

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究 (B)	
研究期間：2006～2008	
課題番号：18360337	
研究課題名 (和文)	ナノ単結晶酸化亜鉛集合体で構成された可視反応型光触媒の高効率化に関する研究
研究課題名 (英文)	Research of high-efficiency visible type photocatalyst aggregated by nano-crystalline zinc oxide
研究代表者	
羽賀 浩一 (HAGA KOICHI)	
仙台電波工業高等専門学校 電子工学科 教授	
研究者番号：30270200	

研究成果の概要：

新規製法によりナノ単結晶で構成されたファイバー形状の酸化亜鉛材料を作製し、可視光動作光触媒を実現した。この新材料は、粉体のアセチルアセトン亜鉛有機金属を昇華・再結晶プロセスでファイバー形状に変え、さらに高温水蒸気と熱処理を経て無機材料の酸化亜鉛へ構造変化させることにより得られる。本研究では、量産に適した高収率光触媒作製装置の開発、可視光における光触媒特性の高効率化、そして、その実装方法について明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2007 年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造-機能材料

キーワード：ナノ構造、酸化亜鉛、可視光動作、光触媒

1. 研究開始当初の背景

本研究の最大の狙いは従来の酸化チタン (TiO_2) 光触媒に代わるナノ単結晶構造を有する酸化亜鉛 (ZnO) 微細結晶を新規の光触媒として実用化するために、製法、物性値、光触媒特性とその評価方法を明らかにすることである。光触媒の現状と研究課題を以下に示す。

① 可視光動作特性

ZnO は禁制帯幅 (バンドギャップ) が 380nm (3.2 eV) と大きく可視領域で透明な半

導体である。これは酸化チタンも同様である。この広い禁制帯幅により、電子-正孔対を得るための入射光波長は 380nm 以上の紫外域となり、光触媒効果を得るための光源は紫外線を発するブラックライトとなる。しかし、本提案の ZnO 微細結晶は可視領域で光触媒特性を有する。これは不純物を含む酸化チタン光触媒では得られない特性である。可視光における光触媒特性は他の製法で作成した ZnO 薄膜、 ZnO ナノ結晶では発現しない。

② 清浄化フィルターのバインダーレス化

酸化チタン光触媒は粉末で形成されるため空気中で舞いやすく、多孔質セラミック上に貼り付けあるいは含浸させて使用することが一般的であった。しかし、貼り付ける手段は、無機あるいは有機物の接着剤を使用しなければならない。しかし、接着剤で貼り付けた酸化チタンフィルターユニットは経時変化により極めて安定な酸化チタンの微粉を空气中に散乱させ、人体に取り込まれると分解せずに残留し、有害なものとなる可能性がある。また、多孔質セラミック中に含浸させた場合、光触媒分解反応に必要な光量が多孔質により阻害されてしまうという問題がある。

③環境に優しい ZnO の利用と新規性の高い安価な製法

酸化チタンの原料であるチタンの精製は亜鉛のおよそ 10 倍という大量の石油エネルギーを消費し、製法が難しいレアメタルとして登録されている。これは、石油エネルギーの消費、さらに CO₂ を大量に排出する結果となる。ZnO は環境半導体の筆頭材料として挙げられ、原料が地球に無尽蔵に存在する。さらに、本製法は安価で安全な有機金属の昇華・再結晶化—水蒸気酸化—熱処理酸化という従来に無い新規の工程を採用しているため、低温生成、安価な原料の選択、工程短縮、装置の高い拡張性等を有し、設備コスト、運転コストも安価となる可能性が高い

2. 研究の目的

大気汚染防止法の一部改正により、VOC 排出施設への排出基準が設定され、これら VOC 排出施設を有する工場及び事務所では、空気浄化装置の設置が必須となる状況である。また一般家庭においても、シックハウス症候群に対応する発生源無害化対策としての空気浄化装置設置のニーズは年々高揚している。これらの状況を踏まえて、浄化機器市場は 23 億円 (2005 年度、前年度比 115%) と想定されており、今後も伸びていくと予想される。

空気浄化シーズとして光触媒があるが、従来の酸化チタン (TiO₂) は、粉体そのものは比較的安価であるがそれを使用した製品は高価であること、紫外線反応型であ

り使用環境が制限されること等の欠点を持っている。これらの欠点を克服した高性能、安価な光触媒の開発と、それを利用した空気浄化装置が望まれており、このニーズに対応すべく本研究を実施する。

3. 研究の方法

① ZnO 微細結晶体制成における高収率化の研究

微細結晶体は図 1 に示したように昇華・再結晶化工程、水蒸気による熱水分解工程、熱処理工程の 3 つの工程で形成される。量産化に至る際に最も研究課題が多い工程は昇華・再結晶化工程であり、この工程が微細結晶体の物性や形状を決定している。この工程で最も重要なパラメータは昇華の方法と再

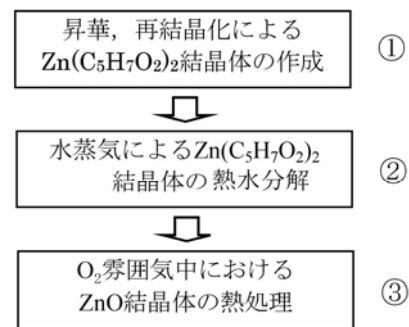


図 1 ZnO 微細結晶体の作成工程

結晶化の温度管理である。初期の実験装置では図 2 (a) に示すような構造のものであった。しかしこの構造は、ガラス管内壁の面積の制限により一定量の微細結晶体が堆積するのみで、原料の重量の 15~25% 程度しか回収できなかった。図 2 (b) に示すプロトタイプ実験装置では口径が大きいセラミック管の上部に保温したステンレスメッシュを設置し、ヒーターで昇華した原料をメッシュで再結晶化する手法を行っている。この方法では、セラミック管内部と保温したメッシュ部分の温度を厳密に管理することにより、微細結晶体の収量を増加させることが可能となった。また、研究当初の結晶体の長さは長いものでも 2cm に満たなかったが、現在は最大で 5cm にも達している。しかし、条件をかなり最適化したにもかかわらず微細結晶体としての収量は 40% に満たず、商用装置の実用化には大きな障害となっている。

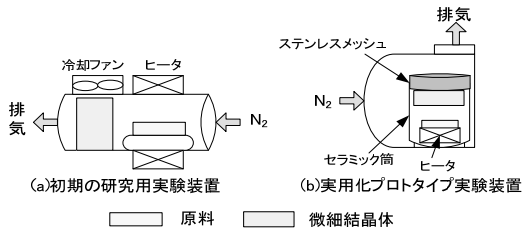


図2 昇華・再結晶化装置

数千回にも及ぶ実験を通して明らかになったことは、原料の投入量を増やしても回収量が増加するわけではなく、最適な原料投入量が存在するという事、回収されなかった原料が装置のどの部分に付着しているか全く推定できないこと、及びステンレスメッシュ上に堆積した微細結晶体の多くがヒーターからの輻射熱で再蒸発してしまうことである。結晶化方法の改善に加えてこれらの問題を解決しなければならない。さらに、材料を充填する毎に真空にするバッチ式のため、これも時間のロスが大きい。

以上のように、昇華・再結晶化プロセスにおいて明らかにすべき課題は、昇華・再結晶化温度の精度と温度範囲、そして堆積位置に成長した結晶体の再蒸発を防ぐ方法を見出すことである。

昇華・再結晶化における温度の制御は装置全体の温度分布等を解析し、均熱領域の広い装置設計を進めればよいわけだが、実験パラメータの最適化による結晶体の収率を改善しつつ、堆積位置に成長した結晶体を再蒸発させない工夫が望まれる。

②可視領域における光触媒の高効率化の研究

本研究で使用する光触媒の可視反応特性はナノ単結晶周囲に存在する未結合手による欠陥に起因するバンド内準位を経由して発現するものであると考えられる。現状における可視反応特性は、光触媒としてある程度満足できるものであるが、今後、可視反応特性を積極的に利用する場合には現状の特性が十分なものとは言えない。

光触媒効果のメカニズムは図3に示すように光入射により対生成した電子-正孔対が活性酸素を発生させ、それによる酸化分解反応でNO_xやSO_x等の有害なガスを無害化する。光入射により発生した電子と正孔のキャリアが効率よく移動することにより、光触媒

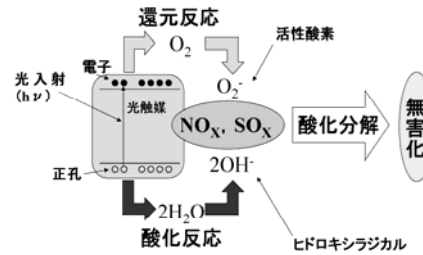


図3 光触媒動作のメカニズム

効率は向上する。しかし、一般的にはバンド内での再結合で多くのキャリアが消失する。この問題を解決するためにナノ単結晶に銀(Ag)を担持させZnOとAgの間にショットキーバリアを形成し、このバリアで生成された電界により電子と正孔を分離することにより再結合を防止する。

③光触媒の実装化技術

光触媒を空気浄化器として利用するには、それを固定させる技術を確立しなければならない。本研究のナノ単結晶酸化亜鉛集合体は1-5cm程度のファイバー形状を有し、それを積層してもフィルターとして機能する。しかし、衝撃には脆く、ファイバー同士が衝突することにより微細化が進むことが知られており、それを支持体上に接合する必要があった。

本研究ではファイバーを製造させる過程でガラス素材上にβジケトン系の有機金属を用いて接着させる方法、及び無機接着剤を用いて支持体上に強固に接着させる2種類の方法を試みた。

④光触媒の評価技術の確立

可視光動作光触媒が分解可能な有害物質を明らかにするために、ガスクロマトグラフィを用いた定量的な評価方法を確立した。

また、本光触媒の可視光動作メカニズムを蛍光分光光度計により確認した。

4. 研究成果

①ZnO 微細結晶体制成における高収率化の研究

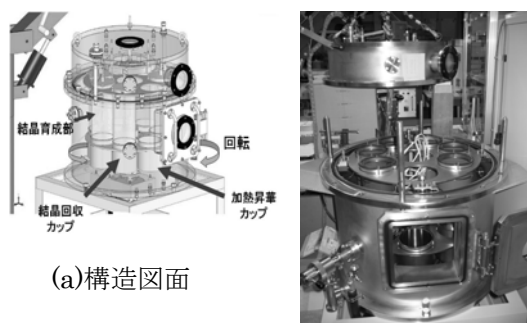
光触媒に適用するZnO微細結晶体の作製工程において、昇華・再結晶化工程は高収率化を目指すためには最も重要な工程である。研究の方法に記載した従来装置は多くの問題点を有することから、新規装置は対応策を考

慮して設計が行われた。申請書に記載した新規装置ではアセチルアセトン亜鉛ファイバーを生成する領域をベルト状にし、ファイバーが自重で昇華ヒータ上に落ちていかないように考えたが、その後の実験でファイバーの付着強度が弱く、ベルトを駆動するモーターの振動程度でもファイバーが滑落することが明らかとなった。そこで、ファイバーが生成する領域を固定にして、昇華と再結晶化の領域を移動する回転型に設計変更した。

図4は新規の昇華・再結晶化装置の構造図面(a)と外観写真(b)である。

本装置は上部の再結晶化部分と下部の回転部分の構成となっている。下部機構は加熱昇華用カップが3カ所、試料回収用カップが4カ所入るカップ受けがあり、それらがモーターにより回転する構造となっている。

ファイバーはアセチルアセトン亜鉛粉末を加熱昇華用カップ導入して加熱、昇華させ、上部のステンレス製のワイヤを組み合わせた部分に生成させる。昇華・再結晶化が終了すると、下部機構が回転し、収納カップが移



(a)構造図面

(b)外観写真

図4 連続生成型 昇華・再結晶化装置

動し、そこにファイバーが落下する。この一連の動作を数回繰り返すことにより、大量のアセチルアセトン亜鉛ファイバーが作製される。

この装置で得られたファイバーの写真を図5、その収量を表1に示す。従来の装置と



図5 アセチルアセトン亜鉛ファイバーの生成の様子と得られた試料

比べて収量とファイバーの直径が大幅に増加した。

表1 作製条件と収量の関係

1サイクルの時間 投入量	10 min x 6	20 min x 3	30 min x 2
10g×3	12.81g (42.7%)	10.87g (36.2%)	10.49g (35.0%)
20g×3	23.04g (38.4%)	19.66g (32.8%)	20.35g (33.9%)
30g×3	26.96g (30.1%)	24.54g (27.3%)	23.03g (25.6%)

②可視領域における光触媒の高効率化の研究

光触媒の高効率化を目的としてナノ単結晶 ZnO 表面に Ag を化学めっき法で堆積し、対生成した電子と正孔の再結合を防止する内部電界を発生させるために Ag/ZnO ショットキー障壁を形成した。

化学めっき法はビーカーに用意した 1.0L の AgNO₃ 水溶液中に ZnO 光触媒を 1.0g(約 1.23×10^{-2} mol)投入し、AgNO₃ 水溶液のモル濃度と投入した ZnO 光触媒のモル数の比率 ([AgNO₃]/[ZnO])を 30 から 0.03 の範囲で調整した。めっき時間は 24 時間とし、サンプルの回収は吸引ろ過装置を使用した。その後、Ag 化合物を Ag に還元するため、600℃に加熱した炉心管に N₂ ガス(純度 99.9995%以上、流量 200sccm)を流し、1 時間の熱処理を実施した後、炉心管を 100℃まで冷却して試料を回収した。

回収した試料は、X 線回折装置(XRD)で結晶構造を評価し、電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型蛍光 X 線分析(EDS)により試料の表面観察と組成分析を行った。物性の評価には原子吸光分光装置(AAS)を用いた耐薬品試験を実施し、ガスクロマトグラフィ(GC)を用い、Ag/ZnO 有害ガスの分解特性を評価した。

紙面の関係から、本項の最重要課題である光触媒特性の高効率化についてのみ記載する。

図6は光触媒による分解ガスとして、初期濃度 2.06ppm の p-xylene を適用して測定した光触媒特性である。測定は p-xylene を連続的に流しながら光触媒特性を評価する動特性測定を行った。光源には 405nm の青紫色の LED と、比較として紫外光のブラックライトを用いた。また、比較対照試料

として酸化チタン (TiO₂) も使用した。

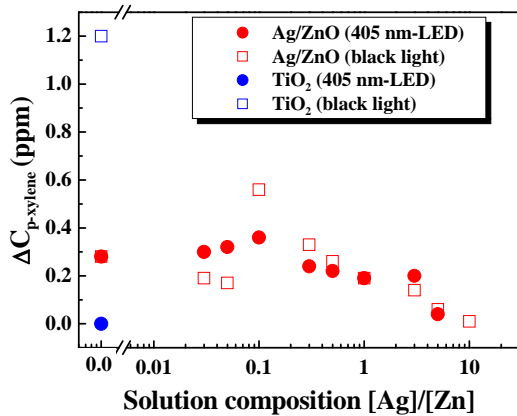


図6 p-xylene の光分解特性

図の縦軸は p-xylene の濃度変化を、横軸にはめっき処理に使用した溶液と投入した ZnO のモル比を示している。TiO₂ の分解特性は青色のシンボルで示した。紫外光では 1.2ppm と非常に優れていたが、可視光での分解特性はほとんど有していなかった。Ag/ZnO の分解特性を赤のシンボルで示した。●印は可視光での分解特性を、□印は紫外光での分解特性をそれぞれ示している。モル比 0.0 に示す ZnO 光触媒の分解特性は可視・紫外ともに 0.26ppm であった。これに対しモル比 0.03、0.05、0.1 で作製した Ag/ZnO では可視光での分解特性が向上し、モル比 0.1 では約 30% 分解能が向上した。紫外光の分解特性が向上したのはモル比 0.1、0.3 で作製したサンプルであり、モル比 0.1 では分解特性が 2 倍に向上した。この値は TiO₂ による分解能の 45% に迫る値であり、モル比 0.1 で作製した Ag/ZnO は非常に優れた分解特性を有することが明らかとなった。

③ 光触媒の実装化技術

ZnO 微細結晶はナノ結晶の集合体構造のために機械的に脆弱であるという欠点を有しており、単体で光触媒として利用できるものの、汎用の空気浄化フィルターを構成するには強固な基板に接着させる必要があった。本研究では以下の 4 つの方法を試みたが、再現性、安定性、見地から無機接着剤による接着法が最適であると判断した。

- ・ガラスウールへの成長
- ・多孔質シリカゲル状への成長
- ・液体状有機金属をバインダーとした接着法
- ・無機接着剤による接着法

無機接着剤による接着法に用いた無機接着剤には Al₂O₃、MgO、SiO₂ をベースとした 3 種類を使用した。これらの接着剤は専用の希釈液で溶解し、Al 板上にゴムローラーを用いて一定の厚さに塗布した後、その上部に ZnO 微細結晶を均一に振りかけた。

接着強度の評価は、ZnO 微細結晶が付着した Al 基板を縦置きにして、机の表面に軽く打ち付けて衝撃を加えた後に重量を測定して付着率を求めた。MgO、SiO₂ の無機接着剤では 1 回の衝撃で付着率が 50% 程度に低下した。しかし、Al₂O₃ 系接着剤では、図 7 に示すように希釈剤の濃度比が 1 : 3 (接着剤 : 希釈剤) においても 75% の付着率を維持していた。接着剤による光触媒特性の低下は、光触媒が接着剤に埋もれてしまい、有害物質が光触媒と接触することが出来なくなること

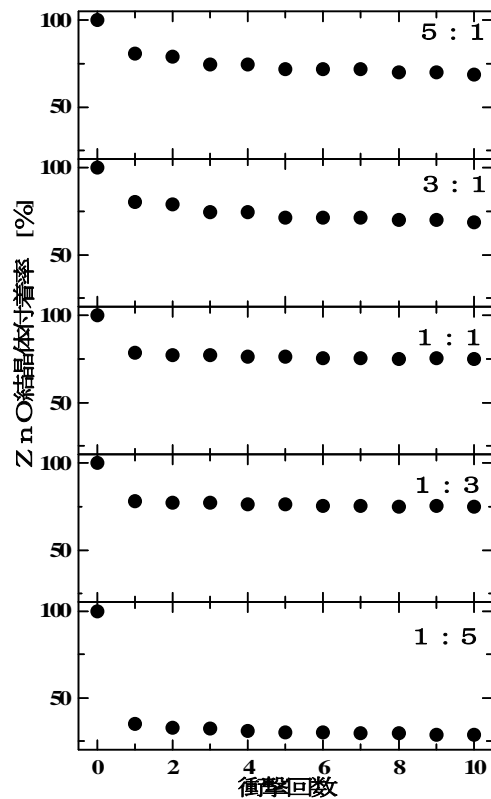


図7 Al₂O₃系無機接着剤による ZnO 微細結晶体の接着強度評価結果

により起こる。一般的な光触媒である TiO₂ は 3nm という微粉体であることから殆どが接着剤中に沈んでしまうという大きな問題が指摘されていた。この問題を解決するには、光触媒を接着した面を研磨し、光触媒が有害ガスに接触する面を露出させなければならない。本申請のファイバー状光触媒は光触媒

の一部が基板に接着されていれば接着強度が維持できる。試作したファイバー自体の長さは 5-10mm であり、図 8 に示すように接着剤の厚さを制御することが出来れば、光触媒特性を低下させることは無い。

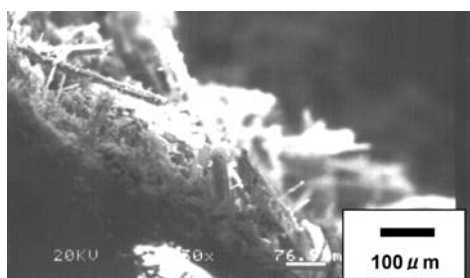


図 8 接着後の ZnO 微細結晶体の SEM 写真

ファイバー状光触媒が接着剤に埋もれているか、あるいは光触媒が接着剤でコーティングされているかを正確に判断するには X 線回折 (XRD) 測定により、ZnO の回折強度を測定すれば確認できる。本接着法で得られた試料においては、XRD 強度の低下は殆ど見られなかった。以上のように、Al₂O₃系接着剤の塗布方法を工夫することにより、優れた強度を有し、光触媒特性が低下しない実装方法が確立できることが明らかとなった。

また、この実装方法を適用して低電力、省スペースの青紫 LED を使用した家庭用及び車載用小型光触媒ユニットの試作にも成功した。

④ 光触媒の評価技術の確立

光触媒特性の評価は規定濃度のガス体容器の濃度低下を測定する静特性測定、図 6 の結果のように一定濃度のガス体を連続的に供給し、その濃度低下を測定する動特性測定法が可能になった。また、蛍光分光光度計の結果から、可視光動作はナノ単結晶同士の接合界面におけるバンド端の屈曲が原因であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件：全て査読有)

①T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye and K. Haga, Synthesis of zinc oxide fibers from precursor bis(acetylacetonato)zinc: Tracking the mineralization process and micro- and nano-structural changes, Journal of Alloys and Compounds, 439, 227-231 (2007).

②K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, K. Haga

and T. Shishido, Structural characterization of ZnO nano-chains studied by electron microscopy, Journal of Alloys and Compounds, 436, 396-399 (2007).

③H. Konaka, A. Sasaki, K. Inaba, T. Ida, K. Haga, T. Shishido, Crystallite Size Distribution Analysis Using X-ray Diffraction Method - Analysis of Zinc Oxide Nano-crystals Synthesized from Bis(acetylacetonato)zinc J. Flux Growth 2, 41 (2007).

〔学会発表〕(計 24 件)

①S. Seki, T. Sekizawa, K. Haga, T. Sato, M. Takeda, Y. Seki, Y. Sawada, K. Yubuta, T. Shishido, Effects of silver-deposition on visible-light-driven zinc oxide photocatalyst, Abstracts of the 5th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, p.C10 (2008).

(他、国際会議 10 件、学会発表 13 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 6 件)

①六戸統悦、羽賀浩一、可視光応答型光触媒機能を示す酸化亜鉛ファイバー、およびその製造方法、日本国特許特開 2008-074666 (他 5 件)

○取得状況 (計 1 件)

①羽賀浩一、酸化亜鉛マイクロワイヤの製造方法 日本国特許、特許第 4152640 (2008)

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽賀 浩一 (HAGA KOICHI)
仙台電波工業高等専門学校・電子工学科・教授
研究者番号：30270200

(2) 研究分担者

・六戸 等悦 (SHISHIDO TOETSU)
東北大学金属材料研究所・金属ガラス総合研究センター・准教授
研究者番号：50125580

・湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)
東北大学金属材料研究所・金属ガラス総合研究センター・助教
研究者番号：00302208

(3) 連携研究者

なし