

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タンタル系酸窒化物を基盤とした長波長可視光駆動型CO ₂ 還元光触媒系の構築
Title(English)	
著者(和文)	村岡兼通
Author(English)	Kanemichi Muraoka
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11400号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,小松 隆之,腰原 伸也,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11400号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

タンタル系酸窒化物を基盤とした長波長可視光駆動型

CO₂還元光触媒系の構築

村岡 兼通 (主指導教員 前田 和彦; 副指導教員 石谷 治)

【序論】

光触媒は光エネルギーを利用して酸化還元反応を駆動できるため、地球に無尽蔵に降り注ぐ太陽光をエネルギー源として、CO₂を有用な炭素資源へと変換するシステムを構築する上で、最も有望な候補のうちの一つである。

特に、高い光酸化力を持つ無機半導体と高い CO₂還元性能を持つ Ru(II)二核金属錯体(RuRu')との複合光触媒は、魅力的な系である(図 1)。

しかし、報告されているいくつかの非酸化物半導体のバンドギャップは 2.5 eV 以上であり、太陽光の主要成分である 500 nm 以上の長波長可視光で反応を駆動できない。半導体のバンドギャップ狭窄化は酸化還元駆動力の低下などが問題となるため、ナローギャップ半導体を基盤とした CO₂還元系の構築は困難な課題であった。

そこで本博士論文研究では、タンタル(Ta)系酸窒化物の合成を詳細検討し、長波長可視光照射下で駆動する CO₂還元光触媒系の構築を目的とした。

【結果と考察】

1. 希土類元素と Ta とのナローギャップ複合酸窒化物の新規合成¹

まず、イットリウム(Y)とタンタル(Ta)の複合酸窒化物(YTaO_xN_y)に着目した。Y と Ta の酸化物を物理混合して得た酸化物を前駆体として、アンモニア窒化して得た YTaO_xN_y のバンドギャップは 2.2 eV であり、H⁺還元反応に活性であることが認められている。しかし、YTaO_xN_y の詳細な物性解析例や複合光触媒による CO₂還元反応への応用例はほとんど存在しない。

そこで、YTaO_xN_y の合成検討と光電気化学測定によるバンド端電位の分析や電子顕微鏡による粒子の観察を行なった。光電気化学測定の結果、YTaO_xN_y の伝導帯電位は励起状態の Ru 光増感錯体の還元電位よりも十分に負側であり、CO₂還元反応を駆動するための電子移動は熱力学的に進行することが明らかとなった。YTaO_xN_y を Ag ナノ粒子と RuRu'で修飾した複合光触媒は、400 nm 以上の可視光に応答して CO₂還元反応を駆動し、ギ酸を 99%以上の選択率で変換できることを明らかとした。

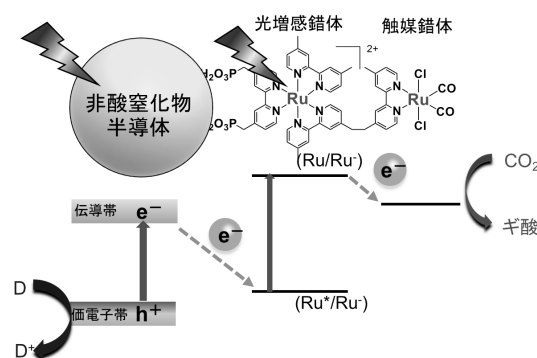


図 1. 半導体と金属錯体からなる複合型 CO₂還元光触媒系。

次に、Y と同程度のイオン半径をもつランタノイド(Ln)元素に着目して、Ln と Ta との複合酸窒化物(LnTaO_xN_y)を新規に合成した。

Ln と Ti(あるいは Ta 等) との複合酸化物は水分解反応を駆動することが知られている。しかしながら、LnTaO_xN_y による光触媒反応の報告例は希少である。

そこで、本研究では錯体重合法により調製した微粒子の酸化物を前駆体として、アンモニア窒化を行なった。その結果、合成条件を最適化することにより、フルオライト構造の LnTaO_xN_y を単一層で得ることに成功した。さらに Gd、Tb、Gy、Ho、の LnTaO_xN_y においては可視光 CO₂ 還元反応に活性であることを認めた。

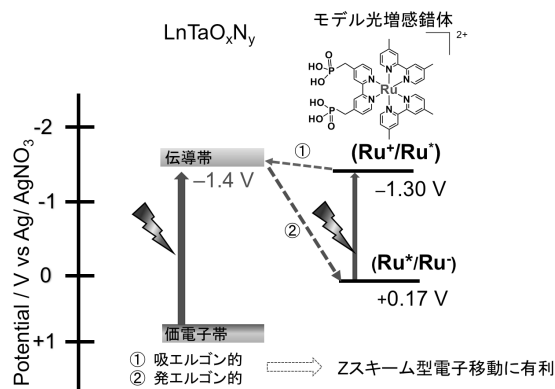


図 2. LnTaO_xN_y と Ru 光増感錯体のエネルギーダイアグラムと電子移動過程。

2. Ta₃N₅ と Ru(II)二核錯体(RuRu')による可視光 CO₂ 還元²

更なる物質探索と活性の向上を目的として、窒化タンタル(Ta₃N₅)に着目した。Ta₃N₅ のバンドギャップは 2.1 eV と、600 nm までの波長の光を吸収することができる。しかしながら、Ta₃N₅ による光触媒反応系は Ta₃N₅ を酸素生成の光アノードとして用いる、電極系の酸化反応が一般的である。粉末系においても、O₂ 生成反応が主流であり、Ta₃N₅ の還元反応を有効活用した例は少ない。

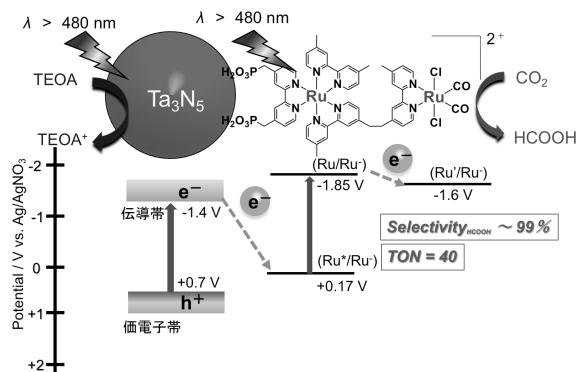


図 2. Ta₃N₅ と RuRu' による長波長駆動型 CO₂ 還元系

本研究では Ta₃N₅ を Ag ナノ粒子と RuRu' と組み合わせることで、高い選択率 (> 99%) で CO₂ をギ酸に還元することができることがわかった。これにより、初めてナローギャップ半導体による長波長可視光による CO₂ 還元反応を達成した。

3. 酸素ドープ Ta₃N₅ ナノ粒子と Ru(II)二核錯体(RuRu')による可視光 CO₂ 還元³

2 章で合成したバルク型の Ta₃N₅ は短波長の可視光 (λ > 400 nm) を照射する条件では従来型の TaON よりも、CO₂ 還元活性は低かった。これは、バンドギャップ狭窄化による酸化駆動力の低下と、窒素欠陥の濃度が上昇したことに起因すると考えられた。窒素欠陥は励起電子-正孔の再結合を促進し、光触媒反応の低下する要因になりうる。そこで、Ta₃N₅ の合成

法を再検討することでアニオン欠陥の低減と酸化力の向上を目的とした。

一般に、半導体粒子をナノ構造化すると光励起によって生じた電子と正孔の表面までの移動距離が短くなり、電子と正孔の再結合を抑制できるとされている。これにより酸化還元反応の速度が上がるため、反応活性の向上が期待できる。また、 Ta_3N_5 が不定比な酸窒化物であることにも着目した。すなわち、窒素欠陥を含む Ta_3N_5 に酸化物イオンを一部ドーピングすることによって、窒素欠陥の生成が抑制されると考えた。酸化物イオンドーピングは同時に価電子帯のバンド端が正側にシフトすることを意味し、光酸化力が向上することが同時に期待できる。

SiO_2 を担体とした Ta_2O_5 ナノ粒子前駆体をアンモニア窒化することで、酸化物アニオンが一部ドーピングされているナノ粒子 Ta_3N_5 を得ることができた。また、過渡吸収スペクトル測定によって、合成法を最適化した酸素ドーピング Ta_3N_5 は励起電子-正孔のトラップ確率が低いことが明らかとなった。さらに、ナノ構造 Ta_3N_5 と RuRu' との複合光触媒は 480 nm 以上の可視光に応答して、バルク型の Ta_3N_5 よりも 6 倍程度高い性能を示した。

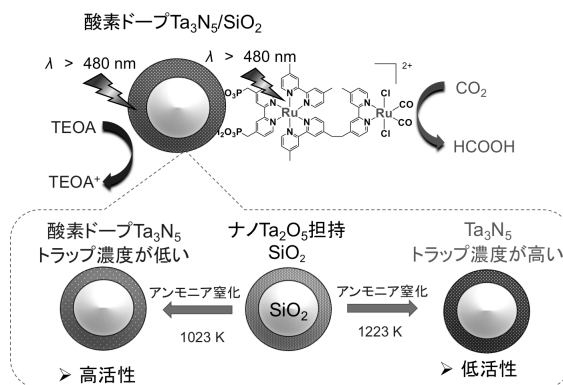


図 3. 酸素ドーピング $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{SiO}_2$ と RuRu' による長波長駆動型 CO_2 還元系

【報文目録】

- [1] **K. Muraoka**, H. Kumagai, M. Eguchi, O. I., K. Maeda “A Z-scheme photocatalyst constructed with an yttrium-tantalum oxynitride and a binuclear Ru(II) complex for visible-light CO_2 reduction” *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 7886–7889.
- [2] **K. Muraoka**, T. Uchiyama, D. Lu, Y. Uchimoto, O. Ishitani, K. Maeda “A Visible-Light-Driven Z-scheme CO_2 Reduction System Using Ta_3N_5 and a Ru(II) Binuclear Complex” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 124–126.
- [3] **K. Muraoka**, J. J. M. Veqizo, R. Kuriki, A. Yamakata, T. Uchiyama, D. Lu, Y. Uchimoto, O. Ishitani, K. Maeda, “Oxygen-Doped Ta_3N_5 Nanoparticles for Enhanced Z-Scheme Carbon Dioxide Reduction with a Binuclear Ruthenium(II) Complex under Visible Light. *ChemPhotoChe*”, **2019**, 3, 1027–1033. [他 2 件]

【講演目録】

K. Muraoka, J. J. M. Veqizoc, A. Yamakata, O. Ishitania, K. Maeda “Oxygen-Doped Ta_3N_5 as a Building Block for Z-Scheme CO_2 Reduction with a Binuclear Ru(II) Complex Workable under a Wide Range of Visible Light”, 日本化学会第 98 春季年会(2018), 日本大学, 2018 年 3 月.[他 4 件]