

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15391

研究課題名(和文) 高活性な可視光応答型光触媒の創製を指向した光生成キャリアダイナミクスの時空間制御

研究課題名(英文) Control of the photogenerated carrier dynamics toward fabrication of highly active visible light responsive photocatalysts

研究代表者

西山 尚登(Nishiyama, Naoto)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任研究員

研究者番号：10850670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光という最もクリーンなエネルギーを有効利用し、環境問題の解決に大きく寄与するため、本研究では、申請者が酸化チタンを用いて独自に開発してきた「ドーブした金属イオンの複数の原子価状態の発現により光生成したホール電子対(光生成キャリア)の分離による高活性化」という手法の他の金属酸化物への適用の可能性を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)に代わる金属酸化物半導体光触媒として、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)に着目した。ゾル-ゲル法に透析操作を導入した合成法により、Ptイオンをドーブした新規な可視光応答型ZrO<sub>2</sub>を合成できた。さらに、Ptイオンの複数の原子価状態も発現させることができ、わずかながらも、水溶液中の4-クロロフェノールを分解できたことから、申請者が独自に開発した可視光応答型光触媒の新規な高活性化手法の適用の可能性を広げることができた。今後、この新規手法を確立することで、太陽光の有効的な利用も可能となり、持続可能な開発にも繋がるため、学術的意義だけでなく、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：The effective use of the cleanest energy source available, sunlight, has the potential to make a significant contribution to solving recent environmental problems. I have developed a new method, "high activation by the separation of the photogenerated hole-electron pairs (photogenerated carriers) by using the multiple valence states of the doped metal ions", by using titanium dioxide. In this study, I investigated the possibility of applying the above new method to other metal oxides.

研究分野：光化学

キーワード：可視光応答型光触媒 金属イオンドーブ 金属酸化物半導体光触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、持続可能な社会の実現に向けて、クリーンエネルギーを有効利用する研究が盛んに行われている。それらの中でも、地表に無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを有効的に利用するため、様々な金属酸化物半導体光触媒が研究されているが、それらの大半のバンドギャップエネルギーは大きく、太陽光に 3%程度しか含まれない紫外光でしか作動しない。太陽光の高効率な利用のためには、可視光に応答可能な光触媒の開発が喫緊の課題である。

申請者はこれまで、ゾル - ゲル法に透析によるゾルの精製過程を導入した独自の方法で、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に金属イオンをドーブした可視光応答型光触媒の開発を行ってきた<sup>1)</sup>。ドーブされる金属イオンの半径により、 $\text{TiO}_2$ の表面近傍、もしくは、結晶内部(バルク)に存在位置を区別できることを明らかにした。さらに近年、複数の安定な原子価状態を有する金属イオンをドーブ後、その金属イオンを酸化もしくは還元反応を利用して、原子価状態量を制御し、金属イオンの原子価によるイオン半径の違いを利用して、異なる原子価状態を  $\text{TiO}_2$  の表面近傍とバルクに形成させることができた。その結果、光生成したホール - 電子のトラップサイトを「表面」と「バルク」という 3 次元的な空間に分離することで再結合反応を抑制させ、高活性させることを達成した<sup>2, 3)</sup>。また、 $\text{TiO}_2$  への複数の安定な原子価状態を有する金属イオンドーパントとして、Pt イオン ( $\text{Pt(II)}/\text{Pt(IV)}$ )を用いることで最も高い活性を示すことがわかった。

### 2. 研究の目的

この新奇な高活性化手法を光生成ホールの酸化力が  $\text{TiO}_2$  よりも高い酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )に適用することが可能となれば、環境を悪化させる有害な有機物のさらなる効率的な分解が期待できる。

したがって、報告者が独自に開発してきたゾル - ゲル法に透析操作を導入した合成法を用いて、Pt イオンをドーブした新規な可視光応答型  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Pt-ZrO}_2$ )を創出し、難分解性化合物である 4-クロロフェノール(4-CP)の可視光照射下での分解における光触媒活性の調査を目的とした。

### 3. 研究の方法

ジルコニウムプロポキシドを強酸性水溶液に滴下して生成した白色沈殿物を数日間攪拌し、解膠過程を経て、透明な  $\text{ZrO}_2$  ゾルを得た。このゾルに  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を加えて(ドーブ量は Zr に対して 0.2-2.0 atom%)、透明な Pt イオンをドーブした  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Pt-ZrO}_2$ )ゾルを得た後、透析による精製を行った。ロータリーエバポレーターを用いて透析後の  $\text{Pt-ZrO}_2$  ゾルの溶媒を除去、乾燥後、焼成を行って、 $\text{Pt-ZrO}_2$  粉末を得た。紫外可視拡散反射スペクトル測定、X 線光電子分光測定(XPS)により、それぞれ光吸収能、および Pt イオンの原子価状態の評価を行った。光触媒活性は、水溶液中の 4-CP の可視光(> 400 nm)照射時間に伴う分解効率により光触媒活性を評価した。

#### 4. 研究成果

図1にPtイオンドーパ量の変化に対するPt-ZrO<sub>2</sub>粉末の紫外可視拡散反射スペクトル、インセットにはPtイオンドーパ量の変化に対するTaucプロットを示す。Ptイオンドーパにより、ZrO<sub>2</sub>の吸収スペクトルはレッドシフトし、Taucプロットから算出したバンドギャップエネルギー値は、Ptイオンドーパ量の増加に伴い、減少した(ZrO<sub>2</sub>: 4.70 eV; 2.0 atom% Pt-ZrO<sub>2</sub>: 2.50 eV)。これは、Ptイオンドーパ量の増加に伴い、可視光吸収波長の範囲が増加したことを示す。したがって、Ptイオンドーパにより、バンドギャップを狭め、可視光応答性を示すことを確認できた。また、0.5 atom%のPt-ZrO<sub>2</sub>のXPS測定を行い、得られたXPSスペクトルのピーク分解を行った結果、Pt(II)とPt(IV)が検出され、Pt-ZrO<sub>2</sub>においても、Pt-TiO<sub>2</sub>と同様に複数の原子価状態を発現できることがわかった。

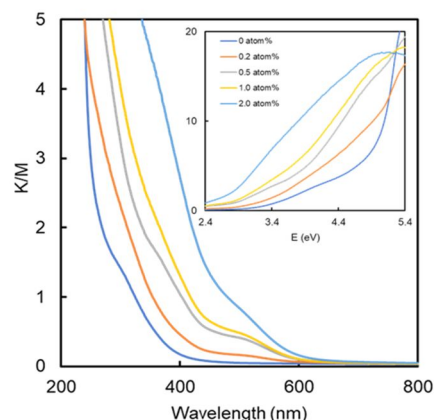


図1 ZrO<sub>2</sub>および0.2–2.0 atom% Pt-ZrO<sub>2</sub>粉末の紫外可視拡散反射スペクトル  
インセット: ZrO<sub>2</sub>および0.2–2.0 atom% Pt-ZrO<sub>2</sub>粉末のTaucプロット

Pt-ZrO<sub>2</sub> 400°C焼成体粉末のPtイオンドーパ量変化に対する可視光照射150分後の4-CPの分解効率は、0.2 atom%で約1.5%、0.5 atom%で約7.6%、1.0 atom%で約2.1%、2.0 atom%で約1.6%となった。0.2 atom%の場合、0.5 atom%よりも4-CPの分解効率が低下したのは、低い光吸収能に起因すると推測された。1.0 atom%以上では0.5 atom%よりも光吸収能は高いが、4-CPの分解効率は低下した。これは、過剰なPtイオンが、光生成キャリアの再結合中心として作用したためと推測される。

今回新規に合成できた0.5 atom% Pt-ZrO<sub>2</sub>の光触媒活性は、既に報告している0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub> 400°C焼成体の光触媒活性よりも、約1/2であったが、可視光応答性を示すPt-ZrO<sub>2</sub>を初めて創出することができた。

今後、放射光を用いたX線分光測定によるZrO<sub>2</sub>のバルクにおけるPtイオンの原子価状態を調査する。また、フェムト秒パルスレーザーを用いた光生成キャリアの寿命や動きといったダイナミクスの解析を行い、ドーパしたPtイオンのZrO<sub>2</sub>中の表面・バルクにおける原子価状態が光生成キャリアにどのような影響を及ぼすのか、ということをも明らかにし、これまで得られているPt-TiO<sub>2</sub>の知見と比較しながら、可視光応答型光触媒のさらなる高活性化を目指す。その後、CrやCu等の他の金属イオンをドーパしたZrO<sub>2</sub>も合成し、物性の調査・解析、光触媒活性を徹底的に追求することで、報告者が独自に編み出した光触媒の高活性化の新規手法として確立させることを指向する。

#### <引用文献>

- 1) 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, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 176, 347-353.
- 2) N. Nishiyama, S. Yamazaki, Effect of mixed valence states of platinum ion dopants on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light irradiation, *ACS OMEGA*, **2017**, 2, 9033-9039.
- 3) N. Nishiyama, K. Kozasa, T. Okajima, M. Fujitsuka, T. Majima, S. Yamazaki, Factors affecting photocatalytic activity of visible light-responsive titanium dioxide doped with chromium ions, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 4726-4733.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西山 尚登
2. 発表標題 機能性金属酸化物ナノ粒子の開発
3. 学会等名 山口大学研究推進体第5回研究推進体勉強会（招待講演）
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------