

(様式第5号)

酸化チタンの光機能性に対する金属イオンドーパントの原子価状態の影響

Effect of valence state of metal ions on photo-functionality of TiO₂

沖村孝史郎・山崎鈴子

Kohshiro Okimura・Suzuko Yamazaki

山口大学大学院創成科学研究科

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi
University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

当研究室では透析によるゾルの精製過程を導入して、金属イオンドーパド酸化チタンを合成し、金属イオンの原子価状態と光機能との関連性について研究している。表面付近の金属イオンドーパントの原子価はXPS測定によって解明しており、今回は、バルク内の原子価に関する情報を得る目的で、XANES測定を行った。500℃焼成により合成したバナジウムイオンドーパド酸化チタン粉末および白金イオンドーパド酸化チタン電極のバルクには、それぞれ主として5価のバナジウム、4価の白金イオンが存在していることがわかった。特に後者の場合には、光電流測定実験後には、4価のピーク強度が増大した。モリブデンイオンドーパド酸化チタンゾルでは、6価の存在が確認された。紫外線照射により黒色に変化させたのち測定を実施したが、発色前後における明確な違いは認められなかった。

(English)

We have synthesized titanium dioxide (TiO₂) doped with various metal ions by conducting a dialysis in a sol-gel method and investigated to clarify the effect of the valence states of the metal ion dopants on the photo-functionality of TiO₂. XANES measurements revealed that V(V) or Pt(IV) existed in the bulk of TiO₂ doped with V or Pt ion followed by the calcination at 500 °C. The absorption intensity attributable to Pt(IV) increased after being used for the electrochemical measurements to detect photocurrents. Sol containing TiO₂ doped with Mo ion changed the color from transparent to black under ultraviolet irradiation. However, no appreciable difference in XANES spectra was observed before and after the color change.

2. 背景と目的

我々の研究室では、ゾルーゲル法に透析操作を導入した独自の合成法により、白金イオン、クロムイオンをドーパドした可視光応答型酸化チタン (Pt-TiO₂、Cr-TiO₂) を合成し、触媒表面及びバルク内に存在する金属イオンドーパントの原子価状態と光触媒活性との関連性について考察してきた。その結果、ドーパドした金属イオンが複数の原子価を有する場合に、(1)可視光照射下における光触媒活性が向上する、(2)光吸収により生じる電荷キャリアの寿命が延びる、ことを見出した。これらの事実は、異なる原子価状態の金属イオンドーパントが共存することで、電子とホールとの再結合が抑制されること

を示唆する。他の金属イオンについても探索したところ、バナジウムイオンドープ TiO_2 も可視光応答性を有すること、モリブデンイオンドープ TiO_2 には、可視光応答性は観察できなかったが、ゾル状態で透明から黒色になり、放置により透明に戻るフォトクロミズムを発現することを見出した。さらに、Pt- TiO_2 を用いて作製した電極は、可視光照射下で光電流を発生することを見出した。フォトクロミズムや光電流の発現も、光触媒活性同様に、光吸収により生じた電子とホールとの再結合の影響を受けると考えられる。そこで、(1)バナジウムイオンドープ TiO_2 内のバナジウムイオンの原子価状態と光触媒活性との関係、(2)モリブデンイオンの原子価状態とフォトクロミズム特性の関係、(3)白金イオンの原子価状態と光電流発生効率との関係を明らかにするために、XANES 測定を行って、バルク内の原子価状態を調べることにした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

0.5、1.0、1.8 atom% のバナジウムイオンをドープし 500°C で焼成した V- TiO_2 をポリエチレン袋に詰めて、蛍光法で XANES 測定を実施した。Pt- TiO_2 電極 (白金イオンドープ量: 0.5 atom%) は、酸化インジウムスズ電極上にゾルをディップコーティングし、 500°C で焼成して作製した。光電流測定実験前後の Pt- TiO_2 電極中の白金イオンの原子価を調べるために、転換電子収量法を用いて XANES 測定を行った。以上の測定は、BL11 で実施した。フォトクロミック特性を有する Mo- TiO_2 の場合は、ゾルのままポリエチレン袋に入れて、窒素ガスをパージすることにより溶存酸素を除去し、ブラックライトを用いた紫外線照射により黒色に変化させた。発色前後の状態、蛍光法を用いて BL07 にて XANES 測定を行った。さらに、着色前後で Ti と Mo 間の距離等の差異に関する情報を得るために、EXAFS 測定も実施した。なお、比較のために、酸化バナジウム(III)、酸化バナジウム(V)、塩化白金(II)、酸化白金(IV)、酸化モリブデン(IV)、酸化モリブデン(VI) を標準物質とし、これらを窒化ホウ素で希釈してペレットに成型後、透過法で測定した。

4. 実験結果と考察

図 1 に、0.5 atom% V- TiO_2 、0.5 atom% Pt- TiO_2 電極、2.0 atom% Mo- TiO_2 ゼルの XANES スペクトルを示す。V- TiO_2 のスペクトルは 5468 eV にプレエッジピークを有し、ほぼ V(V) であることがわかった。また、いずれのドープ量の場合でもスペクトル形状や強度に違いは見られなかった。

Pt- TiO_2 電極の場合には、 11564 eV 付近に現れるホワイトラインの強度が、光電流測定実験後には増加しており、Pt(II) から Pt(IV) への変化が示唆された。

Mo- TiO_2 の吸収端の位置から Mo(VI) の存在を確認したが、発色前後での吸収端の位置に差は認められなかった。さらに、今回の結果からは動径分布関数を算出することができなかつたため、Ti と Mo との相互作用については考察できなかった。

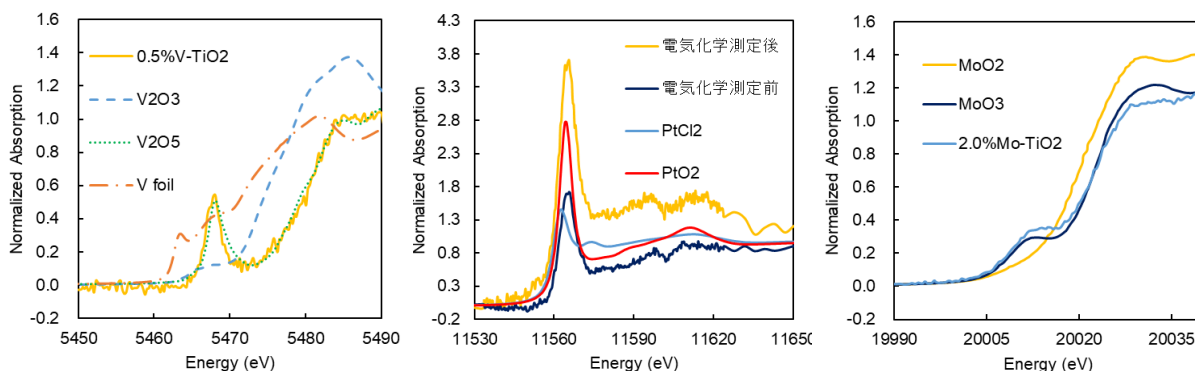


図 1. V- TiO_2 粉末、Pt- TiO_2 電極、Mo- TiO_2 ゼルの XANES スペクトル

5. 今後の課題

Mo- TiO_2 ゼルではサンプルの調製方法や測定条件を工夫し、データの精度を向上させる必要がある。

6. 参考文献

- K. Schneider, *et al.*, *Radiation Physics and Chemistry*, **112** (2015) 195-198.
Z. E. Koura, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, **20**, 221-231.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- S. Yamazaki, Y. Fujiwara, S. Yabuno, K. Adachi, K. Honda, *Appl. Catal. B: Environ.*, **121-122** (2012) 148-153.
N. Nishiyama, Y. Fujiwara, K. Adachi, K. Inumaru, S. Yamazaki, *Appl. Catal. B: Environ.*, **176** (2015), 347-353.

N. Nishiyama, K. Kozasa, S. Yamazaki, *Appl. Catal. A: General*, **527** (2016), 109-115.

N. Nishiyama, S. Yamazaki, *ACS OMEGA*, 2017, **2**, 9033-9039.

N. Nishiyama, K. Kozasa, T. Okajima, M. Fujitsuka, T. Majima, S. Yamazaki, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4626-4733.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

可視光応答型酸化チタン、XANES

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2022年3月)