

金属比制御による逆オパールLaTiO₂N光触媒の高性能化

徳島大学大学院 創成科学研究科 森賀・村井研究室 博士後期課程2年 前川 泰輝

Background

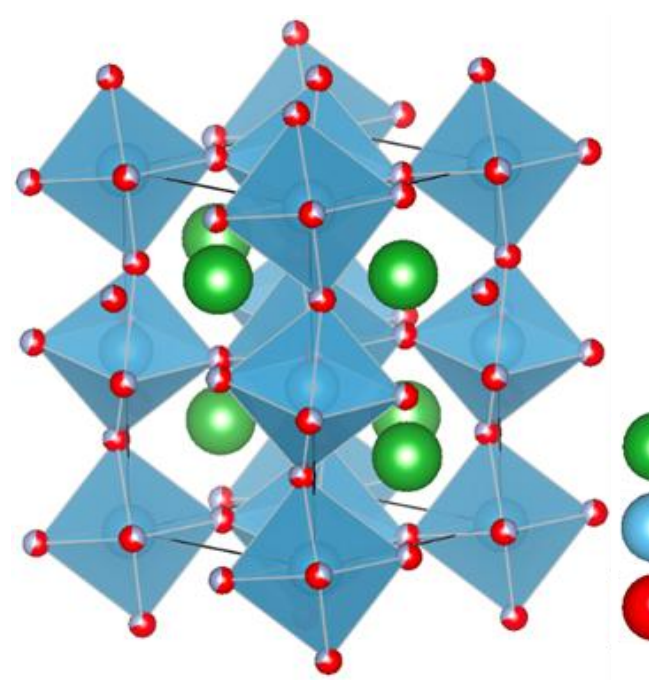
酸窒化物光触媒

ペロブスカイト型LaTiO₂N光触媒

可視光応答可能な
バンドギャップ

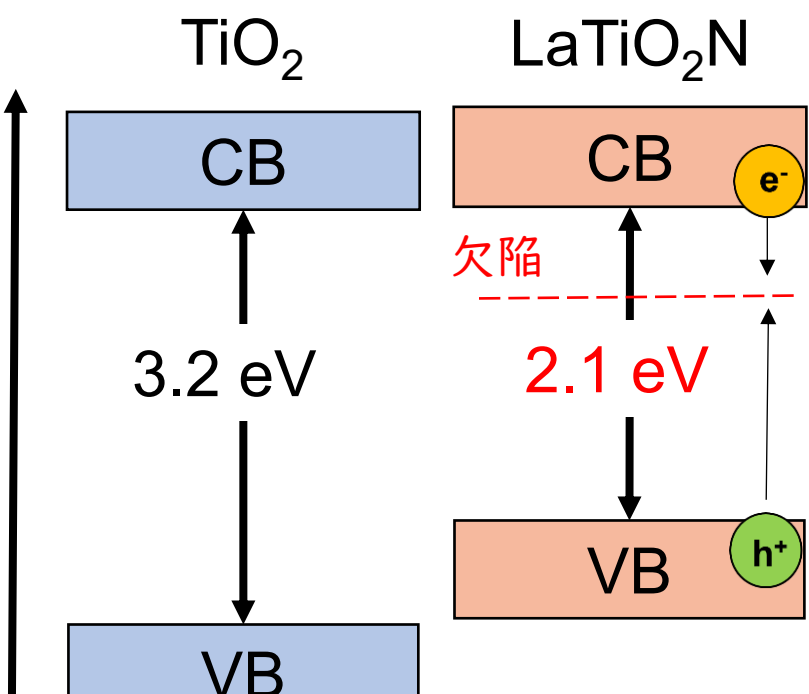
高い
構造柔軟性

安価



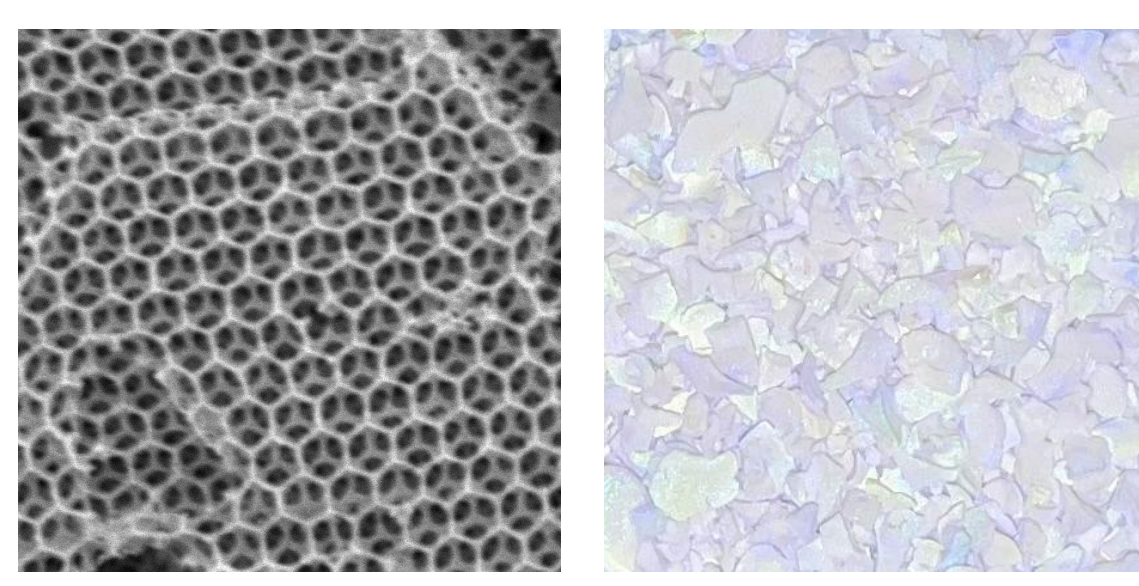
ペロブスカイト型LaTiO₂N

LaTiO₂N中のTi³⁺, V_O, V_Nなどの欠陥は、キャリアの再結合サイトとして働き光触媒活性を低下させる

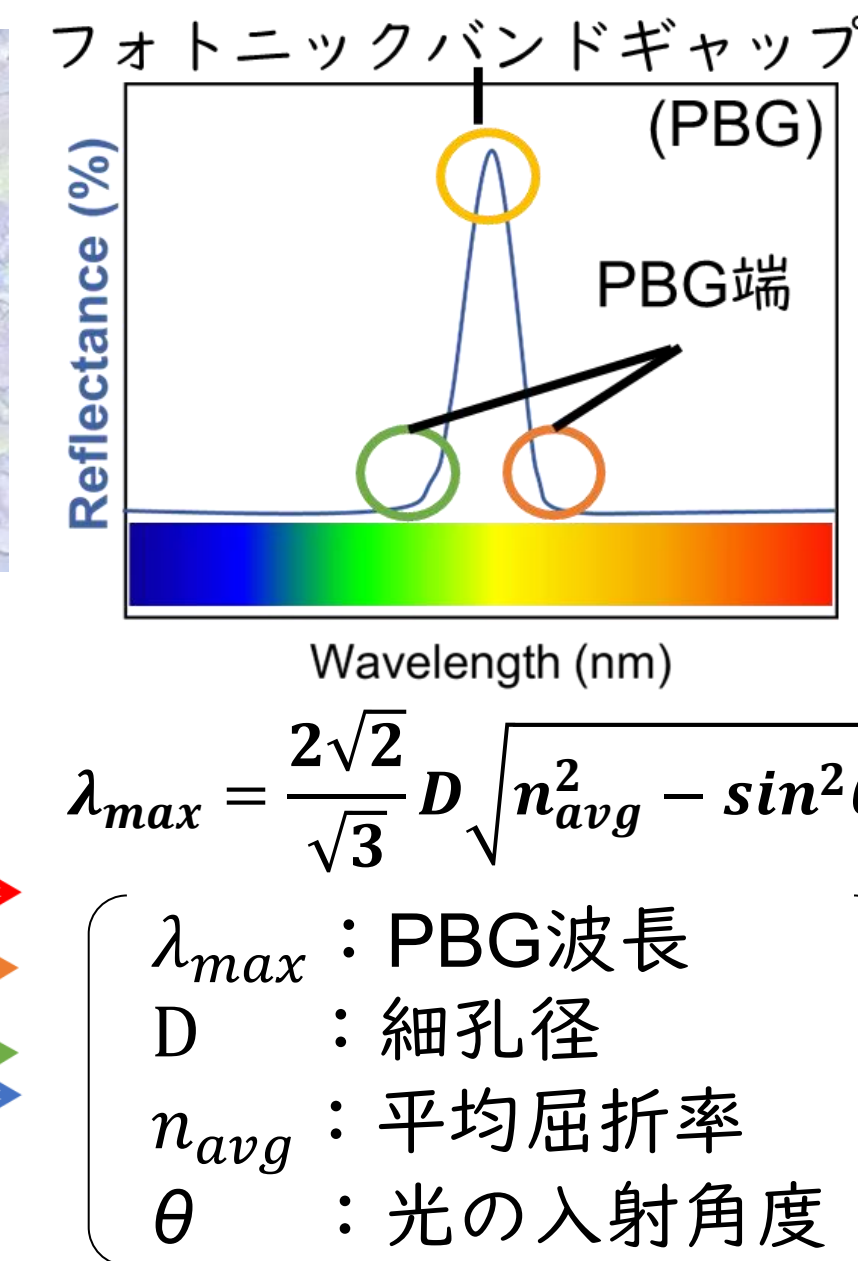
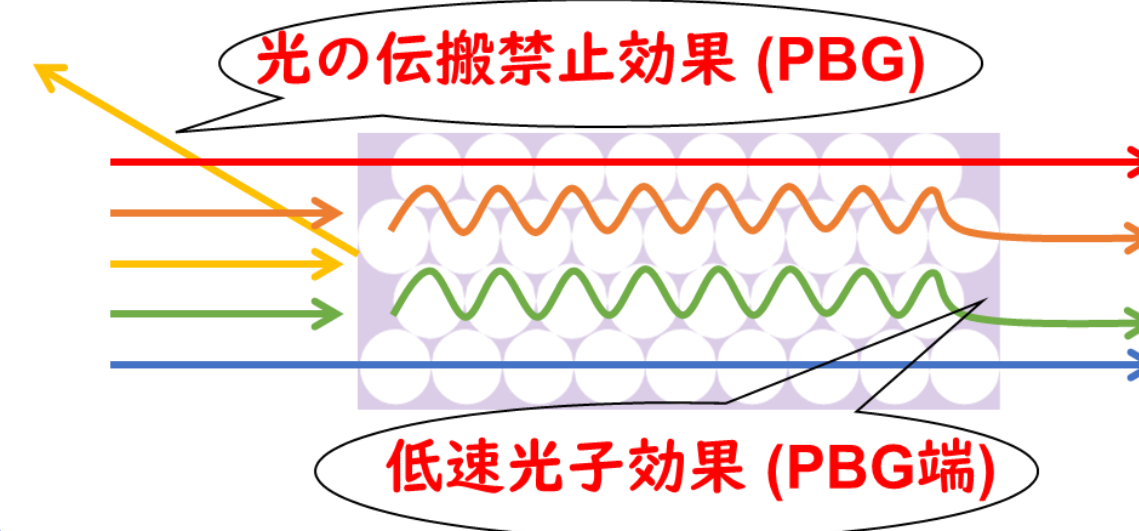


フォトニック結晶

可視光波長程度の周期を有する構造体

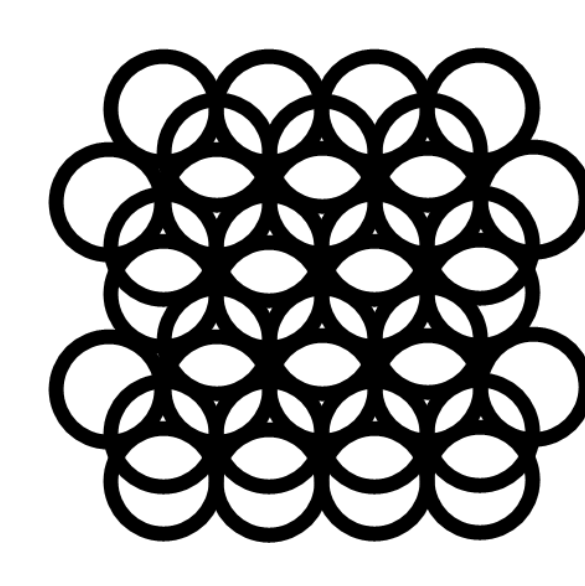


インバースオパール (IO) 構造



本研究の魅力と狙い

フォトニック結晶工学 × 金属比制御



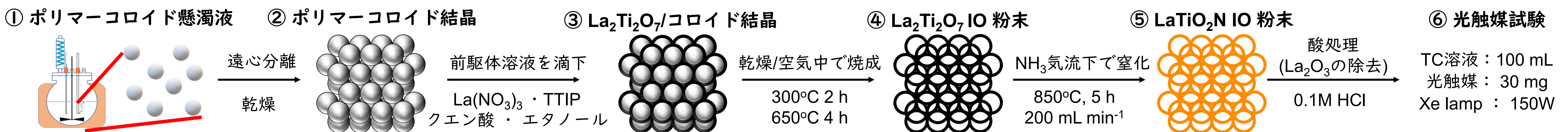
3DOMによる開放構造
低速光子効果



欠陥生成を抑制をするため
に、金属比を変化させる

フォトニック結晶工学×金属比制御による
欠陥量減少アプローチを組み合わせ、酸窒化物の
光触媒特性の向上を狙う

Experimental



Results and Discussion

● ポリマーコロイド結晶・LaTiO₂N IO粉末の微細構造

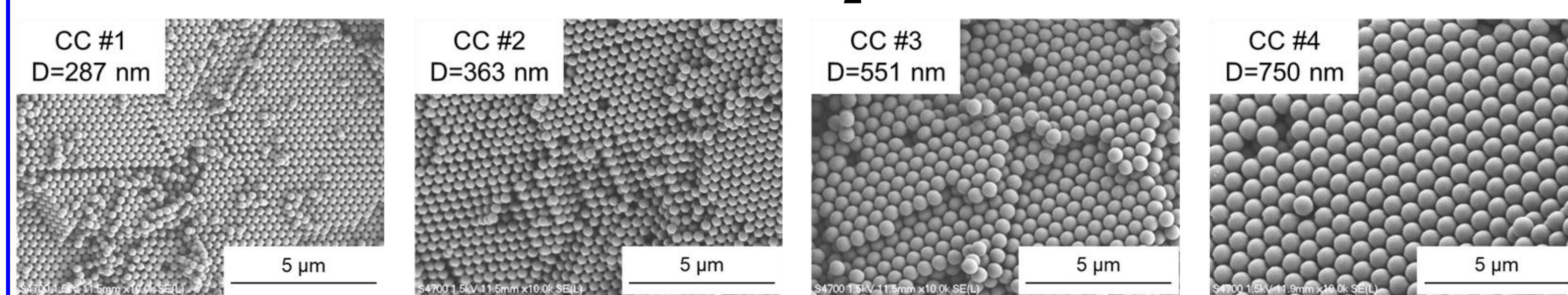


Figure 1. SEM images of Colloidal Crystal (CC) with different colloid diameters.

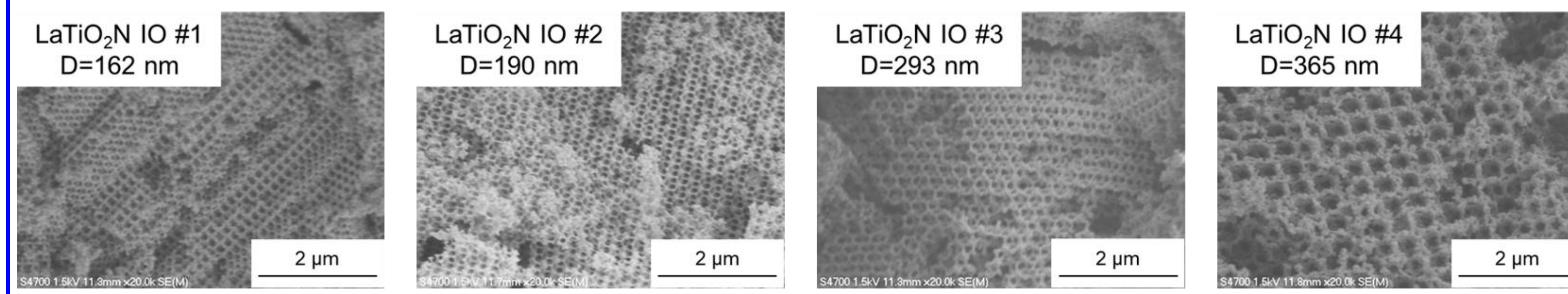


Figure 2. SEM images of LaTiO₂N IO powders with different macropore diameters.

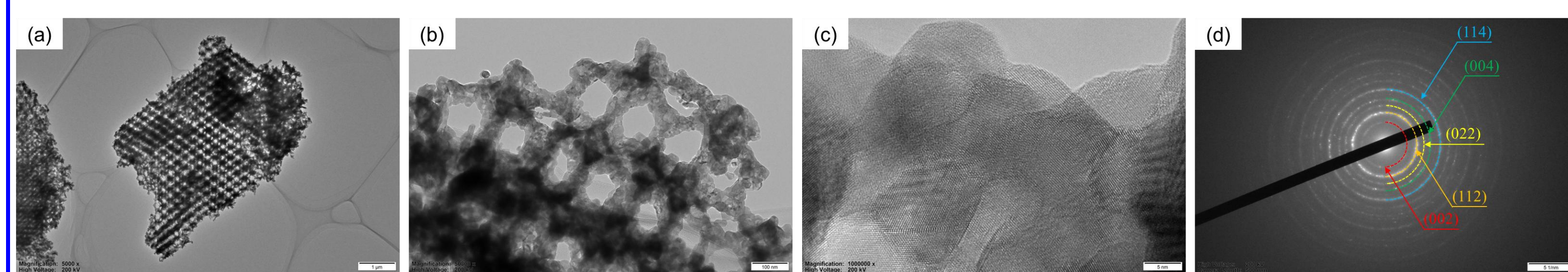


Figure 3. TEM images (a, b), HR-TEM image (c) and SAED patterns (d) of LaTiO₂N IO #3.

鋳型法により合成されたLaTiO₂N IOは、三次元的に配列したマクロポーラス構造を持つ

● 細孔径の異なるLaTiO₂N IOの光学特性

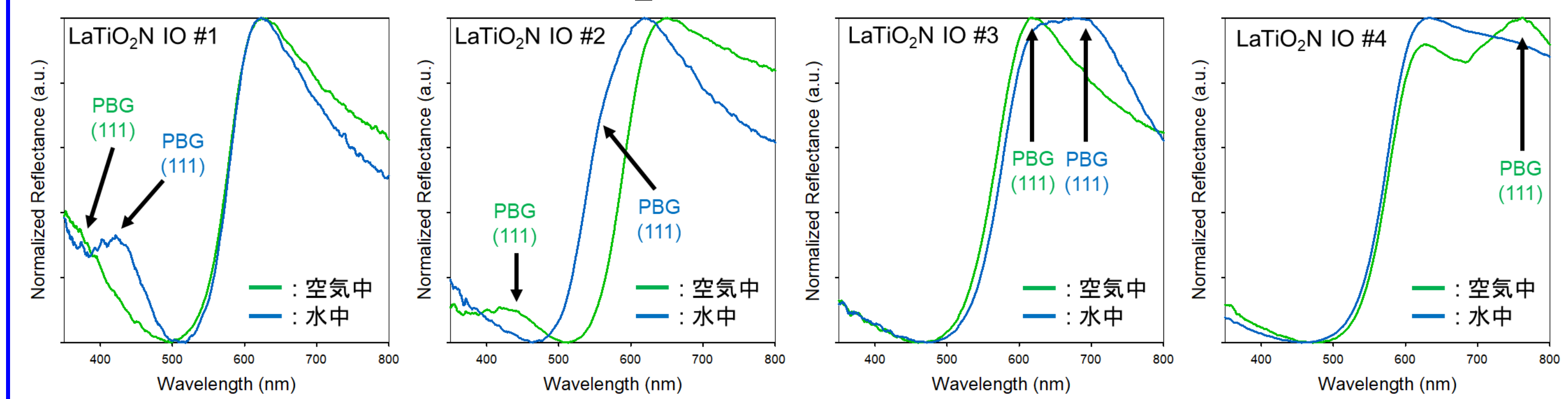


Figure 4. Diffuse reflectance spectra for LaTiO₂N IO #1 - #4 powders in air and in water.



Figure 5. (a): Plot of PBG wavelength versus macropore diameter (b): photo images for the LaTiO₂N IO powders with different macropore diameters in air (upper) and in water (lower).

- 細孔径増加に伴い、PBG (111) はブラッグの式に従い、直線的にシフト
- 細孔径の増加に伴い、試料の色彩がくすんだオレンジ色から青色、緑色、黄色、オレンジ色へと変調
- 光触媒試験中において、LaTiO₂N IO #3は、低速光子効果を強く受ける

● 金属比 (La/Ti = 1.1 - 0.9) の異なるLaTiO₂Nの欠陥量

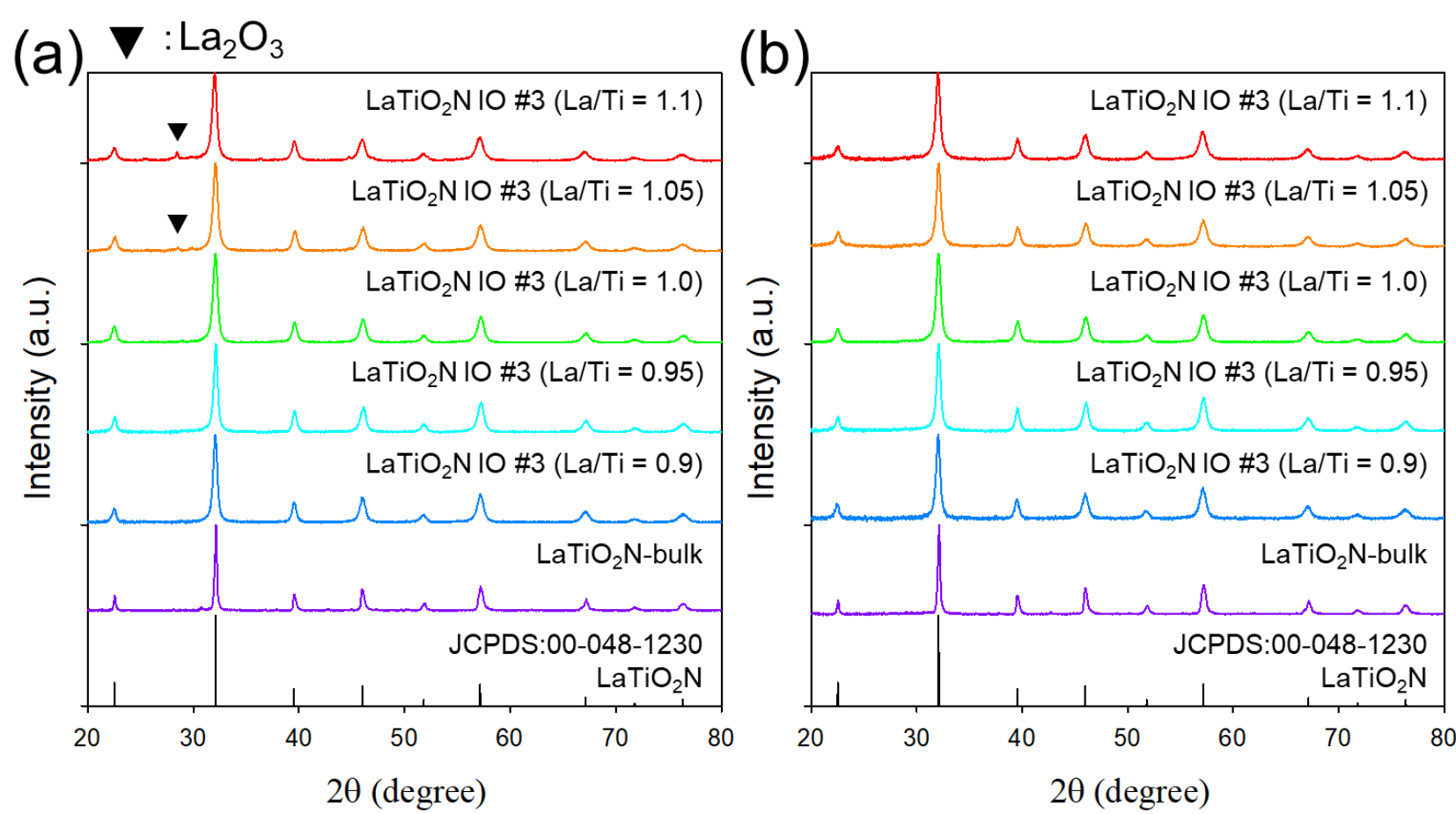


Figure 6. XRD patterns of LaTiO₂N IO #3 (La/Ti = 0.9-1.1) samples (a) before HCl and (b) after HCl treatment.

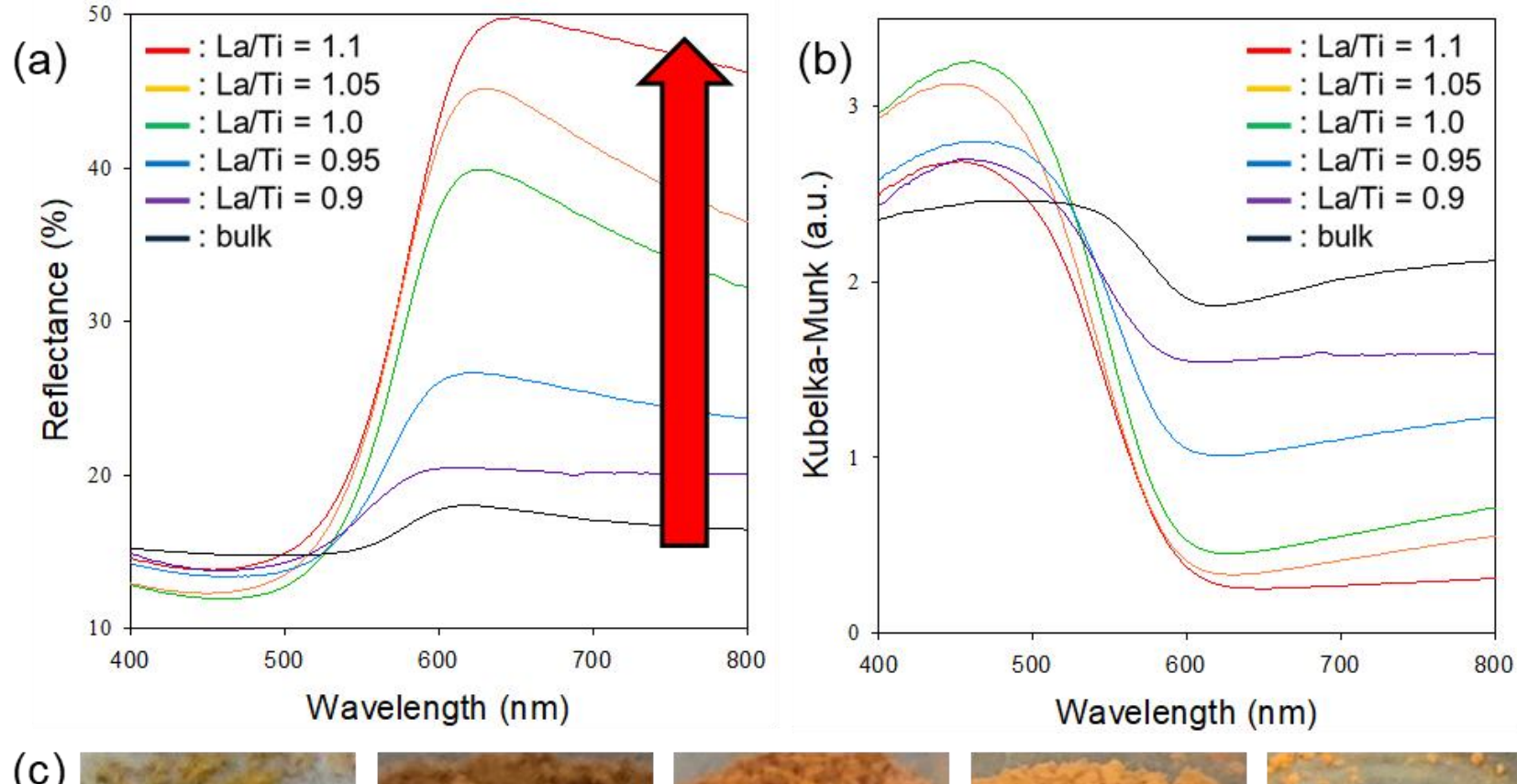


Figure 7. (a) Reflectance spectra, (b) Kubelka-Munk plot and (c) digital images of LaTiO₂N IO #3 (La/Ti = 0.9 - 1.1) samples.

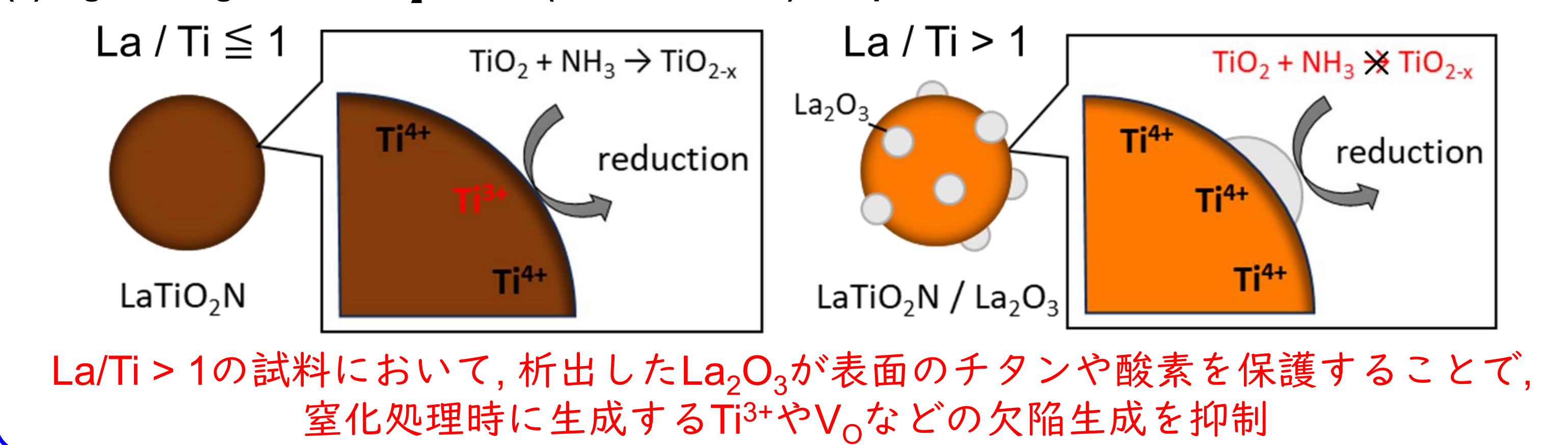
Table 1. Summarized composition and surface area data for the LaTiO₂N #3 samples with different La/Ti ratios.

La/Ti	Ti ³⁺ /(Ti ³⁺ +Ti ⁴⁺) (%)	O/N ratio	Anion composition	S _{BET} (m ² /g)
1.1	39.38	3.62	La _{1.1} Ti (O _{2.74} N _{0.774})	27.5
1.05	41.64	4.50	La _{1.05} Ti (O _{2.82} N _{0.619})	28.1
1.0	47.75	3.39	LaTi (O _{2.57} N _{0.768})	28.8
0.95	45.40	3.17	La _{0.95} Ti (O _{2.45} N _{0.773})	30.7
0.9	54.03	3.06	La _{0.9} Ti (O _{2.01} N _{0.670})	28.1
1.0-bulk	-	2.47	LaTi (O _{1.82} N _{0.745})	4.8

La/Ti 比の増加に伴って

過剰なランタンがLa₂O₃として生成
酸素含有量が増加
長波長側の吸収率が減少
Ti³⁺ / Ti⁴⁺比が減少

LaTiO₂N IO光触媒中の
欠陥量の減少を示唆



La/Ti > 1の試料において、析出したLa₂O₃が表面のチタンや酸素を保護することで、窒化処理時に生成するTi³⁺やV_Oなどの欠陥生成を抑制

● 光触媒活性比較

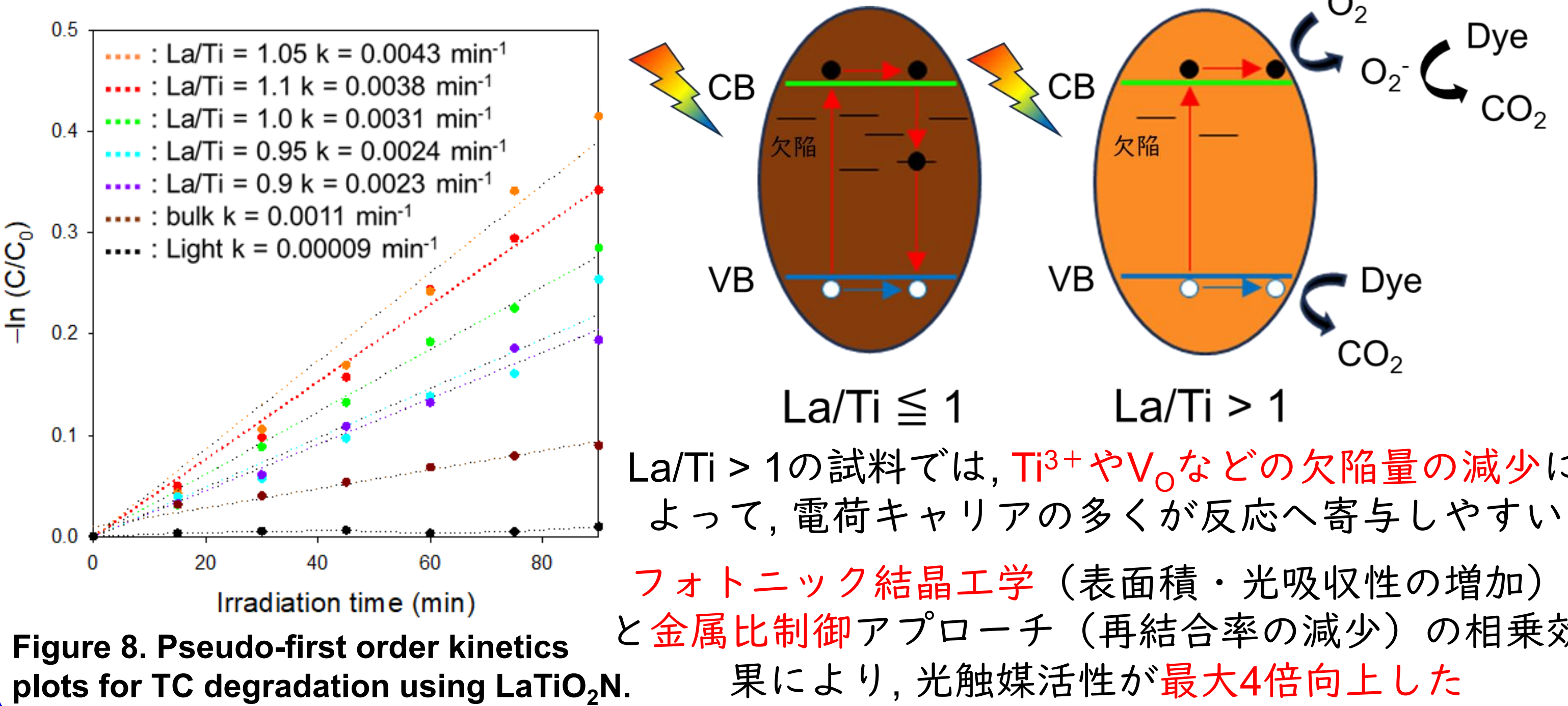


Figure 8. Pseudo-first order kinetics plots for TC degradation using LaTiO₂N. La/Ti > 1の試料では、Ti³⁺やV_Oなどの欠陥量の減少によって、電荷キャリアの多くが反応へ寄与しやすい。フォトニック結晶工学（表面積・光吸収性の増加）と金属比制御アプローチ（再結合率の減少）の相乗効果により、光触媒活性が最大4倍向上した。

Conclusions

- 優れた構造色を持つLaTiO₂N IOフォトニック結晶粉末の合成に成功した
- 析出したLa₂O₃が保護剤として機能し、LaTiO₂N中に生成する欠陥量が大きく減少した
- 3DOMの開放構造やバルクトラップ欠陥の減少により、光触媒活性は4倍程度向上した

Reference

- [1] : A. Kasahara, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 791-797.
- [2] : E. Yablonovitch, *JOSA B*, **1993**, 10, 2, 283-295.
- [3] : T. Maekawa, *Solid State Chem.*, **2024**, 329, 124404.
- [4] : T. Moriga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2007**, 115, 637-639.