

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750202

研究課題名（和文）環境浄化のための非酸化チタン系金属酸化物光触媒の設計原理と開発

研究課題名（英文）Design principle and development of non-titania based metal-oxide photocatalysts

研究代表者

天野 史章（AMANO FUMIAKI）

北海道大学・触媒化学研究センター・助教

研究者番号：10431347

研究成果の概要（和文）：非酸化チタン系光触媒としてタングステン／モリブデン系ビスマス複合酸化物粒子を用いて、有機物酸化分解の光触媒活性におよぼす伝導帯下端レベルの影響を検討した。タングステン酸ビスマス粒子については、時間分解赤外分光法を用いて光誘起キャリア寿命を評価し、光触媒活性との相関について検討した。また、有機物の光酸化分解のためのアルカリイオン修飾シリカ担持バナジウム酸化物光触媒を新たに開発した。

研究成果の概要（英文）：The effect of energy level of conduction band edge on the photocatalytic activity for oxidative decomposition of organic compounds was investigated using tungsten-bismuth and molybdenum-bismuth mixed oxide particles as non-titania based photocatalysts. For bismuth tungstate, the photoinduced carrier dynamics was studied using time-resolved infrared absorption spectroscopy and the relation between the dynamics and photocatalytic activity was discussed. Alkali ion-modified silica-supported vanadium oxides were newly developed as a photocatalyst for photocatalytic oxidative decomposition of organic compounds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：半導体光触媒，可視光応答性光触媒，局所励起光触媒，環境浄化，有機物分解，酸化分解，光誘起キャリア，バナジウム酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

有機物の光酸化分解による環境浄化を行うためには、太陽光や室内光に多く含まれる可視光の利用が望まれる。酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、水中や大気中の有機物を酸化分解でき、高い安全性と安定性をもつが、紫外光しか吸収しない。可視光照射下で機能する高活性な光触媒の開発が必要である。環境浄化のため

の光触媒としては、これまで主に  $\text{TiO}_2$  が研究されてきたため、非  $\text{TiO}_2$  系光触媒の有機物酸化分解活性に関する統一的な知見はほとんどなかった。高活性な可視光応答性光触媒の設計指針を得るためには、半導体光触媒のバンド構造や光誘起キャリア寿命が有機物の光酸化分解活性に及ぼす影響をあきらかにする必要がある。

## 2. 研究の目的

(1) タングステン-ビスマス複合酸化物のうち  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  結晶では、Bi 6s 軌道が価電子帯の一部を構成している。この結果、可視光吸収が可能なバンドギャップ (2.6~2.8 eV) でありながら、伝導帯下端のエネルギーレベルが酸素の1電子還元電位よりも負側にあると考えられる。本研究では、価電子帯 (ならびに伝導帯) レベルを制御できる可能性をもつ半導体金属酸化物としてタングステン/モリブデン系ビスマス複合金属酸化物に着目し、光水素生成や酸化分解などの反応に対する光触媒活性とバンド構造との関係を考察することを目的とした。

(2) 有機物酸化分解のための光触媒において、光励起電子と酸素分子との反応速度が重要であり、過渡吸収分光法による解析が進められている。しかし、光励起電子の寿命や反応速度が、光触媒活性におよぼす影響を系統的に議論した研究例はすくない。本研究では、光励起電子寿命と光触媒活性の相関を調べることを目的とし、有機物の酸化分解反応において高い光触媒活性をしめすタングステン酸ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) 粒子の光励起電子寿命を時間分解赤外分光法によって調べた。

(3) 高分散状態の金属酸化物種のうち、シリカ粒子表面に担持されたバナジウム酸化物種は光触媒作用をしめすことが知られている。しかし、有機物の光酸化分解への応用例はほとんど報告されていない。本研究では、気相有機物の酸化分解反応に有効な高活性光触媒を開発することを目的として、高分散状態のバナジウム酸化物種 (局所励起光触媒) について検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 種々のタングステン/モリブデン系ビスマス複合酸化物 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , および  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) を調製し、有機物の光酸化分解反応における光触媒活性を評価した。メタノール水溶液からの水素生成反応と銀塩水溶液からの酸素生成反応における光触媒活性の結果と比較することによって、伝導帯下端レベルが酸素分子の還元反応におよぼす影響について検討した。

(2) 高い光触媒活性をしめした  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粒子については、時間分解赤外分光法を用いて光誘起キャリア寿命を評価した。本手法は、電子による赤外吸収を利用したものであり、電荷キャリアのうち光励起電子を選択的に観測できる利点をもつ。水熱法を用いて異なる結晶含有量の  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粒子を調製し、光触媒活性におよぼす光励起電子寿命の影響を検討した。

(3) ビスマス複合金属酸化物とは異なる非酸化チタン系金属酸化物光触媒として、局所励起光触媒として知られるシリカ担持バナジウム酸化物に着目した。アルカリ金属カチオンで修飾したシリカ担持バナジウム酸化物を調製し、空気中の有機物の酸化分解反応を用いて光触媒活性を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 各種光触媒反応の結果を表1にしめす。タングステン系ビスマス複合酸化物 ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ) はいずれの反応に対しても比較的高い活性をしめした。タングステン系ビスマス複合酸化物とルチル型  $\text{TiO}_2$  はメタノール水溶液からの光水素生成反応に対して活性をしめすことから、伝導帯下端の位置はプロトン/水素の標準電極電位 (標準水素電極 (SHE) 基準 0 V) よりも負側に位置していると考えられた。いっぽう、モリブデン系ビスマス複合酸化物 ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , および  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) と酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) はほとんど水素生成活性を示さなかった。

表1 各試料の光触媒活性

sample	rate( $\text{H}_2$ ) <sup>a</sup> / $\mu\text{mol h}^{-1}$	rate( $\text{O}_2$ ) <sup>b</sup> / $\mu\text{mol h}^{-1}$	rate( $\text{CO}_2$ ) <sup>c</sup> / $\mu\text{mol h}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{WO}_6$	3.83	40.2	41.6
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	6.99	11.1	21.4
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	0.03	5.6	1.4
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	0.00	2.4	16.9
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0.00	1.4	11.9
$\text{WO}_3$	0.00	47.5	2.8
rutile $\text{TiO}_2$	2.55	41.3	0.4

<sup>a</sup>メタノール水溶液からの水素生成速度

<sup>b</sup>銀塩水溶液からの酸素生成初速度

<sup>c</sup>酢酸水溶液からの二酸化炭素生成速度

モリブデン系ビスマス複合酸化物の伝導帯下端レベルが SHE よりも正側に位置しているとし、酸素/スーパーオキシドアニオンラジカル ( $\text{O}_2^-$ ) 系の標準電極電位 (SHE 基準 -0.05 V) を考慮すると、モリブデン系ビスマス複合酸化物は酸素を1電子還元できないと考えられるが、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  をのぞいて酢酸の酸化分解反応に比較的高い活性をしめした。これらの結果から、モリブデン系ビスマス複合酸化物の光触媒活性については、バンド構造以外の因子の影響が示唆された。この結果は、酸素の多電子反応も起こりうることを考えると理解できる。有機物酸化分解用の光触媒としては、伝導帯下端レベルが低い光触媒であっても利用可能であるといえる。また、本

研究は、光触媒反応の種類によって光触媒活性の序列が大きく異なることもしめしている。

(2) 光励起電子と正孔の再結合速度が光触媒粒子の結晶性に依存するという仮説にもとづき、結晶含有量の異なる  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  粒子を調製した。調製時の水熱反応温度の上昇にともない、試料の結晶化度が向上した。紫外光ナノ秒パルスレーザーをもちいて光励起させたときの赤外吸収スペクトルの  $2000\text{ cm}^{-1}$  における吸光度変化を時間分解計測した。アモルファス試料では、紫外光パルス照射による赤外吸光度の変化はみられなかった。結晶成分をふくむ試料では紫外光パルス照射後に赤外吸収が増大し、マイクロ秒の時間スケールで減衰した。赤外吸収の増大は光励起電子の生成に由来するものであり、吸収強度の減衰は励起電子と正孔との再結合過程に帰属される。光励起 1 マイクロ秒後付近のピーク値で赤外吸光度変化を規格化したスペクトルを図 1 にしめす。

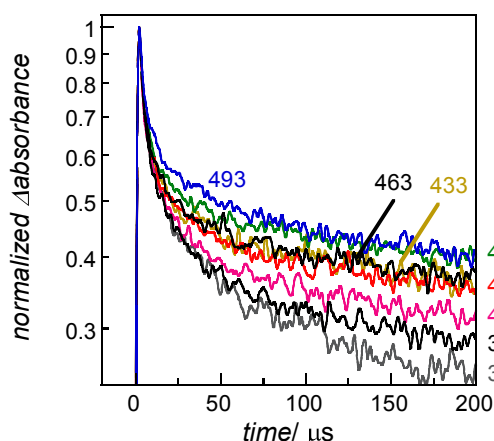


図 1 ピーク強度で規格化した赤外吸光度の時間変化 ( $2000\text{ cm}^{-1}$ )。ナノ秒紫外光パルスを  $0\text{ }\mu\text{s}$  において照射した。数字は、試料を調製した水熱反応温度 (K) をしめす。

試料の調製温度の上昇、すなわち結晶化度の向上にともない再結合に由来する減衰が遅くなった。つまり、結晶化度とサブマイクロ秒の光励起電子寿命に相関が見られた。水中の酢酸の光酸化分解反応では、結晶含有量に光触媒活性が依存し、サブマイクロ秒の光励起電子寿命が、活性支配因子であった。いっぽう、気相アセトアルデヒドの分解反応では、サブマイクロ秒の光励起電子寿命よりも、比表面積に光触媒活性が依存していた。同じ有機物の酸化分解反応であっても、活性支配因子が異なる理由は、両反応系における酸素濃度の違いで説明できる。本研究は、光触媒

の結晶化度と光励起電子寿命、ならびに光触媒活性の相関をはじめて明らかにしたものである。

(3) シリカ担持バナジウム酸化物をアルカリ金属カチオンで修飾したところ、空気中の有機物の光酸化分解反応における  $\text{CO}_2$  生成速度が大幅に向上した。添加するアルカリ金属カチオンの種類、担体の種類、担持量、比表面積などが光触媒活性におよぼす影響を検討した。最も高い活性をしめしたセシウム修飾シリカ担持バナジウム酸化物 (CsVS) は、キセノン灯の全光照射下において市販の  $\text{TiO}_2$  光触媒 P25 (日本アエロジル) と同程度の  $\text{CO}_2$  生成速度をしめした。波長  $370\text{ nm}$  以上の光を照射した場合においては P25 よりも高かった。単色光照射下におけるみかけの量子収率の作用スペクトルを図 2 にしめす。CsVS 光触媒の応答波長は、P25 よりも  $20\sim 30\text{ nm}$  ほど長波長側であった。また、 $\text{TiO}_2$  よりも長波長側で高い量子収率をしめした。本研究は、適切に修飾した局所励起光触媒が有機物の完全酸化分解反応に有効であることをはじめて明らかにしたものである。今後は、さらに長波長の光に反応できる光触媒の開発がのぞまれる。

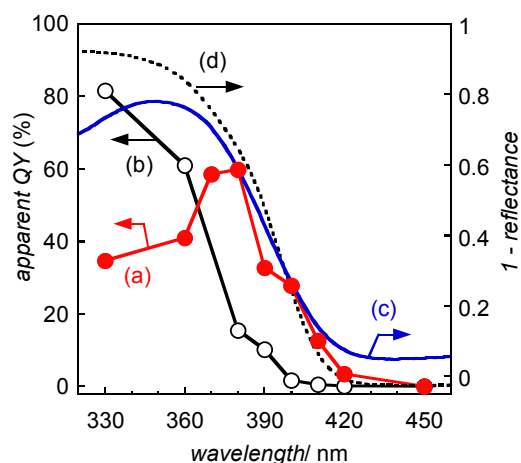


図 2 (a) CsVS と (b)  $\text{TiO}_2$  P25 の作用スペクトル, (c) CsVS と (d)  $\text{TiO}_2$  P25 の拡散反射スペクトル

## 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)

- ① F. Amano, D. Li, B. Ohtani, "Photoelectrochemical Property of Tungsten Oxide Films of Vertically Aligned Flakes for Visible-Light-Induced Water Oxidation", *Journal of Electrochemical Society*, 査読有, 158, pp.K42-K46, 2011.

② F. Amano, M. Tanaka, B. Ohtani, "Alkali Metal Ion-Modified Vanadium Mononuclear Complex for Photocatalytic Mineralization of Organic Compounds", *Catalysis Letters*, 査読有, 140, pp. 27-31, 2010.

③ 天野史章, 大谷文章, 「マイクロ-マクロ階層構造を制御した光触媒の開発」セラミックデータブック 2010/11(工業と製品), 査読無, 38 (92), pp. 97~100, 2010.

④ F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, "Correlation between Surface Area and Photocatalytic Activity for Acetaldehyde Decomposition over Bismuth Tungstate Particles with a Hierarchical Structure", *Langmuir*, 査読有, 26, pp. 7174-7180, 2010.

[学会発表] (計 11 件)

① 天野史章, 田中麻紗子, 大谷文章「有機物酸化分解のためのバナジウム単核錯体光触媒の開発」, 第 106 回触媒討論会, 平成 22 年 9 月 17 日, 山梨大学 (山梨県)

② Fumiaki Amano, Bunsho Ohtani, "Photoexcited Electron Lifetime and Photocatalytic Activity of Bismuth Tungstate Particles", TOCAT6/APCAT5, 平成 22 年 7 月 22 日, Sapporo Convention Center (Hokkaido)

③ 天野史章, 田中麻紗子, 大谷文章「有機物酸化分解のためのバナジウム単核錯体光触媒の特性評価」, 第 29 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 平成 22 年 6 月 18 日, 東京工業大学 (東京都)

④ Fumiaki Amano, Bunsho Ohtani, "Tungsten(VI) Oxide Flake-Wall Film Electrodes for Photoelectrochemical Oxygen Evolution from Water", 217th ECS Meeting (招待講演) 平成 22 年 4 月 27 日, Vancouver (Canada)

⑤ 天野史章, 大谷文章「タングステン酸ビスマス粒子の階層構造制御と光触媒特性評価」, 新化学発展協会 新素材技術部会講演会 (招待講演), 平成 22 年 4 月 19 日, 新化学発展協会 (東京都)

⑥ 天野史章, 大谷文章「タングステン酸ビスマス光触媒粒子の階層構造制御による高活性化」, 電気化学会第 77 回大会 (招待講演), 平成 22 年 3 月 30 日, 富山大学 (富山県)

⑦ 天野史章, 野上皓平, 大谷文章, 「階層

構造をもつ金属酸化物光触媒のアセトアルデヒド分解活性におよぼす表面積の影響」, 日本化学会第 90 春季年会 (優秀講演賞 (学術)), 平成 22 年 3 月 28 日, 近畿大学 (大阪府)

⑧ 天野史章, 山方啓, 野上皓平, 大澤雅俊, 大谷文章, 「タングステン酸ビスマス粒子の光触媒活性と励起電子寿命の相関」, 第 105 回触媒討論会, 平成 22 年 3 月 25 日, 京都テルサ (京都府)

⑨ 天野史章, 野上皓平, 大谷文章「酸素欠損型タングステン酸ビスマス光触媒: 光吸収特性と光触媒活性の関係」, 第 104 回触媒討論会, 平成 21 年 9 月 27 日, 宮崎大学 (宮崎県)

⑩ 北村三佳, 天野史章, 大谷文章「タングステン/モリブデン系ビスマス複合酸化物の光触媒活性におよぼすバンド構造の影響」, 第 104 回触媒討論会, 平成 21 年 9 月 27 日, 宮崎大学 (宮崎県)

⑪ 田中麻紗子, 天野史章, 大谷文章「局所励起光触媒による有機物の完全酸化分解」, 第 104 回触媒討論会, 平成 21 年 9 月 27 日, 宮崎大学 (宮崎県)

[図書] (計 2 件)

① 触媒調製ハンドブック (エヌ・ティー・エス), 分担執筆, 天野史章, 第 5 編 4 章 4 節「フレークボール粒子 (タングステン酸ビスマス)」, pp. 498-499, 2011.

② 触媒調製ハンドブック (エヌ・ティー・エス), 分担執筆, 天野史章, 第 5 編 3 章 7 節「アルカリカチオン修飾  $V_2O_5/SiO_2$ 」, pp. 486-487, 2011.

[その他]

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

天野 史章 (AMANO FUMIAKI)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教  
研究者番号: 10431347

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし