



# 九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1512121PT

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

酸化チタン光触媒にドーピングした金属イオンの XANES による

原子価状態の解析

Analysis of valence state of metal ions doped in  $\text{TiO}_2$  photocatalyst by XANES measurements.

西山 尚登、山崎 鈴子

Naoto Nishiyama, Suzuko Yamazaki

山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

Division of Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

白金イオンあるいはクロムイオンをドーピングした可視光応答型酸化チタン光触媒の高活性化の要因を解明するために、XANES 測定を行ってバルク内部の金属イオンの原子価状態を測定した。白金イオンドーピング酸化チタンの場合は、XPS 測定により、2 価と 4 価の白金イオンが存在することを既に確認している。今回の XANES 測定により、ドーピング量、焼成温度に関わらず、バルク内では白金イオンは 4 価で存在し、混合原子化状態は表面近傍のみであることが判明した。一方、クロムイオンドーピング酸化チタンの場合は、XANES 測定により、 $200^\circ\text{C}$  焼成体バルクには 3 価で、 $400^\circ\text{C}$  焼成体バルクには 3 価と 6 価で共存することが明らかになった。

### (English)

The valence state of platinum or chromium ion which was doped in porous  $\text{TiO}_2$  photocatalyst ( $\text{Pt-TiO}_2$ ,  $\text{Cr-TiO}_2$ ) was determined by XANES analyses in order to clarify a factor affecting the photocatalytic activity under visible light irradiation. The XANES analyses indicated the presence of only Pt(IV) within the bulk in  $\text{Pt-TiO}_2$  whereas the XPS measurements showed the co-existence of Pt(II) and Pt(IV), suggesting that Pt(II) located only near the  $\text{Pt-TiO}_2$  surface. In the case of  $\text{Cr-TiO}_2$ , the XANES measurements revealed the presence of Cr(III) and the co-existence of Cr(III) and Cr(VI) within the bulk when being sintered at 200 and  $400^\circ\text{C}$ , respectively.

## 2. 背景と目的

環境汚染物質として問題視される難分解性の有機塩素化合物の分解・無害化に対して酸化チタン光触媒は非常に有効な物質である。しかし、駆動のために必要な光は紫外光である。高濃度の汚染物質の分解には、強力な紫外光照射のための電力消費が必要であり、実用化製品も開発されたが普及には至っていない。可視光で環境汚染物質の分解・無害化が達成できれば、太陽光が利用可能となり、環

境浄化技術として普及すると期待される。一方で、我々の身の回りに存在する悪臭などの低濃度の不快な化学物質は、室内蛍光灯内の紫外線成分を利用して分解・除去が可能であり、室内空気浄化のための光触媒製品が既に実用化されている。しかし、室内蛍光灯は紫外線を含まない LED 照明に代替されつつ有り、従来の光触媒製品はいずれ機能を発揮しなくなる。従って、環境汚染物質の分解・無害化技術、室内の不快物質の除去技術として、可視光で駆動する光触媒の開発が望まれている。

我々の研究室では、チタンアルコキシドを原料に用いるゾル-ゲル合成法に透析操作を導入することで、高比表面積(240 m<sup>2</sup>/g)を有し、200°C という低い焼成温度でも有機塩素化合物を分解・無害化できる多孔質酸化チタンの合成法を確立している<sup>1)</sup>。この合成法の改良により白金イオンドープ可視光応答型酸化チタン(Pt-TiO<sub>2</sub>)を合成し、文献で報告されている同等物よりも高い光触媒活性を有することを見出した<sup>2)</sup>。さらに、高価な白金イオンに代替可能な金属イオンドープメントを探索し、白金に匹敵する光触媒活性を有するクロムイオンドープ可視光応答型酸化チタン(Cr-TiO<sub>2</sub>)の合成に成功した<sup>3)</sup>。

現在までの実験結果に基づき、透析操作の導入による高比表面積化に加えて、金属イオンの混合原子価状態が活性向上に寄与していると考えている。XPS 測定により、Pt-TiO<sub>2</sub>には2価と4価の白金イオンが存在し、Cr-TiO<sub>2</sub>中のクロムイオンは3価であることが判明している。さらに、酸化チタン内のクロムイオン含有量に依存して、3価以外の高価数状態もわずかに共存することがXPS スペクトル形状より予想できている。そこで本研究では、XPS 測定では不明である Pt-TiO<sub>2</sub>や Cr-TiO<sub>2</sub>のバルク内での原子価状態をXANES 測定により解明することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験では、0.2、0.5、1.0 atom% の白金イオンを含有するPt-TiO<sub>2</sub>の200°C焼成体、0.5 atom% Pt-TiO<sub>2</sub>の500°C焼成体、6.6 atom%のクロムイオンを含有するCr-TiO<sub>2</sub>の200°C焼成体および400°C焼成体を用い、これらの試料をポリエチレンバッグに入れ、蛍光法で測定した。参照試料として用いた物質は、白金箔、塩化白金、酸化白金、クロム箔、酸化クロム、クロム酸カリウムである。これらの試料は窒化ホウ素で希釈して適切な濃度のペレットに成型し、透過法で測定した。白金の場合はL<sub>III</sub>吸収端(11.5 keV)、クロムの場合はK吸収端(6 keV)近傍のXANESスペクトルを測定した。

### 4. 実験結果と考察

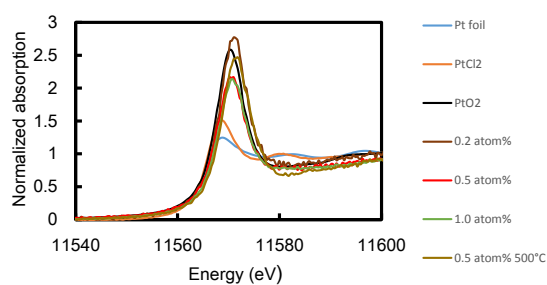


図 1. Pt L<sub>III</sub> 吸収端近傍の XANES スペクトル

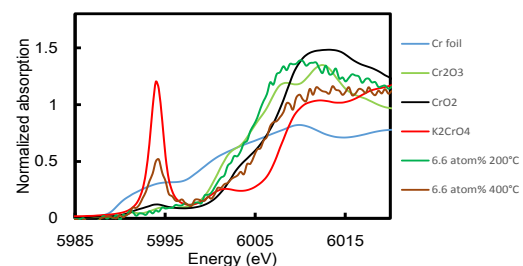


図 2. Cr K 吸収端近傍の XANES スペクトル

図 1 に白金、図 2 にクロム含有試料の XANES スペクトルを示す。Pt-TiO<sub>2</sub>の場合、ドープ量、焼成温度にかかわらず、酸化チタンのバルク中に存在する白金イオンは4価であると判明した。一方で、XPS 測定により、Pt-TiO<sub>2</sub>表面には2価と4価の白金イオンが存在し、それらの存在比が合成条件によって異なることを既に確認している。2価と4価の白金イオン、4価のチタンイオンのイオン半径は各々0.94、0.765、0.745 Åであることから、イオン半径の大きな2価の白金イオンはチタンイオンと置き換わることができず、表面近傍のみに存在すると理解できる。光触媒活性は、白金イオンドープ量の増加に伴って向上し、同じ白金イオン含有量では焼成温度が高いほど低下した。今後は表面近傍の2価と4価の白金イオンの存在比を定量し、光触媒活性との関連について検討していく必要がある。Cr-TiO<sub>2</sub>の場合には、6.6 atom%ドープ量の200°C焼成体では、バルク内のクロムイオンは主と

して3価であった。一方、400°C焼成体では、6価のクロムイオンの存在を特徴的に示す5994 eV付近の鋭いプレッジピークが観測され、3価と6価が共存していることが判明した。6.6 atom% Cr-TiO<sub>2</sub>の光触媒活性は200°C焼成体よりも400°C焼成体の方が高かったことから、酸化チタン内部のクロムイオンの混合原子価状態が光触媒活性の向上に寄与すると考えられる。

## 5. 今後の課題

今回のXANES測定より、Pt-TiO<sub>2</sub>、Cr-TiO<sub>2</sub>バルク内の白金イオン、クロムイオンの価数が判明し、光触媒活性との関連性を検討することができた。白金イオンはバルク内では4価で存在することから、今後はXPS測定により表面近傍の2価と4価の存在比と光触媒活性との関連性を解明していく。一方、Cr-TiO<sub>2</sub>の場合には、高活性な400°C焼成体には3価と6価が共存し、低活性な200°C焼成体には3価のみが存在しており、混合原子価状態の存在が光触媒活性を向上させていると考えることができた。しかし、これらのデータは6.6 atom%ドープ量で得られた結果であり、最も高活性な0.8 atom%ドープ量では明確なXANESスペクトルが得られなかった。従って、19素子のSSD検出器を用いたXANES測定を行って、クロムイオンの価数変化と光触媒活性との関連性をさらに詳細に調査する必要がある。

## 6. 参考文献

- 1) S. Yamazaki, et al., *J. Chem. Res. (S)*, **2003**, 423.
- 2) S. Yamazaki, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **176-177**, 148 (2012).
- 3) N. Nishiyama, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **176-177**, 347 (2015).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果) 特になし。

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3) 可視光応答型酸化チタン、XANES

## 9. 研究成果公開について トライアルユースのため、該当なし。