

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：32636

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05675

研究課題名（和文）希土類含有ペロブスカイト型光触媒のカチオン置換による可視光応答化

研究課題名（英文）Enhancement of visible photocatalytic activity by cation substitution of perovskite oxides containing rare earths

研究代表者

平 靖之 (Taira, Nobuyuki)

大東文化大学・経営学部・准教授

研究者番号：40369939

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：希土類であるセリウムを含むペロブスカイト型酸化物BaCeO₃は、紫外光を照射することにより光触媒活性を示すものの、可視光には応答しないことが知られている。本研究では、このBaCeO₃に異なる希土類イオンを置換固溶させることで、紫外光にしか応答しなかった光触媒の可視光応答化を目指す。希土類含有ペロブスカイト型固溶体BaCe_{1-x}R_xO₃ (R = 希土類)について、試料合成に固相法および液相法を駆使することで試料の結晶構造、化学組成、形態を制御し、未だ解明されていないBaCe_{1-x}R_xO₃の光触媒活性を明らかにし、希土類化合物群における可視光応答型光触媒探索の新たな指針を掲げることを目指している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い光触媒活性を示す二酸化チタンは紫外光でしか機能しないため、太陽エネルギーや室内灯などの豊富に存在する可視光を効率良く利用することが出来ない。そのため、可視光によって駆動する光触媒の開発が切望されているが、これまで調べられた可視光応答型光触媒の性能は実用レベルには到底及ばないほど低く、新物質の更なる探索が急務である。本研究では、これまでほとんど注目されていない希土類元素を含む光触媒に関する研究であり、新たな物質探索の指針の一つとなり得る。また、試料の合成プロセスを検討することで性能を向上させることに成功しており、材料化学分野にも新たな知見を与えている。

研究成果の概要（英文）：It is known that perovskite-type oxide BaCeO₃ containing cerium, which is a rare earth element, shows photocatalytic activity when irradiated with ultraviolet light, but does not respond to visible light. In this study, we aim to make the photocatalyst that responds only to ultraviolet light responsive to visible light by substituting and dissolving different rare earth ions in BaCeO₃. For the rare earth-containing perovskite-type solid solution BaCe_{1-x}R_xO₃ (R = rare earth), the crystal structure, chemical composition, and morphology of the sample were controlled by the solid-phase method and the liquid-phase method for sample synthesis. We aim to clarify the photocatalytic activity of BaCe_{1-x}R_xO₃ and to set up new guidelines for the search for visible-light-responsive photocatalysts in the group of rare-earth compounds.

研究分野：無機固体化学

キーワード：光触媒 希土類元素 可視光応答 酸化物 ペロブスカイト

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

光触媒反応は、本多・藤嶋効果（Fujishima *et al. Nature*, 1972）で知られるように、光によって半導体中に励起された電子と正孔の酸化・還元力を利用する反応である。高い光触媒活性を示す二酸化チタンは紫外光しか機能しないため、太陽光エネルギーや室内灯などの豊富に存在する可視光を効率良く利用することが出来ない。そのため、可視光によって駆動する光触媒の開発が切望されており、チタン化合物を中心にして光触媒の可視光応答化が試みられてきた。しかしながら、これまで調べられた可視光応答型光触媒の性能は実用レベルには到底及ばないほど低く、新物質の更なる探索が急務である。

申請者らは、2016年に希土類であるテルビウムを含むペロブスカイト型酸化物 BaTbO_3 が、可視光照射により光触媒活性を示すことを発見している（Taira *et al. Chem. Lett.*, 2016）。これまで一般に行われてきた光触媒探索の指針では、 d^0 電子配置を有する遷移金属および d^{10} 電子配置を有する p ブロック元素を含む化合物に調査対象が限られてきた。 d^0 電子配置の酸化セリウム CeO_2 やペロブスカイト型酸化物 BaCeO_3 について少し調べられているものの、 BaTbO_3 の様に f 電子を有する希土類化合物の光触媒活性はほとんど知られていない。これまで注目されていない希土類化合物が光触媒活性を示すことが明らかになり、希土類化合物群に新たな可視光応答型光触媒が見つかる可能性が高くなった。

ペロブスカイト型酸化物 BaCeO_3 は、紫外光を照射することにより光触媒活性を示すことが報告されているが、可視光には応答しない（Yuan *et al. Solid State Ionics*, 2008）。本研究計画は、 BaCeO_3 光触媒に異なる希土類イオンを置換固溶させることで、光触媒の可視光応答化を目指す。置換型固溶体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (R = 希土類) について、複数の合成手法を用いることで試料の結晶構造、化学組成、形態を制御し、これらの物質が可視光照射によって光触媒活性を示す起源を探る基礎研究を行う。

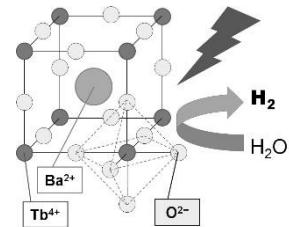
2. 研究の目的

環境破壊の要因と考えられている CO_2 を発生する化石燃料の代わりに、クリーンなエネルギーが求められている。クリーンエネルギーである水素を利用するため、水分解が可能な光触媒を用いることで、水素を発生させることができる。光源として太陽光（可視光）を利用できる光触媒の開発を目指し世界中で精力的に研究が行われているが、実用に到る程度の活性を持つ光触媒は未だ見つかっておらず、ブレークスルーが求められているのが現状である。可視光応答型光触媒は単に水素発生だけではなく、太陽光や蛍光灯（白色 LED）による屋内での浄化技術としても大きく期待されている。光触媒の脱臭、抗菌、防汚、防曇効果などを利用した製品開発が盛んに進められており、我々の生活に与える影響はかなり大きい。

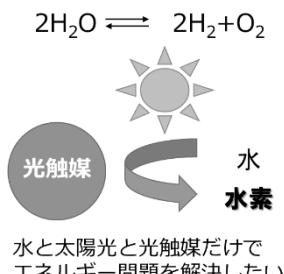
計画している本実験の特徴として、以下の 3 点がある。

- ① 一般に行われている光触媒探索とは異なり、希土類化合物に注目している：これまで行われてきた光触媒探索では、遷移金属および p ブロック元素を含む化合物に調査対象が限られてきた。 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ の様に f 電子を有する希土類化合物の光触媒活性はほとんど知られておらず、申請者らのグループが中心となって研究を行っている。申請者らは光触媒活性だけではなく、これまで希土類を含む複合酸化物の電気・磁気的性質について精力的に研究を行ってきた。
- ② 多様性に富む構造を有するペロブスカイト型化合物に注目している：ペロブスカイト型化合物 ABX_3 は、その構造と組成の多様性に由来して「機能の宝庫」といわれている。誘電体やイオン伝導体、最近では優れた太陽電池材料などの様々な材料として注目されているが、その幅広さは A, B, X の各サイトが比較的容易に化学置換が可能であることに起因している。申請者らはこれまでペロブスカイト型複合酸化物の合成と電気・磁気的性質について精力的に研究を行ってきた。
- ③ 複数の合成手法により光触媒試料の形態を制御することができる：申請者らは、これまで液相プロセスを用いた無機化合物の合成を行ってきた。共沈法、錯体重合法、水熱法などを駆使して、目的の試料を得て形態を制御することに成功してきた。これらの手法を用いることで、 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ 系の光触媒活性の起源を明らかにすることができ、さらに光触媒活性の大幅な向上が期待できる。

このように本研究計画によって、新規希土類含有光触媒の物性を明らかにし、希土類化合物群における可視光応答型光触媒探索の新たな指針を掲げることが出来ると考えている。



- $4f^7$ 電子配置が軌道を半占有するため有効？
- 液相合成法を用いると触媒活性が高くなる？
- ペロブスカイト型構造が与える影響は？



3. 研究の方法

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、新規可視光応答型光触媒である希土類含有ペロブスカイト型固溶体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (R = 希土類) について、複数の合成手法を用いることで試料の結晶構造、化学組成、形態を制御し、光触媒活性を示す起源を探る。本研究は研究期間内には以下のことを明らかにする。

- ① これまでに申請者は次に示す予備的な研究結果を得ている。固溶体 $\text{BaCe}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{O}_3$ (R = La, Pr, Gd) の光触媒活性を可視光照射下で評価したところ、全ての固溶体が元の BaCeO_3 より高い分解効率を示すことを明らかにしている。光触媒活性がペロブスカイト型の構造から受ける影響を調べるために、徐々に構成イオンを変化させた置換型固溶体等を合成し、詳細に結晶構造を調べ光触媒活性との相関を明らかにする。
- ② 液相プロセスで得られた試料が高い活性を示すのは、主に(1)光触媒反応が起こる比表面積が大きいため、(2)光触媒反応を阻害する格子欠陥が抑えられるためであると考えられる。そこで複数の合成手法を用いて、試料の比表面積および格子欠陥等を精密に制御し、光触媒活性との相関を調べる。

【固溶体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (R = 希土類) の合成とそれらの光触媒活性】

a. 固相法を用いた試料の合成

固溶体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (R = 希土類) について、一般的に用いられている固相反応法を用いて合成を行う。出発物質を混合した粉末を、電気炉を用いて 1000°C ~ 1400°C の温度条件で加熱する。通常、固体中で希土類イオンは+3 値の状態が安定であるが、 BaCeO_3 中ではセリウムイオンの価数は高い原子価状態の Ce^{4+} である。しかしながらペロブスカイト型構造では、ある程度の酸素欠損が許容されるため、還元された Ce^{3+} イオンが生成する可能性がある。試料合成における加熱の際、高酸化数状態の Ce^{4+} を安定化するために、酸素分圧を制御した雰囲気下での焼成を行う。生成相の同定には、粉末 X 線回折測定 (XRD) を行い、得られたデータを用いてリートベルト解析 (RIETAN-FP, F. Izumi et al., *Solid State Phenom.*, 2007) を行うことによって、試料の結晶構造を精密化する。X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い、試料中の希土類の酸化数を調べる。

b. 試料の光触媒活性

固相反応法、および後に述べる液相法により得られた試料の光触媒活性を、水分解による水素発生量で評価し、比較検討を行う。助触媒として塩化白金酸を用いて白金微粒子を試料に担持させ、水中に懸濁させた光触媒試料にキセノンランプ、疑似太陽光などの光を照射し、反応容器中の気相をガスクロマトグラフにより分析することで、1 時間ごとの水素発生量を求める。

c. 液相法を用いた試料の合成と光触媒活性

光触媒の活性を向上させるために、粒径が小さく（比表面積が大きく）、欠陥の少ない試料の合成を目指す。固相反応法では試料の形態を制御することは難しいので、液相を利用した錯体重合法を用いる。申請者は以前より右図に示すように適切な出発物質を選定することで、無機材料の形態制御に成功してきている。

固溶体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (R = 希土類) について、錯体重合法を用いて合成し、固相反応法試料と比較を行う。水溶性の金属塩を出発物質として、キレート剤のクエン酸とともにメタノールおよびプロピレングリコール中に溶解させる。出発物質を均質な溶液にすることで、組成にムラの無い試料を得ることができ、加えて試料の形態を制御することができる。得られた前駆体溶液を加熱すると、固化して樹脂になり、さらに樹脂を焼成して目的のペロブスカイト型酸化物を合成する。

生成相の同定は固相反応法試料と同様に行い、試料の形態が異なることが期待できるので、加えて走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および BET 法による比表面積測定を行う。光触媒活性も同様に、反応容器中の気相をガスクロマトグラフにより分析することで、1 時間ごとの水素発生量を求める。

4. 研究成果

XRD 測定により、 800°C ~ 1200°C で焼成した BaCeO_3 試料の結晶相を同定した。全ての試料において、直方晶 BaCeO_3 の文献値と一致する XRD パターンが見られた。 1000°C 以下で焼成した試料では、炭酸バリウム BaCO_3 由来のピークが確認された。今回用いた錯体重合法では、Ba 源として $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を用いて前駆体ゲルを調製したが、この前駆体を焼成する段階でゲル中の Ba が酸化され BaCO_3 が生じる。このため、出発物質ではない BaCO_3 が不純物として検出されたと思われる。この不純物ピークは、より高い温度での焼成で消失した。 1100 ~ 1200°C で焼成した試料では、目的の BaCeO_3 相のみが単相で得られ、回折ピークの半値幅が狭く、結晶性の良い試料が得られた。

試料の IR スペクトル測定より、 1000°C で焼成した BaCeO_3 試料においては、 1450 cm^{-1} 付近にピークが観測された。このピークは、炭酸イオン CO_3^{2-} の CO 伸縮振動に帰属される。したがつ

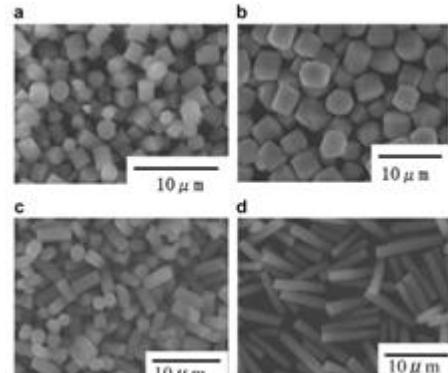


図 形態を制御した無機材料

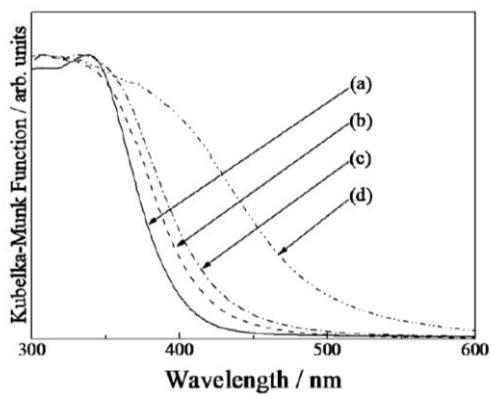


図-1 固溶体試料の拡散反射スペクトル,
 (a) BaCeO_3 , (b) $\text{BaCe}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_3$, (c)
 $\text{BaCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_3$, (d) $\text{BaCe}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_3$

て、1000°C 以下で焼成した試料は、その焼成時間に関わらず BaCO_3 相が不純物として存在していると考えられる。一方で、1100°C, 1200°C で焼成した試料では、 CO_3^{2-} のピークが存在しなかつたため、1100°C 以上の焼成で試料中の全ての炭酸イオンを除くことができたと考えられる。

BaCeO_3 前駆体の TG/DTA 測定の結果より、 BaCeO_3 前駆体の重量減少は、大きく分けて三段階ある。第一段階では、室温から 300°C までの間に 2.3% の減少が観測された。第二段階では 300°C から 650°C までの間に 6.9% の減少があり、第三段階では、650°C から 1050°C までの間に 8.7% の減少が観測された。1050°C 以上の高温では重量変化が観測されなかった。第一段階の重量減少は、試料表面に物理吸着した水の蒸発や、前駆体中にわずかに残存していた有機物の酸化的除去によると考えられる。第二、第三段階の減少はそれぞれ直方晶、三方晶炭酸バリウム BaCO_3 の分解によると考えられ、その減少率である 15.6% という値は、理論的な減少率である 12% と、ある程度一致した。300°C 以上でも有機不純物が残存し、それがより大きな重量減少に寄与したと思われる。DTA 曲線からは 3 つの吸熱ピークが観測された。直方晶 BaCO_3 の分解に伴う吸熱ピーク、 BaCO_3 の直方晶から三方晶への多形転移に伴う吸熱ピーク、三方晶 BaCO_3 の分解に伴う吸熱ピークに帰属できる。TG 測定、DTA 測定共に一致した結果が得られた。XRD 測定において 1000°C 以下の試料に不純物 BaCO_3 による回折ピークが観測されたように、TD/DTA 測定からも 1050°C 以下の試料には BaCO_3 が含まれることが分かった。

BaCeO_3 試料のラマンスペクトル測定より、測定範囲内において 3 つの特徴的なピークが観測された。 230 cm^{-1} および 350 cm^{-1} 付近のピークは、直方晶 BaCeO_3 に由来するピークである。また、 480 cm^{-1} 付近のピークは BaCeO_3 中の CeO_2 含有量に比例することが報告されている。1000°C で焼成した BaCeO_3 中には CeO_2 が存在していたが、

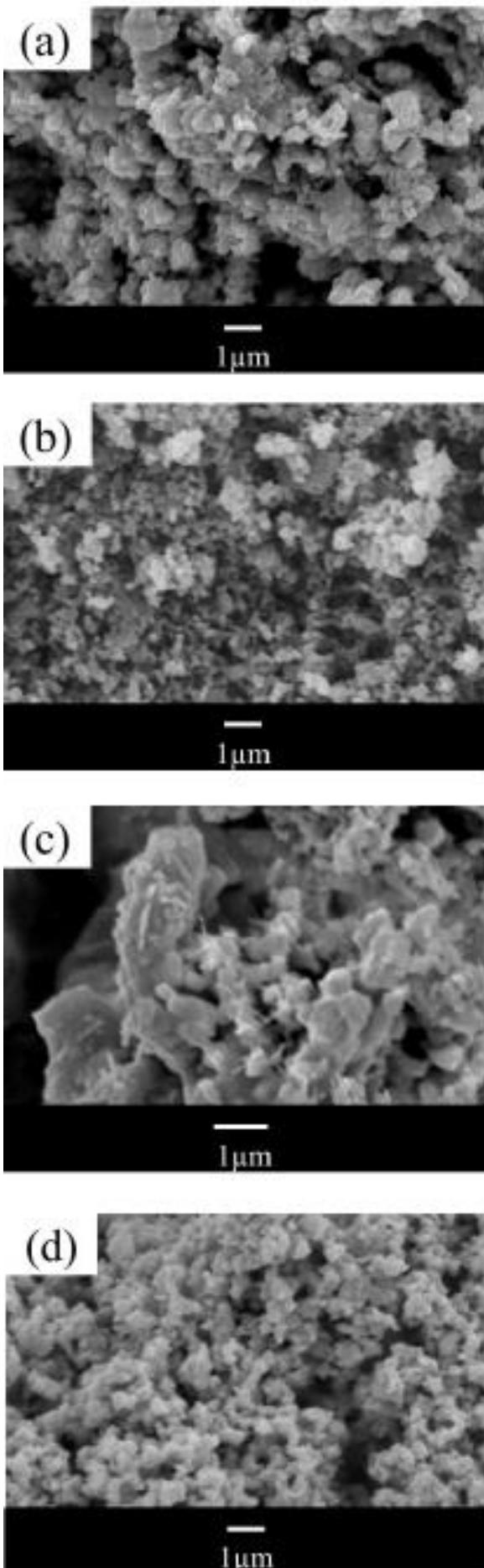


図-2 固溶体試料の SEM 画像, (a)
 BaCeO_3 , (b) $\text{BaCe}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_3$, (c)
 $\text{BaCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_3$, (d) $\text{BaCe}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_3$

1100°C の焼成で未反応 CeO₂が消失したことが分かる。XRD, TG/DTA 測定では不純物として未反応 BaCO₃のみが観測されたが、ラマンスペクトルより未反応 CeO₂の存在も検出した。また、これらの測定結果より BaCO₃と CeO₂は 1100°C 程度の焼成で完全に反応が進行し、BaCeO₃ 単相が得られることが分かった。

1000°C および 1200°C で焼成した BaCeO₃ 試料の SEM 画像から、1000°C で焼成した BaCeO₃ では直径 0.1 μm 程度の粒子が見えるが、1200°C で合成した試料では、高温の焼成により直径 1 μm 程度まで粒子が成長した。粒子径の増加は比表面積の減少につながるため、試料表面の活性サイト数が減少することになる。

したがって、一般に光触媒粒

子の粒径増加は光触媒活性の低下を引き起こすと考えられる。XRD, TG/DTA, ラマン測定からは 1100°C 以上の高温焼成した BaCeO₃ が結晶性の点で優位であるが、SEM 画像からは比表面積の点で 1000°C 以下で焼成した BaCeO₃ の方が優位であると言える。

高温での焼成により粒径が大きくなり、比表面積が低下したために活性が低下したと考えられる。一方で、900°C 以下の焼成で得られた BaCeO₃ は結晶性が低いため光触媒として機能しなかつたと考えられる。以下の実験では、BaCeO₃ 固溶体試料の焼成温度として 1000°C を採用した。

XRD 測定により、得られた固溶体試料の結晶相を同定した。全ての試料において、直方晶ペロブスカイト型複合酸化物 BaCeO₃ の文献値と XRD パターンが一致したため、目的の複合酸化物が得られたと思われる。また、得られた XRD パターンより、格子定数を算出した。置換固溶した R³⁺ イオン半径が小さくなるほど格子定数の積である単位格子体積は減少したため、試料中の R³⁺ イオンの固溶が確認できた。

試料の紫外可視吸光特性を検討するために、拡散反射スペクトル測定を行った。拡散反射スペクトルの測定結果を図-1 に示す。この図より算出された BaCeO₃ の吸収端波長は 406 nm であり、およそ紫外光しか吸収していない。一方で、固溶体試料 BaCe_{0.95}La_{0.05}O₃, BaCe_{0.95}Gd_{0.05}O₃, BaCe_{0.95}Pr_{0.05}O₃ においては、それぞれ 429 nm, 435 nm, 504 nm という吸収端波長を示した。そのため、一部の可視光を吸収している。これらの波長をバンドギャップエネルギーに変換すると BaCeO₃, BaCe_{0.95}La_{0.05}O₃, BaCe_{0.95}Gd_{0.05}O₃, BaCe_{0.95}Pr_{0.05}O₃ ではそれぞれ 3.05 eV, 2.89 eV, 2.85 eV, 2.46 eV となる。可視光応答型光触媒の目安の一つとして、バンドギャップが 3 eV 以下であることが挙げられるが、希土類イオン R³⁺ (La, Pr, Gd) を置換固溶した試料は全てこれを達成した。Ce の 4f 軌道が形成する伝導帯の下方に R³⁺ の 4f 軌道が挿入され、バンドギャップが狭まった可能性が示唆される。

得られた試料粉末の SEM 画像を図-2 に示す。全ての固溶体試料で、粒径 0.1~1.0 μm 程度の粒状試料が観測できた。比較的低温の焼成により粒径を制御した合成ができた。La, Gd の置換固溶による試料形態の変化は見られなかったが、BaCe_{0.95}Pr_{0.05}O₃ 試料の表面には細い針状試料が観察された。これまでの研究で、偶発的に生じた針状 BaCeO₃ が高い光触媒活性を示すという報告をしている。

固溶体試料 BaCe_{1-x}R_xO₃ (R = La, Pr, Gd) 粉末を懸濁した MB 水溶液の吸光度の経時変化を図-3 に示す。MB 分解試験の結果、BaCeO₃ の MB 分解効率が 36% であったのに対して、BaCe_{0.95}R_{0.05}O₃ (R=La, Pr, Gd) の分解効率はそれぞれ 63%, 96%, 43% であった。この試験と拡散反射スペクトルの結果では相関が認められ、可視光をよく吸収する試料ほど高い分解効率を示すことが分かった。

本研究により得られた結論は以下の通りである。BaCeO₃ を母体とする固溶体試料 BaCe_{0.95}R_{0.05}O₃ (R = La, Pr, Gd) を合成し、その光触媒活性を可視光照射下で評価した。MB 色素分解試験では、全ての固溶体試料 BaCe_{0.95}R_{0.05}O₃ が、BaCeO₃ より高い MB 分解効率を示した。また、拡散反射スペクトル測定より BaCe_{0.95}R_{0.05}O₃ はいずれも BaCeO₃ より狭いバンドギャップを有することが示唆された。例えば、BaCe_{0.95}Pr_{0.05}O₃ ではバンドギャップ 2.46 eV で MB 分解効率 96% であった。バンドギャップを縮小しても光触媒活性を損なうことなく可視光応答型光触媒 BaCe_{0.95}R_{0.05}O₃ (R = La, Pr, Gd) を合成することに成功した。

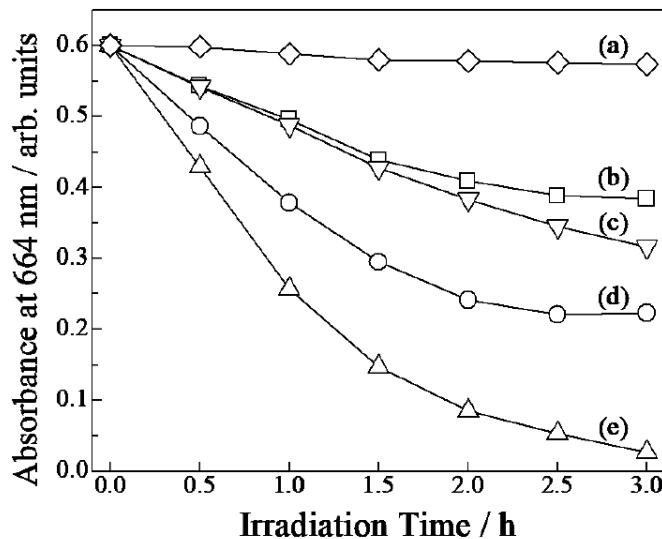


図-3 固溶体試料で分解した MB 水溶液の吸光度変化(a) MB 水溶液, (b) BaCeO₃, (c) BaCe_{0.95}Gd_{0.05}O₃, (d) BaCe_{0.95}La_{0.05}O₃, (e) BaCe_{0.95}Pr_{0.05}O₃

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] 計1件 (うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件)

1. 著者名 平 靖之, 生方 宏樹	4. 巻 40
2. 論文標題 希土類元素を含む酸化物光触媒の可視光応答化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 群馬高専レビュー	6. 最初と最後の頁 25-32
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.51030/krev.40.0_25	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 平靖之
2. 発表標題 希土類含有ペロブスカイト型光触媒のカチオン置換による可視光応答化
3. 学会等名 令和4年度 日本化学会関東支部群馬地区 研究交流発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平靖之
2. 発表標題 溶液法を用いた希土類含有複合酸化物の合成とその光触媒活性
3. 学会等名 第8回関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mika Fukushima, Nobuyuki Taira, Nobuo Saito
2. 発表標題 Synthesis and Photocatalytic properties of perovskite-type BaCe _{1-x} Pr _x O ₃ solid solutions
3. 学会等名 6th STI-Gigaku (国際学会)
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 福嶋望夏, 平靖之, 齊藤信雄
2 . 発表標題 希土類を含むペロブスカイト型複合酸化物の光触媒活性
3 . 学会等名 令和3年度 日本化学会関東支部群馬地区 研究交流発表会
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 平 靖之, 黒岩 愛帆, 堀口 奈乃果
2 . 発表標題 希土類を含む複合酸化物の合成とその光触媒活性
3 . 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 黒岩愛帆, 平靖之
2 . 発表標題 錯体重合法を用いたBaSn _{1-x} TbxO ₃ の合成とその光触媒活性
3 . 学会等名 第6回関東磐越地区化学技術フォーラム
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Mika Fukushima, Hiroki Ubukata, Nobuo Saito, Nobuyuki Taira
2 . 発表標題 Synthesis of pure and fine-powdered Lanthanide Doped BaCeO ₃ for photocatalytic dye degradation under visible light irradiation
3 . 学会等名 5th STI-Gigaku2020 (国際学会)
4 . 発表年 2020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