

人工光合成反応を指向した新規 Sn 酸化物光触媒の創製と
合金ナノ粒子助触媒担持による光触媒反応の高効率化

田邊 豊和 阿部 英樹 宮内 雅浩 松本 太

Synthesis of novel tin oxide photocatalyst for artificial photosynthesis and enhanced photocatalytic performance of alloy nanoparticles loaded photocatalyst.

Toyokazu TANABE Hideki ABE Masahiro MIYAUCHI Futoshi MATSUMOTO

神奈川大学工学研究所所報 第39号 別刷

Reprinted from

SCIENCE REPORTS OF
RESEARCH INSTITUTE FOR ENGINEERING
KANAGAWA UNIVERSITY

No.39 DEC.2016



人工光合成反応を指向した新規 Sn 酸化物光触媒の創製と合金ナノ粒子助触媒担持による光触媒反応の高効率化

田邊 豊和* 阿部 英樹** 宮内 雅浩*** 松本 太****

Synthesis of novel tin oxide photocatalyst for artificial photosynthesis and enhanced photocatalytic performance of alloy nanoparticles loaded photocatalyst.

Toyokazu TANABE* Hideki ABE** Masahiro MIYAUCHI*** Futoshi MATSUMOTO****

1. 緒言

地球エネルギー問題の根本解決には無尽蔵の再生可能エネルギーである太陽エネルギーの変換システム構築が必須である。太陽電池やバイオマス等の太陽エネルギー利用の研究が盛んに行われている中で「光触媒を用いた水分解反応による水素製造」は太陽エネルギーを利用価値の高い水素エネルギーとして直接変換・貯蔵できる大きな利点がある(図1)。また、米国エネルギー省 DOE の試算では光触媒による水素製造は実用化への課題とされるエネルギーコストの壁(約2円/MJ≒石油に相当)を超える数少ない経済合理性を確保できる太陽エネルギー変換技術の代表として位置づけられている⁽¹⁾。さらに現在の化石燃料を用いた水素製造法ではCO₂を多量に排出していることから、光触媒による水素製造が実現することで年間約200~300万トンもの膨大なCO₂削減効果がある。光触媒による水素製造は地球温暖化・エネルギー問題解決に大きく寄与することが可能であり人類が実現すべき最重要な技術のひとつである。

本報では、人工光合成反応に分類される可視光照射下水分解反応用の新規スズ系酸化物光触媒の合成(2章)、及び合金助触媒の選択担持による光触媒反応高効率化(3章)について記す。

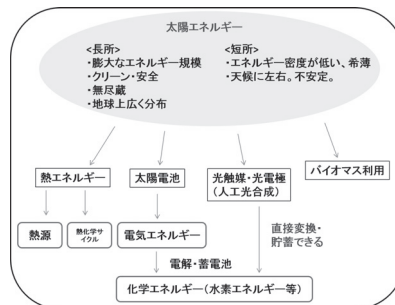


図1 代表的な太陽光エネルギー変換技術

2. 光触媒による水分解

水分解による水素製造の基幹物質となるのが太陽光を吸収し電荷(励起電子-正孔ペア)を生成する可視光応答型光触媒である。光触媒反応活性は[光吸収効率]×[量子収率]によって決定されるが、これまでの光触媒開発では、バンドギャップ(B.G.)の広い半導体酸化物(主にTiO₂)に異種元素をドーブ・置換し、価電子帯を底上げすることで[光吸収効率]を向上させることに主眼が置かれてきた(図2)。しかし、従来手法では異種元素ドーブによる欠陥サイトも同時に導入されるため電荷の再結合を誘発

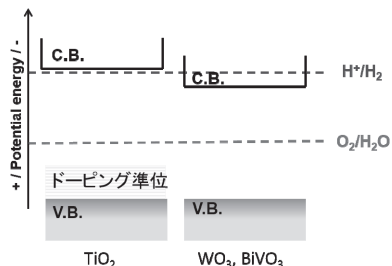


図2 従来の可視光応答型光触媒のバンド端位置

*助教 物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material & Life Chemistry
**客員教授 物質生命化学科, 主幹研究員 物質材料研究機構
Visiting professor, Dept. of Material & Life Chemistry
***教授 東京工業大学 物質理工学院 材料系
Professor, Dept. of Materials Science and Engineering, Titech
****教授 物質生命化学科
Professor, Dept. of Material & Life Chemistry

し、[量子収率]の改善は難しい。実際に現在の最高量子収率は5%程度であり⁽²⁾、光吸収で生成した電荷の95%が水分解に使われることなく消滅している。そのため水分解の高効率化には、ドーピングや置換を用いない新規の可視光応答型光触媒を開発する必要がある。

2-1. 可視光応答性 Sn₃O₄ 光触媒

筆者を含む研究グループは Sn 塩化物を前駆体とした水熱合成法によりドーピングや置換を必要としない可視光応答型光触媒 Sn₃O₄ の合成に成功し、可視光照射下での犠牲剤水溶液からの水素発生を世界で初めて報告した⁽³⁾。合成した Sn₃O₄ 粉末は不純物相を相当量含んでいるにも関わらず可視光照射下における水素生成速度は単一金属酸化物では極めて高く、純相を得ることで更なる向上が見込まれる材料である。Sn₃O₄ は、酸素との結合によりワイドな B.G を形成する Sn⁴⁺ と、狭い B.G を形成する Sn²⁺ を酸化物中に共存させることで可視光を吸収可能な B.G (3eV 以下) と、水の還元・酸化による水素発生と酸素発生が十分可能なバンド端位置を有している (図3)。この結果から、従来の異種元素イオンドープによるバンド制御手法ではなく、混合価数共存によるバンド構造制御を利用することで、ドーピングサイトを含まない可視光応答型光触媒創出が可能であり、電荷再結合が低減される結果、従来よりも飛躍的に高効率に水分解反応を達成することが可能である。現在まで水熱合成法によって得られた Sn 酸化物系光触媒サンプル中には可視光応答性を有する Sn₃O₄ 以外に、反応を阻害する不活性な不純物相が相当量含まれている。試料中の Sn₃O₄ 相の割合を高めることで水素生成反応活性を著しく促進可能であることは明白である。そこで本研究では、Sn₃O₄ の高純度化・高活性化による高効率での水素生成の達成について検討を行った。

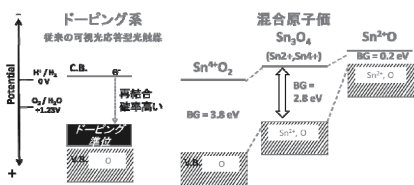


図3 ドープ系光触媒と Sn 酸化物系光触媒のバンド端位置比較

2-2. Sn₃O₄ 光触媒の単相合成

Sn₃O₄ の単相合成を目的として、水熱合成反応における加熱反応時間・pH・前駆体溶液条件の最適化を検討し

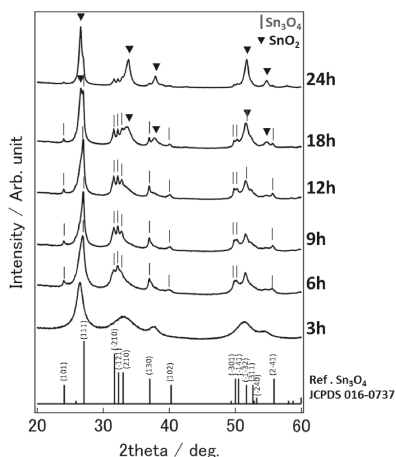


図4 各水熱反応時間によって得られる Sn 酸化物の粉末 X 線回折図形 (水熱合成条件: (C₆H₅O₇)³⁻ / Sn²⁺ = 2.5, pH = 5.5, 180°C)

た。図4は各水熱反応時間によって得られる Sn 酸化物の放射光 X 線粉末回折図形である (水熱合成条件: (C₆H₅O₇)³⁻ / Sn²⁺ = 2.5, pH = 5.5, 180°C)。放射光 X 線 (Nb K-edge = 0.65297 Å at Spring-8, Beam line 15XU) を用いることで主相だけでなくマイナー相からの回折ピークも観察することができ相同定がしやすく単相合成の条件探索に有用である。X 線回折図形には炭化水素や塩化物に相同定される回折ピークは観察されず試料合成時の残留有機

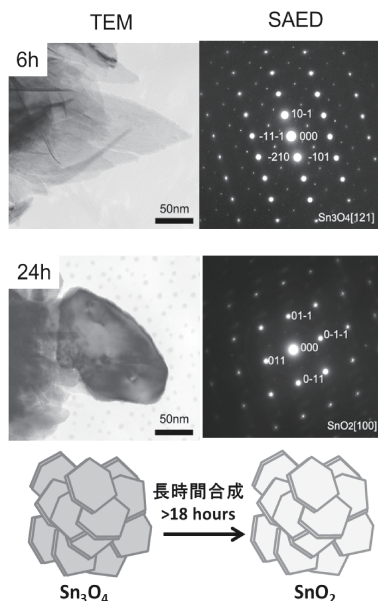


図5 水熱反応時間 6h 及び 24h により得られる Sn 酸化物の TEM 像と制限視野回折図形 (SAED)

物・塩化物は殆ど存在していないことを確認した。Sn₃O₄ 相に同定される回折ピークは反応時間が 12h に達するまでは、反応時間が長くなるにつれシャープになる傾向があるが 12h 以降では SnO₂ に同定されるピークが現れる。図 5 に反応時間 6h 及び 24h における TEM 像及び制限視野回折図形(SAED)を示す。どちらの試料においてもプレート形状を有しており外形には大きな変化が見られないが、回折図形を解析すると反応時間 6h では Sn₃O₄ 相が形成し、24h では SnO₂ 相が形成していることが観察された。これらの結果から、長時間における水熱合成反応中に Sn₃O₄ 相から SnO₂ 相へ相変態が起きることが明らかになった。すなわち水熱合成反応において Sn₃O₄ は準安定相であると結論づけられる。Sn₃O₄ 単相合成には 12h 以内での反応が必要であり以後は反応時間を 6h に固定した。

Sn₃O₄ の水熱合成反応において、前駆体溶液に含まれる (C₆H₅O₇)³⁻ は Sn 錯体のキレート剤として働く、そして pH 条件は Sn 錯体の配位数に影響を及ぼす。それゆえ、(C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺ 比率と pH は水熱合成条件において最も重要な生成物の支配的因子と考えられる。Sn₃O₄ 単相が合成可能な最適条件を得るために、様々な (C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺ 比率と pH 条件において得られる Sn 酸化物について検討を行った。図 6 に (C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺=0.25-7.0, pH=4.2-9.0 における反応相図を示す(反応時間 6h, 180°C)。各条件で得られる生成物は pXRD により同定を行い、試料形態は SEM により観察した結果を図示している。アルカリ領域 (pH>8) ではプレート形状の Sn²⁺ の酸化物である SnO 相が主相として形成する、一方で中性～酸性条件下では Sn⁴⁺ の酸化物である SnO₂ 相が広い範囲で形成する。その中で Sn₃O₄ 相は、5.3<pH<6.8 かつ 0.75<(C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺<5.0 の限られた領域で単相として形成することが分かった。以上の検討から Sn₃O₄ の最適合成条件として、(C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺=0.25, pH=5.5, 加熱反応時間 6h を決定した。

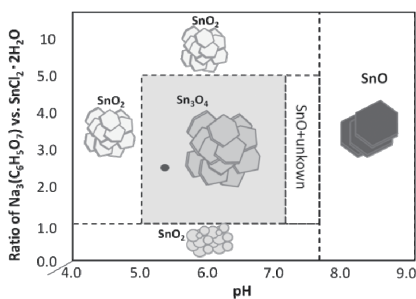


図 6 各 Sn 前駆体キレート比と pH 条件で得られる Sn 酸化物をまとめた反応相図。水熱合成条件：反応時間 6h, 180°C

図 7 に異なった条件下で作製した Sn₃O₄ を主相として含む試料の犠牲剤水溶液からの可視光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$) 水素生成量を示した。注目すべきは助触媒なしの Sn₃O₄ 単独において水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) を進行することが可能であることである (図 7-a)。同反応条件下では SnO, SnO₂, TiO₂ は可視光照射下での水素発生は起こらず可視光照射下での水素発生能を有していないことを確認している。また水素発生量は Sn₃O₄ 試料においても合成条件に大きく依存していることが分かる。これは試料中に不活性相である SnO₂ 相が存在している影響が考えられる。そこで、水素発生速度を pXRD の Sn₃O₄(-201) と SnO₂(101) のピーク強度比 ($I_{\text{Sn}_3\text{O}_4(-201)}/I_{\text{SnO}_2(101)}$) に対してプロットしたのが図 7-b である。一定以上の Sn₃O₄ 相を含む試料では水素生成速度は $I_{\text{Sn}_3\text{O}_4(-201)}/I_{\text{SnO}_2(101)}$ 比に比例して増加することが分かった。このことから、試料中の Sn₃O₄ 相が水素生成反応における触媒活性相であることが明白となった。低い $I_{\text{Sn}_3\text{O}_4(-201)}/I_{\text{SnO}_2(101)}$ 比の領域では有意な水素発生量は確認されなかった。これは、不活性相である SnO₂ が Sn₃O₄ 表面に堆積し、可視光を遮りそして Sn₃O₄ 表面の反応活性サイトをブロックしてしまっていると考えられる。

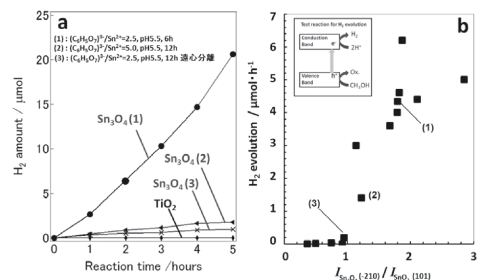


図 7 可視光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$) における犠牲剤水溶液からの水素発生反応：各水熱合成条件で作製した試料の水素発生量 (a)、水素発生速度と XRD 測定における Sn₃O₄(-210)/SnO₂(101) ピーク比の関係 (b)

図 8-a に助触媒として Pt ナ粒子を担持した単相 Sn₃O₄, SnO₂, SnO の可視光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$) での水素生成量を示す。Pt/SnO₂, Pt/SnO 両試料とも有意な水素発生は確認されなかった。一方で Sn₃O₄ は Pt 助触媒担持後には大きく水素発生量が増加した。みかけの量子効率率は Sn₃O₄ 単独で 0.2%, Pt 助触媒担持後には 1.5% と算出された。この値は可視光応答性の金属酸 (窒) 化物光触媒に匹敵するものである⁽⁴⁾。先行研究⁽³⁾と比較すると、これまでの報告例では助触媒なしの Sn₃O₄ 試料では水素生成活性を示さなかったが本研究で合成した単相 Sn₃O₄ 試

料では水素生成速度約 $6 \mu\text{mol/h}$ を達成した。また Pt 助触媒担持試料では、単相 Sn_3O_4 試料は約 $29 \mu\text{mol/h}$ を示し、以前の報告よりも 6 倍高い水素生成速度であった。図 8-b に単相 Sn_3O_4 試料の作用スペクトル（水素生成速度の照射光波長依存性）を示した。 Sn_3O_4 の吸収波長の立ち上がりと水素生成が開始する照射光波長が一致していることから、 Sn_3O_4 による水素生成は、 Sn_3O_4 でのバンドギャップ励起によって生成した励起電子によって光触媒反応として起こっていることが確認される。

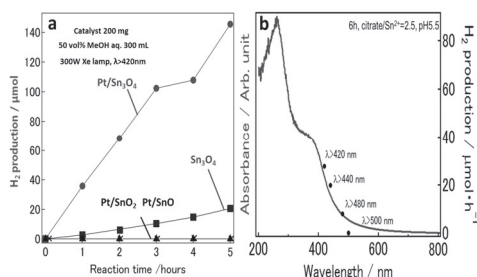


図 8 Pt 助触媒を担持した Sn_3O_4 の可視光照射下 ($\lambda > 420\text{nm}$) における犠牲剤水溶液からの水素発生反応(a), 同反応条件下での Pt(0.5wt%)/ Sn_3O_4 光触媒の作用スペクトル(b)

図 9-a に SnO_2 , Sn_3O_4 単相 Sn_3O_4 の UV-VIS 測定結果を示す。 SnO は紫外-可視光領域に明確な吸収スペクトルを示さずナローバンドギャップ半導体であることを示してい

る。 SnO_2 は紫外光領域(UV)に鋭い吸収端を示し、 Sn_3O_4 は可視光領域に吸収端を持つことが分かる。シャープな吸収端を持つことから Sn_3O_4 の可視光吸収は不純物準位の吸収でなくバンド間遷移によるものである。可視光応答性を反映し Sn_3O_4 単相試料はオレンジ色を呈していた。UV-VIS 吸収スペクトルの吸収端付近の吸収プロット (図 9-b) から、 Sn_3O_4 単相のバンドギャップは 2.8eV 、 SnO_2 のバンドギャップは 3.8eV と算出される。紫外光吸収の SnO_2 より Sn_3O_4 のバンドギャップが狭いことが確認される。図 9-c に Sn_3O_4 , SnO_2 の価電子帯の硬 X 線光電子分光 (HXPES) スペクトルを示す。価電子帯上端位置は HXPES スペクトルのエッジ部分から直線で外挿して算出した⁽⁵⁾。 Sn_3O_4 の価電子帯上端は $+2.5\text{V}$ (vs. SHE) であり、 SnO_2 の $+3.6\text{V}$ よりも浅いことが分かる。図 9-d に Sn_3O_4 , SnO_2 , SnO , rutile- TiO_2 のバンドエッジポジションを示す。前者 2 つは UV-VIS スペクトルからバンドギャップと HXPES から価電子帯上端位置を算出し、バンド位置を決定した。後者の 2 つは先行研究の理論計算の結果を示している^(3,6)。水素の酸化還元電位は TiO_2 の伝導帯下端の直下に位置することが知られており、光触媒の水素発生能力を判断するために有用である。理論計算では SnO の Sn 価数はすべて Sn^{2+} であり、 $\text{Sn}5s$ で形成される価電子帯レベルは $\text{O}2p$ よりも浅く negative であるため非常に狭いバンドギャップと浅い価電子帯上端を有していると解釈されている。一方で、 SnO_2 では、すべての Sn 価数は Sn^{4+} であり、価電子帯はほぼ $\text{O}2p$ により形成され

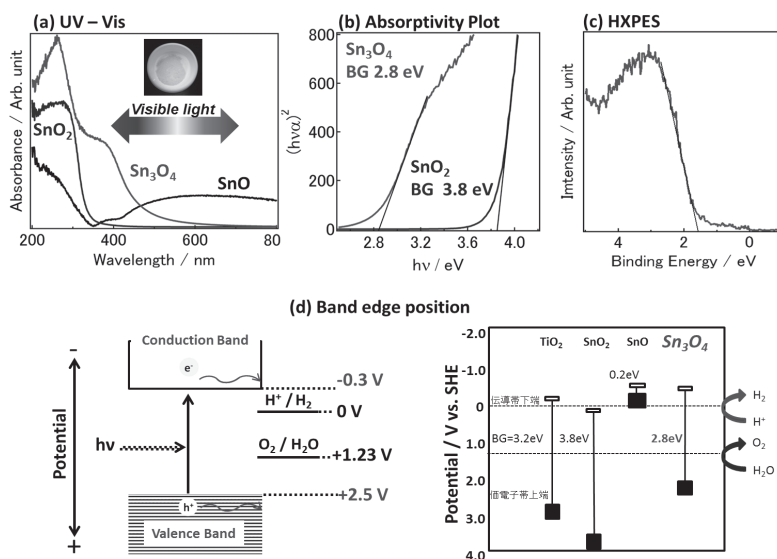


図 9 Sn_3O_4 のバンド構造評価：UV-Vis 拡散反射スペクトル(a), 吸収係数プロットによるバンドギャップ評価(b), 硬 X 線光電子分光による価電子帯上端の評価(c), Sn_3O_4 , SnO_2 , SnO , ルチル TiO_2 のバンド端位置(d)

深い価電子帯を有している。そのため、バンドギャップは大きく、可視光を吸収せず紫外光応答性を有している。Sn の価数とバンド位置に注目すると Sn^{2+} が価電子帯の底上げとギャップの狭窄に寄与していることが明らかである。図 9-d より Sn_3O_4 のバンド位置は SnO と SnO_2 の間に位置していることが分かる。 Sn_3O_4 は Sn^{2+} と Sn^{4+} の混合価数酸化物であり Sn^{2+} を相当量含んでいるがバンドギャップは適度な幅を有している。混合価数 Sn 酸化物の理論計算から、積層構造を有する混合価数 Sn 酸化物のバンドギャップは各レイヤーの層間距離に依存することが分かっている⁽⁶⁾。レイヤー間の層間距離が広いほどギャップが開く。この結果は、価電子帯上端と伝導帯下端が主に $\text{Sn}^{2+}\text{-O}$ と $\text{Sn}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ antibonding により形成しているためと解釈される。バンドギャップは $\text{Sn}^{2+}\text{-O}$ と $\text{Sn}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ の相互作用によって決まる。 Sn_3O_4 は 2.82 Å の層間距離を持ち、可視光吸収可能な適度なバンドギャップを実現していると考えられる。注目すべきは、 Sn_3O_4 の伝導帯下端がプロトン還元による水素発生電位よりも上に位置しており (-0.3V vs. SHE)、かつ価電子帯の上端(+2.5V) が水の酸化電位(+1.23V) よりも下に位置していることである。このバンド位置は、可視光による水の完全分解を達成可能なバンド位置を有していることを示している。単相 Sn_3O_4 光触媒の可視光照射下による高活性な水素発生能は、水素発生に適したバンド端位置と可視光吸収可能なバンドギャップによるものと考えられる。上述のように Sn_3O_4 は完全水分解可能なバンド位置を有している。しかし Sn_3O_4 単独では完全水分解の達成は現在のところ実現していない。その理由としては、 Sn^{2+} が酸化されやすくホールと反応し Sn^{4+} になってしまうことが挙げられる。実際にこれまで Sn^{2+} を含む酸化物では酸化反応である水からの酸素発生を報告した例はない。今後、 Sn_3O_4 による完全水分解を達成するためには、酸素発生用光触媒との組み合わせによるタンデム型光触媒系への適用が望まれる。水素発生を Sn_3O_4 が担い、酸素発生を酸化力の強い WO_3 等が担うことで系全体として完全水分解を達成可能と考えられる。

3. 金属微粒子助触媒の光触媒反応サイトへの選択担持

Sn_3O_4 粒子表面に金属や酸化物のナノサイズの微粒子を助触媒として担持することで、反応サイトの構築、表面反応の促進、電荷再結合の抑制など光触媒反応を促進する複数の効果を同時に得ることができる(いわゆる助触媒効果)。 Sn_3O_4 系光触媒では Pt 微粒子担持に関する報告例のみであり⁽³⁾、助触媒効果の検討はほぼ未知領域である。これまで筆者を含む研究グループは Pt-Pb 合金

微粒子が酸素還元反応や有機物分解等の電気化学反応において高活性であることを報告してきた^(7, 8)。そこで Pt-Pb 合金微粒子を光触媒の助触媒として検討することとした。 Sn_3O_4 においては光触媒反応が起きる表面反応サイトが特定されていないため、まず Pt-Pb 助触媒を担持する光触媒としては安定であり酸化反応サイトと還元反応サイトが既知でありさらに空間的に分離している TiO_2 ナノロッドを光触媒として選択した。ナノロッドを使用することで Pt-Pb 合金の各反応サイトへの選択的担持の効果を明らかにすることが可能になる。

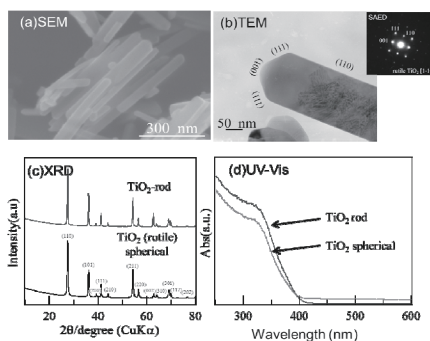


図 10 TiO_2 ナノロッドの SEM(a), TEM(b), XRD(c) 及び UV-Vis スペクトル(d)

3-1. TiO_2 ナノロッド光触媒の合成

図 10 に合成した TiO_2 ナノロッド($\text{TiO}_2\text{-rod}$)のキャラクターゼーション結果を示す。SEM 像(図 10-a)から水熱合成によって得られる試料はロッド形状(長さ 300-400nm × 幅 20-50nm)の凝集体であり、BET 比表面積は約 $38\text{m}^2/\text{g}$ であった。図 10-b に TEM 像及制限視野回折像(Selected area electron diffraction: SAED)を示す。TEM 像よりロッド形状の末端は切頂のピラミッド型をしていることがわかる。また、SAED ではシャープな回折スポットが得られ、 TiO_2 ルチル相の $\langle 1\text{-}10 \rangle$ の晶帯軸入射の回折図形であると帰属される。TEM 像と SAED の対応よりロッドの最表面露出した結晶面を同定すると、切頂の先端部分が $\{001\}$ 、先端に接しているピラミッド部が $\{111\}$ 、面積の大きいロッドの側面が $\{110\}$ であることがわかる(図 10-b 中に図示)。図 10-c に粉末 XRD を示す。XRD のすべての回折ピークは TiO_2 ルチル相(JCPDS:21-1276)に帰属され単相が得られていることがわかる。図 10-d に UV-Vis 拡散反射スペクトルを示す。紫外光領域において吸収端が観察され、市販のルチル TiO_2 粉末(MT-500)とほぼ同じ吸収波長領域である。このことからナノロッド形状による吸収特性への影響は殆どないと考えられる。

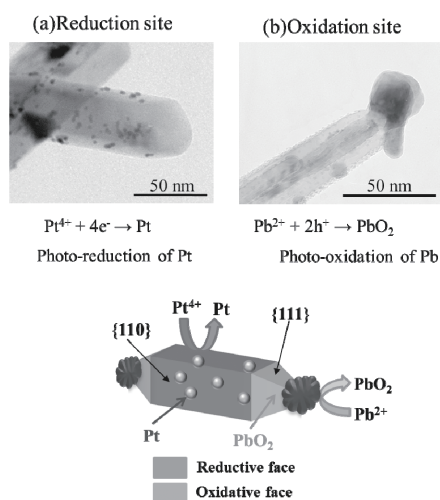


図1 還元反応サイトへのPt光還元によるPt微粒子担持(a),酸化反応サイトへのPb光酸化によるPbO₂粒子担持

合成したTiO₂ロッドの還元サイト、酸化サイトを同定するためにPtの光還元(photo-reduction)とPbの光酸化(photo-oxidation)を行なった。Pt⁴⁺とメタノール存在下においてUV光を照射するとTiO₂粉末にPt粒子が析出し、試料は灰色を呈した。UV照射によりTiO₂中に励起電子が生成し表面に拡散することでPt⁴⁺をPt金属に還元し、Pt金属微粒子をTiO₂表面に析出したものと解釈できる。一方、正孔は犠牲剤であるメタノールの酸化によって消費される。光触媒における還元反応サイトは、励起電子が優先的に消費される表面反応サイトとして考えられる。Ptの光還元において、Pt⁴⁺は光触媒表面の還元反応サイト上において励起電子と反応しPt金属状態に還元される($\text{Pt}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Pt}^0$)。それ故、Ptの光還元によるPt析出箇所がTiO₂-rodの還元反応サイトとして特定できる。図11-aにPtの光還元後のTEM像を示す。TEM像よりPt微粒子はTiO₂-rodの側面である{110}に選択的に析出していることがわかる。このことから、TiO₂-rodの側面が還元反応サイトであると特定され、TiO₂-rod表面の大部分が還元反応サイトとして機能していることがわかる。これまでの報告では、ルチルTiO₂の(110)表面には2種類の原子列が交互に並んでおり、酸素が5配位したTiサイトとブリッジ型の酸素サイトが交互に並んでいるとされる⁽⁹⁾。(110)表面は他の結晶面よりも配位数の低い5配位のTiサイトが最も多く表面露出した結晶面である。5配位のTiサイトは他のTiサイトよりも配位数が低いことから電子密度が低く、TiO₂バルク中の励起電子を

もっとも捕捉しやすい表面サイトと考えられる。そのため、5配位Tiサイトを多く含んでいる(110)表面は他の結晶表面よりも励起電子を捕捉しやすい結晶表面であり、TiO₂-rodの還元反応サイトとして機能していると考えられる。一方で、Pt/TiO₂粉末を用いてPb(NO₃)₂存在下でUV照射を行うと粉末は薄茶色を呈した。これは、PbO₂がTiO₂表面に析出したためと考えられる。Pbの光酸化において、Pb²⁺がTiO₂中で生成した正孔とTiO₂表面で反応し酸化されPbO₂が形成する($\text{Pb}^{2+} + 2h^+ \rightarrow \text{PbO}_2$)、このとき励起電子は液中の溶存酸素と反応し消費される。それゆえ、PbO₂の析出箇所がTiO₂の酸化反応サイトとして特定することができる。図11-bにPbの光析出後のTEM像を示す。析出粒子はEDS分析によりPbO₂(Pb:O=1:2)であることを確認した。TEM像より100nm程度のPbO₂粒子が{001}及び{111}で表面が形成されるロッドの先端部分に選択的に析出していることがわかる。この結果から、{001}、{111}表面がTiO₂-rodの酸化反応サイトとして機能していることがわかる。ルチルTiO₂の(001)表面は、6配位のTiサイト列とブリッジ酸素サイト列が交互に並んでいる表面構造であり、Tiサイト位置は再表面からバルク内部側へシフトしており、(001)の露表面はブリッジ酸素で大部分が覆われているとされている⁽⁹⁾。ブリッジ酸素サイトは他の原子サイトよりも電子密度が高く、TiO₂中の正孔を最も捕捉し易い原子サイトと考えられる。それゆえ、(001)表面はブリッジ酸素によりバルク中の正孔を捕捉し、表面の酸化反応サイトとして機能していると考えられる。(111)面も同様に、Tiサイトと酸素サイト列が存在しTiサイトがバルク方向にシフトしているため表面は酸素リッチである⁽⁹⁾。そのため(111)表面も酸化反応サイトとして機能していると考えられる。

図10のSEM,TEM像よりロッド側面の還元反応サイトとロッド先端部分の酸化反応サイトの面積比は3:1であり還元反応サイトの面積が大部分を占める。側面と先端部分の面積比を制御するためにNH₃+H₂O₂溶液による化学エッチング処理を行った。図12に1h-4h化学エッチング処理後のSEM像を示す。時間経過と共にロッド先端部の角度が徐々に鋭くなる様子が観察された。これは、ピラミッド部の{111}が優先的にエッチングされ、隣接しているロッド側面の{110}もNH₃+H₂O₂処理により削れていっているためと考えられる。エッチング処理により露出した面は{111}に近い{11n}(0<n<1)であると考えられる。この新らに露出した{11n}もPbの光酸化によりPbO₂が析出していたことから酸化反応サイトとして機能することを確認した。化学エッチング処理によりロッド

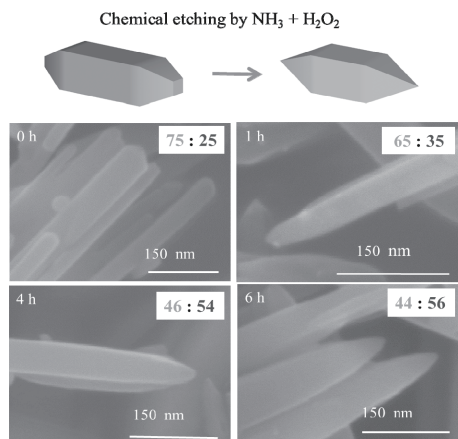


図 12 NH₃+H₂O₂ 化学エッチング後の TiO₂ ナノロッドの SEM 像

ド先端部の面積は大きくなり側面の面積は顕著に減少した。SEM 像から見積もられる先端：側面の面積比を図 12 に示している。エッチング時間が 4h で面積比がほぼ 1:1 になり NH₃+H₂O₂ 処理によりロッドの面積比を制御可能であることが分かった。

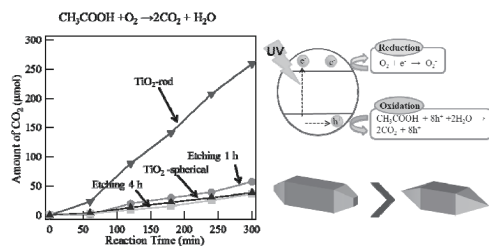


図 13 TiO₂ ナノロッド及びエッチング処理後の酢酸光酸化分解活性 (Sample:30mg, 5vol.%酢酸, Xe ランプ full arc, O₂ 30kPa)

図 13 に TiO₂-rod 及び化学エッチング処理した TiO₂-rod, 市販ルチル粉末 (MT-500) における UV 照射下の酢酸の光酸化分解反応結果を示す。酢酸は完全酸化により CO₂ が発生する (CH₃COOH + 2O₂ → 2CO₂ + H₂O)。縦軸に CO₂ 発生量, 横軸に反応時間として図示している。本実験条件においては, 反応により気相成分として CO₂ のみが検出され他の副生成物は観測されなかったことから TiO₂-rod 光触媒では完全酸化反応が支配的に起きていると考えられる。図 13 より TiO₂-rod が市販のルチル粉末 (MT-500) よりも顕著に活性が高い。BET 表面積は TiO₂-rod が 38m²/g, MT-500 が 35m²/g であり大きな差異はない。それゆえ TiO₂ 光触媒のファセット構造が光触媒活性に大きく影響を及ぼしていることがわかる。

TiO₂-rod のような結晶面が明確に表面露出したファセット構造においては, 還元反応サイトと酸化反応サイトが空間的に分離しているため, 電荷分離の効率が大きく向上していると考えられる。励起電子と正孔はそれぞれ還元反応サイトであるロッド側面 {110} と酸化反応サイトであるロッド先端部 {001}, {111} に捕捉される。そのため, ロッドの表面において励起電子と正孔が空間的に分離される確率が高くなる。空間的に分離されることにより励起電子-正孔対の再結合の割合が減少し電荷分離効率が向上することで高活性を示していると考えられる。

一方で, 明確なファセット構造を持たず還元反応サイトと酸化反応サイトが十分に空間的に分離されていない市販 TiO₂ 球状粒子の場合では, 励起電子-正孔対の再結合が起こりやすくファセット構造よりも電荷分離効率が低いと考えられる。還元反応サイトと酸化反応サイトの比率を変化させた化学エッチング処理後の試料の光触媒活性を比較すると, エッチング前が最も活性が高く, エッチングにより活性が著しく低下する。エッチング処理により UV-Vis スペクトルなどにおいて変化は観測されないことから, TiO₂ の光吸収特性への影響は無視できるレベルと考えられる。また, エッチングによる表面積の増加はわずかであり (38m²/g→41m²/g), 材料特性の違いによって光触媒活性の差が生じている可能性は低い。これらの結果から, ファセット構造 TiO₂ の光触媒活性は露出表面の違いに大きく依存していると考えられる。エッチング処理により還元反応サイトである {110} が減少し, {111} が削れて露出した {11n} がエッチングと共に増加する。活性測定の結果から還元反応サイトである {110} が多いほど酢酸の完全酸化分解反応の光触媒活性が高いことがわかる。このことは, TiO₂-rod においては酸化・還元反応が同一粒子上で起こる粉末系光触媒反応において還元反応プロセス側が光触媒活性において支配的な影響を持っていることを示している。酢酸等の有機物分解反応においては, 光触媒粒子上で有機物の酸化反応と酸素還元反応 (O₂ + e⁻ → O₂⁻) が同時に起きるとされている⁽¹⁾。本実験条件下では, 閉鎖系の反応容器を用いているため反応溶液中の溶存酸素量は低レベルであり, 酸素還元反応が律速反応である可能性が高い。TiO₂-rod の露出表面において, 酸素還元反応はロッド側面の {110} で優先的に起きると考えられる。エッチング処理前の TiO₂-rod が高活性である理由は還元反応サイトである {110} の面積が大きいことから励起電子による酸素還元反応が促進される結果, 再結合確率が減少し正孔による酢酸分解が効率良く進行したためと考えられる。

3-2. 助触媒 PtPb 合金微粒子の TiO₂ ナノロッド還元反応サイト選択担持

Pt-Pb 合金微粒子の TiO₂ への選択担持は2段階合成法を用いた。合成スキームを図14に示す。

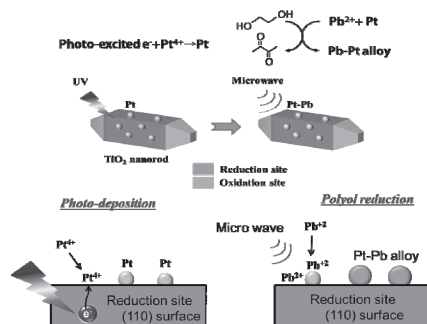


図14 2段階合成法によるTiO₂(110)還元反応サイトへのPt-Pb合金微粒子の選択担持

第1段階では、Ptの光還元によりPt微粒子を還元サイトであるロッド側面{110}に選択的に担持する。このPtの還元サイトへの選択的担持は前項で用いた手法と同様である。第2段階として、マイクロ波照射を用いたポリオール還元法(溶媒・還元剤:エチレングリコール, Pb前駆体:Pb(CH₂COO)₂)により、選択担持したPt微粒子の表面上においてPb²⁺を還元し、Ptと合金化させることによりPt-Pb合金微粒子を還元サイトに選択的に形成させた。

図15に2段階法によりPt-Pb合金をTiO₂-rod上に選択担持した試料のTEM観察結果を示す。TEM像から調製したPt-Pb合金はTiO₂-rodの側面{110}に選択的に担持されていることがわかる。酸化反応サイトであるロッド先端部分の{001}, {111}には微粒子は観察されなかった。TEM像から算出した平均粒子径は5.6nmであった。高分解能像(HR-TEM)(図15-b)を解析するとPt-Pb合金微粒子はFCC構造を有していることがわかり、PtとPbがランダムにサイトを占める固溶体合金を形成していることが分かった。STEM-EDSによる元素マッピング像を図15-cに示す。PtとPbのマッピング像からPtとPbは同一粒子中で均一に混合されていることがわかり、Ptのみの微粒子は観察されなかった。EDSの点分析により合金微粒子中の元素比率はおおよそPt/Pb=3:1であった。

2段階合成法による選択担持の比較検討のために、ランダムにPt-Pb合金微粒子をTiO₂-rod上に担持させた試料も金属イオン同時還元により合成した。マイクロ波照射を用いたポリオール還元法によりPt⁴⁺とPb²⁺を同時に還元・合金化すること(1段階還元)でTiO₂-rodの表面にPt-Pb合金微粒子をランダムに担持させた。図16に1段

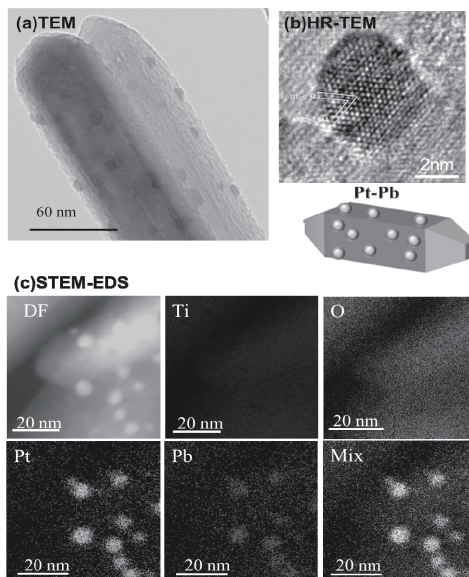


図15 Pt-Pb合金微粒子をTiO₂-rod還元反応サイトに2段階合成法により選択担持したPt-Pb/TiO₂-rodのTEM像(a),高分解TEM像(b),STEM-EDS元素マッピング像(c)

階法で合成したPt-Pb/TiO₂-rodのTEM観察結果を示す。TEM像よりPt-Pb合金微粒子はロッドの側面・先端部に関係なくランダムにTiO₂-rod上に担持されていることが分かる。高分解能像(HR-TEM)により1段階で合成したPt-Pb合金微粒子もFCC構造を有しており、2段階合成法と同様にPt-Pbの固溶体合金を形成していることが分かる。TEM像から算出される平均粒子径は3.7nmであり、2段階合成法よりも小さいサイズのPt-Pb合金微粒子が形成していた。STEM-EDS分析による元素マッピング像を図16-cに示す。PtとPbのマッピング像からPtとPbは同一粒子中で均一に混合されていることがわかり、Ptのみの微粒子は観察されなかった。EDSの点分析により合金微粒子中の元素比率はおおよそPt/Pb=3:1であった。Pt-Pb合金の粒子サイズや組成にはTiO₂-rodの露出結晶面ごとの違いは観察されなかった。それゆえ、露出結晶面における合金粒子の核生成・核成長プロセスに大きな差異はないと考えられる。これらの結果から、1段階還元法によりTiO₂-rod表面にランダムにPt-Pb合金微粒子が担持されたと結論づけられる。

Pt-Pb担持TiO₂-rodの各試料の光触媒活性測定結果を図17に示す。担持前のTiO₂-rodと比較して、Pt-Pb担持試料はいずれの試料も顕著な活性向上の効果(助触媒効果)が観察された。また、助触媒としてPtを担持したPt/TiO₂-rodと比較してもPt-Pb担持の方が助触媒による

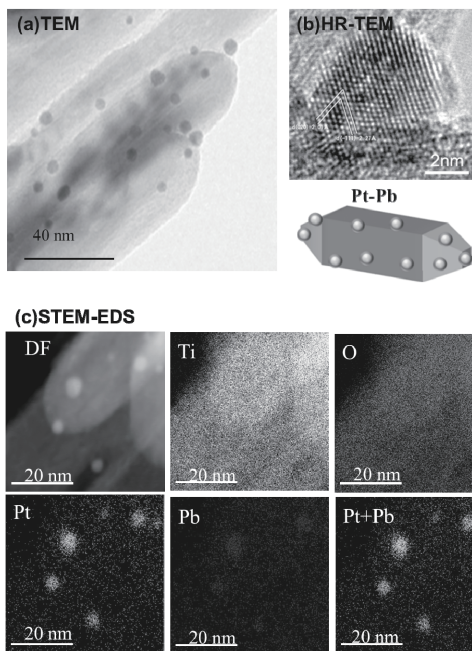


図 16 Pt-Pb 合金微粒子を 1 段階合成法により TiO_2 -rod にランダム担持した Pt-Pb/ TiO_2 -rod の TEM 像(a), 高分解 TEM 像(b), STEM-EDS 元素マッピング像(c)

活性向上効果が大きいことが分かった。最も高活性であった Pt-Pb 選択担持 TiO_2 -rod (2 段階法) は、担持前と比較して 6 倍の CO_2 生成量であり、Pt/ TiO_2 よりも 4 倍の生成量であった。Pt-Pb 選択担持 TiO_2 -rod (2 段階法) において、酢酸の完全酸化反応 ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) を想定し、8 ホール反応 ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{h}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+$) を過程して、見かけの量子効率 Φ_{app} を計算すると 22.5% ($\lambda > 260\text{nm}$) であった。このとき、ラジカルによる連鎖反応 (ラジカルチェーン反応) 等は考慮に入れていない。この量子効率の値はこれまで報告されている TiO_2 系光触媒を凌駕する値である⁽¹¹⁾。図 13 において上述したように、本実験条件下では酸素還元反応が酢酸分解活性に支配的な影響を持っている。電気化学反応においては Pt-Pb 合金粒子は Pt 粒子と比較して酸素の還元反応に高い触媒活性を示すことが報告されている⁽¹²⁾。この Pt-Pb 合金粒子の酸素還元反応に対する高い触媒活性が Pt-Pb 担持 TiO_2 -rod の高効率光触媒反応の促進に寄与していると考えられる。

Pt-Pb 担持 TiO_2 -rod 試料において、2 段階法による選択担持と 1 段階によるランダム担持を比較すると、2 段階による選択担持は、ランダム担持よりも顕著に活性向上に効果的であった。Pt-Pb 粒子径はランダム担持の方が小

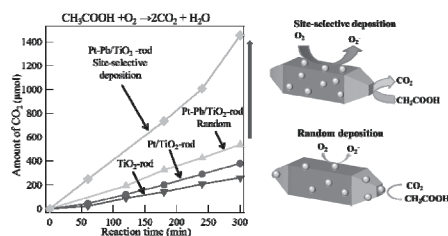


図 17 Pt/ TiO_2 -rod 及び Pt-Pb/ TiO_2 -rod の酢酸光酸化分解活性 (Sample: 30mg, 5vol.% 酢酸, Xe ランプ full arc, O_2 30kPa)

さいにもかかわらず、 CO_2 の生成量は選択担持の方がランダム担持よりも 3 倍多い (図 17)。2 つの試料において Pt-Pb 粒子の化学組成や元素分布はほぼ同レベルであり (図 15, 16)、担持された Pt-Pb 微粒子の物理特性の違いが触媒活性に影響している可能性は極めて低い。担持法の違いにより Pt-Pb 合金微粒子の担持箇所が大きく異なる。それゆえ助触媒 Pt-Pb 合金微粒子の担持サイトの違いが光触媒活性に大きく影響していると考えられる。推察される Pt-Pb 助触媒- TiO_2 界面における励起電子の移動過程を図 18 に示す。2 段階合成法では TiO_2 -rod (110) 面の還元反応サイト上に助触媒である Pt-Pb 合金微粒子が選択的に担持される。励起電子は TiO_2 バルクから (110) 表面に移動し還元反応サイトへトラップされる。Pt-Pb 合金微粒子が還元反応サイト上へ選択的に担持されている場合には、還元反応サイトにトラップされた励起電子は Pt-Pb 合金微粒子/ TiO_2 界面を通して直接的に助触媒である Pt-Pb 合金微粒子に注入される。その結果、助触媒表面で酸素の還元反応が効率良く進行する。この直接的な励起電子の助触媒への注入は最短距離での電子注入過程と考えられ、還元反応サイトへの選択担持には励起電子-正孔対の再結合を抑制する効果があると考えられる。これに対して、1 段階合成法によりランダムに Pt-Pb 合金を TiO_2 -rod 上に担持した場合は、還元反応サイトと助触媒担持サイトが異なるため、(110) 表面の還元反応サイトにトラップされた励起電子は、[脱トラップ]+[助触媒サイトへ拡散]の余分な電子の移動過程が必要となる。この余分な移動過程は再結合の確率を上げ、また還元反応サイトからの励起電子の脱トラップには助触媒への直接的な電子注入よりも励起電子に大きなエネルギーが必要と考えられる。ランダム担持の場合の還元反応サイトから助触媒 Pt-Pb 合金微粒子への間接的な電子注入過程は、再結合を促進させ複雑な電子拡散過程を経るため光触媒の反応効率を低下させると考えられる。

選択担持によって Pt-Pb 助触媒サイトと TiO₂ の還元反応サイトを一致させることは助触媒-TiO₂ 光触媒間の高効率な電子移動過程を実現することが可能であり、光触媒の反応効率の向上に大きく寄与しているものと考えられる。

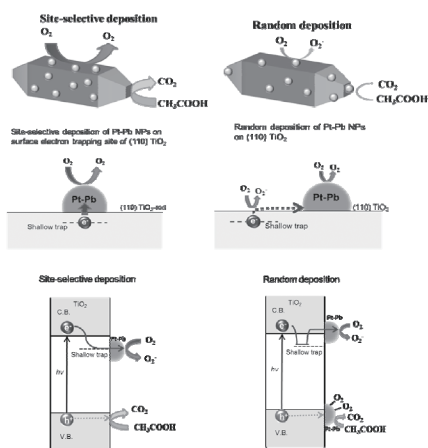


図 18 Pt-Pb 助触媒-TiO₂ 界面における励起電子の移動過程：選択担持 (左)、ランダム担持 (右)

4. 結言

可視光水分解用光触媒として Sn₃O₄ の単相合成及び高効率での水素生成反応に取り組んだ。水熱合成条件を最適化することで Sn₃O₄ 単相作製条件を見出すことに成功し、Sn₃O₄ 相が可視光水分解に適したバンド構造を有していることを実験的に明らかにした。Sn₃O₄ 単独で可視光下での水素発生が可能であり、Pt 微粒子助触媒を担持することで従来のドーブ系光触媒を凌ぐ高効率での水素発生が可能であることを示した。また、光触媒反応の高効率を目指し、Pt-Pb 合金助触媒の反応サイト選択的担持法を検討し、TiO₂ ナノロッドの還元反応サイトへの選択担持手法を開発した。還元反応サイト選択担持によってランダム担持に比べ3倍の紫外光下での酢酸光酸化分解反応の光触媒活性の向上を確認した。今後は Sn₃O₄ 光触媒において水分解に有効な助触媒を反応サイトに選択的に担持することで、高効率での可視光水分解反応に取り組む予定である。

本研究は神奈川大学工学研究所共同研究の支援を受けて行われた。ここに謝意を示す。

参考文献

(1) B.D. James, G.N. Baum, J. Perez, K.N. Baum, "Technoeconomic

Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production", DOE Report (2009).

(2) K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, "Ga₂N:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", *J. Am. Chem. Soc.* **127**-23, (2005), pp8286-8287.

(3) M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshnamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** -6, (2014), pp3790-3793.

(4) A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Tanaka, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, and K. Domen, "Photoreactions on LaTiO₂N under Visible Light Irradiation", *J. Phys. Chem. A* **106**, (2002), pp6750.

(5) T. D. Veal, P. D. C. King, S. A. Hatfield, L. R. Bailey, C. F. McConville, B. Martel, J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semon, J. Zúñiga-Pérez, "Valence band offset of the ZnO/AlN heterojunction determined by x-ray photoemission spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008), pp 202108-1-3.

(6) J. Wang, N. Umezawa, H. Hosono, "Mixed Valence Tin Oxides as Novel van der Waals Materials: Theoretical Predictions and Potential Applications" *Adv. Energy Mater.* **6**-1, (2016), pp1501190-1.

(7) T. Gunji, K. Sakai, Y. Suzuki, S. Kaneko, T. Tanabe, F. Matsumoto "Enhanced oxygen reduction reaction on PtPb ordered intermetallic nanoparticle/TiO₂/carbon black in acidic aqueous solutions" *Catal. Commun.*, **61**, (2015), pp1-5.

(8) T. Gunji, T. Tanabe, A. J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto "Facile route for the preparation of ordered intermetallic Pt₃Pb-PtPb core-shell nanoparticles and its enhanced activity for alkaline methanol and ethanol oxidation" *J. Power Sources*, **273**, (2015), pp990-998.

(9) A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surf. Sci. Rep.* **63**-12, (2008), pp515-582.

(10) Y. Nosaka, M. Nishikawa, A.Y. Nosaka, "Spectroscopic Investigation of the Mechanism of Photocatalysis", *Molecules* **19**-11, (2014), pp18248-18267.

(11) K. Nishijima, B. Ohtani, X. Yan, T. Kamai, T. Tsubota, N. Murakami, T. Ohno, "Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts and their reaction mechanisms", *Chemical Physics*, **339**, (2007), pp64-72.

(12) T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, F. Matsumoto, "Long-term, stable, and improved oxygen-reduction performance of titania-supported PtPb nanoparticles", *Catal. Sci. Technol.* **5**-4, (2014), pp1436-1445.