

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651022

研究課題名（和文）

フルタイム稼動蓄光型可視光触媒ナノコンポジットの創製と高次機能性実現

研究課題名（英文） Preparation of full time active phosphorescent type visible light induced photocatalyst nanocomposite and its higher-order functionality

研究代表者

殷 しゅう（YIN SHU）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40271994

研究成果の概要（和文）：

環境に優しいソフトケミカルプロセスによって、長波長領域における優れた可視光応答性を有する様々な光触媒粉体の合成に成功し、これらの可視光型光触媒は優れた性能を有する長残光性蛍光体との複合化を行い、紫外光・太陽光・室内光照射時及び光照射停止後の暗闇状態でも、触媒作用が続くフルタイム稼動蓄光型可視光応答性光触媒システムを確立し、様々な可視光応答型光触媒と種々の長残光発光材料との適用が可能であり、高い環境浄化機能性を実現した。

研究成果の概要（英文）：

Excellent long-wavelength visible light induced photocatalysts were successfully synthesized by an environmental friendly soft-chemical process. The composites containing visible light induced photocatalysts loaded on long afterglow phosphor displayed excellent photocatalytic activity under UV-light / Vis-light / indoor light irradiation as well as persistent activity after turning off light. A promising strategy involves coupling of visible light responsive photocatalyst with long afterglow phosphor was established. It is a new concept for the photocatalyst synthesis implying a possibility of a novel persistent full-time active photocatalytic system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	0	2,100,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術、可視光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

(1)これまで、様々な光触媒材料が開発されているが、チタニアは最も有効であり、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、揮発性有機化合物(VOC)など様々な汚染物質を光触媒作用で効率よく分

解できる。一方、通常のチタニアはバンドギャップが大きく、紫外線しか励起できず、アナターゼのバンドギャップは 3.2eV であり、<387nm の UV 光照射下でしか光触媒活性を示さない。

(2) 太陽光エネルギーには約 5%の紫外光成分しかなく、大部分は可視光である。太陽エネルギーを有効に利用するため、窒素ドーピングなどによる可視光応答型光触媒が開発された。窒素ドーピングによって、N2p と O2p 軌道からなる混合バンド状態が生成され、バンドギャップを狭めることができ、可視光吸収効率を高めることができた。窒素以外のアニオンドーピングによる可視光触媒も注目されている。尚、殆どの光触媒合成手法は高温法であり、その多くは高価な前駆体と装置の使用が必要とされている。また、高温処理のため、アニオンドーピング量の減少による光触媒活性の低下を導くなどの欠点がある。

(3) 光触媒の名の通り、光のない暗闇では、全く機能しないので、トータルで考える場合光触媒の利用効率が半減されるという問題点がある。

## 2. 研究の目的

(1) 環境に優しいソフトケミカルプロセスによる材料合成を実現することによって、材料の高い機能性実現と低環境負荷合成/低コストプロセスの両立を目指す。

(2) アニオンドーピング可視光型光触媒材料と長残光性蛍光体との複合体を創製することによって、紫外光・太陽光・室内光照射時及び光照射停止後の暗闇状態でも、触媒作用が続くフルタイム稼働蓄光型可視光応答性光触媒システムを確立する。

(3) 様々な可視光応答型光触媒と種々の長残光発光材料との組合せを行い、フルタイム稼働型光触媒システムへの適用を検証し、高い環境浄化機能性を実現させる。

## 3. 研究の方法

(1) 環境に優しいソルボサーマル手法を用い、比較的低温に於いて窒素ドーピング酸化チタンの他、アニオン及び遷移金属イオンをコードープした酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)及びチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)系光触媒を創製し、反応条件の最適化を行い、光触媒活性の向上を図る。

(2) 長残光蛍光体粒子上に光触媒ナノ粒子を均一分散した残光蛍光体/光触媒コア・シェル構造ナノコンポジットを創製し、光照射及び照射停止後の暗闇状態での触媒作用を検証し、フルタイム稼働型光触媒システムを構築する。

(3) 光触媒及び長残光蛍光体組成制御すると共に、複合手法及び複合化条件の最適化を行い、高い光触媒活性を実現させ、光照射停止後の触媒継続作用を向上させる。

## 4. 研究成果

ソルボサーマル法を用い、種々の結晶化度の高いナノサイズアニオンドーピング可視光触媒の合成に成功し、非常に優れた可視光触媒

活性を実現した。光触媒の微細組織制御、結晶相及びドーパントの種類・量等を精密に制御することによって、弱い光強度(2mW)のLEDランプによって大気中の NO<sub>x</sub>

(1ppm, 200ml/min) を連続的に除去でき、長波長(627nm)の赤い光照射下でも市販高活性光触媒 Degussa P25 の紫外線(390nm)照射下における活性よりも高い可視光活性を示し、その有効性が実証された(Fig. 1)。さらに、ソルボサーマル法を用い、鉄・ニオブ等の遷移金属と窒素等のアニオンをコードープした TiO<sub>2</sub> 及び SrTiO<sub>3</sub> 系光触媒の合成に成功し、優れた長波長応答光触媒活性を実現した。これらの可視光型光触媒は、フルタイム稼働蓄光型可視光反応システム構築の基盤材料となる

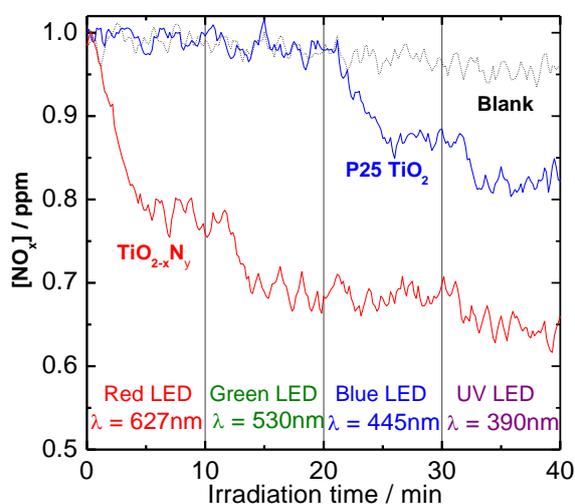


Fig. 1 ソルボサーマル反応で合成したモノクリニック相とルチル相の混合組成を有する窒素ドーピング酸化チタン(TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>)のLEDランプ照射下における高い可視光活性(参照: 市販高活性酸化チタン光触媒 Degussa P25).

上記可視光型光触媒は優れた性能を有する長残光性蛍光体との複合体を行うことによって、蓄光型可視光触媒ナノコンポジットの創製を行った。長残光蛍光体として、発光強度が高く、残光時間が長い希土類元素ドーピングしたアルミン酸カルシウム (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (Eu, Nd))等を選定し、長残光蛍光体 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: (Eu, Nd)の発光スペクトルは Fig. 2(c)に示したように、残光波長ピークは440nmであり、ソルボサーマル反応による窒素ドーピング酸化チタン(TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>)の吸収スペクトル(Fig. 2(b) 700nm まで光吸収する)間に大きな重なり合いが存在することを見出した(Fig. 2)。これより蛍光体の残光発光(発光時間>2000min)を光触媒の可視光源として利用可能であり、消灯後の暗闇でも、残光蛍光体/光触媒システムが十分作動可能であること

が示唆された。残光蛍光体/光触媒ナノコンポジットのコア・シェル構造の創製及び微細構造の最適化が必要であるため、複合体の合成プロセスの及び評価システムの最適化を行った。複合化については、ソルボサーマル処理及びメカノケミカル処理による複合化を検討し、メカノケミカル処理は低コスト、高効率で複合化を行えることに突き止めた。

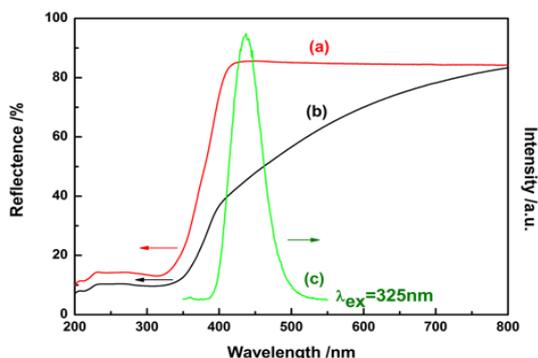


Fig. 2 (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> の吸収スペクトルと (c) CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) の発光スペクトルとの重り合い状態.

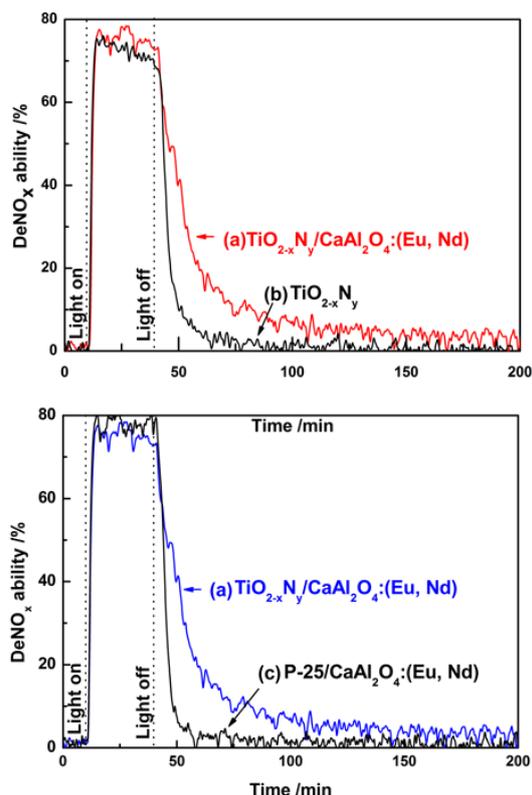


Fig. 3 水銀ランプ照射下及び消灯後ナノコンポジットの deNO<sub>x</sub> 触媒活性. (a) Anatase TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) 複合体; (b) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> 光可視光型光触媒; (c) Degussa P-25TiO<sub>2</sub>/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) 複合体.

残光蛍光体/光触媒コア・シェル構造ナノコンポジット及び光可視光型光触媒 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> のいずれも照射下では、優れた deNO<sub>x</sub> 能力を示した。光を遮断後では、光可視光型光触媒 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> 単独及び P-25TiO<sub>2</sub>/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) 複合体では、触媒活性を失ったことに対し、TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) ナノコンポジットでは消灯後 3h 後も触媒活性を維持でき、光照射停止後の暗闇状態でも、触媒作用が続くことを明らかになった。また、TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> の組成を制御し、ブルカイト相ではアナターゼ及びルチル相を用いた方より、優れた消灯後触媒活性を実現できることを明らかにした。尚、優れた活性を示すクロムドープチタン酸ストロンチウム SrTi<sub>2-x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 及び非化学量論比を有するチタン酸ストロンチウムを合成したと共に、長残光蛍光体である CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd) との複合化を行い、消灯後の残光触媒活性は 7.6%にも達したことが分かった。

上記ナノコンポジットは光照射停止後に NO<sub>x</sub> 除去活性を有すると共に、室内 VOC に対する分解能力を示すことが分かった。様々な残光蛍光体との組合せが可能であり、光照射停止後でもアセトアルデヒドを分解できることが分かった(Fig. 4)。

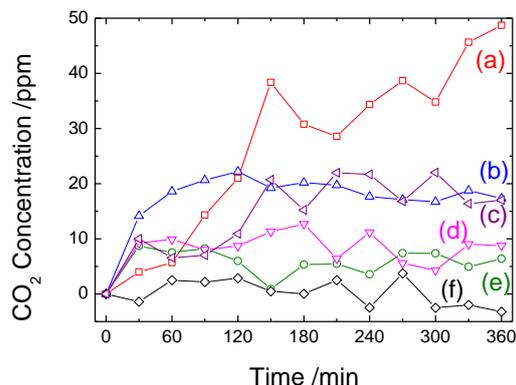


Fig. 4 様々な TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/長残光蛍光体ナノコンポジットにおいて、紫外線照射消灯後アセトアルデヒドの分解による CO<sub>2</sub> の生成挙動. (a) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd); (b) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/Sr<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>):Eu; (c) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:(Eu, Dy); (d) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Dy); (e) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub>/SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu; and (f) CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd)/ Degussa TiO<sub>2</sub> P25.

以上に様に、本研究を通して、様々な長波長可視光応答性を有する光触媒粉体の合成に成功したと共に、可視光型光触媒/長残光蛍光体ナノコンポジットを創製し、紫外光・太陽光・室内光照射時及び光照射停止後の暗闇状態でも、触媒作用が可能であり、様々な可視光応答型光触媒と種々の長残光発光材

料との組合せが可能であり、汎用性を有することを示唆した。

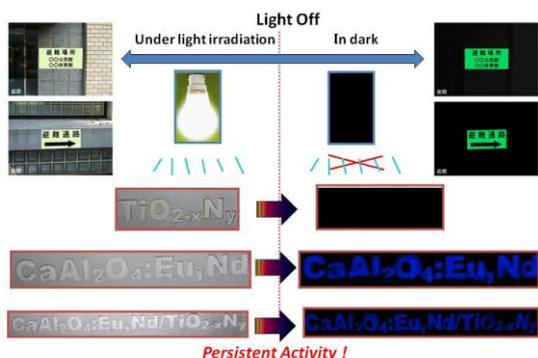


Fig. 5 フルタイム稼働蓄光型マルチ機能性可視光触媒ナノコンポジットの作動及び応用イメージ。(左)光照射下；(右)消灯後

尚、Fig. 5 の応用イメージに示したように、高い環境浄化機能性を有すると共に、フルタイム稼働及び案内看板機能等を備える等、マルチ機能性フルタイム稼働蓄光型可視光応答性光触媒システムを確立した。

## 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 15 件)

- H. LI, S. YIN, Y. WANG, and T. SATO, BlueFluorescence-assisted  $\text{SrTi}_{2-x}\text{Cr}_y\text{O}_3$  for efficient persistent photocatalysis, 査読あり, *RSC Advances*, **2**, 3234-3236, 2012.
- H. LI, P. ZHANG, S. YIN, Y. WANG, Q. DONG, C. GUO, and T. SATO, Effect of transition metal elements addition on the properties of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, 査読あり, *J. Phys.* **339** 012013, 2012.
- H. LI, S. YIN, Y. WANG, and T. SATO, Effect of phase structures of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  on the photocatalytic activity of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})$  coupled  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ , 査読あり, *J. Catal.*, **286**, 273-278, 2012.
- S. YIN, and T. SATO, Multi-anion Type Visible-Light Induced Photocatalysts, 査読無し, *Materials Intergration*, **24**, No. 10, 23-31, 2011.
- H. H. LI, S. YIN, and T. SATO, Novel Luminescent Photocatalytic  $\text{DeNO}_x$  Activity of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  composite, 査読あり, *Appl. Catal. B: Environ.*, **106**, 586-591, 2011.
- H. H. LI, S. YIN, and T. SATO, Persistent  $\text{deNO}_x$  Ability of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$  Luminescent Photocatalyst, 査読あり, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**: 5, 2011.

[学会発表] (計 33 件)

- 殷 澍(依頼講演), ソフトケミカルプロセスによる可視光応答光触媒の開発, 高知大学複合領域科学部門主催「グリーンサイエンス講演会(2012)」, 2012. 1. 16, 高知
- T. SATO(招待講演) and S. YIN, Design and Fabrication of Ceria-Based Ceramic Materials for Environmental Clean-up and Human Health, The 6<sup>th</sup> Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012), 2012. 1. 11, Chiang Mai, タイ王国
- S. YIN(招待講演), U. SULAEMAN, H. H. LI, T. SATO, Synthesis of Non-stoichiometric Strontium Titanate for Efficient Visible-Light Photocatalysis, 13<sup>th</sup> International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2012), 2012. 1. 9, 桂林, 中国
- S. YIN (招待講演), H. H. LI, and T. SATO, Synthesis of Luminescent Type Photocatalyst by Green Chemical Process, IUPAC2011, 7<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 2011. 10. 17, 中国上海
- S. YIN, and T. SATO(基調講演), Panoramic Assembling of Ceramic Materials for Environmental Clean-up by Solvothermal Reaction, The 2nd Special Symposium on Advances in Functional Materials (IFFM2011), 2011. 7. 28, Jeju, 韓国
- S. YIN (招待講演), and T. SATO, Soft Chemical Synthesis of High Active Visible-light Induced Photocatalysts and their Applications in Environmental Purification, Workshop on Recent Trends in Nanoparticle and Photocatalyst Technologies, 2011. 02. 15, Kangwon National

University, 韓国

7. S. YIN, H. H. LI, T. SATO, Synthesis of Luminescent Type Photocatalyst with Persistent deNO<sub>x</sub> Ability, 12<sup>th</sup> International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2011), 2011.01.10, Chiang Mai, タイ王国

[図書] (計 1 件)

1. S. YIN, Q. ZHANG, F. SAITO and T. SATO, “Synthesis of titanium dioxide based, visible-light induced photocatalysts by mechanochemical doping”, in “*High Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*”, Woodhead Publishing Limited & CRC Press LLC, pp304-330, 2010

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

殷 しゅう (YIN SHU )  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：40271994

### (2) 研究分担者

佐藤次雄 ( SATO TSUGIO )  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：90091694