

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550239

研究課題名(和文) 金属酸化物表面修飾による酸化チタンバンドエネルギー微調節および強吸着サイトの創出

研究課題名(英文) Fine Band Engineering of TiO₂ by the Surface Modification with Molecular Scale Metal Oxide Clusters

研究代表者

多田 弘明 (TADA, Hiroaki)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：60298990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、第一遷移金属酸化物ナノクラスター表面修飾TiO₂(MOs/TiO₂)を調製し、その熱および光触媒活性を系統的に調べると共に活性支配因子を解明した。また、MOs/TiO₂の中でも、Co₂O₃/TiO₂は、TiO₂のUV光活性を維持しつつ高い可視光活性(300 < 波長 < 800 nm)を発現すると同時に熱触媒活性(波長 > 800 nm)を合わせ持つことを見出し、これが理想的な“ソーラー環境触媒”になりうることを示した。平成24年度～平成26年度までの研究成果をまとめてレビューとして公表した(J. Phys. Chem. C 2014, 118, 12077-12086)。

研究成果の概要(英文)：Molecular scale oxides of 3d metals were formed on TiO₂ with the loading amount precisely controlled by using the CCC technique (MOs/TiO₂). The photocatalytic activity of MOs/TiO₂ for the degradation of organic pollutants was systematically studied. Among them, Co₂O₃, Fe₂O₃ and NiO/TiO₂ exhibit a high level of visible-light activity (400 < wavelength < 800 nm) with the UV-light activity of TiO₂ maintained (wavelength < 400 nm). Co₂O₃ /TiO₂ also has a thermocatalytic activity (wavelength > 800 nm), and it can be a promising “solar environmental catalyst” effectively utilizing the sunlight as an energy source. Further, we clarified the factors for affecting photocatalytic and thermocatalytic activities on the basis of experimental and DFT calculation results.

研究分野：無機物理化学

キーワード：光触媒

1. 研究開始当初の背景

環境汚染が深刻化しつつある状況の下で、光源として太陽光を有効に利用できる TiO₂ 光触媒の可視光応答性に関する研究が世界的規模で精力的に行われている。この場合のポイントは TiO₂ に可視光活性を発現させると同時に UV 光活性を増大させることである。TiO₂ 可視光応答性の代表的な方法は、遷移金属イオンドーピングであるが、可視光応答性が得られても多くの場合 UV 光活性の低下を招く。この原因は、TiO₂ バルク中に形成されたドーピングレベルが電子-正孔対の再結合中心として働くためである。この問題を解消するために、最近、TiO₂ 可視光応答性の新しいアプローチとして、含浸法を用いた金属酸化物による TiO₂ 表面修飾法が橋本(東大)および横野(九工大)らの研究グループによって開発された。この表面修飾法は、TiO₂ の UV 光活性を維持しながら既存の TiO₂ に容易に可視光応答性を発現させることができることから大きな注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、独自に開発した化学吸着熱処理 サイクル (CCC) 法を用いた極微サイズの遷移金属酸化物 (MO) クラスタ表面修飾による TiO₂ バンドエネルギーのファインチューニングおよび強吸着サイトの創出を通じて、高い可視光活性と UV 光活性を合わせもつ実用可能な環境浄化用光触媒 (MO/TiO₂) を作製することである。

3. 研究の方法

平成24年度 - CCC法における MO クラスタ担持量とバンドエネルギーの関係を求める：

- (1) CCC法による各種 MO/TiO₂ の作製
- (2) MO/TiO₂ のバンドエネルギーの決定
- (3) 密度汎関数理論 (DFT) 計算による MO/TiO₂ の電子構造解析

平成25年度 - 光触媒活性評価を行う：

可視光および UV 照射下における各種 MO/TiO₂ の活性評価、寿命評価および吸着特性評価

平成26年度 - 光触媒活性の支配因子を明らかにする：

MO/TiO₂ の光触媒 (可視光 + UV 光) 活性支配因子の検討

4. 研究成果

本研究の研究成果の詳細を以下に列挙する。

(1) オリジナルの CCC 法を用いて、TiO₂ 表面に極微サイズの各種 3d 金属酸化物を、担持量を精密に制御しながら形成させることに成功した。

(2) 酸化鉄表面修飾 TiO₂ の EXAFS スペクトルは、酸化鉄種が TiO₂ 表面に単核または二核の Fe₂O₃ クラスタとして存在することを示した。さらに密度汎関数理論 (DFT) 計算により Fe₂O₃/TiO₂ モデル系の構造最適化を行い、大きな吸着エネルギーが得られることが明

らかになった。

(3) MOs/TiO₂ の光学特性を調べた結果、金属酸化物クラスタの担持量が増加するにつれて、TiO₂ の吸収端がレッドシフトしバンドギャップが連続的に減少する、一方で、バルク金属酸化物に特徴的な d-d 遷移吸収は非常に弱いことが明らかになった。

(4) 価電子帯 X 線光電子分光法 (XPS) を用いて MOs/TiO₂ の電子占有レベルについて調べた結果、金属酸化物クラスタ担持量の増加に伴って TiO₂ の価電子帯上端エネルギーが連続的に上昇することが明らかとなり、これがバンドギャップ減少の原因であることを示した。さらに、この結論は DFT 計算によっても裏付けられると共に、バンドギャップの減少で出現した可視光吸収が、金属酸化物クラスタの表面サブバンドから TiO₂ 伝導帯への電荷移動吸収に帰属されることが明らかになった。

(5) 各種 MO クラスタを形成させた多孔質 TiO₂ 薄膜電極の電気化学測定から、MO クラスタが酸素の還元に対する良い電極触媒として作用することを見出した。

(6) 水および空気モデル汚染物質として、それぞれ 2-ナフトールおよびアセトアルデヒドを用いて、これらの分解反応に対する MOs/TiO₂ の熱および光 (可視・UV) 触媒活性の評価を行った結果、以下のことが判明した。

特に、Mn₂O₃、Co₂O₃、V₂O₅ 表面修飾 TiO₂ が高い熱触媒活性を示す。

特に、Co₂O₃、Fe₂O₃、NiO 表面修飾 TiO₂ が高い可視光活性を発現する、また Fe₂O₃ 系では、同時に UV 光活性も著しく増大する。

MOs/TiO₂ の光触媒活性は、MO クラスタ担持量に強く依存し、最適担持量が存在する。また、その最適値は MO および反応の種類によって決まる。

(7) 実験および DFT 計算結果に基づき、MOs/TiO₂ の光 (可視・UV) 触媒活性に対する MO クラスタの作用機構を解明した。

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 18 件)

Molecular Scale Transition Metal Oxide Nanocluster-Surface Modified Titanium Dioxide as Solar Activated Environmental Catalysts. Hiroaki Tada, Qiliang Jin, Anna Iwaszuk, Michael Nolan, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 12077-12086 (Feature Article). (査読有) DOI: 10.1021/jp412312m

Multi-Electron Oxygen Reduction by a Hybrid Visible-Light-Photocatalyst Consisting of Metal-Oxide Semiconductor and Self-Assembled Biomimetic Complex. Shin-ichi Naya, Tadahiro Niwa, Ryo Negishi, Hisayoshi Kobayashi, Hiroaki Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 26887-26893. (査読有) DOI: 10.1002/anie.201408352

Highly Active Supported Plasmonic Photocatalyst Consisting of Gold Nanoparticle-Loaded Mesoporous Titanium(IV) Oxide Over-layer and Conducting Substrate. Takahiro Kume, Shin-ichi Naya, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 26887-26893. (査読有) DOI: 10.1021/jp5094542

Visible-Light-Induced Electron Transport from Small to Large Nanoparticles in Bimodal Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Oxide. Shin-ichi Naya, Tadahi Niwa, Takahiro Kume, Hiroaki Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7305-7309. (査読有) DOI: 10.1002/anie.201402939

Photocatalytic Current Doubling-Induced Generation of Uniform Selenium and Cadmium Selenide Quantum Dots on Titanium(IV) Oxide. Musashi Fujishima, Kentaro Tanaka, Naoki Sakami, Masataka Wada, Katsuyuki Morii, Takanori Hattori, Yasutaka Sumida, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 8917-8924. (査読有) DOI: 10.1021/jp410794j

Loading Effect in Copper(II) Oxide Cluster-Surface Modified Titanium(IV) Oxide on the Visible- and UV-Light Activities. Qiliang Jin, Musashi Fujishima, Anna Iwaszuk, Michael Nolan, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 23848-23857. (査読有) DOI: 10.1021/jp4085525

Simultaneous induction of high level thermal and visible-light catalytic activities to titanium(IV) oxide by surface modification with cobalt(III) oxide clusters. Qiliang Jin, Hironori Yamamoto, Kotaro Yamamoto, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 20313-20319. (査読有) DOI: 10.1039/C3CP54304H

Bifunctionality of Rh Modifier on TiO₂ and Working Mechanism of Rh/TiO₂ Photocatalyst under Irradiation of Visible-Light. Sho Kitano, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, Yasufumi Mitani, Yoshio Nosaka, Hiroyuki Asakura, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka, Hiroaki Tada, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 11008-11016. (査読有) DOI: 10.1021/jp311801e

Photodesposition of Copper Sulphide Nanocrystals on Titanium(IV) Oxide Nanorods and the Application to Smart Window. Sho-ichi Eda, Koki Moriyasu, Musashi Fujishima, Satoyuki Nomura, Hiroaki Tada, *RSC Advances*, **2013**, *3*, 10414-10419. (査読有) DOI: 10.1039/C3RA40947C

Manganese Oxide-Surface Modified Titanium(IV) Dioxide as Environmental Catalyst. Qiliang Jin, Hiroshi Arimoto, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *Catalysts*, **2013**, *3*, 444-454. (査読有) DOI: 10.3390/catal3020444

Rapid and Complete Removal of Nonylphenol by Gold Nanoparticle-Rutile Titanium(IV) Oxide Plasmon Photocatalyst. Shin-ichi Naya, Tomoyuki Nikawa, Keisuke Kimura, Hiroaki Tada, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 903-907. (査読有) DOI: 10.1021/cs400169u

Origin of the Visible-Light-Response of Nickel(II) Oxide Cluster-Surface Modified Titanium(IV) Dioxide. Anna Iwaszuk, Michael Nolan, Qiliang Jin, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 2709-2718. (査読有) DOI: 10.1021/jp306793r

One-Step Selective Aerobic Oxidation of Amines to Imines by Gold Nanoparticle-Loaded Rutile Titanium(IV) Oxide Plasmon Photocatalyst. Shin-ichi Naya, Keisuke Kimura, Hiroaki Tada, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 10-13. (査読有) DOI: 10.1021/cs300682d

In-Situ Room Temperature Synthesis of Polyaniline-Gold-Titanium(IV) Dioxide Heteronanojunction System. Yukihide Kitamura, Tadahi Niwa, Shin-ichi Naya, Takanori Hattori, Yasutaka Sumida, Hiroaki Tada, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 520-522. (査読有) DOI: 10.1039/C2CC37172C

Prediction of the Main Route in the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Organics in Water by Density Functional Theory Calculations. Hiroaki Tada, Qiliang Jin, Hisayoshi Kobayashi, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 3457-3461. (査読有) DOI: 10.1002/cphc.201200382

Low Temperature-Synthesis of BiVO₄ Nanorods Using Polyethylene Glycol as a Soft Template and the Visible-Light-Activity for Copper Acetylacetonate Decomposition. Sho-ichi Eda, Musashi Fujishima, Hiroaki Tada, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, *125*, 288-293. (査読有) DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.038

Photocatalytic Activities of Tin(IV) Oxide-Surface Modified Titanium(IV) Dioxide Show a Strong Sensitivity to the TiO₂ Crystal Form. Qiliang Jin, Musashi Fujishima, Michael Nolan, Anna Iwaszuk, Hiroaki Tada, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 12621-12626. (査読有) DOI: 10.1021/jp302493f

Molecular Metal Oxide Cluster-Surface Modified Titanium(IV) Dioxide Photocatalysts. Michael Nolan, Anna Iwaszuk, Hiroaki Tada, *Aust. J. Chem.*, **2012**, *65*, 624-632. (査読有)

〔学会発表〕(計 34 件)
国際学会

2015 MRS Spring Meeting, April 6-10, 2015, San Francisco, USA. H. Tada, "Metal Complex-Hybridized Semiconductor Photocatalysts for Solar Chemical Transformations" (Invited talk).

20 th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, July 27-August 1, 2014, Berlin, Germany. S.-I. Naya, T. Kume, H. Tada, "Visible-Light Induced Long-range Charge Separation in Gold Nanoparticle-Incorporated Mesoporous Titanium(IV) Oxide Film Formed on Fluorine-Doped Tin(IV) Oxide".

20 th International Conference on Photochemical

Conversion and Storage of Solar Energy, July 27-August 1, 2014, Berlin, Germany. M. Yoshii, M. Wada, H. Takahashi, M. Fujishima, H. Tada, "Performance Optimization of CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with CuS/mesoporous SnO₂ Cathode".

3rd International Conference on Nanotek & Expo, December 2-4, 2013, Las Vegas, USA. H. Tada, "Molecular Scale First Transition Metal Oxide Cluster-Surface Modified Titanium(IV) Oxide as Solar Environmental Catalyst" (Invited talk).

3rd International Conference on Nanotek & Expo, December 2-4, 2013, Las Vegas, USA. S. Naya, H. Tada, "Gold Nanoparticle/Rutile Titanium(IV) Oxide Plasmon Photocatalyst as environmental Catalyst: Removal of Phenol Derivatives" (Invited talk).

6th International Conference on Gold Science & Technology and Its Applications (Gold 2012), September 5-8, 2012, Tokyo, Japan. S. Naya, H. Tada, "Amine Oxidation by Au/TiO₂ Plasmon Photocatalyst".

6th International Conference on Gold Science & Technology and Its Applications (Gold 2012), September 5-8, 2012, Tokyo, Japan. T. Kiyonaga, H. Tada, "Size Dependent Hydrogen Peroxide Activation of Titanium(IV) Dioxide-supported Gold Nanoparticles".

19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, July 29-August 3, 2012, Pasadena, USA. Q. Jin, M. Fujishima, M. Nolan, H. Tada, "Photocatalytic Activities of Tin Oxide-Surface Modified Titanium(IV) Dioxide (Rutile vs. Anatase)".

19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, July 29-August 3, 2012, Pasadena, USA. M. Fujishima, Y. Jin-nouchi, H. Tada, "Photochemical Synthesis of PbSe Quantum Dots on Titanium Dioxide by Two-Step Photodeposition Technique".

国内学会

バナジン酸ピスマスと生体模倣型銅二核錯体からなるハイブリッド可視光光触媒によるアルコール類の選択的酸化反応. 納谷真一、多田 弘明 第 115 回触媒討論会 成蹊大学 (東京), 2015 年 3 月 24 日

金(コア)-硫化銅(シェル)ハーフカットナノエッグ粒子の合成と可視光水分解への応用. 高山 晃一、久米 貴大、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

銅錯体吸着バナジン酸ピスマスによる酸素多電子還元と可視光光触媒反応への応用. 根岸 凌、納谷 真一、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

金ナノ粒子担持酸化チタン光触媒による水

素発生における銅担持効果. 佐藤 雄一、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

銅電極をカソードとして用いた水素製造光電気化学(PEC)セル. 坂本 一樹、田中 健太郎、藤島 武蔵、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

PbS 量子ドットのサイズ制御が可能な CD-2PD 法の開発と水素製造光電気化学セルへの応用. 田中 健太郎、藤島 武蔵、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

酸化チタンとフェノールおよびその誘導体による表面電荷移動錯体の形成とメカニズムの解明. 堀 寛茂、村田 裕介、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

酸化チタンと安息香酸及び誘導体による表面電荷移動錯体の形成とメカニズムの解明. 村田 裕介、堀 寛茂、多田 弘明 2014 年度 色材研究発表会 名古屋市工業研究所 (愛知), 2014 年 10 月 23-24 日

パイモータル金ナノ粒子担持酸化チタンにおける可視光誘導電子輸送とそのアゾベンゼン一段階合成への応用. 納谷 真一、多田 弘明 第 114 回触媒討論会 広島大学 (広島), 2014 年 9 月 25-27 日

金ナノ粒子(コア)-硫化カドミウム(シェル)ナノ複合体の合成とプラズモニク光触媒への応用. 久米 貴大、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 東京理科大学 (東京), 2014 年 9 月 3-5 日

金ナノ粒子担持酸化チタン系プラズモニク光触媒による水の酸化. 和田正孝、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 東京理科大学 (東京), 2014 年 9 月 3-5 日

CdSe 量子ドット担持酸化チタン薄膜電極の作製と量子ドット増感太陽電池への応用. 吉井 まり、田中 健太郎、藤島 武蔵、多田 弘明 85th JSCM Anniversary Conference タワーホール船堀 (Tokyo), 2013 年 10 月 24-25 日

Bi₂S₃ 量子ドット担持ルチル形ナノロッドの合成およびその光学特性評価. 森安 洸貴、藤島 武蔵、多田 弘明 85th JSCM Anniversary Conference タワーホール船堀 (Tokyo), 2013 年 10 月 24-25 日

パイモータル金ナノ粒子担持酸化チタン系プラズモン光触媒によるニトロベンゼンからアゾベンゼンの一段階合成. 久米 貴大、丹羽 理大、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 85th JSCM Anniversary Conference タワーホール船堀 (Tokyo), 2013 年 10 月 24-25 日

硫化銅量子ドット担持多孔質酸化スズ薄膜の調製. 和田 正孝、藤島 武蔵、多田 弘

明 2013 年電気化学秋季大会 東京工業大学(東京), 2013 年 9 月 27-28 日
 セレンおよび金属セレン化物量子ドット担持酸化チタンの光化学合成とその光エネルギー変換機能. 田中 健太郎、藤島 武蔵、多田 弘明 2013 年電気化学秋季大会 東京工業大学(東京), 2013 年 9 月 27-28 日
 酸化銅(II)表面修飾 - 酸化チタンの可視光光触媒活性. 金 奇良、藤島 武蔵、多田 弘明 2013 年電気化学秋季大会 東京工業大学(東京), 2013 年 9 月 27-28 日
 金ナノ粒子担持酸化チタン光触媒によるアセトアルデヒド分解反応における金粒子サイズ効果. 二川 智行、納谷 真一、多田 弘明 第 112 回触媒討論会 秋田大学(秋田), 2013 年 9 月 18-20 日
 界面活性剤/金ナノ粒子担持酸化チタン系ヘテロ超分子プラズモン光触媒によるフェノール類高速分解. 納谷 真一、多田 弘明 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 名古屋工業大学(名古屋), 2013 年 9 月 18-20 日
 パイモータル金ナノ粒子担持酸化チタン系プラズモン光触媒の合成およびそれを用いたニトロベンゼン還元反応. 丹羽 理大、木村 啓祐、納谷 真一、藤島武蔵、多田 弘明 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 名古屋工業大学(名古屋), 2013 年 9 月 18-20 日

21 TiO₂ 表面における p-クレゾールの可視光部分酸化反応. 堀 寛茂、金 奇良、藤島 武蔵、多田 弘明 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 名古屋工業大学(名古屋), 2013 年 9 月 18-20 日

22 金ナノ粒子担持金属酸化物プラズモン光触媒を用いたイミン類の一段階選択的合成. 納谷 真一、多田 弘明 第 111 回触媒討論会 関西大学(大阪), 2013 年 3 月 25-26 日

23 BiVO₄ 可視光光触媒によるアミン類部分酸化反応における銅錯体添加効果. 堀 寛茂、納谷 真一、藤島 武蔵、多田 弘明 2012 年度 色材研究発表会 大阪府立大学(大阪), 2012 年 9 月 20-21 日

24 金ナノ粒子担持酸化チタンプラズモン光触媒によるアセトアルデヒド気相分解反応. 二川 智行、木村 啓祐、納谷 真一、藤島武蔵、多田 弘明 2012 年度 色材研究発表会 大阪府立大学(大阪), 2012 年 9 月 20-21 日

25 セレン化鉛量子ドット担持酸化チタンの光化学的合成とその光エネルギー変換機能. 田中 健太郎、陣内 康亮、藤島 武蔵、多田 弘明 2012 年度 色材研究発表会 大阪府立大学(大阪), 2012 年 9 月 20-21 日

〔図書〕(計 1 件)

Shin-ichi Naya, Hiroaki Tada, *Light Harvesting Nanomaterials*, 2015, pp. 78-99 (総頁数 147), Bentham Science Publishers.

〔産業財産権〕
 出願状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等

6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 多田 弘明 (TADA Hiroaki)
 近畿大学・理工学部・教授
 研究者番号：60298990

(2) 研究分担者 ()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：