

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06012

研究課題名(和文)磁性可視光応答光触媒の活性メカニズムの解明と高活性化

研究課題名(英文)Elucidation and high activation of the activation mechanism of magnetic visible light response photocatalyst

研究代表者

手塚 慶太郎 (Tezuka, Keitaro)

宇都宮大学・工学部・准教授

研究者番号：00334079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒の研究は酸化チタンを中心とする非磁性(反磁性)の酸化物の研究が中心であるが、私達の以前の研究で磁性(常磁性)を有する酸化物も光触媒活性を有することや非磁性体と比べて特異な挙動を示すことを明らかにしてきた。しかし、まだ研究が極端に少なく、特異性の起源や高活性化の方法も明らかになっていなかった。

本研究で新たに複数の系で検討を行い、多くの新たな知見を得るとともに、高活性化にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒は太陽光を利用して有機物分解や水の分解でクリーン燃料である水素を生成することができるために盛んに研究が進められている。これまでの光触媒は非磁性の酸化物の研究が主流であった。私達は不対電子を持つ磁性酸化物でも活性があることを見出し、非磁性酸化物と比べて光触媒として特異な挙動を示すことも明らかにした。磁性酸化物は新しい光触媒材料として期待でき、磁性酸化物の特異性の解明や高活性化に関する本研究は重要である。

研究成果の概要(英文)：Research on photocatalysts is centered on non-magnetic (diamagnetic) oxides represented by titanium dioxide, but in our previous research, oxides with magnetism (paramagnetic) also have photocatalytic activity. It has been clarified that they exhibit peculiar behaviors as compared with non-magnetic oxides. However, there are very few studies yet, and the origin of specificity and the method of high activation have not been clarified.

In this study, we newly investigated some magnetic oxides, obtained many new findings, and succeeded in high activation to some extent.

研究分野：無機固体化学

キーワード：セラミックス 光触媒 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒は水やアルコールの分解による水素製造と、防汚・除菌するための有機物分解としての利用のため、盛んに研究が行われている。しかし、工業的に利用されている酸化チタンを含むこれまで開発された多くの金属酸化物の光触媒では、紫外光でしか活性がない。このため、太陽光の多くを占める可視光で効率的に作用する光触媒の開発を目指して、多くの研究者が研究を行っている。

これまで研究が進んでいる金属酸化物はTiO₂のTi(IV)のようにd軌道に全く電子がないd⁰電子配置またはd¹⁰のようにd軌道が完全に満たされている電子配置のものが多く、これらの金属酸化物のほとんどは3 eV 以上のバンドギャップを持つため、紫外線しか吸収しない。このため、可視光活性を示さない。一方、dⁿ遷移金属酸化物 (0 < n < 10) は、可視光を吸収する。しかし、これまで、dⁿ (0 < n < 10) 遷移金属酸化物は、光触媒反応が起こりにくいとされて研究が遅れている。我々はdⁿ遷移金属酸化物の光触媒活性の程度は、d電子数、結晶構造、電子構造等によって異なると考えた。d電子数に関しては、d⁵電子配置をとる+3価の鉄イオンの場合はd軌道が半分満たされており、高スピン状態では、遷移の一つであるd-d遷移はスピン禁制になる。我々は、ここに注目し、+3価の鉄を含む複合酸化物の光触媒研究を行ってきた。この結果、多くの磁性を有するFe(III)複合酸化物において光触媒活性があることを明らかにしてきた。しかも、従来の光触媒にはない特異な特徴が複数あることがこれまでの研究でわかってきた。しかし、Fe(III)複合酸化物の光触媒に関する研究はまだ少なく、+3価の鉄が光触媒反応に及ぼす影響や反応機構は未解明な部分が多い。

2. 研究の目的

本研究では、これらの特徴の起源や反応メカニズムを明らかにし、さらには、磁性と可視光応答性を併せ持った新しい光触媒の開発指針を得るために、まずは、主にいくつかのFe(III)複合酸化物のFeサイトに非磁性元素を置換した固溶体を精密合成し、置換に伴う結晶構造や光触媒特性の変化を調べた。また、高活性化のために合成方法や助触媒についても検討を行った。ここでは、研究を行ったいくつかの系の中で、SrFe_{12-x}Ga_xO₁₉の系についての内容を報告する。

3. 研究の方法

SrFe_{12-x}Ga_xO₁₉ 固溶体は固相反応法で合成した。金属酸化物を原料に用いて、それらを化学量論比で秤量・混合し、950 °C・5 h でか焼、1350 °C・5 h で本焼、1000 °C・10 h でアニールすることにより焼成した。

得られた試料は粉末 X 線回折 (XRD) 測定により相を同定した。その後、RIETAN- VENUS (F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130 (2007) 15-20) により Rietveld 解析を行った。結晶構造は、VESTA (K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, (2011) 1272-1276) を用いて描画した。UV-Vis 拡散反射スペクトル測定で反射率とバンドギャップを調査し、X 線光電子分光 (XPS) 測定により価電子帯上端のエネルギー準位を見積もった。粒子形状はSEMにより観察した。

光触媒活性の評価はキセノンランプ照射下でメタノール分解によるH₂生成量をガスクロマトグラフィーで定量して行った。

4. 研究成果

(1) 合成と結晶構造

固溶体 SrFe_{12-x}Ga_xO₁₉ (x=0, 3, 6, 9, 12) を合成したところ x=12 以外の組成では単相が得られた (図 1)。x=12 の組成に関しては、図 1 で不純物として未反応のGa₂O₃が観察された。このため、反応性を向上させるために原料のGa₂O₃をボールミルを用いて長時間粉碎し、粒子サイズを小さくしたところ、不純物は著しく減少した。しかし、完全な単相にはならなかった。得られた試料の Rietveld 解析により結晶構造の精密化を行った。精密化された SrFe₁₂O₁₉ の結晶構造を図 2 に示す。既報の SrFe₁₂O₁₉ と同様の構造であることがわかった。Ga の置換に伴い格子定数は小さくなることが確認できた。これは Fe のイオン半径が Ga のイオン半径よりも大きいためと考えられる。

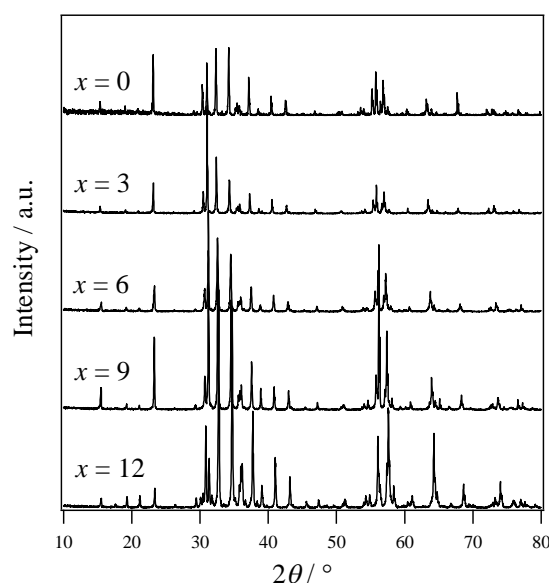


図 1 SrFe_{12-x}Ga_xO₁₉ の XRD パターン

(2) 特性評価

試料の写真を図3に示す。FeサイトのGa置換、つまり x の増加に伴い色が薄くなっていき、 $x=12$ で完全に白色になった。これらの試料の拡散反射スペクトルの測定結果を図4に示す。 x の増加に伴い反射率が上昇し、 $x=12$ で可視光領域ではほとんど吸収がなくなった。このことは、図3の粉末試料の色の変化とも良い一致を示した。次にバンドギャップを見積もるためにこれらの拡散反射スペクトルをKubelka-Munk変換し、 T_{auc} プロットを作成した。すべての試料は直接遷移と仮定してプロットを行い、バンドギャップを算出したところ、 x の増加に伴いバンドギャップが増大した。特に $x=12$ の時に急激な増加がみられた。これはFe(III)のサイトが完全にGa(III)に置換されたことにより満たされていない d 軌道の電子がなくなったためと考えられる。

次に、価電子帯上端の準位を明らかにするために価電子帯上端付近のXPS測定を行った。それぞれの組成において、データの接線を引き、その交点を価電子帯の上端の準位として見積もった。アナターゼ型の TiO_2 の価電子帯の上端準位を基準に各組成の価電子帯の上端の準位を計算した。その結果、価電子帯上端の準位は x の増加に伴い、減少する結果となった。この理由としてはFe(III)の割合が大きい時は、Fe $3d$ 軌道が大きな寄与を示しているためと考えられる。この傾向はこれまで検討を行った鉄複合酸化物の固溶体の結果とも一致した。

次に光触媒活性についての結果について述べる。固溶体の光触媒活性を、メタノール分解反応を用いて測定した。その結果、Ga固溶量が増加すると活性が減少する結果が得られた。この傾向はこれまで検討を行った鉄複合酸化物の固溶体の結果と一致した。

これらの結果を受けて、バンド構造と光触媒活性の関係やこの軌道が光による電子遷移に使われているかについても議論した。

(3) 光触媒の高活性化

次に、 $SrFe_{12}O_{19}$ の光触媒活性を改善する方法について検討を行った。まず、合成時の雰囲気を変えて空気中から酸素気流下に変更した。酸素気流下で合成した試料の活性を調査したところ、 $SrFe_{12}O_{19}$ について活性のわずかな減少が確認された。これは私達が今までに調査した系では見られない傾向であり、今後のさらなる調査が必要である。

次に、助触媒の検討を行った。これまで、Ptを助触媒として担持した場合は活性が観測されないことが多かったが、まずは今回の系でもPtについて検討を行った。Ptの担持を光析出法と含浸法の両方で検討を行ったが、どちらも活性は見られなかった。

そこで、今回はこれまでに知られている助触媒について複数検討を行ったところ、複数の系で活性の向上が見られた。この結果は、鉄系の複合酸化物としては新しい結果であり、ある程度の高活性化に成功した。

今回の研究で、研究が進んでいない磁性光触媒についての多くの新たな知見が得られた。今回の研究成果を基に、今後は、反応メカニズムの詳細な解明とさらなる高活性化について研究を進めていく。

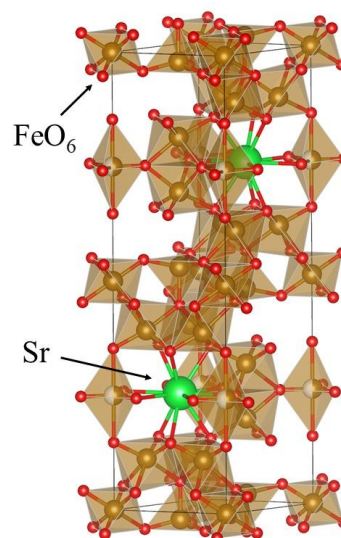


図2 $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ の結晶構造

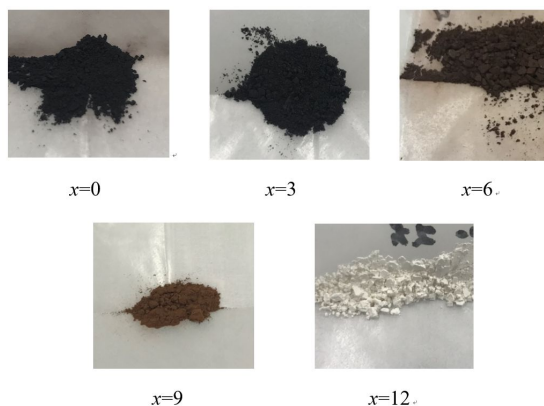


図3 $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ の粉末試料の色

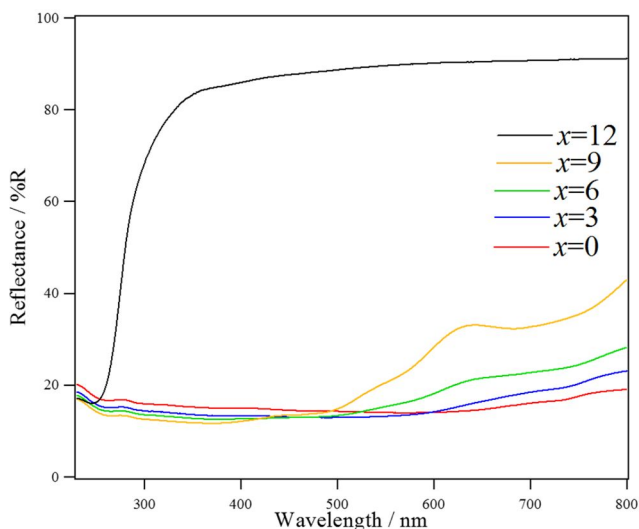


図4 $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ の拡散反射スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 TAMURA, Kazuya; TEZUKA, Keitaro; ITO, Chihiro; TASAKI, Ayane; SHAN, Yue Jin
2. 発表標題 Preparation and Photocatalytic Activities of Solid Solutions SrFe _{12-x} GaxO ₁₉
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井城和真, 小野稜太, 手塚慶太郎, 単躍進
2. 発表標題 MgFe _{2-x} MxO ₄ (M=Al, Ga)の合成と光触媒特性
3. 学会等名 第35 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野 稜太, 手塚 慶太郎, 単 躍進
2. 発表標題 MgFe _{2-x} MxO ₄ (M=Al, Ga)の合成と光触媒特性に関する研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村和也, 手塚 慶太郎, 単 躍進
2. 発表標題 SrFe _{12-x} GaxO ₁₉ 固溶体の合成と光触媒活性に関する研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------