

長岡技術科学大学大学院 工学研究科博士後期課程

エネルギー・環境工学専攻 博士論文

水の分解活性に対する異種元素ドーピングセリア
光触媒表面の不均一ドーピング構造に関する研究

令和3年1月29日

指導教員 齊藤 信雄 准教授

エネルギー・環境工学専攻

学籍番号 11344286

著者氏名 侯 鴻浩

目次

第1章 緒言	1
1-1 エネルギーの利用現状と次世代のエネルギー	1
1-2 光触媒による水分解の歴史、水分解反応のメカニズム、電極光触媒と粉末光触媒、 および助触媒	4
1-2-1 光触媒による水分解の歴史と水分解反応のメカニズム	4
1-2-2 電極光触媒と粉末光触媒	6
1-2-3 助触媒	8
1-3 粉末光触媒の発展と電子状態が異なる粉末光触媒	8
1-4 実用化目標と光触媒による水分解反応の課題	16
1-5 太陽光を効率よく利用するための取り組み	17
1-5-1 光触媒応答波長の長波長化	17
1-5-2 光触媒による水分解のプロセス、光触媒活性に及ぼす因子および水分解活性 を向上する方法	26
1-6 本研究	33
参考文献	44
第2章 光触媒の作製とドーピング構造、ドーピング状態に関するキャラクタリゼーション	60
2-1 はじめに	60
2-2 実験	62
2-2-1 試料の調製	62
2-2-1-1 未ドーピング CeO ₂ の作製	62
2-2-1-2 共沈法を用いて M ³⁺ -doped CeO ₂ (M=Sm, Y) の作製	62
2-2-1-3 固相法を用いて M ³⁺ -doped CeO ₂ (M=Sm, Y) の作製	63
2-2-2 ドーピング構造、ドーピング状態に関するキャラクタリゼーション	70
2-2-2-1 粉末 X 線回折測定	70
2-2-2-2 ICP-OES 発光分光測定	71
2-2-2-3 X 線光電子分光測定	71
2-2-2-4 走査型透過電子顕微鏡観察および元素マッピング	72
2-2-2-5 電界放出形走査電子顕微鏡観察および元素マッピング	73
2-3 結果	74
2-3-1 粉末 X 線回折測定	74
2-3-2 ICP-OES 発光分光測定	89
2-3-3 X 線光電子分光測定	90
2-3-4 走査型透過電子顕微鏡による元素分布の観察	95
2-3-5 電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察	98

2-4	考察.....	101
2-4-1	共沈法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のドーブ構造	101
2-4-2	共沈法を用いて作製した異なるドーブ濃度を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)の 格子定数算出.....	102
2-4-3	異種金属イオンドーブ CeO_2 の格子定数を決める因子	104
2-4-4	固相法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のドーブ構造	105
2-4-5	固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)中ドーブ相の割合とドーブ相中の ドーブ濃度	106
2-5	小括.....	110
	参考文献.....	112
第3章	作製した光触媒の水分解活性.....	114
3-1	はじめに	114
3-2	実験.....	115
3-2-1	試料の拡散反射スペクトル、比表面積の測定および表面観察.....	115
3-2-1-1	拡散反射スペクトルの測定.....	115
3-2-1-2	BET 比表面積の測定	116
3-2-1-3	粒子の表面観察.....	117
3-2-2	助触媒の担持	118
3-2-3	水分解反応装置と反応条件	120
3-2-4	水分解に寄与する光励起プロセス	121
3-3	結果.....	125
3-3-1	拡散反射スペクトルの測定	125
3-3-2	BET 比表面積の測定.....	136
3-3-3	粒子の表面観察	140
3-3-4	水分解の活性.....	148
3-3-5	水分解に寄与する光励起プロセス	155
3-4	考察.....	158
3-4-1	作製した粒子の比表面積と表面構造.....	158
3-4-2	M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のエネルギーギャップ	159
3-4-3	ドーブ状態と光触媒活性の関係および水分解に寄与する光励起プロセス	160
3-5	小括.....	163
	参考文献.....	165
第4章	電荷分離サイトと電荷分離のメカニズムの解明.....	167
4-1	はじめに	167
4-2	実験.....	169
4-2-1	$RuCl_3$ の光電着実験.....	169

4-2-2	Pb(NO ₃) ₂ の光電着実験.....	171
4-2-3	電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察.....	173
4-2-4	紫外光電子分光法の測定.....	174
4-3	結果.....	176
4-3-1	RuCl ₃ と Pb(NO ₃) ₂ の光電着実験	176
4-3-2	電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察.....	177
4-3-3	紫外光電子分光法の測定.....	179
4-4	考察.....	181
4-4-1	金属イオンの光電着の活性と水分解の活性.....	181
4-4-2	PbO ₂ 、Ru の光電着状態.....	182
4-4-3	未ドーブ相とドーブ相の電子状態および接合界面における 電荷分離のメカニズム	183
4-5	小括.....	185
	参考文献.....	186
第5章	総括.....	188
	謝辞.....	192

第1章 緒言

1-1 エネルギーの利用現状と次世代のエネルギー

18世紀半、石炭をエネルギーとする蒸気機関車の開発を機に産業革命が始まり、従来の手作業が機械に置き換わることで、生産効率が向上された。この産業革命から化石燃料の利用が盛んになり始め、現代社会の発展を加速する一方で、環境汚染といった問題をもたらしてきた。時代が進むにつれ、特に内燃機関の出現により、石油は徐々に石炭の位置を取って代わる重要な化石燃料となってきた。今現在、化石燃料は既に我々の衣食住から切り離せないものとなっており、人類はその利便性を享受しながら、化石燃料の使用によって生じる環境問題にも直面している。1952年、産業革命の先導者であるイギリスには、史上最凶の大気汚染となった「ロンドンスモッグ」公害事件が発生し、死亡者数は1万人を超えた。環境保護に対する認識が低い時代には、各国でさまざまな環境汚染につながる公害事件が報告され、これらの事件は、世界中の環境保全運動に大きな影響を与えた。それ以降、人類の環境保護意識の強化、化石燃料精製技術の改善、自動車の排出ガス浄化技術の進歩に伴い NO_x 、 SO_x などの汚染物質の排出が抑制された。しかしながら、化石燃料の使用によって地球温暖化の主な原因となる CO_2 の排出は Fig.1-1 に示すように年々増加し続けている^[1]。また、過去10年間、世界の主要なエネルギー消費量は毎年1.7%ずつ増加しており、2017年には17.9TWに達し、この値は2030年に22TWを超えると推定されている^[2]。この中に石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料の使用率は約80%を占めている^[2]。一方、既に調査されている埋蔵量によると、石炭、石油および天然ガスの可採年数はそれぞれ148年、42年、61年となっている^[3]。可採年数においては、新しい油田の発見と採掘技術の改善により伸びる可能性があるが、化

石燃料はあくまでも再生不可能なエネルギー源であり、将来的な枯渇は避けられない事態であると考えられる。従って、クリーンかつ再生可能な代替エネルギーの開発が重要な課題となっている。

風力と水力はクリーンな自然エネルギーであり、19世紀からその発電施設は既にたくさんの国に設置されている。しかしながら、風力と水力の発電設備の初期コストとメンテナンス費用が高く、天気の状態による出力が不安定などのデメリットが挙げられる。原子力エネルギーもクリーンなエネルギーであり、その最大の利点は経済面である。原子力発電技術の発展により、そのコストは火力発電所の三分の一となっている^[4]。現在、原子力発電では、ウランやプルトニウムなどの核分裂反応を利用しているが、それらは長い半減期を持つ放射性物質であり、漏れによって放射能災害をもたらす。また、放射性廃棄物の中には数万年以上の隔離を要するものが存在し、未来への負担となる。更に、ウランやプルトニウムは再生不能資源であり、その枯渇も懸念されている。

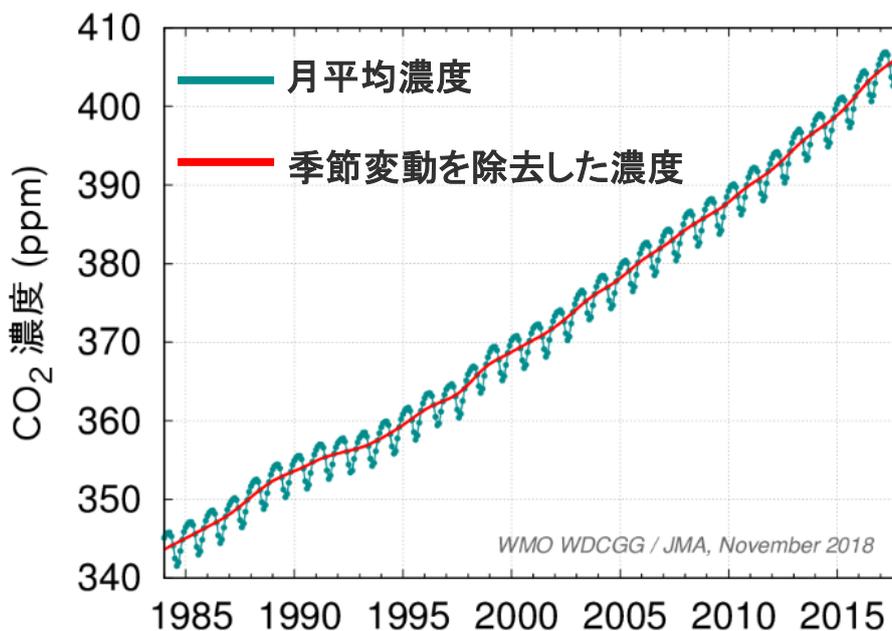


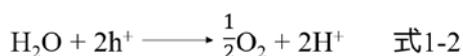
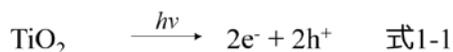
Fig.1-1 Secular change of global carbon dioxide from 1984.

上述の化石燃料、風力エネルギー、水力エネルギーのものは太陽エネルギーである。太陽エネルギーも地球生命活動の源となり、その残り寿命は約 50 億年で、無尽蔵のエネルギー源であると言える。太陽から地表へのエネルギー供給量は約 $1.8 \times 10^{17} \text{ Js}^{-1}$ で、実際に人類が地上に収集可能なエネルギーは約 $1 \times 10^{15} \text{ Js}^{-1}$ であり、この値は人類が消費する全エネルギーの 50 倍となる^[5]。そこで、ゴビ砂漠の面積に降り注ぐ太陽光エネルギーの半分を利用できれば、それだけで人類が消費する全てのエネルギーを供給できると言われている^[6]。太陽光エネルギーを利用する技術として、太陽電池(ソーラーパネル)は既に実用化されている。しかしながら、電気エネルギーは、長距離輸送に伴うエネルギーの損失、高密度での長期間貯蔵といった課題が残る。その一方で、水素は高い燃焼熱を持っているガスであり、その燃焼によって生じるエネルギーは約 142 kJ/g で、リチウムイオン電池エネルギー密度の 100 倍以上であるから、高エネルギー密度を有するエネルギーキャリアであると言える^[7]。また、水素の燃焼反応では、水のみ発生するため、次世代のエネルギーと言われている。水素の製造法に対して、太陽光エネルギーから変換した電気エネルギーを利用し、水の電気分解反応から水素を発生する方法はクリーンな水素製造法である。しかしながら、「太陽光エネルギー → 電気エネルギー → 水素エネルギー」の二段階エネルギー変換において、各段階中のエネルギー損失や製造プロセスのコストが高いため、「太陽光エネルギー → 水素エネルギー」のような一段階エネルギー変換技術が求められる。光触媒を用いた水の分解による水素製造は、太陽光エネルギーを直接的に水素エネルギーへ変換できる技術として期待されている。

1-2 光触媒による水分解の歴史、水分解反応のメカニズム、電極光触媒と粉末光触媒、および助触媒

1-2-1 光触媒による水分解の歴史と水分解反応のメカニズム

1-1 に水の電気分解反応について述べたが、光照射による水の直接分解反応に対しては、7.6 eV 以上($\lambda < 163\text{nm}$)のエネルギーを持つ光が必要である^[8]。1972 年、Fujishima らは Fig.1-2 に示すように、TiO₂ 単結晶電極に Xe ランプ(254 nm $< \lambda < 415\text{nm}$)を照射することによって、TiO₂ 電極から O₂ が生成し、対電極の Pt 側から H₂ が発生する現象を報告している^[9]。これは Honda-Fujishima 効果と呼ばれ、初めて水分子の開裂エネルギー(7.6 eV)よりも低いエネルギーで水分子を水素と酸素まで分解する実験である。Honda-Fujishima 効果の反応式を式 1-1~1-3 で表す。TiO₂ 側に光を吸収し、電子とホールが生成する(式 1-1)。生成した電子は白金電極側に移動し、H⁺を還元することより、水素が発生する(式 1-2)。また、TiO₂に残ったホールは H₂O を酸化し、O₂を生成する(式 1-3)。研究が深まるにつれ、光触媒による水分解のメカニズムは Fig.1-3 に示すことを明らかになっている。光触媒のエネルギーギャップ (E_g)よりも高いエネルギーを持つ光で照射すると、価電子帯(Valence Band, V.B.)の電子は伝導帯(Conduction Band, C.B.)に励起し、その同時に価電子帯にはホールが残される。光触媒の価電子帯のポテンシャルが水の酸化電位(vs. NHE)より正、かつ伝導帯の電位が水の還元電位より負(vs. NHE)である条件を満たせば、水の酸化還元反応を引き起こす。



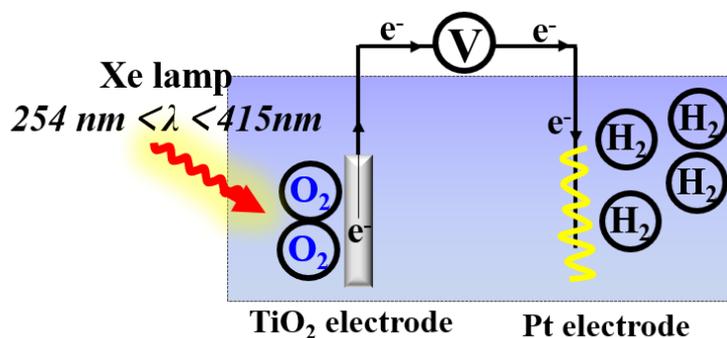


Fig.1-2 Honda–Fujishima effect: water splitting using a TiO_2 photoelectrode [9].

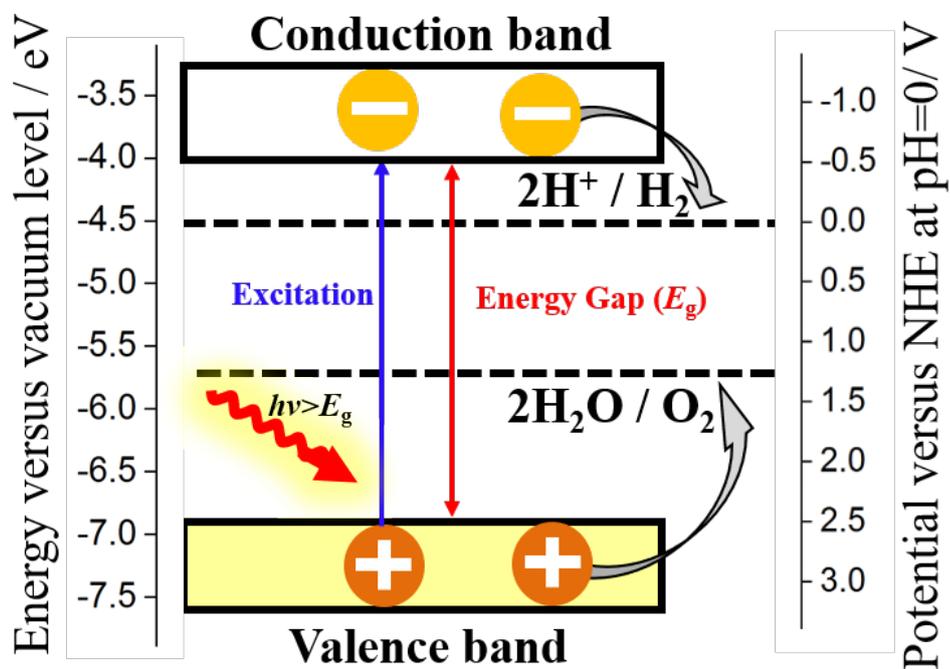


Fig.1-3 Principle of water splitting using semiconductor photocatalyst.

1-2-2 電極光触媒と粉末光触媒

水を分解する光触媒の使用形態は光触媒の分散状態により、大別して2つの方法がある^[10]。1つ目の方法は Honda-Fujishima 効果(Fig.1-2)に示したように、光触媒材料を電極の形にして、更に片方を電線に外部回路を通る機構である。この方法では半導体のタイプによって Fig.1-4 に示すような3つの組み合わせが挙げられる。Fig.1-4 (a), (b)は n 型(a)あるいは p 型(b)半導体電極と対極で構成され、半導体側は光を吸収し、励起した電子(a)やホール(b)が対極に移動し、水分解反応を引き起こすシステムである。Fig.1-4 (c)は n 型半導体電極と p 型半導体電極のタンデムで構成され、同時に2つの半導体電極に光を照射して励起した電子が n 型半導体電極側から p 型半導体電極側に移動することによって水の分解反応が発生するシステムとなる。もう1つの方法は、電極の形ではなく、半導体光触媒を粉末の状態の水の中に分散させる方法である。1-2-3 に述べるが、これらの粉末光触媒の表面に、微粒子の助触媒を分散することにより修飾されている。この方法は Fig.1-5 に示すように、光触媒半導体は光吸収によって励起した電子とホールを生成し、その後助触媒が担持された粒子の上でそれぞれ還元および酸化反応を同時に発生するシステムである^[10]。電極光触媒と比べて粉末光触媒による水素の製造は、水素と酸素は異なる電極から発生することではなく、水素と酸素の混合ガスとして発生するため、分離膜を利用し水素を混合ガスから分離するプロセスが必要となる。しかしながら、粉末光触媒は大規模で利用できるなどのメリットがあるため、実用化に向けた形と言われている^[11]。このため、本研究では粉末光触媒に着目した。後で特別な説明がない場合は、光触媒の形は粉末状態である。

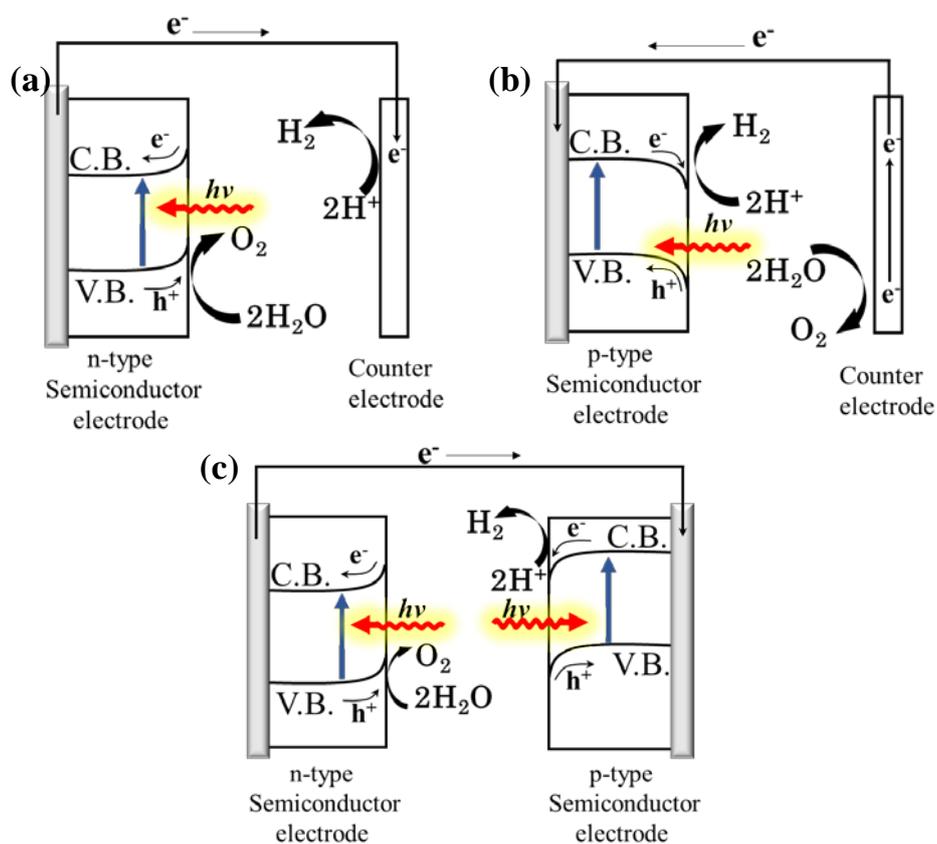


Fig.1-4 Photoelectrochemical water splitting systems with n-type semiconductor photoanode (a), p-type semiconductor photocathode (b), and tandem system (c) [10].

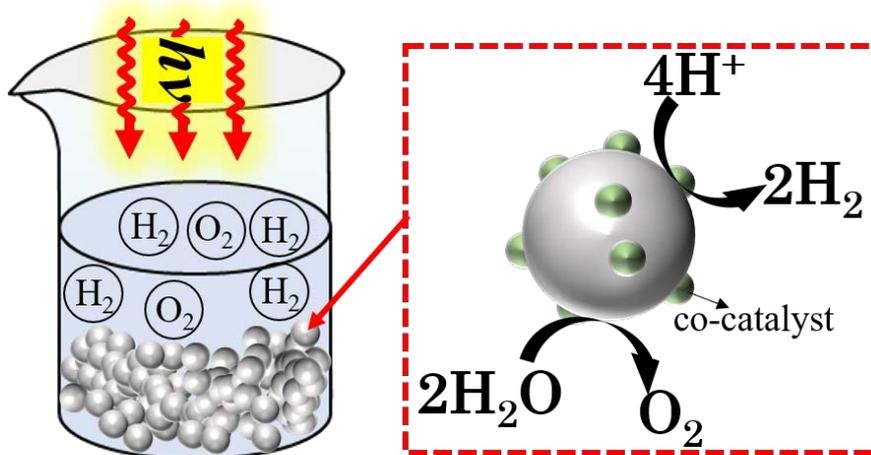


Fig.1-5 Photocatalytic water splitting on particulate photocatalyst [10].

1-2-3 助触媒

助触媒は貴金属や貴金属の酸化物など光触媒材料の表面に担持され、光触媒の励起した電荷をトラップするとともに、水の分解反応にも触媒作用を示すため、粉末光触媒に対して非常に重要である^[12-16]。1-3 に述べるが、Table 1-1, 1-2 に示した材料の中には、Pt, Ni, NiO_x, Rh_{0.3}Cr_{1.7}O₃, や RuO₂ などの助触媒がよく使用されている。これらの助触媒は、光触媒による水分解反応の活性サイトとなっている^[12-16]。

1-3 粉末光触媒の発展と電子状態が異なる粉末光触媒

Honda-Fujishima 効果の発見以来過去 40 年間に於いて、100 種以上の粉末金属酸化物の光触媒が見出された。電子構造の観点から、これらの粉末光触媒は 2 種類に分けられる^[12-16]。一つの種類は Fig.1-6 i に示したような Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ のような遷移金属イオンを含む化合物であり、それらの化合物の骨格となる金属イオンの d 軌道が空の電子状態となるため、d⁰ 金属酸化物光触媒と呼ばれる。また、Fig.1-7 左に示したように、d⁰ 金属酸化物光触媒の価電子帯と伝導帯はそれぞれ O2p 軌道と金属イオンの空の d 軌道から構成される^[12-16]。d⁰ 遷移金属酸化物を持つ光触媒群は Table 1-1 の通りとなり、光触媒による水分解の研究初期から見出されたものである。その一方、Inoue らは量子化学の見地から、Fig.1-6 i に示したような In³⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺, Ga³⁺ および Ge⁴⁺ を含む化合物は、d⁰ 電子状態と同等であると予測し、Table 1-2 に示すような光触媒群を見出した^[12-16]。これらの金属酸化物は Fig.1-7 右に示したように、価電子帯と伝導帯それぞれは O2p と金属イオンの sp 混成軌道からなる^[12-16]。また、これらの化合物の骨格となる金属イオンの d 軌道は満たされている状態であるため、d¹⁰ 金属酸化物光触媒と呼ばれる。Fig.1-6 ii に示したように、Table 1-1, 1-2 の

d^0, d^{10} 光触媒材料の中に、骨格金属イオンの以外も、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンや希土類金属イオンを含む化合物も報告されている^[12-16]。これらの金属イオンは直接に半導体のバンド構造に寄与せずに、金属酸化物の結晶構造に影響することより、異なる電子状態 (エネルギーギャップ, E_g) が示される^[13]。例えば、タンタル系の $ATaO_3$ ($A = Li, Na, \text{ and } K$) や $AInO_2$ ($A = Li, Na$) の結晶は、Ta や In の八面体の骨格とアルカリ金属イオンから構成される^[12,13]。これらの化合物の価電子帯と伝導帯それぞれ O2p と Ta5d や In の sp 混成軌道となるが、異なるエネルギーギャップを持つことが示される^[12,13]。一方、これまでに、 d^0, d^{10} 光触媒群以外の d^n ($0 < n < 10$) 電子状態の骨格金属イオンとなる金属酸化物光触媒は見出されていない。これは、金属酸化物光触媒の禁止帯に d 軌道のエネルギー準位が存在しており、励起した電子やホールをトラップされて水分解反応へ寄与しないと思われる。

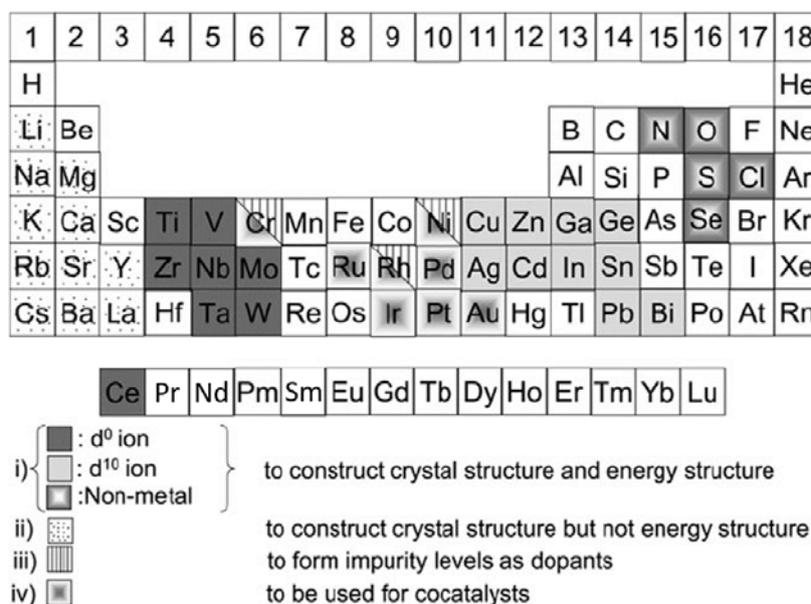


Fig.1-6 Elements constructing heterogeneous photocatalysts [13].

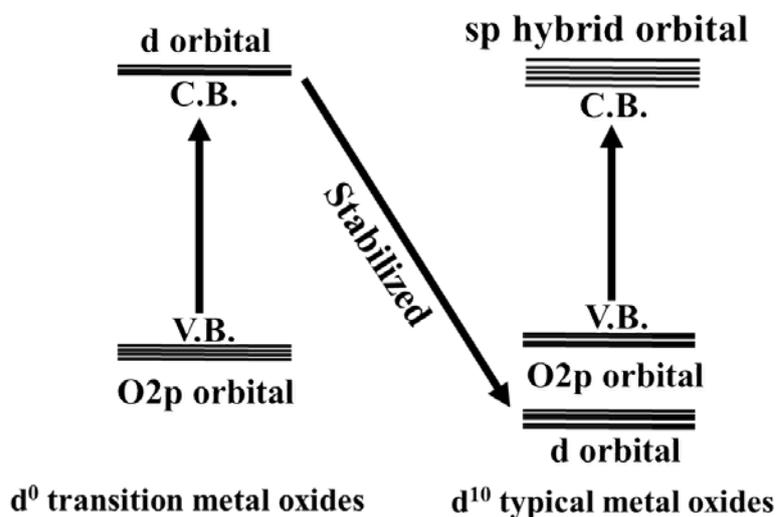


Fig.1-7 Electronic structures of d⁰ transition metal oxides and d¹⁰ typical metal oxides [12].

Table 1-1 Photocatalytic water splitting on particulate photocatalyst with d^0 configuration.

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
ZrO₂	5	-	450W Hg lamp	72	36	17
TiO₂	3.2	Pt	250W Hg lamp	106	53	18
SrTiO₃	3.2	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	820	440	19
Sr₃Ti₂O₇	3.2	NiO	400W Hg lamp	144	75	20
La₄Ti₃O₁₂	4	NiO	400W Hg lamp	357	179	21
CaLa₄Ti₄O₁₅	3.8	NiO	400W Hg lamp	593	276	21
SrLa₄Ti₄O₁₅	3.8	NiO	400W Hg lamp	1171	546	21
BaLa₄Ti₄O₁₅	3.9	NiO	400W Hg lamp	2300	1154	21
Sr₅Nb₄O₁₅	4	NiO _x	400W Hg lamp	2200	1100	21
Ba₃LaNb₃O₁₂	4.1	NiO	400W Hg lamp	1185	588	21
Na₂Ti₆O₁₃	3.1	RuO ₂	400W Hg lamp	7.3	3.5	22
K₂Ti₆O₁₃	-	RuO ₂	400W Hg lamp	6	2.5	22
Rb₂Ti₆O₁₃	-	RuO ₂	400W Hg lamp	4	2	22
CaTiO₃	3.5	Pt	500W Hg lamp	30	17	23
Y₂Ti₂O₇	3.5	NiO _x	400W Hg lamp	850	420	24
Gd₂Ti₂O₇	3.5	NiO _x	400W Hg lamp	410	210	24
Dy₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	150	75	24
Ho₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	520	240	24
Er₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	390	180	24
Yb₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	190	90	24
Tm₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	220	100	24
Eu₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	10	5	24
Lu₂Ti₂O₇	-	NiO _x	400W Hg lamp	60	25	24
La₃NbO₇	3.9	NiO _x	400W Hg lamp	35	17	24
La₃TaO₇	4.6	NiO _x	400W Hg lamp	164	80	24
K₂La₂Ti₃O₁₀	3.5	Ni	450W Hg lamp	2186	1131	25
KLaTiO₄	3.6	Ni	450W Hg lamp	86	44	26
Rb₂La₂Ti₃O₁₀	3.4	Ni	450W Hg lamp	869	430	27

Table 1-1 Continued

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
$\text{Cs}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	3.4	Ni	450W Hg lamp	700	340	27
$\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	3.7	RuO_2	100W Hg lamp	27	14	28
$\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	3.7	RuO_2	100W Hg lamp	13	6.8	28
$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	3.6	NiO_x	400W Hg lamp	150	75	29
BaTi_4O_9	3	RuO_2	400W Xe lamp	45	20	30
$\text{RbLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$	3.4	Ni	450W Hg lamp	79	30	31
$\text{CsLa}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$	3.4	Ni	450W Hg lamp	540	540	31
LiNbO_3	-	RuO_2	400W Hg lamp	47	23	32
NaNbO_3	3.5	NiO_x	400W Hg lamp	36	12	33
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	3.3	NiO_x	450W Hg lamp	77	37	34
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	4.3	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	400W Hg lamp	1006	503	35
$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	-	RuO_2	450W Hg lamp	118	56	36
SrNb_2O_6	3.9	RuO_2	400W Hg lamp	435	205	37
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	4.1	Ni	450W Hg lamp	400	180	38
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	4.5	NiO	400W Hg lamp	1000	480	38
ZnNb_2O_6	4	NiO_x	450W Hg lamp	54	21	39
$\text{Cs}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$	3.9	NiO_x	400W Hg lamp	212	98.3	40
$\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	3.5	Ni	400W Hg lamp	936	451	41
$\text{K}_4\text{Ta}_2\text{Nb}_4\text{O}_{17}$	3.4	Ni	400W Hg lamp	409	198	41
$\text{K}_4\text{Ta}_3\text{Nb}_3\text{O}_{17}$	3.3	Ni	400W Hg lamp	233	111	41
$\text{Rb}_4\text{Ta}_2\text{Nb}_4\text{O}_{17}$	3.5	Ni	400W Hg lamp	362	179	41
$\text{Rb}_4\text{Ta}_3\text{Nb}_3\text{O}_{17}$	3.6	Ni	400W Hg lamp	126	62	41
$\text{Rb}_4\text{Ta}_4\text{Nb}_2\text{O}_{17}$	3.6	Ni	400W Hg lamp	101	48	41
$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	3.9	NiO_x	400W Hg lamp	4021	1972	42
$\text{K}_2\text{SmNb}_5\text{O}_{15}$	3.4	NiO_x	400W Hg lamp	64	29	43
$\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$	3.4	NiO_x	400W Hg lamp	20	9	43
$\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$	3.3	NiO_x	400W Hg lamp	13	4	43
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	3.5	NiO_x	400W Hg lamp	10	3	43
$\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	3.4	NiO_x	400W Hg lamp	8	3	43
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3.5	Pt	300W Xe lamp	8.5	3.5	44

Table 1-1 Continued

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
KTiNbO₅	3.5	NiO	450W Hg lamp	29	10	45
K₂Rb₂Nb₆O₁₇	3.3	NiO	450W Hg lamp	78	39	46
K₂PrNb₅O₁₅	3.1	NiO _x	400W Hg lamp	13	4	47
Na₄Nb₈P₄O₃₂	3.2	RuO ₂	200W Hg-Xe lamp	18	9	48
Na₄Ta₈P₄O₃₂	4	RuO ₂	200W Hg-Xe lamp	50	25	48
Ga₂BiNbO₇	2.6	-	400W Hg lamp	54.3	26.6	49
In₂BiNbO₇	2.5	-	400W Hg lamp	72.6	35.7	49
NaTaO₃	4	NiO	400W Hg lamp	2180	1100	50
Na₂Ta₂O₆	4.6	NiO	450W Hg lamp	391	195	51
K₂Ta₂O₆	4.6	NiO	450W Hg lamp	437	226	51
Ca₂Ta₂O₇	4.4	NiO	450W Hg lamp	170	83	51
LiTaO₃	4.7	-	400W Hg lamp	430	220	52
KTaO₃	3.6	-	400W Hg lamp	29	13	52
LaTaO₄	3.9	NiO	400W Hg lamp	115	51	53
AgTaO₃	3.4	NiO	300W Xe lamp	20	10	54
BaTa₂O₆	4.1	NiO	400W Hg lamp	780	350	55
NiTa₂O₆	3.7	NiO	400W Hg lamp	11	4	55
ZnTa₂O₆	4.4	NiO	400W Hg lamp	15	6	55
Ba₅Ta₄O₁₅	3.9	NiO	450W Hg lamp	7100	360	56
CaTa₂O₆	4	NiO	400W Hg lamp	72	32	57
SrTa₂O₆	4.4	NiO	400W Hg lamp	960	490	57
CaTa₄O₁₁	4.6	NiO	100W Hg lamp	403	207	58
Rb₄Ta₆O₁₇	4.2	NiO	400W Hg lamp	92	46	59
K₂PrTa₅O₁₅	3.8	NiO	400W Hg lamp	1550	830	60
K₂NdTa₅O₁₅	4.1	NiO	400W Hg lamp	25	12	60
K₂SmTa₅O₁₅	4.1	NiO	400W Hg lamp	124.6	54.4	60
K₂GdT₅O₁₅	4.1	NiO	400W Hg lamp	48	14.6	60
K₂TbTa₅O₁₅	3.9	NiO	400W Hg lamp	34.8	15.4	60

Table 1-1 Continued

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
$\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3.9	NiO	400W Hg lamp	940	459	61
$\text{K}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3.9	-	400W Hg lamp	374	12	61
$\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$	3.9	-	400W Hg lamp	2460	1110	62
$\text{K}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4.1	RuO_2	400W Hg lamp	100	39.4	63
$\text{K}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$	4	-	400W Hg lamp	146	66	64
$\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$	4	NiO	400W Hg lamp	158	77	64
$\text{K}_4\text{La}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$	3.9	-	300W Xe lamp	18.2	7.3	65
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4.2	NiO_x	400W Hg lamp	177	81	66
$\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4.2	NiO_x	400W Hg lamp	708	333	66
$\text{NaCaTa}_3\text{O}_{10}$	4.2	NiO_x	400W Hg lamp	293	162	66
$\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4.2	NiO_x	400W Hg lamp	89	53	66
$\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4.2	NiO_x	400W Hg lamp	180	91	66
$\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$	4.1	NiO	400W Hg lamp	4300	2260	67
$\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$	3.8	-	400W Hg lamp	234.8	126.4	68
$\text{RbSmTa}_2\text{O}_7$	3.8	-	400W Hg lamp	53.2	28.7	68
$\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$	3.8	-	400W Hg lamp	1.2	0.6	68
$\text{H-SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	3.9	-	250W Hg lamp	162.7	44.2	69
PbWO_4	-	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	24	12	70
RbTaWO_6	3.8	NiO_x	1000W Hg lamp	69.7	34.5	71
RbNbWO_6	3.6	NiO_x	1000W Hg lamp	11.4	4.3	71
CsTaWO_6	3.8	NiO_x	1000W Hg lamp	19.7	8.8	71
CsNbWO_6	3.6	NiO_x	1000W Hg lamp	10.1	4.7	71

Table 1-2 Photocatalytic water splitting on particulate photocatalyst with d^{10} configuration.

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
$\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{In}_2\text{O}_4$	-	RuO_2	450W Hg lamp	8	4	72
Ga_2O_3	4.5	NiO	450W Hg lamp	338	171	73
ZnGa_2O_4	4.2	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	12	4	74
BaGa_2O_4	4.7	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	3.2	1.4	12
SrGa_2O_4	4.6	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	7.6	3.2	12
Zn_2GeO_4	4.4	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	22	10	75
SrIn_2O_4	3.5	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	22	11	76
CaIn_2O_4	3.4	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	13	5.5	76
NaInO_2	3.7	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	0.9	0.4	77
YInO_3	3.5	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	7	3	78
Ca_2SnO_4	4.6	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	1	0.39	12
Sr_2SnO_4	4.6	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	0.9	0.45	12
SrSnO_3	4.1	RuO_2	400W Hg lamp	227	113	79
$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	4	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	3	1	80
$\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	4	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	8	3	80
NaSbO_3	4.6	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	2	1	80
CaSb_2O_6	3.6	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	1.8	0.5	80
LiInGeO_4	4.4	RuO_2	200W Hg-Xe lamp	25	13	81

1-4 実用化目標と光触媒による水分解反応の課題

Pinaud らは粉末光触媒による水分解技術のレビューを報告している^[11]。粉末光触媒を用いて太陽光から水素エネルギーへのエネルギー変換効率(solar-to-hydrogen conversion efficiency, STH)は10%であり、かつ10年間の使用寿命を持っていれば、初期コストを含んで製造した水素の値段は約1.6 USD/kgと推定された^[11]。この値段は米国エネルギー省から提案されているH₂値段(2-4 USD/kg)より低い。つまり、5%以上のSTH変換効率があれば、実際の運用の要件と見なすことができる。5-10%のSTH値を達成するために、必要となる量子効率と応答の波長はFig.1-8に示したように算出された^[82]。波長が600, 700 および 800 nmの光を利用する場合、5% STHの変換効率を達成するために、それぞれ31, 20 および 15%の量子効率(AQEs)が求められる。しかしながら、1-5-1にも述べるが、これまでの世界最高のSTHは1%であり、419 nmの光に対して約35%の量子効率が示されている^[83]。従って、光触媒による水分解を実用化するために、応答波長の長波長化と量子効率の向上2つの課題がある。

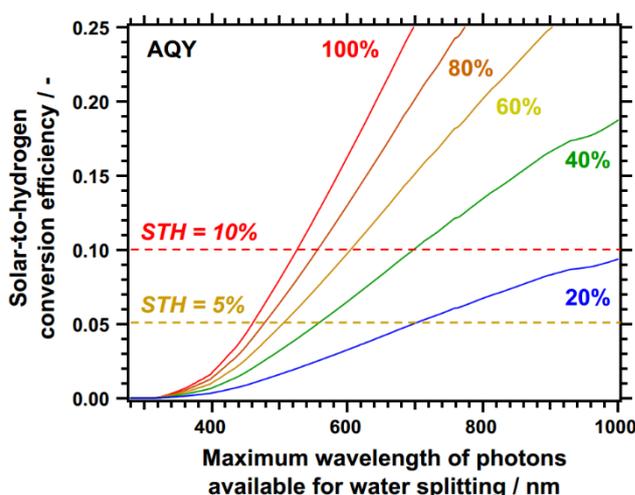


Fig.1-8 STH values as function of photon wavelength for photocatalytic one-step water splitting using photocatalysts with various AQEs^[82].

1-5 太陽光を効率よく利用するための取り組み

1-4 に述べたように、光触媒による水分解を実用化するために、量子効率の向上と応答波長の長波長化 2 つの課題がある。この節では、2 つの課題を解決するための取り組みについて述べる。

1-5-1 光触媒応答波長の長波長化

1-3 に述べたように多くの光触媒は金属酸化物であり、3.0 eV 以上のエネルギーギャップを持つため、紫外光のみ応答できる。その一方、これらの光触媒の価電子帯は水の還元電位(vs. NHE)より負、伝導帯は水の酸化電位(vs. NHE)より正、かつその電位差が大きいため、水の酸化還元反応に対して十分な駆動力を有する。このため、水分解の効果が確認された材料は多岐にわたり、Table 1-1,1-2 に示した金属酸化物となった。しかしながら、紫外光は Fig.1-10 の太陽光スペクトルに示したように太陽光の約 5%のみ占めるため、これらの金属酸化物光触媒は太陽光の利用効率が良くない。太陽光を効率よく利用するため、長波長の光を応答できる光触媒の開発は重要である。金属酸化物光触媒の応答波長を長波長化するために、(1) 金属酸化物の窒化や硫化、(2) 金属酸化物と窒化物の固溶、(3) 金属酸化物に遷移金属イオンのドーピング、この 3 つの方法が挙げられる^[84]。

(1) 金属酸化物の窒化や硫化^[84]: 窒素や硫黄を用いて金属酸化物中の酸素を置換(部分的に置換)することにより、光触媒の吸収波長を長波長化できる。この長波長化は、O より電気陰性度が小さい N,S 元素が置換されたため、Fig.1-11 に示したように価電子帯が伝導帯側にシフトすることで、そのエネルギーギャップの減少によ

るものである。(2) 金属酸化物と窒化物の固溶^[84]:一部の窒化物光触媒と酸化物光触媒がお互いに固溶すると、そのエネルギーギャップが縮小する。例えば、Domenらと Inoue らが共同開発した GaN:ZnO 固溶体は世界で初めて確認された可視光水分解光触媒である^[85]。同様のウルツ鉱型結晶構造を持つ GaN と ZnO のエネルギーギャップそれぞれは 3.4 eV と 3.2 eV であり、固溶体となるとそのエネルギーギャップが 2.6 eV まで縮小できる。この長波長への光応答性においては、密度汎関数理論に基づいた計算から、GaN:ZnO 固溶体の価電子帯が Zn3d 軌道、O2p 軌道および N2p 軌道から混成され、d 軌道と p 軌道の排斥により価電子帯が伝導帯の方向へシフトすると考察されている^[86]。Table 1-3 に可視光で水分解効果を示した光触媒の一覧となるが、Table 1-1 と Table1-2 の紫外光で水分解効果が示された光触媒に比べ、数は限られている。これは可視光応答型光触媒の価電子帯や伝導帯と水酸化還元電位の電位差が小さくて、駆動力が足りないと考えられる。

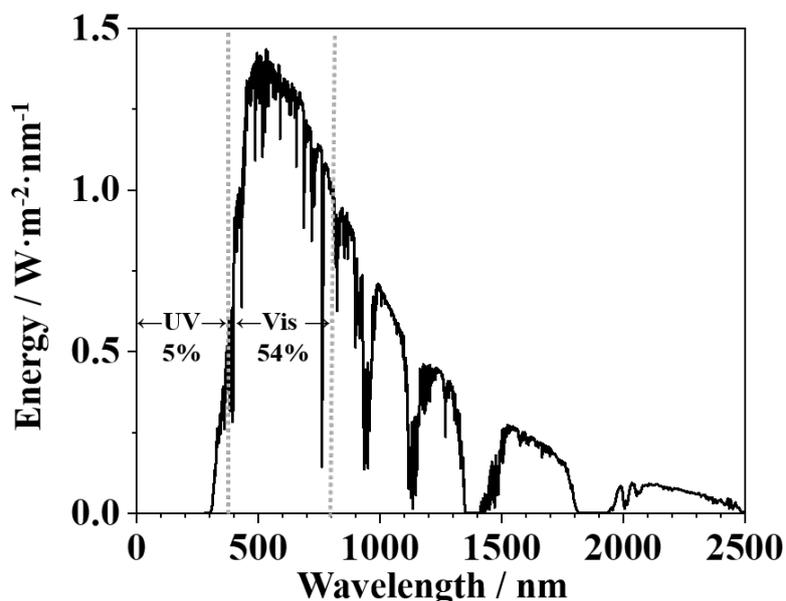


Fig.1-9 Solar spectrum at air mass 1.5 based on the ASTM G173-03 reference spectrum.

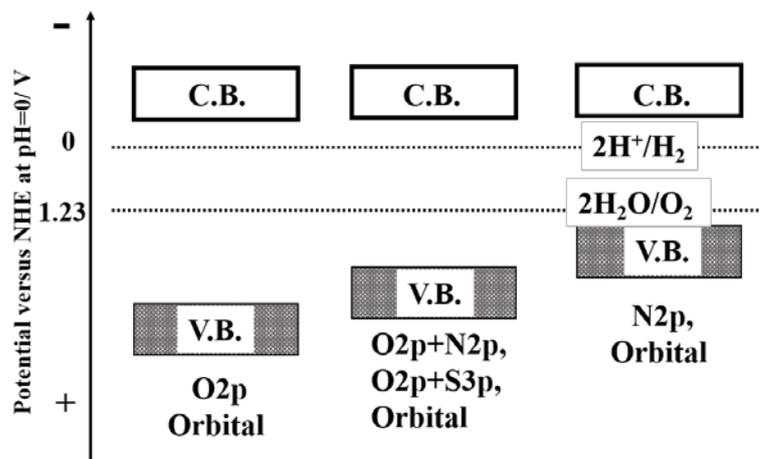


Fig.1-10 Schematic engineering on valence band for design of narrow gap photocatalyst [84].

Table 1-3 Photocatalytic water splitting on particulate photocatalyst with visible light response.

光触媒	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol} / \text{h}$		Reference
				H_2	O_2	
$(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$	2.6	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	450W Hg lamp($\lambda > 400 \text{ nm}$)	463	231	85
$(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$	2.7	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	14	7	87
ZrO ₂ /TaON	2.5	$\text{IrO}_2, \text{RuO}_x\text{-Cr}_2\text{O}_3$	450W Hg lamp($\lambda > 400 \text{ nm}$)	3	1.4	88
CaTaO ₂ N	2.4	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	0.13	0.06	89
$\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$	2.1	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	1	0.5	90
$\text{LaSc}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$	2.1	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	12	6	91
Ta ₃ N ₅	2.1	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	7	3.2	92
Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂	1.9	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3 / \text{IrO}_2$	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	4	2	93
g-C ₃ N ₄	2.6	Pt, PtO _x /CoO _x	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	1.2	0.6	94
InGaN/GaN	2.2	$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	300W Xe lamp($\lambda > 420 \text{ nm}$)	42	20	95

(3) 金属酸化物に遷移金属イオンのドーピング^[84]: 金属酸化物に Rh、Ir、Ru、Mn などの遷移元素をドーピングすると、Fig.1-11 に示したように禁止帯に新たなドナーやアクセプター準位が形成され、価電子帯から伝導帯までの光吸収の以外も、新たな可視光吸収がもたらされる^[96]。しかしながら、これらの光触媒では水の還元や水の酸化の駆動力が足りないため、Fig.1-12 に示したように電子の犠牲試薬 (a)やホール^[96]の犠牲試薬 (b)の存在下に、水の酸化や水の還元反応のみ発生できる^[96]。これらの水の還元や酸化反応のみ発生できる光触媒は Table 1-4, Table 1-5 の通りとなる。

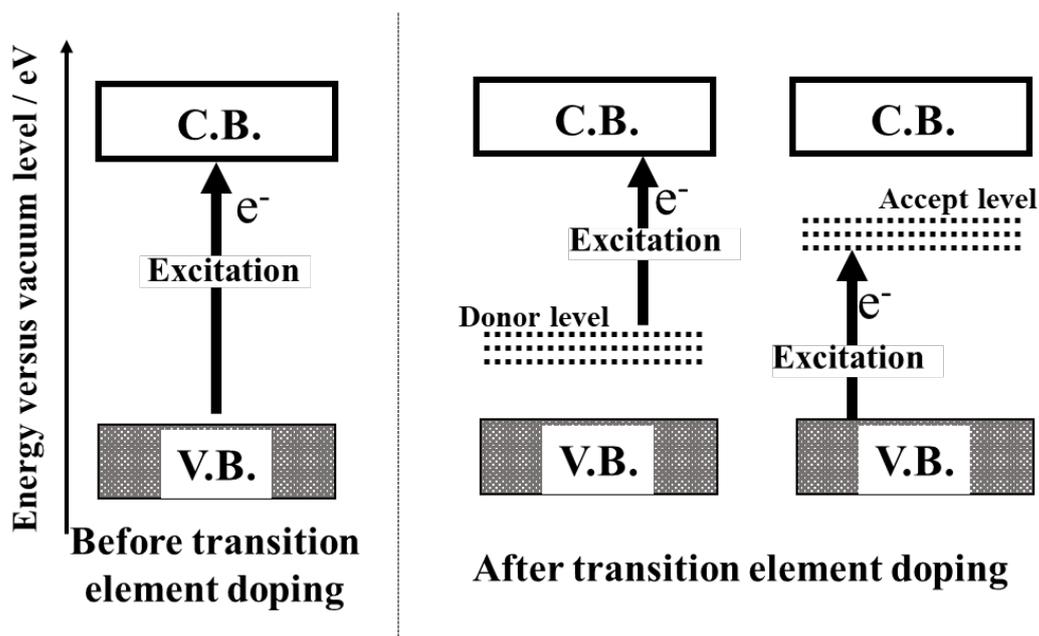


Fig.1-11 Visible light responded photocatalyst by doping transition element.

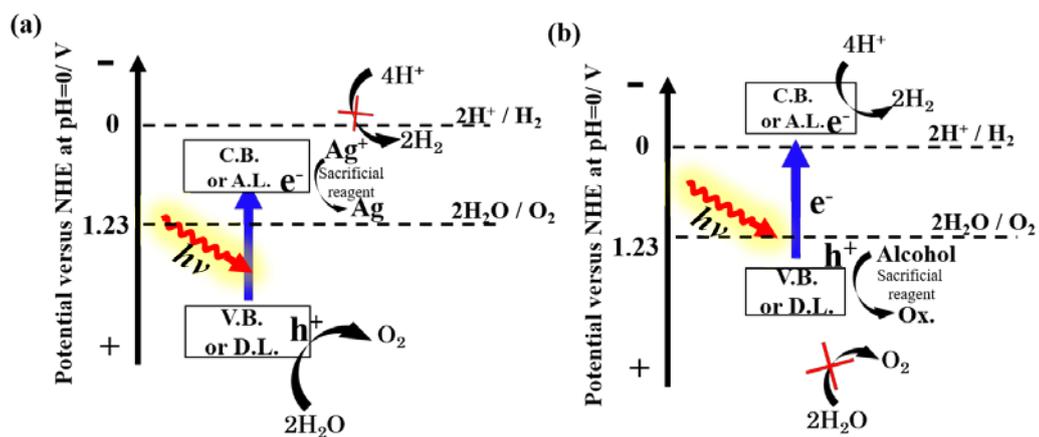


Fig.1-12 Some photocatalyst can only evolve H_2 (a) or O_2 (b) with sacrificial reagent [96].

Table 1-4 Photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation on SrTiO₃ and SrTiO₃ with various metal ions doping.

光触媒母体	異種元素	E_g / eV	助触媒	活性 $\mu\text{mol/h}$		光源	Reference
				H_2			
SrTiO ₃	None	3.2	None	0		300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	96
	Mn	2.7	None	0.2		300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	96
	Ru	1.9	None	1.7		300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	96
	Rh	1.7	None	17.2		300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	96
	Ir	2.3	None	8.6		300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	96

Table 1-5 Photocatalytic oxygen production under visible light irradiation on SrTiO₃ and SrTiO₃ with various metal ions doping.

光触媒母体	異種元素	E_g / eV	助触媒	活性 $\mu\text{mol/h}$		光源	Reference
				O_2			
SrTiO ₃	None	3.2	None	0		300W Xe lamp ($\lambda > 440 \text{ nm}$)	96
	Mn	2.7	None	2.7		300W Xe lamp ($\lambda > 440 \text{ nm}$)	96
	Ru	1.9	None	3.9		300W Xe lamp ($\lambda > 440 \text{ nm}$)	96
	Rh	1.7	None	0		300W Xe lamp ($\lambda > 440 \text{ nm}$)	96
	Ir	2.3	None	0.4		300W Xe lamp ($\lambda > 440 \text{ nm}$)	96

上述のように、一部の可視光応答型光触媒は水分解反応に対して活性が示されないが、犠牲試薬の存在下に水の酸化反応や水の還元反応が発生できる。Abeらは酸素のみを生成できる光触媒(oxygen evolution particles, OEP)と水素のみを生成できる光触媒(hydrogen evolution particles, HEP)を電子伝達剤となるレドックス対で組み合わせて、水の分解反応を実現できた^[97]。Fig.1-13(b)に示すように OEP 側に光励起した e^- は IO_3^- を I^- に還元し、還元された I^- は HEP 中の光励起した h^+ と反応することにより、OEP 中の h^+ と HEP 中の e^- は水の分解反応に寄与する^[97]。このような電子が 2 段階の励起を通じて水分解を実現するシステムは二段階励起型水分解システムと呼ばれる。また、電子の励起経路はアルファベットの Z に似ているため、このシステムも Z-scheme と呼ばれる。Table 1-6 に代表的な HEP、OEP とレドックス対の一覧を示した。一方、金属酸化物光触媒のような一段階の光励起過程は Fig.1-13 (a) に示したように、一つの水素分子を生成するために、2 つの光子が必要である。二段階の光励起過程(Z-scheme)は、Fig.1-13 (b)に示したように水素分子一つを生成するために 2 光子ではなく 4 光子が必要となるため、エネルギー変換効率では不利な面もある。また、レドックス対を電子伝達剤として使うシステムには、レドックス対の酸化還元電位が水の酸化還元電位より励起した電子、ホールと反応しやすいという問題点もある。Kudoらは HEP 粒子と OEP 粒子を複合させて、励起した電子は直接的に HEP 粒子と OEP 粒子の間に移動させ、水の分解反応を実現した^[101]。また、HER 粒子と OER 粒子の間の電荷移動が遅いため、高い水分解活性が得られていなかった。この問題を解決するため、Kudoらは導電性を持つ酸化グラフェン(graphene oxide, GO)を電子伝達材料として用いて、HEP と OEP の間の電荷移動を促進することによって水分解の活性を向上した^[102]。更に、Domenらは HER 粒子と OER 粒子を Rh、Au、Ni、C のフィルムに載せて、それらの水分解活性が向上された^[103-106]。その中に Au フィルムを電子伝達材料とする光触媒は世界最高の約 1%の STH に達

して、419 nm の光に対して約 35%の量子効率が示された^[106]。

Table 1-6 Photocatalytic water splitting on particulate photocatalyst with two step photoexcitation.

水素生成系			酸素生成系			レドックス	光源	活性 $\mu\text{mol/h}$		Reference
母体	E_g / eV	助触媒	母体	E_g / eV	助触媒			H ₂	O ₂	
TaON	2.5	Pt	WO ₃	2.5	Pt	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 300 \text{ nm}$)	16	8	97
TiO ₂	3	Pt	WO ₃	2.5	Pt	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 300 \text{ nm}$)	95	47	97
TaON	2.5	Pt	TaON	2.5	RuO ₂	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	2.4	1.2	98
CaTaO ₂ N	2.4	Pt	WO ₃	2.5	Pt	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	5.6	2.5	98
BaTaO ₂ N	1.8	Pt	WO ₃	2.5	Pt	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	6.6	3.3	98
dye sensitized H ₄ Nb ₆ O ₁₇	-	Pt	WO ₃	2.5	Pt/IrO ₂	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	3.1	1.4	99
ZrO ₂ /TaON	2.5	Pt	Ta ₃ N ₅	2.1	Ir	I ⁻ / IO ₃ ⁻	300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	2	0.6	100

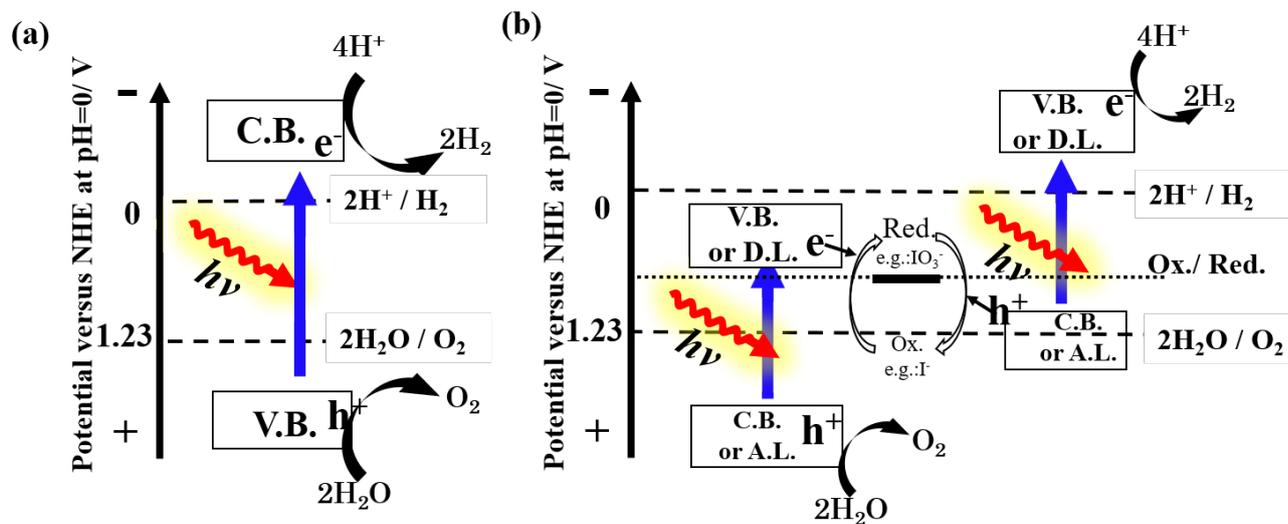


Fig.1-13 Schematic energy diagrams of photocatalytic water splitting in one-step (a) and two-step(b) photoexcitation system with redox [97].

1-5-2 光触媒による水分解のプロセス、光触媒活性に及ぼす因子および水分解活性を向上する方法

光触媒の応答波長の長波長化については、1-5-1 で述べたが、量子効率が低い原因について、光触媒による水分解のプロセスと光触媒活性に及ぼす因子から説明する。

Fig.1-14 に光触媒を用いた水分解のプロセスを示す^[13]。(I) 半導体光触媒のエネルギーギャップよりも高いエネルギーを持つ光で照射すると、電子とホール対が生成する。(II) 励起した電子とホールは光触媒粒子の表面や内部に拡散し、拡散の途中で粒子の内部や表面の格子欠陥にトラップされて再結合することで、熱や光の形で消失してしまう^[11,13-16]。この励起した電子とホールの再結合は、光触媒活性が低くなる主な原因となる^[11,13-16]。(III) 再結合していない電子とホールは光触媒粒子表面に担持された助触媒にトラップされ、水の酸化還元反応に寄与する。1-2-3 で述べたように、助触媒はそれぞれ励起電荷を捕捉する活性点となる以外も、水素発生と酸素発生^[11,13-16]の過電圧を下げる役割を持っている。(IV) 水分解反応のギブスエネルギー変化が正のダウンヒル反応であるため、水分解反応が起こる同時に逆反応も助触媒や光触媒母体の表面に自発的に進行する。

上述の(II)に励起した電子とホールの再結合の抑制と電子とホールの分離の促進は水分解活性の向上に主な影響因子である。これに基づいて、(1) 光触媒結晶性の向上、(2) 異種金属イオンのドーピング、および(3) 異方的な結晶面の露出、この3つの光触媒活性を向上する方法が挙げられる^[82]。

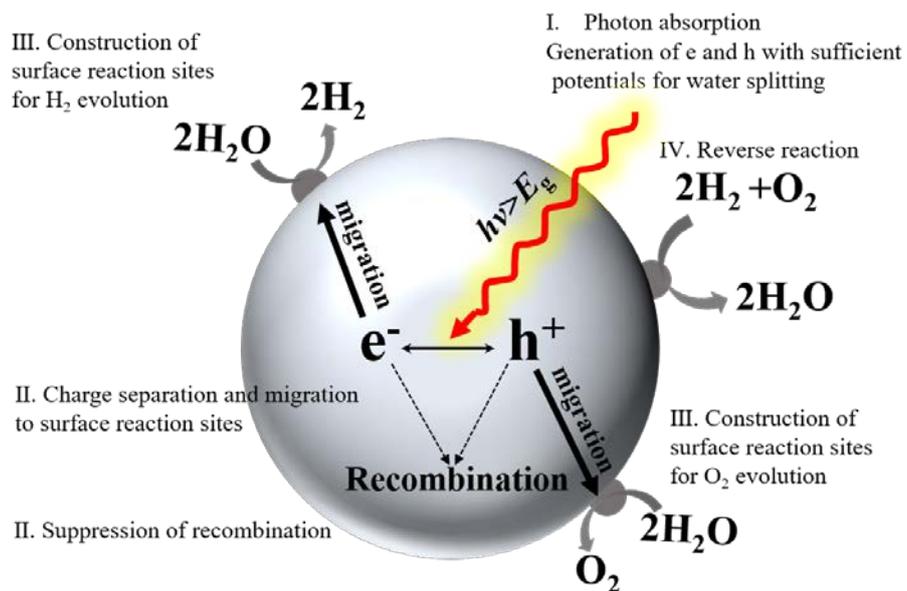


Fig.1-14 Main processes in photocatalytic water splitting ^[13].

(1) 光触媒結晶性の向上：励起した電子やホールは拡散の過程に結晶内の欠陥によって捕捉されて消失する^[13-16]ため、光触媒粒子の結晶性の向上は結晶内の欠陥を減らすことで、水分解の活性が高くなることが可能である。例えば、 Ta_3N_5 光触媒は優れた可視光吸収性を示すが、その結晶欠陥によって強い電荷再結合が起こるため、水の完全分解が実現できていなかった。 Ta_3N_5 の従来の合成法は原料のタンタルの酸化物をアンモニア気流中での長時間窒化することによって得られる。しかしながら、長時間のアンモニア窒化は、還元された Ta 欠陥や N の空孔が生成するため、良質な結晶構造を持つ微粒子の合成が困難であった。Inoue と Domen らは短時間での窒化によって立方体の KTaO_3 粒子表面に粒界のない明確な単結晶である Ta_3N_5 を合成できた。更に、助触媒の RhCrO_x を担持し、 Ta_3N_5 を見出してからの 17 年後に水分解を実現した^[92]。また、Domen と Matuzaki らは過渡吸収を用いて Ta_3N_5 の窒化時間と励起電荷の挙動について調べた。長時間の窒化は励起した電子とホール欠陥準位にトラップされたことを明らかにした^[107]。これらの結果は光触媒の水分解反応において、欠陥構造が少ない単結晶の作製は重要であることを実証している。また、フラックス合成法は熔融塩などを用いて材料の溶解－析出により高結晶性を持つ粒子を形成する方法の一つである。この方法を用いて SrTiO_3 ^[108]、 C_3N_4 ^[109]、および LaTiON ^[110] の結晶性を向上し、水分解の活性の向上をもたらした。

(2) 異種金属イオンのドーピング：異種金属イオンのドーピングは少量の異種金属を母体内の元素と置換する光触媒の修飾方法である。この修飾の方法は光触媒の電子状態の変化をもたらす以外にも、3つのことを変えることがある。1つ目は光触媒粒子の表面構造を変えること^[111-113]、2つ目は結晶内の欠陥を減らすこと^[114,115]、3つ目は母体結晶の歪みを与える^[116]などが挙げられ、これらの変化は光触媒の水分解活性の向上が報告されている。

Kudoらは固相法を用いて Table 1-7 の一覧に示したように、Sr、La、Ba、Caなどの元素を NaTaO₃ にドーピングすることで、未ドーピングの NaTaO₃ と比べて顕著な活性向上が見られた^[117-119]。特に、La³⁺-doped NaTaO₃ は高い水分解活性を示し、270nm の光に対して 56% の量子効率に達した^[120]。このように高い量子効率を得られた要因は、La³⁺-doped NaTaO₃ の表面構造によるものである。Fig.1-15 (a) に示したように、未ドーピングの NaTaO₃ と比べて、La などの元素をドーピングされた NaTaO₃ の粒径が小さくなるとともに、表面上にナノステップの構造が形成された。このナノステップ構造は電荷分離の役割を果たして、Fig.1-15 (b) のモデルのようにステップの隙間の部分は酸化サイトとなり、ステップの先端は還元サイトとなるため、水分解反応の酸化サイトと還元サイトが分けられたと考察されている。また、全てのドーピング元素は光触媒活性の向上効果があるわけではない。例えば、Mg、Eu などの一部の異種金属イオンをドーピングすると、NaTaO₃ の表面にナノステップ構造が形成されず、逆に励起した電子とホールを中心になって光触媒の活性が低下してしまうことが明らかになっている^[118,119]。

Table 1-7 Photocatalytic water splitting on NaTaO₃ and NaTaO₃ with various metal ions doping.

光触媒母体	異種元素	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol/h}$		Reference
					H ₂	O ₂	
NaTaO ₃	None	4.0	NiOx	400W Hg lamp	1670	782	117
	Ca	4.1	NiOx	400W Hg lamp	4930	2600	117
	Sr	4.1	NiOx	400W Hg lamp	13600	6690	117
	Ba	4.1	NiOx	400W Hg lamp	9780	4780	117
	La	4.1	NiOx	400W Hg lamp	5900	2900	117
	Pr	4.1	NiOx	400W Hg lamp	5300	2600	118
	Nd	4.1	NiOx	400W Hg lamp	5200	2500	118
	Sm	4.1	NiOx	400W Hg lamp	5300	2600	118
	Eu	4.1	NiOx	400W Hg lamp	250	120	118
	Gd	4.1	NiOx	400W Hg lamp	4300	2100	118
	Tb	4.1	NiOx	400W Hg lamp	4300	2200	118
	Dy	4.1	NiOx	400W Hg lamp	4500	2200	118
	Yb	4.1	NiOx	400W Hg lamp	1700	820	118
	Mg	4.0	NiOx	400W Hg lamp	990	460	119

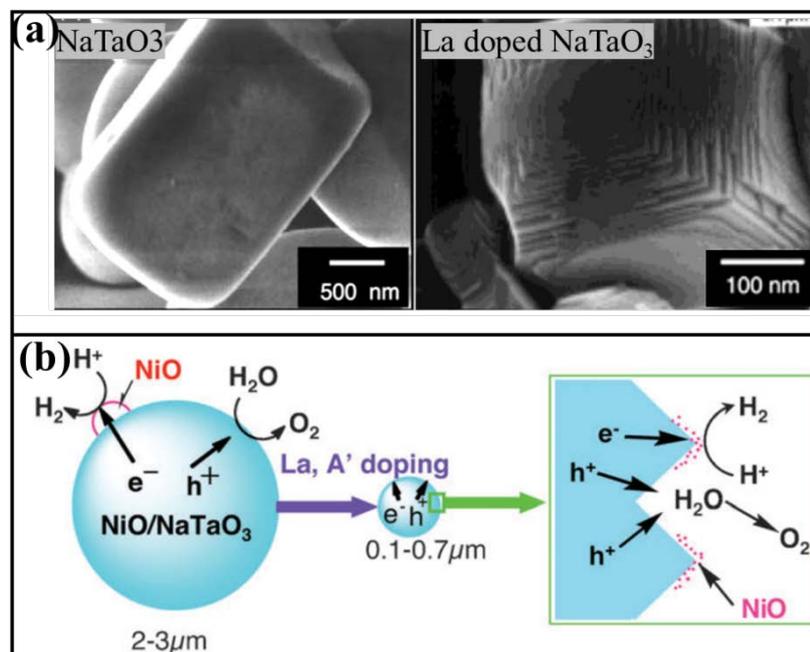


Fig.1-15 FE-SEM images of NaTaO₃ and La³⁺-doped NaTaO₃ (a), and the mechanism of high activity on NiO loaded La³⁺-doped NaTaO₃ (b) [120].

Domen と Sakata らは Table 1-8 に示した元素を用いて SrTiO₃ にドーピングし、Rh_{0.3}Cr_{1.7}O₃ の微粒子を担持してそれらの水分解の活性を試みた。未ドーピングの SrTiO₃ は僅かな水分解の効果が示され、Li, Na, K, Mg, Al, Ga, In を SrTiO₃ の Sr サイト(Li, Na, K,)や Ti サイト(Mg, Al, Ga, In)にトープすると、一桁以上の水分解活性が得られた。水分解活性の向上においては、これらの金属元素は SrTiO₃ の Sr(2 価)や Ti(4 価)と置換し、SrTiO₃ の電荷バランスを維持するために、SrTiO₃ 中の欠陥となる Ti³⁺を Ti⁴⁺に変わること、励起電子とホールの再結合中心となる Ti³⁺の減少に基づいて推測された^[121]。

Table 1-8 Photocatalytic water splitting on SrTiO₃ and SrTiO₃ with various metal ions doping.

光触媒母体	異種元素	E_g / eV	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol/h}$		Reference
					H ₂	O ₂	
SrTiO ₃	none	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	820	440	121
	Li	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	16500	8580	121
	Na	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	15500	8210	121
	K	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	14200	7500	121
	Rb	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	8000	4200	121
	Cs	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	7800	3950	121
	Mg	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	14700	7850	121
	Zn	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	780	390	121
	Ca	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	410	200	121
	Ba	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	198	100	121
	Al	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	3000	1520	121
	Ga	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	6910	3510	121
	In	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	6330	3110	121
	Y	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	120	65	121
	La	-	Rh _{0.3} Cr _{1.7} O ₃	450W Hg lamp	110	55	121

また、Inoue らは In^{3+} -doped Ga_2O_3 と未ドーパの Ga_2O_3 を助触媒の RuO_2 を担持、それらの水分解活性を比較した。未ドーパの Ga_2O_3 に比べて、 In^{3+} -doped Ga_2O_3 の水分解活性が約 1.9 倍向上された^[116]。一方、 ZnGa_2O_4 においても、 $\text{In}, \text{Y}, \text{Al}$ のいずれの金属イオンドーパによっても顕著な活性向上効果が見られた。これらの金属イオンドーパは、活性の中心となる GaO_6 八面体に歪みを与え、もたらした局所分極場の変化は励起した電子とホールとの分離を促進できると考察されている^[12]。

(3) 異方的な結晶面の露出：異方的な結晶面が露出している光触媒粒子においては、光の照射によって励起された電子と正孔がそれぞれ異なる結晶面に選択的に移動し、異方的な電荷移動という現象が起こる。これは、半導体微粒子内に電位勾配があり、その整流作用により励起された電子と正孔を異なる方向に移動させ、空間的に電荷分離ができると考察されている。例えば、Li らは $\{100\}$ 面のみ露出の等方性を有する SrTiO_3 単結晶粒子と $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面を同時に露出して結晶面異方性を持つ SrTiO_3 単結晶粒子を作製し、それらの光触媒の水分解活性を比較した^[122]。結晶面異方性を持つ SrTiO_3 単結晶粒子の水分解活性は結晶面の等方性を有する SrTiO_3 単結晶粒子より約 5 倍高いことが報告されている^[122]。更に、Domen らはフラックス法を用いて $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面を同時に露出する Al^{3+} -doped SrTiO_3 の単結晶粒子を作製し、この単結晶粒子は 365 nm の光に対して、約 100%の量子効率が示された^[123]。

1-6 本研究

1-4 に述べたように、光触媒による水分解の実用化には、量子効率の向上と吸収波長の長波長化2つの課題がある。また、1-5-1 に光触媒の応答波長を長波長化の方法について述べた。しかしながら、量子効率の向上は紫外光応答型光触媒と可視光応答型光触媒の共通の課題であるため、本研究では光触媒の量子効率の向上方法に着目した。その一方、光触媒粒子の結晶性を高めることによって励起した電子とホールとの再結合の中心となる欠陥を減らすことで、水分解活性の向上が可能であるが、電荷分離場の構築ができれば、さらなる活性の向上が期待できる。従って、本研究では光触媒粒子に局所的な電荷分離場の構築に焦点を置いた。

2種類の半導体光触媒粒子を接合すると、それらの電子状態が異なることによって、接合界面付近に局所的な電荷分離場が形成できる^[124]。光励起した電子とホールは Fig.1-16 に示したように、電子が C.B.の高い準位を持つ粒子側から C.B.の低い準位の粒子側に移動し、その一方でホールが V.B.の低い粒子から V.B.の高い粒子側に移動することより、電荷分離が起こって光触媒の活性が向上された^[124]。例えば、接合したアナターゼ相/ルチル相の TiO_2 は単独のアナターゼ相やルチル相より高い光触媒活性が示された^[125]。アナターゼ相($E_g = 3.0 \text{ eV}$)とルチル相($E_g = 3.2 \text{ eV}$)は TiO_2 の2つのポリタイプであり、異なる電子状態が示され、2相が接合すると、その界面付近が電荷分離のサイトとなると考察されている^[126-129]。また、Scanlon らはアナターゼ相 TiO_2 とルチル相 TiO_2 の電子状態を調べ、Fig.1-17 に示すように励起した電子とホールの移動方向が推測された^[129]。更に、Li らはケルビンフォース顕微鏡(Kelvin probe force microscopy; KPFM)と表面光電圧計(spatially resolved surface photovoltage spectroscopy; SRSPS)を用い、薄膜上に接合したアナターゼ相 TiO_2 とルチル相 TiO_2 を作製できた。Fig.1-18 に示すように、その間の電荷分離を直接的に観察できた^[130]。

TiO₂ の以外、Ga₂O₃ の結晶相にも電子状態が異なる α 相と β 相のポリタイプが存在し、これらのポリタイプが複合されている Ga₂O₃ の水分解活性は単独の α 、 β 相の Ga₂O₃ より高いことが報告されている^[131]。Fig.1-19 に示した α -Ga₂O₃ と β -Ga₂O₃ のバンドポテンシャルを基づいて、その電荷分離メカニズムを解明した^[131]。

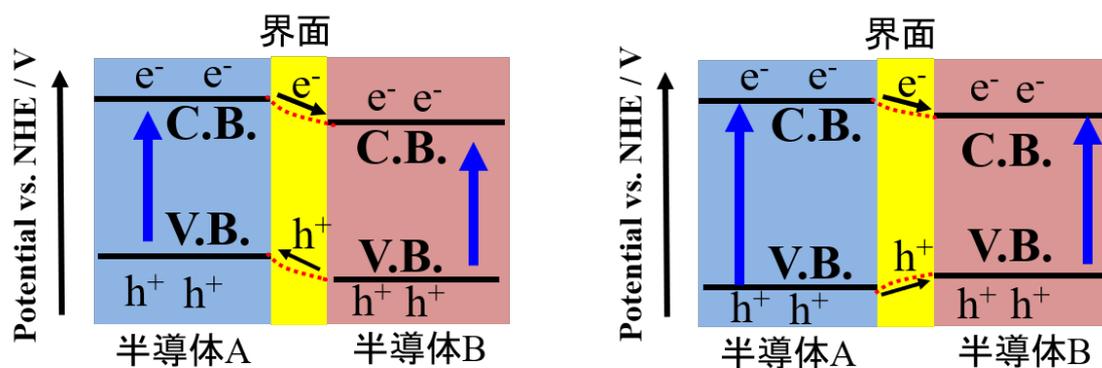


Fig.1-16 Schematic energy diagrams for different semiconductors and charge separation near the interface ^[124].

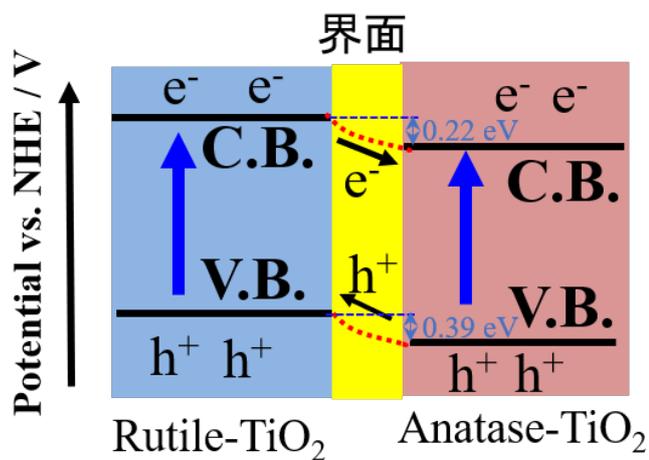


Fig.1-17 Schematic energy diagrams for Rutile-TiO₂, Anatase-TiO₂ and possible charge separation near the interface ^[129].

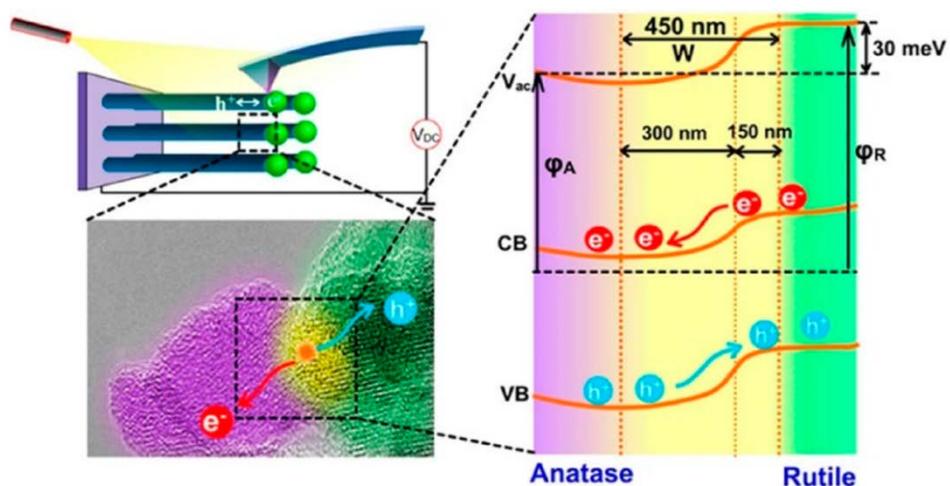


Fig.1-18 Schematic charge transfer at the interface between Rutile-TiO₂ and Anatase-TiO₂ detected by cross-section KPFM [130].

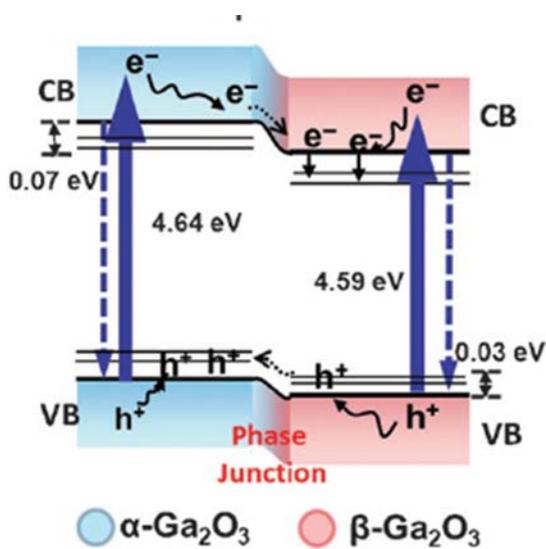


Fig.1-19 Illustration of charge transfer cross the interface between α -Ga₂O₃ and β -Ga₂O₃[131].

しかしながら、多数の光触媒粒子の結晶構造が異なり、それらの接合界面に界面抵抗が生成するため、電子とホール移動に対して不利な面もあると考える。この問題を克服するために、本研究では2つの電子状態が異なる半導体を複合する代わりに、Fig.1-25 に示したように、世界に初めて一つの粒子に対して部分的に電子状態を変える方法を提案した。一方、異種元素ドーピングは半導体の電子状態を変える手法のひとつであり、異種元素を部分的にドーピングする(不均ドーピング)ことより、ドーピング相と未ドーピングの相が異なる電子状態が示されたため、形成した界面は電荷分離場となると推測する。

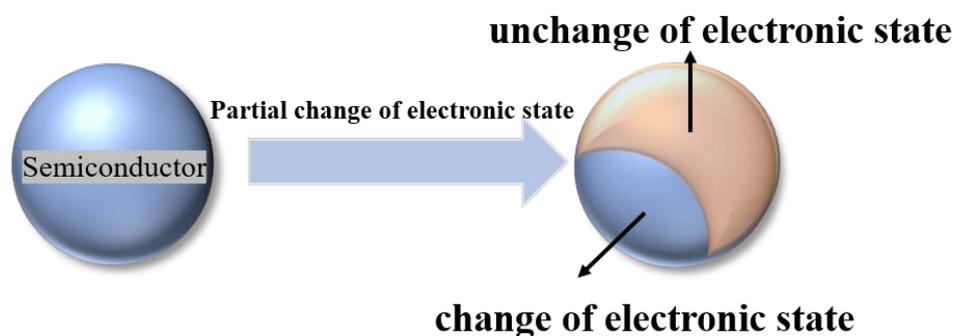


Fig.1-20 Partial change of electronic state in semiconductor photocatalytic particle.

その一方で、レアアース金属元素の中に、Ce は最も豊富な元素で、その酸化物は人体に対して比較的無害であること、化学的に安定などの性質を持つため、触媒反応、防食、電気化学セル、紫外線吸収剤、生体材料、マイクロ電子部品、光学デバイス等の多くの領域に応用されている^[132]。また、CeO₂ は d⁰f⁰ の金属酸化物光触媒で、Fig.1-21 に示したように、価電子帯である O2p 軌道と伝導帯となる Ce5d 軌道から構築するバンドギャップが 5.6–6.0 eV の半導体である^[133-135]。しかしながら、その吸収波長は 390 nm ($E=3.2$ eV) 付近であり、その O2p と Ce5d の間に Ce4f が占められるため、価電子帯の電子は Ce4f までに励起することに起因する(Fig.1-26)^[133-136]。また、CeO₂ は螢石構造を持ち、Ce⁴⁺の周りに O²⁻が 8 個配位していて、それらのイオン半径比は $r(\text{Ce}^{4+})/r(\text{O}^{2-})=0.703$ である。しかしながら、螢石構造の最適イオン半径比($r(\text{M}^{n+})/r(\text{O}^{2-})=0.732$)と比べて小さいため、一部の Ce⁴⁺($r=97$ pm)が大きなイオン半径を持つ Ce³⁺($r=114$ pm)になり、螢石型の結晶構造を維持する^[138]。Ce³⁺と電荷のバランスを保つために生成する酸素空孔が励起電子とホールの再結合中心であるため、CeO₂ は光触媒活性を示さないものと考えられる^[136]。また、Arakawa らは CeO₂ を含む懸濁液に Ce⁴⁺を電子の犠牲試薬を加えて、UV 光の照射によってその酸素生成のハーフ反応が発生できることを報告している^[137]。一方、Inoue らは、特定の金属イオンを CeO₂ にドーピングすることで、高い水分解活性を示す光触媒になることが報告されている^[116,137]。Table 1-9 に示すように Sr²⁺、Ca²⁺などの Ce⁴⁺より大きな金属イオンを CeO₂ にドーピングすることで、CeO₂ の螢石構造を安定させ、再結合の中心となる Ce³⁺が減少することから、CeO₂ 光触媒活性の出現につながると推測されている^[116]。このような金属イオンをドーピングしないと水分解活性を示さない CeO₂ 光触媒は、ドーピング相/未ドーピング相間の電荷分離効果の実証に適切な材料であると考えた。また、Sr²⁺や Ca²⁺はアルカリ土類金属イオンであり、Fig.1-22 に示すように光照射時間の増

加と伴って溶出し、水分解の活性が低下する問題点もある。CeO₂光触媒による水分解のほかに、SatoらはPb²⁺の光酸化反応において、未ドーピングのCeO₂の光触媒活性がなく、不均一ドーピング構造を持つLa³⁺、Gd³⁺ドーピングCeO₂がPb²⁺の光酸化反応に高い活性が示されたことを報告している^[139,140]。しかしながら、これらの研究には、異種元素の表面ドーピング状態、異なるドーピング状態における水分解の効果、ドーピング相と未ドーピング相の電子状態、電荷分離メカニズムおよびドーピング相と未ドーピング相の間の接合界面に関する知見が少ない。

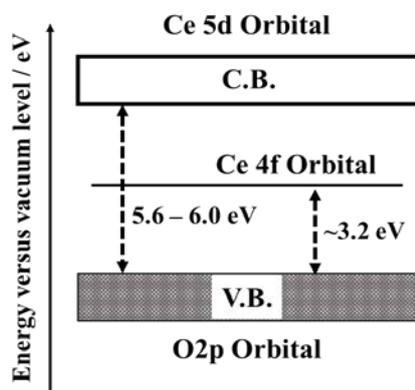


Fig.1-21 Schematic illustration of band structure for CeO₂ [133-135].

Table 1-9 Photocatalytic water splitting on CeO₂ and CeO₂ with various metal ions doping [116,137].

光触媒母体	異種元素	イオン半径 / pm	助触媒	光源	活性 $\mu\text{mol/h}$		Reference
					H ₂	O ₂	
CeO ₂	None	-	RuO ₂	450W Hg lamp	trace	trace	137
	Sr	126	RuO ₂	450W Hg lamp	120	60	137
	Ca	112	RuO ₂	450W Hg lamp	40	20	116
	Mg	89	RuO ₂	450W Hg lamp	trace	trace	116
	Zn	90	RuO ₂	450W Hg lamp	trace	trace	116

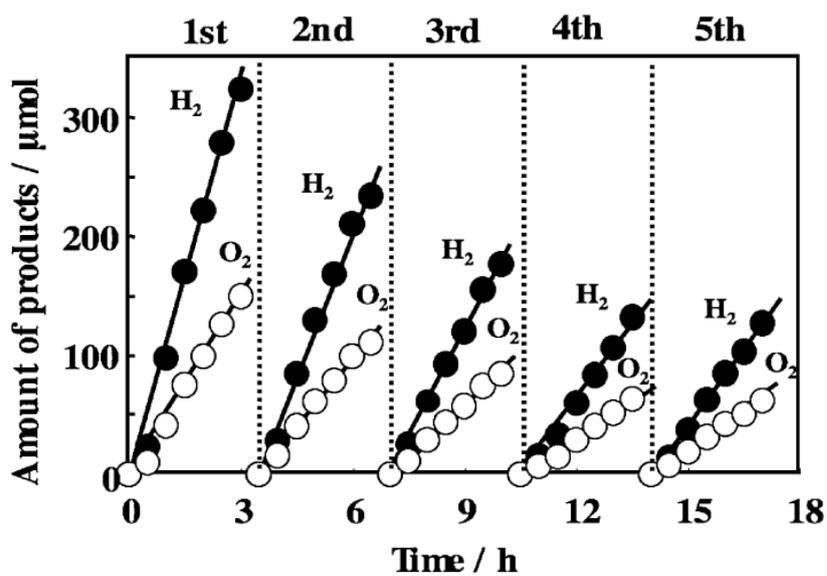
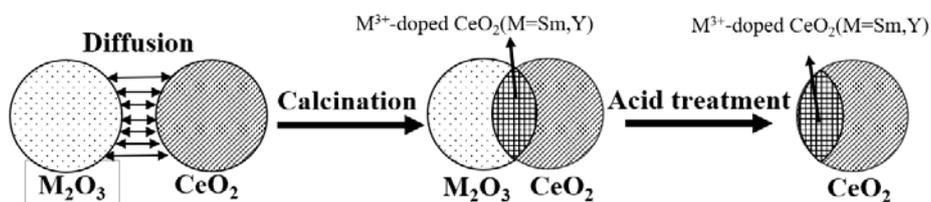


Fig.1-22 Photocatalytic overall water splitting on RuO₂-loaded Sr²⁺-doped CeO₂ [137].

CeO₂ は紫外光応答型光触媒であるが、そのドーパ相/未ドーパ相の接合界面が電荷分離場になって水分解活性の向上を実証できれば、紫外光応答型光触媒だけでなく可視光応答型光触媒への量子効率の向上も期待できる。また、CeO₂ へのドーパする異種元素においては、アルカリ土類金属の溶出により、その水分解活性が照射時間の増加に伴い低下する問題がある。前述に述べたように、イオン半径が Ce⁴⁺(r=97pm) より大きな金属イオンを CeO₂ にドーパすると、水分解活性を与える可能性があるため、安定な希土類元素の Sm³⁺(r=108 pm), Y³⁺(r=102 pm) をドーパ元素とした。

以上のことより、本研究では Sm³⁺ や Y³⁺ を部分的に CeO₂ に不均一ドーパした光触媒 (M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y)) を作製し、幾何学的なドーパ構造、電子構造および光触媒活性について調べた。未ドーパ相とドーパ相が混在する不均一構造を持つ M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y) 粒子は固相法を用いて合成する^[137,138]。Fig.1-23(a)に示したように、固相法は M₂O₃ (M=Sm, Y) 粒子と CeO₂ 粒子間の元素拡散に基づいて合成法であり、完全に拡散する温度や反応時間を満たさなければ、粒子の一部のみにドーパされる。しかしながら、未反応の異種元素を含む Sm₂O₃ や Y₂O₃ の粒子が残留してしまう。CeO₂ が酸に溶けないため、未反応の Sm₂O₃ や Y₂O₃ は酸処理を施すことによって除去する。また、本研究にも固相法の焼成温度を変えて異なるドーパ状態を持つ試料を作製した。一方、参照サンプルとして、均一ドーパ構造を持つ試料 M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y) 粒子と未ドーパの CeO₂ も作製した。均一ドーパ構造の試料においては、Fig.1-23(b)に示したように、共沈法を用いて Ce³⁺ とドーパントを含む水溶液にアンモニア水を滴下し、Ce³⁺ とドーパントイオンを同時に沈殿し、焼成によって M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y) に変化した。また、未ドーパの CeO₂ は市販の CeO₂ を使用し、固相法と同様の温度で焼成した。

(a) M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) synthesized by Solid state reaction method with *heterogenous doping* structure



(b) M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) synthesized by co-precipitation method with *homogenous doping* structure

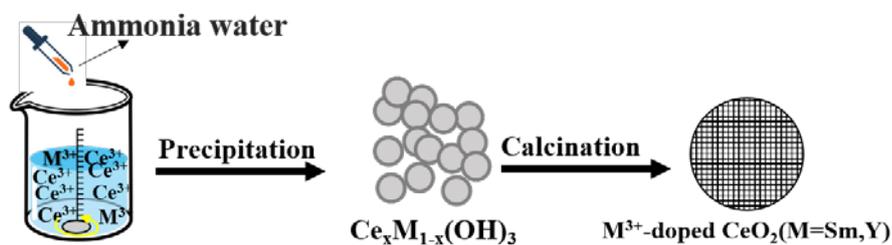


Fig.1-23 Synthesis processes of M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) of solid state reaction method (a) and co-precipitation method(b).

本論文は本章を含めて全 5 章で構成される。第 2 章は固相法と共沈法を用いて M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) および未ドーパ CeO_2 作製し、それらのドーパ状態に関するキャラクターゼーションを行った。第 3 章では第 2 章で作製した試料の比表面積、粒子の表面構造および吸光特性を調べると共に、助触媒の RuO_2 を担持して、水分解活性と試料ドーパ状態への関係を調べた。また、上述のように、 CeO_2 には $O2p-Ce5d$ と $O2p-Ce4f$ の 2 つの励起があるため、Cut-off フィルターを用いて水分解反応に寄与する光励起プロセスを調べた。第 4 章では、均一ドーパ構造を持つ Y^{3+} -doped CeO_2 、未ドーパの CeO_2 および不均一構造を有する Y^{3+} -doped CeO_2 の Ru^{3+} 、 Pb^{2+} の光還元と光酸化の光電着実験を行い、FE-SEM/EDS 観察より、ドーパ相/未ドーパ相の界面と電荷分離のサイトの相関性を調べた。更に、未ドーパの CeO_2 と均一ドーパの Y^{3+} -doped CeO_2 の価電子帯の上端 (E_{VBM}) と $Ce4f$ のポテンシャルを紫外光電子分光法 (UPS) と Tauc plot より算出し、それらの電子状態を基ついで電荷分離のメカニズムを考察した。第 5 章では、本研究により得られた成果を総括し、 M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) 光触媒の表面上に未ドーパ相とドーパ相が混在する不均一ドーパ構造、それらの界面が CeO_2 光触媒の水分解反応に対して活性を発現させる重要な役割を持つことを明らかにした。

参考文献

- [1] 「The World Data Centre for Greenhouse Gases」
<http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html> (Retrieved on December 12, 2020)
- [2] 「IEA World energy outlook 2019」
<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019> (Retrieved on December 12, 2020)
- [3] 「原子力・エネルギー図面集 2019」
https://www.jaero.or.jp/data/03syuppan/energy_zumen/energy_zumen.html (Retrieved on December 12, 2020)
- [4] 「資源エネルギー庁 発電コスト検証ワーキンググループ」
https://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/
(Retrieved on December 12, 2020)
- [5] 荒川 裕則, 「水分解光触媒技術—太陽光と水で水素を造る」, シーエムシー出版社, 2008, p6
- [6] 「HORIBA solar cell」
<https://www.horiba.com/jp/ja/hip/solar-cell/> (Retrieved on December 12, 2020)
- [7] 久富 隆史, 久保田 純, 堂免 一成, 「エネルギー変換型光触媒」, 日本化学会, 2017, p6.
- [8] Birkhoff R D, Painter L R, Heller J M. Measurement of reflectance by gas ionization[J]. *Applied Optics*, **1977**, 16(9): 2576-2579.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, **1972**, 238(5358): 37.
- [10] Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*:

- Photochemistry Reviews*, **2010**, 11(4): 179-209.
- [11] Pinaud B A, Benck J D, Seitz L C, et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, **2013**, 6(7): 1983-2002.
- [12] Inoue Y. Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d 0-and d 10-related electronic configurations[J]. *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2(4): 364-386.
- [13] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38(1): 253-278.
- [14] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2011**, 12(4): 237-268.
- [15] Chen S, Takata T, Domen K. Particulate photocatalysts for overall water splitting[J]. *Nature Reviews Materials*, **2017**, 2(10): 17050.
- [16] Wang Z, Li C, Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, **2019**, 48(7): 2109-2125.
- [17] Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, 97(3): 531-533.
- [18] Tabata S, Nishida H, Masaki Y, et al. Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO₂ aqueous suspension system[J]. *Catalysis Letters*, **1995**, 34(1-2): 245-249.
- [19] Sakata Y, Miyoshi Y, Maeda T, et al. Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting[J]. *Applied Catalysis A: General*, **2016**, 521: 227-232.
- [20] Jeong H, Kim T, Kim D, et al. Hydrogen production by the photocatalytic overall water

- splitting on NiO/Sr₃Ti₂O₇: effect of preparation method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, 31(9): 1142-1146.
- [21] Miseki Y, Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ over niobate and titanate photocatalysts with (111) plane-type layered perovskite structure[J]. *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2(3): 306-314.
- [22] Inoue Y, Kubokawa T, Sato K. Photocatalytic activity of sodium hexatitanate, Na₂Ti₆O₁₃, with a tunnel structure for decomposition of water[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1990** (19): 1298-1299.
- [23] Mizoguchi H, Ueda K, Orita M, et al. Decomposition of water by a CaTiO₃ photocatalyst under UV light irradiation[J]. *Materials Research Bulletin*, **2002**, 37(15): 2401-2406.
- [24] Abe R, Higashi M, Sayama K, et al. Photocatalytic activity of R₃MO₇ and R₂Ti₂O₇ (R= Y, Gd, La; M= Nb, Ta) for water splitting into H₂ and O₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110(5): 2219-2226.
- [25] Ikeda S, Hara M, Kondo J N, et al. Preparation of K₂La₂Ti₃O₁₀ by polymerized complex method and photocatalytic decomposition of water[J]. *Chemistry of Materials*, **1998**, 10(1): 72-77.
- [26] Reddy V R, Hwang D W, Lee J S. Effect of Zr substitution for Ti in KLaTiO₄ for photocatalytic water splitting[J]. *Catalysis Letters*, **2003**, 90(1-2): 39-43.
- [27] Takata T, Furumi Y, Shinohara K, et al. Photocatalytic decomposition of water on spontaneously hydrated layered perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, **1997**, 9(5): 1063-1064.
- [28] Iwase A, Teoh W Y, Amal R. Photocatalytic Overall Water Splitting over ALi₂Ti₆O₁₄ (A: 2Na and Sr) with Tunneling Structure[J]. *Chemistry Letters*, **2010**, 40(1): 108-110.
- [29] Miseki Y, Saito K, Kudo A. Nanocrystalline CaZrTi₂O₇ photocatalyst prepared by a

- polymerizable complex method in the presence of Cs_2CO_3 flux for water splitting[J]. *Chemistry Letters*, **2009**, 38(2): 180-181.
- [30] Inoue Y, Niiyama T, Asai Y, et al. Stable photocatalytic activity of BaTi_4O_9 combined with ruthenium oxide for decomposition of water[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992** (7): 579-580.
- [31] Takata T, Furumi Y, Shinohara K, et al. Photocatalytic decomposition of water on spontaneously hydrated layered perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, **1997**, 9(5): 1063-1064.
- [32] Saito K, Koga K, Kudo A. Lithium niobate nanowires for photocatalytic water splitting[J]. *Dalton transactions*, **2011**, 40(15): 3909-3913.
- [33] Iwase A, Saito K, Kudo A. Sensitization of NaMO_3 (M: Nb and Ta) photocatalysts with wide band gaps to visible light by Ir doping[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2009**, 82(4): 514-518.
- [34] Kudo A, Tanaka A, Domen K, et al. Photocatalytic decomposition of water over $\text{NiO-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, **1988**, 111(1): 67-76.
- [35] Kim H G, Hwang D W, Kim Y G, et al. Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting[J]. *Chemical Communications*, **1999**, (12): 1077-1078.
- [36] Ebina Y, Sakai N, Sasaki T. Photocatalyst of lamellar aggregates of RuO_x -loaded perovskite nanosheets for overall water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109(36): 17212-17216.
- [37] Chen D, Ye J. Selective-synthesis of high-performance single-crystalline $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ nanoribbon and SrNb_2O_6 nanorod photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, **2009**, 21(11): 2327-2333.

- [38] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. Water splitting into H₂ and O₂ on new Sr₂M₂O₇ (M= Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: factors affecting the photocatalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(3): 571-575.
- [39] Kudo A, Nakagawa S, Kato H. Overall water splitting into H₂ and O₂ under UV irradiation on NiO-loaded ZnNb₂O₆ photocatalysts consisting of d¹⁰ and d⁰ ions[J]. *Chemistry Letters*, **1999**, 28(11): 1197-1198.
- [40] Miseki Y, Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ over Cs₂Nb₄O₁₁ photocatalyst[J]. *Chemistry Letters*, **2004**, 34(1): 54-55.
- [41] Sayama K, Arakawa H, Domen K. Photocatalytic water splitting on nickel intercalated A₄Ta_xNb_{6-x}O₁₇ (A= K, Rb) [J]. *Catalysis Today*, **1996**, 28(1-2): 175-182.
- [42] Miseki Y, Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ over Ba₅Nb₄O₁₅ photocatalysts with layered perovskite structure prepared by polymerizable complex method[J]. *Chemistry Letters*, **2006**, 35(9): 1052-1053.
- [43] Miseki Y, Kudo A. Water Splitting over New Niobate Photocatalysts with Tungsten-Bronze-Type Structure and Effect of Transition Metal-Doping[J]. *ChemSusChem*, **2011**, 4(2): 245-251.
- [44] Oshima T, Lu D, Ishitani O, et al. Intercalation of highly dispersed metal nanoclusters into a layered metal oxide for photocatalytic overall water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54(9): 2698-2702.
- [45] Takahashi H, Kakihana M, Yamashita Y, et al. Synthesis of NiO-loaded KTiNbO₅ photocatalysts by a novel polymerizable complex method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **1999**, 285(1-2): 77-81.
- [46] Sayama K, Tanaka A, Domen K, et al. Photocatalytic decomposition of water over a Ni-loaded Rb₄Nb₆O₁₇ catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, **1990**, 124(2): 541-547.

- [47] Miseki Y, Kudo A. Water Splitting over New Niobate Photocatalysts with Tungsten-Bronze-Type Structure and Effect of Transition Metal-Doping[J]. *ChemSusChem*, **2011**, 4(2): 245-251.
- [48] Nishiyama H, Kobayashi H, Inoue Y. Effects of Distortion of Metal–Oxygen Octahedra on Photocatalytic Water-Splitting Performance of RuO₂-Loaded Niobium and Tantalum Phosphate Bronzes[J]. *ChemSusChem*, **2011**, 4(2): 208-215.
- [49] Luan J, Zheng S, Hao X, et al. Photophysical and photocatalytic properties of novel M₂BiNbO₇ (M= In and Ga) [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2006**, 17(7): 1368-1376.
- [50] Kato H, Kudo A. Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts[J]. *Catalysis Letters*, **1999**, 58(2-3): 153-155.
- [51] Ikeda S, Fubuki M, Takahara Y K, et al. Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting[J]. *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 300(2): 186-190.
- [52] Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A= Li, Na, and K) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(19): 4285-4292.
- [53] Machida M, Murakami S, Kijima T, et al. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates, LnTaO₄ (Ln= La, Ce, Pr, Nd, and Sm) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(16): 3289-3294.
- [54] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106(48): 12441-12447.
- [55] Kato H, Kudo A. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂[J]. *Chemical Physics Letters*, **1998**, 295(5-6): 487-492.

- [56] Otsuka H, Kim K, Kouzu A, et al. Photocatalytic performance of $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ to decomposition of H_2O into H_2 and O_2 [J]. *Chemistry Letters*, **2005**, 34(6): 822-823.
- [57] Kato H, Kudo A. Photocatalytic decomposition of pure water into H_2 and O_2 over SrTa_2O_6 prepared by a flux method[J]. *Chemistry Letters*, **1999**, 28(11): 1207-1208.
- [58] Matsui M, Iwase A, Kobayashi H, et al. Water splitting over $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ and $\text{LaZrTa}_3\text{O}_{11}$ photocatalysts with laminated structure consisting of layers of TaO_6 octahedra and TaO_7 decahedra[J]. *Chemistry Letters*, **2013**, 43(4): 396-398.
- [59] Sayama K, Arakawa H, Domen K. Photocatalytic water splitting on nickel intercalated $\text{A}_4\text{Ta}_x\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{17}$ (A= K, Rb) [J]. *Catalysis Today*, **1996**, 28(1-2): 175-182.
- [60] Kudo A, Okutomi H, Kato H. Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over $\text{K}_2\text{LnTa}_5\text{O}_{15}$ powder[J]. *Chemistry Letters*, **2000**, 29(10): 1212-1213.
- [61] Shimizu K, Tsuji Y, Hatamachi T, et al. Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate $\text{A}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A= H, K, and Rb) [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6(5): 1064-1069.
- [62] Li Y, Chen G, Zhou C, et al. Photocatalytic Water Splitting Over a Protonated Layered Perovskite Tantalate $\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$ [J]. *Catalysis Letters*, **2008**, 123(1): 80-83.
- [63] Yao W, Ye J. Photocatalytic properties of a new photocatalyst $\text{K}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [J]. *Chemical Physics Letters*, **2007**, 435(1-3): 96-99.
- [64] Shimizu K, Itoh S, Hatamachi T, et al. Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden–Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ [J]. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17(20): 5161-5166.
- [65] Tian M, Shangguan W, Tao W. The photocatalytical activities for water decomposition of $\text{K}_4\text{R}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$ (R= Y, La, Ce, Nd, Sm; M= Ta, Nb) and their photophysical properties based on the first principle calculation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**,

- 352: 95-101.
- [66] Mitsuyama T, Tsutsumi A, Hata T, et al. Enhanced photocatalytic water splitting of hydrous $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ prepared by hydrothermal treatment[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2008**, 81(3): 401-406.
- [67] Takayama T, Iwase A, Kudo A. Photocatalytic water splitting and CO_2 reduction over $\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ nanorod prepared by a polymerized complex method[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2015**, 88(4): 538-543.
- [68] Machida M, Yabunaka J, Kijima T. Efficient photocatalytic decomposition of water with the novel layered tantalate $\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ [J]. *Chemical Communications*, **1999** (19): 1939-1940.
- [69] Chen W, Chen X, Yang Y, et al. Synthesis and performance of layered perovskite-type $\text{H-ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A= Ca, Sr, Ba, $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) for photocatalytic water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39(25): 13468-13473.
- [70] Saito N, Kadowaki H, Kobayashi H, et al. A new photocatalyst of RuO_2 -loaded PbWO_4 for overall splitting of water[J]. *Chemistry Letters*, **2004**, 33(11): 1452-1453.
- [71] Ikeda S, Itani T, Nango K, et al. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure[J]. *Catalysis Letters*, **2004**, 98(4): 229-233.
- [72] Yuan Y, Zheng J, Zhang X, et al. BaCeO_3 as a novel photocatalyst with 4f electronic configuration for water splitting[J]. *Solid State Ionics*, **2008**, 178(33-34): 1711-1713.
- [73] Yanagida T, Sakata Y, Imamura H. Photocatalytic Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 over Ga_2O_3 Loaded with NiO [J]. *Chemistry Letters*, **2004**, 33(6): 726-727.
- [74] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, et al. Photocatalysis for water decomposition by RuO_2 -dispersed ZnGa_2O_4 with d^{10} configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106(35): 9048-9053.

- [75] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO₂-dispersed Zn₂GeO₄ with d¹⁰ configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108(14): 4369-4375.
- [76] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. New photocatalyst group for water decomposition of RuO₂-loaded p-block metal (In, Sn, and Sb) oxides with d¹⁰ configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(26): 6061-6063.
- [77] Sato J, Kobayashi H, Saito N, et al. Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AlInO₂ (A= Li, Na) with d¹⁰ configuration[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 158(2-3): 139-144.
- [78] Arai N, Saito N, Nishiyama H, et al. Overall water splitting by RuO₂-loaded hexagonal YInO₃ with a distorted trigonal bipyramid[J]. *Chemistry Letters*, **2007**, 37(1): 46-47.
- [79] Zhang W F, Tang J, Ye J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite[J]. *Chemical Physics Letters*, **2006**, 418(1-3): 174-178.
- [80] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. Photocatalytic water decomposition by RuO₂-loaded antimonates, M₂Sb₂O₇ (M= Ca, Sr), CaSb₂O₆ and NaSbO₃, with d¹⁰ configuration[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, 148(1-3): 85-89.
- [81] Kadowaki H, Sato J, Kobayashi H, et al. Photocatalytic activity of the RuO₂-dispersed composite p-block metal oxide LiInGeO₄ with d¹⁰-d¹⁰ configuration for water decomposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109(48): 22995-23000.
- [82] Wang Q, Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies[J]. *Chemical Reviews*, **2019**, 120(2): 919-985.
- [83] Maeda K, Teramura K, Lu D, Saito N, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water[J]. *Nature*, **2006**, 440(7082): 295.
- [84] Lee Y, Terashima H, Shimodaira Y, et al. Zinc germanium oxynitride as a photocatalyst

- for overall water splitting under visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111(2): 1042-1048.
- [85] Jensen L L, Muckerman J T, Newton M D. First-Principles Studies of the Structural and Electronic Properties of the $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ Solid Solution Photocatalyst[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112(9): 3439-3446.
- [86] Maeda K, Lu D, Domen K. Direct water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by using modified TaON photocatalysts with d^0 electronic configuration[J]. *Chemistry A European Journal*, **2013**, 19(16): 4986-4991.
- [87] Xu J, Pan C, Takata T, et al. Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride CaTaO_2N under visible light irradiation[J]. *Chemical Communications*, **2015**, 51(33): 7191-7194.
- [88] Pan C, Takata T, Nakabayashi M, et al. A complex perovskite-type oxynitride: the first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54(10): 2955-2959.
- [89] Pan C, Takata T, Kumamoto K, et al. Band engineering of perovskite-type transition metal oxynitrides for photocatalytic overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4(12): 4544-4552.
- [90] Wang Z, Inoue Y, Hisatomi T, et al. Overall water splitting by Ta_3N_5 nanorod single crystals grown on the edges of KTaO_3 particles[J]. *Nature Catalysis*, **2018**, 1(10): 756.
- [91] Wang Q, Nakabayashi M, Hisatomi T, et al. Oxysulfide photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting[J]. *Nature Materials*, **2019**: 1.
- [92] Zhang G, Lan Z A, Lin L, et al. Overall water splitting by Pt/g- C_3N_4 photocatalysts without using sacrificial agents[J]. *Chemical Science*, **2016**, 7(5): 3062-3066.
- [93] Kibria M G, Nguyen H P T, Cui K, et al. One-step overall water splitting under visible

- light using multiband InGaN/GaN nanowire heterostructures[J]. *ACS Nano*, **2013**, 7(9): 7886-7893.
- [94] Konta R, Ishii T, Kato H, et al. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO₃ under visible light irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108(26): 8992-8995.
- [95] Abe R, Takata T, Sugihara H, et al. Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and WO₃ with an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator[J]. *Chemical Communications*, **2005**, (30): 3829-3831.
- [96] Higashi M, Abe R, Ishikawa A, et al. Z-scheme overall water splitting on modified-TaON photocatalysts under visible light ($\lambda < 500$ nm) [J]. *Chemistry Letters*, **2007**, 37(2): 138-139.
- [97] Abe R, Shinmei K, Hara K, et al. Robust dye-sensitized overall water splitting system with two-step photoexcitation of coumarin dyes and metal oxide semiconductors[J]. *Chemical Communications*, **2009** (24): 3577-3579.
- [98] Tabata M, Maeda K, Higashi M, et al. Modified Ta₃N₅ powder as a photocatalyst for O₂ evolution in a two-step water splitting system with an iodate/iodide shuttle redox mediator under visible light[J]. *Langmuir*, **2010**, 26(12): 9161-9165.
- [99] Sasaki Y, Nemoto H, Saito K, et al. Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(40): 17536-17542.
- [100] Iwase A, Ng Y H, Ishiguro Y, et al. Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133(29): 11054-11057.
- [101] Wang Q, Li Y, Hisatomi T, et al. Z-scheme water splitting using particulate

- semiconductors immobilized onto metal layers for efficient electron relay[J]. *Journal of Catalysis*, **2015**, 328: 308-315.
- [102] Wang Q, Hisatomi T, Suzuki Y, et al. Particulate photocatalyst sheets based on carbon conductor layer for efficient Z-scheme pure-water splitting at ambient pressure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(4): 1675-1683.
- [103] Wang Q, Okunaka S, Tokudome H, et al. Printable photocatalyst sheets incorporating a transparent conductive mediator for z-scheme water splitting[J]. *Joule*, **2018**, 2(12): 2667-2680.
- [104] Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%[J]. *Nature Materials*, **2016**, 15(6): 611.
- [105] Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2010**, 1(18): 2655-2661.
- [106] Yoshida M, Takanabe K, Maeda K, et al. Role and function of noble-metal/Cr-layer core/shell structure cocatalysts for photocatalytic overall water splitting studied by model electrodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(23): 10151-10157.
- [107] Takata T, Pan C, Nakabayashi M, et al. Fabrication of a core-shell-type photocatalyst via photodeposition of group IV and V transition metal oxyhydroxides: An effective surface modification method for overall water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137(30): 9627-9634.
- [108] Bau J A, Takanabe K. Ultrathin microporous SiO₂ membranes photodeposited on hydrogen evolving catalysts enabling overall water splitting[J]. *ACS Catalysis*, **2017**, 7(11): 7931-7940.
- [109] Garcia-Esparza A T, Shinagawa T, Ould-Chikh S, et al. An Oxygen-Insensitive Hydrogen

- Evolution Catalyst Coated by a Molybdenum-Based Layer for Overall Water Splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, 56(21): 5780-5784.
- [110] Murthy D H K, Matsuzaki H, Wang Z, et al. Origin of the overall water splitting activity of Ta₃N₅ revealed by ultrafast transient absorption spectroscopy[J]. *Chemical Science*, **2019**, 10(20): 5353-5362.
- [111] Ham Y, Hisatomi T, Goto Y, et al. Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4(8): 3027-3033.
- [112] Zhang G, Lin L, Li G, et al. Ionothermal Synthesis of Triazine–Heptazine-Based Copolymers with Apparent Quantum Yields of 60% at 420 nm for Solar Hydrogen Production from “Sea Water” [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57(30): 9372-9376.
- [113] Maegli A E, Pokrant S, Hisatomi T, et al. Enhancement of photocatalytic water oxidation by the morphological control of LaTiO₂N and cobalt oxide catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 118(30): 16344-16351.
- [114] Iwase A, Kato H, Kudo A. The effect of alkaline earth metal ion dopants on photocatalytic water splitting by NaTaO₃ powder[J]. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **2009**, 2(9): 873-877.
- [115] Kudo A, Kato H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO₃ photocatalysts for efficient water splitting[J]. *Chemical Physics Letters*, **2000**, 331(5-6): 373-377.
- [116] Kudo A, Niishiro R, Iwase A, et al. Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts[J]. *Chemical Physics*, **2007**, 339(1-3): 104-110.
- [117] Takata T, Domen K. Defect engineering of photocatalysts by doping of aliovalent metal

- cations for efficient water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(45): 19386-19388.
- [118] Sakata Y, Miyoshi Y, Maeda T, et al. Photocatalytic property of metal ion added SrTiO₃ to Overall H₂O splitting[J]. *Applied Catalysis A: General*, **2016**, 521: 227-232.
- [119] Arai N, Saito N, Nishiyama H, et al. Effects of divalent metal ion (Mg²⁺, Zn²⁺ and Be²⁺) doping on photocatalytic activity of ruthenium oxide-loaded gallium nitride for water splitting[J]. *Catalysis Today*, **2007**, 129(3-4): 407-413.
- [120] Arai N, Saito N, Nishiyama H, et al. Effects of doping on photocatalytic activity for water splitting of metal oxides and nitride[C]//*Solar Hydrogen and Nanotechnology II. International Society for Optics and Photonics*, **2007**, 6650: 665008.
- [121] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125(10): 3082-3089.
- [122] Mu L, Zhao Y, Li A, et al. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO₃ exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9(7): 2463-2469.
- [123] Takata T, Jiang J, Sakata Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, **2020**, 581(7809): 411-414.
- [124] Yuan Y P, Ruan L W, Barber J, et al. Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, **2014**, 7(12): 3934-3951.
- [125] Wang X, Li C. Roles of phase junction in photocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, 122(37): 21083-21096.
- [126] Mi Y, Weng Y. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO₂[J]. *Scientific Reports*, **2015**, 5(1): 1-10.

- [127] Kang J, Wu F, Li S S, et al. Calculating band alignment between materials with different structures: the case of anatase and rutile titanium dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116(39): 20765-20768.
- [128] Kafizas A, Wang X, Pendlebury S R, et al. Where do photogenerated holes go in anatase: rutile TiO₂? A transient absorption spectroscopy study of charge transfer and lifetime[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, 120(5): 715-723.
- [129] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂[J]. *Nature Materials*, **2013**, 12(9): 798.
- [130] Gao Y, Zhu J, An H, et al. Directly probing charge separation at interface of TiO₂ phase junction[J]. *The journal of Physical Chemistry Letters*, **2017**, 8(7): 1419-1423.
- [131] Wang X, Xu Q, Li M, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an α - β phase junction on Ga₂O₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51(52): 13089-13092.
- [132] Kullgren J, Castleton C W M, Müller C, et al. B3LYP calculations of cerium oxides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, 132(5): 054110.
- [133] Pfau A, Schierbaum K D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study[J]. *Surface Science*, **1994**, 321(1-2): 71-80.
- [134] Koelling D D, Boring A M, Wood J H. The electronic structure of CeO₂ and PrO₂[J]. *Solid State Communications*, **1983**, 47(4): 227-232.
- [135] Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces[J]. *Surface Science*, **1998**, 409(2): 307-319.
- [136] Yabe S, Yamashita M, Momose S, et al. Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3(7): 1003-1008.

- [137] Bamwenda G R, Sayama K, Arakawa H. The photoproduction of O₂ from a suspension containing CeO₂ and Ce⁴⁺ cations as an electron acceptor[J]. *Chemistry Letters*, **1999**, 28(10): 1047-1048.
- [138] Kadowaki H, Saito N, Nishiyama H, et al. RuO₂-loaded Sr²⁺-doped CeO₂ with d⁰ electronic configuration as a new photocatalyst for overall water splitting[J]. *Chemistry Letters*, **2007**, 36(3): 440-441.
- [139] Ayawanna J, Teoh W T, Niratisairak S, et al. Gadolinia-modified ceria photocatalyst for removal of lead (II) ions from aqueous solutions[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2015**, 40: 136-139.
- [140] Ayawanna J, Sato K. Photoelectrodeposition effect of lanthanum oxide-modified ceria particles on the removal of lead (II) ions from water[J]. *Catalysis Today*, **2019**, 321: 128-134.

第2章 光触媒の作製とドーピング構造、ドーピング状態に関するキャラクタリゼーション

2-1 はじめに

第1章の1-6に述べたように、本研究では、光触媒の電荷分離を促進する方法に焦点を置いて、2つの電子状態が異なる半導体を複合する代わりに、一つの粒子に対して部分的に電子状態を変える方法を提案した。また、異種元素ドーピングは半導体の電子状態を変える手法のひとつであり、異種元素を部分的にドーピングする(不均一ドーピング)ことで、ドーピング相と未ドーピング相が異なる電子状態が示されたため、そのドーピング相/未ドーピング相の界面は電荷分離場となると推測した。この提案を実証するために、本研究では M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) に着目した。

本章では、ドーピング相と未ドーピング相が混在する不均一ドーピング構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) は 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で作製した。また、固相法で作製した試料の中に、未反応の Sm_2O_3 や Y_2O_3 が残っているため、酸処理により除去した。酸溶液に溶解した Sm_2O_3 や Y_2O_3 の量を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Inductivity coupled plasma optical emission spectrometer ; ICP-OES)を測定し、 CeO_2 の平均ドーピング濃度を算出した。また、参照サンプルとして、未ドーピング相の CeO_2 は、市販の CeO_2 を 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で作製した。一方、ドーピング相のみを有する均一ドーピング構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) は共沈法を用いて 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) を作製した。また、X線回折の結果に述べるが、不均一ドーピング構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) に、そのドーピング相の濃度が異なるため、ドーパント濃度が 0.1 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%, 5.0 mol%, 20.0 mol%, 30.0 mol% の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) も作製した。試料のキャラクタリゼーションとして、X線回折

法(X-ray diffraction; XRD)を用いて M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーピング相構造の同定を行った。また、固相法で作製した試料の最表面にドーパント元素の濃度を算出するため、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)の測定を行った。更に、ドーピング状態およびドーピング相/未ドーピング相の界面状態を観察するため、エネルギー分散型X線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)備えている走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope; STEM)と電界放出形走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope)の測定を行った。これらの解析の結果に基づいて、共沈法と固相法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーピング構造、ドーピング状態およびドーピング相/未ドーピング相の界面について考察する。

2-2 実験

2-2-1 試料の調製

2-2-1-1 未ドーブ CeO₂の作製

Fig.2-1 のフローチャートに示すように、市販の CeO₂ 粉末をメノウ乳鉢で粉碎した後、アルミナるつぼに移し、電気炉(スーパーバーン, モトヤマ NH-3035F)を用いて 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K および 1773 K の温度(昇温速度: 200 K/h)で大気中に 16 時間の焼成を行った。これらの試料は 1273K-CeO₂, 1373K-CeO₂, 1473K-CeO₂, 1573K-CeO₂, 1673K-CeO₂ および 1773K-CeO₂ で表す。

2-2-1-2 共沈法を用いて M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)の作製

Ce(NO₃)₃ · 6H₂O(ナカライテスク、純度 99.9 %)と Sm(NO₃)₃ · 6H₂O(ナカライテスク、純度 99.9 %)や Y(NO₃)₃ · 6H₂O(高純度化学、純度 99.9 %)を原料として、Fig.2-2 と Fig.2-3 のフローチャートに示すように 2 組の試料を作製した。一組の試料はドーパントの仕込み量を $M^{3+}/M^{3+}+Ce^{3+}=10.0 \text{ mol\%}$ (M=Sm, Y)に固定し、1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の温度で焼成した。もう一組の試料は焼成温度を T(Sm³⁺-doped CeO₂, T=1673 K; Y³⁺-doped CeO₂, T=1573 K)に固定し、ドーパントの仕込み量のみを変えた。第3章に述べるが、この焼成温度 T は固相法で作製した試料の最大活性を示した温度となる。Fig.2-2 のフローチャートにおいては、目的量の硝酸塩を秤量して蒸留水に溶解させ、この硝酸塩水溶液にアンモニア水(ナカライテス

ク、28 %)を滴下し、常温で2hの攪拌を行った。得られたのスラリーは、ろ過によって分離し、乾燥機の中で333 Kの温度で一晩を乾燥した。その後、乾燥したスラリーの粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、アルミナるつぼに移して電気炉(スーパーバーン, モトヤマ NH-3035F)で1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K および1773 Kの温度(昇温速度: 200 K/h)で大気中に16時間の焼成を行った。これらの試料はCPT- x K-10.0SDC/YDC (SDC, Sm^{3+} -doped CeO_2 ; YDC, Y^{3+} -doped CeO_2 ; x =焼成温度, e.g. CPT-1573K-10.0SDC/YDC)で表す。Fig.2-3 には M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$)の作製手順はFig.2-2と同様に、ドーパントの仕込み量を $\text{M}^{3+}/\text{M}^{3+}+\text{Ce}^{3+}=0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0$ mol% ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$)に調製し、温度 T (Sm^{3+} -doped $\text{CeO}_2, T=1673$ K; Y^{3+} -doped $\text{CeO}_2, T=1573$ K)で焼成することによって、異なるドーパ濃度を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$)を作製した。これらの試料はCPT-1673K/1573K- y SDC/YDC (y =異種金属イオンの仕込み量, e.g. CPT-1673K/1573K-20.0SDC/YDC)で表す。

2-2-1-3 固相法を用いて M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$)の作製

出発原料として、 CeO_2 (ナカライテスク、純度99.9%)粉末と Sm_2O_3 (高純度化学、純度99.9%)粉末や Y_2O_3 (ナカライテスク、純度99.9%)粉末を用いてFig.2-4に示したように作製した。 $\text{M}^{3+}/\text{M}^{3+}+\text{Ce}^{4+}=10.0$ mol%とする目的量の CeO_2 と Sm_2O_3 や Y_2O_3 の粉末を秤量し、メノウ乳鉢で混合粉砕した後、アルミナるつぼに移して電気炉(スーパーバーン, モトヤマ NH-3035F)で1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K および1773 Kの温度(昇温速度: 200 K/h)で大気中に16時間の焼成を行った。また、未反応の Sm_2O_3 や Y_2O_3 が残っているため、酸処理を施して除去した。酸処理の手順は、各焼成温度で得た試料3.00 gを200 mlのpH=1の硝酸(ナカライテスク, Extra Pure Reagent)水溶液に入れ、常温で4hの攪拌を施し、反応時間が経過した後、ろ過を行

って酸溶液を回収した。また、酸溶液中に溶解した M_2O_3 ($M=Sm, Y$) の量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Inductivity coupled plasma optical emission spectrometer ; ICP-OES) より測定し、 CeO_2 の平均ドーパ濃度を算出した。最後、大量の蒸留水で洗浄を行い、乾燥機に移して 333 K、4 h の条件で乾燥した。これらの試料は SSR- x K-10.0SDC/YDC (x =焼成温度, e.g. SSR-1573K-10.0SDC/YDC) で表す。また、各方法と条件で作製した試料の略語は Table 2-1 に示したようにまとめた。

Table 2-1 Abbreviation of fabricated samples by different methods and conditions.

sample	method	dopant	dopant concentration	calcination temperature	abbreviation				
CeO_2	-	-	-	1273 K	1273K-CeO ₂				
				1373 K	1373K-CeO ₂				
				1473 K	1473K-CeO ₂				
				1573 K	1573K-CeO ₂				
				1673 K	1673K-CeO ₂				
				1773 K	1773K-CeO ₂				
				Sm/Y	10.0 mol %	1273 K	CPT-1273K-10.0SDC/YDC		
				Sm/Y	10.0 mol %	1373 K	CPT-1373K-10.0SDC/YDC		
				Sm/Y	10.0 mol %	1473 K	CPT-1473K-10.0SDC/YDC		
				Sm/Y	10.0 mol %	1573 K	CPT-1573K-10.0SDC/YDC		
				Sm/Y	10.0 mol %	1673 K	CPT-1673K-10.0SDC/YDC		
				Sm/Y	10.0 mol %	1773 K	CPT-1773K-10.0SDC/YDC		
M^{3+} -doped CeO ₂ (M=Sm,Y)	co-precipitation (CPT) with different calcination temperature	Sm/Y	10.0 mol %	0.1 mol %	CPT-1673K-0.1SDC/YDC				
				0.5 mol %	CPT-1673K-0.5SDC/YDC				
				1.0 mol %	CPT-1673K-1.0SDC/YDC				
				5.0 mol %	CPT-1673K-5.0SDC/YDC				
				20.0 mol %	CPT-1673K-20.0SDC/YDC				
				30.0 mol %	CPT-1673K-30.0SDC/YDC				
				solid state reaction (SSR)	with different dopant concentration	Sm/Y	10.0 mol %	1273 K	SSR-1273K-10.0SDC/YDC
								1373 K	SSR-1373K-10.0SDC/YDC
								1473 K	SSR-1473K-10.0SDC/YDC
								1573 K	SSR-1573K-10.0SDC/YDC
								1673 K	SSR-1673K-10.0SDC/YDC
								1773 K	SSR-1773K-10.0SDC/YDC
with different calcination temperature	Sm/Y	10.0 mol %	10.0 mol %	1273 K	SSR-1273K-10.0SDC/YDC				
				1373 K	SSR-1373K-10.0SDC/YDC				
				1473 K	SSR-1473K-10.0SDC/YDC				
				1573 K	SSR-1573K-10.0SDC/YDC				
				1673 K	SSR-1673K-10.0SDC/YDC				
				1773 K	SSR-1773K-10.0SDC/YDC				

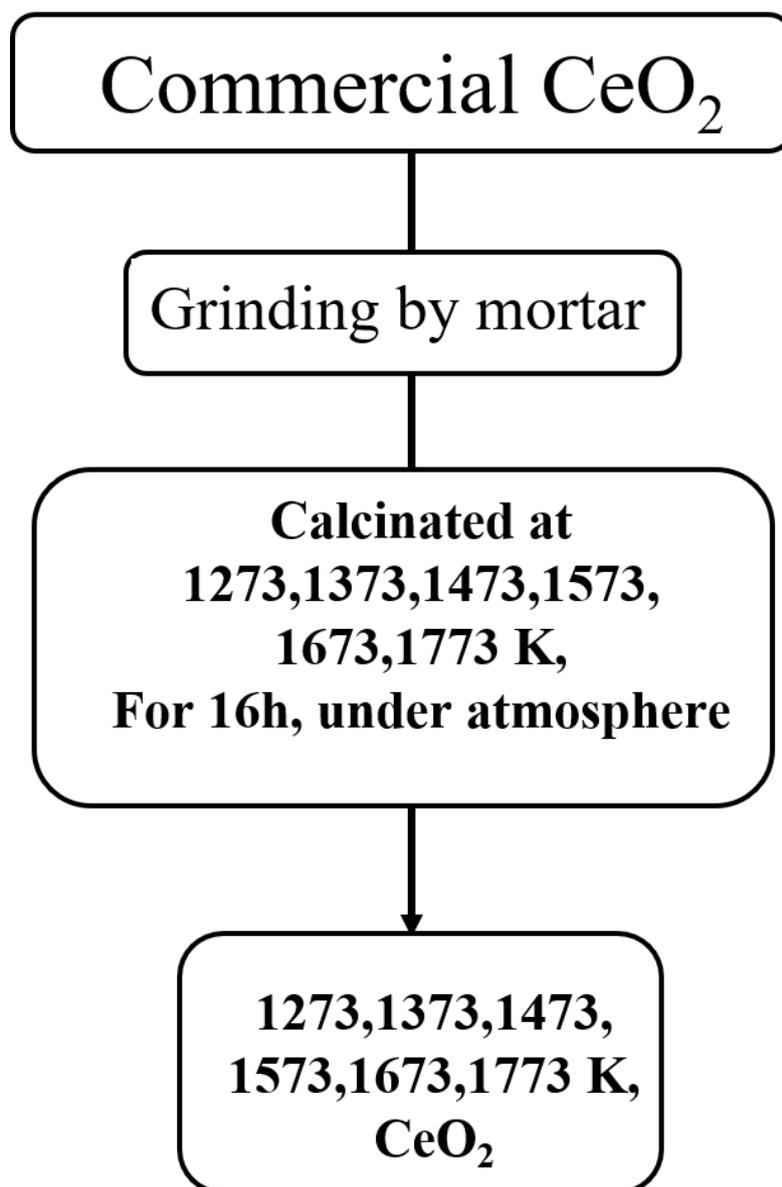


Fig.2-1 Flowchart of fabrication process of CeO_2 calcinated at different temperatures.

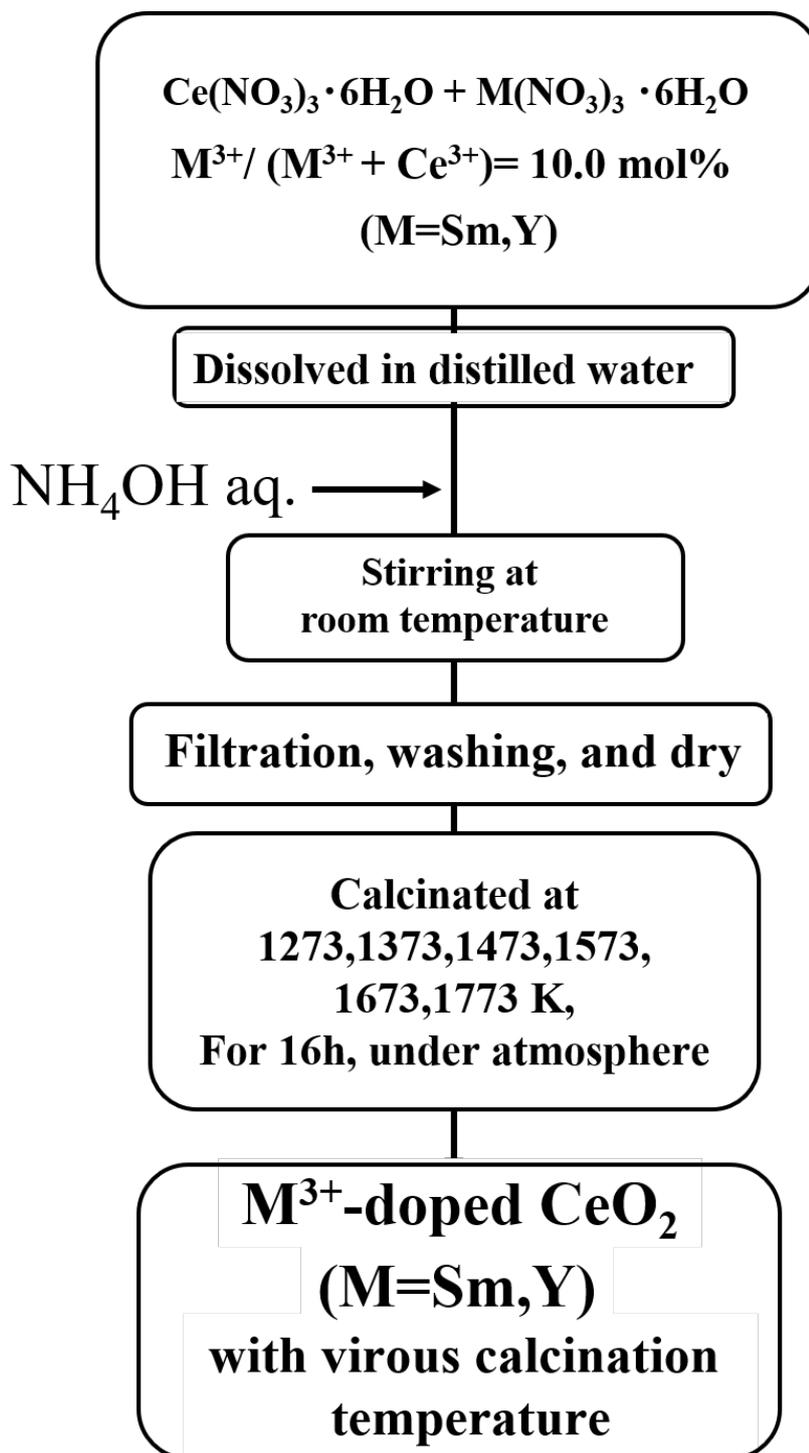


Fig.2-2 Flowchart of fabrication process of 10.0 mol% - M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y) by co-precipitation method at different calcination temperatures.

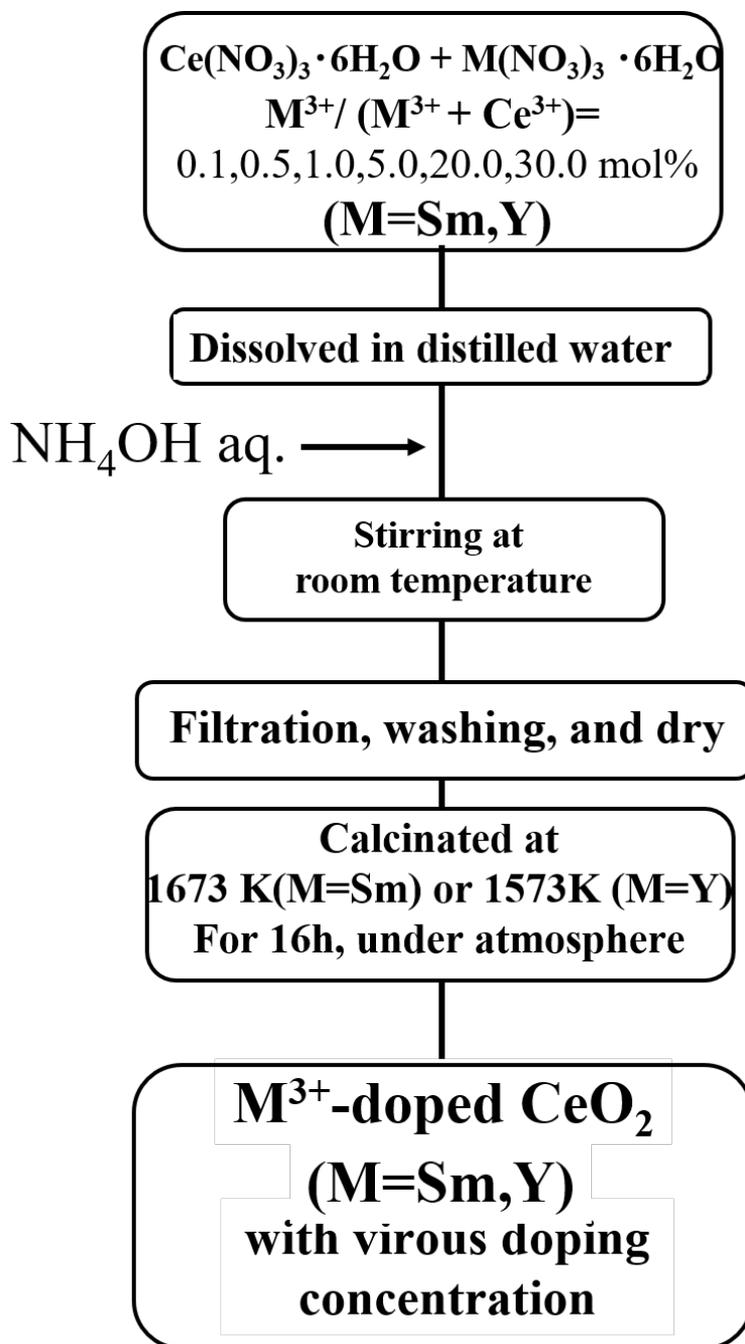


Fig.2-3 Flowchart of fabrication process of M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) with 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0 mol% doping concentrations by co-precipitation method at 1673 K ($M=Sm$) or 1573K ($M=Y$).

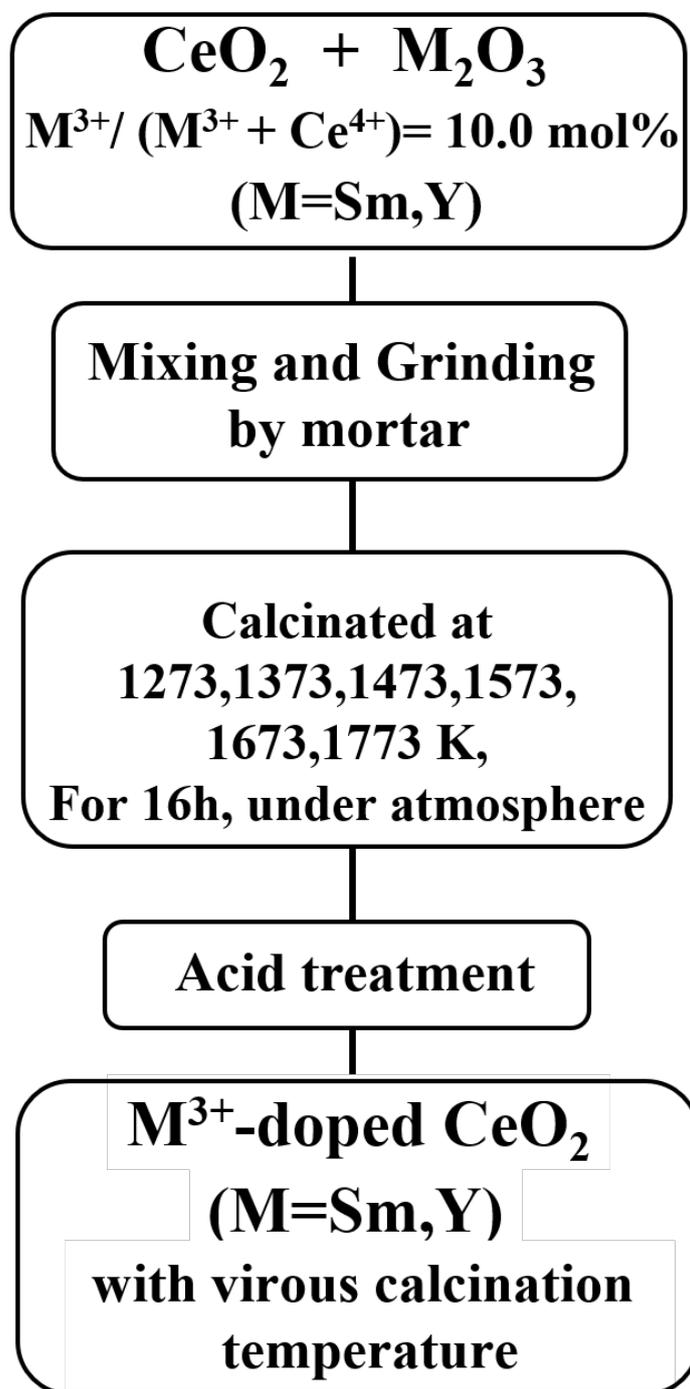


Fig.2-4 Flowchart of fabrication process of M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y) by solid state reaction at different calcination temperatures.

2-2-2 ドープ構造、ドープ状態に関するキャラクタリゼーション

2-2-2-1 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折装置(XRD, Rigaku 社製 RINT-2000HF+/PC)を用いて各試料の X 線回折パターンを測定し、結晶相の同定を行った。試料粉末をガラス試料ホルダーに圧着し、Table 2-2 と Table 2-3 に示した条件で X 線回折の測定を行った。回折パターンの角度補正を行うために、SiO₂ と各試料を 1:3 の重量比で混合し測定を行い、SiO₂ の回折パターンより補正を施した。

Table 2-2 Measurement conditions for continuous mode in XRD.

Tube voltage	40 kV
Tube current	30 mA
Target	Cu
Drive axes	2 θ/deg.
Start angle	10.00 deg.
Stop angle	90.00 deg.
Scan speed	2.000 deg./min.
Sampling width	0.020 deg.

Table 2-3 Measurement conditions for Fix Time mode in XRD.

Tube voltage	40 kV
Tube current	30 mA
Target	Cu
Drive axes	2 θ/deg.
Start angle	55.50 deg.
Stop angle	57.00 deg.
Sampling width	0.004 deg.

2-2-2-2 ICP-OES 発光分光測定

2-2-1-3 に述べたが、酸溶液に溶解した M_2O_3 ($M=Sm, Y$) の量は ICP 発光分光分析装置(株式会社島津製作所、ICPS-7510)によって定量した。ICP に使った標準溶液においては、仕込み量(10.0 mol%)の M_2O_3 ($M=Sm, Y$) を 200 ml の酸溶液に溶かして、10.0 mol% の溶液とした。この溶液を 0.1 倍、0.01 倍に薄めて、仕込んだ M_2O_3 ($M=Sm, Y$) の 1.0, 0.1 mol% が溶出した溶液とした。更に、蒸留水(0.0 mol%)を加えて、0.1, 1.0, 10.0 mol% の溶液を 4 点検量線とした。

2-2-2-3 X 線光電子分光測定

固相法で作製した試料の最表面に異種金属イオンの有無を確認するため、X 線光電子分光装置(XPS, 日本電子株式会社; JPS-9010TR)を用いて測定した。粉末試料を 1 cm×1 cm の In 基板の上に圧着し、導電性 Cu テープで In 基板を試料ホルダーに固定した。Table 2-4 に示した条件で市販の CeO_2 、固相法で作製した SDC や YDC、および共沈法の CPT-1673K-SDC や CPT-1573K-YDC における Ce 3d, Sm 3d や Y 3d 軌道の光電子スペクトルを測定した。また、チャージアップを補正するため、C1s 軌道電子の束縛エネルギーも測定し、284.6 eV の値を用いて補正を施した。

Table 2-4 Measurement conditions for narrow scan in XPS.

Tube voltage	10 kV
Tube current	10 mA
Target	Mg
Step	0.1 eV
Dwell time	100 ms
Pass Energy	20 eV
Measurement Vacuum	10⁻⁶ Pa
Spot size	20 × 20 μm

2-2-2-4 走査型透過電子顕微鏡観察および元素マッピング

エネルギー分散型X線分光器(EDS; Bulker Quantax)が備えている走査型透過電子顕微鏡(STEM, HITACHI High-Tech, HT7700)を用いて、CeのL α 線、SmのK α 線およびYK α 線により元素マッピングを行った。前準備においては、一匙の試料(約0.05 g)を1 mlの蒸留水に入れて超音波分散することにより、懸濁液を作製した。その後、ピペットを用いてCuグリッドメッシュに3滴ぐらいを滴下した。最後、デシケーターに一晩乾燥させた後、Table 2-5に示す条件でSTEM/EDS元素マッピングを行った。

Table 2-5 Measurement conditions for STEM/EDS mapping.

Sample holder	Cu grid mesh
Accelerating voltage	100 kV
Emission current	20 μA
Inclination angle	20°
Detection signal	Dark Field

2-2-2-5 電界放出形走査電子顕微鏡観察および元素マッピング

作製した粒子表面のドーピング状態および界面状態を観察ため、エネルギー分散型X線分光器(EDS, OXFORD INSTRUMENTS, X-MAX)が備えている電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, HITACHI High Tech, SU8230)を用いて Table 2-6 に示す条件で Ce の $M\alpha$ 線、Sm の $L\alpha$ 線および Y の $L\alpha$ 線によりそれらの分布を調べた。測定する前に、カーボンペーストを塗った試料台の上に目標試料を軽く埋め込んで、デシケータに一晩乾燥させた。また、EDS マッピングの測定条件において、より高い加速電圧と長いワーキングディスタンス(W.D.)を使ったため、最表面の状態が観察できない。このため、元素マッピングの結果を取得した後、Table 2-7 に示した条件で、粒子表面の形状を観察した。

Table 2-6 Measurement conditions for FE-SEM/EDS mapping.

Sample stage	Aluminum
Accelerating voltage	6.0 kV
Emission current	10 μA
W.D.	15 mm
Detection signal	Backscattered Electron

Table 2-7 Measurement conditions for FE-SEM observing.

Sample stage	Aluminum
Accelerating voltage	2.0 kV
Emission current	10 μA
W.D.	3 mm
Detection signal	Secondary Electron

2-3 結果

2-3-1 粉末 X 線回折測定

Fig.2-5 に市販の CeO_2 (a) と各温度で焼成した 1273K- CeO_2 (b),1373K- CeO_2 (c),1473K- CeO_2 (d),1573K- CeO_2 (e),1673K- CeO_2 (f)および 1773K- CeO_2 (g)の X 線回折パターンを示す。各試料の回折パターンは ICDD(#01-071-4199)に記載されている螢石構造を待つ CeO_2 の回折パターンと一致し、不純物に由来するピークが見られなかった。また、XRD パターンの全体を代表する 311 回折ピークの拡大図から、市販の CeO_2 と各温度で焼成した CeO_2 に対して明らかなピークシフトが見られなかった。

Fig.2-6 に共沈法を用いて各焼成温度で作製した CPT-1273K-10.0SDC (b),CPT-1373K-10.0SDC (c),CPT-1473K-10.0SDC (d),CPT-1573K-10.0SDC (e),CPT-1673K-10.0SDC (f)および CPT-1773K-10.0SDC (g)の X 線回折パターンを示す。比較のために、市販 CeO_2 の X 線回折パターン(a)も示された。各焼成温度で作製した共沈法の 10.0SDC においては、不純物の回折パターンが見られず、 CeO_2 のような螢石構造に帰属するピークが検出された。また、311 回折ピークの拡大図から、各試料ピークの半値幅の明らかな変化が見られず、市販の CeO_2 より低角度側にシフトすることが観察された。

Fig.2-7 に異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した CPT-1673K-0.1SDC (b),CPT-1673K-0.5SDC (c),CPT-1673K-1.0SDC (d),CPT-1673K-5.0SDC (e),CPT-1673K-10.0SDC (f), CPT-1673K-20.0SDC (g)および CPT-1673K-30.0SDC (h)の X 線回折パターンを示す。比較のため、市販 CeO_2 の XRD パターン(a)も示した。いずれの試料においても、不純物の X 線回折パターンが検出されず、螢石構造に帰属するパターンが見られた。また、各試料の 311 回折ピークの拡大図から、ドーパ濃度が 1.0 mol%以下の SDC では明らかなピークシフトが見られなかったが、ドーパ濃度の増加に伴い、回折のピ

ークが徐々に低角度側にシフトすることが見られた。

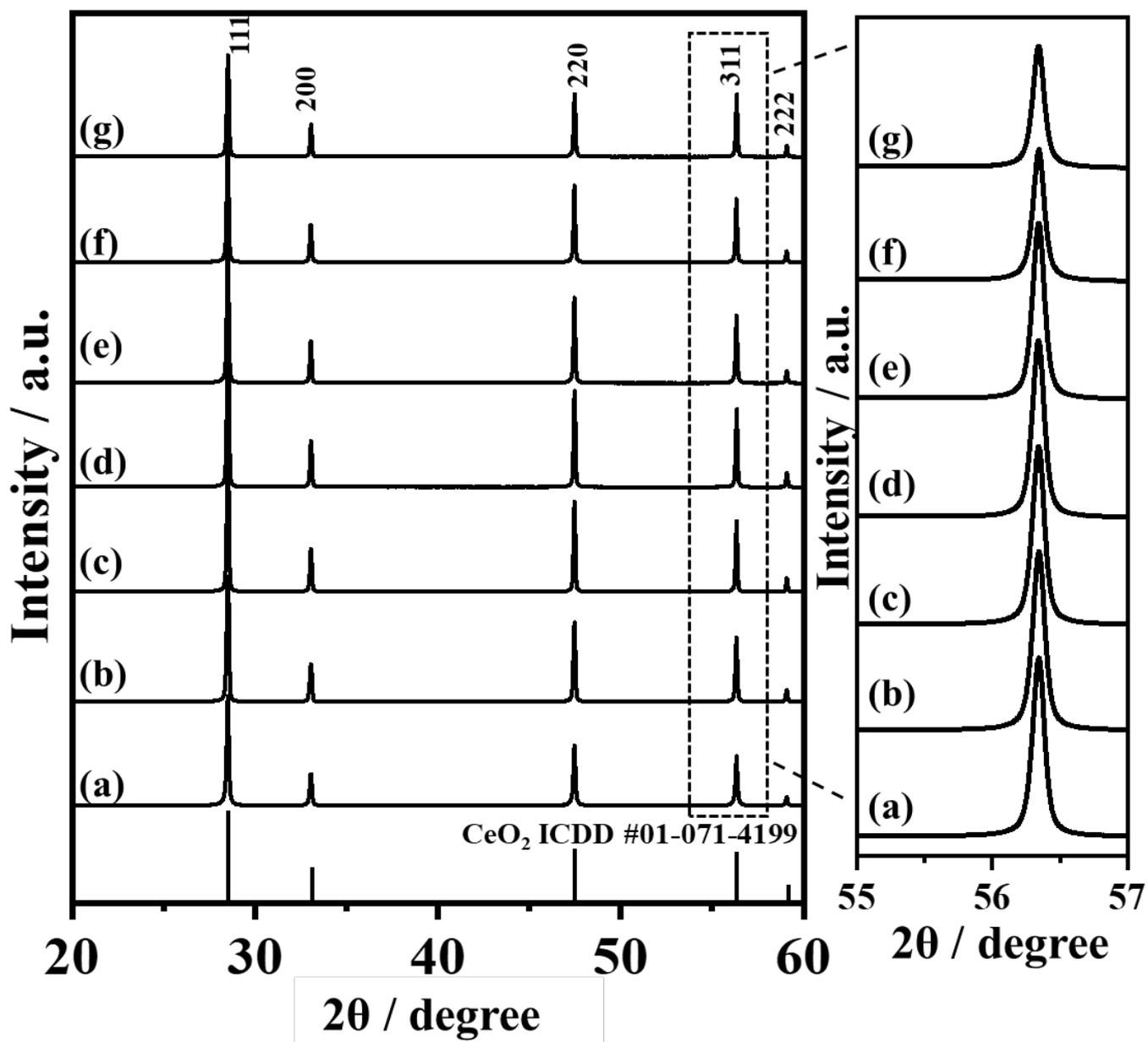


Fig.2-5 X-ray diffraction patterns of commercial CeO₂ (a), 1273K-CeO₂ (b), 1373K-CeO₂ (c), 1473K-CeO₂ (d), 1573K-CeO₂ (e), 1673K-CeO₂ (f) and 1773K-CeO₂ (g), in the range of 20-60°.

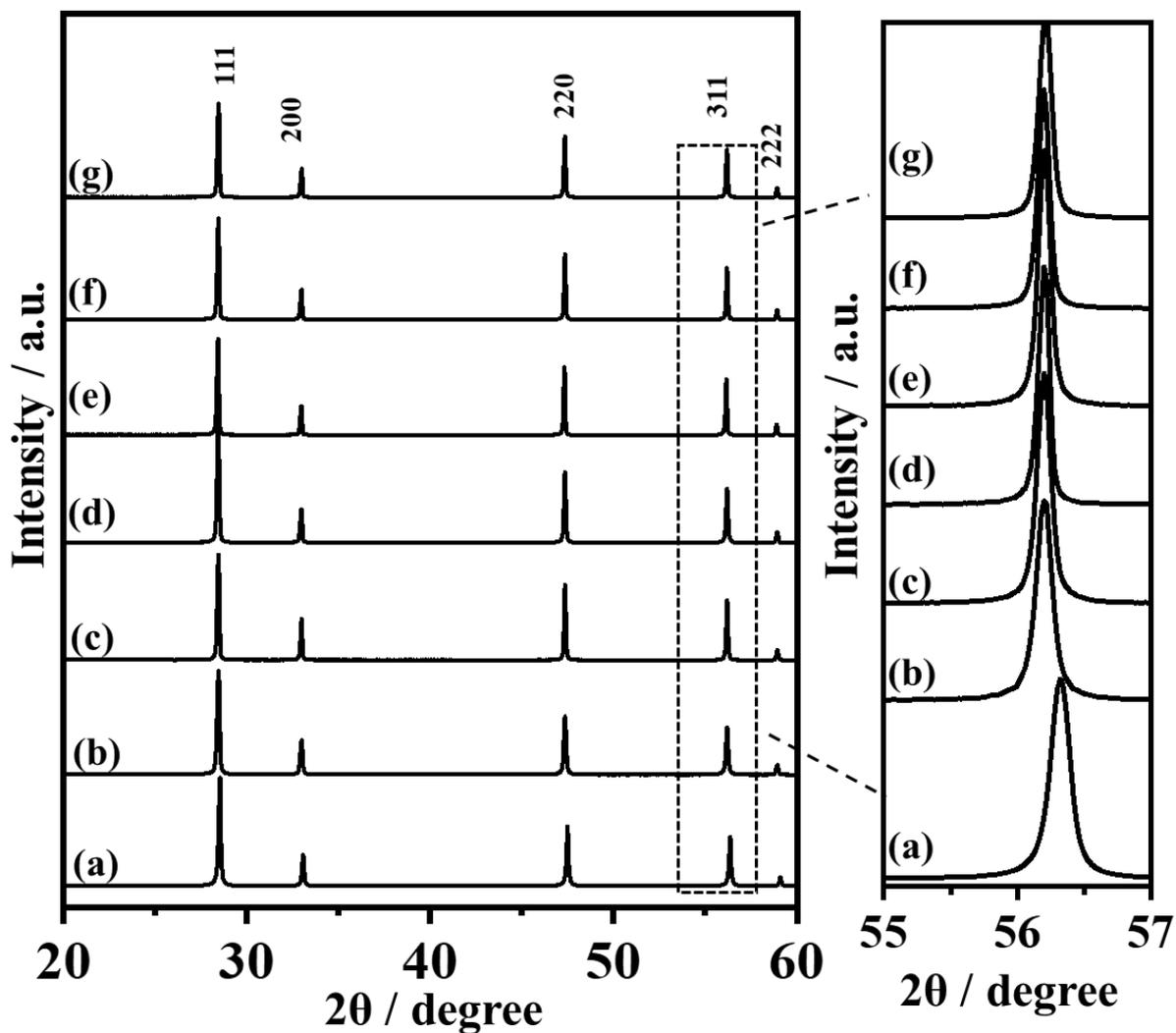


Fig.2-6 X-ray diffraction patterns of commercial CeO_2 (a), CPT-1273K-10.0SDC (b), CPT-1373K-10.0SDC (c), CPT-1473K-10.0SDC (d), CPT-1573K-10.0SDC (e), CPT-1673K-10.0SDC (f) and CPT-1773K-10.0SDC(g) in the range of 20-60°.

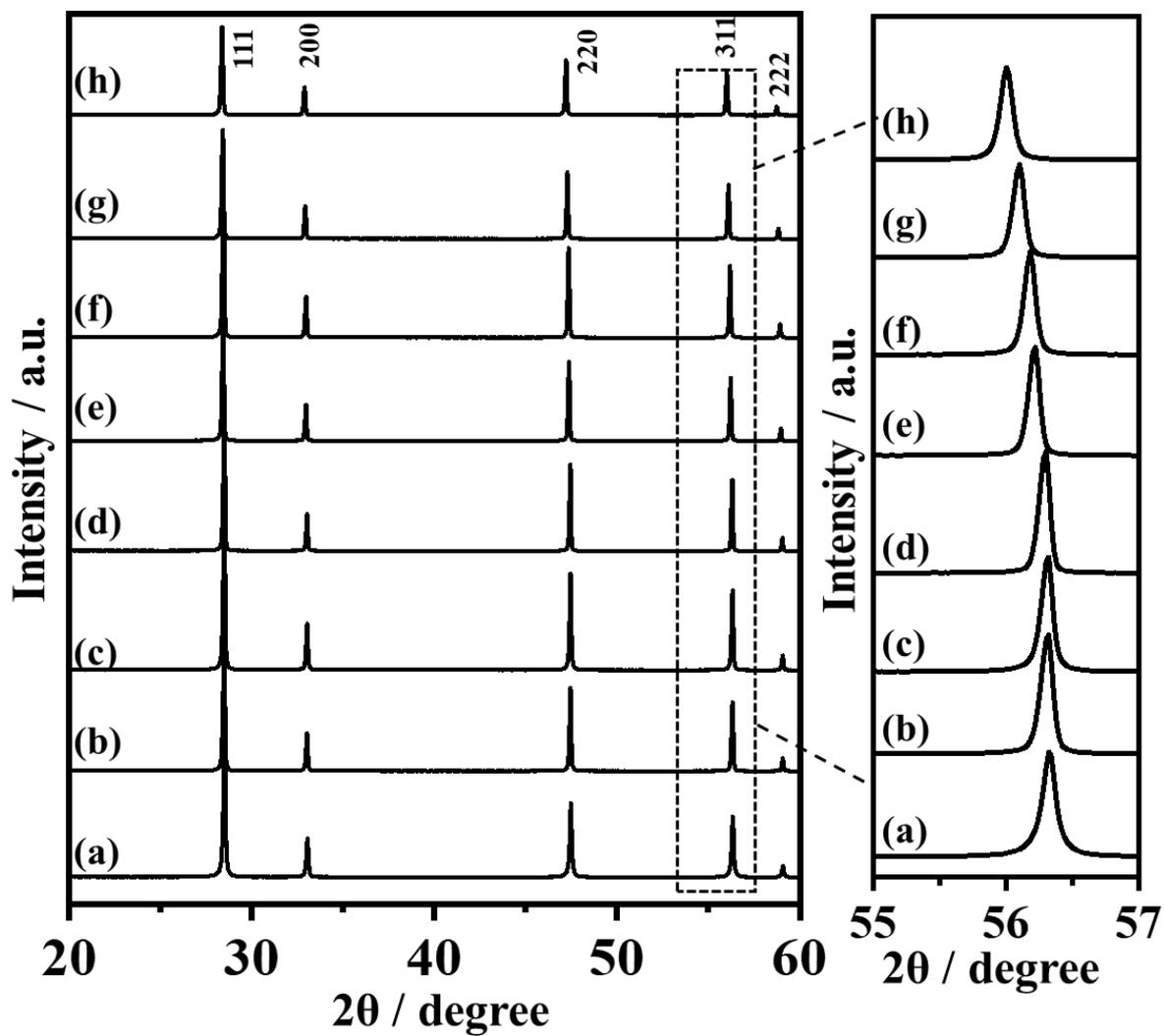


Fig.2-7 X-ray diffraction patterns of commercial CeO_2 (a), CPT-1673K-0.1SDC (b), CPT-1673K-0.5SDC (c), CPT-1673K-1.0SDC (d), CPT-1673K-5.0SDC (e), CPT-1673K-10.0SDC (f), CPT-1673K-20.0SDC (g) and CPT-1673K-30.0SDC (h).

Fig.2-8 に酸処理前の各温度で焼成した固相法の 10.0 mol% Sm^{3+} -doped CeO_2 の X 線回折パターンを示す。1273 K (a),1372 K (b)で作製した試料に、不純物のピークが検出され、ICDD カード(#00-015-0813)に記載されている Sm_2O_3 の X 線回折パターンと一致した。

酸処理後の各温度で焼成した SSR-1273K-10.0SDC (c),SSR-1373K-10.0SDC (d),SSR-1473K-10.0SDC (e),SSR-1573K-10.0SDC (f),SSR-1673K-10.0SDC (g),および SSR-1773K-10.0SDC (h)の X 線回折パターンを Fig.2-9 に示す。ピークのシフトと確認するために、市販の CeO_2 (a)と CPT-1673K-10.0SDC (b)の X 線回折パターンも示された。酸処理により、1273 K (c),1372 K (d)の試料中の Sm_2O_3 に帰属するピークが消失した。Fig.2-10 に拡大した 311 回折ピークを示す。市販 CeO_2 (a)の 311 回折ピークは 56.3° 付近に位置していて、CPT-1673K-10.0SDC (b)の回折ピークは CeO_2 より低角度側にシフトし、 56.2° 付近に出現した。また、いずれの固相法の試料(c-h)には CeO_2 と同じ 56.3° 付近に出現する回折ピークが確認された。一方、焼成温度が 1473-1773 K (e-h)の固相法の試料においては、 CeO_2 のピークの低角度側に新たなピークが出現した。考察にも述べるが、Fig.2-7 に示したように、SDC 相に帰属するピークは Sm^{3+} 濃度の増加に伴い、低角度側にシフトしたことから、これらの新たなピークは異なるドーパ濃度を持つ SDC 相のピークである。また、これらの新たなピークは、焼成温度を増加させると、高角度側にシフトして強度とピーク面積が増加した。その同時に CeO_2 の回折ピークの強度と面積が減少した。

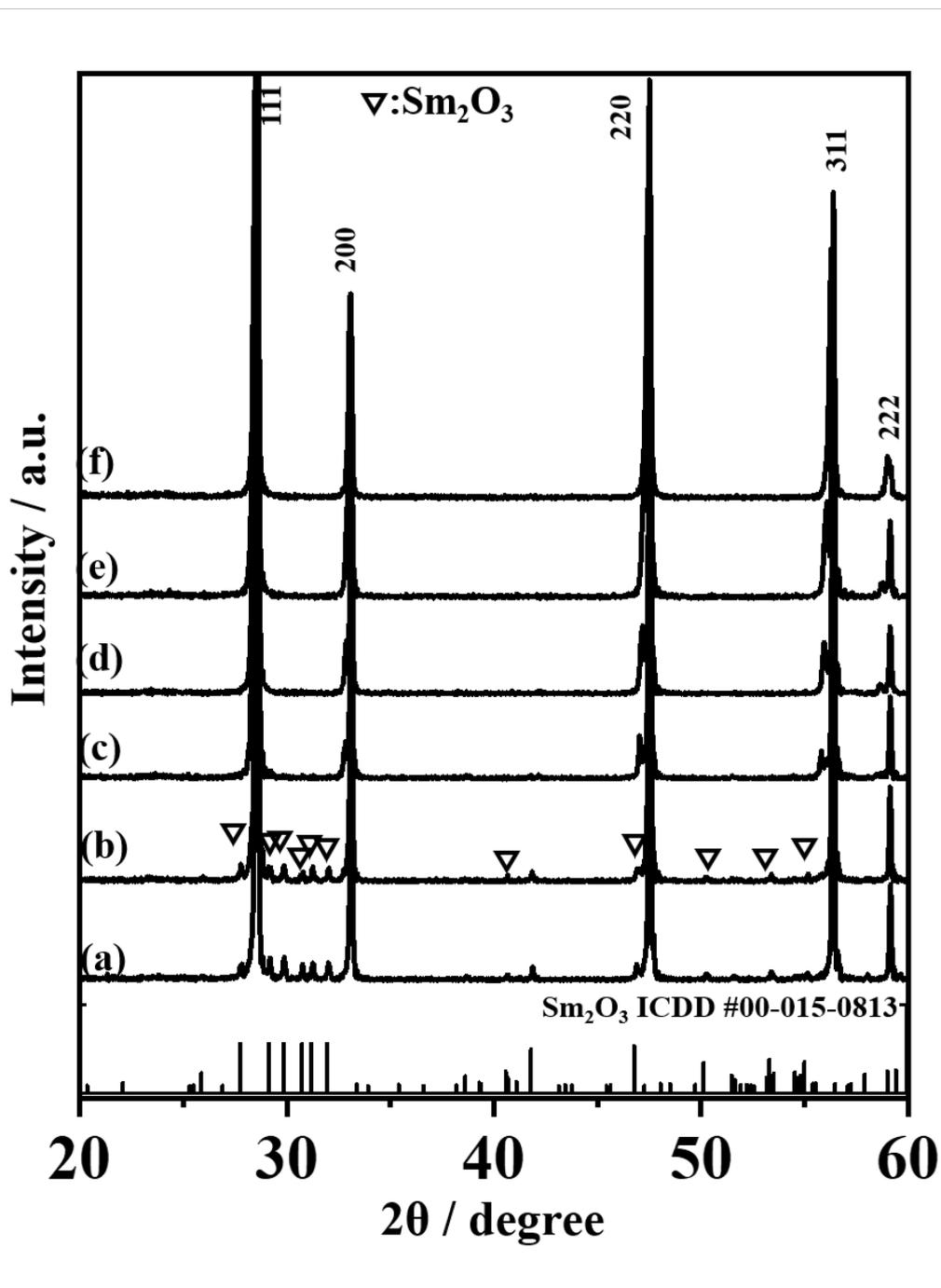


Fig.2-8 X-ray diffraction patterns of 10.0 mol% Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273 K(a), 1373 K(b), 1473 K(c), 1573 K(d), 1673 K(e) and 1773 K(f) before acid treatment in the range of 20-60°.

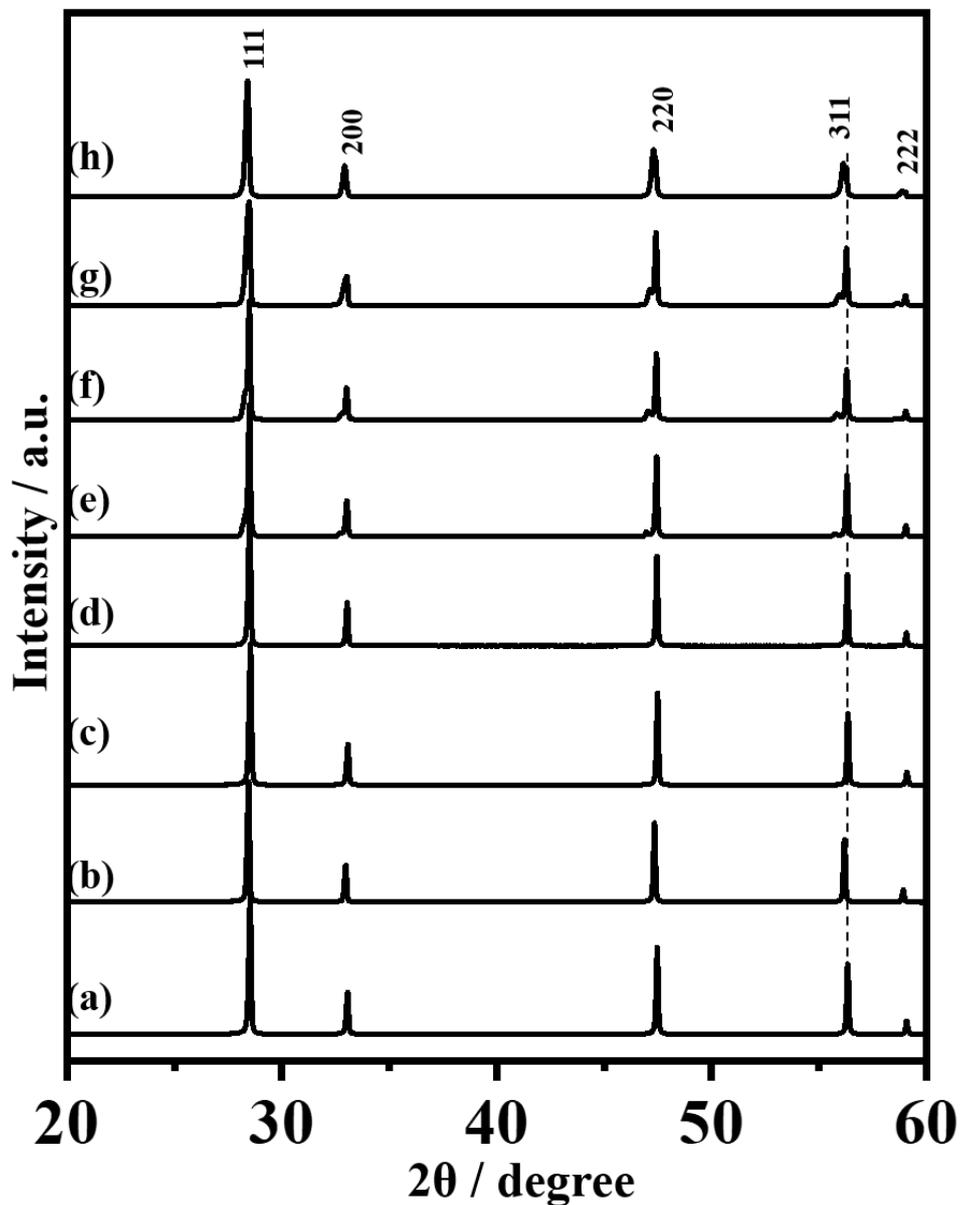


Fig.2-9 X-ray diffraction patterns of commercial CeO_2 (a), CPT-1673K-10.0SDC (b), SSR-1273K-10.0SDC (c), SSR-1373K-10.0SDC (d), SSR-1473K-10.0SDC (e), SSR-1573K-10.0SDC (f), SSR-1673K-10.0SDC (g) and SSR-1773K-10.0SDC(h) in the range of 20-60°.

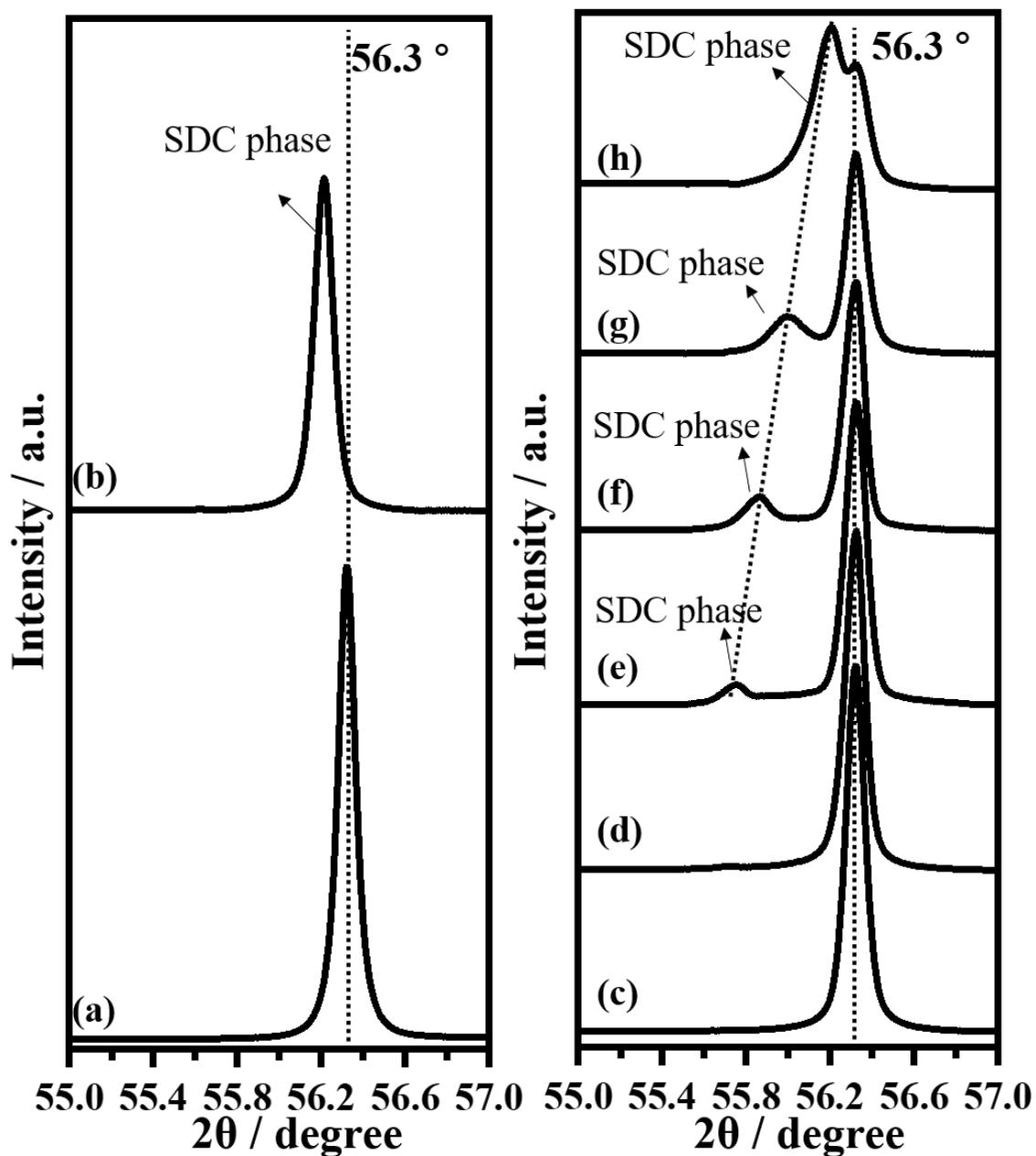


Fig.2-10 311 X-ray diffract peaks of commercial CeO_2 (a), CPT-1673K-10.0SDC (b), SSR-1273K-10.0SDC (c), SSR-1373K-10.0SDC (d), SSR-1473K-10.0SDC (e), SSR-1573K-10.0SDC (f), SSR-1673K-10.0SDC (g) and SSR-1773K-10.0SDC(h) in the range of $55.0\text{-}57.0^\circ$.

Fig.2-11 に共沈法を用いて異なる焼成温度で作製した CPT-1273K-10.0YDC (b),CPT-1373K-10.0YDC (c),CPT-1473K-10.0YDC (d),CPT-1573K-10.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f)および CPT-1773K-10.0YDC (g)の X 線回折パターンを示す。比較のため、市販の CeO_2 の回折パターン(a)も示した。共沈法で作製した SDC と同様に、いずれの試料に不純物の回折パターンが見られず、蛍石構造に帰属するパターンのみが検出された。また、311 回折ピークの拡大図において、共沈法で作製した CPT-10.0YDC は CPT-10.0SDC (Fig.2-6)と異なり、 CeO_2 ピークの高角度側に出現した。

異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した CPT-1673K-0.1YDC (b), CPT-1673K-0.5YDC (c), CPT-1673K-1.0YDC (d), CPT-1673K-5.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f), CPT-1673K-20.0YDC (g)および CPT-1673K-30.0YDC (h)の X 線回折パターンを Fig.2-12 に示す。これらの試料の X 線回折パターンでは、不純物に由来するピークが検出されず、蛍石構造を持つ結晶相に帰属される。311 回折ピークの拡大図においては、Sm と同じく Y のドーパ濃度も 1.0 mol% (d)以下の場合では、明らかなピークシフトが見られなかった。5.0 mol%(e)を超えると、Y のドーパ濃度の増加に伴い、311 回折のピークが高角度側にシフトした。また、全てのピークの半値幅と強度は明らかな変化が見られなかった。

Fig.2-13 に酸処理前の作製した固相法の 10.0 mol%- Y^{3+} -doped CeO_2 の X 線回折パターンを示す。Sm の場合と異なり、焼成温度が 1573 K (d)以下の試料に、ICDD (#00-041-1105) に記載されている Y_2O_3 に帰属するピークが検出された。

Fig.2-14 は市販 CeO_2 (a),CPT-1573K-10.0YDC (b),SSR-1273K-10.0YDC (c),SSR-1373K-10.0YDC (d),SSR-1473K-10.0YDC (e),SSR-1573K-10.0YDC (f),SSR-1673K-10.0YDC (g),および SSR-1773K-10.0YDC (h)の X 線回折パターンを示す。酸処理により、 Y_2O_3 に帰属ピークが消失した。Fig.2-15 には 311 回折パターンの拡大図を示す。CPT-1573K-10.0YDC の 311 回折ピークは 56.3° 付近の CeO_2 ピークより、高角度

側にシフトした。また、1773 K(h)以外の固相法で作製した試料には 56.3°付近に帰属する CeO_2 のピークが検出された。考察に述べるが、1573 K(f)と 1673 K(g)の試料には 56.3°より高角度側に YDC 相のピークが出現した。このピークは 1673 K の焼成温度になると、1573 K の試料より、 CeO_2 ピーク側に僅かなシフトが見られ、その同時に CeO_2 のピーク強度と面積が減少した。また、焼成温度が 1773 K の試料においては、311 回折ピークはブロードし、そのトップ位置は CeO_2 の 311 回折ピークよりわずかに高角度側にシフトした。

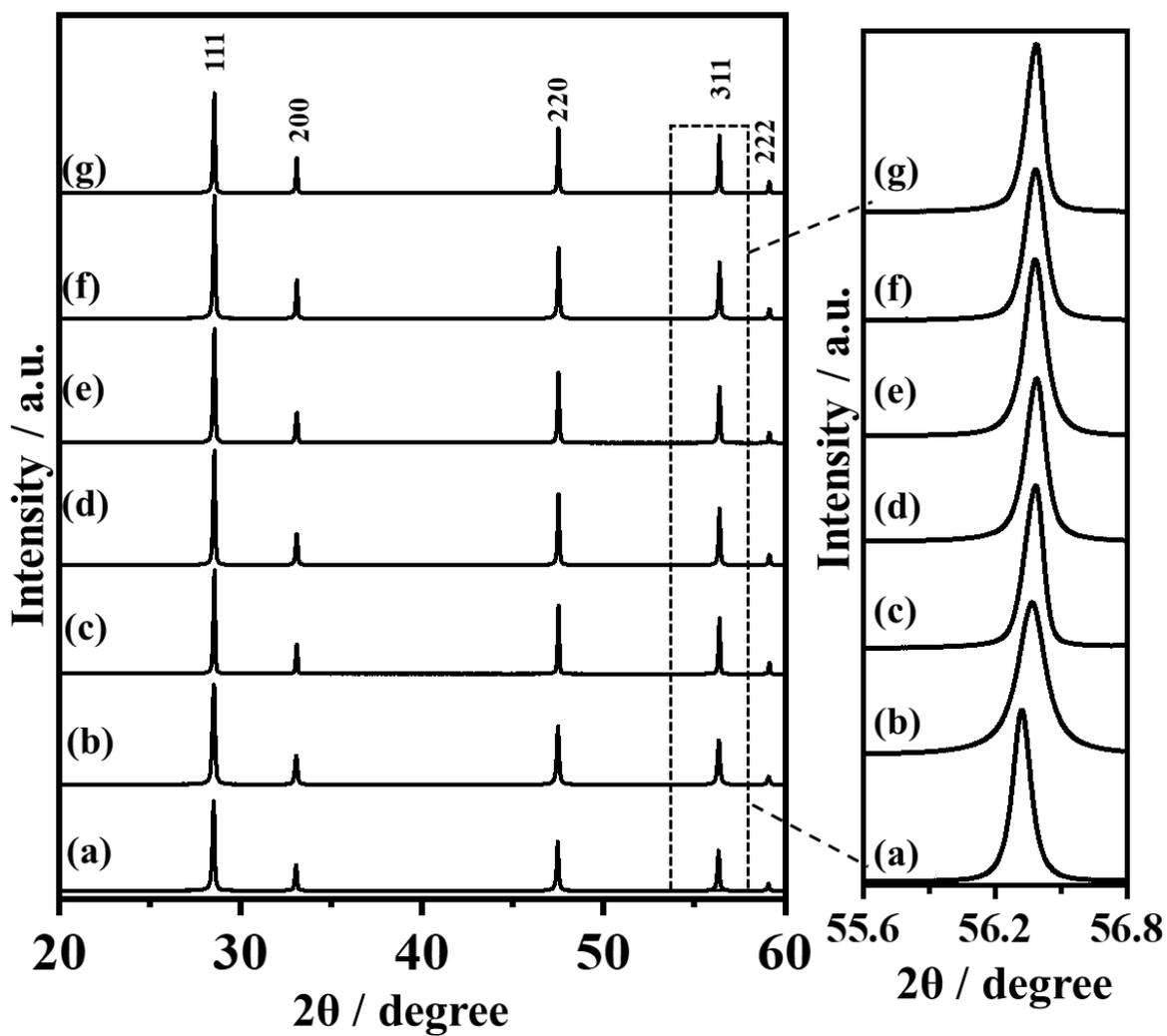


Fig.2-11 X-ray diffraction patterns of commercial CeO_2 (a), CPT-1273K-10.0YDC (b), CPT-1373K-10.0YDC (c), CPT-1473K-10.0YDC (d), CPT-1573K-10.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f) and CPT-1773K-10.0YDC(g) in the range of 20-60°.

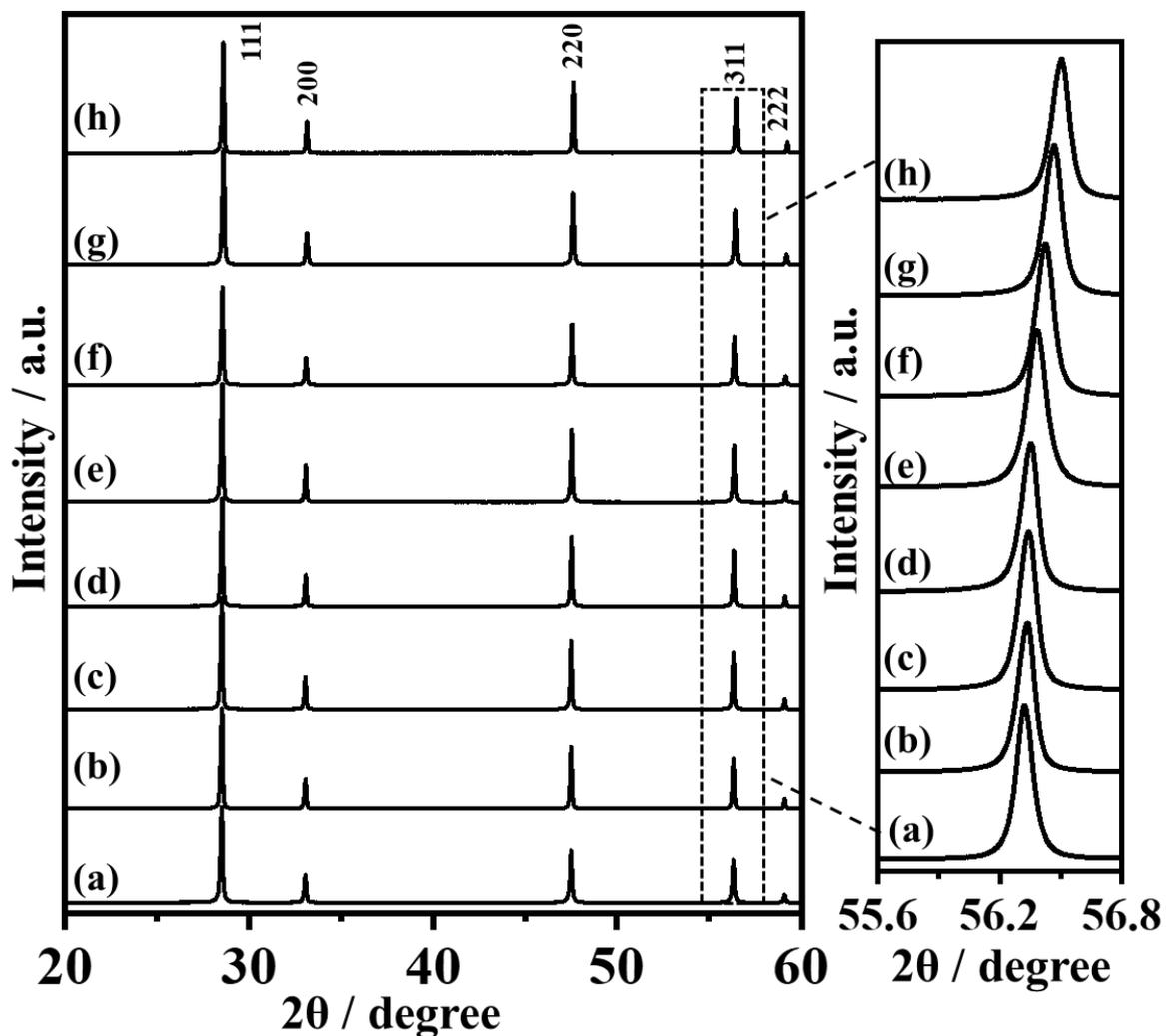


Fig.2-12 X-ray diffraction patterns of commercial CeO_2 (a), CPT-1673K-0.1YDC (b), CPT-1673K-0.5YDC (c), CPT-1673K-1.0YDC (d), CPT-1673K-5.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f), CPT-1673K-20.0YDC (g) and CPT-1673K-30.0YDC (h).

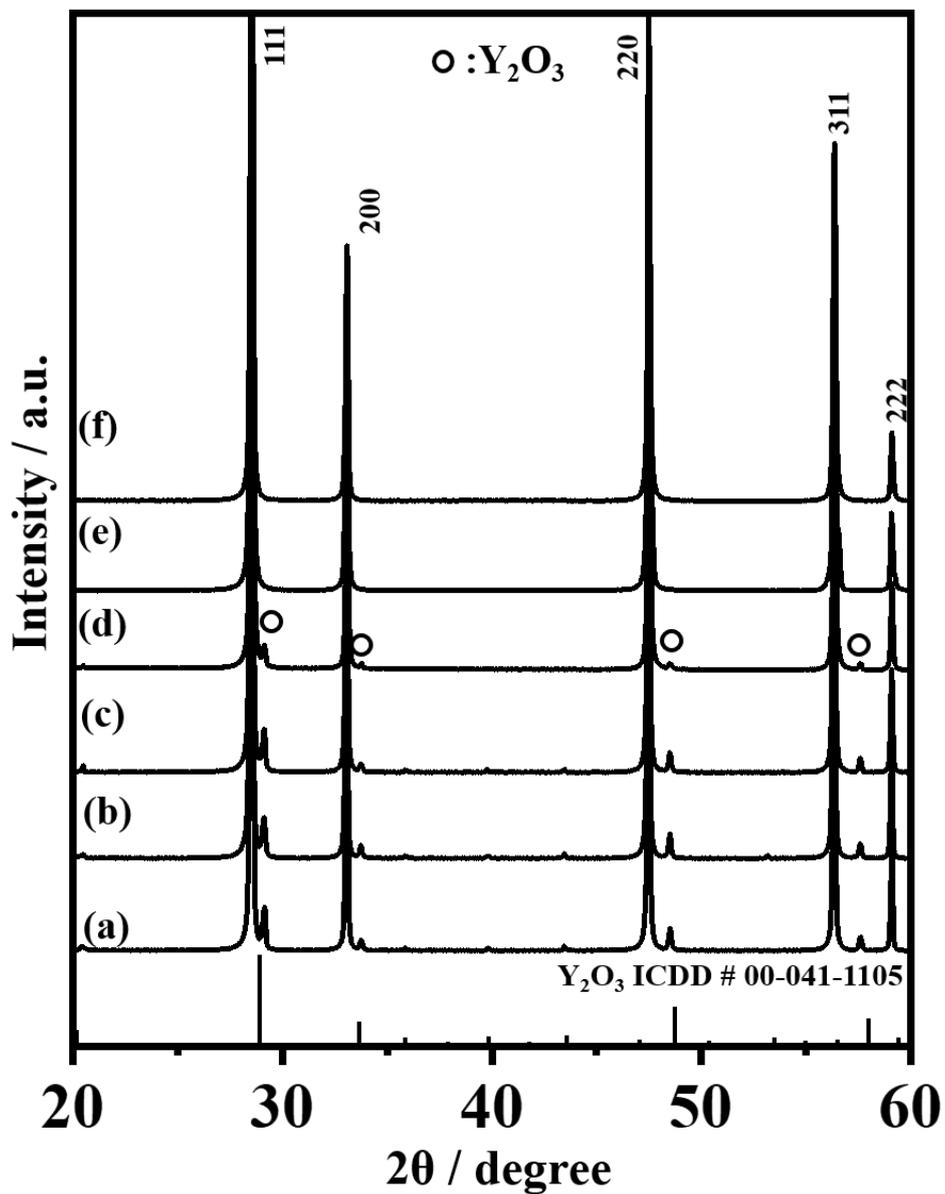


Fig.2-13 X-ray diffraction patterns of 10.0 mol% Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273 K(a), 1373 K(b), 1473 K(c), 1573 K(d), 1673 K(e) and 1773 K(f) in the range of 20-60°.

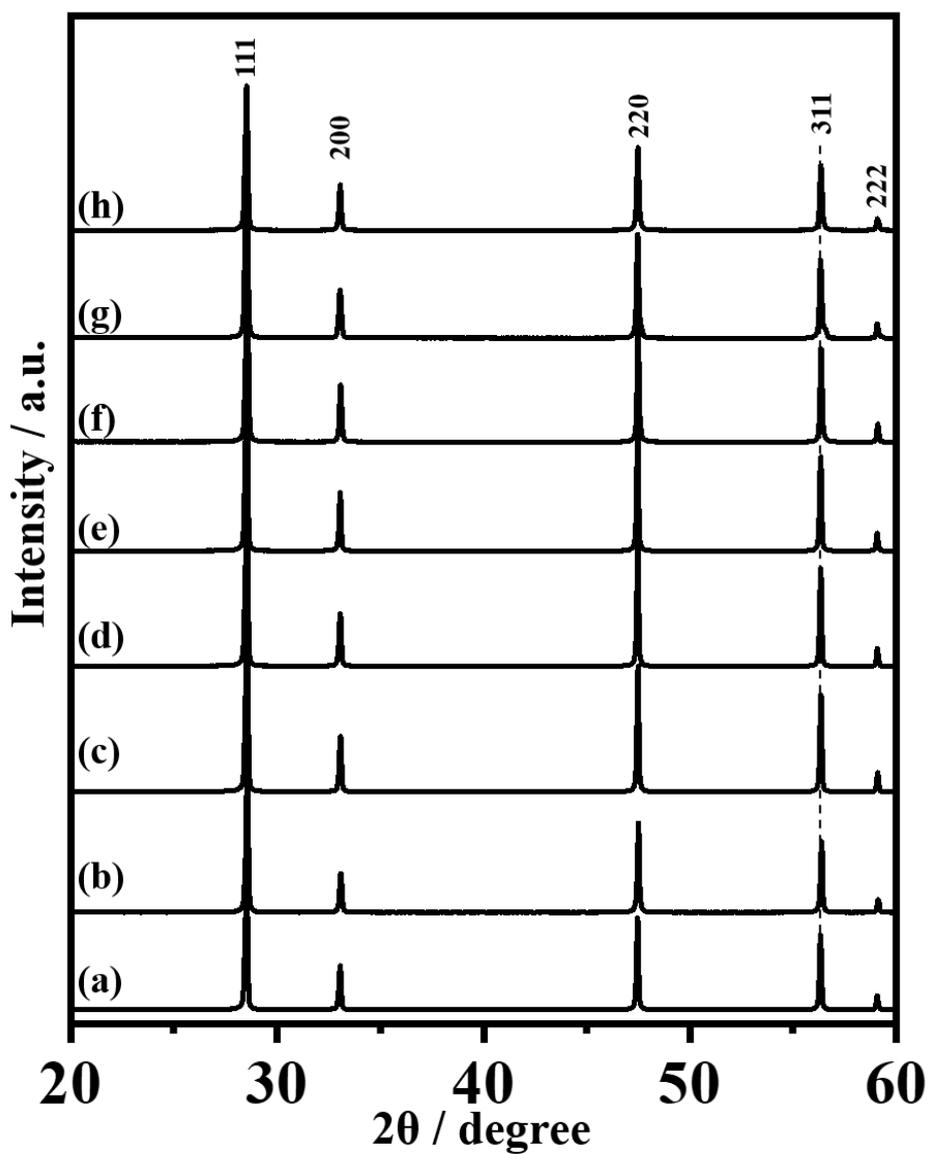


Fig.2-14 X-ray diffraction patterns of commercial CeO₂ (a), CPT-1573K-10.0YDC (b), SSR-1273K-10.0YDC (c), SSR-1373K-10.0YDC (d), SSR-1473K-10.0YDC (e), SSR-1573K-10.0YDC (f), SSR-1673K-10.0YDC (g) and SSR-1773K-10.0YDC (h) in the range of 20-60°.

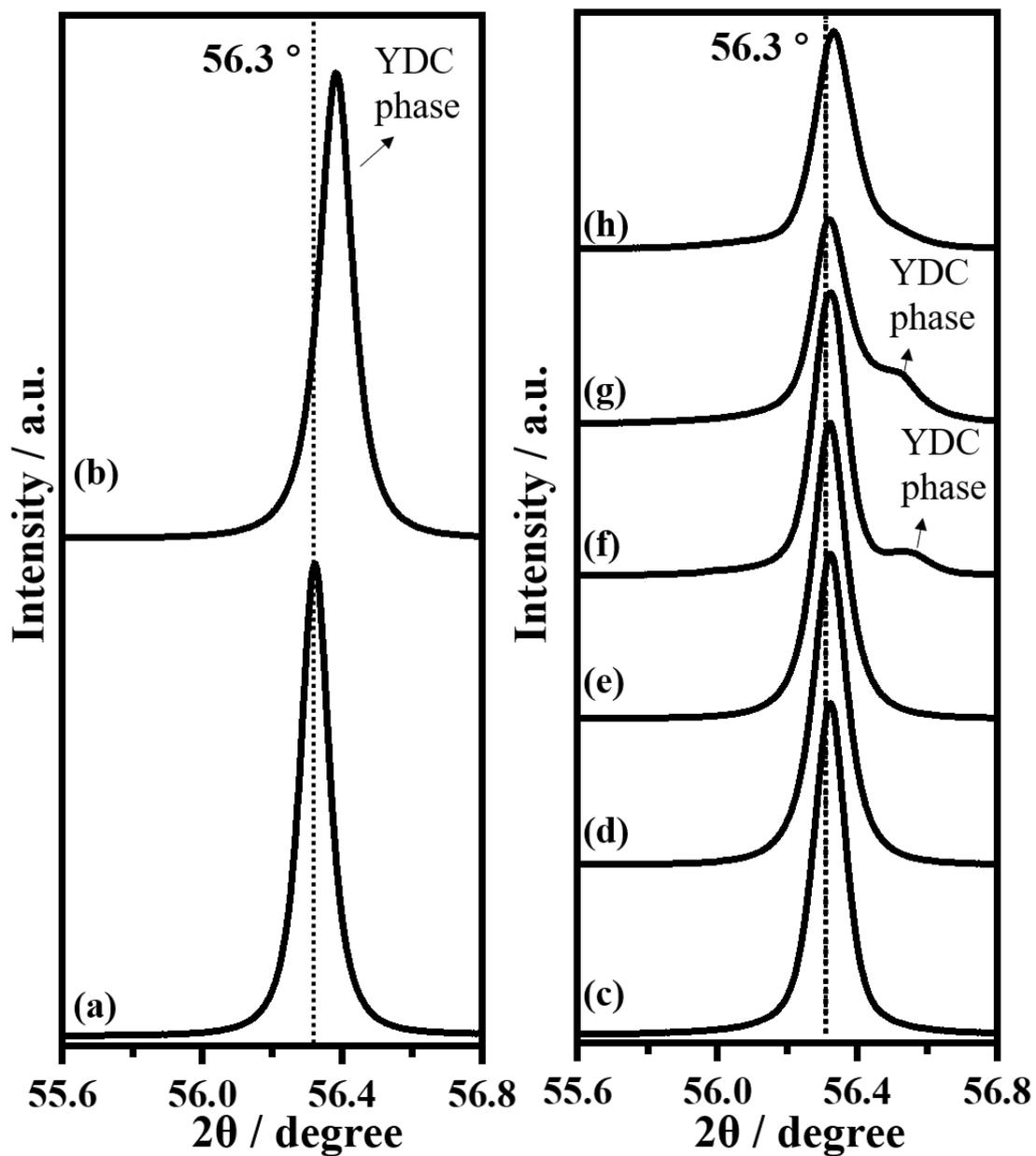


Fig.2-15 311 X-ray diffraction patterns of commercial CeO₂ (a), SSR-1273K-10.0YDC (b), SSR-1373K-10.0YDC (c), SSR-1473K-10.0YDC (d), SSR-1573K-10.0YDC (e), SSR-1673K-10.0YDC (f) and SSR-1773K-10.0YDC(g) in the range of 55.6-56.8°.

2-3-2 ICP-OES 発光分光測定

Fig.2-16 は固相法を用いて異なる温度で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) の平均濃度を示す。いずれの異種金属イオンにおいても、焼成温度の増加に伴い、その平均ドーピング濃度が増加することが見られた。1273 K と 1373 K の焼成温度では、僅かな Sm^{3+} や Y^{3+} が CeO_2 にドーピングされた。1573 K 以上の焼成温度になると、 CeO_2 にドーピングされた Sm^{3+} や Y^{3+} の量が顕著に増加した。また、1773 K の焼成温度はほぼすべての異種金属イオンが CeO_2 にドーピングされた。

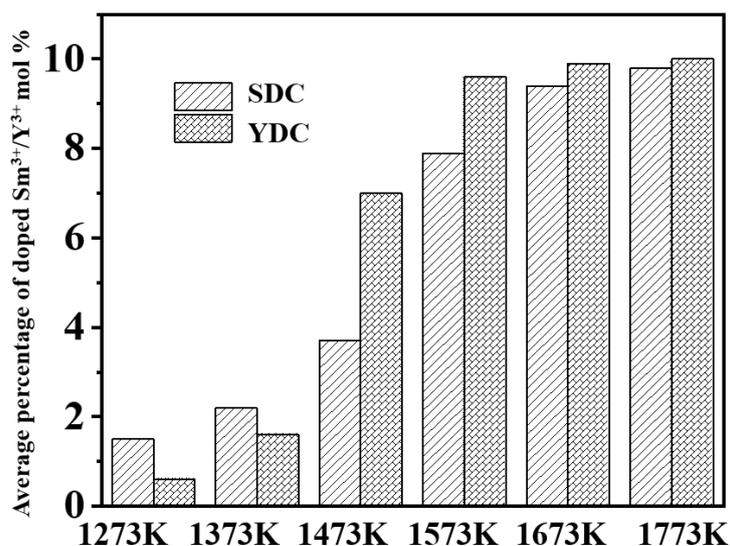


Fig.2-16 Average percentage of doped Sm^{3+}/Y^{3+} was determined by ICP measurement for SDC /YDC fabricated by solid state reaction.

2-3-3 X線光電子分光測定

X線回折パターン(Fig.2-10 と Fig.2-15)から、一部の固相法で作製した試料(SSR-1273,1373K-10.0SDC; SSR-1273,1373,1473K-10.0YDC)は、ドーパ相のX線回折パターンが検出されなかった。しかしながら、2-3-2に述べたようにドーパした Sm^{3+} や Y^{3+} が確認できたため、また固相反応は粒子の最表面から反応することを踏まえて、ドーパントが粒子の最表面に存在すると推測した。そこで、XPSを利用し、最表面にドーパント元素の有無を確認した。Fig.2-17,2-18にCPT-1673/1573K-10.0SDC/YDCおよび固相法で作製したSDC/YDCのCe 3d と Sm 3d (Fig.2-17)や Y 3d(Fig.2-18)のスペクトルを示す。いずれの試料においてもドーパント元素に帰属する光電子スペクトルのピークが検出された。また、Ce 3d、Sm 3d や Y 3d スペクトルのピーク面積とそれらの相対感度因子に基づき、最表面のドーパント濃度をTable 2-8に示すように算出した。焼成温度の増加に伴い、最表面のドーパント濃度の増加が見られたが、SSR-1373K-10.0SDC と SSR-1673K-YDC の焼成温度を超えると、ドーパントの濃度が急に減少した。また、共沈法で作製したCPT-1673K-10.0SDC や CPT-1573K-10.0YDC の表面ドーパント濃度が仕込み量より高いことが算出された。

Fig.2-19に市販 CeO_2 (a), CPT-1673K-10.0YDC (b) および CPT-1573K-10.0YDC (c) のCe 3d スペクトルを示す。第一章の1-6に述べたが、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} など Ce^{4+} より大きな金属イオンを CeO_2 にドーパすることにより、 CeO_2 の蛍石構造をより安定させ、再結合中心である Ce^{3+} が減少する。しかしながら、Ce3d軌道のスペクトルはサテライトピークを含み非常に複雑で^[7]、明確に観察されるのはFig.2-19に示した6つのピークであるが、実際には CeO_2 のスペクトル中に Ce^{3+} と Ce^{4+} が混在していること

により、このスペクトルの中には10つのピークが含まれている^[7]。

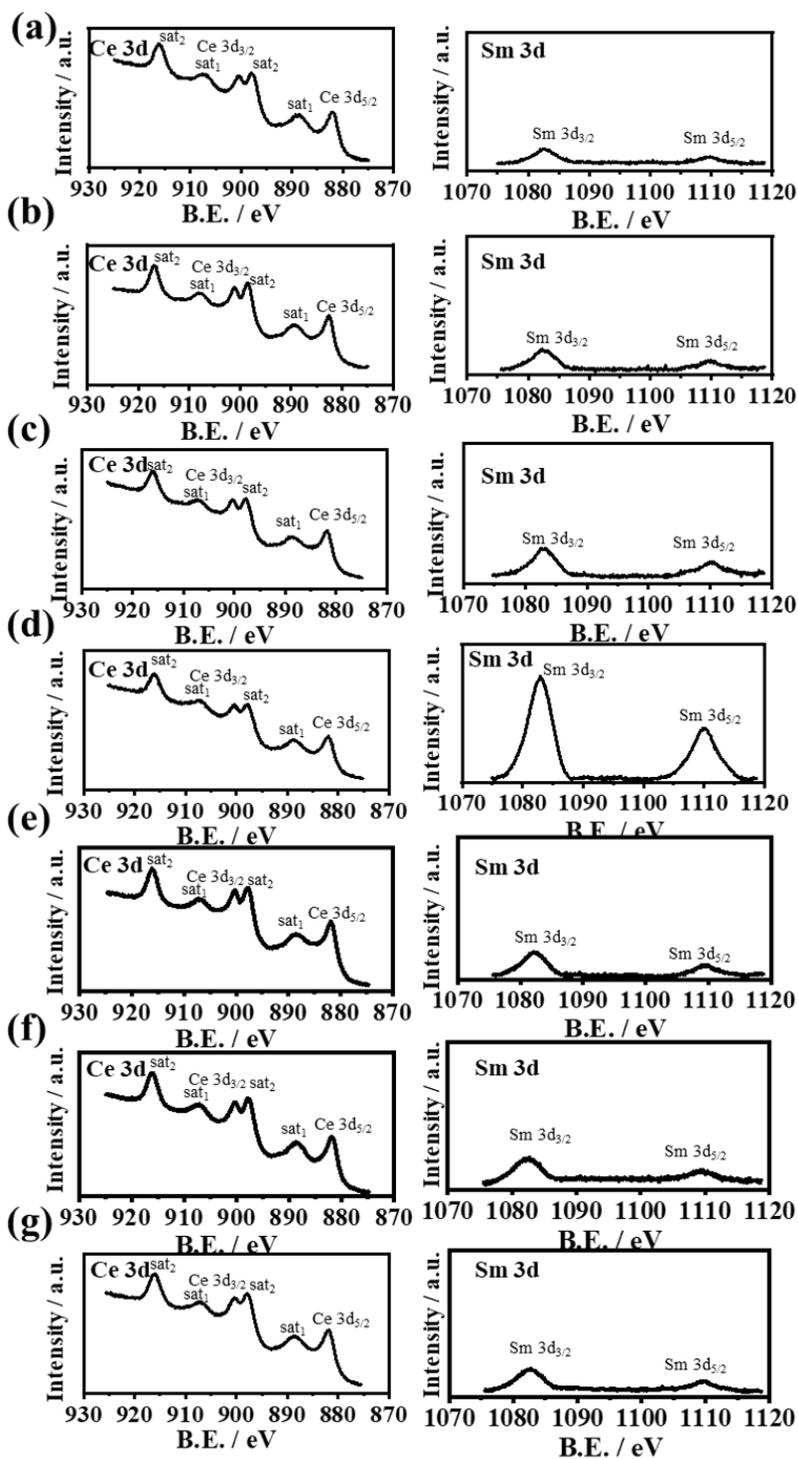


Fig.2-17 X-ray photoelectron spectra of Ce3d and Sm3d for CPT-1673K-10.0SDC (a), SSR-1273K-10.0SDC (b), SSR-1373K-10.0SDC (c), SSR-1473K-10.0SDC (d), SSR-1573K-10.0SDC (e), SSR-1673K-10.0SDC (f) and SSR-1773K-10.0SDC(g).

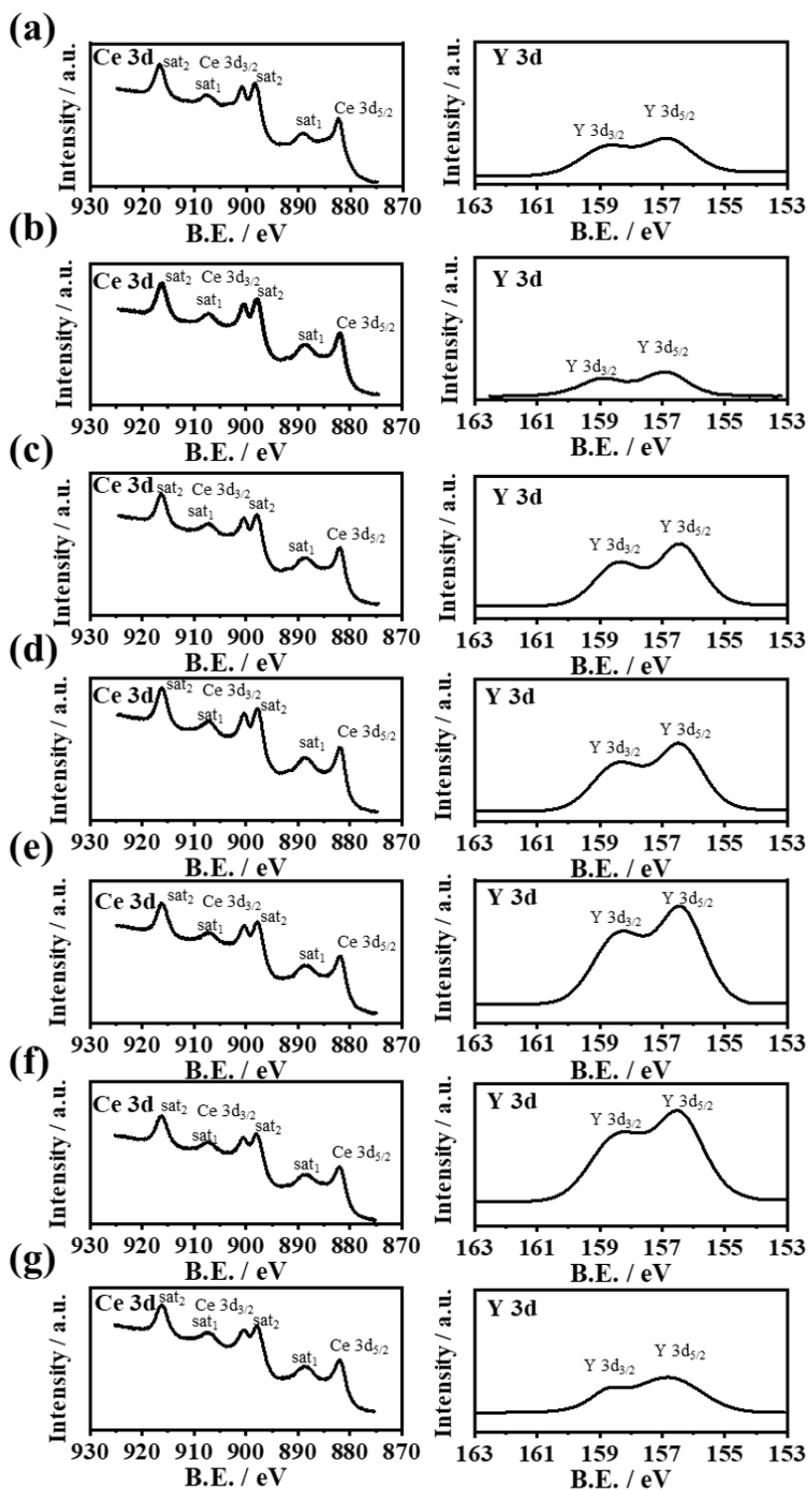


Fig.2-18 X-ray photoelectron spectra of Ce3d and Y3d for CPT-1573K-10.0YDC (a), SSR-1273K-10.0YDC (b), SSR-1373K-10.0YDC (c), SSR-1473K-10.0YDC (d), SSR-1573K-10.0YDC (e), SSR-1673K-10.0YDC (f) and SSR-1773K-10.0YDC(g).

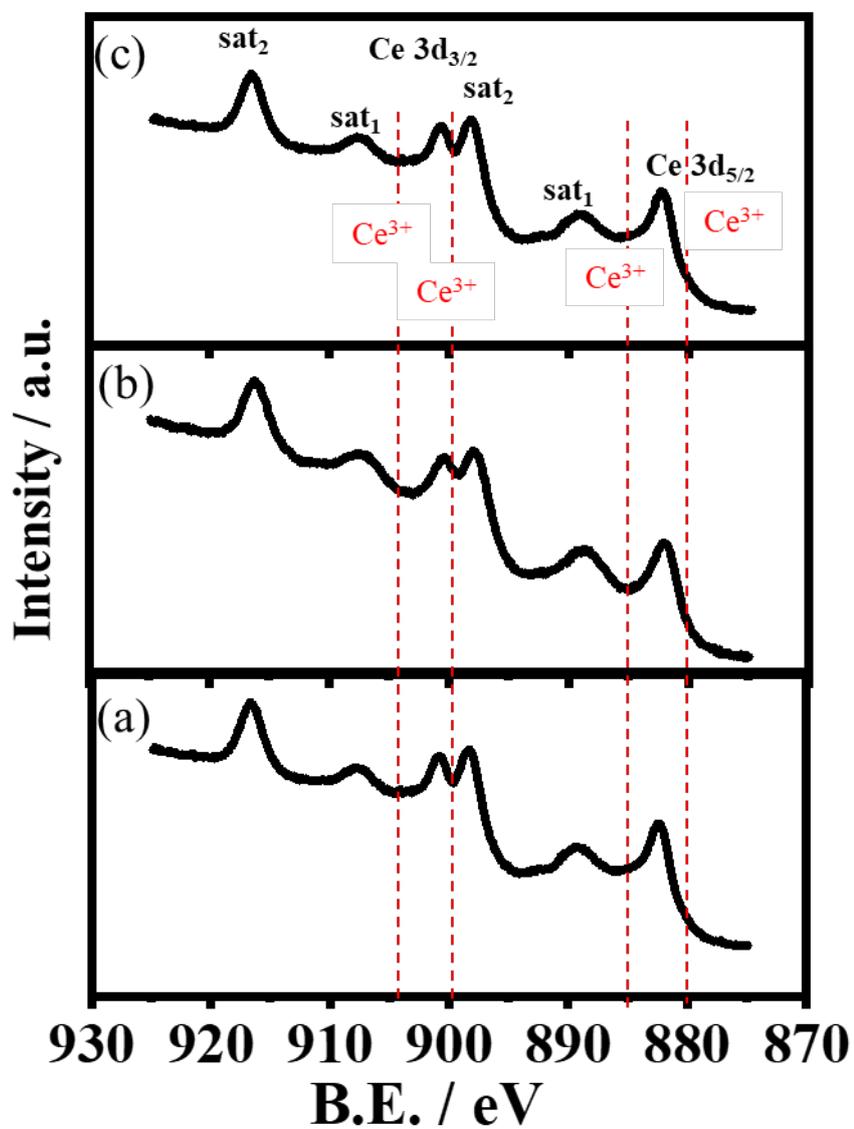


Fig.2-19 X-ray photoelectron spectra of Ce3d for commercial CeO₂ (a), CPT-1673K-10.0YDC (b) and CPT-1573K-10.0YDC (c).

Table 2-8 Sm³⁺ and Y³⁺ doping concentration on the most surface calculated by XPS.

sample	Molar percentage of doped Sm³⁺ On CeO₂ surface / mol%	sample	Molar percentage of doped Y³⁺ On CeO₂ surface / mol%
CPT-1673K-10.0SDC	12	CPT-1573K-10.0YDC	24
SSR-1273K-10.0SDC	23	SSR-1273K-10.0YDC	6
SSR-1373K-10.0SDC	58	SSR-1373K-10.0YDC	30
SSR-1473K-10.0SDC	29	SSR-1473K-10.0YDC	34
SSR-1573K-10.0SDC	30	SSR-1573K-10.0YDC	42
SSR-1673K-10.0SDC	28	SSR-1673K-10.0YDC	44
SSR-1773K-10.0SDC	27	SSR-1773K-10.0YDC	22

2-3-4 走査型透過電子顕微鏡による元素分布の観察

Fig.2-20 に STEM/EDS を用いて観察した CeO_2 (a), CPT-1273K-10.0SDC (b), CPT-1673K-10.0SDC (c), SSR-1273K-10.0SDC (d), SSR-1473K-10.0SDC (e), SSR-1673K-10.0SDC (f) および SSR-1773K-10.0SDC (g) の元素マッピングの結果を示す。暗視野の STEM 写真において、赤色と緑色はそれぞれ Ce の L_α 線(4.8 keV)と Sm の L_α 線(40.1 keV)が発生する領域を表す。 CeO_2 (a)においてはドーパント元素の Sm が検出されなかった。CPT-1273K-10.0SDC (b), CPT-1673K-10.0SDC (c)においては、Ce 元素と Sm 元素の分布が一致するため、均一なドーパ状態が示された。一方、SSR-1273K-10.0SDC (d) 前述に述べたように、Sm 元素は粒子の最表面に存在するため(Fig.2-18,c)、STEM/EDS から検出されなかった。また、SSR-1473K-10.0SDC 以上の焼成温度を持つ試料(e-g)においては、母体元素の Ce と比べて Sm が不均一な分布が示され、焼成温度の増加に伴い、ドーパント元素の拡散が見られた。

Fig.2-21 に CeO_2 (a), CPT-1573K-10.0YDC (b), SSR-1273K-10.0YDC (c), SSR-1373K-10.0YDC (d), SSR-1473K-10.0YDC (e), SSR-1573K-10.0YDC (f), SSR-1673K-10.0YDC (g) および SSR-1773K-10.0YDC (h) の元素マッピング結果を示す。赤色と緑色はそれぞれ Ce の L_α 線(4.8 keV)と Y の K_α 線(14.9 keV)が発生する領域を表す。Sm の場合と同様に、共沈法で作製した YDC は均一なドーパント分布を示し、固相法で作製した粒子では不均一なドーパ構造を持っている。また、SSR-1373K-10.0YDC では、ドーパント元素が粒子の最表面に存在するため検出されなかったが、SSR-1473K-10.0YDC より以上の焼成温度では、ドーパントのある領域がわずかに出現し、焼成温度の増加に従ってドーパントが拡散した。

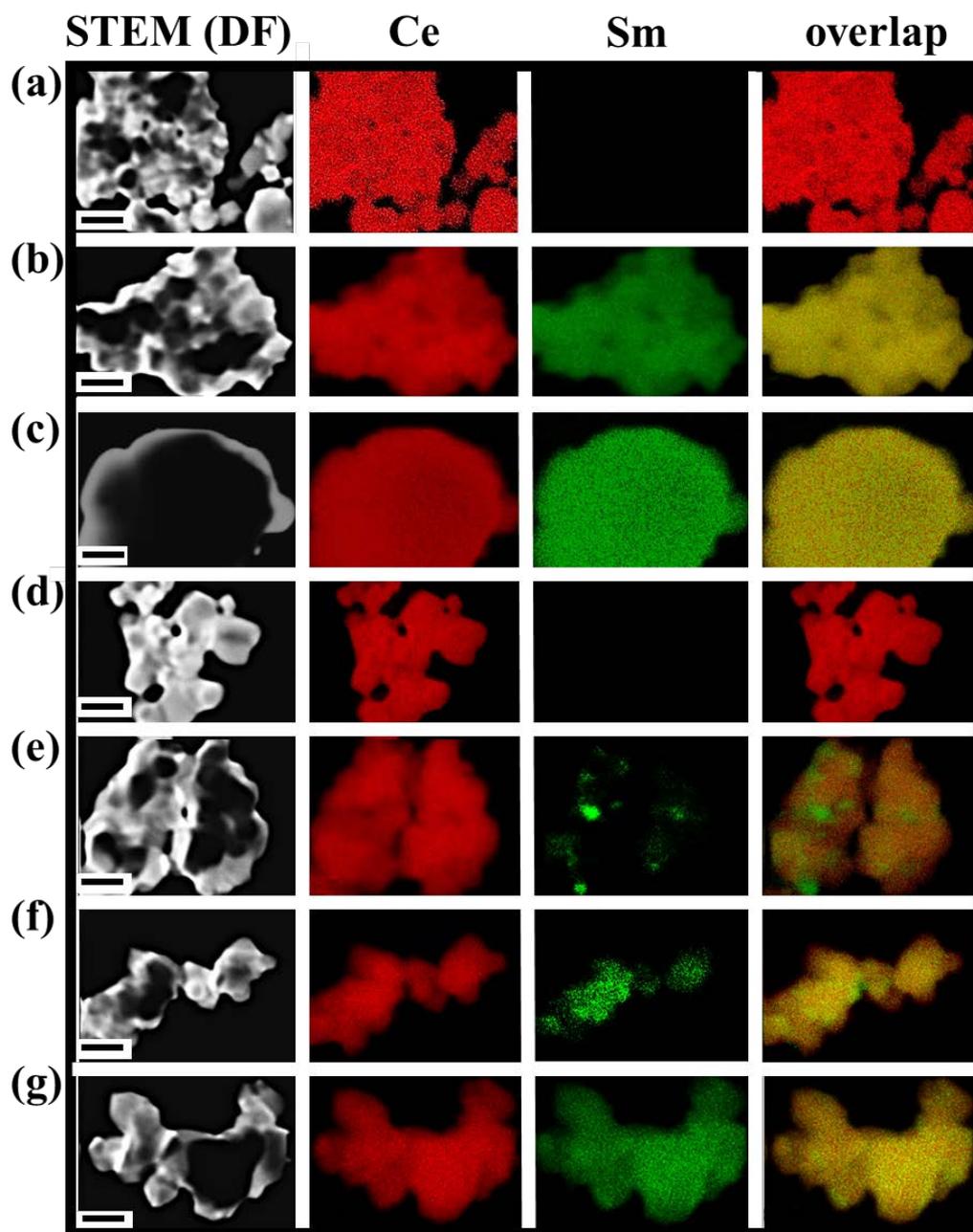


Fig.2-20 Dark field (DF) STEM and EDS mapping images of CeO₂ (a), CPT-1273K-10.0SD (b), CPT-1673K-10.0SDC (c), SSR-1273K-10.0SDC (d), SSR-1473K-10.0SDC (e), SSR-1673K-10.0SDC (f) and SSR-1773K-10.0SDC (g). Scale bar, 400 nm.

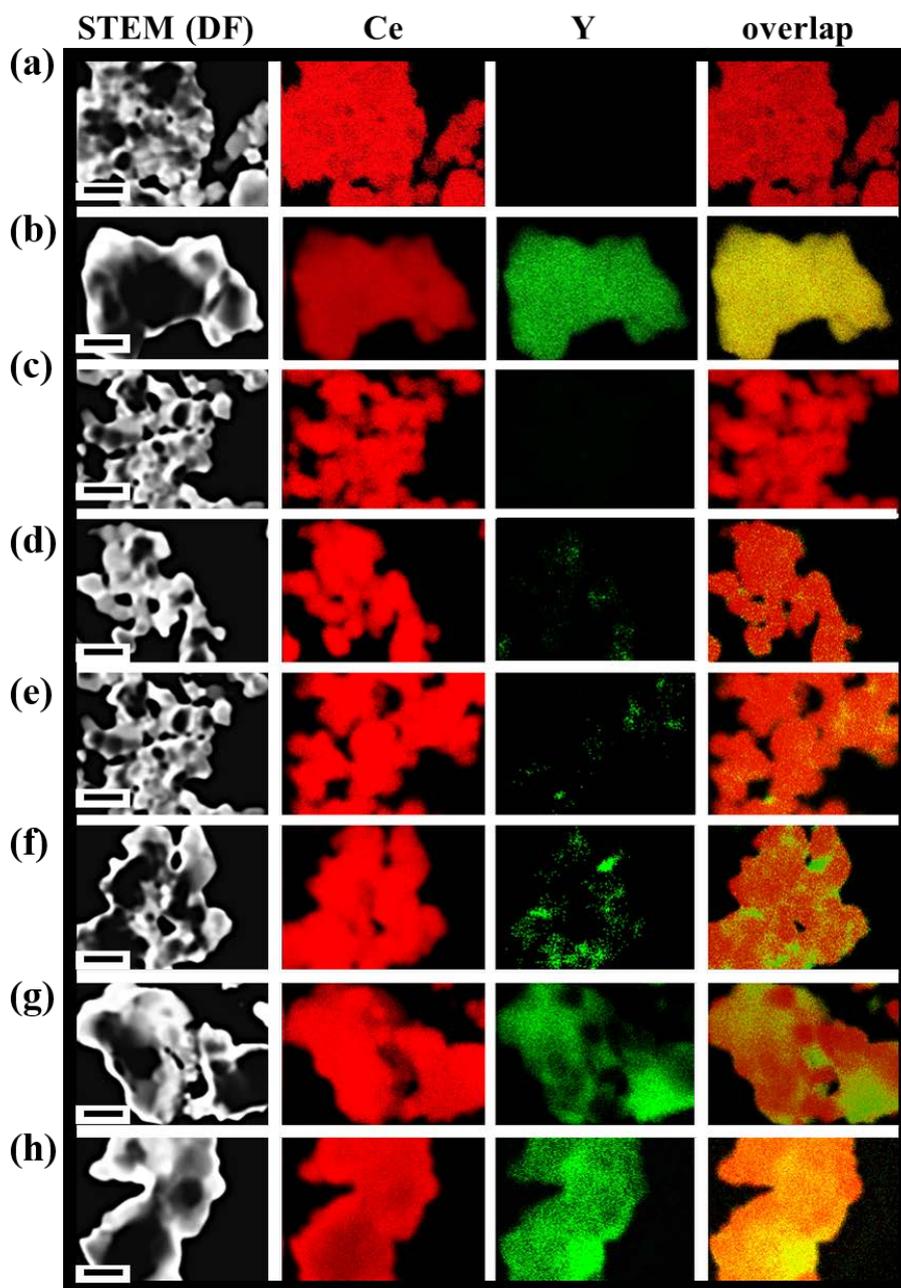


Fig.2-21 Dark field (DF) STEM and EDS mapping images of CeO₂ (a), CPT-1573K-10.0YDC (b), SSR-1273K-10.0YDC (c), SSR-1373K-10.0YDC (d), SSR-1473K-10.0YDC (e), SSR-1573K-10.0YDC (f), SSR-1673K-10.0YDC (g) and SSR-1773K-10.0YDC (h). Scale bar, 400 nm.

2-3-5 電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察

Fig.2-22 に FE-SEM/EDS を用いて観察した SSR-1473K-10.0SDC の元素マッピング (a) と EDS スペクトル (b) を示す。(a) の赤色と緑色はそれぞれ Ce の M_{α} 線 (0.88 keV) と Sm の M_{α} 線 (1.08 keV) が発生する領域を表す。Sm 元素の M_{α} 線と Ce の特性 X 線が重なって (b)、同様な分布が示されたため、元素マッピングの観察できなかった。

Fig.2-23 に CeO_2 (a), CPT-1573K-10.0YDC (b), SSR-1273K-10.0YDC (c), SSR-1373K-10.0YDC (d), SSR-1473K-10.0YDC (e), SSR-1573K-10.0YDC (f), SSR-1673K-10.0YDC (g) および SSR-1773K-10.0YDC (h) の元素マッピングの結果を示す。赤色と緑色は Ce の M_{α} 線 (0.88 keV) と Y の L_{α} 線 (1.9 keV) が発生する領域を表す。透過電子顕微鏡によって観察した元素マッピングと同じような結果が示された。共沈法で作製した YDC も Y 元素と Ce 元素が均一な分布が観察された。一方、固相法で作製した試料においては、SSR-1273,1373K-10.0YDC では Y ドーパントが CeO_2 の最表面に存在するため、検出されなかった。SSR-1473K-10.0YDC の焼成温度になるとドーパントの分布が見られ、焼成温度の増加と共に Y 元素の拡散も観察された。更に、二次電子像と Y 元素の分布から、SSR-1473,1573K-10.0YDC の試料では、1 つの粒子の表面に明瞭なドーパ相と未ドーパ相の界面が観察された。しかしながら、粒子ごとのドーパされた領域のばらつきも見られた。

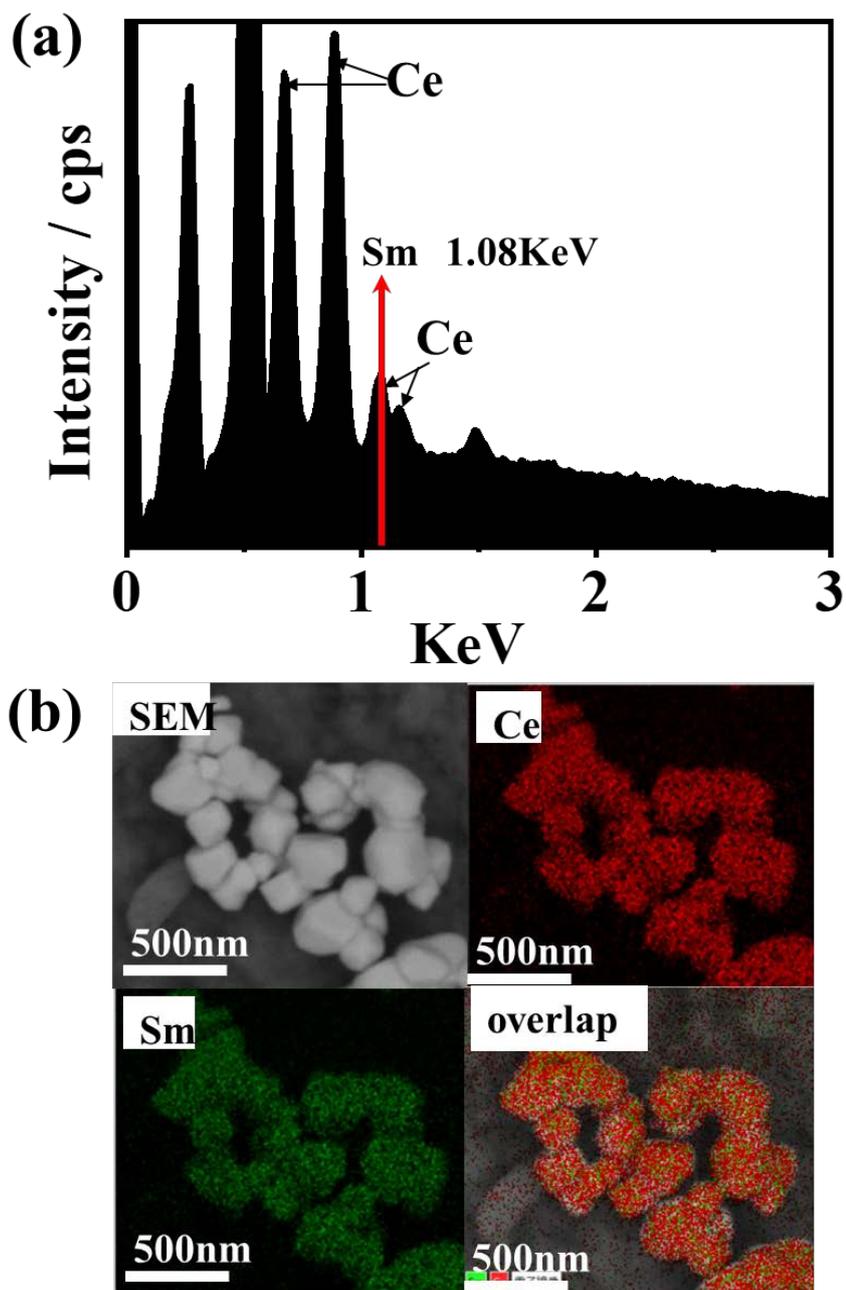


Fig.2-22 EDS spectrum (a) and EDS mapping images (b) of SSR-1473K-10.0YDC.

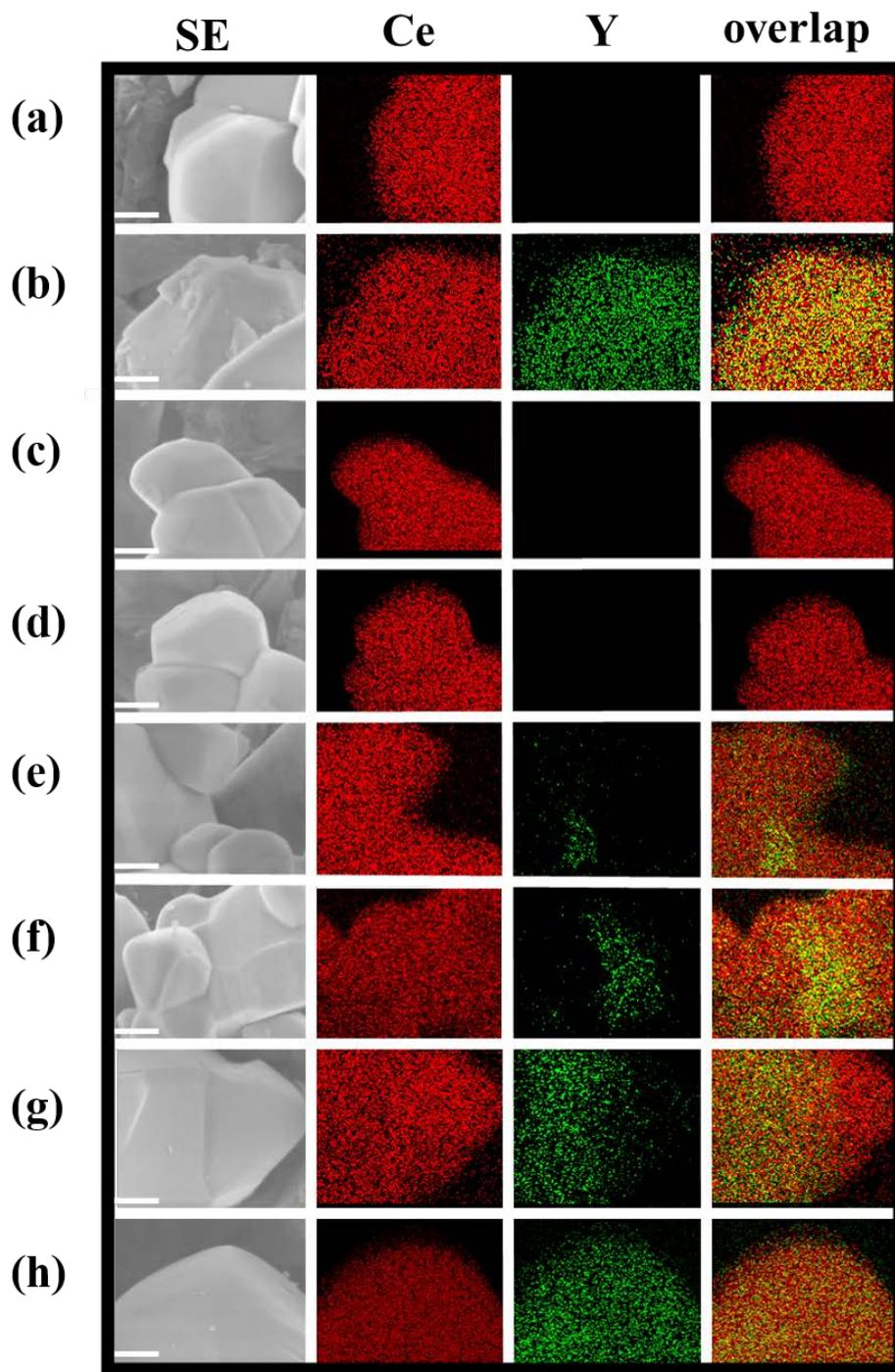


Fig.2-23 FE-SEM secondary electron images (SE) and EDS Mapping images of pure CeO_2 (a), CPT-1573K-10.0YDC (b), SSR-1273K-10.0YDC (c), SSR-1373K-10.0YDC (d), SSR-1473K-10.0YDC (e), SSR-1573K-10.0YDC (f), SSR-1673K-10.0YDC (g) and SSR-1773K-10.0YDC (h). Scale bars are 100 nm.

2-4 考察

2-4-1 共沈法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のドーピング構造

Fig.2-6, 2-11 に示した共沈法を用いて異なる温度で作製した 10.0 mol% M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)と Fig.2-7, 2-12 に示した共沈法を用いて異なるドーピング濃度で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)の XRD パターンにおいては、未ドーピングの市販の CeO_2 より、その X 線回折ピークのシフトが確認された($M=Sm$, 低角度側のシフト ; $M=Y$, 高角度側のシフト)。また、10.0 mol%, 20.0 mol%および 30.0 mol%の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のピークシフトの傾向は ICDD カード^[9-11,13-15]に記載されている結果とよく一致した。また、これらの XRD パターンから M_2O_3 ($M=Sm, Y$)^[17,18]や $Ce_2Y_2O_7$ ^[19]のピークが検出されなかった。更に、EDS 元素マッピングの結果(Fig.2-20(b),(c); Fig.2-21(b); Fig.2-23(b))から、異種金属元素の分布と母体元素の Ce の分布が一致するため、共沈法を用いて異なるドーピング濃度と異なる焼成温度を持つ均一ドーピング状態の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)を作製できた。一方、Table 2-8 に示したように、共沈法で作製した CPT-1673K-10.0SDC や CPT-1573K-10.0YDC の表面ドーピング濃度が仕込み量より高いことが算出された。最表面における深さ方向や水平方向にドーピング濃度の濃度差を持っていることが示された。その最表面のドーピング濃度がバルクより高い理由はまだ不明であるが EDS マッピングの結果と XRD の結果から、全体的に均一なドーピング構造が示された。

2-4-2 共沈法を用いて作製した異なるドーパ濃度を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)の格子定数算出

Fig.2-7, 2-12 の X 線回折の結果から、共沈法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のピークは、ドーパントの仕込み量の増加に伴い、回折ピークが高角度側($M=Sm$)や低角度側($M=Y$)にシフトすることがわかった。これらのピークシフトは結晶の格子定数が変化したことを示している。また、 Sm や Y の仕込み量を増やしても M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)の結晶構造が螢石構造を維持したため、311 回折ピークの角度とそのミラー指数($hkl=311$)を式 2-1 に代入し、各サンプルの格子定数を Table 2-9 に示したように算出した。 Sm の仕込み量が 5.0 mol% 以下の場合、未ドーパの CeO_2 と比較し明らかな格子定数の変化が見られなかった。また、仕込み量が 10.0 mol% 以上の試料では、仕込み量を増やすと格子定数が増加する傾向が示された。一方、 Sm のドーパによる格子定数の増加と異なり、 Y のドーパが格子定数の減少をもたらした。

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \lambda / 2\sin\theta \quad \text{式 2-1}$$

Table 2-9 Lattice constant of M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y) with different doping concentrations.

sample	Lattice constant / \AA	sample	Lattice constant / \AA
CeO_2	5.41	CeO_2	5.41
CPT-1673K-0.1SDC	5.41	CPT-1573K-0.1YDC	5.41
CPT-1673K-0.5SDC	5.41	CPT-1573K-0.5YDC	5.41
CPT-1673K-1.0SDC	5.41	CPT-1573K-1.0YDC	5.41
CPT-1673K-5.0SDC	5.42	CPT-1573K-5.0YDC	5.41
CPT-1673K-10.0SDC	5.43	CPT-1573K-10.0YDC	5.40
CPT-1673K-20.0SDC	5.43	CPT-1573K-20.0YDC	5.40
CPT-1673K-30.0SDC	5.44	CPT-1573K-30.0YDC	5.39

2-4-3 異種金属イオンドーピング CeO₂ の格子定数を決める因子

異種金属イオンドーピング CeO₂ の格子定数の変化においては、V. Virkar らはイオンパックモデルを用いて式 2-2 に示すようにまとめた^[20]。その中に、 $r_{M'}$ 、 r_{Ce} 、 r_O 、と r_{V_O} それぞれは異種金属イオン(8 配位)、セリウムイオン(8 配位)、酸素イオン、および酸素空孔の半径であり、 u は異種金属イオンのドーピング量となる。この式から金属イオンをドーピングした CeO₂ の格子定数は、ドーパントイオンの半径、濃度および酸素欠陥により決定することがわかった。また、異種金属イオンの半径が 104 pm 以上になると、格子定数が増加することが算出された。逆に、104 pm 以下のイオン半径であれば、格子定数が縮小する。八配位の Sm³⁺ と Y³⁺ の半径は Ce⁴⁺ より同じく大きい、格子定数の変化が異なる(SDC, 増加; YDC, 減少)。これは Sm³⁺ の半径(108 pm) が 104 pm より大きい、Y³⁺ の半径(102 pm) より小さいことに基づいて考察した。

$$a = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} [r_{M'} - r_{Ce} - 0.25r_O + 0.25r_{V_O}] u + \frac{4}{\sqrt{3}} [r_{Ce} + r_O] \right\} 0.9971 \quad 2-2$$

2-4-4 固相法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーブ構造

Fig.2-8, 2-13 に示したように、酸処理前の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) の XRD パターンに対して、焼成温度 T_1 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_1=1373$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_1=1573$ K) 以下の場合では、 CeO_2 に加えて、未反応物 Sm_2O_3 や Y_2O_3 の結晶相が見られた。これらの温度では、16 時間の焼成では CeO_2 に対して M_2O_3 ($M=Sm, Y$) が過剰であるため、仕込んだドーパントは CeO_2 にドーブされずに M_2O_3 ($M=Sm, Y$) として残留していることがわかった。一方、 T_1 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_1=1373$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_1=1573$ K) を超えた焼成温度において、未反応の M_2O_3 ($M=Sm, Y$) の回折ピークは見られなかったことから、仕込んだ M_2O_3 ($M=Sm, Y$) はほとんど CeO_2 にドーブされたと考察した。更に、焼成温度 T_2 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1473$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1573$ K) 以上の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) では、Fig.2-10 および Fig.2-15 に示したように、新たな回折ピークが出現し、かつ焼成温度の上昇によってこれらのピークの強度と面積が増加する同時に CeO_2 のピーク側にシフトしたことがわかった。これらのピークは、 M_2O_3 ($M=Sm, Y$)^[16,17] や $Ce_2Y_2O_7$ ^[18] の回折パターンとも一致しなく、かつ M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のピークが CeO_2 のピーク付近に出現するため、 M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) 相に由来するものと考察した。また、 T_2 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1473$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1573$ K) より低い焼成温度の試料においては、 M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) 相が検出されなかったが、XPS 測定によってこれらの試料の最表面に異種金属元素が存在することがわかった。以上のことから、いずれの固相法で作製した試料においても、不均一のドーブ構造を持つと考察した。

2-4-5 固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) 中ドーパ相の割合とドーパ相中のドーパ濃度

M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)の格子定数やピークの位置はドーパント濃度に比例しているため、ICDD カード^[8-16]から M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のドーパント濃度と 311 回折ピーク位置を Fig.2-24 に示したようにプロットした。直線関係を示すため、検量線として固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)のドーパ相のドーパ濃度を算出した。また、Fig.2-10 と Fig.2-15 に示した X 線回折パターンには、ドーパ相と未ドーパ相が同様の結晶性を持つことを仮定し、311 回折ピークの面積からドーパ相と未ドーパ相の割合を求めた。Fig.2-25 に示したように、焼成温度 T_2 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1473$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1573$ K)より低い試料では、ドーパ相が粒子の最表面に存在し、XRD から検出されなかったため、ドーパ相の割合とドーパ相中のドーパ濃度が算出できなかった。焼成温度 T_2 (Sm^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1473$ K; Y^{3+} -doped CeO_2 , $T_2=1573$ K)を超えると、少量の高ドーパ濃度を持つドーパ相が出現した。また、焼成温度を上昇するとドーパ領域が広がると同時に、ドーパ相中のドーパ濃度が減少した。これは焼成温度を高くなると、ドーパントの Sm^{3+} や Y^{3+} が粒子の内部や表面の未ドーパ CeO_2 相に拡散することにより、ドーパ相の割合が増加したと考察した。更に焼成温度が 1773 K になるとドーパ相中のドーパ濃度が仕込み量の 10.0 mol%に近づいた。

その一方、Fig.2-20 と Fig.2-21 に示したように、STEM/EDS から固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$)においては、1473 K 以下の焼成温度では、ドーパント元素 M ($M=Sm, Y$)が試料の最表面に存在するため、確認されなかった。1473 K の焼成温度を超えると、ドーパントの Sm^{3+} や Y^{3+} が検出され、焼成温度を上昇するとド

ーパントの拡散が観察された。また、1773 K の場合で、粒子の表面が均一のドーピング状態に近づいた。焼成温度の増加による異種金属元素の拡散の結果は、XRD から算出した結果とよく一致した。また、Fig.2-23 (e,f)に示したように、明瞭なドーピング相と未ドーピング相の界面が、1 つの粒子の上に観察されたため、ドーピング相と未ドーピング相の間に良い接合状態を持っていると考察した。

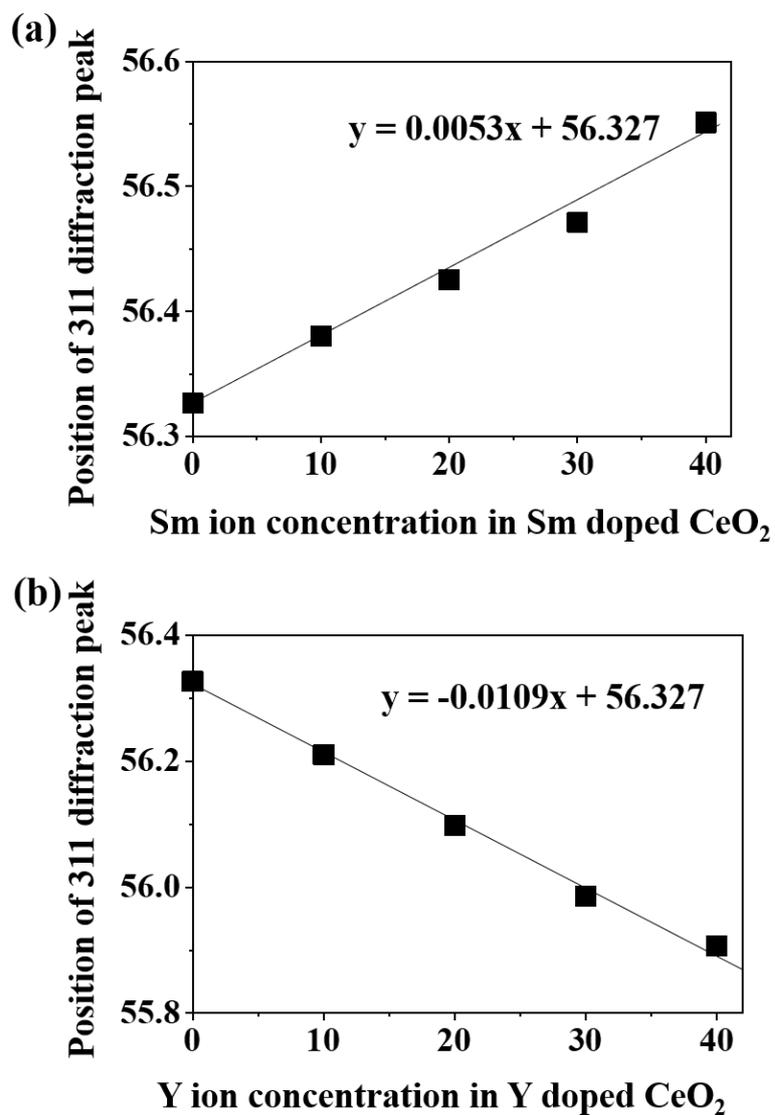


Fig.2-24 Plot of (311) peak positions for various concentration of M³⁺-doped CeO₂, (M=Sm (a) and M=Y (b)).

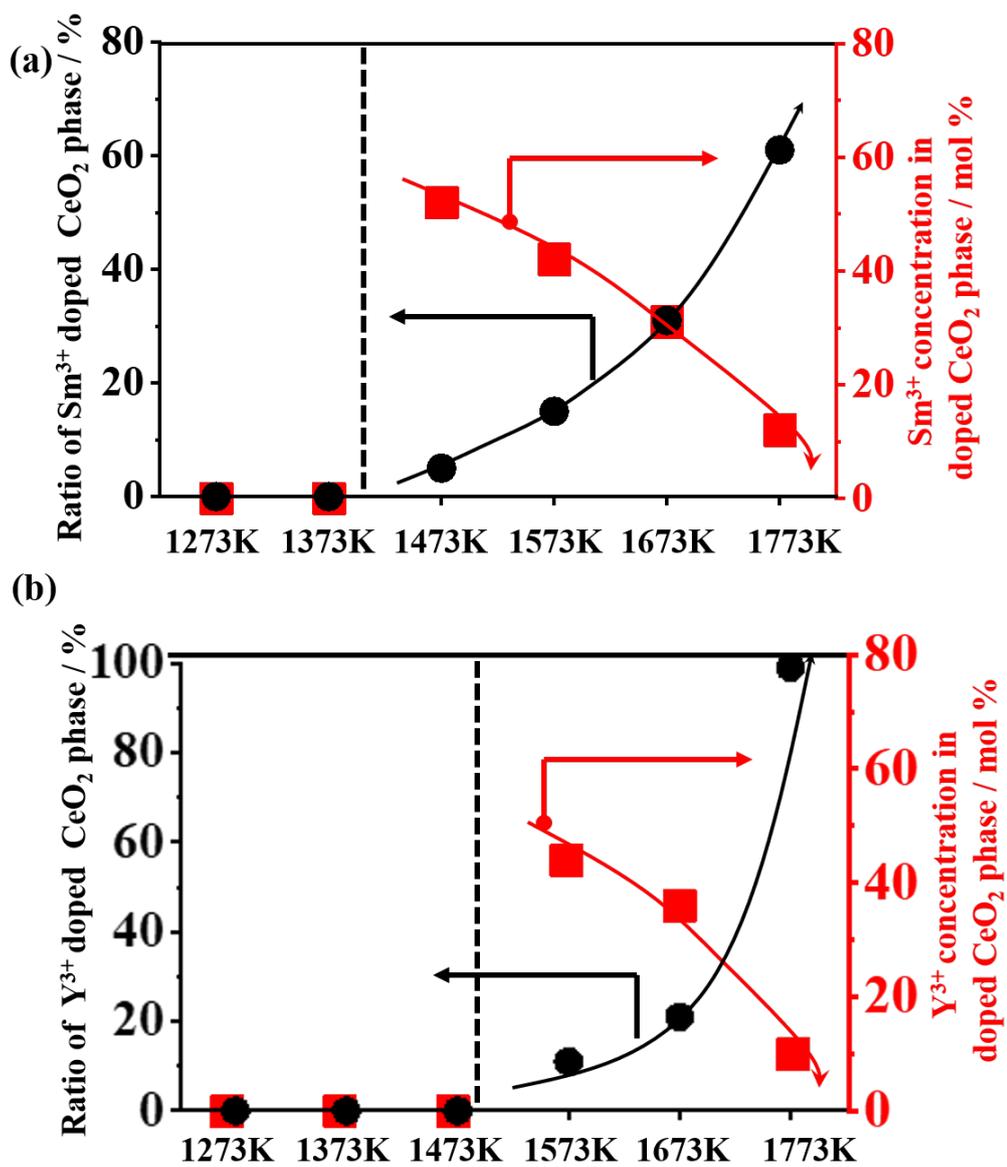


Fig.2-25 Ratio of M³⁺-doped CeO₂ phase and M concentration in M³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction for M=Sm (a) and M=Y (b).

2-5 小括

本章では、ドーパ相と未ドーパ相が混在する不均ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) を異なる焼成温度で作製した。参照実験として、未ドーパ相の CeO_2 は、市販の CeO_2 を用いて異なる焼成温度で作製した。また、共沈法を用いて、異なる焼成温度やドーパ濃度の作製条件で、ドーパ相を有する均ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) が得られた。各種キャラクタリゼーションを行い、Fig.2-26 に示したような結果が得られた。

(1) 共沈法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においては、焼成温度やドーパントのドーパ量を変えても、均一なドーパ構造を持つことがわかった。

(2) 異なる温度で焼成した CeO_2 においては、焼成温度を上昇させても、その結晶性に対して大きな変化が見られず、未ドーパ相を持つ CeO_2 であった。

(3) 固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においては、XPS、XRD および EDS の結果から、ドーパ相と未ドーパ相が混在する不均一なドーパ構造を有することを明らかにした。また、低温で焼成した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) において、ドーパ相が試料の最表面に形成し、焼成温度の上昇により、ドーパントの Sm^{3+} や Y^3 の拡散が観察された。更に、1773K の高温焼成では、ドーパントの Sm^{3+} や Y^3 の拡散によって粒子の表面が均一なドーパ状態に近づいた。一方で、1473K の低温焼成によってドーパ相と未ドーパ相の界面が出現し、更に焼成温度を増加させて、1773 K の焼成温度では均一なドーパ状態に近づいたことがわかった。1473 K 以上の焼成温度において、界面の数が単調に増加し、1773 K が均一なドーパ状態に近づいたことから、界面の数が減少することが示された。

以上の結果より、未ドーパ相の CeO_2 、ドーパ相を有する均ドーパ構造の M^{3+} -doped

CeO₂(M=Sm, Y)、およびドーブ相と未ドーブ相が混在する不均一ドーブ構造の M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)が得られ、これらの光触媒の水分解実験は次章に調べ、ドーブ構造と未ドーブ相/ドーブ相の界面状態に基づいて理論する。

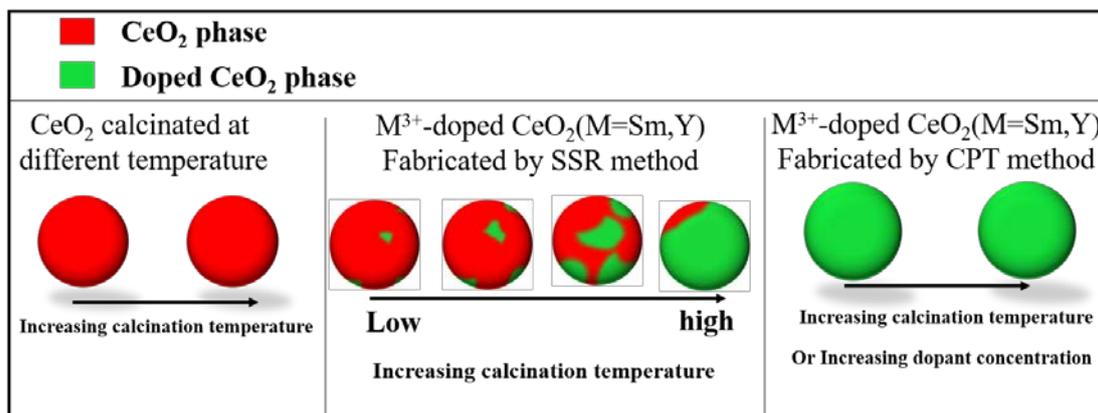


Fig.2-26 Instrument of doped state in CeO₂, M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y) fabricated by SSR and CPT methods.

参考文献

- [1] Mizuhata M, Takeda K, Maki H. Interfacial Phenomena of Alkalimetal Carbonate on Sm-Doped Ceria for Composite Electrolytes[J]. *ECS Transactions*, **2014**, 64(4): 45-56.
- [2] Swatsitang E, Phokha S, Hunpratub S, et al. Characterization of Sm-doped CeO₂ nanoparticles and their magnetic properties[J]. *Physica B: Condensed Matter*, **2016**, 485: 14-20.
- [3] Mandal B P, Grover V, Tyagi A K. Phase relation, lattice thermal expansion in Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} and Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} systems and stabilization of cubic RE₂O₃ (RE: Eu, Sm) [J]. *Materials Science and Engineering: A*, **2006**, 430(1-2): 120-124.
- [4] Yang D, Wang L, Sun Y, et al. Synthesis of one-dimensional Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (0 ≤ x ≤ 1) solid solutions and their catalytic properties: the role of oxygen vacancies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114(19): 8926-8932.
- [5] Fabián M, Antić B, Girman V, et al. Mechano-synthesis and structural characterization of nanocrystalline Ce_{1-x}Y_xO_{2-δ} (x= 0.1–0.35) solid solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, **2015**, 230: 42-48.
- [6] Rey JFQ, Muccillo E N S. Lattice parameters of yttria-doped ceria solid electrolytes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, **2004**, 24(6): 1287-1290.
- [7] RĂDUȚOIU N, Teodorescu C M. SATELLITES IN Ce 3d X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF CERIA[J]. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, **2013**, 8(4).
- [8] ICDD card No. 01-071-4199 (CeO₂)
- [9] ICDD card No. 01-075-0157 (Ce_{0.9} O_{1.95} Sm_{0.1})
- [10] ICDD card No. 01-075-0158 (Ce_{0.8} O_{1.9} Sm_{0.2})

- [11] ICDD card No. 01-075-0159 ($\text{Ce}_{0.7} \text{O}_{1.85} \text{Sm}_{0.3}$)
- [12] ICDD card No. 01-075-0160 ($\text{Ce}_{0.6} \text{O}_{1.8} \text{Sm}_{0.4}$)
- [13] ICDD card No. 01-075-0174 ($\text{Ce}_{0.9} \text{O}_{1.95} \text{Y}_{0.1}$)
- [14] ICDD card No. 01-075-0175 ($\text{Ce}_{0.8} \text{O}_{1.9} \text{Y}_{0.2}$)
- [15] ICDD card No. 01-075-0176 ($\text{Ce}_{0.7} \text{O}_{1.85} \text{Y}_{0.3}$)
- [16] ICDD card No. 01-075-0177 ($\text{Ce}_{0.6} \text{O}_{1.8} \text{Y}_{0.4}$)
- [17] ICDD card No. 00-015-0813 (Sm_2O_3)
- [18] ICDD card No. 00-041-1105 (Y_2O_3)
- [19] ICDD card No. 00-009-0286 ($\text{Ce}_2\text{Y}_2\text{O}_7$)
- [20] Hong S J, Virkar A V. Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, **1995**, 78(2): 433-439.

第3章 作製した光触媒の水分解活性

3-1 はじめに

第2章においては、共沈法と固相法を用いて様々なドーピング状態を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) と未ドーピングの CeO_2 を作製した。本章では、これらの試料に対して、拡散反射スペクトルの測定、比表面積の測定および粒子の表面観察を行い、更に RuO_2 助触媒を担持し、光触媒の水分解活性を評価する。第1章に述べたように、異種元素を光触媒粒子にドーピングすると、その電子状態が変化する。このため、第2章で得られたサンプルに対して拡散反射スペクトルを測定し、Tauc plot から各試料のエネルギーギャップを求めた。また、光触媒水分解反応は粒子の表面に起こるため、作製した粒子の比表面積の測定と表面観察も行った。また、1-6 に述べたように、 CeO_2 には、2つの励起プロセスがあり^[1-5]、水分解反応に寄与する励起プロセスを Cut-off フィルターを用いて調べた。これらの結果に基づき、異種金属のドーピングによる CeO_2 のエネルギーギャップの変化、 M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) の水分解反応に寄与する光励起プロセス、および M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーピング状態、界面状態と水分解活性の相関性について考察する。

3-2 実験

3-2-1 試料の拡散反射スペクトル、比表面積の測定および粒子の表面観察

3-2-1-1 拡散反射スペクトルの測定

積分球装置(JASCO; ISN-470)を取り付けた紫外可視分光光度計(JASCO;V-570)を用いて、第2章で作製した試料の拡散反射スペクトルを測定した。粉末試料を試料ホルダーに押着して吸光特性を調べた。また、参考試料として、積分球用標準反射試料のスペクトラロンを用いた。拡散反射スペクトルの測定条件を Table 3-1 に示す。得られたスペクトルを以下に示す Kubelka-Munk の式により散乱光の補正を行った。

$$f(Rd)=\alpha/s=(1-Rd)^2/2Rd$$

Rd は相対反射強度から求めた反射率を示し、計算結果は吸収係数 α と散乱係数 s の比となる。

Table 3-1 Analysis conditions of UV-vis diffuse reflectance.

Date mode	%T
Band width	1.00 nm
Start wavelength	800.00 nm
Stop wavelength	200.00 nm
Scan speed	400 nm/min.
%T scale	0.0~100.0
Reference	Standard Spectralon

3-2-1-2 BET 比表面積の測定

BET 比表面積測定においては、自動比表面積測定装置(SHIMADZU, Gemini 2360)を用いて Table 3-2 に示す条件で測定を行った。第2章に得られた試料を石英セルに入れ、試料の表面に吸着した水やガスなどを除去するために、脱ガス装置(島津製作所, VacPrep 061)を用いて、窒素ガスを吹き込みながら、393 K, 30 min.の条件で、前処理を行なった。測定したデータは Gemini 用データ処理ソフトウェア(SHIMADZU, GEMINI-PCW)により、比表面積を算出した。

Table 3-2 Analysis conditions of BET measurement.

Pretreatment	393 K,30 min.
Sample cell	Quartz
Adsorbate	Nitrogen
Evacuation rate	500 mmHg/min.
Evacuation time	10.0 min.
First rel. pressure	0.10 P/P₀
Last rel. pressure	0.30 P/P₀
Number of points	5
Analysis method	Equilibrate
Equilibration time	5 s
Scan rate	10min.

3-2-1-3 粒子の表面観察

第2章で作製した粒子の表面観察においては、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, HITACHI High Tech, SU8230)を用いて Table 3-3 に示した条件で観察した。測定する前に、カーボンペーストを塗った試料台の上に試料を軽く埋め込んで、デシケーターに一晩乾燥させた。

Table 3-3 Measurement conditions for FE-SEM observing.

Sample stage	Aluminum
Accelerating voltage	2.0 kV
Emission current	10 μA
W.D.	3 mm
Detection signal	Secondary Electron

3-2-2 助触媒の担持

第2章で作製した試料に対して含浸法^[6-10]により微粒子の助触媒 RuO_2 を担持した。含浸法による担持の手順は Fig.3-1 に示す。1 wt% の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (SIGMAALDRICH, 99%) を含む 10 ml のテトラヒドロフラン (THF, ナカライテスク, EP) の溶液に粉末試料を入れて、超音波を用いて粉末試料を懸濁させた。その後、333 K の温度で加熱しながら攪拌した。反応時間経過した後、減圧により THF 溶媒を除去し、残っている粉末を回収した。得られた粉末をアルミ坩堝に移し、電気炉で大気圧下、4 時間の焼成を行い、 RuO_2 担持した光触媒が得られた。

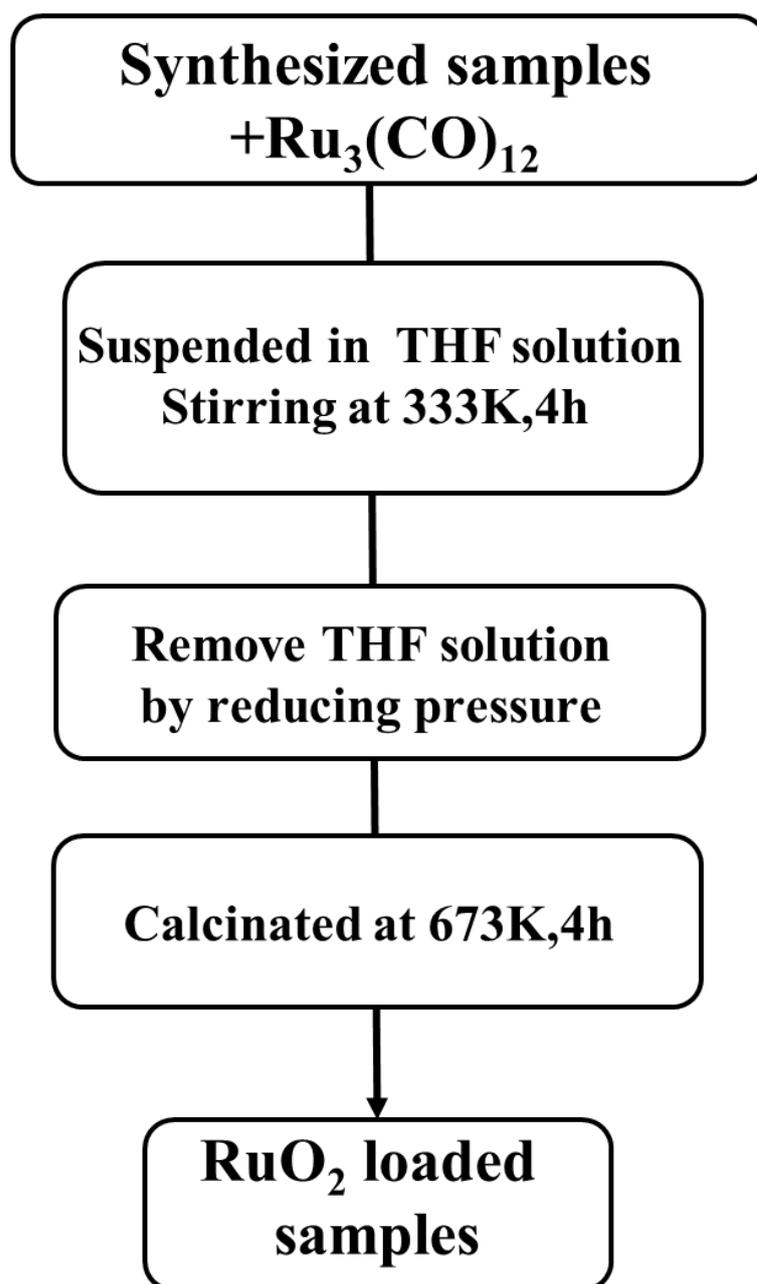


Fig.3-1 Flowchart of loading RuO₂ by impregnation method.

3-2-3 水分解反応装置と反応条件

光触媒の水分解反応は、Fig.3-2 と Fig.3-3 に示した閉鎖循環反応系を用いて評価した。閉鎖循環反応系は、反応セル、真空排気ポンプ、冷却水循環システム、ピストンポンプ、六方コック、およびガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-390B, MS-5A カラム, Ar キャリアガス)より構成されている。光照射する前に、反応系内の溶存ガスを除去するため、真空を引いた。その後、閉鎖循環系に 30 Torr のキャリアガス(Ar)を入れた。Sm³⁺-doped CeO₂ は Fig.3-2 に示した内部照射セルを用い、0.8 g の RuO₂ 担持した試料と 700 mL の蒸留水を懸濁させ、攪拌しながら 450 W の高圧水銀ランプ(USHIO UM-452)で照射した。一方、Y³⁺-doped CeO₂ と異なる温度下で焼成した CeO₂ に対して、Fig.3-3 に示した 300 W の Xe ランプ(Cermax Perkin PE300BF)を備えた外部照射セルで水分解反応を行った。内部照射と異なり、外部照射は、0.3 g の RuO₂ を担持した試料を 150 ml の蒸留水に分散した。生成した水素と酸素ガスは六方コックを用いて 15 min ごとに自動サンプリングを施し、TCD 検出器付きのガスクロマトグラフにより定量した。また、発生した水素と酸素の量は試料の比表面積あたりの値で表す。

3-2-4 水分解に寄与する光励起プロセス

水分解活性へ寄与する光励起プロセスにおいては、Fig.3-4 に示した外部照射の装置を用いて調べた。実験の装置と手順は 3-2-2 に述べた内容と同様に、Xe ランプに Cut-off フィルターを(Hoya; UV35, $\lambda < 350\text{nm}$; UV36, $\lambda < 360\text{nm}$; L37, $\lambda < 370\text{nm}$; L38, $\lambda < 380\text{nm}$; L39, $\lambda < 390\text{nm}$; L40, $\lambda < 400\text{nm}$; L42, $\lambda < 420\text{nm}$)Xe ランプの前部に入れて、異なる照射波長での水分解を行った。実験結果のところに述べるが、固相法で作製した SSR-1573K-10.0YDC がより高い活性を示したため、この実験に使用された。

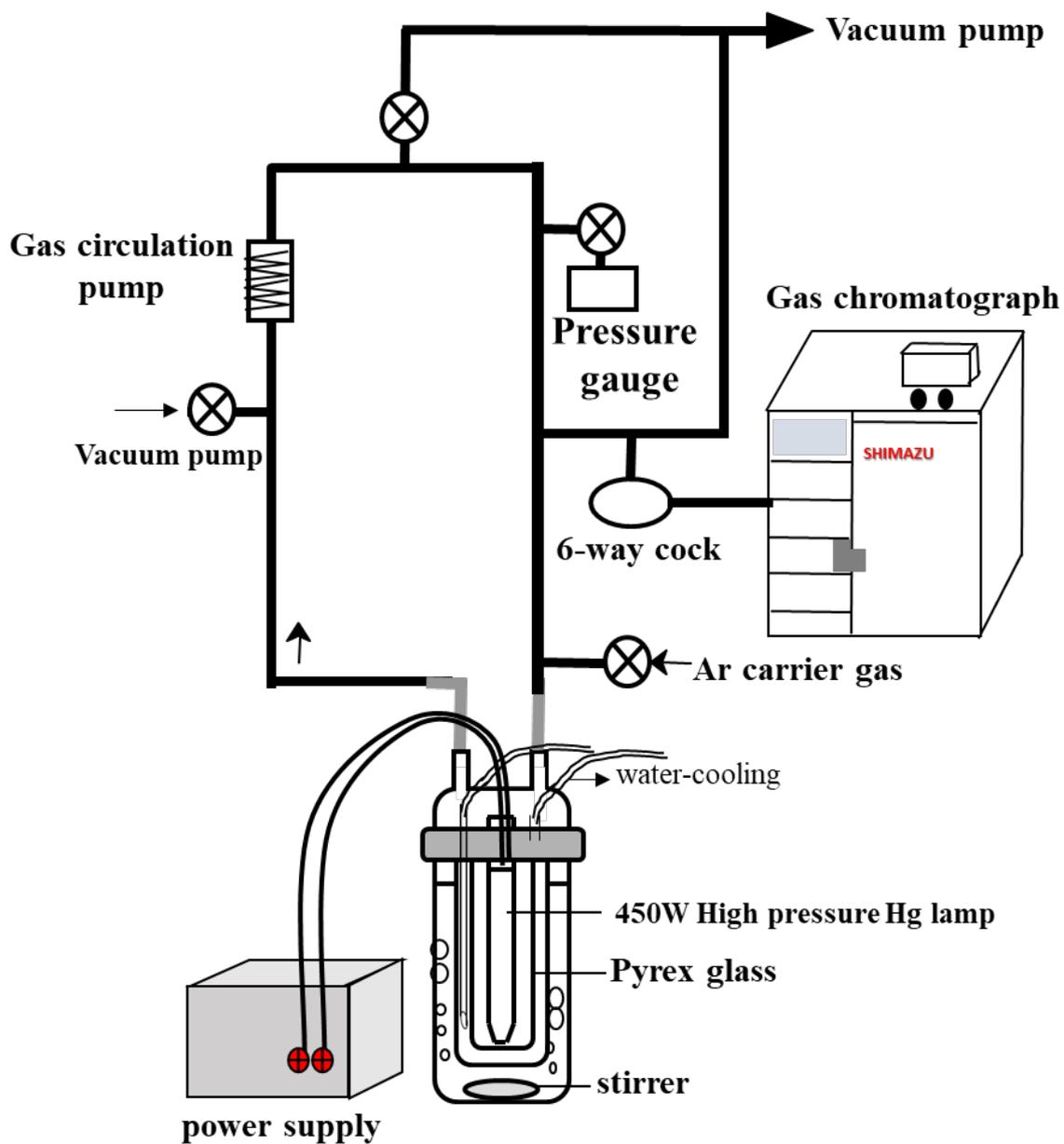


Fig.3-2 Inner irradiation type of reaction cell for photocatalytic water splitting.

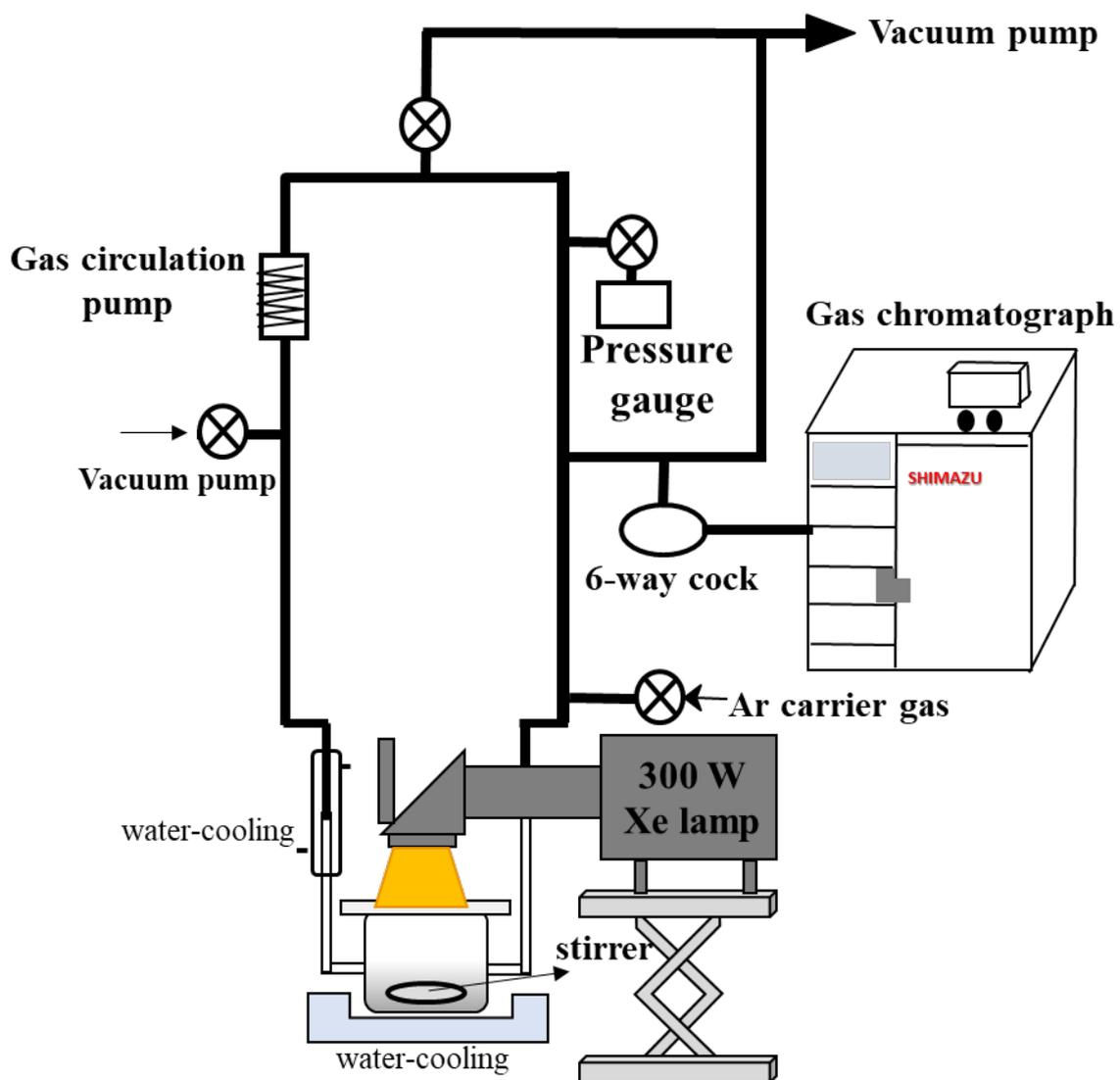


Fig.3-3 Outside irradiation type of reaction cell for photocatalytic water splitting.

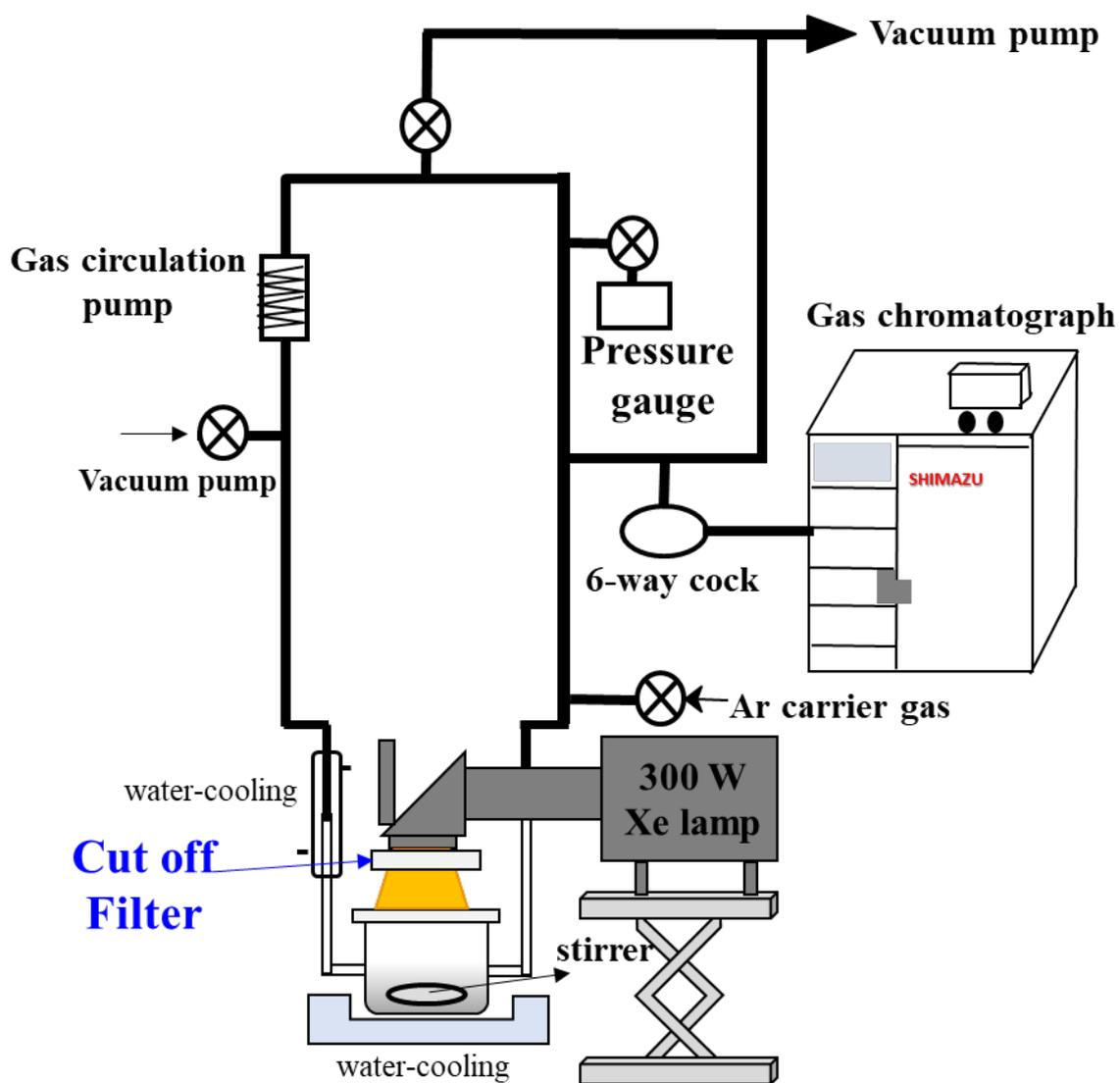


Fig.3-4. Outside irradiation type of reaction cell for photocatalytic water splitting with different Cut-off filter((Hoya; UV35, $\lambda < 350\text{nm}$; UV36, $\lambda < 360\text{nm}$; L37, $\lambda < 370\text{nm}$; L38, $\lambda < 380\text{nm}$; L39, $\lambda < 390\text{nm}$; L40, $\lambda < 400\text{nm}$; L42, $\lambda < 420\text{nm}$).

3-3 結果

3-3-1 拡散反射スペクトルの測定

Fig.3-5 に市販の CeO_2 (a)と各温度で焼成した 1273K- CeO_2 (b), 1373K- CeO_2 (c), 1473K- CeO_2 (d), 1573K- CeO_2 (e), 1673K- CeO_2 (f)および 1773K- CeO_2 (g)の拡散反射スペクトルを示す。熱処理温度が 1773 K 以下の場合、試料の吸収端は 380 nm 付近であり、市販の CeO_2 と比べて明らかな吸収端の変化が見られなかった。一方、焼成温度が 1773 K になると、試料の吸収端がわずかに長波長側にシフトし、吸収端は 387 nm 付近であった。

Fig.3-6 に共沈法を用いて各焼成温度で作製した CPT-1273K-10.0SDC (b), CPT-1373K-10.0SDC (c), CPT-1473K-10.0SDC (d), CPT-1573K-10.0SDC (e), CPT-1673K-10.0SDC (f)および CPT-1773K-10.0SDC (g)の拡散反射スペクトルを示す。比較するため、市販 CeO_2 の拡散スペクトル(a)も示された。共沈法で作製した 10.0 mol% SDC は市販 CeO_2 と比較して、明らかに長波長側にシフトし、400 nm 付近の吸収端が確認された。また、共沈法の試料は、 CeO_2 と比べて Sm^{3+} の ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ に帰属する 408 nm^[11,12]付近に小さな吸収ピークが見られた。

Fig.3-7 に異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した CPT-1673K-0.1SDC (b), CPT-1673K-0.5SDC (c), CPT-1673K-1.0SDC (d), CPT-1673K-5.0SDC (e), CPT-1673K-20.0SDC (f), CPT-1673K-20.0SDC (g)および CPT-1673K-30.0SDC (h)の拡散反射スペクトルを示す。比較するため、市販 CeO_2 の拡散スペクトル(a)も示した。ドーパ濃度の増加に伴い、試料の吸収端が長波長側にシフトすることが見られた。また、ドーパ量が 10.0 mol%を超えると、 Sm^{3+} の ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ に帰属する付近の吸収が強くなった。

Fig.3-8 に固相法で作製した SSR-1273K-10.0SDC (b), SSR-1373K-10.0SDC (c), SSR-1473K-10.0SDC (d), SSR-1573K-10.0SDC (e), SSR-1673K-10.0SDC (f) および SSR-1773K-10.0SDC(g) の拡散反射スペクトルを示す。1273–1473 K の焼成温度においては、明らかな吸収端のシフトが見られなかった。一方、1573 K 以上の焼成温度になると、吸収端が焼成温度の増加に伴って長波長側にシフトした。また、1673, 1773K の焼成温度では、 Sm^{3+} の ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ に帰属する 408 nm 付近に吸収ピークが見られた。

Fig.3-9 に市販 CeO_2 (a)と共沈法を用いて異なる温度で作製した異なる焼成温度で作製した CPT-1273K-10.0YDC (b), CPT-1373K-10.0YDC (c), CPT-1473K-10.0YDC (d), CPT-1573K-10.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f)および CPT-1773K-10.0YDC (g)の拡散反射スペクトルを示す。共沈法で作製した 10.0 mol% Sm^{3+} -doped CeO_2 と異なり、408 nm の付近に吸収ピークが見られなかった。また、共沈法で作製した Y^{3+} -doped CeO_2 の吸収端は 393 nm 付近であった。

Fig.3-10 に異なるドーパ濃度を持つ共沈法の CPT-1673K-0.1YDC (b), CPT-1673K-0.5YDC (c), CPT-1673K-1.0YDC (d), CPT-1673K-5.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f), CPT-1673K-20.0YDC (g)および CPT-1673K-30.0YDC (h)の拡散反射スペクトルを示す。共沈法を用いて作製した異なるドーパ濃度の SDC の拡散反射スペクトルと同様に、ドーパ濃度の増加に従い、試料の吸収端も長波長側にシフトすることが見られた。

Fig.3-11 に市販 CeO_2 (a),固相法で作製した SSR-1273K-10.0YDC (b), SSR-1373K-10.0YDC (c), SSR-1473K-10.0YDC (d), SSR-1573K-10.0YDC (e), SSR-1673K-10.0YDC (f) および SSR-1773K-10.0YDC(g) の拡散反射スペクトルを示す。 Sm^{3+} -doped CeO_2 の場合と同様に、1273-1473 K の焼成温度においては、明らかな吸収端のシフトが見られなかった。1573 K 以上の焼成温度になると、それらの試料の吸収端が焼成温度の増加に伴って長波長側にシフトした。

Fig.3-12, 3-13 に異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した SDC と YDC の Tauc plot の結果を示す。各 Tauc plot の結果に接線を引くことより、エネルギーギャップ (E_g) の値を求めた。また、比較するために、同様の焼成温度で作製した CeO_2 の Tauc plot の結果とそのエネルギーギャップの値も示された。 CeO_2 の E_g に比較し、異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した SDC と YDC の E_g は小さくなった。また、ドーパ濃度の増加に伴って E_g の値が単調に減少することが示された。

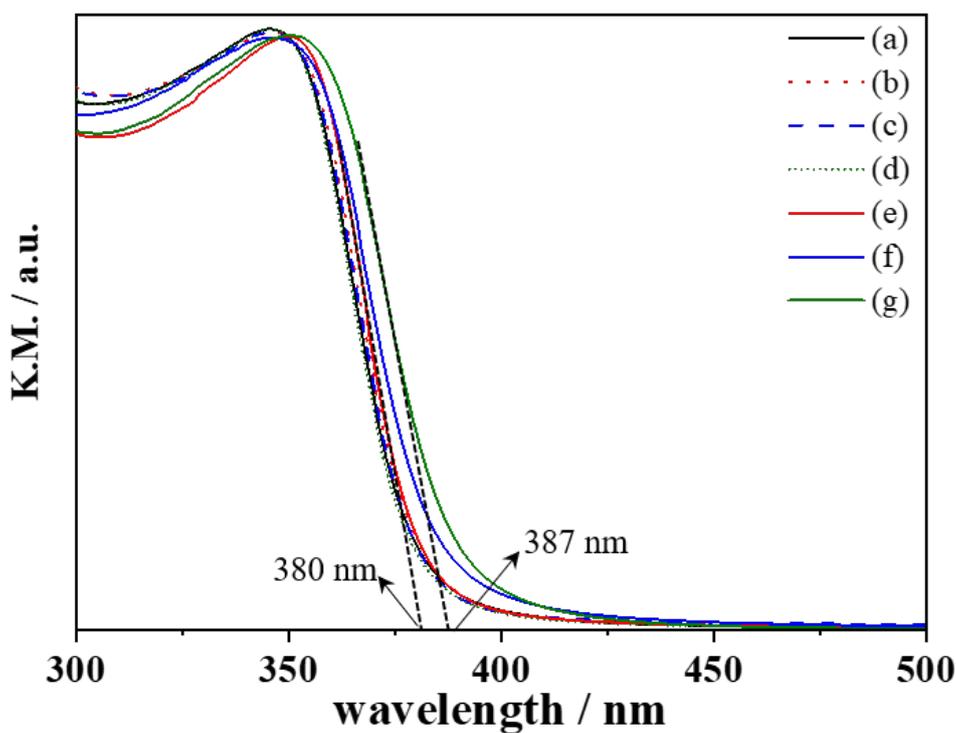


Fig.3-5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO_2 (a), 1273K- CeO_2 (b), 1373K- CeO_2 (c), 1473K- CeO_2 (d), 1573K- CeO_2 (e), 1673K- CeO_2 (f) and 1773K- CeO_2 (g).

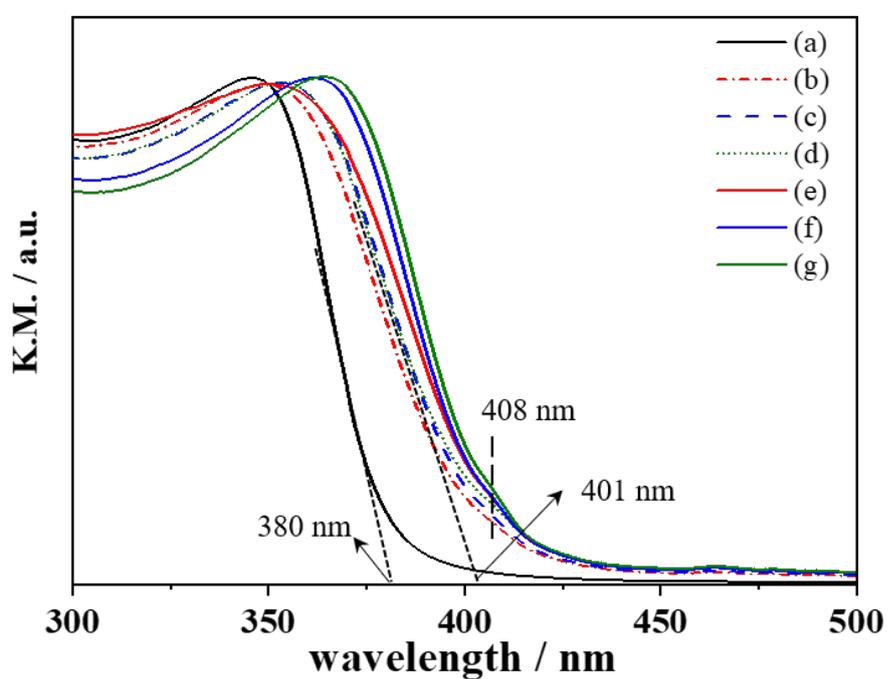


Fig.3-6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO_2 (a), CPT-1273K-10.0SDC (b), CPT-1373K-10.0SDC (c), CPT-1473K-10.0SDC (d), CPT-1573K-10.0SDC (e), CPT-1673K-10.0SDC (f) and CPT-1773K-10.0SDC(g).

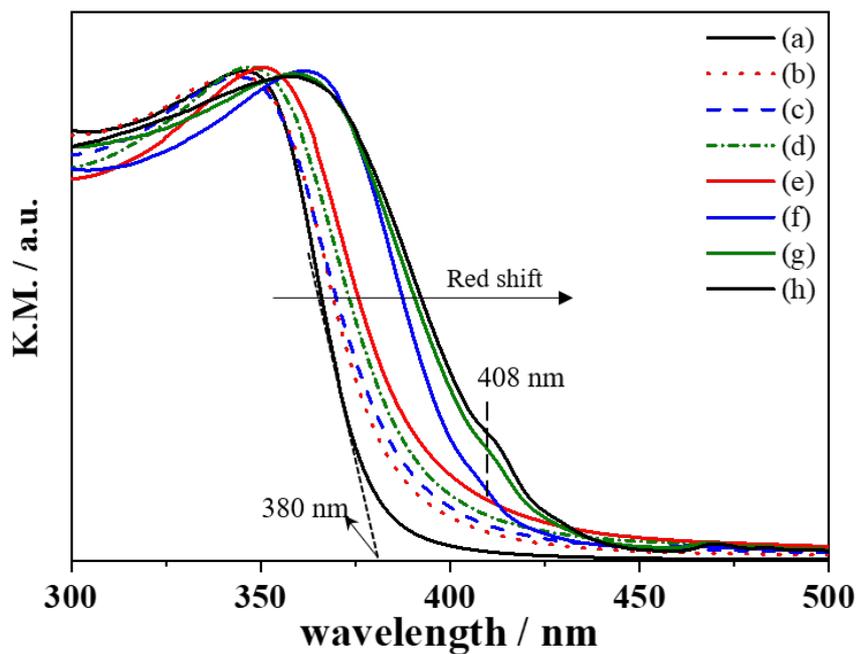


Fig.3-7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO₂ (a), CPT-1673K-0.1SDC (b), CPT-1673K-0.5SDC (c), CPT-1673K-1.0SDC (d), CPT-1673K-5.0SDC (e), CPT-1673K-10.0SDC (f), CPT-1673K-20.0SDC (g) and CPT-1673K-30.0SDC (h).

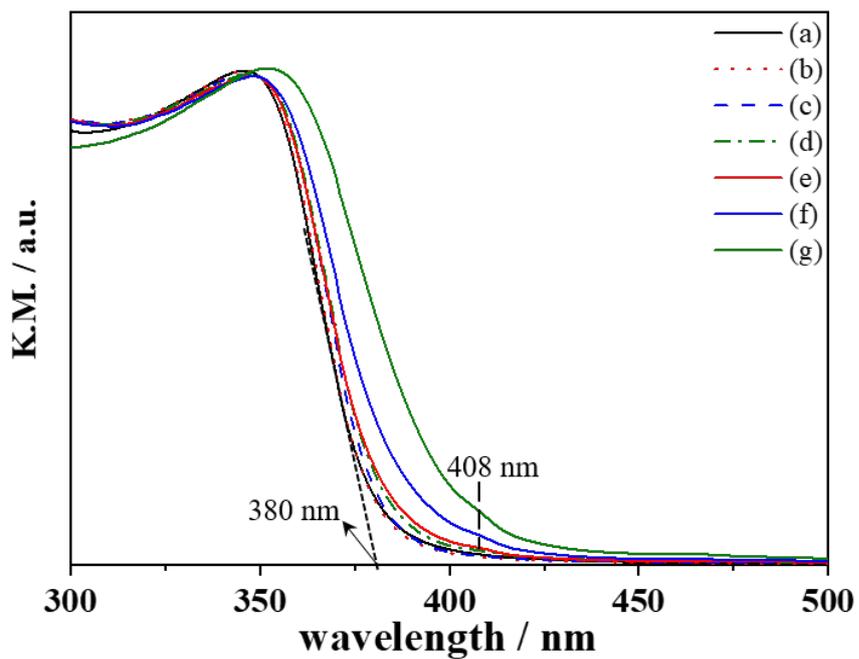


Fig.3-8 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO₂ (a), SSR-1273K-10.0SDC (b), SSR-1373K-10.0SDC (c), SSR-1473K-10.0SDC (d), SSR-1573K-10.0SDC (e), SSR-1673K-10.0SDC (f) and SSR-1773K-10.0SDC(g).

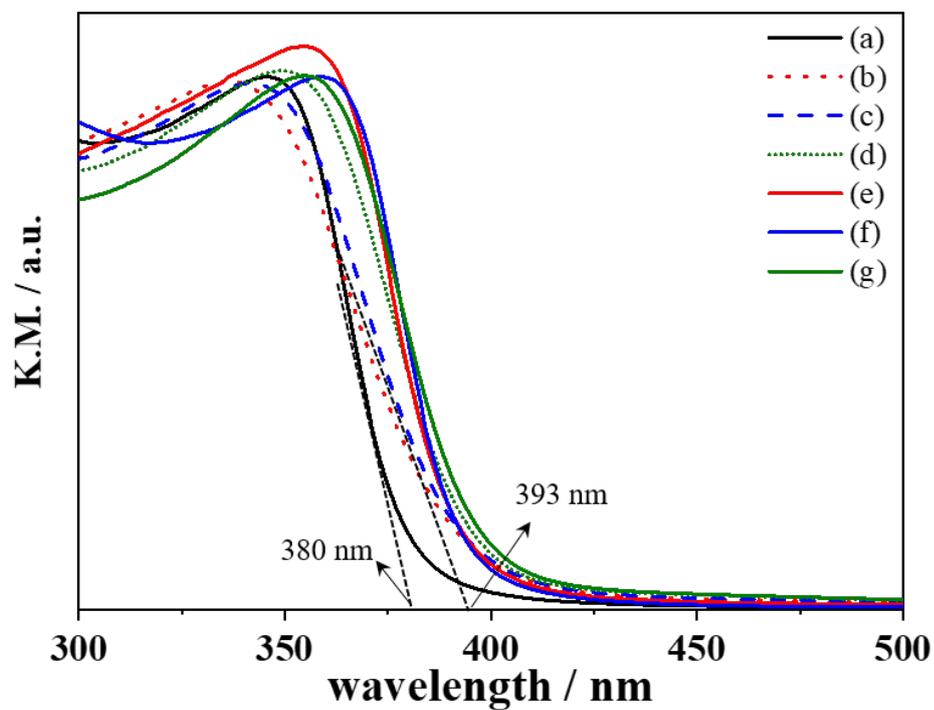


Fig.3-9 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO₂ (a), CPT-1273K-10.0YDC (b), CPT-1373K-10.0YDC (c), CPT-1473K-10.0YDC (d), CPT-1573K-10.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f) and CPT-1773K-10.0YDC(g).

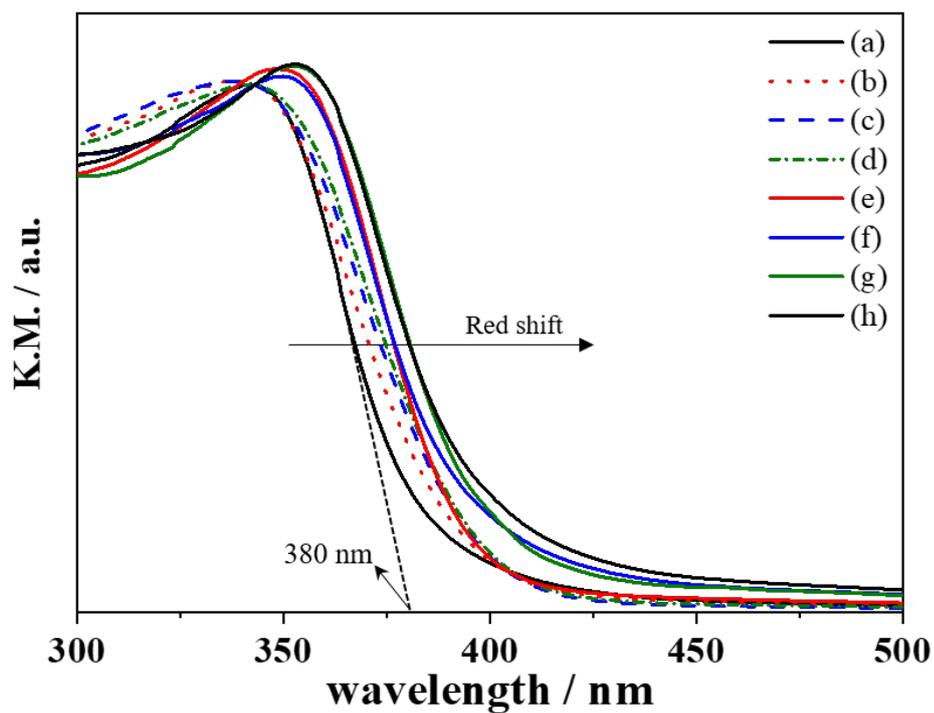


Fig.3-10 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO₂ (a), CPT-1573K-0.1YDC (b), CPT-1573K-0.5YDC (c), CPT-1573K-1.0YDC (d), CPT-1573K-5.0YDC (e), CPT-1573K-10.0YDC (f), CPT-1573K-20.0YDC (g) and CPT-1573K-30.0YDC (h).

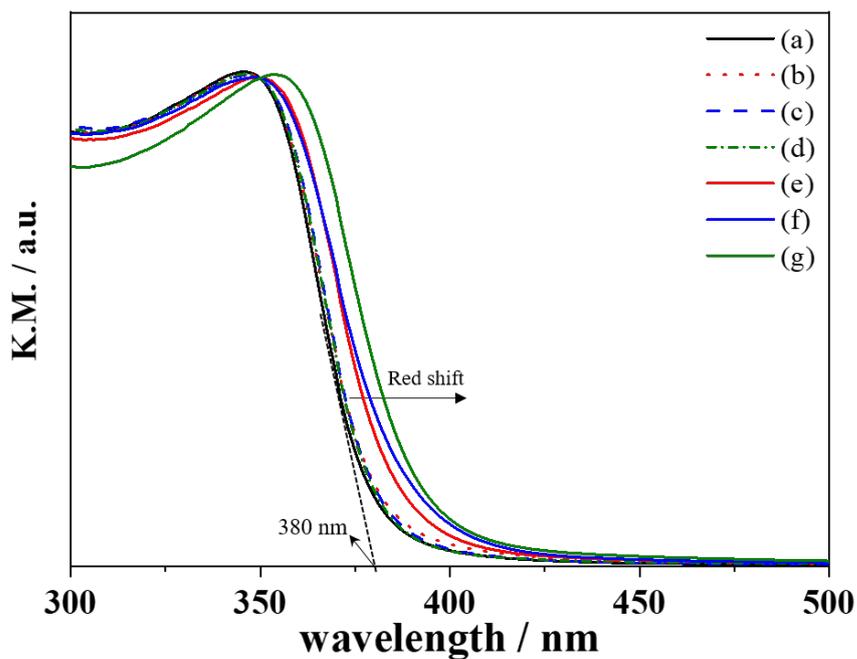


Fig.3-11 UV-Vis diffuse reflectance spectra of commercial CeO_2 (a), SSR-1273K-10.0YDC (b), SSR-1373K-10.0YDC (c), SSR-1473K-10.0YDC (d), SSR-1573K-10.0YDC (e), SSR-1673K-10.0YDC (f) and SSR-1773K-10.0YDC(g).

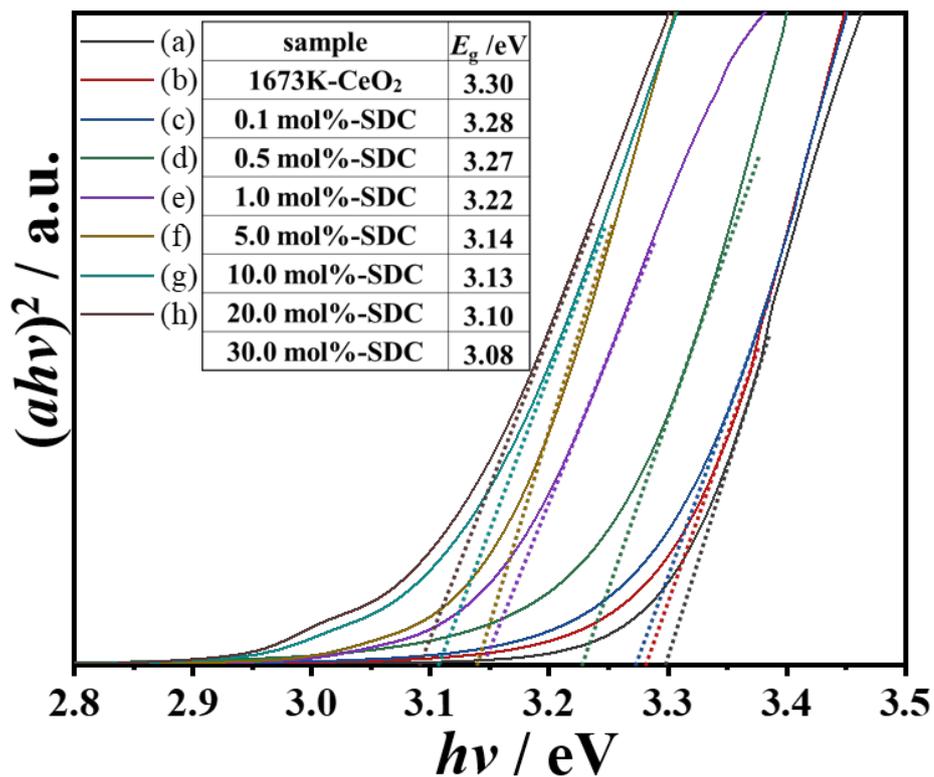


Fig.3-12 Tauc plots of 1673K-CeO₂ (a), CPT-1673K-0.1YDC (b), CPT-1673K-0.5YDC (c), CPT-1673K-1.0YDC (d), CPT-1673K-5.0YDC (e), CPT-1673K-10.0YDC (f), CPT-1673K-20.0YDC (g), CPT-1673K-30.0YDC (h), and corresponding Energy gap(inset).

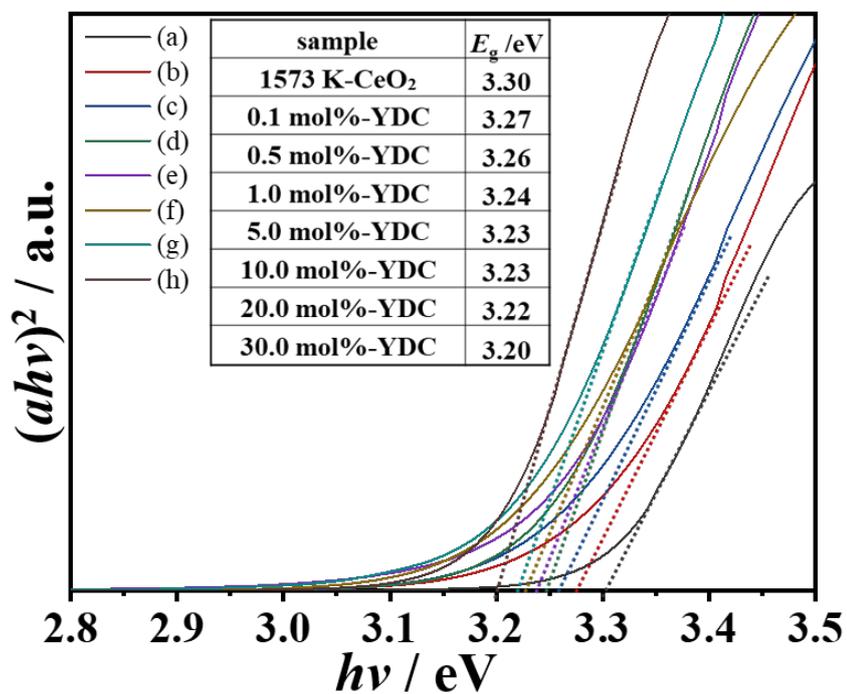


Fig.3-13 Tauc plots of 1573K-CeO₂ (a), CPT-1573K-0.1YDC (b), CPT-1573K-0.5YDC (c), CPT-1573K-1.0YDC (d), CPT-1573K-5.0YDC (e), CPT-1573K-10.0YDC (f), CPT-1573K-20.0YDC (g), CPT-1573K-30.0YDC (h) and corresponding Energy gap(inset).

3-3-2 BET 比表面積の測定

Table 3-4,3-5,3-7,3-9,3-10 に 1273–1773 K の温度で作製した CeO_2 、共沈法を用いて作製した SDC/YDC、固相法を用いて作製した SDC/YDC の比表面積の値を示す。異なる温度で焼成した試料に対して、焼成温度の上昇に伴い、比表面積の減少が確認された。また、Table 3-6, 3-8 に異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した 1673K-SDC と、異なるドーパ濃度を持つ共沈法で作製した 1573K-YDC の比表面積が示された。同じ温度で焼成した試料においては、明らかな比表面積の差が見られなかった。

Table 3-4 Specific surface area of commercial CeO₂ calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
1273K-CeO₂	2.9
1373K-CeO₂	2.4
1473K-CeO₂	2.3
1573K-CeO₂	0.9
1673K-CeO₂	0.8
1773K-CeO₂	0.7

Table 3-5 Specific surface area of Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
CPT-1273K-10.0SDC	1.8
CPT-1373K-10.0SDC	1.8
CPT-1473K-10.0SDC	1.7
CPT-1573K-10.0SDC	0.8
CPT-1673K-10.0SDC	0.8
CPT-1773K-10.0SDC	0.7

Table 3-6 Specific surface area of Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinated at 1673 K with 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0 mol% doping concentrations.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
CPT-1673K-0.1SDC	0.7
CPT-1673K-0.5SDC	0.8
CPT-1673K-1.0SDC	0.7
CPT-1673K-5.0SDC	0.9
CPT-1673K-20.0SDC	0.8
CPT-1673K-30.0SDC	0.7

Table 3-7 Specific surface area of Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
CPT-1273K-10.0YDC	2.1
CPT-1373K-10.0YDC	2.1
CPT-1473K-10.0YDC	1.8
CPT-1573K-10.0YDC	0.8
CPT-1673K-10.0YDC	0.8
CPT-1773K-10.0YDC	0.7

Table 3-8 Specific surface area of Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinated at 1573 K with 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0 mol% doping concentrations.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
CPT-1673K-0.1YDC	0.8
CPT-1673K-0.5YDC	0.9
CPT-1673K-1.0YDC	1.0
CPT-1673K-5.0YDC	0.9
CPT-1673K-20.0YDC	0.8
CPT-1673K-30.0YDC	1.1

Table 3-9 Specific surface area of Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction method calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
SSR-1273K-10.0SDC	3.2
SSR-1373K-10.0SDC	3.0
SSR-1473K-10.0SDC	2.1
SSR-1573K-10.0SDC	1.8
SSR-1673K-10.0SDC	1.0
SSR-1773K-10.0SDC	0.8

Table 3-10 Specific surface area of Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction method calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Specific surface area/ m² g⁻¹
SSR-1273K-10.0YDC	3.5
SSR-1373K-10.0YDC	2.4
SSR-1473K-10.0YDC	2.1
SSR-1573K-10.0YDC	1.2
SSR-1673K-10.0YDC	0.8
SSR-1773K-10.0YDC	0.7

3-3-3 粒子の表面観察

Fig.3-14,3-15,3-17,3-18,3-20 は 1273–1773 K で焼成した試料の SEM 像を示す。焼成温度の増加に伴い、粒子サイズの増加が見られた。特に、1673 K 以上の焼成温度に対して 1~2 μm の粒子が観察された。Fig.3-16 と Fig.3-19 は異なるドーパ濃度を持つ SDC と YDC の SEM 像を示す。同様の焼成温度で作製した試料において、ドーパントの濃度の異なりによる粒子サイズの差が見られなかった。

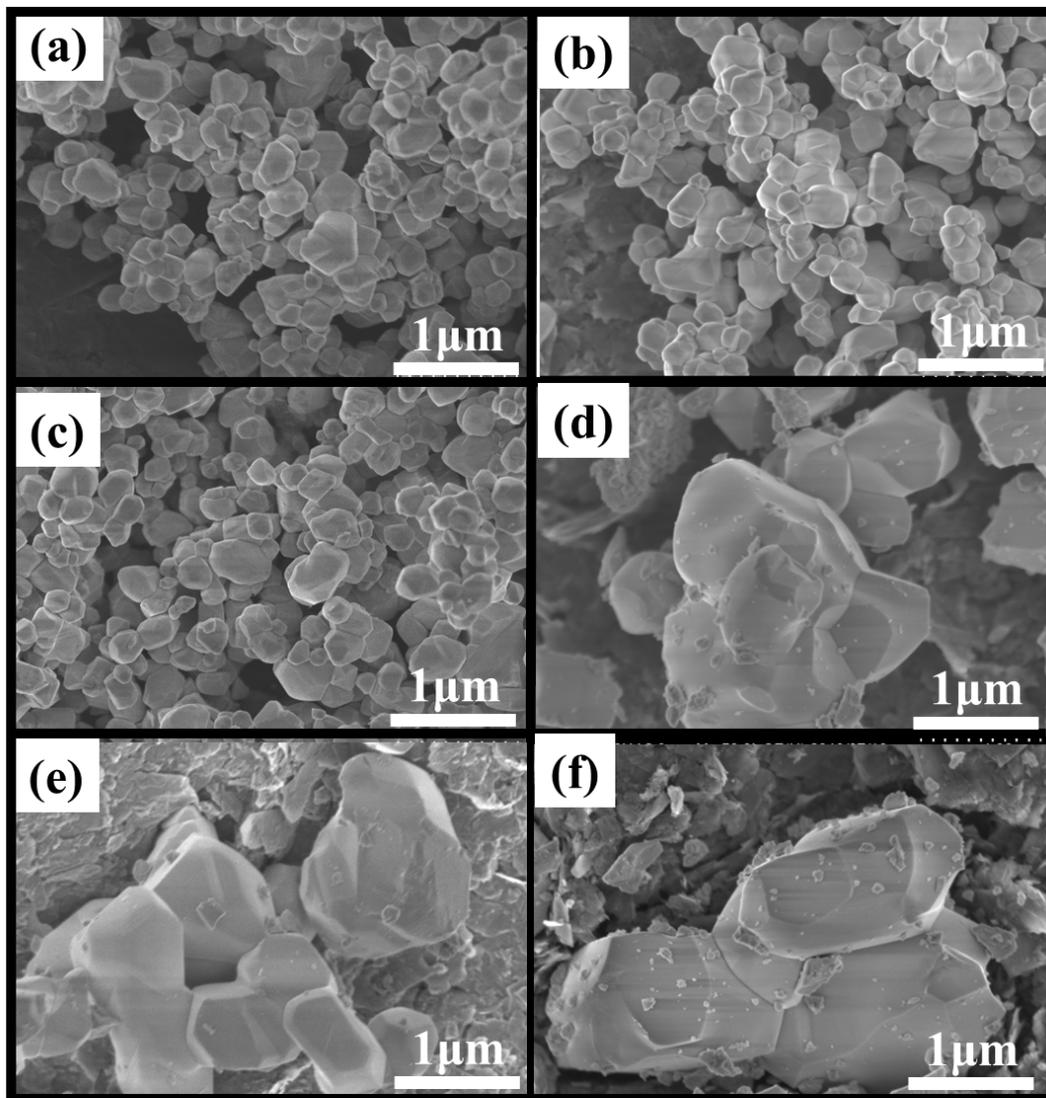


Fig.3-14 FE-SEM images of 1273K-CeO₂ (a), 1373K-CeO₂ (b), 1473K-CeO₂ (c), 1573K-CeO₂ (d), 1673K-CeO₂ (e), and 1773K-CeO₂ (f).

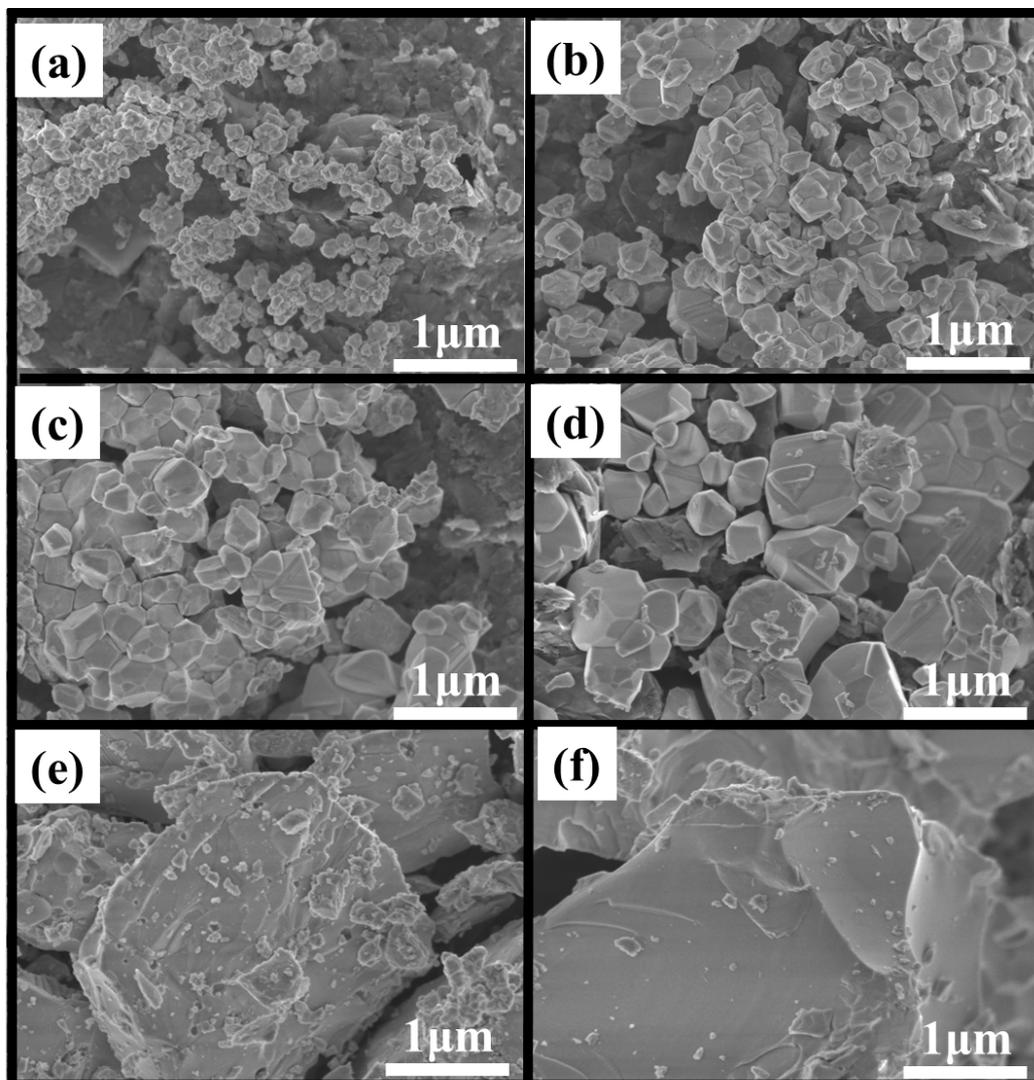


Fig.3-15 FE-SEM images of CPT-1273K-10.0SDC (a), CPT-1373K-10.0SDC (b), CPT-1473K-10.0SDC (c), CPT-1573K-10.0SDC (d), CPT-1673K-10.0SDC (e) and CPT-1773K-10.0SDC(f).

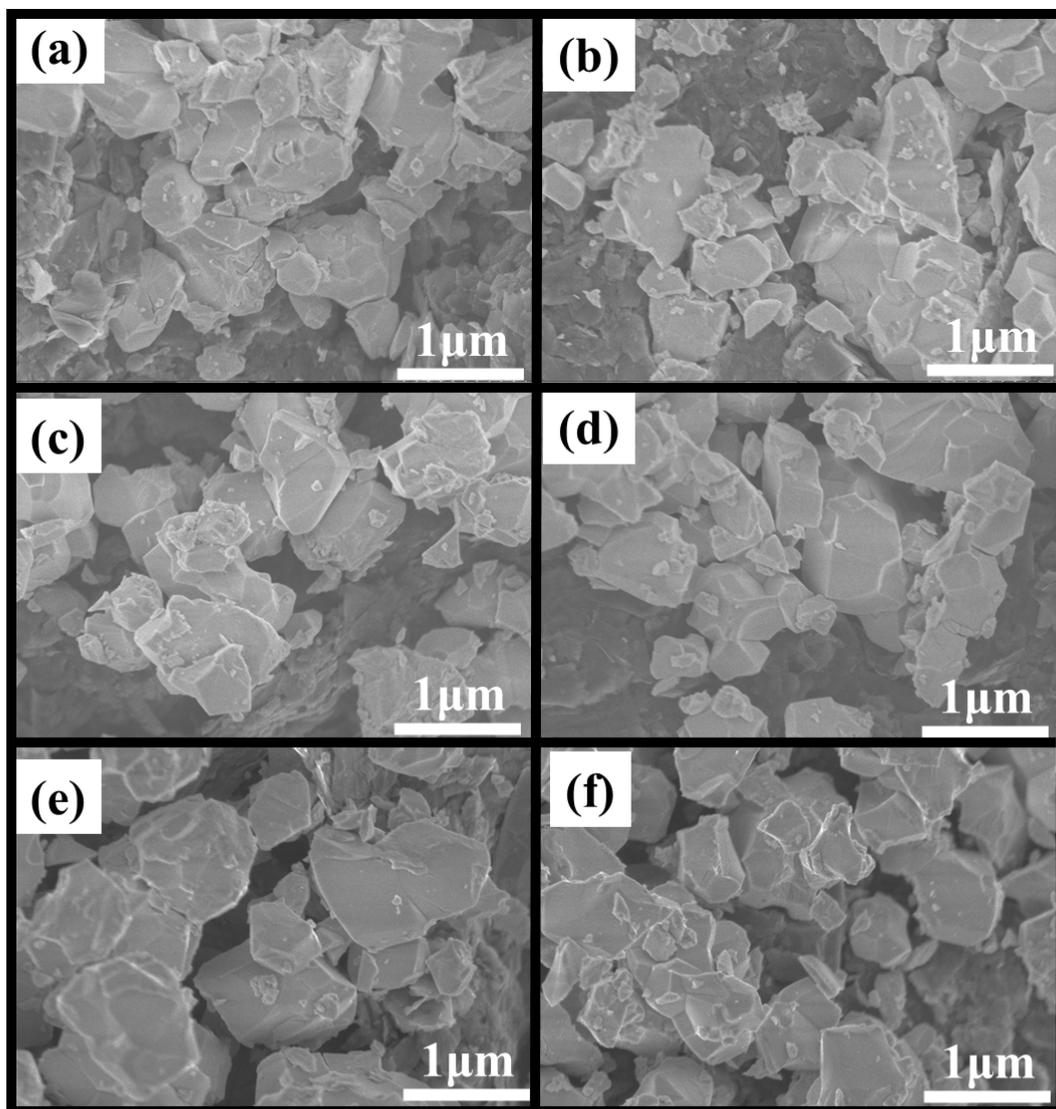


Fig.3-16 FE-SEM images of CPT-1673K-0.1SDC (a), CPT-1673K-0.5SDC (b), CPT-1673K-1.0SDC (c), CPT-1673K-5.0SDC (d), CPT-1673K-20.0SDC (e) and CPT-1673K-30.0SDC (f).

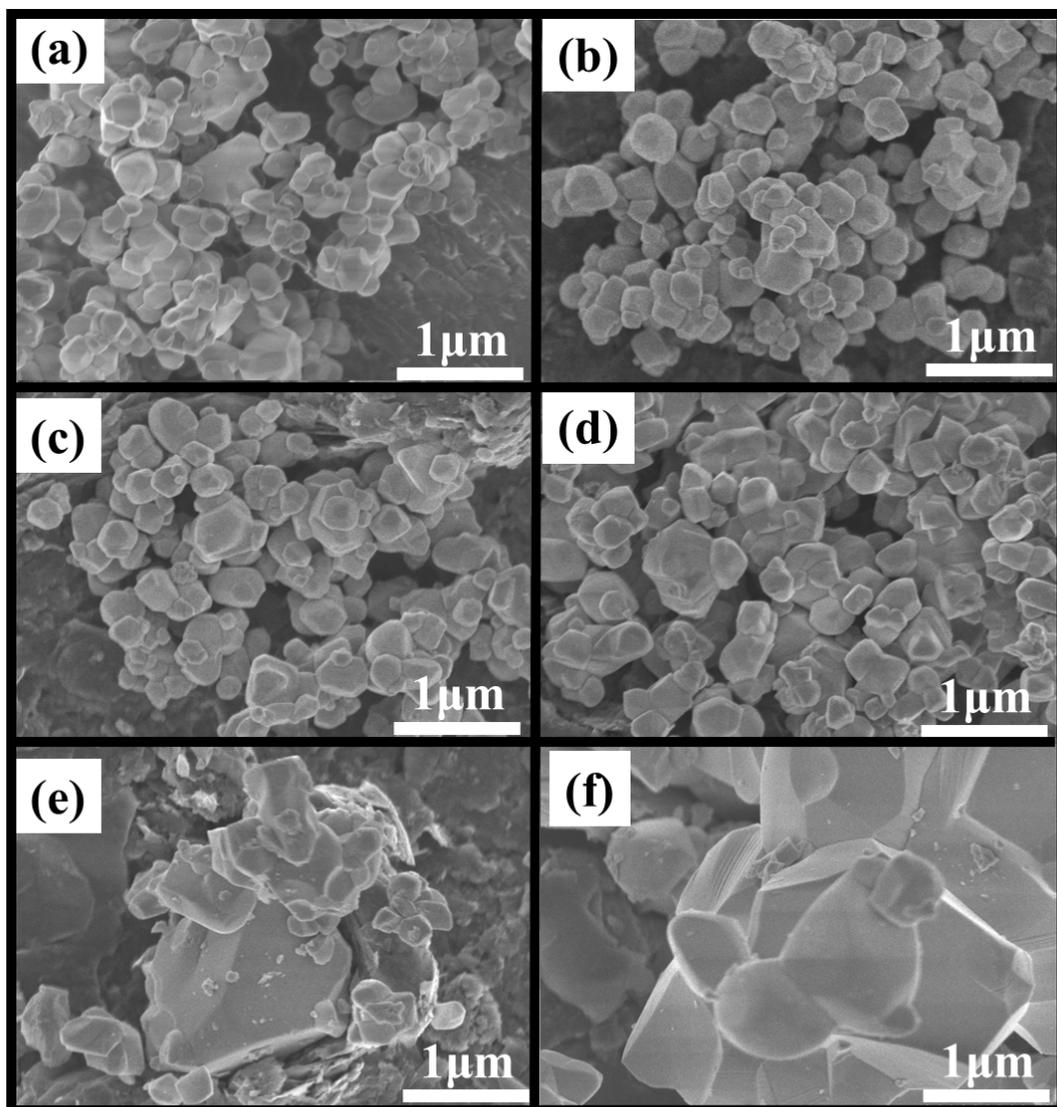


Fig.3-17 FE-SEM images of SSR-1273K-10.0SDC (a), SSR-1373K-10.0SDC (b), SSR-1473K-10.0SDC (c), SSR-1573K-10.0SDC (d), SSR-1673K-10.0SDC (e) and SSR-1773K-10.0SDC(f).

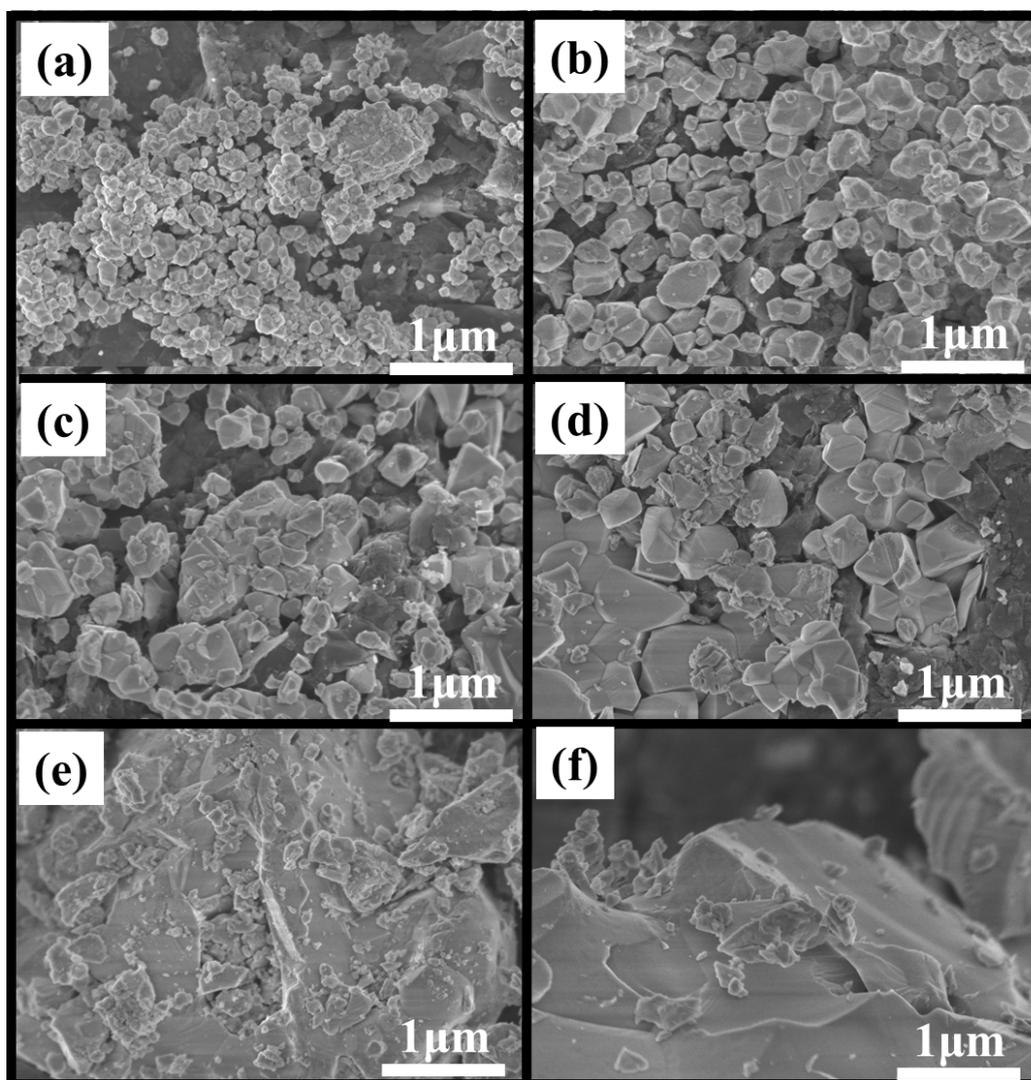


Fig.3-18 FE-SEM images of CPT-1273K-10.0YDC (a), CPT-1373K-10.0YDC (b), CPT-1473K-10.0YDC (c), CPT-1573K-10.0YDC (d), CPT-1673K-10.0YDC (e) and CPT-1773K-10.0YDC(f).

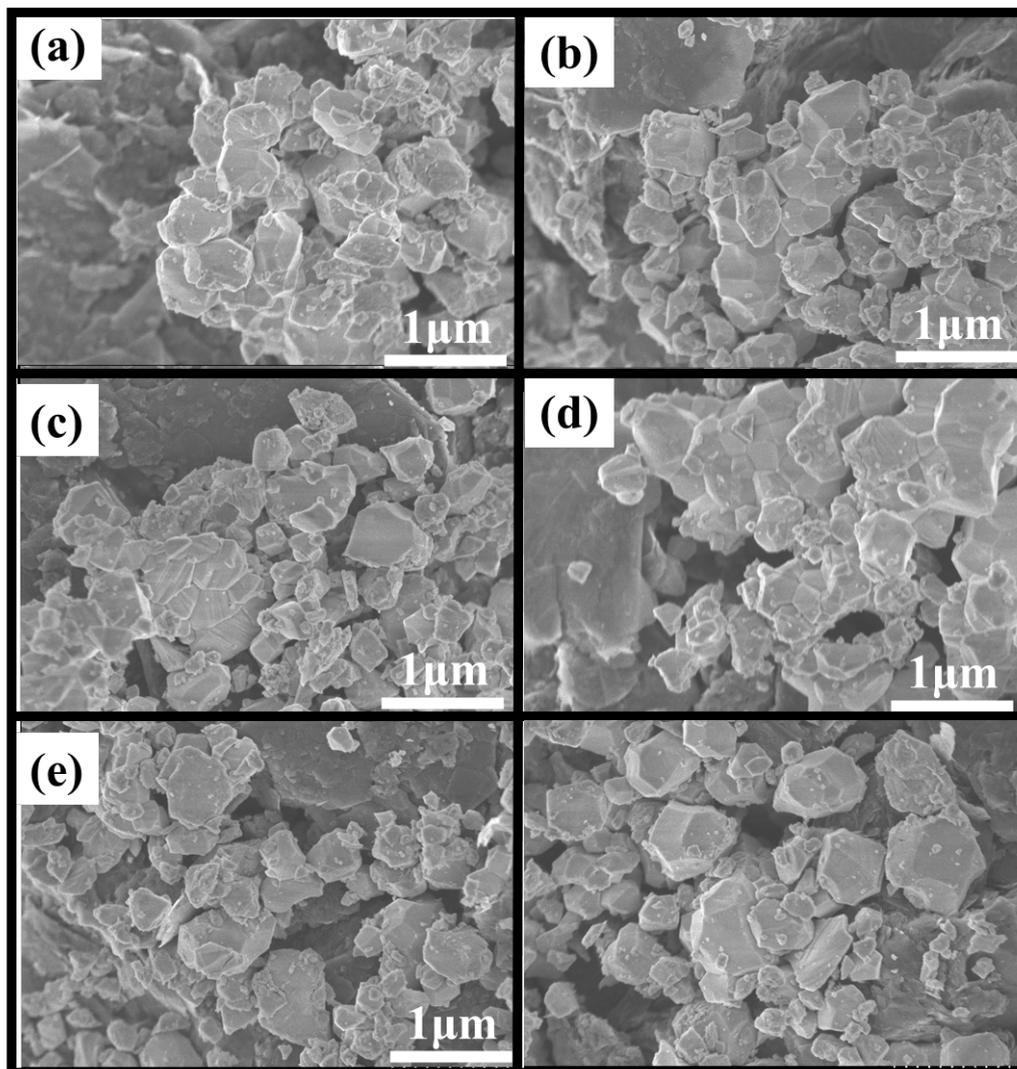


Fig.3-19 FE-SEM images of CPT-1673K-0.1YDC (a), CPT-1673K-0.5YDC (b), CPT-1673K-1.0YDC (c), CPT-1673K-5.0YDC (d), CPT-1673K-20.0YDC (e) and CPT-1673K-30.0YDC (f).

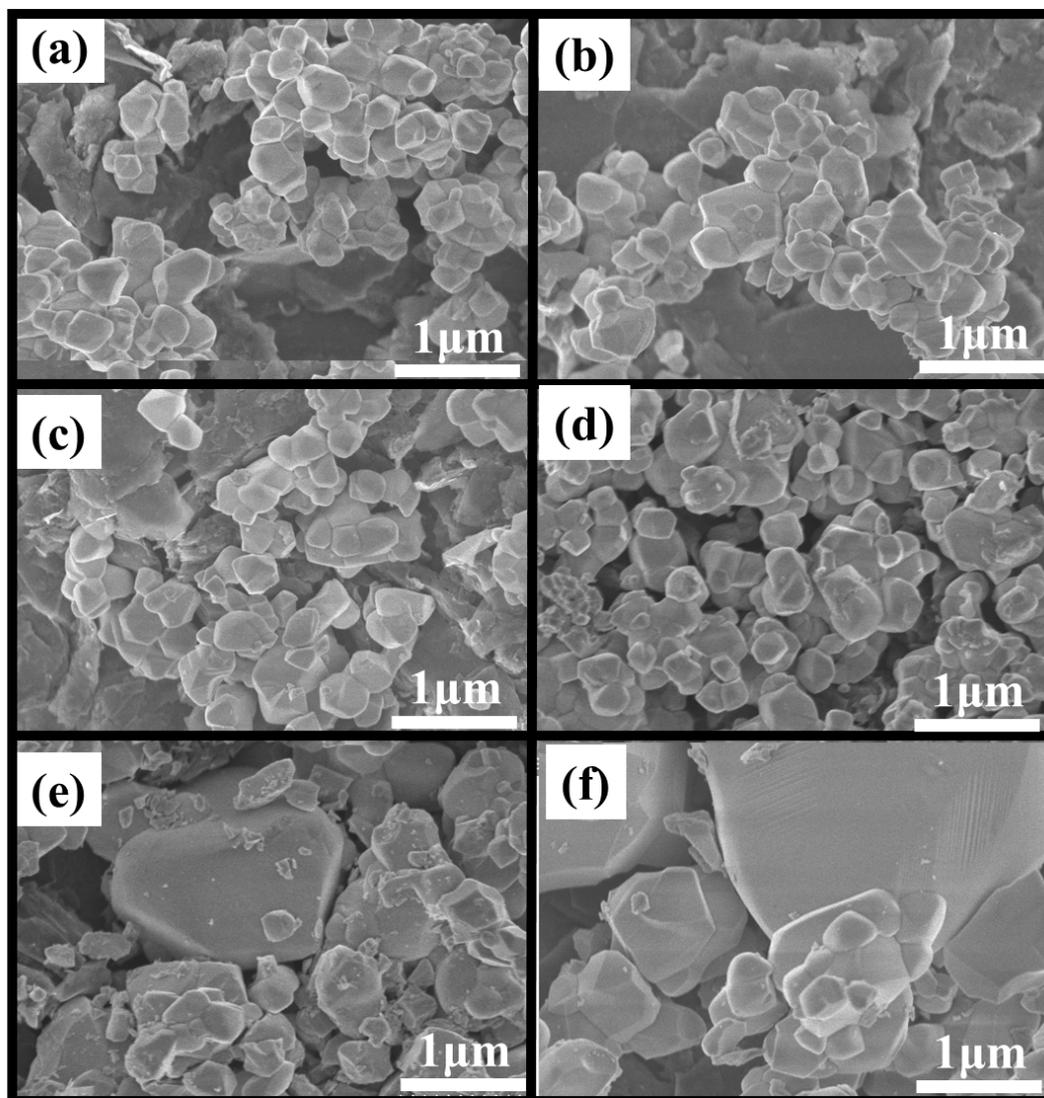


Fig.3-20 FE-SEM images of SSR-1273K-10.0YDC (a), SSR-1373K-10.0YDC (b), SSR-1473K-10.0YDC (c), SSR-1573K-10.0YDC (d), SSR-1673K-10.0YDC (e) and SSR-1773K-10.0YDC(f).

3-3-4 水分解の活性

Table 3-11-3-15 に 1273–1773 K で焼成した CeO_2 、1273–1773 K の共沈法を用いて作製した SDC/YDC、および共沈法を用いて作製した異なるドーピング濃度を持つ 1673K-SDC, 1573K-YDC の水分解の結果を示す。いずれの試料においても、水素と酸素が検出されなかった。

Fig.3-21, 3-22 に固相法を用いて異なる温度で作製した SDC と YDC の単位比表面積あたりの水分解経時変化を示す。いずれの試料に対しても水分解活性が示され、水素と酸素の生成は化学量論比の 2 対 1 であった。また、光照射を始めた反応初期より水素と酸素が生成し、照射時間と共にほぼ直線的な生成が示された。更に、固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) は Fig.1-27 に示した Sr^{2+} -doped CeO_2 より、光照射を繰り返しても安定な水分解速度が示された。Fig.3-23, 3-24 に固相法を用いて作製した SDC と YDC の単位比表面積あたりの水素と酸素の生成速度を示す。固相法の焼成温度の増加に伴い、 Sm^{3+} -doped CeO_2 では 1673 K の焼成温度で最大な水分解活性が示された。その一方、 Y^{3+} -doped CeO_2 においても同様な傾向が見られて、1573 K の焼成温度で最大な水分解活性を示した。

Table 3-11 Photocatalytic activity for water splitting on commercial CeO₂ calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Activity / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
1273K-CeO ₂	trace	trace
1373K-CeO ₂	trace	trace
1473K-CeO ₂	trace	trace
1573K-CeO ₂	trace	trace
1673K-CeO ₂	trace	trace
1773K-CeO ₂	trace	trace

Table 3-12 Photocatalytic activity for water splitting on Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinating at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Activity / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
CPT-1273K-10.0SDC	trace	trace
CPT-1373K-10.0SDC	trace	trace
CPT-1473K-10.0SDC	trace	trace
CPT-1573K-10.0SDC	trace	trace
CPT-1673K-10.0SDC	trace	trace
CPT-1773K-10.0SDC	trace	trace

Table 3-13 Photocatalytic activity for water splitting of Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinated at 1673 K with 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0 mol% doping concentrations.

Sample	Activity / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
CPT-1673K-0.1SDC	trace	trace
CPT-1673K-0.5SDC	trace	trace
CPT-1673K-1.0SDC	trace	trace
CPT-1673K-5.0SDC	trace	trace
CPT-1673K-20.0SDC	trace	trace
CPT-1673K-30.0SDC	trace	trace

Table 3-14 Photocatalytic activity for water splitting on Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinating at calcinated at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K.

Sample	Activity / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
CPT-1273K-10.0YDC	trace	trace
CPT-1373K-10.0YDC	trace	trace
CPT-1473K-10.0YDC	trace	trace
CPT-1573K-10.0YDC	trace	trace
CPT-1673K-10.0YDC	trace	trace
CPT-1773K-10.0YDC	trace	trace

Table 3-15 Photocatalytic activity for water splitting of Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by co-precipitation method calcinating at calcinated at 1673 K with 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 30.0 mol% doping concentrations.

Sample	Activity / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
CPT-1673K-0.1YDC	trace	trace
CPT-1673K-0.5YDC	trace	trace
CPT-1673K-1.0YDC	trace	trace
CPT-1673K-5.0YDC	trace	trace
CPT-1673K-20.0YDC	trace	trace
CPT-1673K-30.0YDC	trace	trace

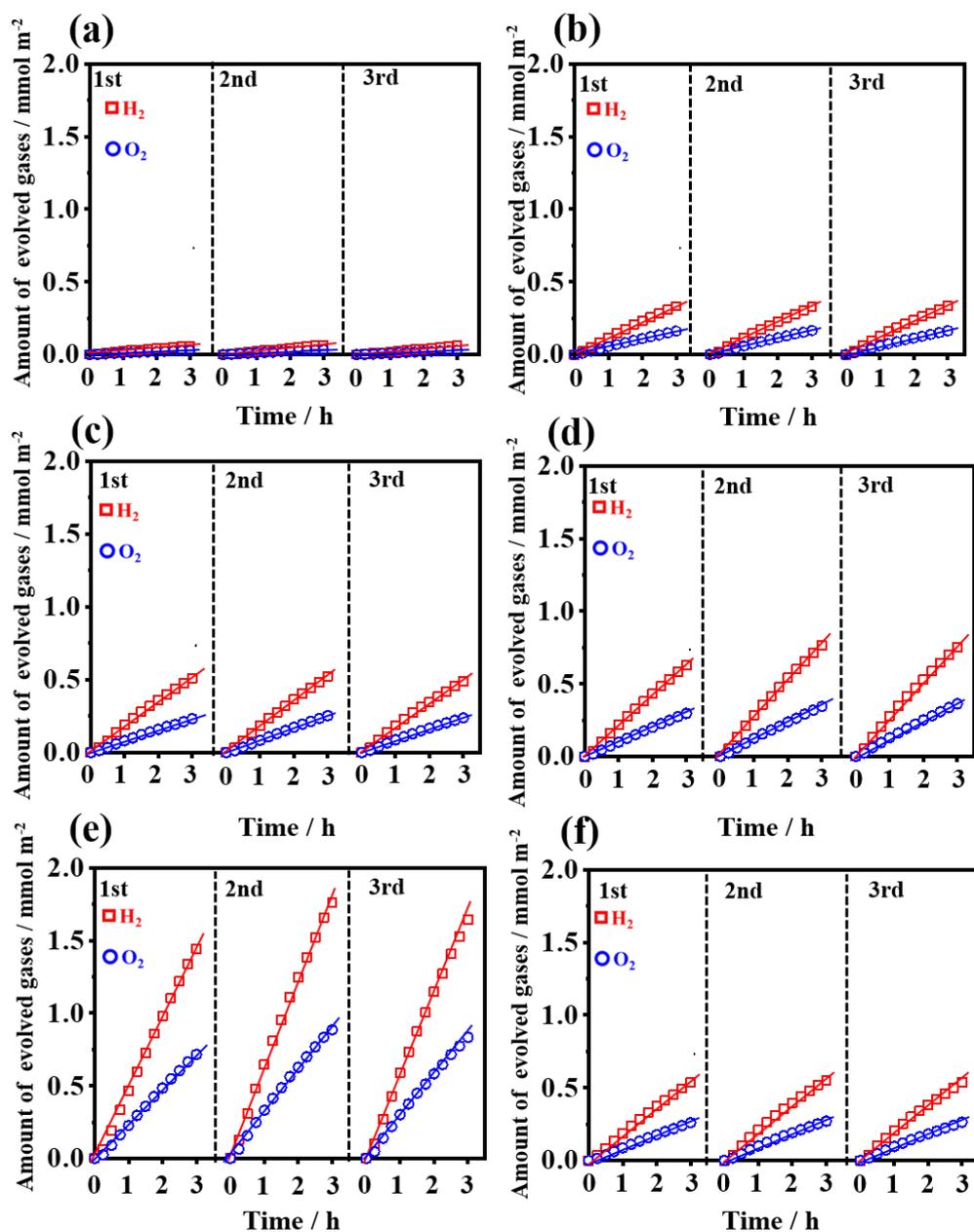


Fig.3-21 H₂ and O₂ evolution in Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273 K (a), 1373 K (b), 1473 K (c), 1573 K (d), 1673 K (e) and 1773 K (f) with RuO₂ co-catalyst.

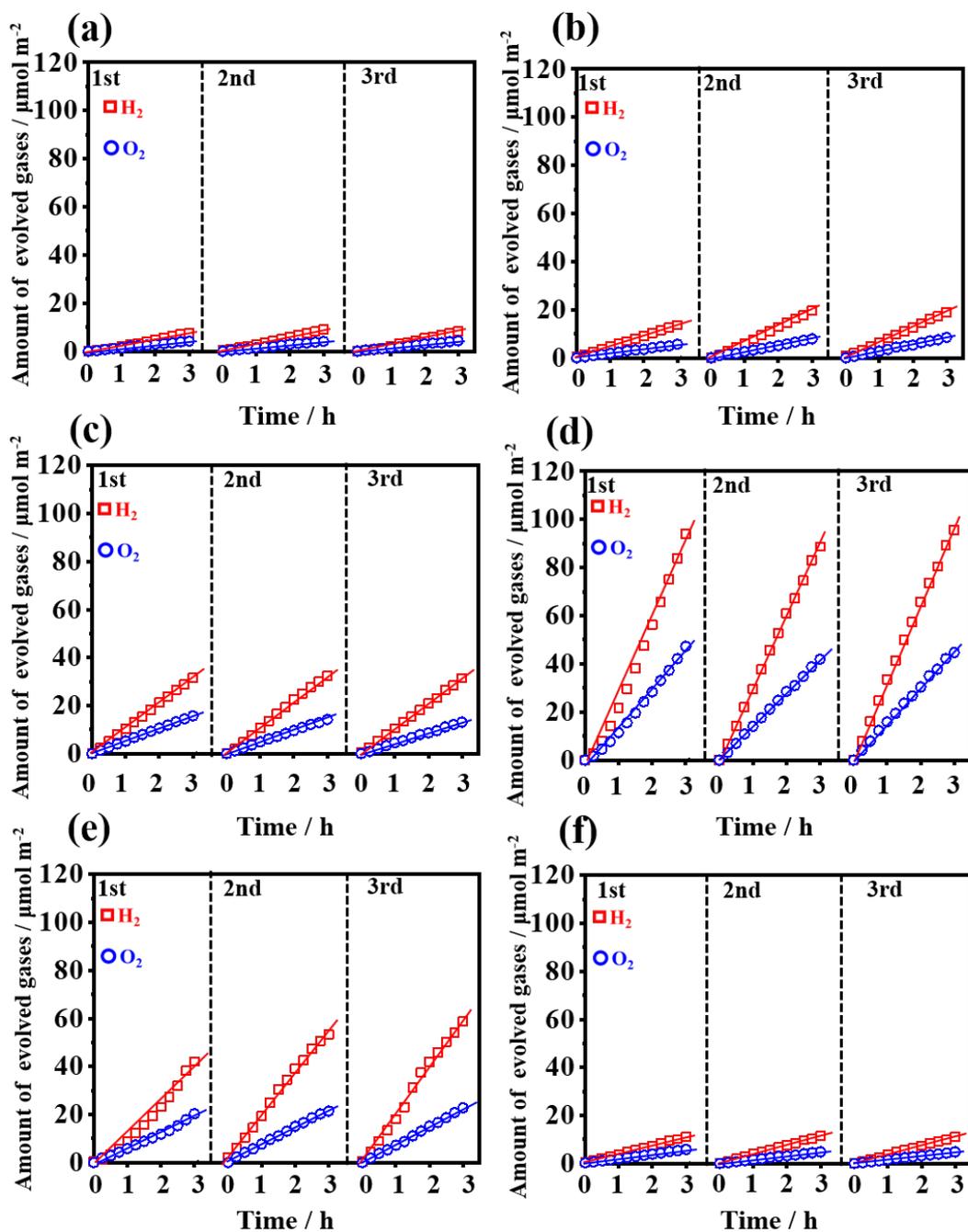


Fig.3-22 H₂ and O₂ evolution in Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273 K (a), 1373 K (b), 1473 K (c), 1573 K (d), 1673 K (e) and 1773 K (f) with RuO₂ co-catalyst.

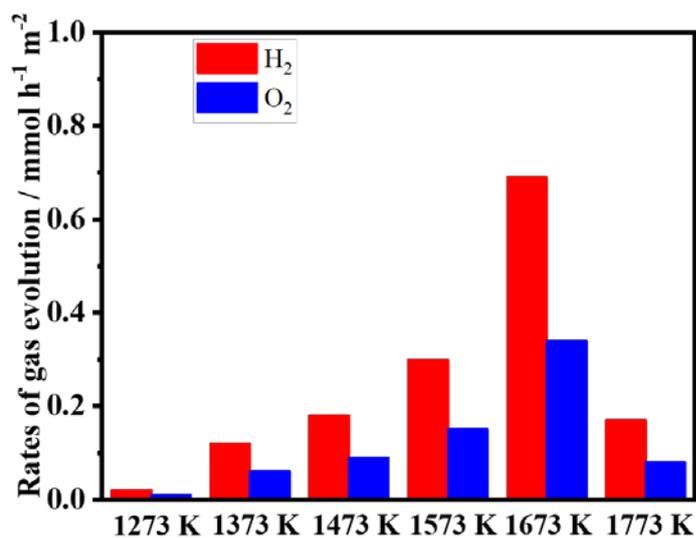


Fig.3-23 Specific photocatalytic activity for overall water splitting on Sm³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K with RuO₂ co-catalyst.

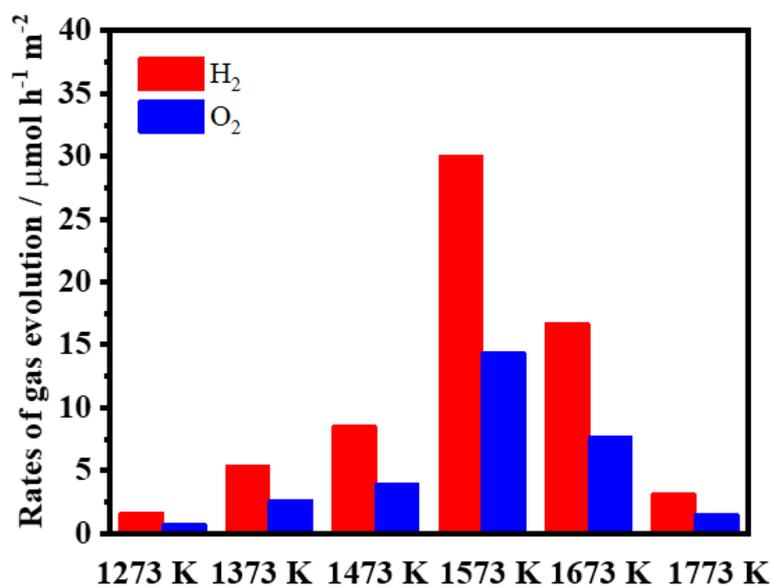


Fig.3-24 Specific photocatalytic activity for overall water splitting on Y³⁺-doped CeO₂ fabricated by solid state reaction calcinating at 1273, 1373, 1473, 1573, 1673 and 1773 K with RuO₂ co-catalyst.

3-3-5 水分解に寄与する光励起プロセス

Fig.3-25 に異なる Cut-off フィルターで切り替えて単位比表面積あたりの SSR-1573K-10.0YDC の水分解の経時変化を示す。(a)-(e)の Cut-off フィルターを入れても、光照射を開始した反応初期より、水素と酸素が化学量論比 2 : 1 で生成した。光照射時間と共に、ほぼ直線的な増加量を示した。Fig.3-27 に各 Cut-off フィルターにおける単位比表面積あたりの水素酸素生成速度を示す。水分解の活性は Cut-off フィルターのカット波長に強く依存し、Cut-off 波長の増加に伴って水素と酸素の生成量が単調に減少した。また、SSR-1573K-10.0YDC の光吸収端付近(Fig.3-11, 400 nm)以下の光をカットすると、水素と酸素が検出されなかった。

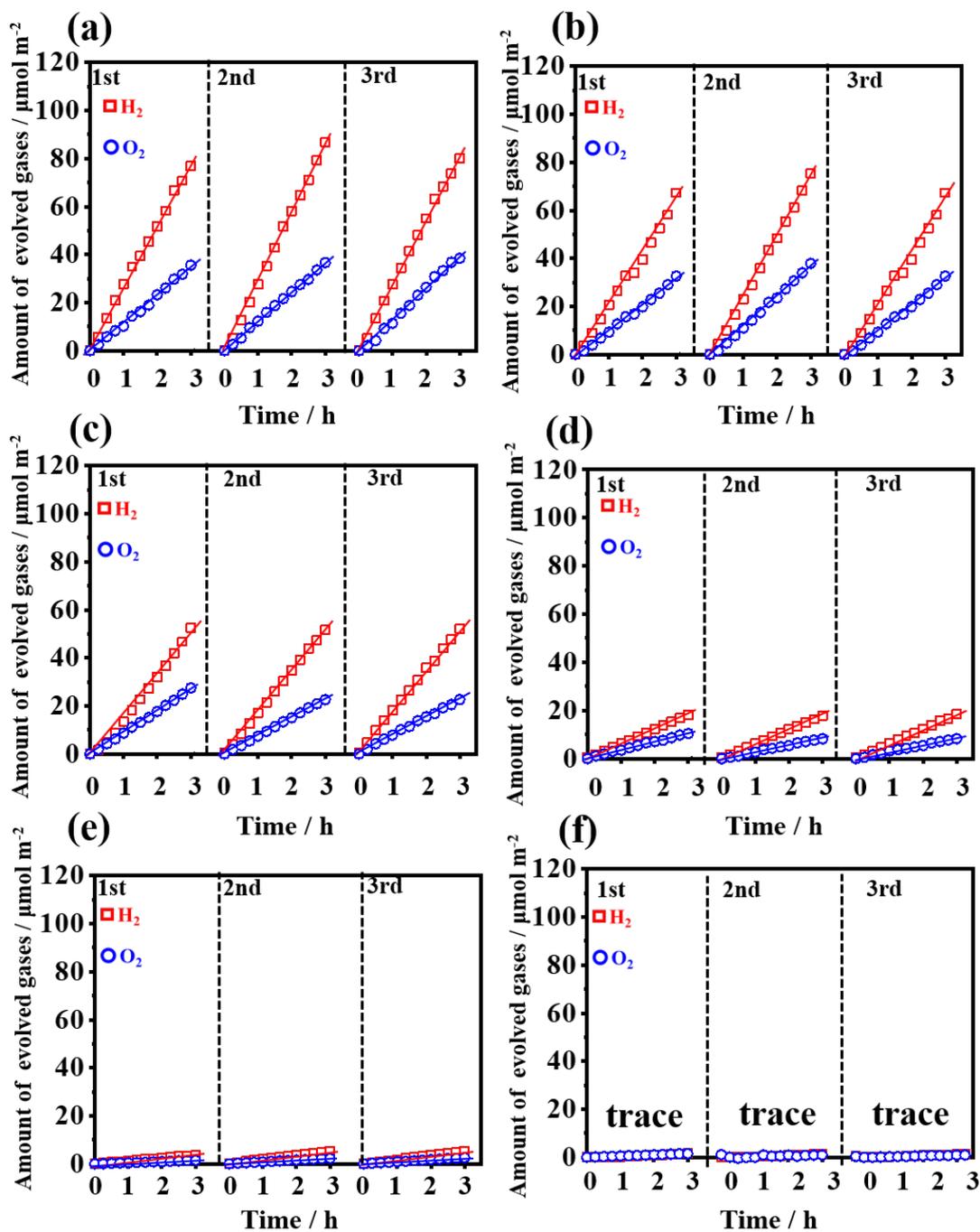


Fig.3-25 H_2 and O_2 evolution in RuO_2 loaded Y^{3+} -doped CeO_2 fabricated by solid state reaction calcinating at 1573 K with $\lambda < 350\text{nm}$ (a), $\lambda < 360\text{nm}$ (b), $\lambda < 370\text{nm}$ (c), $\lambda < 380\text{nm}$ (d), $\lambda < 390\text{nm}$ (e), $\lambda < 400\text{nm}$ (f) cut-off filter.

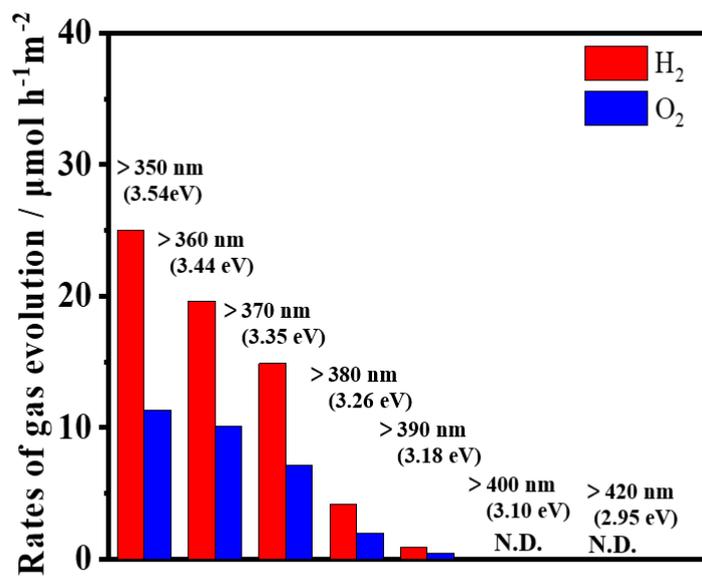


Fig.3-26 Excitation wavelength dependence of photocatalytic H₂ and O₂ evolution on RuO₂-loaded SSR-1573K-10.0YDC by using Cut-off filters.

3-4 考察

3-4-1 作製した粒子の比表面積と表面構造

Table 3-4,3-5,3-7,3-9,3-10 に示したように、試料の比表面積は焼成温度の増加に伴い減少することがわかった。これは焼成温度の増加より、粒子同士の焼結が進行すると考察した。また、Fig.3-12 に示した 1573 K 焼成した CeO_2 の粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であり、Fig.3-15 と Fig.3-18 に示した同じ温度で焼成した Sm^{3+} -doped CeO_2 と Y^{3+} -doped CeO_2 の 300-500 nm の粒径より大きい。これは CeO_2 粒子の中に Sm_2O_3 や Y_2O_3 を加えると、 CeO_2 粒子同士の焼結を妨げると考察した。第 1 章の Fig.1-13 に示したように La^{3+} -doped NaTaO_3 の粒径は未ドープの NaTaO_3 より粒子のサイズが小さくなって、同じような現象も Kudo らは報告している^[13]。また、1-5-2 に述べたように希土類元素の La ドープ NaTaO_3 の表面に励起した電荷の分離場となるステップ構造が観察されたが、本実験での固相法や共沈法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) においては、 La^{3+} -doped NaTaO_3 のようなステップ構造が見られなかった。

3-4-2 M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)のエネルギーギャップ

Fig.3-12, 3-13 に共沈法で作製した異なるドーパ濃度を持つ SDC と YDC の Tauc plot とそれらのエネルギーギャップを示した。未ドーパの CeO_2 に比較し、いずれのドーパ濃度においても、そのエネルギーギャップが減少した。また、ドーパ濃度の増加に伴って M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)のエネルギーギャップ(E_g)が縮まる傾向も見られた。Matsui らは広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を用いて M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)の Ce-O 結合距離を算出し^[14]、Ce-O 結合距離は異種金属イオンのドーパによって変化したことがわかった。Ce-O 結合距離は O2p のエネルギーポテンシャルに寄与するため、 M^{3+} -doped CeO_2 の(M=Sm, Y)のエネルギーギャップ(E_g)が減少すると考察した。また、 M^{3+} の濃度の増加に伴い、SDC の E_g は YDC の E_g より小さくなる傾向が見られた。

第2章に述べたように、固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)はドーパ相と未ドーパ相が混在する不均一なドーパ構造を持ち、混合物であるため、Tauc plot からエネルギーギャップの算出を行っていなかった。また、固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)の吸収端に対して、1473 K 以下の焼成温度は明らか吸収端の変化が見られなかった。これは2-4-5 に述べたように、1473 K 以下の焼成温度では僅かなドーパ相が生成したと考察した。一方、1573–1773 K の焼成温度では、固相法の進行によりドーパ相の割合が増加することより、その吸収端が長波長側にシフトしたと考えた。

3-4-3 ドープ状態と光触媒活性の関係および水分解に寄与する光励起プロセス

市販 CeO₂ と 1173-1773 K で作製した未ドープの CeO₂ は水分解の活性が示されなかった。未ドープの CeO₂ は Fig.3-27 (a)に示したように蛍石型構造を持つ酸化物であり、Ce⁴⁺の周りに O²⁻が 8 個配位している。第 1 章に述べたが、CeO₂ 中のイオン半径比 $r(\text{Ce}^{4+})/r(\text{O}^{2-})=0.703$ は、蛍石構造を持つ酸化物の最適なイオン半径比 $r(\text{M}^{n+})/r(\text{O}^{2-})=0.732$ より小さくて、蛍石型構造を安定に維持するため、Fig.3-27 (b)示したように一部の Ce⁴⁺(97 pm)が Ce³⁺(114 pm)になると共に酸素欠陥も生じる。未ドープ CeO₂ 内の Ce³⁺や酸素欠陥は光励起した電子とホールの再結合の中心となり、水分解活性が示さないと考察した。

Table 3-12,13,14,15 に示した共沈法で作製した均一ドープ構造を持つ M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)も水分解の活性を示さなかった。2-4-2 に述べたように、Sm³⁺や Y³⁺のドープにより、晶格子に歪みを与えることがわかった。また、第 1 章の 1-2-9-3 に述べたが、Ga₂O₃ と ZnGa₂O₄ に対して、In, Y, Al の金属イオンドープは、活性の中心となる GaO₆ 八面体に歪みを与え、局所分極場の変化が励起した電子とホールの分離が促進されたと考えられる。しかしながら、いずれのドープ濃度を持つ均一ドープ構造の M³⁺-doped CeO₂ (M=Sm, Y)は活性が示されなかった。一方、式 3-1 に示したように、Y や Sm などの希土類金属を CeO₂ にドープすると、結晶内の電荷バランスを維持するために、酸素欠陥が生じる^[15]。この酸素欠陥が励起した電子とホール再結合の中心となって水分解活性が出現しないと考察した。

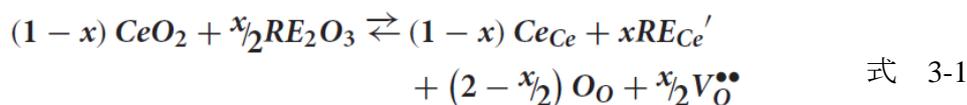


Fig.3-21,3-22,3-23,3-24 に示したように固相法で作製した不均一ドーピング構造を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) では水分解活性が示された。各試料の水分解においては水素と酸素が安定に 2 : 1 で生成しており、Fig.1-27 に示した Sr^{2+} -doped CeO_2 のような活性の減少が見られなかった。これはドーパント元素の Sm や Y は CeO_2 の格子内に安定にドーピングしていると考察した。また、第1章に述べたように、ポリタイプが混在している $\alpha/\beta-Ga_2O_3$ 、rutile/anatase- TiO_2 はそれぞれの単相より高い活性を示すことが報告されている。ドーピング相と未ドーピング相が混在している M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においても、ドーピング相/未ドーピング相の界面は電子とホール分離場として作用し、水分解活性の出現に寄与すると考察した。一方、焼成温度が $T(Sm^{3+}$ -doped $CeO_2, T=1673\text{ K}; Y^{3+}$ -doped $CeO_2, T=1573\text{ K})$ 以下に試料においては、焼成温度の上昇に伴い、水分解の活性が単調に増加した。焼成温度が 1273 K 付近で、ドーピング相は試料の最表面に存在するため、僅かな水分解活性を示した。更に、焼成温度が上昇すると反応した M_2O_3 ($M=Sm, Y$) の増加に伴ってドーパントの拡散も進行し、ドーピング相と未ドーピング相の界面の増加により、水分解活性が向上されると考えた。焼成温度が $T(Sm^{3+}$ -doped $CeO_2, T=1673\text{ K}; Y^{3+}$ -doped $CeO_2, T=1573\text{ K})$ 以上の場合、固相法によって反応したドーパントの量が増加したが、活性が減少することが見られた。これは、試料の表面ドーピング状態が共沈法で作製した試料に近づき、ドーピング相/未ドーピング相の界面の減少につながると考察した。ドーピング相と未ドーピング相の接合界面の数が計測できなかったが、固相法で作製した試料に CeO_2 の表面にドーピング相の存在による水分解活性の出現と、表面のドーピング状態が均一ドーピングの CeO_2 に近づいた場合の活性減少は、ドーピング相と未ドーピング相の界面が電荷分離の場であることが示唆された。

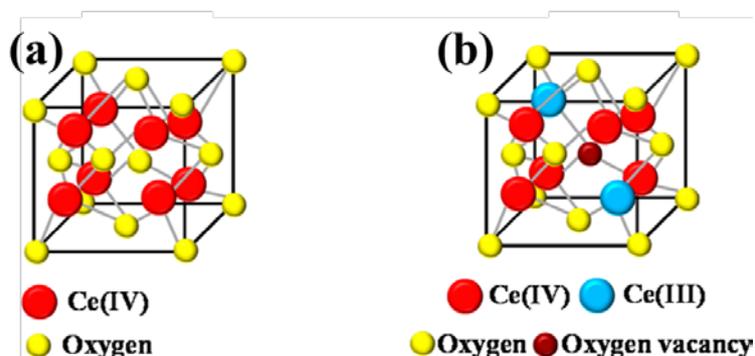


Fig.3-27 ideal fluorite structure of CeO₂ (a), actual fluorite structure of CeO₂ (b).

Fig.3-26 に示したように、3.18 eV 以上のエネルギーがカットされても、水の分解反応が起こった。また、SSR-1573K-10.0YDC の吸収端付近(Fig.3-11)の 400 nm 以下の光をカットすると、水素と酸素が検出されなかった。O2p–Ce5d の励起エネルギーより低いエネルギーを持つ光で水分解の活性が示されたため、M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)の O2p–4f の励起プロセスは水の分解反応に寄与すると考察した。一方、Cut-off フィルターのカットされた光の波長の増加と共に、水分解の活性が減少した。これは励起光の光子数の減少に関連すると考察した。

3-5 小括

本章では、第2章で得られた試料の拡散反射スペクトルの測定、比表面積の測定および粒子の表面観察を行い、更に RuO_2 助触媒を担持し、光触媒の水分解活性を評価した。また、拡散反射スペクトルから Tauc plot を用いて未ドーパの CeO_2 と異なるドーパ濃度を持つ均一ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) のエネルギーギャップを求めた。一方、Cut-off フィルターを用いて M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) の水分解反応に寄与する光励起プロセスを調べた。これらの結果から、以下のことが示された。

(1) 均一ドーパ構造を持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) の吸収端は未ドーパの CeO_2 より長波長側にシフトし、エネルギーギャップが減少することがわかった。また、異種金属イオンのドーパ量の増加に伴い、エネルギーギャップが減少する傾向も見られた。従って、異種金属イオンのドーパにより、 CeO_2 の電子状態が変化することを明らかにした。

(2) 未ドーパ相の CeO_2 とドーパ相を有する均一ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) においては RuO_2 を担持しても水分解活性が示されなかった。一方、ドーパ相と未ドーパ相が混在する不均一ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) においては水分解活性を示した。この結果は、ドーパ相/未ドーパ相の界面は CeO_2 光触媒活性の発現に重要であり、その界面付近で電荷分離場となることが示唆された。また、固相法で作製した試料の中に、ドーパ相/未ドーパの界面数を計測できないが、固相法で作製した試料にドーパ相の出現による水分解活性の発現と表面のドーパ状態が均一に近づいた場合の活性減少は、ドーパ相/未ドーパ相の界面は電荷分離のサイトであることを裏付けられた。

(3) CeO_2 は d^0f^0 の電子構造を持つ光触媒で、その水分解反応に寄与する光励起プロ

セスは、O2p から Ce5d の励起ではなく O2p-Ce4f であることがわかった。

以上のことより、ドーピング相と未ドーピング相が混在する界面は光触媒活性の発現に重要であり、その一方で、ドーピング相と未ドーピング相の電子状態が異なってその界面付近で電荷分離場となることが示唆された。しかしながら、この電荷分離のサイトおよび電荷分離メカニズムについては、まだ明らかになっていない。このため、第4章では、金属イオンの光電着法を用いて、電荷分離のサイトの調査を行い、更に紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)を用いて未ドーピング相とドーピング相のバンドポテンシャルを算出し、界面間の電荷分離のメカニズムを解明する。

参考文献

- [1] Koelling D D, Boring A M, Wood J H. The electronic structure of CeO₂ and PrO₂[J]. *Solid State Communications*, **1983**, 47(4): 227-232.
- [2] Pfau A, Schierbaum K D. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study[J]. *Surface Science*, **1994**, 321(1-2): 71-80.
- [3] Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces[J]. *Surface Science*, **1998**, 409(2): 307-319.
- [4] Kullgren J, Castleton C W M, Müller C, et al. B3LYP calculations of cerium oxides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, 132(5): 054110.
- [5] Dorenbos P. The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states[J]. *Journal of Luminescence*, **2014**, 151: 224-228.
- [6] Ikarashi K, Sato J, Kobayashi H, et al. Photocatalysis for water decomposition by RuO₂-dispersed ZnGa₂O₄ with d¹⁰ configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106(35): 9048-9053.
- [7] Sato J, Kobayashi H, Saito N, et al. Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AlInO₂ (A= Li, Na) with d¹⁰ configuration[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 158(2-3): 139-144.
- [8] Sato J, Saito N, Nishiyama H, et al. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d¹⁰ configuration. I. Influences of preparation conditions on activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107(31): 7965-7969.
- [9] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. Photocatalytic activity for water decomposition

- of RuO₂-dispersed Zn₂GeO₄ with d10 configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108(14): 4369-4375.
- [10] Kadowaki H, Saito N, Nishiyama H, et al. Photocatalytic Activity of RuO₂-loaded Pb_xWO₄ (x= 0.2–1.1) for Water Decomposition[J]. *Chemistry Letters*, **2007**, 36(3): 424-425.
- [11] Zhang H, Dai H, Liu Y, et al. Surfactant-mediated PMMA-templating fabrication and characterization of three-dimensionally ordered macroporous Eu₂O₃ and Sm₂O₃ with mesoporous walls[J]. *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 129(1-2): 586-593.
- [12] De la Rosa E, Diaz-Torres L A, Salas P, et al. Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO₂ nanophosphor[J]. *Optical Materials*, **2005**, 27(7): 1320-1325.
- [13] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125(10): 3082-3089.
- [14] Yamazaki S, Matsui T, Ohashi T, et al. Defect structures in doped CeO₂ studied by using XAFS spectrometry[J]. *Solid State Ionics*, **2000**, 136: 913-920.
- [15] Montini T, Melchionna M, Monai M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. *Chemical Reviews*, **2016**, 116(10): 5987-6041.

第4章 電荷分離サイトと電荷分離のメカニズムの解明

4-1 はじめに

第3章においては、未ドーパの CeO_2 相と比べて、 Sm^{3+} や Y^{3+} にドーパされた CeO_2 相のエネルギーギャップ (E_g) が縮小し、電子状態が変化するとわかった。また、未ドーパ相の CeO_2 やドーパ相のみを持つ M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) は水分解活性が示されなかったが、その一方で、未ドーパ相とドーパ相が混在する不均ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) は、水分解活性が示された。これらのことから、ドーパ相と未ドーパ相の界面が電荷分離のサイトとなることが示唆された。しかしながら、その電荷分離のサイトおよび界面間の電荷移動については、まだ明らかになっていない。

本章では、金属イオンの光電着法を用いてドーパ相と未ドーパ相の界面と電荷分離のサイトの相関性について調べる。第1章に述べたように、エネルギーギャップ以上のエネルギーを持つ光で光触媒を照射すると、電子とホールが生成し、異なる電子状態を持つ相の界面が励起電荷の分離場であれば、励起した電子とホールは異なる相に移動する。Fig.4-1 に示したように励起した電子とホールは相の界面付近に集めて、局所的な電圧差が生じる。この場合では、光触媒の周りに酸化還元反応に寄与する金属イオンがあれば、この金属イオンは光触媒の表面に集めている電子やホールと反応し、粒子の形で光触媒の表面に析出する。酸化反応により粒子の析出したサイトは光触媒の酸化サイトとなり、還元された粒子の析出したサイトは還元サイトとなる^[1-6]。その一方で、2-3-5 に述べたが、SSR-1473,1573K-10.0YDC に対してドーパ相/未ドーパの界面が明瞭に観察されたため、SSR-1573K-10.0YDC が高い水分解活性が示されたことを踏まえて、SSR-1573K-10.0YDC を代表として、 Ru^{3+}/Ru の光還元電着と $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$ の光酸化電着を行った。また、

参照実験として、未ドーパの 1573K-CeO₂ と均ドーパの CPT-1573K-10.0YDC を用いて、Ru³⁺ と Pb²⁺ 電着実験も行った。金属イオンの光電着を行った後、FE-SEM/EDS を用いて析出した粒子の場所とドーパ相/未ドーパ相の界面の相関性について調べる。また、ドーパ相と未ドーパ相の電子状態が違って、その界面付近における励起された電子とホールとの分離される方向を明らかにすることが重要である。一方、2-4-5 に述べたように、不均一構造を持つ YDC 中のドーパ相の異種金属イオンドーパ量は約 10–40 mol% であるため、均ドーパ構造の CPT-1573K-30.0YDC と未ドーパの 1573K-CeO₂ を代表として、水分解反応に寄与する価電子帯の上端(E_{VBM})と Ce4f のエネルギーポテンシャルを紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)を算出した。これらの結果に基づいて電荷分離サイトと電荷分離のメカニズムについて考察した。

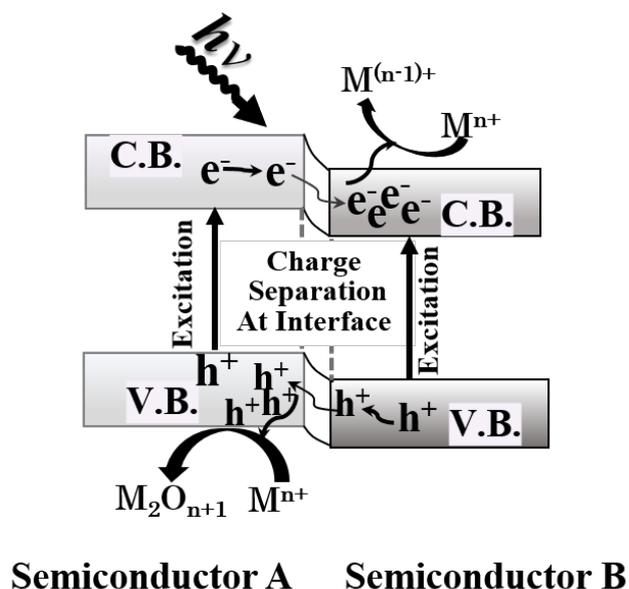
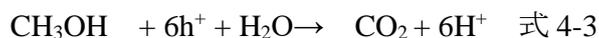
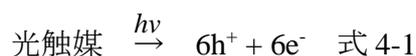


Fig.4-1 Photo reduction and photo oxidation on photocatalyst with a charge separation effect near the interface.

4-2 実験

4-2-1 RuCl₃の光電着実験

RuCl₃の光電着実験は参考文献^[7]により行った。Fig.4-2のフローチャートに示すように、0.1gのSSR-1573K-10.0YDC粉末、1wt%のRuCl₃と10mlメタノール(10 vol%)を90mlの蒸留水の中に入れて超音波で懸濁させた。その後、0.5時間の脱気を行って水中に溶解しているガスを除去してから300 WのXeランプを用いて1時間の光照射を行った。この実験に、Ru³⁺と励起したホールの酸化反応を防止するため、メタノールを光励起したホールのスカベンジャーとして使用した。また、溶液に溶解した酸素は励起した電子のアクセプターとなり、Ru³⁺と励起した電子の還元反応に妨げるため、真空引きにより除去した。Ru³⁺の光電着反応は式4-1~4-3に示す。光触媒を照射すると、励起した電子とホールが生成し、生成したホールはホールのスカベンジャーとなるメタノールとの反応によって消費される。その一方で、生成した電子はRu³⁺と反応し、Ruナノ粒子の形で粉末試料の表面に析出する。反応時間経過した後、懸濁液をろ過、洗浄および乾燥より回収した。参照実験においては、1573K-CeO₂とCPT-1573K-10.0YDCも同様の方法と条件でRu³⁺の光電着実験を行った。



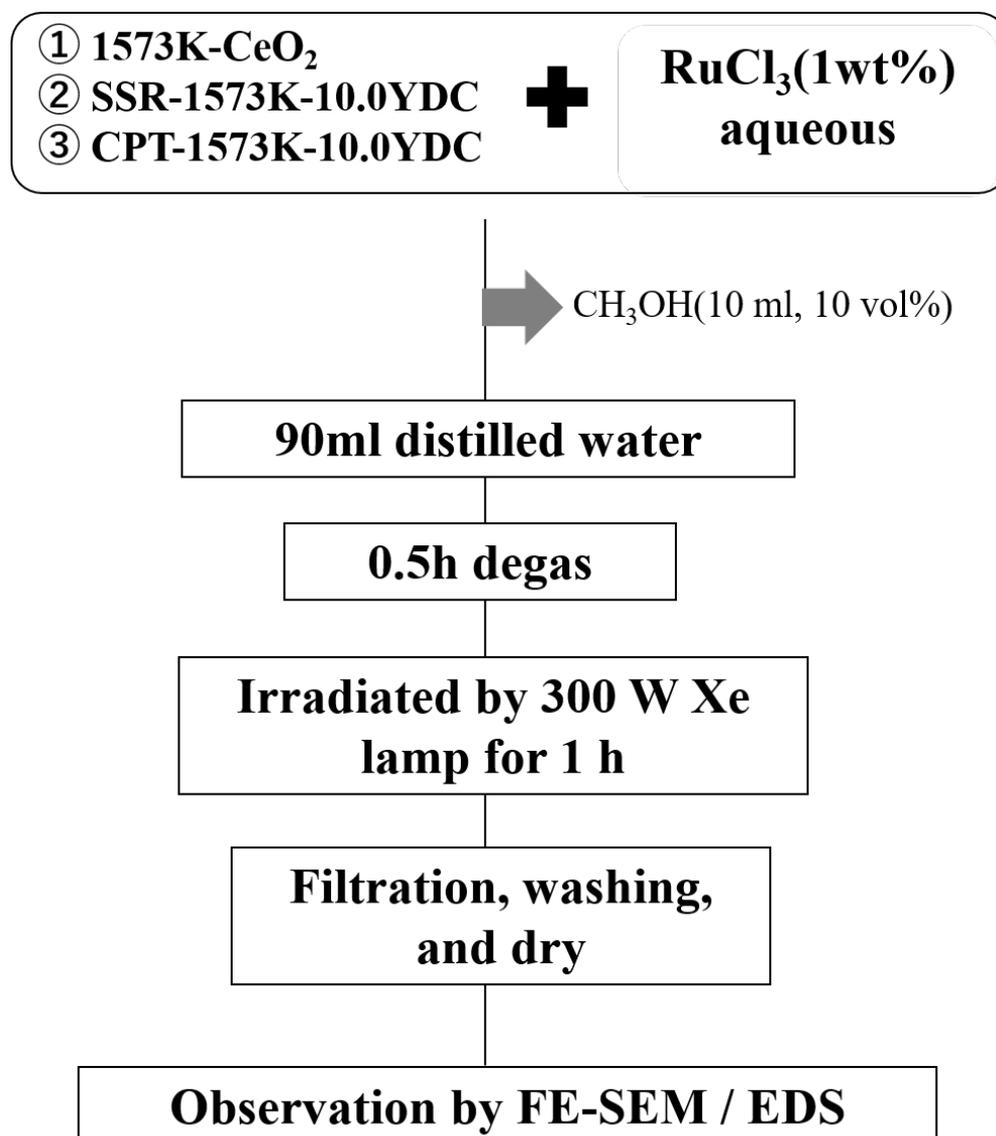
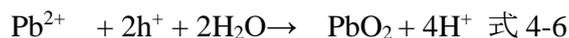
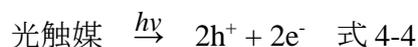


Fig.4-2 Flowchart of photodepositing Ru particles on 1573K-CeO₂, SSR-1573K-10.0YDC and CPT-1573K-10.0YDC.

4-2-2 Pb(NO₃)₂ の光電着実験

Pb(NO₃)₂ の光電着実験は参考文献^[8,9]より行った。Fig.4-3 のフローチャートに示したように、0.1g の SSR-1573K-10.0YDC 粉末、1wt% の Pb(NO₃)₂ を 100 ml 蒸留水の中に入れて超音波で懸濁させた。その後、常圧で 300 W の Xe ランプを用いて 1 時間の光照射を行った。最後、懸濁液をろ過、洗浄および乾燥により回収した。Pb²⁺ の光電着反応は式 4-4~4-6 に示したようになる。光照射により、電子とホールが生成し、電子は H⁺ と反応して H₂ を生成する。一方、ホールは Pb²⁺ を酸化し、PbO₂ の形で光触媒の表面に析出する。参照実験においては、1573K-CeO₂ と CPT-1573K-10.0YDC も同様の方法と条件で Pb²⁺ の光電着実験を行った。



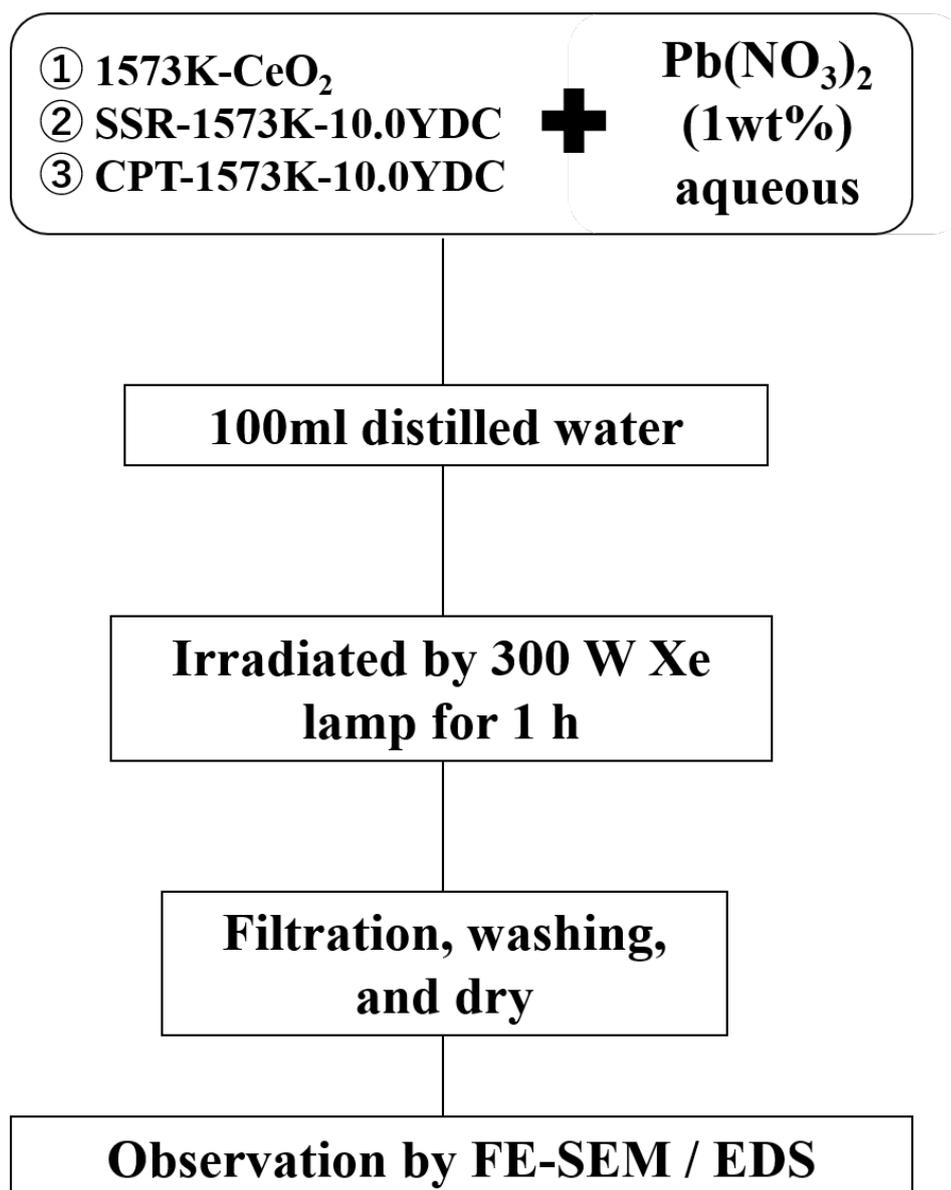


Fig.4-3 Flowchart of photodepositing PbO₂ particles on 1573K-CeO₂, SSR-1573K-10.0YDC and CPT-1573K-10.0YDC.

4-2-3 電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察

光電着によって析出した粒子と、ドープ相/未ドープ相の相関性を調べるため、エネルギー分散型X線分光器(EDS, OXFORD INSTRUMENTS, X-MAX)を備えている電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, HITACHI High Tech, SU8230)を用いて Table 4-1 に示す条件で Ce の $M\alpha$ 線、Y の $L\alpha$ 線、Ru の $L\alpha$ 線と Pb の $M\alpha$ 線により測定した。測定する前に、カーボンペーストを塗った試料台の上に作製した試料を軽く埋め込んで、デシケーター内で一晩乾燥させた。一方、Table 4-1 に示した条件において、より高い加速電圧と長いワーキングディスタンス(W.D.)を使ったため、粒子の最表面の情報が得られないため、元素マッピングを施した後、同じ粒子に対して Table 4-2 に示した条件で、低加速電圧での表面観察を行った。

Table 4-1 Measurement conditions for FE-SEM/EDS mapping.

Sample stage	Aluminum
Accelerating voltage	6.0 kV
Emission current	10 μA
W.D.	15 mm
Detection signal	Backscattered Electron

Table 4-2 Measurement conditions for FE-SEM observing.

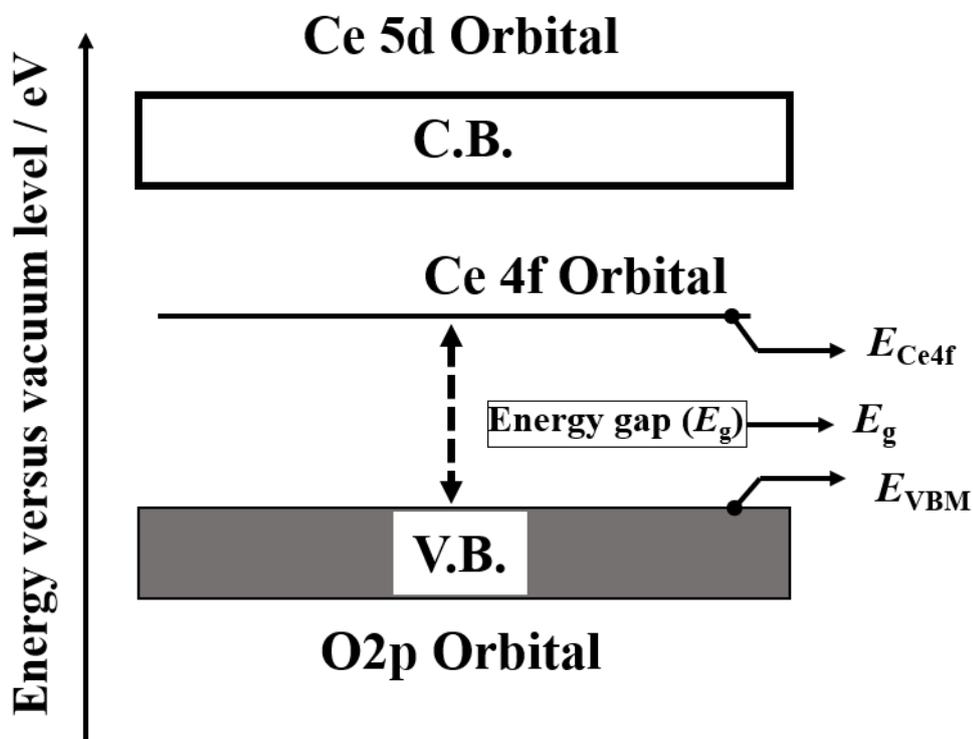
Sample stage	Aluminum
Accelerating voltage	2.0 kV
Emission current	10 μA
W.D.	3 mm
Detection signal	Secondary Electron

4-2-4 紫外光電子分光法の測定

第3章の拡散反射スペクトルから、 M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のエネルギーギャップは CeO_2 より小さいことがわかった。このため、紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS; ESCA 3057, Ulvac-Phi)を用いて Table 4-3 示した条件で、水分解反応に寄与する価電子帯の上端(E_{VBM})のポテンシャルを算出した。カーボン試料台の上に先端のとがった工具で浅い溝を付けて、粉末のサンプルを充填し、紫外光(He I 線, 21.2 eV)でサンプルを照射することより、光電子スペクトルを得た。第3章において、1573K - CeO_2 と CPT-1573K-30.0YDC のエネルギーギャップの値が得られたため、Ce 4f 下端のポテンシャルは Fig.4-4 に示したモデル図から算出した。

Table 4-3 Measurement conditions for UPS measurement.

Light source	He I (21.2 eV)
Bias	9 V
Vacuum level	10^{-7} pa



E_g was determined by Tauc plot on UV-vis spectrum.

E_{VBM} was calculated from UPS spectrum.

E_{Ce4f} was determined by the equation as follows:

$$E_{Ce4f} = E_g + E_{VBM}$$

Fig.4-4. Schematic model of calculation on E_{VBM} and E_{Ce4f} .

4-3 結果

4-3-1 RuCl₃ と Pb(NO₃)₂ の光電着実験

Fig.4-5 に各試料の RuCl₃ と Pb(NO₃)₂ の光電着後の写真を示す。1573K-CeO₂、CPT-1573K-10.0YDC は電着した前後で、明らかな着色は見られなかった。また、SSR-1573K-10.0YDC を用いて RuCl₃ の光電着を行った後、灰色に着色した。一方、Pb(NO₃)₂ を光電着した後、SSR-1573K-10.0YDC の色が茶色となった。

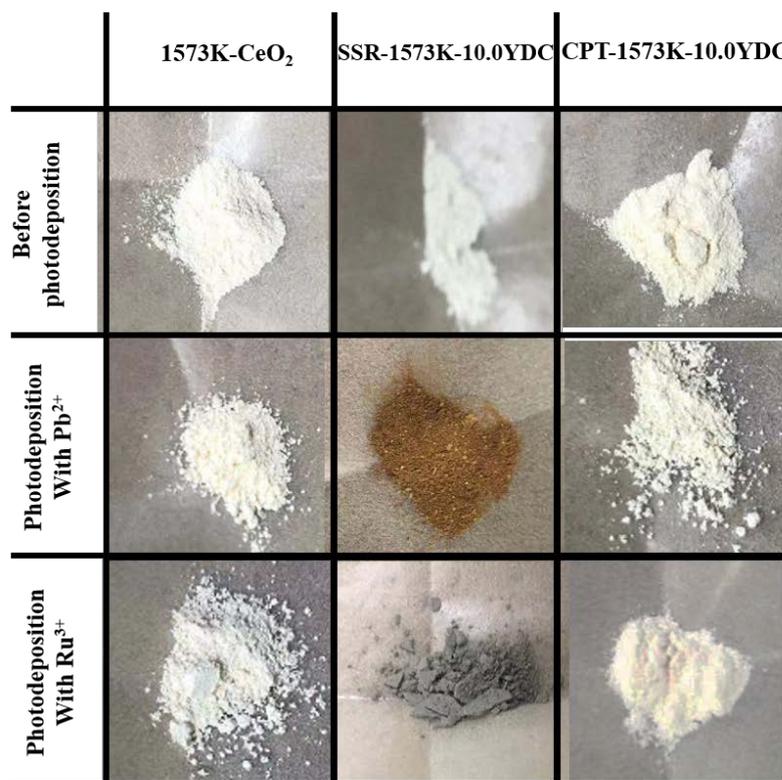


Fig.4-5 Digital graphs of as-prepared samples before and after photo-deposition of Ru³⁺ and Pb²⁺.

4-3-2 電界放出形走査電子顕微鏡による元素分布の観察

Fig.4-6 に Ru^{3+} を電着した後の FE-SEM/EDS マッピングの写真を示す。1573K- CeO_2 と CPT-1573K-10.0YDC においては、これら試料の表面に粒子の析出が見られなかった。一方、SSR-1573K-10.0YDC の表面に約粒径が 10 nm の微粒子が観察され、元素のマッピングによってこれらの微粒子は Ru であった。また、Ce 元素の分布と比べて Y 元素の分布は不均一であり、ドーパ相/未ドーパの界面が明瞭である。その Ru 粒子の析出場所は、ドーパ相/未ドーパの界面付近であることがわかった。また、この界面から離れるところに、Ru 粒子の存在が確認されなかった。

Fig.4-7 に PbO_2 を電着した後の FE-SEM/EDS マッピングの画像を示す。SSR-1573K-10.0YDC の SEM 反射電子像からコントラストが高い粒子が観察され、EDS 元素分析の結果から、これらの粒子は PbO_2 であるとわかった。また、これらの微粒子が囲んだところに Y 元素が検出されたため、 PbO_2 の析出場所もドーパ相/未ドーパの界面付近であることがわかった。一方、1573K- CeO_2 と CPT-1573K-10.0YDC では Pb 元素の存在が観察されなかった。

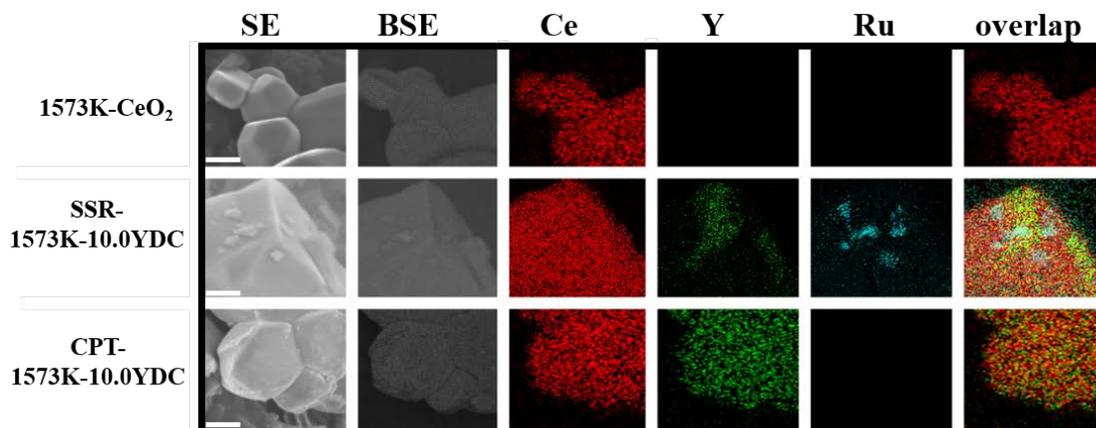


Fig.4-6 FE-SEM secondary electron images (SE), backscattered electron images (BSE), EDS Mapping images for 1573K-CeO₂, SSR-1573K-10.0YDC and CPT-1573K-10.0YDC photodeposited with Ru³⁺. Scale bar is 100 nm.

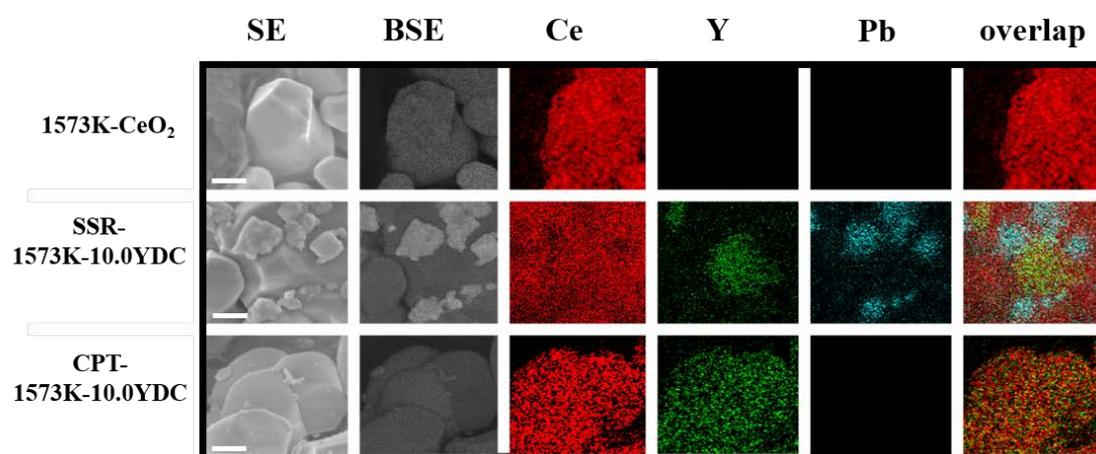


Fig.4-7 FE-SEM secondary electron images (SE), backscattered electron images (BSE), EDS Mapping images for 1573K-CeO₂, SSR-1573K-10.0YDC and CPT-1573K-10.0YDC photodeposited with Pb²⁺. Scale bar is 100 nm.

4-3-3 紫外光電子分光法の測定

Fig.4-8 は 1573K-CeO₂ と CPT-1573K-30.0YDC の紫外光電子分光スペクトルおよび価電子帯上端付近の拡大図を示す。価電子帯上端付近の拡大図から、接線を引いたことにより、1573K-CeO₂ と CPT-1573K-30.0YDC 価電子帯の上端のポテンシャル (E_{VBM})それぞれは-7.5 と-7.2 eV (vs. vacuum level)を算出した。また、CPT-1573K-30.0YDC の-7.5~0 eV のスペクトルは 1573K -CeO₂ の-7.2~0 eV より、ブロードした。Fig.4-9 は 1573K-CeO₂ と CPT-1573K-30.0YDC の E_{VBM} と E_{Ce4f} のポテンシャルを示す。Y³⁺のドーピングによって E_{VBM} と E_{Ce4f} のポテンシャルはエネルギーの絶対値が高い側にシフトすることがわかった。

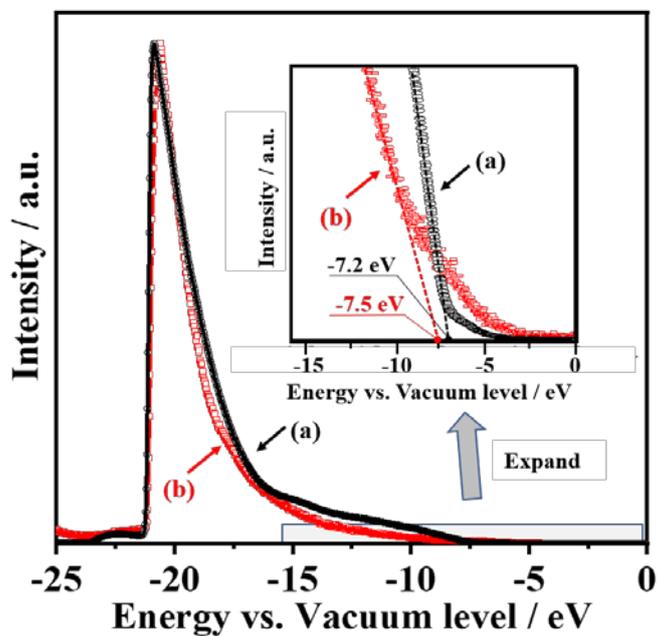


Fig.4-8 Ultra-violet photoelectron spectra (UPS) of 1573K-CeO₂(a) and CPT-1573K-30.0YDC (b).

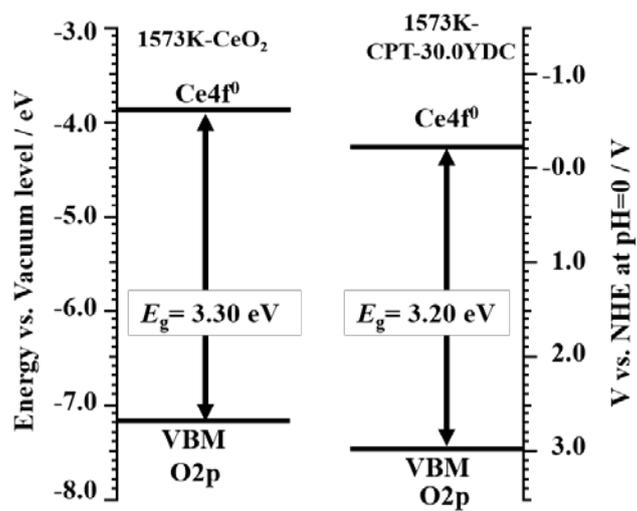


Fig.4-9 Band energy potential of 1573K-CeO₂ and CPT-1573K-30.0YDC.

4-4 考察

4-4-1 金属イオンの光電着の活性と水分解の活性

3-3-5 に述べたように、未ドープ相のみやドープ相のみを持つ試料は水分解活性が示されなかった。その一方、未ドープ相とドープ相が混在する試料は水分解の効果を示した。本章で行った 1573K-CeO₂(未ドープ相),SSR-1573K-10.0YDC(未ドープ相と YDC 相が共存)および CPT-1573K-10.0YDC(YDC 相)の Pb²⁺と Ru³⁺の光電着の活性も同様な結果が示された。SSR-1573K-10.0YDC のみ光電着活性を示し、光電着後の着色と PbO₂ と Ru 微粒子の析出が観察された。これらの結果は Table 4-4 に示したように光電着の活性と水分解の活性はよく一致した。つまり、光還元や光酸化によって粒子が析出したサイトは水分解反応の電荷分離サイトとなると考察した。

Table 4-4 Comparing photocatalytic activity of water splitting and metal ion deposition on 1573K-CeO₂, CPT-1573K-10.0YDC and SSR-1573K-10.0YDC.

sample	doping structure	photocatalytic activity	
		water splitting	metal ion deposition
1573K-CeO ₂	nondoped	X	X
CPT-1573K-10.0YDC	homogeneous	X	X
SSR-1573K-10.0YDC	heterogeneous (with doped and undoped phase)	○	○

4-4-2 PbO₂、Ru の光電着状態

1573K-CeO₂(未ドープ相)と CPT-1573K-10.0YDC(ドープ相)粒子の表面に PbO₂ と Ru 微粒子の析出が見られなかったことから、これらの試料は Fig.4-9(a)に示したように光励起した電子とホールは速やかに再結合し、Pb²⁺と Ru³⁺の光電着反応や水分解反応に寄与しないと考察する。また、SSR-1573K-10.0YDC(未ドープ相/YDC 相の界面があり)の粒子においては、PbO₂ と Ru 微粒子は未ドープ相と YDC 相の界面付近のみ析出し、界面から離れたところから観察されなかった。これは、Fig.4-9(b)に示したように、界面から離れた場所は CeO₂ とドープ相と同様に、励起した電子とホールがすぐに再結合すると考察した。その一方、未ドープ相とドープ相の界面付近では励起した電子とホールは、未ドープ相とドープ相の異なる電子状態による生じた駆動力で分離し、その周りにある Pb²⁺や Ru³⁺と反応して析出した。以上のことから、未ドープ相と M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)相の界面付近は光励起した電荷の分離サイトであると考察した。

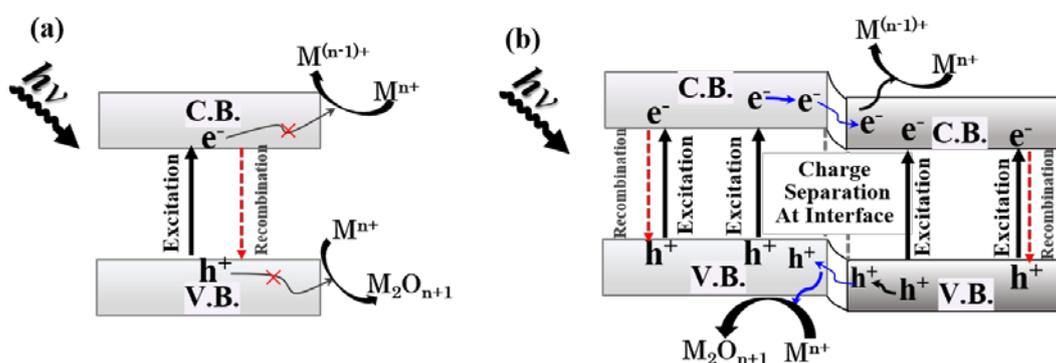


Fig.4-10 A model of photo-deposition of metal ion on 1573K-CeO₂, CPT-1573K-10.0YDC (a), and SSR-1573K-10.0YDC (b).

4-4-3 未ドーブ相とドーブ相の電子状態および接合界面における電荷分離のメカニズム

3-4-2 に述べたように、 Sm^{3+} や Y^{3+} を CeO_2 にドーブすると、そのエネルギーギャップが変化した。4-3-3 には、1573K- CeO_2 と CPT-1573K-30.0YDC のバンドポテンシャル(1573K- CeO_2 : $E_{\text{VBM}}=-7.2$ eV, $E_{\text{Ce4f}}=-3.9$ eV ; CPT-1573K-30.0YDC: $E_{\text{VBM}}=-7.5$ eV, $E_{\text{Ce4f}}=-4.3$ eV)を算出した。Kim らは CeO_2 薄膜の E_{VBM} について調べ、約-6.7 eV の値が算出された^[11]。また、一般的に、酸化物の価電子帯が O2p 軌道で形成され、その E_{VBM} の値は約 7 eV となっているため^[12]、UPS を用いて算出した E_{VBM} の値は妥当性があると考察した。

一方、Fig.4-8 に示したように、CPT-1573K-30.0YDC の-7.5~0 eV のスペクトルは 1573K - CeO_2 の-7.2~0 eV よりブロードした。これは Y^{3+} のドーブによって生じた酸素欠陥^[10]に起因すると考察した。YDC の VBM と Ce4f のエネルギーポテンシャルは未ドーブの CeO_2 より、エネルギーの絶対値(vs. vacuum)が高い側にシフトすることがわかった。Yan らは Ag_3PO_4 結晶内の Ag-O、Ag-Ag、および P-O 間の結合距離を縮小させることで、エネルギーギャップの減少が見られた^[13]。一方、Matsui らは、Ce-O の結合距離が Y のドーブ濃度の増加に伴って減少した傾向があると報告している^[14]。このため、 Y^{3+} -doped CeO_2 のバンドエネルギーが変化したのは、Ce-O の結合距離は O2p(E_{VBM})のポテンシャルに強く影響することに基づいて考察した。また、ドーブ相と未ドーブ相が混在する粒子は、Fig.4-11 に示したように、励起した電子とホールはエネルギーポテンシャルの差によって生じた駆動力で再結合せずに、それぞれは YDC 側と未ドーブの CeO_2 側に移動し、水や金属イオンの酸化還元反応に寄与する。

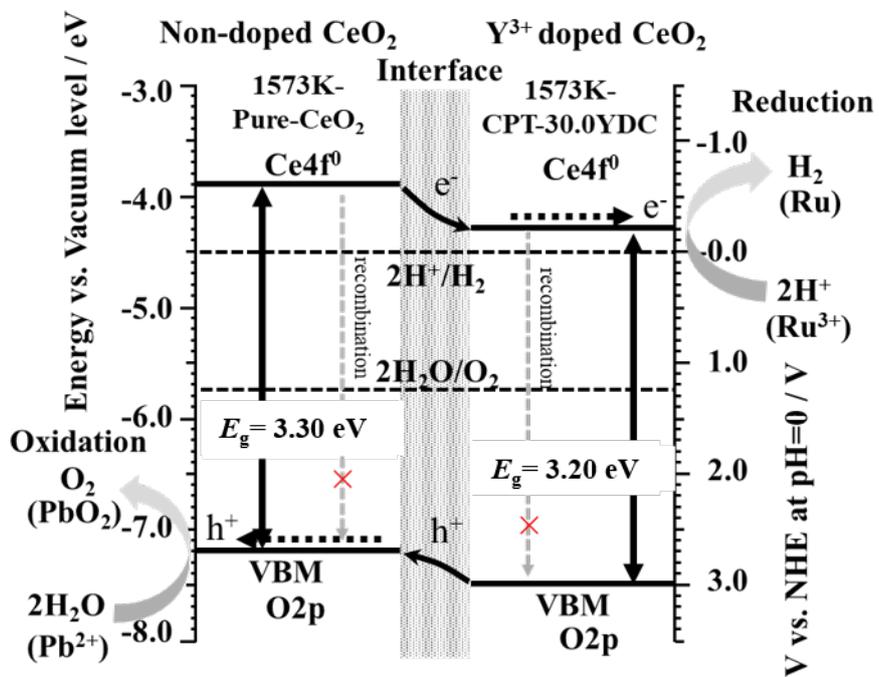


Fig.4-11 A schematic model of charge separation and efficient overall water splitting at interface between 1573K-CeO₂ and CPT-1573K-30.0YDC.

4-5 小括

第4章においては、均一ドープ構造を持つ CPT-1573K-10.0YDC、未ドープの 1573K-CeO₂ および不均一ドープ構造の SSR-1573K-10.0YDC を用いて Ru³⁺、Pb²⁺の光還元と光酸化の光電着実験を行った。光電着後の試料は、FE-SEM/EDS により、Ru と PbO₂ 粒子の析出したサイトとドープ相/未ドープ相の界面の相関性について調べた。また、1573K-CeO₂ と CPT-1573K-30.0YDC の E_{Ce4f} と E_{VBM} のポテンシャルを UPS と Tauc plot により算出した。それらの結果から、以下のことが示された。

(1) Ru³⁺、Pb²⁺の光還元と光酸化の光電着実験において、均一ドープ構造を持つ CPT-1573K-10.0YDC、未ドープの 1573K-CeO₂ は光電着の活性を示さなかった。その一方、ドープ相/未ドープ相が混在する SSR-1573K-10.0YDC は光電着活性が示され、Ru³⁺や Pb²⁺の光電着後の試料が変色した。FE-SEM/EDS の分析結果により、光還元反応の生成物(Ru)と光酸化反応の生成物(PbO₂)の析出サイトは未ドープ相/ドープ相の界面付近であることを明らかにした。この結果から、未ドープ相とドープ相の界面は光励起した電子とホールとの分離サイトと考察した。

(2) Y³⁺-doped CeO₂ の E_{Ce4f} と E_{VBM} のポテンシャルは未ドープの CeO₂ より、エネルギー絶対値の高い側にシフトした。この Y³⁺-doped CeO₂ 相と未ドープ相のポテンシャルの差は、光励起した電子とホールとの分離の駆動力とすると考察した。

以上のことより、ドープ相と未ドープ相が混在する不均一ドープ構造の Y³⁺-doped CeO₂ においては、ドープ相/未ドープ相の界面が電荷分離のサイトであることを明らかにした。また、分離された電子とホールはそれぞれ Y³⁺-doped CeO₂ 相と未ドープ相側に移動すると推測された。このドープ相と未ドープ相の界面における電荷分離は M³⁺-doped CeO₂ 水分解活性の発現の鍵となると結論づけた。

参考文献

- [1] Ohno T, Sarukawa K, Matsumura M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions[J]. *New Journal of Chemistry*, **2002**, 26(9): 1167-1170.
- [2] Li R, Zhang F, Wang D, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄[J]. *Nature Communications*, **2013**, 4(1): 1-7.
- [3] Li R, Han H, Zhang F, et al. Highly efficient photocatalysts constructed by rational assembly of dual-cocatalysts separately on different facets of BiVO₄[J]. *Energy & Environmental Science*, **2014**, 7(4): 1369-1376.
- [4] Mu L, Zhao Y, Li A, et al. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO₃ exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, **2016**, 9(7): 2463-2469.
- [5] Xie Y P, Liu G, Yin L, et al. Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22(14): 6746-6751.
- [6] Takata T, Jiang J, Sakata Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, **2020**, 581(7809): 411-414.
- [7] Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%[J]. *Nature Materials*, **2016**, 15(6): 611-615.
- [8] Ayawanna J, Teoh W T, Niratisairak S, et al. Gadolinia-modified ceria photocatalyst for removal of lead (II) ions from aqueous solutions[J]. *Materials Science in Semiconductor*

- Processing*, **2015**, 40: 136-139.
- [9] Ayawanna J, Sato K. Photoelectrodeposition effect of lanthanum oxide-modified ceria particles on the removal of lead (II) ions from water[J]. *Catalysis Today*, **2019**, 321: 128-134.
- [10] Fabián M, Antić B, Girman V, et al. Mechano-synthesis and structural characterization of nanocrystalline $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ ($x= 0.1-0.35$) solid solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, **2015**, 230: 42-48.
- [11] Kim W H, Maeng W J, Kim M K, et al. Electronic structure of cerium oxide gate dielectric grown by plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, 158(10): G217.
- [12] Scaife D E. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy[J]. *Solar Energy*, **1980**, 25(1): 41-54.
- [13] Lu Y, Zhu S, Huang E, et al. Pressure-driven band gap engineering in ion-conducting semiconductor silver orthophosphate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7(9): 4451-4458.
- [14] Yamazaki S, Matsui T, Ohashi T, et al. Defect structures in doped CeO_2 studied by using XAFS spectrometry[J]. *Solid State Ionics*, **2000**, 136: 913-920.

第 5 章 総括

近年、化石燃料の大量使用による枯渇およびそれに伴い生じる環境問題が現代社会における重大な課題となり、クリーンかつ再生可能な代替エネルギーの開発が求められている。光触媒は太陽光エネルギーを利用し、クリーンなエネルギーである水素製造に対して有用な材料として注目されている。光触媒による水分解の実用化目標においては、600 nm の光に対しておおよそ 30% 以上の量子効率を達成できる光触媒が求められるが、応答波長の長波長化と量子効率の向上の 2 つが課題である。

本研究では光触媒の量子効率の向上に着目し、光触媒活性を増加させる手法について焦点を置いた。2 種類の光触媒粒子を複合すると、それらの電子状態の違いによって励起した電子とホールはその界面付近で電荷分離が起こる。しかしながら、電子状態が異なる光触媒粒子の間においては、それらの格子の不整合によって形成された粒界が電荷の再結合の要因になる問題点が挙げられる。これらの問題を解決するために、本研究では 2 つの電子状態が異なる光触媒を複合するのではなく、一つの粒子に対して部分的に電子状態を変化させる手法を提案した。本手法では、異種元素を部分的に光触媒表面にドーピングし、異なる電子状態を持つドーピング相と未ドーピング相間の界面における電荷分離効果に着目した。光触媒材料として異種金属イオンドーピングにより高い活性を示す CeO_2 を用い、Sm や Y を部分的に CeO_2 に不均一ドーピングした光触媒 (M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y)) を作製し、幾何学的なドーピング構造、電子構造および光触媒活性について調べた。

第 2 章では、ドーピング相と未ドーピング相が混在する不均一ドーピング構造を持つ M^{3+} -doped CeO_2 (M=Sm, Y) は 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で作製した。また、参照試料として未ドーピングの CeO_2 は、市販の CeO_2 を 1273 K, 1373 K, 1473

K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で作製した。一方、ドーパ相を有する均一ドーパ構造の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) は共沈法を用いて 1273 K, 1373 K, 1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K の焼成温度で M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) を作製した。一方ドーパント濃度が 0.1 mol%, 0.5 mol%, 1.0 mol%, 5.0 mol%, 20.0 mol%, 30.0 mol% の M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) も作製した。試料のキャラクタリゼーションとして、XRD を用いて M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーパ相構造の同定を行った。また、固相法で作製した試料の最表面にドーパント元素の濃度を算出するため、XPS の測定を行った。更に、ドーパント元素の分布状態およびドーパ相/未ドーパ相の界面を観察するため、STEM/EDS と FE-SEM/EDS の測定を行った。これらの解析の結果に基づいて、共沈法と固相法を用いて作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) のドーパ構造、ドーパ状態およびドーパ相/未ドーパの界面について考察する。結果として、共沈法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においては、焼成温度やドーパントのドーパ量を変えても、均一なドーパ構造を持つことがわかった。固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においては、XPS、XRD および EDS の結果から、ドーパ相と未ドーパ相が混在する不均一なドーパ構造を有することを明らかにした。また、低温で焼成した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) において、ドーパ相が試料の最表面に形成し、焼成温度の上昇により、ドーパ相の拡張が観察された。更に、1773K の高温焼成では、ドーパ相の拡張によって粒子の表面が均一なドーパ状態に近づいた。また、固相法で作製した M^{3+} -doped CeO_2 ($M=Sm, Y$) においては、FE-SEM/EDS の結果から、粒子ごとのドーパされた領域のばらつきが見られたため、界面数の定量ができなかった。一方で、1473K の低温焼成によってドーパ相と未ドーパ相の界面が出現し、更に焼成温度を増加させて、1773 K の焼成温度では均一なドーパ状態に近づいたことがわかった。つまり、1473 K 以上の焼成温度において、界面の数が単調に増加し、1773 K が均一なドーパ状態に近づいたことから、界面の数が減少することが示された。

第 3 章では、第 2 章で得られた試料に対して、拡散反射スペクトルの測定、比表面積の測定および粒子の表面観察を行い、更に RuO₂ 助触媒を担持し、光触媒の水分解活性を評価する。また、拡散反射スペクトルから Tauc plot を用いて未ドーピングの CeO₂ と異なるドーピング濃度を持つ均一ドーピング構造の M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)のエネルギーギャップを求めた。一方、CeO₂ には、2 つの励起プロセスがあり、水分解反応に寄与する励起プロセスを Cut-off フィルターを用いて調べた。結果として、均一ドーピング構造を持つ M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)の吸収端は未ドーピングの CeO₂ より長波長側にシフトし、エネルギーギャップが減少することがわかった。また、異種金属イオンのドーピング量の増加に伴い、エネルギーギャップが減少する傾向も見られた。従って、異種金属イオンのドーピングにより、CeO₂ の電子状態が変化した。未ドーピング相の CeO₂ とドーピング相を有する均一ドーピング構造の M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)においては RuO₂ を担持しても水分解活性が示されなかった。一方、ドーピング相と未ドーピング相が混在する不均一ドーピング構造の M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)においては水分解活性を示した。この結果は、ドーピング相および未ドーピング相の界面が光触媒活性の発現に重要であり、その界面付近で電荷分離場となることが示唆された。また、固相法で作製した試料の中に、ドーピング相/未ドーピングの界面数を計測できないが、固相法で作製した試料にドーピング相の出現による水分解活性の発現と表面のドーピング状態が均一に近づいた場合の活性減少は、ドーピング相/未ドーピング相の界面は電荷分離のサイトであることを裏付けられた。

第 4 章では、均一ドーピング構造を持つ共沈法で作製した 1573 K の 10.0 mol% Y³⁺-doped CeO₂、未ドーピングの 1573 K で作製した CeO₂ および固相法で作製した 1573 K の Y³⁺-doped CeO₂ の Ru³⁺、Pb²⁺の光還元と光酸化の光電着実験を行った。光電着後の試料において、濾過より粉末試料を回収し、FE-SEM/EDS により観察した。また、Y ドーピング前後の CeO₂ のバンドポテンシャルを調べるため、未ドーピングの 1573 K で作製した CeO₂ と共沈法で作製した 1573 K の 30.0 mol% Y³⁺-doped CeO₂ の E_{Ce4f} と E_{VBM}

のポテンシャルを UPS と Tauc により、算出した。Ru³⁺、Pb²⁺の光還元と光酸化の光電着においては、均一ドープ構造を持つ共沈法で作製した 1573 K の 30.0 mol% Y³⁺-doped CeO₂、1573 K で作製した CeO₂は活性を示さなかった。その一方、不均一ドープ構造を持つ固相法で作製した 1573 K の Y³⁺-doped CeO₂は光電着活性が示され、光電着後の試料は変色した。FE-SEM/EDS の分析結果により、光還元された Ru と光酸化された PbO₂ の析出サイトは未ドープ相とドープの界面であることを明らかにした。この結果から、未ドープ相とドープの界面は光励起した電子とホール分離サイトと考察した。また、Y ドープ前後の CeO₂ のバンドポテンシャルについては、Y をドープした後、 $E_{\text{Ce}4f}$ と E_{VBM} のポテンシャルは未ドープの CeO₂ より、エネルギーの絶対値が高い側にシフトした。Y³⁺-doped CeO₂ と CeO₂ のポテンシャルの差は、ドープ相と未ドープ相の界面に光励起した電子とホールの移動の駆動力として電荷を分離させる。Sm³⁺-doped CeO₂ のバンドポテンシャルは本実験中に調べていなかったが、そのエネルギーギャップの減少から、バンドポテンシャルが変化したと考えられ、未ドープ相と接合すると、電荷分離を促進すると考察した。

以上に基づき、M³⁺-doped CeO₂(M=Sm, Y)光触媒の表面上に未ドープ相とドープ相が混在する不均一ドープ構造、それらの界面が水の分解反応に対して活性を発現させる重要な役割を持つことを見出した。本研究で得られた知見は、光触媒表面に不均一なドープ構造を形成させることによって水分解活性に対する量子効率を増加させることができる可能性を示すものであり、可視光応答光触媒開発にこの手法を取り入れることで水分解光触媒の実用化に対する更なる一歩になると結論した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、丁寧な御指導、御助言を賜りました齊藤 信雄 准教授に深く感謝申し上げます。また、分析計測センター職員として快適な実験環境を提供していただいた程内 和範、小杉 健一郎 技術職員、渡邊 恵理子、阿部 志保、齊藤 智子 技術補佐員に厚く感謝申し上げます。紫外光電子分光スペクトル(UPS)を測定して頂いた奈良高専の山田 裕久准教授に御礼を申し上げます。そして、ここまで全面的に御支援いただきました家族の皆様と応援して下さった方々に心から感謝申し上げます。また、本論文の日本語をサポートしていただいた佐藤 良侍氏、深く感謝致します。

光エネルギー変換材料研究室の皆様のおかげで、とても楽しい留学生生活を過ごしました。大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

研 究 業 績

長岡技術科学大学大学院工学研究科
博士後期課程 エネルギー・環境工学専攻

侯 鴻浩

平成 27 年 9 月～令和 2 年 3 月

- [I] 発表論文リスト
- [II] 国際学会発表リスト
- [III] 国内学会発表リスト

[I] 発表論文

1. Masami Nishikawa, Soichiro Yuto, Takahiro Hasegawa, Wataru Shiroishi, Hou Honghao, Yukihiro Nakabayashi, Yoshio Nosaka, Nobuo Saito
“Compositing effects of CuBi_2O_4 on visible-light responsive photocatalysts.”
Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 57: 12-17.
2. Masami Nishikawa, Wataru Shiroishi, Hou Honghao, Hiroshi Suizu, Hideyuki Nagai, Nobuo Saito
“Probability of two-step photoexcitation of electron from valence band to conduction band through doping level in TiO_2 .”
Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121(32): 5991-5997.
3. Honghao Hou, Katsuki Watanabe, Hideto Furuno, Masami Nishikawa, Nobuo Saito
“Photocatalytic Overall Water Splitting on RuO_2 -loaded Sm^{3+} -doped CeO_2 with Heterogenous Doping Structure.”
Chemistry Letters, 2018, 48(3): 200-203.
4. Honghao Hou, Hirohisa Yamada, Atsumi Nitta, Yoshinori Murakami, Nobuo Saito
“Efficient Separation of Photoexcited Charge at Interface Between Pure CeO_2 and Y^{3+} -doped CeO_2 with Heterogonous Doping Structure for Photocatalytic Overall Water Splitting.”
Materials 2021, 14(2), 350

[II] 国際学会発表

- 1. Honghao Hou, Masami Nishikawa, Kazunori Sato, Nobuo Saito**
“Photocatalytic Activities for Overall Water Splitting and Lead (II) ion Removal on Inhomogeneous Sm-doped CeO₂.”
16th International Symposium on Environmental Catalysis
Wuhan China, July 9-11, 2016

- 2. Honghao Hou, Masami Nishikawa, Nobuo Saito**
“Photocatalytic Overall Water Splitting on Metal-ion-doped CeO₂.”
2018 Asia-Pacific Conference on Engineering & Natural Sciences
Taipei Taiwan, March 13-16, 2018

- 3. Katsuki WATANABE, Honghao HOU, Masami NISHIKAWA, Yoshinori MURAKAMI, Nobuo SAITO**
“Photocatalytic water splitting on RuO₂-loaded metal ion-doped CeO₂ prepared by pulsed laser irradiation.”
3rd International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018
Nagaoka Japan, October 5-6, 2018

- 4. Honghao Hou, Masami Nishikawa, Nobuo Saito**
“Photocatalytic overall water splitting on heterogeneous Y-doped CeO₂ with d⁰f⁰ electronic configuration.”
Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC 2018)
Bangkok Thailand, December 10-14, 2018

[III] 国内学会発表

1. 侯 鴻浩、齊藤 信雄、関根 洋
“鉛イオンの捕集に対する Sm 添加 CeO₂ の吸着および光電析効果”
第 116 回 触媒討論会
三重大学 2015 年 9 月 16 日～18 日

2. 侯 鴻浩、西川 雅美、齊藤 信雄、関根 洋
“サマリウムドーピングセリア光触媒のドーピング状態と鉛イオンの捕集効果”
日本金属学会 北陸信越支部 平成 27 年度 講演・連合講演会
富山大学、2015 年 12 月 5 日

3. 侯 鴻浩、西川 雅美、齊藤 信雄、関根 洋
“Sm³⁺-doped CeO₂ 光触媒のドーパント分散状態に対する水全分解活性”
日本金属学会 北陸信越支部 平成 28 年度 講演・連合講演会
金沢大学、2015 年 12 月 3 日

4. 楊 光、侯 鴻浩、齊藤 信雄
“異種金属を添加した複合酸化セリウム光触媒による水分解反応”
日本金属学会 北陸信越支部 平成 29 年度 講演・連合講演会
福井大学 文京キャンパス、2017 年 12 月 2 日

5. 渡部 克基、侯 鴻浩、齊藤 信雄
“不均一ドーピング構造を持つ異種金属ドーピング酸化セリウム光触媒の水分解活性”
日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)講演大会
東北大学 川内北キャンパス、2018 年 9 月 19 日～ 9 月 21 日