

令和元年6月25日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02987

研究課題名(和文) 光誘起還元能を用いた有機・無機ハイブリッド環境負荷低減材料の創成

研究課題名(英文) Creation of organic-inorganic hybrid environmental load-reducing materials using photoinduced reducing ability

研究代表者

酒井 宗寿 (MUNETOSHI, SAKAI)

茨城大学・研究・産学官連携機構・准教授

研究者番号：00392928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、グリーンテクノロジーに資する光誘起還元触媒に対し、物理化学的な視点(相界面制御と電気化学)から性能向上に取り組み、ウェットプロセスを用いた2つの組成の粒子複合化(二酸化炭素吸着材：K-Al系複合酸化物の粒径数 $\mu\text{m}$ の多孔質体と、光触媒：チタン酸ストロンチウム粒子の複合化)に関する知見を得た。また、「光触媒還元能」と「キャリア寿命」の関係、**「マイクロ波光導電減衰法」**を用いた計測結果から考察した。今後、各種の光触媒のキャリア寿命の測定結果を踏まえつつ、電子寿命と光触媒活性の間の学理の追求を深め、関連する相界面の現象メカニズムの解明を進展させて行きたい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光利用を想定した大気中CO<sub>2</sub>の光触媒還元固定化は人工光合成型反応として注目されているが、メタンやメタノールのようなより付加価値の高い炭化水素への物質変換が高効率で実現するためには、CO<sub>2</sub>の活性化過程を促進する高機能光触媒の開発が望まれる。これに対し、物理化学的な視点から性能向上に取り組み、電子寿命と光触媒活性の間の学理の追求を深め、関連する相界面の現象メカニズム解明できることに意義を有する。

研究成果の概要(英文)：To increase the performance of photo-induced reduction catalyst contributing to green technology, it was investigated to combine nano-particles with different functions; carbon dioxide adsorption materials and photo-induced reduction catalyst. In this research, K-Al composite oxide and strontium titanate was used respectively. In addition, the relationship between "photocatalytic reduction ability" and "carrier life time" was considered from the measurement results using the "microwave photoconductivity decay method". In the future, we will advance the elucidation of the phenomenon at the related phase interface in more detail.

研究分野：物理化学

キーワード：表面・界面物性 新エネルギー 複合材料・物性 ナノ材料 光触媒 人工光合成 メソ孔・多孔体  
キャリア寿命

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>の固定化技術の開発は、地球規模の環境対策として喫緊の課題である。現在提案されている二酸化炭素分離回収技術のなかで、湿式の化学的吸収法は、大量のCO<sub>2</sub>を処理する能力をもつため有力視されているが、ハンドリング性が乏しく、高温の排ガスを直接処理するには不向きである。さらに、吸着材の再生に大量のエネルギーを消費するために、処理コストがかかり広く普及していないのが現状である。一方、太陽光利用を想定したCO<sub>2</sub>の光触媒的還元固定化は人工光合成型反応として注目されている(A. Fujishima, Sur. Sci. R., 63, 12, p515. 2008)。光触媒によるCO<sub>2</sub>の還元固定化では、主に錯体系光触媒において高い量子収率でCO<sub>2</sub>を一酸化炭素に還元するところまで成功しているが、メタンやメタノールのようなより付加価値の高い炭化水素への物質変換が高効率で実現するためには、CO<sub>2</sub>の活性化過程を促進する高機能光触媒の開発が望まれる。CO<sub>2</sub>還元の効率を向上するには、「光触媒表面への二酸化炭素分子の吸着」及び「光触媒粒子から二酸化炭素分子への電子移動」を促進させる必要がある。そのためには、CO<sub>2</sub>の濃縮が発生させる空間を、光触媒能の発現部位近傍に配置してあげればよい。しかしながら、このような「CO<sub>2</sub>を光触媒近傍に濃密に配し、その還元を促進させる」という概念で、CO<sub>2</sub>に対する光誘起還元能を向上させることを目指した材料設計の検討例は極めて限定的である。その理由は、二酸化炭素吸着材の大半が、その機能発現のために高い温度が必要であることや、常温で作動するものでも再生作業が必要であったことによる。加えて、CO<sub>2</sub>を濃縮させるナノ空間の形成を、現実性のあるものにする知見が不足していたことが挙げられる。

### 2. 研究の目的

本研究は、グリーンテクノロジーに資する光誘起還元触媒に対し、物理化学的な視点(相界面制御と電気化学)から性能向上に取り組むものである。その際、「常温作動の二酸化炭素吸着材」を、光誘起還元触媒の「数10nmの共連続メソ孔内」に設置することで、ナノスケールの「二酸化炭素濃縮領域」を形成させ、実用性に富んだ高効率環境負荷低減材料(二酸化炭素還元)を開発していく。これは、「二酸化炭素を光触媒近傍に濃密に配し、その還元を促進させる」という材料設計コンセプトを、「常温環境で作動する“K-Al系複合酸化物”」と「メソ孔を有する“SrTiO<sub>3</sub>・Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>”」のナノ粒子をコンポジットすることで実現し、取り扱いが容易で高効率な二酸化炭素還元材料を提供できる。同時に、マイクロ波光導電減衰法を用いてキャリアライフタイム(特に、光触媒作動時の電荷分離状態)を捉え、光誘起還元能との関係を明らかにし、新規知見の取得に繋げる。

### 3. 研究の方法

本研究は、有機・無機半導体が有する光誘起還元能を用いた“水分解による水素生成”及び“二酸化炭素の高付加価値な炭化水素への転換”に対して、物理化学的な視点(相界面制御と電気化学)から取り組み、環境負荷低減技術への展開を目指した。その際、光触媒能を有する多孔質ナノ粒子及び二酸化炭素吸着材料の作製方法の確立、ナノ粒子の複合化方法の確立、各ナノ粒子をバインディングすることによる電極の形成と、電圧印加による効果の検証、キャリアライフタイムと光触媒活性の関係の明確化と、その電子挙動の解明、という4つのアプローチを基軸として、基礎的知見の取得に努めた。

### 4. 研究成果

#### (1) 光誘起還元触媒と二酸化炭素吸着剤の複合化材料

共連続細孔構造を有する球状の高分子構造体をテンプレートとして合成した多孔質K-Al-Fe系複合酸化物が高いCO<sub>2</sub>吸着特性を示すことを見出してきた。ここでは、吸着作用と光触媒作用との相乗効果の発現を目的として、高い光還元能を有するSrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子光触媒を多孔質K-Al-Fe系複合酸化物吸着材上に担持した吸着材-光触媒複合体を合成した。複合体の光触媒性能をCO<sub>2</sub>のH<sub>2</sub>による還元反応により評価し、SrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子のCO<sub>2</sub>光還元能に及ぼす多孔質吸着材との複合効果について検討した。K-Al-Fe系複合酸化物吸着材は錯体重合法により合成した。水熱法で合成したSrTiO<sub>3</sub>をTHF 20 mL中に分散させ、吸着材上に含浸することにより吸着材-光触媒複合体を得た。CO<sub>2</sub>の光還元反応は、閉鎖循環型反応装置を用いて行った。試料0.1 gに対して、CO<sub>2</sub> 200 mbar および H<sub>2</sub> 70 mbar を導入後、300 W Xe ランプを用いて4 h 全光照射した。生成物はガスクロで定量した。

多孔質CO<sub>2</sub>吸着材上のSrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の分散性をSEMにより確認した(図1)。SrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子は大きな二次粒子を形成することなく、吸着材上に担持されていることがわかった。SrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子担持前後の吸着材のCO<sub>2</sub>吸着特性を評価したところ、SrTiO<sub>3</sub>の担持によりCO<sub>2</sub>吸着量が減少したが、大きな低下は認められなかった。これらの結果は、SrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子は吸着材の外表面に担持され

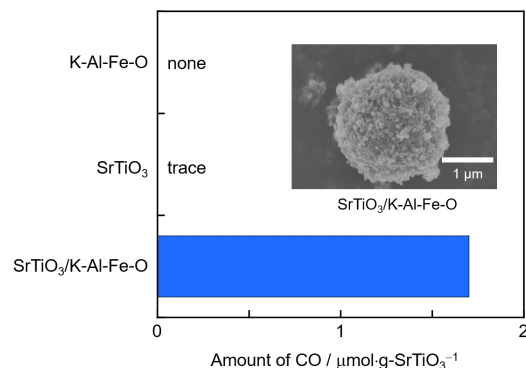


図1 吸着材-光触媒複合体のFE-SEM像と光誘起還元活性の比較

ており、細孔内へのCO<sub>2</sub>吸着はSrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の担持により阻害されないことを示唆している。図1に複合体光触媒上での紫外線照射下におけるCO<sub>2</sub>のH<sub>2</sub>による還元反応をSrTiO<sub>3</sub>単独試料と比較して示す。SrTiO<sub>3</sub>単独試料では、反応は進行するもののその活性は低かった。これに対してCO<sub>2</sub>吸着材-SrTiO<sub>3</sub>複合体試料では、CO<sub>2</sub>からCOへの還元反応が認められた。また、吸着材単独試料においても光触媒反応を行ったが、全く活性を示さなかった。これらの結果から、吸着材と光触媒との相乗効果によりCO<sub>2</sub>の還元反応が進行しやすくなったと推定される。

## (2) マイクロ波光導電減衰法を用いた光触媒のキャリアライフタイム計測

従来、光触媒等のキャリアライフタイムは電極を形成した上で光電流を捕捉することが主流であるが、光触媒の動作する同一環境下(電極形成時の界面の影響が無い)で電荷分離状態を捕えることを試みた。Si太陽電池で広く用いられている非接触式の“マイクロ波光導電減衰法”を用い、粉末状態でも計測が可能なアタッチメントを作製することで、各種光触媒のキャリアライフタイムを計測することができた(図2)。その際、励起光にはNd:YAGレーザー(波長:355nm、パルス幅:6ns、強度:200μJ)を用いた。導電率の検出に用いるマイクロ波は10.0~10.5GHz帯を使用した。

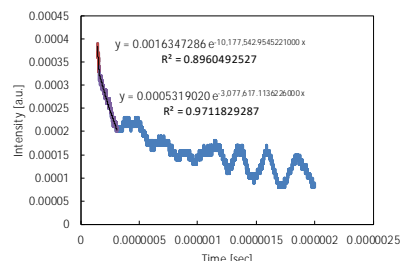


図2 TiO<sub>2</sub>ルチルのキャリアライフタイム計測の例

## (3) まとめ

SrTiO<sub>3</sub>ナノ粒子光触媒を多孔質K-Al-Fe系複合酸化物吸着材上に担持した吸着材-光触媒複合体を作製することで、吸着材と光触媒との相乗効果によりCO<sub>2</sub>の還元反応が進行しやすくなったことが確認された。さらに、励起状態にあるTiO<sub>2</sub>光触媒結晶面上の電子挙動についても、より深く理解するための方向性を得ることができた。例えば、光誘起超親水性現象における電子挙動に焦点を当て、中性子線解析を用いて水分子の配向性を捕えていくための方法論の確立に着手できた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 15 件)

板谷清司、林 英子、相澤 守、均一沈殿法によるウイスキー/繊維状リン酸カルシウムの合成と応用、無機マテリアル、査読有、26、2019、54 - 64

K. Kiminami, K. Nagata, T. Konishi, M. Mizumoto, M. Honda, K. Nakano, M. Nagaya, H. Arimura, H. Nagashima, M. Aizawa, Bioresorbability of chelate-setting calcium-phosphate cement hybridized with gelatin particles using a porcine tibial defect model, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 126, 2018, 71 - 78

DOI: 10.2109/jcersj2.17197

K. Ikeue, M. Suzuki, D. Yoshimoto, R. Usukawa, M. Sakai, Vagvala T. V. Chand, V. Kalousek, Carbon dioxide adsorption properties of K-Al-Fe<sup>2+</sup>-based oxides prepared from a porous polymer monolith template, Journal of Solid State Chemistry, 査読有, 274, 2018, 75 - 80

DOI: 10.1016/j.jssc.2019.03.013

T. V. Chand, T. Ooyabe, M. Sakai, Y. Funasako, M. Inokuchi, W. Kurashige, Y. Negishi, V. Kalousek, K. Ikeue, Synthesis and characterization of metal-diaminobipyridine complexes as low-cost co-catalysts for photo-sensitized hydrogen evolution, Inorganica Chimica Acta, 査読有, 482, 2018, 821 - 829

DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.022

Y. Higashino, H. Takahashi, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, Comparative study of the dynamic hydrophobicity of fluoroalkylsilane coatings tilted at acute and obtuse angles, Journal of Coatings Technology and Research, 査読有, 15, 4, 2018, 891 - 898

DOI: 10.1007/s11998-018-0064-5

H. Takahashi, Y. Higashino, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, Sliding of water-glycerol mixture droplets on hydrophobic solid-liquid bulk composites using Ti plates with a fibrous TiO<sub>2</sub> layer, J. Mater. Sci., 査読有, 53, 2018, 1157 - 1166

DOI: 10.1007/s10853-017-1582-8

酒井宗寿、中島 章、最近の撥水技術と水ハーフスタ、セラミックス、査読有、53、2、2018、99 - 103

T. Yokota, M. Honda, M. Aizawa, Fabrication of potassium-substituted hydroxyapatite ceramics via ultrasonic spray-pyrolysis route, Phosphorus Research Bulletin, 査読有, 33, 2017, 35 - 40

DOI: 10.3363/prb.33.35

K. Nagata, T. Konishi, M. Honda, M. Aizawa, Preparation and characterization of β-tricalcium phosphate powders with high solubility for chelate-setting calcium-phosphate cements, Key Engineering Materials, 査読有, 758, 2017, 194 - 198

DOI10.4028/www.scientific.net/kem.758.194

V. Kalousek, K. Kikuta, T. C. Vagvala, K. Ikeue, Low-cost Ni-complex/graphitic carbon nitride photocatalyst for hydrogen evolution, Materials Letters, 査読有, 199, 2017, 65 - 67.

DOI: 10.1016/j.matlet.2017.04.043

K. Ikeue, M. Suzuki, M. Sakai, V. T. Chand, V. Kalousek, K-Al-based mixed oxides as high-capacity carbon dioxide adsorbents, Chemical Physics Letters, 査読有, 677, 2017, 55 - 59

DOI: 10.1016/j.cplett.2017.03.087

K. Yokoyama, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, Droplet viscosity effects on dynamic hydrophobicity of a solid/liquid bulk composite prepared from porous glass, J. Mater. Sci., 査読有, 52, 2017, 595 - 604

DOI: 10.1007/s10853-016-0356-z2017

酒井宗寿、中島 章、固体表面の動的撥水性に関する最近の話題、色材協会誌、90 巻、査読有、2017、15 - 22

DOI: 10.4011/shikizai.90.15

酒井宗寿、中島 章、はっ水性、親水性を生かした新しい表面利用技術、表面技術、査読有、67 巻、2017、467 - 472

DOI:10.4139/sfj.67.467

K. Nagata, T. Konishi, M. Honda, M. Aizawa, Fabrication of chelate-setting B-tricalcium phosphate cements with enhanced bioresorbability and their materials properties, Key Engineering Materials, 査読有、720, 2017, 157 - 161

DOI: 10.1002/jbm.b.34028

#### [学会発表](計 7 件)

Y. Higashino, H. Takahashi, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, A. Nakajima, Comparative study of the dynamic hydrophobicity of fluoroalkylsilane coatings tilted as acute and obtuse angles, Water on Materials Surface 2018

T. C. Vagvala, T. Ooyabe, M. Sakai, Y. Funasako, V. Kalousek, K. Ikeue, Investigation of low cost metal bipyridyldiamine complexes as co-catalysts for hydrogen evolution from aqueous media, TOCAT8, 2018

T. Yokota, R. Ito, Y. Shimizu, M. Honda, M. Aizawa, Fabrication of sodium-substituted hydroxyapatite ceramics via ultrasonic spray-pyrolysis route and their material properties, Bioceramics 29, France, Toulouse, The International Society for Ceramics in Medicine (ISCM), October 25th to 27th., 2017

高橋宏和、磯部敏宏、松下祥子、中島 章、酒井宗寿、固体/液体複合撥水性材料上での水グリセリン混合液体の転落、セラミックス協会 年会、2017

玉澤成記、相澤 守、a 面を多く露出した水酸アパタイトセラミックスの作製とその評価、日本バイオマテリアル学会 シンポジウム、2016

板井崇晃、鈴木将成、Vagvala Traun Chand、Kalousek Vit、池上啓太、多孔質吸着材上に固定化した SrTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の光触媒特性、2016 年日本化学会中国四国支部大会、2016

池上啓太、箱木 晃、井上匡人、酒井宗寿、Vagvala Traun Chand、Vit Kalousek、田嶋智之、高口 豊、金属錯体で修飾したカーボンナノチューブ系光触媒による水素発生反応、第 118 回触媒討論会、2016

#### [図書](計 3 件)

酒井宗寿、中島 章、技術情報協会、「防汚・防水・防食および撥水親水に関する技術資料集」, 2018

第 5 章 接触角および撥水親水、撥油親油の試験評価について

第 2 節 動的な接触角の計測、及び、液滴流動性の可視化技術とその応用 227 - 236

第 6 章 防曇性を付与する表面処理、コーティング技術とその応用について

第 1 節 【防曇技術の概論】 - 材料が「曇る」メカニズム - 239 - 240

第 3 節 TiO<sub>2</sub> 光触媒による光誘起超親水性表面と撥水性表面の利用 245 - 249

酒井宗寿、中島 章、サイエンス & テクノロジー、超親水・親油性表面の技術 第 4 章 親水性表面の応用展開・活用事例:「第 1 節 親水性表面を活用した流体の流動性制御」, 2018、205 - 217

相澤 守他、朝倉書店、リンの事典: 第 1 章 リンの化学; 1-1 リンとはなにか; リンの性質、2017

#### [その他]

E-TV 「ミミクリーズ」 2018 年 4 月 9 日 放送

<https://ja-jp.facebook.com/munesakai>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：相澤 守

ローマ字氏名： Mamoru Aizawa

所属研究機関名：明治大学

部局名：理工学部

職名：専任教授

研究者番号(8桁)：10255713

研究分担者氏名：池上 啓太

ローマ字氏名： Keita Ikeue

所属研究機関名：山口東京理科大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁)：60372786

研究分担者氏名：カロセク ヴィート

ローマ字氏名： Kalousek Vit

所属研究機関名：山口東京理科大学

部局名：工学部

職名：助教

研究者番号(8桁)：00749773

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。