様 式 Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９ （共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月 １１ 日現在

機関番号：８２１０８
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：２４５６０９５３

研究課題名（和文）広域可視光利用のための遷移金属酸窒化物水分解光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of transition metal oxynitride photocatalysts for water splitting operable under wide range of visible light

研究代表者
高田　剛（Takata, Tsuyoshi）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・ＮＩＭＳ特別研究員

研究者番号：８０３３４４９９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,200,000円

研究成果の概要（和文）：太陽光エネルギーの利用効率向上のために、より幅広い波長領域の光を利用するために、バンドギャップの小さな材料を用いて水を水素と酸素に分解する新規光触媒材料の開発を行った。
これまでの研究では、水を分解できる光触媒は多くは紫外光励起を必要とするワイドギャップの金属酸化物であり、可視光利用が可能な酸窒化物系の材料も幾つか報告されているものの、利用可能な波長領域は500nmまでであった。さらなる長波長化を目的とし、600nmまで利用可能な新規遷移金属酸窒化物について開発を行った。半導体材料の組成制御と新規の表面修飾法の開発により、新規の遷移金属酸窒化物による可視光(～600nm)水分解を達成した。

研究成果の概要（英文）：To develop water-splitting photocatalysts to efficiently convert solar energy, novel narrower-gap photocatalysts for overall water splitting were studied.
Most of the photocatalysts for overall water splitting developed to date are the wide-gap oxide requiring UV light excitation, and a few photocatalysts based on oxynitride materials can decompose water to H2 and O2. However, in any photocatalysts, the longest usable wavelength has been limited to 500nm. For further extending the usable wavelength region, new-type transition metal oxinitrides were examined, targeting the overall water splitting operable at up to 600nm. Based on the two effective approaches, a bandgap-tuning of semiconductor materials and a novel surface modification method, overall water splitting on some new transition metal oxynitride photocatalysts was achieved, which enabled the 100nm-extension of usable wavelength region.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒　水分解　水素製造　太陽光利用　酸窒化物　助触媒　表面被覆

１．研究開始当初の背景

光エネルギーの変換・貯蔵プロセスの構築はクリーンで再生可能なエネルギーを得るための手段となる。中でも光エネルギーを用いて水を分解し、水素を製造するプロセスは、その中でも重要なプロセスである。

光触媒による水の光分解は古くから検討されている課題である。これまでに多くのワイドギャップの金属酸化物で水を分解できる報告があるが、これらの場合は太陽光のごく一部の波長領域しか利用できない。よって、より長波長領域の光まで利用できる光触媒の開発が、太陽光の高効率利用のためには必要となる。最近では可視領域の光が利用できる光触媒として Ga や Ge などの典型金属をベースとした酸窒化物が開発されているが、これらはいずれも波長にして 500 nm 程度までしか利用できず、さらに長波長領域まで利用できる光触媒の開発が当時の最難関かつ再重要課題となっていた。

２．研究の目的

本研究では、600 nm 付近の可視光まで利用できる水分解光触媒の開発に取り組んだ。このような目的の達成のために候補材料としてチタンやタンタルをベースとした遷移金属の酸窒化物を選定した。これらの系列の材料は多くののバリエーションがあり、その多くが 600 nm 付近までの可視光を吸収する。また、既往の研究では水分解反応を進行させるポテンシャルを有していることが示唆されていたが、実際に反応を進行できた例は無かった。様々な材料科学的アプローチにより、定常的な水分解が可能な光触媒系の構築に取り組んだ。

３．研究の方法

遷移金属酸窒化物の多くはペロブスカイト構造を有するが、ABX_3 の一般式で表される中の A および B は金属成分が占有し、このサイトを異種金属カチオンで置換できる。さらに価数の異なる異種元素を導入すれば、電荷のバランスを維持するために X サイト中の O/N 比が変化する。このように金属成分および O/N 比を変化させバンドギャップの大きさおよび電位を調整し最適なバンド状態を見出す。さらに助触媒の選定、もしくは新規開発を行い、水分解反応を達成する系を見出す。次に、水分解が可能なる系が見つかれば、光触媒の合成方法を改善していくことで高活性化していく。

４．研究成果

3 年間の研究を通して非常に明確な進展が得られた。数ある d0 遷移金属酸窒化物およびその異元素置換体の中から $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x\geqq1/3$) の化合物が 600 nm までの可視光照射により水を水素と酸素に定常的に分解できることを見出した。当時の研究動向では、500 nm 付近までの可視光により水を分解できる光触媒は何例か開発されていたが、これらよりさらに 100 nm 程度利用可能な波長領域を広げることができた。これは世界的にも最前線の成果である。

$LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ は図 1 に示すペロブスカイト構造を有する $LaMgTaON_2$ の Ta サイトの一部を Mg で置換したものである。Ta^{5+} と Mg^{2+} のイオン半径が近いので、Mg^{2+} は選択的に Ta^{5+} サイトを占有する。このとき Ta と Mg の価数が異なるために、電荷を補償するために Mg 置換量の 3 倍等量の N^{3-} が O^{2-} に置き換わることで、元の結晶構造を維持したまま同型置換ができる。図 2 に示すように Mg 置換量の増大によって吸収端は 640-560 nm の範囲でブルーシフトする。価電子帯の構成要素は主に N2p 軌道、伝導帯の構成要素は Ta5d 軌道であり、Mg 置換によってバンド端の構成要素となる成分量が変化したためバンドギャップの大きさおよび電位がシフトしたものと考えられる。

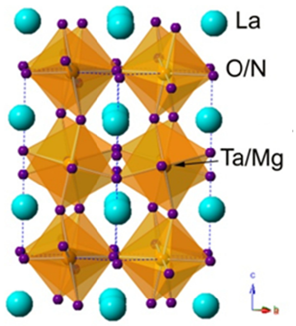

図1 $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ の結晶構造

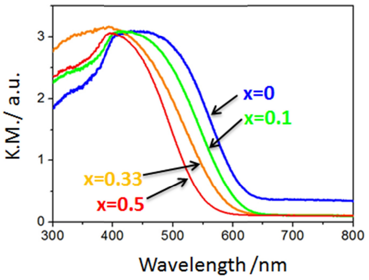

図2 $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ の吸収

次にこれらの一連の化合物の光触媒活性を調べたところ、$x\geqq1/3$ のときに純水から水素と酸素が伴に生成した。しかし、生成した酸素の量が途中から減少することと窒素の生成が見られた。前者は逆反応、後者は触媒の自己分解に起因する。これらを抑制することにより定常的な水分解が可能になると考えられた。ここでこれらの問題を解決するために新規の表面修飾法を開発した。光触媒粒子全体を含水アモルファス酸化物被膜で被覆するものである。チタン、ニオブ、タンタルなどの IV、V 族金属は過酸化水素水溶液中で、ペルオキソ錯体形成して溶解する。この水溶性ペルオキソ錯体を光照射下で、光触媒粒子上で分解させ、酸化物被覆を行うものである。この新規光電着法により光触媒粒子全体を含水アモルファス酸化物が被覆したコアシェル型光触媒が得られる。この構造体を用い

ると、図 3 に示すように、反応物である水分子は水和によって光触媒表面に到達し、そこで水素と酸素に分解される。生成した水素と酸素は速やかに被膜を透過し、気相に出ていく。しかし、逆方向への生成物の拡散は遅いために光触媒粒子上での逆反応は抑制される。つまり分子ふるい作用により光触媒上で起こる複数の反応を速度論的に制御することで定常的な水分解反応が可能となった。

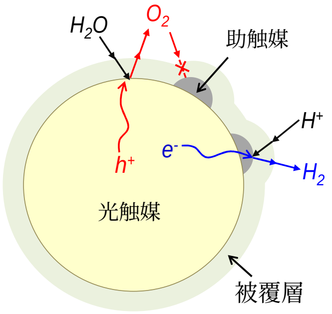

図3 コアシェル型光触媒の構造と新規水分解反応モデル

バンドギャップが 2 eV 程度で 600 nm 付近までの可視光を用いて水を分解できた光触媒は本系が初めてである。また、このような特殊構造体と機能についてはこれまでに報告がなく、得られた結果のみではなく、途中のアプローチにおいても非常に論理的かつ新規性が高い研究を遂行することができた。
また、この新規表面被覆法を他の遷移金属酸窒化物にも適応したところ、$CaTaO_2N$ という組成の同じくペロブスカイト構造を有する化合物でも水の可視光分解が進行した。このように本研究によって得られた成果はさらなる応用展開が可能であり、水分解を行う上でモデルケースとなるアプローチである。論文等の成果発表でも非常に高い評価を得ている。

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　３件）

① Jiasheng Xu, Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata and Kazunari Domen, Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride $CaTaO_2N$ under visible light irradiation, Chem. Commun. peer reviewed, 2015, 51, 7191-7194
DOI: 10.1039/c5cc01728a

② Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Takao Matsumoto, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, and Kazunari Domen, A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm, ***Angew. Chem. Int. Ed.*** peer reviewed, 2015, 54, 2955-2959
DOI: 10.1002/anie.201410961

③ D. Wang, T. Hisatomi, C. Pan, M. Katayama, T. Takata, J. Kubota, K. Domen, Core Shell Tantalum Nitride Photocatalyst Modified with Spatially-Separated Cocatalysts for Efficient Water Splitting, ***Angew. Chem. Int. Ed.*** peer reviewed, 2013, 52, 11252-11256
DOI: 10.1002/anie.201303693

〔学会発表〕（計　１２件）

① Pan Chengsi、高田　剛、堂免一成，Complex perovskite oxynitride photocatalysts, $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$, for overall water splitting operable at up to 600nm, 第 24 回日本 MRS 年次大会 2014/12/11 横浜情報文化センター

② Pan Chengsi、高田　剛、堂免一成, Improvement of photocatalytic activity of $LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_2N$ for water splitting, 第 114 回触媒討論会 2014/09/27 広島大学 東広島キャンパス

③ 高田　剛、Pan Chengsi、堂免一成, 新規 d0 遷移金属酸窒化物による可視光水分解, 第 14 回光触媒研究討論会 2014/07/08 東京大学先端科学技術研究センター

④ Tsuyoshi Takata, Chengsi Pan, Kazunari Domen, Development of Visible-light-sensitive Photocatalysts for Water Splitting, Nano Korea 2014　July 3, 2014, COEX, Seoul Korea.

⑤ Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen, Photocatalytic overall water splitting on a Ta-oxynitride with an adsorption band edge of ca. 600 nm, 8th Symposium on Group Five Compounds 2014/06/27 Malaga University, Spain

⑥ Tsuyoshi Takata, Chengsi Pan, Kazunari Domen, Overall Water Splitting on a Transition Metal Oxynitride, $LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_2N$, with an Absorption Edge at 600 nm, TOCAT7　2014/06/05 Kyoto, Japan

⑦ Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Takao Matsumoto, Yuichi Ikuhara, Kazunari Domen, Photocatalytic overall water splitting on a complex perovskite oxynitride under visible light(<600nm) irradiation, 第 94 日本化学会春季年回　2014/3/28 名古屋大学東山キャンパス

⑧ 高田　剛、堂免一成, 水の光分解に有効な光触媒の新規表面修飾法の開発, 第 94

日本化学会春季年回　2014/3/28 名古屋大学東山キャンパス

⑨ Tsuyoshi Takata, Chengsi Pan, Kazunari Domen, Overall Water Splitting on a Transition Metal Oxynitride Photocatalyst, $LaTa_{2/3}Mg_{1/3}O_2N$, with an Absorption Edge at 600 nm, International Congress on Hydrogen Production ICH2P 2014 2014/2/3 Ito Campus, Kyushu University

⑩ 高田　剛、Chengsi Pan、堂免一成，水溶性ペルオキソ錯体からの光電着法による光触媒の表面被覆と水分解反応の高効率化，日本 MRS2013 2013/12/10 横浜みなとみらい

⑪ Chengsi Pan, Daoai Wang, Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen, Synthesis and photocatalysis of Mg-doped $LaTaON_2$ for water splitting, 第 110 回触媒討論会 2012/9/25 九州大学伊都キャンパス

⑫ Chengsi Pan, Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen, Visible light water splitting on transition metal oxynitride, IUMRS-ICAM2013 2013/9/22 Qingdao China

〔図書〕（計　０件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　０件）

○取得状況（計　０件）

〔その他〕

ホームページ等

プレスリリース

“可視光を含む幅広い波長が利用できる新規水分解光触媒を開発”/物質・材料研究機構、東京大学　平成 27 年 1 月 27 日

http://www.nims.go.jp/news/press/01/201501270.html

６．研究組織

(1)研究代表者

高田　剛　（TAKATA, Tsuyoshi）

物質・材料研究機構・ナノ材料科学環境拠点・NIMS 特別研究員

研究者番号：80334499