

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02201

研究課題名(和文) 真性ドーブ型可視光応答性酸化チタン光触媒の設計と開発

研究課題名(英文) Design and Development of Truly Doped Visible Light-active Titania Photocatalysts

研究代表者

大谷 文章(Ohtani, Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：80176924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,200,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒の応答波長範囲を拡大したり、光触媒活性を向上させる目的で光触媒の構成元素以外の異種元素を結晶格子内に導入するドーピングがひろく研究されてきたが、異種元素あるいはその酸化物などは、結晶格子中ではなく、結晶粒子表面に担持されていることがほとんどである。本研究では、チタン(IV)イオンとほぼおなじイオン半径をもつロジウム(IV)に着目し、酸化チタンの結晶格子中にチタン(IV)イオンと置換するかたちで導入する「真性ドーブ」型光触媒を調製法の最適化を図るとともに、その可視光照射下における光触媒活性を検討した。

研究成果の概要(英文)：Although it has been reported that doping hetero atoms into photocatalyst crystalline lattice enhances the photocatalytic activity, it has been disclosed that those introduced hetero atoms could not be in the crystalline lattice but on the surface of photocatalyst particles. In this study, "true doping" in titania particles, i.e., substitution of titanium(IV) ions in the crystalline lattice with rhodium(IV), which is almost same or slightly small compared with titanium(IV), is developed and those doped titania samples are characterized in their structure and photocatalytic activities under visible-light irradiation.

研究分野：光触媒反応科学

キーワード：ドーピング ロジウム(IV) 可視光光触媒活性 酸化チタン(IV) 電子トラップ

1. 研究開始当初の背景

《酸化チタン光触媒》あらためて説明するまでもなく、酸化チタン(IV) (以下「酸化チタン」)はきわめて堅牢(熱濃硫酸以外には溶解しない)で、毒性もなく、安価で調製も容易な光触媒であり、すでに多くの実用化がなされている。また、白色の粉末であり、薄膜にすれば透明な皮膜となることから、下地の色を変化させないという利点ももっているが、これは紫外光しか吸収せず、可視光には応答しないことを示している。酸化チタンをはじめとする単純金属酸化物(金属が1種類)では、価電子帯は共通の酸素2p軌道から構成されているため、金属の種類をかえても変化せず、伝導帯だけが変化することが1980年代から知られていた。伝導帯下端の位置、すなわち励起電子の還元力は酸化チタンの場合については酸素の1電子還元や水素生成に近いので、バンドギャップを小さくして可視光を吸収されるようにすると還元反応が起こらなくなる。したがって、複合酸化物が探索されてきた。

《ドーピングと界面電子移動型吸収》2000年代になって、窒素あるいは炭素、硫黄などを「ドーピング」ことによって価電子帯だけを上方にシフトできるという報告があいついたが、ほんとうの意味で価電子帯そのものがシフトしたとする証拠はないようである。また、1つの研究チームのなかでもドーピングの効果の再現性がない。実際には、ドーピングする異種原子(イオン)のサイズがもとの原子(イオン)と異なれば結晶化の過程で排除されるのは当然であり、数パーセントもの異種原子が結晶格子内に入るとは考えられない。ほとんどは、結晶格子内ではなく、表面にあるだけで、「真の」ドーピングでないものと思われる。ただ単に混合されたものと考えてもよい。このようにドーピングによる可視光吸収特性の付与が疑問となっていくなかで、酸化チタンの表面に微量の金属酸化物クラスターを修飾(grafted)する研究が現れた。これは、金属酸化物クラスターから伝導帯、あるいは、価電子帯から金属酸化物クラスターへの光励起を利用するもので、遷移の一方が伝導帯や価電子帯であるため、ある程度の光吸収が期待できるとともに、金属酸化物の種類によりその励起波長を制御できるという特徴をもち、実際に可視光照射下での有機化合物の分解に比較的高い活性をしめす。しかし、問題は、(1)表面の金属酸化物クラスターの構造を制御するのが難しいことにくわえて、(2)酸や塩基処理で溶解除去されることがある。

2. 研究の目的

《真性ドーピング》上述の状況をふまえて研究代表者は、金属酸化物の結晶格子中に異種の金属イオンが置換した「真性ドーピング」が光触媒研究のブレークスルーとなるという独創的かつ革新的なアイデアをもつに

至った。研究代表者のグループでは、従来のドーピングとよばれる手法では実際には真の意味でのドーピングが行われておらず、もし起こっていたとしても多量に存在するよけいなドーパントによって逆に励起電子正孔の再結合が促進されているという仮定のもとに、0.01%以下の極微量の金属イオンを添加したアナタース酸化チタンを、ルチルへの結晶転移が起こる700 nm付近まで加熱した試料を調製して可視光照射下での光触媒活性を調べた。その結果、ロジウムを使った場合に特異的に高い活性が得られることがわかった。高い活性をしめす金属種に共通の特徴は、そのイオン半径がチタンのそれに近いことで、とくにロジウムは三価、四価ともにチタンよりわずかに小さいことである。すなわち、ロジウムは価数、配位数(パイピラミッド型6配位)およびイオン半径のいずれについてもチタンとほぼおなじであることから、酸化チタンの結晶格子内においてチタンと置換した「真のドーピング」が起こっているという作業仮説をもつにいたった。《ビルトインレドックスメディエータによる2段階励起型光触媒反応》予備的検討の結果、これまでに知られている三価のロジウムから酸化チタンの伝導帯への短波長の可視光による励起にくわえて、生じる四価のロジウムへの価電子帯からの長波長の可視光による光励起という2種類の光吸収が関与することが明らかになっている。これまで2種類の光触媒粒子の懸濁液に鉄イオンなどのレドックスメディエータを加えた2段階励起型光触媒反応が報告されているが、本系はロジウムイオンというレドックスメディエータを1種類の酸化チタン内に組み込んだビルトインレドックスメディエータによる2段階励起型光触媒反応ともいえる。この結果、波長のことなる2種類の可視光照射により、紫外光でバンドギャップ励起した場合とまったくおなじように伝導帯の電子と価電子帯の正孔をつくりだすことが可能となった。ドーピングしたロジウム種は光吸収に関わるだけで反応基質との電子移動を必要としないという特徴がある。

《「真のドーピング」による可視光応答性高活性光触媒の開発》本研究では以上の予備検討結果と着想、作業仮説にもとづいて、(1)本来の紫外光吸収による価電子帯-伝導帯間励起による光触媒活性をそこなうことなく、(2)母構造の酸化チタンの高い安定性をたもったままで、(3)高い可視光応答性をもつ光触媒を開発することにある。このような「真のドーピング(真性ドーピング)によるビルトインレドックスメディエータ型2段階励起機構」の概念の提唱はこれがはじめてであり、このあたらしい光触媒作用の概念を確立と高効率化、さらに実用的プロセスへの展開することを目的とする。なお、ここでいう「真性」は「真性半導体」のそれとは意味が異なり、金属酸化物の結晶格子中に異種金属イオ

ンを置換して導入するものである。

3. 研究の方法

《概要》(1) 酸化物粒子を形成させることなく高濃度のロジウムを酸化チタンの結晶格子中に導入する調製法を開発し、(2) ドープメントのロジウムの存在位置と状態を解明し、その結果をもとにロジウムドーピングの最適化をはかる。(3) 光触媒反応中におけるロジウムの価数などの状態を「その場」光吸収測定するとともに、2波長照射下での作用スペクトル解析などによって、反応機構を解明する。(4) 空気中のアセトアルデヒドやトルエンなどの分解に対する活性評価と中間生成物の分析などの反応解析により反応機構の解明と反応条件の最適化をはかる。

《高濃度ロジウムドーピング法の開発》ドープするロジウムの原料として入手可能なのは塩化ロジウム(III)だけであり、これを酸化チタンと混合して焼成する際に、ロジウム源の濃度が低ければ焼成中に空気中の酸素によって酸化されてロジウム(IV)としてドープされるが、ロジウム源の濃度が高いと酸化チタン表面に酸化ロジウム(III)の微粒子が生じて逆に光触媒活性を低下させることが予備的検討により明らかになっている。照射された光がすべて吸収されると考えられる数パーセント程度のロジウムを、その酸化物を形成させることなく酸化チタンの結晶格子中に四価の状態を導入するために(1) オゾンなどの酸化剤を含む条件下で塩化ロジウム(III) 酸化チタン混合物を焼成する手法、および、(2) チタンアルコキッド溶液中に塩化ロジウム(III)を溶解させ、酸化剤を導入してロジウムを酸化しながら水熱合成する手法を開発する。(1)については、オゾンを含む酸素の流通下で焼成するとロジウム(IV)の含率が向上することがわかっている。また、(2)の方法はロジウム種を高分散状態にたもったまま酸化することが可能であることから実現する可能性が高いと思われる手法である。

《ドープされたロジウムの状態解析》現状では、導入されたロジウム種の価数が明らかになっているのは、可視光照射下での活性がほとんどない0.1重量%以上のものである。X線光電子分光(XPS)解析によれば、1重量%以上ではほとんど全量が三価であるが、導入量を減らしていくと四価の割合が増すことがわかっている(0.1重量%以下ではロジウム由来のピークが検出限界以下)。高濃度ドーピングに成功すればXPS測定が可能であるが、XPSでは表面の情報しか得られないという問題がある。電子スピン共鳴測定(ESR)は高感度ではあるが、三価のみがESR活性で四価の定量はむずかしい。また、価数だけでなく格子内のチタンイオンと交換するという真のドーピングが起こっているかとの情報も重要である。本研究では、XPSにくわえて、分光電気化学法あるいは二重励起光音響分

光法による電子トラップ密度のエネルギー分布測定によって、ドーピングによって変化する電子トラップの状態分析を行って、ロジウムおよびチタンイオンの構造を推定する。また、粉末X線回折測定により酸化チタン結晶の格子定数を正確に測定すれば、チタン(IV)よりわずかに小さいロジウム(IV)が格子中にドープされたときに、格子定数の減少が観測されるものと考えられる。このためのX線回折用高温測定アタッチメントを主要設備として導入する。

《ロジウムドープ酸化チタンの光触媒活性試験》本研究では、アセトアルデヒドやトルエンなどの空気中の微量有機化合物の分解(無機化)を中心として活性評価を行い、ドープ状態と活性の相関に関する知見を与える。また、酸化チタンの伝導帯の電子と価電子帯の正孔はそれぞれ水を還元、酸化して水素と酸素を発生することが可能であるため、今回の2段階励起機構によっても水の全分解が可能であると考えられる。実際には白金などの水素発生用の助触媒を担持させる必要があり、ドープしたロジウム種と白金が接触すると電子移動が起こる可能性がある。このため、いったんドープしたあとで、光触媒粉末表面をさらに酸化チタン層で被覆してから白金などの助触媒を担持させたものを調製して水分解系に適用する。

4. 研究成果

《高濃度ロジウムドーピング法の開発と光触媒活性試験》酸化チタン粉末に塩化ロジウム(III)水溶液を含浸させ、空気中で焼成することによってルチル型酸化チタン中にロジウムをドープさせる従来型の手法について、原料となる酸化チタン粉末、塩化ロジウム(III)水溶液の濃度、焼成の温度プログラムなどの最適化をはかり、0.01モル%程度のドープにより高い可視光活性をしめす試料を調製することに成功した。さらに反応中のロジウムの価数変化を詳細に検討した[雑誌論文1/学会発表1~3]。また、焼成時に酸素あるいはオゾンを含む酸素を流通させて、ロジウム(III)イオンを四価に酸化させる方法、および、三価のビスマス錯体をくわえた塩化ロジウム(III)水溶液中でチタンテトラ-2-プロポキッドを水熱処理する手法を開発した。いずれの手法も高濃度のロジウムを導入することが可能であったが、結晶格子中と表面のいずれに含まれているかは現段階では明らかではない[学会発表4]。今後、下記の状態解析法をさらに充実させることによって、新規ドーピング法の有効性を実証することが可能になると期待される。

《ドープされたロジウムの状態解析》XPSを用いる手法では、得られる情報はロジウムイオンの状態であり、それが結晶格子中か表面のいずれであるかを判定することは困難である。また、XRDによるものでは、ロジウムの導入によってほとんど格子定数の変化が

見られなかった(ロジウムイオン径がチタンのそれにほぼ同じであるため)ため、ロジウムの状態に関する情報は得られなかった。本研究では、視点をかえて、ロジウムイオンそのものではなく、電子トラップ密度を検討した。電子トラップとは酸化チタンなどの金属酸化物に存在する局在した電子エネルギーレベルである。分光電気化学法による解析では、低濃度にドーピングされたロジウム(III)に対応する(埋まった)電子トラップが価電子帯上端にちかいバンドギャップ内に、ロジウム(IV)に対応する(空の)電子トラップが伝導帯下端にちかいバンドギャップ内に観測された(学会発表5~6)。一方、空の電子トラップだけを観測できる二重励起光音響分光法では、本来存在する伝導帯下端にちかいバンドギャップ内の電子トラップの増加が認められた。さらに、高濃度のドーピングでは、本来酸化チタンがもつ電子トラップが消滅(埋められる)ことが判明した[学会発表4]。現段階ではこれらの電子トラップ密度のエネルギー分布とロジウムイオンのドーピング状態について明確な関係は明らかではないが、今後さらに詳細に検討することによって、実際の光触媒の構造に関するあらたな知見をえるべく検討をすすめている[雑誌論文投稿準備中]。

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)

[雑誌論文](計1件)

1) Kuncewicz, J.; Ohtani, B. Rhodium-doped Titania Photocatalysts with Two-step Bandgap Excitation by Visible Light--Influence of the Dopant Concentration on Photosensitization Efficiency. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 77201-77211.
[査読あり/D0I: 10.1039/c6ra09364g]

[学会発表](計5件)

1) Kuncewicz, J.; Ohtani, B.; Kobielski, M.; Macyk, W.: "Density of Intrinsic and Introduced Electronic States in Doped Semiconductors- Spectroelectrochemical Approach" 3rd International Symposium on Energy and Environmental Photocatalytic Materials (EPEM3), Krakow, Poland (2018/05/15-19 [2018/05/18])

2) Kuncewicz, J.; Ohtani, B.: "Rhodium-doped Titania: The Effect of the Doping Conditions on Bands Position and Density of Introduced Electronic States" ISE Topical Meeting on Photoelectrochemistry of Semiconductors at the Nanoscale: From Fundamental Aspects to Practical Applications, Szeged, Hungary (2017/04/23-26 [2017/04/24])

3) Ohtani, B.; Kuncewicz, J.: "Development of Visible-light Responsive Photocatalysts with a Built-in Redox Mediator" New Photocatalytic Materials for Environment,

Energy and Sustainability (NPM-1), Gottingen, Germany (2016/06/07-10 [2016/06/09]) [Invited Talk]

4) Ohtani, B.; Arima, T.; Takase, M.; Kuncewicz, J.: "Visible Light-induced Photocatalysis by Rhodium-doped Titania Particles" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)(環太平洋国際化学会議), Honolulu, USA (2015/12/15-20 [2015/12/18])

5) Kuncewicz, J.; Ohtani, B.: "Visible light-active Rh-doped titania: Effect of crystalline structure of host material and concentration of introduced ions on electronic structure of doped photocatalysts" EMN Meeting on Photocatalysis, Las Vegas, USA (2015/11/21-24 [2015/11/23])

6) Ohtani, B.; Kuncewicz, J.: "A Visible Light-active Titania Photocatalyst with Rhodium as a Built-in Redox Mediator" 227th Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, USA (2015/05/24-28 [2015/05/27]) [Invited Talk]

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等: [該当なし]

6. 研究組織

(1)研究代表者

大谷 文章(OHTANI Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号: 80176924

(2)研究分担者

[該当なし]

(3)連携研究者

[該当なし]

(4)研究協力者

クンチェビツ ヨアンナ(KUNCEWICZ Joanna)[ヤギェウォ大学(ポーランドクラクフ)・化学科・Assistant Professor]