

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340073

研究課題名(和文)内蔵電位による可視光活性光触媒の性能向上

研究課題名(英文)Improvement in performance of visible-light responsible photocatalyst due to built-in potential

研究代表者

小越 澄雄(KOGOSHI, Sumio)

東京理科大学・理工学部・教授

研究者番号：60134459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：可視光を吸収できるP型半導体である銅酸化物(Cu_xO)を色素として用い、可視光の吸収とそれに伴う電子の伝導帯への励起を行わせ、かつN型半導体であり光触媒として高性能な二酸化チタン(TiO₂)との間にPN接合を形成し、その内蔵電位により励起電子の二酸化チタン側への移動を実現することにより電子・ホール再結合を抑制した高性能な可視光活性光触媒の作成に成功した。その性能は、市販の高性能可視光活性光触媒MPT-623(石原産業)の約1.3倍であった。性能評価は1ppmのホルムアルデヒドを含む空気を反応容器中に流し、白色LED光を光触媒に照射したときのホルムアルデヒド濃度の減少率から評価した。

研究成果の概要(英文)：By using p-type semiconductor Cu_xO, which can absorb visible-light, as dye and making PN junction with n-type semiconductor TiO₂, we have succeeded in preparing high performance visible-light-responsible photocatalyst. The performance is approximately 1.3 times higher than that of MPT-623 (Ishihara-sangyo), which is known as high performance visible-light-responsible photocatalyst. The performance is estimated from a rate of reduction HCOH concentration in flowing air (1 ppm HCOH included) when a white LED on. The spectrum of the LED dose not include any ultra-violet light.

研究分野：環境工学

キーワード：可視光活性光触媒 PN接合 内蔵電位 酸化銅 亜酸化銅 二酸化チタン 色素増感型光触媒

1. 研究開始当初の背景

光触媒は、光励起された電子およびホールが光触媒表面まで拡散し、そこで触媒効果を発揮するものである。しかし、電子とホールが同一方向に拡散する過程で再結合し十分な触媒効果を発揮できない場合がある。ここを改善できれば性能向上が望める。特に、室内利用が目的の可視光活性光触媒では性能が十分でなく実用化されていないので、その実用化のためには上記再結合の減少が重要と考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、内蔵電位による電子とホールの分離、結果としての可視光領域での光触媒性能向上について、内蔵電位と触媒性能との関連などの未だ解明されていない基礎的な課題を解明し、高性能な可視光領域での光触媒作製法の一つを確立することである。内蔵電位発生方法としては、pn 接合と nn 接合に着目し研究を行った。

3. 研究の方法

(1) pn 接合による内蔵電位発生を利用した可視光活性光触媒

銅板上に二酸化チタンを塗布し、両者の界面で銅を酸化することにより高性能な可視光活性 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 光触媒を作成することを試みた。これは、二酸化チタンが n 型半導体であるのに対して、酸化銅は p 型半導体であることに着目した結果である。銅の酸化方法としては、自然酸化（常温でゆっくりと酸化（錆）させる）、紫外光照射による酸化（二酸化チタンが光触媒であり、それに接触した物質を紫外光照射により酸化させる能力がある）、および加熱による酸化を試みた。

可視光活性光触媒の可視光吸収特性は可視 - 紫外分光光度計を用いて測定した。可視光活性光触媒の性能は、1ppm 濃度のホルムアルデヒドを含んだ空気を、研究対象の触媒を内部に設置した反応容器に流し、紫外光を含

まない白色 LED を照射したときのホルムアルデヒド濃度の減少率から評価した。これは JIS で決められた光触媒評価法に準じた方法である。pn 接合が形成されているかどうかは、触媒の電流・電圧特性に整流作用が観測されるかどうか、またその観測された整流作用が現れるのは印加電圧の極性がどの場合かで判断した。また、可視光照射時の起電力の発生によっても確認した。

(2) nn 接合による内蔵電位発生を利用した可視光活性光触媒

TiO_{2-x} と TiO_2 は n 型の度合いが異なるため nn 接合を形成し内蔵電位を発生する可能性がある。もしそうならば、その結果として電子とホールを分離させ再結合の抑制、触媒性能の向上が期待できると考えた。そこで、酸素欠損型二酸化チタン光触媒 ($\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_2$) の可視光活性光触媒性能の酸素欠損度と触媒性能の関係について実測した。酸素欠損型二酸化チタン光触媒は石英ガラス上に二酸化チタンを塗布・焼結したものを水素・アルゴンプラズマで表面処理することにより作成した。また、酸素欠損度の変化は水素・アルゴンプラズマでの処理時間を変化させることにより得た。また、酸素欠損度の測定は、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) の測定結果から推定した。可視光活性光触媒の可視光吸収特性は可視 - 紫外分光光度計を用いて測定した。可視光活性光触媒の性能は、1ppm 濃度のホルムアルデヒドを含んだ空気を、触媒を内部に設置した反応容器に流し、紫外光を含まない白色 LED を照射したときのホルムアルデヒド濃度の減少率から評価した。

4. 研究成果

(1) pn 接合による内蔵電位発生を利用した可視光活性光触媒

銅板上に二酸化チタンを塗布し、両者の界

面で銅を酸化することにより高性能な可視光活性TiO₂/Cu_xO/Cu光触媒を作成することに成功した。酸化方法としては、自然酸化（常温でゆっくりと酸化（錆）させる）、紫外光照射による酸化（二酸化チタンが光触媒であり、それに接触した物質を紫外光照射により酸化させる能力がある）、および加熱による酸化を試みた。いずれの場合も可視光活性光触媒となったが、前2者の場合、pn接合が形成（電流・電圧特性から判断）されており、可視光領域での光触媒性能がより優れていた。加熱による酸化の場合は、銅と亜酸化銅とのショットキー接合が形成されたと考えられる電流・電圧特性を示していた（図1）。

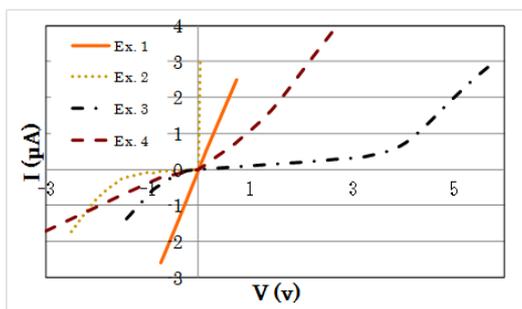


図1 作成した試料の電流・電圧特性（Ex.1;銅板にTiO₂を塗布した試料、Ex.2;Ex.1を300℃、1時間焼結した試料、Ex.3;Ex.1を自然酸化させた試料、Ex.4;Ex.2をさらに自然酸化させた試料）

前2者では、酸化銅（または亜酸化銅）が色素として働き（すなわち可視光吸収および電子とホール生成を行なう）、酸化銅（p型半導体）と二酸化チタン（n型半導体）との界面でpn接合形成、内蔵電位の発生が起き、その内蔵電位による電子とホールの分離・再結合抑制が達成できたと考えている。高性能となったTiO₂/Cu_xO/Cu光触媒の電流・電圧特性は整流作用を示しpn接合が形成されたことを示しているが、その整流作用の強さは可視光吸収量と正の相関があった。その光触媒性能は、1ppm濃度のホルムアルデヒドを含ん

だ空気を、触媒を内部に設置した反応容器に流し、紫外光を含まない白色LEDを照射したときのホルムアルデヒド濃度の減少率から評価した。これはJISで決められた光触媒評価法に準じた方法である。図2に典型的なLED照射時のHCOH濃度減少の様子を示す。

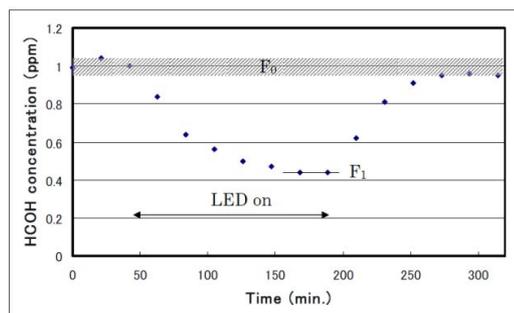


図2 白色LED照射時のHCOH濃度減少の様子（照射強度；30W/m²、流速；0.25L/min.、触媒面積；25×100mm²）

こうして測定したTiO₂/Cu_xO/Cu光触媒の可視光領域における光触媒性能は、市販の高性能可視光活性光触媒MPT-623（石原産業）の約1.3倍であった。また、酢酸銅を用いて二酸化チタン上に光析出させる方法で作成した可視光活性Cu_xO/TiO₂光触媒は、そのCu_xO担持量を最適化させるとMPT-623の約2倍の性能を示した。これら結果は国内会議、光触媒関連のシンポジウム、国際会議、および論文として発表した。また、一部は論文として投稿中である。

(2) nn接合による内蔵電位発生を利用した可視光活性光触媒

TiO_{2-x}とTiO₂はn型の割合が異なるためnn接合を形成し内蔵電位を発生する可能性がある。もしそうならば、その結果として電子とホールを分離させ再結合の抑制、触媒性能の向上が期待できると考えた。そこで、酸素欠損型二酸化チタン光触媒（TiO_{2-x}/TiO₂）の可視光活性光触媒性能の酸素欠損度と触媒性能の関係について実測

した。酸素欠損型二酸化チタン光触媒は石英ガラス上に二酸化チタンを塗布・焼結したものを水素・アルゴンプラズマで表面処理することにより作成した。また、酸素欠損度の変化は水素・アルゴンプラズマでの処理時間を変化させることにより得た。また、酸素欠損度の測定は、XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)の測定結果から推定した。その結果は、酸素欠損度が大きくなると可視光吸収は大きくなるがある値を境に触媒性は低下することを示していた。すなわち、酸素欠損度には最適値が存在することを示していた(図3)。

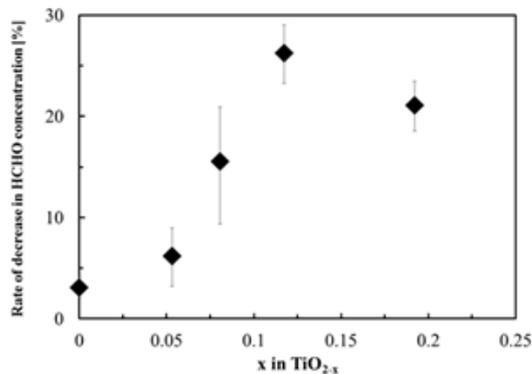


図3 HCOH 減少率の二酸化チタン酸素欠損度依存性

この理由を考察するため、密度汎関数法による第1原理電子物性計算により酸素欠損度を増加させた場合の光吸収の変化および酸素欠損準位の形成について調べた。その結果、酸素欠損度が增大すると酸素欠損準位が増大し可視光吸収量が増大すること、また実験で触媒性能が最大となった酸素欠損度の値を境に新たな酸素欠損準位がバレンスバンドとコンダクションバンドのほぼ中央に出現することが予見された(図4)。

この新準位は中央付近にあるため電子とホールの再結合を増大させると予想される。そのため触媒性能が低下したと考えられる。これらの結果をまとめ国際会議で発表した。

また、論文として投稿中である。

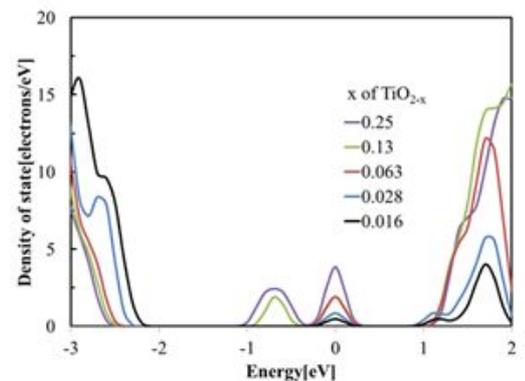


図4 酸素欠損二酸化チタンの状態密度分布の計算結果

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 6 件)

T, Nakano, S. Kogoshi, N. Katayama, Cu-Supported TiO₂ with High Visible-Light Photocatalytic Activity Prepared Using Cupric Acetate, e-J Surf. Sci, Nanotech., 査読有, 13, 2015, 143-146

<http://www.sssj.org/ejsnt>

矢澤翔大、片山昇、古川雄太、小越澄雄、工藤祐輔、中西哲也、光触媒を用いた水浄化評価システムの開発、電気学会論文誌 A、査読有、135、2015、431-432

<http://doi.org/10.1541/ieejfms.135.431>

中野拓真、片山昇、小越澄雄、光吸収スペクトルを用いた酸素欠損二酸化チタン欠損量の推定、電気学会論文誌 A、査読有、135、2015、801-801

<http://doi.org/10.1541/ieejfms.135.801>

T. Nakano, S. Yazawa, S Araki, S. Kogoshi, N. Katayama, Y. Kudo, and T. Nakanishi, Experimental study of the visible-light photocatalytic activity

of oxygen-deficient TiO₂ prepared with Ar/H₂ plasma surface treatment, Jap. J Appl.Phys., 査読有, 54, 2015, 01AE04-1-01AE04-5

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.01AE04>

S. Kogoshi, S Araki, S. Yazawa, T. Nakano, T. Takeuchi, N. Katayama, Y. Kudo, and T. Nakanishi, Visible-light-responsive

photocatalyst prepared by sintering a TiO₂/Cu plate, Jap. J Appl.Phys., 査読有, 53, 2014, 098001-1- 098001-3

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.098001>

S. Kogoshi, W. Hagsaka, and N. Katayama, Production of High Energy Electrons in Microwave Plasma, Plasma Physics and technology, 査読有, 1, 2014, 150-151

<https://www.dropbox.com/s/0o1vbhrkv8kedf7/ppt-nlv3-merged.pdf?.dl=1>

〔学会発表〕(計 7 件)

加藤直、小越澄雄、片山昇、 CuxO/TiO₂ ハイブリッド型可視光応答光触媒の原理、電気学会全国大会、東北大学川内キャンパス(宮城県・仙台市), 2016年3月18日

小越澄雄、加藤直、勝井優、片山昇、矢澤翔大、工藤祐輔、新妻清純、 CuxO 増感型 TiO₂ 光触媒の研究、光機能材料研究会、東京理科大学野田キャンパス(千葉県・野田市), 2015年12月4日

中野拓真、片山昇、小越澄雄、酢酸銅を用いた銅担持 TiO₂ 可視光によるホルムアルデヒドの分解、2014 電気化学秋期大会、北海道大学(北海道・札幌市) 2014年9月27日

A. Asano, T. Nakano, K. Aoki, S. Kogoshi, N. Katayama, The Improvement in Performance of CuxO-Supported TiO₂ Visible-light-Responsive

Photocatalyst by Plasma surface Treatment, Plasma Conference 2014, 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市) 2014年11月18日
中野拓真、片山昇、小越澄雄、酢酸銅を用いた銅担持 TiO₂ 可視光によるホルム

アルデヒドの分解、2014 電気化学秋期大会、北海道大学(北海道・札幌市) 2014年9月27日

中野拓真、片山昇、小越澄雄、アルゴン・水素混合プラズマにより作成した酸素欠損型光触媒における光触媒性能の混合比依存性、平成 25 年度電気関係学会関西支部大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス(大阪府・大阪市) 2013年11月16日

加藤直、片山昇、小越澄雄、太陽電池を用いた酸化チタン光触媒の性能向上、平成 25 年度電気関係学会関西支部大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス(大阪府・大阪市) 2013年11月16日

安田貴則、片山昇、小越澄雄、可視光応答光触媒を用いた DNA の切断、平成 25 年度電気関係学会関西支部大会、大阪電気通信大学寝屋川キャンパス(大阪府・大阪市) 2013年11月16日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ
<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/~kogoshi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小越 澄雄 (KOGOSHI, Sumio)

東京理科大学・理工学部・教授 研究者番号: 60134459

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし