

総説

太陽光による水の全分解を目指した可視光応答光触媒開発の現状と課題

守屋映祐¹, 章 福祥¹, 高田 剛², 堂免一成^{1,2,*}

¹ 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² 物質・材料研究機構中核機能部門一ナノ材料科学環境研究拠点太陽光利用分野, 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Current Situation and Challenges in Development of Visible-Light-Responsive Photocatalysts for Overall Water Splitting by Sunlight

Yosuke MORIYA¹, Fuxiang ZHANG¹, Tsuyoshi TAKATA², Kazunari DOMEN^{1,2,*}

¹ Department of Chemical System Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

² RN&FS Div./GREEN/Solar Energy Conversion Field, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

Received September 29, 2011; E-mail: domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Splitting water into hydrogen and oxygen using photocatalysts and sunlight is an attractive and promising candidate for hydrogen production. To utilize sunlight effectively, photocatalysts must be driven by visible light with longer wavelength. However, overall water splitting has never been accomplished by 600 nm-class photocatalysts with d^0 -configuration which absorb light with wavelength shorter than ~600 nm. It is suspected that defects in photocatalysts which are inevitably formed during the conventional preparation process inhibit the enhancement of their performance. In this paper, we provide our recent approaches to prepare high-quality photocatalysts without defects, especially by flux method.

Key Words: Photocatalyst, Water Splitting, Sunlight, (Oxy)nitride, Flux Method

1. 光触媒による水の分解

光を利用した水の水素と酸素への分解に関する研究は、1967年の本多-藤嶋効果の発見に端を発する[1]。これは水中(支持電解質水溶液中)に互いに接続された酸化チタン(TiO_2)電極と白金電極を浸漬し、前者に紫外光を照射すると水が分解されて電流が流れ、それぞれから酸素、水素が発生するというものであった。以来、光電気化学的手法とともに光触媒を利用した水分解に関する研究が積極的に行われるようになり、紫外光に反応して高効率で水を全分解する金属酸化物光触媒が次々と見出されてきた[2]。

一方で近年、化石・核燃料の大量消費によるいわゆる地球温暖化や放射能汚染などの環境破壊やそれらの将来的な枯渇への懸念が高まっており、これら枯渇性エネルギーに代わる再生可能エネルギーの利用に注目が集まっているが、中でも太陽エネルギーの直接的利用は急務の課題となっている。太陽光と光触媒による水分解では、光エネルギーを化学エネルギー(水素)へと変換し、生成した水素は燃焼によって再び水に戻るため、(“真水”が得られる限り)半永久的に貯蔵・輸送可能かつ環境負荷のないエネルギー利用が可能となる究極の反応といえる。しかし太陽光を利用するためにはその大部分を占める可視光に反応して水を安定に分解する能力を有する光触媒を開発する必要があり、まずは可視光応答化が大きな課題となった。

2. 水分解用光触媒の可視光応答化

Fig.1 に一段階励起水分解[水素・酸素生成側それぞれに異なる光触媒および両者を仲介する酸化還元媒体を用いる二段

階励起水分解(光合成との類似からZ機構とも呼ぶ)[2,3]に対し、単一の光触媒のみによる水分解の模式図を示す。すべての固体光触媒は半導体や絶縁体(ワイドギャップ半導体)など禁制帯をもつ物質であり、禁制帯幅(band gap; BG)よりも大きなエネルギーを有する光の照射により価電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子正孔対が形成される性質を利用して他の物質を酸化・還元している。一段階励起水分解では励起された電子と正孔がそれぞれ陽子(H^+)を還元して水素(H_2)を、水(H_2O)を酸化して酸素(O_2)を生成するため、光触媒となる物質の伝導帯下端(conduction band minimum; CBM)が H^+/H_2

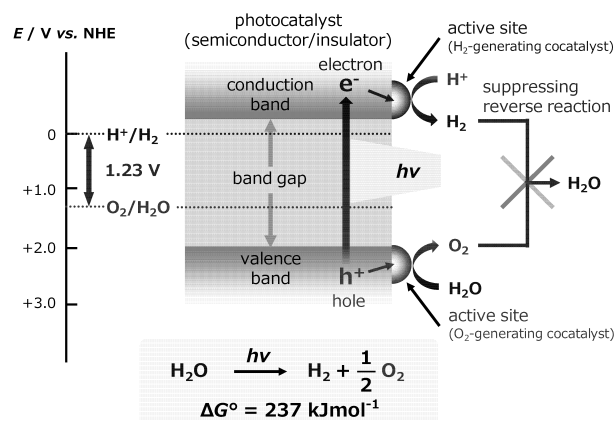


Fig.1 Schematic view showing the process of water splitting by one-step excitation in a single photocatalyst.

の酸化還元電位 (oxidation-reduction potential ; ORP) (0 V vs. NHE) よりも十分負側, 価電子帯上端 (valence band maximum ; VBM) が O_2/H_2O の ORP (+1.23 V vs. NHE) よりも十分正側になければならない。金属酸化物の場合は価電子帯が主に酸素の 2p 軌道からなるため, VBM は +1.23 V よりも大きく正の位置となり, H^+/H_2 および O_2/H_2O の ORP が CBM と VBM の間に挟まれやすくなるとともに H_2O に対して強い酸化力をもつが, 必然的に BG が広がるため紫外光にしか応答しない。そこで金属酸化物への異種金属ドーピングによる可視光応答性が試みられてきた[2]。一例としてペロブスカイト型構造 ABX_3 を有する量子常誘電体チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$) にロジウム (Rh) をドーブしたものが挙げられる[4]。これはドーブされた Rh が $SrTiO_3$ 内で Rh^{3+} として存在し, それが O 2p 軌道からなる VBM よりも負側にドナー (電子供与) 準位を形成することにより見かけの BG が狭まり, 可視光応答性を示すようになったものと考えられている。

一方, TiO_2 に窒素 (N) をドーブしたのも可視光応答化することが知られている[5,6]。これは O 2p 軌道が N 2p 軌道と混成し, VBM を押し上げて結果的に BG が狭まることによる。つまり金属酸化物光触媒における陰イオン側の O^{2-} を N^{3-} や S^{2-} に置換することで可視光応答性が期待できることになる。例えば前述の $SrTiO_3$ の O^{2-} 1 つを N^{3-} に置換することを考える。すると陰イオン側の価数が 1 増えるが, 陰イオン空孔を形成することなく電荷の中性条件を保つためには陽イオン側の価数も 1 増やさねばならない。そこで A サイトを占める 2 価の Sr^{2+} を 3 価の La^{3+} などで置換する。こうしてできるペロブスカイト型金属酸窒化物 $LaTiO_2N$ は可視光を吸収するようになる。とくにペロブスカイト構造は包含する金属イオンの多様性に優れるため, その金属酸窒化物は陰イオンである N^{3-} と O^{2-} の比を変えることで陽イオンである金属も様々な比で複合化 (結晶学的に等価なサイトを価数・イオン半径の異なる 2 種以上の金属イオンが占有) することが可能となり, 光触媒性能の有無は別として多彩な化合物が形成できる[7]。これらの多くは酸窒化物と (複合) 酸化物の固溶体として解釈できる。

我々のグループでは過去 10 年間にわたってこうした (酸) 窒化物や (酸) 硫化物光触媒の開発に力を注いできた。

3. (酸) 窒化物・(酸) 硫化物光触媒

可視光に反応して水を全分解する (可能性を秘めた) 金属 (酸) 窒化物としては酸化亜鉛 (ZnO) 固溶体である $(1-x)GaN-xZnO$ (ウルツ鋳型)[8], $(1-x)ZnGeN_2-2xZnO$ (ウルツ鋳型関連)[9], Ta 系の $TaON$ (バデライト型)[10], Ta_3N_5 (アノソバイト型)[11], およびペロブスカイト系の $LaTiO_2N$ [12], $AETaO_2N$ ($AE = Ca, Sr, Ba$)[13]などが挙げられる。一方, 金属 (酸) 硫化物では太陽電池の光吸収層にも用いられるアダマンタイン系列硫化物 (CdS, ZnS など閃亜鉛鋳/ウルツ鋳型, $(Cu, Ag)(Ga, In)_2S_2$ などカルコパイライト型およびそれらの間の固溶体)[2,14]や $Sm_2Ti_2S_2O_5$ [15]などがある。これらはまた, イオン状態にある金属の d 軌道に電子をまったく含まない d^0 系遷移金属 ($Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$ など) 化合物と d 軌道が電子で満たされた d^{10} 系典型金属 ($Ga^{3+}, In^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}$ など) 化合物に大別される [2,16]。上述の材料の中では $(1-x)GaN-xZnO$, $(1-x)ZnGeN_2-2xZnO$ や硫化物が d^{10} 系であり, それら以外はすべて d^0 系とみなされる。これらの特徴はいずれも金属イオンが最高酸化状態にあることであり, d 軌道が部分的に満たされた状態 ($d^1 \sim d^9$) の金属イオンを含む材料では酸化物, 窒化物, 硫化物を問わず水の全分解が達成された

例は報告されておらず, 経験的に有望な材料はないものと考えられている。

Fig.2 に H_2 生成助触媒としてロジウムクロム複合酸化物 ($Rh_{1-y}Cr_yO_3$) を担持した $(1-x)GaN-xZnO$ による水の全分解の一例を示す[8b]。可視光 ($\lambda > 400$ nm) 照射下で比較的長時間にわたり H_2 と O_2 が安定に生成していることがわかる。ここで重要なことは, $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ からわかるように, 生成する H_2 と O_2 の比が 2 : 1 になっていることである。仮に H_2 と O_2 が同時に生成しても, その比が 2 : 1 から大幅にずれていればそれは電子または正孔が水分解以外に消費されていることを意味している。(酸) 窒化物では多くの場合, 正孔が自己酸化に消費され, O_2 の生成量が少ない, あるいは生成しない代わりに N_2 が生成する。酸化物助触媒を用いている場合には電子がその自己還元で消費されることもある。 H_2 と O_2 がほぼ 2 : 1 で生成していても, こうした自己分解が徐々に進行するといずれは失活する。このように d^{10} 系典型金属酸窒化物では, 高効率化や長寿命化に課題を残してはいるものの, 活性点として光触媒表面に担持する助触媒に工夫を凝らすことで可視光照射による水の全分解が実現されている[8,9]。しかしながらこれらはいずれも吸収端波長 λ_{abs} が約 500 nm (BG ~ 2.5 eV) と可視光域 ($\lambda = 380 \sim 780$ nm) 内では紫外域 ($\lambda < 380$ nm) に近く, 太陽光を有効に利用しているとはいいい切れない。一方, d^0 系遷移金属 (酸) 窒化物・(酸) 硫化物については $\lambda_{abs} \sim 650$ nm と近赤外域に近いものまで存在するため, これらの光触媒 (600 nm 級光触媒) により水を全分解することができれば太陽光の有効利用への大きな糸口となる。

光触媒において太陽光を有効利用するということは, 必然的にその BG を狭めていくことを意味する。しかし Fig.1 からわかるように, BG が狭まれば CBM が H^+/H_2 の ORP よりも正側, あるいは VBM が O_2/H_2O の ORP よりも負側に位置する可能性が高くなる。そうした場合, 一段階励起による水の全分解は原理的 (熱力学的) に不可能となる。それが可能か否かを簡便に判定する方法として, 適切な犠牲剤を用いた H^+ の還元 (光水素生成) および H_2O の酸化 (光酸素生成) 反応試験がある。

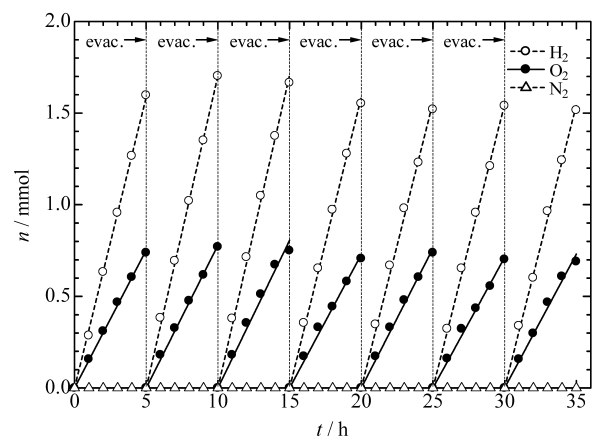
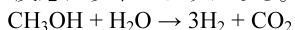


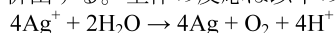
Fig.2 Time course of evolved amounts, n , of hydrogen (open circle) and oxygen (closed circle) in overall water splitting by $(1-x)GaN-xZnO$ photocatalyst with $Rh_{1-y}Cr_yO_3$ cocatalyst under visible light. The reaction was continued for 35 h with evacuation every 5 h. Nitrogen (open triangle), which is usually generated by self-oxidation of (oxy)nitride photocatalyst, was barely detected.

前者ではメタノール(CH₃OH)など水よりも酸化されやすい有機物を電子供与犠牲剤として加える。H⁺/H₂のORPがCBMに対して十分正側およびH₂CO₃/CH₃OHのORP(+0.044 V vs. NHE)がVBMに対して十分負側にある場合に電子がH⁺を還元してH₂を生成し、正孔はH₂Oの代わりにCH₃OHを酸化する。全体の反応は以下ようになる。



すべてのCH₃OHが消費されると反応は終了する。

一方、後者では銀イオン(Ag⁺)などH⁺よりも還元されやすいイオンを含む塩を電子受容犠牲剤として加える。Ag⁺/AgのORP(+0.799 vs. NHE)がCBMに対して十分正側およびO₂/H₂OのORPがVBMに対して十分負側にある場合に正孔がH₂Oを酸化してO₂を生成し、電子はH⁺の代わりにAg⁺を還元してAgを析出する。全体の反応は以下ようになる。



析出したAgにより光触媒表面が覆われ、失活した時点で反応は終了する。

光照射下でどちらの反応も進行する材料は原理的には一段階励起による水の全分解が可能である。そして上に挙げたほぼすべてのd⁰系遷移金属(酸)窒化物・酸硫化物(O₂生成の際に不安定な硫化物を除く)において可視光照射下での両反応の進行が確認されている。それにもかかわらず水の全分解は未だに達成されていない。

4. 酸化物前駆体からの窒化・硫化の問題

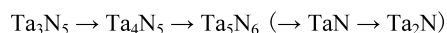
原理的には可能であるはずのd⁰系遷移金属(酸)窒化物・(酸)硫化物光触媒による水の全分解がなぜ実現しないのだろうか？(1)バルクでの電子正孔対の励起、(2)それら担体(キャリア)の表面への移動、そして(3)表面での酸化還元反応など、複雑な過程を経る一連の光触媒反応においてその原因を特定するのはそう単純ではない。3の過程に関しては、活性点として付与する助触媒について様々な種類および光触媒表面への担持法(含浸法、光電着法)を検討しているが、犠牲剤存在下でのH₂/O₂生成反応における性能の向上を見ても水の全分解には至っていない。このことは1および2の過程がより決定的であることを示していると考えられる。これらの過程に関連した原因の1つとして現在我々が最も着目しているのは欠陥(空孔、還元種など)である。まず1の過程においては、欠陥の存在が光触媒のバンド構造そのものに影響を与えることが考えられ、光吸収による電子正孔対の励起を阻害している可能性がある。さらに2の過程では、励起された電子正孔対は再結合することなく反応場となる光触媒表面まで到達する必要があるが、欠陥がその再結合中心となり、大部分はこの過程で消失しているものと考えられる。再結合することなく表面に到達した電子と正孔も速やかに活性点へと移動できなければいずれは再結合して(あるいは自己分解に消費されて)水分解に寄与することはないが、欠陥が活性点との接合に障壁を形成している可能性もある。光触媒において欠陥生成を抑制し、結晶性を高めることは極めて重要である。

金属(酸)窒化物および(酸)硫化物の最も一般的な調製法は、前駆体となる金属酸化物をそれぞれアンモニア(NH₃)および硫化水素(H₂S)流通下で加熱することによる窒化および硫化である。NH₃、H₂Sともに高温で熱分解し、発生した遊離基(ラジカル)が酸化物からOを引き抜き、代わりにNまたはSを導入することで窒化または硫化が進行すると考えられる。

例えばTa系(酸)窒化物の場合、酸化物前駆体は酸化 tantalum (Ta₂O₅)であり、これをNH₃流通下で加熱することにより、以下のような順に窒化が進行していく。



NH₃流速、温度、時間などの各条件を比較的穏やかにして(例えばそれぞれ20 mL・min⁻¹, 1123 K, 15時間)窒化を行うとTaONが生成するが、これらをより過酷なものにする(例えばNH₃流速を500 mL・min⁻¹に増やす)とTaONを通過してTa₃N₅が生成する。ここまではTaの価数は+5になっている。ところがさらに極端な条件下(例えばより高温、長時間)で加熱していくと、以下のような順にTa₃N₅の分解が進んでいく[17]。



Ta 1個あたりのN数は1.67 → 1.25 → 1.2 …と減少していき、Taの価数も+5から+4や+3へと減少していく。Nを含む遊離基の存在しない条件下(真空下など)ではこの分解は顕著であるが、窒化の過程であっても試料は常に強い還元雰囲気下に置かれているため、Ta₃N₅の構造を保持していてもN空孔やTa還元種の生成は不可避免的に起こるものと考えられる。

また窒化や硫化の均一性も大きな問題である。窒化に話を限ると、多くの場合、酸化物前駆体はボートなどに入れて管状炉内に静置されるが、静置された粉体の外部と内部では当然NH₃の熱分解により生成した遊離基との接触状態に差が出るため窒化の度合いにも差が生じる。したがって全体を可能な限り均一にするためには混合と窒化を複数回繰り返す、あるいは1回の窒化量を減らして試料と反応しない石英ウールなどの上に薄く広げて軽く包み、可能な限り均一なNH₃の流通を確保するなどの方法がとられる。また多量の試料を短時間で均一に窒化する方法として、試料を攪拌しながら加熱するロータリーキルンの利用なども考えられる[18]。

しかしより本質的な問題は、粉体における個々の粒子の均一性である。窒化は当然粒子表面から内部へと進行していくが、それとともに結晶構造の大幅な変化によって粒界や格子欠陥が形成される。またOのNへの置換にともない共有結合性が増すことで結晶が硬化し、原子の拡散が鈍化するものと考えられる。そのためバルク(内部)まで窒化が進行する頃には表層に多くの欠陥が生成している可能性が高い。これは光触媒反応にとって望ましい状況とはいえない。

5. 良質な(酸)窒化物・(酸)硫化物結晶調製の試み

5. 1 フラックス法の適用

上述のように従来のNH₃やH₂Sによる遷移金属(酸)窒化物や(酸)硫化物の調製法では、とりわけ表層における欠陥の形成は不可避のように思える。こうした表層における欠陥量を減らす試みとして、我々は様々な後処理を検討している。

光触媒となる遷移金属(酸)窒化物の多くは不活性雰囲気下であっても常圧では摂氏数百度で分解し始める[19]が、N₂やNH₃などNを含む高圧環境下ではその分解温度を上昇させることが可能と考えられる。したがって高圧窒素雰囲気下あるいは高圧液体(超臨界)アンモニア下では十分高温でのアニーリングによる結晶性の向上、また圧力媒体の解離吸着によるN空孔の補償が期待できる[20]。また、適度に窒化されているはずのバルクを最外面へ露出させるために、表層そのものを化学的に除去することも試みている。こうした後処理の中で現在我々が最も注目しているのがフラックス(融剤)を用いる方法である。

フラックス法は溶液法に分類される単結晶育成法であり、水を溶媒とする水溶液法に対し、より高温で融解する無機化合物や金属などを溶媒(フラックス)として利用する方法である。目的物質を溶質としてフラックス中に溶解させて未飽和溶液を形成し、冷却あるいはフラックスの蒸発による溶解度

(可溶解量)の低下にともなう過飽和状態を結晶化の駆動力として目的物質の結晶を析出・育成させる。

フラックス法による光触媒試料の調製や後処理の利点として主に以下の点が挙げられる。

- (1) 溶解・析出(再結晶化)の過程で欠陥の極めて少ない良質な結晶の育成が期待できる。
- (2) 前駆体の影響を受けにくい。
- (3) 結晶構造を反映した、晶癖の明確な結晶の育成が期待できる。

(1)についてはいわずもがなである。フラックス法は大きな結晶の育成にはやや不向きであるが、そもそも光触媒粉末を水中に懸濁させて光を照射する光触媒反応では大きな結晶の育成は必要なく、ミクロンからサブミクロンサイズの良質な微結晶が得られるのが最も望ましい。(2)はやや特殊な事情であるが、例えば前述の通り TaON や Ta₃N₅ の前駆体は Ta₂O₅ のみであり、供給業者から購入後直ちに窒化に供される。したがって窒化後の試料は前駆体の影響(実純度、不純物成分、形態など)を受けやすく、公称純度が同じでも試薬会社が異なれば窒化後試料の光触媒性能が異なることもしばしばである(同じ供給業者の試薬を使用し続けていても、暗々裏に製法が変更されていることもあるので注意が必要である)。フラックスを用いた後処理では、いわば分解・再構築の過程を経るため、前駆体の影響を受けにくくなると考えられる。一方で後述の欠点にもつながるが、用いるフラックスの影響を受ける可能性は十分に考えられる。(3)は欠陥量の低減とは異なる意味で重要となる。光触媒反応における H₂ 生成には助触媒が必要であるが、O₂ 生成においては必要でないことも多い。しかし後者においても適切な助触媒を導入することで、電子と正孔がそれぞれ H₂ および O₂ 生成助触媒上で選択的に消費され、全体として光触媒性能の向上が期待できる。しかし現状ではこれら助触媒は光触媒表面上に不規則に担持されるため、H₂ 生成(電子消費)サイトと O₂ 生成(正孔消費)サイトが同じ表面上に混在し、電子と正孔の分離(電荷分離)および逆反応(H₂ + 1/2O₂ → H₂O)の抑制の観点からは望ましい状況とはいえない。そこで晶癖の明確な光触媒の結晶粒を得ることができれば、各助触媒の異なる面への個別担持(異方修飾)に道が開ける。電子と正孔がそれぞれ異なる面で選択的に消費されれば濃度勾配により電荷分離が促進されて再結合の頻度が減少し、さらに膜のように H₂ 生成面と O₂ 生成面を完全に分離できれば逆反応の抑制も期待できる。

フラックス法の欠点としては、5.3 で例示するようにフラックス自身が試料の一成分となる自己フラックスでない限り、その成分が試料に混入した場合に不純物となることが挙げられる。とくに光触媒における不純物の混入は、望ましくない不純物準位の形成やそれ自体が欠陥として振る舞う可能性を秘めている。ただし、光触媒開発の歴史の中で異種金属ドーピングが積極的に試みられてきたことを考えると、逆にそれが何らかの望ましい効果をもたらさないともいえない。

フラックス法による多様な(酸)窒化物、(酸)硫化物の結晶育成の前例はほとんど見当たらない。前者に関しては窒化ガリウム(GaN) [21]、後者については硫化カドミウム(CdS)など[22]の例があるが、多くは d¹⁰ 系典型金属化合物か d⁰ 系以外の遷移金属化合物である。d⁰ 系遷移金属(酸)窒化物・(酸)硫化物では分解や還元種の生成を抑えるためにも、使用するフラックス、雰囲気の種類と圧力などにさらに厳しい条件が課せられることが予想される。つまり単純に“フラックス法による後処理”というのみならず、必要に応じて前述の高圧下熱処理などと組み合わせることも考えねばならない。

5.2 フラックスを用いたアンモニア気流下での前駆体の窒化および後処理

フラックスを用いた処理のうち、現状で最も簡易的に行えるのは N₂ あるいは NH₃ [(酸)硫化物の場合は H₂S] 気流下での加熱である。フラックスが容器や燃焼管の材料であるアルミナや石英と反応しない限り、特殊気体流通下での加熱設備をそのまま用いることができる。以下に一例としてアルカリ金属塩をフラックスとして用いた NH₃ 気流下での Ta₃N₅ の調製または後処理の結果[23]を示す。

Ta₃N₅ は斜方晶アノソバイト(Ti₃O₅)型構造(空間群 *Cmcm*)を有する単純窒化物[24]で、波長約 600 nm 以下の光を吸収し($\lambda_{\text{abs}} \sim 600 \text{ nm}$, BG $\sim 2.1 \text{ eV}$), 犠牲剤存在下で H₂ と O₂ をともに生成する[11]。4 章で述べた通り, Ta₂O₅ を前駆体として, これを NH₃ 気流下で加熱することにより得るが, TaON と異なり O は不要であるため, 塩化タンタル(TaCl₅)を前駆体として調製することも可能である[25]。ここでは前駆体として Ta₂O₅ と TaCl₅ のいずれかを用い, 前駆体量, フラックスの有無(有の場合はその量), 窒化(熱処理)温度および時間を可変条件として, 形成される結晶粒の形態変化などを詳細に検討した。フラックスとしては塩化ナトリウム(NaCl; 融解温度 1074 K)や炭酸ナトリウム(Na₂CO₃; 融解温度 1131 K)などを用い, NH₃ 流速は 100 または 200 mL·min⁻¹ で固定した。いずれの場合も温度は一定に保たれているため, 開放系でのフラックスの蒸発が結晶化の駆動力になると考えられる。Fig.3(a) および (b) にそれぞれ前駆体である Ta₂O₅ およびこれをそのまま 100 mL·min⁻¹ の NH₃ 気流下, 1123 K で 20 時間加熱する従来の窒化法により得られた Ta₃N₅ の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。窒化後の粒子は酸化物から窒化した多くの(酸)窒化物で見られるように不規則な形状を有し, 表面には細孔状の窪みが見られる。こうした細孔・空隙を有する形態は, 酸化物粒子が窒化にともなう構造変化(金属イオンの平均配位数の減少)によりその粒径を維持しながら局所的に収縮し, また O の N への置換の際に拡散する原子ができる限り短い経路をたろうとするために形成されるものと考えられる。一方, この Ta₃N₅ (1 mmol) に NaCl (6 mmol) を加え, 100 mL·min⁻¹ の NH₃ 気流下, 1123 K で 10 時間フラックス処理を施した試料の SEM 像を Fig.3(c) に示す。未処理試料 [Fig.3(b)] において見られた細孔状の表面形態が消失し, 滑らかな表面を有する不定形粒子へと変化したことが確認でき

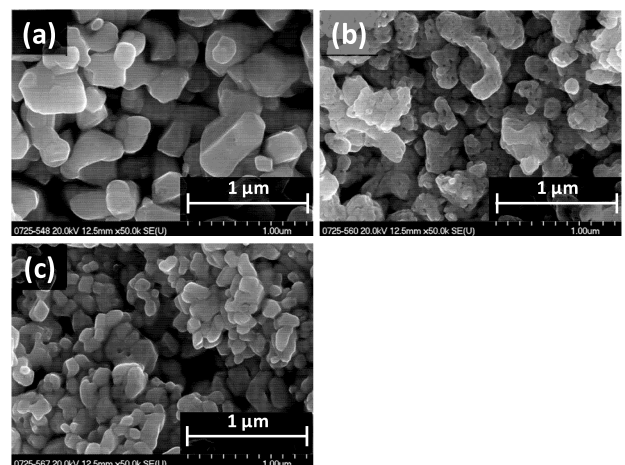


Fig.3 SEM images of (a) Ta₂O₅ precursor, (b) Ta₃N₅ obtained by nitriding the precursor under 100 mL·min⁻¹ of NH₃ flow at 1123 K for 20 h, and (c) Ta₃N₅ post-treated under 100 mL·min⁻¹ of NH₃ flow at 1123 K for 10 h in the presence of NaCl flux.

る。このことから少なくとも粒子表面層のフラックスへの溶解・再析出が起きたものと考えられる。さらにフラックスによる形態制御の可能性を探るべく、フラックス存在下での前駆体の窒化を様々な条件下で行った。それらの結果のうち、前駆体に TaCl_5 (2 mmol), フラックスに NaCl (4 mmol) を用い、 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の NH_3 気流下、1173 K で 10 時間の窒化を途中、同量の NaCl の追加・混合を挟んで 2 回繰り返した結果得られた Ta_3N_5 の SEM 像を Fig.4 (a) に、前駆体に Ta_2O_5 (2 mmol), フラックスに Na_2CO_3 (2 mmol) を用い、 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の NH_3 気流下、1173 K で 20 時間の窒化を途中、粉碎・混合を挟んで 2 回繰り返した結果得られた Ta_3N_5 の SEM 像を Fig.4 (b) に示す。両者の間では帰納的に導かれる窒化・結晶化の機構が異なるが、どちらにおいても分散性が高く、斜方晶系を反映したサブミクロンサイズの柱状結晶粒が得られていることがわかる。これらの結果から、前駆体・フラックスの種類と量、処理温度および時間を変化させることで、調製される Ta_3N_5 粒子のサイズ、形態、結晶性、分散性などを制御できることが明らかとなった。しかしながら光触媒性能については従来の方法で調製したものと同程度であり、今のところ著しい改善は見られていない。

一方、立方晶ペロブスカイト型構造(空間群 $Pm3m$)を有する酸窒化物 BaTaO_2N についてもフラックスを用いた NH_3 気流下での加熱による窒化や後処理を試み、やはりある条件下では高分散性でサイズ(サブミクロン)・形態(滑らかな表面、立方晶系を反映した立方体状)の揃った結晶粒が得られることがわかっている。さらに助触媒として白金(Pt)を担持した BaTaO_2N を水素生成側光触媒、同じく Pt を担持した酸化タングステン(WO_3)を酸素生成側光触媒とし、両者を仲介する酸化還元媒体としてヨウ素酸イオン/ヨウ素イオン(IO_3^-/I^-)を用いた二段階励起水分解[13]において、フラックス処理後試料は未処理試料に比べて高い性能を示すことも見出している[26]。しかしこうしたフラックスによる後処理を施した試料においても一段階励起による水の全分解はまだ達成されていない。

NH_3 気流下での酸化物前駆体の窒化は、通常目的物である(酸)窒化物の不活性雰囲気下での分解温度よりも高温で行われるため、その過程では常に窒化(Nの導入)と分解(Nの脱離)が拮抗していると考えられる。フラックスを用いた窒化や後処理では、その存在によりある程度分解が抑制されるかもしれないが、処理温度が分解温度よりも高い以上基本的な状況に変化はない。つまり粒子・表面形態においては顕著な改善が見られたが、表面層における欠陥量低減の観点からは未だ改善を見ていないことになる。しかしある種のフラックスで(酸)窒化物の溶解・再結晶化が可能であることが見出されたのは大きな進歩といえる。こうした(酸)窒化物の分解温度

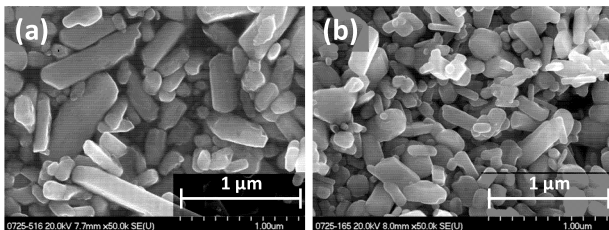


Fig.4 SEM images of Ta_3N_5 obtained by nitriding (a) TaCl_5 under $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of NH_3 flow at 1173 K for 20 h in the presence of NaCl flux and (b) Ta_2O_5 under $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ of NH_3 flow at 1173 K for 40 h in the presence of Na_2CO_3 flux.

よりも低温で融解し、かつその溶解・再結晶化が可能なフラックスを見出すことができれば、形態制御および欠陥量低減の両面において大幅な改善が期待できる。

5.3 フラックス法による(酸)窒化物の形態制御

ここでは 5.1 で述べた光触媒開発におけるフラックス法の利点のうち、「結晶構造を反映した晶癖の明確な結晶の育成が期待できる」ことで開ける異方修飾の可能性について例を示す。例えば立方体状や板状を含めた直方体状の結晶粒の場合、適切な分子リンカーを用いることでこれらを基板上に煉瓦のように敷き詰め、一層が一結晶粒からなる“単粒子膜”を形成することが可能になると考えられる[27]。膜には表裏があるため、成膜法や助触媒の担持法に工夫を凝らせば、表側を H_2 生成、裏側を O_2 生成というように、光触媒の表面修飾に異方性をもたせることができる。

こうした異方修飾を施す光触媒材料として我々が着目したのが、 BaTiO_2N と同じくペロブスカイト型構造を有する酸窒化物 LaTiO_2N である。 LaTiO_2N は比較的豊富で安価かつ低毒性の元素のみからなる材料で、しかも Ta_3N_5 と同じく波長約 600 nm 以下の光を吸収し($\lambda_{\text{abs}} \sim 600 \text{ nm}$, $\text{BG} \sim 2.1 \text{ eV}$; Fig.5), 犠牲剤存在下で H_2 と O_2 をともに生成する[12]。この材料で水の全分解が達成できれば画期的な成果となる。

LaTiO_2N は二元金属酸化物である $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{LaTiO}_{3.5}$) を前駆体とし、これを窒化することにより得られる。一方、前駆体の $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ は(110)層状ペロブスカイト型構造を有する強誘電相転移温度 $T_c \sim 1773 \text{ K}$ の強誘電体である[28]が、そのものが紫外光照射下($\lambda_{\text{abs}} \sim 325 \text{ nm}$, $E_g \sim 3.8 \text{ eV}$)で水を全分解する光触媒としても知られ[29]、異種金属ドーピングによる可視光応答化も試みられている[30]。 LaTiO_2N の前駆体として合成される場合、従来の方法では酸化ランタン(La_2O_3)と TiO_2 を出発原料とする固相反応法(solid state reaction; SSR)か、硝酸ランタン($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)とチタンイソプロポキシド($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$)を出発原料とし、これにメタノール、エチレングリコール、クエン酸を加える錯体重合法(polymerized complex method; PC)のいずれかを用いていたが、これらの方法では結晶粒のサイズや形態の制御ができない。しかしフラックス法を用いれば層状構造を反映した直方体状(板状)の

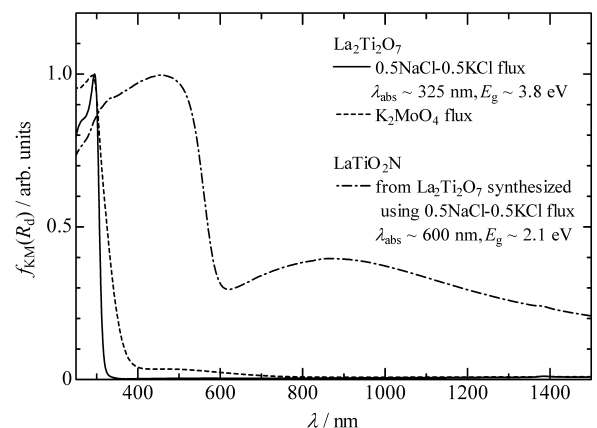


Fig.5 Pseudo-absorption spectra (Kubelka-Munk function $f_{\text{KM}}(R_d)$; R_d is diffuse reflectance) of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_2N , which are normalized at the maxima just for comparison. Solid and dashed lines are of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthesized using 0.5NaCl-0.5KCl and K_2MoO_4 , respectively, as flux, and dashed-dotted line is of LaTiO_2N prepared by nitriding the former.

結晶粒の形成が期待できる。実際、良質の強誘電セラミック試料の作製を目的に 0.5NaCl-0.5KCl フラックス[31]や、粒子サイズ・形態が光触媒性能に及ぼす影響を考察することを目的に 0.5Na₂SO₄-0.5K₂SO₄ フラックス[32]を用いた La₂Ti₂O₇ の合成例が報告されており、どちらにおいてもある条件下で板状の結晶粒が得られている。

こうした板状の酸化物前駆体を窒化することより、その粒子サイズおよび形態を維持したまま(酸)窒化物が得られる可能性がある。もちろん最終的に NH₃ 気流下加熱による窒化過程を経るため、5.1 で述べた欠陥量低減の観点からは従来の方法に比した進展は期待できない。実際、Fig.5 に示した LaTiO₂N の吸収スペクトルにおいて $\lambda = 865$ nm 付近にピークを示す吸収が見られるが、これは Ti の還元種(Ti³⁺)に起因するものと考えられており、フラックス法により合成した前駆体から窒化した試料においても欠陥の生成状況に大きな変化がないことがわかる。

ここでは数 μm サイズの粒子の形成が期待できる 0.5NaCl-0.5KCl フラックスを用いる方法[31]で La₂Ti₂O₇ を合成し、これを部分窒化することで LaTiO₂N を得た。La₂O₃ と TiO₂ を 1:2 のモル比で混合し、これに 0.5NaCl-0.5KCl を全混合粉末の 50 wt.%(Na+K)/(La+Ti)~2)となるように加えて 1423 K で 5 時間加熱後、室温まで自然冷却した。加熱温度一定の条件下であるため、基本的には開放系でのフラックスの蒸発が結晶化の駆動力になるものと考えられる。ちなみに 1423 K で 5 時間加熱後に冷却速度 1 K \cdot min⁻¹ および 10 K \cdot h⁻¹ の徐冷も試みたが、結果に変化は見られなかった。室温到達後、蒸留水で洗浄してフラックスを溶解・除去し、濾過・乾燥して前駆体試料を得た。さらにこれを流速 200 mL \cdot min⁻¹ の NH₃ 流通下 1223 K で 15~45 時間加熱し、LaTiO₂N を得た。

得られた La₂Ti₂O₇ の SEM 像を、比較のため PC 法により合成したものととも Fig.6 に示す。PC 法で合成した試料はアモルファス状であることが多く、その形状は不定形で表面も粗い[Fig.6(a)]。一方フラックス法で合成した試料[Fig.6(b)]では、粒子サイズ・形状がやや不揃いではあるが、最大で一边 5 μm 程度の板状結晶粒が得られていることがわかる。Fig.7 はこれを窒化することにより得られた LaTiO₂N の SEM 像であり、比較のため PC 法により合成した La₂Ti₂O₇ から得られた LaTiO₂N もとも示している。PC 法由来の LaTiO₂N[Fig.7(a)]は、Fig.3(b)に示した Ta₂O₅ から窒化した Ta₃N₅ と同様、不規則な粒子形態と細孔状の表面形態を有している。これに対しフラックス法由来の LaTiO₂N[Fig.7(b)]は、NH₃ 流通下加熱により窒化された試料の例に漏れず細孔状の表面形態を有してはいるが、前駆体の粒子形態である一边数 μm の板状形態を窒化過程で崩壊させることなく維持している。このことはフラックス法により(酸)窒化物の粒子形態制御が可能であることを示しており、異方修飾への道が開けたことを意味している。さらに最近の透過型電子顕微鏡(TEM)観察結果から、個々の板状粒子は細孔状の表面形態を有してはいるものの、微結晶の凝集体ではなくほぼ単結晶になっていることも示されている。これは粒子中に界面抵抗がほとんどないことを示唆しており、キャリアの移動には極めて都合がよい。

興味深いことにフラックス法由来の LaTiO₂N は PC 法由来のものに比べ、犠牲剤存在下での H₂/O₂ 生成反応においてより高い性能を示している[33]。例えば酸素生成助触媒として適量の酸化コバルト(CoO_x)を担持した場合、Ag⁺を犠牲剤として用いた光酸素生成反応において前者は後者に比べ約 2 倍の酸素生成速度を示す。一方、水素生成助触媒として適量の Pt を担持した場合、CH₃OH を犠牲剤として用いた光水素生

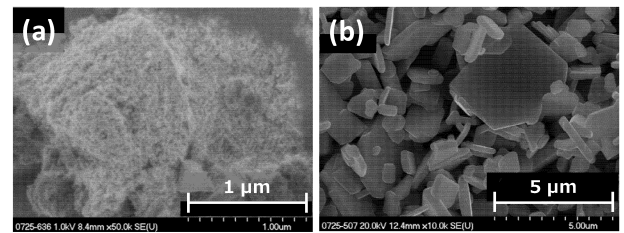


Fig.6 SEM images of La₂Ti₂O₇ synthesized by (a) polymerized complex method and (b) flux method using 0.5NaCl-0.5KCl flux.

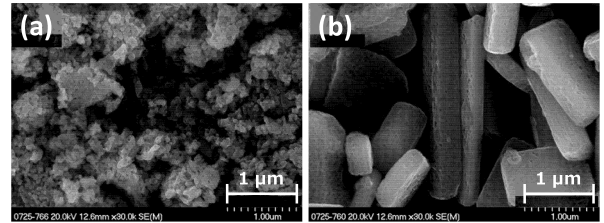


Fig.7 SEM images of LaTiO₂N derived from La₂Ti₂O₇ synthesized by (a) polymerized complex method and (b) flux method using 0.5NaCl-0.5KCl flux, which were nitrated under 200 mL \cdot min⁻¹ of NH₃ flow at 1223 K for 15 and 40 h, respectively.

成反応において前者は後者の約半分の水素生成速度しか示さないが、Pt と CoO_x を共担持すると両者の水素生成速度は比肩もしくは前者の方が上回るようになる。詳細は未だ検討中であるが、窒化法に変化がないことから、こうした性能の向上は助触媒の担持状態も含めた粒子・表面形態に密接に関連していると思われる。

一方、モリブデン酸系フラックスを用いることで粒子サイズがより大きく(~100 μm)かつより均一で形態の揃った La₂Ti₂O₇ の調製が可能であることも見出している。しかし粒子サイズが数 10 μm を越えると窒化に長時間を要するようになり、また窒化の進行にともなう粒子の崩壊も認められた。さらには得られた LaTiO₂N の光触媒性能が極めて低いことも確認されている。Fig.5(破線)に示したように、フラックスにモリブデン酸カリウム(K₂MoO₄)を用いて合成した La₂Ti₂O₇ は、わずかながら $\lambda = 700$ nm 以下の可視光域に吸収を示す。これはフラックス中の Mo が試料に混入した可能性を示しており、光触媒性能の低下もこれに起因するものと考えられる。

現在はアルカリハライド系フラックスを用いることで形態制御された LaTiO₂N 結晶粒からなる単粒子膜作製および異方修飾に取り組んでおり、新たな結果が得られつつある。

6. おわりに

吸収端波長 λ_{abs} が 500 nm 付近の d¹⁰ 系典型金属(酸)窒化物光触媒では既に水の全分解が実現されている。一方、 λ_{abs} が 600 nm を越えるいわゆる“600 nm 級光触媒”はこれまでのところ d⁰ 系遷移金属(酸)窒化物・(酸)硫化物にしか見出されていない。これらの多くは適切な犠牲剤の存在下で水を分解して水素および酸素をともに生成するため、原理的には水の全分解が可能な光触媒であるにも関わらず、それは未だに実現していない。600 nm 級光触媒による水の全分解が実現すれば、太陽光を利用した水分解による水素製造に見通しがつく。

d⁰ 系遷移金属(酸)窒化物・(酸)硫化物による水の全分解を妨げる最大の要因として、我々はアンモニアや硫化水素流通下加熱による調製時に不可避免的に形成される欠陥に着目し、

これら光触媒材料における欠陥量の低減を目指して様々な後処理を試みている。いくつかの条件下でこうした後処理を施した試料では、犠牲剤を用いた水素/酸素生成反応や二段階励起水分解における光触媒性能の向上が認められている。

中でも調製した試料を液相を介して溶解・再結晶化させるフラックスを用いた後処理は欠陥量低減の観点から有望である。フラックス法による結晶育成技術は、「小さくとも良質の結晶を」という光触媒開発の理念に適っていると見える。一方で、アンモニアや硫化水素といった還元性気体を用いない、より穏やかな条件下での(酸)窒化物・(酸)硫化物の調製法も詳細に検討すべき段階にきているかもしれない。そこでもフラックスの果たす役割は大きいものと期待している。

謝辞

フラックス法による $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 合成をはじめとするいくつかの研究は、信州大学工学部環境機能工学科の大石修治教授、手嶋勝弥教授、同大学院総合工学系研究科物質創成科学専攻博士課程 2 年生鈴木清香氏、同大学院工学系研究科環境機能工学専攻修士課程 2 年生山口亜希子氏の協力の下に進められた。また長岡技術科学大学物質・材料系井上泰宣特任教授からは終始ご助言を賜った。ここに謹んで感謝申し上げる。

References

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- 2) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253.
- 3) R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 344, 339.
- 4) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8992.
- 5) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **2001**, 293, 269.
- 6) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustain. Energy Rev.*, **2007**, 11, 401.
- 7) Y.-I. Kim, P. M. Woodward, *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 3224.
- 8) a) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8286; b) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **2006**, 440, 295; c) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7806.
- 9) a) Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, M. Yashima, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1042; b) Y. Lee, K. Teramura, M. Hara, K. Domen, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 2120.
- 10) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Commun.*, **2002**, 1698.
- 11) G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.*, **2002**, 31, 736.
- 12) a) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 6750; b) A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 791.
- 13) a) M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 452, 120; b) M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1543.
- 14) A. Kudo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 197.
- 15) a) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13547; b) A. Ishikawa, Y. Yamada, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4442.
- 16) Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 364.
- 17) C. Stampfl, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 024111.
- 18) D. Logvinovich, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, I. Marozau, D. Ferri, A. Weidenkaff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 905.
- 19) a) A. Rachel, S. G. Ebbinghaus, M. Güngerich, P. J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff, A. Reller, *Thermochim. Acta*, **2005**, 438, 134; b) R. Aguiar, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, A. Reller, S. G. Ebbinghaus, *Thermochim. Acta*, **2008**, 471, 55.
- 20) Y. Lee, K. Nukumizu, T. Watanabe, T. Takata, M. Hara, M. Yoshimura, K. Domen, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 352.
- 21) a) M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, H. Iwata, F. J. DiSalvo, *J. Cryst. Growth*, **2004**, 266, 461; b) T. Yamada, H. Yamane, H. Iwata, S. Sarayama, *J. Cryst. Growth*, **2006**, 286, 494.
- 22) H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth*, **1974**, 24-25, 669.
- 23) T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 33.
- 24) N. E. Brese, M. O'Keefe, P. Rauch, F. J. DiSalvo, *Acta Cryst. C*, **1991**, 47, 2291.
- 25) P. E. Rauch, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 100, 160.
- 26) T. Takata, K. Domen, to be published.
- 27) a) K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 29; b) J. S. Lee, J. H. Kim, Y. J. Lee, N. C. Jeong, K. B. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 3807; c) N. N. Khanh, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14228.
- 28) S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doe, S. Matsushita, N. Yamada, *Ferroelectrics*, **1974**, 8, 511.
- 29) H. G. Kim, D. W. Hwang, J. Kim, Y. G. Kim, J. S. Lee, *Chem. Commun.*, **1999**, 1077.
- 30) D. W. Hwang, H. G. Kim, J. S. Lee, J. Kim, W. Li, S. H. Oh, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 109, 2093.
- 31) P. A. Fuierer, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 2876.
- 32) D. Arney, B. Porter, B. Greve, P. A. Maggard, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, 230, 199.
- 33) F.-X. Zhang, Y. Moriya, K. Domen, to be published.