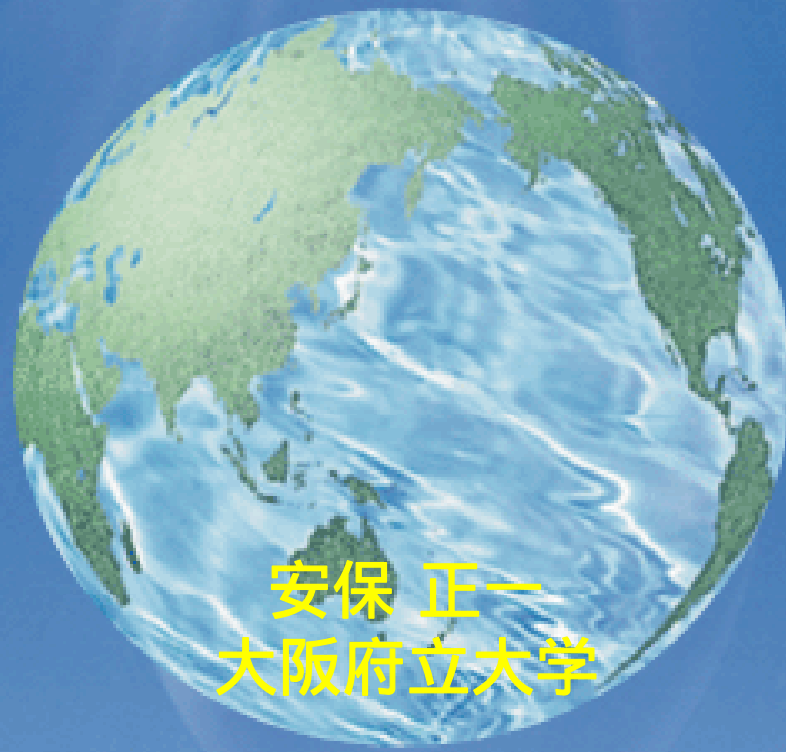


Spring-8グリーンエネルギー研究会
(財)大阪科学技術センター、平成23年3月18日

光触媒研究の現状と将来展望

高機能な酸化チタン光触媒材料の開発と応用展開



安保 正一
大阪府立大学

1. はじめに

光合成反応と光触媒反応

2. 光触媒の機能とそれを利用した実用化の現状

環境浄化、セルフクリーニング

汚染大気・水の浄化、悪臭・ウイルス等からの生活環境の保全、超親水化特性、人工骨

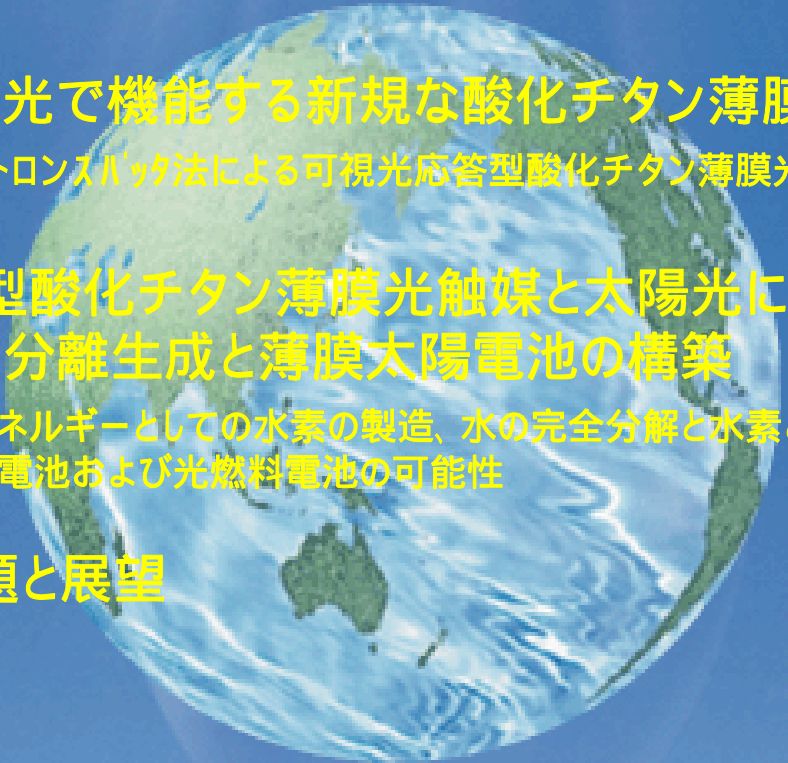
3. 太陽光・可視光で機能する新規な酸化チタン薄膜光触媒の創製

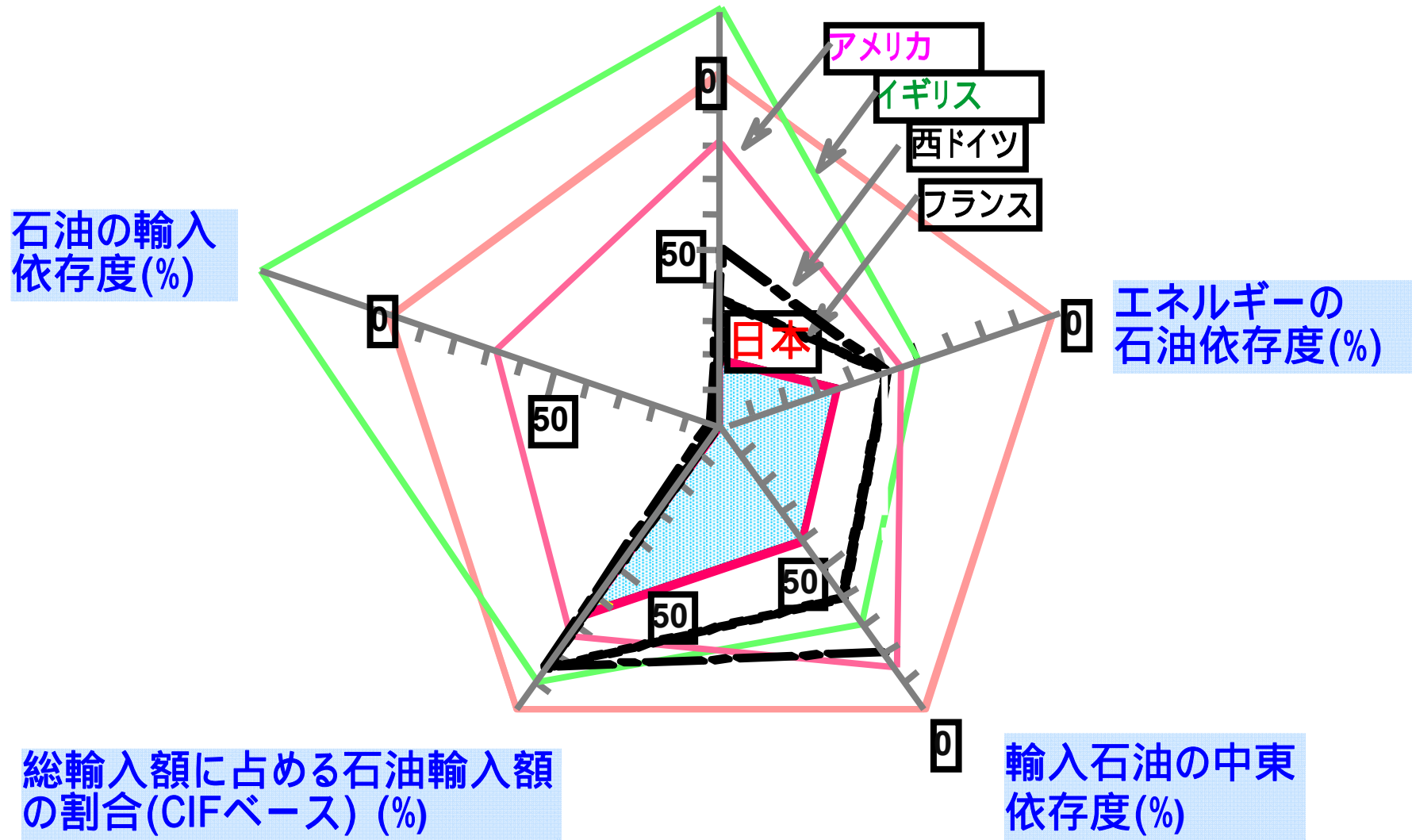
RFマグネトロンスパッタ法による可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の創製

4. 可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒と太陽光による水からの水素と酸素の分離生成と薄膜太陽電池の構築

クリーンエネルギーとしての水素の製造、水の完全分解と水素と酸素の分離生成、薄膜太陽電池および光燃料電池の可能性

5. 今後への課題と展望



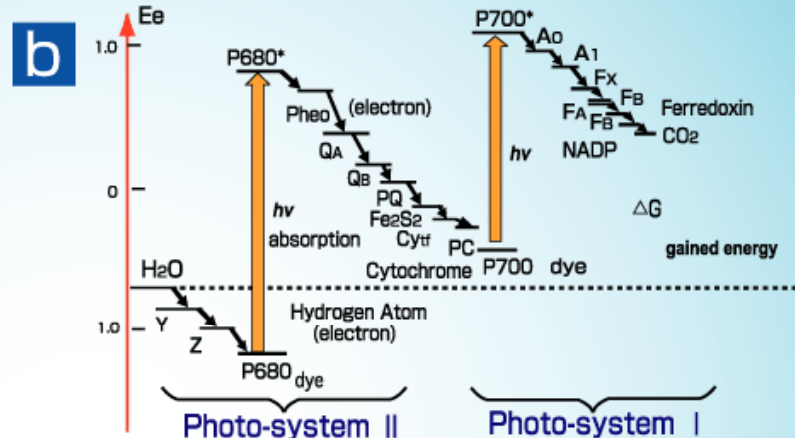
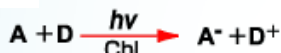
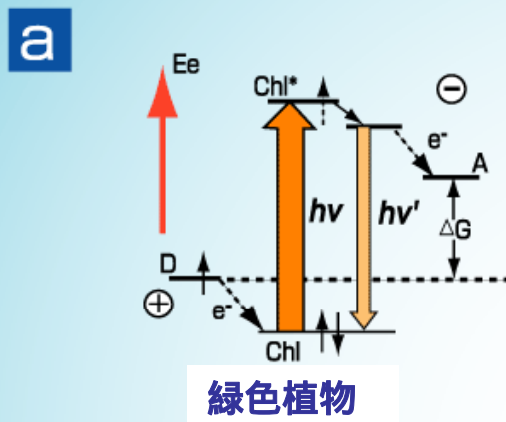
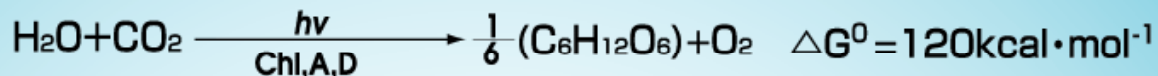


潜在的エネルギー危機の状態
新しいクリーンエネルギーの創製が切望

地球上の自然エネルギー資源

エネルギー源	エネルギー	年間エネルギー量	比率
		$10^{12}W$	%
太陽	太陽光エネルギー	81,000	66.7
	水力エネルギー	40,000	32.9
	風、波エネルギー	370	0.3
	生物エネルギー	40	0.03
重力	潮汐エネルギー	3	
核分裂、重力 地殻運動	火山、温泉エネルギー	0.3	
	地殻エネルギー	32	0.02
総計		121,445.3	100.00

植物による光合成反応



光触媒による人工光合成

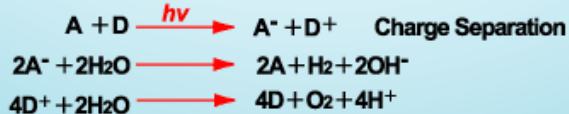
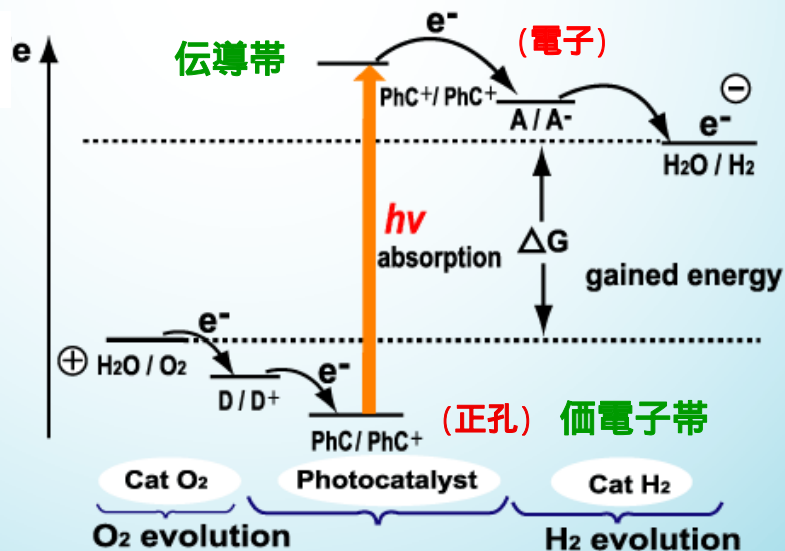
酸化チタン等の半導体材料の利用

目標: 太陽光化学の構築

太陽光で高効率に機能する光触媒の開発により、人工光合成系を構築し、太陽光エネルギーを有効利用すること。

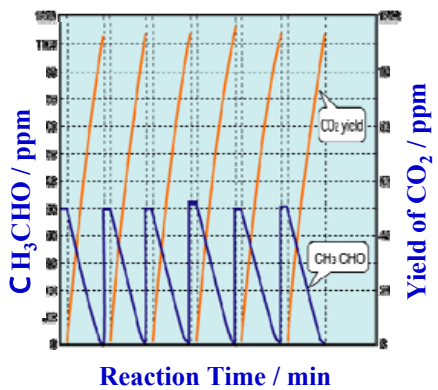
クリーンエネルギー創製

地球環境保全 (環境調和型触媒)



酸化チタン光触媒の応用展開

(1-a) 有害物質で汚染された水・大気の浄化

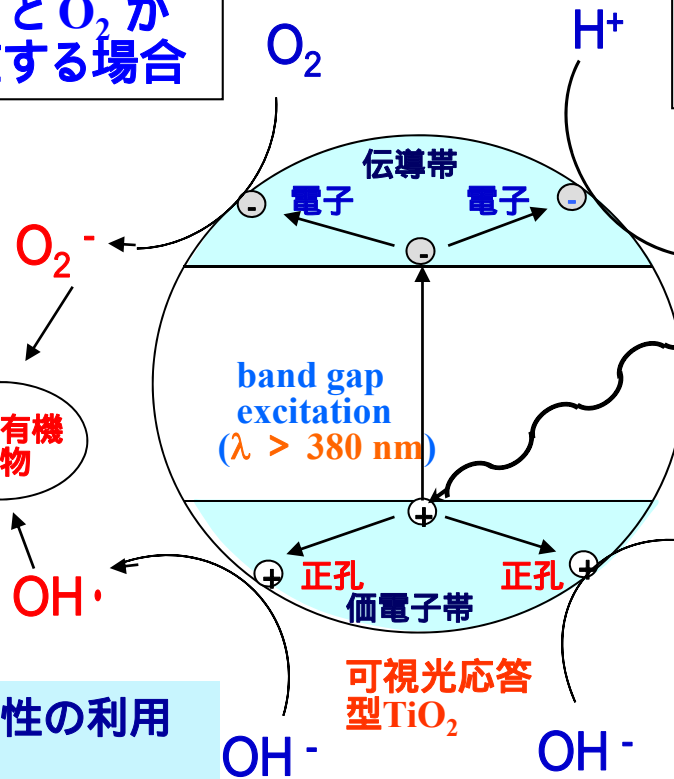


Photocatalytic complete oxidation of CH₃CHO using highly active TiO₂ photocatalysts

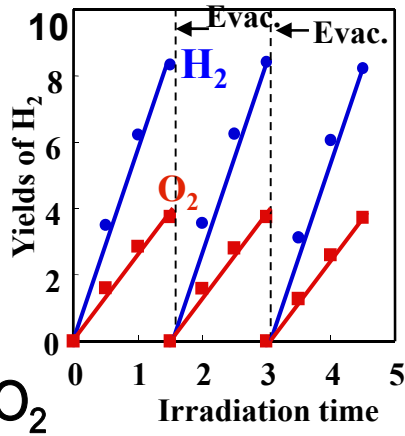


(1) 反応系に H₂O と O₂ が存在する場合

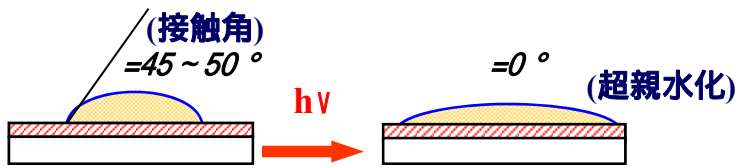
有害有機化合物



(2) H₂O のみが反応系に存在する場合 (O₂ free の場合)



(1-b) セルフクリーニング特性の利用 (超親水化特性、防曇効果)



(2-a) 水の分解による水素・酸素の生成

(2-b) バイオマスを含む水溶液から水素と含酸素化物 (二酸化炭素) の生成

有害有機物質を含む汚染大気の無害化・清浄化

実用化への必須条件： 高い光触媒反応性

-有害有機化合物を完全にCO₂ とH₂Oに酸化分解--

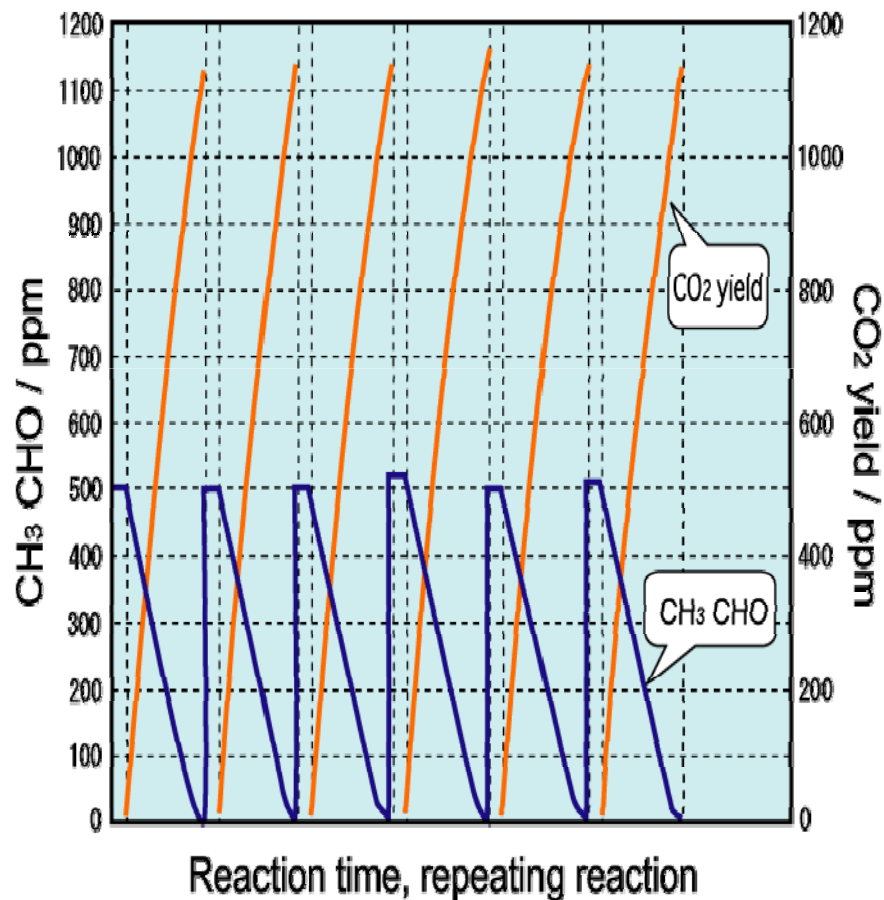


Fig. Repeating the complete oxidation of CH₃CHO on highly active columned-structure TiO₂ photocatalysts anchored onto SiO₂ sheet, without the use of any kinds of binders. (ANDES Electric Co., LTD/Anpo, Japan)



View of the soundproof highway walls coated with TiO₂ photocatalysts for the elimination of NO_x. (Osaka, April 1999)



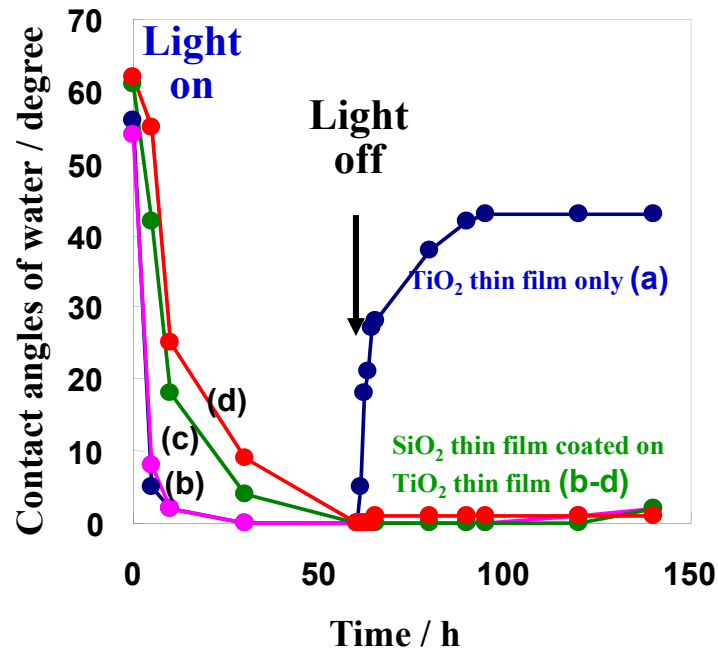
Fig. Highly active TiO₂ photocatalysts can be widely used for various applications such as air cleaners which work to kill such airborne organisms as the Influenza virus (PR8), Staphylococcus aureus (MRSA), and Escherchia coli (ATCC 11229) almost completely, more than 99.99%.

光誘起超親水化特性とその高機能化の試み -- Ti/Si 混合もしくは多層薄膜化 --

Enhancement of photocatalytic activity

(Anti-fogging effect)

Sustaining super-hydrophilicity in dark conditions for long time



Normal mirror (fogging)

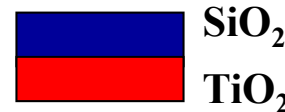
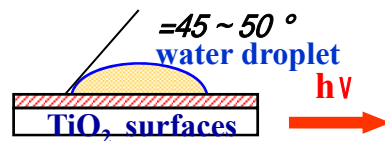
Mirror coated with SiO₂ · TiO₂ multi-layered thin film

(anti-fogging effect)



Fig. A mirror coated with a SiO₂/TiO₂ multi-layered thin films is applied as such a side-mirror of cars.

With Ti/Si mixed or multi-layered oxides, photo-induced super-hydrophilicity can be utilized even under dark conditions after ceasing UV irradiation.

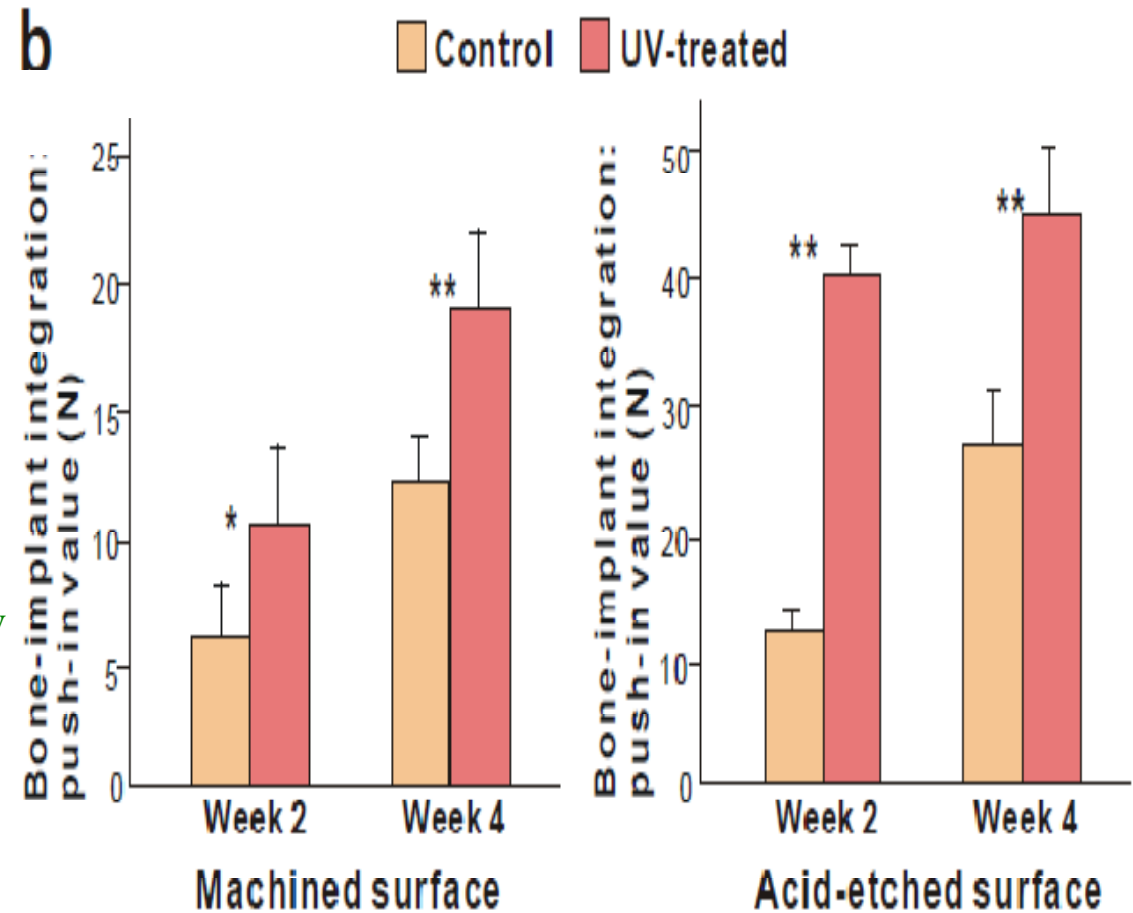
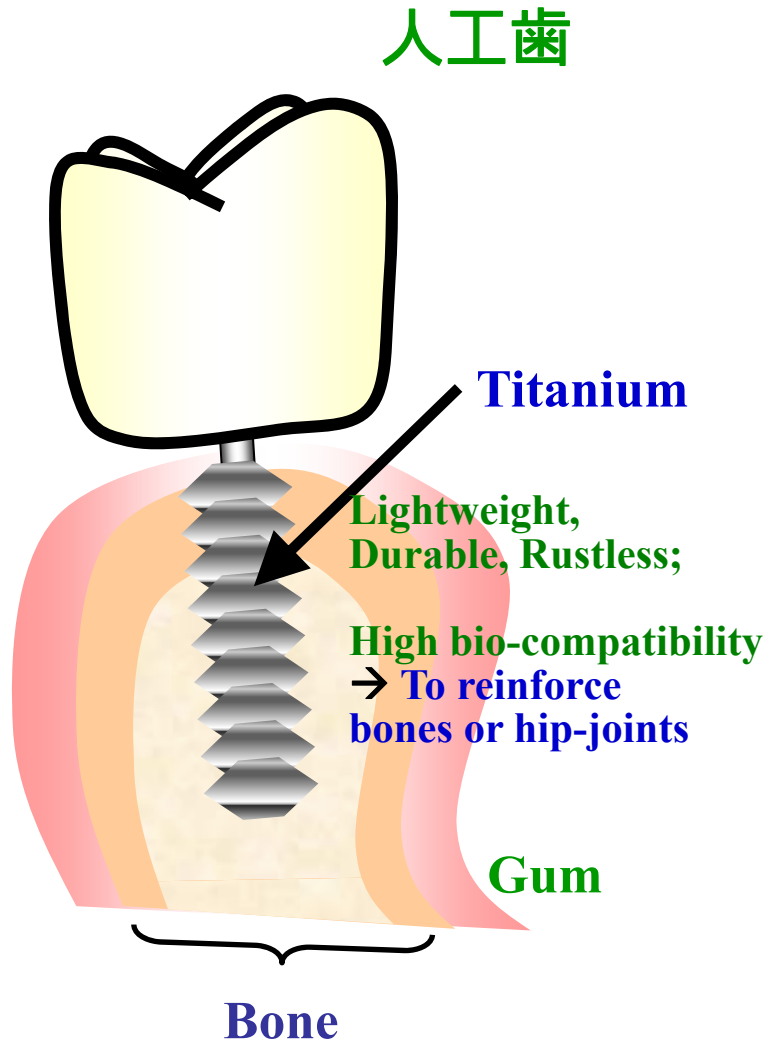


For the application, such SiO₂/TiO₂ multi-layered structure is required.



歯科治療効果に及ぼすTi表面へのUV光照射の影響

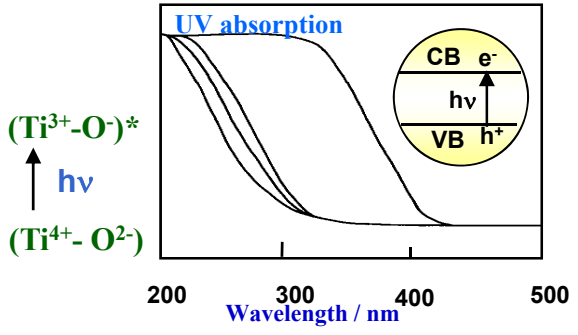
骨との結合能



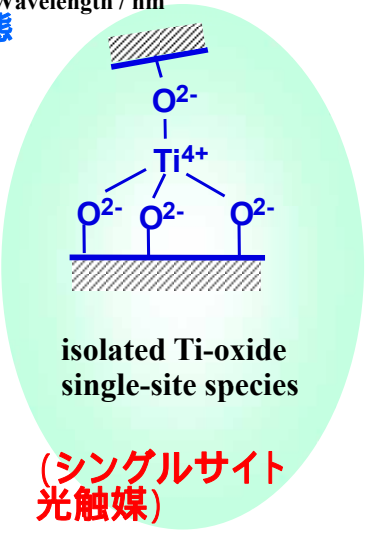
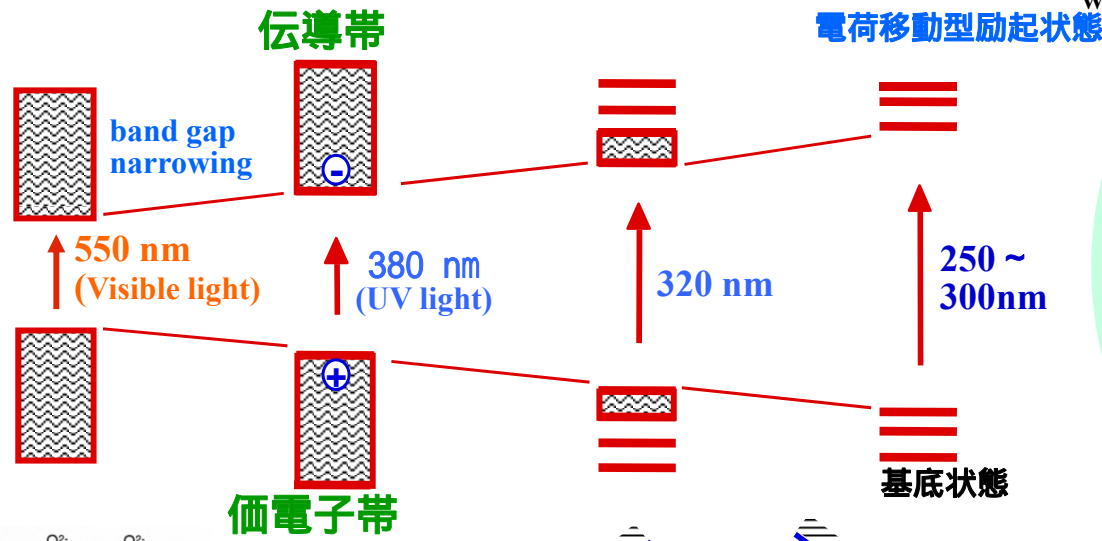
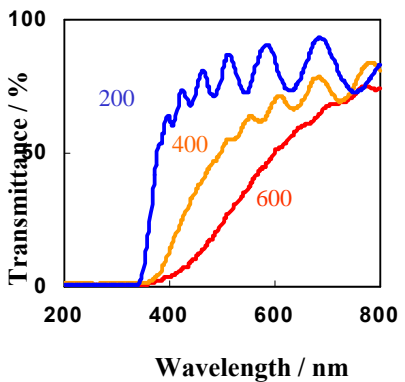
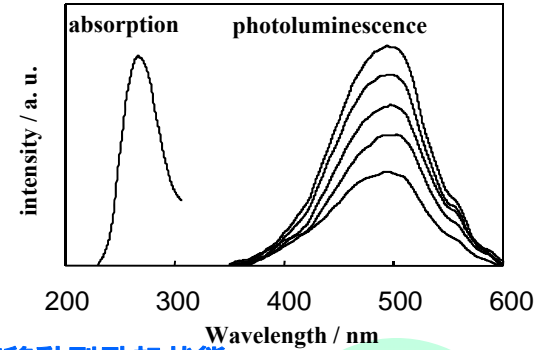
硫酸処理を施したTiディスクに殺菌灯でUV光を照射すると、最大で3倍程度まで骨結合能が向上した。

(Prof. Ogawa lab of UCLA/Anpo lab of OPU (2008-2009))

分子サイズから可視光応答型 (第二世代) 酸化チタンへ -- 局所構造の変化と光触媒反応性の変化 --

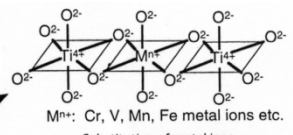


- (1) 高分散効果 (シングルサイト)
- (2) 量子サイズ効果
- (3) 微粒子化効果
- (4) 可視光化効果

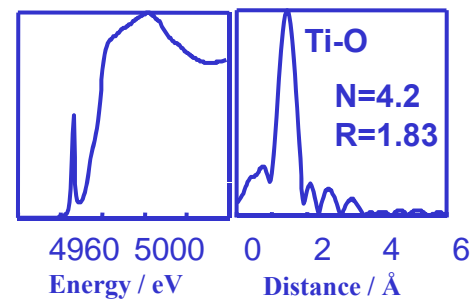
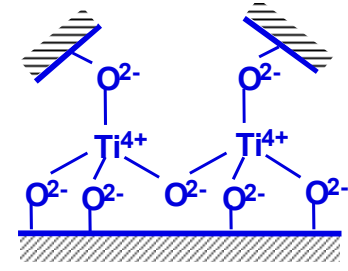
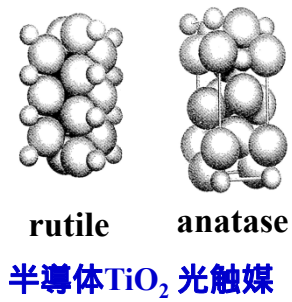
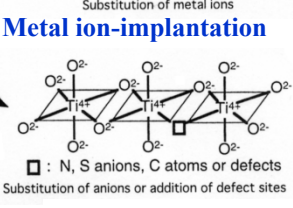


(可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒)

1) RF magnetron sputtering

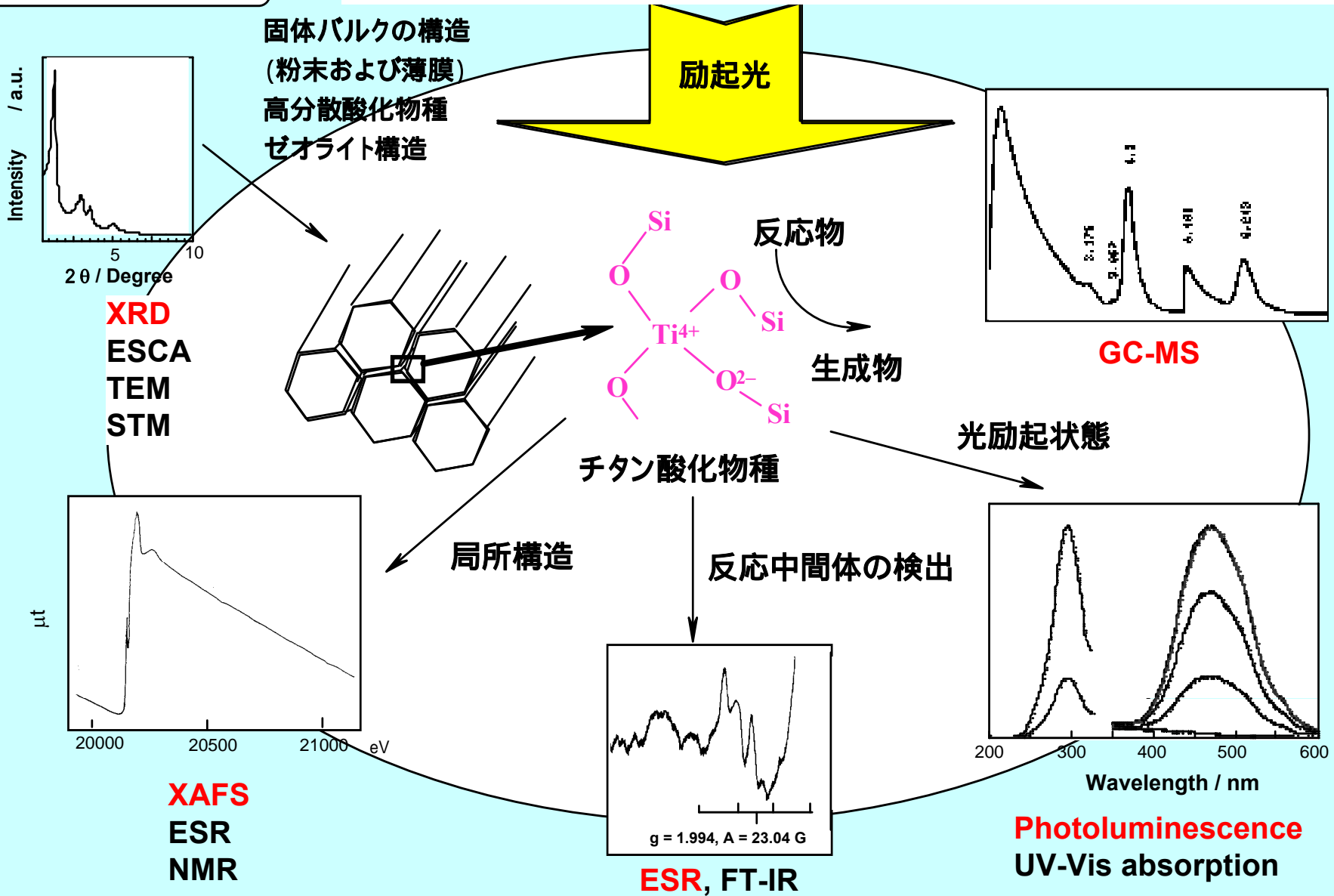


2) Substitution



各種酸化チタン系
光触媒

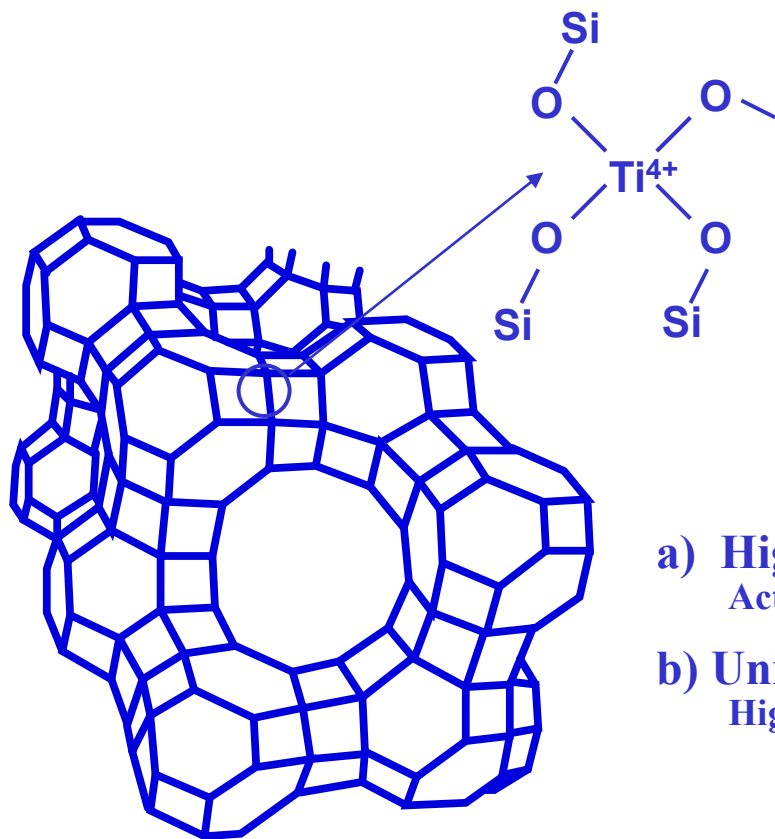
酸化チタン光触媒の高機能化の試み
-- 紫外から可視光の広い波長域での高い光触媒反応性 --



(原子・分子レベルで構造規制した高機能な光触媒の設計・構築)

ゼオライト骨格内にシングルサイトな高活性光触媒の構築

Advantages of Ti-oxide single-site photocatalysts over TiO_2 semiconducting bulk photocatalysts:

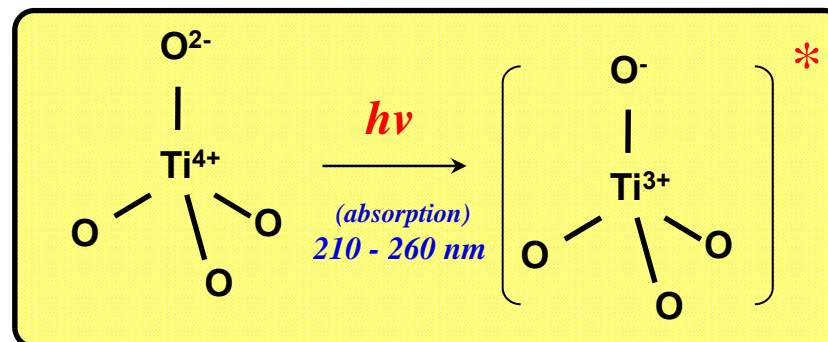


Zeolite framework structure

- i) Spatial separation of the active sites makes it easier to characterize
- ii) Offers an applicable strategy for the design of new catalysts/photocatalysts
- iii) Provides an understanding of the reaction mechanisms at the molecular level

- 1) Restricted and ordered pore structure
- 2) 0.3 - 5.0 nm sized channels and pores
- 3) Various compositions

- a) High efficiency:
Active Ti-oxides (framework, anchoring), Condensation of reactants
- b) Unique reaction fields of shape selectivity:
Highly selective adsorption ability, Applicable to various materials



(Ti-oxide single site) (charge transfer excited state)

ゼオライト骨格内に構築したTi-酸化物種の構造と励起状態

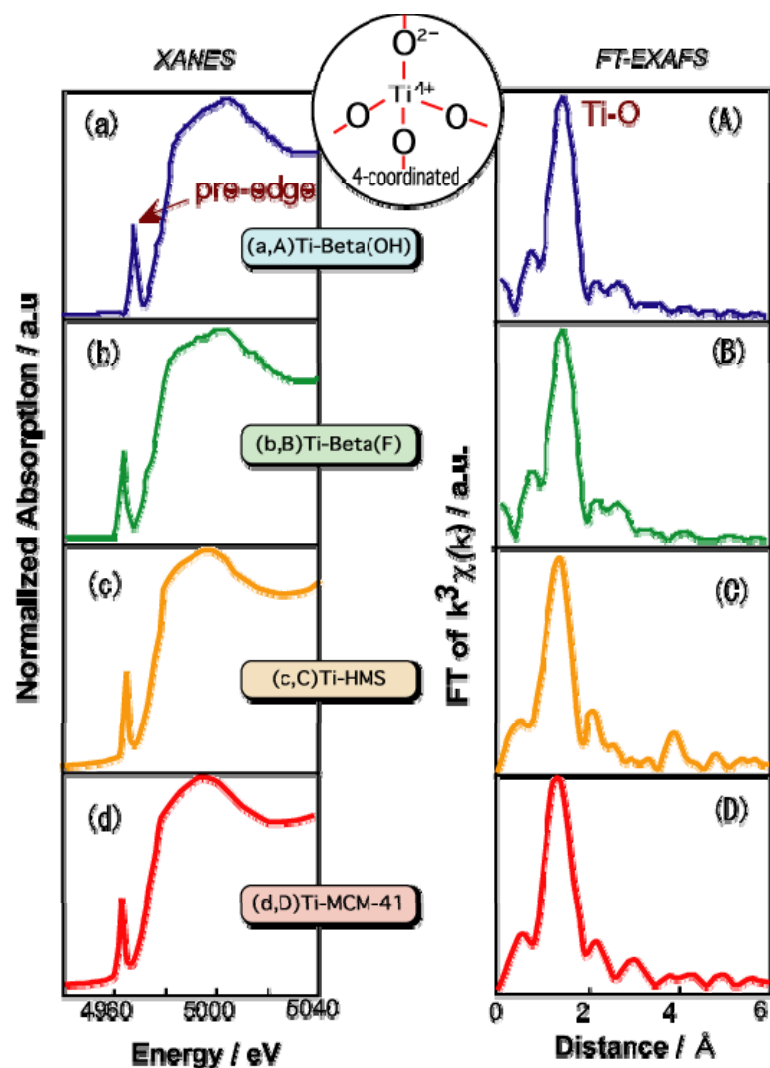
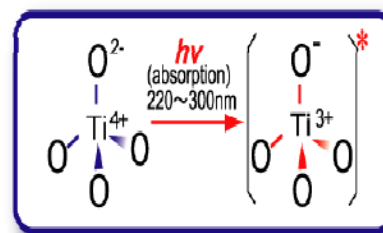
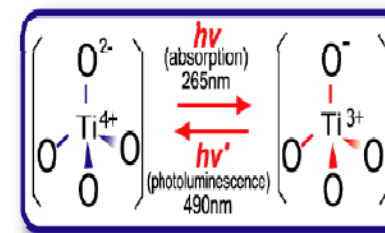


Fig. TIK-edge XANES(a,b,c,d) and FT-EXAFS(A,B,C,D) spectra



Charge transfer absorption process



Radiative decay from the charge transfer excited triplet state (photoluminescence)

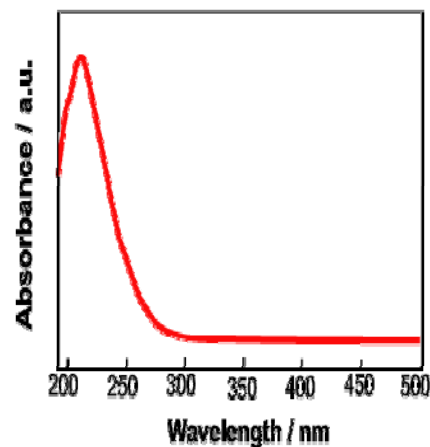


Fig. Diffuse reflectance UV-Vis absorption spectra of Ti-HMS.

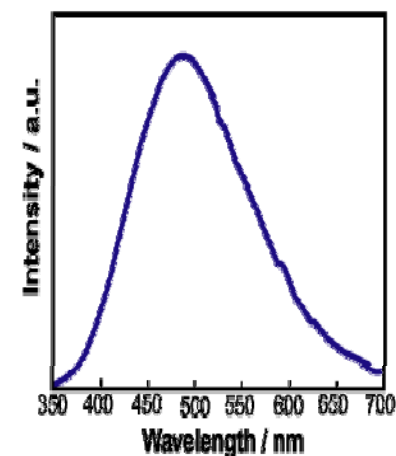
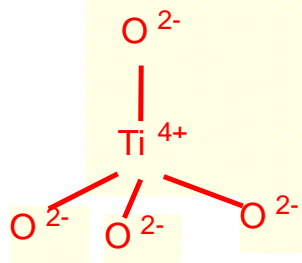


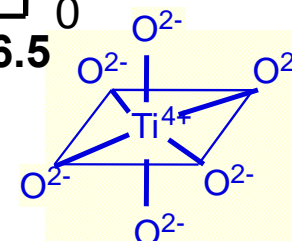
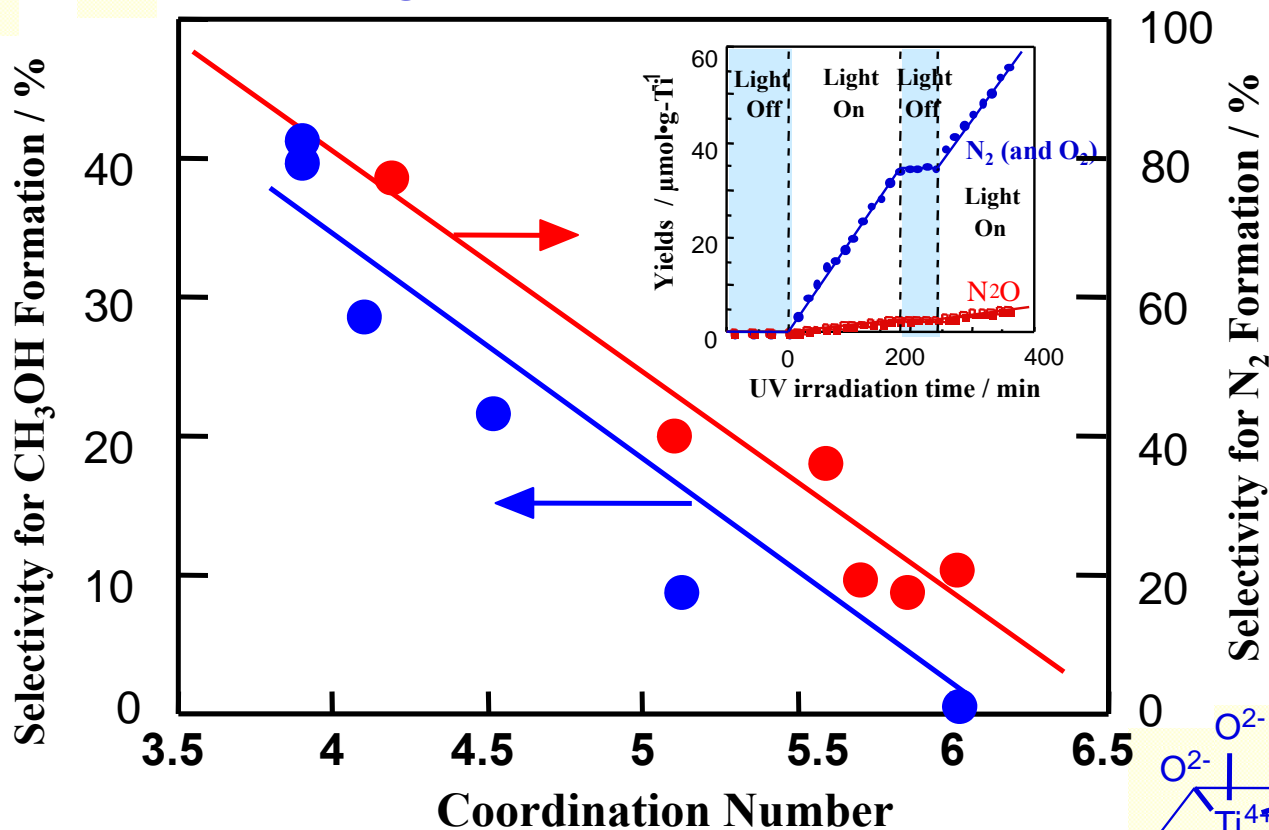
Fig. Photoluminescence spectrum (excited at 265 nm) of Ti-HMS.

Characteristic XAFS (XANES and FT-EXAFS) (left) as well as UV-VIS and photoluminescence spectra (right) of tetrahedrally-coordinated Ti-oxide single-site heterogeneous catalysts

Ti-酸化物種の配位構造と光触媒としての反応性と選択性の関係

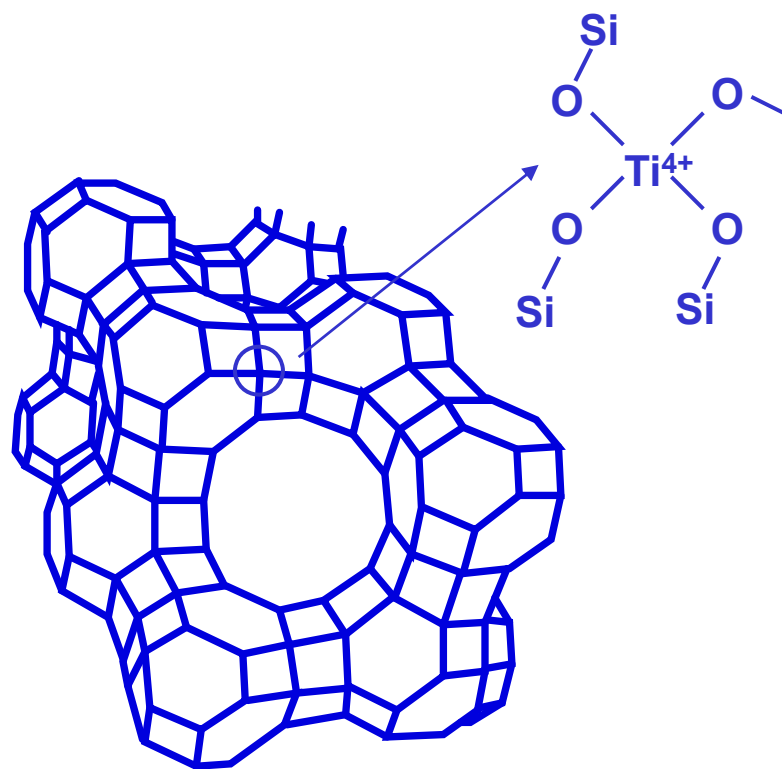


Ti-oxide single-site

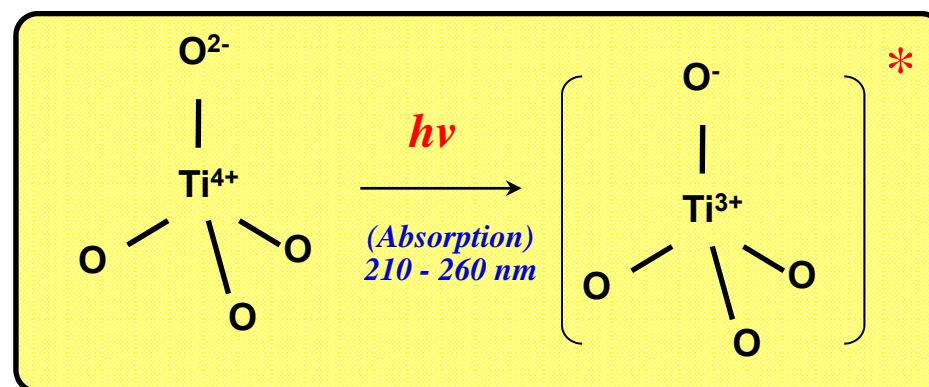


Unit of TiO₂ semiconducting particles

ゼオライト骨格内に構築した高活性なTi-酸化物種の可視光照射下での機能化への試み



Zeolite framework structure



Ti-oxide single-site containing micro- and meso-porous materials showed high and unique photocatalytic reactivity, however, UV light shorter than 260 nm necessary.

Modification of Ti-oxide single-sites constructed within porous materials to enable the absorption of visible light

→ **Highly efficient and selective environmental-harmonious photocatalysts.**

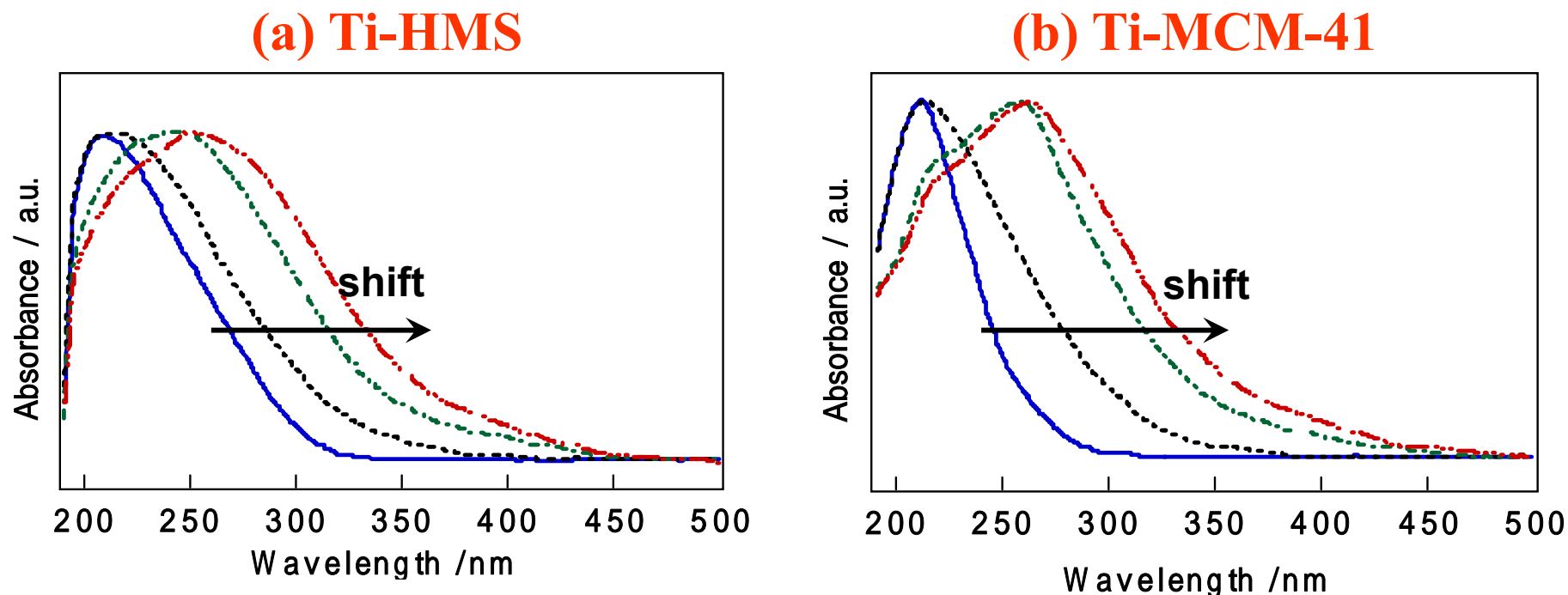
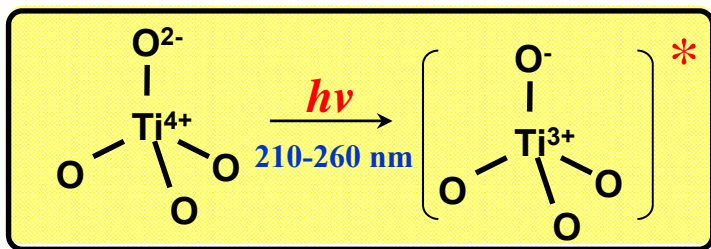


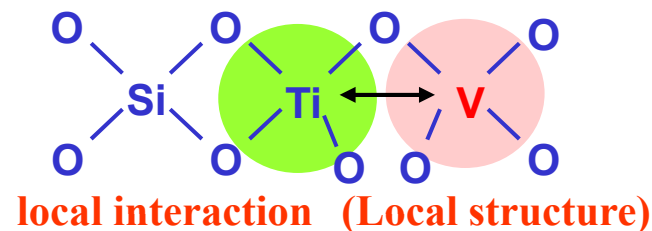
Fig. Diffuse reflectance UV-Vis absorption spectra of V ion implanted: (a) Ti-HMS; and (b) Ti-MCM-41 catalysts.

Implanted V ions (from left to right): 0, 0.66, 1.3, 2.0 (mmol/g-cat).

Absorption spectra → Shift to 400 nm regions



V K-edge XAFS spectra suggested:



Development of visible light-responsive Ti-oxide single-site photocatalysts constructed within meso-porous materials was successfully carried out.

Quantum Chemical Calculations

(Analysis of catalyst by EXAFS, etc.)

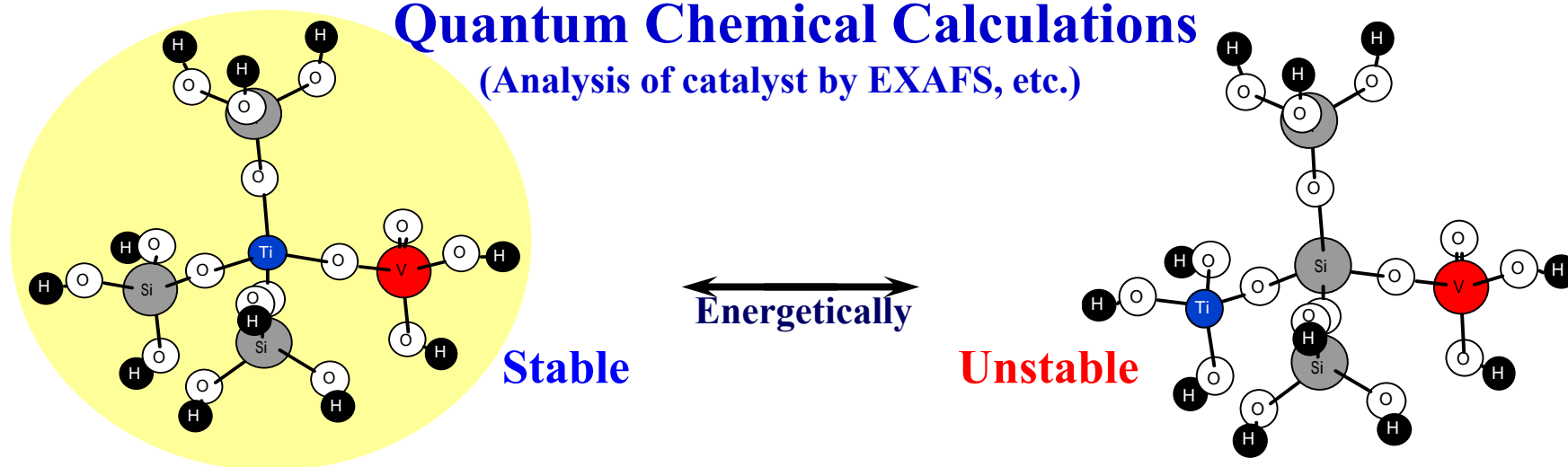
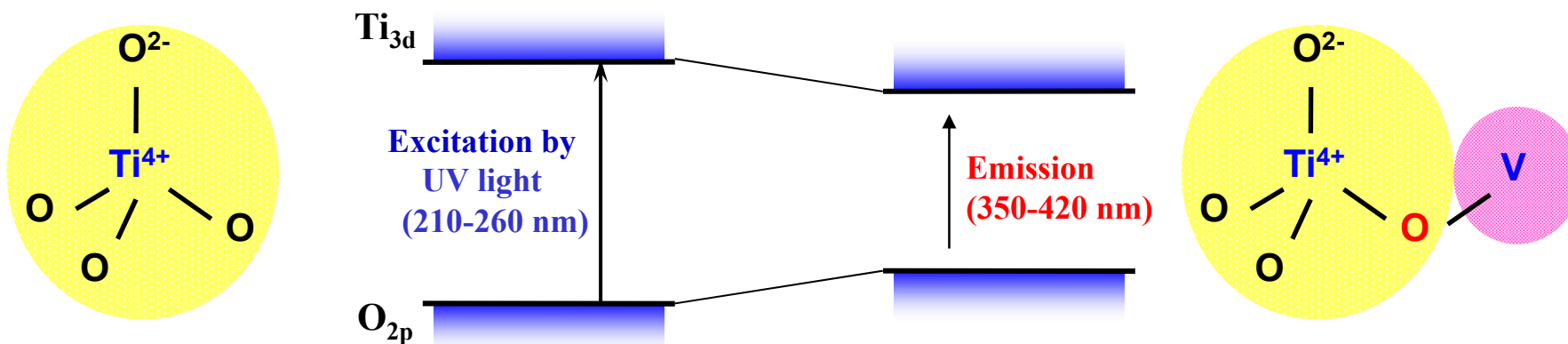


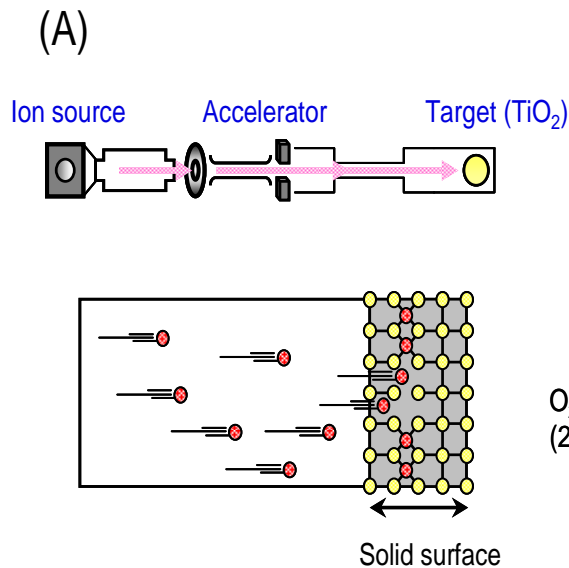
Fig. The models of the local structure of the V ion-implanted Ti-oxide incorporating zeolite as calculated by an ab initio method.



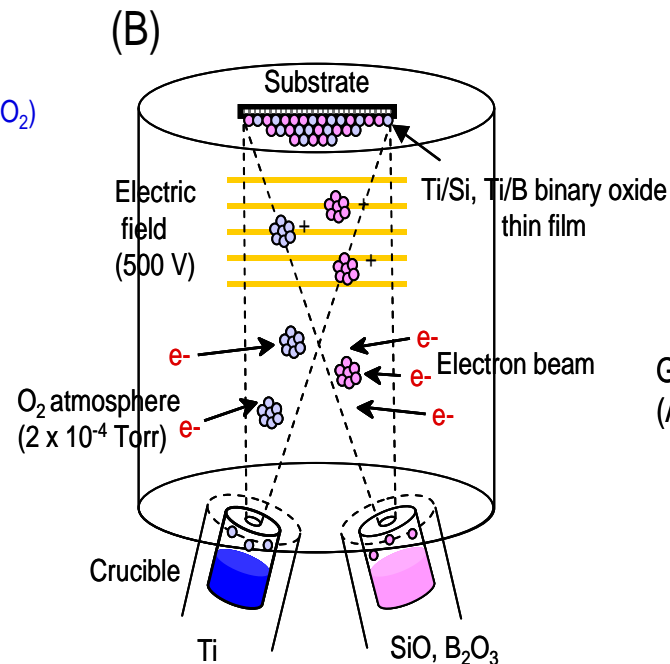
Interaction of V ions with tetrahedral Ti-oxide single-site causes a modification of the electronic state of the Ti-oxides

→ Utilization of visible light

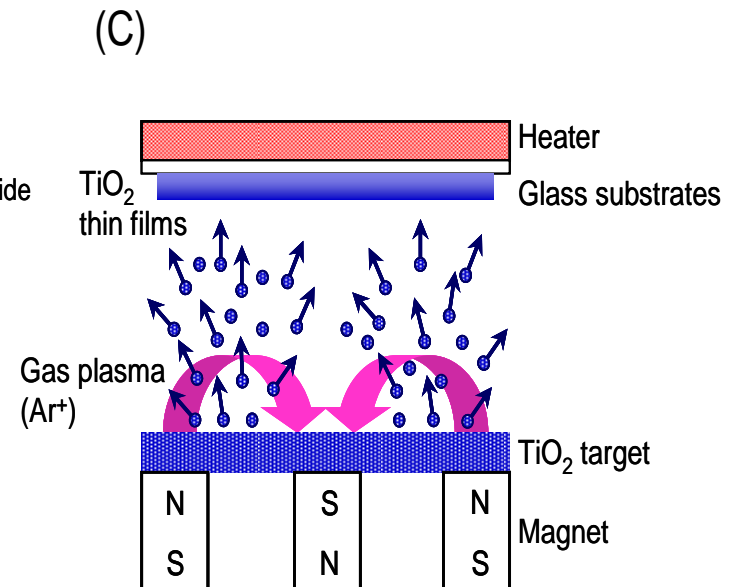
イオンビーム法(気相ドライ法)を利用する高機能な酸化チタン光触媒の創製



(A) Metal ion-implantation method



(B) Ionized cluster beam deposition method

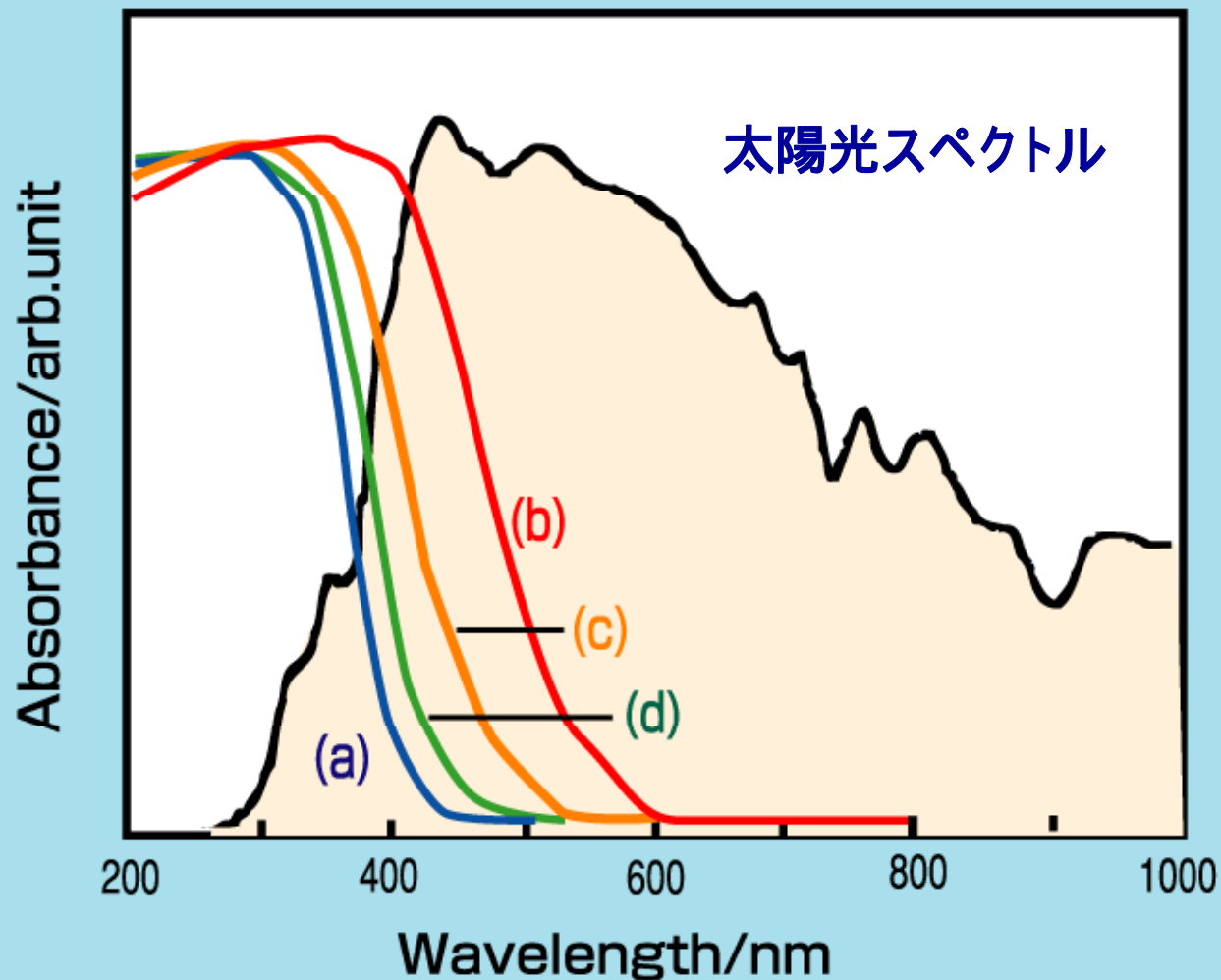


(C) RF-magnetron sputtering deposition method

Advantages:

- (1) Contamination with various impurities can be completely prevented.
- (2) High crystalline TiO_2 thin films can be prepared without calcination at high temperatures.
- (3) The thickness and composition of TiO_2 -based thin films can be easily controlled.
- (4) Visible light-responsive TiO_2 thin films can be prepared using these techniques.

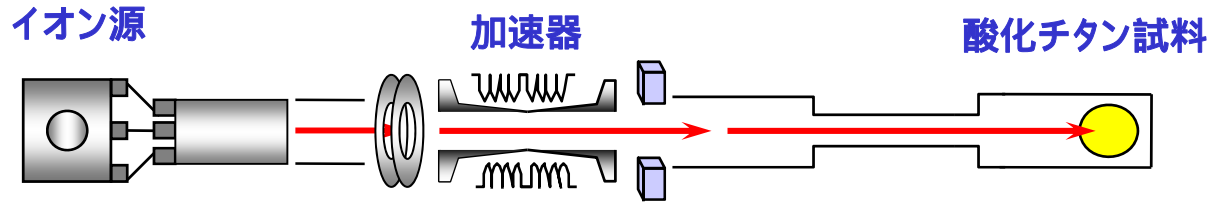
遷移金属イオンの注入による酸化チタン光触媒の可視光化



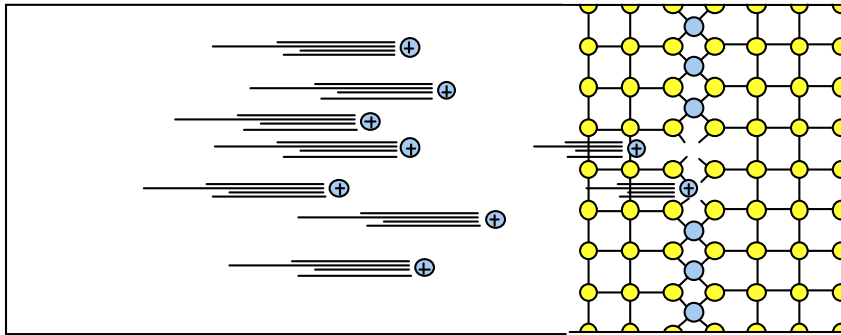
太陽光スペクトルと酸化チタン光触媒 (a)、およびCrイオンを注入した酸化チタン光触媒の拡散反射UV-VIS吸収スペクトル(b-d). (b: 2.2, c: 6.6, d: 13.0×10^{-7} mol/g)

1998年（東京）、2000年（グラナダ）の国際会議で報告。可視光化の研究が始まる。

金属イオン注入の概念、装置外観、注入イオンの分布



高スピード加速で注入



遷移金属イオン注入の概念図



200 keV イオン注入装置

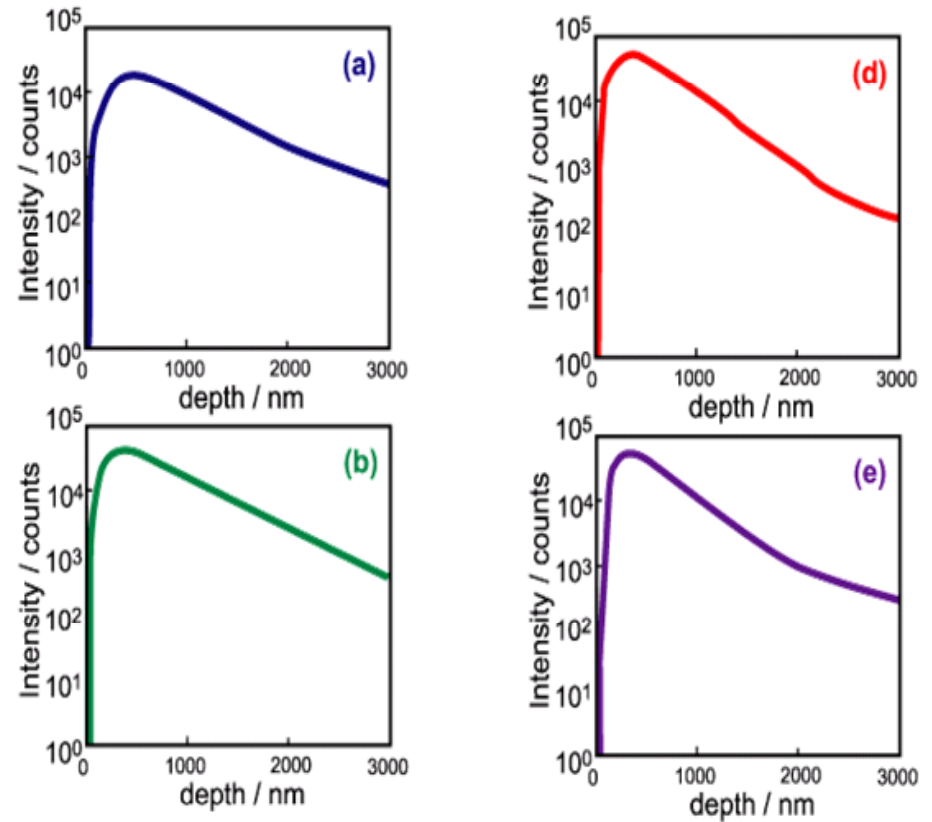


Fig. V-イオンを注入した(V-TiO₂) 触媒における表面から内部へのV-イオンの分布状況。

可視光の照射下 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) での光触媒反応性に及ぼす 注入遷移金属イオンの種類の影響

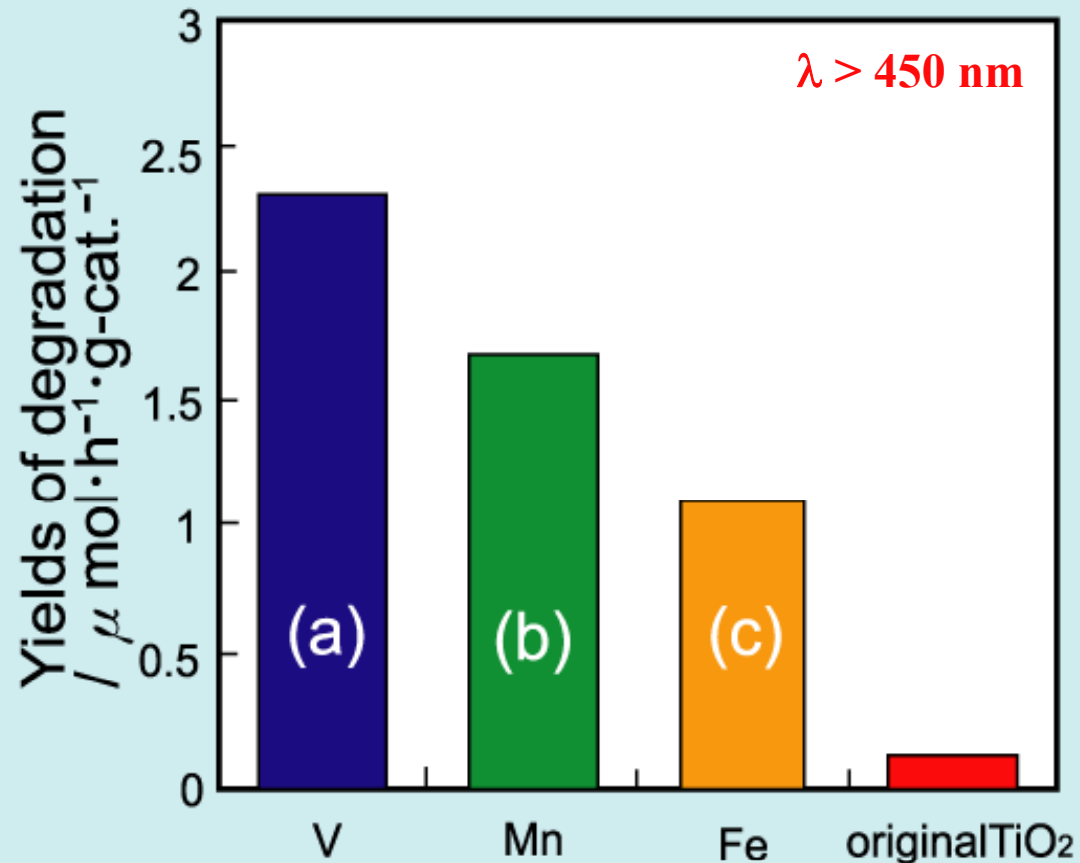


Fig. Photocatalytic reactivity of the TiO_2 implanted with V(a), Mn(b), and Fe(c) ions in the photocatalytic degradation of 2-propanol under visible light ($\lambda > 450\text{nm}$) irradiation at 295 K.

Magnitude of the shift of the absorption bands:
V ion-implanted $>$ Mn ion-implanted $>$ Fe ion-implanted

太陽光照射下でのNO_xの光触媒分解反応

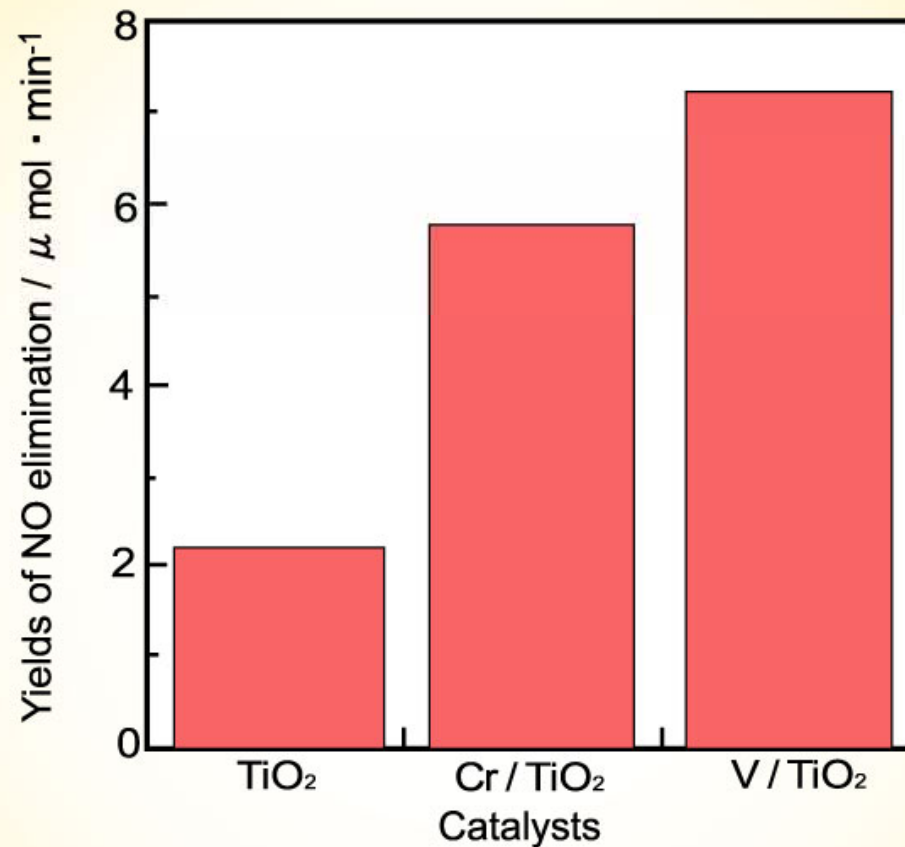
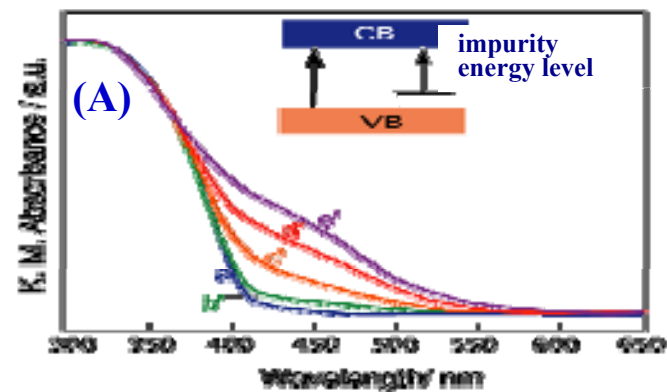
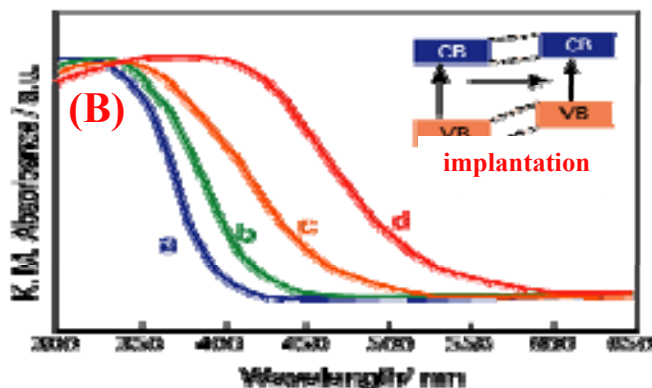


図. 金属イオン注入による酸化チタン光触媒の太陽光利用の効率化 (Crイオン、Vイオンの注入の効果)

Solar beam	: 38.5mW / cm ²
Amount of catalyst	: 3.6g
Flow rate	: 18 ℓ / min

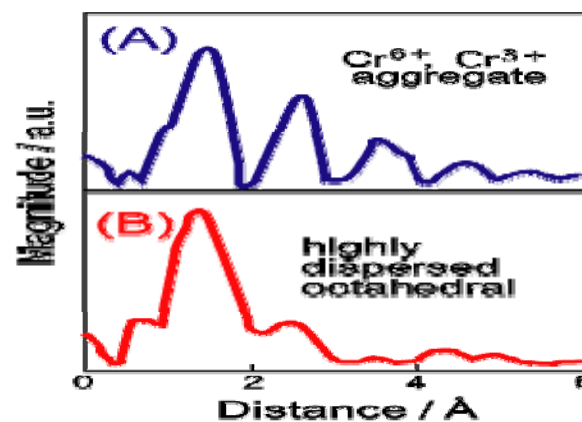
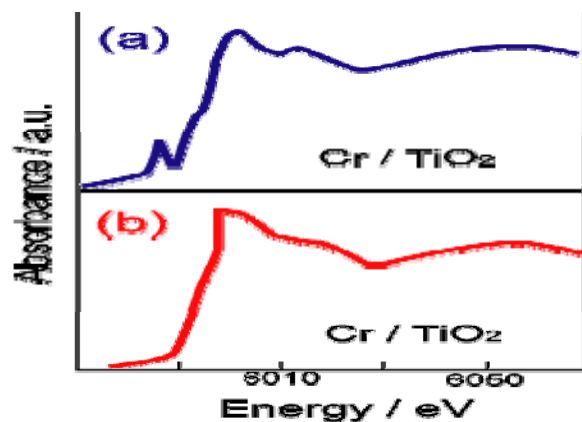
Crを化学的(A)および物理的(B)に添加した酸化チタンのUV-VIS吸収スペクトル

イオン注入
: 物理的
ドーピング

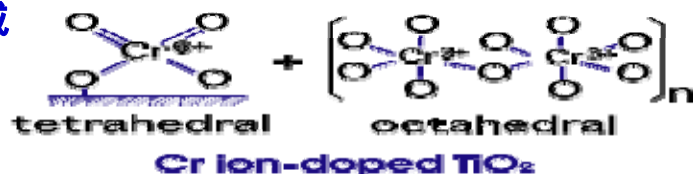


化学的
ドーピング

Crを化学的(a, A)および物理的(b, B)に添加した酸化チタンのXANES およびFT-EXAFSスペクトル



不純物準位を形成
(化学的添加)



格子の位置に置換
(イオン注入)

Stud. Surf. Sci. Catal., (Proc. TOCAT-3), Elsevier, p. 305-310 (1999),
Stud. Surf. Sci. Catal. (Proc. 12th Int. Congr. Catal. (Granada), Elsevier, p. 157-166 (2000),
Catal. Lett., **66**, 185-188 (2000), *ibid.*, **67**, 135 (2000), *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 569 (2001),
Current Opinion in Solid State Mater. Sci., **6**, 381-388 (2002),
J. Catal., **216**, 505-516 (2003), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (Award Review), **77**, 1442-1462 (2004).

RF-マグネトロンスパッタ蒸着法による可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の創製

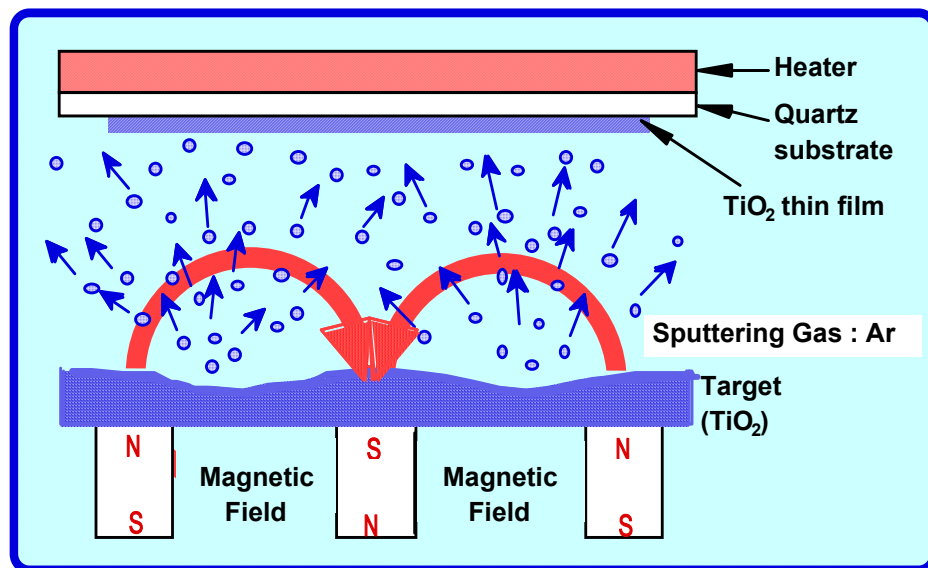
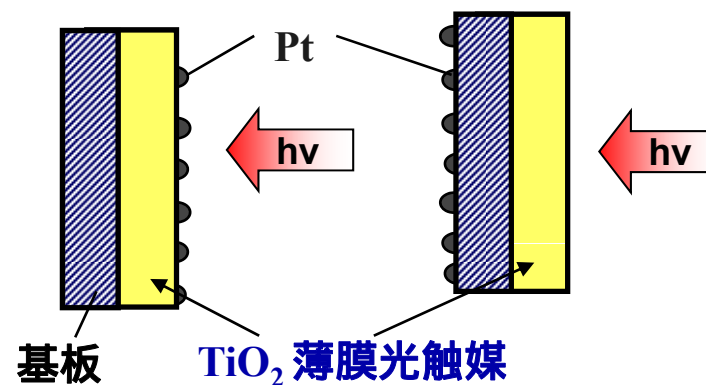


Fig. Magnetron sputtering deposition method



Fig. Magnetron sputtering apparatus

Substrate: quartz, Ti, ITO, ect.
Substrate temperature: 373 - 9743 K
Target: calcined TiO₂
Sputtering gas: Ar (0.5 - 3.0 Pa)
RF power: 300 W
Target-to-substrate distance: 75 mm
TiO₂ film size: 10 x 20 mm²
TiO₂ film thickness: 1.0 - 2.5 μm



可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の創製

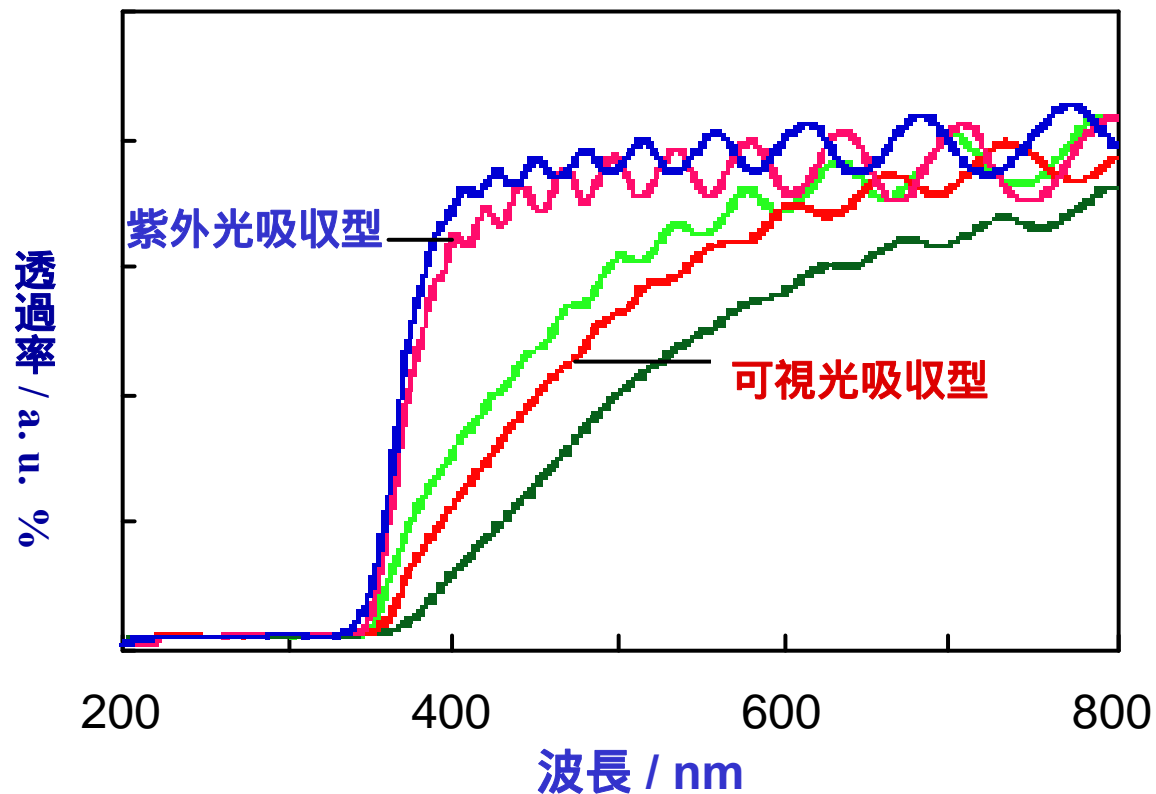


図. RF-マグネトロンスパッター法により調製した酸化チタン薄膜の紫外可視吸収スペクトル
基板温度 (K): (a) 373, (b) 473, (c) 673, (d) 873, (e) 973.

Quantum yields of the evolution of H_2 from the CH_3OH/H_2O aqueous solution and O_2 from the $AgNO_3/H_2O$ aqueous solution using Pt/Vis- TiO_2 thin film photocatalyst were found to be much higher than those obtained with other visible light responsive- TiO_2 photocatalysts such as the N-doped TiO_2 photocatalyst; 3.0% at $\lambda = 350$ nm and 0.52% at $\lambda = 480$ nm.

TiO₂ 薄膜光触媒の可視光吸収の起源

TiO₂光触媒のUV吸収スペクトル

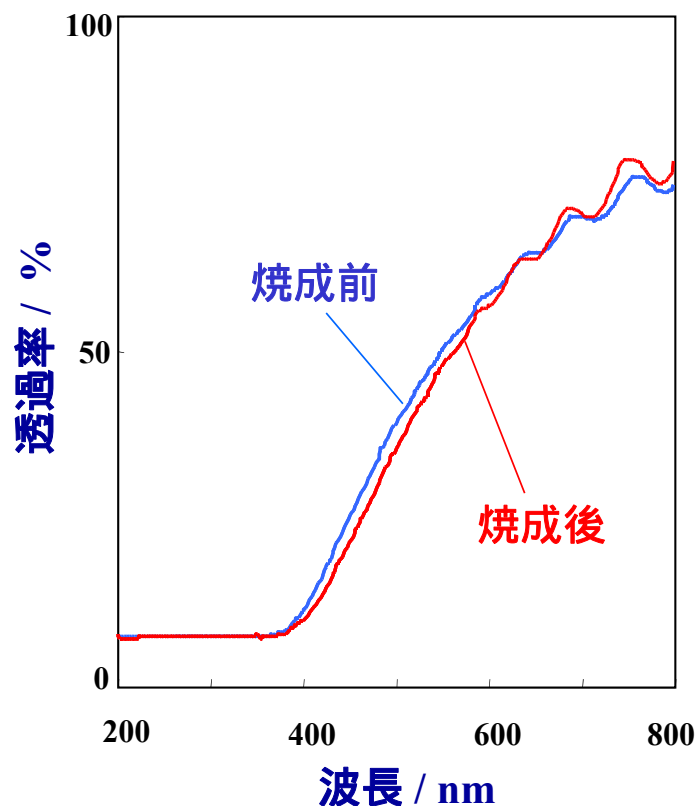


Fig. The UV-Vis transmission spectra of Vis-TiO₂-(873 K) thin film before and after calcination at 723 K in O₂ atmosphere.

TiO₂ 光触媒の断面TEM写真

化学量論比を持つTiO₂層
(不動態層)

Continuous decrease in oxygen concentration

O/Ti 組成比が 2.00 から 1.93 に連続的に傾斜的に変化する構造

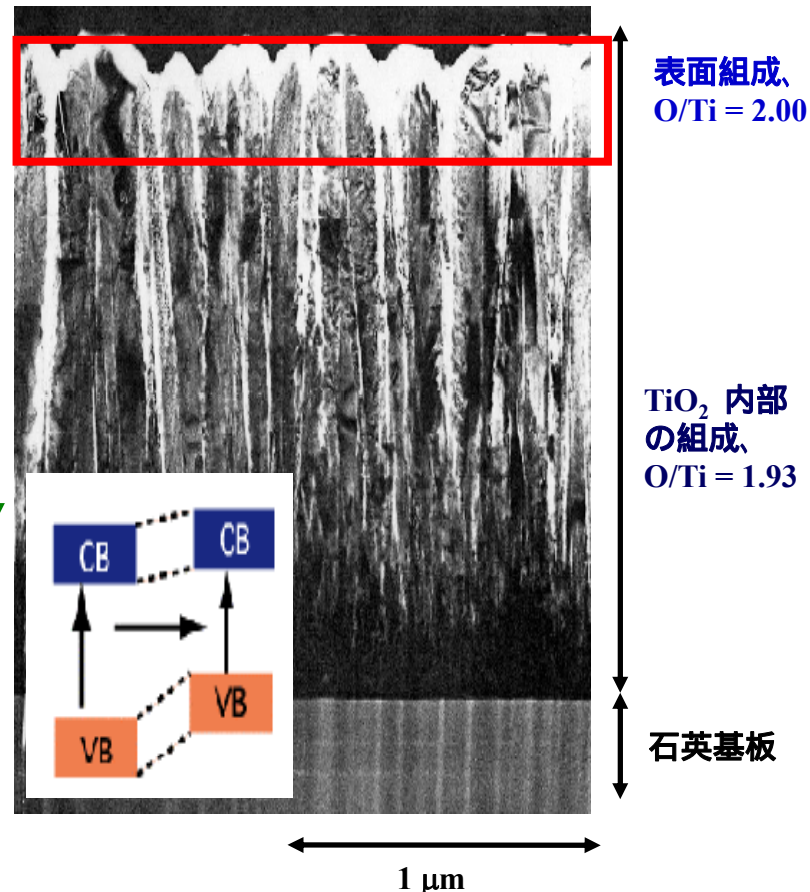
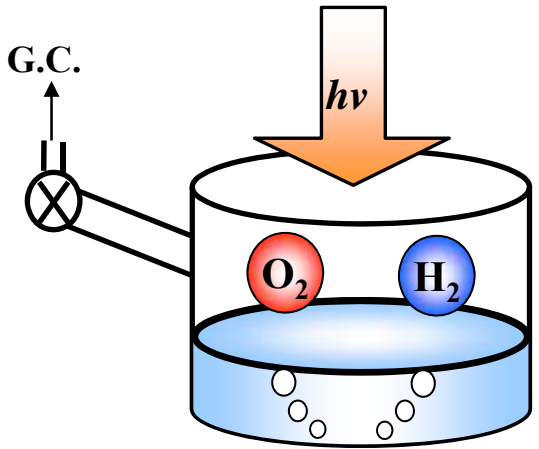
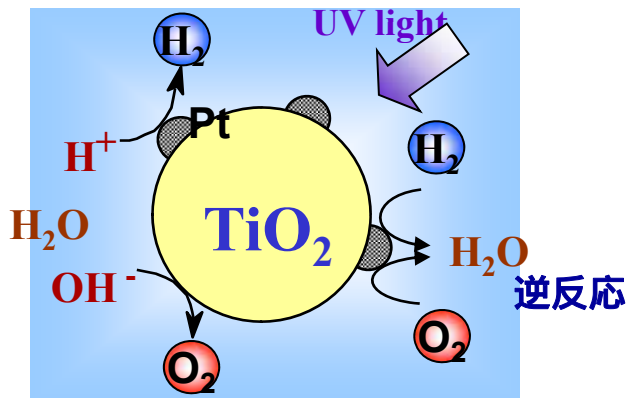


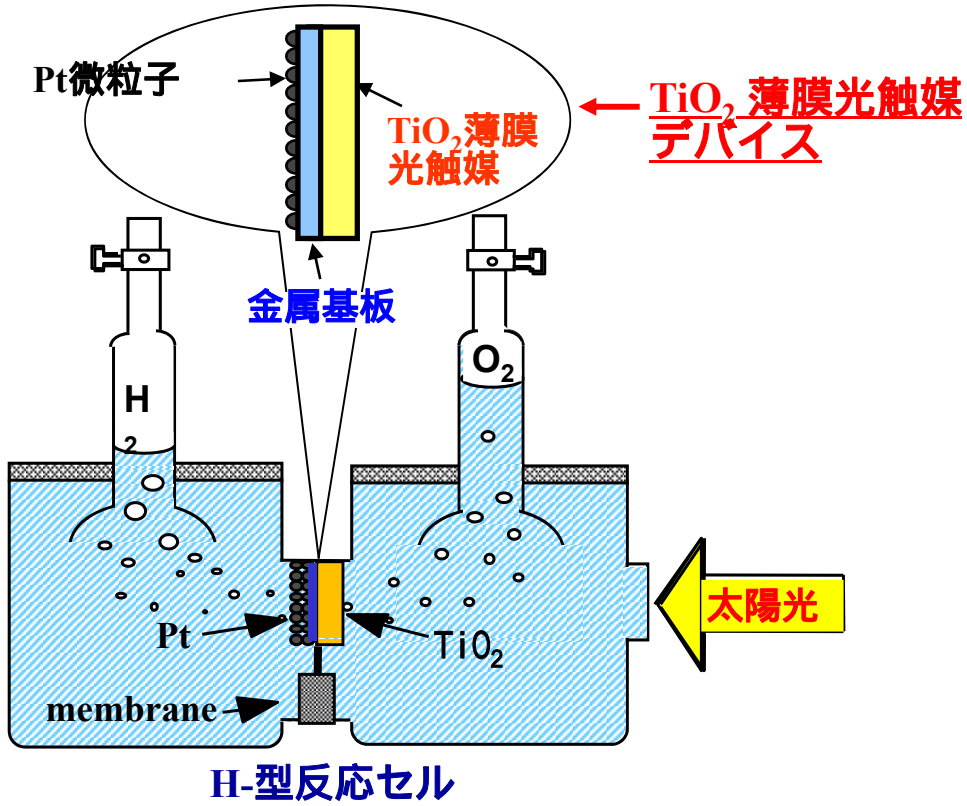
Fig. Cross-sectional TEM image of the Vis-TiO₂ (873 K) thin film prepared on a quartz substrate.

H₂O の光触媒分解によるH₂ と O₂の生成



粉末光触媒の場合
(大きな表面積)

- : 逆反応のため反応効率に上限
- : 水素と酸素は混合ガスで生成
- : 光吸収効率が悪い(散乱で)



薄膜光触媒の場合
(表面積は小さい)

- : 逆反応が起こらない
- : 水素と酸素が分離して生成
- : 光吸収効率が高い

Effect of pH values

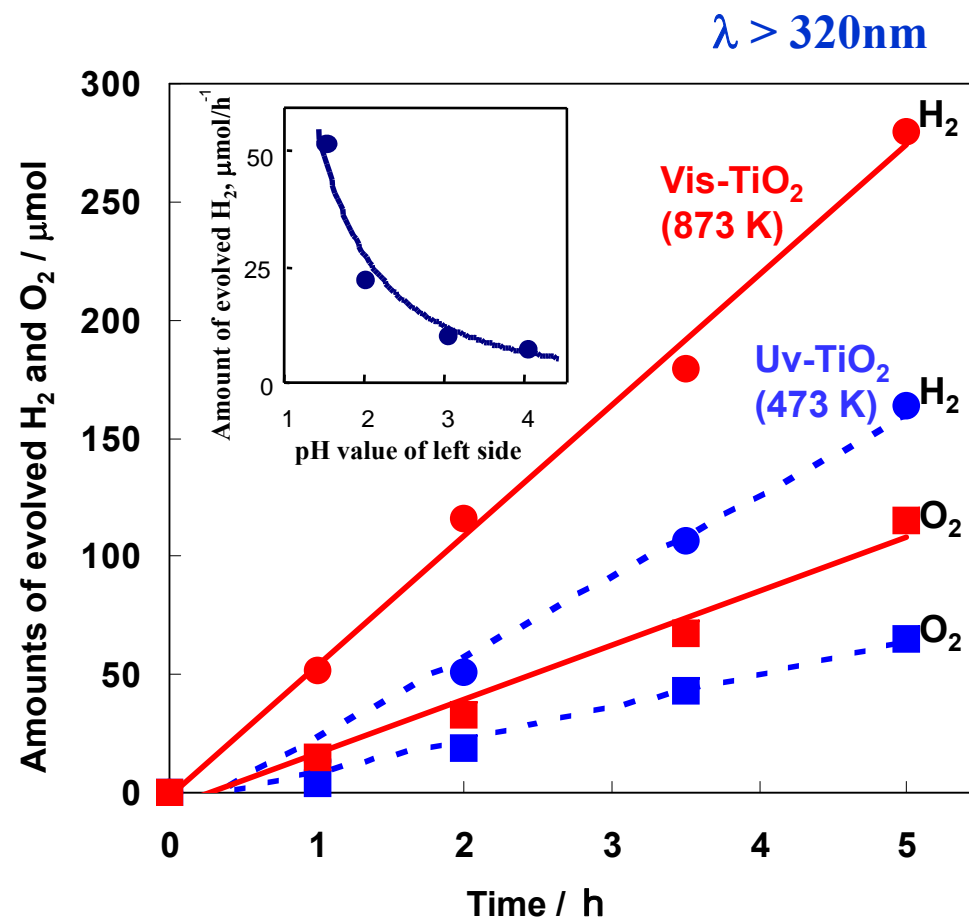
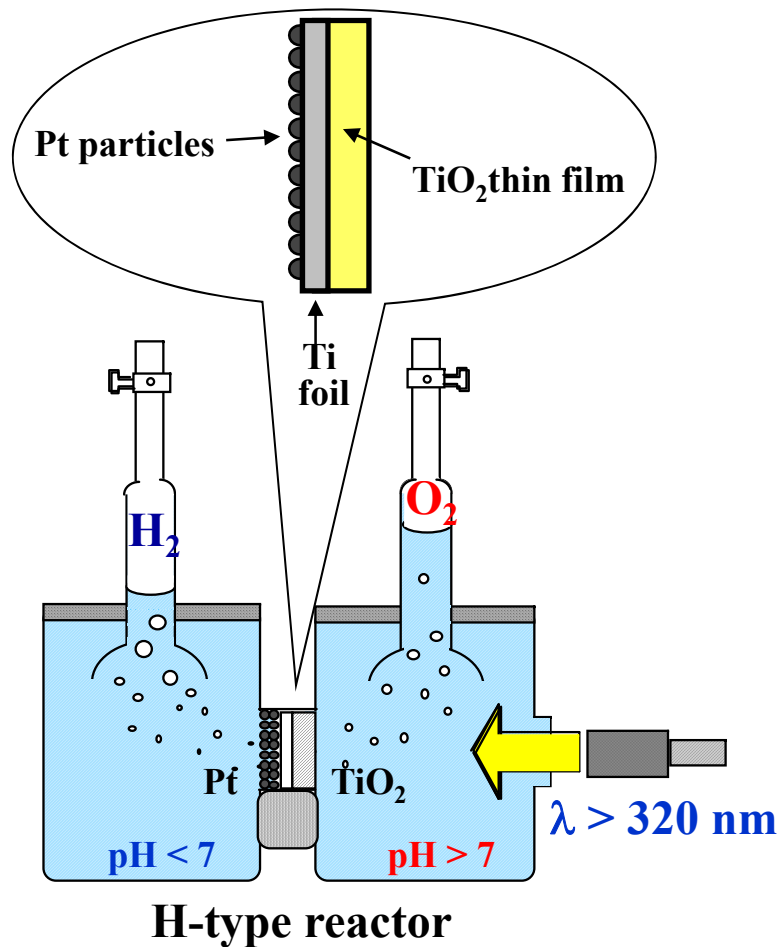


Fig. Photocatalytic decomposition of H₂O with the separate evolution of H₂ and O₂ under UV light irradiation ($\lambda > 320$ nm) on the Uv-TiO₂ and Vis-TiO₂ devices, and the effect of the pH values on the efficiency of the decomposition of H₂O into H₂ and O₂.

(Pt side : 1N H₂SO₄, TiO₂ side : 1N NaOH aq)

酸化チタン薄膜光触媒による水分解反応の効率に及ぼす 基板金属の仕事関数の影響

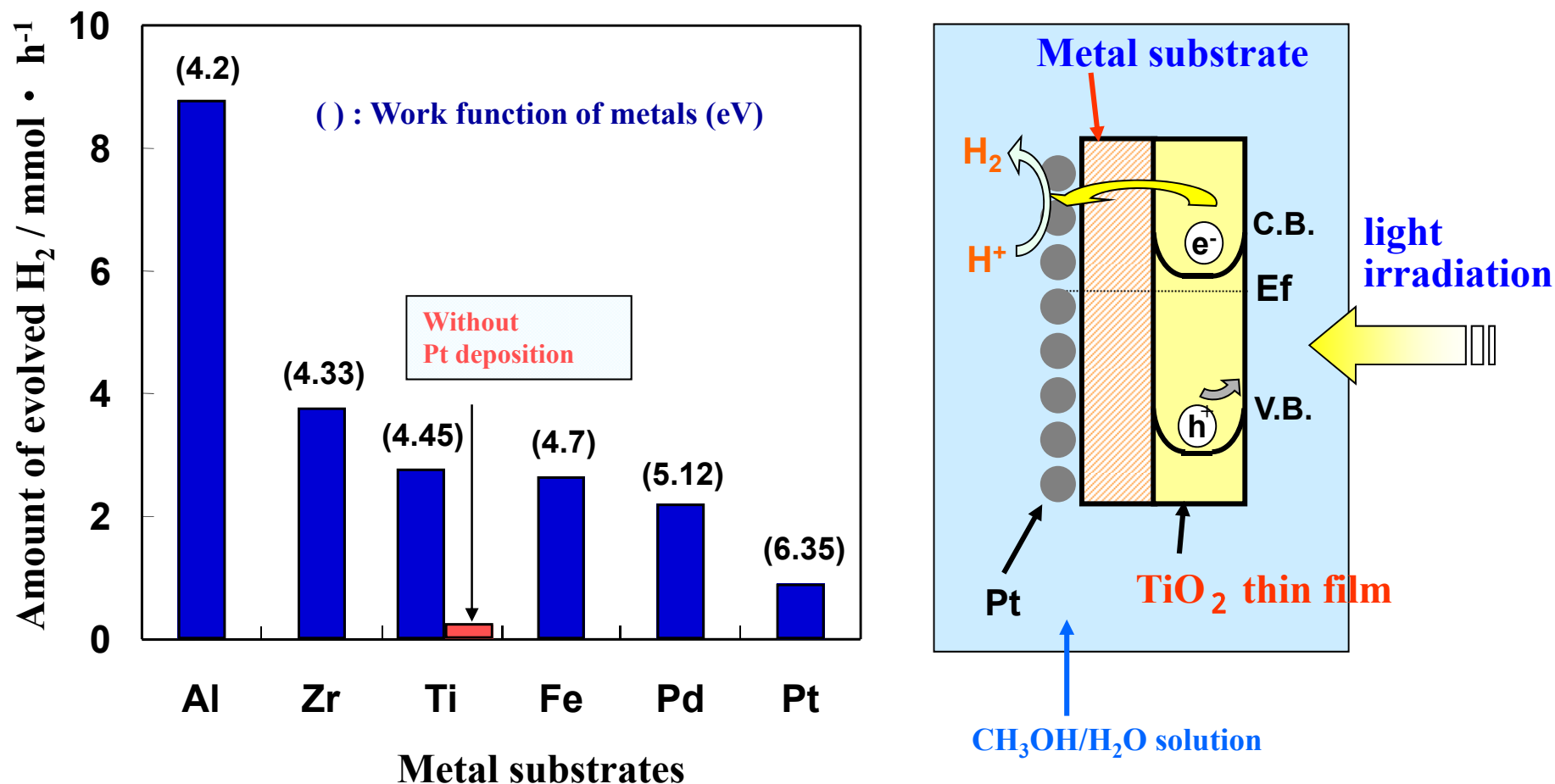


Fig. The effect of the kinds of substrates on the evolution of H_2 from an CH_3OH/H_2O solution under UV light irradiation of the Vis-TiO₂ (873 K) thin film devices.

H_2 evolution rate strongly depends on the kind of metal substrate.

J. Phys. Chem. B, 110, 25266 (2006), *Catal. Today*, 120, 133 (2006).

太陽光照射による水の完全分解と水素と酸素の分離生成

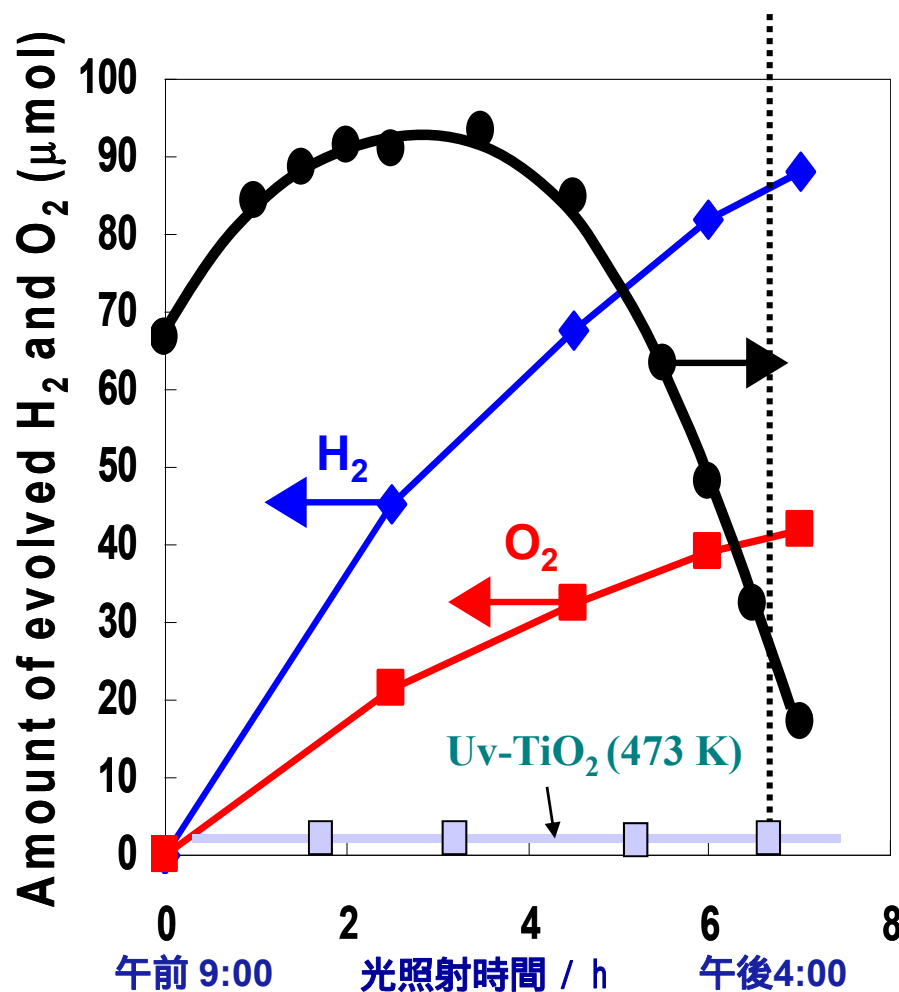
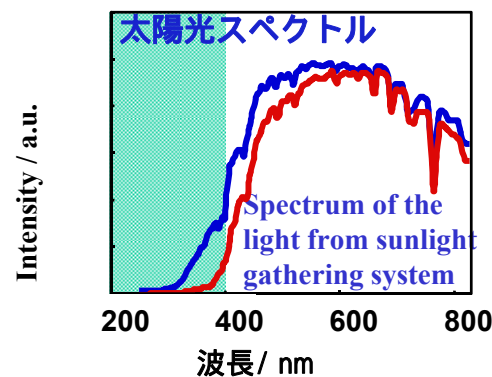


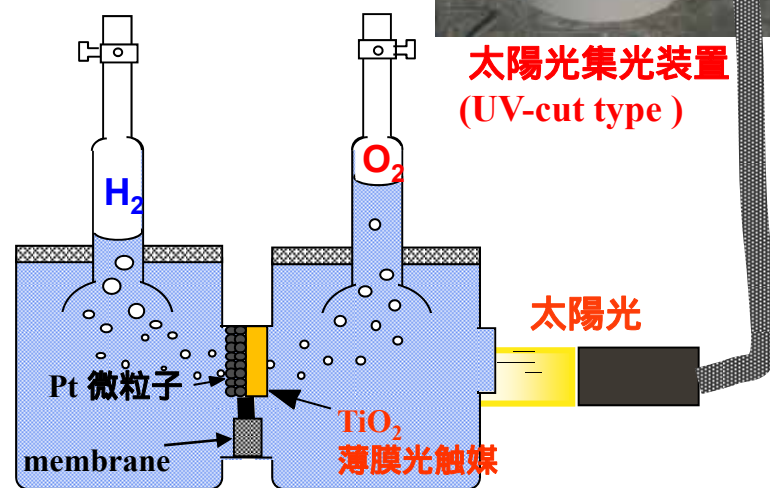
図. 可視光応答型の酸化チタン薄膜光触媒に太陽光を照射することで水から生成する水素と酸素の1日の生成量の変化。

(H₂: 18 μmol h⁻¹, 322 mmol h⁻¹·m⁻², 14.3 mmol h⁻¹·g⁻¹;
η = 0.3 % (Total solar beams))

Relative intensity of sunlight (a.u.)



太陽光集光装置 (UV-cut type)



薄膜光触媒を用いた水分解用H型反応セル

(Photocatalyst device: 10 x 20 mm size)

クリーンな水素製造ルート

太陽エネルギー (太陽光)

熱エネルギー

植物エネルギー (光合成)

機械的エネルギー (風車)

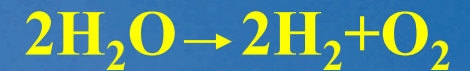
電気

食物連鎖

熱反応

水の電気分解

光触媒分解

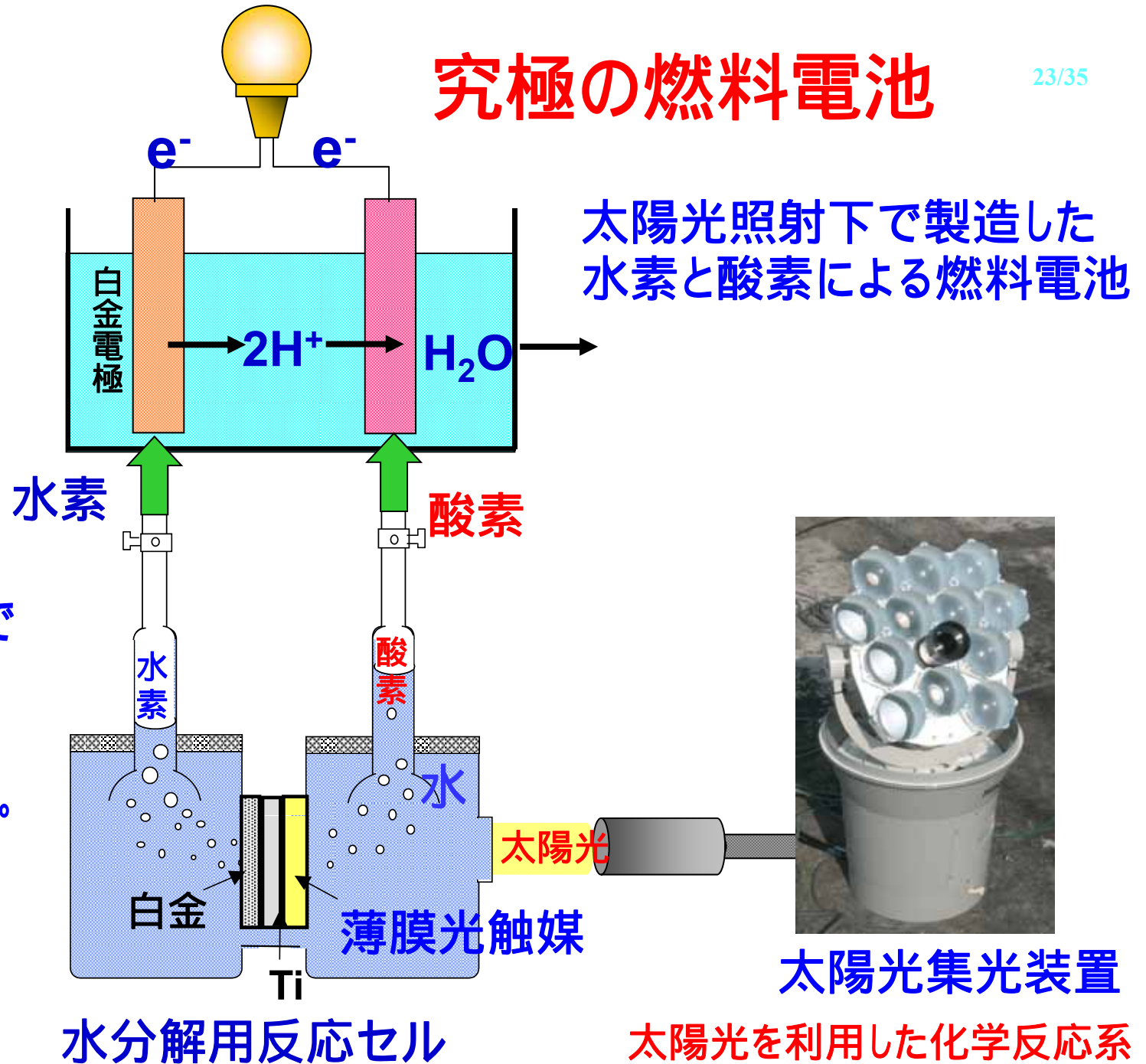


水素 (クリーンエネルギー)

燃料電池



究極の燃料電池



バイオマス水溶液からの水素生成の著しい向上

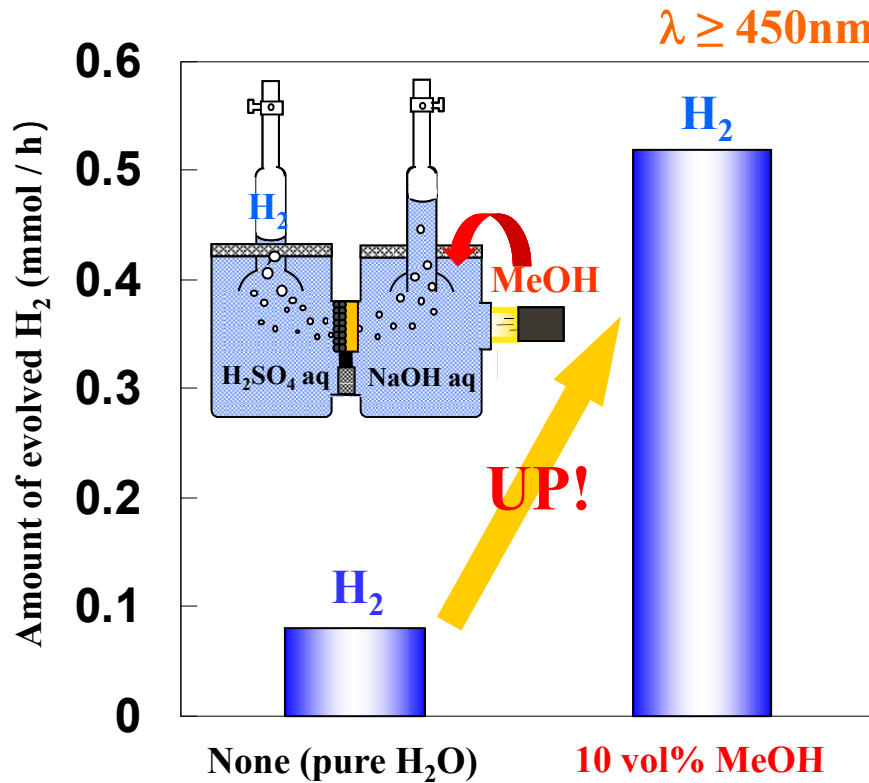


Fig. 1. Separate evolution rate of H₂ on the Vis-TiO₂ thin film under visible irradiation before and after adding an aqueous solution of methanol.

• Evolution of H₂ from an aqueous solution of CH₃OH proceeds efficiently using the Vis-TiO₂ thin film under visible light irradiation.

• Photocatalytic reactivity was dramatically enhanced in the aqueous solution of CH₃OH.

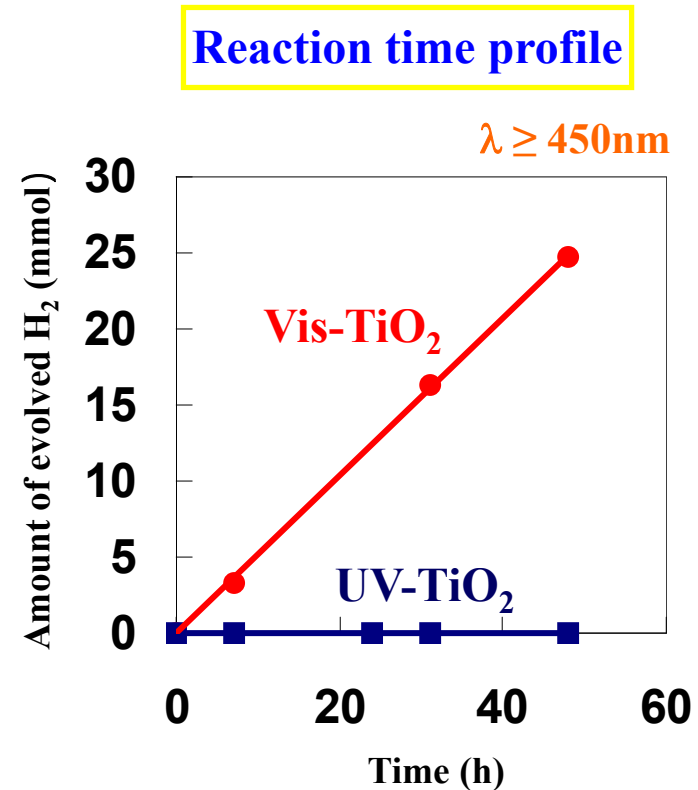
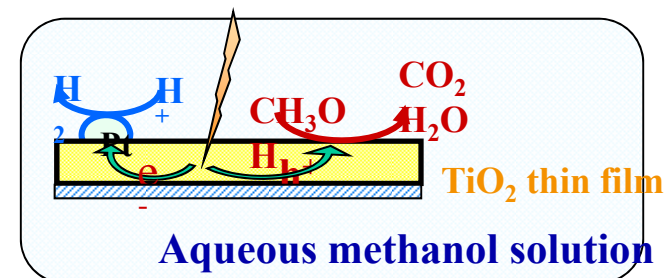


Fig. 2. Separate evolution of H₂ from aqueous solution of methanol under visible light.



可視光応答型酸化チタン薄膜 光触媒による光-電流変換

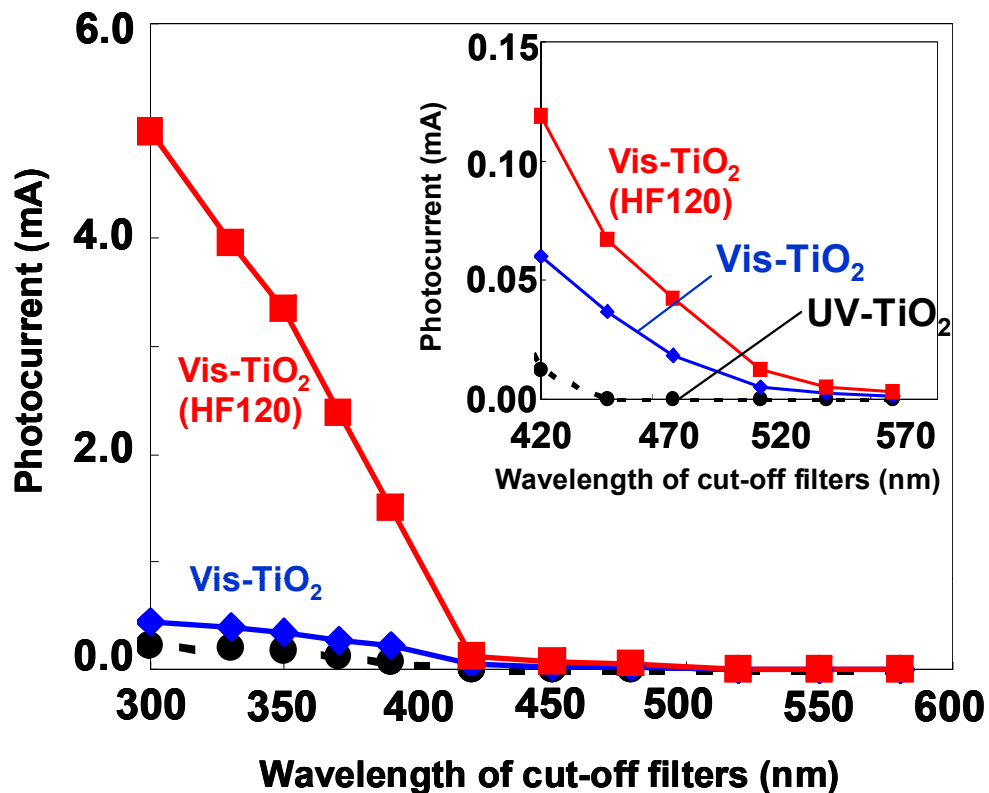


Fig. The effect of the wavelengths of the irradiated light on the photocurrent using TiO₂ in 0.1 M HClO₄ at 1.0 V vs SCE.

IPCE(%)

$$= \frac{1240 [\text{eV} \cdot \text{nm}] \times \text{photocurrent density} [\mu \text{A}/\text{cm}^2]}{\text{wavelength} [\text{nm}] \times \text{photon flux} [\mu \text{W}/\text{cm}^2]}$$

420nm

UV-TiO₂ 0% → vis-TiO₂ 1.2% → vis-TiO₂(HF120) 2.5%

360nm

UV-TiO₂ 10% → vis-TiO₂ 15% → vis-TiO₂(HF120) 61%

Thus, visible light-responsive TiO₂ thin films exhibit a potential ability to work as a solid thin film solar cell without any dyes.

Demonstration of Visible Light-responsive TiO_2 Thin Film Solar Cells

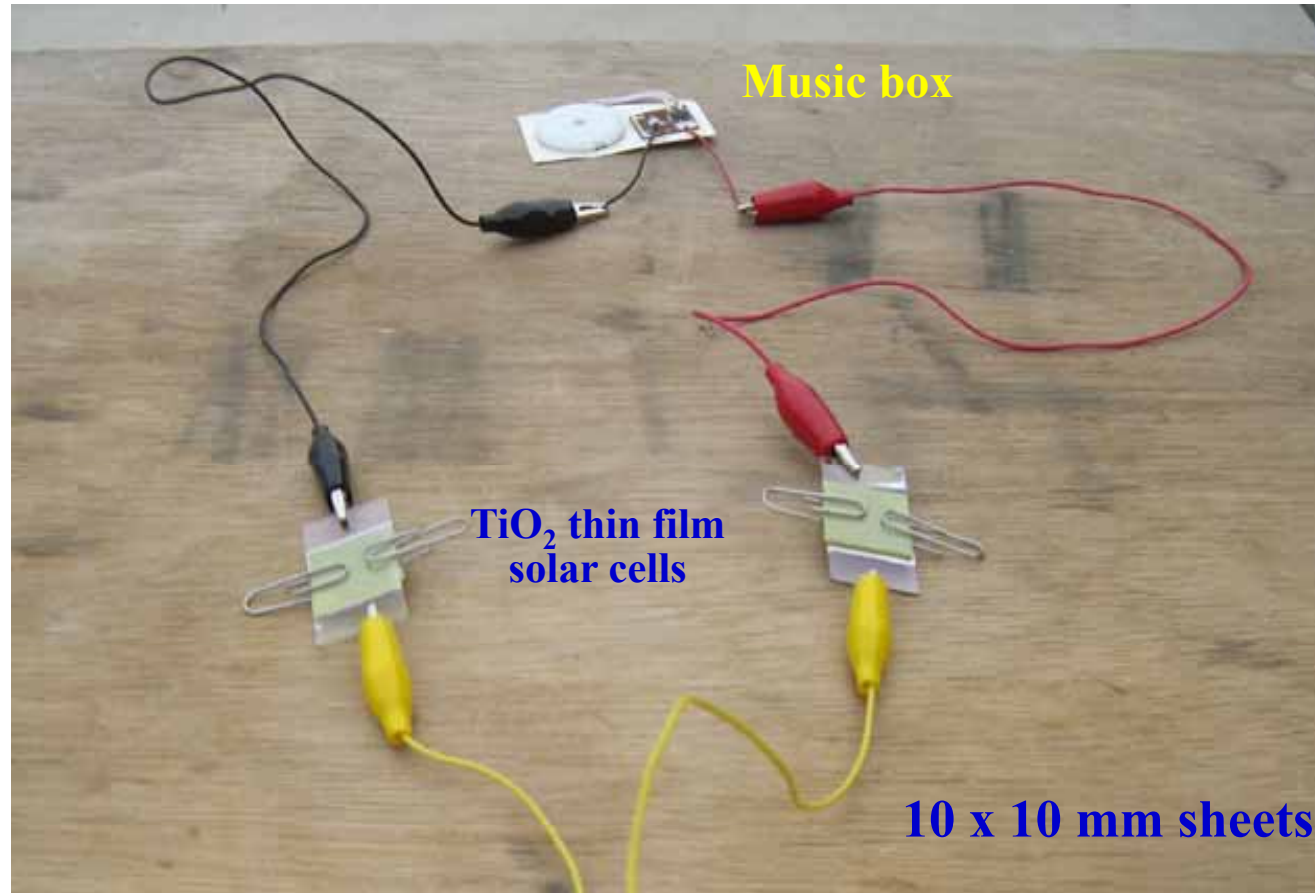
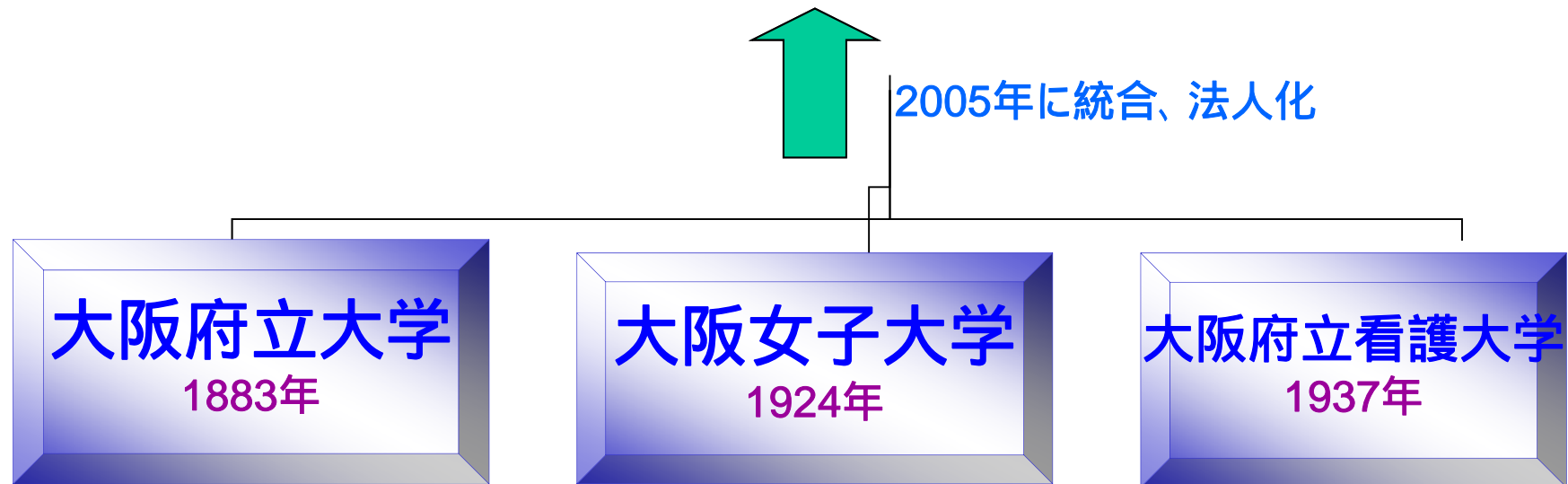


Fig. Demonstration of Vis- TiO_2 solar cells connected to a music box.

Thus, visible light-responsive TiO_2 thin films exhibit a potential ability to work as solid thin film solar cells without any dyes.

公立大学法人 大阪府立大学



(7研究科、7学部)： 学生数: 8,000名 (学部生、6500名； 大学院生、1500名)

大学院 工学研究科(工学部)、生命環境科学研究科(生命環境科学部)、理学系研究科(理学部)、 経済学研究科(経済学部)、人間社会学研究科(人間社会学部)、看護学研究科(看護学部)、 総合リハビリテーション学研究科(総合リハビリテーション学部)



サイエンス棟と中百舌鳥

公立大学法人
大阪府立大学



先進バイオ棟

大学改革

顔の見える大学、大阪の顔となる強い大学を目指し、更なる改革へ挑戦(選択と集中)



B3棟

平成24年度から

工学域、生命環境科学域、地域保健学域、現代システム科学域に再編。



看護学部

地域貢献の重要性

日経グローバル地域貢献ランキング(66位から54位へ)



獣医学舎

高度研究型大学 ~ 世界に翔く地域の信頼拠点 ~ 具現化するための 21世紀科学研究機構 の役割

21世紀科学研究機構とは

- 21世紀科学研究機構は、学部・研究科の枠を超えた学際あるいは分野横断型研究を進める「21世紀科学研究所」群で構成されています。
- 「21世紀科学研究所」は、柔軟性と組織性を併せ持つ3群の設置形態の研究所です。
- 世界と地域に貢献する拠点大学としての役割と府民・府政のシンクタンク機能も担う組織として位置づけられています。

21世紀科学研究所の設置形態

- 第 群: 学部・研究科等の教員が自発的に企画運営する研究所
- 第 群: 戦略的な調査・研究課題を実施するために学長が指定する研究所
- 第 群: 戦略的な調査・研究課題を実施するために学長が開設する機構直轄の研究所

21世紀科学研究所 一覽

第 群(21研究所)

研究所名	代表者
地域ユビキタス情報通信研究所	勝山 豊 (工学研究科・教授)
構造ダイナミクス研究所	伊藤智博 (工学研究科・教授)
ライブセルイメージング研究所	杉本憲治 (生命環境科学研究科・教授)
ミリ波テラヘルツ波研究所	小川英夫 (理学系研究科・教授)
量子ビーム誘起反応科学研究所	奥田修一 (産学官連携機構・教授)
看護経営システム研究所	青山ヒフミ (看護学部・教授)
計算知能研究所	石淵久生 (工学研究科・教授)
看護システム先端技術研究所	杉村延広 (工学研究科・教授)
ナノファブリケーション研究所	石田武和 (工学研究科・教授)
食品安全科学研究センター	小崎俊司 (生命環境科学研究科・教授)
文書解析・知識科学研究所	黄瀬浩一 (工学研究科・教授)
信頼性計測科学研究所	森 茂生 (工学研究科・教授)
分子エレクトロニックデバイス研究所	小関史朗 (理学系研究科・教授)
ケミカルバイオロジー研究所	藤井郁雄 (理学系研究科・教授)
マイクロリアクターシステム研究所	柳 日馨 (理学系研究科・教授)
中国語話者の為の日本語教育研究所	張 麟声 (人間社会学部・教授)
西洋古典学研究所	中村 治 (人間社会学部・教授)
ソーシャルワーク開発研究所	黒田研二 (人間社会学部・教授)
説話文学美術研究所	田中宗博 (人間社会学部・教授)
マネジメント・サイエンスFD研究所	竹安数博 (経済学部・教授)
現代生命哲学研究所	森岡正博 (人間社会学部・教授)

第 群(9研究所)

研究所名	代表者
資源循環工学研究所	小西康裕 (工学研究科・教授)
大学史編纂研究所	山東 功 (21世紀科学研究機構・教授)
エコ・サイエンス研究所	大塚耕司 (工学研究科・教授)
看護教育教材開発研究センター	中村裕美子 (看護学部・教授)
産学協同高度人材育成センター	安保重一 (21世紀科学研究機構・理事)
ナノ科学・材料研究センター	安保重一 (21世紀科学研究機構・理事)
植物工場研究センター	安保重一 (21世紀科学研究機構・理事)
EV開発研究センター	森本茂雄 (工学研究科・教授)
宇宙科学研究センター	真鍋武 (工学研究科・教授)
太陽光利用材料研究センター	安保重一 (21世紀科学研究機構・理事)

第 群(2研究所)

研究所名	代表者
観光産業戦略研究所	橋爪紳也 (21世紀科学研究機構・教授)
エコロジー研究所	安保重一 (21世紀科学研究機構・理事)

第II群の新設研
究センターの紹介

21世紀科学研究機構 植物工場研究センター



植物工場研究センターでの研究内容

第II群研究所

取り組む技術開発の
具体的内容

低コスト完全人工型植物工場
モデルの追及

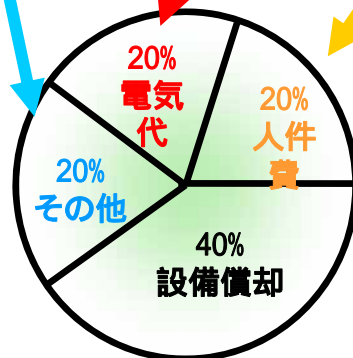
緊急課題

空調・照明・自動化
(生産コスト縮減・品質向上安定化)

テクノインテグレーション



完全人工光型
植物工場
コスト構成



緊急課題の3技術(低コスト)の実現

1. 空調 局所環境制御技術 歩留まり約30%改善
2. 照明 660nm LED応用技術 電力約60%削減
3. 自動化 垂直株間制御技術 人件費約50%縮減

Masakazu Anpo
Prashant V. Kamat *Editors*

Environmentally Benign Photocatalysts

Applications of Titanium Oxide-based
Materials

 Springer

**This book was published last December
from Springer, USA.**

**This book covers all aspect of
the fundamentals and applications
of titanium oxide-based Photocatalysts.**

ご清聴有難うございました。

**安保 正一
大阪府立大学**

