

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05659

研究課題名(和文) ソフトプロセスによる金属酸化物中への酸素欠陥導入および欠陥量制御手法の開拓

研究課題名(英文) Introduce of oxygen vacancies into the metal oxides and amount control of these by unique soft synthetic process

研究代表者

松本 太輝 (Matsumoto, Taki)

宇都宮大学・機器分析センター・准教授

研究者番号：00419417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：独自のゾル-ゲル法により合成した「低次元成長金属酸化物」を前駆体とし、窒素源試薬との複合化と真空下での焼成を組み合わせることで、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの合成系において、酸素欠陥を積極的に導入する新たな合成プロセスを開拓した。また酸化チタン系においては酸素欠陥の再酸化によって、酸化ジルコニウムにおいては焼成時の真空度を変化させることで、酸素欠陥量の自在な制御も達成した。得られた試料の可視光照射下での光触媒活性を評価したところ、酸化チタン系においては、光触媒活性の顕著な酸素欠陥量の依存性が観察された一方で、酸化ジルコニウム系では酸素欠陥量の依存性は観察されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高温高圧を必要としないソフトなプロセスにより化学的に安定な4族、5族の金属酸化物中に「酸素欠陥」を導入する新たなプロセスを開発したことで、欠陥導入型金属酸化物材料の応用、適用領域が今後いっそう広がるものと考えられる。特に酸素欠陥量が精密に制御された欠陥導入型金属酸化物の合成が可能となったことから、これらに関して光触媒活性やORR活性を評価し酸素欠陥量の影響を明確化することで、特異な光電気化学特性の発現機構の解明および光触媒/電極触媒材料の高度化・高活性化につながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Low-dimensional growth titanium and zirconium oxides were used as starting materials, and were mixed with hydroxylamine as a nitrogen source. When the sample was calcined under vacuum, a large amount of oxygen vacancies were introduced. For the titanium oxide system, the content of oxygen vacancy can be controlled by the re-calcination temperature in oxygen-containing stream to partially oxidize the introduced oxygen vacancies, while can not for the zirconium oxide system. The control of the content of oxygen vacancies in the zirconium oxide system was achieved by controlling the degree of vacuum during calcination.

When the photocatalytic activity of the obtained samples was evaluated under visible light irradiation, a significant dependence of the photocatalytic activity on the amount of oxygen vacancies was observed in the titanium oxide system, while in the zirconium oxide system, no dependence was observed.

研究分野：無機合成化学

キーワード：酸化チタン 酸化ジルコニウム 酸素欠陥 光触媒

1. 研究開始当初の背景

化学的に安定な 4 族、5 族の金属酸化物中に「酸素欠陥」を導入することにより、光触媒能や酸素還元 (ORR) 能といった特異な光電気化学特性を発現することが見いだされ、機能性材料としての応用研究が進められてきている。このような機能の高度化や高活性化のためには、酸素欠陥によるこれらの特異な光電気化学特性の発現機構を明らかにし、その作用に関して統一的な見解を得ると共に、より高機能な材料を合成するための指針を策定することが何より重要であると考えられる。しかしながら既に結晶化している酸化物固体内へ酸素欠陥を導入するためには、高温下での加熱、加熱しながらの水素プラズマ処理、高圧下での水素還元処理といったハードなプロセスを必要とし、その制御の難しさから導入欠陥の量や状態を十分に制御できないことに加え、結晶相の転位や緻密化による比表面積の低下等、他の物性パラメーターも同時に変化させてしまうために、酸素欠陥の影響を純粋に議論することが困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、金属-酸素-金属結合が一次元鎖状に成長した「低次元成長酸化物」を前駆体とするソフトな酸素欠陥導入プロセスを新たに提案するとともに、導入される酸素欠陥量を他の物性とは独立に精密制御する手法を開拓することを主たる目的としている。また得られた欠陥導入型金属酸化物に関して光触媒活性や ORR 活性を評価し酸素欠陥量の影響を明確化することで、特異な光電気化学特性の発現機構の解明および光触媒/電極触媒材料の高度化・高活性化につながるものと期待される。

3. 研究の方法

本研究は、申請者らがこれまで触媒を用いた独自のゾル-ゲル法により合成してきた「低次元成長金属酸化物」を前駆体とし、高温高圧を必要としないソフトな手法によって、酸素欠陥が導入された金属酸化物を合成することを骨子としている。

「低次元成長金属酸化物」は金属-酸素-金属の結合が鎖状一次元に成長した無機高分子であり、金属酸化物でありながら透明性・溶解性・えい糸性といった酸化物固体とは異なる性質を有し、液相プロセスによって他の物質との複合化が容易に行える特徴がある。これまでの自身の研究において「低次元成長酸化チタン」を前駆体とし、これを窒素源試薬と複合化した後、400°C程度の比較的温和な条件で加熱・結晶化することで、可視光照射下で高い光触媒活性を示す「窒素ドーブ型酸化チタン」が得られることを報告している。また、この合成プロセスにおいて、結晶化の過程において一度ドーブされた窒素の一部が脱離して酸素欠陥が生じることを見いだしている。

本研究ではこのような独自の合成手法と知見を応用・展開し、酸化物固体に酸素欠陥を導入する従来手法とは異なり、前駆体である低次元成長酸化物から酸化物固体が生成(あるいは結晶化)する際に、自発的に酸素欠陥が形成される新たな酸素欠陥導入プロセスを確立しようとするものである。このような手法が確立できれば、金属酸化物中に酸素欠陥をより積極的に導入することが可能となることに加え、合成時の各種のパラメーター(加熱温度、加熱雰囲気、窒素源量、窒素源種等)を変化させることで、酸素欠陥量を精密に制御できることが期待される。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン合成系における酸素欠陥導入および欠陥量制御手法の開拓

既報に従い、独自に合成した「低次元成長酸化チタン」を出発物質とし、窒素源であるヒドロキシルアミンを複合化し、温水による後加水分解、洗浄、乾燥、400°Cでの焼成を経て、アナタースに結晶化した窒素ドーブ型酸化チタンを得た。

焼成雰囲気を変化させて試料を合成し、欠陥トラップ電子に帰属されると考えられる ESR シグナル ($g = 2.001$) の強度から導入される酸素欠陥量を評価したところ、酸素気流中ではほとんどシグナルが得られず窒素気流中では僅かにシグナルが観察されたのに対し、真空下で焼成することによって明瞭なシグナルが得られた(図1)。真空下で焼成することによって複合化窒素の脱離が促進されることで、酸素欠陥が積極的に導入されるものと考えられる。

真空下焼成した試料を酸素気流下で再焼成し、導入した酸素欠陥を部分的に酸化消失させることで、酸素欠陥量の制御を試みた。以降、図中の試料に関して、真空焼成温度を V、含酸素気流下焼成温度を O として表す。

一度真空下 400°C で焼成し欠陥を導入した試料に関して、5%含酸素気流下、種々の温度で試料を再焼成したところ、得られる ESR シグナルの強度は低下した。また再焼成温度が高くなるほど強度の低下がより顕著であり、最初から含酸素気流下 400°C で焼成した試料では、ESR シグナルはほとんど観察されなかった(図2)。

またこれらの試料の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、可視域のブロードな吸収 (Ti^{3+} 種による吸収であり酸素欠陥量を間接的に反映していると考えられる) は、再焼成温度が高くなるほど弱くなった。

一方、得られた各試料の結晶性を XRD、比表面積を窒素吸着 BET、窒素ドーブ量を XPS により評価したが、顕著な差異は観察されなかった。

以上の結果から、結晶性、比表面積、窒素ドーブ量がほぼ同等でありながら、酸素欠陥量だけが連続的に異なる一連の試料を合成できたものと考えられる。

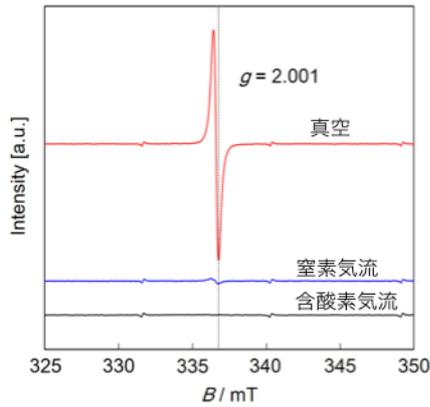


図1 試料の ESR スペクトル

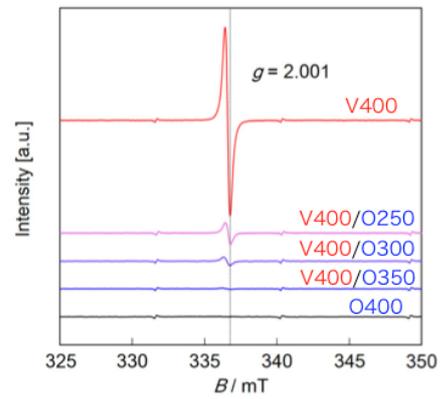


図2 試料の ESR スペクトル

(2) 酸化ジルコニウム合成系における酸素欠陥導入および欠陥量制御手法の開拓

酸化チタン系と同様の手順により独自に合成した「低次元成長酸化ジルコニウム」を出発物質とし、窒素源であるヒドロキシルアミンを複合化し、温水による後加水分解、洗浄、乾燥、500°Cでの焼成を経て、正方晶に結晶化した窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを得た。

酸化チタン系と同様に、真空下で焼成することによって複合化窒素を脱離させ、試料中に酸素欠陥を導入すると共に、真空下焼成した試料を酸素気流下で再焼成し、導入した酸素欠陥を部分的に酸化消失させることで、酸素欠陥量の制御を試みた。

窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを真空下で焼成すると、酸化チタン系と同様に欠陥トラップ電子に帰属されると考えられる ESR シグナルが明瞭に発現し、酸素欠陥を導入することができた。しかしながら、含酸素気流下での再焼成を行っても、ESR シグナルの強度はほとんど変化しなかった。最初から含酸素気流下 500°C で焼成した試料でも、ESR シグナルは明瞭に観察された (図3)。これらの試料間の結晶性に顕著な差異は観察されなかった。

以上の結果から、酸化ジルコニウム系に導入した酸素欠陥は酸化チタン系と比較して酸化雰囲気に対して安定であるものと考えられる。再酸化温度による酸素欠陥量の連続的な制御は不可能であると考えられ、酸化ジルコニウム系において適用可能な新たな欠陥量制御手法の開拓が必要である。

真空下での焼成により複合化窒素の脱離が促進されることで酸素欠陥が導入される。このような酸素欠陥の生成機構に着目し、真空度を制御し、複合化窒素の脱離の程度を変化させることで酸素欠陥量の制御を試みた。

得られた窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを、種々の真空度の元で焼成したところ、得られる ESR シグナルの強度が変化し、真空度が高くなるほど (圧力が低くなるほど) シグナル強度は増大した。(図4)。

またこれらの試料の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、可視域のブロードな吸収は、真空度が高くなるほど強くなった。

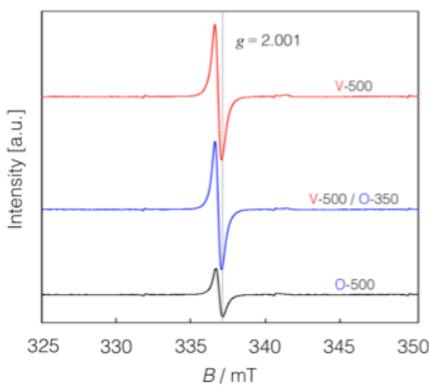


図3 試料の ESR スペクトル

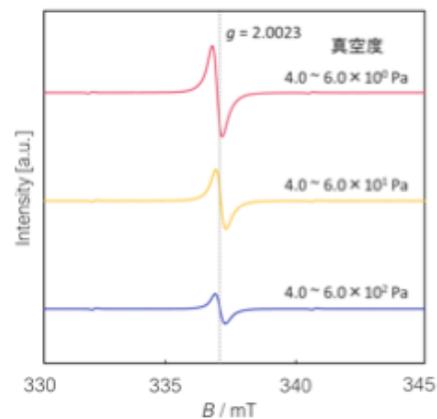


図4 試料の ESR スペクトル

以上の結果から、焼成時の真空度を制御することで、酸素欠陥量が連続的に異なる一連の試料を合成できたものと考えられる。

一方、得られた各試料の結晶性を XRD により評価したところ、真空度が低下するほど結晶性が低下した。真空度が低い場合は複合化窒素の脱離が十分に進行しないため、残留する複合化窒素が結晶化を妨げるものと考えられる。

(3) 光触媒作用への酸素欠陥量の影響

本研究で得られた酸素欠陥量が種々異なる酸化チタンおよび酸化ジルコニウム試料に関して、可視光 ($440 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) 照射下での光触媒活性を評価した。酸化チタンおよび酸化ジルコニウムは、通常可視光域に吸収を持たず可視光照射下では光触媒作用を発現しないが、本研究で合成した酸素欠陥を導入した試料は、いずれも可視光照射下で光触媒作用を示した。

酸化チタン系においては、光触媒活性の顕著な酸素欠陥量の依存性が観察され、酸素欠陥量が中程度の試料で、最も高い活性が得られた。またこのような極大値を示す依存性から、酸素欠陥の作用機構を推察し、励起電子が伝導体から表面酸素欠陥に捕捉されることにより生じる正の作用と、内部酸素欠陥に捕捉されることにより生じる負の作用が生じる機構を提案した。

一方、酸化ジルコニウム系では顕著な酸素欠陥量の依存性は見いだせず、明らかな依存性が観察された酸化チタン系の結果と対照的であった。酸化ジルコニウムのバンドギャップは約 5.0 eV と酸化チタンのそれよりも広く、可視光で励起することができないため、得られた試料の可視光照射下での光触媒作用は価電子帯から酸素欠陥準位への電子の励起によってのみ生じているものと考えられる。酸化チタン系で提唱された正の作用や負の作用が生じないため、酸素欠陥量の依存性が観察されなかったものと推察される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------