

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550134  
 研究課題名（和文） ヘテロ元素ドーパチタニア光触媒開発と蛍光分光 XAFS による電子準位と活性構造観測  
 研究課題名（英文） Development of Heteroelement-doped Titanium Oxide Photocatalysts and Monitoring of Electronic Levels and Active Structure  
 研究代表者  
 氏名（ローマ字）：泉 康雄（Yasuo Izumi）  
 所属機関・部局・職：千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：50251666

研究成果の概 要：酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）は紫外光照射により触媒作用を示すが、自然エネルギーとしての太陽光を活用するためには可視光照射で働くことが必要である。研究では、3 ナノメートルの均一細孔をもつ TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> ナノチューブ、結晶性 TiO<sub>2</sub> にそれぞれ 黄ドーピングすると可視光下エタノール酸化が促進されることを見出し、黄がアニオンとして含まれることを実証した。可視光により不純黄準位から TiO<sub>2</sub> 伝導帯に電子が起されたため、より側電位の反応が進むはずである。実際、難反応である CO<sub>2</sub> 還元反応でメタノールを生成することを示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究 領域：化学

科研費の 科・細 目： 合化学・機能 質化学

キーワード：光触媒、酸化チタン、可視光 起、ドーピング元素、X 線吸収微細構造、環境調 化学、状態選 択、メソ細孔体

### 1. 研究開始当初の背景

チタニア（TiO<sub>2</sub>）は、光触媒および環境浄化 触媒担体として重 要である。光吸収波長の可視光 域への延長、高比表面積化、安定性増加が検討されている。可視光 起効 を上げるために、TiO<sub>2</sub> への V, Cr 等カチオンドーピングが検討されてきた。申請者らは、テンプレート合成による高比表面積 TiO<sub>2</sub> に V をドーピングすることで、可視光照射下エタノール脱水酸化が促進されることを見出した。

最近の TiO<sub>2</sub> 系光触媒研究は、ホールと生成電子との再結合の 問題がある遷移金属ドーピングから、N, S, C 等のドーピング が移っている。後者では価電子帯上に準位ができることでバンドギャップが狭くなり、可視光照射下触媒特性向上が 告されている。申請者らは（ドーピングしない）TiO<sub>2</sub> 高比表面積化により、O<sub>h</sub> 対称（アナターゼ型）から対称性が下がった 5 配位 Ti サイトが多くなり、バンドギャップが狭くなることを見出した。

## 2. 研究の 的

上記研究動向および申請者の最近の研究進展を鑑み、研究では、合成した高比表面積 TiO<sub>2</sub> に N, S, P, C をドーピングすることで、更なるバンドギャップ縮小を狙い、可視光応答性触媒の性能向上を図る。

ドーピングによるフェルミ準位近くの電子状態の 化は、量子化学計算により説 されることが多い。実験的手段では、UV-Visible スペクトルを基に、バンドギャップを見積る研究に限られる。研究ではドーピングの影響を受けたチタン種の局所構造とドーピング電子準位を実験的に直接観ることで、バンドギャップ縮小の程度とそれを評価する。直接観察のためには、XAFS および X線発光スペクトルにおいて、価電子帯から、およびドーピング元素 準位からの電子遷移に基づく蛍光 X線を峻 して選択検出する、申請者の手 を いる。

## 3. 研究の

尿素/チオ尿素をテンプレート合成時に加えて合成した均一メソ細孔 N および S ドープ TiO<sub>2</sub> について X線回折、紫外可視吸収スペクトル、BET 比表面積、Ti および S K 吸収端 X線吸収微細構造 (XAFS) によりキャラクタリゼーションを行なった。さらに、H<sub>2</sub>S ガスと均一メソ細孔 TiO<sub>2</sub> との表 反応 (CVD) による S ドープ TiO<sub>2</sub> や TiS<sub>2</sub> からの水熱合成により S ドープ TiO<sub>2</sub> ナノチューブを合成した。

## 4. 研究成果

キャラクタリゼーション 黄 K 吸収端ジャンプ高さにより、チオ尿素添加テンプレート による S-TiO<sub>2</sub> で S 含 は 1.7 wt%、テンプレート 合成 TiO<sub>2</sub> に CVD で H<sub>2</sub>S と反応させて得た S-TiO<sub>2</sub> では 0.48~0.77 wt% と かった<sup>1</sup>。Ti K 吸収端 XAFS 解析により、Ti-S 結合が 0.2283~0.244 nm に検出された。TiO<sub>2</sub> マトリックス中 O 原子を S が置換した構造が推定される。アニオンの S がドーピングして存在することが、XAFS により初めて直接示された<sup>1</sup>。チオ尿素添加テンプレート による S-TiO<sub>2</sub> では比表面積 608 m<sup>2</sup>/g でメソ細孔径が 2.9 nm に見られた。H<sub>2</sub>S からの S-TiO<sub>2</sub> では CVD 時にメソ細孔は 壊した。

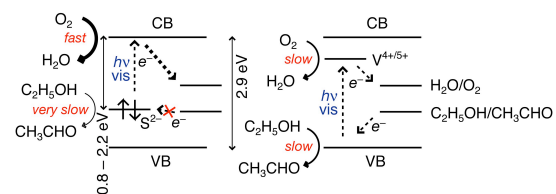
S ドープにより均一メソ細孔 TiO<sub>2</sub> は紫外光のみでなく可視光も吸収するようになった。バンドギャップ値 (2.2~0.8 eV) は、試 中の S 含 と試 中の黄 布双 に依存した。CVD による

表 付近に S が 在する S-TiO<sub>2</sub> では、バンドギャップ縮小 (0.8~1.7 eV) 傾向が激しく、0.48 wt% S の試 では表 付近とバルク側 で 2段階のバンドギャップがみられた。

チオ尿素からのテンプレート による S-TiO<sub>2</sub> では、バンドギャップは 2.2 eV と見積られ、Ti-O 結合の配位数が 4 程度、BET 比表面積 229 m<sup>2</sup>/g と均一メソ細孔 TiO<sub>2</sub> 特 の配位不 性を維持していた。S K 吸収端付近の構造は TiS<sub>2</sub> について pre-edge ピークを示すパターンとは異なり、pre-edge ピークがほとんど 1s-3p メインピークと重なるスペクトルをいずれの S-TiO<sub>2</sub> についても示した。このエネルギーシフトは ab initio 多重散 計算 (FEFF8.4) による 計算でも支持された。以上より、チオ尿素からのテンプレート による S-TiO<sub>2</sub> で、ドーピング S アニオンは TiO<sub>2</sub> マトリックス中に均一に散っていた、といえる。

可視光 起光触媒反応 可視光照射しながらエタノール酸化反応を行なうと、アニオンの S から TiO<sub>2</sub> の伝導帯へ電子 起され、伝導帯で還元反応、黄サイト付近で酸化反応が進んだ、と考えられる。還元側の O<sub>2</sub> 子からの水生成が S ドープにより 12 倍まで促進された。特に CVD により 黄が比較的表 付近に 在して、バンドギャップ縮小が著しい S-TiO<sub>2</sub> で水生成反応促進が顕著だった<sup>1</sup>。促進の程度は、試 中の全 S とは直接関 しなかった。S ドープ TiO<sub>2</sub> ナノチューブでも CVD ドープによる S-TiO<sub>2</sub> と同等の水生成促進を得た<sup>1</sup>。研究で N および C ドープ均一メソ細孔 TiO<sub>2</sub> も合成したが数倍の反応促進で、S ドープ TiO<sub>2</sub> に った。

一、酸化側のアセトアルデヒド生成は 2.3 倍に止まった。ドーピング S の電子準位の酸化ポテンシャルおよび S 自身の反応性に すると推定する<sup>1</sup>。エタノール酸化反応側について、アニオン S ドープ TiO<sub>2</sub> は V ドープ TiO<sub>2</sub> に った<sup>3,9,13</sup>。一、水生成は TiO<sub>2</sub> の伝導帯が関わるため十 還元ポテンシャルが高く、



**Scheme 1.** Energy diagram of anionic S-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> versus cationic V-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> and of reductive and oxidative reactions under visible light

従のいずれのドーパTiO<sub>2</sub>よりれていた。

以上において可視光照射下での光触媒作は、均一細孔(アモルファス)TiO<sub>2</sub>の子サイズ効果で結晶性TiO<sub>2</sub>よりも広いバンドギャップ間で比較的TiO<sub>2</sub>の価電子帯に近い不純アニオンS準位からTiO<sub>2</sub>の伝導帯に遷移させることで起きていると考えられる(Scheme 1)。伝導帯の電子は結晶性TiO<sub>2</sub>およびカチオンドーパTiO<sub>2</sub>(たとえばV-TiO<sub>2</sub>ではTiO<sub>2</sub>の価電子帯から不純カチオンV準位に光電子起される<sup>9)</sup>よりも比較的マイナス電位側にあり、よりマイナス側電位の還元反応にと考えられる。そこで地球温暖化制のための化学的鍵技術と期待されながら困難とされているCO<sub>2</sub>光還元反応を0.2 Nアルカリ水液中で試みたところ、 $\mu\text{mol/g/h}$ のレベルでメタノールに換する反応進行を確認した。

## 5. 主な発表等

[雑誌 ] (計 16件)

- (1) "Site Structure and Photocatalytic Role of Sulfur or Nitrogen-Doped Titanium Oxide with Uniform Mesopores under Visible Light", Yasuo Izumi, Takaomi Itoi, Shuge Peng, Kazuki Oka, and Yoshiyuki Shibata, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読 , **113(16)**, 6706 – 6718 (2009)
- (2) "Effective removal of low concentrations of arsenic and lead and the monitoring of molecular removal mechanism at surface", Yasuo Izumi, *Environmental Research Journal*, 査読 (依原稿) , **3(2/3)**, 205 – 217 (2009)
- (3) "Specific Oxidative Dehydrogenation Reaction Mechanism over Vanadium(IV/III) Sites in TiO<sub>2</sub> with Uniform Mesopores under Visible Light", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, and Hideaki Yoshitake, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 査読 , **81(10)**, 1241 – 1249 (2008)
- (4) "Photo-oxidation over mesoporous V-TiO<sub>2</sub> catalyst under visible light monitored by vanadium K $\beta_{5,2}$ -selecting XANES spectroscopy", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Tomohisa Miyajima, and Hideaki Yoshitake, *Materials Letters*, 査読 , **62(6/7)**, 861 – 864 (2008)
- (5) "State-sensitive monitoring of gold nanoparticle sites on titania and the interaction of the positive Au site with O<sub>2</sub> by Au L $\alpha_1$ -selecting X-ray absorption fine structure", Yasuo Izumi, Diaa Mosbah Obaid, Kazushi Konishi, Dilshad Masih, Masafumi Takagaki, Yasuko Terada, Hajime Tanida, and Tomoya Uruga, *Inorganica Chimica Acta*, 査読 , **361(4)**, 1149 – 1156 (2008)
- (6) "ナノ子構造解析技術の開発", 泉 康, ポリファイル, 査読 (依原稿) , **45(528)**, 46 – 49 (2008)
- (7) "On-reaction, state-selective vanadium K $\beta_{5,2}$ -selecting XAFS elucidated oxidative dehydrogenation reaction mechanism under visible light", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, and Hideaki Yoshitake, *Photon Factory Activity Report 2007*, 査読 , **25B**, 15 (2008)
- (8) "Can the photo-catalytic reactivity of semiconductor TiO<sub>2</sub> be predicted based on local site information of Ti K-edge X-ray absorption?", Yasuo Izumi, *Photon Factory Activity Report 2007*, 査読 , **25B**, 41 (2008)
- (9) "X-ray Absorption Fine Structure Combined with X-ray Fluorescence Spectroscopy. Monitoring of Vanadium Site in Mesoporous Titania Excited under Visible Light by Selective Detection of the Vanadium K $\beta_{5,2}$  Fluorescence", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Diaa Mosbah Obaid, Tomohisa Miyajima, and Hideaki Yoshitake, *Analytical Chemistry*, 査読 , **79(18)**, 6933 – 6940 (2007)
- (10) "Selective Butanol Synthesis over Rhodium-Molybdenum Catalysts Supported in Ordered Mesoporous Silica", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Masayasu Tsukahara, Diaa Mosbah Obaid, and Ken-ichi Aika, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読 , **111(27)**, 10073 – 10081 (2007)
- (11) "State-sensitive Monitoring of Active and Promoter Sites. Applications to Au/titania and Pt-Sn/silica Catalysts by XAFS Combined with X-ray Fluorescence Spectrometry", Yasuo Izumi, Dishad Masih, Jean-Pierre Candy, Hideaki Yoshitake, Yasuko Terada, Hajime Tanida, and Tomoya Uruga, "*X-Ray Absorption Fine Structure 13th International Conference*", 査読 , Hedman, B., Pianetta, P. Eds., AIP Conference Proceedings Vol. 882, 588 – 590 (2007)
- (12) "X-ray Absorption Fine Structure Combined

with X-ray Fluorescence Spectrometry. Part 18. Tin Site Structure of Pt-Sn Catalyst", Yasuo Izumi, Dilshad Masih, Eric Roisin, Jean-Pierre Candy, Hajime Tanida, and Tomoya Uruga, *Materials Letters*, 査読 , **61(18)**, 3833 – 3836 (2007)

(13) "Photo-oxidation of Ethanol on Mesoporous Vanadium-Titanium Oxide Catalysts and the Relation to Vanadium(IV) and (V) Sites", Dilshad Masih, Hideaki Yoshitake, and Yasuo Izumi, *Applied Catalysis A*, 査読 , **325(2)**, 276 – 282 (2007)

(14) "Optimization of an Iron Intercalated Montmorillonite Preparation for the Removal of Arsenic at Low Concentrations", Dilshad Masih, Yasuo Izumi, Ken-ichi Aika, and Yoshimi Seida, *Engineering in Life Sciences*, 査読 , **7(1)**, 52 – 60 (2007)

(15) "State-sensitive monitoring of vanadium catalyst sites excited under visible light by V  $K\beta_{5,2}$ -selecting XAFS", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Tomohisa Miyajima, and Hideaki Yoshitake, *Photon Factory Activity Report 2006*, 査読 , **24B**, 25 (2007)

(16) "Feasibility of vanadium  $K\beta_{5,2}$ -selecting XAFS for the application to vanadium catalysts excited under visible light", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Tomohisa Miyajima, and Hideaki Yoshitake, *Photon Factory Activity Report 2006*, 査読 , **24B**, 20 (2007)

[学会発表] (計 10 件)

(1) 柴田慶之、泉 康、"可視光下メソ酸化チタンの酸素還元反応を促進する黄ドープとそのサイト構造・作 機構"; 日化学会第 89 春季年会、2M2-51、2009 年 3 月 28 日、船橋

(2) 泉 康、"高エネルギー 解能蛍光光により状態選 した XAFS 測定"; PF 研究会 蛍光 XAFS 研究の現状と進展、2009 年 3 月 11 日、つくば

(3) 泉 康、 淑、柴田慶之、"チタン K 吸収端 XAFS を いてヘテロドープ  $TiO_2$  の可視光 起触媒反応性を占えるか?"; 第 11 回 XAFS 討 会、113 – 114、2008 年 8 月 7 日、姫

(4) Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Dilshad

Masih, Hideaki Yoshitake, "Development and monitoring of mesoporous titania doped with vanadium or anions for selective ethanol oxidation under visible light", *14th International Congress on Catalysis*, Seoul, July 15, 2008, p.335

(5) 小西 司・泉 康・吉 英昭、"可視光 起エタノール脱水バナジウム触媒各反応条件でのその場 光観測と触媒作 機構"; 日 化学会第 88 春季年会、2L4-35 (2008)、3 月 27 日、東京

(6) 泉 康、"ナノ環境触媒 – 構造と機能の "; 日 化学会関東支 千 地区主催講演会、2008 年 2 月 29 日、千

(7) 小西 司・泉 康・吉 英昭、"可視光 起メソポーラス  $V-TiO_2$  触媒を いたエタノールの光酸化反応機構とその触媒再生の検討"; 日 化学会第 1 回関東支 大会、222、2007 年 9 月 27 日、東京

(8) 泉 康、小西 司、吉 英昭、"メソポーラス  $V-TiO_2$  光触媒の開発とその場選 光観測", 第 100 回触媒討 会、**49(6)**, 394 – 396、2007 年 9 月 17 日、札

(9) Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Dilshad Masih, Hideaki Yoshitake, "Development and Monitoring of Mesoporous Vanadium Catalysts under Visible Light", *3rd International Conference on Environmental Science and Technology*, The American Academy of Sciences, Houston, Texas, August 7, 2007, p.88 (#146)

(10) Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Dilshad Masih, Hideaki Yoshitake, and Tomoya Uruga, "Selective Spectroscopy to Correlate Local Nano-structure with Nano-catalysis", *NanoSMat (International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials)*, Alvor, Portugal, July 11, 2007, p.118 – 119 (NCT-9)

[図書] (計 2 件)

(1) "Why Gold Becomes Active When in Form of Dispersed 3 nm Particles? Reaction Intermediate Detected at SPring-8", Yasuo Izumi, *SPring-8 Research Frontiers 2007*, 142 – 143 (2008)

(2) "Development and Monitoring of Mesoporous Vanadium Catalysts under Visible Light", Yasuo Izumi, Kazushi Konishi, Dilshad Masih, Hideaki Yoshitake, *Proceedings of 3rd*

*International Conference on Environmental Science and Technology, 2007 II*, S. K. Starrett, J. Hong, R. J. Wilcock, Q. Li, J. H. Carson, S. Arnold, Eds., The American Academy of Sciences, Houston, Texas, August 2007, pp 419 – 425

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

泉 康 (Izumi Yasuo)

千 大学・大学院 学研究科・准教授

研究者番号：50251666

### (2)研究 担者

### (3) 携研究者