

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05472

研究課題名(和文) 光触媒作用により自己表面修飾した酸化チタンナノ粒子の吸着・分解機能

研究課題名(英文) Adsorption and degradation functions of titania nanoparticles modified by photocatalytic reaction

研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI, Hiromasa)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00332677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：チタニアの光触媒能を利用してチタニア粒子上でゾル-ゲル反応を適度に進行させることにより、シリカおよびシリカアルミナナノ粒子を吸着剤として形成することに成功した。この技術を用いて作製した作用電極(光アノード)により、デンプンを燃料物質とした光燃料電池を完成させ、光電流を発生させ電力を得るための方法を確認した。さらに、電荷分離により生成した正孔の移動およびデンプンの酸化反応を観測し、反応機構および反応効率を向上させるための条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Silica and silica-alumina nanoparticles were formed as adsorbents on anatase-type titania particles immersed in alkoxide solutions during UV irradiation. The concentration of the basic OH groups on the titania surface increased during the UV irradiation. The basicity promoted hydrolysis and subsequent polymerization of the alkoxides on the titania surface on which the silica and silica-alumina layers were deposited. The titania particles loading a small amount of the thin silica and silica-alumina layers exhibited a higher photocatalytic activity for organic molecule degradation and photofuel cell performance than the original titania. The silica-modified titania particles efficiently adsorbed, then degraded the molecules on the surface. Therefore, the photocatalyzed surface modification in this study was significantly useful to activate the titania surface.

研究分野：光物理化学

キーワード：光物性 光触媒 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いて有機物質を効率よく分解するには、対象物質を光触媒表面に吸着させることが重要である。しかし、光触媒として代表的な酸化チタンは吸着能が低いという欠点がある。粘土鉱物等の吸着剤と光触媒を複合化し、分解効率の向上を図る研究例は当初より多くあった。ただし、吸着剤の絶縁性のために光電池への応用は難しい。光触媒・半導体特性を維持するために、サブ nm サイズの超微細な粒子で酸化チタン表面のごく一部を修飾する研究例は見当たらなかった。光触媒のナノ粒子表面は、光照射により多くの塩基性水酸基を生成し、超親水性を示す。照射光子密度を変化させることで、表面水酸基の生成密度を原子レベルで制御できる。生成した塩基性水酸基を活性点として利用し、サブナノレベルで表面を制御した複合体を創製することが可能である。

また、光触媒を利用した太陽電池および燃料電池を組み合わせた発電技術として、植物廃材の光触媒分解により発電する光燃料電池が注目されている。しかし、この系では高分子の反応物が液相に存在する。そのため、通常の低吸着能の触媒では反応物との接触性が低く、エネルギー変換効率の向上が難しい。

研究代表者らは、過去の研究においてゾル-ゲル法と超音波処理を用いて酸化チタンに極少量の粘土鉱物アロフェンナノ粒子を分散させ、高吸着特性を有するユニークな光触媒の作製に成功した。さらに、光燃料電池電極表面の有機物質濃度を高め、分解・発電効率を向上できることを見出した。粒径数 nm の微粒子のアロフェンは、凝集しやすく、分散性を高めるには工夫を要した。しかし、分散を可能にする独自技術を開発したことに本研究の端を発す。

2. 研究の目的

本課題では、酸化チタンナノ粒子表面のごく一部を、それ自身の光触媒機能を利用した表面ゾル-ゲル法という独自の技術により、シリカまたはシリカアルミナ超微粒子で修飾する。このシリカやシリカアルミナは極性物質の吸着に優れるという特長を備える。また、光触媒能を阻害することなく、有機分子、活性種源となる水分子の吸着および酸素分子の収集を促進し、分解効率を高める反応場になると期待できる。表面のナノ構造の形成過程と、その表面での有機分子の吸着・分解機構の解明をめざした。

アロフェンよりさらに小さいサブ nm 粒子を酸化チタン表面に点在、分散させ、光燃料電池電極としての性能向上や機能拡張を可能にする。さらに、表面ナノ構造を制御し、その場における反応機構を解明することで研究の展開を図った。

本課題では以下の3つの項目を主な目的として研究を推進した。

- (1) 酸化チタン薄膜上でのシリカまたはシリカアルミナ超微粒子形成過程の解明
- (2) 複合体表面での有機物質の分解反応機構の解明
- (3) 光燃料電池電極の電子移動機構の解明と表面構造制御法の確立

3. 研究の方法

- (1) シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン光触媒薄膜の作製

ガラス基板上にチタンテトライソプロポキシドのゾル-ゲル反応溶液(酸化チタン前駆体ゾル)をコーティングし、500 で焼成することにより酸化チタンナノ結晶(アナターゼ型)薄膜を作製した。テトラエトキシシラン(TEOS)または、ジエトキシシロキサン-s-ブチルアルミネート(DESBA)のエタノール溶液に上記の酸化チタンナノ結晶薄膜を浸漬し、常温で紫外光照射を行い、シリカまたはシリカアルミナ-酸化チタン複合光触媒薄膜を作製した。

シリカまたはシリカアルミナ修飾機構の解明のため、原料の濃度、照射光子量の異なる条件で複合体を合成した。既存の酸化チタン粉末への修飾も行った。

- (2) 触媒のナノ構造の観測

上記薄膜のSEM観察、TEM観察、STEM観察、XRD測定、赤外吸収(IR)スペクトル測定を行い、作製条件による酸化チタン表面上のシリカまたはシリカアルミナの形態、酸化チタン表面への分散性を含むナノ構造と、その形成過程を推定した。

さらに、pH指示薬として利用可能な種々のキサンテン色素を酸化チタン薄膜に吸着させ、UV-Vis吸収スペクトルの測定により表面の酸性度の変化を観測した。

- (3) 光触媒分解の反応解析

合成した複合触媒を用い、有機色素(メチレンブルー)の光触媒分解および植物廃材などの分解を目標として、植物性高分子であるでんぷんおよびセルロースの光触媒分解実験を行った。

光触媒分解の活性種の1つであるOHラジカルはテレフタル酸により捕捉し、蛍光分析により、スーパーオキシドラジカルはルミノール反応を用いた化学発光分析によって定量した。

光照射時間に伴う励起電子および活性種の濃度と、生成物の固体表面および溶液中濃度の変化の比較から、反応機構(吸着・分解機構)を推定した。

- (4) シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン電極の作製

上記(1)と同様に様々な条件で、シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン薄膜をFTO透明電極ガラス板上に作製し、シリカまたはシリカアルミナ修飾酸化チタン電極を作製した。

- (5) 電極の電気化学測定および反応解析

蛍光分光装置を光源として用いて、電気化

学測定装置により、作製した複合電極を燃料物質、電解質(NaOH)、溶存酸素を含む溶液に浸漬し、光照射下での電流電圧特性および光電流アクションスペクトルを測定した。光電流値と生成物の定量の結果より、電子移動特性・エネルギー変換効率を評価した。

(6) 表面構造制御法の確立

酸化チタンナノ粒子表面上のシリカまたはシリカアルミナの粒子成長および酸化チタンへの分散性等のナノ構造変化が、燃料物質と酸化チタンとの反応性・電子移動特性、そして電極のエネルギー変換特性に与える影響を検討し、最適な電極構造とその作製条件を得た。

4. 研究成果

本課題の研究成果については、学術論文誌に投稿中のため省略する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)すべて査読あり

(1) Hiromasa Nishikiori, Shunpei Fujiwara, Syuhei Miyagawa, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima,

Crystal growth of titania by photocatalytic reaction, Appl. Catal. B: Environ. 217, 2017, 241-246.
DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.05.076

(2) Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga, Naoyuki Furuichi, Hitoshi Takayama, Koji Morita, Katsuya Teshima, Hiromi Yamashita,

Influence of allophane distribution on photocatalytic activity of allophane-titania composite films, Appl. Clay. Sci. 146, 2017, 43-49.
DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.026

(3) Hiromasa Nishikiori, Naoyuki Furuichi, Katsuya Teshima, Hiromi Yamashita, Reaction kinetics on allophane-titania nanocomposite electrodes for photofuel cells, Chem. Lett. 46, 2017, 659-661.
DOI: 10.1246/cl.170064

(4) Hiromasa Nishikiori, Tetsuya Akaozeki, Taisuke Hizumi, Nobuyuki Zettsu, Katsuya Teshima, Surface modification of titanium metal plate using alkali metal chlorides, Chem. Lett. 45, 2016, 729-731.
DOI: 10.1246/cl.160190

〔学会発表〕(計49件)

(1) Hiromasa Nishikiori, Shingo Matsunaga Silica modification of titania surface by

photocatalyzed sol-gel reaction, 19th International Sol-Gel Conference, 2017.

(2) Hiromasa Nishikiori, Shunpei Fujiwara, Crystal growth of titania by photocatalytic reaction, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry (2016 IUPAC Photochem), 2016.

(3) Naoyuki Furuichi, Hiromasa Nishikiori, Hiromi Yamashita, Reaction analysis in photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, 2016 China-Japan Bilateral Photocatalysis Symposium (CJBPSympo), 2016.

(4) Hiromasa Nishikiori, Naoyuki Furuichi, Performance of photofuel cells using allophane-titania nanocomposite electrodes, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), 2015.

〔図書〕(計1件)

(1) Kazunori Matsui, Hiromasa Nishikiori, Tsuneo Fujii, Springer International Publishing (Switzerland), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 1-40.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

錦織 広昌 (NISHIKIORI, Hiromasa)
信州大学・学術研究院工学系・教授
研究者番号: 00332677

(2) 研究協力者

永谷 聡 (NAGAYA, Satoshi)