

## 各種表面分析を用いた材料研究事例：光触媒作用について調べる

泉 康雄\*†

\*千葉大学大学院理学研究科 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33 (〒263-8522)

† Corresponding Author, E-mail: yizumi@faculty.chiba-u.jp

(2012年10月27日受付; 2012年12月8日受理)

## 要 旨

光触媒は色素分子や揮発性有機化合物の分解への応用について研究されてきたが、最近では水の光分解や二酸化炭素の光燃料化への応用の可能性について盛んに研究されている。本稿では光触媒の開発研究のための紫外可視分光、高分解能電子顕微鏡、X線回折、X線吸収端近傍構造による分析例を紹介する。

キーワード：光触媒，酸化チタン，酸化亜鉛，層状複水酸化物

## 1. はじめに

光触媒とは、紫外および可視光を触媒に照射することにより、化学反応が繰り返し進行する物質を称する。このうち、金属錯体が均一に溶解した溶液中で光触媒として働く場合と、固体半導体が溶液中あるいは気体中で不均一系として働く場合とに大別できる。とくに後者の光触媒作用は、光照射により固体半導体内の価電子帯と伝導帯とのエネルギーギャップ間の電子励起により引き起こされており、本多-藤嶋効果<sup>1)</sup>と呼ばれる。

半導体光触媒を利用して、色素分子および揮発性有機化合物(VOC)の分解について多くの研究がなされてきた<sup>2)</sup>。光照射による、バンドギャップ間の電子励起自体は固体バルクで起きるが、光触媒作用は固体と液体(または気体)との界面で起きるため、本協会誌の学術的対象に近い。さらに実用の観点からは、半導体光触媒は安価で扱いやすい。このため、本稿では半導体光触媒を対象に取り上げ、その触媒作用について理解するための分析例を紹介する。

## 2. 酸化チタンの紫外可視光吸収の解析

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)には、比較的低温で安定なアナターゼ型および比較的高温で安定なルチル型、その他の結晶型が知られている。バンドギャップ値はアナターゼ型およびルチル型でそれぞれ3.2および3.0 eVであるから、波長に換算すると387および413 nmに相当する。紫外光と可視光との境界付近の波長であり、このためTiO<sub>2</sub>は無色である。太陽光のスペクトルのうちで紫外光は3%に過ぎないため、光触媒のバンドギャップ波長

が長くなるほど、可視光まで有効に利用できると言える。

このバンドギャップ波長を調べるための紫外可視吸収スペクトルを図-1に示す。横軸は光源の波長で、縦軸は吸光度である。TiO<sub>2</sub>の試料では紫外可視光が透過できないため、拡散反射配置でスペクトル測定しており、Kubelka-Munk変換により理論的に吸光度を求めている<sup>2)</sup>。界面活性剤を利用して合成したメソポーラスTiO<sub>2</sub>について測定したaのスペクトルは、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>について測定したスペクトルhと比べて400 nm以上の可視光領域にわずかな吸収を示した。以下のDavis-Mott式によると、この吸収端からバンドギャップ値E<sub>g</sub>を算出することが

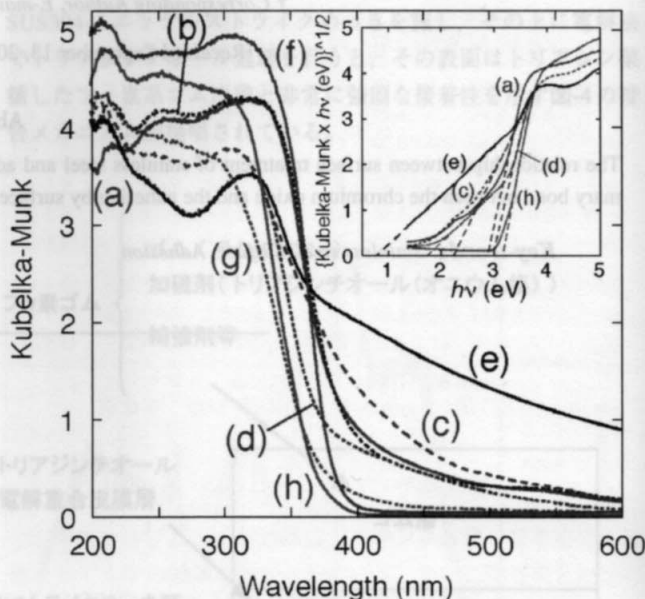


図-1 メソポーラスTiO<sub>2</sub> (a), NドープメソポーラスTiO<sub>2</sub> (b), SNドープメソポーラスTiO<sub>2</sub> (c), SドープメソポーラスTiO<sub>2</sub> (583 K処理) (d), SドープメソポーラスTiO<sub>2</sub> (623 K処理) (e), TiO<sub>2</sub>ナノチューブ (f), S含有TiO<sub>2</sub>ナノチューブ (g), アナターゼ型TiO<sub>2</sub> (h) についての拡散反射紫外可視吸収スペクトル。(挿入図) 各TiO<sub>2</sub>試料についてのスペクトルのDavis-Mott式へのフィット。



【氏名】 いずみ やすお  
 【現職】 千葉大学大学院理学研究科 准教授  
 【趣味】 ジョギング, 昼寝  
 【経歴】 1989~1990年旭化成鈴鹿工場, 1992年東京大学大学院理学系研究科博士課程・中退, 同年東京工業大学大学院総合理工学研究科・助手, 1996~1997年文部省在外研究員(スタンフォード大学化学科), 1998年東京工業大学大学院総合理工学研究科・講師, 2007年千葉大学大学院理学研究科・准教授。

できる。

$$\alpha \times hv \propto (hv - E_g)^n \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\alpha$ は吸収係数、 $h$ はプランク定数、 $v$ は振動数である。 $n$ の値は光照射による電子遷移の様式により異なり、許容直接遷移、禁制直接遷移、許容間接遷移、禁制間接遷移の場合にそれぞれ $n$ の値は1/2, 3/2, 2, 3となる。酸化チタンでは許容間接遷移となり、 $n$ の値は2である。そこで、 $n=2$ を式(1)に代入すると

$$\sqrt{\alpha \times hv} \propto hv - E_g \dots\dots\dots (2)$$

の関係が得られる。Kubelka-Munk変換した実際の図-1のデータについて、式(2)の左辺と $hv$ とをプロットした(図-1右上挿入図)。この図で、横軸との切片( $\therefore hv - E_g = 0$ )がバンドギャップ値を与えることになる。このプロットにより、バンドギャップ値はアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>についての3.2 eV (h)に対し、メソポーラスTiO<sub>2</sub>では2.9 eV (a)とわずかに減少した。

長波長側への吸収端シフトは、TiO<sub>2</sub>へのヘテロ元素ドーブにより、顕著に見られた。チオ尿素を添加して合成したSNドーブメソポーラスTiO<sub>2</sub>(図-1c)では400~600 nmの領域にわたり明らかな吸収の裾野を示した。Davis-Mott式へのフィットで、データの直線部分を外挿すると、バンドギャップ値は2.2 eVとなった。さらに硫化水素ガスと反応させて得たSドーブメソポーラスTiO<sub>2</sub>(623 K処理)ではさらに可視光領域全体に吸収が広がり、バンドギャップ値は0.8 eVと求められた(図-1e)。

エタノール1.33 kPa、酸素2.67 kPaをこれらのTiO<sub>2</sub>光触媒に導入し、アーク灯で照射するとおもにアセトアルデヒドを生成した。エタノールはVOCのモデル物質として、その分解をモニターしている。生成速度は、メソポーラスTiO<sub>2</sub>で2.1  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、

SNドーブメソポーラスTiO<sub>2</sub>で4.8  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 、SドーブメソポーラスTiO<sub>2</sub>(623 K処理)で3.9  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ となり、バンドギャップ値が小さいほど光触媒が高活性になる傾向が見られた<sup>2)</sup>。

### 3. 酸化亜鉛の結晶構造と紫外可視光吸収の解析

次に、TiO<sub>2</sub>に次いで半導体光触媒としてよく用いられる酸化亜鉛(ZnO)の作用について見ていく。ZnOはウルツ鉱型結晶型をとる。合成法により紡錘型(図-2a)およびロッド型の粒子(図-2b)が得られることが、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)観察よりわかった。

あるいは、X線回折(XRD)パターンにより、結晶型やその成長の異方性を調べることができる(図-3)。すなわち、低角度側の $2\theta_B = 30 \sim 40^\circ$ の範囲において(10 $\bar{1}$ 0):(0002):(10 $\bar{1}$ 1)ピークの強度比をみると、市販のZnOについては57:53:100(図-3f)であるのに対し、紡錘状ZnO、ロッド状ZnO、Ce吸着紡錘状ZnOでは53~55:62~64:100(図-3a, b, d)と(0002)ピークが有意に強くあらわれた。これはHR-TEMでも明らか(図-2a5, b3, b5)なようにウルツ鉱のc軸([0001]軸)方向へ優先的に結晶成長したことを示す。

各ZnOについての紫外可視吸収スペクトルを図-4に示す。紡錘状ZnO(a)、ロッド状ZnO(b)、Cu吸着紡錘状ZnO(c)、市販ZnO(f)について、吸収端位置はほとんど変わらなかった。ZnOに光照射した際は許容もしくは禁制の直接電子遷移を考えると考えられ、式(1)で $n$ の値は1/2か3/2である。TiO<sub>2</sub>の場合と同様にバンドギャップ値を求めるとそれぞれ3.21, 3.21, 3.19, 3.24 eVとなり、利用できる光のエネルギーは各光触媒で実質同

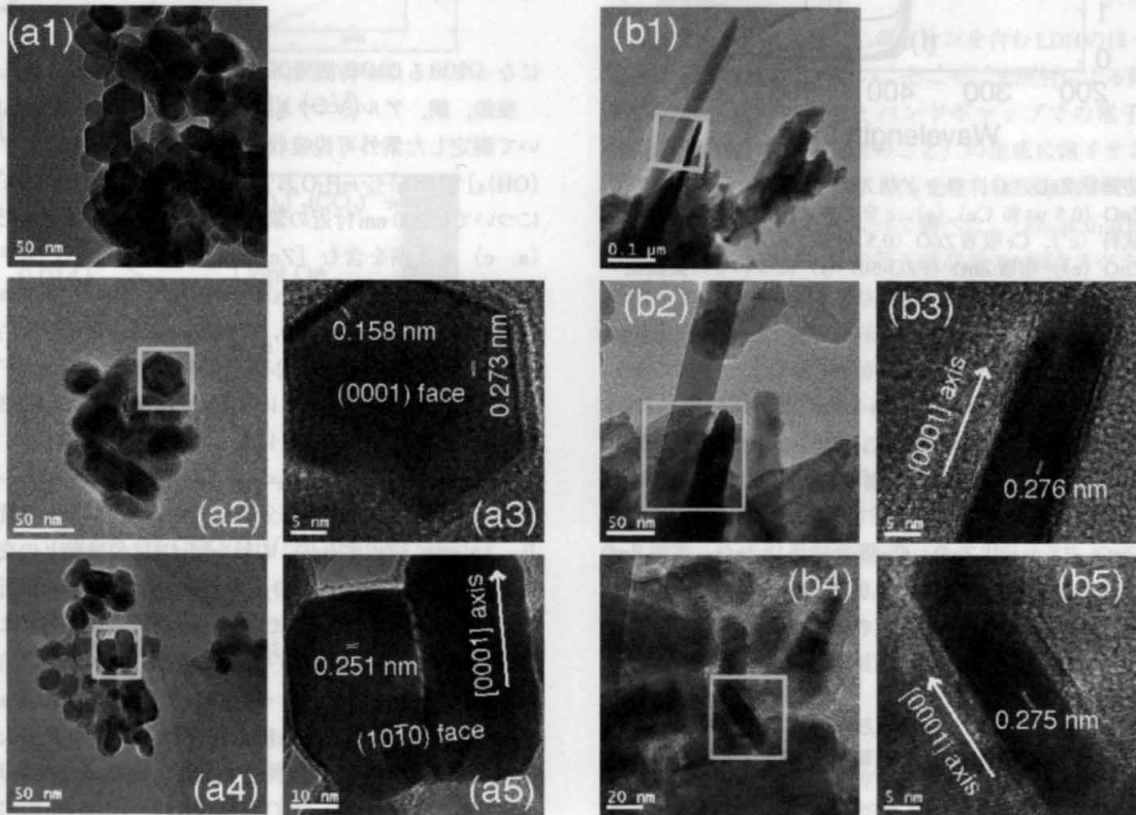


図-2 紡錘状ZnO (a1~a5) およびロッド状ZnO (b1~b5) についての高分解能透過型電子顕微鏡写真

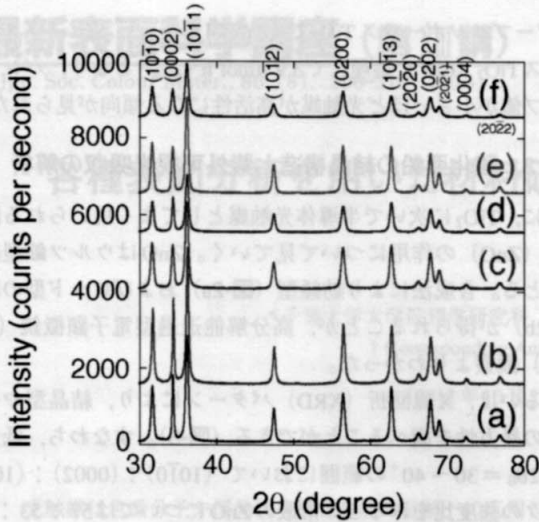


図-3 紡錘状 ZnO (a), ロッド状 ZnO (b), Cu 吸着紡錘状 ZnO (0.5 wt% Cu) (c), Ce 吸着 ZnO (0.5 wt% Ce) (d), S ドープ ZnO (e), 市販 ZnO (FZO-50) (f) についての X 線回折パターン

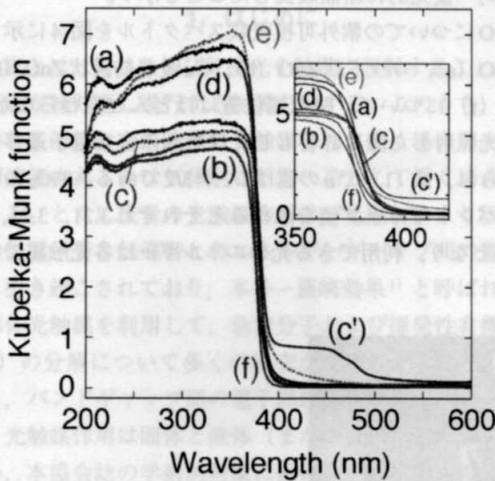


図-4 紡錘状 ZnO (a), ロッド状 ZnO (b), Cu 吸着紡錘状 ZnO (0.5 wt% Cu) (c), c をエタノール中光還元した試料 (c'), Ce 吸着 ZnO (0.5 wt% Ce) (d), S ドープ ZnO (e), 市販 ZnO (FZO-50) (f) についての拡散反射紫外可視吸収スペクトル。(挿入図) 拡大図。

じであった。

CO 63 Pa, H<sub>2</sub> 6300 Pa, O<sub>2</sub> 76 Pa を ZnO 光触媒に導入して、アーク灯から紫外可視光照射すると、総じて良好な選択 CO 光酸化反応が進行した。この選択光酸化により、水素ガスの高純度化が持続可能な手法で行うことができる。一次反応速度定数は紡錘状 ZnO, ロッド状 ZnO, Cu 吸着紡錘状 ZnO, 市販 ZnO について 0.0162, 0.0001, 0.0249, 0.0157 min<sup>-1</sup> と求められた<sup>3)</sup>。ZnO については、バンドギャップ値の違いによる利用可能な光の波長範囲ではなく、ナノ結晶の露出面により光触媒作用が大きく違ったことを意味する。

4. 層状複水酸化物の紫外可視光吸収の解析

次に、層状複水酸化物 (LDH) が光触媒作用を示すかどうかについて考える。LDH とは粘土の一種であるが、層がカチオン

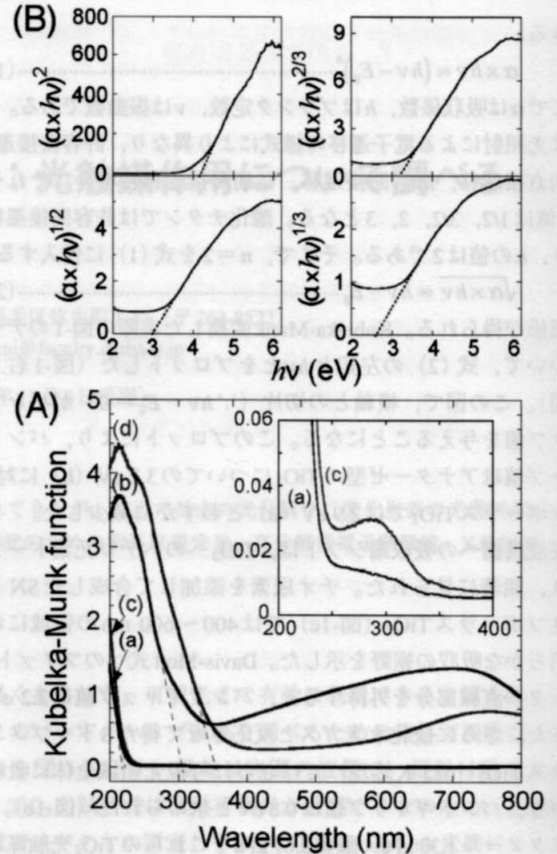


図-5 (A) [Zn<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (a), [Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Al(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (b), [Zn<sub>3</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (c), [Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O (d) についての紫外可視吸収スペクトル。(挿入図) a と c の拡大図。(B) A のスペクトル d について n = 1/2, 3/2, 2, 3 のときの Davis-Mott 式へのフィット。

になっている点特徴で、層間にアニオンを取り込んでいる。亜鉛, 銅, アルミニウム, およびガリウムを含む各 LDH について測定した紫外可視吸収スペクトルを図-5A に示す。[Zn<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O および [Zn<sub>3</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O については 200 nm 付近の紫外光をわずかに吸収するだけだった (a, c) が、銅を含む [Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Al(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O, [Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O では 300 ~ 380 nm にまで吸収波長範囲が広がった (b, d)。[Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O についてのデータを Davis-Mott の式へフィットした。式 (1) を変形すると式 (1') になるから、n の値 1/2, 3/2, 2, 3 の場合について図-5B のようになった。

$$(\alpha \times h\nu)^{1/n} \propto h\nu - E_g \dots\dots\dots (1')$$

図-5A-d を吸収端の直線部分を補外すると 354 nm で横軸と交わり、3.5 eV に相当する。この値を図-5B での横軸との交点と比較すると n の値が 3/2 の場合のフィット (図-5B 右上) に近かったため、[Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O では光照射による禁制直接電子遷移が起き、バンドギャップ値は 3.2 eV と求められた。

[Zn<sub>3</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O および [Zn<sub>1.5</sub>Cu<sub>1.5</sub>Ga(OH)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O に CO<sub>2</sub> 2.3 kPa および H<sub>2</sub> 21.7 kPa を導入して、アーク灯より紫外可視光を照射すると、メタノールおよび CO が生成した (図-6)。アーク灯からは 200 ~ 1,100 nm の広い波長範囲の光が出ており、太陽光の波長分布に比較的近い。紫外可視

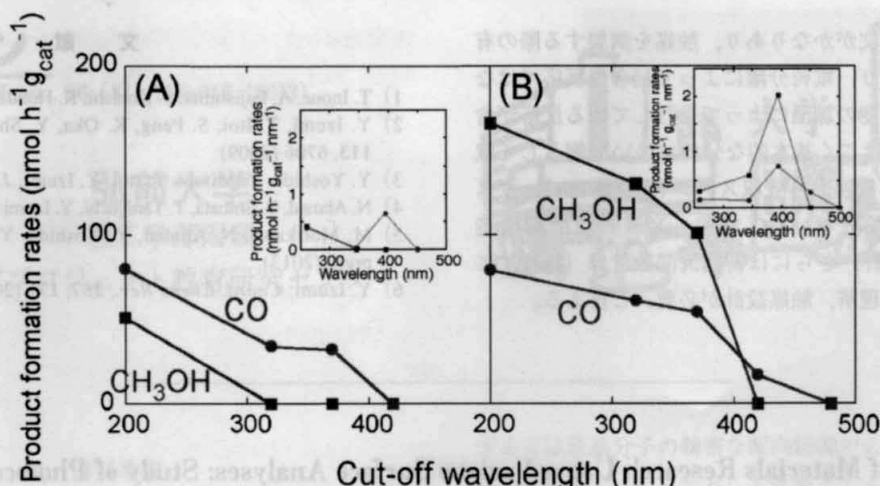


図-6 (A)  $\text{CO}_2$  (2.3 kPa) +  $\text{H}_2$  (21.7 kPa) 中  $[\text{Zn}_3\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (A) および  $[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (B) 100 mg にアーク灯から光照射したときのメタノールおよびCO生成速度。アーク灯の光出口に >320, >370, >420, >480 nm の光を通すカットオフフィルターのいずれかを順次入れている。(挿入図) どの波長の光を照射することでメタノールおよびCOが生成したかを示すグラフ。

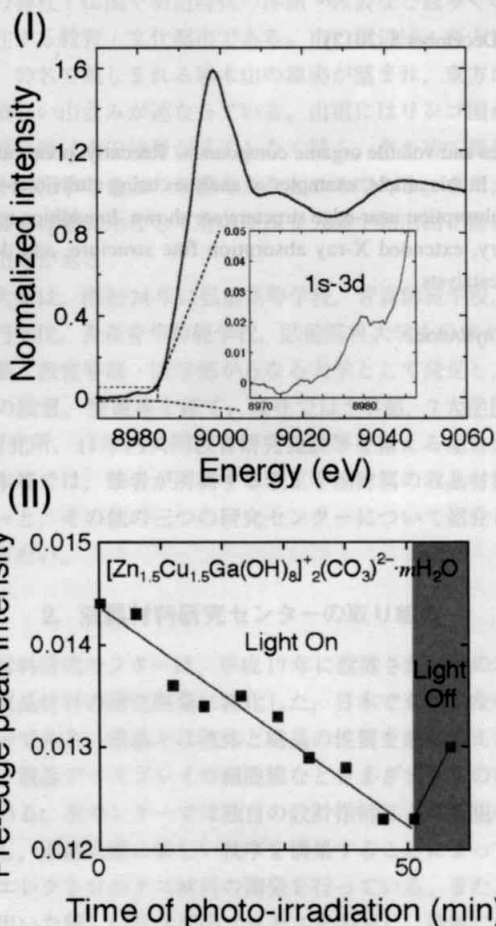


図-7 (I)  $[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  についての銅 K 吸収端 XANES スペクトル。(II)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  中アーク灯から光照射およびその後消灯したときの 1s-3d ピーク強度変化。

吸収スペクトル (図-5) と対照させて、各種カットオフフィルターをアーク灯の光出口に入れてメタノールおよびCO生成の波長依存性を調べた。320 nm 以上, 370 nm 以上, 420 nm 以上, 480 nm 以上の光を通す各種カットオフフィルターを用いた。す

ると,  $[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ではおもに 400 nm 付近の光を受けることでメタノールおよびCOを生成したことがわかる (図-6B 挿入図)。 $[\text{Zn}_3\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  では、やや応答波長範囲が広がって、紫外光領域全般の光がとくにCO生成の活性化源となっていた (図-6A 挿入図)。

この光触媒活性の波長依存性と紫外可視吸収スペクトルを対比すると,  $[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  の吸収端裾野 (~400 nm; 図-5A-d) および  $[\text{Zn}_3\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  の吸収端裾野 (~350 nm; 図-5A 挿入図c) が活性依存性とほぼ一致する。

図-6でもわかるように、銅イオンを含むLDHのほうが $\text{CO}_2$ を変換する光触媒活性が高い。そこで、光照射による固体内の電子励起、言い換えるとバンドギャップでの電子とホール(電子が抜けたプラス電荷のこと)の生成に銅イオンがどうかかわっているかについて、 $\text{CO}_2$ 光燃料化反応条件でX線吸収端近傍構造(XANES)によって調べた。 $[\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{Ga}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  についての銅K吸収端XANESスペクトルを図-7Iに示す。8,980 eV付近の小さなピーク(図-7I挿入図)が銅1s軌道から3d軌道への遷移によるため、(3d)<sup>9</sup>の電子配置のCu<sup>2+</sup>イオンについてはピークがあらわれるが、(3d)<sup>10</sup>の電子配置のCu<sup>+</sup>イオンについてはピークがあらわれない。

この違いに着目して、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  雰囲気中で紫外可視光照射下XANESスペクトルの経時変化を追跡した(図-7II)。照射前にはLDHカチオン層にCu<sup>2+</sup>イオンのみを含むが、50分間で15%がCu<sup>+</sup>に還元された。その後消灯により、動的平衡が崩れて、Cu<sup>2+</sup>への再酸化が進んだ。これより、光照射でバンドギャップ励起された電子がCuイオンでトラップされ、次いで $\text{CO}_2$ 由来種に電子供与されることで光メタノール(CO)化が進んだことがわかる<sup>5)</sup>。

### 5. おわりに

光触媒作用に限らないが、表面分析や触媒作用の分光的追跡により触媒作用を理解することは重要である。たとえば、 $\text{CO}_2$ 光燃料化では分光的裏付けか同位体による反応経路追跡を行わ

ずに報告されている論文がかなりあり、触媒を調製する際の有機成分が光還元されたり、電荷分離によって起きた反応ではなく、光照射による数十度の加温によって進行している反応が含まれている<sup>6)</sup>。本稿ではごく基本的な分析について例として取り上げたが、フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FTIR)、ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC-MS)、X線吸収微細構造 (EXAFS) も含めた分析、さらには密度汎関数計算 (DFT) に基づいた、触媒作用の理解、触媒設計が必要、と言える。

文 献

- 1) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda: *Nature*, **277**, 637 (1979).
- 2) Y. Izumi, T. Itoi, S. Peng, K. Oka, Y. Shibata: *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6706 (2009).
- 3) Y. Yoshida, Y. Mitani, T. Itoi, Y. Izumi: *J. Catal.*, **287**, 190 (2012).
- 4) N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi: *J. Catal.*, **279**, 123 (2011).
- 5) M. Morikawa, N. Ahmed, Y. Yoshida, Y. Izumi: *Appl. Catal.*, in press (2013).
- 6) Y. Izumi: *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 171 (2013).

Topics of Materials Research Using Various Surface Analyses: Study of Photocatalysis

Yasuo IZUMI\*<sup>†</sup>

\*Graduate School of Science, Chiba University, 1-33 Yayoi, Inage-ku, Chiba, Chiba 263-8522, Japan

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: yizumi@faculty.chiba-u.jp

(Received October 27, 2012; Accepted December 8, 2012)

Abstract

Photocatalysts have been studied for the applications to decompose dye molecules and volatile organic compounds. Recently, photocatalysts are intensively studied for the possibility to split water and photofuel production. In this article, examples of analyses using ultraviolet-visible spectroscopy, high-resolution electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray absorption near-edge structure are shown. In addition to basic analyses, Fourier-transform infrared, gas chromatography-mass spectrometry, extended X-ray absorption fine structure, and density functional calculations are important for the development and design of (photo) catalysis.

**Key-words:** Photocatalyst, Titanium oxide, Zinc oxide, Layered double hydroxide