

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560660

研究課題名(和文) ナノコンポジット化による可視光動作ナノ単結晶 ZnO 光触媒の高性能化

研究課題名(英文) Improvement of visible-light-driven ZnO photocatalysts by nanocomposite structure

研究代表者

關 成之(SEKI SHIGEYUKI)

仙台高等専門学校・知能エレクトロニクス工学科・助教

研究者番号：50449378

研究成果の概要(和文)：本研究は、可視光で機能するナノ単結晶酸化亜鉛(ZnO)光触媒の表面の一部に銀(Ag)を担持したAg/ZnOを作製し、可視光動作性を維持しつつ有機物(有害物質)の分解速度を向上させた。ついで、ジンクガレート担持 ZnO ($ZnGaO_4/ZnO$)ファイバを作製し、有機物の分解速度および耐酸性(pH4.5)の向上を果たした。そして、水分子の光分解能を有するジンクガリウムオキシナイトライド($(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$)を ZnO ファイバ上に形成した光触媒を得た。

研究成果の概要(英文)：This study manufactured Ag/ZnO where silver (Ag) loaded on in a part of surface of the nano-singlecrystal zinc oxide (ZnO) photocatalyst which functioned by visible light and improved degradation ratio of the organic matter (toxic substance) while maintaining visible light activity. Then, we prepared ZnO fiber on which the zinc gallate loaded ($ZnGaO_4/ZnO$) and achieved a remarkable improvement on the organic degradation ratio and aciduric (pH 4.5). And this improvement made it possible to gain the photocatalyst, zinc gallium oxynitride ($(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$), which had the photocatalytic activity of the water molecules and formed on ZnO fiber.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：エコマテリアル、光触媒、ナノ材料、触媒・化学プロセス、環境材料、大気汚染防止・浄化、結晶成長

1. 研究開始当初の背景

本研究は、可視光で動作するナノ単結晶酸化亜鉛(ZnO)光触媒の一部に銀(Ag)を添加したZnO(Ag)あるいは窒化ガリウム(GaN)を接合させてナノコンポジット化することにより、可視光動作光触媒に更なる機能を付

加させることを目的とする。

本申請書で提案するナノ単結晶 ZnO 光触媒の高機能化には、(1)有機物(有害物質)の分解(反応)速度の向上、(2)光誘起効果による親水性の発現、(3)ナノ単結晶化による可視光動作光触媒の実現、(4)水の完全光分解

の実現（コンポジット化による水素および酸素電極電位の機能分離）、(5)地球温暖化の根源となるCO₂の分解等がある。特に、(4)と(5)の機能は21世紀の地球環境を回復させる重要なキーワードである。

2. 研究の目的

ナノコンポジットのベースとなるナノ単結晶光触媒は、環境に優しく安全かつ安価なアセチルアセトン亜鉛(Zn(acac)₂)を使用し、3つの工程(1)昇華によるZn(acac)₂ファイバの形成、(2)熱水反応によるZnOの生成、(3)酸化熱処理によるZnOの結晶化)による安価で簡便な手法により形成する。この原料は10年に及ぶ研究実績を有し、共同研究者が出願中の特許に記載した製法により、ナノ単結晶の集合体であるファイバ状のZnOを容易に実現できるものである。このナノ単結晶ZnOが可視光動作型光触媒としての機能を有することは、学会、国際会議等で何度も報告してきた。この優れた光触媒特性を有するナノ単結晶ZnOに新規機能が発現できる種々のナノ単結晶材料をエピタキシャル成長させる方法が確立できれば、上記提案の高機能化が実現できる。

3. 研究の方法

(1) ZnO光触媒の作製

ZnO光触媒はアセチルアセトン亜鉛(Zn(C₅H₇O₂)₂)粉末を出発原料とし3つの工程により作製される。第1工程ではシャーレ(外径70mm、内径66mm、深さ10mm)内にZn(C₅H₇O₂)₂粉末原料を用意し、シャーレごと155に加熱してZn(C₅H₇O₂)₂を昇華させた。シャーレの直上に設置したステンレスワイヤー上にZn(C₅H₇O₂)₂を結晶化させることにより、Zn(C₅H₇O₂)₂ファイバを作製した。第2工程ではZn(C₅H₇O₂)₂ファイバを炉心管に投入して110に加熱しながら、さらに純水バブリングにより水蒸気を導入し、Zn(C₅H₇O₂)₂をZnOへと有機・無機変換して、ZnOファイバを得た。最後に、第3工程ではZnOファイバの結晶性を向上させるため、O₂(純度99.9%以上)を導入しながら800に加熱した炉心管でZnOファイバを熱処理した。

(2) Ag担持ZnO光触媒(Ag/ZnO)の作製

前節で作製したZnOファイバ上にAgを担持するために、AgNO₃水溶液中の化学的堆積処理、その後還元熱処理という2つの工程を行う。

AgNO₃水溶液中における化学的堆積法の実施

実験で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 × 10⁻²mol)導入した。本文中ではAgNO₃

水溶液のモル濃度と導入したZnO光触媒のモル数の比率([AgNO₃]/[ZnO])をモル比と記述する。AgNO₃水溶液はモル比0.03、0.05、0.1、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0、10、30となるように調製した。化学的堆積時間は24時間とし、試料の回収は吸引過装置により行った。

還元熱処理

図1に熱処理炉の模式図を示す。前項で回収した試料に堆積しているAg化合物をAgに還元するため、炉心管にN₂ガス(純度99.9995%以上、流量200sccm)を流しながら600で1時間熱処理した。炉心管を100まで冷却した後、N₂ガスの供給を止めて試料を回収した。

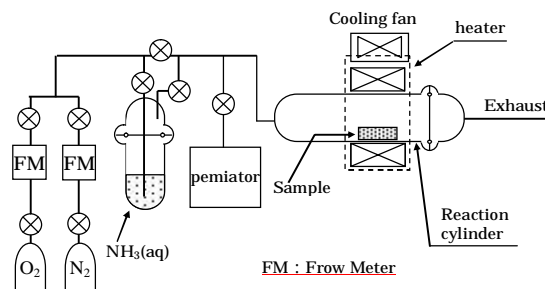


図1 熱処理炉の模式図

(3) Ga化合物担持ZnO光触媒の作製

本節で記述する実験方法では、はじめに、ZnO光触媒上にGa化合物を堆積した試料を作製し、光触媒の前駆体とした。Ga化合物の窒化反応によるGaNの生成にはアンモニア(NH₃)とN₂の混合ガスを用いた。

Ga(NO₃)₃水溶液中における化学的堆積

ZnO上にGa化合物を担持するため、化学的堆積法を実施した。まず、ビーカーに用意した1.0Lの硝酸ガリウム(Ga(NO₃)₃)水溶液中にZnO光触媒を1.0g(約1.23 × 10⁻²mol)投入した。ここで、Ga(NO₃)₃水溶液のモル濃度と投入したZnO光触媒のモル数の比率([Ga(NO₃)₃]/[ZnO])をモル比と記述する。Ga(NO₃)₃水溶液はモル比0.003、0.01、0.03、0.1、0.3、1.0となるように調製した。化学的堆積時間は24時間とし、試料の回収は吸引過により行った。

堆積したGa化合物の窒化処理

前項で堆積したGa化合物を窒化処理し、GaNを生成するために、NH₃と窒素の混合雰囲気中で熱処理した。窒化処理装置の模式図を図1に示す。高温域(800以上)におけるNH₃の還元強度を制御するためにパーミエーター(GASTEC、PD-1B-2)でNH₃還元ガス(N₂-16.7ppmNH₃、N₂-394ppmNH₃)を精製し、それを利用した。キャリアガスにはN₂を用い、N₂-NH₃混合ガスを炉心管に導入した。パーミ

エーターで調製可能な NH_3 の濃度 (~ 394ppm) を超える条件ではアンモニア水 (関東化学株式会社、アンモニア : 28%) を N_2 ガスでバブリングし、 N_2 - NH_3 混合ガスを炉心管に導入した。熱処理温度を 800 ~ 1000 に設定し、試料を 1 時間保持した。炉心管を 200 まで冷却した後、ガス導入を止め、試料を回収した。

(4) 各種 ZnO 光触媒の評価

化学的堆積処理後の試料の熱分解過程を熱重量-示差熱同時測定装置 (TG-DTA) で分析した。次に、各工程における結晶構造の評価は X 線回折装置 (XRD) を用い、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。また、試料の組成および構成元素の結合状態を、X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて評価した。そして、耐酸性・塩基性試験は原子吸光分光装置 (AAS) により評価した。最後に、有害ガスに対する光触媒特性はガスクロマトグラフィ (GC) を用いて評価した (図 2)。

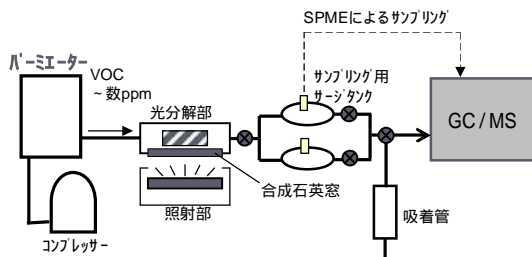


図 2 ガス分解特性評価装置

4. 研究成果

(1) Ag/ZnO 光触媒の作製と評価

図 3 に Ag/ZnO 光触媒による p-xylene の光触媒分解特性を示す。[AgNO₃]/[ZnO] 比 0.03 ~ 30.0 の範囲において、0.1 としたときに Ag/ZnO の光触媒特性が最も向上することが明らかとなった。

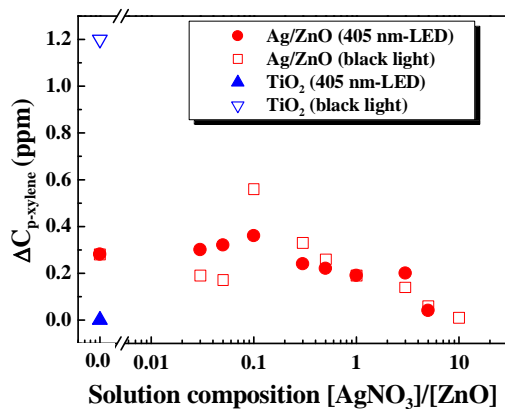


図 3 Ag/ZnO 光触媒による p-xylene の光触媒分解特性
Ag/ZnO (モル比 0.03、0.3、3.0、30.0) を 25mg

ずつ投入した。次に、超音波洗浄機で Ag は貴金属の一種であり、ZnO と比較して耐酸性・耐塩基性にも優れた材料であることから、Ag の ZnO 上への担持は ZnO 光触媒の耐酸性・耐塩基性を向上させることが期待できる。まず、pH0 から 14 まで調整した 15 種類の溶液をスクリー管瓶に 25ml 用意し、24 時間の分散処理を行い、原子吸光分光計 (AAS) により溶液中に溶出した Zn^{2+} イオンの量を測定した。図 4 に耐酸性・耐塩基性試験の結果を示す。この図の測定点は溶解率 0.1% 未満となる限界値の pH であり、Ag 担持により耐酸性が向上することが確認できた。

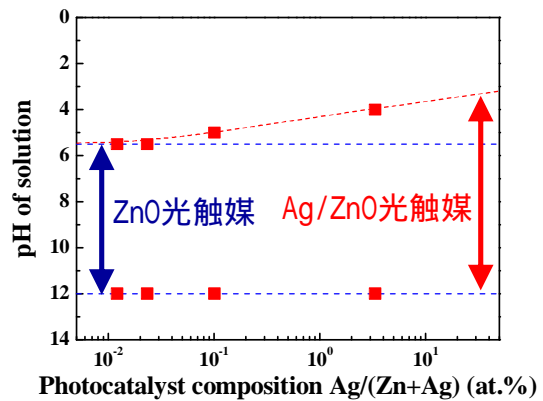


図 4 Ag/ZnO 光触媒の溶解率 0.1% 未満を維持可能な領域

(2) Ga 化合物担持 ZnO 光触媒の作製と評価 ZnGa₂O₄/ZnO 光触媒

図 5 に Ag/ZnO 光触媒による p-xylene の光触媒分解特性を示す。[Ga(NO₃)₃]/[ZnO] 比 0.003 ~ 1.0 の範囲において、0.003、0.01、0.03 の条件で作製した試料では ZnO 光触媒と同等もしくは高い分解特性を示した。可視光照射時における分解特性は最大で約 30%、紫外光照射時には 21% 向上した。

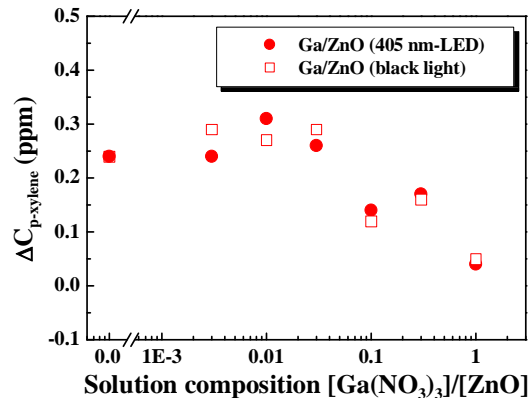


図 5 作製した光触媒による p-xylene の分解特性

N_2 -16.7ppm NH_3 混合ガスにより作製した光

触媒の耐酸性・耐塩基性試験を実施した。図6には溶解率0.1%未満の領域を示してある。縦軸は作製した ZnO 光触媒の溶解率0.1%

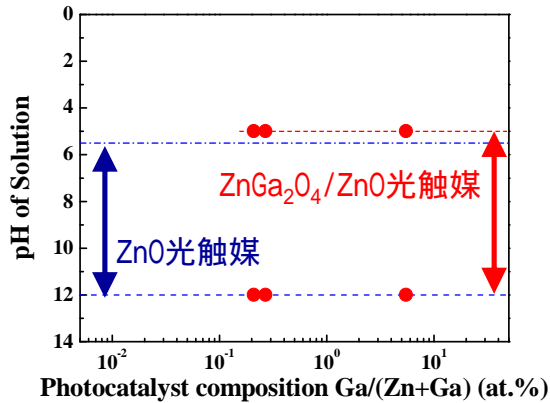


図6 ZnGa₂O₄/ZnO 光触媒の溶解率0.1%未満を維持可能な領域

未満となる限界値の pH であり、耐塩基性について変化は認められなかった。酸性溶液中で溶解率0.1%未満を維持可能な領域は ZnO 光触媒では pH5.5 までだったのに対し、作製した光触媒は pH5 の溶液までであり、耐酸性の向上が確認できた。また、Ga の原子数比に依存していないことから、化学的堆積法により堆積する Ga が Zn とある許容量まで置換固溶し、結果として耐酸性が向上したものと考えられる。

(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) 光触媒

図7にアンモニア水のバブリングにより NH₃ を供給し、熱処理をした試料の各工程における外観の変化を示す。(a)熱処理前、(b)、(c)、(d)は熱処理後の試料であり、熱処理温度はそれぞれ 900、960、1000 である。熱処理温度の増加に伴い試料の色は橙色から黄色へと変化している。この変化は黄色の材料を含む割合が増加したことによるものと考えられる。

図8に 900 から 1000 で熱処理した試料の XRD パターンを示す。図中の、はそれぞれ、ZnO、ZnGa₂O₄、GaN-ZnO 固溶体 ((Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)) に帰属されたピークを示す。900 で熱処理した試料を ZnO と比較するとピーク形状がブロードであるが、ウルツ鉱構造の特徴である 32° 付近から 38° までに現れる 3 本のピークが検出されている。また、ZnGa₂O₄ に帰属されるピークが検出された。960 で熱処理した試料では 32° 付近から 38° までに現れるピークのうち両端のピークのトップが平坦になっている。これは、2 種類以上のピークが重複によるものと考えられる。1 つは ZnO に帰属されるピーク、もう一つは ZnO と GaN の置換固溶体である (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) に帰属されるピークである

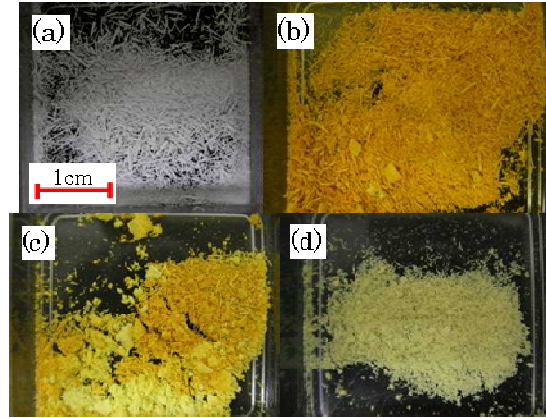


図7 各試料の外観(モル比:1.0,熱処理時間:1時間)
(a)熱処理前, (b)900, (c)960, (d)1000

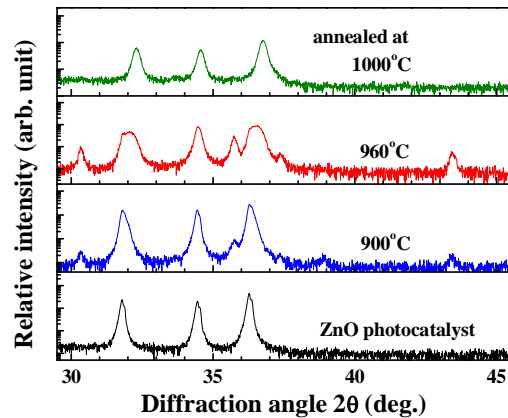


図8 各熱処理温度による XRD パターンの変化(アンモニア水(28%), 1 時間保持)

と推定される。34.5° 付近のピークも同様に考えられる。ZnO と (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) の (002) 面に帰属されるピークであるが、C 軸の格子定数が非常に近いため、1 本の鋭いピークを形成しているように見えると考えられる。1000 で熱処理した試料では、32° 付近のウルツ鉱構造(100)面に帰属されるピーク位置が ZnO 光触媒と比較して広角側へ 0.52° のピークシフトが確認された。この試料には結晶性を持つ材料は (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) のみが含まれていると考えられる。

(3) 結論

本研究課題では、独自製法で作製されたファイバ状の ZnO 光触媒の耐酸および塩基性、光触媒による有機物の分解特性の向上および ZnO 光触媒による水の分解の実現に向けて行われた。前者の実現に向けて、耐酸性に優れている Ag を ZnO 上に堆積した Ag/ZnO 構造を有する光触媒を作製した。また、後者の実現に向けて、水の分解を実現したと報告された GaN を ZnO 上に堆積した GaN/ZnO 構造を有

する光触媒の作製を目指した。

Ag/ZnO 光触媒の作製は硝酸銀(AgNO₃)水溶液中での化学的堆積処理と、ついで行った還元熱処理により作製した。得られた試料から次のことが明らかとなった。

AgNO₃ 水溶液中での化学的堆積処理では酸化銀(Ag₂O)が堆積され、Ag₂O の堆積量は水溶液の濃度に比例する。

N₂ 気流中 600 °Cでの熱処理で堆積されたAg₂O が還元され、Ag/ZnO 構造の光触媒が得られた。

Ag/ZnO 光触媒は Ag の担持量の増加に伴い、耐酸性が向上することが明らかとなった。

ZnO 光触媒の有害物質の一種である p-キシレンの分解特性は、Ag の担持により、可視光動作特性が最大で 40%向上し、紫外光動作特性は 100%向上した。分解特性が最も向上する化学的堆積条件は AgNO₃ と ZnO 光触媒のモル比 ([AgNO₃]/[ZnO]) が 0.1 の時であった。

ついで、GaN/ZnO 光触媒の作製を目指し、硝酸ガリウム水溶液を用いた化学的堆積処理と N₂-NH₃ 混合雰囲気中の熱処理を行った。

Ga(NO₃)₃ 水溶液を用いた化学的堆積処理では XRD パターンから非晶質の Ga₂O₃ が堆積していると推定された。スプレー法による化学的堆積処理では ZnGa₂O₄ に帰属されるハローが検出された。

低濃度 NH₃(16.7 および 394ppm)を導入し 800 °C から 1000 °C で熱処理した試料にはウルツ鉱構造 ZnO に帰属されるピークと ZnGa₂O₄ に帰属されるピークが検出された。ZnGa₂O₄ のピーク面積は NH₃ 濃度と共に増加する傾向が確認された。

高濃度 NH₃(アンモニア水(濃度 28%)バブリングによる NH₃ の供給)を導入し、800 °C から 1000 °C で熱処理した試料では、ZnO の結晶性が次第に低下し、ZnGa₂O₄ の生成が確認された。また、ウルツ鉱構造 ZnO のピークシフトする様子 ((100)面は 0.57° 広角側へシフトした)も確認された。これは、GaN-ZnO 固溶体 ((Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)) の生成によるものであることが、EDS および XPS による評価から明らかとなった。

GaN/ZnO 構造の光触媒を作製することはできなかったが、Ga と N を化合させることには成功した。得られた (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) は水の分解能を有する可視光動作型光触媒として、東京大学堂免教授らによって報告されているものである。ZnO の結晶構造を維持するには加熱温度を 800 °C 程度に抑える必要があり、その温度域で Ga を窒化する必要があることが判明した。以上のことから、GaN/ZnO 構造の実現には N プラズマによる Ga の低温窒化

反応や Ga と N の直接反応により生成した GaN を ZnO 上に堆積する手法が有効であると結論付けられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

S. Seki, T. Sekizawa, K. Haga, T. Sato, M. Takeda, Effects of silver deposition on 405 nm light-driven zinc oxide photocatalyst, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, Vol.28, No.1, 2010, pp.188-193,

[学会発表](計16件)

山我拓巳、前田剛志、吉田祐也、関成之、羽賀浩一、穴戸統悦、猪狩佳幸、米田忠弘、酸化ニッケル担持酸化亜鉛光触媒の作製条件の最適化、第5回日本フラックス成長研究発表会、2010年12月3日、信州大学工学部、

前田剛志、吉田祐也、山我拓巳、関成之、羽賀浩一、穴戸統悦、赤色を呈する可視光動作型酸化亜鉛光触媒の作製と評価、第5回日本フラックス成長研究発表会、2010年12月3日、信州大学工学部、

前田剛志、吉田祐也、山我拓巳、関成之、羽賀浩一、穴戸統悦、可視光動作型酸化亜鉛ファイバの光触媒特性：ピス(アセチルアセトナト)亜鉛ファイバの形成過程による影響、第5回日本フラックス成長研究発表会、2010年12月3日、信州大学工学部、

山我拓巳、関成之、羽賀浩一、Marine Forafo, Isabelle Noiret, 穴戸統悦、酸化ニッケル(II)担持酸化亜鉛ファイバの作製と光触媒特性の評価、平成22年度電気関係学会東北支部連合大会、2010年8月26日、八戸工業大学、

阿部峻祐、山我拓巳、関成之、羽賀浩一、湯蓋邦夫、穴戸統悦、熱水反応の最適化による可視光動作酸化亜鉛光触媒の特性向上、平成21年度表面科学会東北・北海道支部講演会、2010年3月10日、東北大学多元研、

S. Seki, H. Onodera, T. Sekizawa, M. Sakuma, K. Haga, Y. Seki, Y. Sawada, T. Shishido, Preparation of ZnO thin films by MO-CVD method using bis(acetylacetonato)zinc(II) anhydrate fiber, Program and Abstracts of the 14th International Conference on II-IV Compounds, 2009年8月27日、St. Petersburg, Russia,

S. Seki, T. Sekizawa, M. Sakuma, K. Haga, T. Sato, Y. Seki, M. Wang, Y. Sawada,

T. Shishido, Y. Igari, T. Komeda, Effects of Silver-Loading on Visible-Light-Driven Zinc Oxide Photocatalyst by Using Spray-Deposition Method, Program & Abstracts of 6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-6), 2009年4月16日、Tokyo, Japan、
S. Seki, T. Sekizawa, K. Haga, T. Sato, Y. Seki, T. Uchida, Y. Sawada, K. Yubuta, T. Shishido, Y. Igari, T. Komeda, Properties of visible-light-driven photocatalyst structured ZnGa₂O₄ on ZnO fiber, Abstracts of the First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2009年3月16日、Tours, France、
関沢拓実、関成之、羽賀浩一、佐久間実緒、佐藤友章、宍戸統悦、猪狩佳幸、米田忠弘、室素ガリウム担持酸化亜鉛光触媒の作製の試み、平成20年度表面科学会東北・北海道支部講演会、2009年3月12日、東北大学青葉記念会館、
関成之、柳村将平、関沢拓実、羽賀浩一、佐藤友章、関良之、内田孝幸、澤田豊、湯蓋邦夫、宍戸統悦、スプレー堆積法による可視光動作型銀担持酸化亜鉛光触媒の作製と評価、第3回日本フラックス成長研究発表会、2008年12月19日、国士舘大学世田谷キャンパス、
S. Seki, S. Yanagimura, T. Sekizawa, K. Haga, T. Sato, M. Takeda, Y. Seki, Y. Sawada, K. Yubuta, T. Shishido, Silver-loaded zinc oxide photocatalyst prepared by spray deposition with silver nitrate and post annealing, Abstracts of the 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月10日、Tokyo, Japan、
T. Sekizawa, S. Seki, T. Sato, Y. Igari, T. Komeda, K. Haga, Zinc gallate-loaded zinc oxide photocatalyst prepared by chemical plating with gallium nitrate and post annealing, Abstracts of the 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月10日、Tokyo, Japan、
S. 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, 2008年9月22日、Michigan, USA、
S. Yanagimura, T. Sekizawa, S. Seki, K. Haga, T. Sato, M. Takeda, Y. Seki, Y. Sawada, K. Yubuta, T. Shishido, Silver-loaded zinc oxide photocatalyst

prepared by spray deposition process, 平成20年度電気関係学会東北支部連合大会、2008年8月22日、日本大学工学部、
T. Sekizawa, S. Seki, T. Sato, K. Haga, ZnGa₂O₄-loaded ZnO photocatalyst prepared by diffusion process, 平成20年度電気関係学会東北支部連合大会、2008年8月22日、日本大学工学部、
S. Seki, K. Haga, M. Takeda, T. Satoh, K. Yubuta, T. Shishido, Deposition of Ag cocatalyst on visible-light-driven ZnO photocatalyst by chemical deposition method, Abstracts of the 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2008年5月24日、Sendai, Japan、

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関成之 (SEKI SHIGEYUKI)

仙台高等専門学校・知能エレクトロニクス工学科・助教

研究者番号：50449378

(2) 研究分担者

羽賀浩一 (HAGA KOICHI)

仙台高等専門学校・地域イノベーションセンター・教授

研究者番号：30270200