

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760526  
 研究課題名（和文）高結晶性遷移金属オキシナイトライド微粒子の合成と水分解光触媒系の構築  
 研究課題名（英文）Synthesis of highly crystallized particles of transition metal oxynitrides and construction of a photocatalytic system for visible light water splitting.  
 研究代表者  
 高田 剛（TAKATA TSUYOSHI）  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号：80334499

## 研究成果の概要（和文）：

可視光水分解光触媒としての可能性をもつ d0 型遷移金属オキシナイトライドの性能向上のための研究を行った。まず、合成方法の改良としてフラックス方による新規合成方法の確立を行った。フラックスを用いて窒化することにより高結晶性で分散性の良い微粒子が得られ、これらは従来の合成方法より高い活性を示した。また、多成分系のオキシナイトライドの合成において、フラックスの添加は成分の拡散を促進するために、各成分が均質に混合した材料が得られた。多成分系では、低原子価カチオンを導入することで水素生成活性が飛躍的に増大するという定性的な効果を見出した。

## 研究成果の概要（英文）：

Some d0-type transition metal oxynitrides were studied as photocatalyst for water cleavage to improve their performance. A new route to obtain oxynitride particles by flux assisted nitridation method was established. Highly crystallized and mono-disperse fine particles of oxynitrides were obtained by the addition of NaCl or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a flux. Regarding the synthesis of multi-components-oxynitrides, the addition of flux resulted in the improvement of the mixing state of constituents, which enabled the doping of different metals. It was found that the doping of metal cations with lower valence than that of the parent cation was effective to enhance the photocatalytic activity of H<sub>2</sub> evolution. This tendency was found to be applicable to various photocatalysts.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
21 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

## 研究分野：工学

科研秘の分科・細目：プロセス工学・触媒資源化学プロセス

キーワード：光触媒

1. 研究開始当初の背景  
 光触媒を用いた水分解による水素製造が太

陽光を用いて実現すればエネルギー・環境問題に大きく貢献できる。遷移金属オキシナイ

トライドは可視光応答性を有する光触媒として新規に見出されたが、水の完全分解には至っていなかった。よって、様々な点を改善していくことが必要であった。本研究では合成方法の根本的な改良を行い、触媒粒子の結晶性や分散性を向上させ、再結合の低減を図った。

## 2. 研究の目的

太陽光のエネルギーを高効率で変換および利用するための光触媒として開発されてきた遷移金属オキシナイトライドの高活性化と応用展開を目的として、その触媒調製技術の向上を図る。高活性化光触媒として機能するためには触媒粒子の結晶性を高めることが必要となる。従来のオキシナイトライドの合成手法では格子欠陥が多く残り、励起電子-正孔対の多くが再結合し、反応効率が下がる。この主な原因が化合物中に窒素が入ると共有結合性が強くなり高硬度化することで構成原子の拡散が抑制されてしまう。これを改善するために、合成時にフラックスを添加し軟化させることによって結晶の熟成を行い格子欠陥の存在を低減する。オキシナイトライドの合成でのフラックス法は確立されておらず、まずその点を体系化する。様々な組成の遷移金属オキシナイトライドをフラックス法にて合成していく。特に多成分系の化合物の合成も行うことで、複合化による高機能化を目指していく。

## 3. 研究の方法

まずは単一系のオキシナイトライドの合成からスタートし、合成条件の最適化を行う。フラックスの種類や窒化条件を検討し、高結晶性の粒子を得るための方法を確立する。その結果を踏まえて研究期間の後半には複数の成分からなるオキシナイトライドの合成にも着手する。ここで習得する情報としては、組成とバンドギャップなどの諸物性と光触媒活性の相関であり、それらの知見を基に高活性化水分解光触媒が得られる条件を明らかにしていく。

## 4. 研究成果

可視光応答性を有する遷移金属オキシナイトライドの光触媒機能向上を目的とした研究を行った。そのアプローチとして、粒子サイズ、組成の均一性や結晶性などの触媒粒子の状態を改善することに主眼を置き、合成方法の改良と手法の確立を行った。具体的にはフラックス法を検討し、窒化の際にNaClやNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加することで、結晶の熟成を行った。その結果、サブミクロン程度の結晶性のオキシナイトライド微粒子が粒子間で凝集することなく単離した状態で得られることが見出された。幾つかの光触媒反応系ではフラックス法で合成したものは、従来の固相法に比べ高い光触媒活

性を示した。この主な効果は、格子欠陥の低減による再結合の抑制と粒子径が減少したことによる、キャリアの表面への到達が容易になったことと思われる。最初はTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>やBaTaO<sub>2</sub>Nといった組成がシンプルなものから始めたが、多成分系への拡張も続いて行った。Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>中に価数の異なる金属を導入することで光触媒活性が大きく変化することを見出した。その効果について詳しく検討したところ主金属成分に対して低原子価の金属カチオンを導入すると水素生成活性が向上し、高原子価の金属カチオンを導入すると酸素生成能が向上することが分かった。これは固体中のドナー密度が変化することで粒子の帯電具合が変化し、バンド位置がシフトしたためと考えられる。初年度の研究で触媒粒子の調製方法の確立と、次年度で固体物性の変調手法を見出すことができた。

## 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)

M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani K. Domen *Chem. Phys. Lett.* 査読有り 37, 2008, 120-123.

M. Higashi, R. Abe, A. Ishikawa, T. Takata, B. Ohtani K. Dome, *Chem. Lett.* 査読有り 2008, 138-139.

K. Ogisu, A. Ishikawa, Y. Shimodaira, T. Takata, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. C.* 査読有り 112, 2008, 11978-11984.

T. Takata, K. Domen, *J. Phys. Chem. C.* 査読有り 133, 2009, 19386-19388.

M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* 査読有り 21, 2009, 1543-1549.

L. Yuliati, J. H. Yang, X. Wang, K. Maeda, T. Takata, M. Antonietti, K. Domen, *J. Mater. Chem.* 査読有り In press.

[雑誌論文] (計 6 件)

Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen, 14th International Conference on Catalysis, July 14, 2008, COEX Seoul Korea

高田剛、堂免一成 第102回触媒討論会 2008年9月26日 名古屋大学

高田剛、堂免一成 第89回日本化学会春季年会 2009年3月28日 日本大学船橋キャンパス

高田剛、堂免一成 第103回触媒討論会 2009年9月27日 宮崎大学

高田剛、堂免一成 第90回日本化学会春季年会 2010年3月29日 近畿大学

高田 剛、堂免一成 第29回水素エネルギー協会大会 2009年12月3日 タワーホール船堀  
〔学会発表〕(計 6件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高田 剛 (TAKATA TSUYOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：80334499

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

