

# ユビキタス元素からなる鉱物模倣型可視光応答性光触媒の創製

東京農工大学大学院 工学研究院 応用化学部門

森田 将司

## 1. はじめに

材料科学において、貴金属や希少金属を用いずに「ユビキタス元素」のみでいかに機能材料を創製するかは重要な観点である。ITO (Indium Tin Oxide) の代替材料として酸化亜鉛に微量のアルミニウムをドーピングした導電性薄膜材料の開発は一つの代表的な例である。同様に異種元素の導入による機能創出の例として、窒素ドーピング型酸化チタン可視光応答光触媒など多くの例がある。ごく最近、天然の粘土鉱物ノントロナイト(層骨格の  $\text{Al}^{3+}$  八面体の一部を  $\text{Fe}^{3+}$  で置換)が水分解光触媒として機能するなど<sup>1, 2)</sup>、今もなお「ユビキタス元素」の導入は潜在的機能を秘めている。また、宝石のブルーサファイアの発色原因がコランダム中の不純物である  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  間の電荷移動遷移によるものであるとされているように、ヘテロ元素の相互作用の利用は分子設計的な意義を有していると考えられる。複数のヘテロ元素間の相互作用により、単成分では見られない新たな状態／電子遷移を獲得することは、元素戦略を基に考えた機能設計の一つの有効な方法になりうる。本研究の目的は、ユビキタスな複数のヘテロ元素を精密に集積化し、「分子性複合酸化物ドメイン」を形成させることで、ユビキタス元素からなる新規光触媒を創製することである。

## 2. シリカ系ナノ空間材料の構造的特徴と本研究におけるアプローチ

本研究ではヘテロ元素を精密に集積化するための場として、シリカ系ナノ空間材料に着目した。シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) は「クラーク数」の上位である酸素、シリコンから構成され、自然界に豊富に存在する。シリカの構成単位である  $\text{SiO}_4$  四面体は、酸素を共有して  $\text{Si-O-Si}$  結合で連結することにより、多様な構造を形成し、その次元性も制御可能である。特に、シリカ

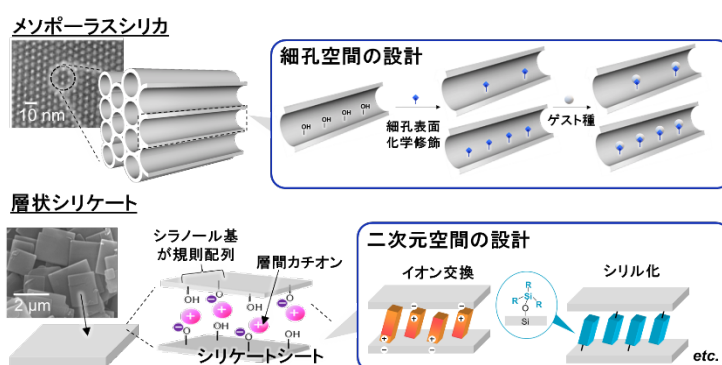


図 1. シリカ系ナノ空間材料の構造

系ナノ空間材料であるメソポーラスシリカや層状シリケートを用いた、ホスト-ゲスト反応は吸着剤、イオン交換体、触媒／触媒担体、光機能材料などへの応用が期待され、盛んに研究されている<sup>3, 4)</sup>。メソポーラスシリカは 0～3 次元ナノ構造を有し、その骨格は非晶質シリカからなる。メソ細孔表面には同様にシラノール基が存在し、細孔表面の化学修飾も容易であるため、ホスト材料として多用されている (図 1 上)。他方、層状シリケートは、 $\text{SiO}_4$  四面体から構成されるアニオン性シートと層間のカチオンとが交互に積み重なった無機層状結晶の一種である。層表面にシラノール ( $\text{SiOH/SiO}^-$ ) 基が規則的に配列しているため、イオン交換やシリ

ル化反応等によって二次元空間の設計が可能である（図 1 下）。そこで本研究では、シリカナノ空間を反応場として捉え、ユビキタスな複数のヘテロ元素を精密に集積化し、「分子性複合酸化物ドメイン」を形成させることで、ユビキタス元素からなる新規光触媒の創製を目指す。ナノ空間の精密制御（ヘテロ元素の固定量/分布、形態）によって、自然界の鉱物を模倣した新しい光触媒設計を提案し、水分解や人工光合成などの有用なエネルギー製造反応に対する高活性／高選択的な触媒反応場の構築に繋げる。

### 3. 実験手法

本研究で用いるシリカ系ナノ空間材料として、層状シリケートの一種・マガディアイトに着目した(図 2,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ; Na-Mag)<sup>5, 6)</sup>。マガディアイトは容易に合成でき、比較的高い陽イオン交換容量を有する。初期の課題は  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  の高クラーク数元素の組み合わせで行い、マガディアイト層表面を足場として、分子性複合酸化物ドメインの形成を試みた。

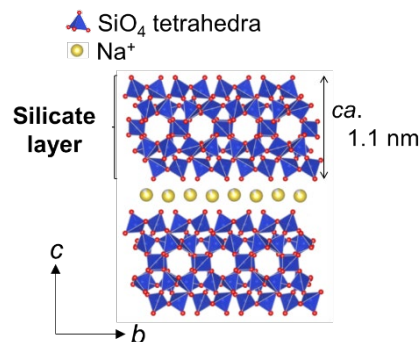


図 2. マガディアイトの構造<sup>6)</sup>

#### マガディアイト層表面への Ti 種の固定化

既報<sup>5)</sup>を参考に水熱合成により Na-Mag を合成した後、Ti 種の固定化は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ( $\text{C}_{16}\text{TMA}$ )カチオンにより層間を拡張させたイオン交換体を前駆体として用いて行った( $\text{C}_{16}\text{TMA-Mag}$ )。酸化チタン(IV)ビスアセチルアセトン  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  を溶解させたメタノール溶液に  $\text{C}_{16}\text{TMA-Mag}$  を分散させ 3 日間振とうすることで、層表面に Ti 種を固定化した試料を得た (Ti-Mag)。この際、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$  をシリケート層 ( $\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ )あたり 1 分子となるように添加した (仕込み  $\text{Si}/\text{Ti} = 14$ )。その後、塩酸とエタノールの混合溶液 ( $v/v = 1:1$ )で洗浄し、黄白粉末状の試料を得た (Ti-Mag (w))。

#### マガディアイト層表面への Ti 種及び Fe 種の固定化

得られた Ti-Mag を鉄(II)アセチルアセトン  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  を溶解させたメタノール溶液に分散させ (仕込み  $\text{Si}/\text{Fe} = 14$ )、2 日間攪拌することでシリケート層表面への Fe 種の固定化を行い、Ti-Fe-Mag を得た。その後、塩酸/エタノール混合溶液 ( $v/v = 1:1$ )で洗浄し、試料を得た (Ti-Fe-Mag (w))。また、シリケート骨格を  $\text{Ti}^{4+}$  で同型置換した Ti 含有マガディアイト ( $\text{Mag}_{\text{Ti}}$ )<sup>7)</sup> を用いて、同様の操作を行い、Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> 及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> (w)を得た。

#### 光触媒活性の評価

水素生成反応は石英試験管内で試料をメタノール水溶液に分散させて、水銀キセノンランプを用いて、紫外光 ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ )または可視光 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )を 2 時間照射し、GC-TCD により水素生成量を定量した。

### 4. 結果と考察

Ti-Mag の XRD パターン (図 3)において、 $\text{C}_{16}\text{TMA-Mag}$  に由来する回折線は消失し、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$  の導入によって  $\text{C}_{16}\text{TMA}$  カチオンが脱離することで新たな回折線が確認された( $d = 2.25 \text{ nm}$ )。

洗浄後、Ti-Mag (w)の基本面間隔が狭まっていたことから( $d = 1.37$  nm)、層表面における Ti 種の配位環境が変化したものと考えられる。FT-IR スペクトルでは、 $950\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-O-Ti 結合に由来する吸収が確認され、層表面への Ti 種の固定化が確認された。また、EDX による元素分析では  $\text{Si/Ti} = 44$  と見積もられ、Ti 種の固定化量が制御可能であることがわかった。Ti-Mag (w) の TG-DTA 曲線では、アセチルアセトン部位の燃焼に伴う発熱反応が確認されなかったため、原料の  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  ではなく、層表面に酸化チタン種として存在していると考えられる。UV-Vis 拡散反射スペクトル (図 4)より、Ti-Mag 及び Ti-Mag (w)は Na-Mag に対して大きな吸光度を示し、Ti-Mag は 314、258 nm に吸収をもつピークが確認されたのに対して、Ti-Mag (w) は酸化チタン種の凝集体 (六配位 Ti 種)由来と考えられる 314 nm の吸収が選択的に小さくなり、四配位 Ti 種に由来する 258 nm 付近の吸収が主として確認された。以上より、四配位構造の分子性酸化チタン種をシリケート層表面に固定化できたものと考えられる。

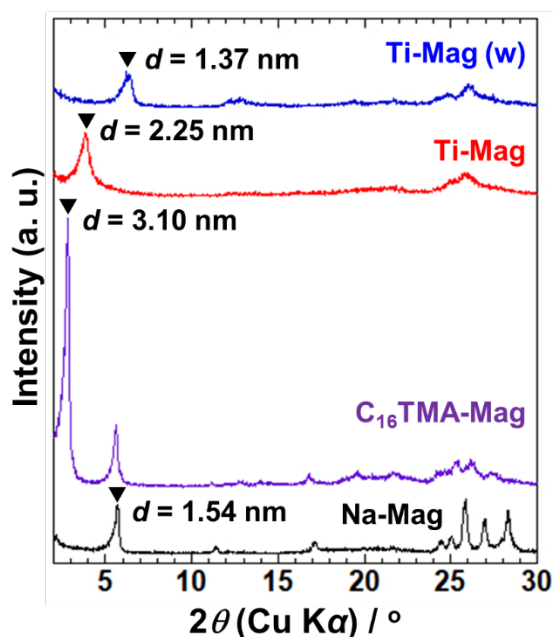


図 3. 各試料の XRD パターン

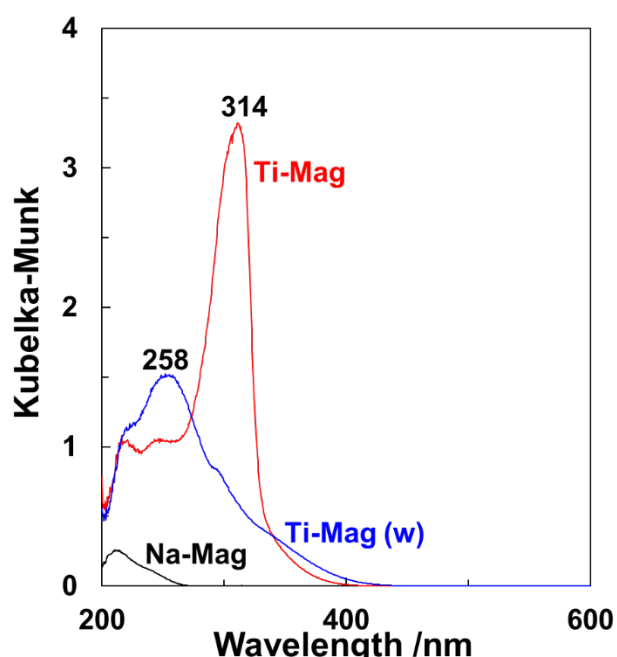


図 4. 各試料の UV-Vis 拡散反射スペクトル

Ti-Fe-Mag 及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> の XRD パターンはいずれも新たな回折線が確認された ( $d = 1.86$ ,  $1.79$  nm)。洗浄後、Ti-Fe-Mag (w)及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> (w)の基本面間隔はそれぞれ狭まり ( $d = 1.55$ ,  $1.65$  nm)、Ti-Mag (w)の基本面間隔 ( $d = 1.37$  nm)よりも僅かに広がっていることや EDX による元素分析の結果 (表 1)から、シリケート層表面に Ti 種及び Fe 種を固定化できたものと考えられる。

表 1 各試料の元素分析結果

| Sample                      | Si/Ti ratio | Si/Fe ratio |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| Ti-Fe-Mag                   | 44          | 19          |
| Ti-Fe-Mag (w)               | 46          | 64          |
| Ti-Fe-Mag <sub>Ti</sub>     | 49          | 16          |
| Ti-Fe-Mag <sub>Ti</sub> (w) | 27          | 48          |

UV-Vis 拡散反射スペクトル (図 5)において、Ti-Fe-Mag 及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> は可視光域に吸収端 (700 nm)を有し、210 nm 付近の極大吸収の増大が確認されたことから、酸化鉄ナノ粒子や四配位 Fe 種の存在によるものと考えられる。また、Ti-Fe-Mag (w) 及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> (w)は 300 nm より長波長側の吸収が減少し、四配位 Ti, Fe 種由来の吸収が主に観測された。洗浄後の試料のみ可視光照射下での僅かな水素生成が確認されたことから (表 2)、酸化鉄ナノ粒子等が取り除かれたことで電荷分離状態が安定化し、シリケート層表面での Ti<sup>4+</sup>と Fe<sup>2+</sup>の電荷移動による可視光応答性が発現したと考えられる。

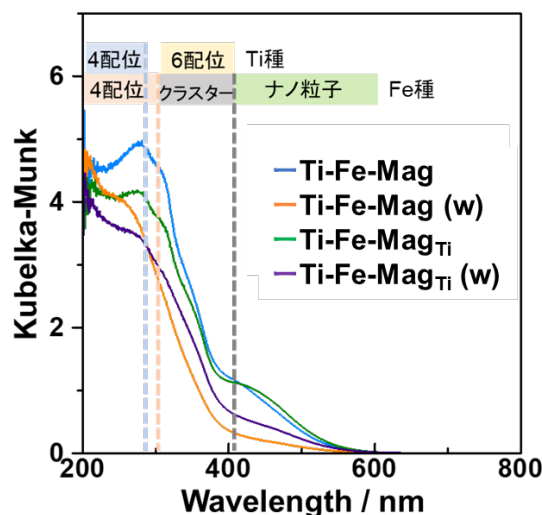


図 5. 各試料の UV-Vis 拡散反射スペクトル

表 2 各試料における水素生成量の比較 (紫外光、可視光照射下)

| Sample                      | Si/Ti ratio | Si/Fe ratio | 紫外光照射下                         | 可視光照射下                         |
|-----------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                             |             |             | 水素生成量<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | 水素生成量<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) |
| Ti-Fe-Mag                   | 44          | 19          | <0.01                          | n.d.                           |
| Ti-Fe-Mag (w)               | 46          | 64          | 0.16                           | <0.01                          |
| Ti-Fe-Mag <sub>Ti</sub>     | 49          | 16          | 0.04                           | n.d.                           |
| Ti-Fe-Mag <sub>Ti</sub> (w) | 27          | 48          | 0.12                           | <0.01                          |

## 5. まとめ

本研究では層状シリケートの層表面を足場として、Ti<sup>4+</sup>、Fe<sup>2+</sup>からなる分子性複合酸化物ドメインの形成を試みた。Ti 源及び Fe 源として、TiO(acac)<sub>2</sub> 及び Fe(acac)<sub>2</sub> を用いたところ、Ti 種は主に四配位構造で存在するものの、Fe 種は四配位構造の他、酸化鉄クラスター、酸化鉄ナノ粒子として存在していることが確認された。メタノール水溶液からの水素生成反応において、洗浄後の試料 (Ti-Fe-Mag (w)及び Ti-Fe-Mag<sub>Ti</sub> (w))は可視光照射下でも僅かな水素生成が確認された。今後は Fe 種の凝集を抑制するために、固定化条件の最適化やその他の Fe 源を用いることで、Fe<sup>2+</sup>と Ti<sup>4+</sup>間の電荷移動遷移の獲得と光触媒活性の向上を図る。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) A. Phuekphong et al., *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 12661.
- 2) K. Saito et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2024, **53**, 10523.

- 3) M. Ogawa et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **7**, 1126.
- 4) C. Tirayaphanitchkul et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**, 678.
- 5) K. Kosuge et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1992, **100**, 326.
- 6) Y. Krysiak et al., *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 3207.
- 7) M. Morita et al., *Cryst. Growth Des.*, 2022, **22**, 1638.