

整理番号	2020-J-036	報告者氏名	西山 尚登
------	------------	-------	-------

研究課題名

光生成キャリアダイナミクスの理解と制御により太陽光を最大限に有効利用する光触媒の創製

<代表研究者> 機関名：東京大学大学院工学系研究科総合研究機構次世代ジルコニア創出
社会連携講座 職名：特任研究員 氏名：西山 尚登

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

太陽光という最もクリーンなエネルギーを有効利用し、環境問題の解決に大きく寄与するため、本研究では、報告者が酸化チタン(TiO_2)を用いて独自に開発してきた「ドーピングした金属イオンの複数の原子価状態の発現により光生成したホール電子対(光生成キャリア)の分離による高活性化手法」の確立を指向した。具体的には、 TiO_2 よりも光生成するホールの酸化力が高い酸化ジルコニウム(ZrO_2)に、 TiO_2 で最も高い光触媒活性を示した金属イオンドーパントである Pt イオンを独自に編み出したゾルーゲル法を適用して ZrO_2 にドーピングして可視光応答性を発現させ、結晶系、光吸収能等の物性および、水中における有害で難分解性化合物である 4-クロロフェノール(4-CP)の可視光照射下における光触媒活性を評価した。

ゾルーゲル法に透析操作を導入した新規な合成法により、Pt イオンをドーピングした ZrO_2 (Pt- ZrO_2) を合成し、X 線回折(XRD)測定、紫外可視光拡散反射スペクトルの測定を行った結果、Pt イオンが ZrO_2 にドーピングされていることを確認できた。X 線光電子分光(XPS)測定により、表面近傍では、 TiO_2 と同様に、Pt(II)と Pt(IV)を形成しており、複数の原子価状態が発現できることも見出した。可視光照射下における 4-CP の分解効率における光触媒活性は、既に報告している Pt- TiO_2 と比較すると 1/2 程度と低かったが、可視光応答性を示す Pt- ZrO_2 を初めて創出することができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

○西山尚登、“機能性金属酸化物ナノ粒子の開発”、山口大学研究推進体第5回研究推進体勉強会、山口大学(オンライン)、2021年3月（依頼講演）

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】

無尽蔵に降り注ぐ太陽光の有効的な利用を指向した様々な無機半導体光触媒が研究されている。現行の光触媒製品として多く利用・研究されている酸化チタン(TiO_2)よりも高い酸化力、強度、靱性を有する酸化ジルコニウム(ZrO_2)を用いれば、 TiO_2 よりも高効率に有害な有機物を分解できると期待できる。 ZrO_2 や TiO_2 等の無機半導体光触媒は、光照射時に、価電子帯の電子が伝導帯に励起することで、価電子帯に強力な酸化力を有するホールが生じる。光生成ホール—電子(光生成キャリア)によって、環境汚染物質である有害な有機物の分解・除去が可能となる。しかし、 ZrO_2 のバンドギャップエネルギーは約 5.0 eV であり、太陽光に 45%と多く含まれる可視光で駆動できない(紫外光はわずか 3%しか含まれない)。また、室内蛍光灯は、省エネルギーを目的に、紫外線を含まない LED 照明に代替されつつ有り、従来の光触媒製品はいずれ機能を発揮しなくなる。したがって、持続可能な社会の実現のために、紫外光だけでなく、可視光照射下においても高効率に駆動する光触媒の開発が喫緊の課題である。

ワイドバンドギャップエネルギーを有する金属酸化物が可視光応答性を示すための手法としては、白金(Pt(IV))やクロム(Cr(III))等の金属イオンのドーピングもしくは、炭素や窒素等のアニオンをドーピングし、バンドギャップ内に不純物準位を形成させ、バンドギャップを狭窄化させる方法が挙げられる。アニオンドーピングは、価電子帯の上端付近に不純物準位を形成させるために、酸化力を低下させる問題点があるため、金属イオンドーピングを選択した。

しかし、ドーピングした金属イオンが、光触媒反応の失活過程である光生成したホール—電子対の再結合中心として作用し、光触媒活性を著しく低下させることが最大の欠点であるため、単一金属イオンドーピング金属酸化物光触媒による難分解性有機物の無害化を高効率に達成した報告は、ほとんどない。

報告者は、ゾルーゲル法に透析によるゾルの精製過程を導入した独自の方法で、 TiO_2 に金属イオンをドーピングした可視光応答型光触媒の合成を行ってきた。その結果、金属イオンの半径が Ti(IV) のイオン半径より大きい場合、 TiO_2 の表面近傍、同程度の場合、結晶内部(バルク)に存在すると定性的に明らかにしてきた。また、複数の安定な原子価状態を有する金属イオンをドーピングし、その原子価状態を制御でき、金属イオンの原子価によるイオン半径の違いを利用して、異なる原子価状態を TiO_2 の表面近傍とバルクに形成させ、光生成したホール—電子のトラップサイトを「表面」と「バルク」へと 3 次元的な空間に分離することで再結合反応を抑制させ、高活性させることを達成した。有するこの新奇な高活性化手法を光生成ホールの酸化力が高い ZrO_2 に適用することが可能となれば、光触媒の高活性化の新規手法として確立し、持続可能な社会の実現に大きく貢献できる。また、 TiO_2 への複数の安定な原子価状態を有する金属イオンドーパントとして、Pt イオンを用いることで最も高い活性を有することを既に報告している。

したがって、報告者が独自に開発してきたゾルーゲル法に透析操作を導入した合成法を用いて、複数の安定な原子価状態を有する Pt イオンをドーピングした新規な可視光応答型 ZrO_2 (Pt-ZrO_2)を創出し、難分解性化合物である 4-クロロフェノールの可視光照射下での分解における光触媒活性との物性(結晶系、光吸収能、比表面積、Pt イオンの原子価状態)関連性の調査を目的とした。

【得られた結果・考察】

(～実験項～)

(i) Pt-ZrO₂ 粉末の合成

ジルコニウムプロポキシドを酸性水溶液(pH < 1)に滴下して生成した白色沈殿物を数日間攪拌することで、透明な ZrO_2 ゾルを得た。このゾルにヘキサクロロ白金酸・6水和物(ドーピング量は Zr に対して 0.2–2.0 atom%)を加えて、透明な Pt-ZrO₂ ゾルを得た後、透析による精製を行った。ロータリーエバポレーターを用いて透析後の Pt-ZrO₂ ゾルの溶媒を除去、乾燥させてキセロゲルペレットを得た。このペレットはメノウ乳鉢を用いて粉碎後、焼成(特記しない限り 400°C)を行って、Pt-ZrO₂ 粉末を得た。

(ii) Pt-ZrO₂ 粉末の物性評価

X線回折測定(XRD)、紫外可視拡散反射スペクトル測定、窒素吸脱着等温線測定、X線光電子分光測定(XPS)により、それぞれ結晶系、光吸収能、BET比表面積およびPtイオンの原子価状態の評価を行った。

(iii) Pt-ZrO₂ 粉末の光触媒活性評価

光触媒粉末 0.2 g を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の4-クロロフェノール(4-CP)水溶液に懸濁させ、ロングパスフィルター(> 400 nm)を通したハロゲンランプを用いた可視光照射(25 mW cm^{-2} 、反応温度 30°C 、空気パージ下)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、光照射時間に伴う分解効率により光触媒活性を評価した。

(~結果と考察~)

図1にPt-ZrO₂粉末のXRDパターンを示す。図1より、ZrO₂は、単斜晶系と正方晶系の混晶状態に帰属された。しかし、Ptイオンをドーピングすることで、正方晶系の安定化が生じ、ドーピング量の増加に伴い、安定化の効果も増強した。イットリアやカルシア等の酸化物をZrO₂にドーピングすると、酸素欠陥が生成し、低温においても正方晶系が安定に存在できることが報告されている。Ptイオンでもイットリアやカルシアをドーピングした場合と同様な欠陥が生成し、正方晶の安定化が起きていることが推測される。つまり、PtイオンがZrO₂の格子内部にドーピングされていることを示唆した。

図2にPtイオンドーピング量の変化に対するPt-ZrO₂粉末の紫外可視拡散反射スペクトルの変化、インセットにはPtイオンドーピング量の変化に対するTaucプロットを示す。図2に示すように、ZrO₂およびPt-ZrO₂に、300 nm以下に強い吸収を確認した。この吸収はZrO₂のOからZrへのバンド間励起に帰属できた。Ptイオンドーピングにより、ZrO₂の吸収スペクトルはレッドシフトし、Taucプロットから算出したバンドギャップエネルギー値は、Ptイオンドーピング量の増加に伴い、減少した(4.70 eV → 2.50 eVまで)。これは、Ptイオンドーピング量の増加に伴い、可視光吸収波長の範囲が増加したことを示す。また、500 nm付近に新たな吸収帯を確認した。これは、ZrO₂の価電子帯からドーピングされたPtイオンへの励起であると推測できる。XRD、紫外可視分光測定から、Ptイオンが格子内部にドーピングされることで、バンドギャップを狭め、可視光応答性を示すことを確認できた。

また、窒素吸脱着等温線測定(77 K)を行ったところ、Ptイオンドーピング量(0.2–2.0 atom%)にかかわらず、相対圧力が0.4–0.7の範囲でヒステリシスループを示したため、IUPAC IV型に帰属でき、メソ細孔の存在を示唆した。しかし、Ptイオンドーピング量の増加に伴い、窒素吸着量の減少が生じ、それに伴いBET比表面積は、減少した(約 $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ → 約 $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。これは、ドーピングした一部のPtイオンが格子内部にドーピングされず、表面近傍への存在を示唆した。

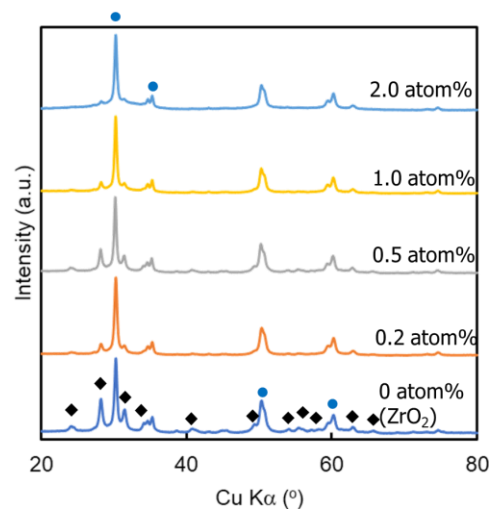


図1 ZrO₂および0.2–2.0 atom% Pt-ZrO₂粉末のXRDパターン
◆: 単斜晶系、●: 正方晶系

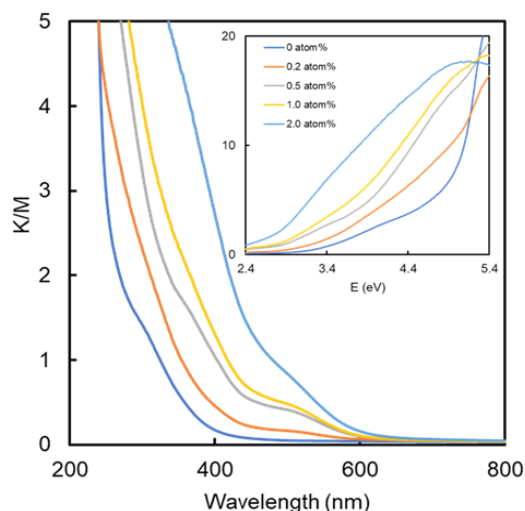


図2 ZrO₂および0.2–2.0 atom% Pt-ZrO₂粉末の紫外可視拡散反射スペクトル
インセット: ZrO₂ および 0.2–2.0 atom% Pt-ZrO₂粉末のTaucプロット

図3に0.2-2.0 atom% Pt-ZrO₂の粉末の可視光照射時間に伴う4-CPの分解効率の挙動を示す。0.2、0.5 atom% Pt-ZrO₂は可視光照射時間の増加に伴い4-CPを分解できたが、1.0、2.0 atom% Pt-ZrO₂は可視光照射時間と4-CPの分解効率に直接的な関係を見出せず、むしろ分解効率は低下した。0.2 atom%の場合、0.5 atom%よりも4-CPの分解効率が低下したのは、図2からもわかるように、光吸収能の低さに起因されると考えられる。しかし、1.0 atom%以上では0.5 atom%よりも光吸収能は高いが、4-CPの分解効率は低下した。これは、過剰なPtイオンが、光生成キャリアの再結合中心として作用した結果であると推測される。したがって、4-CPの分解効率における光触媒活性に対して、最適なPtイオンドーパ量は0.5 atom%であることがわかった。

そこで、0.5 atom%のPt-ZrO₂のXPS測定を行い、得られたXPSスペクトルのピーク分解を行った結果、Pt(II)とPt(IV)が検出され、Pt-ZrO₂においても、Pt-TiO₂と同様に複数の原子価状態を発現できることが新しくわかった。しかし、0.5 atom% Pt-ZrO₂の光触媒活性は、既に報告している0.5 atom% Pt-TiO₂ 400°C焼成体の光触媒活性の1/2程度しか示さなかった。

上述のように、光生成ホールの酸化力はZrO₂の方がTiO₂よりも高い。しかしながら、Pt-TiO₂と比較して、Pt-ZrO₂の活性が低下した理由を、BET比表面積の減少挙動とXPS測定から併せて考えると、ZrO₂表面近傍に存在するPt(II)もしくはPt(IV)がTiO₂よりも多量に形成された結果、4-CPの吸着、もしくは光吸収・光反応の阻害が引き起こされたためと推測される。

【まとめと今後の展望】

可視光照射下における光触媒活性は小さいものの、ZrO₂にPtイオンをドーパすることで、可視光照射下においても駆動する光触媒を新規に創出できた。XPS測定により、ZrO₂においても、TiO₂と同様にPtイオンの複数の原子価状態を同時に発現できることがわかった。

今後の展望として、0.2、1.0、2.0 atom% Pt-ZrO₂のXPS測定および、放射光を用いたX線分光測定によるZrO₂のバルクにおけるPtイオンの原子価状態を調査する。また、フェムト秒パルスレーザーを用いた光生成キャリアの寿命や動きといったダイナミクスの解析を行い、ドーパしたPtイオンのZrO₂中の表面・バルクにおける原子価状態が光生成キャリアにどのような影響を及ぼしているのか、ということを明らかにし、これまで得られているPt-TiO₂の知見と比較しながら、可視光応答型光触媒のさらなる高活性化を達成する。その後、他の金属イオンをドーパしたZrO₂も合成し、上述の物性解析を行い、光触媒活性を徹底的に追求することで、報告者が独自に編み出した光触媒の高活性化の新規手法として確立させることを目指している。

【謝辞】

本研究助成に採択されてすぐに異動がありましたが、それに伴う諸手続きをスムーズに行って頂き、本研究結果につなげることができました。貴財団の御担当者、並びに選考委員の先生方に厚く御礼申し上げます。本研究のXPS測定は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(東京大学微細構造解析プラットフォーム)の支援を受けて実施されました。技術支援を頂いた沖津 康平博士に深くお礼申し上げます。

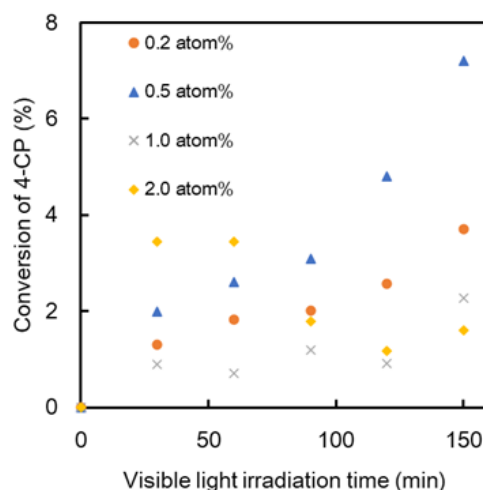


図3 0.2-2.0 atom% Pt-ZrO₂粉末の可視光照射時間における4-CPの分解効率