

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05298

研究課題名(和文) 太陽光による環境浄化を指向した混合原子価状態制御による高活性な光触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of active photocatalysts by controlling the valence states of metal dopants

研究代表者

山崎 鈴子 (Yamazaki, Suzuko)

山口大学・大学院創成科学研究科 教授

研究者番号：80202240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：可視光照射下でアセトアルデヒドガスや水中の4-クロロフェノールを分解・無害化できる金属イオンドープ酸化チタンを合成した。10種類の金属イオンの中で、高い活性を示したのは、クロム、白金、バナジウムイオンがドープされた場合であり、それぞれが複数の原子価状態で存在していることを明らかにした。さらに、クロムイオンドープ酸化チタンをガラスにコーティングし、可視光照射下でアセトアルデヒドガスの分解・無害化に利用できることを実証した。また、バナジウムイオンドープ酸化チタンを中空ガラスビーズにコーティングして水に浮遊させ、可視光照射下で水質浄化が可能な光触媒材料を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高活性であったクロム、白金、バナジウムイオンドープ酸化チタンを比較することで、金属イオンが複数の原子価状態で存在するだけでなく、3価が主成分となる際に高活性化することがわかった。これは、高活性な光触媒合成のための指針になり、学術的意義にあたる。社会的意義は、室内LED灯下でアセトアルデヒドの分解に成功した点である。アルデヒド類は、化学物質過敏症の原因物質の一つである。さらに、本研究では、水に浮遊する可視光応答型光触媒材料も合成した。実用化のためには、さらなる効率の向上が必要であるが、原油などの漏出による海洋汚染の浄化に使用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We synthesized visible-light-responsive TiO₂ doped with metal ions (M-TiO₂) for the photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde or 4-chlorophenol in water. Only Cr-, Pt-, and V-TiO₂ showed photocatalytic activity for the degradation of gaseous acetaldehyde. These metal ion dopants existed with two or more valence states in TiO₂. We also demonstrated that the Cr-TiO₂ film prepared on a glass substrate can be used to degrade acetaldehyde under indoor LED. For water purification, V-TiO₂ was coated on a hollow glass beads to float in water and used for the degradation of 4-chlorophenol.

研究分野：光化学

キーワード：可視光応答型光触媒 金属イオンドープ 環境浄化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー問題や資源不足の問題から、太陽光エネルギーの有効利用が望まれている。半導体光触媒は、汚染物質除去のための重要かつ持続可能な解決法である。特に酸化チタン光触媒については、1980年代から研究が行われ、環境浄化技術として実用化もされている。しかし、酸化チタンの利用可能な紫外光は太陽光に僅か5%程度しか含まれていない。そのために、太陽光エネルギーの大部分である可視光領域で駆動する可視光応答型光触媒の開発研究が盛んに行われている。

当研究室では、透析によるゾルの精製過程を導入した新規ゾル-ゲル法により、白金イオンドープ酸化チタン (Pt-TiO₂) を合成し、可視光応答性を有するとともに、太陽光照射下でも市販の酸化チタン (P-25) を超える光触媒活性を有することを報告した (文献①)。P-25は最も高活性な酸化チタン粉末として有名である。しかし、白金は高コストであり、安価な金属イオンを用いて、Pt-TiO₂ に匹敵する触媒活性を有する光触媒を開発することが必要である。我々は Pt-TiO₂ の高い光触媒活性は、Pt (IV) が Ti (IV) と置き替わって結晶内部に均一に分布し、一方、Pt (II) が表面近傍のみに存在することで、光吸収後の電子とホールとの再結合が抑制され、高活性化したと報告した。さらに、Pt-TiO₂ の 200°C 焼成体では、表面における Pt (II) と Pt (IV) の含有量の比 (Pt (II)/Pt (IV)) を 2.7 から 21 まで増加させ、比が大きいほど高活性であることを実証した。この結果は、金属イオンドープと光触媒活性との定量的関係を解明した最初の報告であり、ドープの原子価制御が高活性化の手法になりうる可能性を示した。

2. 研究の目的

酸化チタンにドープする金属イオンの原子価状態に着目し、太陽光照射下、特に可視光照射下で環境浄化に利用できる優れた光触媒を開発する。さらに、水質浄化材料としては、太陽光の届く水面近傍に触媒が存在することが必要と考えられるので、水に浮遊可能な可視光応答型光触媒の開発も目的とする。

3. 研究の方法

チタンテトライソプロポキシドを強酸性下で加水分解、解膠して得られたゾルを透析し、pH 3 のゾルを得た。これに様々な金属塩の水溶液を添加し、さらに透析により精製したゾルを、乾燥、焼成し、金属イオン (M) がドープされた酸化チタン (M-TiO₂) を得た。使用した金属塩は、Cr (III)、V (III)、Fe (III)、Cu (II)、Mn (II)、Nb (V)、Ru (III) の塩化物、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸、モリブデン (VI) 酸ナトリウム、タングステン (VI) 酸ナトリウムの 10 種類である。ドープされた金属イオン量は、乾燥前のゾル中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析により定量して求めた。ドープ量は 0.10~2.0 atom% の範囲内で変化させ、Cr (III) の場合のみ 0.10~4.2 atom% で合成した。光触媒活性は、水系での 4-クロロフェノール ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) の分解、気相系でのアセトアルデヒドガス (100 ppmv) の分解反応で評価した。

4. 研究成果

(1) 焼成温度の影響-----本研究では、最終的に水に浮遊する光触媒材料の開発を目指している。そのためには、中空材料への光触媒のコーティングが必要である。Pt-TiO₂ 粉末の合成途中に得られるゾルを導電性ガラス (フッ素ドープ酸化スズ: FTO) 上にディップコーティングし、様々な温度で焼成して電極を作製した。その結果、200°C 焼成では剥離し、500°C 焼成した Pt-TiO₂ 電極では可視光照射下で光の ON、OFF の繰り返しに対して、安定した光電流応答を示すことを確認した。したがって、金属イオンの種類を変えて合成する光触媒は 500°C 焼成体で活性を評価することにした。なお、200~500°C で焼成した Pt-TiO₂ 粉末の水系での 4-CP 分解活性は、焼成温度の増加とともに大きく低下した。可視光照射 90 分における 4-CP の分解効率、200°C 焼成体、500°C 焼成体でそれぞれ 91%、12% であった。コーティングの際に剥離防止可能な 500°C 焼成体では、水系での光触媒活性が低く、金属イオンによる性能の差を評価しにくいことが判明したので、気相系で活性を評価し、最適なドープメントを選ぶことにした。

(2) 最適な金属イオンドープメントの決定-----合成した粉末を、アセトアルデヒドを含む空気の入った反応容器に入れて LED を照射し、アセトアルデヒドの分解速度 (r_0) を測定した結果を図 1 に示す。LED 光源には 400 nm 以下の波長の光は含まれていない。破線は、金属イオンを添加せずに合成した酸化チタンの 500°C 焼成体上での分解速度を示す。500°C 焼成した酸化チタンは 100% ルチル型であったが、金属イオンをドープした場合には、アナタースやブルッカイト型も共存していた。図 1 の結果から、金属イオンのドープにより高活性化するのは、Cr (III)、Pt (IV)、V (III)、Fe (III) の 4 種類のみである、Pt-TiO₂、Fe-TiO₂、V-TiO₂ の最適ドープ量はそれぞれ 0.10、0.10、1.0 atom% であり、Cr-TiO₂ の場合には 0.5-1.7 atom% である、ことがわかった。また、いずれの場合にも、ドープ量が多くなると活性が低下する傾向にあり、Pt-TiO₂、Cr-TiO₂、V-TiO₂ の場合には、最適ドープ量は異なるものの、反応速度の最大値はほぼ等しい ($r_0 = \text{ca. } 1.1 \text{ ppmv min}^{-1}$) のに対して、Fe-TiO₂ の最大速度は低いことも分かった。

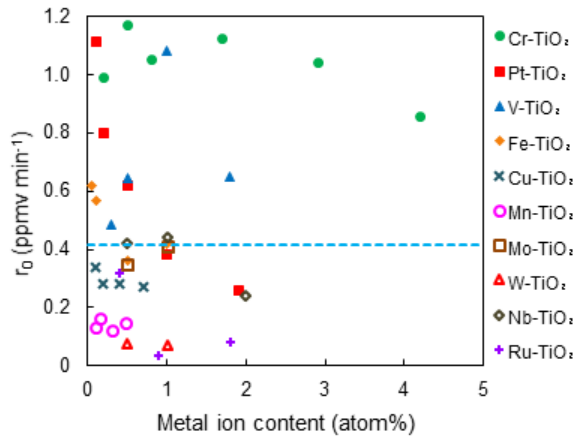


図1 10種類の金属イオンをドーブした酸化チタンによるアセトアルデヒドの分解速度の金属イオンドーブ量依存性

X線光電子分光法による結果を図2に示す。Cr-TiO₂中のCrは3価と6価で存在し、Pt-TiO₂中のPtは2価と4価で存在しており、ドーブ量の違いに殆ど依存せず、Cr(III):Cr(VI) ≒ 7:3、Pt(II):Pt(IV) ≒ 3:2である。一方、V-TiO₂中のVは、3価、4価、5価で存在し、いずれのドーブ量においても4価が主成分である。図1で最大速度を示したV-TiO₂は1.0 atom%のドーブ量の場合であり、V(V)が最大量になっている。TiO₂表面にV₂O₅が析出することで、最大活性を示したのではないかと考えられる。また、0.5 atom% V-TiO₂のX線吸収端近傍構造スペクトルでは、5468 eVにプレエッジピークが観察され、4価、5価の生成が確認できた。

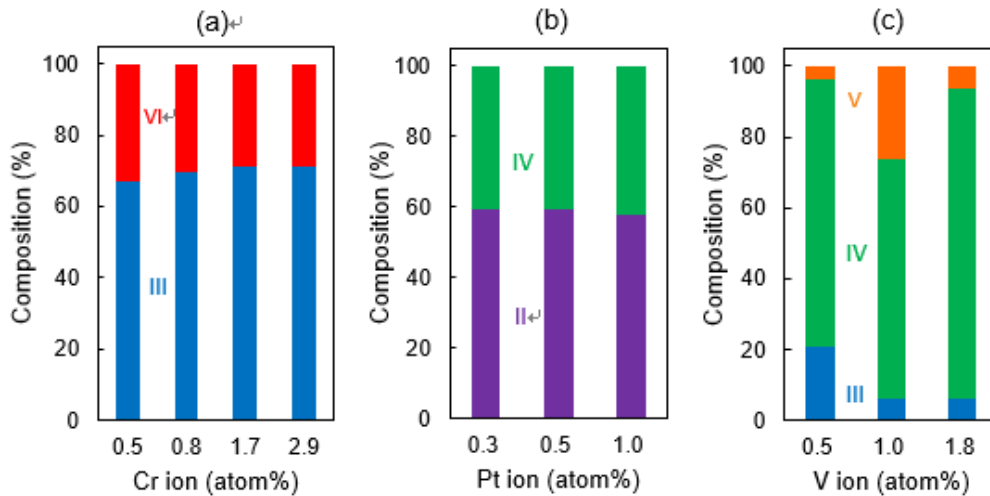


図2 様々なドーブ量におけるCr-TiO₂、Pt-TiO₂、V-TiO₂中の金属イオンの原子価状態

(3) コーティングフィルムでの活性評価-----0.8 atom% Cr-TiO₂ゾルをスライドガラスにコーティングし500°C焼成した。図3(a)はディップコーティング法、(b)スピコーティング法(繰り返し回数:5回)、(c)スキージ法(焼成前の膜厚:53 μm)フィルムの写真である。フィルムの透明度からわかるように、Cr-TiO₂量は、(a)<(b)<(c)である。室内LED灯照射下で100 ppmvのアセトアルデヒドガスの分解・無害化が達成できることを証明した(図3)。世界保健機関(WHO)によるアセトアルデヒドの空気中の許容濃度は25°Cにおいて0.17 ppmvであり、開発したフィルムは化学物質過敏症の対策として、室内ガスの浄化に役立つことがわかった。

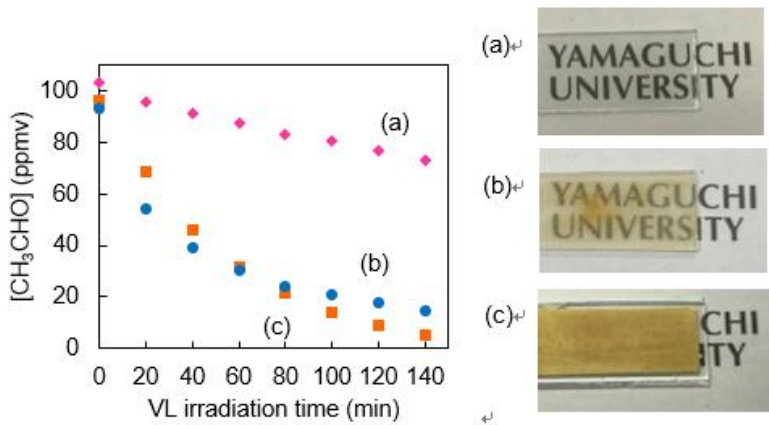


図3 0.8 atom% Cr-TiO₂ でコーティングしたガラス上でのアセトアルデヒドの分解 (a) ディップコーティング、6.5 mW/cm² LED、(b) スピンコーティング(5 回積層)、6.5 mW/cm² LED、(c) スキージ、0.1 mW/cm² LED

(4) 原子価制御による高活性化についての考察----- Cr-TiO₂、Pt-TiO₂、V-TiO₂ のドーパントの原子価とイオン半径を表1にまとめた。Cr-TiO₂内に存在するCr(III)とCr(VI)、Pt-TiO₂内に存在するPt(II)とPt(IV)はそれぞれイオン半径が大きく異なっており、Ti(IV)とほぼ等しい大きさであるCr(III)、Pt(IV)がTi(IV)の位置を占めることでドーパされていると考えられる。イオン半径の小さなCr(VI)はTiO₂結晶格子の間隙に位置し、大きなPt(II)は表面近傍に位置する(引用文献①)。V-TiO₂の場合には、3価、4価がTi(IV)と入れ替わっていると考えられる。図1では、Cr-TiO₂の最適ドーパ量は0.5-1.7 atom%と広範囲であり、しかも4.2 atom%の高ドーパ量においても、0.2 atom%のPt-TiO₂を超える活性を示していた。光触媒の高活性化には、酸素欠損が寄与するとの報告がある(文献②)。Cr-TiO₂の主成分はCr(III)であり、Ti(IV)よりも酸化数が低く、結晶内の電荷を中和するために酸素原子が欠損すると考えられる。したがって、Cr-TiO₂が広範囲で高活性であったのは、酸素欠損の存在に起因するのであろう。

表1 金属イオンドーパントの原子価とイオン半径

		Valence				
		6+	5+	4+	3+	2+
		Ti (0.745)				
Cr (0.58)					Cr (0.755)	
				Pt (0.765)		Pt (0.94)
			V (0.68)	V (0.72)	V (0.78)	

括弧内にはイオン半径 (Å)、青字は主成分を示す。

(5) 水に浮遊する光触媒の開発-----V-TiO₂(ドーパ量: 1.0 atom%)を用いて水に浮遊する光触媒を合成した。まず、中空光触媒の合成法を確立するために、TiO₂ゾルを用いて実験を行った。文献③に従って、グルコースの水熱合成により炭素球を作製し、TiO₂ゾルをディップコーティング後、焼成することで炭素を分解し、中空光触媒の合成を試みた。図4(a)は合成した炭素球であり、平均粒径は約230 nmであった。TiO₂ゾルをコーティングすると、平均粒径が約280 nmに増加した(図4(b))。500℃焼成後には平均粒径が約167 nmまで小さくなると同時に、歪な形状に変化した(図4(c))。FTIRにより、炭素が完全に除去されたことは確認できたが、水に浮遊しなかった。つまり、炭素の分解が均一に起こらず、中空状態ができなかったと考えられた。焼成時の昇温速度(3℃/min、25℃/min)、焼成時間(1h~3h)を変えて合成を試みたが、水に浮遊させることはできなかった。そこで、市販の中空ガラス(ポッターズ・バロティーニ(株)、Spherichel60P18)を用いて、V-TiO₂ゾルをディップコーティングし、500℃焼成して水に浮遊する光触媒(図4(d))を合成した。比較のために、TiO₂ゾルをコーティングした水に浮遊する光触媒も合成した。TiO₂被覆中空ガラスは365 nmのブラックライト照射(0.74 mW/cm²)3時間で、80%の4-CPを分解した。一方、422 nm以上の可視光照射(106 mW/cm²)下ではTiO₂被覆ガラス上での4-CP分解は進行しなかったが、V-TiO₂被覆ガラスでは光照射3時間で約10%が分解できた。したがって、可視光照射下でも駆動できる水に浮遊する光触媒を作製することに成功した。4-CP分解活性をさらに向上させるために、V-TiO₂の膜厚を増加させたが、剥離が生じた。膜厚増加のためには、中空ガラス表面の親水性化や、あるいはV-TiO₂ゾルの成分を変える必要があると考えられる。

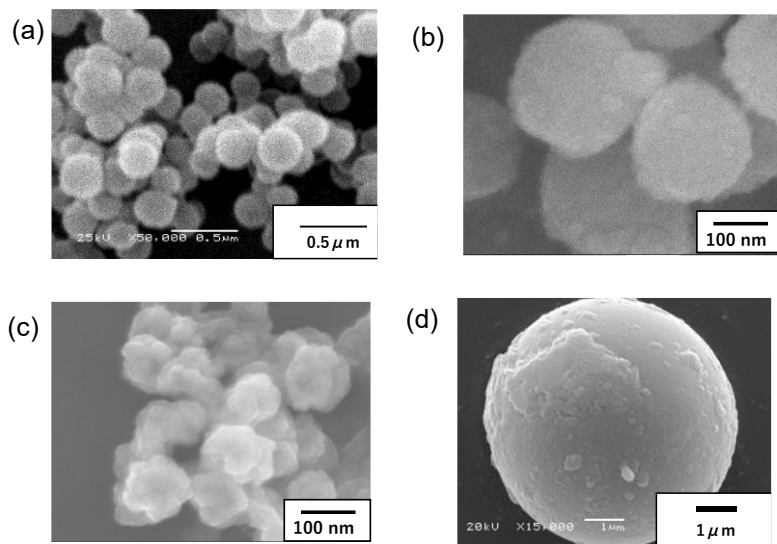


図4 中空光触媒の合成 (a)炭素球、(b)TiO₂ゾルをコーティングした炭素球、(c)(b)の500°C焼成体、(d)V-TiO₂ゾルをコーティングした中空ガラスの500°C焼成体

<引用文献>

- ① N. Nishiyama, S. Yamazaki, Effect of mixed valence states of platinum ion dopants on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light irradiation, ACS Omega, 2017, 2, 9033-9039.
- ② X. Chen, C. Meng, Y. Wang, Q. Zhao, Y. Li, X. Chen, D. Yang, Y. Li, Y. Zhou, Laser-synthesized rutile TiO₂ with abundant oxygen vacancies for enhanced solar water evaporation, ACS sustainable Chem. Eng., 2020, 8, 1095-1101.
- ③ Q. Wu, W. Li, D. Wang, S. Liu, Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous TiO₂ hollow spheres, Appl. Surf. Sci., 2014, 299, 35-40.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamazaki Yukari, Fujitsuka Mamoru, Yamazaki Suzuko	4. 巻 2
2. 論文標題 Effect of Organic Additives during Hydrothermal Syntheses of Rutile TiO ₂ Nanorods for Photocatalytic Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5890 ~ 5899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b01334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keigo Tashiro, Toshifumi Tanimura, Suzuko Yamazaki	4. 巻 377
2. 論文標題 Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene on porous titanium dioxide pellets modified with copper(II) under visible light irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 228-235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2019.03.037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamazaki Suzuko, Kozasa Keisuke, Okimura Kohshiro, Honda Kensuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Visible light responsive TiO ₂ photocatalysts for degradation of indoor acetaldehyde	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41393 ~ 41402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra07567a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山崎 友香理・藤塚 守・山崎 鈴子
2. 発表標題 水熱法によるルチル型酸化チタンナノロッド光触媒の合成における添加剤の効果
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koshiro Okimura, Suzuko Yamazaki
2. 発表標題 Factors affecting the coloring rate in the photochromism of titanium dioxide colloidal solution containing molybdenum ion
3. 学会等名 OKINAWA Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suzuko Yamazaki
2. 発表標題 Development of efficient photocatalysts and photochromic materials by using metal oxide nanoparticles
3. 学会等名 International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials and Nano-Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山尚登、藤塚守、真嶋哲朗、山崎鈴子
2. 発表標題 金属イオンの原子価状態の制御により光生成キャリアのトラップサイトを分離させた高活性な可視光応答型酸化チタンの創出
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山尚登、藤塚守、真嶋哲朗、山崎鈴子
2. 発表標題 白金イオンドープにより光生成キャリアのトラップサイトを空間的に分離させた可視光応答型酸化チタンの光触媒活性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沖村孝史郎、山崎鈴子
2. 発表標題 モリブデン酸イオン存在下で調製した酸化チタンゾルのフォトクロミズム
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Suzuko Yamazaki, Daisuke Takaki, Naoto Nishiyama, Yukari Yamazaki 他90名	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 527(pp.23-38担当)
3. 書名 Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials - New Horizons in Photocatalysis	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 モリブデンを含有する酸化チタンフォトクロミック材料及び複合体	発明者 山崎鈴子、西山尚登、沖村孝史郎	権利者 山口大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-020568	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------