

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410242

研究課題名(和文) 金属イオンドープ可視光応答型酸化チタン光触媒の合成

研究課題名(英文) Synthesis of visible light responsive metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst

研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI, SUZUKO)

山口大学・創成科学研究科・教授

研究者番号：80202240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ゾル-ゲル法を用いて、金属イオンドープ酸化チタンを様々な条件下で合成し、4-クロロフェノール水溶液に懸濁して、可視光照射下で光触媒活性を評価した。白金やクロムイオンはドーブされて高い光触媒活性を示したが、銅イオンの場合の活性は低く、合成の容易なグラフト法の方が高活性であった。グラフト法では、銅イオンの触媒表面上での数密度が低いほど高活性となることを解明した。さらに、ドーブ型酸化チタンの場合には、ドーブした金属イオンが複数の原子価状態で共存する場合に高活性化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Titanium dioxide modified with Pt(IV), Cr(III) or Cu(II) ion was prepared under various conditions by using sol-gel method and the photocatalytic activity was evaluated for the degradation of 4-chlorophenol in water under visible light irradiation. For comparison, Cu or Cr-grafted TiO<sub>2</sub> was also synthesized by a simple impregnation method. In the case of Cu(II) ion, the impregnation method is more advantageous than the sol-gel method. The photocatalytic activity of Cu-grafted TiO<sub>2</sub> decreases linearly as the number-density of Cu(II) increases on the TiO<sub>2</sub> surface. On the other hand, Pt and Cr ions can be doped in TiO<sub>2</sub> by the sol-gel method and their photocatalytic activities are much higher than Cu- or Cr-grafted TiO<sub>2</sub>. We have clarified that the presence of Pt or Cr ion with different valence states in TiO<sub>2</sub> increases the photocatalytic activity.

研究分野：光化学

キーワード：可視光応答型光触媒 金属イオンドープ 環境浄化技術 有機塩素化合物

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 光触媒は、防汚、脱臭、抗菌や有害な化学物質の分解・無害化の目的で実用化されている環境浄化材料である。しかし、388 nm 以下の波長をもつ紫外光しか吸収できない。最近では、省エネの観点から室内蛍光灯が紫外線を含まない LED 照明に代わりつつあり、また再生可能エネルギーとしての太陽光の有効利用も注目されている。そのため、可視光を有効に利用できる光触媒の開発研究が盛んに行われており、TiO<sub>2</sub> に非金属元素あるいは、金属イオンをドーピングしたり、TiO<sub>2</sub> 表面に金属イオンを結合 (グラフト: 接ぎ木のような結合) させる手法などが報告されている。N や S などの非金属元素をドーピングした TiO<sub>2</sub> は可視光下でも優れた光触媒作用を示すことが知られているが、ドーピングによって TiO<sub>2</sub> の価電子帯の位置が上昇するために、酸化力は低下する。また、バンドギャップ内に不純物準位を形成する金属イオンドーピングでは、可視光を吸収することはできるが、ドーピングした金属イオンが電子とホールの再結合に寄与し、光触媒活性は極めて低いものがほとんどである。一方、Cu(II)、Fe(III)、Ce(III)イオンを TiO<sub>2</sub> 表面へグラフトすると、TiO<sub>2</sub> の価電子帯から金属イオンへ電子が移動するという界面電荷移動が可視部で起こる (引用文献 1~3)。この場合には、TiO<sub>2</sub> の価電子帯の位置は変化せず、強い酸化力を保持できる。しかし、グラフトされた金属イオンは、TiO<sub>2</sub> 表面上に FeO(OH) や CuO などのアモルファスクラスタ状態で結合していることが必要であり、熱処理を行わないので、耐久性や溶液系における浄化に利用できるかについては疑問である。特に、実用化されている TiO<sub>2</sub> 製品は、ガラスなどの適当な基板上にコーティングされているものが多く、剥離を防止し耐久性を上げるためには、高温で熱処理可能なものが望ましいと考えられる。以上のように、環境浄化技術として用いられている TiO<sub>2</sub> に代替できる優れた可視光応答型光触媒は存在せず、その開発が望まれている。

2005 年に W. Choi のグループによって開発された白金イオンをドーピングした酸化チタン (Pt-TiO<sub>2</sub>(ref)) は、強い酸化力を保持しており、高温焼成が可能であり、4-クロロフェノール (4-CP) などの難分解性有機塩素化合物を可視光下で酸化分解できる (引用文献 4)。特に、紫外線照射下でも TiO<sub>2</sub> よりも高い活性を示すので、紫外から赤外までの広い波長範囲を含む太陽光照射下で使用できる優れた環境浄化材料である。彼らは、水-エタノール混合溶媒中でゾル-ゲル法により Pt-TiO<sub>2</sub>(ref) を合成している。一方、我々は水だけを溶媒としたゾル-ゲル法の途中に、透析によるゾルの精製過程を導入することで、Pt-TiO<sub>2</sub>(ref) よりも高活性な Pt-TiO<sub>2</sub> の合成に成功した。この合成法を他の金属イオンのドーピングに適用したところ、金属イオンの種類

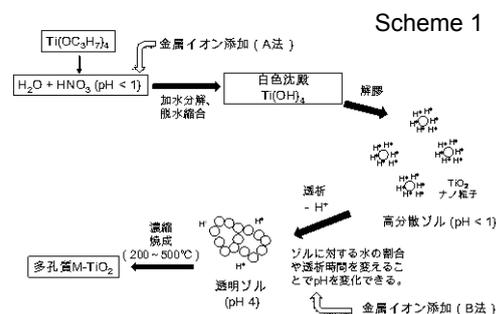
や添加する際の TiO<sub>2</sub> ゾルの pH により、金属イオンの TiO<sub>2</sub> ゾルへの取り込まれやすさに違いが見られ、得られた触媒の可視光照射下での光触媒活性も大きく異なることを見出した。

2. 研究の目的

本研究では、種々の条件で合成した光触媒の物性と光触媒活性を調査し、金属イオンの TiO<sub>2</sub> への取り込まれ方 (表面近傍、バルク内部など) と光触媒活性との関係を明らかにする。そして、高活性化に寄与する因子を明らかにし、Pt-TiO<sub>2</sub> よりも高活性な金属イオンドーピング酸化チタンを合成するための指針を得る。

3. 研究の方法

本研究の合成手法を Scheme 1 に示す。チタンテトライソプロポキシドを 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸水溶液に滴下し、6 日間攪拌後に得られた透明ゾルを透析後、乾燥、焼成、粉碎して光触媒粉末を作製した。ここで、反応開始時に金属イオンを添加する場合を A 法、TiO<sub>2</sub> コロイド粒子を透析により会合させる途中 (pH 3) で金属イオンを添加する方法を B 法とする。得られた金属イオン (M) を含む TiO<sub>2</sub> (M-TiO<sub>2</sub>) 粉末を 4-CP 水溶液に懸濁させ、可視光照射下 (λ > 400 nm) における 4-CP 分解効率を見積もり、光触媒活性を評価した。



4. 研究成果

(1)Pt-TiO<sub>2</sub> と Cr-TiO<sub>2</sub> を金属イオンの添加時期、ドーピング量、焼成温度を変えて合成し、4-CP の可視光分解における光触媒活性を評価した。Pt-TiO<sub>2</sub> では、A、B 両方での差はないこと、Cr-TiO<sub>2</sub> を A 法で合成すると透析中に Cr イオンが TiO<sub>2</sub> ゾルから消失するが、この損失は B 法では抑制できること、両方で合成した Cr-TiO<sub>2</sub> を同じドーピング量で比較すると、光触媒活性にほとんど差がないことが判明した。また、Pt-TiO<sub>2</sub> の場合には、Pt ドーピング量の増加とともに光触媒活性が増加したが、Cr-TiO<sub>2</sub> の場合には最適ドーピング量 (0.68~1.3 atom%) が存在した (図 1)。X 線光電子分光法 (XPS) の測定結果は、Pt-TiO<sub>2</sub> には Pt(II) と Pt(IV) が含まれ、Cr-TiO<sub>2</sub> は Cr(III) からなり、B 法でも A 法と同様に内部まで Cr(III) が取り込まれていることを示した。1.3 atom% Cr-TiO<sub>2</sub> の場合は、6.6 atom% に比べ

て Cr(III)の XPS ピークがブロード化しており、3 価以外のイオン種の存在が示唆されたが同定はできなかった。以上のことから、異なる原子価種の共存が可視光応答型光触媒の高活性化に寄与するのではないかと考えられる。最適な焼成温度は 200°Cであり、200°Cにおいて 1.3 atom%Cr-TiO<sub>2</sub>は高価な Pt-TiO<sub>2</sub>に匹敵する光触媒活性を示した。

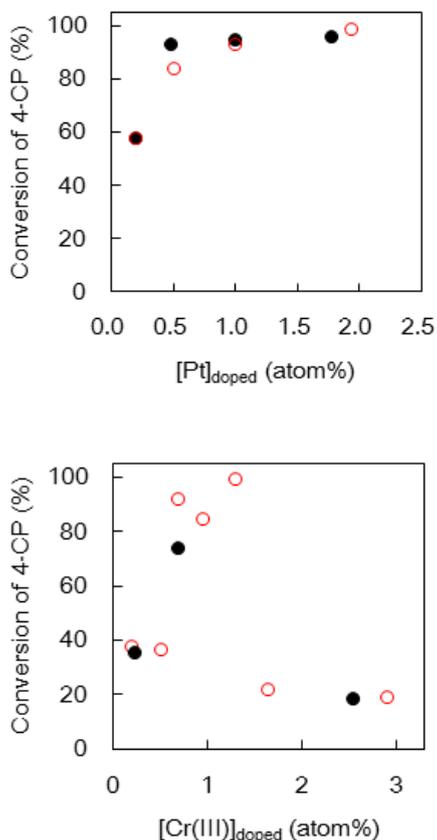


図1 200°C焼成した Pt-TiO<sub>2</sub>、Cr-TiO<sub>2</sub>の光触媒活性に及ぼす金属イオン含有量の影響 (●: A法、○: B法)。縦軸の4-CP分解効率、可視光照射90 min (Pt-TiO<sub>2</sub>)、150 min (Cr-TiO<sub>2</sub>)における測定値。

(2)銅イオンを用いた Cu-TiO<sub>2</sub>に関しては、A法では添加した銅イオン全量が透析中に TiO<sub>2</sub> ゼルから溶出し、合成ができなかった。一方、B法でも約60%の溶出が認められたので、透析中の損失分を誘導結合プラズマ発光分析により定量することで、Cu-TiO<sub>2</sub>中の銅イオン含有量を見積もった。そして、銅イオン含有量や焼成温度、透析操作の有無が光触媒の物性や4-CPの分解速度に及ぼす影響について調査した。さらに、界面電荷移動遷移を利用する Cu(II)グラフト型光触媒を文献に従って合成し、ゾル-ゲル法で合成した場合と比較した。その結果、ゾル-ゲル法で合成しても Cu(II)イオンは Ti(IV)と置換せず、触媒表面近傍に存在する、同じ含有量ではグラフト型の方がゾル-ゲル法よりも高活性である、ゾル-ゲル法に透析操作を導入するメリットがないことがわかった (図2)。

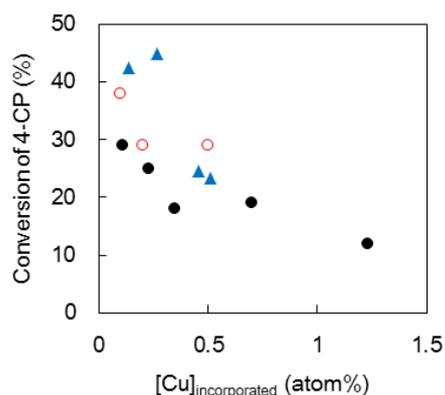


図2 Cu-TiO<sub>2</sub>上での可視光照射150 minにおける4-CP分解効率の銅イオン含有量依存性。ゾル-ゲル法(透析有:●、透析無:○)、またはグラフト法(▲)で合成。

さらに、比表面積を様々に変化させた Cu(II)グラフト型光触媒を合成し、その光触媒活性には触媒表面の Cu(II)イオンの数密度が大きく影響することを解明した (図3)。また、クロム(III)グラフト型光触媒とクロムイオンドーブ酸化チタンの比較も行い、前者の活性は極めて低いことを見出した。すなわち、Pt(IV)や Cr(III)イオンはゾル-ゲル法で合成してドーブすることで高活性化し、イオン半径の大きな Cu(II)イオンはグラフトの方が高活性であり、白金イオンあるいはクロムイオンドーブ酸化チタンは銅イオンやクロムイオンのグラフト型よりも高活性であることを明らかにした。

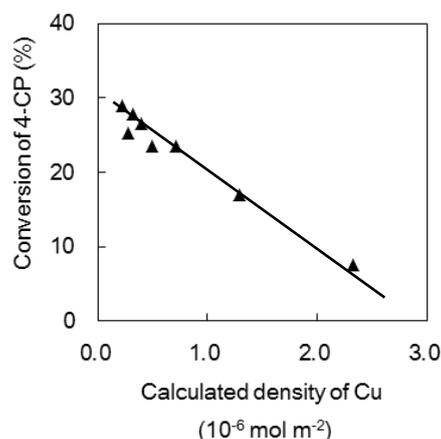


図3 Cu(II)イオングラフト型 TiO<sub>2</sub> 表面上の Cu(II)イオンの数密度に対する4-CP分解効率の依存性

(3)ドーブ型酸化チタンの高活性化には、複数の原子価状態の存在が重要であると考えられた。そこで、原子価状態の制御による更なる高活性化を目的として、Pt-TiO<sub>2</sub>について XPS と X線吸収端近傍構造(XANES)による測定を行った。その結果、0.2~1.0 atom%の Pt 含有量において、いずれの場合にも、触媒

内部（バルク）には Pt(IV)のみが存在し、表面近傍には Pt(II)と Pt(IV)が共存することがわかった。Pt-TiO<sub>2</sub>の XPS スペクトルのピーク分離を行って求めた比  $\gamma$  ( $=$  (Pt(II)のピーク面積) / (Pt(IV)のピーク面積)) は Pt 含有量の増加とともに増加した。一方、合成時の透析操作の有無により、比表面積の異なる 0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub> を合成し、4-CP の分解活性を比較したところ、両者の光触媒活性及び  $\gamma$  値はほぼ同程度であった。このことから、可視光照射下での Pt-TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は比表面積の影響を受けず、 $\gamma$  値で決定されると示唆された。そこで、Pt 含有量を 0.5 atom% に保ちながら、 $\gamma$  値の異なる Pt-TiO<sub>2</sub> を合成する手法を探索した結果、チタンテトライソプロポキシドの添加量を変化させることにより、 $\gamma$  値を 2.7~21.2 の範囲で変化できることを見出した。さらに、得られた Pt-TiO<sub>2</sub> の 4-CP 分解効率は、 $\gamma$  値の増加とともに直線的に増加することも見出した。この直線性が、前述した W. Choi らの方法で合成した Pt-TiO<sub>2</sub>(ref) の場合にも成立したことから、白金イオンをドーパした TiO<sub>2</sub> の可視光活性を制御する因子は  $\gamma$  値であると証明できた。

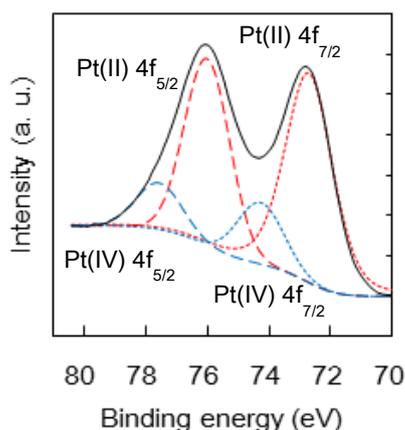


図4 200°C焼成した 0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub> の XPS スペクトル

一方、Cr-TiO<sub>2</sub> の 200°C 焼成体の場合、1.6 atom% 以上のドーパ量では 4-CP の分解効率は極めて低い (図1 参照) が、400°C で焼成すると活性が大きく向上することを見出した。400°C 焼成体の XANES スペクトルには Cr(VI) に起因するプレッジピークが 5992 eV 付近に観察できた (図5)。すなわち、Cr-TiO<sub>2</sub> においては、Cr(III) と Cr(VI) が共存する場合に光触媒活性の著しい増加が見られた。以上より、Pt-TiO<sub>2</sub>、Cr-TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は、金属イオンドーパントが混合原子価状態で存在する場合に高活性化すると結論付けることができる。金属イオンが異なる原子価状態で共存することで、可視光吸収により生じた電子とホールの再結合が抑制され、これら電荷キャリアの触媒表面への到

達量が増加し、活性の向上に繋がったと理解できる。

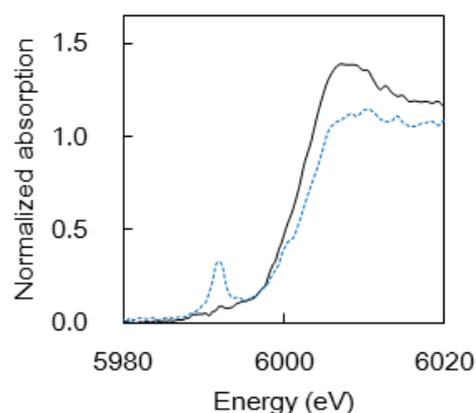


図5 200°C (—) あるいは 400°C (---) 焼成した 6.6 atom% Cr-TiO<sub>2</sub> の XANES スペクトル

#### <引用文献>

- ① H. Irie *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009), 10761-10766.
- ② H. Yu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 16481-16487.
- ③ S. Kundu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), 14062-14070.
- ④ S. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 24260-24267.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Seyama, T. Tanimura, K. Tashiro, S. Yamazaki, Photocatalytic degradation of trichloroethylene on platinum-ion-doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation, *Research on Chemical Intermediates*, 2017年、印刷中(査読有)
- ② N. Nishiyama, K. Kozasa, S. Yamazaki, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on titanium dioxide modified with Cu(II) or Cr(III) ion under visible light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 527 (2016), 109-115. DOI:10.1016/j.apcata.2016.09.001 (査読有)
- ③ N. Nishiyama, Y. Fujiwara, K. Adachi, K. Inumaru, S. Yamazaki, Preparation of porous metal-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176 (2015), 347-353. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.04.015 (査読有)
- ④ 山崎鈴子、ゾル-ゲル法を利用する酸化チタン光触媒の高活性化、*光化学*、46 巻、2015年、p.66-p.73 (査読有)、[http://photochemistry.jp/journal\\_j/doc\\_journal\\_j/vol46\\_2J.pdf](http://photochemistry.jp/journal_j/doc_journal_j/vol46_2J.pdf)

[学会発表] (計13件)

①小佐々恵輔、西山尚登、本多謙介、山崎鈴子、Cr(III)イオンドーピング酸化チタンを用いたアセトアルデヒドの可視光分解に及ぼす水の影響、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶応義塾大学（神奈川県横浜市）

②N. Nishiyama, S. Yamazaki, Factors affecting the photocatalytic activity of chromium-ion-doped titanium dioxide under visible light irradiation, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶応義塾大学（神奈川県横浜市）

③西山尚登、山崎鈴子、金属イオンにより修飾された酸化チタンの可視光照射下での光触媒活性、日本化学会中国四国支部大会、2016 年 11 月 5 日、香川大学（香川県高松市）

④田代啓悟、谷村俊史、山崎鈴子、可視光応答型銅イオン含有酸化チタンペレット上でのトリクロロエチレンの分解反応機構、日本化学会中国四国支部大会、2016 年 11 月 5 日、香川大学（香川県高松市）

⑤K. Kozasa, N. Nishiyama, K. Honda, S. Yamazaki, Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> film under visible light irradiation, 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 8 日、東京大学駒場キャンパス（東京都目黒区）

⑥ N. Nishiyama, S. Yamazaki, Factors influencing activation of platinum-ion-doped titanium dioxide under visible light irradiation, 2016 年光化学討論会、2016 年 9 月 6 日、東京大学駒場キャンパス（東京都目黒区）

⑦ Y. Nishiyama, S. Yamazaki, Influence of valence states of platinum on the photocatalytic activities of platinum-ion-doped titanium dioxide under visible light irradiation, 26<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Photochemistry, 2016 年 4 月 7 日、大阪市中央公会堂（大阪府大阪市）

⑧小佐々恵輔、安達健太、山崎鈴子、Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde by Cr(III) modified TiO<sub>2</sub> film under visible light irradiation, 日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学（京都府京田辺市）

⑨S. Yamazaki, N. Nishiyama, K. Tashiro, K. Adachi, Sol-gel synthesis of metal-ion-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of chlorinated organic compounds under visible light irradiation, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 19 日、ホノルル（アメリカ）

⑩田代啓悟、安達健太、山崎鈴子、銅(II)イオン修飾型酸化チタンペレットを用いた可視光照射下におけるトリクロロエチレンガスの分解、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 10 日、大阪市立大学（大阪府大阪市）

⑪西山尚登、安達健太、山崎鈴子、可視光応答型銅イオン修飾酸化チタンの光触媒活性に影響する因子、日本化学会第 95 春季年会、

2015 年 3 月 27 日、日本大学（千葉県船橋市）

⑫西山尚登、安達健太、犬丸啓、山崎鈴子、可視光照射下における金属イオンドーピング型と表面修飾型酸化チタンの光触媒特性の比較、2014 年光化学討論会、2014 年 10 月 13 日、北海道大学（北海道札幌市）

⑬ N. Nishiyama, K. Adachi, S. Yamazaki, Sol-gel synthesis of visible light-responsive Cr(III)-doped TiO<sub>2</sub>, 2014 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Abstract pp.41-42, 2014 年 6 月 21 日、Ewha Womans University, Seoul (Korea)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 鈴子 (YAMAZAKI, Suzuko)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：80202240