



Cu ドープ TiO₂ ナノ粒子の Cu 分布および化学状態解析

蟹江 澄志, 山崎 祐輔, 二宮 翔, 西堀麻衣子
東北大学

キーワード：アナターゼ型酸化チタン, X 線吸収分光, X 線光電子分光

1. 背景と研究目的

アナターゼ型酸化チタンは、紫外光照射下において高い光触媒活性を示す実用光触媒である。酸化チタンへの遷移金属ドーピングは、光触媒活性や光学特性の向上に繋がり、中でも Cu ドープは、酸化チタン (TiO₂) に可視光応答性を付与し、太陽光の利用効率を上げることが期待される[1]。しかしながら、Cu と Ti のイオン半径差が大きいことや、Cu のイオン化傾向の低さなどから、TiO₂ の結晶構造を維持したまま Cu を置換型でドーピングすることは難しく、CuO や Cu₂O など Cu 酸化物種を TiO₂ 表面へ担持することのみにとどまっている。

申請者らはこれまで、Gel-Sol 法[2]により Co や Nb を高濃度ドーピングした TiO₂ ナノ粒子の合成に取り組んできた。本課題では、種々の合成条件で調製した Cu 添加 TiO₂ ナノ粒子 (CTO NPs) に対し、放射光 X 線分光により TiO₂ 表面での Cu の分布と化学状態を明らかにすることを試みた。

2. 実験内容

測定には、合成条件の異なる 5 種類の CTO NPs を用いた。Ti と Cu の仕込みモル比を 90/10, 80/20, 70/30 とした錯体溶液を調製し、HCl または HNO₃ により pH = 3 ~ 4 に調整後、温度 150 °C、加熱時間 24 h の条件で水熱合成した。得られた粉末サンプルは、AI パンプレス法[3]によりペレット上に成型した。放射光光電子分光 (SR-PES) および X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル測定は、あいちシンクロトロン光センター BL1N2 で実施した。

3. 結果および考察

CTO NPs に対し SR-PES 測定を実施したところ、チャージアップならびに放射線損傷が強く、十分なデータを取得するには至らなかった。Cu L_{2,3}-edge XAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。L₃ 端のピークに着目すると、CTO 70/30(HCl), CTO 80/20(HNO₃) において、930 eV 付近と 933 eV 付近の 2 つのピークが確認できた。Grioni や Hollmark らの報告[4][5]に基づく、ピークはそれぞれ Cu(II) 種および Cu(I) 種のピーク位置に帰属されると解釈できる。一方、CTO 90/10(HCl), CTO 80/20(HCl), CTO 90/10(HNO₃) では、933 eV のピークのみ確認できたことから、Cu(I) 種のみが存在すると考えられる。これは、Cu 種ナノクラスターが TiO₂ 粒子表面に高度に分散している状態か、あるいは Cu が TiO₂ へドーピングされている可能性が考えられる。

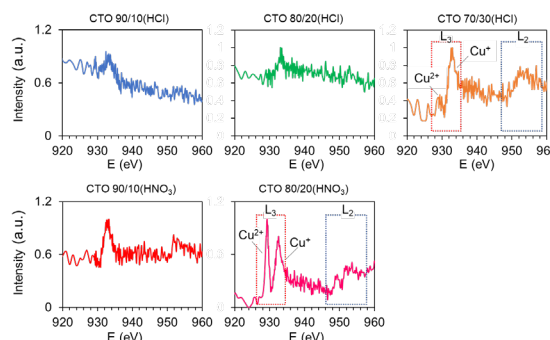


Fig. 1 CTO NPs サンプルに対する Cu L_{2,3}-edge XAFS スペクトル。なお、測定は蛍光収量法により実施した。

4. 参考文献

- [1] H. Yadav, S. V. Otari, V. B. Koli, S. S. Mali, C. K. Hong, S. H. Pawar, S. D. Delekar, *J. Photochem. Photobiol. A*, **280**, 32 (2014).
- [2] K. Kanie, T. Sugimoto, *Chem. Commun.*, **14**, 1584 (2004).
- [3] H. Taguchi, Y. Miyazawa, Y. Hasegawa, K. Kobayashi, *BUNSEKI KAGAKU*, **69**, 639 (2020).
- [4] M. Grioni, J. B. Goedkoop, R. Schoorl, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, F. Schäfers, E. E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, R. C. Karnatak, *Phys. Rev. B*, **39**, 1541 (1989).
- [5] H. M. Hollmark, P. G. Keech, J. R. Vegelius, L. Werme, L. C. Duda, *Corros Sci*, **54**, 85 (2012).