

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05057

研究課題名(和文)金コア-亜酸化銅シェル構造を含む全固体Zスキーム光触媒の作製と還元反応への利用

研究課題名(英文)All-solid-state-Z-scheme photocatalyst including Au@Cu₂O core-shell structure

研究代表者

柳田 さやか (Yanagida, Sayaka)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部マテリアル応用技術部材料技術グループ・副主任研究員

研究者番号：40579794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では還元力に優れる一方で酸化力が弱く、単味では利用の難しいCu₂O光触媒を他の光触媒と金微粒子を介して複合化することで、還元反応に高い活性を示す光触媒を作製することを試みた。光電着法を用いてルチル型TiO₂の粒子に半球状のAu@Cu₂Oコア-シェル粒子を担持し、水中のCr(VI)の光触媒還元反応に利用したところ、Cu₂Oはこの反応にほぼ活性を示さなかった一方、複合体はTiO₂の2倍程度の速さでCr(VI)を除去した。反応後の光触媒を分析したところCr(III)を含む固体の化合物がCu₂O上に選択的に析出していたことから、Cu₂Oがこの反応での還元サイトであることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では光電着反応を使いCu₂Oが金微粒子を介して他種の光触媒に接合した複合体を作製した。この手法では物質同士が確実に接触し、かつ分散して固定されるため複合化の効果が高まることが予想され、実際に水中のCr(VI)の光触媒還元ではCu₂O-Au-TiO₂複合体について同様の組成のボールミル混合サンプルと比べおよそ2倍の速さで反応が進行した。Cu₂Oは光触媒として優れた還元力を持つ一方酸化力が弱く単味では利用しにくい、このような複合化を行うことで優れた光触媒となることを示した。XAFSスペクトルからは反応中にCu₂OがCu₀に変化していることが示唆されたが、変化後も複合体は高い活性を保った。

研究成果の概要(英文)：Cu₂O was hybridized with TiO₂ or WO₃ to produce highly active photocatalyst. Hemisphere Au@Cu₂O core-shell particles were synthesized on TiO₂ nanorod particles by step-by-step photocatalytic deposition and photocatalytic activity of the composite was estimated by Cr(VI) photocatalytic reduction in aqueous solution. The composite exhibited two times higher photocatalytic activity than TiO₂ nanorod, while fine particle of Cu₂O exhibited no or very little activity. After the photocatalytic reaction, site-selective deposition of Cr(III) compound occurred on Au@Cu₂O particles for the composite. This result indicates that the Cu₂O was reduction site of the composite.

研究分野：無機材料化学

キーワード：光触媒 Z-スキーム 六価クロム 水質浄化

1. 研究開始当初の背景

光触媒は光を受けると温和な条件で酸化・還元反応が進むことから環境浄化、水素発生、CO₂の再資源化、有用な有機化合物の合成などへの利用が期待されている。近年では2種類の光触媒を組み合わせた全固体Zスキーム光触媒の作製が盛んに行われており、物質間への導電体(電子メディエーター)の導入が電子の移動を促進すると報告されている。しかしこのような系では接触の不良や導電体の露出などに由来する多くの副反応が起こり得るため、高活性を実現するための光触媒の調整方法についての検討は途上である。

本研究では金属酸化物系の光触媒として極めて強い還元力を持ちながら、酸化力が不十分なためにあまり利用されてこなかった亜酸化銅(Cu₂O)に着目した。液中での光電着反応によってCu₂Oを光触媒上または光触媒上に析出させたAu微粒子の上に析出させることで確実な物質の接合を行い、Cu₂Oを用いた複合体の活性について検討を行った。

2. 研究の目的

Cu₂Oを含む光触媒複合体について、光触媒還元反応における活性及び安定性を調査し光触媒としてのCu₂Oの活用可能性を検討する。

3. 研究の方法

(1) 光触媒の調整

水熱法によって作製したルチル型酸化チタンのナノロッドを塩化金酸とエタノールの水溶液に分散させ紫外光を照射することで、金微粒子担持酸化チタンナノロッド(Au-TiO₂)を得た。さらにAu-TiO₂を硫酸銅と錯形成剤、水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液中に分散させ紫外光を照射することで、Cu₂Oが位置選択的に金微粒子まわりに析出した亜酸化銅-金-酸化チタン複合体(Cu₂O-Au-TiO₂)を得た(図1)。さらに金微粒子を析出させず直接にルチル型酸化チタン上にCu₂Oを析出させた光触媒(Cu₂O-TiO₂)についても作製を行った。また、市販のアナターゼ型酸化チタン粒子や、水熱法によって作製した酸化タングステン粒子を用いて同様にCu₂Oとの複合体を作製した。

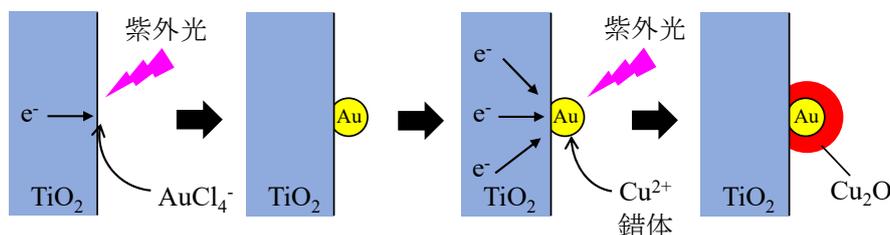


図1 光電着法によるCu₂O-Au-TiO₂複合体の作製

(2) 光触媒活性の評価

本研究では主にCr(VI)の還元反応を光触媒活性の評価に用いた。二クロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)をCr(VI)が10 mg/Lになるように調整した水溶液を作製し、この水溶液50 mLに対し作製した光触媒50 mgを分散させて1時間暗所で攪拌した後にキセノンランプを照射した。溶液中のCr(VI)濃度はジフェニルカルバジド法により求め、またICP分析より溶液中の全クロム量を求めた。一方で、反応前後の光触媒について濾過と真空乾燥によって回収し、銅とクロムの価数をX線微細構造(XAFS)スペクトルを測定することによってその価数を評価した。

4. 研究成果

(1) 作製した材料の構造と結晶相の評価

光電着法により作製したCu₂O-Au-TiO₂をSTEMにより観察した結果を図1に示す。Au-TiO₂について、光照射によって生じた電子は金微粒子に集まるため、Cu₂Oの析出は選択的に金微粒子の上で起こる。二段階の光電着反応によって、金がCu₂OとTiO₂の間に挟まる構造を作製することができた。析出したCu₂OはXRDによって単相であることを確認した。また、金微粒子を導入せずTiO₂上に直接Cu₂Oを析出させたCu₂O-TiO₂系に関しては、析出したCu₂Oの粒径が大きくなり、粒子数は減少する傾向があった。アナターゼ型酸化チタンや酸化タングステンでも同様の構造

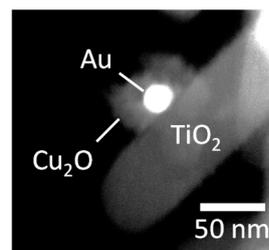
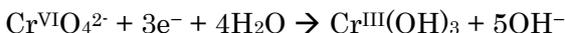


図2 作製した複合体の透過電子像

を作ることができたが、酸化タングステンの場合には CuO が析出した。

(2) 光触媒による六価クロムの還元

六価クロム (Cr(VI)) は水中における有害金属イオンの一つである。本研究では Cr(VI) の還元反応をよる光触媒活性の評価に用いた。光触媒による水中の Cr(VI) の還元反応は、中性付近では以下のように表される。



還元により生じる Cr(III) は Cr(VI) に比較して毒性が低く、中性条件では Cr(OH)₃ となって沈殿するため水からの分離は容易である。Cu₂O-Au-TiO₂、Cu₂O-TiO₂ 等の光触媒を分散させた Cr(VI) 溶液について、暗所保持とキセノンランプ照射を行ったときの濃度変化を図 3 に示す。光触媒が Cu₂O を含む場合には暗所でもある程度の Cr(VI) の濃度減少があるが、光照射によって大きくその傾きが変化することから光触媒反応による Cr(VI) の除去が示唆された。また ICP 分析により三価クロム Cr(III) を含む水中のクロムの総量を分析したところ、ジフェニルカルバジド法での比色分析結果と対応した減少が見られたことから反応後の Cr(VI) は固体となっていることが示唆された。一方で、Cu₂O 単味の場合には光照射による傾きの変化はほとんど無く、光触媒として働いていないことが強く示唆される結果が得られた。この系については Cr(VI) の濃度や光量などを様々に変化させて反応を行ったが、Cu₂O-Au-TiO₂ と Cu₂O-TiO₂ で反応速度が大きく変化することはなかった。反応の律速過程が光触媒間の電子移動ではない可能性がある。

Cu₂O による暗所での Cr(VI) の減少についてはこれまでにほとんど報告例がないこと、また反応機構を考察する上で暗所反応と光触媒反応との違いを明確にする必要のあったことから、XAFS スペクトルの測定を行いクロムと銅の価数変化を調査した。Cr については Cr(VI) に由来する 5992 eV 付近のプレッジピークが暗所でも大きく減少していることから Cu₂O に吸着した時点で一部はすでに還元されていることが示唆された(図 4)。一方で Cu₂O は Cr(VI) による酸化を受け、一部が CuO になっていることが分かった。光照射後にプレッジピークは大きく減少することから、光触媒反応によって Cr(VI) から Cr(II) への反応が進行していることが示唆された。

(3) 触媒の耐久性と再生可能性についての検討

水質浄化の目的でこのような光触媒を用いることを考えた場合、その耐久性や再利用可能性の評価が必要である。生成物として固体の Cr(OH)₃ が生成する Cr(VI) の還元反応では、還元サイトが生成物で被覆されることで光触媒の活性は低下していく。実際に Cu₂O-Au-TiO₂ 複合体について Cr を含む固体が Cu₂O 上位置選択的に析出していることが電子顕微鏡で観察されている。そこで負荷の大きな条件で Cr(VI) の還元反応を繰り返し行い、光触媒を NaOH 水溶液で洗浄した場合と蒸留水で洗浄した場合について光触媒活性の劣化の程度

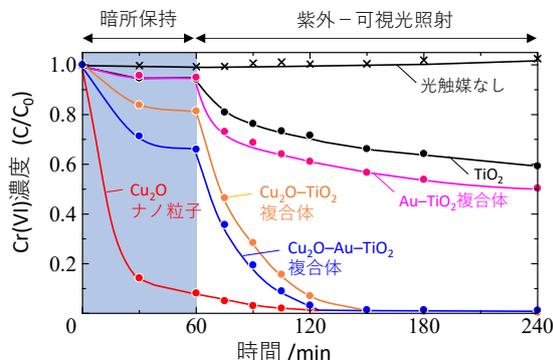


図 3 暗所保持と光触媒照射による水溶液中の Cr(VI) 濃度変化

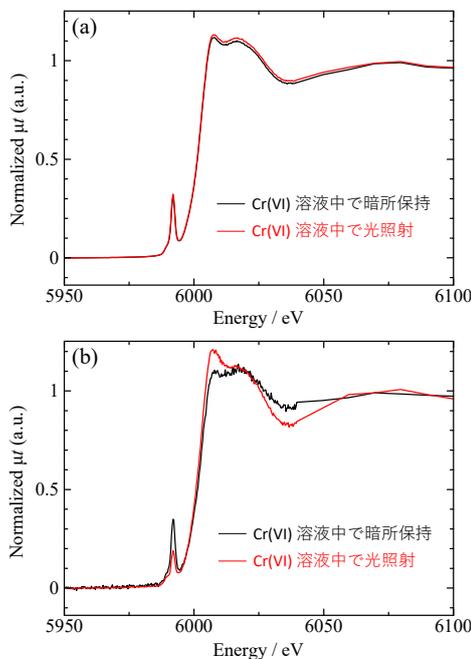


図 4 Cr(VI) の還元反応の前後の XAFS スペクトル (a) Cu₂O (b) Cu₂O-Au-TiO₂ (c) Cu₂O-TiO₂

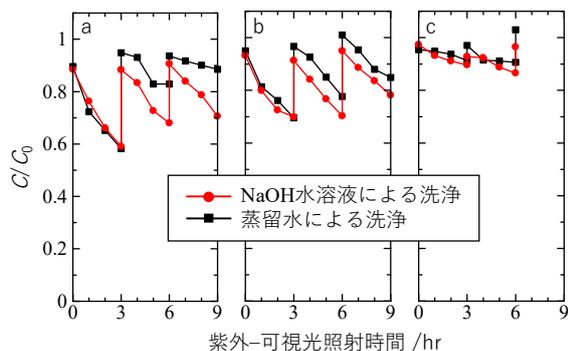


図 5 光触媒反応の繰り返し実施による活性の変化 (a) Cu₂O-Au-TiO₂ (b) Cu₂O-TiO₂ (c) TiO₂

を調査した。Cr は両性元素なので、生成した $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は NaOH 水溶液によって溶解し、除去できる性質がある。蒸留水で洗浄した場合には徐々に光触媒の失活が起こったが、 NaOH 水溶液での洗浄ではある程度の活性を保てることが分かった。

(5)今後の展望

Cu_2O と TiO_2 の組み合わせで $\text{Cr}(\text{VI})$ の還元反応に高い活性を示す光触媒を作製したが、間に挿入した金が活性に及ぼす影響については明確にできていない。光電極系では金の存在が光電流を増幅させたという報告があるため[1]、引き続き検証を進めていきたい。一方で、アナターゼ型酸化チタンについても Cu_2O と Au との複合化による $\text{Cr}(\text{VI})$ 還元反応の促進が確認できたため、今後は作製した光触媒について水素の発生など別の光触媒反応でも活性を確認する予定である。

参考文献

[1] J.-M. Li, C.-W. Tsao, M.-J. Fang, C.-C. Chen, C.-W. Liu and Y.-J. Hsu, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 6843-6853 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sayaka Yanagida, Takumi Yajima, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada	4. 巻 115
2. 論文標題 Removal of hexavalent chromium from water by Z-scheme photocatalysis using TiO ₂ (rutile) nanorods loaded with Au core-Cu ₂ O shell particles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Sciences	6. 最初と最後の頁 173-189
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jes.2021.05.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 柳田さやか	4. 巻 57(7)
2. 論文標題 光触媒を用いた水中の六価クロムの除去－光触媒による水処理－	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 矢島拓実, 武井貴弘, 柳田さやか, 熊田伸弘
2. 発表標題 ルチル型TiO ₂ へのAu@Cu ₂ Oコアシェル粒子の複合化と光触媒還元活性の評価
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳田さやか, 矢島拓実, 武井貴弘, 熊田信弘
2. 発表標題 Cu ₂ O-Au-TiO ₂ 複合体による水中のCr(VI)除去と反応機構の検討
3. 学会等名 第25回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢島拓実, 柳田さやか, 熊田伸弘, 武井貴弘
2. 発表標題 Au@Cu ₂ Oコアシェル構造担持TiO ₂ の作製とCr(VI)の光触媒還元活性の評価
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sayaka Yanagida, Takumi Yajima, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada
2. 発表標題 Preparation of Au@Cu ₂ O Core-shell Particles on Rutile Rods using Step-by-step Photocatalytic Deposition and Investigation of their Photocatalytic Cr(IV) Reduction Ability
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (MRM 2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳田さやか, 染川正一, 武井貴弘, 熊田伸弘
2. 発表標題 金コア-亜酸化銅シェル粒子を担持したルチル型酸化チタン光触媒の化学的安定性および反応機構
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------