反応、およびAg⁺、Fe³⁺、IO₃⁻などの酸化剤存在下における酸素生成反応に対する光触媒活性測定を可視光照射下で調

べることで行った。

4. 研究成果

(1) 電荷補償型窒素ドーブ光触媒

Ti_{1-x}Ta_xO_{2-x}N_x系では、目的とする窒素ドーブ試料を得ることができなかった。一方、Sr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xでは、x=0.01-0.5の範囲で不純物相を含まないSrTiO₃と同形のX線回折パターンが得られた。図1に置換率x=0.05の試料、La未置換体を窒化処理した試料、および未置換試料(SrTiO₃)の吸収スペクトルを示す。共置換試料では、SrTiO₃のバンドギャップ吸収に加えて、可視光領域の吸収が400-480nmの範囲に現れた。窒化処理を施す前には、この可視光吸収は見られなかったことから、この可視光吸収帯には、窒素が寄与しているものと考えられる。また、未置換試料をLa置換試料と同様に窒化処理しても、この可視光吸収帯は発現しなかった。この結果より、SrTiO₃への窒素置換には、高酸化数カチオンとの共置換が有効であることが明らかとなった。しかしながら、Sr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xは可視光照射下で光触媒活性を示さなかった。また、紫外光照射時のSr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xの活性は、未置換体のそれに比べて著しく低下していることが明らかとなった。以上の結果から、SrTiO₃へLa³⁺とN³⁻を共置換することで可視光吸収を発現させることが可能ではあるものの、Sr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xが光触媒として機能しない、もしくは、その機能が著しく低いということが明らかとなった。

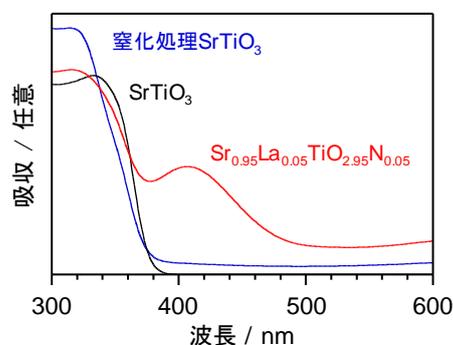


図1. Sr_{1-x}La_xTiO_{3-x}N_xの吸収スペクトル

(2) 酸窒化物固溶体光触媒

① La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体光触媒

Naを含む固溶体について、LaTaO₂の合成条件と同条件(1000°C, 15h)で合成を行うと、ペロブスカイト相に加えてTa₃N₅が不純物相として混ざった試料が得られた。そして、不純物相であるTa₃N₅の割合は、Naの量が多くなるに従い多くなった。Ta₃N₅の形成は、窒化処理中にNaが揮発により損出することが原因と考えられた。そこで、La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}固溶体について窒化処理条件の最適化を行った。処理温度を低くすると、酸窒化物相と

酸化物相の混相が得られ固溶体の形成には至らなかった。そこで、窒化処理温度を1000℃として、処理時間の検討を行った。その結果、処理時間を短くすることでNaを含有する固溶体についても、 Ta_3N_5 相を含まない酸窒化物固溶体を単相で得ることに成功した。最適な処理時間は、Naの量が多くなるにつれて短くなった。これは、試料中のNa濃度が大きくなるにつれてNaの揮発が顕著になるためであると考えられる。

得られた固溶体の吸収スペクトルを調べたところ、 $x=0.75, 0.5, 0.25$ の固溶体が、可視光吸収を有していた(図2)。そして、固溶体のバンドギャップは、 x の値が大きくなる、つまり窒素の割合が小さくなるに従いバンドギャップが大きくなっていることが確認された。この固溶体では、伝導帯はTa5d軌道により形成されており、そのポテンシャルは固溶比によらず、ほぼ一定であると考えられる。そのため、固溶体のバンドギャップの変化は、組成の変化に伴う窒化度の変化により、価電子帯のポテンシャルが変化したことによるものである。つまり、 x が大きくなり、窒化度が小さくなることで価電子帯のポテンシャルが深くなったことが、バンドギャップ変化の要因となっている。このように、当初の目的通り、窒化度制御により価電子帯ポテンシャルが制御可能であることを明らかにした。

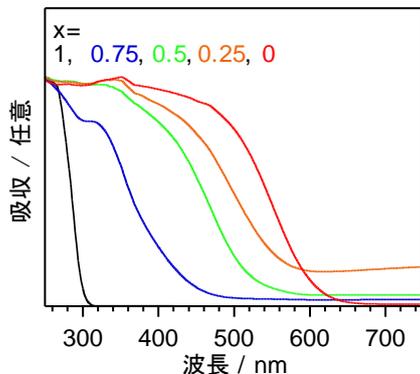


図2. $La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体の吸収スペクトル

固溶体の可視光照射下における光触媒活性を図3に示す。 $LaTaON_2$ は、これまでに報告されているように、水素生成に対して活性であるものの、酸素生成に対して不活性であった。これに対して固溶体は、水素生成活性は $LaTaON_2$ に比べて低下してしまったものの、水素および酸素生成の両方に対して活性を示した。固溶体形成により窒化度が低下したことで、価電子帯ポテンシャルが深くなることで酸素生成に対する活性が発現したと考えられる。このように、本研究において、固溶体を形成することにより、光触媒特性の制御

に成功し、新しい酸窒化物光触媒が開発された。

Ta系のペロブスカイト型酸窒化物固溶体についての研究はこれまで報告されておらず、本研究において初めてその合成および光触媒特性評価が実施された。そして、固溶体形成により価電子帯ポテンシャルを制御し、 $LaTaON_2$ 系光触媒に酸素生成活性を付与することに成功したことは、光触媒開発において重要な知見であり強いインパクトを与える成果となっている。

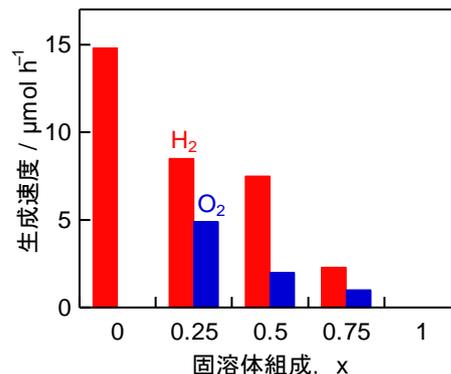


図3. $La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体の可視光照射下における光触媒活性

② $La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体光触媒

$La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体の研究において、酸窒化物固溶体の形成による窒化度制御が、酸窒化物光触媒特性制御の有効な手段であることが実証された。しかしながら、 $La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体には二つの短所があることも確認された。一つは、Naを構成元素に含むため、熱処理時間を長くして試料の結晶性を向上させて光触媒活性を向上させることが困難な点である。もう一つは、窒化度を小さくすると価電子帯ポテンシャルが深くなることでバンドギャップが広くなり、利用可能な光の波長が短くなるという点である。そこで、本研究では、これらの欠点を補う新しい酸窒化物固溶体の開発に取り組んだ。その候補として、 $NaTaO_3$ に替わり $SrTiO_3$ と $LaTaON_2$ の固溶体の合成を行った。この $La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体は、揮発性の高い元素を含まないため窒化処理に対する制限が低減されると期待した。また、この固溶体では、 x が大きくなるにつれて、窒化度が低下により価電子帯ポテンシャルが深くなるのに伴い、伝導帯形成に寄与するTiの割合が大きくなることで伝導帯ポテンシャルも深くなり、窒化度の低下によるバンドギャップ拡大が抑制されるものと期待された。

合成条件を1000℃、15時間として $La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x}$ 固溶体の合成を行ったところ、不純物相が形成されることなく、酸窒化物固溶体が得られた。このように、

La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体と異なり、Na を含まないことで酸窒化物固溶体の合成条件に対する制限が低減されていることが確認された。

図 4 に、La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体の吸収スペクトルを示す。SrTiO₃ である x=1 の試料を除き、固溶体は可視光吸収を有していることが確認された。そして、固溶体のバンドギャップは組成を変えてもほぼ変化していなかった。このように、窒化度を低下させてもバンドギャップが広くならないことが明らかとなった。しかしながら、Ti を含む酸窒化物固溶体 (x=0.25, 0.5, 0.75) は、600nm よりも長波長側にバンドギャップとは異なる吸収帯を有していた。この長波長側の吸収は Ti³⁺ によるものである。Ti⁴⁺ は Ta⁵⁺ に比べて還元されやすいため、還元雰囲気となっているアンモニア気流中での熱処理中に一部の Ti⁴⁺ が還元されたことを示している。

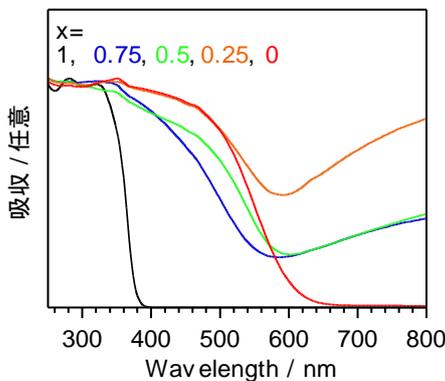


図 4. La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体の吸収スペクトル

La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体もまた、La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体と同様に、水素と酸素生成の両方の反応に対して光触媒活性を有していた (図 5)。Ti³⁺ は、光生成した電子と正孔の再結合中心として働くため、光触媒活性を低下させることが知られているにもかかわらず、La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体が光触媒活性を示したことは興味深い結果である。また、x=0.5 の固溶体が酸素生成に対して非常に高い活性を示した。これまでに、Ti 系の酸窒化物光触媒 LaTiO₂N が、水素と酸素を生成可能であることが報告されているが、LaTiO₂N の光触媒活性に比べて、x=0.5 の固溶体の方が酸素生成に対して高い活性を有していた。

このように、本研究において固溶体形成による窒化度制御による価電子帯ポテンシャル制御に、カチオン置換による伝導帯制御効果を組み合わせることで、バンドギャップの拡大を抑制した光触媒特性制御という、これまでになく画期的な手法が、光触媒設計に有効であることが実証された。この知見は、可

視光応答性光触媒の設計および光触媒特性制御の観点から非常に重要であり、光触媒研究分野において大きなインパクトを与える成果となっている。

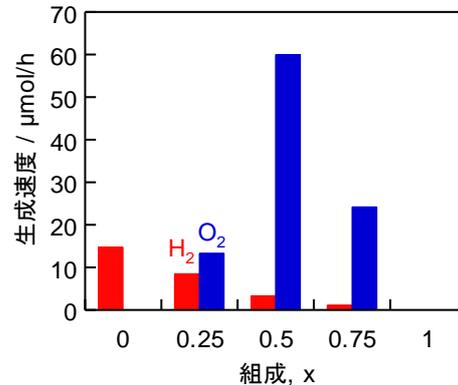


図 5. La_{1-x}Sr_xTa_{1-x}Ti_xO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体の可視光照射下における光触媒活性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

① Koichiro Ueda, Hideki Kato, Masato Kakihana, Investigation into La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x} Solid Solution Photocatalysts Aiming at Water Splitting Under Visible Light, 4th International Symposium on Functional Materials, August 2011, Tohoku University.

② Koichiro Ueda, Hideki Kato, Masato Kakihana, Inquire into La_{1-x}Na_xTaO_{1+2x}N_{2-2x} Solid Solution Photocatalysts Aiming at Water Splitting Under Visible Light, 12th Conference on Ceramics Society, June 2011, Stockholm, Sweden.

③ 植田紘一郎, 加藤英樹, 垣花真人, 光触媒特性の制御を目指した Na_xLa_{1-x}TaO_{1+2x}N_{2-2x} 固溶体の合成, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 17 日, 静岡大学

④ Hideki Kato, Kakihana Masato, Hydrogen production from water using photocatalysts, 3rd International Congress on Ceramics, November 2010, Osaka.

⑤ 植田紘一郎, 加藤英樹, 垣花真人, ペロブスカイト型酸窒化物固溶体の光触媒活性, 第 106 回触媒討論会, 2010 年 9 月 15 日, 山梨大学

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 英樹 (KATO HIDEKI)

東北大学・多元物質科学研究所
研究者番号：60385515

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：