

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25630365

研究課題名(和文) 金属酸窒化物光触媒の精密構造物性：構造からバンドギャップは予想できるか？

研究課題名(英文) Correlation between the precise crystal/electronic structure and properties of metal oxynitride photocatalysts: Can we predict the band gap from the structures?

研究代表者

八島 正知 (Yashima, Masatomo)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00239740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、金属酸窒化物の結晶構造、電子密度分布、電子構造および光学的性質を調べた。アンモニア流中で金属酸化物を加熱することによりペロブスカイト型酸窒化物を合成した。金属酸窒化物の放射光X線回折データを、リートベルトおよび最大エントロピー法により解析した。紫外可視反射スペクトルにより見積もったバンドギャップと電子密度分布、電子構造、結晶構造の関係を考察した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have investigated the crystal structure, electron-density distribution, electronic structure and optical properties of metal oxynitrides. We prepared the perovskite-type oxynitrides by heating of metal oxides under ammonia flowing. Synchrotron X-ray powder diffraction data of metal oxynitrides were analyzed by Rietveld and maximum-entropy methods.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：光触媒 結晶構造 精密構造物性

1. 研究開始当初の背景

原子力や化石燃料に頼らないクリーンで再生可能な自然エネルギー源が渴望されている。水資源が豊富なわが国においては、半導体微粒子の光触媒作用を利用した水の分解が、クリーンで再生可能な(水資源を循環する)水素製造法として期待されている。しかしながら、変換効率が低いために実用化には至っていない。変換効率を向上させる戦略のひとつは、光触媒として用いる半導体のバンドギャップを小さくして、可視光を吸収させることである。申請者のグループでは数多くの可視光応答型光触媒の結晶構造を精密に解析してきた。光触媒の開発にとって重要な結晶構造とバンドギャップの相関はわかっておらず、多くの実験と経験により光触媒が開発されてきた。

2. 研究の目的

構造が似ているが、バンドギャップを大きく変化させることができる(チューニングが可能な)ペロブスカイト型金属酸窒化物 $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr, Ca$) および $BaNbO_2N$ および $SrNbO_2N$ および $Ca_xSr_{1-x}WO_2N$ を合成し、その結晶構造と電子密度分布を研究することを目的としている。

3. 研究の方法

金属酸窒化物 $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr, Ca$) および $BaNbO_2N$ および $SrNbO_2N$ および $Ca_xSr_{1-x}WO_2N$ を合成し、放射光 X 線・中性子回折測定、反射率測定、理論計算を行った。酸化物または炭酸塩の出発原料を混合して空气中で焼成することにより酸化物前駆体を合成した。合成した酸化物前駆体を、ガス雰囲気焼成炉中において、アンモニアボンベ

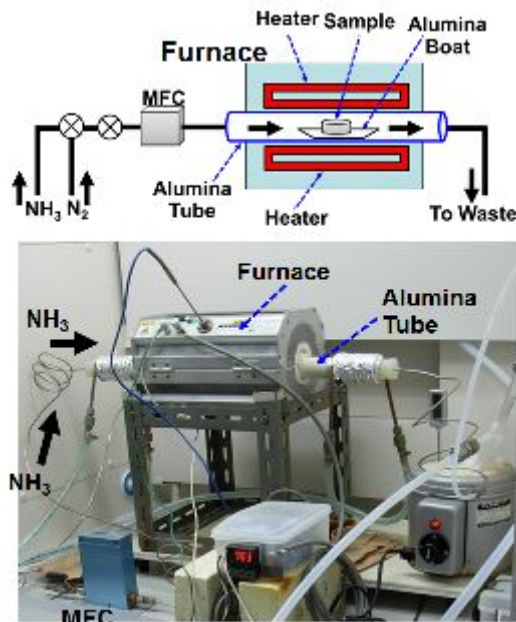


図1：サンプルをアンモニア気流中で熱処理するための炉

から導入したアンモニア気流中で焼成して酸窒化物光触媒 ABO_2N の合成を試みた(図1)。

合成した酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ は実験室系の回折装置によって反応生成物の同定を行い、その詳細な結晶構造を研究するために放射光 X 線および中性子回折測定を実施した。

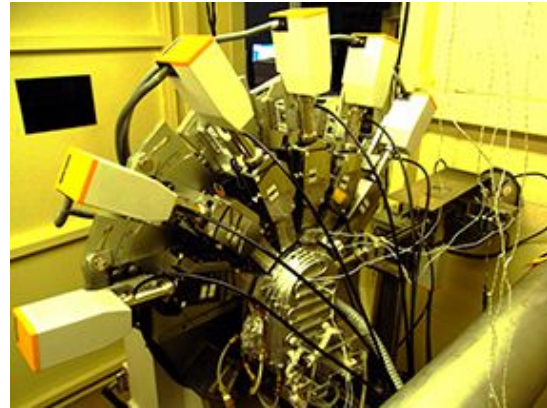


図2：高温放射光 X 線回折装置

得られたデータのリートベルト解析と最大エントロピーによる電子密度解析を行った。単色化された X 線(波長: 1.194158(5) Å) を用いて反射法により放射光 X 線回折測定を温度 27.0、210 °、 2θ 範囲 $-3.0 \sim 154$ °、ステップ幅 0.008 °、計数時間 4~14 秒の条件で行った。中性子回折データは ANSTO(Australian Nuclear Science and Technology Organization, Australia) の Bragg Institute の研究用原子炉 OPAL に設置されている高分解能粉末回折計 Echidna を用いて測定した。中性子の波長は 1.6220(5) Å であった。結晶構造はプログラム RIETAN-FP を使ってリートベルト法により精密化された。

4. 研究成果

本研究の結果、 $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr, Ca$) および $BaNbO_2N$ および $SrNbO_2N$ および $Ca_xSr_{1-x}WO_2N$ の物質における結晶構造とバンド構造が明らかになった。 $BaTaO_2N$ 、 $SrTaO_2N$ 、 $CaTaO_2N$ の結晶構造はそれぞれ立方、正方、斜方ペロブスカイト型であることを確認した。対称性が上がるにつれて $Ta-(O,N)-Ta$ 結合角も 180° に近づいた。放射光 X 線回折データを最大エントロピー法により解析した結果、 $ATaO_2N$ の $Ta-(O,N)$ 結合間の電子密度は $A=Sr, Ca$ に比べて $A=Ba$ が最も低くなることが実験と DFT 計算の両方からわかった。 $BaTaO_2N$ では $Ta-(O,N)$ 結合長が $SrTaO_2N, CaTaO_2N$ に比べて長いので電子密度が下がったと考えられる。 $ATaO_2N$ ($A=Ba, Sr, Ca$) の伝導帯は $Ta 5d$ 軌道から成り、価電子帯は主に $N 2p$ 軌道、軌道から成ることを電子の状態密度により確認した。

つぎに酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の合成と評価について述べる。まず酸窒化物 $CaWO_2N$

の合成を試みた。しかしながら、結果的に金属 W が生成した。そこで A サイトに Sr も入れれば酸窒化物ができるのではと着想して、酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の合成を試みた。その結果、 $x=0.25, 0.75$ において、新規酸窒化物を合成できることがわかった。化学量論比の $SrCO_3, CaCO_3, WO_3$ の混合物は WO_3 の色である薄緑色を示していたが、固相反応法で得られた前駆体は白色に変化し、アンモニア気流中の熱処理で得られた酸窒化物は黒色に変化した(図 3)。

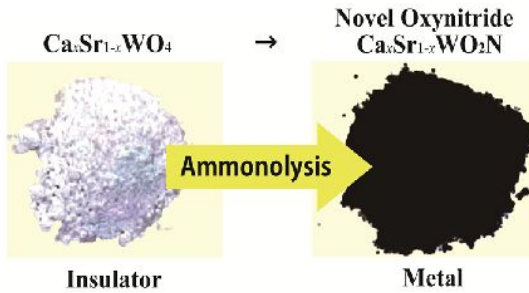


図 3 前駆体酸化物粉末(左)と、それをアンモニア気流中で熱処理して合成した酸窒化物粉末(右)の写真

立方晶系 $Pm-3m$ ペロブスカイト型構造に基づいて、酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の放射光 X 線および中性子回折データのリートベルト解析を行った(図 4)。陰イオン席における O 原子と N 原子の占有率を精密化した結果、O:N モル比は 2:1 であることがわかり、O が一部 N に置換されていることがわかった。中性子・放射光 X 線粉末回折データのリートベルト解析によって得られた格子定数を

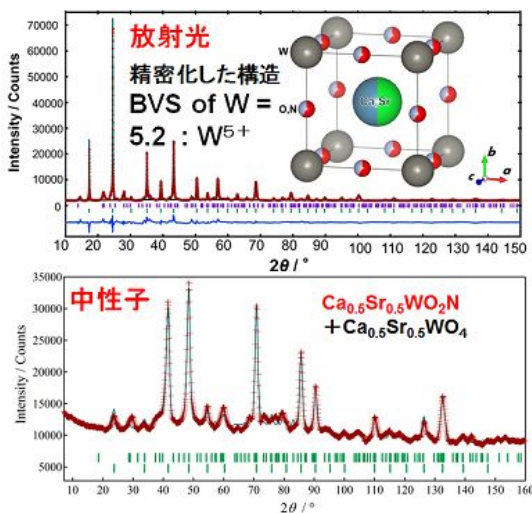


図 4 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ のリートベルト解析図形(上が放射光 X 線回折データ、下が中性子粉末回折データ)。

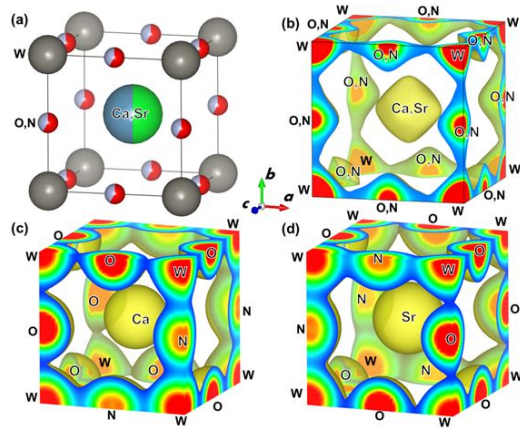


図 5 精密化した $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の結晶構造(a)、電子密度分布(b)。Ca 周り(c)と Sr 周り(d)の理論電子密度分布

比較したところ、標準偏差 σ の 3 倍: 3σ の範囲で互いに一致したので妥当な値と言える。また Ca の置換量 x が増加するほど $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の格子定数は減少し、原子変位パラメーターは増加した。この格子定数の減少は Sr に比べて Ca のイオン半径が小さいことが原因である。すなわち Sr 席に Ca が置換して固溶体が形成されたことを意味している。

放射光 X 線回折データのリートベルト/最大エントロピー法解析および第一原理計算の両方で電子密度分布を解析した結果(図 5)、Ca と Sr は陰イオンと相対的にイオン性の結合を示し、W と陰イオンは相対的に共有結合性を示した。酸化物前駆体 $Sr_{1-x}Ca_xWO_4$ と合成した酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ の紫外可視反射スペクトルを測定した。酸化物前駆体 $Sr_{1-x}Ca_xWO_4$ は絶縁体であるが酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ は金属的であることがわかった。これは酸化物前駆体 $Sr_{1-x}Ca_xWO_4$ が白色であるのに対し酸窒化物 $Sr_{1-x}Ca_xWO_2N$ が黒色であることと対応している。また、第一原理計算によって計算した電子状態密度からも裏づけされた(図 6)。

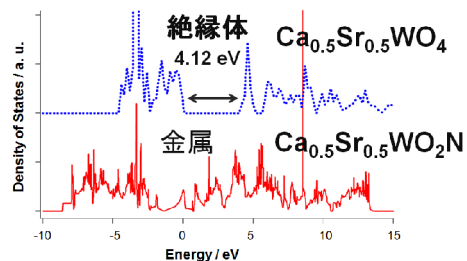


図 6 $Sr_{0.5}Ca_{0.5}WO_4$ と $Sr_{0.5}Ca_{0.5}WO_2N$ の電子状態密度。 $Sr_{0.5}Ca_{0.5}WO_4$ は絶縁体であるが酸窒化物 $Sr_{0.5}Ca_{0.5}WO_2N$ は金属的であることがわかる。

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 6 件)

1. K. Omoto, M. Yashima and J. R. Hester, "Structural Origin of the Anisotropic Thermal Expansion of a K_2NiF_4 -type Oxide $CaErAlO_4$ through Interatomic Distances", *Chemistry Letters*, **43**, [4], 515-517 (2014). 査読有
2. K. Omoto and M. Yashima, "Origin of the Anisotropic Thermal Expansion in $CaYAlO_4$ ", *Applied Physics Express* **7**, [3], 037301 (2014). 査読有
3. 八島正知, 「セラミックスの酸化物イオン拡散経路と伝導機構 - 高いイオン伝導度と触媒活性の構造的要因を探る」, *FC Report*, 32 [1] 22-27 (2014). 査読無
4. M. Yashima, N. Kubo, K. Omoto, H. Fujimori, K. Fujii and K. Ohoyama, "Diffusion Path and Conduction Mechanism of Protons in Hydroxyapatite", *J. Phys. Chem. C*, **118**, [10] 5180-5187 (2014). 査読有
5. K. Fujii, Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki and H. R. Hester, "A New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials $NdBaInO_4$ ", *Chem. Mater.*, **26**, [8] 2488-2491 (2014). 査読有
6. M. Yashima, U. Fumi, H. Nakano, K. Omoto and J. R. Hester, "Crystal Structure, Optical Properties and Electronic Structure of Calcium Strontium Tungsten Oxynitrides $Ca_xSr_{1-x}WO_2N$ ", *J. Phys. Chem. C*, **117**, [36] 18529-18539 (2013). 査読有

[学会発表](計 8 件)

1. 日比野圭佑、島田和歩、藤井孝太郎、大島崇義、前田和彦、石谷治、八島正知, 「ペロブスカイト型酸窒化物光触媒 $BaTaO_2N$ - $SrWO_2N$ の合成、結晶構造と評価」, 日本セラミックス協会年会、2014年3月17日~19日、慶応義塾大学(日吉キャンパス)
2. 島田和歩、後藤遊、藤井孝太郎、八島正知、関川知宏、尾本和樹、石垣徹、星川晃範、 「ペロブスカイト型酸窒化物 $ANbO_2N$ (A=Ba, Sr)の結晶構造と電子密度の解析」, 日本セラミックス協会年会、2014年3月17日~19日、慶応義塾大学(日吉キャンパス)

「以下、全て招待講演」

3. M. Yashima, K. Fujii, "Precise Crystal-Structure Analysis of Ion-Conducting Ceramic Materials and Oxynitride Photocatalysts by Neutron Powder Diffraction", Australia-Japan-Sharing Science with Neutrons, The Australian Nuclear Science and Technology Organisation Australia, 5-6 November, 2013.
4. 八島正知, 「新規カルシウムストロンチウムタングステン酸窒化物 $Ca_xSr_{1-x}WO_2N$ の合成、結晶構造、光学的性質および電子構造 [結晶構造に基づいた新規光触媒の開発: 循環型エネルギー源を目指して]」, 環境科学会 2013 年会、2013 年 9 月 3 日~4 日、静岡県コンベンションアーツセンター
5. 八島正知, 「イオン伝導性セラミックス、強誘電体および光触媒の結晶構造と機能」, 第3回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム、2013年8月19日、東北大学.
6. M. Yashima, "Precise structure analysis of green ceramic materials up to 1850 K", Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS 2013), Tsukuba International Congress Center, August 29-30, 2013.
7. M. Yashima, "Precise Structure Analysis of Ceramic Materials: Structure-Property Correlation through the Chemical Bonding and Ion-Diffusion Pathway", Collaborative Conference on 3D & Materials Research, Ramada Plaza Jeju Hotel Jeju, South Korea, June 24-28 2013
8. 八島正知, 「海外施設を利用した、クリーンエネルギーのためのセラミック材料の結晶構造の研究」, 物性研究所短期研究会、2014年1月29日~30日、物性研究所

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八島 正知 (Yashima, Masatomo)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00239740