

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750124

研究課題名(和文) 固溶体を利用した新規可視光応答型光触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel solid-solution photocatalysts for environmental remediation under visible light irradiation

研究代表者

加古 哲也 (KAKO TETSUYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒材料センター・主任研究員

研究者番号：00399411

研究成果の概要(和文)：我々の生活空間は様々な有害物質で脅かされつつあり、今後も安心して安全な生活を過ごしていくためにはこれらの有害物質を除去していく方法を開発していく必要がある。その有力な方法の1つに光触媒反応がある。しかし、既存の光触媒は可視光に反応しないため、室内用途に応用することができない。そこで、可視光に反応する新規光触媒材料を固溶体をベースにした新たな材料探索方法を用いて探索することにした。その結果、新規高活性光触媒及び活性向上のための新たな指針を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Our daily life is exposed to many kinds of harmful compounds, such as VOCs (volatile organic compounds). For our safe life, it is important to remove these harmful compounds. Photocatalytic technology is regarded as a potential method for solving these problems. However, since the photocatalysts which have already developed are not sensitive to visible light, the photocatalytic technology is difficult to be utilized for indoor application, at present. Therefore, in this study we tried to find novel visible light sensitive photocatalysts, of which band gaps were controlled by preparation of solid solutions. As a result, we succeeded in developing of novel visible light sensitive photocatalysts and finding novel methods for development of high active materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：酸化反応・光・有害物質の分解除去

1. 研究開始当初の背景

光触媒材料は太陽光などの光を利用して、アルデヒドや硫化水素などの有害物質を酸化分解し、無害なものにできる材料である。その原理は次の通りである。光触媒(半導体)にそのバンドギャップ以上のエネルギーを

持つ光が照射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起する。それにより価電子帯、伝導帯にそれぞれ、ホールと電子が生成し、それらが最表面にまで拡散し酸化還元反応を起こす。

(紫外)光が照射されれば反応が進むこと、

さらに有害物質を無害化できることから屋外建材などに応用展開がなされている。そして、室内空間での有害物質除去への応用が期待されているが、現状、その用途への応用展開は進んでいない。それは現在広く利用されている TiO_2 光触媒が紫外光にのみ応答するが、室内ではその紫外光の量が極めて少ないからである。

それゆえ、室内に豊富にある可視光に応答する新規可視光応答型光触媒の研究開発が必要とされ、さかんにおこなわれてきている。しかし、未だ実用に耐えられるほど、高活性な材料の開発には至っていない。例えば、窒素を酸化チタンにドーピングしたものは可視光に応答する光触媒である。しかし、ドーピングすることによって確かに可視光の吸収量が増えるが、欠陥やバンドギャップ間に不純物準位を作製し、それらの準位が電子・ホールの再結合を促進し、活性の向上が起こりづらい。それゆえ、不純物準位を作らないあるいはその量が少ない材料の開発が必要であると考えられる。

2. 研究の目的

(1)の研究開発の背景で示したように不純物準位導入(窒素ドーピングなど)による可視光応答化では高い活性を持つ材料開発は難しいと予想されたので、バンド間に不純物準位を作らない、可視光に応答する新しい複合酸化物光触媒の開発を行うことにした。具体的には伝導帯のボトム、価電子帯のトップのポテンシャルを固溶体を利用して設計通りに制御し、新規材料を発見することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) まず、文献調査により光触媒、半導体の伝導帯のボトム、価電子帯のトップのポテンシャルに関する情報をデータベース化した。

(2) 次に、一般的に、固溶体の価電子帯のトップおよび伝導帯のボトムはそのターミナル材料の中間のポテンシャルを持つので、そのことと作成したデータベースを利用して、最適なポテンシャルを持つ材料を設計・選定した。

(3) そして、設計したこれらの材料をまず、粉体同士を混合し高温で焼成するという固相反応法を利用して作製し、構造解析などで設計した材料が合成できていることを確認した。

(4) その後、その材料の光物理特性や光触媒特性について詳細に検討した。特に光触媒活性については生活空間で大量に利用されている VOC の 1 つであるアルデヒドガスや

IPA (イソプロピルアルコール) ガスの酸化分解反応を利用した。

(5) そして、更なる高活性可視光光触媒材料の知見、特により最適な価電子帯や伝導帯のポテンシャルに関する情報を得た。また、第一原理計算などを利用して、その材料のホールや電子の移動しやすさなどについても計算科学の観点からも議論した。

(6) 特に固相反応法で合成した材料のうち、より高活性なものについては、光触媒活性がより高くなるようにゾルゲル法や錯体重合法などのナノ材料合成法により高比表面積を持つ材料の作製を試みた。

4. 研究成果

(1) データベース化した結果、ペロブスカイト構造を持つ AgNbO_3 の価電子帯および伝導帯のポテンシャルが比較的適している材料であることがわかった。しかし、事前の第一原理計算によるバンド構造の解析などからキャリアーのモビリティが低いように予想されたので、モビリティを上げるために同じくペロブスカイト構造を持つ La_yNbO_3 ($y = 1/3$ or 1) と固溶体を作製することにした。その結果、 $\text{Ag}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ と $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) の 2 タイプの材料を合成することに成功した。これらの新規に作製した材料はともに可視光を吸収でき、そのバンドギャップはエンドメンバーの AgNbO_3 と同等の約 2.8 eV であった。

活性は IPA ガスの分解反応を利用して評価した。 $\text{Ag}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ と $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ の光触媒活性は予想通り、 AgNbO_3 よりも高くなり、特に $\text{Ag}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ ($x=0.12$) は AgNbO_3 と比べて、約 12 倍活性が向上した(図 1)。これは La_yNbO_3 と固溶させることで電子ドーピングが起き、キャリアーのモビリティが向上したことが一因であると考えられた。

このように電子ドーピングした固溶体の作製という新しい手法は光触媒活性向上の 1 つの有力な手段であることが明らかとなった。

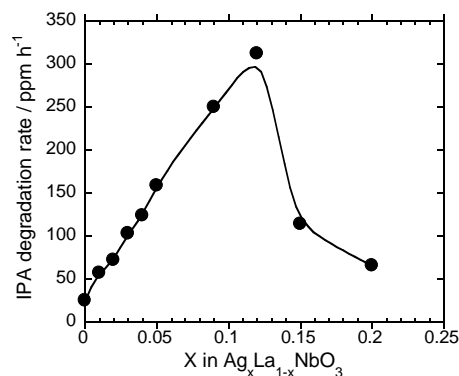


図1 $\text{Ag}_x\text{La}_{1-x}\text{NbO}_3$ 固溶体の光触媒活性

(2) 次に、前述したように紫外光応答型光触媒として知られているルチル型酸化チタン(TiO_2)と固溶する材料を探索することにした。酸化チタンは可視光を吸収する能力が乏しいので、可視光に吸収を持つ、ルチル型の FeTaO_4 が、検討の結果適切ではないかと考えられた。そこで、 $(\text{FeTaO}_4)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ の固溶体をまず固相反応法を利用して作製することにした。

特に $x=0.01$ の材料は黄色がかった色を呈し、そのバンドギャップは 2.8eV と酸化チタン単独よりも小さくなり、より可視光を吸収できるようになった。そして、その光触媒特性は酸化チタンよりも約 7 倍向上した。

この材料の活性の向上をさらに図るために錯体重合法を用いて、より比表面積の大きな材料を作った。その結果、固相反応法で作製したサンプルよりもさらに 7 倍以上活性が向上した。

これらの材料は汎用元素でできており、製造プロセスにおいても有害なガスなどを必要としない。それゆえ、さらなる活性の向上が果たせれば有望な可視光応答型材料になりうるものと期待される。

(3) さらには、可視光応答型光触媒として以前我々が発見した AgSbO_3 は $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ で加熱すると急激にイルメナイト構造からパイロクロア構造へ相転移した。そこで、加熱温度を制御したところ、イルメナイト AgSbO_3 -パイロクロア AgSbO_3 混合相からなる可視光応答型光触媒材料を作製することができた。そして、この相転移型光触媒はパイロクロア単相、イルメナイト単相に比べて、それぞれ 2~8 倍程度活性が高かった。これはパイロクロアとイルメナイト相がナノオーダーでヘテロジャンクションし、生成したキャリアが容易に移動したためであると考えられた。

熱などによって材料の一部を相転移させる手法は異なる組成の光触媒同士をヘテロジャンクションさせることよりも製造プロセスとして容易であり、また、同じ組成のものであるため、シナジー効果が得られやすいものと考えられる。それゆえ、材料の一部を相転移させる方法も可視光応答型光触媒の活性向上の有力な手段の 1 つであり、新たな有意義な知見であるといえる。

(4) また、一部の材料については粉体サンプルを作製後、PLD(Pulsed Laser Deposition)用のターゲットを作製した。その後、FTO(フッ素ドーパ酸化スズ)などの透明導電膜基板に PLD 法を用いて薄膜を作製し、その電気化学特性について検討をおこなった。さらには、(2) で発見した固溶体の

TiO_2 成分を利用したナノチューブ及びナノチューブでできた薄膜(図 2)の短時間合成(反応時間、約 10 分)にも成功し、その電気化学特性および光触媒特性についても併せて検討を行った。特に、ナノチューブの短時間新規合成法については、情報公開後すぐにアメリカなどの海外の研究機関から詳細な作製方法などについての問い合わせがあり、国内外において大きなインパクトを与えていると思われる。

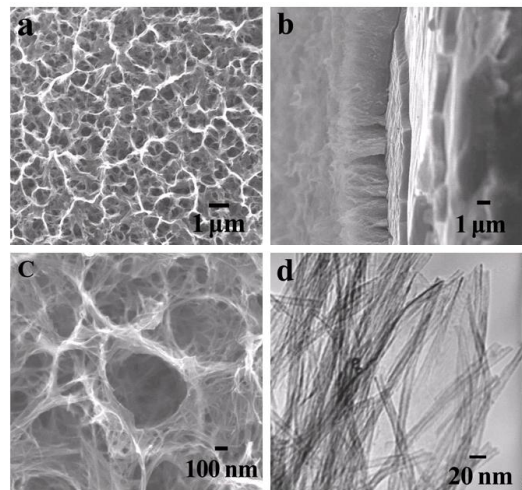


図 2 チタニアナノチューブ薄膜の SEM 像及び TEM 像

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 9 件)

- ① Tetsuya Kako, Jinhua Ye, Synergistic effect of different phase on the photocatalytic activity of visible light sensitive silver antimonates, Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical, 査読有、Vol. 320、2010、pp. 79-84、
- ② Qiuye Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, WO_3 modified titanate network film: highly efficient photo-mineralization of 2-propanol under visible light irradiation, Chemical Communications, 査読有、Vol. 46、2010、pp. 5352-5354、
- ③ Qiuye Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, PbS/CdS nanocrystal-sensitized titanate network films: enhanced photocatalytic activities and super-amphiphilicity, Journal of Materials Chemistry, 査読有、Vol. 20、2010、pp. 10187-10192、
- ④ Tetsuya Kako, Weifeng Yao, Jinhua Ye, Preparation and characterization of visible light sensitive Fe- and Ta-codoped TiO_2 photocatalyst, Journal of Materials

Research、 査読有、 Vol. 25, 2010、
pp. 110-116、

⑤Guoqiang Li、 Tetsuya Kako、 Defa Wang、
Zhigang Zou、 Jinhua Ye、 Enhanced
photocatalytic activity of La-doped AgNbO₃
under visible light irradiation、 Dalton
Transactions、 査読有、 Issue 13、 2009、
pp. 2423-2427、

〔学会発表〕 (計 11 件)

①加古哲也、他、イルメナイトーパイロ
クロア混合相アンチモン酸銀光触媒に
よる有機物の分解反応、日本化学会第 90
春季年会、2010 年 3 月 28 日、近畿大学、
大阪

②加古哲也、他、(FeTaO₄)_x(TiO₂)_{1-x} 固溶
体の光触媒活性、第 16 回シンポジウム
光触媒反応の最近の展開、2009 年 12 月
2 日、KSP ホール、川崎

③ Tetsuya Kako、他、 Efficient
decomposition of gaseous acetaldehyde
by ilmenite-structured AgSbO₃
photocatalysis under visible light
irradiation、2009 MRS spring meeting、
2009 年 4 月 16 日、Marriot、サンフラン
シスコ

〔図書〕 (計 1 件)

①加古哲也、葉金花、オーム社、環境・エネ
ルギー材料ハンドブック、2011、pp. 171-181、

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加古 哲也 (KAKO TETSUYA)
独立行政法人物質・材料研究機構・光触媒
材料センター・主任研究員
研究者番号：00399411

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携分担者

なし