

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25年5月23日現在

機関番号： 10101
 研究種目： 基盤研究（A）
 研究期間： 2010～2012
 課題番号： 22245033
 研究課題名（和文）： 第三世代の光触媒設計による高活性光触媒の開発：結晶形態制御金属酸化物微粒子

研究課題名（英文）： Development of The Third-generation Active Photocatalysts: Crystalline Shape-controlled Metal Oxide Particles

研究代表者：

大谷 文章（OHTANI BUNSHO）

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号： 80176924

研究成果の概要（和文）： 光触媒の組成や結晶構造を設計する第一世代，光触媒の粒径や比表面積などの構造を制御する第二世代につづく新たな第三世代の光触媒設計指針として，結晶粒子の形態制御を提案する．光触媒活性を決定づける励起電子のトラップと電子-正孔の再結合を支配するのは欠陥準位であり，大部分は表面に存在する．結晶粒子の露出格子面を規定することは，この欠陥準位を質的，量的に制御することである．本研究では，まずアナターズ型酸化チタンについて，8つの台形の {101} 面と2つの正方形の {001} 面をもつ十面体型粒子を気相反応により効率よく合成する手法を開発し，欠陥量を正確に見積もり，光触媒活性と比較することにより結晶形態の影響を解析した．さらに，これを他の酸化チタン結晶や金属酸化物に展開し，光触媒設計の指針を確立することをめざした．

研究成果の概要（英文）： Historically, semiconductor photocatalysts have been developed with the design of composition and crystalline structure (the first generation) and with that of particle size and specific surface area (the second generation). As the third-generation development of highly active photocatalysts, crystal morphology, which must be in relation with the crystal-lattice defects affecting the photocatalytic activity, is designed in this study. Here, titanium(IV) oxide (titania) particles exposing eight {101} facets and two {001} facets are prepared through gas-phase reaction of titanium(IV) chloride and oxygen, characterized mainly by X-ray diffraction measurement and examined their high photocatalytic activity in several reaction systems to clarify the effect of particle morphology on the photocatalytic activity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2011年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2012年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
年度			
年度			
総計	32,300,000	9,690,000	41,990,000

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

1. 研究開始当初の背景

光触媒反応とは： 光触媒反応は，酸化チ

タンを代表例とする無機機能性固体材料が光を吸収することによって生じる励起電子と正孔が、固体表面に吸着された物質をそれぞれ還元・酸化することにより開始される化学反応である。このとき、反応前後において固体材料が変化しないため「触媒」という語句が含まれている。触媒が光を吸収するのではなく、光触媒が光を吸収して反応する。この意味で、光触媒は触媒とはまったく異なる概念である。環境中の有害・有毒物質の分解や、光触媒反応によって材料表面が超親水化することを利用するセルフクリーニング効果の実用化がすすんでおり、太陽光あるいは室内光などを利用した空気浄化システムや、光触媒と光源を組みこんだ装置などがすでに市販されている。また、従来の化学反応系とはまったく異なる機構で進行することを利用して、光触媒による新規な有機合成反応系の開発もすすめられている。

光触媒活性とは：光触媒ではない通常の触媒反応では、実際的あるいは仮想的に「活性点」と呼ばれる反応部位が存在し、この活性点の数（あるいは密度）を知ることによって、反応速度を予想できる。しかし、光触媒には活性点は存在しない。光吸収によって生じる励起電子と正孔が、光触媒の表面に吸着した反応基質と反応するだけである。したがって、触媒化学における「活性」の概念から離れて、「光触媒活性」を議論することが重要である（が、これを主張する研究者はほとんどない。これが、光触媒活性の議論をかみ合わなくしている1つの原因である）。光触媒が粉体などの固体であることをのぞけば、光化学の立場から見たその作用機序は、均一系の光反応系と何らかわらない。すなわち、(1) 光吸収による励起状態（励起電子-正孔）の生成、(2) 励起状態からの電子（正孔）移動による酸化還元反応、あるいは、(3) 脱励起（励起電子-正孔の再結合）の3過程に単純化できる。光触媒という材料の機能という点から考えれば、光触媒活性とは、この3過程によってきまる反応の速度に対応する。すなわち、より多くの光を吸収して励起状態をつくり、生じた励起電子と正孔を再結合させることなく化学反応に利用するのが活性の高い光触媒といえる。この意味では、高活性光触媒の条件は、(a) より広い波長範囲の光を効率よく吸収し、(b) 高い量子収率で励起電子と正孔を反応させることにある。

第一世代の光触媒設計：光触媒材料として用いられるのはほとんど酸化チタン(IV) (TiO_2 ・チタニア)である。1980年代に光触媒に関する研究がさかんになり、さまざまな種類の金属酸化物および硫化物が探索されてきた。光触媒設計としてまず考えられるのは、光触媒の組成制御、すなわち、どのような波長範囲の光を吸収するかを決定する要

素としての組成の制御であり、光触媒反応の初段階である光吸収の特性を決めるものである。紫外光しか吸収しない酸化チタンより長波長側の光を吸収する、いわゆる可視光応答型光触媒の探索はこの組成制御の範疇に入る。しかし、これだけで不十分であることは明らかで、たとえば、酸化チタンを考えた場合、おなじアナタース TiO_2 という結晶組成でも、その活性は大きくことなる。しかし、酸化チタン以外の光触媒では、この第一世代の域をでていないものがほとんどである。

第二世代の光触媒設計 組成がおなじでも大きく活性がことなることをうけて、結晶型や結晶性、粒子の大きさ、比表面積などの光触媒の構造制御が考察された。しかし、比表面積が大きいものが光触媒活性が高いなどの経験的な相関関係（理由はともかく、相関があるという意味）は数多く報告されているが、因果関係（なぜ構造や物性が反応速度を決定するのかという意味）についてはほとんど解明されていない。たとえば、焼成温度だけを変化させて調製した酸化チタンについて、焼成温度を上げると結晶性が向上して活性がよくなるが、上げすぎると比表面積が減少したり、アナタースがルチルに転移したりして、逆に活性が低下するなどという議論が多く報告されているが、一連のサンプルについて矛盾はない、という程度であり、ほかの方法、条件で調製した光触媒との相互比較が行われるわけではない（実際には、他の研究者が比較できるように市販品の活性との比較が行われることも少ない）。この意味では、単なる光触媒活性の経験的な評価がそれぞれ繰り返されているだけであり、（独善的に聞こえるかも知れないが）ほとんど進歩はない。すなわち、たとえ真に高活性な光触媒が見いだされたとしても、「なぜ、その活性が高いのか」については科学的な説明はなされていないと言える。

第三世代の光触媒設計 一欠陥準位の精密制御 一般的には光吸収によって生じる励起電子-正孔が、電子（正孔）移動による酸化還元を起こすか再結合するかのいずれかである、と説明されているが、光励起初期過程は価電子帯と伝導帯という非局在化した波動関数間の遷移であるため、電子と正孔を「活性種」と呼ぶような化学的などりあつかいは難しい。おそらく、励起電子-正孔（少なくとも励起電子）は何らかの準位にトラップされないかぎり、きわめて速やかに再結合（脱励起）するものと思われる。トラップされると寿命が伸びるとともに、電子のトラップではその位置が伝導帯のすぐ下であれば、伝導帯を介してトラップ間でのホッピングによる電子移動が可能であろう。数ある金属酸化物のうちで酸化チタンの光触媒活性が高いのは、このような適切な電子トラップの

存在のためであると想像している。いっぽう、同じ電子トラップでも深い（伝導帯の底よりずっと低い）場合には、移動が制限されて単に再結合中心としてはたらくと考えられる。このように結晶欠陥準位は光触媒活性に大きな影響をあたえる。これまでにわれわれは他に例がない研究として、光触媒の結晶欠陥量をもとめることができること、比表面積の比較的大きい（ $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上）光触媒では欠陥の大部分が表面に存在することや、調製や処理条件により欠陥量を制御できることを明らかにしてきた。結晶表面のトラップはその露出格子面の再構成構造によって生じると考えられるので、露出結晶面を規定した光触媒を調製することは、欠陥準位を質的、量的に精密制御できることを意味する。これまで非常に多くの研究者が光触媒の研究にとりこんでおり、再結合制御の重要性は広く認識されている。たとえば、ある光触媒の活性が低かったときに「再結合が多いために活性は低かった」程度の議論は頻繁に行われているが、上述のように、再結合もふくめた欠陥準位の重要性に着目しているのは、国内外を問わず研究代表者のグループだけである。

第三世代の光触媒設計—結晶形態制御による極限活性光触媒の設計と開発 光触媒について、やみくもに高活性化を考えるのは無意味である。前述のように、光触媒反応は光化学反応の一種であり、吸収される光子数以上の反応は起こらない。また、再結合の分だけはその効率が低下する。したがって、どれだけ効率よく励起電子と正孔をトラップできるのか、どこまで再結合を減らすことができるのか（研究代表者らは、その可能性を否定するわけではないが、再結合をゼロにできるとは考えていない）という極限は、単一あるいは少数の種類結晶面のみが露出した光触媒粒子にあると考えた。本研究では、このような観点にたつて結晶形態を制御することによって、以下のように極限的な活性をもつ光触媒の設計と開発を行う。

2. 研究の目的

世界最高性能の酸化チタン光触媒を調製する。具体的には、(1) 光触媒としてアナタース結晶をもつ酸化チタンに的をしぼり、新規に開発した塩化チタンの気相酸化反応によって、特定の結晶面だけが露出し、かつ $10 \sim 15 \text{ nm}$ の粒子の調製法を確立する。(2) 研究代表者が開発してきたさまざまな結晶欠陥量測定法に改良をくわえた上でもちいて、電子トラップとしての格子欠陥を評価し、これをフィードバックして適切な調製法・処理法を開発する。(3) 活性を決定するもうひとつの重要因子である光吸収特性を向上させるため、再結合中心となる構造部位を増加さ

せないで、吸収波長域を長波長化する調製法・処理法を開発して、さらなる高活性化をはかる。(4) 酸化チタン以外の金属酸化物光触媒に展開する。

3. 研究の方法

塩化チタン(IV)の気相酸化反応による十面体形状アナタース酸化チタン微粒子の調製法を最適化し、比較的大量に生産できる体制をとる。得られた十面体形状微粒子について、さまざまな手法により格子欠陥の質的（準位のエネルギー）および量的（欠陥量とその内部/表面の分布）に精密に計測し、種々のモデル反応系における光触媒活性との相関関係を吟味する。この際、調製後の加熱処理や水熱処理などが、格子欠陥に対して与える質的、量的な影響、および、その結果としての光触媒活性の増減について検討する。また、十面体形状アナタース酸化チタンを実用レベルで生産するパイロットプラントの設計を行うとともに、結晶形態制御を酸化チタンのべつの結晶型であるルチル、あるいは、酸化亜鉛や酸化タングステンなど他の金属酸化物へ展開し、結晶形態制御による光触媒の設計指針を確立する。

4. 研究成果

まず、塩化チタンを原料とする急速加熱・急速冷却気相酸化反応による十面体（あるいは八面体）形状酸化チタン調製の条件最適化をはかった。まず、急速加熱・急速冷却の実現と精密制御をはかるために、既存の赤外線電気炉と石英管、および白金箔を使用した加熱装置の改良を行った。反応ガスである塩化チタンと酸素の混合気体を石英管内を通過させながら、石英管の外壁に巻いた白金箔が赤外線を吸収し、その部分のみが加熱されて急速加熱・急速冷却が実現できる。ここでは、(1) 石英管の内径、(2) 白金の幅（加熱時間）、(3) 加熱設定温度、あるいは(4) 導入時の気体の加熱温度などの加熱条件について検討するとともに、装置を改良した。さらに、(5) 塩化チタンと酸素の混合比、(6) 流速、などの最適化を図り、大比表面積、シャープなエッジをもつ均質な十面体形状、および粒径の単分散化の指針が得られた。結晶形態を制御した光触媒微粒子の結晶欠陥量評価と形状との相関関係の解析については、上記の手法により調製したアナタース型酸化チタン微粒子について、これまでの研究代表者らが開発してきたさまざまな結晶欠陥測定法を駆使して、結晶欠陥の質（エネルギーレベル）、密度、および表面と内部の分布を解析し、特定の結晶面が露出していない通常の微結晶との比較や結晶面が接するエッジの鋭さなどがあたえる影響を統計解析にもとづいて検討し、この手法が有効であること

を確認した。さまざまな光触媒反応に対する光触媒活性評価と結晶形態の影響の解析については、試験対象とする6種類の光触媒反応について現有およびあらたに調製した酸化チタンを光触媒として用いてデータの収集を行い、上記の統計解析手法にもとづいて解析した結果、酸素を含む反応系の活性が、結晶形態を制御の影響を検討するのに有効であることを明かにした。

つぎに、結晶形態を制御したアナタース酸化チタン調製法の最適化をさらにすすめるとともに1回の合成で得られる酸化チタン量を増大させるべく、装置と運転条件の改良を行った結果、比表面積が $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ でほぼ均一な粒径の十面体形状アナタース型酸化チタン微粒子を1回あたり約5~10 gの収量で合成する条件を確立した。従来から水熱合成法により結晶形態を制御できることは知られていたが、粒子どうしの凝集、成長が起こる問題点があった。しかし、本研究の手法によって気相合成した微粒子はその表面が安定化しているため、凝集が起こりにくいと予想され、水熱処理条件下において、表面をよびバルクの結晶欠陥を減少させることができると期待できる。気相合成サンプルの水熱処理により、試料によりややばらつきはあるが、平均で数パーセントの活性向上が見られた。活性向上の程度が小さいのは、処理前においてすでに結晶性が高いためと思われる。このように調製した酸化チタン微粒子の構造・特性および光触媒活性の評価を行った。さらに、結晶欠陥による再結合の起こりやすさは励起波長すなわち吸収される光のエネルギーとも関連するため、既存の多波長照射分光器を利用して作用スペクトルを取得し、これにもとづいて再結合反応の解析を行った。また、フッ素や窒素などをカチオンとしてチタンイオンと置換させたいわゆるドーピング型酸化チタンについて、本研究の調製法を応用して後処理によりドーピングを行うことにより、可視光を吸収し、なおかつ結晶欠陥による再結合が少ない高活性可視光応答型酸化チタン光触媒を試作し、その反応機構を明らかにした。

光触媒活性を決定づける励起電子のトラップと電子-正孔の再結合を支配するのは欠陥準位であり、大部分は表面に存在する。結晶粒子の露出格子面を規定することは、この欠陥準位を質的、量的に制御することである。本研究では、まずアナタース型酸化チタンについて、8つの台形の(101)面と2つの正方形の(001)面をもつ十面体型粒子を気相反応により効率よく合成する手法を開発し、その構造精密制御を行った。具体的には反応条件として原料である塩化チタンと酸素の流量、混合比、予熱・反応温度および内部減圧度などを調整して、十面体形状アナタース型

酸化チタンの収量が最大となる条件を決定した。さらに、回収・後処理条件を最適化して凝集して二次粒子となることのない単分散ナノ粒子を得ることに成功した。得られた十面体形状アナタース型酸化チタンは期待どおり高い活性をもち、市販酸化チタンを大きく上回る活性をしめした。この原因を探るため、さまざまな物性（比表面積、粒子径、結晶子サイズ、結晶格子欠陥量など）を測定し、活性との相関を解析したが、いずれも決定的な因子ではなかった。そこで、粉末X線回折測定により得られる{001}および{101}面に垂直方向の結晶子の広がり（深さ）の比であるアスペクト比をとると、今回用いた気相合成反応系ではほぼ一定の範囲のアスペクト比をもつ粒子が得られ、その値が粒子質量あたりの表面積の最小値に相当する値にちかいたことが明らかになった。すなわち、本合成手法では一定量の反応中間体が2種類の安定な結晶格子面を露出しつつ、その表面積を最小にするように成長すると考えられる。また、さまざまな反応系における光触媒活性もアスペクト比がある一定の値をとるときに最大となり、その対応するアスペクト比は、前述の質量あたりの表面積が最小となる値にちかいものであった。

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7件）

(1) 不均一系光触媒反応の新展開—光—化学エネルギー変換と環境浄化, 大谷文章, 化学と工業, 65, 616-618 (2012) 査読なし

(2) Effect of Photoexcited Electron Dynamics on Photocatalytic Efficiency of Bismuth Tungstate, Amano, F.; Nogami, K.; Ohtani, B.; Yamakata, A., J. Phys. Chem. C, 115, 16598-16605 (2011)

査読あり/DOI: 10.1021/jp2051257

(3) Absorption and Action Spectra Analysis of Ammonium Fluoride-doped Titania Photocatalysts, Dozzi, M. V.; Ohtani, B.; Selli, E., Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 18217-18227 (2011) 査読あり/DOI: 10.1039/C1CP21558B

(4) Photocatalysis A to Z—What We Know and What We Don't Know, Ohtani, B., J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 11, 157-178 (2010) 査読あり

DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001

(5) What is Degussa (Evonik) P25? Crystal composition analysis, reconstruction from isolated pure particles, and photocatalytic activity test, Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.-O.; Li, D.; Abe, R., J. Photochem. Photobiol. A Chem., 216, 179-182 (2010) 査読あり

[学会発表] (計30件)

(1) Zhishun Wei, Bunsho Ohtani: 「Preparation, Characterization and Photo-catalytic Activity of Octahedral Anatase Titania Photocatalysts」, 化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会, 北海道大学学術交流会館 (20130129) [口頭発表]

(2) Marcin Janczarek, Zhuo Yang, Mai Takase, Bunsho Ohtani: 「Gas-Phase Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Decahedral Anatase Titania Particles」, 化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会, 北海道大学学術交流会館 (20130129) [口頭発表]

(3) 楊ジョウ・マルチン=ジャンチャレック・高瀬舞・大谷文章: 「十面体形状アナターズ酸化チタン(IV)微粒子の気相合成と構造・光触媒活性評価」, 第31回固体・表面光化学討論会, 大阪大学銀杏会館 (20121122) [口頭発表]

(4) Bunsho Ohtani, Mikako Sano, Mai Takase: "Crystalline Composition Analyses and Its Effect on the Photocatalytic Activities of Particulate Titania Photocatalysts" 17th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-17), Crowne Plaza Jacksonville Riverfront, USA (20121114)[Invited Lecture]

(5) Bunsho Ohtani: "Some Fundamental Aspects of Heterogeneous Photocatalysis" The 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, California Institute of Technology, USA (20120801)[Plenary Lecture]

(6) Bunsho Ohtani: "Revisiting Photocatalysis Studies in Their Thermodynamics and Kinetics for the Design of Highly Efficient Systems" The 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA7), HF Ipanama Park, Portugal (20120619)[Plenary Lecture]

(7) 大谷文章・マルチン=ジャンチャレック・魏志順・楊ジョウ: 「多面体形状酸化チタン微粒子の調製と光触媒活性」, 第30回固体・表面光化学討論会, 信州科学技術総合振興センター (20111121) [口頭発表]

(8) Bunsho Ohtani: "Action Spectrum Analysis for Better Understanding of Photocatalytic Activities in Liquid and Gas Phase Photocatalytic Reactions" Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces, Gdansk University of Technology, Poland (20110704)[oral]

(9) 大谷文章: 「光触媒反応再考—なにがわかって、なにがわかっていないのか」, 第51回オーロラセミナー, ハイランドふらの

(20110724) [依頼講演]

(10) 大谷文章・阿部竜・天野史章: 「作用スペクトル解析による光触媒反応の機構解明」, 第30回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 東京工業大学 (20110610) [総合講演]

(11) Bunsho Ohtani: "What is Degussa (Evonik) P25? A Study on Its Crystalline Composition and Anatase-Rutile Synergetic Effect on Photocatalytic Activities" 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Seogwipo KAL Hotel, Korea (20110524)[oral]

(12) Bunsho Ohtani, Fumiaki Amano: "Design and Fabrication of Metal Oxide Photocatalysts: Revisiting Principles and Mechanism of Photocatalysts" 219th ECS Meeting, Montreal Convention Center, Canada (20110502)[oral]

(13) Bunsho Ohtani: "Nano and Microstructured Materials with Chemical Functions: Anisotropic Particles for Catalysis and Photocatalysis" Nanotech Malaysia 2010: Conference on Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano 2010), Kuala Lumpur Conference Center, Malaysia (20101203)[Keynote Lecture]

(14) Bunsho Ohtani: "Design and Fabrication of Titania Photocatalysts: Revisiting Principles and Mechanism of Titania Photocatalysts" The 15th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO₂-15), Town & Country Resort of San Diego, USA (20101116)[Invited Talk]

(15) Bunsho Ohtani, Fumiaki Amano, Orlando Prieto, Satoshi Uchida, Tamaki Shibayama, Yoshihiro Terada.: "Highly active titania photocatalyst particles of controlled crystal phase, size, and polyhedral shapes" TOCAT6/APCAT5, Sapporo Convention Center (20100719)[oral presentation]

(16) 大谷文章: 「多面体形状アナターズ酸化チタンメソ粒子光触媒の設計と開発」, 第10回光触媒研究討論会, 東京大学先端科学技術研究センター (2010/07/14) [依頼講演]

[図書] (計3件)

(1) Design and Development of Active Titania and Related Photocatalysts, Ohtani, B., Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Application, 75-102 (2013).

(2) 作用および光音響スペクトル解析による光触媒評価, 大谷文章, 感染症・シックハウス対策と太陽光水素生成のための可視光応答型半導体光触媒, 229-306 (2012)

(3) Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures, Ohtani, B., Advances in Inorganic Chemistry, 63, 395-430 (2011).

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等：

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷 文章 (OHTANI BUNSHO)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号： 80176924

(2) 研究分担者

天野 史章 (AMANO FUMIAKI)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教

研究者番号： 10431347

2010～2011年度のみ

(3) 連携研究者

(なし)