

令和元年9月10日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05472

研究課題名(和文) 光触媒作用により自己表面修飾した酸化チタンナノ粒子の吸着・分解機能

研究課題名(英文) Adsorption and degradation functions of titania nanoparticles modified by photocatalytic reaction

研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI, Hiromasa)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00332677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：チタニアの光触媒能を利用してチタニア粒子上でゾル-ゲル反応を適度に進行させることにより、シリカおよびシリカアルミナナノ粒子を吸着剤として形成することに成功した。この技術を用いて作製した作用電極(光アノード)により、デンプンを燃料物質とした光燃料電池を完成させ、光電流を発生させ電力を得るための方法を確立した。さらに、電荷分離により生成した正孔の移動およびデンプンの酸化反応を観測し、反応機構および反応効率を向上させるための条件を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒作用により有機廃棄物を分解しつつ電力を得る光燃料電池用の作用電極の高性能化に関する基礎研究を行った。チタニア粒子上に、その光触媒能を利用してシリカおよびシリカアルミナナノ粒子を吸着剤として形成した。この技術を用いて作製した作用電極により、デンプンを燃料物質として、光電流を発生させ電力を得るための方法を確立した。さらに、デンプンの酸化反応の素過程を観測し、反応機構および反応効率を向上させるための条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Silica and silica-alumina nanoparticles were formed as adsorbents on anatase-type titania particles immersed in alkoxide solutions during UV irradiation. The concentration of the basic OH groups on the titania surface increased during the UV irradiation. The basicity promoted hydrolysis and subsequent polymerization of the alkoxides on the titania surface on which the silica and silica-alumina layers were deposited. The titania particles loading a small amount of the thin silica and silica-alumina layers exhibited a higher photocatalytic activity for organic molecule degradation and photofuel cell performance than the original titania. The silica-modified titania particles efficiently adsorbed, then degraded the molecules on the surface. Therefore, the photocatalyzed surface modification in this study was significantly useful to activate the titania surface.

研究分野：光物理化学

キーワード：光物性 光触媒 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いて有機物質を効率よく分解するには、対象物質を光触媒表面に吸着させることが重要である。しかし、光触媒として代表的な酸化チタンは吸着能が低いという欠点がある。粘土鉱物等の吸着剤と光触媒を複合化し、分解効率の向上を図る研究例は当初より多くあった。ただし、吸着剤の絶縁性のために光電池への応用は難しい。光触媒・半導体特性を維持するために、サブ nm サイズの超微細な粒子で酸化チタン表面のごく一部を修飾する研究例は見当たらなかった。

光触媒のナノ粒子表面は、光照射により多くの塩基性水酸基を生成し、超親水性を示す。照射光子密度を変化させることで、表面水酸基の生成密度を原子レベルで制御できる。生成した塩基性水酸基を活性点として利用し、サブナノレベルで表面を制御した複合体を創製することが可能である。

また、光触媒を利用した太陽電池および燃料電池を組み合わせた発電技術として、植物廃材の光触媒分解により発電する光燃料電池が注目されている。しかし、この系では高分子の反応物が液相に存在する。そのため、通常の低吸着能の触媒では反応物との接触性が低く、エネルギー変換効率の向上が難しい。

研究代表者らは、過去の研究においてゾル-ゲル法と超音波処理を用いて酸化チタンに極少量の粘土鉱物アロフェンナノ粒子を分散させ、高吸着特性を有するユニークな光触媒の作製に成功した。さらに、光燃料電池電極表面の有機物質濃度を高め、分解・発電効率を向上できることを見出した。粒径数 nm の微粒子のアロフェンは、凝集しやすく、分散性を高めるには工夫を要した。しかし、分散を可能にする独自技術を開発したことに本研究の端を発す。

### 2. 研究の目的

本課題では、酸化チタンナノ粒子表面のごく一部を、それ自身の光触媒機能を利用した表面ゾル-ゲル法という独自の技術により、シリカまたはシリカアルミナ超微粒子で修飾する。このシリカやシリカアルミナは極性物質の吸着に優れるという特長を備える。また、光触媒能を阻害することなく、有機分子、活性種源となる水分子の吸着および酸素分子の収集を促進し、分解効率を高める反応場になると期待できる。表面のナノ構造の形成過程と、その表面での有機分子の吸着・分解機構の解明をめざした。

アロフェンよりさらに小さいサブ nm 粒子を酸化チタン表面に点在、分散させ、光燃料電池電極としての性能向上や機能拡張を可能にする。さらに、表面ナノ構造を制御し、その場における反応機構を解明することで研究の展開を図った。

本課題では以下の3つの項目を主な目的として研究を推進した。

- (1) 酸化チタン薄膜上でのシリカまたはシリカアルミナ超微粒子形成過程の解明
- (2) 複合体表面での有機物質の分解反応機構の解明
- (3) 光燃料電池電極の電子移動機構の解明と表面構造制御法の確立

### 3. 研究の方法

- (1) シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン光触媒薄膜の作製

ガラス基板上にチタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応溶液(酸化チタン前駆体ゾル)をコーティングし、500 で焼成することにより酸化チタンナノ結晶(アナターゼ型)薄膜を作製した。テトラエトキシシラン(TEOS)または、ジエトキシシロキサン-s-ブチルアルミネート(DESBA)のエタノール溶液に上記の酸化チタンナノ結晶薄膜を浸漬し、常温で紫外光照射を行い、シリカまたはシリカアルミナ-酸化チタン複合光触媒薄膜を作製した。

シリカまたはシリカアルミナ修飾機構の解明のため、原料の濃度、照射光子量の異なる条件で複合体を合成した。既存の酸化チタン粉末への修飾も行った。

- (2) 触媒のナノ構造の観測

上記薄膜の SEM 観察、TEM 観察、STEM 観察、XRD 測定、赤外吸収(IR)スペクトル測定を行い、作製条件による酸化チタン表面上のシリカまたはシリカアルミナの形態、酸化チタン表面への分散性を含むナノ構造と、その形成過程を推定した。

さらに、pH 指示薬として利用可能な種々のキサンテン色素を酸化チタン薄膜に吸着させ、UV-Vis 吸収スペクトルの測定により表面の酸性度の変化を観測した。

- (3) 光触媒分解の反応解析

合成した複合触媒を用い、有機色素(メチレンブルー)の光触媒分解および植物廃材などの分解を目標として、植物性高分子であるでんぷんおよびセルロースの光触媒分解実験を行った。

光触媒分解の活性種の1つであるOHラジカルはテレフタル酸により捕捉し、蛍光分析により、スーパーオキシドラジカルはルミノール反応を用いた化学発光分析によって定量した。

光照射時間に伴う励起電子および活性種の濃度と、生成物の固体表面および溶液中濃度の変化の比較から、反応機構(吸着・分解機構)を推定した。

- (4) シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン電極の作製

上記(1)と同様に様々な条件で、シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン薄膜をFTO透明電極ガラス板上に作製し、シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン電極を作製した。

- (5) 電極の電気化学測定および反応解析

蛍光分光装置を光源として用いて、電気化

学測定装置により、作製した複合電極を燃料物質、電解質(NaOH)、溶存酸素を含む溶液に浸漬し、光照射下での電流電圧特性および光電流アクションスペクトルを測定した。光電流値と生成物の定量の結果より、電子移動特性・エネルギー変換効率を評価した。

#### (6) 表面構造制御法の確立

酸化チタンナノ粒子表面上のシリカまたはシリカアルミナの粒子成長および酸化チタンへの分散性等のナノ構造変化が、燃料物質と酸化チタンとの反応性・電子移動特性、そして電極のエネルギー変換特性に与える影響を検討し、最適な電極構造とその作製条件を得た。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化チタン薄膜上でのシリカまたはシリカアルミナ超微粒子形成過程の解明

TEOS の原液に暗条件および紫外光照射条件下で3時間酸化チタン薄膜を浸漬して作製した試料および紫外光照射条件下で10分間浸漬して作製した試料のFTIRスペクトルをFig. 1に示す。すべての試料で見られる $820\text{ cm}^{-1}$ のピークは酸化チタン由来のTi-O伸縮振動に帰属される。3時間の紫外光照射下で作製した試料では、 $1210$  および  $1100\text{ cm}^{-1}$  にシリカ由来のSi-O伸縮およびSi-OH変角振動ピークが見られた。この結果、酸化チタンへの紫外光照射によりシリカが生成したと言える。酸化チタンの光触媒特性の1つである粒子表面での塩基性水酸基の生成が関与していると考えられる。TEOSの濃度が低い場合や光照射時間が短い場合には、FTIR分析からは、はっきりとしたシリカの生成は確認できなかった。

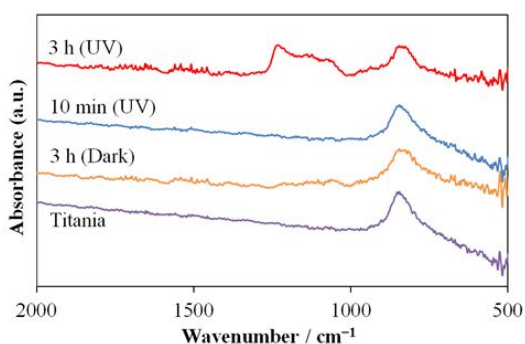


Fig.1 FTIR spectra of the electrode samples original and prepared using 100vol% TEOS in the dark and during UV irradiation.

上記の薄膜試料と同様に作製した粉末試料を用いてSEM観察およびTEM観察を行ったが、シリカの形状を確認することはできなかった。Fig. 2に50vol% TEOS溶液を用いて作製した粉末試料のSTEM観察によるEDS元素マッピング像を示す。酸化チタン粒子が存在する領域にTiおよびOの元素分布が見られ、同じ領域にSiの元素分布も見られた。よっ

てチタニア表面上にサブ nm のシリカ層が形成されていると考えられる。

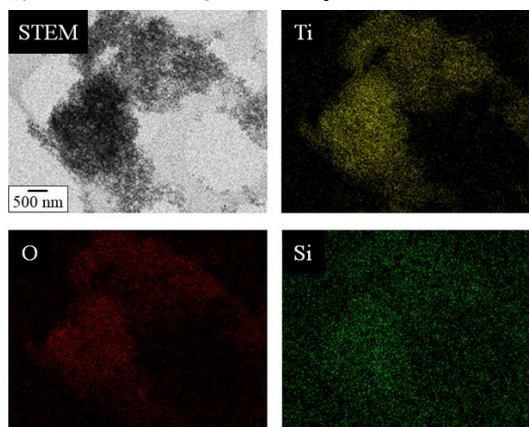


Fig. 2 Elemental mapping images of the powder sample prepared using the 50vol% TEOS solution observed by STEM.

Fig. 3に5~100vol% TEOS溶液を用いて作製した粉末試料のSi 2p電子についてのXPSスペクトルを示す。5vol%および10vol% TEOS溶液を用いて作製した試料では、 $101.6\text{ eV}$ にピークエネルギーを示した。この値はシリカのSi 2p電子の結合エネルギーに対して低いため、Si-O-Ti結合を形成していることを示している。50vol%および100vol% TEOS溶液を用いて作製した試料では、シリカに帰属される成分が増加するため、ピークエネルギーは高エネルギー側にシフトした。各試料のSi/Ti比は、5vol%および10vol% TEOSの試料については検出限界以下の $<0.4\%$ 、50vol%および100vol% TEOSの試料はそれぞれ5.4%、27.1%と求められた。酸化チタン粒子の形状を20 nmの立方体と仮定し、0.1 nmの厚さのシリカの単層が酸化チタン粒子表面を完全に覆ったとすると、単純な計算ではSi/Ti比にして約3%のシリカが存在することになる。よって、5vol%および10vol% TEOSの試料では、シリカの量は単層以下と予想される。

シリカアルミナ修飾についても同様に研究を行った。DESBA濃度10vol%以下の溶液から作製した試料のSEM像からは、析出物の形状を見ることができなかった。DESBA濃度50vol%の試料では粒子径が大きくなり、酸化チタン粒子表面がシリカアルミナ層で修飾されたことを確認した。

FT-IRスペクトルのSi-O-Si伸縮振動のピーク強度と、Ti-O-Ti伸縮振動のピーク強度の比より各試料のSi/Ti比を算出した。その際に標準試料の各ピーク強度比より作成した検量線を用いた。DESBA濃度3.0vol%以上の試料においてシリカアルミナの生成を検出した。

EDSの元素分析より、DESBA濃度0.10~50vol%の試料において原料濃度の増加に伴いSiおよびAlの相対量も増加し、酸化チタンへのシリカアルミナの修飾量の増加を確認した。

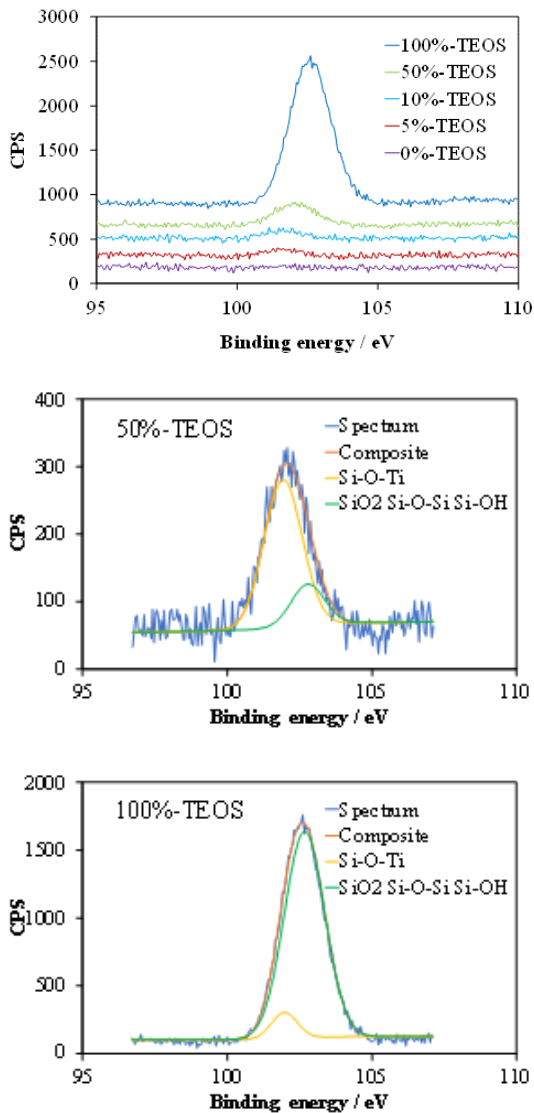


Fig. 3 XPS spectra related to the binding energy of the Si 2p electrons for the original titania powder and the powder samples prepared using the 5, 10, 50, and 100vol% TEOS solutions during the UV irradiation for 10 min.

酸化チタンへの照射時間に伴い、種々のキサンテン色素を吸着させ、UV-Vis スペクトルから推定される構造より表面酸性度の変化を調べた。その結果、紫外光照射に伴い、pKa の小さい色素ほど多く吸着し、酸化チタン表面は塩基性に変化することを確認した。また、シリカ修飾により表面が酸化チタン表面より酸性に変化することも確かめた。よって、酸化チタンへの紫外光照射により、表面に塩基性の水酸基が生成し、ゾル-ゲル反応を促進することが明らかになった。

(2) 複合体表面での有機物質の分解反応機構の解明

Fig. 4 に酸化チタンおよびシリカ修飾酸化チタン粉末試料を分散させた水溶液中のメチレンブルーの紫外光照射時間に伴う濃度変化を示す。メチレンブルー濃度は吸着平衡

後の濃度で規格化した。また、各試料のメチレンブルーの吸着量および光触媒分解の一次反応速度定数を求めた。

シリカの修飾量が増加するにつれてメチレンブルーの吸着量も増加した。分解速度定数は TEOS 5vol%または 10vol%の試料で極大を示した。これは単層以下のシリカで修飾した試料で高活性が得られていることを示している。過剰なシリカ修飾は電荷移動の妨げになると予想される。

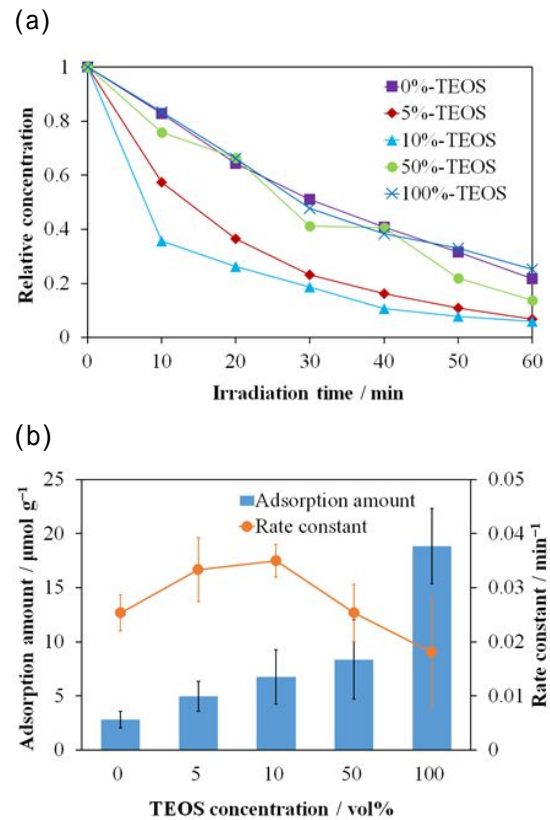


Fig. 4 (a) Changes in the methylene blue concentration during the UV irradiation using the original titania powder and the powder samples prepared using the 5, 10, 50, and 100vol% TEOS solutions during the UV irradiation for 10 min, and (b) the amounts of the methylene blue adsorbed on the above samples in the dark for 24 h and the quasi first-order reaction rate constants of the methylene blue degradation using the above samples.

シリカアルミナ修飾酸化チタンについても、メチレンブルーの吸着および光触媒分解試験を行った。シリカアルミナ修飾量の増加に伴い、メチレンブルーの吸着量は増加した。DESBA 濃度 0.10 ~ 50vol%の溶液から作製した試料を用いたメチレンブルーの光触媒分解についての一次反応速度を比較すると、DESBA 濃度 0.50vol% (シリカアルミナ修飾量 0.470%) の粉末において一次反応速度定数が最も高くなった。DESBA 濃度 1.0vol% (シリカアルミナ修飾量 1.41%) 以上の試料では濃

度が高くなるにつれて一次反応速度定数が減少した。少量のシリカアルミナの修飾は酸化チタン表面の有機物濃度を上昇させ、分解効率を増加させた。しかし、過度のシリカアルミナ修飾は酸化チタンの光触媒反応活性を低下させた。

酸化チタンおよびシリカ修飾酸化チタンについての OH ラジカルおよびスーパーオキサイドラジカルの生成活性について調べた。その結果、5vol% TEOS 溶液を用いてシリカ修飾を行うことにより、両ラジカルともに約 1.5 倍の生成効率の向上が見られた。シリカ修飾による親水化により水分子の酸化が促進され、一方で酸化チタン表面の未修飾部位は水より酸素との相互作用が相対的に大きくなるためと考えられる。すなわち、シリカ表面で酸化反応、チタニア表面で還元反応がより促進されることが予想される。

(3) 光燃料電池電極の電子移動機構の解明と表面構造制御法の確立

10 分間紫外光照射を行って作製した酸化チタン電極、TEOS 濃度 1~100vol%溶液より作製した電極試料について、白金対電極、NaOH 水溶液を電解液として用いて測定した光電流スペクトルを Fig. 5 に示す。チタニアの光吸収に対応した水の分解によるスペクトルがみられ、TEOS 5vol%および 10vol%の電極が最大光電流値(チタニア電極の 1.8 倍)となった。さらに、電解液にデンプンを添加することで光電流の値は 1.3 倍増加し、デンプンの分解が電流発生に寄与していることがわかった。デンプン添加条件においても、TEOS 5vol%および 10vol%の電極は酸化チタン電極より電流値が大きかった。これは、TEOS の希薄溶液から酸化チタン粒子表面のごく一部にシリカ層が析出し、吸着能が向上したため、デンプンが正孔を効率よく消費し、正孔と電子の再結合を抑制したと考えられる。一方、TEOS 50vol%および 100vol%の電極では、電流値は小さくなった。各電極試料の Si/Ti 比は、5vol%、10vol%、50vol%、100vol% TEOS の試料は XPS 分析によりそれぞれ 0.7%、1.2%、12.8%、70.0%と求められた。高濃度の TEOS を用いた場合は、多量のシリカ粒子が酸化チタンを厚く覆い、電荷輸送および光触媒反応が阻害されたためと考えられる。これはメチレンブルーの分解の結果に対応している。

紫外光照射下におけるデンプンの光触媒分解を行ったところ、デンプンの濃度は徐々に減少してギ酸を生成し、さらに酸化が進むことで二酸化炭素を生成した。光電気化学測定の間分解反応の生成物量はごくわずかであり、電力との相関を直接求めることは困難であるが、デンプン分解の初期速度に対してこれにほぼ相当する電力が得られている。

シリカの修飾状態により酸化チタンの半導体および光触媒性能が変化する。低濃度の TEOS 溶液から作製したシリカ修飾酸化チタン電極 (Si/Ti = 3%以下) では単層以下のシ

リカ層が生成し、チタニアの光触媒性能を低下させることなく電極の吸着能を向上させるが、より高濃度の TEOS を用いた場合は、多層のシリカ層がチタニアを覆い、正孔と電子の授受を阻害すると考えられる。過去の研究において、粘土鉱物アロフェンのナノ粒子を少量分散させた酸化チタン電極で同様な結果を得ている。酸化チタン表面に単層以下という少量のシリカが分布することで、燃料有機物の吸着、分解の過程を高効率に進行させることができ、光電流値を高めることができた。この際のシリカの最適構造は、単層のシリカ薄層と予想され、原料濃度と照射光子量の調整により十分に生成可能である。

メチレンブルーの分解実験の結果と比較し、光電流発生では明らかに 10vol% TEOS 溶液から作製した試料のほうが活性が高い。電荷分離により生成した励起電子は対極に移動し消費されるため、作用極上には還元サイトを必要としない。シリカ修飾はアノードに適用することがより有効であると考えられる。

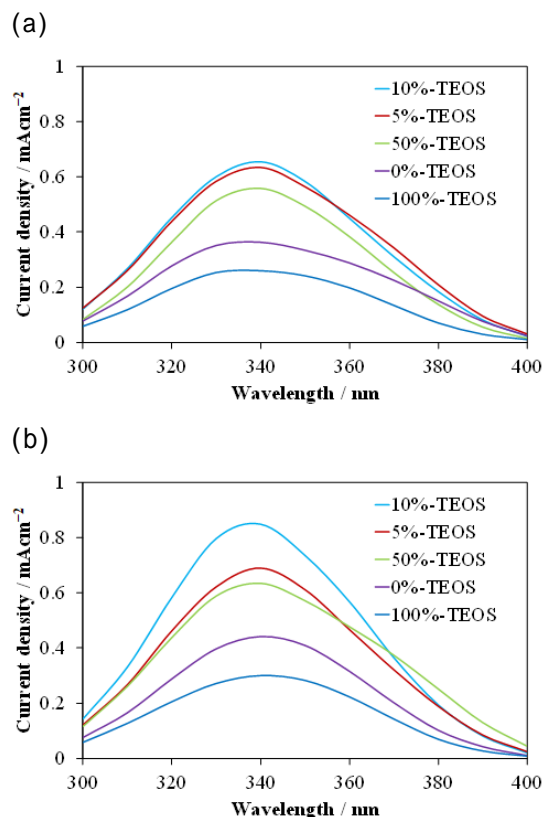


Fig. 5 Photocurrent spectra of the titania electrode and the silica-modified titania electrodes prepared using the 5, 10, 50, and 100vol% TEOS solutions observed in the electrolyte solution (a) without and (b) with starch as a fuel.

また、セルロース分解による光電流発生も試みた。イオン液体溶液から酸化チタン膜上にセルロース膜を作製し塩基性水溶液中で光触媒分解を行った。セルロース膜付き酸化

チタン膜のEDS元素マッピング像から、セルロースが酸化チタン膜の表面付近内部に分布していることを確認した。

紫外光照射を行いセルロースの分解をFTIRスペクトル測定により観測した。その結果、セルロースの分解に伴う分解生成物を観測した。セルロース膜からは最終生成物である二酸化炭素が溶液中に溶解した炭酸イオンのピークのみが検出された。多糖類の分解は低分子の糖類、ギ酸、二酸化炭素へ酸化される機構が考えられるが、セルロースを直接チタニア膜上に形成させることで分解効率が増加することがわかった。

セルロース膜を作製する際にイオン液体が酸化チタン膜の内部にまで浸透したためセルロースと酸化チタンとの有効な接触面積が増加し、光電流値の増加に寄与した。セルロースの分解に対してほぼ100%の光電流が得られた。光燃料電池では電極上の光触媒に対して燃料物質の分子レベルでの吸着が重要であることが明らかになった。

非水溶性物質の分解を酸化チタン触媒により効果的に行うためには燃料物質の分子径に合わせたマクロレベルの反応場や表面反応ないし内部との接触・吸着を向上させた反応も可能な触媒設計を考える必要があると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)すべて査読あり

(1) Hiromasa Nishikiori, Shunpei Fujiwara, Syuhei Miyagawa, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima, Crystal growth of titania by photocatalytic reaction, Appl. Catal. B: Environ. 217, 2017, 241-246. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.05.076

(2) Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga, Naoyuki Furuichi, Hitoshi Takayama, Koji Morita, Katsuya Teshima, Hiromi Yamashita, Influence of allophane distribution on photocatalytic activity of allophane-titania composite films, Appl. Clay. Sci. 146, 2017, 43-49. DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.026

(3) Hiromasa Nishikiori, Naoyuki Furuichi, Katsuya Teshima, Hiromi Yamashita, Reaction kinetics on allophane-titania nanocomposite electrodes for photofuel cells, Chem. Lett. 46, 2017, 659-661. DOI: 10.1246/cl.170064

(4) Hiromasa Nishikiori, Tetsuya Akaozeki, Taisuke Hizumi, Nobuyuki Zettsu,

Katsuya Teshima, Surface modification of titanium metal plate using alkali metal chlorides, Chem. Lett. 45, 2016, 729-731. DOI: 10.1246/cl.160190

〔学会発表〕(計49件)

(1) Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga Silica modification of titania surface by photocatalyzed sol-gel reaction, 19th International Sol-Gel Conference, 2017.

(2) Hiromasa Nishikiori, Shunpei Fujiwara, Crystal growth of titania by photocatalytic reaction, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry (2016 IUPAC Photochem), 2016.

(3) Naoyuki Furuichi, Hiromasa Nishikiori, Hiromi Yamashita, Reaction analysis in photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, 2016 China-Japan Bilateral Photocatalysis Symposium (CJBPSympo), 2016.

(4) Hiromasa Nishikiori, Naoyuki Furuichi, Performance of photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), 2015.

〔図書〕(計1件)

(1) Kazunori Matsui, Hiromasa Nishikiori, Tsuneo Fujii, Springer International Publishing (Switzerland), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 1-40.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI, Hiromasa)  
信州大学・学術研究院工学系・教授  
研究者番号: 00332677

(2) 研究協力者

永谷 聡 (NAGAYA, Satoshi)