

# 酸化チタンにドーブした白金およびクロムイオンの原子価状態のXANES測定による 解析と光触媒活性との関連性

西山 尚登<sup>1</sup>・山崎 鈴子<sup>2</sup>

山口大学大学院 <sup>1</sup>理工学研究科・<sup>2</sup>創成科学研究科

## 1. はじめに

無機半導体光触媒である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )では、光照射により、価電子帯の電子が伝導帯へと励起することで、高い酸化力を有するホールが生成する。光生成したホール-電子対(光生成キャリア)により、環境汚染物質として問題視される難分解性の有機塩素化合物等を分解し、無害化することが可能であるため、 $\text{TiO}_2$ は環境浄化材料として広く研究されている<sup>[1-3]</sup>。しかし、 $\text{TiO}_2$ のバンドギャップエネルギー値は約3.2 eVであるため、有機物の分解反応は、紫外光照射時のみ起こる。太陽光に含まれる紫外光は約5%であるが、可視光は約45%も含まれる。可視光で環境汚染物質の分解・無害化が達成できれば、太陽光の有効利用が可能となり、環境浄化技術として広く普及すると期待される。一方で、我々の身の回りに存在する悪臭などの低濃度の不快な化学物質は、室内蛍光灯内の紫外光成分を利用して分解・除去が可能であり、室内空気浄化のための光触媒製品が既に実用化されている。しかし、室内蛍光灯は紫外線を含まないLED照明に代替されつつ有り、従来の光触媒製品が機能を果たさなくなるのは時間の問題である。したがって、環境汚染物質の分解・無害化技術、室内に存在する不快な化学物質の除去技術として、可視光応答型光触媒の開発が望まれている。

$\text{TiO}_2$ に金属イオンをドーブすることで、 $\text{TiO}_2$ のバンドギャップ内に金属イオン由来の不純物準位が形成され、可視光の吸収が可能となる。金属イオンドーブ型 $\text{TiO}_2$ の作製方法として、 $\text{TiO}_2$ と金属塩粉末を混合し、1000°C以上で焼結して合成する固相法と、高電場で加速した金属イオンを $\text{TiO}_2$ 格子内に直接注入するイオン注入法がある<sup>[4, 5]</sup>。しかし、

前者は、高温での焼結により、粒子成長が促進され、有機物との反応場である表面積を減少させ、後者は、加速器等の大掛かりな装置を必要とする問題がある。我々の研究室では、ゾルーゲル合成法への透析操作の導入により、高比表面積( $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を有し、200°Cという低い焼成温度でも有機塩素化合物を分解・無害化できる多孔質な酸化チタンの合成法を確立している<sup>[6]</sup>。合成途中で得られる $\text{TiO}_2$ ゾルに白金イオンを添加することで、白金イオンドーブした $\text{TiO}_2(\text{Pt-TiO}_2)$ を合成し、文献で報告されている $\text{Pt-TiO}_2$ よりも可視光照射下で高い光触媒活性を有することを見出した<sup>[7]</sup>。我々の合成法には、高温電気炉や大掛かりな装置を必要としないという利点がある。さらに、高価な白金イオンに代替可能な金属イオンドーパントを探索し、白金に匹敵する高活性なクロムイオンドーブ可視光応答型酸化チタン( $\text{Cr-TiO}_2$ )の合成に成功した<sup>[8]</sup>。

さらなる高活性な可視光応答型光触媒の開発のためには、光触媒活性に最も影響する因子を理解し、制御することが必要である。金属イオンドーブ可視光応答型光触媒の活性を制御する因子として、光生成したホール-電子対の電荷分離効率や、反応場である触媒の比表面積等が報告されているが、統一的な結論は得られていない。さらに、ドーブした金属イオンの原子価状態や、その存在分布と光触媒活性との関係を論じた報告はほとんどない。そこで本研究では、ドーブした金属イオンの原子価状態と存在位置(表面近傍やバルク)をX線分光測定により詳細に検討し、可視光照射下における光触媒活性との関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

### 2-1 金属イオンドーブTiO<sub>2</sub>の合成

チタンテトライソプロポキシド(TTIP)を酸性水溶液(pH 1)に滴下し、6日間攪拌後、透明な高分散ゾルを得た。得られたTiO<sub>2</sub>ゾルを透析により精製してpH 3に調整し、金属塩(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O、CrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O)を添加し、さらに1日透析を行い、乾燥、焼成後、メノウ乳鉢ですりつぶしてM-TiO<sub>2</sub>(M = Pt、Cr)粉末を得た。透析水中に溶出した金属イオン濃度を誘導結合プラズマ原子発光分析装置を用いて定量し、TiO<sub>2</sub>に取り込まれた金属イオン量を見積もった。

### 2-2 TiO<sub>2</sub>中の金属イオンの原子価状態の測定

合成した光触媒の表面近傍の原子価状態は、X線光電子分光(XPS)測定により明らかにした。C 1sの結合エネルギー値(284.8 eV)を用いてPtおよびCrの結合エネルギーを補正した。また、バルクの原子価状態は、九州シンクロトン光研究センターのBL11に設置されたX線吸収端近傍構造(XANES)測定により明らかにした。PtとCrの標準試料は、窒化ホウ素で希釈してペレットに成形し、透過法で測定した。Pt-TiO<sub>2</sub>は粉末をポリエチレンバックに入れ、Lytle 検出器を用いて蛍光法で測定した。Cr-TiO<sub>2</sub>は、19 素子 Ge-SSD 検出器を用いて蛍光法で測定した。

### 2-3 合成した光触媒の活性評価

合成した光触媒粉末0.2 gを1.0 x 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>の4-クロロフェノール(4-CP)水溶液(100 ml)に懸濁させ、30°C、空気パージ下でロングパスフィルター(> 400 nm)を通した150 Wのハロゲンランプを用いて光照射(26 mW cm<sup>-2</sup>)を行った。一定時間毎に反応溶液を採取し、遠心分離後、高速液体クロマトグラフを用いて4-CP濃度を定量し、光触媒としての活性を評価した。

## 3. 結果及び考察

図1にPtCl<sub>2</sub>、PtO<sub>2</sub>、0.2 - 1.0 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>、透析を行わずに合成した0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>(Pt-TiO<sub>2</sub>(ND))のXANESスペクトルを示す。ここでatom%は、PtとTiのmol数の和に対するPtの割合であ

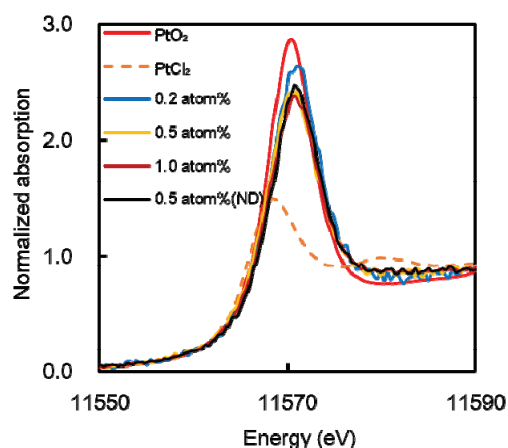


図1 XANES spectra of PtO<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> (0.2 - 1.0 atom%) and 0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>(ND).

る。TiO<sub>2</sub>のバルクでは、ドーブ量、透析の有無にかかわらずPt(IV)のみで存在するとわかった。一方、XPSスペクトルのピーク分離では、すべてのPt-TiO<sub>2</sub>において、Pt(II)とPt(IV)を検出した。したがって、Pt-TiO<sub>2</sub>において、ドーブしたPtイオンの大部分はPt(IV)として存在し、表面近傍のみにPt(II)が存在することがわかった。透析を行わずに合成すると、比表面積は250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>から167 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>に減少した。しかし、XPS、XANESスペクトル、光触媒活性には、透析操作の有無による変化はほとんどなかったため、比表面積の違いは可視光応答型Pt-TiO<sub>2</sub>の活性に影響しないと言える。XPSスペクトルから求められるPt(IV)に対するPt(II)のピーク面積比が様々に異なる(Pt(II)/Pt(IV) = 2.7~21.2)0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>を合成し、光触媒活性を調べた結果、Pt(II)/Pt(IV)比が大きいほど、高活性であった。TiO<sub>2</sub>全体に分布するPt(IV)が光生成した電子をトラップすることで、再結合を免れた多くのホールが表面近傍のPt(II)にトラップされて、吸着している4-CPから電子を奪って4-CPを分解する。つまり、Pt(II)とPt(IV)がそれぞれホールと電子のトラップサイトとして作用した結果、それらの空間的な分離により、再結合が抑制され、光触媒活性が向上したと考えられる。

CrイオンをドーブしたTiO<sub>2</sub>(Cr-TiO<sub>2</sub>)の場合、0.68 - 1.3 atom%のドーブ量で200°C焼成すると、0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>に匹敵する光触媒活性を示した。しかし、ドーブ量を1.6 atom%以上にすると、光触媒活性

が著しく減少した。1.6 atom%、6.6 atom%の Cr-TiO<sub>2</sub> を 400°C で焼成すると、光触媒活性は向上した。6.6 atom% Cr-TiO<sub>2</sub> の 200°C および 400°C 焼成体で、XPS 測定を行ったところ、スペクトル形状にほとんど変化がなく、大部分が Cr(III) で存在していることしかわからなかった。しかし、図 2 に示すように、400°C 焼成体の XANES スペクトルには、200°C 焼成体では観察されない Cr(VI) に由来するプレッジピークが検出された。したがって、Cr イオンを 1.6 atom% 以上ドーブし、400°C 焼成を行うと、Cr(III) と Cr(VI) が共存することがわかった。Pt イオンをドーブした場合と同様に考えると、Cr(III) と Cr(VI) のそれぞれがホールと電子のトラップサイトとして作用した結果、再結合が抑制されて、高活性化したと考えられる。

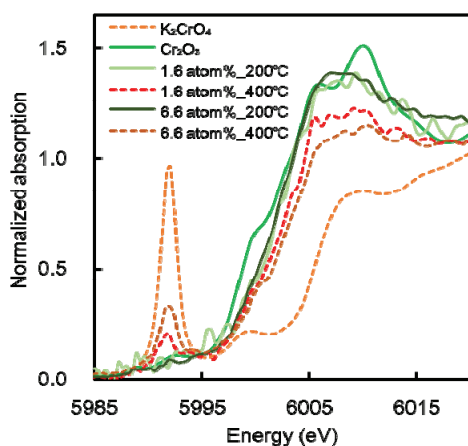


図2 XANES spectra of Cr compounds and Cr-TiO<sub>2</sub> sintered at 200 and 400°C.

#### 4. まとめ

ゾルーゲル法に透析操作を導入した合成法により、Pt イオン、Cr イオンをドーブした可視光応答型 TiO<sub>2</sub> を合成した。SAGA-LS の BL11 を用いた XANES 測定により、様々な条件下で合成した Pt-TiO<sub>2</sub>、Cr-TiO<sub>2</sub> のバルクにおける原子価状態を明らかにし、光触媒活性と関連づけて考察した。その結果、ドーブした金属イオンが複数の原子価状態を有することで、可視光照射下における光触媒活性が向上することがわかった。本研究結果は、さらなる高活性化のための金属イオンドーブ可視光応答型光触媒の合成指針として役立つであろう。

#### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(Grant Number 26410242)の支援を得て行った。実験指導をして頂いた瀬戸山寛之博士に深くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] A. Fujishima, et al., "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 1-21 (2000).
- [2] B. Ohtani, "Photocatalysis A to Z - what we know and what we do not know in a scientific sense", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **11**, 157-178 (2010).
- [3] J. Schneider, et al., "Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials", *Chem. Rev.*, **114**, 9919-9986 (2014).
- [4] T. Ohno et al., "Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **127**, 107-110 (1999).
- [5] H. Yamashita, et al., "Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **148**, 257-261 (2002).
- [6] S. Yamazaki et al., "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method", *J. Chem. Res. (S)*, **7**, 423-425 (2003).
- [7] S. Yamazaki, et al., "Synthesis of porous platinum-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation", *Appl. Catal. B: Environ.*, **121-122**, 148-153 (2012).
- [8] N. Nishiyama, et al., "Preparation of porous metal-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation", *Appl. Catal. B: Environ.*, **176-177**, 347-353 (2015).