フラックス法により合成した Ba(Ta,Nb)O_2N 固溶体の物性及び光触媒活性の検討

（信大工 [1]・信大先鋭材料研 [2]・JST さきがけ [3]）○小林 寛太 [1]・久富 隆史 [2,3]・堂免 一成 [2]

Physical properties and photocatalytic activity of Ba(Ta,Nb)O_2N solid solution synthesized by the flux method

([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University,* [3]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)
○Kanta Kobayashi,[1] Takashi Hisatomi,[2,3] Kazunari Domen[2]

$BaNbO_2N$ has an absorption edge at a longer wavelength than $BaTaO_2N$. However, Nb is easily reduced and $BaNbO_2N$ has shown negligible activity in hydrogen production reactions. Recently, it was found that $BaTaO_2N$ synthesized by nitridation using RbCl flux formed well-shaped single-crystal particles and showed excellent hydrogen production activity. In this study, Ba(Ta,Nb)O_2N solid solutions was synthesized by nitridation using RbCl flux to extend the absorption edge toward longer wavelengths and improve the hydrogen production activity. Perovskite-type oxynitrides were obtained as the main phase in all composition ranges, although the particle sizes became greater and the hydrogen evolution activity was lowered with increasing the Nb/Ta ratio. Control of the particle size of Nb-rich Ba(Ta,Nb)O_2N was examined. It was found that smaller particles sizes could be obtained by reducing the molar ratio of flux to solute or lowering the nitriding temperature.

Keywords : Particle size; Hydrogen evolution; Cocatalyst

$BaNbO_2N$ はペロブスカイト型構造を有する酸窒化物光触媒材料であり、$BaTaO_2N$ よりも長波長側に吸収端を有する。しかし、Nb が還元されやすく、既往の研究では $BaNbO_2N$ は水素生成反応にほとんど活性は示さなかった。最近、$BaTaO_2N$ を RbCl フラックス存在下での窒化により合成すると形状の整った単結晶微粒子が得られ [1)]、適切な方法で Pt 助触媒を担持すると優れた水素生成活性を示すことがわかった。そこで、本研究では、Ba(Ta,Nb)O_2N 固溶体を RbCl フラックス存在下での窒化により合成し、吸収端波長の長波長化と水素生成活性の両立を図った。

全組成範囲でペロブスカイト型の酸窒化物が主相として得られたが、Nb/Ta 比が大きくなると粒径が大きくなり（図 1）、水素生成活性は低下した。そこで、Nb/Ta 比の大きな Ba(Ta,Nb)O_2N の粒径の制御を検討した。フラックスのモル比を小さくする、または窒化温度を低くすることで、粒径がより小さい粒子を得られることが分かった。

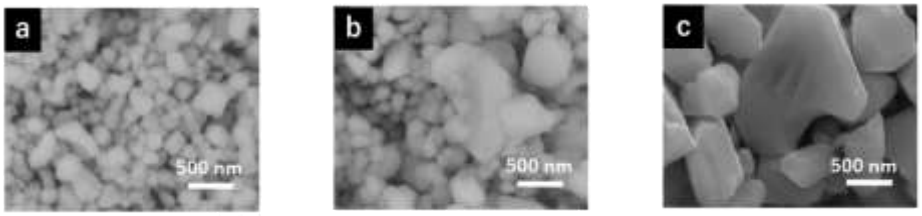

図 1　(a) $BaTaO_2N$、(b) $Ba(Ta_{0.3}Nb_{0.7})O_2N$、(c) $BaNbO_2N$ の SEM 像。

1) Ying Luo et al. *Cryst.* **2010**, *1*, 255-261.

© The Chemical Society of Japan