

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06018

研究課題名(和文) 逆オパール型二酸化チタン光触媒おける低速フォトン効果：電子スピン共鳴法による評価

研究課題名(英文) Slow-photon effects in inverse-opal TiO₂ photocatalysis: evaluation by electron spin resonance spectroscopy

研究代表者

駒口 健治 (Komaguchi, Kenji)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80291483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化チタン(TiO₂)でフォトニック結晶(逆オパール構造)を作成し、光照射の初期化学過程で生成する常磁性種(捕捉電子：O₂⁻、Ti³⁺)をESR法で検出し、低速フォトン効果と高反応活性との関係について調査した。TiO₂のバンドギャップ励起エネルギーに低速フォトンの光エネルギー領域が一致するようフォトニック結晶を精密に作成した。ESR測定系と光触媒のモデル反応系で調査した結果、フォトニック結晶特有の高比表面積に加えて、低速フォトンの光化学反応への有効性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、フォトニック結晶の光物性を光学素子などに応用する研究は急増しているが、光化学反応への応用研究は少ない。本研究成果は、二酸化チタンをフォトニック結晶の構造に作り変えることで、貴金属などを加えることなく、二酸化チタンの光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率をさらに向上させることができる可能性を示した。ただし、光化学反応への応用では、フォトニック結晶を高品質かつ高精度に作成する技術の確立だけでなく、媒体(溶媒)の適切な選択も極めて重要である。

研究成果の概要(英文)：TiO₂ photonic crystals having an inverse opal (IO) structure were prepared with a high shape accuracy, and the effects of the slow photon (SP) on the yields of photo-generated electrons (trapped electrons like O₂⁻ and Ti³⁺) were investigated. The trapped electrons were quantitatively evaluated at 77 K by electron spin resonance (ESR) spectroscopy for photo-irradiated IO-TiO₂ with a small amount of O₂ or MeOH. The yields increased by twice when IO-TiO₂ was prepared so that the slow photon can contribute to the bandgap excitation of TiO₂, as compared with other IO-TiO₂ samples where the energy of SP is smaller than the band gap of TiO₂. In applying the photonic structure on photochemical reactions, it is important not only to prepare the three dimensional photonic crystal with a higher space accuracy, but also to select a proper solvent used in the reaction, which seriously affects the photophysical property of the photonic crystal.

研究分野：物理化学

キーワード：フォトニック結晶 低速フォトン 逆オパール構造 二酸化チタン 電子スピン共鳴法 光触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化チタン (TiO_2) は、光触媒として高い酸化能力を有し、安定、安価、低い毒性などの特長を有することから、さらなる高効率化を目指して盛んに研究が行われている。 TiO_2 光触媒の高機能化の方法には、貴金属や金属酸化物半導体添加による表面修飾、イオン種のドーピングなどが有望であるが、化学的修飾法を用いると、高い安定性を維持することが難しい。この化学的手法とは全く異なる原理に基づく方法として、フォトニック結晶が最近注目されている。フォトニック結晶とは、いわゆる構造色の原因であり、屈折率が周期的に変化するナノ構造体である。フォトニック結晶では、構造内部での光の回折・散乱・干渉により、材料が本来有する光吸収特性に加えて、光の伝播が禁制の波長領域 (フォトニックバンドギャップ, PBG) や伝播する光の群速度の低下により光の吸収効率が特異的に増加する低速フォトン (SP) の出現などの特異な光学物性を示す[1]。

フォトニック結晶の光触媒への応用では、この SP を光誘起電荷分離および TiO_2 表面での化学反応に利用する。フォトニック TiO_2 の SP 効果については、メチレンブルーの分解にナノ粒子型よりも約 2 倍の高活性を示すことが、2006 年 Ozin らによりはじめて報告された[2]。その後、2.5 倍～数倍以上の高い活性を示す研究例が 10 報以上報告されている[3,4]。しかし、これらの研究報告では、モデル化合物の消失速度や分解物の生成速度の測定から SP 効果の有効性が評価されており、電荷分離に直接作用する実質的な SP 効果が正しく評価されているとはいえない。

申請者はこれまでに、 TiO_2 光触媒の光誘起電荷分離で生成した電子に由来する常磁性化学種 (TiO_2 中の Ti^{3+} や表面の O_2^-) を ESR 法で調べ、 TiO_2 系におけるアナターズからルチルへの電子移動や O_2 をプローブとする光誘起電子移動を明らかにしてきた。これまでの TiO_2 光触媒系で用いてきた ESR 法の常磁性種を選択的に高感度で検出できる特長を活かせば、フォトニック TiO_2 の SP による電荷分離促進効果をより直接的に評価できると考えた。

2. 研究の目的

これまでの研究では、フォトニック結晶特有の多孔質構造や大きな比表面積による反応効率向上と SP 効果とを区別することなく評価されている場合が多い。SP だけによる光触媒反応促進効果の評価は、フォトニック結晶を用いる光化学反応の精密制御という新しい研究分野の開拓にもつながる重要な課題である。本研究では、電子スピン共鳴法を用いて、光照射で生成する捕捉電子や捕捉ホールに由来する準安定常磁性種を高感度でその場観測することにより、IO 構造の特長による効果と区別して、フォトニック TiO_2 における SP の化学反応促進効果を明らかにする。なお、ESR 法による測定は、反応の初期化学種を観測するだけでなく、試料が気-固不均一系であることから、光触媒活性の調査で通常用いられる水-固系に比べて、SP 効果を顕著に観測できるという利点がある。

3. 研究の方法

(1) 単分散球の合成とコロイド結晶の作成

Poly(methyl methacrylate) (PMMA), Polystyrene (PS) および PS をメタクリル酸で架橋した高分子を用いた。例えば、PS 単分散球の合成には、水を溶媒に用いる無乳化剤乳化重合法を用い、スチレンモノマーおよび重合開始材の仕込み濃度を変えることで、単分散球の粒子サイズを制御した (205 ~ 345 nm)。以下では、PS 単分散球の作成法について簡単に記す。IO 構造作成のためのテンプレートは次の手順で得た。PS 粒子濃度 1 wt% の水分散液を調製し、超音波洗浄器で数時間処理して凝集を解き、10 mL を遠心機で PS 粒子の沈降を促進させて最密充填に堆積させた。上澄み液を除去後、堆積物を大気下 60 °C で加熱し、サブミクロン PS 粒子からなるオパール構造 (テンプレート) を得た。また、光学特性の測定を行う目的で、ガラス基板上に薄膜状のテンプレートを作成した。任意の濃度の単分散液にスライドガラスを垂直に立て、60 °C で 3 日間保持し薄膜状のテンプレートを得た。

(2) 逆オパール型 TiO_2 の作製と物性評価

PS テンプレートに TiO_2 前駆体 (Titanium(IV) isopropoxide : EtOH : 濃塩酸 = 5 : 84 : 1 の体積比で混合した溶液) を浸潤させ、大気下で一晩放置することにより前駆体溶液をゲル化させた。その後、1°C/min で 500°C まで昇温し、同温度で 5 時間焼結させ、逆オパール (inverse opal, IO) 型- TiO_2 を作製した。高い品質の IO 構造を作成するには、テンプレート内部に均一に前駆体を浸潤させ、かつ外部への付着をできるだけ少なくすることが重要である。バルク状 IO- TiO_2 の作成には減圧浸潤法を、薄膜状には毛細管現象を利用する浸潤法 (浸潤操作を 5 回繰り返す) を用いた。得られた IO- TiO_2 の形態および物性評価には、SEM 観測、光透過スペクトル法、粉末 XRD 法、BET 比表面積測定法を用いた。なお、IO- TiO_2 の参照試料として、P25 (日本アエロジル、アナターゼ : ルチル = 8:2)、AMT100 (テイカ製、アナターゼ、比表面積 260 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、IO- TiO_2 と同じ原料で作成した粉末 TiO_2 および無秩序の多孔質 TiO_2 (いずれもアナターゼ) を用いた。

(3) ESR 測定

O_2 用試料 TiO_2 試料 20 mg を ESR 測定用試料管 (外径 5 mm) に入れ、200°C で 1 時間脱気した後、 O_2 を 200 Torr 導入して室温で白色光または紫外光 (キセノンランプ, 500 W) を 5 分間照射した後、残余ガスを除去して 77 K で ESR 測定を行った。

Ti^{3+} 用試料 上記で O_2 の代わりに MeOH (蒸気 50 Torr) を導入し、その他の手順はと同じにした。

(4) 光触媒活性の評価

これまでの報告では、IO-TiO₂におけるSP効果は光触媒反応の基質の分解速度や生成物の生成速度から評価されている。本研究でもESR測定と並行して、IO-TiO₂について光触媒活性の評価を行った。基質にはローダミン6Gを用い、水溶液(1×10⁻⁴ mM)に薄膜状のIO-TiO₂を浸漬させ所定の条件で照射を連続して行い、その間のローダミン6Gの吸光度(λ=520 nm, ε=3.21×10⁴ M⁻¹ cm⁻¹)の変化から分解速度を評価した。薄膜の法線方向から光を照射することで、SP効果が光の入射角に依存する影響を抑えた。

4. 研究成果

本研究では、TiO₂に加えてWO₃、WO₃水和物のIO構造を作成したが、ここでは光学特性の異なるIO-TiO₂を系統的に作成し、ESR測定を行ったTiO₂の結果について記す。触媒活性への低速フォtonsの直接的効果を調べるには、IO-TiO₂において発現する低速光子とTiO₂のバンドギャップ励起可能な光の両エネルギー帯が一致する必要がある。そこで、エネルギー帯が一致するIO-TiO₂と一致しないIO-TiO₂を作成した。さらに、粒子径の異なる3種類のPS球が混在した系でテンプレートを作製し、IO構造に類似した骨格構造を有する多孔質TiO₂を作成した。

(1) IO-TiO₂

粒子径(225 nm, 270 nm, 300 nm)の異なるPS単分散球を用いて作成したテンプレートのSEM写真を図1(左)に示す(以後、粒径にPSをつけて表示)。いずれにおいても広範囲にわたり最密構造を確認できる。合成したPS単分散球は、真球状でサイズがほぼ等しく、市販品(ナノ・ミール)と同じ品質であることを確認した。

これらPS単分散球のオパール構造体をテンプレートに用いて作成したIO-TiO₂のSEM画像を図1右に示す(以後、テンプレートのPS粒子径にTをつけて表示)。粒子サイズに関係なく、高品質のIO-TiO₂を作成することができた。例えば、粒子サイズ225 nmのPS球のテンプレートから作成したIO-TiO₂(T225)の細孔径は167 nmであり、焼結処理により構造自体が収縮するため細孔径はPS球よりも約25%減少した。粉末XRDパターンより、TiO₂の結晶形はすべてアナターゼであり、Scherrerの式を用いてピークの線幅から評価した結晶子サイズは約11 nmとなった。

水中におけるIO-TiO₂薄膜の透過スペクトル(図2)から、PBGのピーク波長(λ_{PBG})を明瞭に検出することができた(T225: 407 nm, T270: 510 nm, T300: 556 nm)。TiO₂および水の屈折率と空間占有率から修正Bragg式を用いて理論的にλ_{PBG}を評価すると実測値とよく一致した(ただし、TiO₂の空間占有率0.14~0.18)。透過スペクトルに現われたPBGから、水中のT225、T270、T300において、SPの発現波長域は次のようになる: T225 λ=378 nm, 434 nm, T270 λ=464 nm, 546 nm, T300 λ=525 nm, 602 nm。したがって、水中でTiO₂のバンドギャップ励起に有効なSPは、T225の短波長側と期待される。一方、ESR測定ではIO構造は減圧下にあるので、SPの発現波長は水中とは異なり、短波長側にシフトする。TiO₂励起に寄与するSPは、T270の短波長側とT225の長波長側と期待される[5]。

(2) ESR法による評価

O₂およびMeOH存在下で照射した後のESRスペクトルは、いずれの系でも照射前はESR信号はなかったが、照射によりO₂を導入した系ではTiO₂表面のTiサイトに吸着したスーパーオキシドラジカルアニオン(O₂⁻)に特徴的な3軸異方性g値によるスペクトル線形を観測した。また、MeOH導入系では、表面のTi³⁺に特徴的な線形が現れた。Mn²⁺/MgOを二次標準試料として、スペクトルの二重積分から求めたO₂⁻およびTi³⁺の生成量を表1に示す。単位面積当

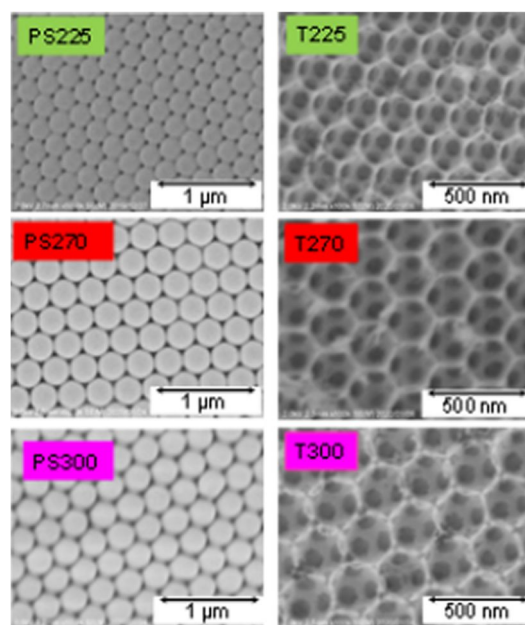


図1 SEM写真。(左)PS単分散球、(右)それらをテンプレートとして用いて作成したIO-TiO₂。

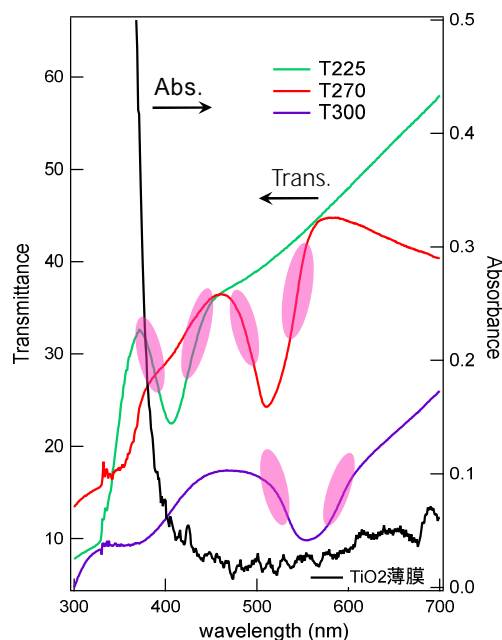


図2 水中におけるIO-TiO₂の透過スペクトル。比較のためTiO₂の透過スペクトルを示した(黒線)。

りの生成量を比べると、 O_2^- と Ti^{3+} 共に無秩序 TiO_2 は P25 より多いが、低速フォトンの効果が期待できない T300 については P25 よりも少なくなった。 O_2^- について、低速フォトンの効果が期待できる T225 や T270 は、T300 と比較すると生成量は 1.2 ~ 1.8 倍多く、AMT100 の 1.6 ~ 2.4 倍であった。 Ti^{3+} についても同様で、T225 や T270 における生成量は T300 よりも 2.0 ~ 2.1 倍多く、AMT100 の 9.6 ~ 10 倍、P25 の約 3 倍であった。IO 構造における低速光子の寄与は 1.2 ~ 2.1 倍程度となった。

表 1 所定の条件下で各種 TiO_2 に紫外光 ($\lambda = 330 \sim 400 \text{ nm}$) を照射したときの O_2^- および Ti^{3+} の生成量.

sample	比表面積 (m^2/g)	O_2^-		Ti^{3+}	
		10^{16} spin/g	10^{15} spin/m^2	10^{18} spin/g	10^{17} spin/m^2
T225	46.3	12	2.6	6.9	1.5
T270	35.1	6	1.7	5.1	1.5
T300	60.6	8.4	1.4	4.4	0.72
無秩序 TiO_2	13.5	5.9	4.4	2.2	1.6
P25	52	14	2.6	2.5	0.48
AMT100	291	31	1.1	4.49	0.15

(3) 光触媒反応

薄膜状 IO- TiO_2 を用いてローダミン 6G の光分解反応の速度の調査を行った。水中における反応では T270 で光反応の促進が期待されたが、分解速度に有意差は認められなかった。この原因として、用いた TiO_2 が極微量であったことが挙げられる。IO- TiO_2 系では、P25 や AMT100 と同等の分解速度は得られたので、適切な量の IO- TiO_2 を用意できれば水中における SP 効果を検出できると期待される。

ESR 法で測定した SP 効果は、T225 よりも T270 でより強く表れた。この結果は、フォトニック結晶を形成する 2 つの材料のうち屈折率の高い方の材料に由来する SP が PBG の長波長側に現われることと関係している可能性がある。この結果は理論的予測を支持する興味深い結果であるが、さらに様々なサイズの PS 球を用いて高い精度で IO- TiO_2 を作成して検証する必要がある。

<引用文献>

- S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6306.
 J.I.L. Chen, G. von Freymann, S.Y. Choi, V. Kitaev, G. A. Ozin. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1915.
 J. Liu et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, 9425.; H. Chen et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 451.
 M. Curti, J. Schneider, D.W. Bahnemann, C.B. Mendive, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 3903.
 X. Zheng, S. Meng, J. Chen, J. Wang, J. Xian, Y. Shao, X. Fu, D. Li, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21263.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松尾修平, 駒口健治, 早川慎二郎, 定金正洋
2. 発表標題 ZnOフォトリソニック結晶の作成と特異的光反応
3. 学会等名 第22回ESRフォーラム研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 萬田貴大, 駒口健治, 今榮一郎, 大山陽介, 早川慎二郎
2. 発表標題 TiO ₂ フォトリソニック結晶の光反応促進効果
3. 学会等名 第57回電子スピンスイエンズ学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾修平, 駒口健治, 定金正洋, 早川慎二郎
2. 発表標題 酸化亜鉛フォトリソニック結晶の光誘起電子移動反応
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 駒口健治
2. 発表標題 金属酸化物半導体の局所的電子状態と構造
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松尾修平・萬田貴大・駒口健治・今榮一郎・大山陽介・定金正洋・早川慎二郎
2. 発表標題 酸化物半導体フォトニック結晶の光反応促進効果
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松尾修平・萬田貴大・駒口健治・今榮一郎・大山陽介・定金正洋・早川慎二郎
2. 発表標題 TiO ₂ フォトニック結晶の光反応促進効果
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考