

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750204

研究課題名(和文) ナノ表面構造によって光キャリア制御された高性能光触媒粒子の開発

研究課題名(英文) Development of highly active photocatalytic particles with photocarrier control by nanolevel surface structure

研究代表者

村上 直也 (Murakami, Naoya)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10452822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：「なぜ、特定の露出結晶面を有する形状制御された酸化チタン粒子が高い光触媒活性を示し、表面形態によって活性が変化するのか」を明らかにするために、我々によって開発された二重励起光音響分光法を用いることによって励起電子挙動の解析を行った。その結果、形状制御された粒子が高活性である理由は欠陥量のみでは説明できないこと、および、形状制御された粒子上では電子が蓄積した状態が形成されても、それが再結合中心として働いておらず、このことが高活性化の一因であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Photoacoustic spectroscopic (PAS) analysis was carried out in order to reveal the reason why titanium(IV) oxide photocatalysts with specific exposed crystal faces show excellent photocatalytic performance. The results of PAS analysis indicated that the reason can be explained not by amount of defective sites, but by formation of electron accumulated state which does not act as recombination center.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：光触媒 ナノ材料 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンをはじめとする半導体光触媒は、空気浄化に代表されるような有機物分解反応や、水分解・炭酸ガス還元で代表されるようなエネルギー変換反応をクリーンに進行させる材料として近年注目を集めている。しかし、多くの光触媒反応の効率は100パーセントにほど遠く、効率よく光励起により生成した電子と正孔が反応に利用されるような次世代の光触媒粒子を開発する必要がある。

近年、特定の露出結晶面から構成される粒子を合成し、その露出結晶面の種類・比率を変化させることによる新たな高性能化の試みがある。我々の研究グループにおいても、酸化チタン粒子の表面構造制御や粒子サイズ制御を行うことにより、有機物分解反応における高活性化を報告している(たとえば、N. Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3062; N. Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 419)。しかし、これらの露出結晶面の存在がどのように高活性化に寄与しているかという明確な結論は得られていない。そのため、どのような表面構造を有する粒子がどのような反応に最適であるかは、実験的に試行錯誤を重ねる必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで不明瞭であった「なぜ、特定の露出結晶面を有する粒子が高い光触媒活性を示し、表面形態によって活性が変化するのか」を明らかにすることである。我々は、これまで特定の露出結晶面を有する酸化チタンナノ粒子において、粒子表面の反応特性が結晶面によって異なることにより、酸化・還元反応のサイトが分離し、結晶面選択的な反応が進行することを提案してきた(図1)。一方で、なぜ結晶面の種類によってそのような差が生じるかといった疑問や、露出結晶面が半導体粒子物性(比表面積、結

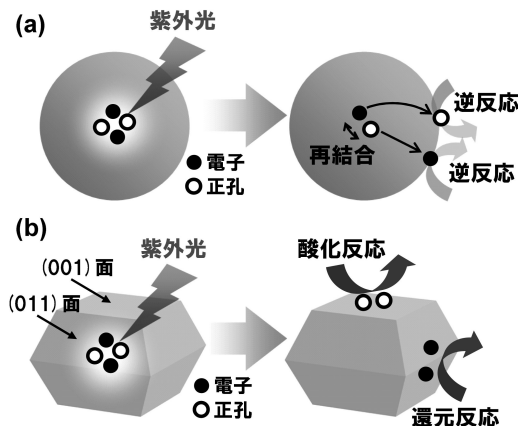


図1：(a)球状酸化チタン，(b)特定の露出結晶面から構成される酸化チタン上における光触媒反応

晶性、一次粒子径、二次粒子径)に及ぼす影響に関する知見は未だ得られていない(図2)。

本研究では上記の問題を解決するために、これまで我々によって開発された表特定の露出結晶面から構成される酸化チタン粒子を中心に、粒子の表面構造がそれぞれの酸化・還元反応の速度および光触媒粒子の基本物性にどのような影響を及ぼし、結果として光触媒の反応特性にどのように関与するかを明らかにする。

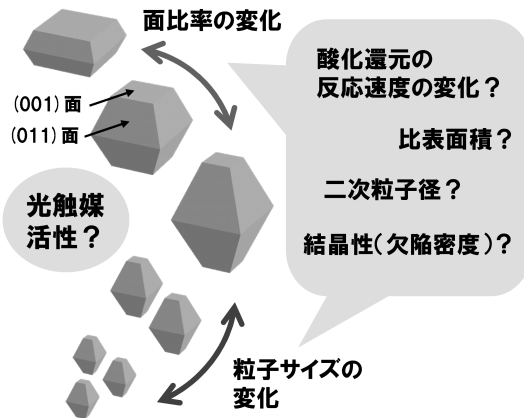


図2：結晶形態の変化に伴う光触媒粒子の物性、反応特性の変化

3. 研究の方法

我々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アナターズ・ルチル・ブルッカイト型の酸化チタン粒子を水熱合成法により調製し、それらの基本物性(粒子形状、結晶構造、比表面積、二次粒子径)や酸化・還元反応特性を二重励起光音響分光法などの分析法によって解析した。また、調製された粒子のアセトアルデヒドやトルエン分解の光触媒性能を評価し、表面構造が光触媒粒子の物性に与える影響を解析し、それらと光触媒活性の相関について検討を行った。

(1) 表面構造制御されたアナターズ・ルチル・ブルッカイト型の酸化チタン粒子は以下の水熱合成法により調製した。

【十面体形状アナターズ】ペルオキシチタン酸をポリビニールアルコール存在下で水熱処理することにより、{001}と{011}を露出結晶面として有するアナターズ型の十面体形状粒子を調製した(参考文献:N. Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3062; N. Murakami et al., J. Molec. Catal. A: Chem., 358 (2012) 106)。

【ロッド形状ルチル】三塩化チタンを出発物質とし、構造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、{110}と{111}を露出結晶面として有するロッド形状粒子を調製した(参考文献:E. Bae et al., J. Mol. Catal. A: Chem. 300 (2009) 72; N.

Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 419).

【ロッド形状ブルッカイト】グリコール酸を配位させたペルオキシチタン酸を構造制御剤存在下で水熱処理することによりロッド形状粒子の調製を行った(参考文献: M. Kobayashi et al., J. Mater. Sci. 43 (2008) 43).

(2) 我々によって開発された二重励起光音響分光法を用いて酸化チタン中の励起電子挙動の解析を行った。これにより、光触媒反応場にきわめて近い励起条件下・時間スケールでの電子の反応性および結晶欠陥量の解析を粒子そのままの状態で行うことができる(たとえば, N. Murakami et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 172 (2007) 429; N. Murakami et al., J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11927)。

本研究では、さまざまな粒子サイズを有する十面体形状アナタース型粒子において、結晶性の指標となる結晶欠陥量(Ti^{3+} 量)を定量すること、および、還元反応性を評価することにより、特定の露出結晶面を有する粒子が高い光触媒活性を示し、粒子サイズによって活性が変化する理由を調査した。

4. 研究成果

(1) 表面構造制御されたアナタース・ルチル・ブルッカイト型の酸化チタン粒子を水熱合成法により調製し、その表面形態(露出結晶面の種類・比率・粒子サイズ)がどのように光触媒反応の特性に寄与するかを考察した。表面構造制御されたアナタース・ルチルの調製法においてはこれまでの研究結果より知見が得られているため、先ずブルッカイト型酸化チタンの調製法と、その表面形態とトルエン気相分解反応の活性の相関について検討を行った。

表面構造制御されたブルッカイト型酸化チタンは、既報の調製法(M. Kobayashi et al., J. Mater. Sci. 43 (2008) 43)を改良し、前駆体水溶液にポリビニルアルコールもしくはポリビニルピロリドンを追加することによって、ナノロッド形状粒子のアスペクト比を変化させることに成功した。また、電子顕微鏡による粒子形状の観察および電子線回

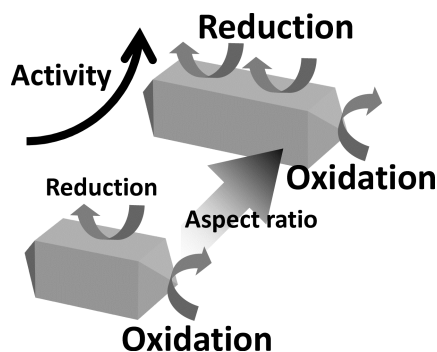


図3: ロッド形状ブルッカイト型酸化チタン上におけるトルエン分解反応

折パターンの解析結果より露出結晶面は主に{210}側面と{212}, {001}先端面であり、酸化・還元反応場を光電着法により同定したところ、{210}側面において還元反応が、先端面において酸化反応が優先的に進行すると考えられる。

ロッド形状ブルッカイトの紫外光照射下におけるトルエン気相分解反応の光触媒活性の評価結果より、ナノロッドのアスペクト比が変わることによって光触媒活性も変化するを明らかにした(図3)。この変化は、酸化チタンのバンド構造と酸化・還元反応の電位の関係によって説明することが可能である。酸化チタンを用いた場合、酸素還元電位と伝導帯下端のエネルギーオフセットは、トルエンの酸化電位と価電子帯上端のそれより小さいため、還元反応が律速に陥りやすい。高アスペクト比を有する酸化チタンは広い還元反応面を有しているため、還元反応の律速を補償し、酸化還元反応面の面積比率が最適化されたことが高い光触媒活性に繋がったと考えられる。

(2) 二重励起光音響分光法を粒子サイズ制御された十面体形状アナタース型粒子に適用し、その電子挙動の解析を行った。まず、結晶性の指標となる Ti^{3+} 量の定量を行ったところ、粒子サイズと Ti^{3+} 量の間には市販の球状粒子と同様の負の相関関係がみられた(図4)。このことは、表面構造にかかわらず Ti^{3+} 量は粒子サイズ(比表面積)によって主に支配されることを示唆している。従来、アナタース型十面体形状粒子をはじめとする表面構造制御された粒子には結晶欠陥が少なくこれが高活性の一因と考えられてきたが、今回得られた結果は形状制御された粒子が高活性である理由は欠陥量のみでは説明できないことを意味している。

一方で、 Ti^{3+} 量とアセトアルデヒド分解の光触媒活性の関係においては、十面体形状粒子が正の相関関係を示したのに対し、市販の球状粒子では負の相関関係を示した(図5)。このことは、十面体形状粒子では Ti^{3+} の多い試料が高い光触媒活性を示すことを意味し

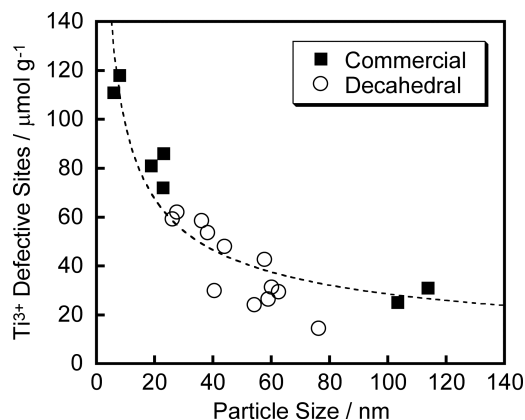


図4: 市販の球状粒子および十面体形状粒子における粒子サイズと欠陥量の関係

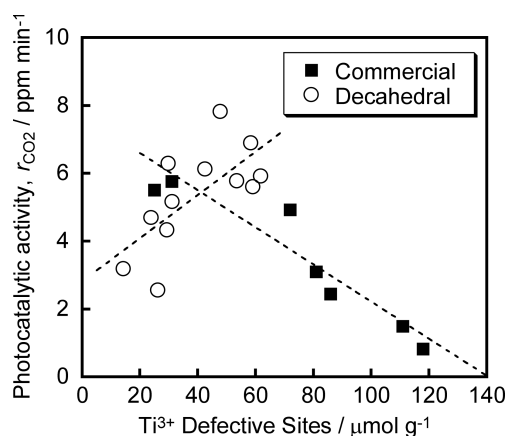


図5：市販の球状粒子および十面体形状粒子における欠陥量とアセトアルデヒド分解活性の関係

ており、形成される Ti³⁺の特性が球状粒子のそれとは異なっていると考えられる。つまり、形状制御された粒子上では電子が蓄積した状態が形成されても、それが再結合中心として働いておらず、このことが高活性化の一因であると考えられる。

また、電子の還元反応性についても検討を行ったが、粒子サイズとの還元反応性の間に明確な相関関係は見られなかった。そこで、赤外領域における電子の過渡吸収の情報を取得するための二重励起光音響分光法の改良にも着手した。近赤外領域の発光ダイオードを用いることにより、より浅い準位にトラップされた電子を検出することに成功した。今後、本手法を表面構造制御された酸化チタン粒子に適用していくとともに、より浅いエネルギー順位にトラップされた電子を検出するべくフーリエ変換型赤外分光装置と組み合わせた解析を行っていく予定である。

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 4件)

村上直也：「光音響分光法による半導体光触媒の評価」,触媒,査読無,Vol. 55, No.3、2013, pp. 172-177

Naoya Murakami, Daisuke Saruwatari, Toshiki Tsubota, Teruhisa Ohno, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over Shape-Controlled Titanium(IV) Oxide Nanoparticles with Co-catalyst Loading", Current Organic Chemistry, 査読有, Vol. 17, 2013, pp. 2449-2453
DOI: 10.2174/13852728113179990058

Sho Kitano, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, Yasufumi Mitani, Yoshio Nosaka, Hiroyuki Asakura, Kentaro Teramura,

Tsunehiro Tanaka, Hiroaki Tada, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami, "Bifunctionality of Rh³⁺ Modifier on TiO₂ and Working Mechanism of Rh³⁺/TiO₂ Photocatalyst under Irradiation of Visible Light", Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 117, 2013, pp. 11008-11016
DOI: 10.1021/jp311801e

Kazuhiko Maeda, Naoya Murakami, Teruhisa Ohno, "Dependence of Activity of Rutile Titanium(IV) Oxide Powder for Photocatalytic Overall Water Splitting on Structural Properties", Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 118, 2014, pp. 9093-9100
DOI: 10.1021/jp502949q

[学会発表](計 1件)

村上直也, 近藤健太郎, 横野照尚：「グラファイト型窒化炭素と可視光応答型金属酸化物の複合による光触媒反応」, 第110回触媒討論会 2012年9月24日, 九州大学(福岡市)

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・准教授
研究者番号：10452822