

〈一般研究課題〉 異種元素添加酸化チタン結晶の低温合成法  
及び光触媒作用に関する研究

助成研究者 名古屋工業大学 本田 光裕



## 異種元素添加酸化チタン結晶の低温合成法 及び光触媒作用に関する研究

本田 光裕  
(名古屋工業大学)

### Low temperature synthesis of metal doped TiO<sub>2</sub> crystals and their photocatalytic property

Mitsuhiko Honda  
(Nagoya Institute of Technology)

#### Abstract :

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalysis is capable of harnessing the energy from the sunlight, as being the solution for many green- and energy-related problems in the world. This study demonstrated to produce Cu doped TiO<sub>2</sub> (Cu-TiO<sub>2</sub>) structures at low temperature (<~80 °C) under atmospheric pressure based on liquid phase deposition method. The products prepared with Cu nitrate exhibited anatase phase TiO<sub>2</sub> with the presence of Cu, while the shape of the particles appears to be a wax-berry like structure. The change in the concentration of Cu nitrate allowed for controlling the atomic concentration, while up to ~1.5 atm.% of Cu ions are confirmed in the product when 100 mM Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution was used. By Cu doping, the light absorption edge shifted to 440 nm (~2.8 eV), where the photocatalytic reaction was proved to be induced by action spectral measurement. The present study demonstrates that the technique used has the capacity of producing doped TiO<sub>2</sub> nanostructures at low temperature and atmospheric pressure, which may be promising for preparing novel unique nanomaterials with visible light photocatalyst.

#### 1. はじめに

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)光触媒は、紫外光吸収により空気や水の浄化・脱臭・抗菌や殺菌効果を示す固体材料である。TiO<sub>2</sub>光触媒の高い酸化還元力と超親水性機能は、産業界における環境や医療分野

のニーズとの整合性からガラスや医療器具などへの急速的な実用化が進んだ。[1,2]光触媒効果は、光吸収により生じる励起電子と正孔に起因する。光触媒が吸収できる光子数を増加させる、または励起電子・正孔のエネルギー失活を低減することができれば、光触媒効果の高効率化に繋がる他、日中の屋外から屋内というような応用範囲の拡大が見込まれる。現在、光触媒が吸収できる光子数増加を目的に、異種元素の添加による可視光応答性の付与が盛んに研究されている。[3-5]

一般的に、酸化チタンは、塩素法や水熱合成法により、高温(450℃以上)や高压(数十MPa)環境下にて合成される。[6]これらの手法は、光触媒粉末の生成には強力であるが、高温高压で変性・破壊されるガラスや導電性材料(FTO、グラフェン)といった基材との複合化には適用できない。一方、液相析出法は、ナノ形状を有する酸化物セラミックスの低温調整法であり、光触媒活性が高いとされるアナターゼ型酸化チタン光触媒を常温常圧にて生成可能である。[7]本研究では、低エネルギーかつ環境負荷が少ないプロセスである液相析出法により、銅添加酸化チタンナノ粒子を形成し、その可視光応答性と光触媒活性を検証した。

## 2. 試料および実験方法

チタン酸フッ化アンモニウム(0.1 M)とホウ酸(0.3 M)水溶液をそれぞれ125mlずつ混合し、硝酸銅を加え攪拌した。硝酸銅の濃度は0.1~100 mMまで変化させた。石英基板を表面が下向きとなるように溶液中に固定し、恒温器を用いて70℃で3時間、合成反応を進行させた。基板は取り出した後、水中で超音波洗浄を行った。また、粒子の分散液に対しては遠心分離と水中での超音波を繰り返して洗浄を行った後、60℃で乾燥させ粉体を得た。得られた材料の構造や組成を、走査型電子顕微鏡(SEM)、ラマン分光法、紫外可視光吸収分光法、光電子分光法(XPS)によって観察した。光触媒活性は、メチレンブルーの退色実験およびアセトアルデヒドの分解試験によって評価を行った。本研究では、元素添加による光吸収帯域の拡大に焦点を当てて活性を評価した。キセノンランプの広帯域光をバンドパスフィルターに通して異なる波長の光を抽出して材料に照射し、光触媒活性を計測するシステムを構築した。各波長の光照射による銅添加酸化チタンの光触媒反応を計測し、作用スペクトルを得た。

## 3. 実験結果

### 3.1 低温合成にて元素添加アナターゼ酸化チタン材料はできるのか？

図1に生成物の電子顕微鏡画像を示す。図1(a)は添加していない場合、図1(b-d)はそれぞれ添加剤として硝酸銅、酢酸銅、塩化銅を用いた場合の構造である。添加剤を使用していない場合、核形成と結晶成長、それら一次粒子の凝集・凝結によりヤマモモ構造を持つ微粒子が形成される。銅を添加した場合でも、ヤマモモ構造が同様に見られる傾向にあるが、酢酸銅を使用した時のみ、一部表面に突起構造が見られなかった。

図2は、生成物のラマンスペクトルである。ピークのパターンより、全ての生成物は銅の添加の有無に関わら

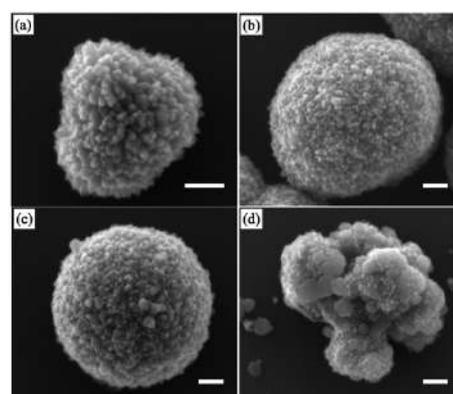


図1 銅添加酸化チタン結晶粒子のSEM像、(a)添加無し、(b)硝酸銅、(c)塩化銅、(d)酢酸銅

ず、一般的に光触媒活性が高いとされるアナターゼ型酸化チタンであることが確認できる。ローレンツ関数を用いて、最も低波数に見られる強いピークにフィッティングを行い半値幅を求めたところ、無添加と硝酸銅で $30\text{cm}^{-1}$ 、塩化銅で $32\text{cm}^{-1}$ 、酢酸銅で $35\text{cm}^{-1}$ となった。ラマンスペクトルにみられる半値幅は結晶性を反映しており、硝酸銅が最も高い結晶性の酸化チタンを生成することが分かる。

次に、元素添加を確認するために、光電子分光分析を行った。図3は銅添加酸化チタンのXPSスペクトルである。チタン2pスペクトル(図3a)より酸化チタンの4価のチタンに相当するピークが確認でき、銅2pスペクトルから銅の存在が認められる。銅のピークエネルギーは、 $932.1\text{eV}$ であり、これは酸化銅(II)(CuO)とは異なる酸化状態であることを示唆している。

また、アルゴンイオンによるエッチング後でも本ピークは確認された。それぞれのXPSスペクトルをフォークト関数でフィッティングを行い銅の添加濃度を求めたところ、 $1.5\text{atm.}\%$ であった。以上の結果から、低温合成法にてアナターゼ型酸化チタン結晶中への銅の添加が可能であることが示された。

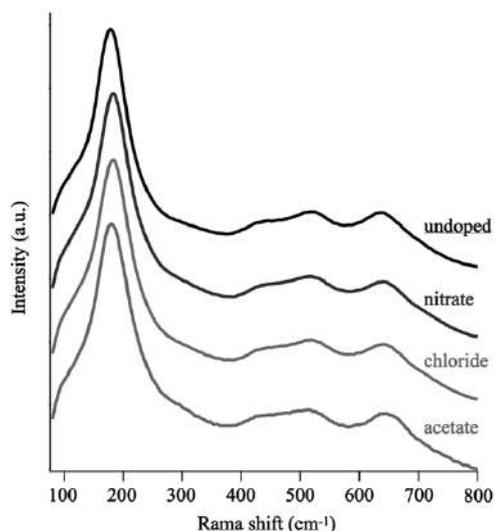


図2 銅添加酸化チタン結晶粒子のラマンスペクトル、(黒)添加無し、(青)硝酸銅、(緑)塩化銅、(赤)酢酸銅

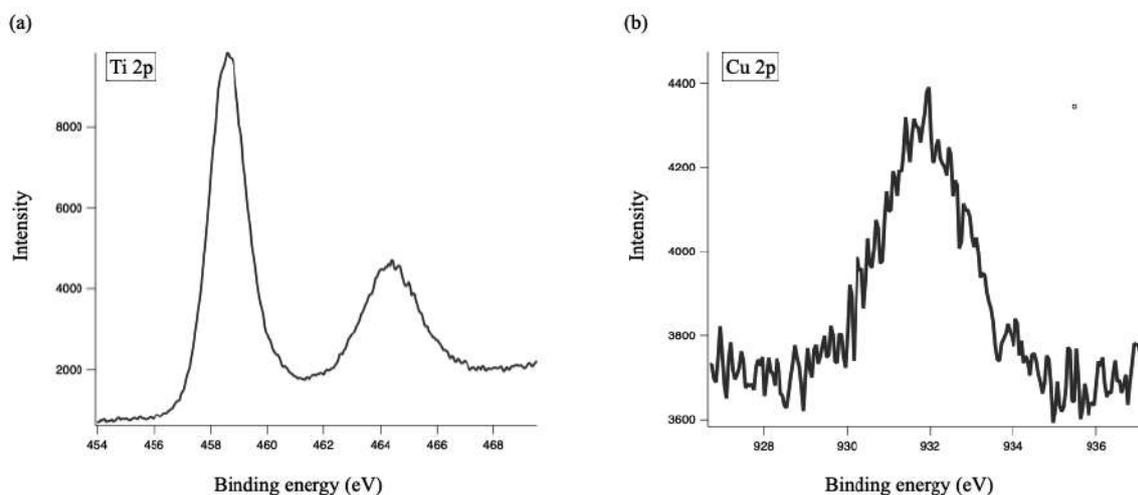


図3 銅添加酸化チタン結晶粒子のXPSスペクトル、(a)Ti2p、(b)Cu2pのナロースペクトル

### 3.2 元素添加量と添加元素の分布

添加剤の濃度を調製して銅の添加量を制御できるかどうかを検証した。0.1 mMから100 mMまで硝酸銅の濃度を变化させて材料合成を行い、SEM-EDSにて元素添加量と添加元素の分布を観察した。図4は代表的な銅添加酸化チタン粒子及び結晶膜のEDSマッピングである。チタン、銅、フッ素が一様に分布している様子が確認できる。表1に使用した添加剤の濃度と微粒子中の銅の $\text{atm.}\%$ の関係を示す。添加剤濃度の増加によって添加量を $1.5\text{atm.}\%$ まで制御可能であることが分かった。

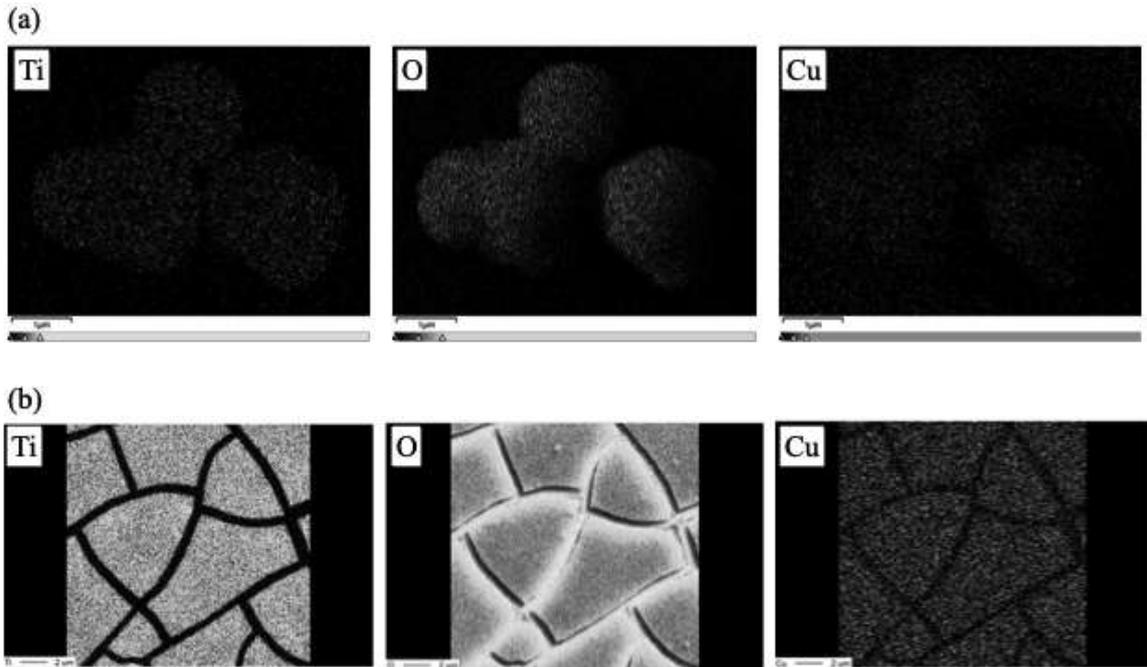


図4 (a)銅添加酸化チタン結晶粒子のEDSマッピング、(b)銅添加酸化チタン結晶膜のEPMAマッピング

### 3.3 光吸収特性と可視光触媒応答性

図5は銅添加酸化チタン結晶膜の吸収スペクトルである。銅添加していない場合のアナターゼ酸化チタンは、350~400 nmに吸収端が見られ、一般的なアナターゼ酸化チタンのバンドギャップ(3.2 eV = 388 nm)と同じ値を示した。吸収端のテールが可視光領域まで伸びているが、これは欠陥に起因するものと推察される。本低温合成で生成される微粒子は、高温や高圧を適用する硫酸法・気相化学堆積(CVD)法・水熱合成と比較して結晶化度では劣る。ただし、詳しい起源についてはまだ分かっていないが、本手法で得られる微粒

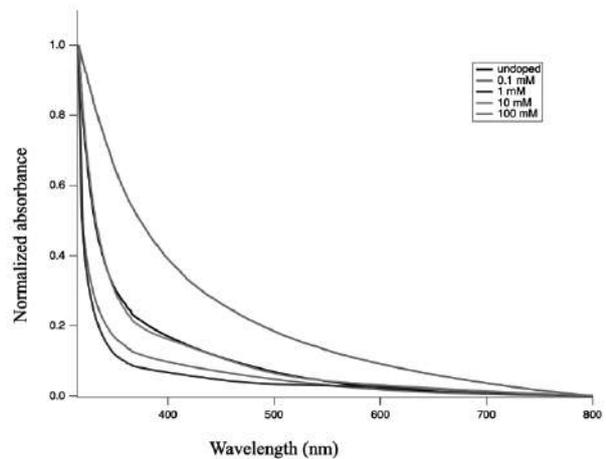


図5 銅添加酸化チタンの紫外可視吸収スペクトルにおける添加濃度依存性

子は、結晶性微粒子(Degussa P25)よりも高い光触媒活性を示すことを我々は見出している。図5で、銅添加酸化チタンの場合、吸収端が長波長側へシフトする様相が見られ、光触媒作用の可視光応答性が期待できる。いくつかの文献では、光吸収スペクトルから可視光応答性が付与されたと解釈されているが、作用スペクトルに基づいて実際に可視光が光触媒反応に寄与したかを確認する必要がある。図6は、アニール後の銅添加酸化チタンの作用スペクトル(黒)と光吸収スペクトル(赤)を示す。前述の通り、光吸収スペクトルでは、銅添加によって吸収のテールが可視光領域まで伸びていることが確認できる。黒の作用スペクトルを見ると、光触媒反応が440 nmまで見られ、確かに銅添加酸化チタン光触媒の可視光応答性が確認できる。しかし、440 nmより長波長側では吸収がみられるものの、光触媒反応は誘起されなかった。光吸収がみられても光触媒反応に寄与す

る帯域とそうでない帯域があることを示す良い例である。光触媒活性を示さない440～550 nmの光吸収帯は、過剰な銅添加により生成した欠陥が失活中心となったことが原因と推察される。

#### 4. まとめ

低温常圧合成にて、異種元素添加酸化チタンの形成と可視光触媒応答性の検証を行った。本手法で得られた酸化チタンは、銅の添加の有無に関わらず、一般的に高い光触媒活性を示すアナターゼ型で

あった。生成した結晶膜のラマン分光分析結果から、硝酸塩が酸化チタン結晶成長に適していると結論付けた。添加剤の濃度を変化させれば、添加される銅の原子数%を1.5atm.%まで制御可能であった。ここでは詳しく述べていないが、銅以外の元素でも、鉄や鉛といった元素も添加可能であることを見出している。液相中で得られる銅添加酸化チタン結晶粒子のサイズは1ミクロン程度であり、その表面には数十ナノメートルの突起を有する、いわゆる『ヤマモモ構造(waxberry-like structure)』であった。硝酸銅の濃度を変化させても特に目立った形状やサイズの変化は見られなかった。銅の添加により吸収端が低エネルギー側へシフトし、最小で2.25 eV(約550 nm)の可視領域にシフトすることが確認された。ただし、作用スペクトルを測定したところ、光触媒反応に実際寄与する波長帯域は440 nmまでであった。光触媒活性を示さない440～550 nmの光吸収帯は、過剰な銅添加により生成した欠陥が失活中心となったことが原因だと推察される。

以上、低温常圧合成にて銅添加酸化チタンの形成が可能であり、440 nmまでの波長域において可視光触媒応答性を付与できることが示された。今後、本手法による酸化チタンと低融点材料(透明導電性基板、自然繊維等)の複合化といった材料合成技術としての応用範囲の検証や、抗菌・殺菌効果・地球温暖化ガス分解など環境応用への展開を図っていく。

#### 参考文献

- [1] K. Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., 44, 8269 (2005)
- [2] A. Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735 (1995)
- [3] A. M. Alotaibi et al., ACS Appl. Matter. Interfaces, 12, 15348 (2020)
- [4] X. Zhang et. al., Rep. Prog. Phys., 76, 046401 (2013)
- [5] R. Asahi et. al., Science, 293, 269 (2001)
- [6] 橋本和仁、大谷文章、工藤昭彦 著、「光触媒 基礎・材料開発・応用」、株式会社エヌ・ティー・エス 2005年
- [7] 出来成人、水畑稜、日本結晶成長学会誌、Vol. 33, No3. (2006)

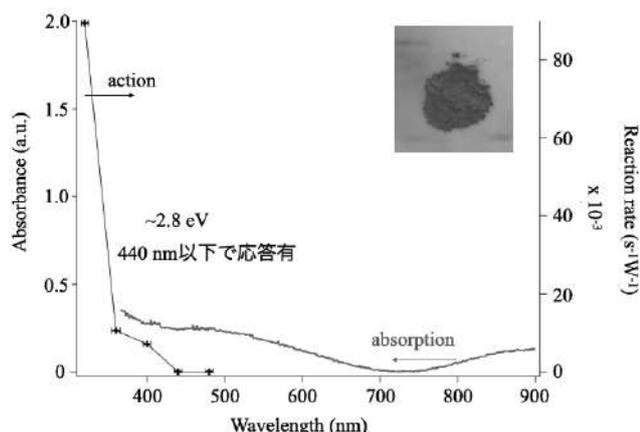


図6 銅添加酸化チタン微粒子の紫外可視吸収スペクトル(赤、左軸)と作用スペクトル(黒、右軸)