

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04186

研究課題名（和文）高度なバンドポテンシャル制御による高機能光触媒の構築

研究課題名（英文）Construction of high performance photocatalysts by advanced band engineering

研究代表者

加藤 英樹 (Kato, Hideki)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60385515

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：様々な組合せの酸窒化物固溶体および結晶化学に基づく新物質設計によりバンド制御型の光触媒を開発した。ペロブスカイト型酸窒化物では、窒素/酸素比が同じで、かつBサイトを占めるカチオンが同じであってもAサイトカチオンが変わることでバンドポテンシャルが大きく変化することが明らかとなり、高度なバンド制御が高性能な光触媒開発に有効であることが示された。バンド制御光触媒の光触媒活性は合成方法および合成条件に強く影響を受けることを明らかにし、一部の光触媒の高活性化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素による価電子帯ポテンシャル制御は可視光応答性光触媒開発において重要な手法である。本研究において価電子帯ポテンシャルが窒素/酸素比のみでは決まらないことを明らかになった点は有用な知見であり、今後の光触媒設計に有効に活用される。本研究で開発した高活性化のための合成手法は、今回検討した光触媒のみならず、ほかの光触媒にも活用されると期待される。このように、本研究で得られた知見は光触媒による人工光合成の発展に寄与し、ひいては将来的な持続可能社会に貢献する可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Many kinds of photocatalysts have been developed by the concept of band potential control based on formation of solid solutions and design of new compounds based on crystal chemistry. In perovskite-type oxynitrides, band potentials are significantly affected by constituent elements occupying A-site even though the O/N ratio and B-site constituents are the same. This clearly demonstrates the importance of advanced band control for construction of high performance photocatalysts. In addition, it was also revealed that activities of band-controlled photocatalysts strongly affected by the synthetic methods and conditions, and improvements of some photocatalysts have been achieved in this research.

研究分野：光触媒

キーワード：固溶体 バンドポテンシャル 人工光合成 光触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒による水分解は太陽光水素製造の候補技術の1つである。しかしながら、光触媒による水分解効率は非常に低い。バンドポテンシャルは光触媒の反応特性および波長応答特性を左右する重要な因子である。そこで、反応の種類に応じた柔軟なバンドポテンシャル制御を実現することで、既存の光触媒では得られない特性を有する光触媒を開発できる可能性がある。

また、光触媒の合成法や合成条件はしばしば光触媒活性に大きな影響を与えることが知られている。そのため、高機能な光触媒の構築の観点からは、新しい光触媒開拓に加えて、新しい合成法の開拓も重要である。

2. 研究の目的

本研究では、異種元素置換によるバンドポテンシャル制御型の新規光触媒開発およびバンドポテンシャル制御型光触媒の活性を向上するための新しい合成法の開拓を通じて、従来の光触媒の性能を凌駕する光触媒の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) バンドポテンシャル制御型光触媒の創生

可視光応答性光触媒の有望な材料群であるペロブスカイト型酸窒化物に注目し、固溶体形成によるAサイトカチオンおよびBサイトカチオン置換を伴う窒素含有量制御を行った。窒素含有量制御するために、目的とする酸窒化物に対応する金属組成の酸化物前駆体を錯体重合法により合成し、その前駆体をアンモニア気流中700-1000°Cで加熱して窒化処理することで合成した。

また、優秀な可視光応答性光触媒として知られるバナジウム酸ビスマスの応答波長の長波長化を狙い、 V^{5+} の Cr^{6+} による置換を検討した。 Cr^{6+} 置換バナジウム酸ビスマスの合成には、高活性なバナジウム酸ビスマスの合成法として知られる液固相法を適用した。

(2) バンド制御型光触媒の新規合成法の開拓

酸窒化物合成の際の酸化物前駆体を調製するための新しい合成法として、微粒子を得ることが可能になる熱処理を必要としない複合酸化物前駆体合成に注目した。ペルオキシタンタル錯体をタンタル源とした共沈法であるペルオキシ錯体法の開拓を検討した。ペルオキシ錯体法で調製した前駆体をアンモニアで窒化処理することで酸窒化物を合成し、従来法で合成した試料との活性を比較した。

紫外光応答型のチタン酸ストロンチウムのエネルギー構造制御により可視光応答化したRhドーパチタン酸ストロンチウムについて、従来法の欠点である著しい粒子の凝集を克服する高分散試料の合成を目指して、ミクロンサイズの粒子が得られるスプレードライ法に注目し、Rhドーパチタン酸ストロンチウムの合成を行った。

4. 研究成果

(1) 酸窒化物固溶体光触媒の創生

ペロブスカイト型酸窒化物においてAサイトカチオンのバンドポテンシャルへの影響を調べるために $BaTaO_2N-AETaO_2N$ ($AE=Ca, Sr$) 固溶体を合成し、その光吸収特性ならびに光触媒特性を調べた。 $Ba-Sr$ 系は固溶体を形成したが $Ba-Ca$ 系は結晶相が分離し固溶体を形成しなかった。

$Ba-Sr$ 系固溶体について固溶比を変化させたところ、吸収端波長がBa体側からSr置換量を増やすにつれ連続的に短波長シフトすることが明らかになった

(図1)。 $BaTaO_2N-SrTaO_2N$ 系固溶体では金属組成を変化させても窒素/酸素比およびBサイトカチオン種は変化しない。しかしながら、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}$ 組成の試料は、Ba体よりも光吸収量が少ないにもかかわらず、犠牲試薬存在下での酸素生成反応に対して約50%高い活性を示した。この結果は、Sr固溶により価電子帯ポテンシャルが貴側にシフトすることでより大きなドライビングフォースが得られていることを示唆している。つまり、価電子帯ポテンシャルが窒素/酸素比およびBサイトカチオン種のみでは決まらず、Aサイトを占有するカチオン種による影響を強く受けることが明らかになった。

$La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O_2N$ が酸素生成に活性な光触媒であることを既に見出している。光吸収波長の長波長化を狙い、Bサイトカチオンにニオブを置換した $La_{0.5}AE_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{0.5}O_2N$ 固溶体 ($AE=Ca, Sr, Ba$) の光吸収特性および光触媒活性を調べた。ニオブ系酸窒化物固溶体はアルカリ土類金属の種類によらず、 $La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O_2N$ よりも長波長に吸収波長端を有しており、可視光の有効利用の観点から有利であることが確認された。CoOx助触媒で修飾したニオブ系酸窒化物固溶体の活性はアルカリ土類金属の種類により顕著に変化し、Ba (25 $\mu\text{mol/h}$) \ll Sr (124 $\mu\text{mol/h}$) $<$ Ca (205 $\mu\text{mol/h}$) となった。また、いずれのニオブ系酸窒化物固溶体もメタノールを還元剤に

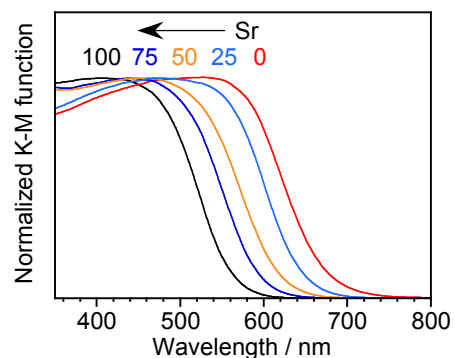


図1 BaTaO₂N-SrTaO₂N 固溶体の光吸収スペクトル

用いた水素生成反応に対して低いながらも活性を示した。固溶体ではないネイティブなニオブ系酸窒化物は水素生成能を有していないため、水素生成能を有することは固溶体光触媒の特徴の1つとなっている。

(2) CoO_x 助触媒の担持条件

CoO_x は酸素生成に有効な助触媒として知られており、多くの酸窒化物光触媒に利用されている。La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N は助触媒無担持でも酸素生成に対して比較的高い活性を示すものの、CoO_x の担持による顕著な活性の向上は実現していなかった。そこで、CoO_x 担持の際の熱処理温度および担持量について詳細な検討を行った。熱処理温度が 500°C の場合では従来の方向通り活性の向上はほぼ見られなかった。しかし、熱処理温度を 700°C とし担持量を 1wt% にすると非常に高い活性が得られた。La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N と同様に酸素生成反応に対して高い活性を示す酸窒化物光触媒 LaTiO₂N についても同様に熱処理温度の影響を調べたところ、500°C と 700°C いずれの条件で CoO_x を担持しても無担持に比べて高い活性が得られ、500°C で処理した方がより高い活性が得られた。以上の結果から、CoO_x 助触媒担持の際、熱処理温度が光触媒活性に大きな影響を与えること、適切な熱処理温度が光触媒の種類により異なることが明らかになった。

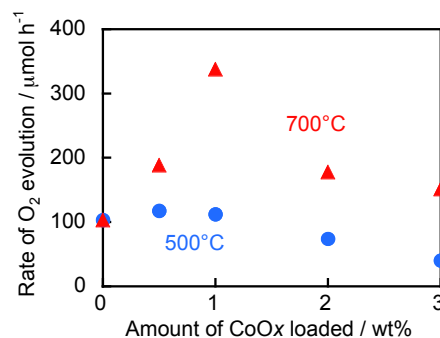


図 2 La_{0.5}Sr_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{0.5}O₂N への CoO_x 担持条件の光触媒活性への影響

(3) 新規複合酸化物前駆体調製法

酸窒化物光触媒は通常、対応する金属組成の酸化物前駆体をアンモニアにより窒化して合成する。複合酸化物を前駆体とする場合では固相法や錯体重合法などが用いられるが、いずれの手法も熱処理を要するため前駆体粒子のサイズが大きくなるため、窒化の進行が不均一になっており、そのような試料の不均一性が活性低下の要因となっている可能性がある。本研究では、熱処理フリーで金属が均一に複合した前駆体調製のための新しい手法として共沈法に注目した。光触媒の主要構成元素であるタンタルは水溶性のイオンとはならないため、一般的な共沈反応には応用できない。本研究で、水溶性のペルオキソタンタル錯体を水に溶かし、そこに金属イオンを含む水溶液を添加すると共沈が生じることを見出した。特に 3 価の陽イオンである希土類イオンの場合、3 価の陰イオンであるペルオキソタンタル錯体と 1 : 1 で結合した共沈物が得られることを明らかにした。この共沈物には希土類とタンタルが均一に複合されており、酸窒化物合成の前駆体としてポテンシャルを有していることが確認された。実際に、LaTa 共沈体を窒化処理すると、従来の酸化物前駆体から LaTaON₂ を得るときよりも窒化処理温度が低温化することが明らかになった。そして、LaTa 共沈体から合成した LaTaON₂ は、錯体重合法で合成した LaTa 複合酸化物から得た LaTaON₂ に比べて、約 2 倍の水素生成活性を示すことを確認した。このように、新しく開拓したペルオキソ錯体共沈法が酸窒化物合成のための前駆体調製法として有効であることが示された。

(4) スプレードライ法による Rh ドープ SrTiO₃ 光触媒の合成

Rh ドープ SrTiO₃ は、水素生成能を有する可視光応答性の光触媒であり、Z スキーム型水分解に利用される。Rh の均一分散が可能な錯体重合法で合成すると簡便な固相法で合成した試料に比べて光触媒活性が向上するものの、粒子が粗大になるため分散性が低下する。Rh の均一分散と粒子の分散性を両立するための新しい合成法の開発を目指して、スプレードライ法による合成に注目した。しかし、チタンのアルコキシドや塩化物は、それぞれ有機溶媒の爆発、装置の腐食という問題のためにスプレードライ法への応用が不適である。本研究では、水溶性の乳酸

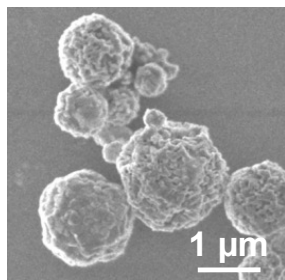


図 3 スプレードライ法で合成した Rh ドープ SrTiO₃ 粒子

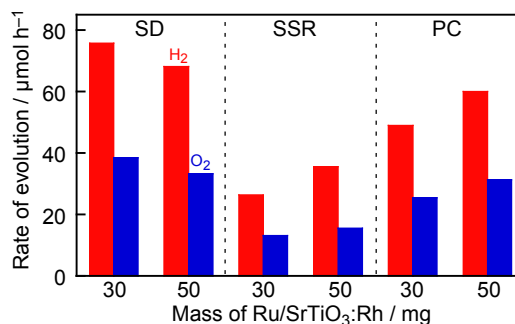


図 4 異なる手法で合成した Rh ドープ SrTiO₃ 試料量の Z スキーム水分解活性へ与える影響

チタン錯体をチタン源に用いることでこれらの問題が克服でき、Rh ドープ SrTiO₃ をスプレードライ法で合成できることを明らかにした。水溶性チタンにはグリコール酸ペルオキシチタン錯体やクエン酸ペルオキシチタン錯体も知られているが、これらのチタン錯体をストロンチウムイオンと混合すると共沈が生じたためスプレードライ法での利用は不適であった。スプレードライ法で合成した Rh ドープ SrTiO₃ は 1 ミクロン程度の球状粒子であり、水に良く分散することが確認された (図 3)。錯体重合法試料と同様に固相法試料に比べ Fe^{3+/2+} 電子伝達系 Z スキーム水分解に高い活性を示した。錯体重合法試料では試料量を減らすと活性が低下したが、スプレードライ法試料の場合では試料量を減らすことで活性が向上した (図 4)。スプレードライ法試料の分散性は高いため、試料量を減らしても Rh ドープ SrTiO₃ が十分に光吸収し高い水素生成能を発揮する一方、酸素生成光触媒の光吸収が増加するため活性が向上する。それに対して、錯体重合法試料の分散性は低いため、試料量を減らすことで Rh ドープ SrTiO₃ の光吸収量が低下し十分な水素生成能を与えられないため活性が低下する。このように、スプレードライ法により高活性かつ高分散な Rh ドープ SrTiO₃ の合成に成功したことで、Z スキーム水分解の活性向上が実現した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) H.P. Duong, T. Mashiyama, M. Kobayashi, A. Iwase, A. Kudo, Y. Asakura, S. Yin, M. Kakihana, H. Kato, “Z-scheme water splitting by microspherical Rh-doped SrTiO₃ photocatalysts prepared by a spray drying method” *Appl. Catal. B*, 査読有, **252**, 222–229 (2019).
DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.04.009
- (2) K. Okuno, H. Kato, J.J.M. Vequizo, A. Yamakata,* H. Kobayashi, M. Kobayashi, M. Kakihana, “Expansion of the photoresponse window of a BiVO₄ photocatalyst by doping of chromium(VI)” *RSC Adv.*, 査読有, **8** [67], 38140–38145 (2018).
DOI: 10.1039/c8ra07830k
- (3) H. Kato, K. Shimizu, K. Nakajima, M. Kobayashi, M. Kakihana, “Synthesis of Rare Earth Niobates and Tantalates Powders via a Peroxo Complex Route” *Chem. Lett.*, 査読有, **46** [10], 1515–1517 (2017).
DOI: 10.1246/cl.170652
- (4) K. Shimizu, H. Kato, M. Kobayashi, M. Kakihana, “Synthesis and photocatalytic properties of tetragonal tungsten bronze type oxynitrides” *Appl. Catal. B*, 査読有, **206**, 444–448 (2017).
DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.057,

[学会発表] (計 31 件)

- (1) 奥野和哉, Junie John M. VEGUIZO, 山方啓, 垣花真人, 加藤英樹, BiVO₄ へのボールミル処理効果, 第 123 回触媒討論会 (2019)
- (2) 加藤英樹, 浅田崇之, 小林亮, 垣花真人, LaTiO₂N 光触媒の水素生成活性向上に向けた検討, 第 123 回触媒討論会 (2019)
- (3) Hong Phong DUONG, 増山貴裕, 加藤英樹, 小林亮, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 垣花真人, Synthesis of well-dispersive highly active Rh-doped SrTiO₃ photocatalyst by spray drying method, 第 57 回基礎科学討論会 (2019)
- (4) 奥野和哉, 加藤英樹, Junie John M. VEGUIZO, 山方啓, 小林久芳, 小林亮, 垣花真人, Extension of photoresponse of BiVO₄ photocatalyst by doping of hexavalent chromium and improvement of photocatalytic activity, 第 57 回基礎科学討論会 (2019)
- (5) 青柳良輔, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人, LaNbON₂-ATiO₃ 固溶体光触媒の高活性化の検討, 第 122 回触媒討論会 (2018)
- (6) 奥野和哉, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人, Cr ドープ BiVO₄ 光触媒の高活性化, 第 122 回触媒討論会 (2018)
- (7) Hideki Kato, Ryosuke Aoyagi, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Photocatalytic properties of perovskite-type oxynitride solid solutions containing niobium, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Yokohama, Japan (2018)
- (8) Hideki Kato, Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation using oxynitrides, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (2018)
- (9) 奥野和哉, 加藤英樹, 小林久芳, 小林亮, 垣花真人, クロムドープによるバナジン酸ビスマス光触媒の長波長応答化, 日本化学会第 97 春季年会 (2018)
- (10) 青柳良輔, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人, バンドポテンシャル制御による新規ニオブ系酸窒化物光触媒の開発, 第 121 回触媒討論会 (2018)
- (11) Hideki Kato, Naohiro Kamemura, Arisa Takeda, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Development of Visible-light-driven Oxide Photocatalysts by Band Engineering with Cu(I), 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of

Institute for Catalysis (2017)

- (12) 永井惇, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2\text{N}$ の光アノード特性, 第 120 回触媒討論会 (2017)
- (12) 増山貴裕, 加藤英樹, 小林亮, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 垣花真人, スプレードライ法を用いた Rh ドープ SrTiO_3 の合成, 日本化学会第 97 春季年会 (2017)
- (13) 永井惇, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人, ペロブスカイト型タンタル系酸窒化物固溶体の光触媒特性, 第 118 回触媒討論会, (2016)

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名 : 山方 啓

ローマ字氏名 : (YAMAKATA, Akira)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。