

原著論文

塩化物-炭酸ナトリウム混合フラックスからの可視光応答型光触媒 Ta₃N₅結晶の育成

鈴木清香¹, 安藤遼汰¹, 我田 元², 手嶋勝弥^{1,3,*}

¹信州大学工学部物質化学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²明治大学理工学部応用化学科, 214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

³信州大学先鋭材料研究所, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Growth of Visible-Light-Responsive Ta₃N₅ Photocatalyst from Chloride-Sodium Carbonate Fluxes

Sayaka SUZUKI¹, Ryota ANDO¹, Hajime WAGATA², Katsuya TESHIMA^{1,3,*}

¹Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571

³Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received December 28, 2020; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

The effect of exposed facets on the photocatalytic characteristics of (oxy)nitrides has been studied to achieve enhanced photocatalytic and photoelectrochemical water splitting performances. The advantage of flux method is the presence of facets on flux-grown crystals. Tantalum nitride (Ta₃N₅) is a widely used photocatalyst for solar water splitting, and faceted Ta₃N₅ crystals have been fabricated by the flux method. In this study, we report on the growth of Ta₃N₅ crystals from ACl-Na₂CO₃ (A = Na, K, and Cs) mixture fluxes under NH₃ gas flow. Spherical aggregates consisting of well-formed prismatic Ta₃N₅ crystals were obtained from the mixture fluxes. The prismatic crystals grown from KCl-Na₂CO₃ and CsCl-Na₂CO₃ fluxes were smaller than those grown from Na₂CO₃ flux; that is, the addition of these chlorides led to the miniaturization of prismatic crystals. The chlorides promoted the evaporation of Na₂CO₃, resulting in Ta₃N₅ crystals with small sizes. The photocatalytic activity for O₂ evolution on the Ta₃N₅ crystals was examined under visible light irradiation. Ta₃N₅ crystals grown from several ACl-Na₂CO₃ fluxes showed higher photocatalytic activity than those grown from Na₂CO₃ flux.

Key Words: Ta₃N₅, Visible-Light-Responsive Photocatalyst, Flux Growth, Oxygen Evolution

1. 緒言

化石燃料は限りある資源であり、使用すれば温室効果ガスである二酸化炭素が排出される。化石燃料の使用や二酸化炭素の排出を低減するため、自然エネルギーである太陽光の使用が進んでいる。太陽電池のように、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が実用化され、一般家庭にも太陽光パネルが普及している。一方、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する研究・開発も活発である。その化学エネルギーの一つが水素である。1972年に本多-藤嶋効果が報告されて以来[1]、光電極や光触媒を用いて、光エネルギーを利用して水を水素と酸素に分解する技術が研究されてきた。地球に豊富に存在する水から水素を製造できれば、資源問題解決の一助となる。また、水素と酸素が反応する際にエネルギーが得られるが、その際に排出されるのは水のみであるため、環境問題の解決にも有効である。

太陽光には、紫外光、可視光および(近)赤外光がそれぞれ約 5, 54 および 41 %の割合で含まれる。光触媒としてよく知られる酸化チタン(TiO₂)のバンドギャップは 3.0~3.2 eVである[2]。そのため、波長 400 nm 以下の紫外光しか吸収できず、太陽光のもとでは光触媒としてほとんど働かない。太陽光を利用した光触媒水分解の実現のために、20年ほど前か

ら、さまざまな金属窒化物、酸窒化物[以降、(酸)窒化物と表記]、金属硫化物、酸硫化物[(酸)硫化物]が研究・開発されている。窒素 2p 軌道や硫黄 3p 軌道は、酸素 2p 軌道よりもエネルギー準位が高いため、(酸)窒化物や(酸)硫化物の価電子帯の上端は酸化物よりも電位が負側にシフトする[3]。その結果、バンドギャップは小さくなり、可視光を吸収できる。

Ta₃N₅は直方晶系に属し、格子定数は $a = 3.8862$, $b = 10.2118$ および $c = 10.2624$ Å である。バンドギャップは 2.1 eV であり、約 590 nm 以下の可視光を吸収できる[4]。また、水の分解に適したバンド構造をもつ[5]。他にも、可視光応答型水分解用光触媒材料として、TaON[6,7], BaTaO₂N[6,8], LaTaON₂[6]および BaNbO₂N[9,10]などの酸窒化物が知られている。これらに比べて、Ta₃N₅は組成がシンプルであり、多くの合成経路が報告されている。例えば、Ta₂O₅, TaCl₅ および NaTaO₃などを NH₃気流下で加熱することで Ta₃N₅が得られる[11-13]。窒化に伴って結晶構造が変化するため、高結晶性の Ta₃N₅は得られない。一方、KTaO₃を出発物質に用いた場合、KTaO₃と Ta₃N₅の格子面間隔が一致するために KTaO₃粒子のエッジに単結晶の Ta₃N₅ナノロッドが生成することが報告されている[14]。この論文では、Ta₃N₅では初めての水の全分解が報告され、高活性な Ta₃N₅であることがわかる。

しかし、 KTaO_3 の全量を Ta_3N_5 に変換することはできず、 KTaO_3 と混在した状態で Ta_3N_5 が得られている。

フラックス法による Ta_3N_5 結晶の育成では、結晶面の発達した結晶が得られ、フラックス種によって形状の異なる結晶が得られている。これまでに、アルカリ金属の炭酸塩、フッ化物、ヨウ化物および塩化物から Ta_3N_5 結晶が育成されている[12,15-22]。しかし、そのほとんどは光電気化学的に水を分解するための光電極の作製が目的であり、金属 Ta 基板表面とフラックスの反応を利用して Ta 基板上に Ta_3N_5 結晶層を形成している[16-22]。一方、フラックス法による粉末状の Ta_3N_5 結晶の育成も報告されているが[12,15]、結晶面が発達した単結晶の粉末は報告されていなかった。これは、Ta 源として Ta_2O_5 を用いていることが一因と考える。Shi らが報告した Ta 基板上への結晶面の発達した Ta_3N_5 結晶のフラックス育成では、Ta 源には Ta 基板表面を酸化した TaO_x を使用している[19-21]。既報および我々の経験から、フラックスへの溶解度が低いあるいはフラックスと反応して安定な酸化物が副生成物として生成するなどの理由で、Ta が完全に酸化した Ta_2O_5 は Ta_3N_5 の出発原料として不適であると考えられる。

我々は、結晶面が発達した粉末状の Ta_3N_5 結晶の育成を目指し、Ta 源として金属 Ta 粉末を、フラックスとして Na_2CO_3 を用いて Ta_3N_5 結晶を育成した[23]。その結果、平坦な面で囲まれた角柱状 Ta_3N_5 結晶が得られた。また、 Ta_3N_5 が単一相で得られ、収率は 100 % に近かった。このとき、金属 Ta 粉末の代わりに Ta_2O_5 や TaCl_5 を Ta 源として用いると、 NaTaO_3 や TaON が副生成物として生成し、結晶面の発達した Ta_3N_5 結晶も得られない。このように、Ta 源の組成が生成する結晶相や結晶形状に影響することが我々の結果からも明らかであり、 Ta_3N_5 結晶のフラックス育成には Ta 金属が適していると結論付けた。

本研究では、 Ta_3N_5 結晶のフラックス成長に関する新規知見の獲得および光触媒水分解活性の向上およびを目指し、 $\text{ACl-Na}_2\text{CO}_3$ ($A = \text{Na, K, Cs}$) 混合フラックスを用いて Ta_3N_5 結晶を育成した。塩化物を添加することで、フラックスの蒸発挙動が変化し、生成結晶のサイズや形状が変化することを期待した。また、 K_2CO_3 、 NaCl および KCl の単独フラックスからの結晶育成も実施し、生成結晶相および形状へのフラックス種の影響を調査した。

2. 実験方法

Ta_3N_5 結晶の育成には、Ta 源として金属 Ta 粉末 (Xuzhou Jiechuang New Material Technology Co., Ltd) を、フラックスとして塩化物 (NaCl , KCl , CsCl 、富士フィルム和光純薬株式会社) および炭酸塩 (Na_2CO_3 , K_2CO_3 、富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。なお、 Ta_3N_5 の窒素成分は、 NH_3 ガス

Table 1 Amounts of the flux used for the growth of the Ta_3N_5 crystals. The data of Na_2CO_3 (run no. 1) is reprinted with permission from ref.21. Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

run no.	flux
1	Na_2CO_3 0.33 mmol
2	Na_2CO_3 0.33 mmol NaCl 0.41 mmol
3	Na_2CO_3 0.33 mmol KCl 0.41 mmol
4	Na_2CO_3 0.33 mmol CsCl 0.41 mmol
5	K_2CO_3 0.33 mmol
6	NaCl 0.33 mmol
7	KCl 0.33 mmol

(住友精化株式会社) から供給した。Table 1 に、結晶の育成条件をまとめる。Ta 粉末は 3 mmol に統一した。また、 $\text{ACl-Na}_2\text{CO}_3$ ($A = \text{Na, K, Cs}$) 混合フラックスからの結晶育成では、 Na_2CO_3 単独フラックスの場合 (run no. 1)[21] と同量 (0.33 mmol) の Na_2CO_3 を用い、さらに塩化物を加えた。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ は、 $\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{CO}_3=55:45$ (モル比) のとき 633 °C の共晶点をもつ[24]。そのため、 NaCl 量を 0.41 mmol に設定し、 KCl および CsCl 量もそれと同じに設定した。

Ta 粉末 3 mmol および各フラックスの粉末試薬 (Table 1) を秤量し、乾式混合した後、Pt セルに充填した。Pt セルを横型管状炉に設置し、室温にて $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の N_2 ガスを 20 min 流通させた。その後、 NH_3 ガス ($200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) に切り替え、 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で 950 °C まで加熱し、その温度で 5 h 保持した。保持終了後、300 °C まで NH_3 気流中にて、300 °C から室温まで N_2 気流中にて放冷した。残存するフラックスを温水で溶解除去し、100 °C で乾燥することで生成結晶を回収した。

生成結晶を電界放出型走査顕微鏡 (FESEM, JSM-7600F, 日本電子株式会社) にて観察し、粉末 X 線回折装置 (XRD, MiniFlex II, X 線源: $\text{Cu K}\alpha$ 線, 株式会社リガク) にて結晶相を同定した。また、自動比表面積/細孔分布測定装置 (BELSORP-mini, マイクロトラック・ベル株式会社) にて BET 比表面積を測定した。さらに、紫外一可視拡散反射スペクトル (UV-vis DRS) を分光光度計 (V-670, 日本分光株式会社) にて測定した。

酸素生成活性評価には、含浸法にて CoO_x 助触媒を担持した Ta_3N_5 結晶を用いた。まず、0.1 M 塩酸に 1 min 浸漬して Ta_3N_5 結晶を洗浄した。次に、 $\text{Co/Ta}_3\text{N}_5$ の重量比が 2 wt% になるように $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学株式会社) の水溶液を Ta_3N_5 結晶に加えた後、加熱して水分を蒸発させた。乾燥した粉末を縦型管状炉に設置し、 NH_3 気流中にて 500 °C で 1 h 加熱した。得られた $\text{CoO}_x/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 粉末 (0.1 g)、 La_2O_3 粉末 (pH 調整剤, 0.2 g、富士フィルム和光純薬株式会社) および AgNO_3 水溶液 (犠牲剤, 50 mM, 300 mL) を反応容器に入れ、側方から Xe ランプ ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を照射した。光触媒反応により生成した O_2 および N_2 をガスクロマトグラフィー (GC-8A, 株式会社島津製作所) にて測定した。

3. 結果と考察

$\text{ACl-Na}_2\text{CO}_3$ ($A = \text{Na, K, Cs}$) フラックス (run no. 2~4) から結晶を育成すると、いずれのフラックスからも赤褐色の粉末が生成した。波長約 590 nm に光吸収端をもつ Ta_3N_5 は、通常赤みを帯びた粉末である。Fig.1 に、生成結晶の XRD パターンを示す。すべての条件で、 Ta_3N_5 がほぼ単一相で生成したことがわかる。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{CsCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスから育成した場合、わずかに NaTaO_3 が観測された。 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ だけでなく $\text{CsCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスの場合にも生成したことから、原料の Ta とフラックスとして用いた Na_2CO_3 の反応によって NaTaO_3 が生成したと考える。 NaTaO_3 の生成はごくわずかであるため、 NaTaO_3 が観測されなかった $\text{KCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスと比較して、フラックスの性状の違いはほとんどないと考える。

Fig.2(a) に、 $\text{KCl-Na}_2\text{CO}_3$ フラックスから育成した結晶の SEM 像を示す。生成結晶は、細長い柱状結晶から成る直径 1~5 μm の球状集合体であった。Fig.2(b) に、Ta 源として使用した Ta 粉末の SEM 像を示す。Ta 粉末は 1~4 μm の球状であり、その周囲に数十 nm の球状粒子が附着した様子が観察された。 Ta_3N_5 結晶集合体と Ta 粒子の形状やサイズが類似していることから、Ta 粒子が自己犠牲型のテンプレートとして働いて Ta_3N_5 結晶が生成したと考える。本誌面に低倍率 SEM 像を掲載していないが、 $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ および $\text{CsCl-Na}_2\text{CO}_3$

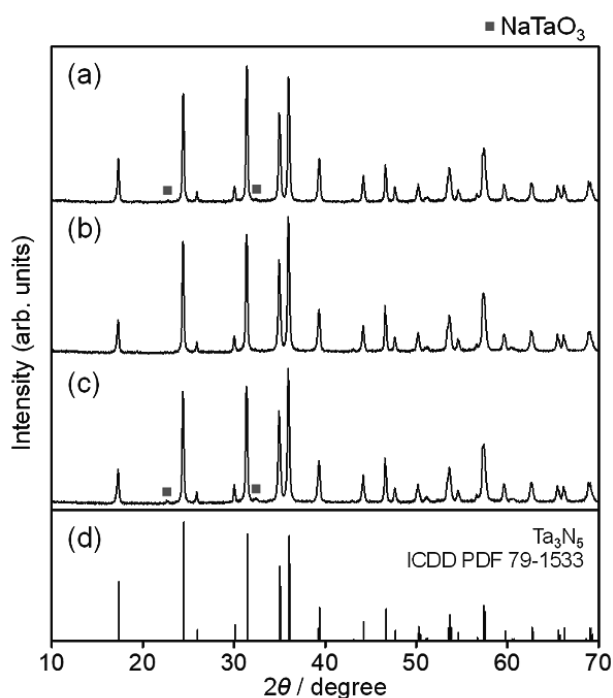


Fig.1 XRD patterns of the pulverized crystals grown from (a) NaCl-Na₂CO₃ (run no.2), (b) KCl-Na₂CO₃ (run no.3), and (c) CsCl-Na₂CO₃ fluxes (run no.4); (d) ICDD PDF of Ta₃N₅.

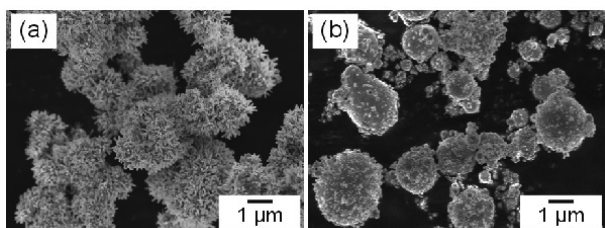


Fig.2 SEM images of (a) the crystals grown from KCl-Na₂CO₃ flux (run no. 3) and (b) Ta powder used as Ta source.

Na₂CO₃ フラックスの場合も同様の球状集合体であった。また、この形状は、Na₂CO₃ フラックスの場合とも同じであり、塩化物を添加しても結晶形状に大きな変化がないことがわかった。結晶形状が同様であることは、その成長メカニズムも Na₂CO₃ 単独フラックスと類似であることが示唆される。金属 Ta は、Na₂CO₃ フラックスと反応して中間体を作ることで、Ta₃N₅ が生成する。成長メカニズムの詳細については、既報を参照されたい[23]。

Fig.3 に、A Cl-Na₂CO₃ (A = Na, K, Cs) フラックスから育成した結晶の高倍率 SEM 像を示す。結晶面の発達した角柱状結晶が観察された。Ta 源はさまざまであるが、これらと同様の細長い角柱状 Ta₃N₅ 結晶が Na₂CO₃[16,23]、NaCl-NaF[18] および KI フラックス[19] から育成されている。これらの報告から、角柱状結晶側面の発達面は {010} および {001} 面であり、伸長方向は [100] 方向であると考えられる。

一方、いずれのフラックスから育成した結晶も基本形状は同様であるが、フラックスとして用いる塩化物の種類によって個々の柱状結晶のサイズが異なり、CsCl、KCl、NaCl の順に小型で細い(アスペクト比が大きい)柱状結晶が生成した。なお、Na₂CO₃ 単独フラックスの場合、NaCl-Na₂CO₃ フラックスの場合と同等あるいはそれよりも若干小型であった。したがって、結晶サイズは、CsCl-Na₂CO₃、KCl-Na₂CO₃、Na₂CO₃、NaCl-Na₂CO₃ の順に小さかった。これらの柱状結晶

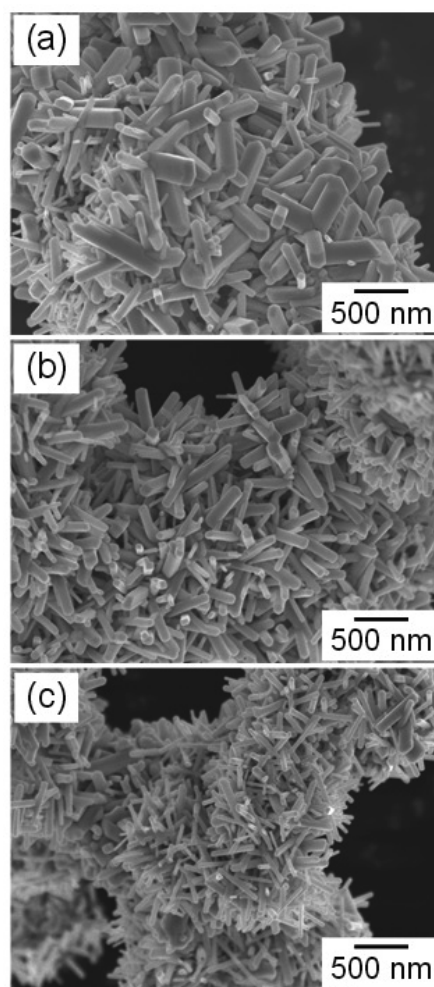


Fig.3 High-magnification SEM images of the crystals grown from (a) NaCl-Na₂CO₃ (run no. 2), (b) KCl-Na₂CO₃ (run no. 3), and (c) CsCl-Na₂CO₃ fluxes (run no. 4).

サイズの変化は、塩化物フラックスの有無およびその種類に起因すると考える。まず、塩化物フラックスの有無の影響について考察する。本実験では、Ta 粉末および Na₂CO₃ フラックスの量を固定した上で、混合フラックスの場合には塩化物を添加した。そのため、A Cl-Na₂CO₃ 混合フラックスでは Na₂CO₃ 単独フラックスよりも Ta 濃度は希薄である。Ta₃N₅ は、金属 Ta を NH₃ 気流下で加熱しても生成しない[25]。実際に、本実験に使用した Ta 粉末を 950 °C で 5 h 加熱しても Ta₃N₅ は生成しなかった[23]。なお、系内にわずかも酸素源(例えば、Na₂CO₃ フラックス、Ta₂O₅、わずかに酸化された金属 Ta など)が存在すれば、金属 Ta は高温アンモニア雰囲気中で窒化されて Ta₃N₅ が生成する[16,17,25,26]。本実験において、主な酸素源は Na₂CO₃ フラックスであり、塩化物フラックスの添加によって、Ta と Na₂CO₃ の反応確率が低下したと考える。その結果、A Cl-Na₂CO₃ フラックスでは、個々の柱状結晶が成長しにくくなり、小さな柱状 Ta₃N₅ 結晶が生成したと考える。なお、フラックスとして Na₂CO₃ に塩化物を添加した場合(すなわち、Ta 濃度が低下した場合)に結晶が小型化したという実験結果から、塩化物フラックスに対する Ta あるいは Ta₃N₅ 生成のための中間体(Ta-O および Na-Ta-O 系化合物)の溶解度は低いと推測する。

次に、塩化物フラックスの種類の影響について考察する。950 °C での塩化物の蒸気圧は、Na₂O よりも 5 桁程度高い[27-

31]. そのため、塩化物は Ta_3N_5 生成のための中間体を作る原料となる Na_2CO_3 (あるいは Na_2O) の蒸発を促進したと考える [17]. また、950 °C での塩化物の蒸気圧は、CsCl, KCl, NaCl の順に高い。その結果、CsCl- Na_2CO_3 フラックスの場合に、中間体を作るための Na_2CO_3 の蒸発速度が最も大きく、結晶の成長速度も大きくなり、小型で [100] 方向に伸長した Ta_3N_5 結晶が生成したと考える。なお、KF-KI [22], CsI- Cs_2CO_3 [20] および RbCl フラックス [21] から結晶を育成した場合、{001} 面が発達した板状 Ta_3N_5 結晶の生成が報告されている。Na に比べて K, Cs および Rb の電気陰性度が低く、これらのイオンが結晶面に特異吸着することで異方成長する [22]. 本実験では、KCl や CsCl をフラックスとして混合した場合にも、板状結晶ではなく柱状結晶が生成した。これは、混合フラックス中の Na^+ の割合が K^+ や Cs^+ よりも大きいことが一因と考える。また、 Ta_3N_5 の格子定数 [32] を考慮すると板状よりも柱状のほうが自然な形状であるため、本実験の Ta 濃度やフラックス混合比では K^+ や Cs^+ の添加効果が現れなかったのだろう。

Fig.4 に、フラックス種を変更して結晶を育成した結果を示す (run no. 5~7). K_2CO_3 をフラックスとして用いた場合、ほぼ単一相で Ta_3N_5 が生成した [Fig.4(a)]. また、角柱状結晶から成る球状集合体であった [Fig.4(d)]. 既報のとおり、生成結晶の形状にフラックスのアルカリ金属イオンのみが影響した場合、 K_2CO_3 フラックスからは板状 Ta_3N_5 結晶が成長するだろう。しかし、本実験では柱状結晶が生成したことから、フラックスのカチオン種だけでなく、そのアニオン種、Ta 源種および Ta 濃度 (あるいは溶質濃度) なども生成結晶の形状に影響を及ぼすことが示唆される。NaCl のみをフラックスとして用いた場合、 Ta_3N_5 は生成せず、主相は $\delta-TaN_{0.83}$ (六方晶系の窒化タンタル) [33] であった [Fig.4(b)]. Ta と反応して中間体を形成するための酸素源が不足し、 Ta_3N_5 が生成しなかったと考える。また、SEM 観察では、柱状結晶は観察されず、Ta 粉末に近い球状粒子が観察された [Fig.4(e)]. 球状粒子の表面に観察される多数のクラックは、

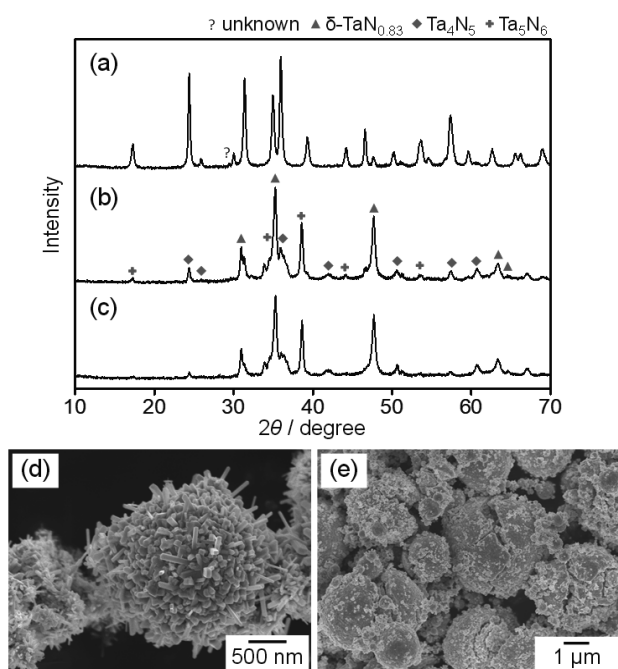
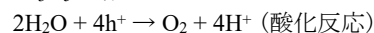
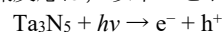


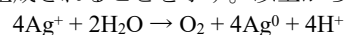
Fig.4 XRD patterns of the pulverized crystals grown from (a) K_2CO_3 (run no. 5), (b) NaCl (run no. 6), and (c) KCl fluxes (run no. 7). SEM images of the crystals grown from (d) K_2CO_3 (run no. 5) and (e) NaCl fluxes (run no. 6).

Ta から $\delta-TaN_{0.83}$ および他の窒化タンタルへの変化に伴う結晶構造の変化に起因する。KCl フラックスから育成した場合、XRD パターン [Fig.4(c)] および SEM 観察の結果は NaCl フラックスとほぼ同じであった。以上の結果から、既報と同様に、金属 Ta と塩化物フラックスからは Ta_3N_5 は生成せず、フラックスに O^{2-} あるいは CO_3^{2-} の酸素源が含まれることで中間体が形成して Ta_3N_5 が生成したと言える。

$ACl-Na_2CO_3$ ($A = Na, K, Cs$) フラックスから育成した Ta_3N_5 結晶に CoO_x 助触媒を担持し、可視光照射下での酸素生成活性を測定した。Fig.5 に、照射時間に対する O_2 および N_2 ガスの生成量を示す。いずれのフラックスから育成した結晶でも、その光触媒反応による酸素の生成が認められた。照射時間の増加とともに酸素生成量が増加し、照射 5 h 後と比較すると、 Na_2CO_3 単独フラックスよりも、 $ACl-Na_2CO_3$ 混合フラックスから育成した結晶のほうが、高い酸素生成活性を示した。また、いずれの結晶でも、酸素生成速度は照射時間の増加とともに減少する傾向が見られた。本実験では、犠牲剤として $AgNO_3$ を用いた。 Ag^+ を含む水溶液における光触媒反応は、以下のとおり記述できる。



ここで、1 番目の式は、 Ta_3N_5 光触媒にそのバンドギャップエネルギー以上の光が照射され、電子 (e^-) および正孔 (h^+) が生成されることを示す。以上から全反応式は、



となる。光触媒反応の進行に伴って生成する Ag は CoO_x/Ta_3N_5 に堆積し、酸素生成速度が減少する。一方、いずれの結晶でも、窒素の生成はほとんど見られなかった。このことから、 Ta_3N_5 結晶の光分解は進行しなかったと言える。

Fig.6 に、酸素生成速度および Ta_3N_5 結晶の比表面積を示す。酸素生成速度は、Fig.5 に示した最初の 60 min の酸素生成量とした。 Na_2CO_3 単独フラックスの場合を除き、 Ta_3N_5 結晶の

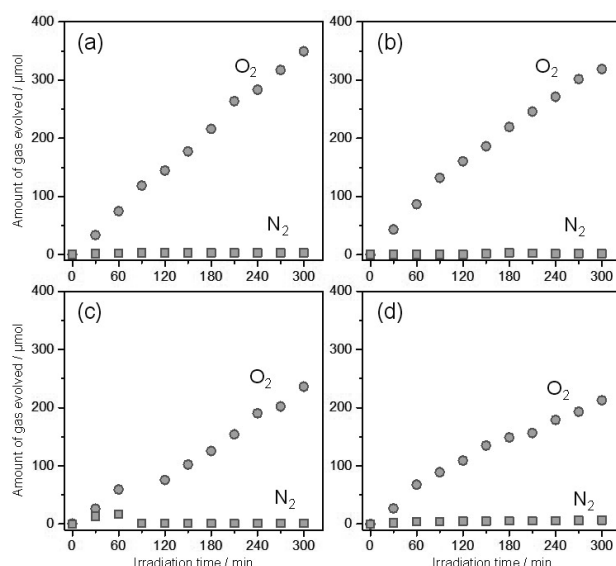


Fig.5 Reaction time courses of gas evolution under visible light irradiation using CoO_x -modified Ta_3N_5 crystals grown from (a) NaCl- Na_2CO_3 (run no. 2) (b) KCl- Na_2CO_3 (run no. 3), (c) CsCl- Na_2CO_3 (run no. 4), and (d) Na_2CO_3 fluxes (run no. 1). Reaction conditions: CoO_x -modified Ta_3N_5 0.1 g (2 wt% as Co); 300 mL-50 mM- $AgNO_3$ aqueous solution; 300 W Xe lamp ($\lambda > 420$ nm). The amount of gas evolution of Na_2CO_3 flux is reprinted with permission from ref.23. Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

BET 比表面積が大きいほど酸素生成速度が高くなる傾向が見られた。しかし、SEM 観察では、CsCl-Na₂CO₃ フラックスの場合に柱状結晶が最も小型であるように見られたが、その比表面積は低く、酸素生成活性も低かった。Fig.7 に、Ta₃N₅ 結晶の UV-vis DRS を示す。いずれの結晶も光吸収端は約 600 nm であった。また、波長 600~800 nm に比較的大きな吸収が見られた。これは、結晶中に Ta の還元種が存在することを示す。スペクトルの形状や光吸収強度が同等であることから、いずれの結晶も同等の欠陥をもつと考える。今回は評価できていないが、比表面積には、個々の柱状結晶のサイズだけでなく、球状集合体内部の構造も影響する[23]。また、光触媒の活性には、光触媒の比表面積だけではなく、その結晶性や形状および助触媒の付き方なども影響する。柱状結晶のサイズが異なることで、助触媒の粒子サイズや Ta₃N₅ との相互作用が異なることも推測される。これらによって、一部のサンプルに SEM 観察による結晶サイズ、比表面積および酸素生成活性の相関性が見られなかったと考える。

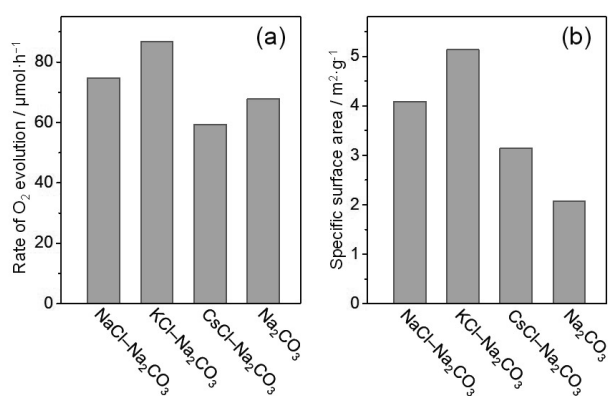


Fig.6 (a) O₂ evolution rates using CoO_x-modified Ta₃N₅ crystals. (b) Specific surface areas of Ta₃N₅ crystals. The specific surface area of Na₂CO₃ flux is reprinted with permission from ref.23. Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

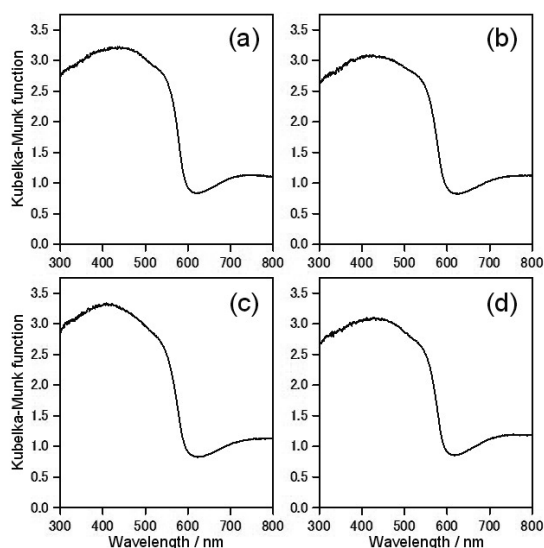


Fig.7 UV-vis DRS of Ta₃N₅ crystals grown from (a) NaCl-Na₂CO₃ (run no. 2), (b) KCl-Na₂CO₃ (run no. 3), (c) CsCl-Na₂CO₃ (run no. 4), and (d) Na₂CO₃ fluxes (run no. 1). The DRS of Na₂CO₃ flux is reprinted with permission from ref. 23. Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

4. まとめ

塩化物-炭酸ナトリウム混合フラックスから Ta₃N₅ 結晶を育成できた。生成結晶は、角柱状結晶の球状集合体であった。この角柱形状は Ta₃N₅ の格子定数を反映した形状であり、Ta₃N₅ 結晶が溶液成長したため結晶面が発達した結晶が得られたと考える。また、原料の球状 Ta 粒子が自己犠牲型のテンプレートとして働き、球状集合体が生成した。Na₂CO₃ に塩化物を添加したことで、角柱状結晶のサイズが小さくなり、CsCl, KCl, NaCl 順に角柱状結晶が小型であった。これは、塩化物の添加によって、Ta 濃度が希薄になったため、あるいは結晶成長速度が速くなったためと考える。なお、塩化物の蒸気圧は CsCl, KCl, NaCl の順に高く、SEM 像から判断する角柱状結晶サイズの序列と一致した。塩化物-炭酸ナトリウム混合フラックスから育成した Ta₃N₅ 結晶では、可視光照射下での光触媒反応によって酸素が生成することを確認した。NaCl-Na₂CO₃ および KCl-Na₂CO₃ フラックスから育成した結晶では、Na₂CO₃ 単独フラックスの場合よりも酸素生成速度が高かった。SEM 観察および BET 比表面積測定の結果から、塩化物フラックスの添加によって個々の柱状結晶のサイズが小型化したことが一因であると考えられる。しかし、一部のサンプルでは結晶サイズ、比表面積および酸素生成活性の相関性が見られなかった。これらは、今回評価できなかった球状集合体の内部構造や助触媒の付き方が異なるためと考える。

謝辞

本研究の一部は、科研費若手研究 B(17K14809)および一般財団法人信州大学工学部若里会の援助のもとに遂行された。記して、謝意を表す。

References

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- 2) K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, 8269.
- 3) 久富隆史, 久保田純, 堂免一成, “エネルギー変換型光触媒”, 共立出版, **2017**.
- 4) C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard, G. de With, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1248.
- 5) W. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1798.
- 6) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Electrochemistry*, **2002**, 70, 463.
- 7) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.*, **2002**, 2, 1698.
- 8) M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani, K. Domen, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 452, 120.
- 9) B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi, K. Domen, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 74.
- 10) T. Hisatomi, C. Katayama, Y. Moriya, T. Minegishi, M. Katayama, H. Nishiyama, T. Yamada, K. Domen, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 3595.
- 11) G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.*, **2002**, 31, 736.
- 12) T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 33.
- 13) S. Suzuki, K. Teshima, K. Yubuta, S. Ito, Y. Moriya, T. Takata, T. Shishido, K. Domen, S. Oishi, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 7178.

- 14) Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Nat. Catal.*, **2018**, *1*, 756.
- 15) S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 19993.
- 16) S. Suzuki, H. Wagata, M. Komatsu, T. Minegishi, K. Domen, S. Oishi, K. Teshima, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 13946.
- 17) S. Suzuki, M. Yanai, T. Yamada, H. Wagata, Y. Sasaki, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, 6129.
- 18) C. Zhou, J. Zhou, L. Lu, J. Wang, Z. Shi, B. Wang, L. Pei, S. Yan, Y. Zhentao, Z. Zou, *Appl. Catal. B*, **2018**, *237*, 742.
- 19) Z. Shi, Z. Xu, J. Feng, H. Huang, Q. Qian, S. Yan, Z. Zou, *CrystEngComm*, **2018**, *20*, 5364.
- 20) Z. Shi, D. Wu, H. Huang, T. Li, Z. Xu, J. Feng, S. Yan, Z. Zou, *CrystEngComm*, **2019**, *21*, 2980.
- 21) Z. Shi, J. Feng, H. Shan, X. Wang, Z. Xu, H. Huang, Q. Qian, S. Yan, Z. Zou, *Appl. Catal. B*, **2018**, *237*, 665.
- 22) H. Wagata, M. Yanai, D. Kim, S. Suzuki, M. Hojamberdiev, K. Yubuta, C. Terashima, K. Teshima, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 5723.
- 23) S. Suzuki, R. Ando, Y. Matsui, K. Isechi, K. Yubuta, K. Teshima, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 5122.
- 24) "ACerS–NIST Phase Equilibria Diagrams Database Version 4.3", Fig. 7060.
- 25) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11049.
- 26) M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Sasaki, S. Suzuki, K. Teshima, M. Nakabayashi, N. Shibata, H. Nishiyama, M. Katayama, T. Yamada, K. Domen, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4739.
- 27) L. Brewer, J. Margrave, *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, 421.
- 28) C. T. Ewing, K. H. Stern, *J. Phys. Chem.*, **1974**, *78*, 1998.
- 29) D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 517.
- 30) G. E. Cogin, G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 1035.
- 31) N. Watanabe, *J. Environ. Chem.*, **2018**, *28*, 61 [in Japanese].
- 32) ICDD PDF 79-1533.
- 33) ICDD PDF 89-4765.