

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655187

研究課題名（和文）光触媒反応プロセス解析のための光強度変調赤外分光法の開発

研究課題名（英文）Development of intensity modulated infrared spectroscopy for analysis of photocatalytic reactions

研究代表者

天野 史章 (AMANO FUMIAKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・講師

研究者番号：10431347

研究成果の概要（和文）：光触媒を用いた太陽光水分解反応は、エネルギーの変換貯蔵において注目される技術である。しかし、よく知られる酸化チタン光触媒であっても高活性化のための設計指針は明確になっていない。光触媒の構造、物性、および光励起電子寿命の相関を明らかにすることによって、光触媒の設計指針を確立できると期待される。本研究では、励起電子寿命を調べることができる時間分解赤外分光法を用いて、酸化チタンや酸化タングステン光触媒の活性に影響をおよぼす要因を調べた。

研究成果の概要（英文）：Solar water splitting using photocatalysts is a promising technology for energy conversion and storage. However, design concepts for highly efficient photocatalyst have not been clarified even in the case of a widely used  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. Elucidating correlations between structure, physical properties, and photoexcited electron lifetime will provide the design concepts of highly efficient photocatalysts. In this study, we investigated the decisive factors deciding the photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  using time-resolved infrared absorption spectroscopy evaluating photoexcited electron lifetime.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒、時間分解赤外分光法、励起電子、金属酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に代表される金属酸化物は、光照射下において半導体的挙動をしめし、特異な界面反応を誘起する。これらの光触媒作用は環境浄化だけでなく、太陽光エネルギー変換への展開も期待されているが、とりわけ可視光領域における量子収率の大幅な向上が課題である。また、種々の物性や構造、反応分子の種類、あるいは反応条件など

に対する光触媒反応効率の複雑な依存性は、光キャリアの再結合速度だけでなく、界面での電荷移動速度の重要性を示唆する。しかし、複雑な多段階の素過程を含むため、光誘起プロセスの統一的な理解は進んでいない。高量子収率光触媒の開発のためには構造・物性と活性との相関を理解する必要があり、光触媒反応プロセス解析の新手法を開発することは意義が大きい。

## 2. 研究の目的

太陽光利用の観点から可視光照射下において高い量子収率をしめす半導体光触媒の開発が望まれる。しかし、光触媒反応プロセスの理解が不十分なため、光触媒の設計指針は明確ではなかった。

従来の時間分解赤外分光法は有効な手法であるが、光キャリアダイナミクスの非定常状態解析しかできなかった。そこで、強度を正弦波変調した入射光を用いる周波数分解赤外分光法を新たに提案する。この手法は、光触媒反応の実条件と同様な定常状態を保ったまま、光誘起キャリアの再結合速度および界面電荷移動速度を簡便な解析で迅速に評価できると期待される。

## 3. 研究の方法

時間分解吸収分光法による光触媒反応ダイナミクスの研究では、可視から赤外までの幅広い波長範囲の観測光(プローブ光)が利用されている。可視領域では捕捉正孔と捕捉電子に由来する吸収が重複するのに対して、近赤外から赤外領域では伝導帯電子に由来する吸収のみを観測できる。また、可視領域に吸収や発光をしめす半導体材料では、長波長領域での観測が必須である。一般に、光触媒粒子の大きさは数十から数百ナノメートルであり、紫外光や可視光を散乱してしまう。一方、赤外光では粒子による光散乱が小さく、測定しやすい透過配置での吸収測定が可能である。この際、電子伝導性は不要なため、光触媒粉末そのものの性質をそこなく薄膜化できる。以上のような利点をもつ時間分解赤外分光法によって、マイクロ秒からミリ秒といった遅い時間領域の励起電子ダイナミクスと光触媒活性との相関を明らかにする。

## 4. 研究成果

本研究課題では、光触媒反応プロセスの解析を行うことで高活性光触媒の設計指針を明確にすることを目的として「時間分解赤外分光法」による励起電子密度および寿命の評価を行った。当初において開発を目指していた「周波数分解赤外分光法」については、同様の周波数分解分光法である電気化学インピーダンス法を用いて光触媒反応プロセスの解析を中心に現在も研究を進めている。光強度変調光電流分光法についても検討を行っている。

ここでは、本研究課題における成果として、(1) タングステン酸ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )、(2) ルチル型  $\text{TiO}_2$ 、および(3) 酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) 光触媒について、時間分解赤外分光法により励起電子密度および寿命を求め、光触

媒活性との相関を調べた結果を報告する。

### (1) タングステン酸ビスマス光触媒

可視光応答性光触媒である  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  について、時間分解赤外分光法を用いて光キャリアダイナミクスを評価した。結晶化度と励起電子寿命に相関がみられ、結晶化度が高いほど電子寿命が長く、光触媒活性も高いことを証明した。また、結晶化度が十分に高い光触媒試料では、表面積が大きくなるにつれて光触媒活性が増大した。一方、有機物の光酸化分解反応であっても、反応条件が異なれば光触媒反応の効率を決める主要因は変化した。光誘起キャリア寿命と基質吸着量はしばしばトレードオフの関係にあるが、反応の種類や反応条件によってどちらを優先するか決める必要があることが示唆された。

### (2) ルチル型酸化チタン

光触媒反応における励起電子と正孔の利用効率を高めるためには、再結合の割合を減少させればよい。再結合中心となる結晶欠陥密度を低減するための一つの方法として、アニール処理が挙げられる。高温での熱処理によって結晶性は向上する。しかし、同時に粒子成長が進行するため比表面積は減少する。その結果、過度のアニール処理によって光触媒活性は低下することが多い。

結晶欠陥密度が光触媒活性におよぼす影響を調べるためには、比表面積の減少を抑えた条件で評価する必要がある。そこで、あらかじめ十分に粒子成長した低比表面積のルチル型  $\text{TiO}_2$  粒子を用い、高温アニール処理が光触媒活性におよぼす影響を調べた。

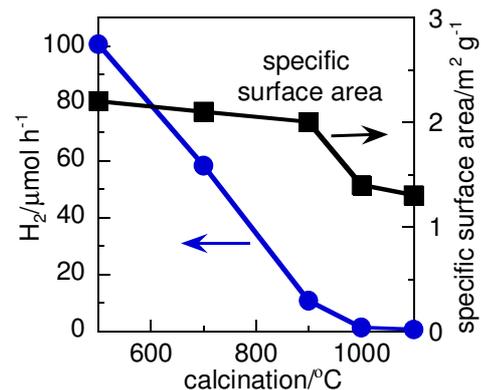


図 1. エタノール水溶液からの光水素生成速度と BET 比表面積の焼成温度依存性

ルチル型  $\text{TiO}_2$  粒子の光水素生成活性と比表面積におよぼす焼成温度の影響を図 1 にしめす。焼成温度が上昇するにつれて水素生成速度は単調に減少したが、比表面積の変化は小さかった。時間分解赤外分光法を用いてミ

リ秒の時間領域における励起電子の挙動を調べたところ、焼成温度の上昇にともない、励起電子の生成量は減少した(図2)。一般に、アニール処理によって結晶欠陥密度が減少するため、再結合が遅くなると期待されたが、逆の結果となった。

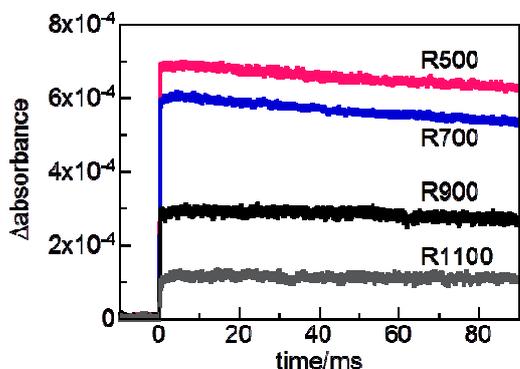


図2. ルチル型  $\text{TiO}_2$  に紫外光パルスレーザーを照射したときの赤外吸光度の時間変化 (R500, R700, R900, R1100 はそれぞれ  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{TiO}_2$ )

光触媒活性が低下した  $1100^\circ\text{C}$  焼成試料に水素還元処理を施して酸素欠陥を形成したところ、光水素生成活性が向上した。また、時間分解赤外分光法を用いた結果、水素還元処理によって再結合が抑制され、長寿命な励起電子の生成量も増大したことがわかった。光触媒活性の向上において、酸素欠陥が必要であることが明らかとなった。これは、水素還元によって酸素欠陥および  $\text{Ti}^{3+}$  が形成され、電子密度が増大した結果、導電率(電気伝導性)が増大し、再結合が抑制されたためと考えられる。励起電子と正孔との再結合に導電率が影響していることを示唆する新しい知見が得られた。

### (3) 酸化タングステン

粒子サイズの異なる  $\text{WO}_3$  粒子について、光酸素生成活性と励起電子寿命の相関を調べた。異なる粒径をもつ市販粒子の懸濁液を遠心分離して大粒子と小粒子に分級した。得られた粒子の電子顕微鏡像(SEM)像を図3にしめす。大粒子の大きさは  $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 、小粒子の大きさは  $100\sim 300\ \text{nm}$  であった。BET比表面積は、それぞれ  $3.2\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$  と  $10.1\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$  であった。光酸素生成速度は、小粒子よりも大粒子のほうが2倍ほど高かった。

図4にしめす時間分解赤外分光法の結果より、小粒子よりも大粒子の励起電子寿命が長いことがわかった。小粒子と比べて大粒子での再結合が遅い結果として、大粒子の光触媒活性が高かったといえる。小粒子の励起電子

寿命は、還元剤であるメタノールの存在下において、真空下と比較して顕著に増大した。粒子表面に吸着したメタノールが正孔を捕捉することによって、粒子表面での再結合が抑制されたためである。一方、大粒子では、メタノール存在下と真空下とでの励起電子の挙動に大きな違いは見られなかった。

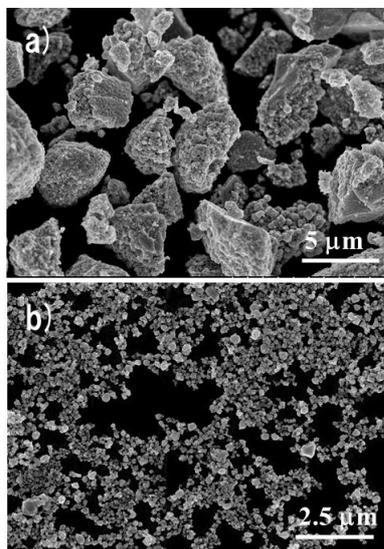


図3.  $\text{WO}_3$  の a)大粒子と b)小粒子のSEM像

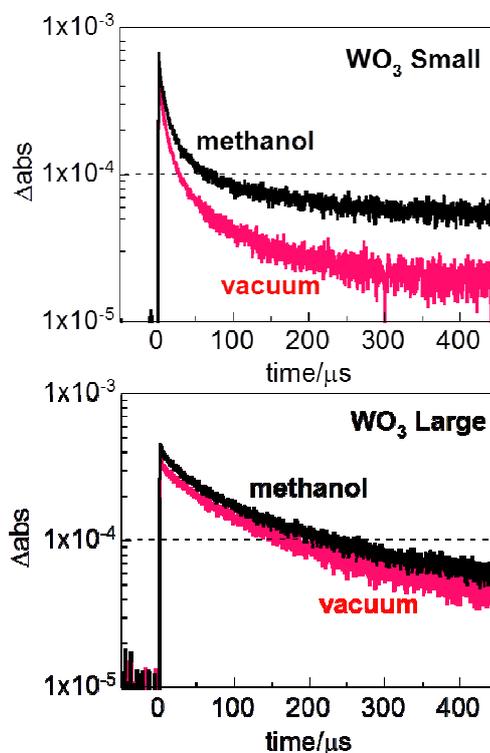


図4.  $\text{WO}_3$  粒子に紫外光パルスレーザーを照射したときの赤外吸光度の時間変化：(上)小粒子、(下)大粒子

粒子表面は一種の結晶欠陥であり、粒子表面において再結合が進行しやすいと考えられる。小粒子ではバルクに対する表面の割合が大きいため、粒子表面での再結合が生じやすく、大粒子よりも光触媒活性が低くなった結論できた。粒子サイズの重要性を明らかにする重要な結果を得ることができた。

#### 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)

(1) F. Amano, A. Yamakata, K. Nogami, M. Osawa, B. Ohtani, "Effect of Photoexcited Electron Dynamics on Photocatalytic Efficiency of Bismuth Tungstate"  
*Journal of Physical Chemistry C*, 115, pp. 16598-16605, 2011.  
DOI: 10.1021/jp2051257

[学会発表] (計9件)

(1) 天野史章 (天野史章)、高温焼成によるルチル型酸化チタン光触媒の活性低下要因の検討、電気化学会第80回大会、2013年3月29日、東北大学川内キャンパス (宮城県)

(2) 天野史章 (天野史章)、水の光接触酸化反応に及ぼす光励起電子寿命の影響、第111回触媒討論会(討論会A)、2013年3月26日、関西大学 千里山キャンパス (大阪府)

(3) 中田真嗣 (天野史章)、水からの酸素生成反応における酸化チタン粒子の光触媒活性、第111回触媒討論会(討論会A)、2013年3月26日、関西大学 千里山キャンパス(大阪府)

(4) 天野史章 (天野史章)、光触媒反応の効率を決める要因と高活性光触媒の設計、平成24年度 触媒学会西日本支部 九州地区講演会(招待講演)、2012年11月13日、九州工業大学戸畑キャンパス (福岡県)

(5) 天野史章 (天野史章)、平板状ナノ結晶子の集積化による光触媒材料高性能化、平成24年度 触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会(招待講演)、2012年11月9日、京都テルサ (京都府)

(6) 天野史章 (天野史章)、水の酸化用光触媒の活性支配因子の検討、第110回触媒討論会(討論会A)、2012年9月25日、九州大学伊都キャンパス (福岡県)

(7) 天野史章 (天野史章)、チタンドーブ酸化鉄薄膜電極の光電気化学特性、第108回触媒討論会(討論会A)、2012年9月20日、北見工業大学 (北海道)

(8) 天野史章 (天野史章)、酸素生成用光触媒の活性支配因子の検討、第10回触媒化学ワークショップ、2012年8月8日、別府国際コンベンションセンター (大分県)

(9) 天野史章 (天野史章)、硫化銅インジウム 微結晶膜を用いた光電気学的水素生成システム、第109回触媒討論会(討論会A)、2012年3月29日、東京工業大学 (東京都)

[図書] (計0件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

なし

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

ホームページ等

なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

天野 史章 (AMANO FUMIAKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・講師

研究者番号：10431347

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山方 啓 (YAMAKATA, AKIRA)

豊田工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60321915