

準安定相酸窒化物の光触媒作用

(東工大理¹) ○前田 和彦¹

Photocatalytic properties of metastable oxynitrides (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kazuhiko Maeda¹

Oxynitrides have been actively studied as visible-light-responsive photocatalysts for water splitting and CO₂ reduction. Most of these oxynitride photocatalysts are bulk compounds, which are thermodynamically stable phases. On the other hand, metastable oxynitrides including layered compounds are expected to have a new group of materials with unique properties as photocatalysts. In this presentation, our recent work on the synthesis of metastable layered oxynitrides and their photocatalytic activity is presented.

Two-dimensional (2D) undoped layered oxynitrides are potential candidates as high performance photocatalysts that work under visible light. However, synthesis of 2D layered oxynitrides is generally difficult because most of them are metastable phases. Nevertheless, our efforts of refining the preparation of oxide precursor and nitridation conditions enabled to synthesize a phase-pure Li₂LaTa₂O₆N with a layered perovskite structure and visible light absorption up to 500 nm¹). Visible-light-driven CO₂ reduction into formate ($\lambda > 400$ nm) proceeded with high selectivity when Li₂LaTa₂O₆N was modified with a binuclear Ru(II) complex, while well-known 3D oxynitride perovskites (e.g., CaTaO₂N and LaTaON₂) did not show functionality. Unfortunately, however, Li₂LaTa₂O₆N is not very stable in aqueous environment, which limits its application as a photocatalyst. Actually, it had been reported that layered oxynitrides have inherent instability in contact with water, accompanied by loss of nitrogen content that finally weakens visible light absorption²).

An exceptional case is K₂LaTa₂O₆N (more specifically, K₂LaTa₂O₆N·1.6H₂O), which is a Ruddlesden-Popper phase two-layer perovskite analogous to Li₂LaTa₂O₆N and has a band gap of 2.5 eV^{3,4}). This material undergoes *in situ* H⁺/K⁺ exchange in aqueous solution while keeping its visible light absorption capability.

The protonated, Ir-modified K₂LaTa₂O₆N (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) exhibited photocatalytic activity for H₂ evolution from aqueous NaI solution under visible light (Figure 1), outperforming Pt/ZrO₂/TaON and Pt/SrTiO₃:Rh, which are one of the best-performing oxynitride and oxide photocatalysts for H₂ evolution, respectively. Z-scheme overall water splitting was accomplished using the H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N in combination with Cs-modified Pt/WO₃ as an O₂ evolution photocatalyst in the presence of I₃⁻/I⁻ shuttle redox couple.

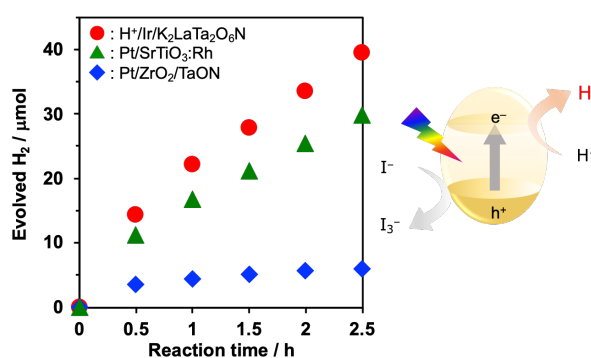


Figure 1. Time courses of H₂ evolution over H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆, Pt/ZrO₂/TaON, and Pt/SrTiO₃:Rh. Reaction conditions: catalyst, 50 mg; reaction solution, 5 mm aqueous NaI solution (pH 2.5, 100 mL); light source, 300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm).

Keywords : Artificial Photosynthesis; Layered Materials; Mixed Anion Compounds;

酸窒化物は、水分解や CO₂ 還元のための可視光応答型光触媒として、活発に研究されてきた。そしてこれらの酸窒化物光触媒のほとんどは、熱力学的安定相であるバルク型の化合物である。その一方で、準安定相の酸窒化物には層状構造を有する新物質群が想定され、光触媒としてもユニークな特性をもたらすことが期待される。本研究では、準安定相の層状酸窒化物の合成とその光触媒活性を探索した最近の我々の研究について紹介する。

2次元構造をもつ非ドーパ型の層状酸窒化物は、可視光下で機能する高性能な光触媒の候補として期待されている。しかし、層状酸窒化物の合成は、そのほとんどが準安定相であるため一般に困難である。我々は、酸化物前駆体の調製と窒化条件の改良により、500 nm までの可視光吸収をもつ層状ペロブスカイト Li₂LaTa₂O₆N を単相で得ることに成功した¹⁾。Li₂LaTa₂O₆N を Ru(II)二核錯体で修飾することで、可視光による CO₂ のギ酸への還元が高い選択率で進行することを認めた。一方、従来のバルク型酸窒化物ペロブスカイト (CaTaO₂N や LaTaON₂) は同じ条件で光触媒機能を示さなかった。Li₂LaTa₂O₆N の最大の欠点は、水溶液中での安定性が低いことである。実際、いくつかの層状酸窒化物では、水と接触すると窒素成分が失われて可視光の吸収が減衰するという本質的な不安定性が指摘されている²⁾。

こうした層状酸窒化物の例外として、我々は K₂LaTa₂O₆N の合成に成功した。この物質は、Li₂LaTa₂O₆N と同じ Ruddlesden-Popper 型の 2 層ペロブスカイトで、そのバンドギャップは 2.5 eV である^{3,4)}。この物質を水中に分散すると、層間の K⁺の一部が自発的に H⁺へと交換されて新たな安定構造が生じるが、Li 体をはじめとした従来型の層状酸窒化物とは異なり、可視光吸収はほぼ維持される。こうして得たプロトン交換体に Ir 助触媒を担持したもの (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) は、可視光照射により NaI 水溶液から安定に水素を生成した (Figure 1)。この時の水素生成速度は、それぞれ代表的な酸窒化物、酸化物光触媒である Pt/ZrO₂/TaON と Pt/SrTiO₃:Rh を上回った。さらには、Cs 修飾 Pt/WO₃ を酸素生成光触媒とすることで、I₃⁻/I⁻系レドックスによる Z スキーム型水分解が可視光で進行することを認めた。

- 1) T. Oshima, T. Ichibha, K. S. Qin, K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, K. Hibino, R. Kuriki, S. Yamashita, K. Hongo, T. Uchiyama, K. Fujii, D. Lu, R. Maezono, A. Yamakata, H. Kato, K. Kimoto, M. Yashima, Y. Uchimoto, M. Kakihana, O. Ishitani, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8154.
- 2) J. A. Schottenfeld, A. J. Benesi, P. W. Stephens, G. Chen, P. C. Eklund, T. E. Mallouk, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2313.
- 3) T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, H. Mogi, S. Yamashita, K. Fujii, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9736.
- 4) H. Mogi, K. Kato, S. Yasuda, T. Kanazawa, A. Miyoshi, S. Nishioka, T. Oshima, Y. Tang, T. Yokoi, S. Nozawa, A. Yamakata, K. Maeda, *Chem. Mater.* **2021**, 33, 6443.