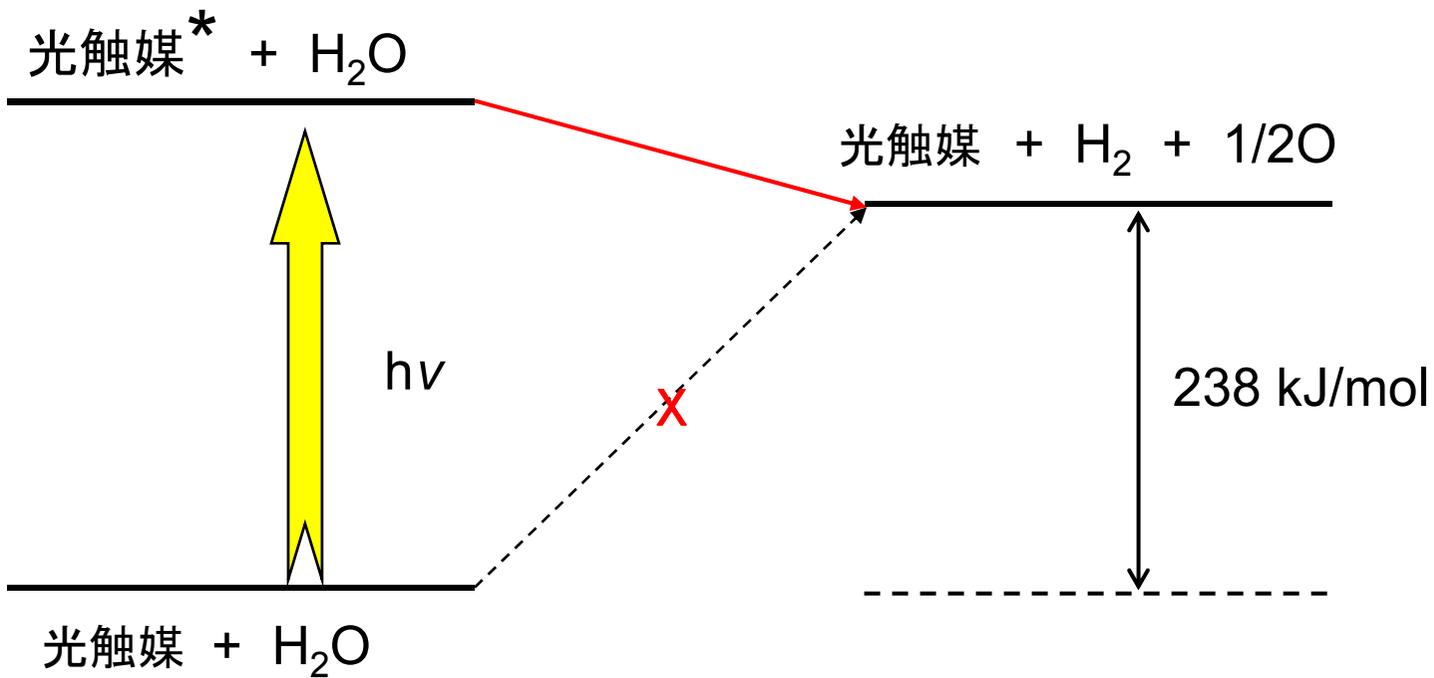
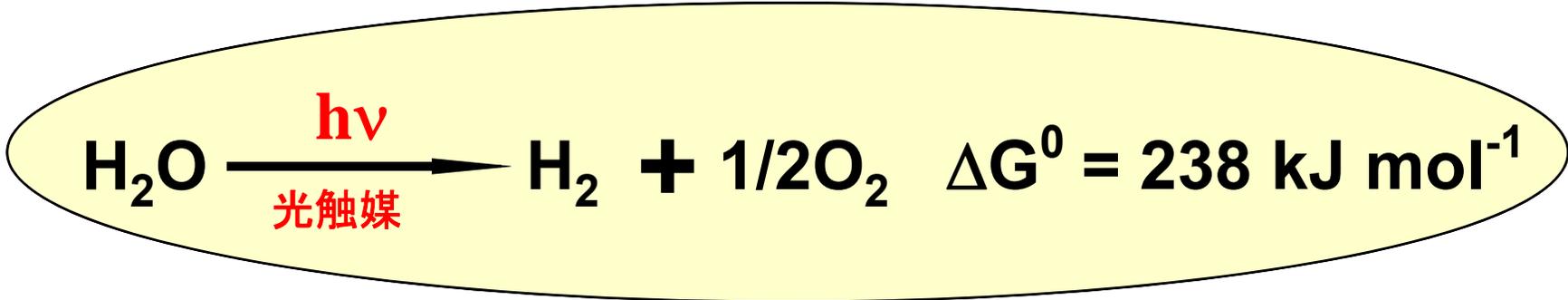


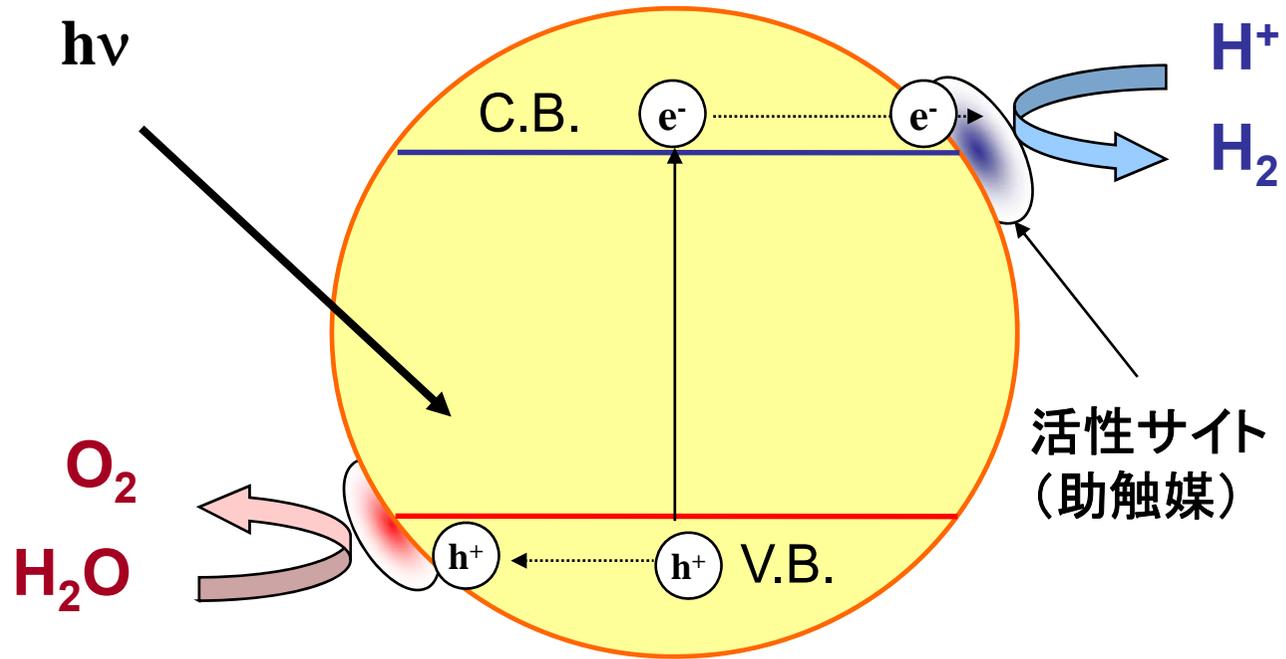
# フラックス法を用いた多成分系遷移金属 オキシナイトライドの合成と光触媒活性

東京大学大学院工学系研究科 高田 剛

# 水の光分解

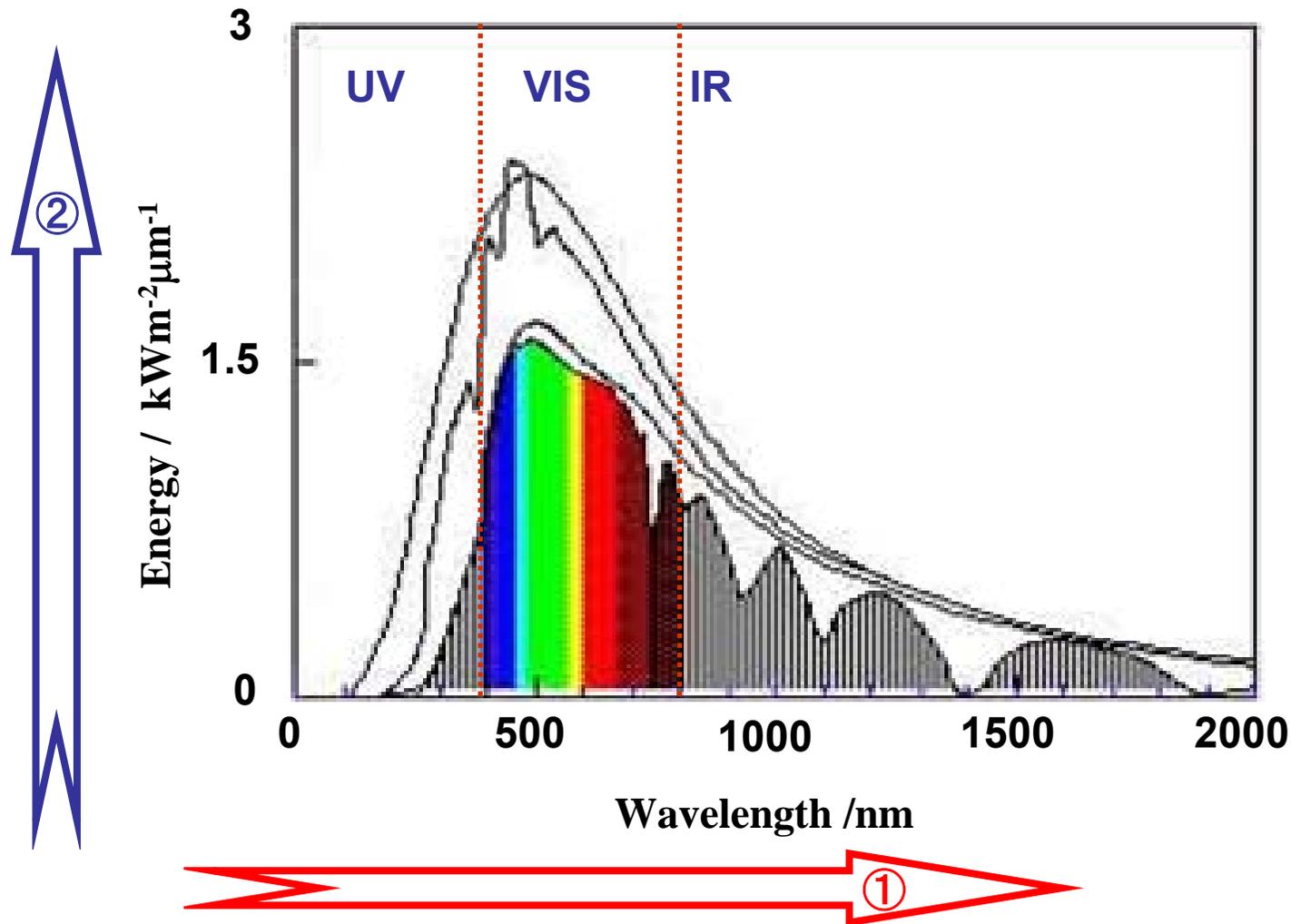


## 粉末光触媒の作用



- 水を分解するためのバンド準位
- 励起電子－正孔の高い移動度(結晶性)
- 表面での触媒作用(適切な助触媒と微細構造制御)

# 太陽エネルギー変換



- ① 波長領域の拡張; 新規光触媒材料の開発(バンドギャップの縮小)
- ② 各波長での量子収率の向上; 合成方法、助触媒の改良

# 水分解に活性な元素群 —金属酸化物光触媒—

1 H																	1 H	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116		118	

**d<sup>0</sup> 電子配置**

**Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>**

**V. B. : O2p**

**C. B. : d band**

**d<sup>10</sup> 電子配置**

**Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup>**

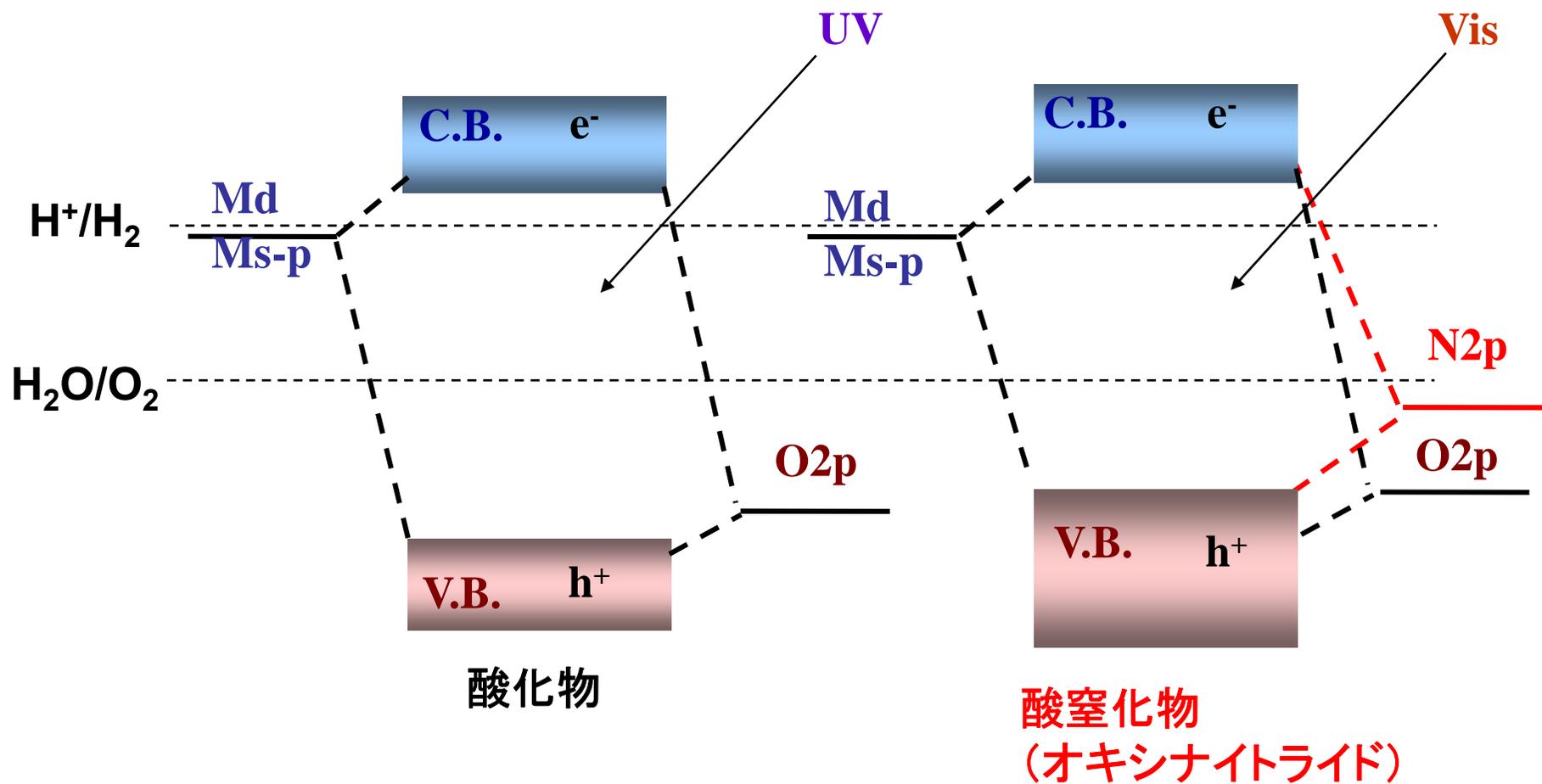
**V. B. : O2p**

**C. B. : s-p band**

**d<sup>n</sup> (n=1~9) 電子配置**

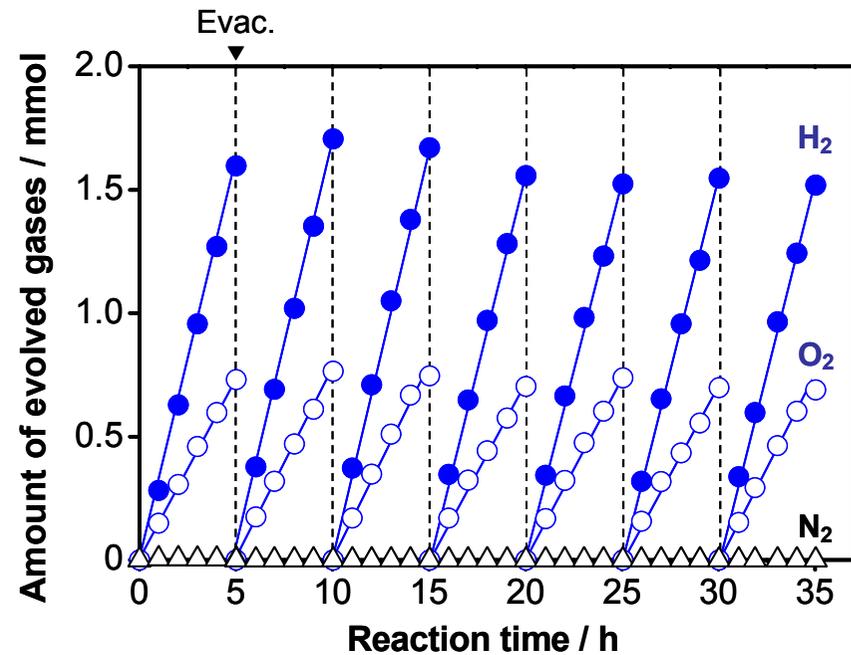
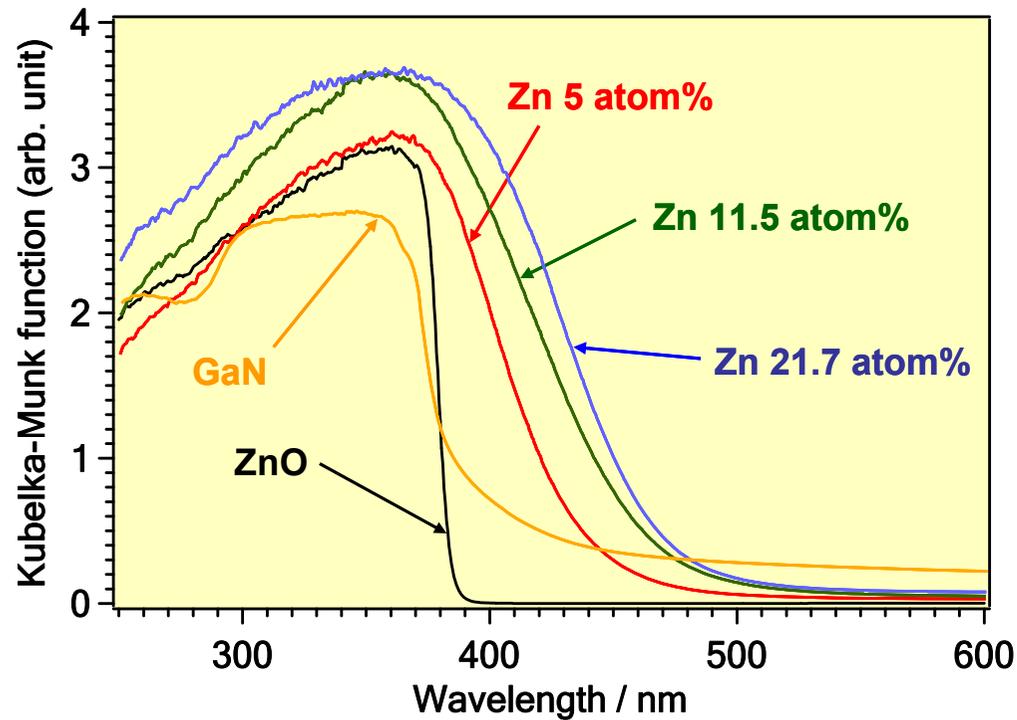
**Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, etc. 不活性**

# 非酸化物系光触媒 オキシナイトライドによる可視光化



N2p軌道の導入により価電子帯の上端がシフト

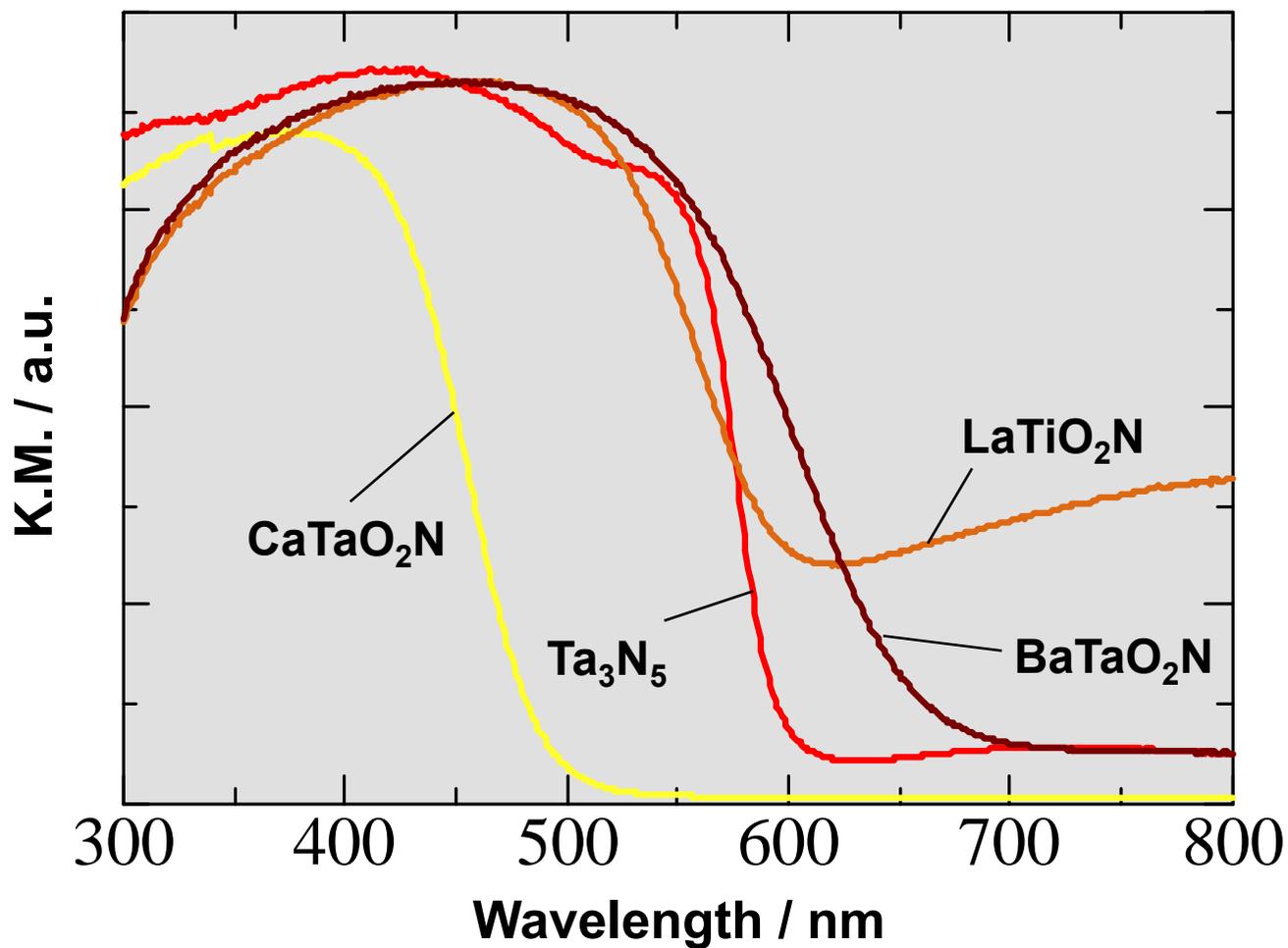
**d<sup>10</sup>典型金属オキシナイトライド  
—GaN:ZnO固溶体—**



GaN, ZnOのバンドギャップは 3.4 eV, 3.0 eV,  
複合化によりバンドギャップは縮小

可視光 (~500 nm) で水分解可能

## d<sup>0</sup>遷移金属オキシナイトライド



Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, TaON, Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  
Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>, LnTiO<sub>2</sub>N,  
AETaO<sub>2</sub>N, AENbO<sub>2</sub>N, etc.  
(AEアルカリ土類、Ln希土類)

多様な化合物  
幅広い可視光領域の吸収帯  
**次の開発ターゲット！**

## 研究内容

### 1) フラックス添加による新規触媒合成方法の検討

目的: 結晶性向上と粒子形状制御のための合成方法の確立

・  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  結晶微粒子の合成

### 2) 新規多成分系オキシナイトライドの合成と光触媒活性

目的: より多くの候補材料を見出す。バンド位置の制御

・ペロブスカイト系化合物:  $\text{BaTa}_2\text{N}-\text{NaTaO}_3$

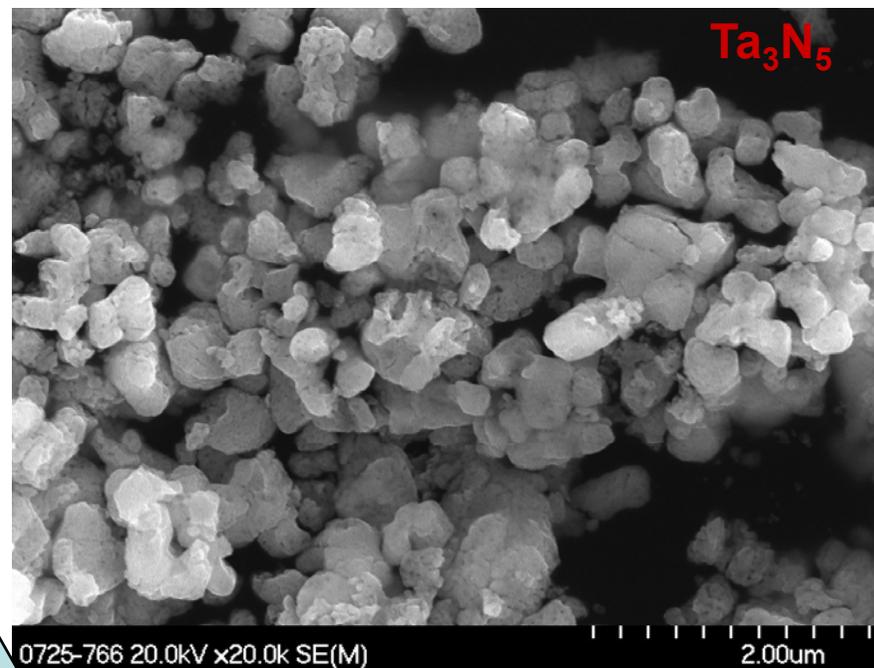
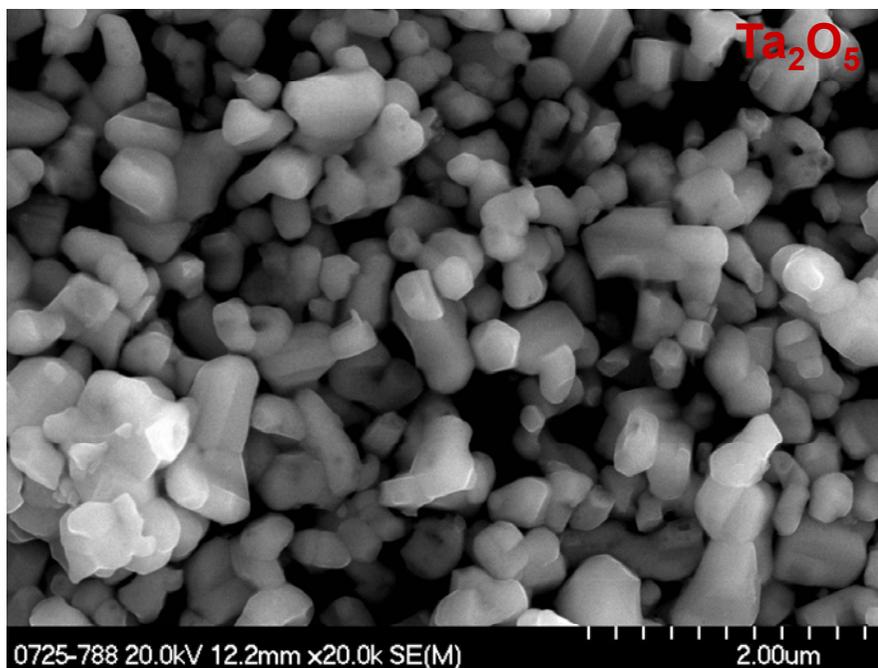
・アノソバイト系化合物:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Mg, Zrドープ

### 3) 格子欠陥制御による高活性化

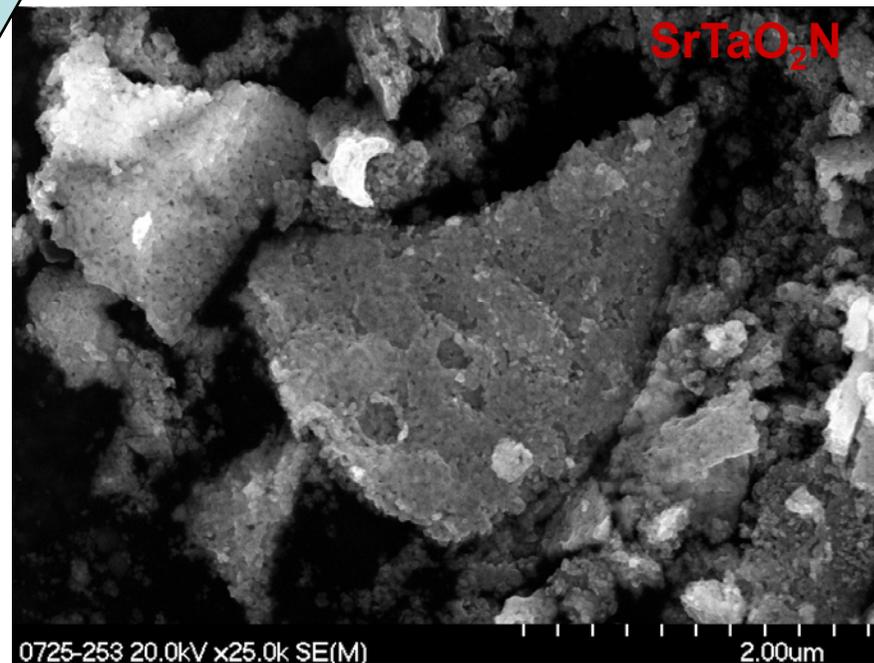
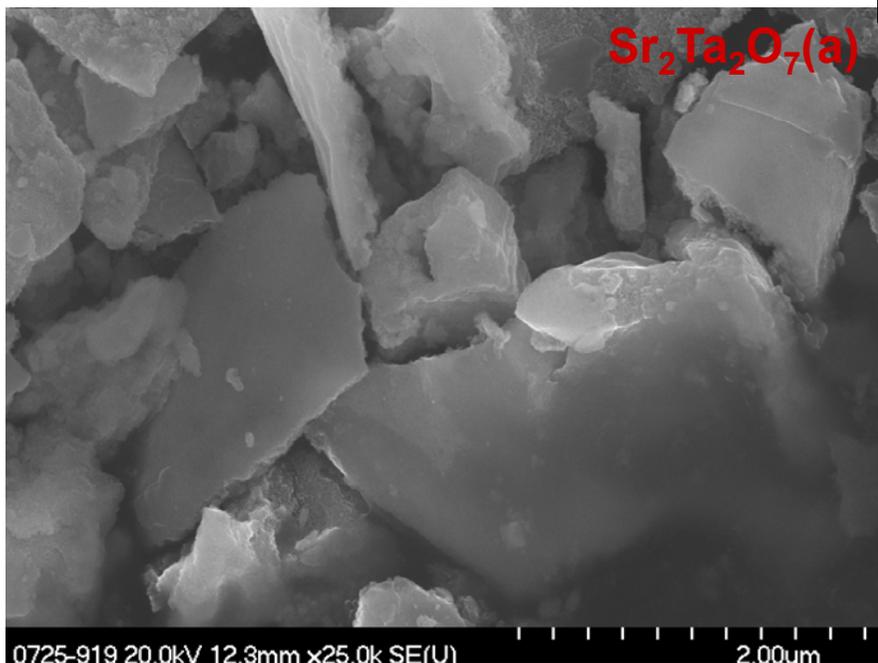
目的: 格子欠陥と光触媒活性の関係を解明。高活性化の指針構築

・  $\text{SrTiO}_3$ -異原子価カチオンドープ(欠陥構造と光触媒活性)

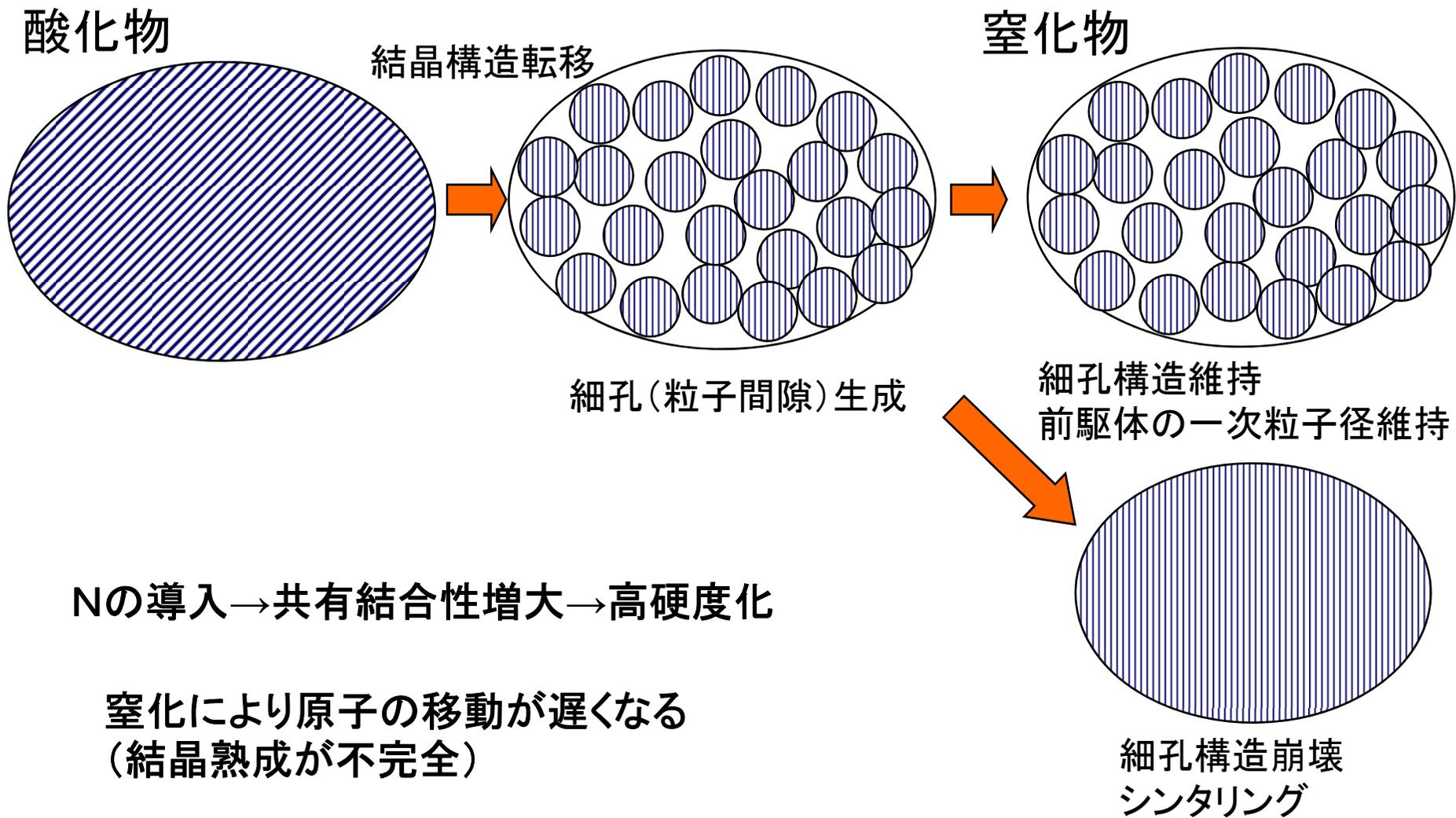
# 金属酸盐化物粒子



NH<sub>3</sub>



# 窒化過程での形状変化



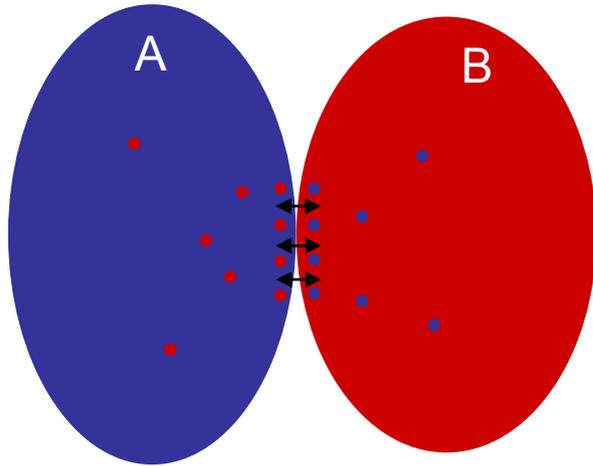
Nの導入→共有結合性増大→高硬度化

窒化により原子の移動が遅くなる  
(結晶熟成が不完全)

**合成方法の根本的な改良が必要！**

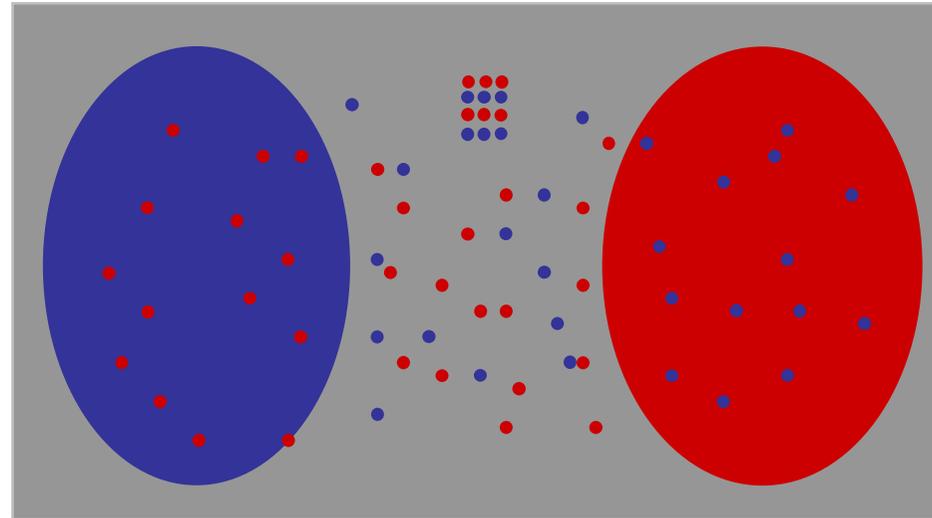
# フラックス法

## 固相法



接触界面(接点)のみで反応が進行  
長時間の焼成が必要

## フラックス有り

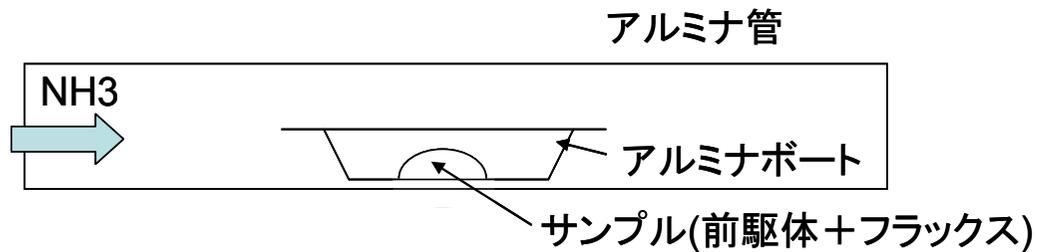


固体からの溶出、液相を介して移動  
(低温)短時間での合成が可能

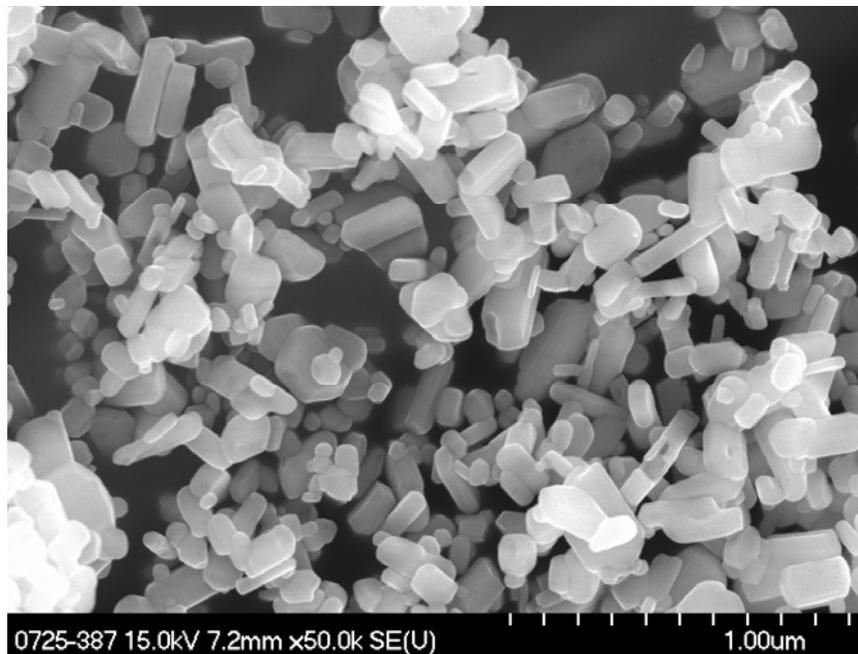
フラックス(熔融塩)を用いて溶解させ液相経路で結晶を再析出させる。  
原子の拡散を促進: 高結晶性オキシナイトライド粒子の合成。

# フラックス法によるTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>の合成

フラックスを用いた合成ルートを何通りか確立

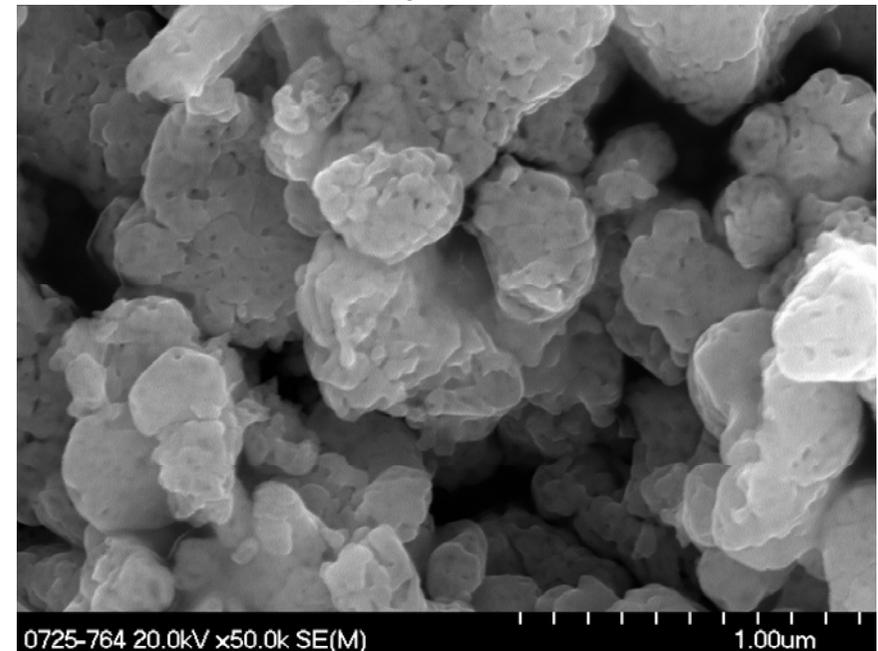


## Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>から窒化

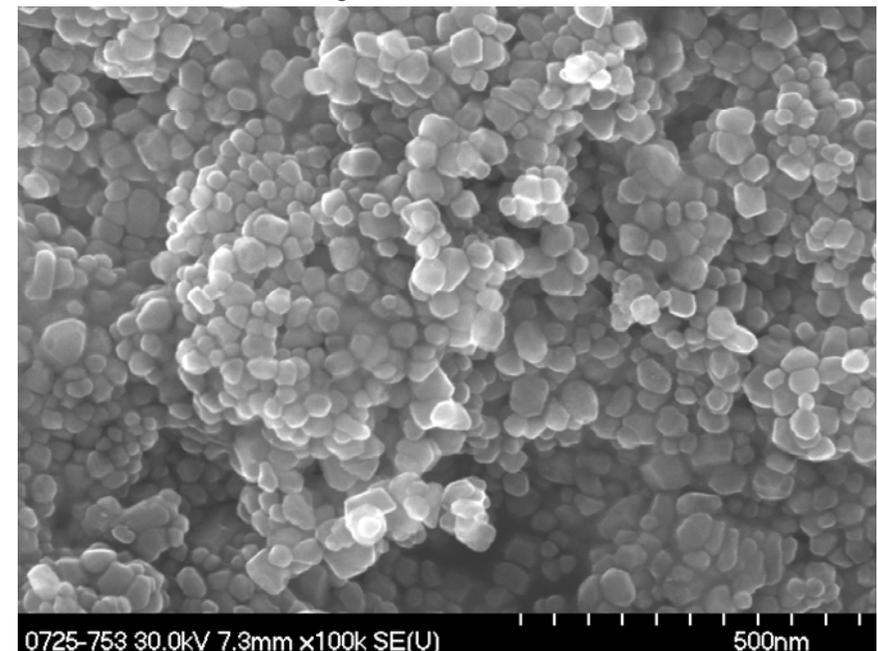


粒子径、結晶性、分散性向上

## Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から窒化

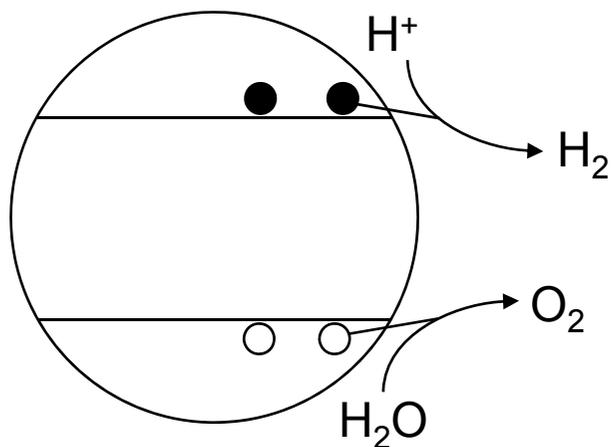


## TaCl<sub>5</sub>+NaClから窒化

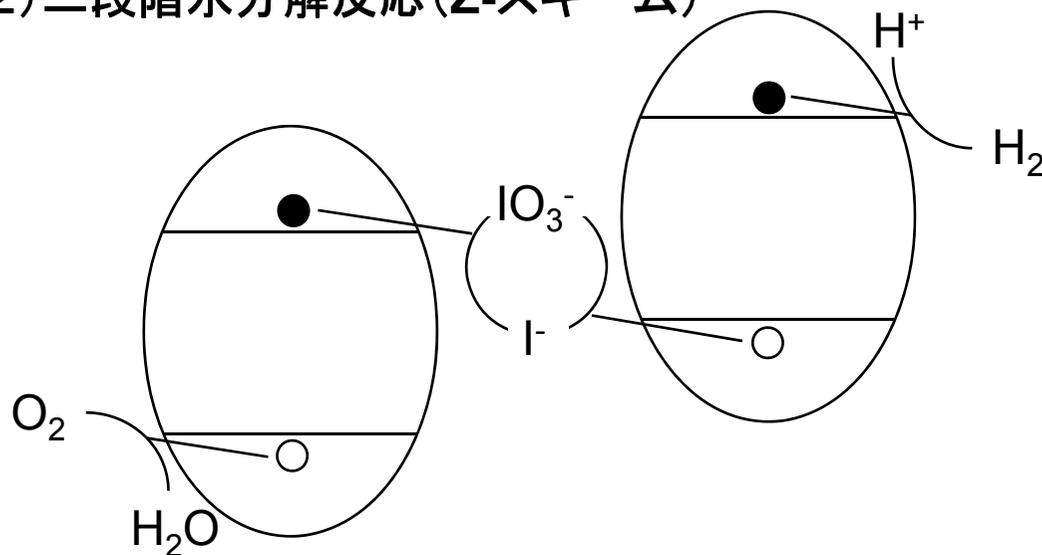


# 光触媒反応

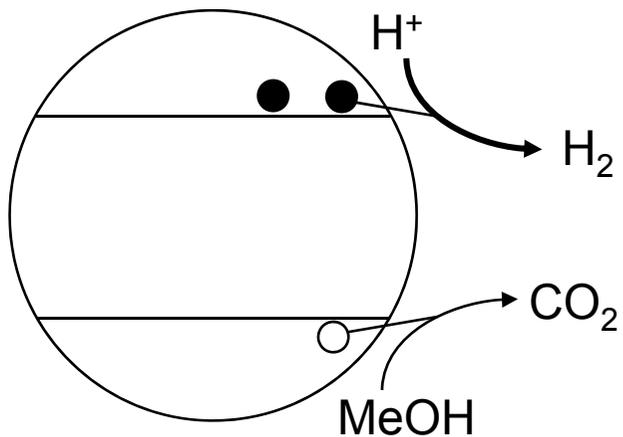
## 1) 一段階水分解反応



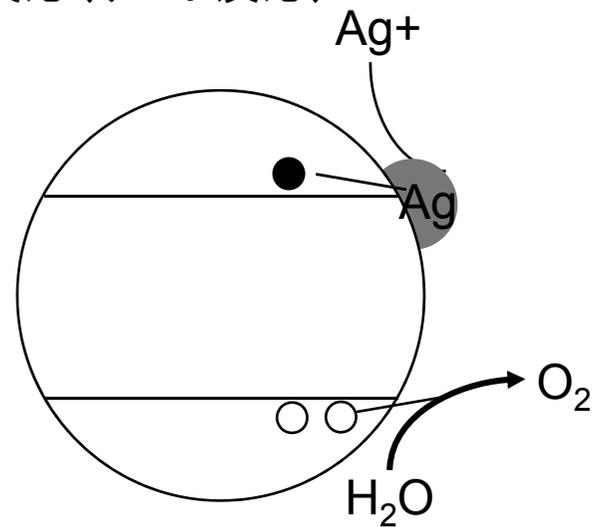
## 2) 二段階水分解反応 (Z-スキーム)



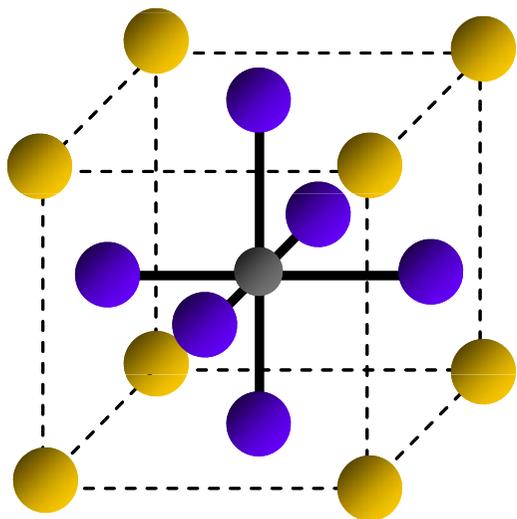
## 3) 水素生成反応 (テスト反応)



## 4) 酸素生成反応 (テスト反応)



## ペロブスカイト型金属オキシナイトライド



$ABX_3$

● X: O, N

● A: Na, K, Ca, Sr, Ba, La, etc.

● B: Ti, Nb, Zr, Ta

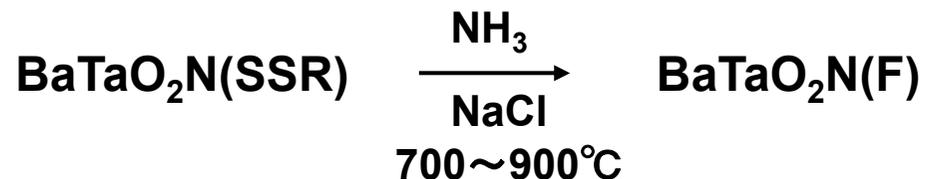
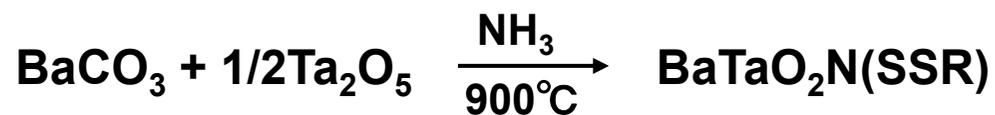
複合化による多様な化合物のバリエーション: 多様な機能

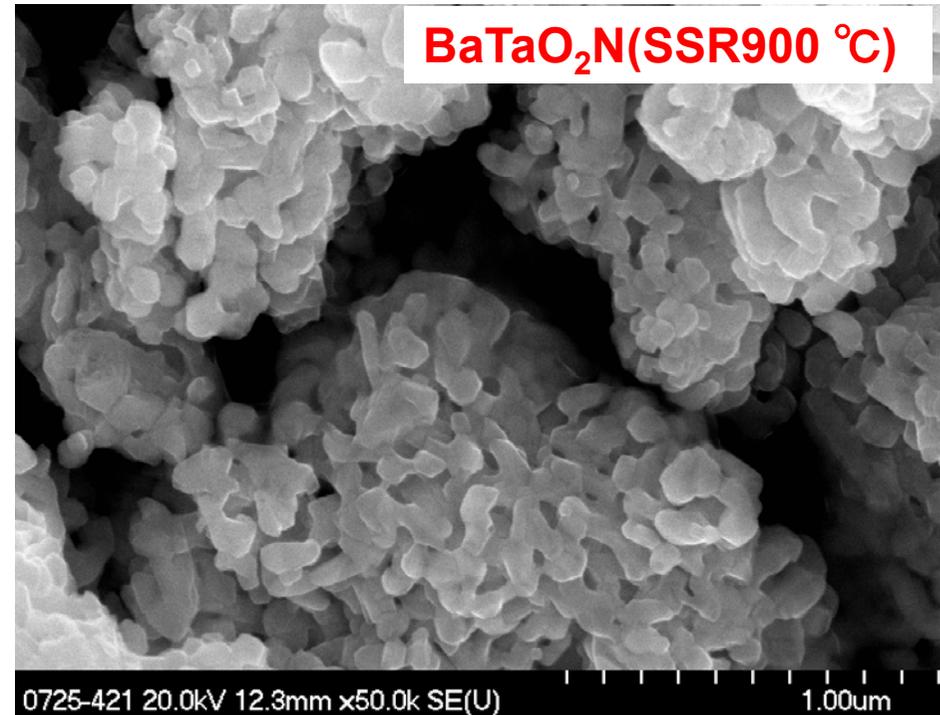
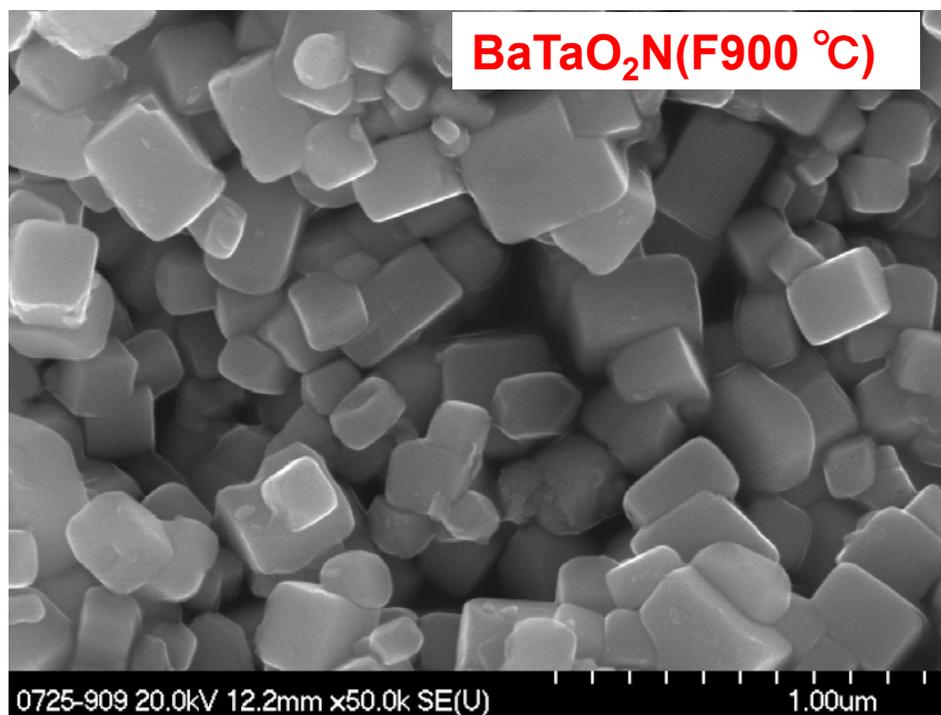
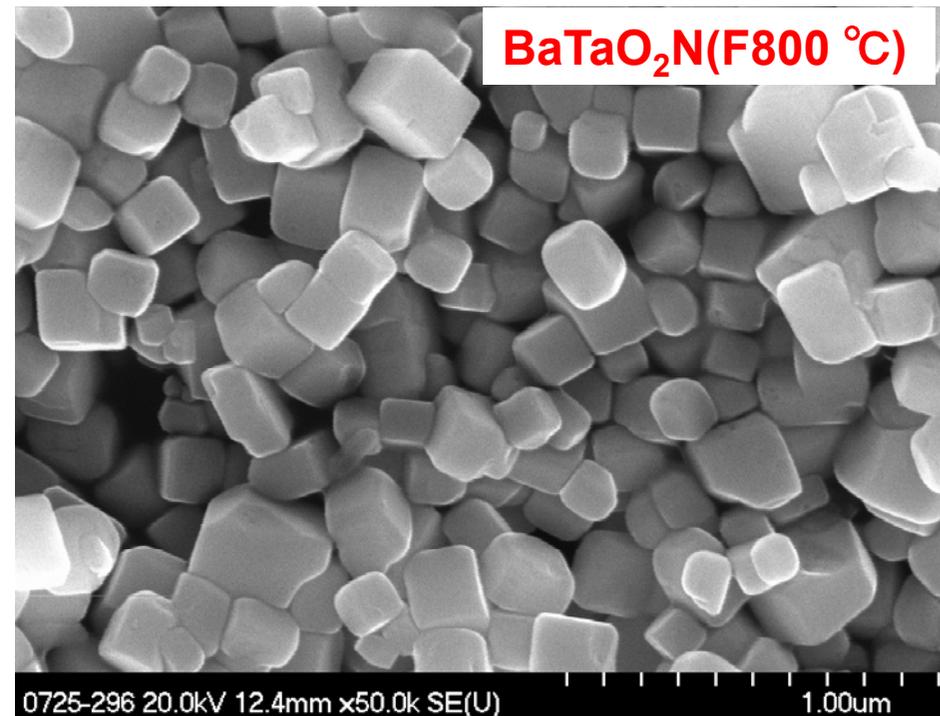
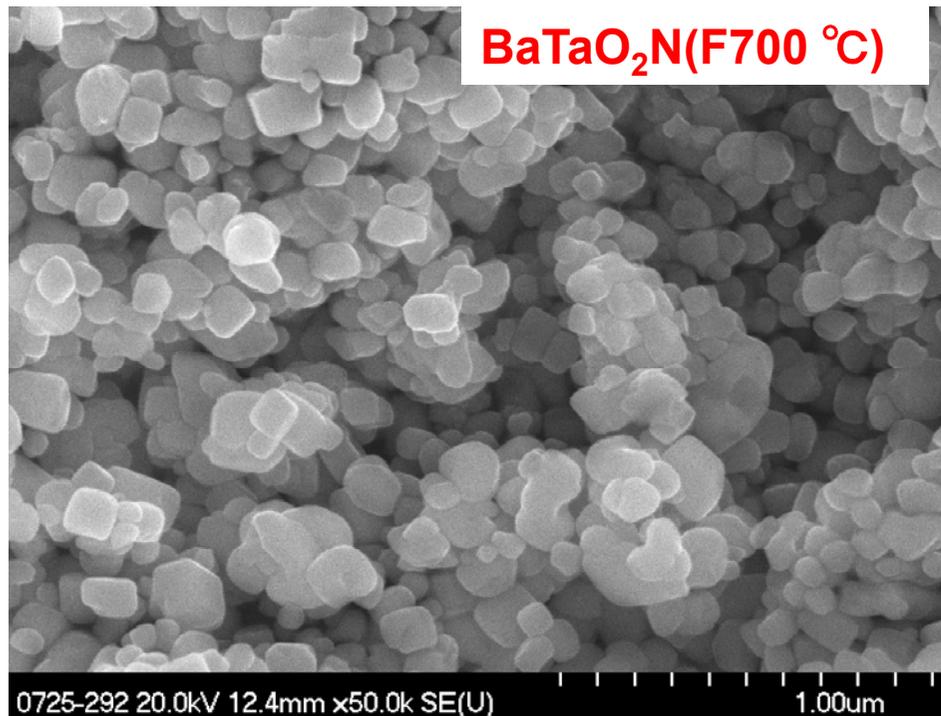
$BaTaO_2N$

長波長まで利用可能( $\sim 660$  nm)  
水素生成可能(Z-スキーム)

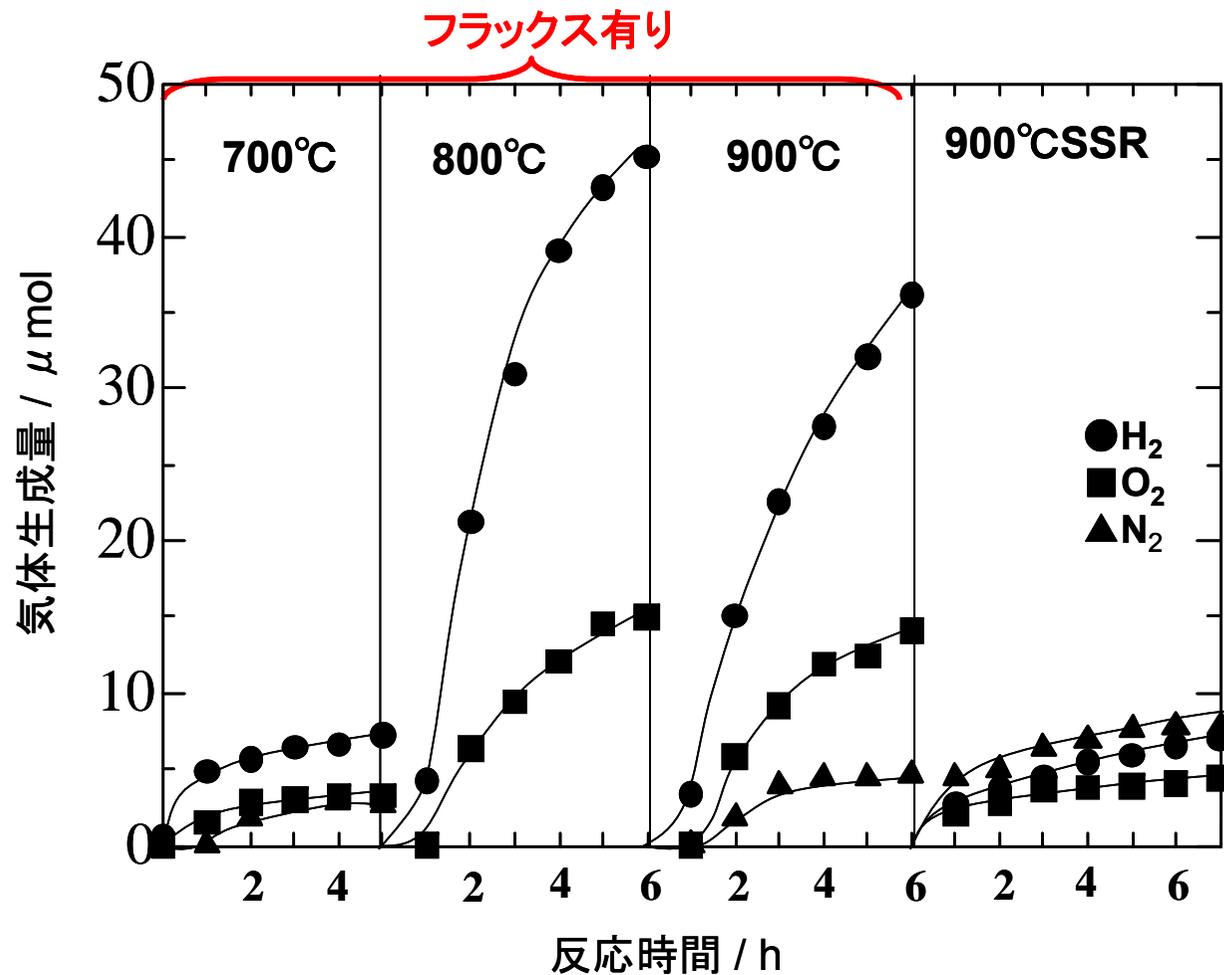
酸素は生成できない

フラックス法による $BaTaO_2N$ の合成と  
二段階水分解の検討





# BaTaO<sub>2</sub>N-WO<sub>3</sub>による二段階水分解反応



<反応器>側方照射型 <光源>300 W Xeランプ(λ>420 nm)  
<触媒>BaTaO<sub>2</sub>N : Pt 0.3 wt% 0.05 g, WO<sub>3</sub> : Pt 0.5wt% 0.1 g  
<溶液>1 mM NaI aq. 250 ml

光触媒粒子の結晶性向上により活性が向上

## 研究内容

### 1) フラックス添加による新規触媒合成方法の検討

目的: 結晶性向上と粒子形状制御のための合成方法の確立

・  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  結晶微粒子の合成

### 2) 新規多成分系オキシナイトライドの合成と光触媒活性

目的: より多くの候補材料を見出す。バンド位置の制御

・ ペロブスカイト系化合物:  $\text{BaTa}_2\text{N}-\text{NaTaO}_3$

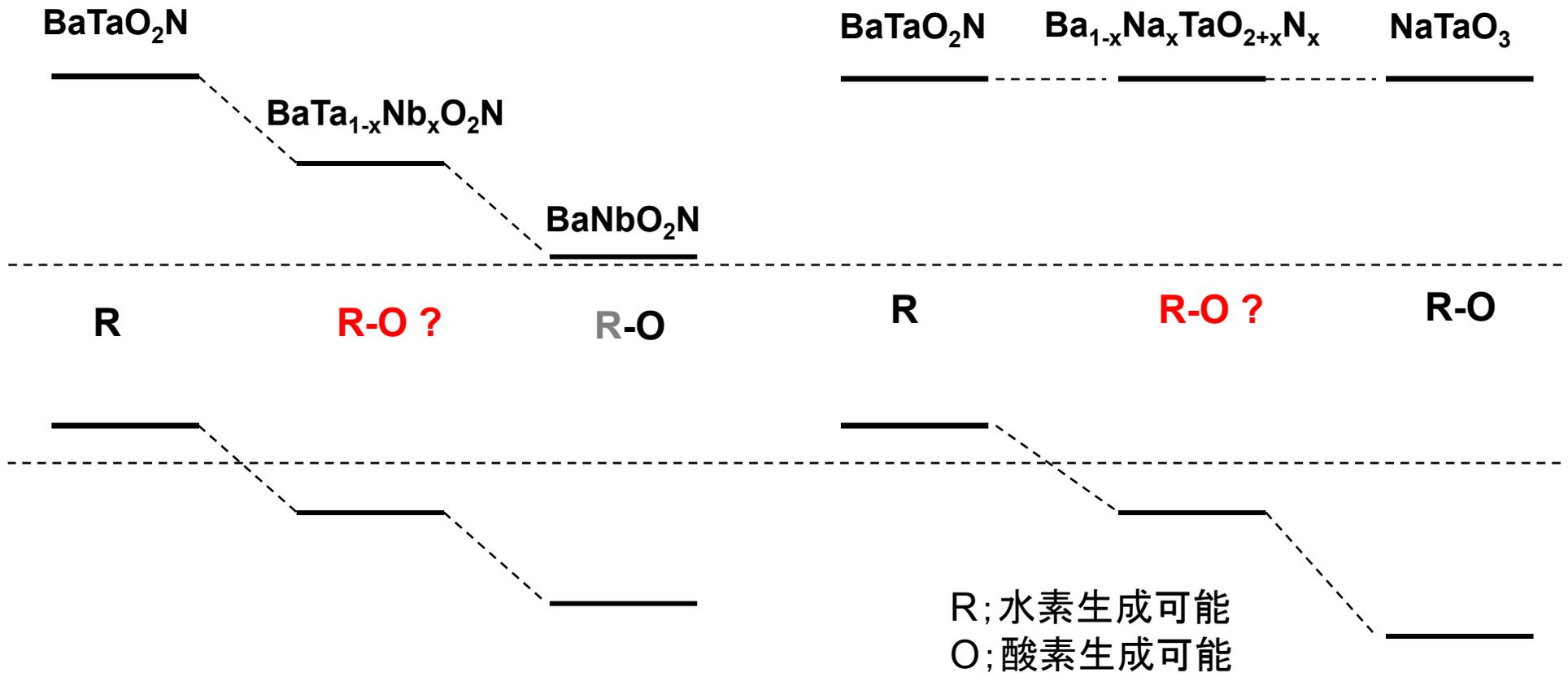
・ アノサイト系化合物:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Mg, Zrドープ

### 3) 格子欠陥制御による高活性化

目的: 格子欠陥と光触媒活性の関係を解明。高活性化の指針構築

・  $\text{SrTiO}_3$ -異原子価カチオンドープ(欠陥構造と光触媒活性)

多成分系オキシナイトライド  
—バンド位置の制御—

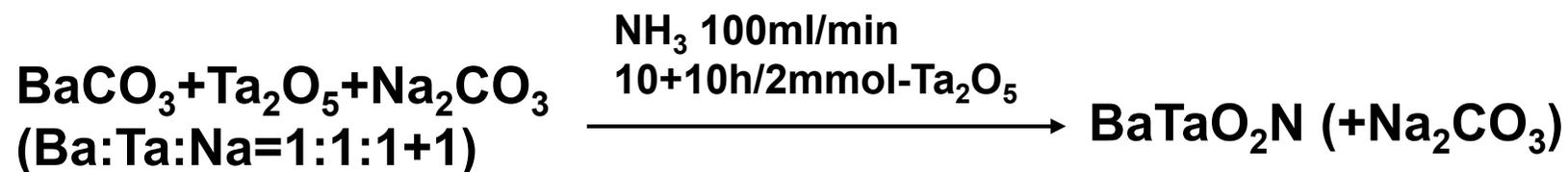


複合化: バンド位置の調節、耐熱性の向上

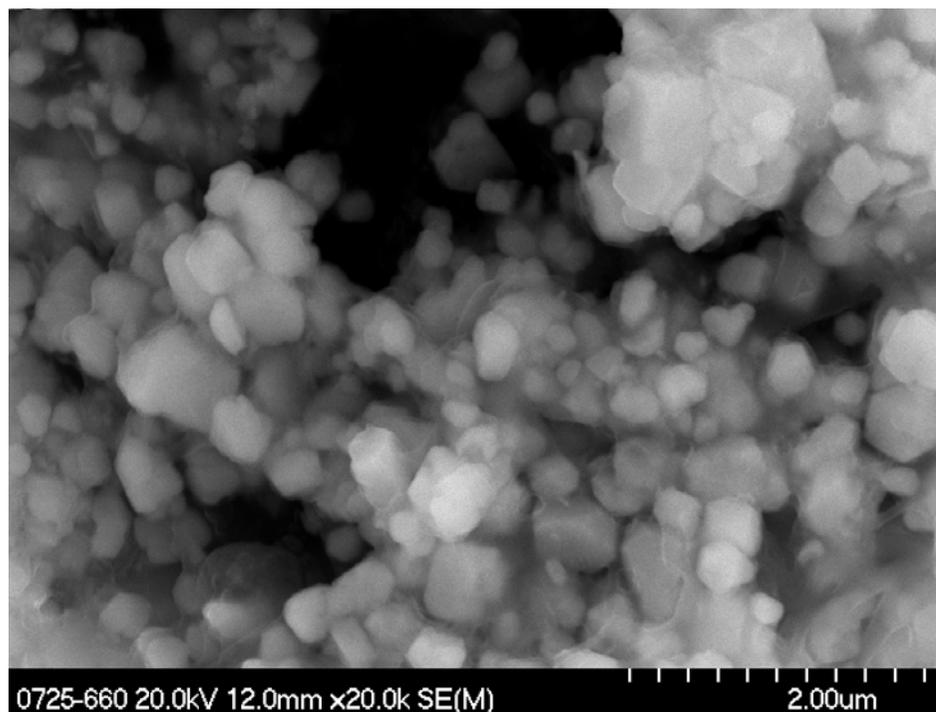
フラックス法による合成条件の検討: 高結晶性の単離した微粒子 各成分の均質混合

## BaTaO<sub>2</sub>N-NaTaO<sub>3</sub>複合系

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>フラックスによるBaTaO<sub>2</sub>Nの合成 ( 900°C )

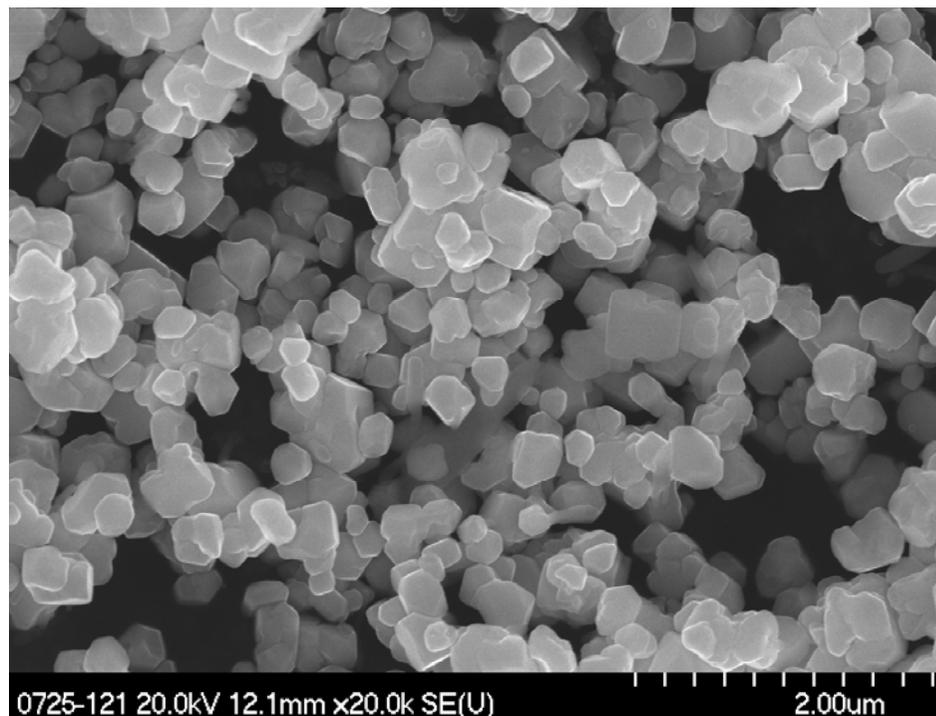


水洗前



フラックス (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) が残留

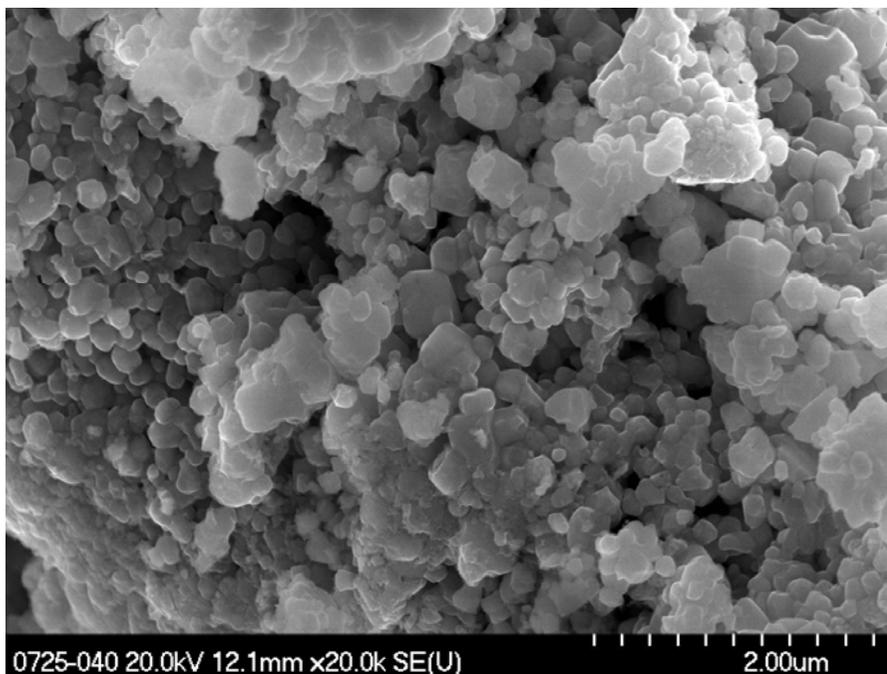
水洗後



200~400 nmの分散した粒子

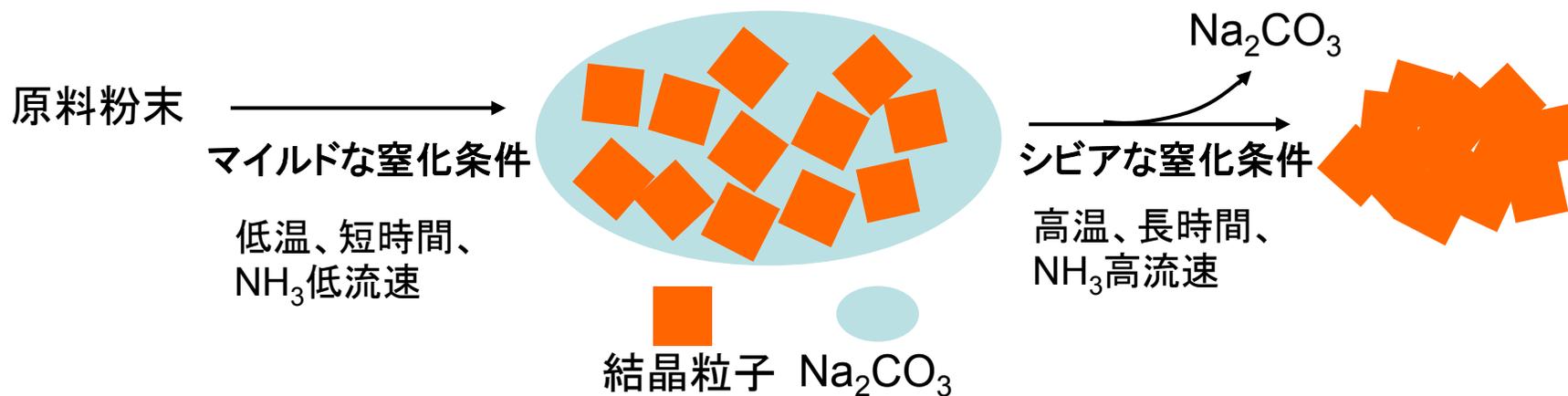
## BaTaO<sub>2</sub>N-NaTaO<sub>3</sub>複合系

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>フラックスによるBaTaO<sub>2</sub>Nの合成( 950°C )



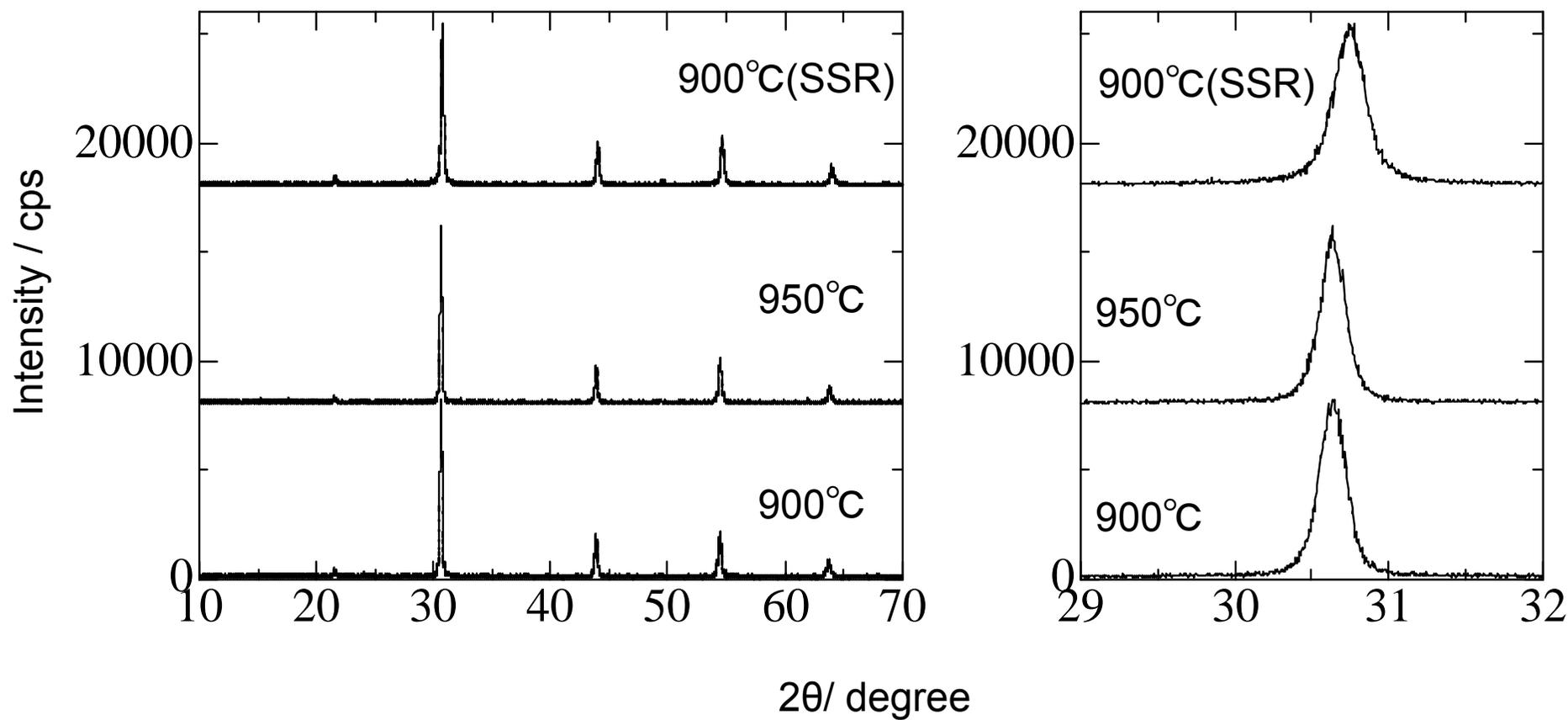
950°C焼成ではNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は合成時にほぼ揮発

粒子間の凝集も見られる



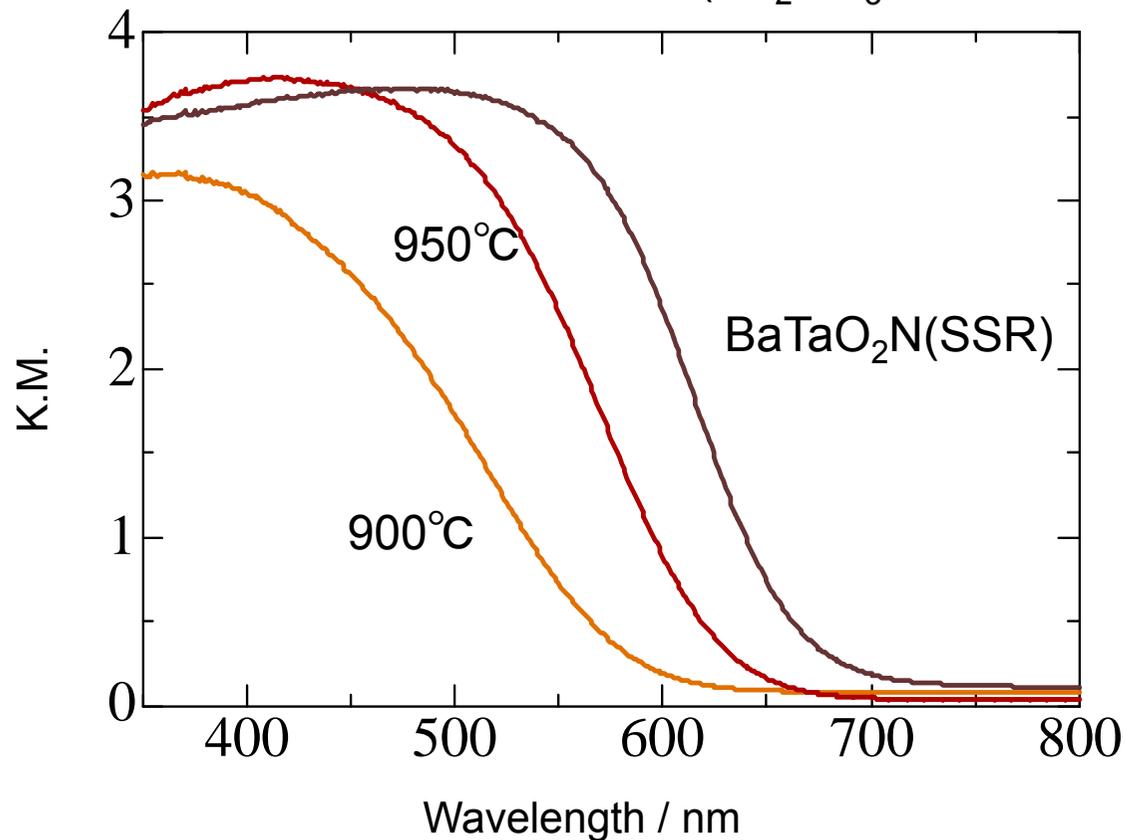
# XRD; Ba-Ta oxynitride

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ フラックスを用いて合成)



# UV-Vis DRS; Ba-Ta oxynitride

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ フラックスを用いて合成)



900°C  $x : 1/3$

by EDX

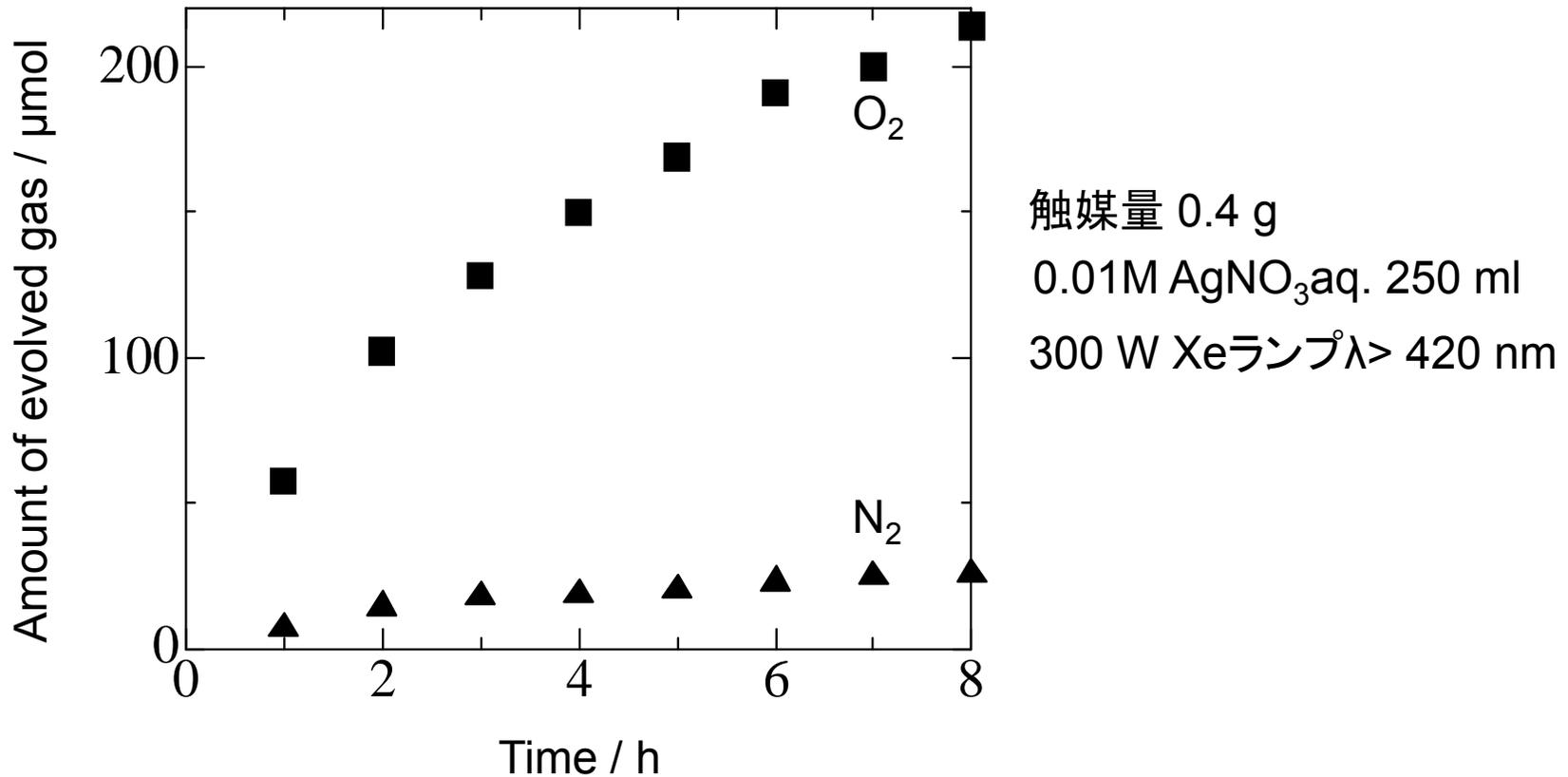
950°C  $x \sim 0.03$

BaTaO<sub>2</sub>N(SSR)  $x=0$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ フラックスを用いた場合BaサイトにNaが入る → blue shift

問題点: Na量の制御—再現は多少困難

$\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_{2+x}\text{N}_x$  (X;1/3)  
硝酸銀水溶液からの酸素生成反応



アルカリ土類—Ta系での酸素生成は初めて。  
価電子帯の電位変化によるもの。

新規アノソバイト系化合物: Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-Mg, Zrドープ

## Ta系(オキシ)ナイトライド

Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [Anosovite]: 水素生成能力が乏しい

ATaO<sub>2</sub>N (A=Ca, Sr, Ba) [Perovskite]: 酸素生成能力が乏しい

TaON [Buddelyte]: d<sup>0</sup>遷移金属オキシナイトライドの中では比較的高活性  
準安定相 合成方法が限られる→改良が困難

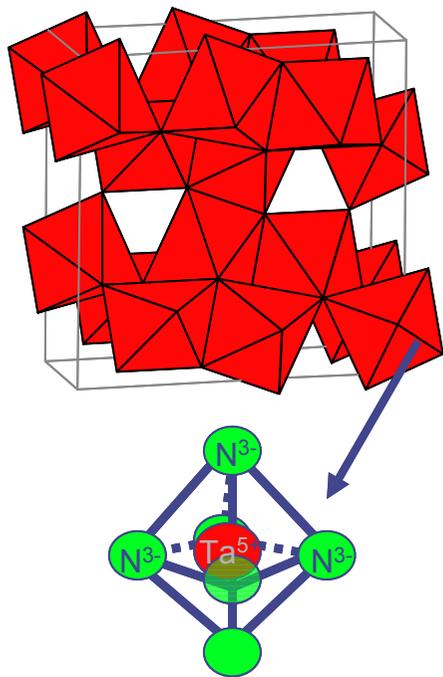
水素および酸素生成能力の高い安定相の新規化合物を開発することは水分解を達成する上で重要な課題！

ペロブスカイト系; 多様な元素の組み合わせで多くの化合物が合成可能

非ペロブスカイト系; 化合物の種類は限られている

## 新規アノサイト型オキシナイトライドの合成

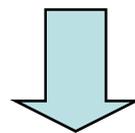
アノサイト構造



$\text{Ta}_3\text{N}_5$ と $\text{M}_3\text{X}_{5-\delta}$ の固溶体を合成

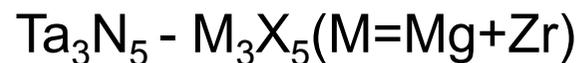
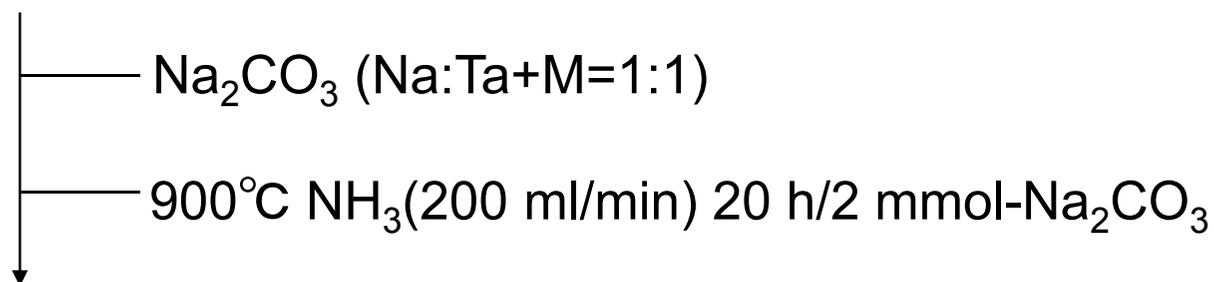
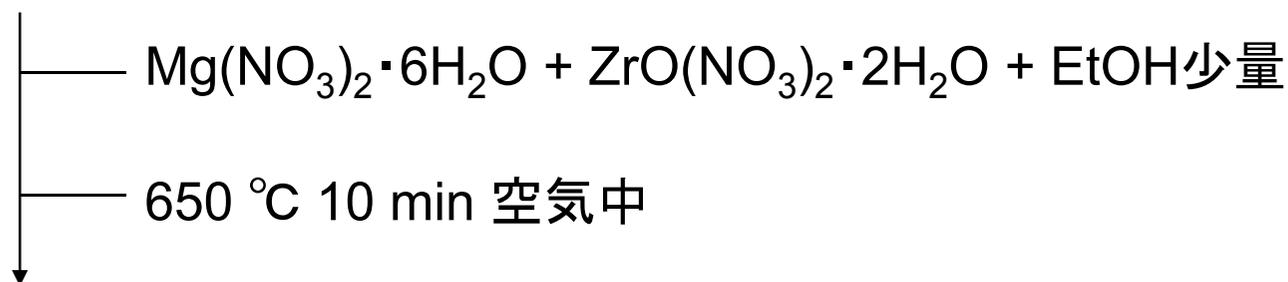
MサイトにはIV, V族遷移金属、アルカリ金属・アルカリ土類金属・希土類ではイオン半径の小さなLi・Mg・Yが候補

XサイトはO, N。M : X = 3 : 5- $\delta$ になるように元素を選択



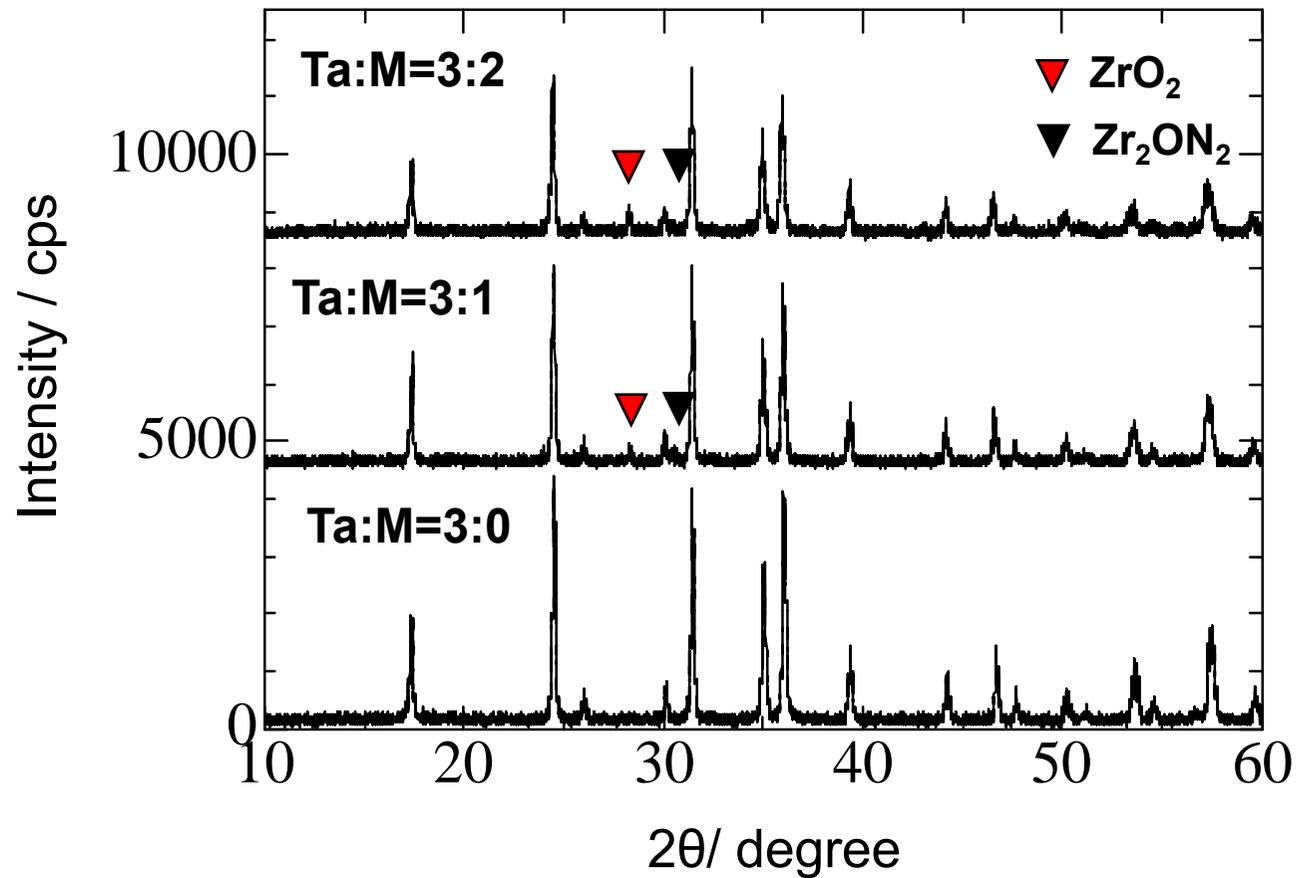
M=Mg+2Zrで導入。  $\text{M}_3\text{X}_{5-\delta} = \text{MgO} + \text{Zr}_2\text{ON}_2 \sim \text{MgO} + 2\text{ZrO}_2$

## $\text{Ta}_3\text{N}_5 - \text{M}_3\text{X}_5 (\text{M}=\text{Mg}+2\text{Zr})$ の合成



# XRD: $\text{Ta}_3\text{N}_5 - \text{M}_3\text{X}_5$ ( $\text{M}=\text{Mg}+2\text{Zr}$ )

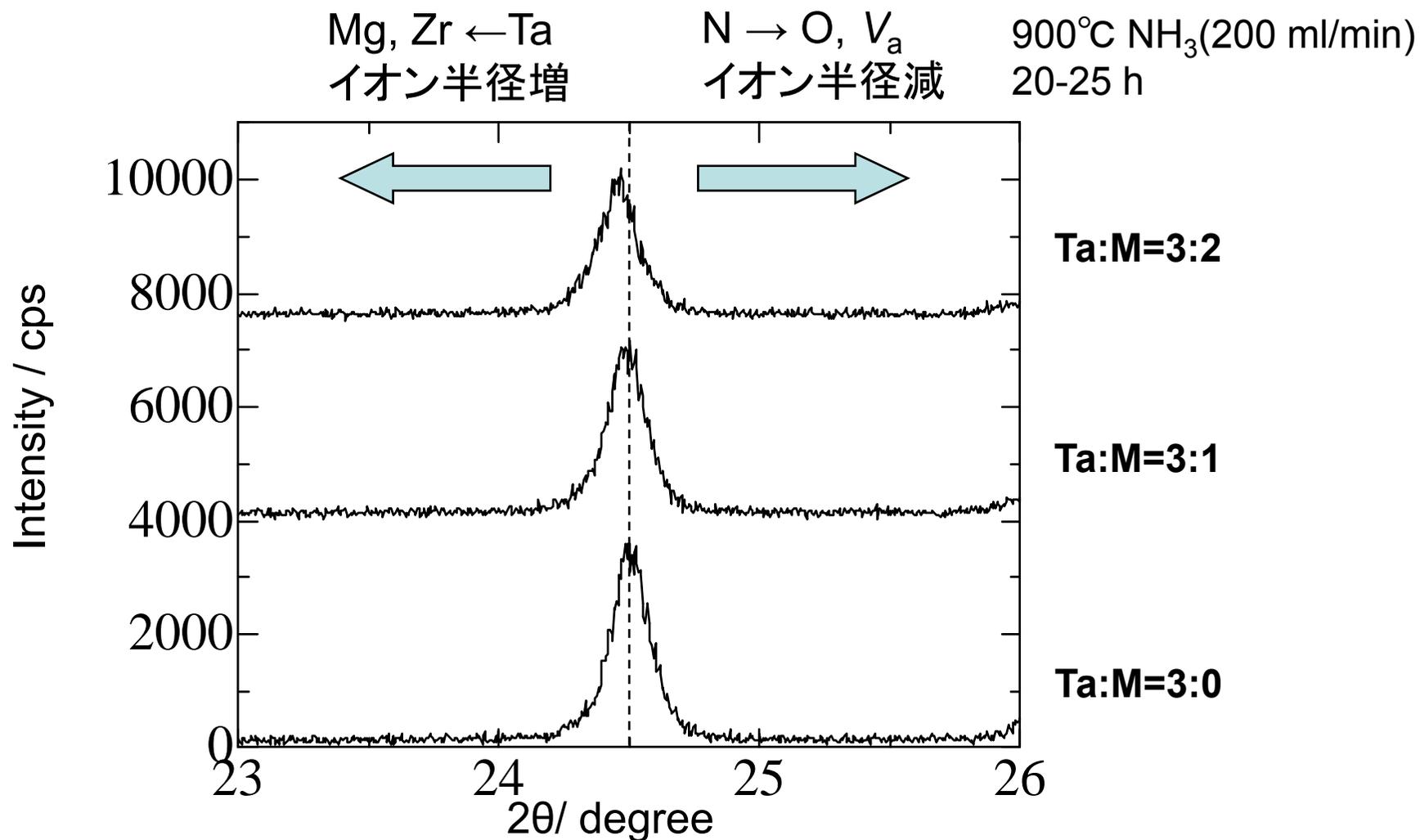
900°C  $\text{NH}_3$  (200 ml/min) 20-25 h



微量の $\text{ZrO}_2$ が残留

大部分のMg, Zr成分がAnosovite- $\text{Ta}_3\text{N}_5$ の構造中に取り込まれている

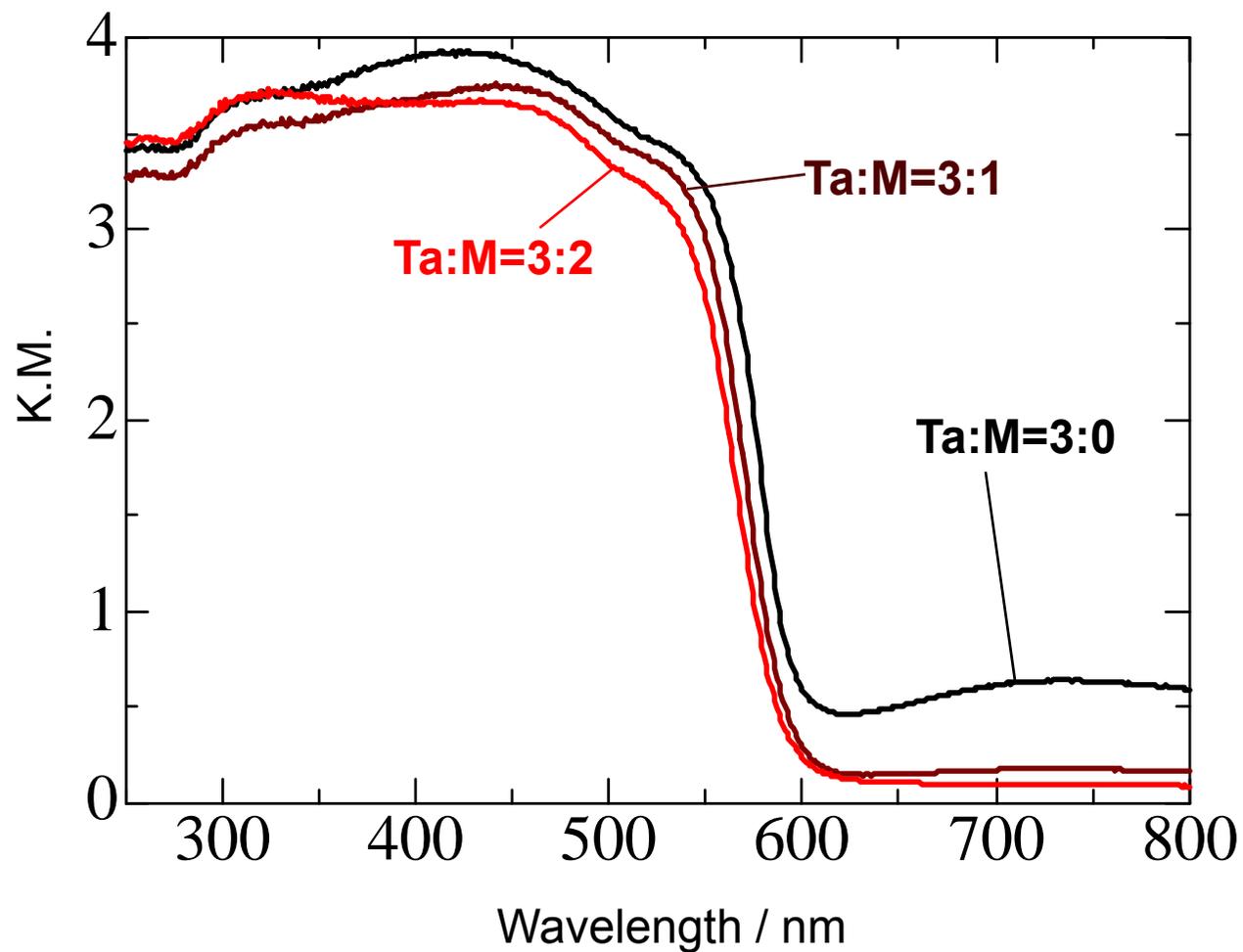
# XRD-ピークシフト: $Ta_3N_5 - M_3X_5$ ( $M=Mg+2Zr$ )



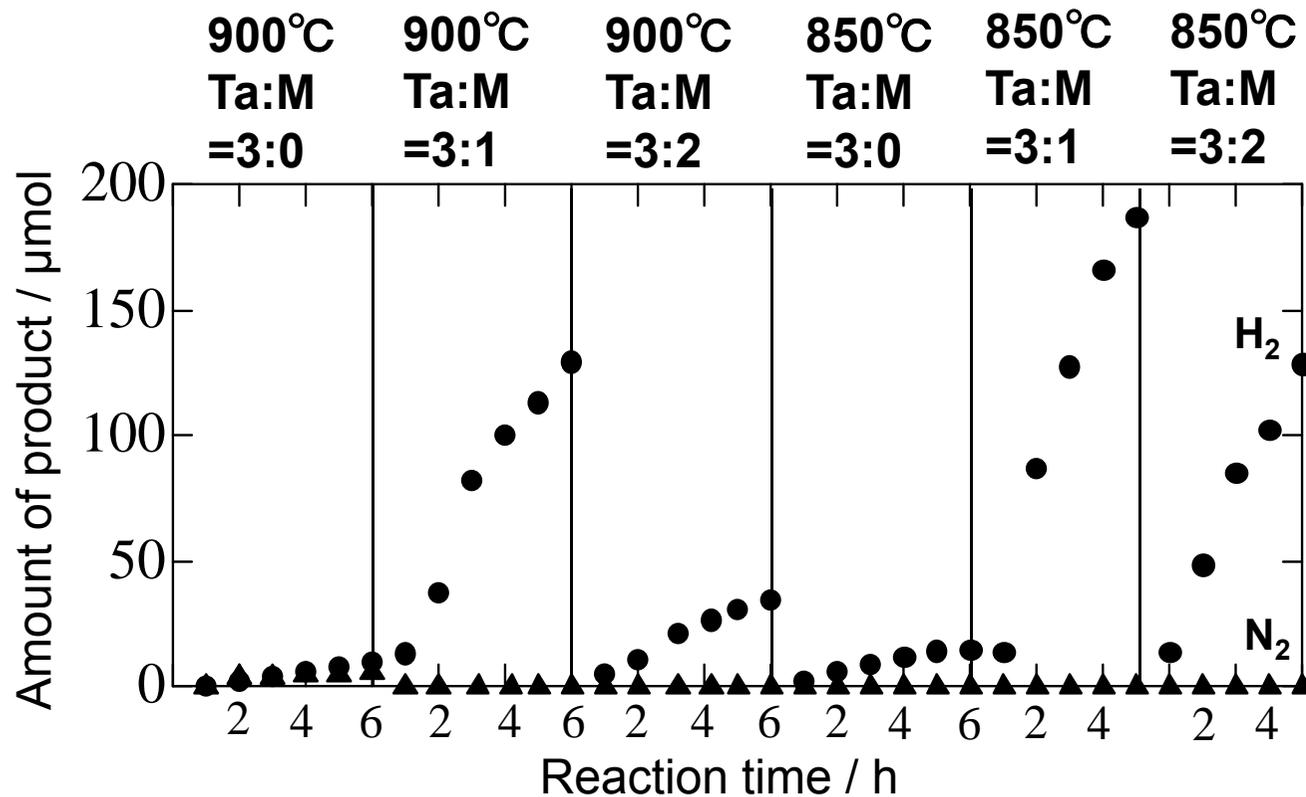
固溶によるピークシフトはほとんど見られない。

$M_3X_5 = MgO + 2ZrO_2 \sim MgO + Zr_2ON_2 + V_a$   
( $V_a$ ; アニオンサイト空孔)で同形置換、Anosovite構造を維持。

# UV-vis DRS: $Ta_3N_5 - M_3X_5$ ( $M=Mg+2Zr$ )



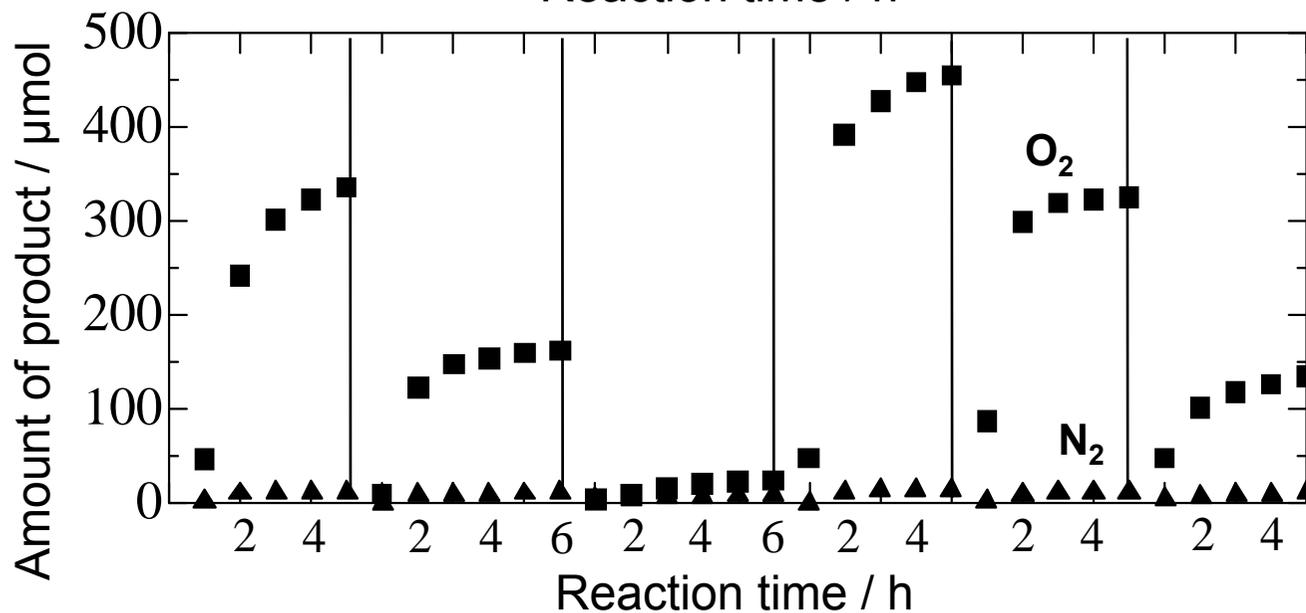
吸収端はあまり変化しない。



光触媒活性  
 $\text{Ta}_3\text{N}_5 - \text{M}_3\text{X}_5$   
 (M=Mg+2Zr)

水素生成反応

触媒量0.1g  
 Pt 0.3 wt%(200°C $\text{H}_2$ )  
 10 vol%MeOHaq. 250 ml  
 Xe lamp >420 nm

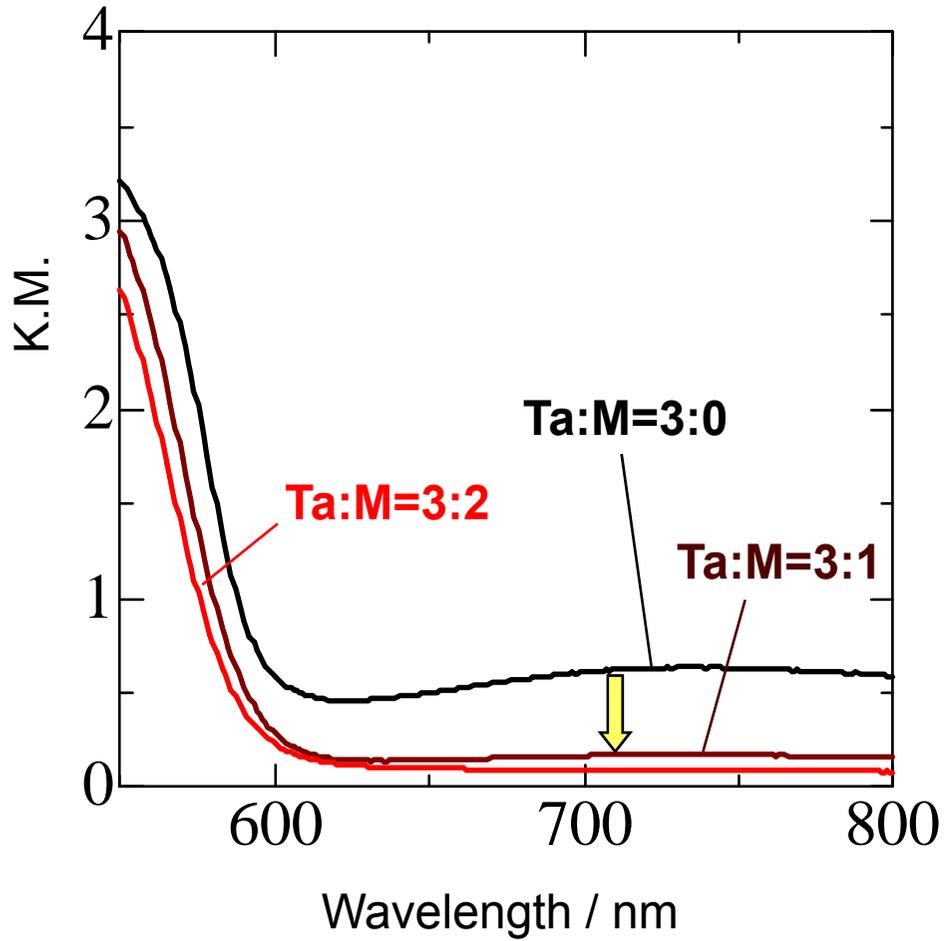


酸素生成反応

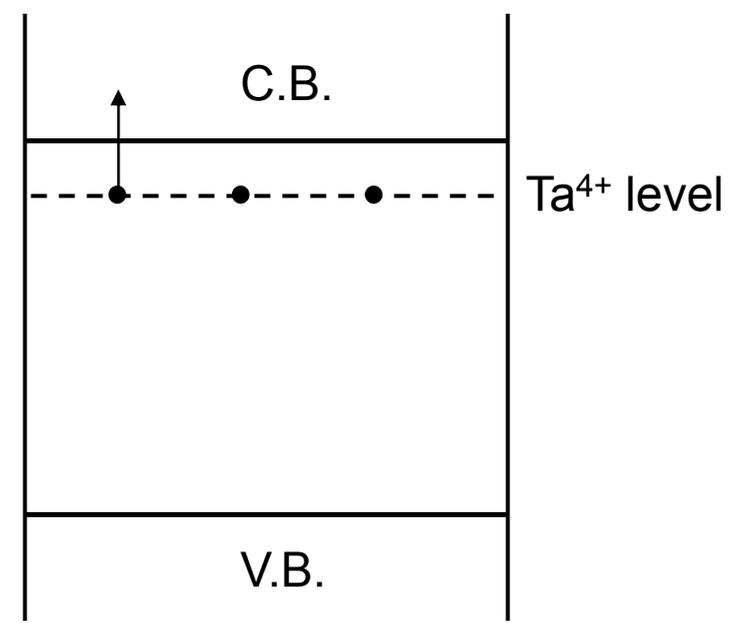
触媒量0.1g +  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.2 g  
 $\text{AgNO}_3$  0.01 M 250 ml  
 Xe lamp >420 nm

水素生成: 飛躍的な向上  
 酸素生成: 低下

# 活性変化と構造変化

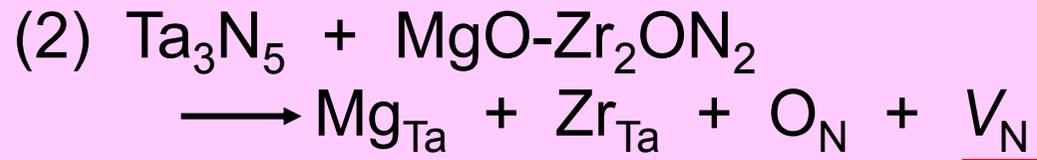


600 nmより長波長側の吸収が減少  
 $Ta^{5+} \rightarrow Ta^{4+}$ への還元を抑制

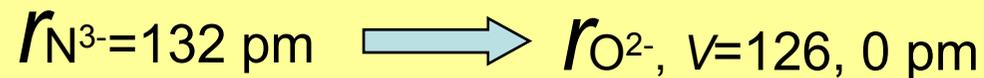
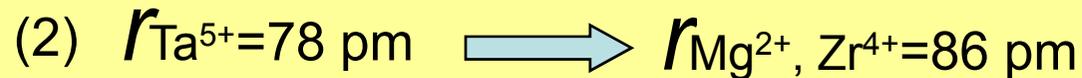
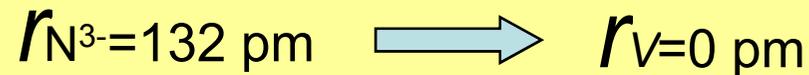
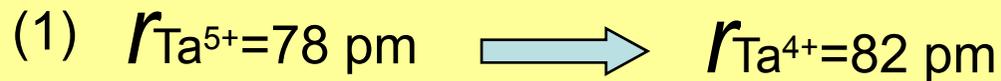


**Mg, Zrドープによる欠陥( $Ta^{4+}$ 種)生成抑制効果**

## 欠陥(Ta<sup>4+</sup>)生成抑制



M, Zrドーピングによりアニオンサイト空孔を意図的に導入、(1)式の平衡を左辺へ移動



$\overline{r_c} / \overline{r_a}$ の増加によりAnosoviteの6配位構造が安定化、Ta<sup>4+</sup>の生成を抑制

## 研究内容

### 1) フラックス添加による新規触媒合成方法の検討

目的: 結晶性向上と粒子形状制御のための合成方法の確立

・  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  結晶微粒子の合成

### 2) 新規多成分系オキシナイトライドの合成と光触媒活性

目的: より多くの候補材料を見出す。バンド位置の制御

・ ペロブスカイト系化合物:  $\text{BaTa}_2\text{N}-\text{NaTaO}_3$

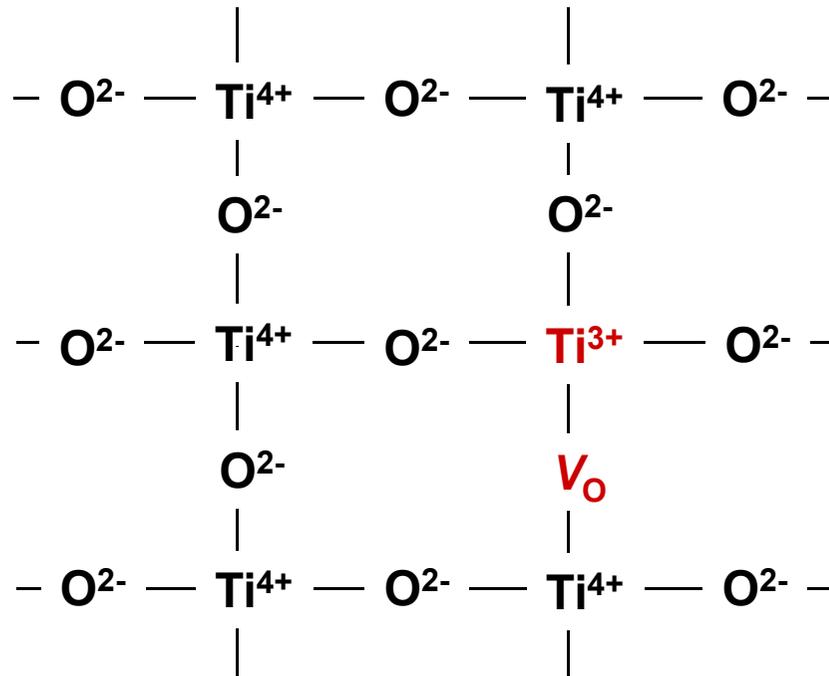
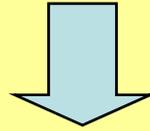
・ アノソバイト系化合物:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Mg, Zrドープ

### 3) 格子欠陥制御による高活性化

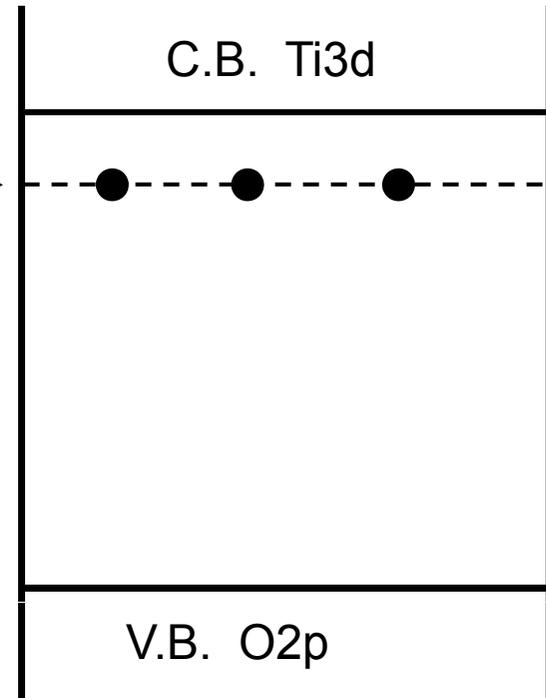
目的: 格子欠陥と光触媒活性の関係を解明。高活性化の指針構築

・  $\text{SrTiO}_3$ -異原子価カチオンドープ(欠陥構造と光触媒活性)

# 格子欠陥生成



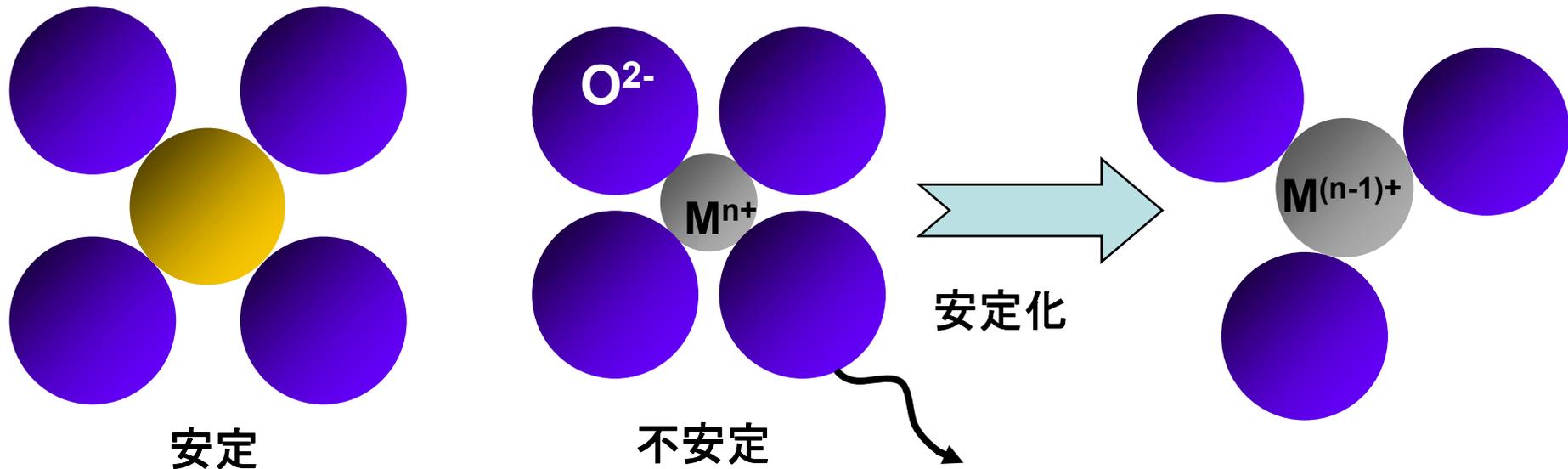
ドナー (Ti<sup>3+</sup>)  
準位



欠陥での再結合：光触媒活性低減？

欠陥種の特異と光触媒活性との関係を検討

格子欠陷生成  
—幾何学的要因—

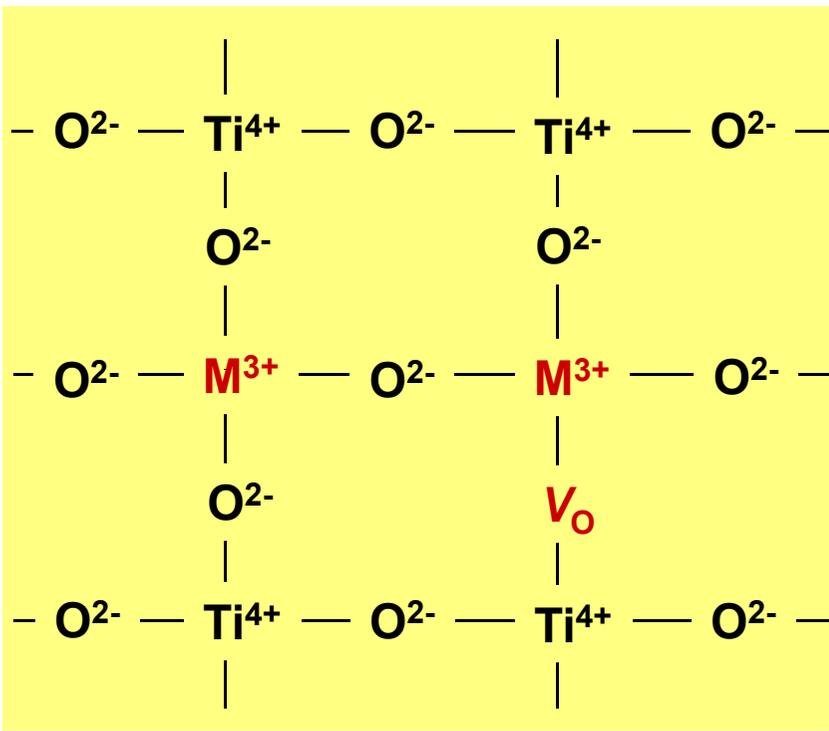


$$K = [\text{Ti}^{3+}][\text{V}_\text{O}]P_{\text{O}_2}$$

- 1)  $[\text{Ti}^{3+}]$  增加  $\longrightarrow$   $[\text{V}_\text{O}]$  減少
- 2)  $[\text{V}_\text{O}]$  增加  $\longrightarrow$   $[\text{Ti}^{3+}]$  減少
- 3)  $P_{\text{O}_2}$  增加  $\longrightarrow$   $[\text{Ti}^{3+}]$   $[\text{V}_\text{O}]$  減少

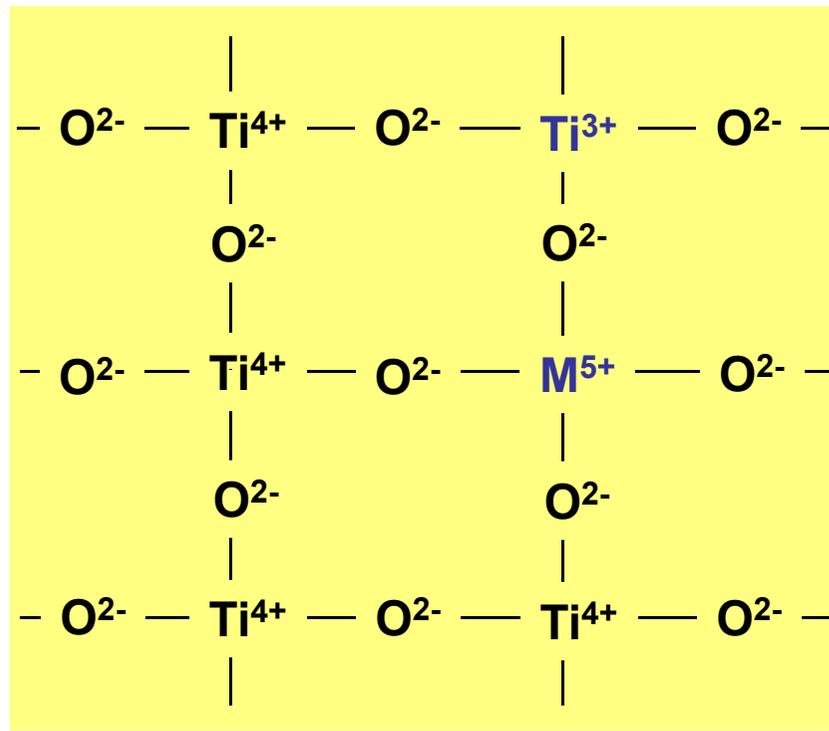
# ドーピングによる欠陥密度制御

低原子価カチオンドーピング



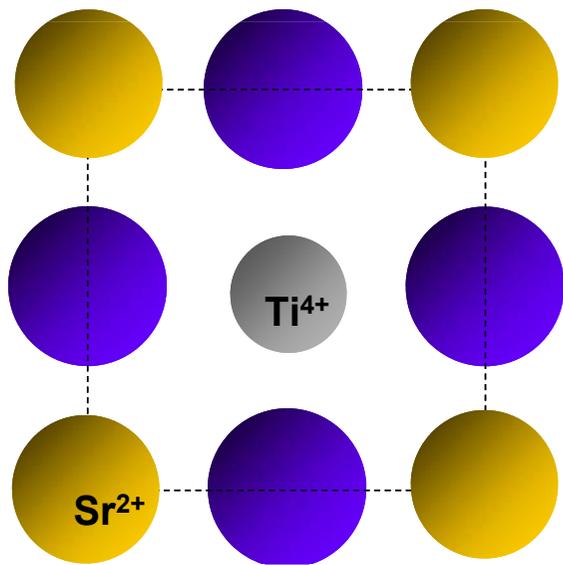
$\text{V}_O$ 増加  $\longrightarrow$   $\text{Ti}^{3+}$ 減少

高原子価カチオンドーピング

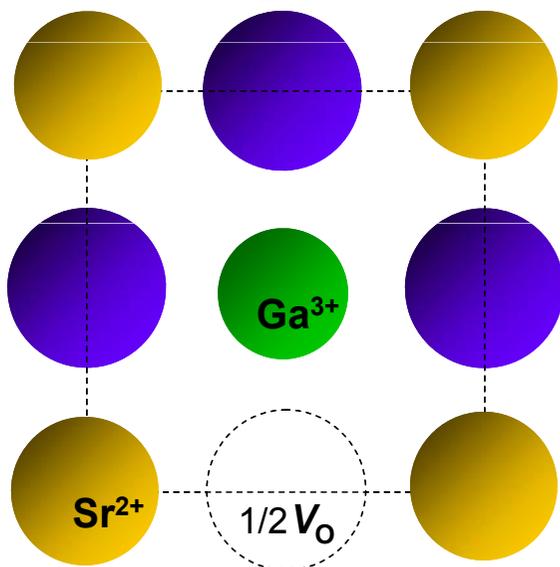


$\text{Ti}^{3+}$ 増加  $\longrightarrow$   $\text{V}_O$ 減少

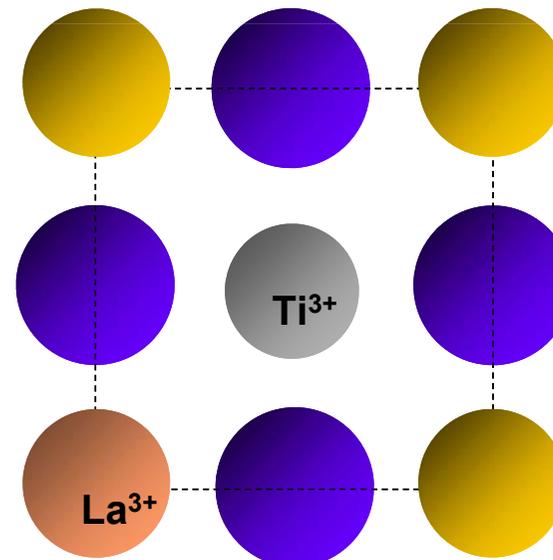
# SrTiO<sub>3</sub> – 異原子価カチオンドーピング



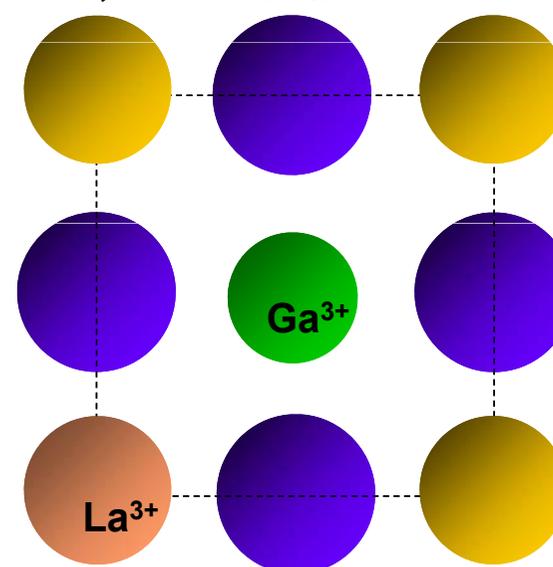
### B-site 置換



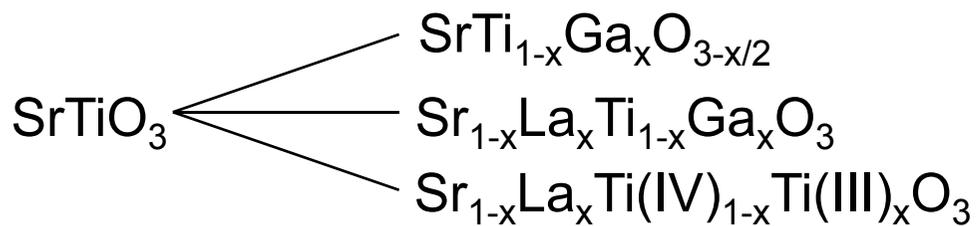
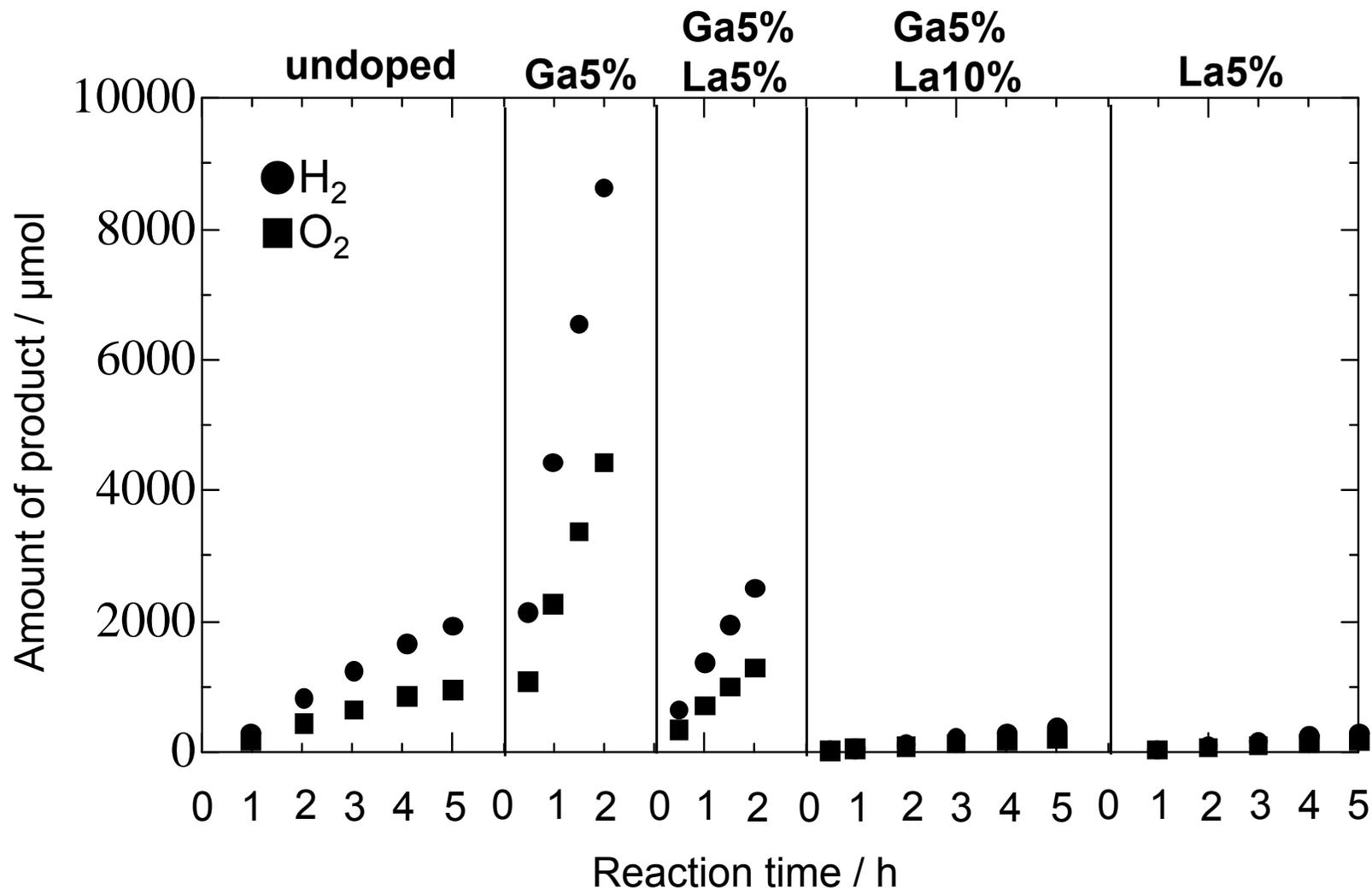
### A-site 置換



### A,B-site 置換

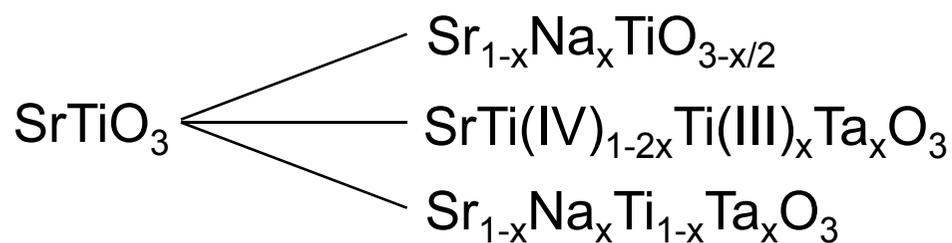
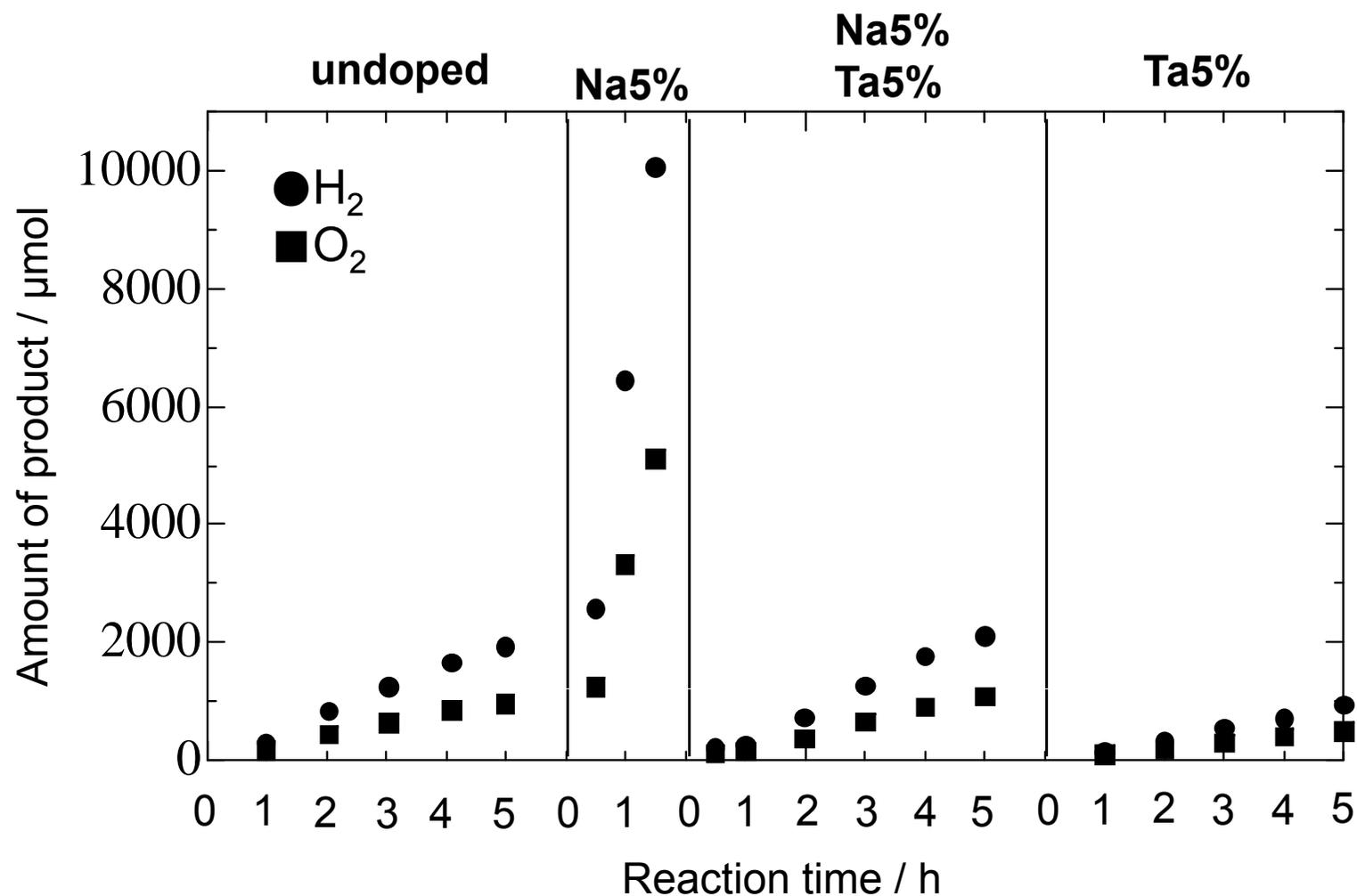


# 水分解反応: SrTiO<sub>3</sub>: La, Gaドープ



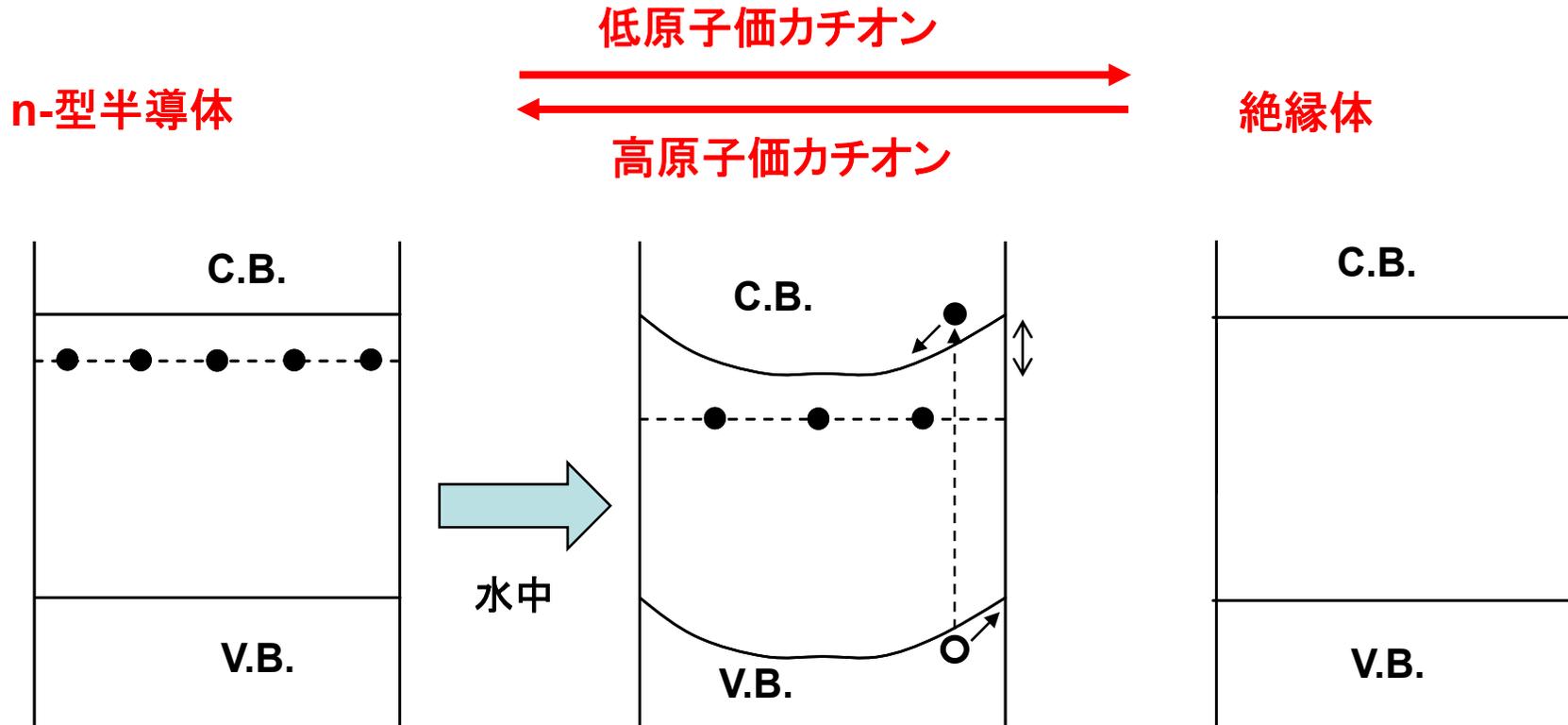
Catalyst 0.3 g,  
 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5+0.5 wt%)-loading,  
 H<sub>2</sub>O 400 ml, 450 W high pressure  
 Hg lamp(λ>300 nm)

# 水分解反応: SrTiO<sub>3</sub> : Na, Taドーピング



Catalyst 0.3 g,  
 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5+0.5 wt%)-loading,  
 H<sub>2</sub>O 400 ml, 450 W high pressure  
 Hg lamp(λ>300 nm)

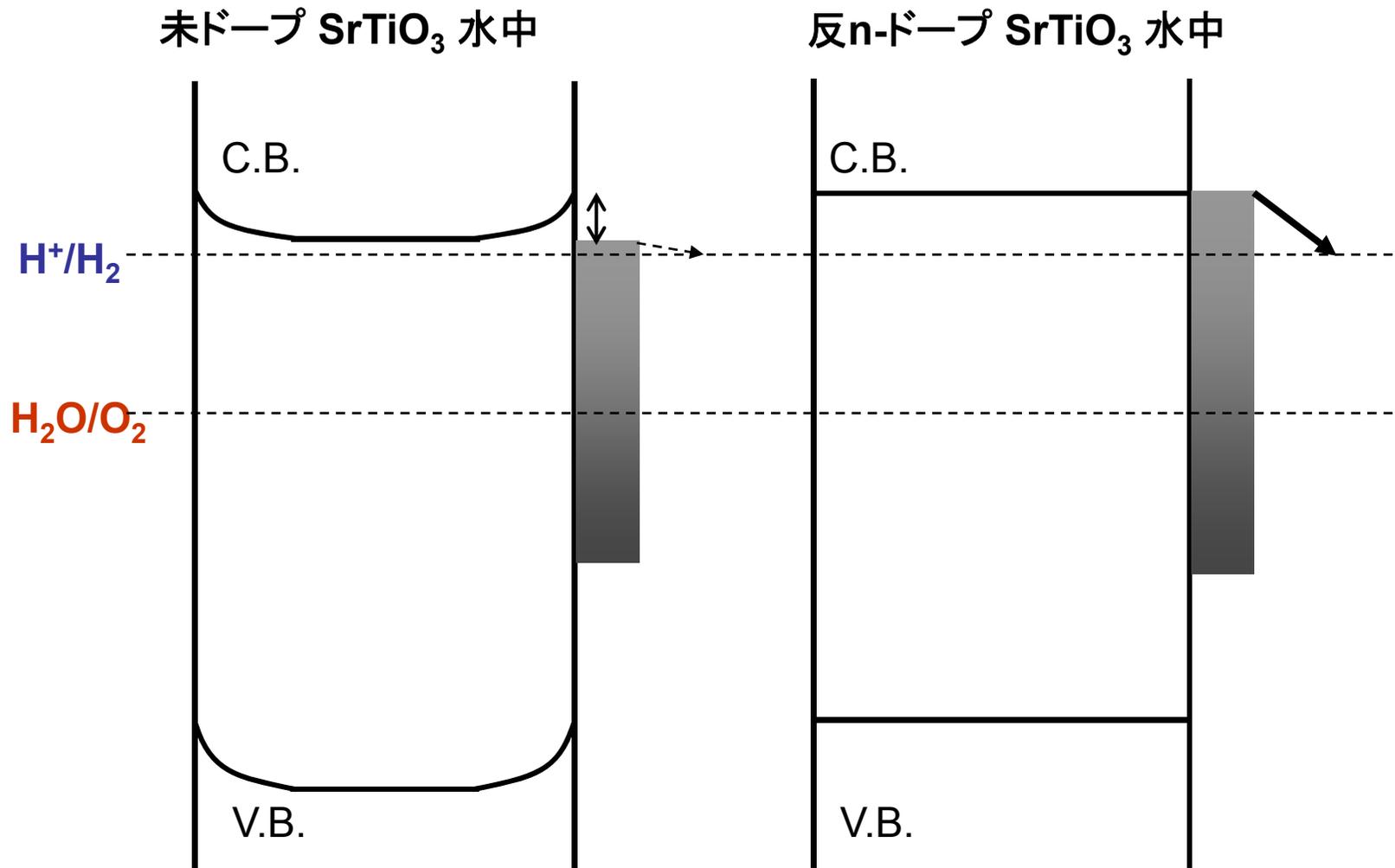
# ドーピングによる固体物性変化



n-型半導体(水中):

- ・ 空間電荷層の形成  
- 正孔の表面への移動を促進、電子の移動を低減
- ・ バンド位置のシフト

# バンド位置の変化



水溶液中でのバンド位置の変化: 水素生成が困難。酸素生成は十分な能力。  
ドナー密度の変化で水溶液中でのバンド位置をコントロール可能。

## まとめ

### 1) フラックス添加による新規触媒合成方法の検討

目的: 結晶性向上と粒子形状制御のための合成方法の確立

・ $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ 結晶微粒子の合成

$\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ をフラックスとして用いることにより結晶性の高分散なオキシナイトライド粒子を得ることに成功。  $\longrightarrow$  活性向上

### 2) 新規多成分系オキシナイトライドの合成と光触媒活性

目的: より多くの候補材料を見出す。バンド位置の制御

・ペロブスカイト系化合物:  $\text{BaTaO}_2\text{N}-\text{NaTaO}_3$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ フラックス中で $\text{BaTaO}_2\text{N}$ を処理することで $\text{BaTaO}_2\text{N}-\text{NaTaO}_3$ 複合オキシナイトライドを新規に合成。  $\longrightarrow$  酸素生成が可能

・アノソバイト系化合物:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Mg, Zrドーブ

Mg, Zrドーブによりアニオンサイト空孔を導入し $\text{Ta}^{4+}$ の生成を抑制。  
水素生成活性は飛躍的に向上。酸素生成活性は低下。

### 3) 格子欠陥制御による高活性化

目的: 格子欠陥と光触媒活性の関係を解明。高活性化の指針構築

・ SrTiO<sub>3</sub>-異原子価カチオンドープ(欠陥構造と光触媒活性)

低原子価カチオンドープ( $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ )により活性は飛躍的に向上。

n-型半導体: ドナー電子の水中への溶出によりバンド位置が変化。

ドーピングによりドナー濃度を制御。  バンド位置の制御と活性変化。

謝辞

本研究は、平成17年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われた。同助成会に心より感謝致します。