

酸化鉄分子-TiO₂カップリング系可視光光触媒の XAFS 研究 XAFS Study on the Iron Oxide Molecule-TiO₂ Coupling Visible Light Photocatalyst

奥岡 晋一, 服部 孝徳, 川端 竜也
Shin-ichi Okuoka, Takanori Hattori, Tatsuya Kawabata

(株)日本触媒
NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

金属錯体を原料とした化学吸着-熱処理法(CCC)法を用いて酸化鉄を酸化チタン上に担持させると可視光光触媒活性・UV 光触媒活性が同時に高活性化される。高活性化されている要因が酸化鉄の電子状態・構造にあると考え、CCC 法および既知の担持手法で作製した酸化鉄担持酸化チタンについて、鉄の XAFS 測定を行った。その結果、光触媒活性と酸化鉄の電子状態・構造との相関があることが明らかになったため報告する。

キーワード： XAFS、光触媒、可視光応答性、酸化チタン、鉄

背景と研究目的：

TiO₂ 光触媒は、塗料・建材・窓ガラスなど主に屋外での用途を中心として実用化されている。しかしながら、現状の TiO₂ 光触媒は紫外光しか利用することができず、可視光活性のある TiO₂ 光触媒の開発が求められている。中でも、無害で安価な Fe³⁺ ドープ TiO₂ の研究が精力的に行われてきたが、通常 UV 光活性の低下を招くだけでなく、可視光活性も向上しないことが明らかにされている。

一方、TiO₂ 表面に酸化物クラスターおよび酸化物超薄膜をサブナノスケールで制御しながら成長させる手法として、金属錯体やオルガノシロキサンを原料とした化学吸着-熱処理法(Chemisorption-Calcination method, CC(double-C)法)およびそれらを繰り返す CCC(triple-C)法が知られている[1,2]。この方法は、金属錯体を TiO₂ 表面に化学吸着させたのちに有機部位を熱酸化することから、最終的に凝集することなく、表面に分子レベルの高分散状態で金属酸化物を形成することができ、この処理サイクルを繰り返すことで、厳密な担持量制御が可能であるという特徴を有する。

最近、我々は、CCC 法を用いて、市販の TiO₂ 微粒子(アナターズ：ルチル=7:3, P-25 (Degussa) 表面に酸化鉄分子を形成させる(FeOx/TiO₂)ことにより、それらの紫外光光触媒活性および可視光光触媒活性を数倍にアップさせることができることを見出している。

そこで、光触媒活性の高活性化の要因を明らかにすることを目的に、SPring-8 産業利用 II ビームライン BL14B2 を活用した鉄の XAFS 測定を行った

実験：

XAFS 測定に供した試料は次の通りである。

(1)CCC 法試料

Fe(acac)₃ 溶液(溶媒=ethanol : n-hexane = 3: 17 v/v)に P-25 を加えて 25°C で 24 時間放置して Fe(acac)₃ を TiO₂ 表面に化学吸着させたのちに、溶媒で十分洗浄することにより物理吸着した錯体を除去した後に、500°C で 1 時間熱処理を行った。これを所定の回数行うことで、鉄の担持量が 0.1-2.5mass% の酸化鉄担持酸化チタンの試料を作製した。

(2)含浸法試料

Fe(acac)₃ アセトン溶液中に P-25 を加え、エバポレーターで溶媒を除去した後に、乾燥-熱処理を行うことにより鉄の担持量が 0.1-2.5mass% の酸化鉄担持酸化チタンの試料を作製した。

結果および考察：

(1) XANES スペクトル

鉄 K 殻吸収端の XANES スペクトルより価数を算出したところ、いずれの試料も 3 価であり、鉄の価数に違いがないことが明らかになった。

一方、鉄 K 殻吸収端の pre-edge peak の高さに試料によって、違いが観測された。図 1 および 2 に CCC 法試料の pre-edge 領域のスペクトル、および pre-edge peak 高さとの関係を示す。

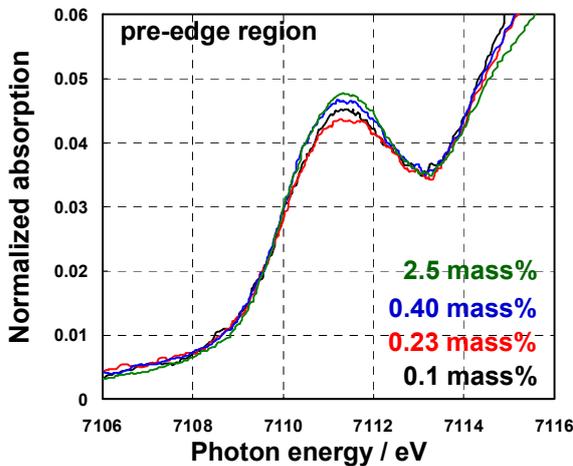


図 1. CCC 法試料の鉄 K 殻吸収端 XANES スペクトルの pre-edge 領域

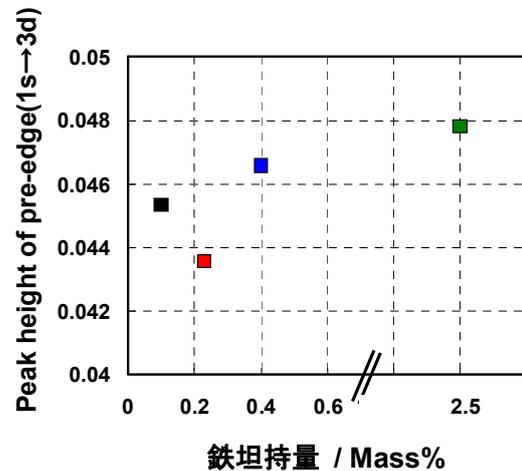


図 2. CCC 法試料の鉄 K 殻吸収端 XANES スペクトルの pre-edge peak 高さとの関係

最も光触媒活性の良好である鉄担持量 0.23mass% の試料において、最も pre-edge peak が低くなり、pre-edge peak の高さとの関係が示唆された。pre-edge peak は s→d 禁制遷移に由来するピークであり、鉄の電子状態が対称性がよいほど、光触媒活性が良好となることが明らかとなった。また、光触媒活性が良好ではない含浸法の試料では、pre-edge peak は 0.048 よりも大きく観測された。

(2) EXAFS スペクトル

フーリエ変換後の EXAFS スペクトルのピークトップの位置から鉄担持量と Fe-O 結合の結合長の関係を調べた。その結果、CCC 法、含浸法いずれにおいても、鉄担持量が少ない領域で、Fe-O 結合の結合長が長くなる現象が確認された。特に、CCC 法でその傾向が顕著に見られた。図 3 に、CCC 法試料の鉄 K 殻吸収端 FT-EXAFS スペクトルを、図 4 に、CCC 法試料の鉄担持量と Fe-O 結合長の関係を示す。

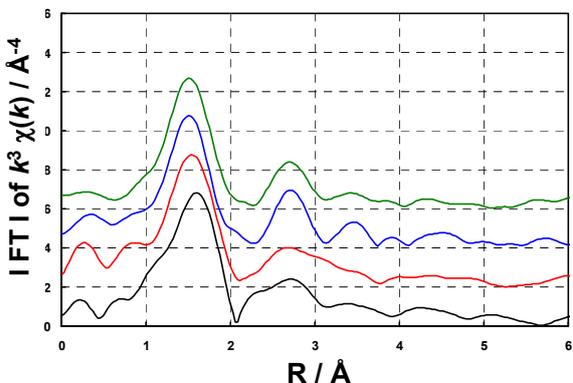


図 3. CCC 法試料の鉄 K 殻吸収端 FT-EXAFS スペクトル

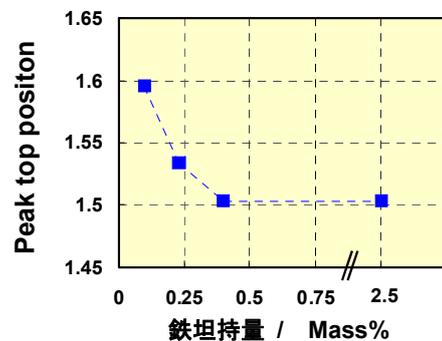


図 4. CCC 法試料の鉄担持量と Fe-O 結合長の関係

鉄担持量が少ない領域では、酸化鉄が酸化チタンに影響を受けて Fe-O 結合長が長くなり、バルクの酸化鉄とは、異なる構造を取っていることが示唆される。CCC 法に顕著にその傾向が見られるのは、酸化チタンに化学吸着した鉄だけを焼成するという CCC 法の特徴が現われたものと理解することが出来る。

また、今回の測定では、鉄の担持量が非常に少ないため、FT-EXAFS スペクトルのカーブフィッティングを精度よく行うことが出来なかったが、CCC 法と含浸法では、CCC 法の方が Fe-O 結合の平均配位数が小さくなる傾向が見られた。このことから、CCC 法は高分散状態で担持させることが出来る手法であると思われる。今後の測定で、より精度よく測定を行うことで、さらに詳細を明らかにしていきたい。

今後の課題：

更に精度よく XAFS 測定を行い、FT-EXAFS スペクトルを解析することで、より詳細な酸化鉄の構造を明らかにする必要がある。また、今回得られた XAFS 測定の結果をもとに、より高活性な光触媒の設計を行うことが課題である。

謝辞：

XAFS 測定及びその解析を行うにあたり、試料作製での御協力および多大な御助言を頂きました多田弘明教授(近畿大学工学部応用化学科)に厚く御礼申し上げます。

参考文献：

[1] H. Tada, M. Yamamoto, S. Ito, *Langmuir*, **15**, 3699-3702 (1999).

[2] N. Mukaihata, H. Matsui, T. Kawahara, H. Fukui, H. Tada, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8702-8707 (2008).