



# 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：1607058R

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

原子価状態の定量の試み

Quantitative analysis of valence states of metal ions doped in TiO<sub>2</sub>  
photocatalyst by XANES measurements.

<sup>1</sup> 西山 尚登、<sup>2</sup> 山崎 鈴子

Naoto Nishiyama, Suzuko Yamazaki

山口大学大学院理工学研究科、山口大学大学院創成科学研究科、

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, <sup>2</sup> Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, 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）

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混合原子価状態の定量評価を行うことを主な目的として、クロムイオンドーピング量、焼成温度を変化させた試料の XANES 測定を行った。標準物質のクロム化合物を任意の割合で混合し、XANES 測定を行うと、6 価クロムの比率とプレエッジピーク強度に比例関係が得られた。この検量線を用いて、Cr-TiO<sub>2</sub> 内の 6 価クロムの物質量を定量し、光触媒活性と混合原子価状態との関係について明らかにした。

The XANES measurements were performed to analyze the valence state of chromium ion quantitatively in visible light responsive Cr-ion-doped titanium dioxide (Cr-TiO<sub>2</sub>) photocatalysts which were prepared with various doping amounts and sintering temperatures. A linear relationship was obtained between the intensity of the pre-edge peak and the weight fraction of Cr(VI). We clarified the effect of the mixed valence states of chromium ion on the photocatalytic activity of Cr-TiO<sub>2</sub>.

## 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、有害物分解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使用不可能となる。したがって、環境汚染物質の分

解・無害化技術、室内の不愉快物質の除去技術として、可視光応答型光触媒の開発が望まれている。

我々の研究室では、チタンアルコキッドを原料に用いるゾル-ゲル合成法への透析操作の導入により、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をドーパした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パントを探索し、白金に匹敵する光触媒活性を有するクロムイオンドーパ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。前回の XANES 測定により、200°C焼成体の Cr-TiO<sub>2</sub>にドーパされたクロムの大部分は3価であったが、焼成温度を400°Cに上昇させると6価のクロムが形成されることがわかった。そこで本研究では、Cr-TiO<sub>2</sub>内のクロムの混合原子価状態と光触媒活性の間の定量的関係を解明するために、クロムイオンのドーパ量や焼成温度を様々に変化させた試料を用いて、XANES 測定により6価クロムを定量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)

標準物質として、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とクロム酸カリウム(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)を用い、それらを混合して6価クロム含有量が、25%、50%、75%となる試料を調製した。これらを窒化ホウ素で希釈してペレットに成型後、クロムのK吸収端(6 keV)近傍のXANESスペクトルを透過法で測定し、検量線を作成した。Tiに対して0.8、1.6、2.9、6.6 atom%のクロムイオンを含有したCr-TiO<sub>2</sub>粉末は、透析操作を導入したゾル-ゲル法で合成し、200~600°Cで焼成した。なお、0.8 atom% Cr-TiO<sub>2</sub>の場合は、未焼成体、100、700、800°C焼成体も合成した。得られた粉末をポリエチレンバッグに入れ、検出器として19素子Ge-SSDを用いて蛍光法によりXANES測定を行った。合成したCr-TiO<sub>2</sub>粉末の光触媒活性は、400 nm以上の可視光照射下における水中での4-クロロフェノール(4-CP)の分解量から見積もった。

### 4. 実験結果と考察

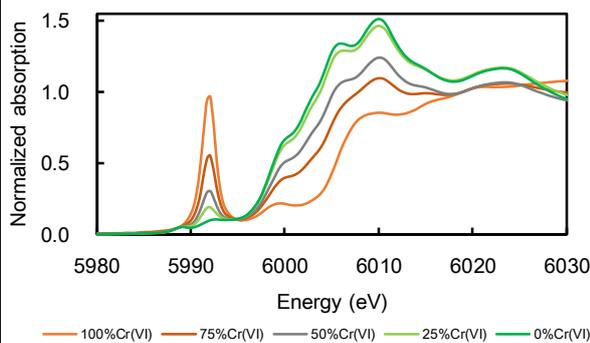


図 1. Cr K 吸収端近傍の XANES スペクトル

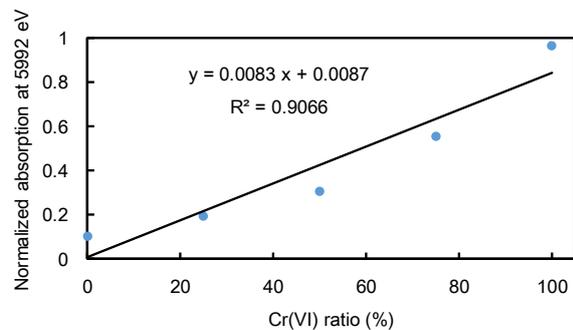


図 2. 6 価クロムの検量線

図 1 にクロム酸カリウムと酸化クロムを混合した試料の XANES スペクトルを示す。6 価クロムに特徴的なプレエッジピークが 5992 eV 付近に確認できる。プレエッジピーク強度と試料中の 6 価クロムの含有率の間には、図 2 に示すように直線的な関係が得られた。これを検量線に用いて、合成した Cr-TiO<sub>2</sub> 中の 6 価クロムの定量を行った。6.6 atom% Cr-TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は 400°C 焼成体が最大であり、400°C > 300°C > 500°C > 200°C の順となった。一方、検量線を用いて求めた 6 価クロムの量は 400°C (0.2 g Cr-TiO<sub>2</sub> 中の 6 価クロム含有量は 6.88 x 10<sup>-5</sup> mol) > 300°C (4.89 x 10<sup>-5</sup> mol) > 500°C (4.29 x 10<sup>-5</sup> mol) となり、200°C 焼成体ではプレエッジピークは観察されなかった。従って、6.6 atom% Cr-TiO<sub>2</sub> の光触媒活性の向上には、6 価クロムの生成が寄与していると考えられた。また、300~500°C のいずれの焼成温度においても、6 価クロム含有量の増加に伴い、光触媒活性は減少した。

これは、TiO<sub>2</sub>バルク中の6価クロム含有量が高くなると、光生成したキャリアの再結合中心として作用するためと推測される。したがって、混合原子価状態が光触媒活性の向上に寄与するが、6価クロムの量が過剰になると、負の効果をもたらすことがわかった。しかし、合成したCr-TiO<sub>2</sub>の中で最大の光触媒活性を示した0.8 atom%Cr-TiO<sub>2</sub>の200℃焼成体においては、明確なプレッジピークを確認することはできなかった。0.8 atom%Cr-TiO<sub>2</sub>においても、500～700℃で焼成した場合には僅かにプレッジピークが検出されて6価クロムの存在が確認できたが、光触媒活性は200℃焼成体の0.48～0.13倍に過ぎず、極めて低かった。従って、0.8 atom%Cr-TiO<sub>2</sub>の200℃焼成体が最大活性を示す理由を6価クロム生成による混合原子価状態に帰すことはできず、他の原子価状態も含めた考察が必要であると考えられる。

## 5. 今後の課題

今回の蛍光法の測定では19素子Ge-SSDを用いたことで、前回の測定時と異なり、低含有量である0.8 atom% Cr-TiO<sub>2</sub>においてもノイズの少ないXANESスペクトルが得られた。今回の測定では、6価クロム含有量とプレッジピーク強度の間に比例関係を有する検量線を作成し、これを用いることで、我々が合成したCr-TiO<sub>2</sub>のバルク内のクロムイオンの定量を行うことができた。検量線作製に用いた試料では、希釈剤として窒化ホウ素を用いたが、定量する試料はTiO<sub>2</sub>にクロムイオンが固溶している。したがって、クロム化合物をTiO<sub>2</sub>で希釈し、窒化ホウ素を用いた場合との定量値の比較を行う必要がある。

## 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.*, **121-122**, 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

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2018年 3月)