

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420674

研究課題名(和文)磁性を有する可視光応答光触媒に関する研究

研究課題名(英文)Studies on magnetic visible-light photocatalysts

研究代表者

手塚 慶太郎 (TEZUKA, Keitaro)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00334079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光触媒として研究が遅れている磁性を有するFe(III)複合酸化物に注目した。これらFe(III)複合酸化物と同じ結晶構造を持つ反磁性の複合酸化物との固溶体を精密合成し、結晶構造、バンド構造、メタノール分解と酢酸分解の光触媒活性を調べた。この結果、複合酸化物中で鉄の固溶に伴う結晶構造とバンド構造、光触媒活性の変化が観察され、鉄の役割について考察した。また、合成法を工夫することで、光触媒の高活性化にもある程度成功した。

研究成果の概要(英文)：We focused on paramagnetic Fe (III) complex oxides as photocatalysts. Solid solutions of magnetic Fe (III) complex oxides and diamagnetic complex oxides were prepared and their crystal structures, band structures, and photocatalytic activities were investigated. As a result, changes in crystal structures and band structures, and photocatalytic activities due to iron substitution were observed obviously and the role of iron in photocatalyst was discussed. Some photocatalysts with higher activity were obtained by changing the preparation method.

研究分野：無機固体化学

キーワード：機能性セラミックス 光触媒 鉄 酸化物

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、従来の光触媒と異なる特徴がいくつもあることもわかってきた。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。ここでは、研究を行ったいくつかの系の中で、Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂の系についての内容を報告する。

3. 研究の方法

Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂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、1100 °C・8 hでか焼、1430 °C・4 hで本焼、1200 °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の酢酸の分解によるCO₂生成量と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

図1にY₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂(0 ≤ x ≤ 5)のXRDパターンを示す。1430 °Cで合成を行った結果、すべての組成で単相試料が得られた。

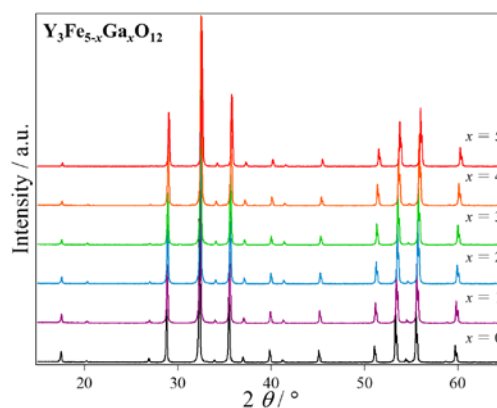


図1 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂のXRDパターン

固溶量による構造の変化を調査するためにRietveld解析を行った。固溶体Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂のRietveld解析は、空間群Ia $\bar{3}$ d (No.230)

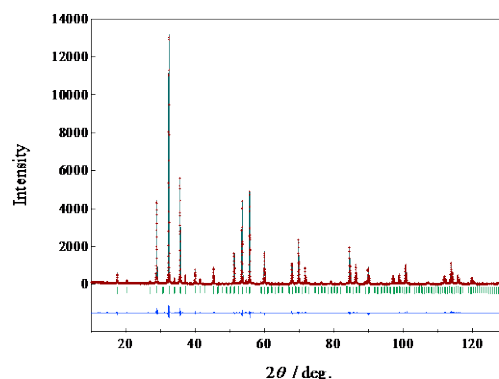


図2 Y₃Fe₃Ga₂O₁₂のRietveld解析結果

を用いてフィッティングを行った。文献から、Yは24cサイト、FeとGaは八面体の16aサイトと24dサイト、Oは96hサイトを占有しているとした。

例として、Y₃Fe₃Ga₂O₁₂のRietveld解析結果と結晶構造をそれぞれ図2と図3に示す。

Rietveld 解析により得られた結晶構造パラメータを表 1 に示す。格子定数は文献値と同様に変化し、固容量 x の増加とともに格子定数は減少した。また信頼度因子の 1 つである S の値も 1.30 以下となりよく精密化されていると考えられる。

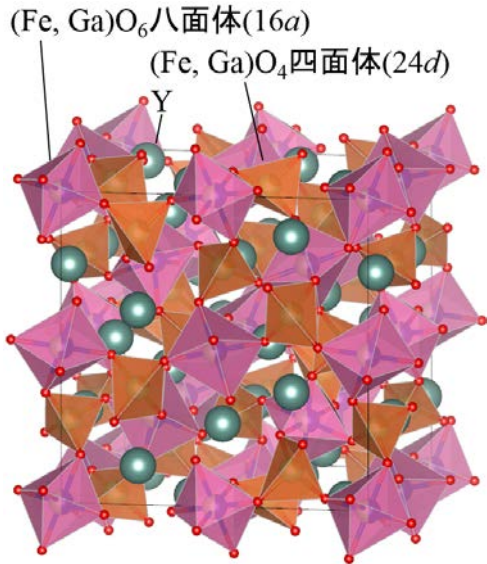


図 3 Y₃Fe₃Ga₂O₁₂ の結晶構造

表 1 Y₃Fe₃Ga₂O₁₂ の結晶構造解析結果

組成 x	YIGG					
	0	1	2	3	4	5
a (Å)	12.36210(9)	12.3450(10)	12.3326(9)	12.3113(11)	12.28640(8)	12.2652(1)
Occ. (Ga1) _{16a}	0	0.073(12)	0.180(12)	0.369(13)	0.645(12)	1
Occ. (Fe1) _{16a}	1	0.926(12)	0.820(12)	0.630(13)	0.354(12)	0
Occ. (Ga2) _{24d}	0	0.284(12)	0.546(12)	0.753(13)	0.902(12)	1
Occ. (Fe2) _{24d}	1	0.715(12)	0.453(12)	0.246(13)	0.097(12)	0
O ₁	0.97336(19)	0.97129(19)	0.97145(18)	0.9714(2)	0.97124(18)	0.9714(2)
O ₂	0.0574(2)	0.0559(2)	0.0566(2)	0.0558(2)	0.0558(2)	0.0553(2)
O ₃	0.1503(2)	0.1512(2)	0.1515(2)	0.1512(2)	0.1502(2)	0.1509(3)
R _f (%)	9.087	8.616	9.253	10.053	9.098	10.611
R _{wp} (%)	11.46	11.180	11.830	12.259	11.489	13.568
S	1.26	1.30	1.28	1.22	1.26	1.28

Fe(III)の八面体サイト(16a)と四面体サイト(24d)は Ga(III)の置換に伴い、どちらも徐々に Ga(III)に置換されることがわかった。金属-酸素間の結合距離は Ga(III)置換量の増加に伴い減少の傾向を示した。この結果は格子定数の変化と同様に Fe³⁺と Ga³⁺のイオン半径の違いによるものと考えられる。

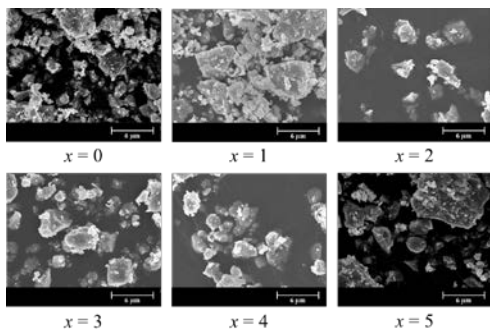


図 4 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ の SEM 像

(2) 試料の粒子形状と色

図 4 に合成した Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ の SEM 像を示す。どの試料の粒子サイズも数百 nm ~ 十数 μm 程の範囲であった。また、組成による粒子サイズの顕著な違いは確認されなかった。試料の色は図 5 に示す。x=0 では緑褐色であるが、Ga の置換に伴い色が薄くなり x=5 では白色になった。

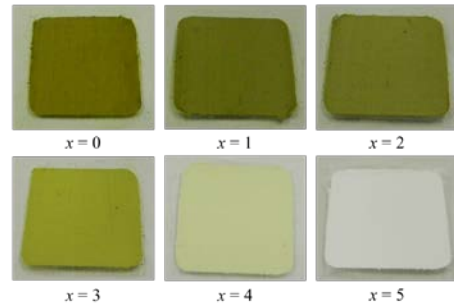


図 5 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ の色

(3) 拡散反射スペクトル

拡散反射スペクトルを図 6 に示す。図 5 の色の傾向と同様に Ga の置換量の増加に伴い反射率の増加が見られた。

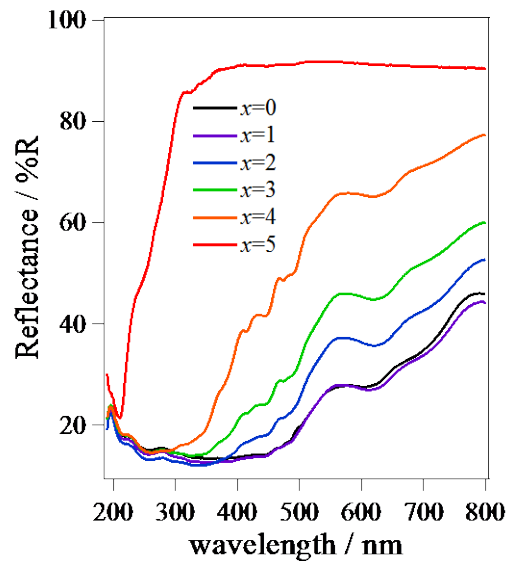


図 6 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ の拡散反射スペクトル

次にバンドギャップを見積もるために拡散反射スペクトルを Kubelka-Munk 変換し、Tauc プロットを作成した (図 7)。Y₃Fe₅O₁₂ と Y₃Ga₅O₁₂ は文献より直接遷移であることが知られているので、固溶体も直接遷移と考えてプロットした。算出したバンドギャップを表 2 に示す。バンドギャップは x=0~4 では徐々にバンドギャップが上昇していき、x=5 で急激に上昇している。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。

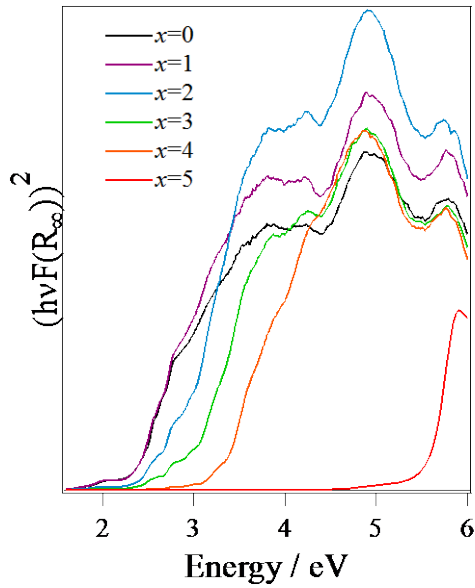


図7 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂のTaucプロット

表2 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂のバンドギャップ

x	0	1	2	3	4	5
Band gap / eV	2.3	2.3	2.8	2.9	3.3	5.6

(4) XPSによる価電子帯上端の準位測定

価電子帯上端付近のXPSの測定結果を図8に示す。それぞれの組成において、直線を引き、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TiO₂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。その結果を表3に示す。表2のバンドギャップと表3の値から価電子帯上端の準位と伝導帯下端の準位はおおよそ図9のようになった。

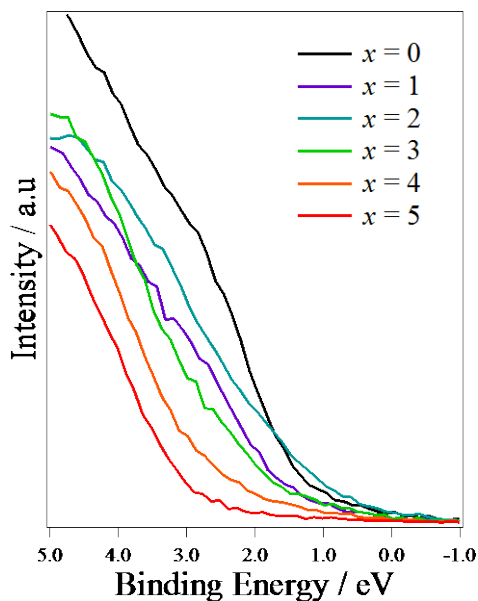


図8 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂のXPSスペクトル

表3 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂の価電子帯上端の準位

x	0	1	2	3	4	5
Potential / V	2.1	2.2	2.1	3.1	3.4	3.8

Gaの置換に伴い価電子帯上端の準位は少しずつ下がっている。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。また伝導帯の下端の準位はx=0~4の組成では多少のばらつきがあるものの0V付近で安定し

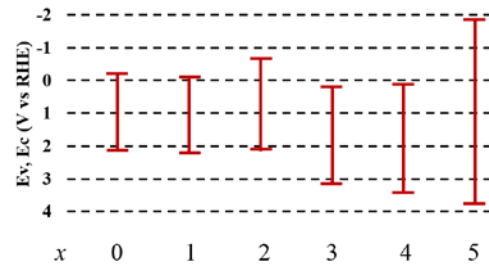


図9 価電子帯上端と伝導帯下端の準位

ていた。しかし、x=5では負の値にシフトした。これはd軌道中の不対電子を持つFe(III)が完全になくなることでバンド中にd軌道準位の寄与がなくなることによって起きていると考えられる。

(5) 光触媒活性測定

まず、メタノール分解 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) に関して測定を行った。Y₃Fe₅O₁₂ (x=0)では活性が見られたが、xの増加に伴い急激に活性は低下した。メタノール分解に関してはFe(III)の寄与が大きいと考えられる。

次に酢酸分解 ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$) についても検討した。酢酸分解活性(CO₂生成)結果を図9に示す。この結果から全体的にx=3で最大の活性をとる傾向を示した。

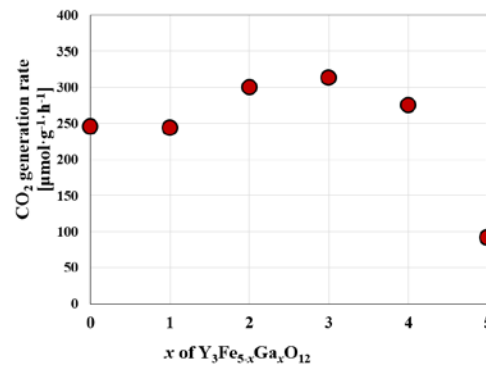


図9 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂の酢酸分解活性

さらに、バンド構造と光触媒活性の関係やどの軌道が光による電子遷移に使われているのかについても議論した。また、合成法を

工夫することで、従来よりも高効率な光触媒の合成にも成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

- ① K. Tezuka, K. Takahashi, M. Wakeshima, Y. Shan, and Y. Hinatsu “Preparation, crystal structures and photocatalytic activities of SrTiO₃-LaFeO₃ solid solutions”, 12th International Conference (Solid State Chemistry 2016) (プラハ), 2016 年 9 月
- ② 塚田将, 手塚慶太郎, 単躍進 “Y₃Fe_{5-x}M_xO₁₂ (M = Al, Ga) の光触媒活性とバンド構造”, 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム (東広島市), 2016 年 9 月
- ③ 塚田将, 手塚慶太郎, 単躍進 “Y₃Fe_{5-x}M_xO₁₂ (M=Al, Ga) の合成と酢酸およびメタノール分解光触媒活性”, 日本セラミックス協会 2016 年年会 (新宿区), 2016 年 3 月
- ④ 手塚慶太郎, 増田裕生, 単躍進 “鉄複合酸化物のメタノールおよび酢酸分解光触媒活性”, 第 34 回 固体・表面光化学討論会 (宇都宮市), 2015 年 12 月
- ⑤ 中島勇人, 手塚慶太郎, 単躍進 “MgFe_{2-x}Ga_xO₄ の光触媒活性と磁性”, 日本セラミックス協会 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (益子町), 2014 年 9 月
- ⑥ 塚田将, 手塚慶太郎, 単躍進 “Y₃Fe_{5-x}M_xO₁₂ (M = Al, Ga) の合成と光触媒活性に関する研究”, 第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (益子町), 2014 年 9 月

6. 研究組織

(1)研究代表者

手塚 慶太郎 (TEZUKA, Keitaro)

宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00334079