



## マイクロ波加熱光触媒合成

東京工業大学 西岡駿太

マイクロ波加熱合成法は、非常に急速な昇温過程、マイクロ波による物質の振動、誘電特性による選択的な加熱方法に特徴を持つ。急速な昇温過程は、例えばソルボサーマル法において、過飽和イオン濃度の上昇により核生成が促進され、微粒子試料の合成が可能になる。マイクロ波による物質の振動は、生成した固体の再溶解に寄与し、選択的な加熱は、局所的な高温状態を作ることができる。

筆者が所属する石谷・前田研究室では、中田明伸博士(現 中央大学 助教)によって、マイクロ波照射ソルボサーマル法による半導体光触媒合成が初めて導入された。中田博士は、低極性溶媒のヘキサンと高極性溶媒の水を同時に用いることで、水のみを選択的にマイクロ波を吸収させる局所的な高温状態を形成し、数十～数百ナノメートルの Ta ドープ  $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2:\text{Ta})$  の合成に成功した[1]。続いて、得られた酸化物にアンモニア気流下で熱処理を施すことで、可視光吸収を示す Ta,N 共ドープ  $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2:\text{Ta},\text{N})$  を合成した。これを酸素生成光触媒に用い、水素生成光触媒と組み合わせることで Z スキーム型水分解システムを構築し、太陽光の水素への変換効率(STH) 0.021%を達成した。この値は、可視光応答性(酸)窒化物系化合物の中でも高い酸素生成活性を示す TaON の 2 倍以上の効率であった。しかし当該研究では、マイクロ波加熱処理の検討はほとんど手つかずであったため、それを詳細に調べることで、太陽光照射下での水分解効率の向上を目指した。

本研究で最も難しかったのは、窒化処理過程では不純物の anatase 相や含水酸化チタンは rutile 相に変換されず、anatase 相として成長する点であり、すなわちマイクロ波加熱で rutile 相の単一相合成の必要があった。rutile 相は熱力学的に最も安定相であり、高温加熱によって容易に形成されるが、高温加熱

は同時に粒子成長を促進し、不均一系光触媒で最も重要なファクターの一つである比表面積を低下する。一方 anatase 相は速度論的に安定相で、マイクロ波照射による加熱で急速昇温される本系には難敵であった。

anatase 相形成の調査のため、マイクロ波照射時間の相形成依存性を調査した。面白いことに、目標温度での保持時間が 0 分の時点ですでに、ほとんどが rutile 相になっていることがわかった。これはすなわち、 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温によるたったの 6 分間のマイクロ波照射(と数十分の自然冷却)によって、rutile 相が形成されることを意味する。しかし 0 分間の保持では、少量の anatase 相や含水酸化チタンの不純物が観測された。これらの不純物相は、120 分間の保持によって完全に消失することが分かった。それと同時に、rutile 相の結晶成長も確認された。以上の結果から、極短時間で anatase 相や含水酸化チタンの不純物が形成され、それを 120 分間のマイクロ波照射加熱による溶解・再析出過程によって、rutile 相への転移が進行していることが明らかになった。

以上の過程を経て合成・最適化した  $\text{TiO}_2:\text{Ta},\text{N}$  を Z スキーム水分解システム(図 1)に応用したところ、STH は従来系の約 2 倍に向上し(0.039%)、これは、(酸)窒化物を酸素生成部として用いた Z スキーム水分解システムでの最高値に達した[2]。

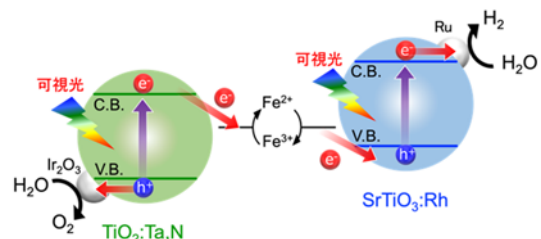


図 1. Z スキーム水分解システム

[1] Nakada, A.; Nishioka, S.; Vequizo, J. J. M.; Muraoka, K.; Kanazawa, T.; Yamakata, A.; Nozawa, S.; Kumagai, H.; Adachi, S.; Ishitani, O.; Maeda, K. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 11710.

[2] Nishioka, S.; Yanagisawa, K.; Lu, D.; Vequizo, J. J. M.; Yamakata, A.; Kimoto, K.; Inada, M.; Maeda, K. *Sustainable Energy Fuels* 2019, 3, 2337.