

## 論文の内容の要旨

論文題目 Investigation on Niobium Based Perovskite-type Photocatalysts for Water Splitting Reaction  
(ペロブスカイト型構造を有するNb系水分解用光触媒に関する研究)

氏名 小寺 正徳

### 1. 背景

光触媒を用いた水分解反応による水素製造法は化石資源に由来せず、大規模かつ安価に水素を製造する方法として近年注目を集めている<sup>1</sup>。光電極を用いた光電気化学的水分解系においては高性能な光アノード開発が重要な課題の一つであり、そのために可視光を有効に利用できる材料の開発が望まれている。光アノードと光カソードの二種の光電極を平面上に同一面積敷き詰めた二段階励起系を想定した場合、一方の光電極の見かけの量子収率は最大でも50%となり、太陽光水素エネルギー変換効率で10%を達成するためには650 nm以上の吸収端を有する材料の開発が必要になる。近年、可視光応答光触媒としてTa<sub>3</sub>N<sub>5</sub>やBaTaO<sub>2</sub>NをはじめとしたTa系光触媒が注目されている<sup>2</sup>。これらのTa系光触媒は光アノードとして高い光電流密度が報告されている一方で、その吸収端は最も吸収端の長いBaTaO<sub>2</sub>Nの場合でも約650 nmであり、より長波長までの光を吸収できる材料の開発が望まれる。Nb系材料は類似のTa系材料に比べて吸収端が長波長にあるため魅力的な材料群であり、さらにTa系材料に比べて安価であるという特長を有する。なかでもBaNbO<sub>2</sub>NとSrNbO<sub>2</sub>Nはペロブスカイト型構造を有する酸窒化物であり吸収端をそれぞれ約740, 690 nmに持ち、可視光の大部分を吸収することができるために有望な材料であると考えられる<sup>3,4</sup>。しかしながらその光アノード特性はいまだ十分ではなく、類似のTa系光触媒に比べても低い活性にとどまっている。その理由として、粒子の結晶性の低さがあげられる。特にNbがTaに比べて還元されやすいという特性を有するために窒化プロセスにおいてNb還元種を生成しやすいという問題が指摘されている<sup>5,6</sup>。また前駆体として用いられるSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は層状ペロブスカイト型酸化物であり窒化プロセスにおいて結晶構造の変化を伴う。この際に多数の欠陥が導入されるのではないかと考えられた<sup>7</sup>。これ

らの欠陥は励起キャリアの再結合サイトとして機能することが考えられ、Nb系光触媒の性能を向上させるためには欠陥低減等のバルク特性を改善することが必要であると考え研究を行った。

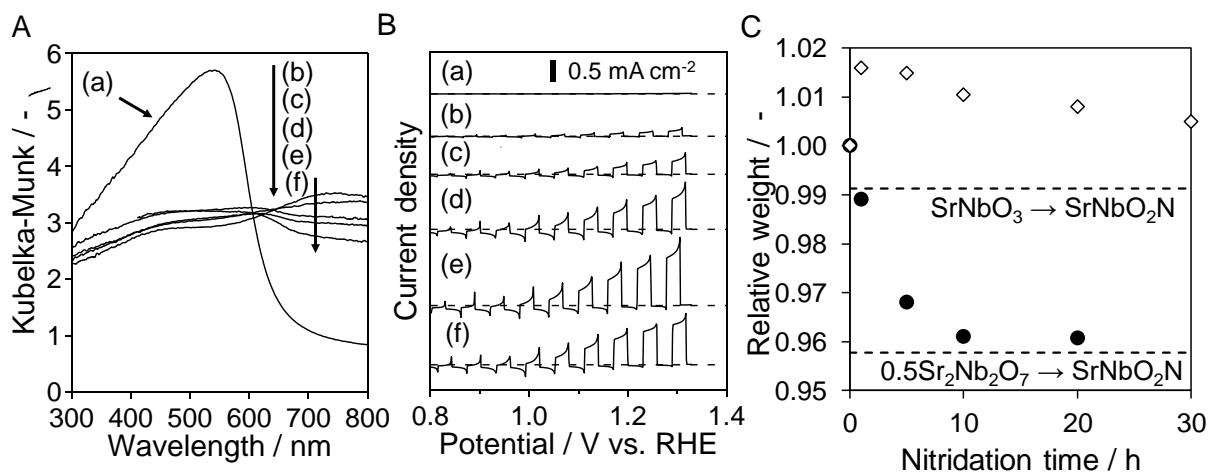
## 2. 目的と方針

本研究ではペロブスカイト型構造を有する Nb 系酸窒化物光触媒  $\text{BaNbO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  の高性能化を目的とする。上述の通り Nb 系酸窒化物光触媒を開発するにあたってはバルク特性の改善が重要であると考え、合成プロセスの改善により高性能化を目指した。窒化プロセスにおける前駆体酸化物の結晶構造変化の有無が光電気化学特性に与える影響について調べるためにペロブスカイト型構造を有する  $\text{SrNbO}_3$  あるいは  $\text{Na}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  酸化物を前駆体として用いた新規な  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  合成法の検討を行い窒化プロセスについて考察した<sup>8</sup>。ペロブスカイト型構造を維持したまま窒化が進行する新規プロセスを開発することでより高い光電気化学特性の発現を目指した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. ペロブスカイト型酸化物 $\text{SrNbO}_3$ を前駆体として用いた $\text{SrNbO}_2\text{N}$ 合成

前駆体酸化物の結晶構造が $\text{SrNbO}_2\text{N}$ の光電気化学特性に与える影響を考察するためにペロブスカイト型前駆体酸化物として $\text{SrNbO}_3$ を前駆体として用いた新規な合成ルートについての検討を行った。 $\text{SrNbO}_3$ は鮮やかな赤色を呈する酸化物であるがNbの価数は4価であるために窒化中においてNbを5価へと酸化する必要があると考えられた。 $\text{SrNbO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_2\text{N}$ ともにペロブスカイト型構造を有しており、窒化後ではピークが低角度側にシフトしていることから窒化が進行していることを確認した。しかし、窒化の初期段階において $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ に帰属されるピークが現われ、窒化の進行に伴い消失することがわかった。このことから $\text{SrNbO}_3$ はペロブスカイト型構造を維持したまま $\text{SrNbO}_2\text{N}$ へと窒化されるのではなく、窒化の初期段階において一部が相分離することが分かった。さらにFig. 1Aに示すように拡散反射スペクトルから $\text{SrNbO}_3$ から合成した $\text{SrNbO}_2\text{N}$ は700 nm以上の波長領域において比較的大きな吸収を有していることがわかった。これは $\text{Nb}^{4+}$ を完全に酸化することができなかつたために生じたアニオン欠陥に由来



**Figure 1.** (A) DR spectra, (B) current-potential curves, and (C) relative weight of  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  nitrided from  $\text{SrNbO}_3$  for various nitridation time. (a) oxide precursor, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 20 h, (f) 30 h. In (C), relative weight of  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  nitrided from  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  for various nitridation time are also shown for comparison (●).

すると考えられ、このことから窒化が完全には進行していないことが示唆された。

窒化過程についてさらに検討するために窒化前後における重量評価を行った。Figure 1CにSrNbO<sub>3</sub>あるいはSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を前駆体として用い、酸化物を1とした場合の種々の窒化時間における相対重量を示す。Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を前駆体として用いた場合には窒化時間とともに重量は減少しO原子とN原子が順次置換していることを示していた。一方SrNbO<sub>3</sub>を用いた場合には窒化の初期において重量が増加し、その後緩やかに減少していく傾向が見られた。これは相分離に伴い、O原子が抜けるよりも多くのN原子が導入されたためであると考えられる。ICP-AESとON分析の結果もこの考察を支持するものであった。また、重量変化からは、30時間の窒化処理を行っても完全には窒化が進行していないものと考えられた。Figure 1Bに種々の窒化時間におけるSrNbO<sub>2</sub>N光電極の光電気化学特性を示す。窒化時間の増大に伴って光電流密度は増加したが、窒化20時間以上ではほぼ一定となった。窒化20時間の場合では従来法と同程度の光電気化学特性が得られるにとどまった。これはペロブスカイト型構造を維持したまま窒化が完全には進行しなかったために高い結晶性を実現できなかったことやNbの還元種が窒化後においても残存したことが原因であると考えられた。

### 3.2. 結晶構造を維持した窒化プロセスによる SrNbO<sub>2</sub>N 合成

結晶構造を維持したまま窒化が進行するプロセスを実現するために NaI フラックスを用いてフラックス法により合成した前駆体酸化物に着目した。この前駆体酸化物は ICP-AES と TEM-EDS の結果から Na<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> の組成を有する酸化物であり、XRD パターンとの比較から(NaNbO<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub>-(Sr<sub>4/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub>の組成比で固溶した固溶体であると考えられた。リートベルト解析の結果からも、固溶体の形成が支持された。NaI, RbCl をフラックスとして用いて合成した前駆体酸化物と種々の窒化時間における酸窒化物のXRDパターンをFig. 2に示す。RbClフラックスを用いた場合には層状ペロブスカイト型構造を有するSr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が得られた。Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を前駆体として用いた場合には結晶構造の変化を伴って窒化が進行していくのに対し、ペロブスカイト型酸化物を用いた場合にはすべての窒化時間においてペロブスカイト型構造を維持していることが分かった。SEM-EDS 分析より窒化時間の増大に伴って、Na 種が揮発し、窒化5時間後ではほとんどすべて揮発していることが確かめられた。このことから窒化プロセスにおいて酸化物イオンが窒化物イオンに置換する際にナトリウム種が揮発して電荷保障を行うことで全窒化時間帯においてペロブスカイト型構造を維持したものと考えられる。

得られた酸窒化物を粒子転写法を用いて作製した光アノードの光電気化学特性をFig. 3に示す。ペロブスカイト型構造を有する前駆体から合成したSrNbO<sub>2</sub>Nは7.5時間窒化した場合に最大の光電流密度となり、その電流値は1.2 V<sub>RHE</sub>において1.2 mA cm<sup>-2</sup>であった。一方で層状ペロブスカイト型構

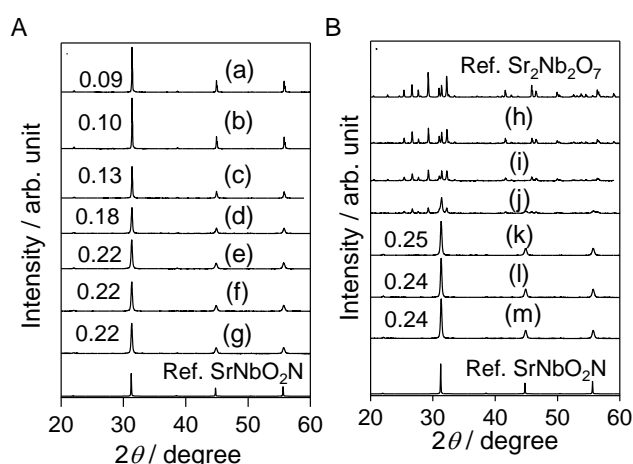


Figure 2. XRD patterns for (a-g) NaSrNbO oxide precursors and nitrated products and (h-i) Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxide precursors and nitrated products. Legend: (a, h) oxides, and samples nitrated for (b, i) 0.02, (c, j) 1, (d, k) 3, (e, l) 5, (f, m) 7.5, (g) 10, (h) 15 h and (m) 20 h. SrNbO<sub>2</sub>N (ICSD#62662, *Pm-3m*) and Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (#281135, *Cmc21*) are shown as a reference.

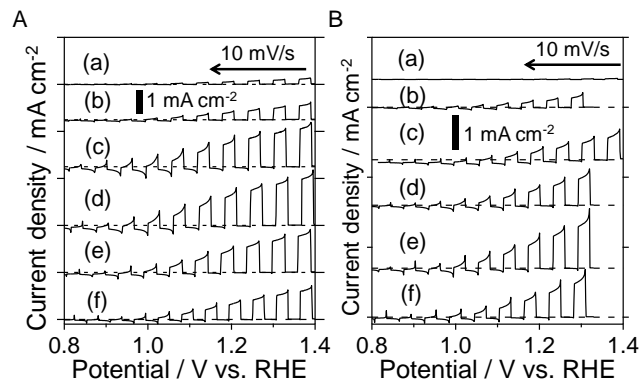
造を有する  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  から窒化した場合には 10 時間後に最大となり、その電流値は 1.2  $\text{V}_{\text{RHE}}$  において  $0.7 \text{ mA cm}^{-2}$  であった。ペロブスカイト型構造を維持した窒化によって前駆体の高い結晶性を維持し、欠陥の導入を軽減できたことが高い光電流値に寄与したものと考えられた。また窒化時間 3 時間後においても  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  程度の比較的高い光電気化学特性を有していることが分かった。これは結晶構造の変化を伴わないために、内部まで窒化が進行していない状態でも高い結晶性を有する  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  が外殻部分に生成したためであると考えられ、この結果は窒化プロセスの短縮につながるものと考えられた。これらのことからカチオンの一部を脱離することによって結晶構造を維持したまま窒化を進行させる新たな窒化プロセスを開発し、この手法が酸窒化物合成手法として有望であることを示した。

#### 4. まとめ

ペロブスカイト型  $\text{SrNbO}_3$  を前駆体として用いた場合には窒化初期において  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  の不純物相を生じ、結晶構造を維持した窒化は部分的にしか進行しなかった。一方、 $\text{NaI}$  フラックスを用いて合成した場合には  $\text{Na}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  の組成式で表されるペロブスカイト型構造前駆体酸化物が得られ、ペロブスカイト型構造を維持したまま窒化を進行させることに成功した。得られた  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  は比較的短い窒化時間においても高い光電気化学特性を有していることが分かり、高性能化とプロセスの短時間化を実現した。このように前駆体酸化物の結晶構造を制御することによって新たな窒化プロセスを開発し、 $\text{SrNbO}_2\text{N}$  の高性能化に貢献した。

#### 参考文献

- 1 A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253–278.
- 2 K. Ueda, T. Minegishi, J. Clune, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, N. Shibata, J. Kubota, T. Yamada and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2227–2230.
- 3 B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi and K. Domen, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 74–78.
- 4 M. Kodera, M. Katayama, T. Hisatomi, T. Minegishi and K. Domen, *CrystEngComm*, 2016, **18**, 3186–3190.
- 5 J. Boltersdorf, N. King and P. A. Maggard, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 2225–2241.
- 6 K. Maeda, M. Higashi, B. Siritanaratkul, R. Abe and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12334–12337.
- 7 M. Kodera, H. Urabe, M. Katayama, T. Hisatomi, T. Minegishi and K. Domen, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 7658–7664.
- 8 J. Seo, Y. Moriya, M. Kodera, T. Hisatomi, T. Minegishi, M. Katayama and K. Domen, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 6869–6876.



**Figure 3.** Current-potential curves of CoPi/SrNbO<sub>2</sub>N/Nb/Ti photoanodes nitrided from (A) NaSrNbO with various nitridation time. (a) 0.02, (b) 1, (c) 3, (d) 7.5, (e) 10 and (f) 15 h. (B) Current-potential curves of CoPi/SrNbO<sub>2</sub>N/Nb/Ti photoanodes nitrided from Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with various nitridation time. (a) 0.02, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10 and (f) 20 h. The PEC measurements were performed under AM 1.5G irradiation in 0.2 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH adjusted to 13 by NaOH addition).