

令和元年6月7日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26410234

研究課題名(和文) 界面の光励起プロセスを利用した環境浄化型可視光光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of visible-light-active photocatalyst for environmental purification on the basis of interfacial excitation.

研究代表者

宮内 雅浩 (Miyuchi, Masahiro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：60443230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタンをベースに極めて単純なプロセスでクラスター状のCuOxならびにTi(IV)の酸化物助触媒を共担持することで、高度な可視光型光触媒を開発することに成功した。こうした光触媒を模した薄膜モデルを構築し、分光学的手法、プローブ顕微鏡等によって酸化チタンと各種クラスターの電子構造を明らかにした。適切な仕事関数をもつ酸化物助触媒の選択、ならびに、大きさが数nmのクラスター構造であることが重要であることを見出した。本研究で開発した光触媒は空港などの室内空間での実証試験においても、顕著な抗菌・抗ウイルス、脱臭機能が発現することを確認し、実用化も果たした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面電荷移動遷移(IFCT)の直接的観察や、その励起が起こり得る酸化物の組み合わせ、そして、その原理を応用して高度な可視光応答型光触媒へと発展させたことは、学術的には意義が高い。学術的意義をまとめた Perspective Articleが2016年に米国化学会のJ. Phys. Chem. Lett.誌に発行され、その引用数は2019年6月時点で68に達している。

また、開発した光触媒は室内照明においても高度な抗菌・抗ウイルス特性が発現することを実証試験でも確認し、特許を2件成立させて内装建材として実用化も果たした。安全・安心な室内環境を提供できることから、社会的意義としても極めて高い。

研究成果の概要(英文)：We have developed the highly efficient visible-light-sensitive photocatalyst on the basis of CuOx and Ti(IV) oxides nanoclusters grafted TiO2 by a facile wet chemical synthesis. Charge transfer process in this photocatalyst has been elucidated by spectroscopic analysis and probe microscope onto the thin film model structure. Based on these results, the choice of metal oxides with appropriate work function and its size of a few nanometers are very important for the development of efficient photocatalyst. Our photocatalyst is working as an anti-bacterial and deodorization building material even under indoor environment, which has been commercialized.

研究分野：材料科学

キーワード：光触媒 環境浄化 酸化チタン 界面電荷移動 可視光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒としてよく使われる酸化チタン (TiO_2) はバンドギャップが広く、その応用は紫外線の照射が十分に見込める屋外用途に限定されていた。可視光応答型光触媒として窒素ドーパ型 TiO_2 が知られるが、その可視光照射下での量子効率は紫外線照射下に比べて極めて低かった。 TiO_2 に窒素をドーパすると価電子帯を構成する酸素の 2p 軌道の上に窒素 2p 軌道の孤立準位が形成される。この窒素の準位から伝導帯への遷移によって可視光を吸収することができるが、この窒素の準位にある正孔の酸化力は低く、環境浄化用光触媒としての性能は高くない。

近年、 TiO_2 の深い価電子帯を活用し、環境浄化用途に有効な可視光応答型光触媒が開発された。すなわち、 TiO_2 の表面に銅酸化物 (CuO_x) のクラスターを担持することで可視光照射で界面電荷移動遷移 (Interfacial Charge Transfer: *IFCT*) が誘起され、有機物が酸化分解される。*IFCT* の原理を用いた光触媒において、電子は CuO_x クラスターに励起され、酸素還元にも有効に使われることが予想されていたが、その電荷移動プロセスは完全には明らかにされていなかった。また、これまでは主に粉末系において TiO_2 や CuO_x クラスターの構造、担持方法の最適化が重ねられてきたが、酸素分子が豊富にある大気雰囲気での量子収率は 20 % 台と頭打ちになっていた。

2. 研究の目的

IFCT のメカニズムを明らかにすること、そして、更なる活性向上に資する助触媒の共担持を提案し、可視光応答型光触媒の開発のための一般的な指針を提示することを目的とする。

IFCT のメカニズム解析については、粉末系の CuO_x ナノクラスター担持 TiO_2 の構造を模した薄膜モデルを構築し、各種分光手法やプローブ顕微鏡で電荷移動プロセスの解析をおこなう。こうして得られた知見を基に、更に性能を高めるため、 CuO_x に加えて別の酸化助触媒を TiO_2 に共担持する。酸化助触媒として適切なクラスターの化学組成やその担持方法を探索し、可視光での量子収率 50 % 以上を達成する。

3. 研究の方法

薄膜モデルについては、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) とフォトリソグラフィ法により、極薄の CuO_x パターン薄膜をルチル型 TiO_2 単結晶基板上に製膜した。放射光を用いた光電子分光法でこの薄膜の電子構造を解析し、そのバンドアライメントを明らかにした。また、パターン薄膜における反応サイトを明らかにするため、薄膜を酸素質量数 18 の水からなる硝酸銀水溶液に浸し、可視光を照射したのちの酸素生成、ならびに、薄膜上の銀粒子の担持の様子を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。

更なる高活性化のため、粉末状の TiO_2 をベースに、 CuO_x クラスターに加え、各種酸化物ナノクラスターを共担持した光触媒について、可視光照射下での有機物分解反応の性能でスクリーニングをおこなった。クラスターの担持は温和な溶液中での加水分解によっておこなった。各種酸化物クラスターの中でも最も性能の高かった Ti(IV) クラスターについて、その電子構造や作用機構を明らかにすべく、ケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) による解析などをおこなった。

4. 研究成果

4 - 1. 薄膜モデルを用いた *IFCT* のメカニズム解析

CuO_x 膜の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。いずれも 3 eV の紫外線の領域に TiO_2 自体のバンドギャップ励起に起因する紫外線吸収を認めた。膜厚 30 nm で製膜したサンプルでは CuO 自体のバンドギャップ励起に相当する 1.4 eV 付近から可視光吸収がみられた一方、3 nm の極薄で製膜したサンプルでは、2.7 eV 付近にピーク状の顕著な光吸収が認められた。この 2.7 eV の吸収は、石英やサファイア基板上に同様に製膜した CuO_x では全く現れず、 TiO_2 の電子が関与した遷移と考えられる。また、 TiO_2 単結晶の切出し面の異なる基板を用いて同様の実験を行い、表面にブリッジ状酸素がある結晶面において、この 2.7 eV の吸収が特に顕著となることがわかつ

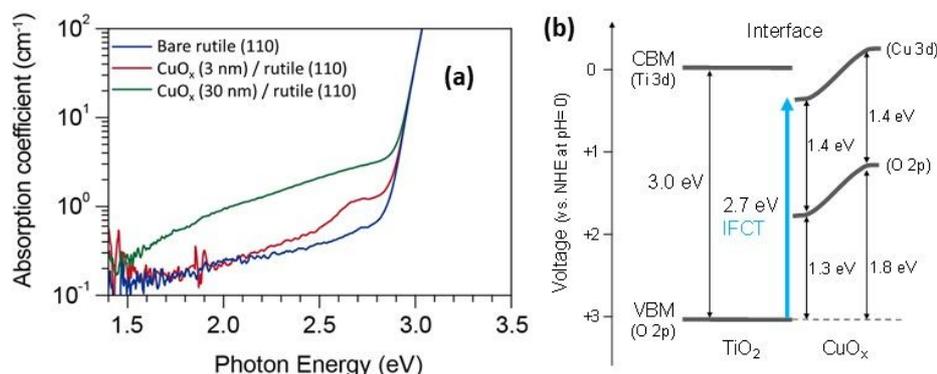


Fig. 1 薄膜の吸収スペクトル(a)、予想されるバンドアライメント(b)

た。これらの結果から、2.7 eV の光吸収の起源は TiO_2 の価電子帯を構成する酸素 2p 軌道から CuO_x の空軌道への遷移であることが予想された (業績番号 2, 3)。

CuO_x パターン膜を酸素質量数 18 の水からなる硝酸銀水溶液に浸し、青色 LED 光を照射した後の AFM 像を Fig. 2(a) に示す。この結果、金属銀ナノ粒子が CuO_x 薄膜上、かつ、パターンのエッジ部分に沿って析出している様子が確認された。この実験の過程で、容器のヘッドスペースの酸素をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析した結果、質量数 18 の酸素の顕著な生成を確認した (Fig. 2(b))。酸化銅は価電子帯が浅く、旧来から水の酸化反応には不活性であることが知られ、 CuO_x を石英ガラスに堆積したサンプルでは全く酸素生成を認めなかった。これらの結果から、 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ においては、青色の可視光照射によって TiO_2 の価電子帯に生成した正孔が水を酸化する一方、 CuO_x に励起した電子が銀イオンを還元したことが強く示唆された。金属銀の析出がパターン膜のエッジに限定されたことから、活性点は TiO_2 と CuO_x の界面であって、島状の CuO_x 中心部は活性に寄与しないことから、あらためて、クラスター構造が重要であったことを支持した。

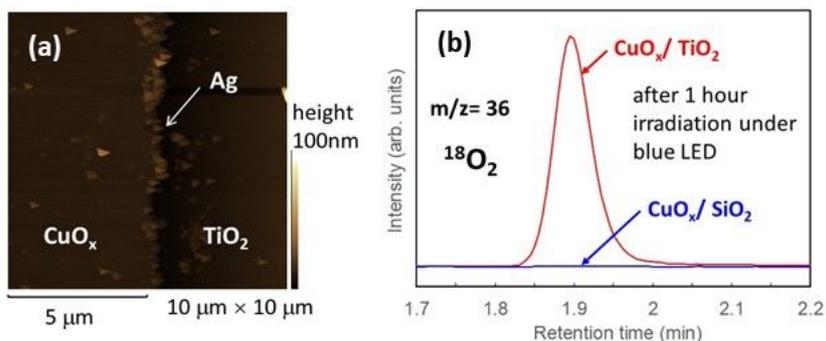


Fig. 2 $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ に青色 LED を照射後の AFM 像 (a) と GC-MS による酸素生成分析 (b)

4 - 2 . 共担持による更なる活性の向上

前節のメカニズムの解析から、*IFCT* の原理で高度な可視光光触媒性能を達成するためには、1 . 異種界面において適切なバンドアライメントを持つこと、2 . 大きさが数ナノメートルオーダーのクラスター状で担持することが重要であることがわかった。これらの指針を基に、 CuO_x に加えて、酸化反応を促進する助触媒を担持することを検討した。 CuO_x と共担持すべく第 2 のクラスターをスクリーニングしたところ、4 価のチタンイオンからなる TiO_2 クラスタ (Ti(IV) クラスタ) が酸化反応に対して有効に機能することを見出した。Fig. 3(a) に示すように、Ti(IV) クラスタは大きさが数ナノメートルで TiO_2 上に高度に分散している。可視光を照射した場合の 2-プロパノールの酸化分解にともなう二酸化炭素の生成を評価した結果、Ti(IV)- TiO_2 では可視光の吸収が無いので活性を示さない一方、Ti(IV) と CuO_x を共担持したサンプルにおいて高度な酸化分解活性が発現した (Fig. 3(b))。この実験結果から量子効率を算出した結果、89.6 % にも達し、Ti(IV) クラスタ担持によって大幅に性能が向上することが明らかになった (業績番号 4)。

ベースとなるルチル型の TiO_2 と Ti(IV) クラスタの電子構造の違いを議論するため、 TiO_2 単結晶に Ti(IV) クラスタをグラフトしたサンプルに対し、ケルビンプローブ顕微鏡 (KPFM) で表面の仕事関数の分布を評価した (Fig. 4)。

この結果、同じ TiO_2 の化学組成であっても、Ti(IV) クラスタの仕事関数の方がルチル型 TiO_2 のそれよりも小さく、光学的な光吸収スペクトルから考慮した価電子帯位置に差があることが示唆

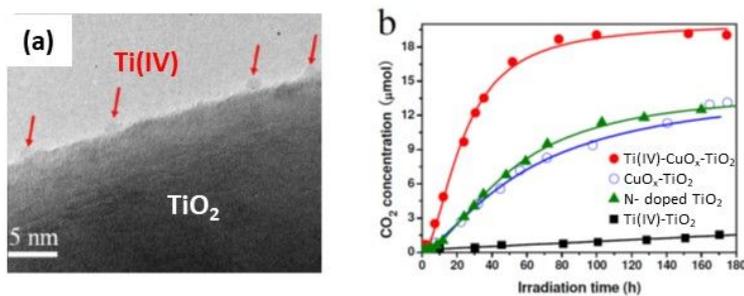


Fig. 3 Ti(IV) クラスタを担持した TiO_2 の TEM 像 (a)、可視光照射下での 2-プロパノールの分解活性 (b)

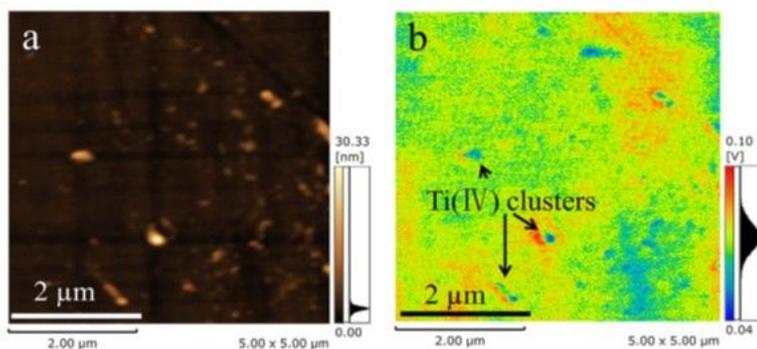


Fig. 4 Ti(IV)/ TiO_2 の AFM 像 (a)、および、KPFM 像 (b)

された。すなわち、Ti(IV)クラスターの価電子帯の方がルチル型 TiO₂ よりも卑なポテンシャルに位置し、TiO₂ に生成した正孔が Ti(IV)クラスターに移動可能であることが示唆された。また、CuO_x や Ti(IV)クラスターの担持による効果は TiO₂ のみならず、WO₃ 等の別の酸化物の活性向上にも有効であることもわかった（業績番号 5）。

4 - 3 . 研究成果の総括

酸化チタンをベースに極めて単純なプロセスでクラスター状の酸化物助触媒を担持することで高度な可視光型光触媒を開発することに成功した。酸化チタンと各種クラスターの電子構造を分光学的手法、プローブ顕微鏡を用いた解析によって明らかにし、適切な仕事関数をもつ酸化物助触媒の選択、ならびに、大きさが数 nm のクラスター構造であることが適切であることを明らかにした。本研究で開発した光触媒は空港などの室内空間での実証試験においても、顕著な抗菌・抗ウイルス、脱臭機能が発現することを確認している（業績番号 1）。本研究で開発した可視光応答型光触媒は、環境浄化の用途で実用化を果たした。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 19 件) 以下、本研究に関わる代表的な論文 5 報の情報を示す

- 1) M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, "Visible-light-sensitive Photocatalysts. Nanoclusters-grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation" *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 75, 2016. (査読有)
- 2) K. Osako, K. Matsuzaki, T. Susaki, S. Ueda, G. Yin, A. Yamaguchi, H. Hosono, M. Miyauchi, "Direct observation of interfacial Charge transfer between rutile TiO₂ and ultrathin CuO_x film by visible-light illumination and its application for efficient photocatalysis" *ChemCatChem*, 10, 3666, 2018. (査読有)
- 3) K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki, M. Miyauchi, "Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO₂" *APL Mater.*, 3, 104409, 2015. (査読有)
- 4) M. Liu, R. Inde, M. Nishikawa, X. Qiu, D. Atarashi, E. Sakai, Y. Nosaka, K. Hashimoto, M. Miyauchi, "Enhanced Photoactivity with Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide Photocatalysts" *ACS Nano*, 8, 7229, 2014. (査読有)
- 5) R. Inde, M. Liu, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, "Ti(IV) nanocluster as a promoter on semiconductor photocatalysts for oxidation of organic compounds" *J. Mater. Chem. A*, 4, 1784, 2016. (査読有)

〔学会発表〕(計 34 件) 代表的な招待講演 3 件を以下に示す。

- 1) M. Miyauchi, Interfacial Charge Transfer between Ultrathin CuO_x Film and Rutile TiO₂ and Its Application for Efficient Photocatalysis, 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Jul. 2018.
- 2) M. Miyauchi, K. Osako, K. Matsuzaki, T. Susaki, A. Yamaguchi, H. Hosono. Direct Observation of Interfacial Excitation between Ultrathin CuO_x Film and Rutile TiO₂ and Its Application for Environmental Remediation, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, Dec. 2017
- 3) M. Miyauchi. Nanoclusters-grafted Photocatalyst for Environmental Purification and Energy Production, IPS-21, Jul. 2016.

〔図書〕(計 3 件)

- 1) 宮内雅浩. 第 7 版 化学便覧 応用化学編 12.5.2 光触媒, 第 7 版 化学便覧 応用化学編, 丸善, pp. 834-835 (総ページ数: 1792), Jul. 2014.
- 2) 宮内雅浩. 日本が誇る環境浄化材料・光触媒(未来マッププロジェクト ~子供たちの描く夢の機械の実現に向けて~), 日本機械学会誌, 一般社団法人 日本機械学会, Vol. 120, No. 1184, pp. 12-14 (総ページ数: 64), 2017.
- 3) 宮内雅浩, Yin Ge, 庄司州作, 山口晃, 阿部英樹. 無機材料をベースとした可視光駆動型選択的 CO₂ 還元システム, 電気化学, Vol. 87, pp. 14-19 (総ページ数: 104), Mar. 2019.

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 抗菌抗ウイルス性組成物及びその製造方法
発明者: 橋本和仁、砂田香矢乃、宮内雅浩、李定、黒田靖
権利者: 国立大学法人東京大学、昭和電工株式会社
種類: 特許

番号：特開 2013-082654 (特許第 5812488 号)

出願年：2011 年

国内外の別： 国内

名称：ウイルス不活化剤

発明者：橋本和仁、砂田香矢乃、宮内雅浩、窪田吉信、石黒斎、中野隆一

権利者：国立大学法人東京大学、公益財団法人神奈川科学技術アカデミー

種類：特許

番号：特開 2013-166705 (特許第 5904524 号)

出願年：2011 年

国内外の別： 国内

取得状況 (計 2 件)

名称：抗菌抗ウイルス性組成物及びその製造方法

発明者：橋本和仁、砂田香矢乃、宮内雅浩、李定、黒田靖

権利者：国立大学法人東京大学、昭和電工株式会社

種類：特許

番号：特許第 5812488 号

取得年：2015 年

国内外の別： 国内

名称：ウイルス不活化剤

発明者：橋本和仁、砂田香矢乃、宮内雅浩、窪田吉信、石黒斎、中野隆一

権利者：国立大学法人東京大学、公益財団法人神奈川科学技術アカデミー

種類：特許

番号：特許第 5904524 号

取得年：2016 年

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等：<http://www.eim.ceram.titech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。