

# トリアルユース課題実施報告書

課題番号：2004A0183-NI-np-Tu

使用ビームライン：BL19B2

## 高活性可視光応答型光触媒能を有する Ti 置換型層状複水酸化物の局所構造解析

京都工芸繊維大学工学部・中平 敦

光触媒反応はクリーンで無尽蔵な太陽エネルギーを利用する環境修復技術として期待されている。光触媒活性、安定性等の諸条件を満足するものとして実用化されているのは二酸化チタン(アナターゼ)のみであるが、近年、層状化合物のナノオーダーの層間隙やゼオライトの細孔空間あるいはこれらのユニークな骨格構造を利用した可視光応答型光触媒の開発がなされ、可視光照射下で水素の生成や NO 酸化反応に対して光触媒活性を示すことが報告されている。これまでに本研究グループでは、可視光応答型光触媒の開発を行ってきた。中でも層状複水酸化物(layered double hydroxide:LDH)とは  $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 \cdot A^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O$  で表される化合物の総称であり、ホスト層中の金属イオンは、酸素 6 配位の八面体構造をとり、有望な光触媒材料である。申請者らは Mg, Al-LDH(組成式  $Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot nH_2O$ ) 構造中の  $Al^{3+}$  サイトに  $Ti^{3+}$  イオンが置換した高活性を示す Ti 置換型 LDH の合成に成功したが、高い活性を示すものの長時間可視光を照射すると失活し、完全にアルデヒドを除去するには至っていない。そこで本研究では、Ti 置換型 LDH の Ti-K 殻(4.96KeV)XAFS を測定することにより LDH 粘土構造中の Ti 種の構造について検討することを主たる目的とした。

研究では、共沈法にて Mg, Al-LDH 型ハイドロタルサイト合成し、次いで LDH 粘土ホスト層の 3 価カチオンの Al に替わって Ti を置換した。Mg/Ti 比が 1~4 の混合溶液をストック溶液として作製し、0.1mol/l の  $TiCl_3$  水溶液を(それぞれ準備し、それと  $MgCl_2$  水溶液をそれぞれ混合する。得られた混合溶液を、0.05mol/l の  $(NH_4)_2HPO_4$  水溶液(50ml)中に室温~50°Cにおいて滴下し、目的 LDH 生成物を得る。合成した Ti 置換 LDH について XANES を用いて透過法と蛍光法を併用して Ti の局所構造変化を BL19B2 ステーションにて測定した。

Fig. 1 に BL19B2 にて得られた Ti-K 殻 XANES 測定結果を示す。本実験結果より、 $Ti^{4+}$  と  $Ti^{3+}$  種が LDH 粘土、即ち  $Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot nH_2O$  構造中に置換していることが明らかになった。以上のトリアルユースで

行った Ti の K 殻 XANES 測定結果から、LDH 構造中の  $Ti^{4+}$  と  $Ti^{3+}$  種の存在を明らかにできた。実用化へ向けて、更なる高光触媒能を持つ Ti 置換層状化合物 LDH の開発において、本実験結果は、重要な知見となる有用な結果であり、実用材料の開発には、きわめて有意義な結果であった。また、このように層状化合物中に置換され導入された Ti の局所構造を議論するにあたり XAFS 法は極めて有効であった。

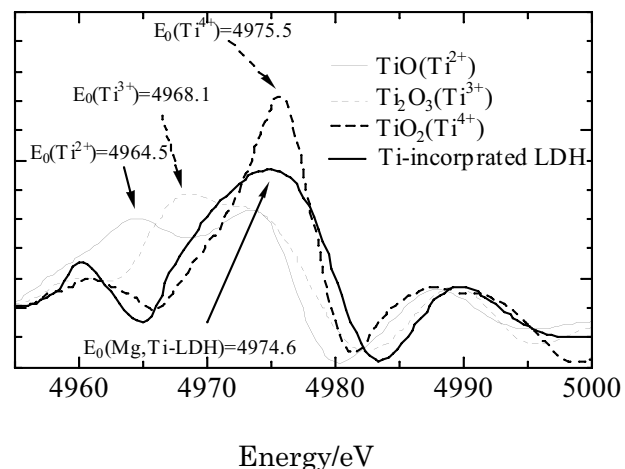


Fig.1. Differential Ti-K edge XANES spectra of  $TiO(Ti^{2+})$ ,  $Ti_2O_3(Ti^{3+})$ ,  $TiO_2(Ti^{4+})$  and Ti-incorporated LDH.