

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750139

研究課題名（和文） 結晶面選択的的金属イオン修飾による反応場分離型光触媒の可視光応答化

研究課題名（英文） Development of visible-light response photocatalyst by selective modification on specific exposed crystal faces with metal ions

研究代表者

村上 直也 (MURAKAMI NAOYA)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10452822

研究成果の概要（和文）：

鉄イオンの酸化チタンに対する吸着特性が鉄イオンの価数によって異なることを利用し、紫外光照射下において鉄イオンの修飾を行うことにより、特定の露出結晶面のみに鉄イオンの修飾を行った。調製された試料の可視光照射下における有害有機物（アセトアルデヒド、トルエン）の分解性能を評価したところ、結晶面選択的に鉄イオンが修飾された粒子は、非選択的に修飾された粒子や、従来可視光応答型光触媒として用いられてきた窒素ドープ酸化チタンよりも高い光触媒活性を示した。

研究成果の概要（英文）：

{111} exposed crystal faces of shape-controlled rutile titanium(IV) oxide (TiO_2) were site-selectively modified with trivalent iron(III) (Fe^{3+}) ions by utilizing adsorption property of iron(III)/iron(II) ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ions. The rutile TiO_2 with site-selective modification of Fe^{3+} ions showed high photocatalytic activity under visible-light irradiation as a result of separation of redox sites, i.e., oxidation and reduction proceed over Fe^{3+} ions on {111} faces and the bare TiO_2 surface on {110} faces, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：ナノ材料、環境材料、触媒・化学プロセス、表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン光触媒は、殺菌・防汚・空気浄化等の様々な分野への応用が大いに期待されている機能性材料である。しかしながら、現在最も広く用いられている酸化チタン光

触媒が、次世代の機能性材料となるためには、解決しなければならない二つの課題がある。

[課題1] 反応効率を100パーセントに近づけること、[課題2] 可視光下での反応を可能にすることである。

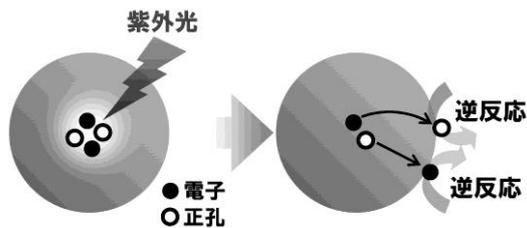


図 1. 球形粒子上における光触媒反応

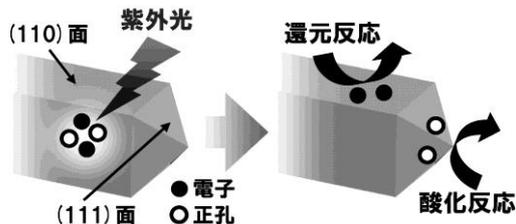


図 2. 特定の露出結晶面から構成される酸化チタン上における光触媒反応

[課題 1] においては、例えば、アセトアルデヒドの気相分解反応の量子収率は、数十パーセント程度であり、その反応効率は十分であるとはいえない。この理由としては、光触媒として広く用いられている半導体ナノ粒子は、非常に大きな反応場を有するといった長所の反面、同一粒子上で酸化および還元反応が同時に起こるために、逆反応や再結合が不可避であり、これらが反応効率の大幅な低下をもたらしていることである(図 1)。これまで、逆反応を抑制することは困難であり、光触媒性能の向上には限界があった。

これまで我々は、結晶粒子の反応特性が結晶面によって異なることに着目し、酸化チタンナノ粒子の表面において、特定の結晶面のみを露出させることにより、紫外光照射下において、高い性能を有する酸化チタン光触媒を開発してきた。このような表面構造が制御された粒子上では、それぞれの結晶面によって酸化・還元反応のサイトが分離し、面選択的な反応が進行することによって、高い光触媒性能が発揮される(図 2)ことを明らかにしている(例えば、N. Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3062)。

2. 研究の目的

本研究では、前項の[課題 2]“可視光下での反応を可能にする”に焦点を絞って研究を行った。[課題 2]は、酸化チタンのバンドギャップに由来する問題であり、酸化チタンの可視光応答化に関しては、これまで多くの試みがなされてきたが、依然としてその光触媒性能は低く、決定的な解決策は未だ無い。

これまで我々は、鉄イオンをはじめとする金属イオンを、ルチル型酸化チタン表面に修飾することにより、紫外光照射下における光

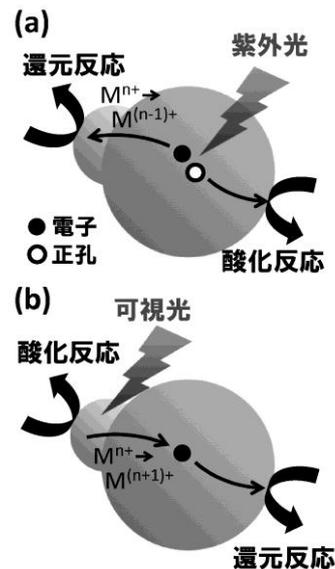


図 3. 金属イオン修飾酸化チタン粒子の光触媒反応機構 (a) 紫外光照射下(金属イオンがアクセプタとして機能), (b) 可視光照射下(金属イオンが可視光増感剤として機能)

触媒活性が飛躍的に向上することに加え、可視光照射下においても光触媒活性が発現すること(図 3)を報告している(例えば、N. Murakami et al., Appl. Catal. A: Gen., 348 (2008) 148)。本研究では、この金属イオン修飾法を、表面構造制御されたルチル型酸化チタンへ結晶面選択的に修飾することにより、可視光照射下においても反応場が分離し、効率の良い反応が進行する高性能な可視光応答型光触媒を開発を行った。

3. 研究の方法

申請者らがこれまでに開発してきた特定の露出結晶面から構成される酸化チタン粒子に、酸化チタンに対する鉄イオンの吸着特性を利用し、紫外光照射下において鉄イオンを修飾することにより、特定の結晶面のみを鉄イオンを修飾した。本手法によって調製された粒子は、透過型・走査型電子顕微鏡、X線回折装置、比表面積測定装置などにより、粒子形状、結晶構造、比表面積等の基礎物性の評価を行い、光触媒活性の評価は可視光照射下における有害有機物(アセトアルデヒド、トルエン)の分解性能により評価した。さらに、化学エッチング法などを用いることにより、酸化チタンの露出結晶面の制御をおこなうとともに、異種金属イオンとの複合化を行うことにより、さらなる高性能化を目指した。

(1) 構造制御されたルチル型酸化チタンの調製は、三塩化チタンを出発物質とし、構造

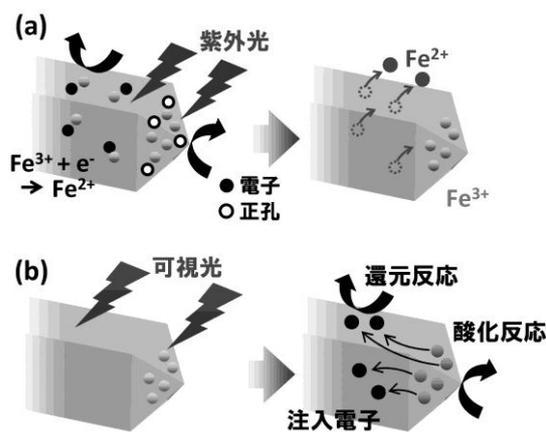


図 4. (a) 結晶面選択的 Fe³⁺ 修飾法, (b) 結晶面選択的に Fe³⁺ が修飾された粒子の可視光下での光触媒反応

制御剤として塩化ナトリウムを用い、水熱合成を行うことにより調製した (E. Bae, et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 300 (2009) 72-79). 鉄イオンの選択的修飾は、酸化チタンに対する鉄イオンの吸着特性を利用した。鉄イオンの酸化チタンに対する吸着特性は、鉄イオンの価数によって異なり、三価の鉄イオン (Fe³⁺) は酸化チタンに吸着しやすい特性を有するが、二価の鉄イオン (Fe²⁺) は吸着しにくい特性を有する。したがって、紫外光照射下において鉄イオンの吸着を行うことにより、還元サイトにおける吸着 Fe³⁺ は Fe²⁺ に還元され水溶液中に遊離するため、酸化サイトにのみ吸着させることが可能である (図 4)。これにより、従来の鉄イオン修飾法より効率の良い電子注入が行われ、可視光照射下において、高い光触媒性能を示すことが期待できる。

(2) 二種類の修飾金属イオンの複合化に関するこれまでの研究成果 (例えば, N. Murakami et al., Appl. Catal. B: Environ. 92 (2009) 56) をもとに、可視の増感剤として機能する Fe³⁺ に加え、亜鉛イオン (Zn²⁺) や銅イオン (Cu²⁺) などといった電子アクセプターとして機能する助触媒を還元反応面に選択的に修飾することにより、さらなる可視光性能の向上を目指した。

(3) 新規な露出結晶面の形成による反応性の制御は、硫酸や過酸化水素-アンモニア混合水溶液を用いルチル型酸化チタンを化学エッチングすることによって行った (参考文献: T. Taguchi et al., New. J. Chem. 27 (2003) 1304; B. Ohtani, et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 216 (2010) 179-182). エッチング速度が結晶面の種類に依存することを利用し、高活性を示す露出結晶面を形成させた後、(1)と同様の手法で結

晶面選択的に鉄イオンの修飾を行った。

(4) ルチル・アナタース・ブルッカイト型の酸化チタンにおいて、従来の調製法を改良することによって、その露出結晶面の制御を行い、これらに鉄イオン修飾を行うことにより可視光応答型酸化チタン光触媒のさらなる高活性化を試みた。

4. 研究成果

(1) 鉄イオンの酸化チタンに対する吸着特性が鉄イオンの価数によって異なることを利用し、紫外光照射下において鉄イオンの修飾を行うことにより、特定の露出結晶面にのみ鉄イオンの修飾を行った。調製された試料の可視光照射下における有害有機物 (アセトアルデヒド, トルエン) の分解性能を評価したところ、結晶面選択的に鉄イオンが修飾された粒子は、非選択的に修飾された粒子や、従来可視光応答型光触媒として用いられてきた窒素ドープ酸化チタンよりも高い光触媒活性を示した。二重励起光音響分光法による解析結果より、結晶面選択的に鉄イオンが修飾された粒子は、反応場が分離された結果還元反応が速やかに進行し、高い光触媒活性を示したと考えられる。この結果は Applied catalysis B: Environmental 誌に掲載された。

(2) さらなる性能向上を目指すために、(1)で調製された試料に還元助触媒として機能する Zn²⁺ および Cu²⁺ の修飾を行ったが、光触媒活性の向上は見られなかった。これは、これらの金属イオンが結晶面選択的に修飾されておらず、反応場の分離がスムーズに行われなかったためであると考えられる。

(3) (1)で用いた {110} 面と {111} 面を露出結晶面として有するルチル型酸化チタンを、硫酸や過酸化水素-アンモニア混合水溶液を用いルチル型酸化チタンを化学エッチングすることによって、{001} 面および {11n} (n<1) 面の新規露出面の形成を確認した。これらの露出面が形成した酸化チタン粒子は、紫外光照射下において高い光触媒活性を示すことを報告している (E. Bae, et al. Appl. Catal. A: Gen. 380 (2010) 48-54)。さらに、これらの試料に対し(1)と同様に、結晶面選択的に Fe³⁺ を修飾することにより、可視光照射下において従来の試料よりも高い光触媒活性を示すことが確認できた。二重励起光音響分光法による解析結果より、新規に形成された結晶面上では選択的に修飾された Fe³⁺ からの電子注入量が多く、Fe³⁺ の可視光増感効果が大きいことが示唆された。この結果は Applied catalysis B: Environmental 誌に投稿予定である。

(4) ルチル型酸化チタンにおいては、既報の{110}面と{111}面を露出結晶面として有するルチル型酸化チタンの調製法 (E. Bae, et al., J. Molecul. Catal. A: Chem., 300 (2009) 72-79) を改良することにより、{110}面と{111}面の比率が異なる酸化チタンを調製することに成功し、この比率が光触媒活性に大きな影響を及ぼすことを示した。Fe³⁺修飾による可視光応答化の検討は今後行う予定である。この結果は Journal of Physical Chemistry C 誌に掲載された。

アナターズ型酸化チタンにおいては、これまでの研究成果により得られている十面体酸化チタンの調製法 (N. Murakami, et al., J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3062-3069) を改良することによって、十面体形状を有する酸化チタンの粒子サイズを 25~60nm の範囲で制御することに成功した。粒子サイズが最適化された粒子の紫外光下におけるアセトアルデヒド分解反応の光触媒活性は、従来の酸化チタン光触媒よりも大幅に高い性能を示した。しかしながら、鉄イオン修飾による可視光応答化性能はルチル型ナノロッドに比べ低いものであった。この結果は Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 誌に掲載された。

ブルッカイト型酸化チタンにおいては、既報 (M. Kobayashi, et al., J. Mater. Sci., 43 (2008) 2158-62) の調製法を改良することによって、アスペクト比の異なるナノロッド形状の粒子を得ることに成功した。また、特定の露出結晶面のみ鉄イオンを修飾することにより、ルチル型ナノロッドと同程度の高い光触媒活性が得られた。その光触媒活性はブルッカイトナノロッドのアスペクト比が変わることによって変化することを明らかにした。これは鉄イオン修飾サイトの比率が変わることに起因していると考えられる。

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 3 件)

- ① Naoya Murakami, Shota Kawakami, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, "Dependence of photocatalytic activity on particle size of a shape-controlled anatase titanium(IV) oxide nanocrystal", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 査読有, Vol. 358, 2012, pp. 106-111
DOI: 10.1016/j.molcata.2012.03.003
- ② Naoya Murakami, Satoshi Katayama,

Misa Nakamura, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, "Dependence of photocatalytic activity on aspect ratio of shape-controlled rutile titanium(IV) oxide nanorods", Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 115, No. 2, 2011, pp. 419-424

DOI: 10.1021/jp109057s

- ③ Naoya Murakami, Asami Ono, Misa Nakamura, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, "Development of a visible-light-responsive rutile rod by site-selective modification of iron(III) ion on {1 1 1} exposed crystal faces", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 97, No. 1-2, 2010, pp. 115-119
DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.03.030

[学会発表] (計 6 件)

- ① Naoya Murakami, Shota Kawakami, Teruhisa Ohno, "Dependence of Photocatalytic Activity on Particle Size of Shape-controlled Anatase Titanium(IV) Oxide Nanocrystal", The 16th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO₂-16), 2011 年 11 月 10 日, Town & Country Resort (San Diego)
- ② 村上直也, 「酸化チタン光触媒ナノ粒子の表面形状制御による高活性化」, 2011 年電気化学秋季大会, 2011 年 9 月 9 日, 朱鷺メッセ (新潟市)
- ③ Naoya Murakami, Shota Kawakami, Teruhisa Ohno, "Dependence of photocatalytic activity on particle size of shape controlled anatase titanium(IV) oxide nanocrystal", The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 9), 2011 年 7 月 11 日, Cairns Convention Centre (Cairns).
- ④ 村上直也, 川上翔大, 横野照尚: 「十面体アナターズ型酸化チタン(IV)の粒子サイズ制御とその光触媒反応特性」, 第 30 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2011 年 6 月 10 日, 東京工業大学(大岡山)
- ⑤ Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, "Dependence of photocatalytic activity on particle size of shape controlled anatase titanium(IV) oxide nanocrystal", The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010 年 12 月 19 日, Honolulu

(Hawaii).

- ⑥ Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, "Size-controlled decahedral anatase titanium(IV) oxide photocatalyst prepared by hydrothermal treatment of peroxy titanate acid in the presence of polyvinyl alcohol", The 18th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-18), 2010年7月26日, Korea University (Seoul).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 直也 (MURAKAMI NAOYA)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10452822