

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：12201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760631

研究課題名（和文） 電子遷移制御による新しいタイプの可視光応答光触媒の開発

研究課題名（英文） Development of new visible-light photocatalysts by the control of electron transitions

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・助教

研究者番号：00334079

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不対電子を含む金属酸化物、特に Fe(III) 複合酸化物に注目し、電子遷移の制御による新しい光触媒の開発を目指した。種々の酸化物についてバンド構造と光触媒活性を幅広く調査した。この結果、光触媒活性のある Fe(III) 複合酸化物を多く見出し、その活性も酸化物依存性が見られた。また、助触媒担持量と活性の関係と活性の波長依存性が従来の酸化チタンとは大きく異なることを見出した。

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

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

クリーン燃料である“水素”の生成法として、太陽光を用いる光触媒反応で水を分解する方法が提唱されている。しかし、工業的に利用されている酸化チタン系の光触媒では、紫外光でしか水の光分解ができない。太陽光の大部分を占める可視光で効率的に作用する光触媒を開発することができれば、水素生成効率を格段に上げられるので、世界中で多くの研究者が可視光高効率光触媒の開発を目指している。

可視光活性光触媒の条件は、バンドギャップが、①水素・酸素の準位をまたぎ、②可視光の吸収を持つものである。研究が進んでいる d^0 (TiO_2 のように d 軌道に全く電子がない状態) または d^{10} (ZnO のように d 軌道が完全に満たされている状態) 電子配置の酸化物は、 TiO_2 や ZnO のように、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ので可視光活性を示さない。ところが、 d^n 遷移金属酸化物は、 d 軌道を含むバンドがバンド

ギャップの下端 (価電子帯) のエネルギー準位を上げることが出来るので、水素・酸素準位をまたぎながら、バンドギャップが小さくなるので理想的なバンド構造をとる。しかし、これまで、 d^n ($0 < n < 10$) 遷移金属酸化物は、一様に活性が低いとされて、研究対象にされてこなかった。私は実際の活性は、電子数と結晶構造、組成に大きく依存すると予想した。電子数に関しては、特に d^5 がスピン禁制により、 $d-d$ 遷移をより抑制するので d^5 遷移金属酸化物に注目し、数種の d^5 遷移金属複合酸化物を合成し触媒活性をメタノール分解でテストした。この中で、 MgFe_2O_4 等のいくつかの化合物で“可視光”で触媒作用を有することを明らかにした。

2. 研究の目的

d^5 電子配置である Fe(III) を含む複合酸化物群に注目し、光触媒反応に大きく影響するバンド構造を電子数および結晶構造、組成の観点から検討し、新しいタイプの可視

光応答光触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

Fe(III)複合酸化物の光触媒に関する研究はこれまでほとんどないので、まずは多くのFe(III)複合酸化物を対象に、下記のように大きく分けて三つの基礎的な研究を行った。

(1) 光触媒の精密合成

Fe(III)を含む金属複合酸化物は数多く知られている。その中から、下記の条件を満たす化合物に注目する。

- ・金属元素の種類は二つに限定。
- ・Fe(III)以外の不対電子を持つ金属イオンを含まない。

この条件設定は、シンプルなものから始めることで d^5 複合金属酸化物の挙動の特徴を把握しやすくするためである。

これらの複合酸化物を固相反応によって合成し、粉末 X 線回折測定を行い、単相を確認する。助触媒については、担持する場合は光析出法による Pt 担持で統一した。

(2) 結晶構造・光触媒活性評価

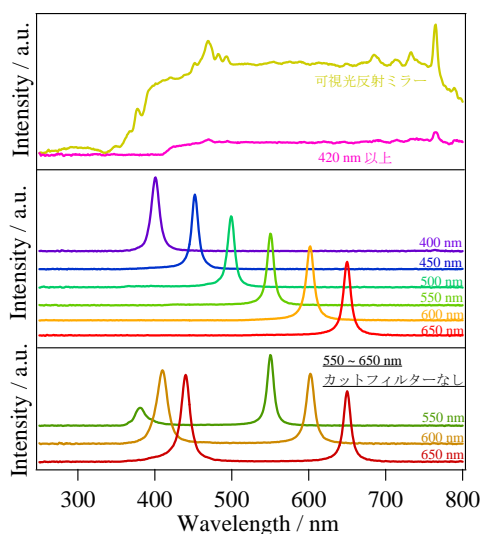


図1 照射光のスペクトル

得られた化合物の XRD パターンを測定し、相の同定を行った。場合によってはリートベルト解析を用いて詳細な結晶構造を決定した。単相で結晶構造が決定したものについて、光触媒活性を調べた。Xe ランプを照射して、メタノールと酢酸の分解反応を、ガスクロマトグラフ (GC) で調べた。メチレンブルーの分解については、吸光光度を調べた。各種照射光 (図 1) を用いることで活性の波長依存性も調べた。

(3) 電子構造の解析・設計

得られた化合物について XPS と拡散反射スペクトルを測定し、電子構造を調べた。これに並行して、バンド構造計算を行い実測値と比較した。

以上、 d 電子複合金属酸化物の光触媒活性メカニズムの解明や触媒設計の指針の手掛かりを見出す。

4. 研究成果

(1) 鉄複合酸化物の合成と評価

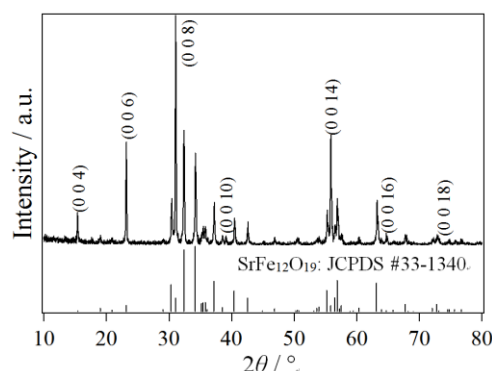


図2 SrFe₁₂O₁₉ の XRD パターン。

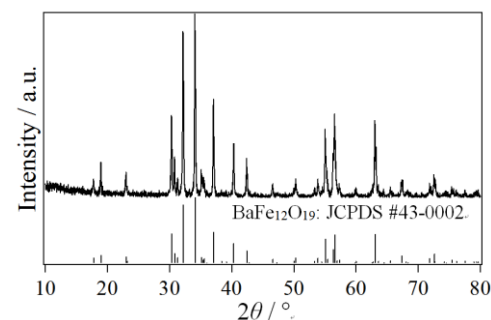


図3 BaFe₁₂O₁₉ の XRD パターン

図 2 と図 3 に SrFe₁₂O₁₉ と BaFe₁₂O₁₉ の XRD パターンを示す。これら二つの化合物はマグネットブランバイト型の結晶構造を持つことが知られている。データベースのパターンと比較すると、どちらも単相が得られたことがわかる。しかし、BaFe₁₂O₁₉ に配向性が見られなかったのに対して SrFe₁₂O₁₉ の XRD パターンは (0 0 l) 方向へ強いピークが出る配向性が見られた。この配向性の傾向から、SrFe₁₂O₁₉ 粒子は板状になっていると推測される。図 4 と図 5 には Ca₂Fe₂O₅ と BaFe₂O₄ の XRD パターンを示す。どちらも単相が得られ、BaFe₂O₄ は加熱温度を変化させて検討を行ったが、どちらの条件でも単相が得られた。他に TaFeO₄ や Y₃Fe₅O₁₂ 等も単相が得られた事を確認した。

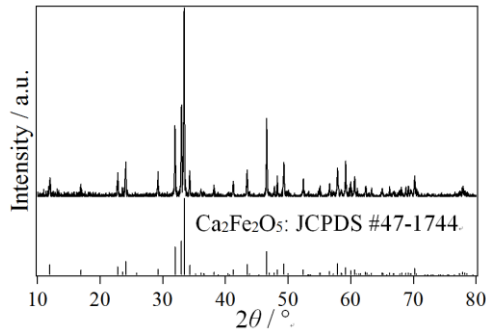


図4 Ca₂Fe₂O₅のXRDパターン

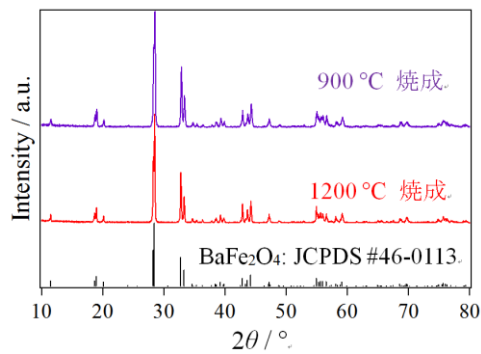


図5 BaFe₂O₄のXRDパターン

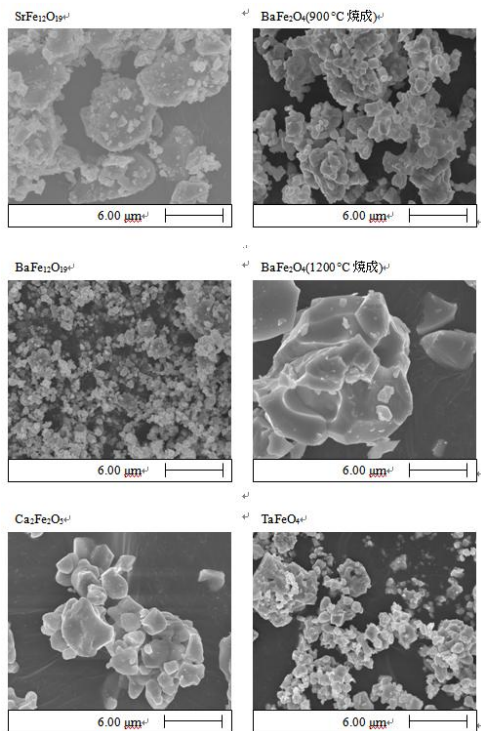


図6 SEM像

次に粒子形状を調べるために、SEM像を撮影した(図6)。XRDパターンで配向性が見られたSrFe₁₂O₁₉は予想通り板状の粒子が観察された。粉末の色は図7に示す。TiO₂と異な



図7 粉末写真

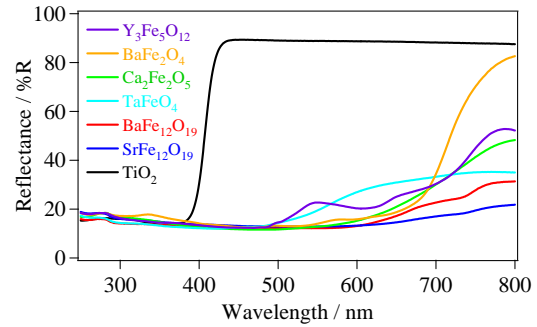


図8 拡散反射スペクトル

りすべての鉄複合酸化物は有色であり、可視光吸収が示唆されたので拡散反射スペクトルを測定した(図8)。すべての鉄複合酸化物で、可視光領域で大きな吸収が観測されたことから、光触媒としても可視光応答性が期待できる。

(2) 光触媒活性

① メタノール分解

表1 メタノール分解活性

組成式	水素発生速度[$\mu\text{mol}/(\text{h g})$]	
	可視光反射 ミラー	完全可視光 (420 nm 以上)
SrFe ₁₂ O ₁₉	3.0	0.75
BaFe ₁₂ O ₁₉	0.3	*
BaFe ₂ O ₄	1.2	*
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1.6	*
TaFeO ₄	0.3	*

*:検出限界(0.20 $\mu\text{mol}/(\text{h g})$)以下

まず、0.1wt%Pt 担持した粉末の光触媒活性について、図1の可視光反射ミラーと420 nm以上の照射光で調査した。この結果を表1に示す。可視光反射ミラー使用時は、すべての酸化物で活性が見られたが、最大と最小で10倍の差が見られた。この結果から不対電子を含むd⁵電子配置の鉄(III)複合酸化物でも光触

媒活性があるものがあり、その活性にもばらつきがあることを明らかにすることができた。420 nm 以下の波長をカットすると SrFe₁₂O₁₉ 以外で活性が検出限界以下になることから、多くの活性は 400 nm 付近またはそれ以下の波長の光によるものであることが示唆された。

次に最も良い活性を示した SrFe₁₂O₁₉ について波長依存性を調べた (表 2)。参考として、各波長での単色光照射の写真を図 9 に示す。400 ~ 650 nm の全ての測定範囲で水素発生が見られた。

表 2 SrFe₁₂O₁₉ のメタノール分解活性の波長依存性

波長 [nm]	水素発生速度 [μmol/(h g)]
400	0.4
450	0.4
500	0.6
550	0.7
600	0.4
650	0.3

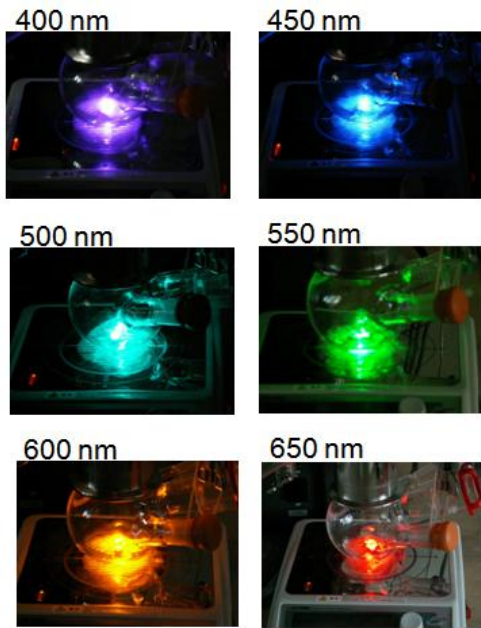


図 9 照射光

次に、Pt 担持量の影響を調査した。Pt 担持量を変化させたときのメタノール分解反応系での水素発生速度を、アナタース型 TiO₂ も含めて表 3 にまとめた。一般的な光触媒である TiO₂ は、Pt の担持量が多いほど活性が高く、担持が必要であることが分かる。しかし鉄酸化物の場合は Pt の担持量が低いほど活性が高い傾向となった。

② メチレンブルー (MB) 分解

pH を塩酸で 3 に調整した MB 水溶液を用いて光触媒活性の測定を行った。その結果を

表 4 に示す。30 分間照射での測定において、

表 3 水素発生速度の担持量の影響

物質名	担持量 [wt%]		
	0 (担持なし)	0.1	2.0
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	2.7	2.4	*
SrFe ₁₂ O ₁₉	2.4	2.4	0.65
BaFe ₂ O ₄	1.7	1.2	0.31
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	1.2	0.27	*
TiO ₂	0.54	4.2 × 10 ²	7.2 × 10 ²

*: 検出限界 (0.20 μmol/(h g)) 以下

ほとんどの物質で MB の分解が確認されなかったが、唯一 Ca₂Fe₂O₅ のみ MB の完全分解が確認された。しかし、詳細に調査したところ、

表 4 MB 分解活性

物質	光分解率 [%]
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	100
SrFe ₁₂ O ₁₉	0
BaFe ₁₂ O ₁₉	0
BaFe ₂ O ₄	0
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	0
TaFeO ₄	0

Ca₂Fe₂O₅ が分解することで、pH が 3 より上昇することにより MB が分解していることがわかり、単純に光触媒として働いていないことがわかった。

(3) バンド構造

XPS 測定結果 (図 10) より、今回合成した Fe 複合酸化物はすべて価電子帯上端の位置が TiO₂ よりも図中で右側に来ていることから、エネルギー的に上の準位にあることがわかる。また、拡散反射スペクトル (図 8) からバンドギャップも TiO₂ よりも、小さく可視光を吸収することが確認できる。これらの Fe 複合酸化物は、知られているようにバンド構造としては、伝導帯と価電子帯が水素と酸素の準位をまたぐ、理想的な光触媒となっていることがわかる。また、バンド計算によって、DOS (Ca₂Fe₂O₅ の計算結果を例として図 11 に示す) を計算したところ、価電子帯は主に O2p 軌道から成り、伝導帯は主に Fe3d 軌道から成っていることを確認した。

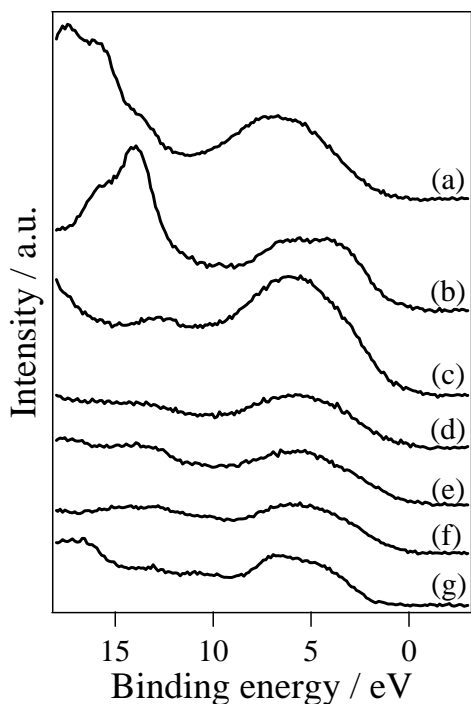


図 10 XPS スペクトル:(a) TaFeO₄, (b) BaFe₂O₄, (c) SrFe₁₂O₁₉, (d) Y₃Fe₅O₁₂, (e) BaFe₁₂O₁₉, (f) Ca₂Fe₂O₅, (g) TiO₂

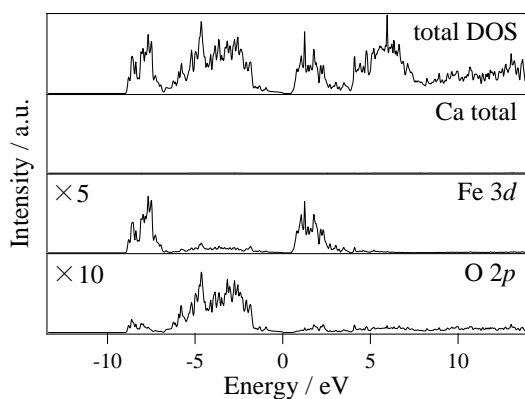


図 11 $U = 5$ eV における Ca₂Fe₂O₅ の DOS

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 3 件)

- ① 手塚慶太郎, 菊池優斗, 単躍進, 井本英夫 “Fe (III) 複合酸化物のメタノール分解光触媒活性”, 日本セラミックス協会 2012 年年会 (京都市), 2012 年 3 月
- ② 手塚慶太郎 “磁性光触媒の研究”, 第 1 回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会 (新宿区), 2011 年 12 月
- ③ 増田裕生, 手塚慶太郎, 単躍進, 井本英夫 “鉄複合酸化物のメチレンブルー分解光触媒活性”, 第 4 回臭素化学懇話会 (宇都宮市), 2011 年 11 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・助教

研究者番号: 00334079

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし