

論文の内容の要旨

論文題目 還元および酸化エネルギー貯蔵型光触媒の開発

氏名 高橋 幸奈

1. 緒言

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)光触媒は、紫外光照射下で励起電子と正孔を生じ、それぞれ還元反応と酸化反応を引き起こす。これによって、防汚、有害物質の分解、抗菌・殺菌、防錆など、種々の有益な効果が得られる。しかし、夜間など光の当たらない条件下では機能しない。その制限を補

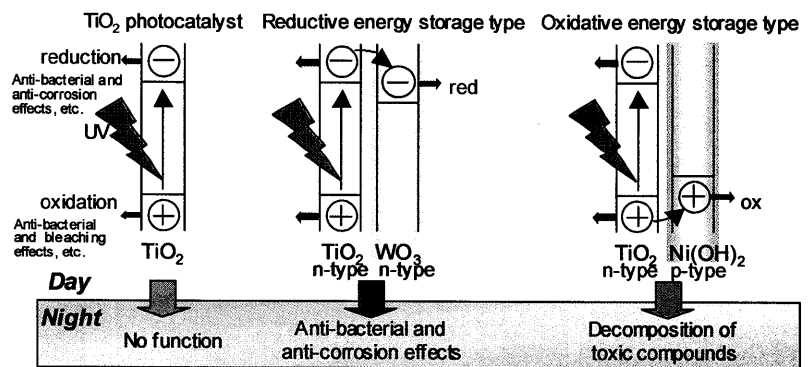


Fig. 1. Concept of photocatalysts with energy storage abilities.

うのがエネルギー貯蔵型光触媒である。当研究室では今までに、TiO<sub>2</sub>光触媒にエネルギー貯蔵材料として n 型半導体である酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)などを組み合わせ、還元エネルギー貯蔵型光触媒を開発した(Fig. 1)。これによって、光触媒の昼間の余剰な励起電子エネルギーを蓄え、夜間にもその還元力で、防錆、抗菌・殺菌等、光触媒の還元反応に基づく効果の一部を持続できることを報告した。

本研究では、TiO<sub>2</sub>光触媒のより多くの効果の持続を目的とし、まず還元エネルギー貯蔵型光触媒に関して、WO<sub>3</sub>とは特性の異なる貯蔵材料を用いることで応用範囲の拡大を目指した。次に酸化エネルギーの貯蔵を実現することで、光触媒の酸化反応に基づく効果も夜間に持続させることを目指した。

2. 還元エネルギー貯蔵型光触媒

還元エネルギー貯蔵材料に必要な性質は、安定な酸化還元活性等を持つこと、その電位が TiO<sub>2</sub>の光電位より正で、目的とする還元反応の電位よりは負であること、などである。これらの条件を満たす酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)を貯蔵材料として選択した。MoO<sub>3</sub>は、式1のような酸化還元反応を示す。



[実験] 薄膜は ITO 被覆電極上にスピコートして得た。MoO<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub>

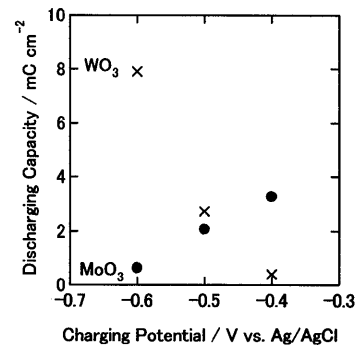


Fig. 2. Discharging capacities of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> coatings on ITO electrode when the coatings are charged at a constant potential (1 h).

は微結晶をアルコキシシランバインダーで固定した。TiO<sub>2</sub>は bis(2,4-pentadionato)titanium oxide を焼成して得た。電気化学測定では、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt 線、電解液には 3 wt% NaCl(aq)(pH 5)を用いた。

[結果と考察] 同じ膜厚の MoO<sub>3</sub>膜と WO<sub>3</sub>膜を定電位で還元(充電)、その後定電流で再酸化(放電)したときの放電電気量を比較した(Fig. 2)。TiO<sub>2</sub>の光電位である-0.4 Vでは、MoO<sub>3</sub>の方が電気量が大きく貯蔵材料としてより大きな電気容量を持つことが示された。

そこで、TiO<sub>2</sub>に MoO<sub>3</sub>を組み合わせた混合薄膜、二層薄膜、分離型薄膜の3種類を作製し(Fig. 3)、電解液中で紫外光照射中および消灯後の自然電位の変化を測定した(Fig. 4)。その結果、いずれにも還元エネルギーを貯蔵でき、中でも分離型薄膜が負の電位を最も長時間保持できた。しかし WO<sub>3</sub>に比べ、容量が大きいにもかかわらず負の電位の保持時間は短かった。正側への電位シフトが溶存酸素による再酸化に起因することから、MoO<sub>3</sub>の方が酸素還元反応が速いことが示唆される。つまり、抗菌・殺菌など、酸素の還元に伴う過酸化水素の発生(O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> + 2H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が望まれる用途に適しているといえる。一方、防錆のように負の電位を長く保つ必要がある用途には、酸素還元反応が遅いリンタングステン酸(PWA)の方が適している。

以上より、これらの貯蔵材料の選択・組み合わせによって、種々の用途に対応する還元エネルギー貯蔵型光触媒を設計できると考えられる。

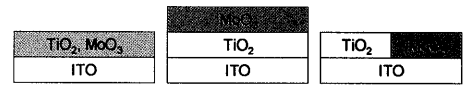


Fig. 3. TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> composite films on an ITO electrode.

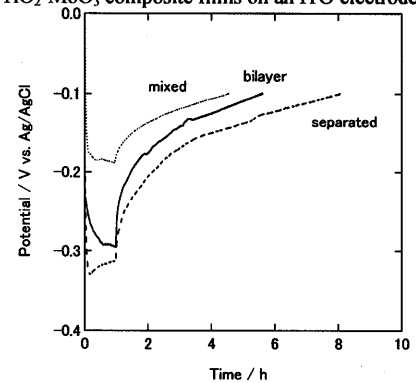


Fig. 4. Changes in the potential of an ITO electrode coated with TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> composite films. The films are irradiated with UV light (10 mW cm<sup>-2</sup>) for the first 1 h.

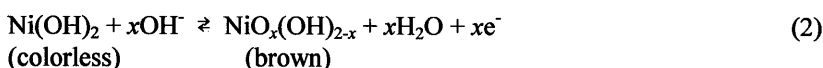
### 3. 酸化エネルギー貯蔵型光触媒

TiO<sub>2</sub>は n 型半導体であり、電子に比べて正孔の移動度が低いため、酸化エネルギー貯蔵は還元エネルギー貯蔵に比べて困難と考えられるが、これを可能にする二つのモデルを考えた(Fig. 5)。

一つは、直接電荷移動のモデルであり、光触媒と貯蔵材料の界面で p-n 接合などに

基づく電荷分離により、直接正孔が貯蔵材料に移動する機構である。もう一つは間接的なモデルである。これは、水や酸素が光触媒上で酸化または還元されて生じた活性酸素種などがメディエータとして拡散し、間接的に貯蔵材料を酸化する機構である。

本研究では、いずれのモデルにも適合する貯蔵材料の候補として、まず水酸化ニッケル(Ni(OH)<sub>2</sub>)を用いた。Ni(OH)<sub>2</sub>は p 型半導体であるといわれ、式 2 のような安定な酸化還元活性を示す。



[実験] TiO<sub>2</sub>薄膜は、スピコートしたチタンアルコキシドを焼成して得た。Ni(OH)<sub>2</sub>薄膜は ITO 電極または TiO<sub>2</sub>被覆 ITO(ITO-TiO<sub>2</sub>)を基板として Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>aq から電解析出法で製膜した。電解液には炭酸緩衝液(pH 10)

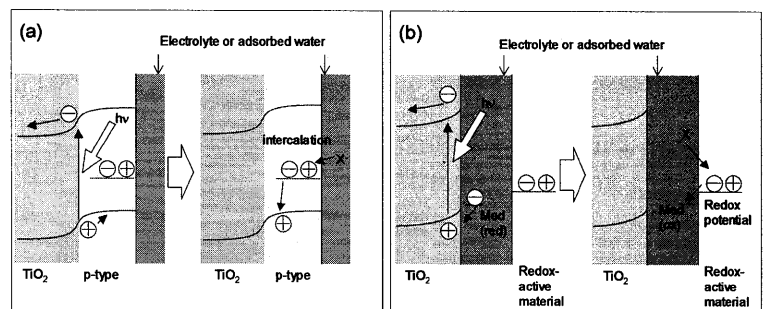


Fig. 5. Models for the oxidative energy storage photocatalysts. (a) The p-n junction model and (b) the mediation model.

を用いた。

**[結果と考察]** 作製した二層薄膜( $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_2$ )に紫外光を照射すると茶色に着色した(Fig. 6)。これは、 $\text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$ の色であり、 $\text{TiO}_2$ の酸化エネルギーが貯蔵されたことを示している。この貯蔵した酸化エネルギーを定電流電解で放電し、放電曲線を得た(Fig. 7)。このグラフより、+0.5 - +0.6 V vs. Ag/AgCl付近で酸化エネルギーが貯蔵されていることがわかる。また、酸化エネルギーを貯蔵した状態の膜と、種々の化学種との反応性を調べたところ、アルコール類、アルデヒド類、ギ酸、アセトン、フェノール、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、I<sup>-</sup>等の酸化が可能であることもわかった。

以上より、貯蔵した酸化エネルギーによって、夜間にも、例えばシックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドやフェノールの酸化除去効果が持続できる可能性が示唆された。

#### 4. 非接触系での酸化エネルギー貯蔵

上述のとおり、酸化エネルギーの貯蔵と利用が可能になったが、その貯蔵の詳細な機構は明らかになっていない。そこで、間接的な電荷移動の寄与について調べるため、非接触状態で貯蔵を試みた(Fig. 8)。

**[実験]**  $\text{TiO}_2$ ゾルをスピコートして  $\text{TiO}_2$  薄膜を得た。必要に応じて  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{aq}$  から、光触媒析出法で Pt を担持した。

**[結果と考察]** 別々に製膜した光触媒膜と  $\text{Ni(OH)}_2$  膜を、気相中で 12.5  $\mu\text{m}$

離して向かい合わせ紫外光を照射したところ、非接触系でも酸化エネルギーが貯蔵された。つまり気相中では、間接的な機構が酸化エネルギー貯蔵に寄与し得ることがわかった。またその際、メディエータとして、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_3$  などのいずれかが寄与していると推察された(Fig. 9a)。100  $\text{mW cm}^{-2}$  照射時のエネルギー貯蔵速度は、 $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  二層薄膜 (気相中) の場合より 1-2 桁小さかった。光触媒と貯蔵材料との分離が、直接酸化やメディエータの拡散に不利に働くためと考えられる。

一方、電解液中では、 $\text{Ni(OH)}_2$  膜側は酸化着色しなかった。しかし、光触媒膜側には  $\text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$  の析出が観察された。このことから、電解液中では、 $\text{Ni(OH)}_2$  から溶出した  $\text{Ni}^{2+}$  が、光触媒上に  $\text{NiO}_x(\text{OH})_{2-x}$  として酸化析出するという自己メディエーション的な反応が、酸化エネルギー貯蔵に寄与している可能性が示された(Fig. 9b)。

#### 5. 酸化エネルギー貯蔵型光触媒の性能の向上

より強い効果を持続するために、 $\text{Ni(OH)}_2$  よりも正の電位での貯蔵が必望まれる。そこで次に、イリジウム酸化物(Ir oxide)とルテニウム酸化物(Ru oxide)を貯蔵材料に用いた。これらの材料は  $\text{Ni(OH)}_2$  同様、エレクトロクロミック材料として安定な酸化還元活性を持つことが知られている。

**[実験]** Ir oxide 膜はスピコートした  $\text{IrCl}_3\text{aq}$  の熱分解により、Ru oxide 膜は  $\text{RuCl}_3\text{aq}$  からの電解析出により製膜した。電解液には 0.1 M  $\text{NaNO}_3\text{aq}$  を用いた。

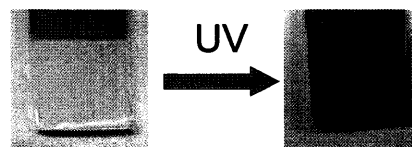


Fig. 6.  $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  bilayer film before (a) and after (b) the UV-irradiation for 2 h in a pH 10 buffer.

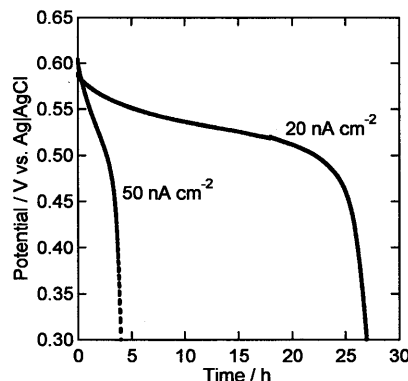


Fig. 7. Electrochemical discharging curves of the  $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_2$  bilayer films after photooxidation by UV-irradiation ( $10 \text{ mW cm}^{-2}$ ) for 2 h in a pH 10 buffer.

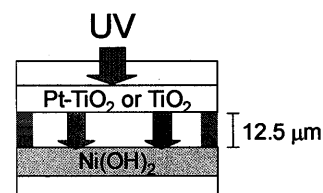


Fig. 8. Experimental setup of remote oxidative energy storage in  $\text{Ni(OH)}_2$  with a photocatalyst by UV-irradiation.

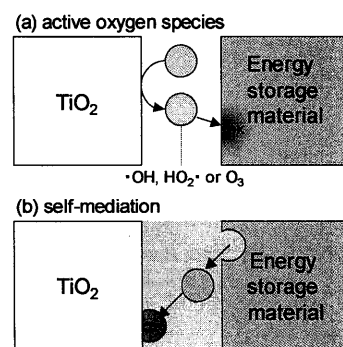


Fig. 9. Detailed models for the indirect oxidative energy storage.

[結果と考察] 作製した膜のサイクリックボルタモグラム(CV)から、いずれもNi(OH)<sub>2</sub>よりも正の酸化還元電位を持つことがわかった(Fig. 10)。

そこで、これらの膜に非接触系で酸化エネルギーを貯蔵し、その後の放電曲線を比較した(Fig. 11)。すると、それぞれNi(OH)<sub>2</sub>の放電開始電位(Fig. 7, ca. +0.6 V)よりも正である、+0.8, +0.7 V vs. Ag/AgClから放電ができた。以上より、Ir oxide や Ru oxide を用いることで、Ni(OH)<sub>2</sub>より多様な酸化反応を持続できる可能性が示された。実際に、Ir oxide に貯蔵した酸化エネルギーによって、Brなど、Ni(OH)<sub>2</sub>を用いては酸化できない基質を酸化できる可能性が確認された。

なお、二層薄膜(ITO-TiO<sub>2</sub>-Ir oxide)では、気相中でわずかに酸化エネルギーが貯蔵されたが、非接触の系には及ばなかった。これはNi(OH)<sub>2</sub>とは逆の傾向である。光触媒と貯蔵材料が接触することで、直接酸化やメディエータの拡散に有利になる以上に、直接還元の影響を受けるためと推察される。

## 6. まとめ

還元エネルギー貯蔵材料としてMoO<sub>3</sub>が利用でき、WO<sub>3</sub>やPWAとは異なる目的に適していることを明らかにした。また、貯蔵材料にNi(OH)<sub>2</sub>を用いて、酸化エネルギー貯蔵型光触媒を開発した。これによって、夜間にも一部の酸化反応が持続できることを明らかにした。さらに、酸化エネルギー貯蔵は、光触媒と貯蔵材料が非接触状態でも可能であり、Ir oxide や Ru oxide を貯蔵材料として用いることで、より正の電位での酸化エネルギー貯蔵が可能になった。

酸化エネルギー貯蔵機構については、現時点で直接電荷移動過程の寄与は不明だが、少なくとも気相中では、活性酸素種をメディエータとした間接電荷移動が、液相中では自己メディエーション的な間接電荷移動が、酸化エネルギーの貯蔵に寄与していることがわかった。

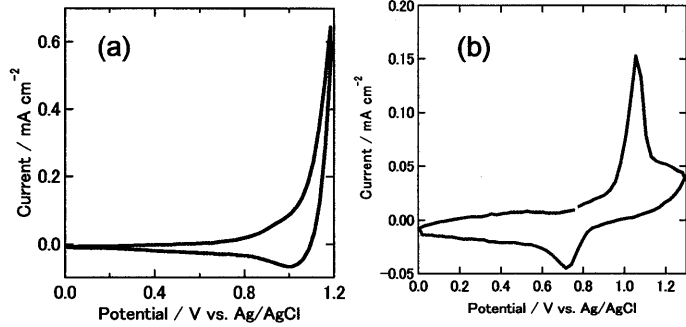


Fig. 10. Cyclic voltammograms of the Ir oxide (a) and Ru oxide (b) films (50 mV s<sup>-1</sup>).

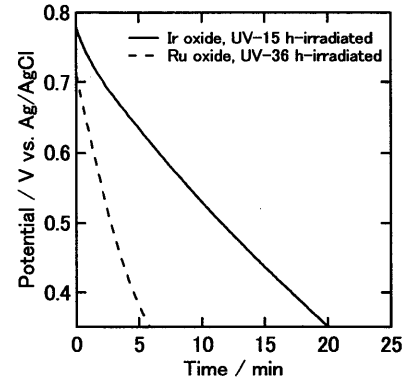


Fig. 11. Electrochemical discharging curves (at 500 nA cm<sup>-2</sup>) of the Ru oxide and Ir oxide films in which oxidative energy was stored by UV irradiated Pt-TiO<sub>2</sub> with an intervening gap of 7.5 μm in air (light intensity, 100 mW cm<sup>-2</sup>).