

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06024

研究課題名(和文)ペロブスカイト型構造を有する希土類複合酸化物の光触媒活性

研究課題名(英文)Photocatalytic activity of perovskite-type oxides containing lanthanide ions

研究代表者

平 靖之(Taira, Nobuyuki)

群馬工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40369939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに申請者は、希土類元素を含むBaTbO₃に青色LEDの光を照射すると光触媒活性を示すことを明らかにしている。同じくTb⁴⁺を含む化合物に注目するために、Baを他のアルカリ土類金属に置き換えた化合物を合成し、その光触媒活性を明らかにすることを目的としている。SrTbO₃に注目し、錯体重合法を用いた合成方法を綿密に検討した。試料の粒径と形態を制御することで、SrTbO₃の光触媒活性を向上させることに成功している。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。

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)：We have revealed that BaTbO₃ containing rare earth elements exhibits photocatalytic activity when irradiated with blue LED light previously. Similarly, in order to focus on the compound containing Tb⁴⁺, the purpose of this study is to synthesize a compound in which Ba is replaced with another alkaline earth metal and to clarify its photocatalytic activity. Focusing on SrTbO₃, synthesis conditions have been carefully investigated using the complex polymerization method. We have succeeded in improving the photocatalytic activity of SrTbO₃ by controlling the particle size and morphology of the sample. It has become clear that rare earth compounds, which have not received much attention so far, exhibit photocatalytic activity, increasing the possibility that new visible light responsive photocatalysts will be found 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、本田-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。その光触媒反応を利用してクリーンな燃料である水素製造を目指した、光触媒の水分解に関する研究が盛んに行われている。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。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。 f^0 電子配置の酸化セリウム CeO_2 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。

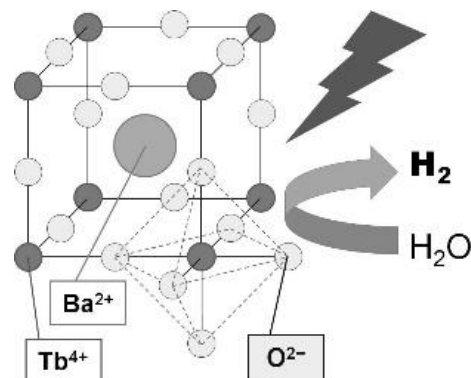
本研究計画は、新規可視光応答型光触媒である希土類含有ペロブスカイト型酸化物 ATbO_3 ($A = \text{アルカリ土類}$) について、複数の合成手法を用いることで試料の結晶構造、化学組成、形態を制御し、 ATbO_3 が光触媒活性を示す起源を探る基礎研究を行う。計画を進める上で、申請者は次のような予備的な研究結果を得ている。

- ① +4 価の希土類を含むペロブスカイト型酸化物 BaLnO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb}$) を合成し、得られた BaCeO_3 および BaPrO_3 に可視光を照射しても光触媒活性を示さなかったのに対して、 BaTbO_3 に可視光を照射したところ、メタノール水溶液を還元し水素が発生することを明らかにした (Taira *et al. Chem. Lett.*, 2016)。
- ② BaTbO_3 試料を固相反応法および錯体重合法を用いて合成したところ、固相反応法での試料に比べて、錯体重合法での試料の方が高い光触媒活性を示すことを明らかにした。

2. 研究の目的

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酸化物 ATbO_3 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 特に BaTbO_3 が活性を示したのは、その含まれるテルビウムの電子配置に起因すると考えられる。テルビウムイオンは Tb^{4+} の酸化状態であり、4f 軌道を半占有する $[\text{Xe}](4f)^7$ である。そこで同じく Tb^{4+} を含む化合物に注目するために、 BaTbO_3 中の Ba^{2+} を他のアルカリ土類 (Sr^{2+} , Ca^{2+}) に置き換えた SrTbO_3 , CaTbO_3 を合成し、その光触媒活性を明らかにする。
- ② 錯体重合法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。
- ③ 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、徐々に構成イオンを変化させた置換型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TbO}_3$ 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。



- ・ $4f^7$ 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

1. SrTbO_3 および CaTbO_3 の合成とそれらの光触媒活性

希土類含有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のは、 $[\text{Xe}](4f)^7$ 電子配置を有する +4 価のテルビウムを含むためだと考えられる。そこで同じく Tb^{4+} を含む化合物に注目するために、 BaTbO_3 中の Ba^{2+} を他のアルカリ土類に置き換えた SrTbO_3 , CaTbO_3 を合成し、その光触媒活性を明らかにする。

SrTbO_3 は今までに合成に成功した経験があるため、おおよそ当初の計画通りに研究を進めることが可能であると目論んでいる。一方で CaTbO_3 の合成は未経験であるため、合成が難しい場合は、同じく Tb^{4+} を含む他の酸化物に注目する。ペロブスカイト型構造ではなく、既に合成の経験のある Ba_2TbO_4 , Sr_2TbO_4 等の酸化物を合成し、その光触媒活性を調べる。

a. 固相法を用いた試料の合成

SrTbO₃ および CaTbO₃ 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 価の状態が安定であるが、ATbO₃ 中ではテルビウムイオンの価数は高い原子価状態の Tb⁴⁺ 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、還元されたテルビウム Tb³⁺ 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 Tb⁴⁺ 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、試料中のテルビウムの酸化数を調べる。

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、および青色 LED (中心波長 460 nm) 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

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。

SrTbO₃ および CaTbO₃ 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

液相法の一つである錯体重合法を用いて合成した BaTbO₃ および SrTbO₃ 試料について、XRD 測定により結晶相の同定を行った。Fig.1 に BaTbO₃ および SrTbO₃ 試料の XRD パターンを示す。BaTbO₃ 試料は、前駆体ゲル中の有機成分を除去するために 450°C で 2 時間加熱し、その後 800°C で 24 時間加熱したところ、目的のペロブスカイト型酸化物がほとんど単相で得ることが出来た。若干の未反応の Ba および Tb 成分を含むので、1000°C で 24 時間加熱したところ、不純物成分は消失し、目的のペロブスカイト相を単相で得ることが出来た。一方、SrTbO₃ 試料では、前駆体を 800°C で 24 時間加熱したところ、目的のペロブスカイト型相を含むものの、未反応の Sr および Tb 成分を含んでいた。未反応の成分の反応を促進させるために、試料を 1000°C で 24 時間加熱した。しかしながら、依然として酸化テルビウム TbO_x が含まれていることが分かったので、更に高い 1150°C で加熱することで、目的のペロブスカイト型酸化物を単相で得る

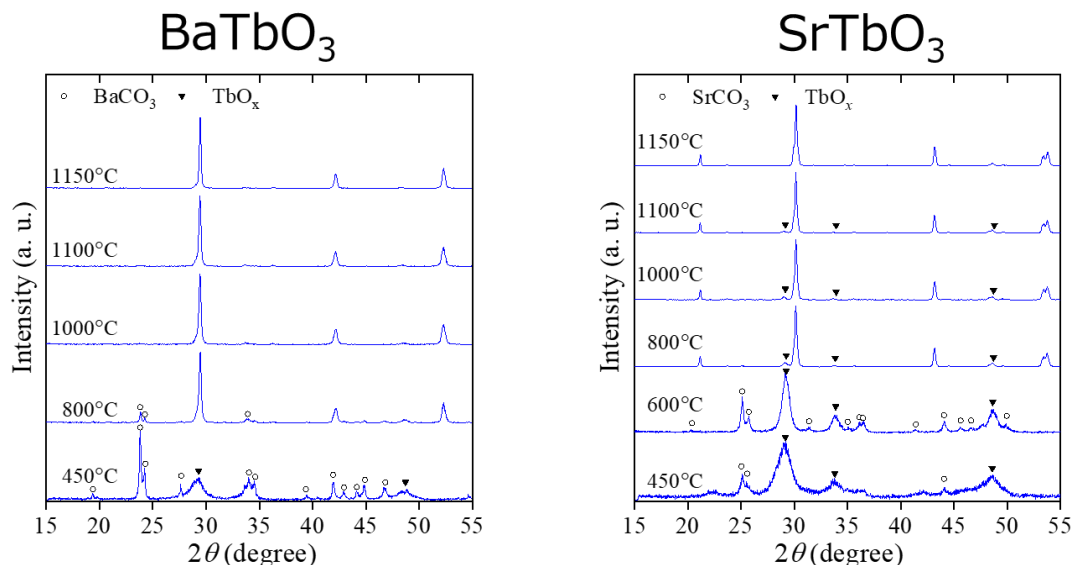


Fig.1 試料の XRD パターン

ことが出来た。回折パターンから求めた格子定数が、既報と一致していることを確かめた。BaTbO₃ 試料は 1000°C で目的の試料が単相で得られたのに対して、単相の SrTbO₃ 試料は更に高い 1150°C での加熱が必要であることを明らかにした。

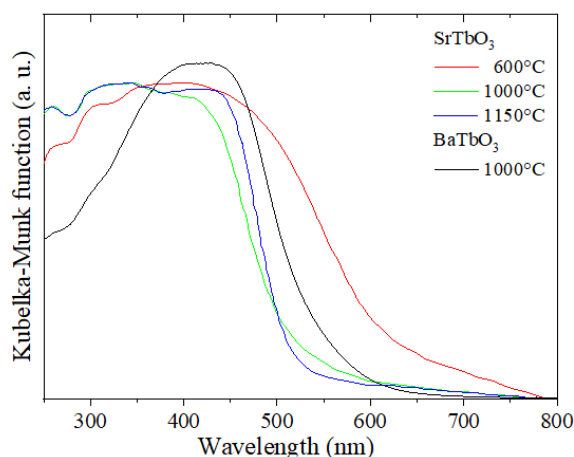


Fig.2 試料の拡散反射スペクトル

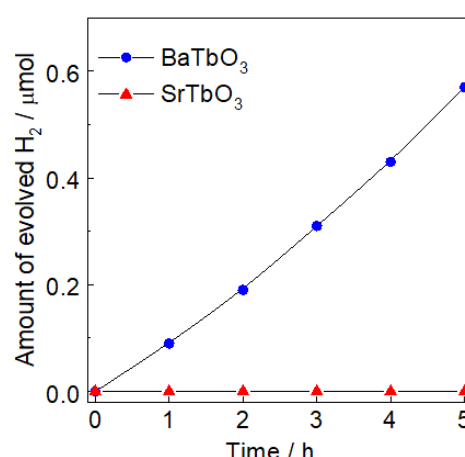
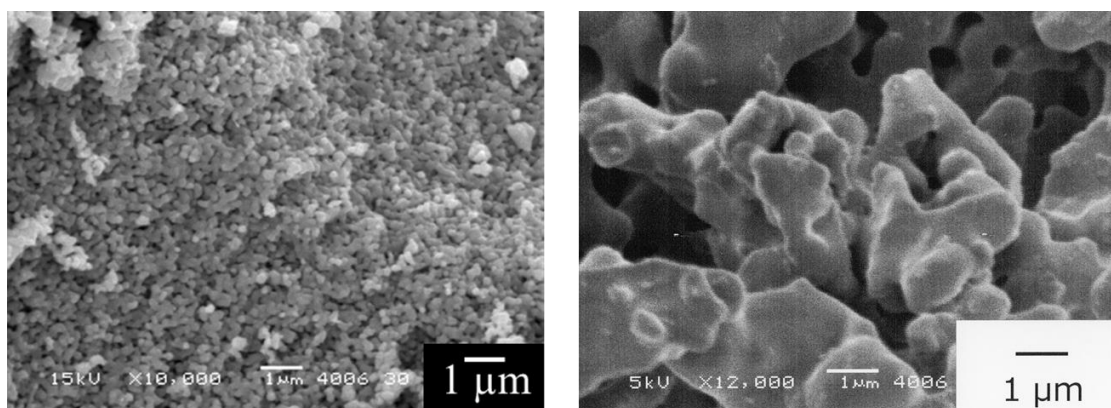


Fig.3 試料の光触媒活性

Fig.2 に BaTbO₃ および SrTbO₃ 試料の拡散反射スペクトルを示す。BaTbO₃ 試料は、1000°C で加熱した単相試料を測定に用いた。吸収端波長は 550 nm であり、バンドギャップは 2.3 eV であり、青色 LED の光を吸収すると考えられる。一方で SrTbO₃ 試料については、600°C で加熱した試料は、SrCO₃ と TbO_x の混合物であるため、幅の広いピークを示した。さらに、1000°C および 1150°C で加熱した試料は目的のペロブスカイト相であり、吸収端波長は共に 530 nm であり、バンドギャップは 2.3 eV であると見積もられる。BaTbO₃ 試料では、吸収端波長は共に 550 nm であり、バンドギャップは 2.3 eV であるため、SrTbO₃ は BaTbO₃ と同程度に青色 LED の光を吸収すると考えられる。

合成した試料の光触媒活性を調べるために、1 wt% の Pt 助触媒を担持した試料による 50% メタノール水溶液の還元反応により評価した。Fig.2 に示した拡散反射スペクトルからわかるように、SrTbO₃ は BaTbO₃ と同程度に青色 LED の光を吸収するため、同程度の光触媒活性が期待された。しかしながら、両試料の光触媒活性は大きく異なることがわかった。Fig.3 に試料の光触媒活性を示す。BaTbO₃ 試料は、青色 LED の光を照射することによって 0.12 μmol h⁻¹ 程度の水素を発生することがわかった。一方で、1150°C で加熱した SrTbO₃ 試料の光触媒活性を調べたところ、水素発生は痕跡程度であることがわかった。



(a) BaTbO₃ (1000°C) , (b) SrTbO₃ (1150°C)

Fig.4 試料の SEM 像

拡散反射スペクトルからは、同程度の光を吸収することが示唆されたにもかかわらず、光触媒活性が両試料間において大きく異なる原因について調べるために、SEM により試料の形態観察を行った。Fig.4 に試料の SEM 像を示す。光触媒活性がある程度あった BaTbO₃ 試料の粒径は 0.2 μm 以下であったのに対して、光触媒活性がほとんど無かった SrTbO₃ 試料の粒径は 5 μm 以上であり、粒子の凝集が見られた。光触媒反応は光触媒表面において起こるため、光触媒試料の比表面積が試料の触媒活性に影響を与えていると考えた。BaTbO₃ 試料は、その粒径が 0.2 μm 以下と小さく、その分比表面積が大きいいため、ある程度の光触媒活性を示したと考えられる。一方、SrTbO₃ 試料の粒径は大きく、試料も凝集していることから、比表面積が小さいために光触媒活

性が痕跡程度であると考えた。

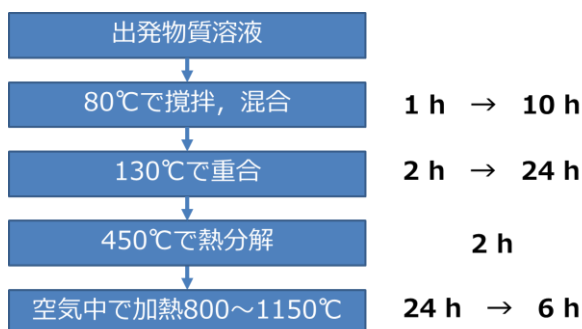


Fig.5 合成手法の再検討

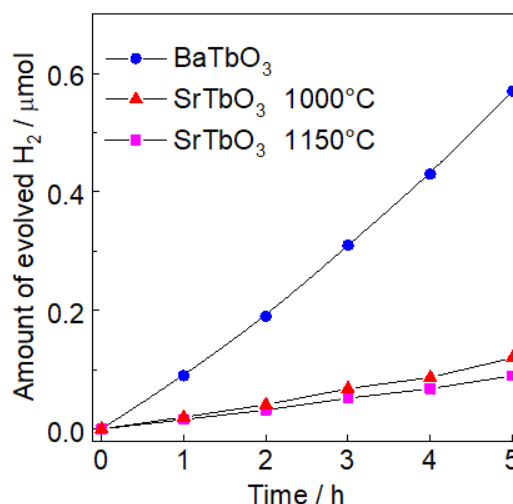
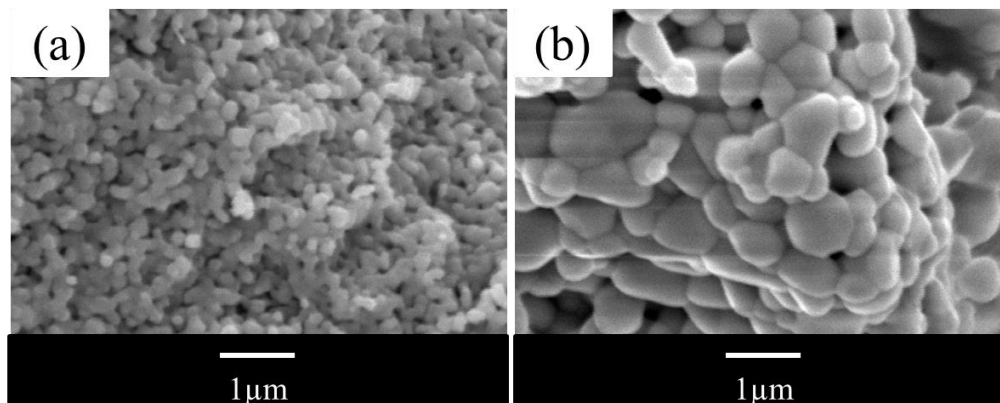


Fig.6 再検討後の試料の光触媒活性

SrTbO₃ 試料では、単相の試料を得るために、BaTbO₃ 試料に比べて高い温度での加熱が必要であった。そのため、結晶成長が進み、試料の粒径が大きくなってしまったことから、比表面積が小さくなり光触媒活性がほとんど見られなかったと考えた。そこで、SrTbO₃ 試料の光触媒活性を高めるために、合成手法の再検討を行った。Fig.5 に合成手法の再検討した項目を示す。試料合成を行う錯体重合法において、出発物質から調整した溶液を均一にするために、80°Cで攪拌・混合を行う時間を1hから10hへと長くした。また、130°Cで重合を行う際の時間を2hから24hへと長くした。さらに、空气中で加熱する時間を24hから6hに減らした。これらの合成条件の再検討を行うことで、SrTbO₃ 試料の光触媒活性が向上した。Fig.6 に合成手法の再検討した後の試料の光触媒活性を示す。合成条件の再検討を行う前はSrTbO₃ 試料の光触媒活性は痕跡程度であった (Fig.3) のに対して、合成手法の再検討を行った試料は、0.02 μmol h⁻¹程度と、BaTbO₃ 試料には及ばないものの光触媒活性が向上した。



(a) SrTbO₃ (1000°C) , (b) SrTbO₃ (1150°C)

Fig.7 合成手法の再検討後の試料のSEM像

Fig.7 に合成手法の再検討を行った後の試料のSEM像を示す。再検討を行ったことで、試料の粒径はより均一になり小さくなった。試料の粒径および形態の制御を行うことで、光触媒活性を向上させることに成功した。

本研究期間で得られた知見をまとめると以下の通りである。

- ① BaTbO₃ と同じく Tb⁴⁺を含む SrTbO₃ が青色 LED の光を照射することで光触媒活性を示したことから、Tb⁴⁺の電子配置が可視光応答型光触媒として有効であるものだと考えられる。
- ② 試料の合成手法を検討し、試料の粒径および形態を制御することで、光触媒活性を向上させることに成功した。試料の比表面積と光触媒活性が密接に関係していることが示唆される。
- ③ Ca 試料を合成し、光触媒活性が構造から受ける影響を調べたが、現時点では結晶構造と光触媒活性との間に明らかな相関は見出せていないため、今後も検討を続ける。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 TAIRA, Nobuyuki
2. 発表標題 Experience Course for Junior High School Students Aimed at Confirming Photocatalytic Activity Easily and Quickly
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平靖之
2. 発表標題 光触媒作用を確認することを旨とした中学生向け早期研究体験の実施
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福嶋望夏, 平靖之
2. 発表標題 BaCeO ₃ 系光触媒の錯体重合法による可視光応答化
3. 学会等名 第5回関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平靖之, 金井隆弥
2. 発表標題 ペロブスカイト型複合酸化物ATbO ₃ (A = Sr, Ba) の合成と光触媒活性
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会講演
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平靖之, 金井隆弥
2. 発表標題 ペロブスカイト型複合酸化物ATbO3 (A = Sr, Ba) の合成と光触媒活性
3. 学会等名 第34回希土類討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平靖之, 竹淵優馬
2. 発表標題 錯体重合法を用いたペロブスカイト型複合酸化物ATbO3 (A = Sr, Ba) の合成と光触媒活性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平靖之
2. 発表標題 ペロブスカイト型複合酸化物ATbO3 (A = Sr, Ba) の合成と光触媒活性
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹淵 優馬, 平靖之
2. 発表標題 Ce _{1-x} Tb _x O ₂ 固溶体の可視光照射下での光触媒活性
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平靖之
2. 発表標題 簡単に短時間で光触媒作用を確認することを旨とした体験実習の実施
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平靖之, 生方宏樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型複合酸化物BaCeO ₃ の光触媒活性
3. 学会等名 第33回希土類討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹淵優馬, 平靖之
2. 発表標題 可視光応答型光触媒BaTbO ₃ の合成と光触媒活性
3. 学会等名 平成29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 2017年

1. 発表者名 生方宏樹, 平靖之
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合成と光触媒活性
3. 学会等名 平成29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 2017年

1. 発表者名 Nobuyuki Taira, Hiroki Ubukata
2. 発表標題 Synthesis and Photocatalytic Properties of Perovskite-type BaCeO ₃
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会(2018)
4. 発表年 2017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