

XAFS による光触媒のキャラクタリゼーション

加藤英樹¹, 工藤昭彦^{1,2}¹東京理科大学理学部, ²CREST/JST

Characterization of photocatalysts using XAFS

Hideki KATO¹, Akihiko KUDO^{1,2}¹Faculty of Science, Science University of Tokyo, ²CREST/JST

1. はじめに

光触媒を用いた水の水素と酸素への分解反応は、光エネルギーの化学エネルギーへの変換反応（人工光合成）として興味を持たれている。半導体光触媒による水の分解反応の概念図を Fig.1 に示す。光触媒にバンドギャップよりも大きなエネルギーの光が照射されることによって、伝導帯および価電子帯に電子および正孔がそれぞれ生成される。これらの電子および正孔が、それぞれ水を還元および酸化することで水素と酸素が生成される。反応を効率良く進行させるために、Pt, NiO[1], RuO₂[2] などの助触媒を担持することによる反応活性点の導入がよく行われる。実際に、助触媒未担持でも高活性な LiTaO₃, K₃Ta₃B₂O₁₂ を除くすべての光触媒で助触媒の担持が不可欠になっている。このように、光触媒による水の分解反応において助触媒は、非常に重要な役割を担っているといえる。SrTiO₃[1], TiO₂[3], K₄Nb₆O₁₇[4] をはじめとして多くの光触媒材料で NiO 助触媒の担持が有効であると報告されている。しかしながら、ひとくちに NiO 系助触媒といっても担体である光触媒材料が異なると、最適な担持条件、活性化のための前処理条件等が大きく異なってくるため、実際に担持されている NiO 助触媒の状態は多岐にわたる。そのため、広く用いられている NiO 系助触媒であっても、そのキャラクタリゼーションは重要であるといえる。Ti および Nb 系の光触媒では、NiO 担持後に水素還元が続けて酸素再酸化という活性化のための前処理が不可欠であるのに対して、多くの Ta 系光触媒ではこの前処理を必要としない [5]。筆者らは多くのタンタル系複合酸化物が水の分解反応に有効な光触媒であることを見出してきた。特に、紫外光照射ながら見

かけの量子収率が 56% というほかに類を見ない非常に高い効率で水を分解できる NiO 助触媒を担持したランタノドープング NaTaO₃ (以後、NiO/NaTaO₃:La と表記) 光触媒を開発した [6]。この NiO/NaTaO₃:La 光触媒に担持されている NiO 助触媒のキャラクタリゼーションには興味を持たれる。

前で述べた NiO/NaTaO₃:La 光触媒を筆頭として高効率で分解できる光触媒材料がいくつか開発されてきた [7-9]。しかしながら、それらはいずれも紫外光照射下でのみしか駆動しないため、太陽光を有効に利用することができない。太陽光有効利用の観点から、太陽光に豊富に含まれる可視光の照射下で駆動する可視光応答性光触媒の開発が求められている。筆者らは、犠牲試薬（メタノールなどの電子供与剤および銀イオンなどの電子受容剤）存在下で水素もしくは酸素の生成に活性な、いくつかのドーピング系可視光応答性光触媒の開発に成功した [8]。遷移金属イオンのドーピングによる可視光応答性は古くから知られている。しかしながら、遷移金属イオンのドーピングによって可視光領域に吸収が発現するものの光触媒活性がほとんど失われてしまうため、水分解を目指した光触媒材料の設計手法としては得策ではないとされてきた。Cr³⁺ や Ni²⁺ を TiO₂ にドーピングする際、Ti⁴⁺ サイトが Cr³⁺ や Ni²⁺ で置換されることで電荷の釣り合いが崩れてしまうため、Cr⁶⁺ や Ni³⁺ などの高酸化数の化学種および酸素欠陥が形成されてしまう。このような高酸化種および酸素欠陥で光生成した電子・正孔の再結合が支配的に進行してしまうために光触媒活性が失われるものと考えられる。そこで筆者らは、遷移金属イオンドーピングの際の電荷補償に着目した。遷移金属イオンをドーピングする際に Sb⁵⁺ や Ta⁵⁺ などを共ドーピングすることで電荷の釣り合いを維持することで、再結合中心として働きうる高酸化種、酸素欠陥の形成を抑制することを試みた。その結果、Cr,Sb 共ドーピング TiO₂ 系では、光触媒活性が共ドーピングする Sb/Cr 比に顕著に依存することを見出した [10]。共ドーピングする Sb/Cr 比が 1 よりも小さいときには、触媒の色は黒色で光触媒活性は見られなかった。これに対して、共ドーピングする Sb/Cr 比が 1 以上の場合では、触媒は鮮やかなオレンジ色となり光触媒活性が発現した。XPS 測定によって、活性を示さない黒色のものでは Cr⁶⁺ が存在しているのに対して、活性を示すオレンジ色のものでは Cr⁶⁺ は検出されなかった。このよ

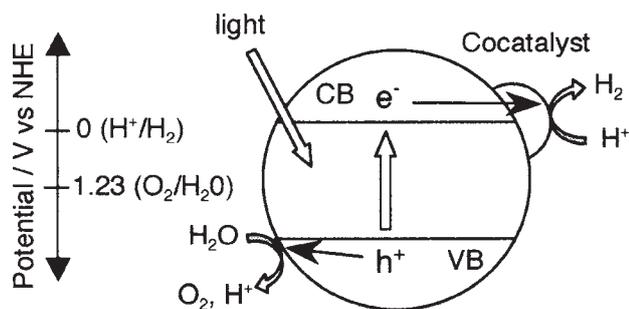


Figure 1 Mechanism of water splitting using semiconductor photocatalyst.

うに、遷移金属ドーピング系光触媒において、ドーパントの価数が光触媒活性および光触媒の色と強い相関関係を持っていることが明確に示された。

助触媒およびドーパントの酸化数についての情報を得る手段として XPS は有力であると考えられる。しかしながら、測定対象元素の濃度が薄いときには測定が困難になる場合がある。また、XPS では表面に関する情報しか得られないという短所を持っている。これらの短所に対するメリットを有しているに加えて、XAFS では、局所構造に関する知見も得られる。以上のことから、XAFS は、ドーパントに関する情報を得るための有力な測定となる可能性を持っている。本稿では、水の分解反応に高活性な NiO/NaTaO₃:La 光触媒および水素生成反応に活性なドーピング系可視光応答性光触媒 (ZnS:Cu および SrTiO₃:Rh) の XAFS によるキャラクタリゼーションについて紹介し今後の展望について述べる。

2. 実験

NaTaO₃, NaTaO₃:La および SrTiO₃:Rh 粉末を、炭酸塩および酸化物を原料として大気中での固相法により作製した。NaTaO₃, NaTaO₃:La への NiO 助触媒の担持は、Ni(NO₃)₂ 水溶液から含浸法で行った。光触媒粉末を目的の量の Ni(NO₃)₂ を含む水溶液に浸し、ウォーターバス上で蒸発乾固した後、大気中 270℃ で 1 時間焼成することで硝酸根を分解した。ZnS:Cu 粉末は、Zn(NO₃)₂ と Cu(NO₃)₂ の混合水溶液に Na₂S 水溶液を混合してできた沈殿を水で洗浄後、窒素雰囲気中種々の温度で加熱することで得た。NiO 助触媒担持光触媒の Ni-K 殻 XAFS 測定は、BL-9A で Lytle 検出器を用いた蛍光法により行った。NiO/NaTaO₃:La 系では、NiO 助触媒の担持量を 0.2-2wt% で変化させ、担持された NiO がどのように変化するかを調べた。ZnS:Cu 光触媒の Zn-K 殻および Cu-K 殻 XAFS 測定は、BL-7C で透過法にて行った。ZnS:Cu では、ドーピング量を変えた場合について、ドーパントである銅の酸化数への影響について調べた。SrTiO₃:Rh 光触媒の Rh-K 殻 XAFS 測定は、BL-10B で透過法により行った。

3. 結果

3-1. NiO/NaTaO₃:La 光触媒における NiO のキャラクタリゼーション

調製する際に数モル%のランタンイオンを添加した NaTaO₃:La の粒子の大きさは 0.1-0.7μm であり、ランタン未ドーブのもの (2-3μm) に比べて微結晶となっていた。そしてその表面には、3-15nm の高さを持つナノステップ構造が無数構築されていた (Fig.2)。これは、Na⁺ サイトが La³⁺ で置換されることで結晶成長が抑制されたためであると考えられる。このように、ランタンドーピングによって NaTaO₃ 粒子のモルフォロジーが顕著に変化した。このように、モルフォロジーの大きく異なる粒子を担体とした場合では、NiO 助触媒を同じ手法で担持したとしてもその状態が違うことが予想される。NiO 助触媒を担持した

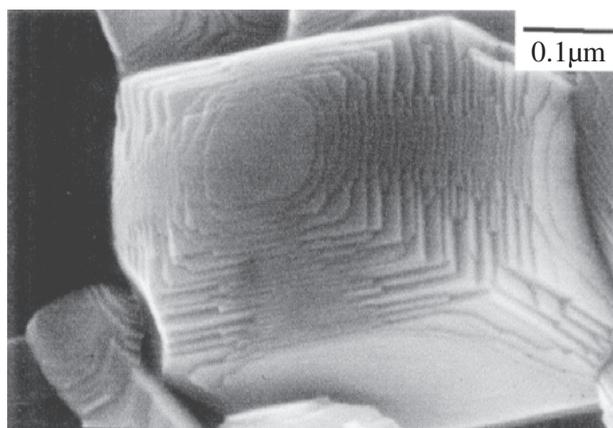


Figure 2 SEM image of lanthanum-doped NaTaO₃.

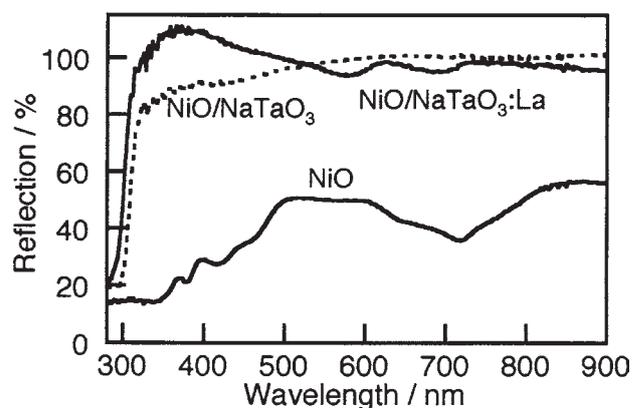


Figure 3 Diffuse reflection spectra of NiO-loaded NaTaO₃ with and without lanthanum doping.

NaTaO₃ と NaTaO₃:La の拡散反射スペクトルを Fig.3 に示す。NiO/NaTaO₃ の色は、一般的な NiO 担持触媒と同様に薄い灰色であり、拡散反射スペクトルにも特徴的な吸収は見られなかった。一方、NiO/NaTaO₃:La では、580 および 690nm に吸収帯が見られ、色も青紫色をしていた。この吸収帯は、緑色の NiO に見られる d-d 遷移でもなく、また Ni-Ta-O, Ni-La-O 複合酸化物でも見られなかったことから、NaTaO₃:La に担持された NiO が特殊な状態で存在していることを示唆している。

Fig.4 に NiO/NaTaO₃:La の Ni-K 殻の XANES スペクトルを示す。NiO/NaTaO₃:La, NiO/NaTaO₃ ともにニッケルの酸化数はバルク NiO と同じ +2 であることが分かった。Fig.5 に NiO/NaTaO₃:La の EXAFS のフーリエ変換を、Table1 にその解析結果を示す。0.2wt% の NiO を担持した未ドーブの NaTaO₃ では、Ni-Ni シェルの配位数が約 8 でバルク NiO の 12 に比べるとやや小さかった。一方、Ni-O シェルの配位数はバルク NiO とほぼ同じ 6 であった。このことから、NaTaO₃ に担持した NiO 粒子はバルク NiO とほぼ同じ構造で高分散に担持されているということがいえる。実際に NiO(0.2wt%)/NaTaO₃ を SEM で観察すると直径 10nm 程度の無数の半球状の粒子が島状に NaTaO₃ 表面に担持されている様子が観察された [11]。一方、NiO(0.2wt%)/

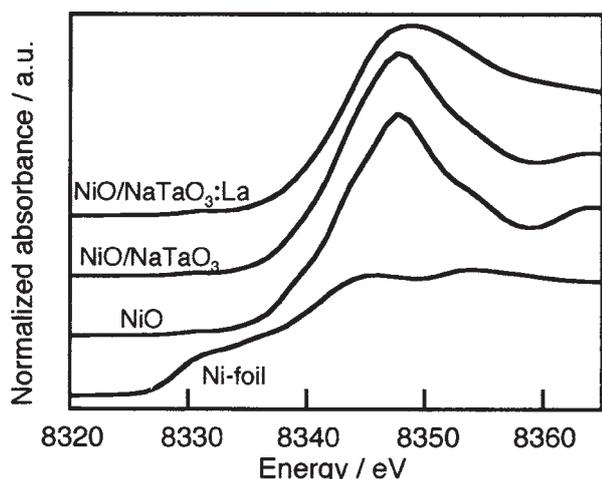


Figure 4 XANES spectra at Ni K-edge of NiO-loaded NaTaO₃ photocatalysts.

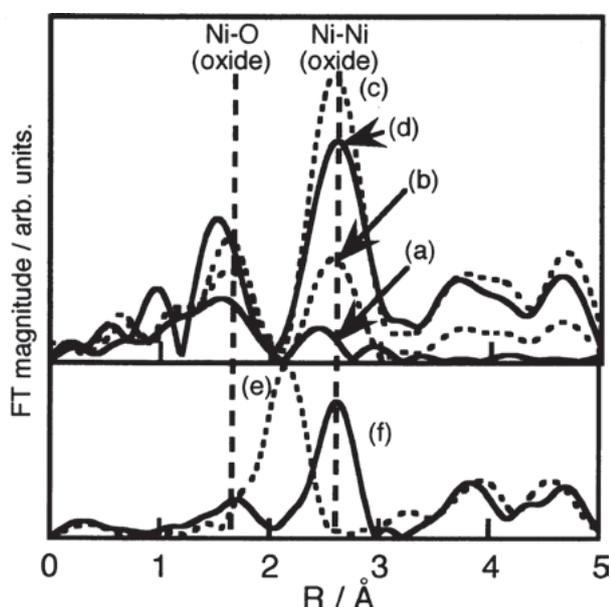


Figure 5 Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS oscillation for NiO-loaded photocatalysts; (a) NiO(0.2wt%)/NaTaO₃:La, (b) NiO(0.5wt%)/NaTaO₃:La, (c) NiO(2wt%)/NaTaO₃:La, and (d) NiO(0.2wt%)/NaTaO₃, and reference materials; (e) Ni foil and (f) bulk NiO.

Table 1 Curve fitting analysis of EXAFS data for Ni K-edge of NiO/NaTaO₃:La photocatalysts.

Sample	Ni-O		Ni-Ni	
	r / Å	N	r / Å	N
(f) NiO	2.09	6	2.95	12
(a) NiO(0.2wt%)/NaTaO ₃ :La	2.01	3	2.81	1
(b) NiO(0.5wt%)/NaTaO ₃ :La	2.07	4.4	2.95	3.5
(c) NiO(2wt%)/NaTaO ₃ :La	2.08	5.8	2.95	10.5
(d) NiO(0.2wt%)/NaTaO ₃	2.05	5.7	2.95	8.4

NaTaO₃:La では、Ni-Ni 構造はほとんど見られず、また Ni-O の結合距離、配位数ともにバルク NiO とは異なるものであった。NiO の担持量を多くすると、担体が NaTaO₃:La であっても、NiO 助触媒の構造はバルク NiO に似たも

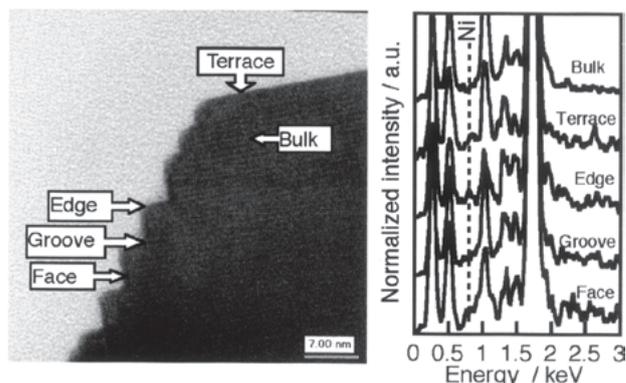


Figure 6 TEM image and EDS of NiO(0.2wt%)/NaTaO₃:La photocatalyst.

のようになった。NiO/NaTaO₃:La 光触媒では、0.2wt% が最適担持量である。EXAFS 解析結果から高活性な NiO/NaTaO₃:La 光触媒では、NiO が長距離構造を持たない単核種のような形態、もしくはアモルファスで担持されていることが示唆された。そこで NiO(0.2wt%)/NaTaO₃:La を TEM-EDS をもちいて観察および元素分析を行った (Fig.6)。その結果、NiO(0.2wt%)/NaTaO₃:La では NaTaO₃ 表面にのっている NiO 粒子が観察されなかった。そして、NiO 粒子の観察されない表面で局所元素分析をしたところ、ニッケルが存在していることが明らかになった。これらの結果から、水の分解反応に非常に高い活性を示す NiO(0.2wt%)/NaTaO₃:La 光触媒では、NiO が長距離構造を持たない非常に小さい(例えば単核やクラスター)状態で NaTaO₃:La 表面に担持されていることが明らかになった。

NiO/NaTaO₃:La 光触媒は、約 400 時間の光照射を行っても大きな失活をすることなく定期的に水を分解できる。このような長時間の光照射後にろ過、乾燥させて回収した触媒についても同様に XAFS 測定を行った。光照射の前後でニッケルの状態に変化は全く見られなかった。このことから、NaTaO₃:La に担持されている NiO 助触媒の安定性が確認された。

3-2. ドーピング系可視光応答性光触媒のキャラクターゼーション

水素生成に高活性な可視光応答性光触媒である ZnS:Cu では、ワイドバンドギャップ半導体である ZnS に Cu をドーピングすることで可視光応答性が発現している。これまで、ZnS 格子中にドーピングされている銅の酸化数についての情報は得られてなかった。Fig.7 に ZnS:Cu の XANES スペクトルを示す。ZnS:Cu(1%) の吸収の立ち上がり位置は Cu₂S のそれとほとんど同じであった。そして、XANES スペクトルの立ち上がりはドーピング量が増えるに従って、高エネルギー側へとシフトしていった。このことから、ドーピング量が少ない場合では、ドーピングした銅は主に Cu⁺ で存在しているものの、ドーピング量が増えるにつれて Cu²⁺ の割合が増えているということが分かった。この ZnS:Cu 系における最適ドーピング量は、約 4% であ

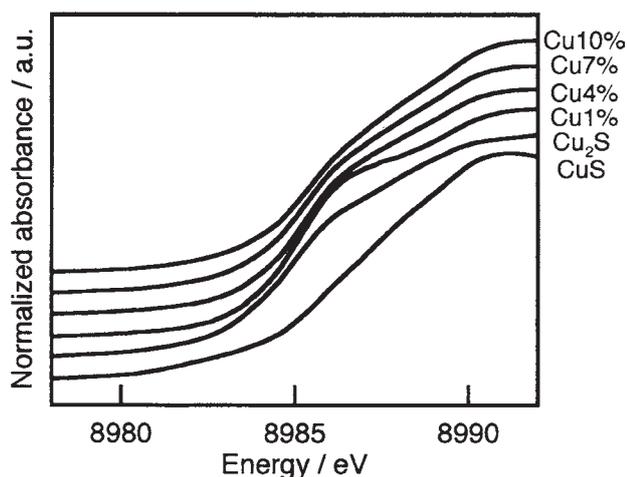


Figure 7 XANES spectra at Cu K-edge of ZnS:Cu(1-10%) photocatalysts.

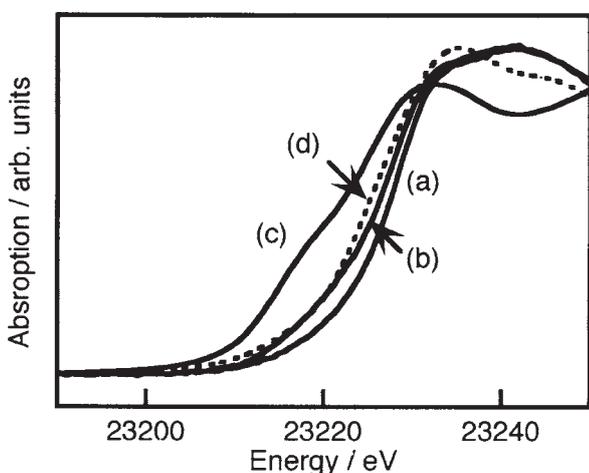


Figure 8 XANES spectra at Rh K-edge of SrTiO₃:Rh, (a) as prepared, (b) after H₂ reduction treatment, (c) Rh foil, and (d) Rh₂O₃.

る。今回の XANES の結果から、活性な ZnS:Cu では、Cu⁺ が主にドーピングされていることがわかった。Zn²⁺ サイトを Cu⁺ で置換されることで電荷の釣り合いが崩れているため、共ドーピングにより電荷補償することでさらに活性を向上できる可能性が示唆された。

SrTiO₃:Rh は、酸化物系で水素生成反応に高い活性を示す珍しい可視光応答性光触媒である。SrTiO₃:Rh は、固相法による焼成で調製したときには青紫色をしているが、メタノール水溶液中で水素生成反応を行うと、反応初期の誘導期中に黄色に変色する [12]。この触媒色の変化はドーピングされているロジウム価数の変化を示唆している。さらに、青紫色の SrTiO₃:Rh に水素還元処理を施した場合でも触媒の色が黄色に変化する。このことから、焼成中に生成した高酸化数のロジウムが光生成した電子で還元されることで活性が発現すると考えられる。Fig.8 に SrTiO₃:Rh の Rh-K 殻 XANES スペクトルを示す。焼成後の SrTiO₃:Rh では、標準物質である Rh₂O₃ よりも吸収の立ち上がり位置が高エネルギー側であった。水素還元処理を施した SrTiO₃:Rh では、未処理のサンプルに比べて低エネルギー側に若

干シフトしたものの、依然として Rh₂O₃ よりも高エネルギー側であった。このように XANES では、水素還元処理をした後も高酸化数のロジウムが残っているという結果になったが、これは水素還元を施した場合の拡散反射スペクトルの変化と対応しない。これらの点において、更なる検討が必要である。

4. 問題点および今後の展開

以上に述べたように、XAFS 測定は、光触媒へ担持されている助触媒やドーピング系光触媒のドーパント元素に関する情報を得る手段として有力な手法の一つであるといえる。しかしながら、XAFS の結果を解釈するうえで慎重にしなければならない点がある。ドーピング系光触媒の場合では、ドーパントの価数は光触媒活性に強く影響する因子の一つである。ドーピング系光触媒では、ほんのわずか(総ドーパント量の数%)な量のドーパントが不適な価数をとることで、光触媒活性がほとんど無くなってしまふことがしばしばある。XANES では、このような少量の価数変化を検出するのは困難である。そのため、ほかの分析法と組み合わせて用いる必要がある。しかしながら、XAFS 測定では、高真空を必要とする XPS とは異なり測定雰囲気自由度が高い。したがって、条件を選べば、実際の光触媒反応と同じように光照射されている懸濁系での測定が可能である。前で述べたように、NiO/NaTaO₃:La 光触媒の NiO 助触媒が、光触媒反応の前後で変化がないことが今までに明らかになっている。しかしながら、実際に光が照射され触媒上で水分解反応が進行している間に関する情報は得られていない。反応中の光触媒の XAFS 測定をすることによって、実際に反応している条件下での助触媒やドーパントのキャラクタリゼーションが可能になるものと考えられる。

XAFS 測定に関して、朝倉清高教授、田旺帝助教授(ともに北海道大学)の両者に多大なご協力を頂いた。

引用文献

- [1] K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi and T. Tamaru, Chem. Commun., 543 (1980).
- [2] Y. Inoue, T. Kubokawa and K. Sato, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1298 (1990).
- [3] A. Kudo, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, Chem. Phys. Lett. **133**, 517 (1987).
- [4] A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika and T. Onishi, J. Catal. **111**, 67 (1988).
- [5] H. Kato and A. Kudo, Catal. Today **78**, 561 (2003).
- [6] H. Kato, K. Asakura and A. Kudo, J. Am. Chem. Soc. **125**, 3082 (2003).
- [7] K. Domen, J. N. Kondo, M. Hara and T. Takata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **73**, 1307 (2000).
- [8] A. Kudo, H. Kato and I. Tsuji, Chem. Lett. **33**, 1534 (2004).
- [9] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama and Y. Inoue, J. Phys.

Chem. B **107**, 7965 (2003).

[10] H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B **106**, 5029 (2002).

[11] H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B **105**, 4285 (2001).

[12] R. Konta, T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B **108**, 8992 (2004).

(原稿受付：2005年6月20日)

著者紹介

加藤英樹 Hideki KATO



東京理科大学理学部 助手
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
TEL: 03-5228-8722
FAX: 03-3235-2214
e-mail: hkato@rs.kagu.tus.ac.jp

略歴：2002年東京理科大学大学院理学研究科博士課程修了，2002年東京理科大学博士研究員（日本学術振興

会特別研究員），2004年東京理科大学理学部助手。博士（理学）。

最近の研究：二段階励起型光触媒系による可視光照射下での水の分解反応。

趣味：山登り，ツーリング

工藤昭彦 Akihiko KUDO



東京理科大学理学部 教授
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
TEL: 03-5228-8267
FAX: 03-3235-2214
e-mail: a-kudo@rs.kagu.tus.ac.jp

略歴：1988年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了，1988

年 Univ. of Texas at Austin 博士研究員，1989年東京工業大学大学院総合理工学研究科助手，1995年東京理科大学理学部講師，1998年同助教授，2003年同教授。理学博士。

最近の研究：水分解光触媒の開発。

趣味：散歩