

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05591

研究課題名(和文) 固体塩基・酸を利用した高活性可視光応答型光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of visible-light sensitive photocatalyst with high activity using solid base and acid

研究代表者

加古 哲也 (Kako, Tetsuya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：00399411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：可視光応答型光触媒は室内に存在するVOC(揮発性有機物)などの様々な有害物質を分解除去する有効な方法の一つであるが、たいていの場合、活性あるいは安定性が不十分であるという課題をかかえている。そこで、本研究では可視光応答型半導体(例えば、酸化タングステン)に固体塩基や固体酸で処理することによって既存の光触媒材料の活性及び耐久性の向上を図ることにした。その結果、その処理によりバンド構造の再調整などが生じ、その活性は酸化タングステン単独に比べて固体塩基処理で、約100倍、そして固体酸塩基を含むと考えられる赤土(ユビキタス材料)で表面処理した場合、約500倍活性が向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：An effective method for indoor air cleaning is decomposition of harmful organic compounds such as VOCs in houses by using a visible-light sensitive photocatalytic reaction. Most of the photocatalysts have problems in their low activity or stability. In this study to solve this problem surface treatment (solid base and acid loading) was done on visible light sensitive photocatalysts including WO₃. As a result, the band structures were tuned better. We found that solid base loaded WO₃ showed 100 times higher photocatalytic activity than pure WO₃; the activity of the red-clay-(with solid base and acid)-loaded WO₃ enhanced by about 500 times compared with that of WO₃.

研究分野：理工系

キーワード：光触媒 可視光 固体塩基 環境浄化

1. 研究開始当初の背景

(1) 我々の生活空間には VOC (揮発性有機物) など様々な有害物質が存在するため、安心・安全な生活を過ごすにはこの VOC 等を除去する必要がある。様々な方法が提案されているが、その有効な方法の 1 つに光触媒反応による浄化技術がある。現在、光触媒としてはアナターゼ型酸化チタン (バンドギャップ 3.2 eV) が幅広く利用されているが、そのバンドギャップが大きいと、その利用範囲は、アナターゼ型酸化チタンが光として吸収し励起し光触媒反応を起こすことが可能な、波長の短い光 (紫外光) の強い屋外用途に限定され、室内用途には利用できない。

(2) そこで、可視光 (波長, > 400 nm, バンドギャップ 3.0 eV 以下に相当) が大半を占める室内用に、可視光応答型光触媒材料の研究が近年国内外で盛んに行われてきた。窒素ドープ型酸化チタンはその 1 例であるが、ドープすることで可視光吸収できるようになり、その結果、可視光活性は高まるが、逆に紫外光の活性を落としてしまい、室内での活性は低い。

(3) 一方、ドープをしない遷移金属酸化物について考えてみると、一般的に d0 遷移金属酸化物 (金属酸化物を作った時の金属イオンの d 電子の数が 0 個の金属イオンからなる金属酸化物) のバンド構造は価電子帯のトップが主に酸素 2p 軌道からなり、そのポテンシャル (電位) がおよそ +2.94 V である。それゆえ、波長 400nm 以上の可視光を吸収するにはバンドギャップは約 3.0 eV 以下である必要があり、そのため、伝導帯のボトムは -0.06V よりも大きくなる必要がある。その場合 (伝導帯のボトムのポテンシャルが不十分であるので) 生成した光電子が酸素 1 電子還元反応

$(O_2 + e^- = O_2^{\cdot-}, -0.28 \text{ V vs SHE})$ でうまく消費されず、酸素 2 電子還元反応 $(O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2, +0.68 \text{ V vs SHE})$ で消費され中間体が生成するか、還元反応そのものが進まなくなる。結果として、殆どの可視光を吸収する n 型酸化物半導体は照射下で不安定となる (あるいは活性を持たない)。それゆえ、高活性で不安定にならない可視光応答型光触媒材料開発のための新しい手法・指針が必要とされてきた。この問題点の解決に近づける方法として近年我々は金属酸化物への固体塩基担持が有効であると考え、この課題に取り組んできた。

2. 研究の目的

本研究は、固体塩基を助触媒として、可視光吸収特性を持つ (主として) 金属酸化物に担持することで、照射に対して、熱力学的に安定させ、安定で高活性な可視光応答型光触媒を作製することを目的とする。具体的には、固体塩基を酸化物半導体に担持し、その半導

体の価電子帯・伝導帯のポテンシャル値 (電位) を変化させ、固体塩基の種類およびその担持量と光触媒活性との関係を明らかにし、安定な可視光応答型光触媒の設計指針を確立する。そして得られた設計指針を利用して、安定で最も活性が高くなる可視光応答型光触媒を探索し、開発することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 各種固体塩基の担持量を系統的に変化させながら、酸化タングステンに担持し、伝導帯、価電子帯の電位 (およびバンド構造) の変化を検討し、活性との関係性を明らかにする。

(2) 可視光に吸収を持つ各種金属酸化物に対して助触媒 (固体塩基あるいは酸) の最適な担持量を求め、そして実際に担持し、材料を作製する。また、その光触媒活性および吸収スペクトル、蛍光スペクトルなど、その他様々な物性との関係性などを検討しつつ、高活性な可視光応答型光触媒を開発する。

4. 研究成果

(1) 水酸化ナトリウムだけでなく、水酸化ストロンチウムや水酸化カリウム、炭酸ナトリウムといった他のアルカリ性成分を光触媒 (酸化タングステン) に担持しても活性が上昇することを明らかになった。アルカリの強度による差は顕著なトレンドは得られなかったが、概して言えば、弱アルカリよりも強アルカリのほうが高い活性を示した。これは強アルカリ担持ほど、伝導帯のポテンシャルのアップシフトと関係しているものと考えられ、そのアップシフトの度合も高まっているものと考えられた。また、担持量は多すぎても少なすぎても活性向上は限られ、10% 程度で最高活性を示すことも明らかとなった。

(2) 酸化タングステンのみを光触媒として利用した場合、照射により伝導帯に生成した電子はその伝導帯のボトムのポテンシャル値 (+0.4 V vs SHE) が十分にネガティブではないため、その生成した電子は酸素の 2 電子還元反応で消費され、光触媒表面に過酸化水素あるいは過酸化水素類似体が生成すると考えられる。そして、その酸化タングステン表面への被覆が電子消費を阻害し、酸化タングステンの光触媒活性の耐久性低下の一因とも考えられた。一方、アルカリ担持によれば、伝導帯のボトムのポテンシャルが (1) で示したようにアップシフトするため、過酸化水素あるいはその類似体の存在量が激減することが確認された。それは、アップシフトにより 2 電子還元反応とは異なる 1 電子還元反応が起きたためあるいはアルカリと過酸化水素が化学反応を起こしたためであると考えられた。

(3)これら(1)のアルカリ成分は水溶性であるため、ソルゲル法などで薄膜として基板などに固定する際、触媒薄膜表面から脱離する可能性があるが、新たに発見した難溶性の固体塩基ピスマス酸ナトリウムを用いることで、水に溶けだしづらいつ光触媒活性を向上させることができる助触媒の開発に成功した。これらの手法は酸化タングステンだけでなく、酸化ピスマスやリン化ホウ素の光触媒活性向上にも寄与することがわかった。

(4)塩基性のみならず固体酸性を示すゼオライトのカチオンサイトを Fe イオンで一部置換した Fe ゼオライト担持酸化タングステンは塩基性成分のみを担持した場合よりもアルコール(2-プロパノール)の二酸化炭素への分解活性がさらに改善し、未担持のものよりも数百倍活性が向上することを見出した。さらには、Fe ドープモルデナイトより汎用性があり地球に豊富にあるより安価な材料という観点から新しい助触媒を探索したところ、園芸や住宅の壁などに幅広く利用される赤土や赤玉土を利用しても、Fe イオンドープゼオライトには活性がやや劣るが、担持しない場合に比べて約五百倍優れた活性を示すことが分かった。これは赤土などに含まれている陽イオン特に鉄イオンが過酸化水素と反応あるいは相互作用し、過酸化水素を分解していることに起因するのではないかと考えている。しかし、詳細なメカニズムについては更なる検討が必要である。また、アルコールといった脂肪族有機化合物の分解だけでなく、ベンゼンといった芳香族有機化合物分解に対してもこの手法は活性向上に効果を持つことがわかった。

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)

Xianguang Meng, Qing Yu, Guigao Liu, Li Shi, Guixia Zhao, Huimin Liu, Peng Li, Kun Chang, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, Efficient photocatalytic CO₂ reduction in all-inorganic aqueous environment: Cooperation between reaction medium and Cd(II) modified colloidal ZnS, NANO Energy, 査読有, Vol.34, 2017, 524—532.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.03.021

Guixia Zhao, Yubin Sun, Wei Zhou, Xiangke Wang, Kun Chang, Guigao Liu, Huimin Liu, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, Superior photocatalytic H₂ production with cocatalytic Co/Ni species anchored on sulfide semiconductor, Advanced Materials, 査読有, Vol.29, 2017, Art No. 1703258

DOI: 10.1002/adma.201703258

Guigao Liu, Xianguang Meng, Huabin Zhang, Guixa Zhao, Hong Pang, Tao Wang, Peng Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, Elemental boron for efficient carbon dioxide reduction under light irradiation
Angewandte Chemie-International Edition, 査読有, Vol.56, 2017, 5570—5574
DOI: 10.1002/anie.201701370

Li Shi, Peng Li, Wei Zhou, Tao Wang, Kun Chang, Huabin Zhang, Tetsuya Kako, Guigao Liu, Jinhua Ye, n-type boron phosphide as a highly stable, metal-free, visible-light active photocatalyst for hydrogen evolution, NANO Energy, 査読有, Vol.28, 2016, 158—163.
DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.08.041

Guigao Liu, Guixa Zhao, Yanyu Liu, Wei Zhou, Yanyu Liu, Hong Pang, Huabin Zhang, Hao Dong, Xianguang Meng Li, Peng Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, In situ bond modulation of graphitic carbon nitride to construct p-n homojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production, Advanced Functional Materials, 査読有, Vol.26, 2016, 6822—6829
DOI: 10.1002/adfm.201602779

Tetsuya Kako, Xianguang Meng, Jinhua Ye, Solid-base loaded WO₃ photocatalyst for decomposition of harmful organics under visible light irradiation, APL Materials, 査読有, Vol.3, 2015, Art No. 104411
DOI: 10.1063/1.4927607

Guigao Liu, Tao Wang, Huabin Zhang, Xianguang Meng, Dong Hao, Kun Chang, Peng Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, Nature-Inspired Environmental "phosphorylation" boosts photocatalytic H₂ production over carbon nitride nanosheets under visible-light irradiation, Angewandte Chemie-International Edition, 査読有, Vol.54, 2015, 13561—13565
DOI: 10.1002/anie.201505802

〔学会発表〕(計2件)

加古 哲也、Xianguang Meng, 市原 文彦, Jinhua Ye,
ユビキタス材料を利用した光触媒による
屋内有害物質の分解除去方法
第6回 JACI/GSC シンポジウム、
新化学技術推進協会主催、東京
2017年7月3日—4日

加古 哲也、Guigao Liu, Xianguang Meng,
Jinhua Ye,
固体塩基による酸化タングステン光触媒
反応の高活性化とそのメカニズム、
第23回シンポジウム 光触媒反応の最近
の展開、
光機能材料研究会主催、東京
2016年12月2日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加古 哲也 (Tetsuya, Kako)
物質・材料研究機構
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
主任研究員
研究者番号：00399411