

## ● 酸窒化物光触媒の反応性

公募C班 加藤 英樹

改めて述べるまでもないが、半導体光触媒の反応は光励起された電子と正孔により駆動されるため、電子と正孔のエネルギー（電位）は光触媒の反応特性に影響を与える重要な因子である。そのため、バンドポテンシャル制御を通じて、高活性な光触媒の開発やバンドギャップ狭窄による長波長応答が行われてきた。筆者も水の酸化による酸素生成には浅すぎる（駆動力の小さい）価電子帯を有する LaTaON<sub>2</sub> に対し、固溶体形成により価電子帯を制御して酸素生成に高活性な新しい酸窒化物光触媒の開発を行ってきた[1,2]。その固溶体の 1 組成である La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N (LSTTON と略記)はメタノールを還元剤とする水素生成および銀イオンを酸化剤とする酸素生成に活性であることから、水分解可能なバンド位置を有していることが明らかである。しかし、条件によっては 800 μmol h<sup>-1</sup> で犠牲的酸素生成が可能、つまり 3,200 μmol h<sup>-1</sup> で e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>対が反応するにもかかわらず、メタノールを用いた犠牲的水素生成での e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>対反応速度は 20 μmol h<sup>-1</sup> にも満たない。そのギャップはあまりにも大きく、単純に反応が違うからという説明はいささか乱暴である（結局は還元反応の種類が違うためである）。銀イオンを酸化剤に用いた酸素生成反応においても、pH8 程度に調整すると前述のように高活性を示すが、pH<6 では 10 μmol h<sup>-1</sup> 程度の活性しか得られない。このような犠牲的酸素生成における顕著な pH 効果は TaON や LaTiO<sub>2</sub>N など他の酸窒化物でも見られるが、TiO<sub>2</sub> や BiVO<sub>4</sub> などの酸化物光触媒では生じない。酸窒化物に特異的な反応特性、つまり犠牲的な水素生成と酸素生成における e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>対反応速度の大きなギャップおよび犠牲的酸素生成における顕著な pH 効果は電子の深いトラップでうまく説明される。

過渡吸光分光により LaTiO<sub>2</sub>N に深い電子トラップが存在していることが確認されており[3]、ほかの酸窒化物でも同様に深い電子トラップが存在していると考えられる。励起電子の大部分が深いトラップに捕捉されることで還元力が失われ、pH<6 では E<sup>0</sup>(Ag<sup>+</sup>/Ag)=0.7996 V<sub>SHE</sub> の Ag<sup>+</sup>ですら還元できない(図 1)。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加により pH を 8 程度にあげると E(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>), E(O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O), 伝導帯下端(CBM), 価電子帯上端(VBM)およびトラップ電位は負にシフトするが E(Ag<sup>+</sup>/Ag)は変化しないためトラップ電子でも Ag<sup>+</sup>を還元できるようになり、犠牲的酸素生成に高活性となる。犠牲的水素生成および pH<6 での犠牲的酸素生成での低い活性は、トラップでの捕捉を逃れたほんの一部の励起電子により反応が進行することによる。

本新学術領域で筆者は LSTTON の Z スキーム系に

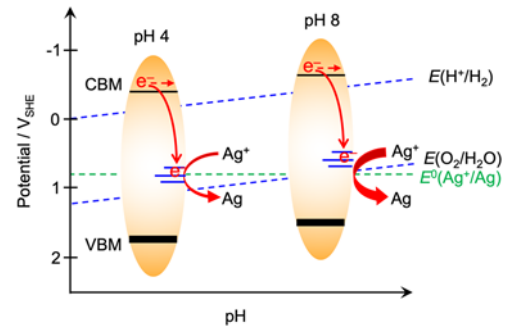


図 1. LSTTON のバンドおよび電子トラップ（位置は仮定）と反応特性の関係。

おける酸素生成光触媒応用を進めている。Fe<sup>3+/2+</sup>を用いる Z スキーム系では、LSTTON は Fe<sup>3+</sup>の還元と水の酸化を担当することになる。E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+/Fe<sup>2+</sup>)=0.771 V<sub>SHE</sub>である Fe<sup>3+</sup>の還元は簡単そうに思えるが、pH<6 で Ag<sup>+</sup>の還元が難しいと同様に pH<2.4 の酸性下で LSTTON が Fe<sup>3+</sup>を還元するのは難しい。最近、Ir 助触媒を担持すると有意な活性が発現することを見出した。Ir の役割は、水素生成において Pt 助触媒が低過電圧の反応活性点を提供するのは異なり、還元力の高い電子を引き抜く効果があると考えている。</sup>

上述の例に限らず、種々の還元反応に対する酸窒化物光触媒の反応性は、伝導帯ポテンシャルから想定されるものと比較して非常に乏しい。トラップ制御により深いトラップのない酸窒化物が得られるようになれば酸窒化物が抱える諸問題が解決されると期待している。つまり、励起電子は還元力を大きく失わないため、バンドポテンシャルから想定される還元反応を難なく実現できるようになる。Z スキーム系では反応選択性を変える助触媒の工夫で水素生成および酸素生成の両方を担うことが可能になり、さらに単独での水分解もできるようになると期待される。このように、酸窒化物のトラップ制御は希望に満ちあふれたトピックであるが、その実現のためには光触媒活性評価に加えて、トラップ計測が重要となる。トラップ計測技術が発展し身近かつ汎用的になることを期待したい。

[1] K. Ueda, H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 3667.

[2] H. Kato, K. Ueda, M. Kobayashi, M. Kakihana, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 11824.

[3] A. Yamakata, A. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 23897.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第 4 巻・第 10 号（通算第 46 号）令和 3 年 10 月 1 日発行

発行責任者：沈 建仁（岡山大学 異分野基礎科学研究所）

編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）

<http://photoenergy-conv.net/>