

溶液反応によるニオブ酸化物とチタン酸化物の窒素ドーピングによる可視応答性の付与

大学院自然科学研究科 講師 鯉沼陸央
// 前期課程 岩永芳文
// 教授 松本泰道

1. 目的

層状ニオブ酸化物は水分解に対して非常に高い光触媒活性を有する無機材料として知られている。しかし、バンドギャップが大きく、エネルギーの強い紫外光でしか光触媒反応を示さない。エネルギー問題という観点から、将来的に太陽光を利用するためには、太陽光の大部分を占める可視光領域で光触媒反応を生じさせる必要がある。現在まで、酸化物光触媒にNをドーピングして、禁制帯内部にNに起因する不純物準位を形成し、バンドギャップを狭める手法によって、可視光応答性を付与する研究が盛んに行われている。しかし、現在ではこの手法のほとんどが高温熱処理やスパッタリングなどの高エネルギーを用いており、環境負荷である。そこで、本研究では常温常圧下での溶液反応を用いて層状金属酸化物へのNドーピングを試みた。

2. 方法

固相法で作製した層状ニオブ酸化物を2 M HClによりプロトン交換処理を行い、得られたプロトン体を0.05 M TBAOH溶液中で攪拌しニオブ酸化物ナノシート溶液を作製した。得られたニオブ酸化物ナノシート溶液に六塩化白金酸とメタノールを加え、紫外光照射により白金をナノシート上に光析出させた。次に、硝酸により層構造の再構築を行い層間にTBA⁺を取り込んだ層状Nb酸化物を作製した。このサンプルに純水中で、紫外光照射することで窒素のドーピングを試みた。光触媒活性は、4 M MeOH溶液中からのH₂発生量をガスクロにより評価した。

3. 結果および検討

上記の手順で剥離再構築を行なったH₄Nb₆O₁₇に対して溶液窒化反応を行なったところ、反応時間に伴いUV-Visスペクトルの400-600nm付近の可視光波長における吸収の増加が見られた(図1)。そこで、λ > 420 nmの可視光波長照射による、光触媒活性の評価を試みた。結果、窒化前には確認されなかったH₂の生成が窒化後のサンプルでは観察された。また、XPSによってNi_{1s}スペクトルを測定したところ、反応時間に伴うTBA⁺に起因するピークの減少とNb-Nに由来するピークの増加が確認できた(図2)。このことから、溶液窒化反応によりTBA⁺が分解され、分解され生じたTBA⁺中間体が、そのままN源として格子中のOと置換されていると考えられる。このことにより、Nがドーピングされることによって、バンドギャップが狭まり可視光での光触媒能が付与されたと考えられる。

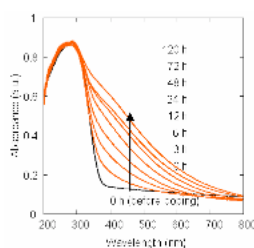


図1 白金を担持したニオブ酸化物ナノシートの溶液窒化によるUV-Visスペクトル時間変化

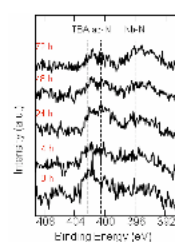


図2 白金を担持したニオブ酸化物ナノシートの溶液窒化によるXPSのNi_{1s}スペクトル変化