

露出結晶面の反応特性を利用した
酸化チタン光触媒の高性能化

九州工業大学 大学院工学府

中村 美紗

目次

1. 緒言

1.1. 二酸化チタンの物性	1
1.2. ルチル型酸化チタン光触媒	3
1.3. 酸化チタンの光触媒反応	5
1.4. 光触媒酸化チタンの環境浄化作用	6
1.5. 光触媒酸化チタンの問題	7
1.6. 可視光応答化光触媒	8
1.7. 本研究の目的	10

2. 光触媒酸化チタンの反応効率の向上

2.1 反応効率の低下	11
2.2 粒子の形状制御	12
2.2.1 実験方法	12
2.2.2 結果と考察	14
2.2.3 アセトアルデヒド酸化分解経路	17
2.3 反応場の分離	18
2.3.1 実験方法	18
2.3.2 結果と考察	19

3. ルチル型酸化チタンナノロッドの表面構造制御

3.1. 露出結晶面	21
3.2. 化学エッチング構造制御	27
3.2.1. 実験方法	28
3.2.2. 結果と考察	29
3.2.3. トルエン酸化分解経路	35
3.2.4. 反応場の露出面積の比較考察	36
3.2.5. 新規露出面 $\{11n\}(n<1)$	40

4. 光触媒酸化チタンの可視光応答化	
4.1. 球状酸化チタンの金属修飾	41
4.1.1. 実験方法	42
4.1.2. 結果と考察	44
4.2. 酸化チタンナノロッドの金属修飾	51
4.2.1. 実験方法	52
4.2.2. 結果と考察	55
5. 光触媒酸化チタンナノロッドの可視光応答性の向上	
5.1. 構造制御酸化チタンナノロッドの面選択的金属修飾	64
5.1.1. 実験方法	64
5.1.2. 結果と考察	66
5.2. 選択的 Fe ³⁺ 修飾酸化チタンナノロッドの光触媒反応中の電子の挙動	72
5.2.1. 実験方法	72
5.2.2. 結果と考察	73
5.3. 結晶面と Fe ³⁺ 修飾と可視光活性のまとめ	80
6. 結言	
6.1. 反応効率の向上	81
6.2. 可視光応答性の向上	81
6.3. 結晶面の検討	81
6.4. 高性能な可視光応答光触媒	82
参考文献	83
謝辞	86

1. 緒言

1.1. 二酸化チタンの物性

原子番号 22 チタンの電子配置は ${}_{22}\text{Ti} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ であるため、安定なイオン状態は 4 価の陽イオンである。原子番号 8 酸素の電子配置は ${}_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ であり、2 価の陰イオンで安定となる。このとき $\text{Ti}^{4+} : 74.5 \text{ pm}$, $\text{O}^{2-} : 124 \text{ pm}$ のイオン半径を持ち、その半径比は 0.60 であるため、二酸化チタン (TiO_2) の組成は配位数 6 の八面体構造の結晶構造をとる。酸素の形成する六方最密構造の八面体空隙にチタンが入ることにより、Figure 1 のようにチタンを中心とし、頂点に酸素を配した八面体が構造単位となり連なる。二酸化チタンにはこの八面体の連なる方向が異なる 3 つの結晶相が存在する。Figure 2 に示すルチル型、アナターズ型、ブルッカイト型である。

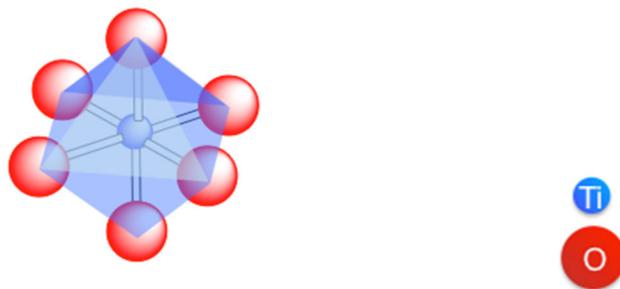


Figure 1 酸化チタンの八面体構造

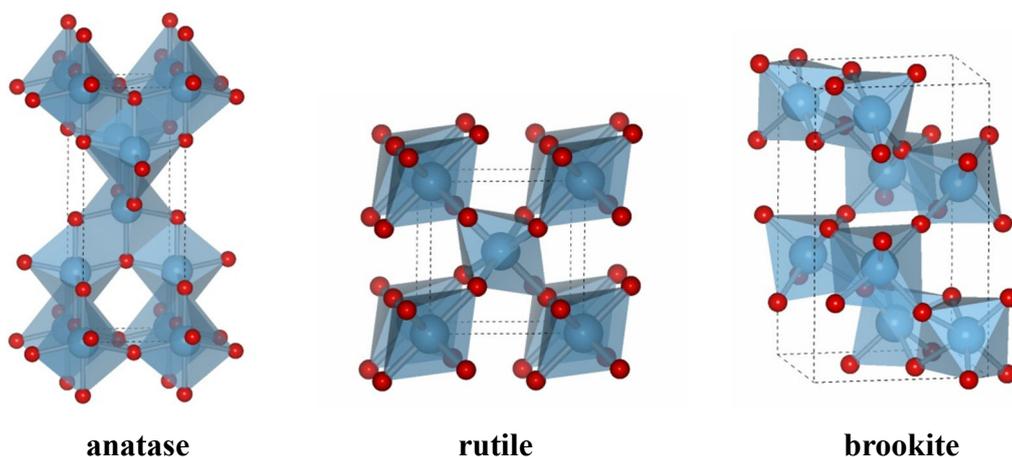


Figure 2 酸化チタンの結晶構造

チタンの電気陰性度は 1.54, 酸素は 3.44 であり, Ti-O 結合のイオン性は 43%である. 結晶相で比較すると, 八面体構造単位の共有稜数が増加するほどイオン性が減少する[1]. つまり最小の 2 稜しか共有しないルチル型のイオン性が最も大きいため, 3 相の中ではルチル型は電荷の偏りが最も生じやすいと考えられる.

チタンと酸素の化合物としては地殻中の成分であるため地球上のいたる所に存在しているが, ルチル (金紅石), アナターズ (鋭錐石), ブルッカイト (板チタン石) の鉱石としては主にオーストラリア等で産出されており (2011 年) [2], 国内流通のほとんどを輸入に頼っている. 1920 年代より日本でも工業生産が開始され, 当時の主な産業利用としてはルチル (金紅石) を精製した白色顔料であった. 紙や繊維に酸化チタン顔料を混合することで白色度が高く不透明な製品となり, また着色性にも優れることから美しい発色も得られる. 化粧品や食品の添加物としても用いられており, 人体や環境への負荷の低い安全な白色顔料である. これらの特徴は特に可視光領域以上の波長の反射率が高いことに由来する. また, 屋内外の建造物などの塗料としても多く用いられてきたが, 屋外設置の一部で塗装表面が粉を吹いたようにぼろぼろになる現象 (チョーキング) が確認されている. この現象は紫外光の吸収によって生じた光触媒反応により塗料中のバインダが酸化分解されたこと, つまり光触媒反応が原因である.

このように, 紫外光照射下において不安定, すなわち反応性に富む二酸化チタンは光触媒としての性能の高さが期待され, 調査研究が進められた. 中でも準安定相のアナターズ型は高活性光触媒として早くから注目され, 合成法の開発や実用化が進められてきた. アナターズ型の合成においては, 固定化の過程などで 500 K 以上の高温焼成を行うと, 安定相のルチル型へ相転移してしまい[3], 光触媒としての性能を失うことがあった. つまり, 酸化チタンは結晶相による性質の違いが大きく, この議論は多くなされている[4-11]. また, ブルッカイト型は不安定相であるため天然に乏しく, また当初は合成も難しかったため, 実用はもとより調査研究さえ進まなかった.

1.2. ルチル型酸化チタン光触媒

金属酸化物である酸化チタンはn型半導体であるため、価電子帯の電子が伝導帯へ励起されることで電気伝導を得られる。つまり、伝導帯において励起電子が酸素種の還元反応に消費されるためにはバンドギャップを越えるエネルギーを外部から得る必要がある。Figure 4 に示すルチル型のバンドギャップは約 3.0 eV, アナターズ型は約 3.2 eV であり、波長に換算するとそれぞれ 413 nm および 388 nm となる。

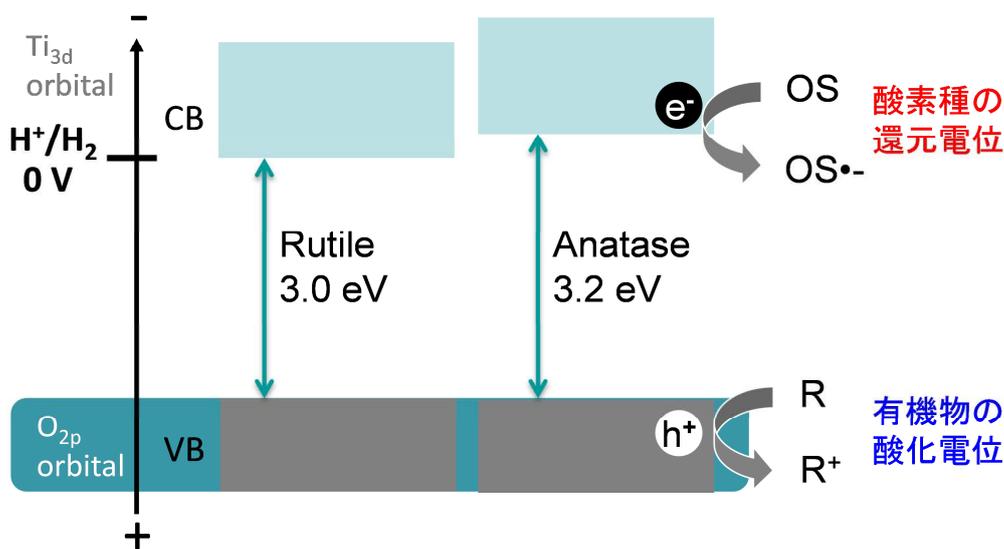


Figure 4 ルチル型とアナターズ型のエネルギー準位図

ルチル型酸化チタンは光触媒としてアナターズ型酸化チタンよりも低活性とされてきた。

理由としてまず、ルチル型のバンドギャップがアナターズ型よりも狭いことが挙げられる。酸化チタンのバンドギャップの価電子帯上端の位置は主に酸素の 2p 軌道から構成され、伝導帯下端は主にチタンの 3d からなる (Figure 4)。アナターズ型の伝導帯下端準位 ($E_{CB} = -0.24$ V vs. NHE) はルチル型 ($E_{CB} = +0.04$ V vs. NHE) より高い位置にある[3]ため、アナターズ型の方が表面に吸着した酸素種などの還元反応により電子を消費されやすい。電子正孔対は同数生成するはずであるので、電子が他の相手に消費されると相対的に正孔が余ることになる。つまり、電子と正孔の再結合が抑制された結果、正孔による酸化反応が促進されることになる。この点において価電子帯での酸化力に勝るアナターズ型はルチル型よりも光触媒活性が高いとみなされる。

また、合成される条件上、一般にルチル型はアナターズ型よりも粒子径が大きいため比表面積が小さいことも原因の一つであると考えられている。表面積が大きいと、表面欠陥などの活性サイトの露出が相対的に増加するためである。

他には吸光密度の差異、懸濁系の場合は分散性の差異、あるいは表面の構造上、ルチル型よりもアナターズ型の方が4配位や5配位の Ti^{4+} が表面に多くできることが活性に起因している可能性も考えられる[1]。また、電子・正孔の再結合がアナターズ型に比べてルチル型の方が早い[12]ことも要因である。

このような種々の特性の差異により、準安定相であるアナターズ型は主に光触媒として、熱化学的にもっとも安定なルチル型は主に顔料として使い分けがされてきた。

しかし、同じ結晶相、比表面積を持つ酸化チタンでも、合成方法により活性が異なることが知られている。

ルチル型の方がアナターズ型より効率的であった報告[13]があり、粒子形状や表面を改質した改良型酸化チタンの場合、結晶表面付近の格子欠陥の存在が電荷分離効果に大きく影響する可能性が指摘されている[14]。

難分解性有機物の分解において、ルチル型の方がアナターズ型よりも高活性を示した事例[7]もあり、反応基質の種類によっても活性は異なる[11]。

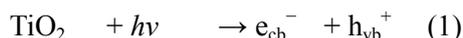
さらに、ルチル型とアナターズ型粉末の混合により相乗効果が生じ活性が向上することが知られているが、市販の混合酸化チタン P25 (Evonik Degussa) において2相間の電荷分離効果によるとされている[15]。

このように、反応の種類や条件によって光触媒活性は大きく異なる。つまり、酸化チタンのどの結晶相が最も活性が高いかというのは一概には言えないのである。

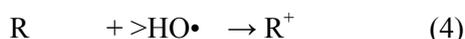
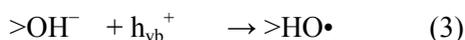
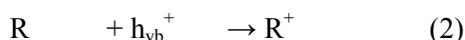
そこで、一般に活性が低いと認識されているルチル型酸化チタンが新規の高性能光触媒となる可能性を模索するため、本研究を遂行することとした。

1.3. 酸化チタンの光触媒反応

光触媒とは、光を吸収して化学反応を進行させ、反応の前後でそれ自身は変化しない物質である。酸化チタンなどの励起した光触媒物質から、反応物がエネルギーを受け取ることで化学変化が起こり、生成物を得る。ここで反応推進のエネルギーとなるのは、酸化チタンが光照射を受け生成される励起電子正孔対である(1)。

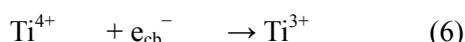
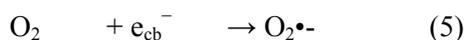


ここでの化学反応の多くは反応物の分解反応である。有機物の分解における光触媒反応機構を示した[1]。



酸化チタン表面に吸着した有機物 R は価電子帯の正孔により酸化される(2)。表面に水酸基が吸着している場合、正孔により酸化され OH ラジカルが生成する(3)。この OH ラジカルによっても有機物が酸化分解される(4)。OH ラジカルは反応性に富むが、触媒表面に吸着した状態では安定せず、寿命も短いため、光触媒反応への寄与はあまり大きくないとされる[1]。従って、酸化分解の主たる反応経路は(2)である。価電子帯での正孔の挙動により、有機物の酸化反応はこのように説明される。

一方、電子は伝導帯へと励起され、還元反応に消費される。大気中で光触媒を扱うことがほとんどであり、表面に吸着している酸素は励起電子により還元されるとスーパーオキシドアニオンラジカルが生成する(5)。酸素に消費されない電子はチタン(III)として格子内に蓄積される(6)。



励起電子が伝導帯で消費されることにより、逆電子移動などを軽減することができ、価電子帯での正孔の酸化分解反応が優位に起こる。つまり、(5)が進むほど光触媒活性は向上するといえる。スーパーオキシドアニオンラジカルは OH ラジカルより反応性ははるかに低いため、最終的に正孔と結合して酸素にもどる[1]。(6)では Ti^{3+} が粒子表面の再結合中心として働く可能性も考えられる。

光触媒反応は励起電子と正孔の働きにより、生成される OH ラジカルなどの活性種によって引き起こされる一連の反応である。数多ある光触媒の中でも、酸化チタンは特に酸化力に優れるため、特に有機物の分解に力を発揮する代表的な光触媒として、近年の環境汚染対策に多く利用されている。

1.4. 光触媒酸化チタンの環境浄化作用

抗菌や消毒といった言葉を街中や家中で目にするようになって久しい。舗装された街、気密性の高い住居、上下水道の整備などが行き届いたクリーンな生活環境において、感染性ウイルスや病原性細菌に対してだけではなく、免疫力の低下に伴い花粉症や化学物質過敏症の増加など、現代日本は菌や化学物質に対して過敏ともいえる社会になってしまった。

光触媒酸化チタンは一般に防汚、防臭、大気浄化、浄水、抗菌などの環境浄化作用を示すことで知られており、高機能な環境浄化材料として現代の生活に欠かせないものとなっている。屋外の建造物の外壁に光触媒酸化チタンコーティングを施した場合、豊富な光を受けて表面に付着した有機物汚れを光触媒反応により分解する。さらに、酸化チタンのもうひとつの特徴である超親水性を活かし、雨が降りかかると表面を膜のように覆う水によって分解された有機物汚れが浮き上がり、外壁から汚れが流れ落ちるセルフクリーニング効果[16-18]が得られる。高層ビルの外壁をはじめとして高速道路の遮音壁やトンネル内の照明など人の作業困難な場所にも採用されている。このような環境浄化作用はさまざまな屋外環境条件で必要とされてきたが、生活空間への意識の移行に伴い屋内環境においてもその性能が求められるように多様化してきた。

悪臭漂う駅の公衆トイレの内装パネル（タイル）に酸化チタンコーティングを施すことにより、アンモニアをはじめとした匂いを放つ有機物を吸着分解し、防臭消臭の効果が発揮された[19]。その効果は利用者にそもそも匂いがあったことを気づかせない程絶大である。また、病院の内装に用いて抗菌作用を得た事例も報告されている[20]。有害なものや不要なものを除去するだけでなく、よりよい付加価値を得るためにさらに高機能な光触媒性能が求められている。

しかし、需要の高まる屋内での使用に際して条件があった。光触媒反応を開始させるエネルギー、つまり光源の確保である。屋外では光源として豊富な太陽光からの紫外光が利用可能であった。一方、屋内で得られる光源はほとんどが可視光領域であり、光の強度も弱いため、光触媒反応が起こらないか、もしくは起きても不十分なものであった。

1.5. 光触媒酸化チタンの問題

アナターズ型酸化チタンの場合 388 nm, ルチル型は 413 nm 以下の紫外光を吸収することができる (Figure 5). 光触媒反応に必要なこの光は屋外利用であれば太陽からの自然光で賄えるが, 屋内環境において光源となりえるのは, 窓から差し込むわずかな太陽光や室内照明である. 太陽光は Figure 5a のようなスペクトルを有しており, 強度の大半を占めるのは 400 – 800 nm の可視光領域の光である. 酸化チタンが吸収できる紫外光はわずか 3%しか含まれていない. 近年の地球規模での気候変動の影響により, 窓ガラスに紫外光の透過防止加工を施す事例が多いことから, 室内や車内において自然光由来による光触媒反応は見込めない. また, 室内照明に多く用いられる蛍光灯に含まれるのも可視光領域がほとんどである (Figure 5b). さらに, 節電意識の高まりから需要が伸びている LED 照明は, 狭い領域の波長の組み合わせで白色を作りだしており, 波長領域が重ならない限り, 光触媒反応に必要なエネルギーが十分に確保されない. したがって, 屋内環境で光触媒反応を起こすためには, 水銀灯, 紫外 LED など専用の紫外光源の設置, もしくは紫外光を利用しない光触媒の開発, いずれかが必要となる. 前者は駆動時に多少の電力消費を伴うため, 光触媒の意義を打ち消してしまう. 自然の余剰エネルギーを効率的に利用するには後者の紫外光を利用しない可視光応答型光触媒の開発が最も適うものである.

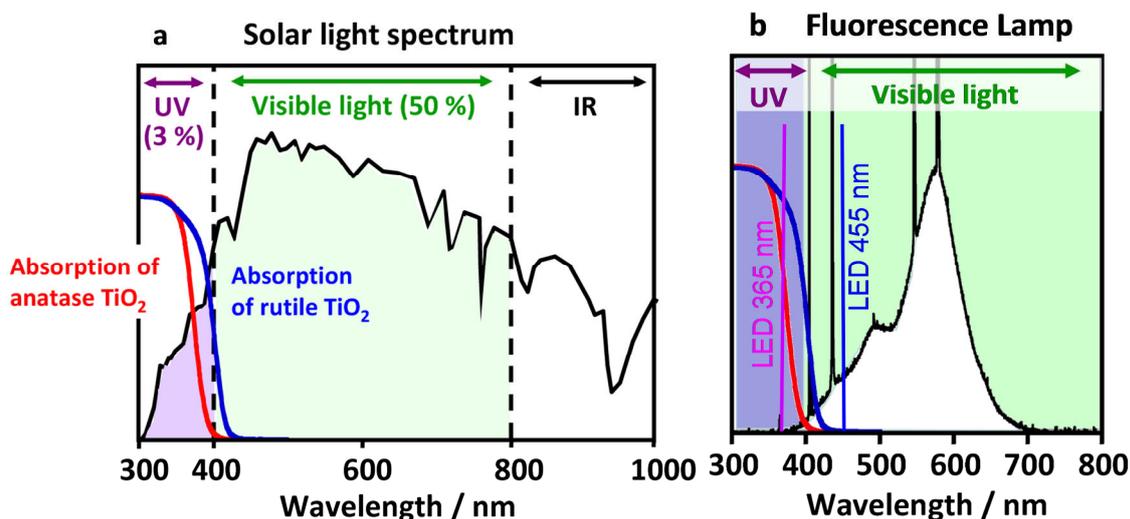


Figure 5 太陽光と酸化チタンのスペクトル(a), 蛍光灯とLEDのスペクトル(b)
bのLED 365 nm および455 nm は光触媒活性評価で使用した光源の中心波長

1.6. 可視光応答化光触媒

可視光応答化を実現するために、不純物ドーピングをはじめとした酸化チタンの改良が行われてきた。酸化チタン格子内への遷移金属ドーピング[21-24]をはじめ、窒素[25,26]や硫黄[27,28]、炭素[29,30]の非金属ドーピングなど多くの試みで可視光応答性の発現が確認された。しかし、それらの条件で紫外光照射と比較すると、可視光活性が上回る例はあまり見られない。

Figure 6 に紫外光と可視光照射下の電荷生成の模式図を示した。紫外光照射下では酸化チタンが生成した電子は伝導帯へと励起される。可視光照射下では励起電子は伝導帯へ到達しない。金属ドーピングの場合、酸化チタンの伝導帯の下に添加した金属による不純物準位が形成されるため、可視光でも十分に電子を伝導帯へ送り込むことが可能となるが、伝導帯下端の降下により酸素種の還元電位をわずかに下回るため還元反応は起こりにくくなる。また、伝導帯の励起電子は価電子帯の正孔と再結合を起こす可能性を有している。不純物準位が存在することでバンドギャップが狭まり、再結合の確率も高まるため、添加した金属は電荷の再結合中心となりやすく、結果として可視光応答性は得られるものの電荷の利用効率が改善されないことが報告されている[31-34]。

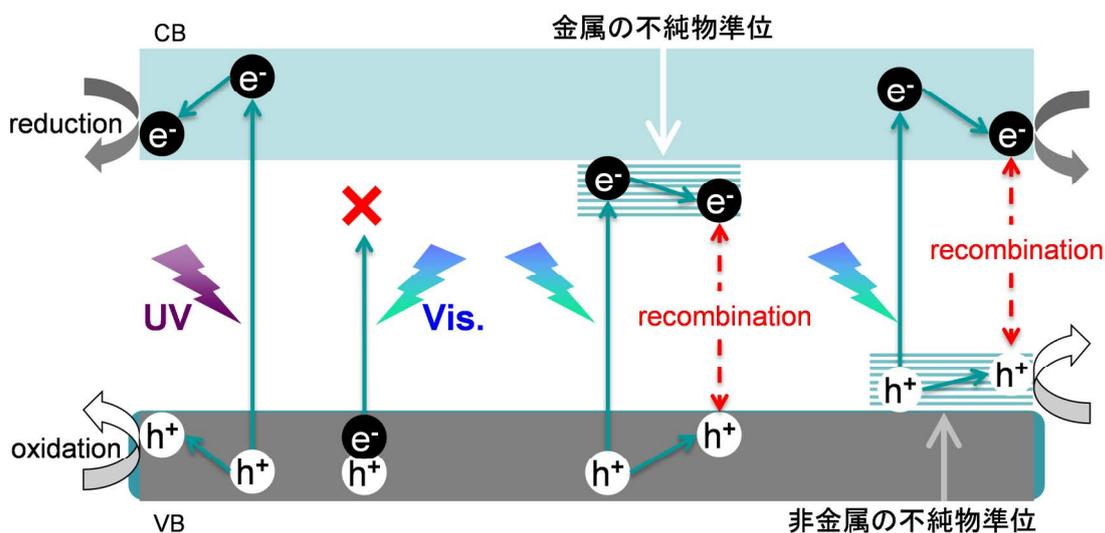


Figure 6 紫外光，可視光照射下の励起電荷生成と不純物準位

また、非金属ドーピングの場合、格子内酸素と置換するアニオンドーピングでは価電子帯の上に不純物準位が形成され、価電子帯上端の上昇により可視光でも電子を励起させることが可能となる (Figure 6). 金属ドーピングと同様にバンドギャップは狭窄するため再結合リスクは伴うが、このとき伝導帯下端は降下しないため、酸素種の還元反応が滞りなく行われ、活性低下を防ぐことができる. 実用例の多い窒素ドーピング酸化チタンの場合、可視光活性は金属ドーピングに勝るものも多い一方、価電子帯上端の上昇による酸化力の低下や、光照射下での窒素の脱離、また酸素と窒素の置換により酸素欠陥が増加し、電子と正孔の再結合が増加するなどの問題も抱えている[16].

さらに、非金属をカチオンとして格子内チタンと置換する方法でも、価電子帯上端の上昇により可視光応答が報告されている. しかし、光源に紫外光が含まれる場合、硫黄のカチオンドーピング酸化チタンはドーピングしていないものより活性が低下するといった問題も抱えている[28].

不純物準位の形成は可視光応答性を得られるものの、電荷の再結合と格子内置換に伴う欠陥生成などに起因する活性低下のリスクを常に抱えている.

近年報告されている酸化チタンの金属修飾法 [35-38]は、不純物ドーピングのように格子内元素と置換するのではなく、酸化チタン粒子表面へ金属単体や酸化物やイオンを吸着させ修飾する方法である. 修飾した金属が可視光の吸収体となり、さらに格子内欠陥を助長しないことから、可視光照射下の活性向上が得られている (Figure 7). 表面修飾においては、可視光を如何に効率よく吸収し、効率よく酸化反応・還元反応を起こすかが活性向上の鍵となっている.

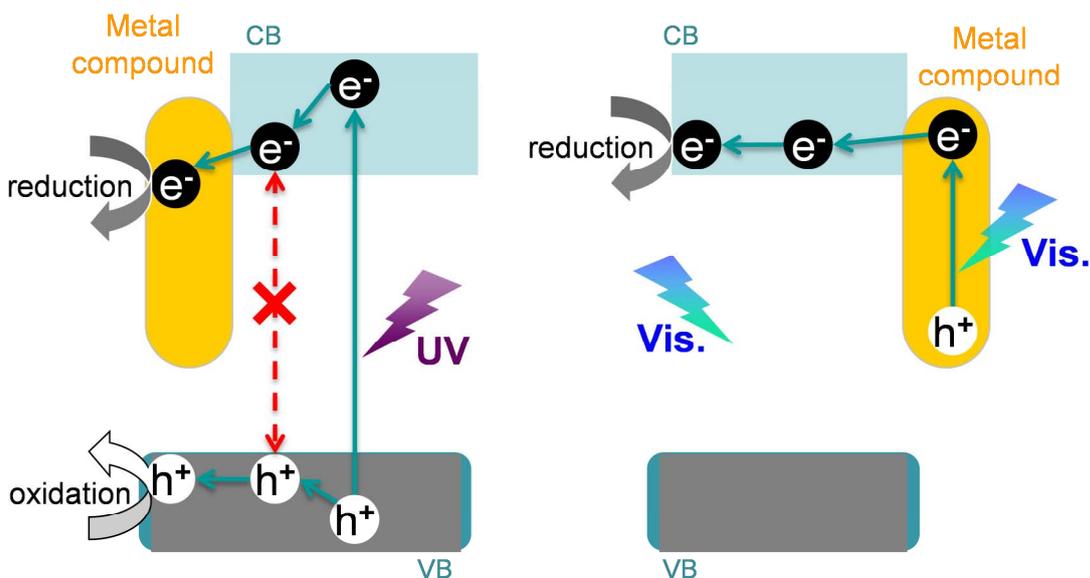


Figure 7 紫外光 (左), 可視光 (右) 照射下の表面修飾金属の働き

1.7. 本研究の目的

屋内などの光が乏しい環境においても、快適に駆動し性能を発揮する光触媒を得るためには、可視光応答性の向上に加え、ベースとなる酸化チタン自体の高感度化も必要となる。そこで、ルチル型酸化チタンの反応効率および可視光応答性の向上を目的とし、以下のスキームに沿って実験を行い、検討することとした。

a) 反応効率向上のために

i) ルチル型酸化チタンナノロッドの合成

一般的なルチル型酸化チタンの問題点を明らかにし、粒子の形状を制御したロッド状のルチル型酸化チタンを合成した。紫外光照射下で光触媒活性を評価し、性能の確認を行った。

ii) 化学エッチング処理

反応効率向上のため、ナノロッドの露出結晶面の最適化を行った。本来の露出面に加え新規の面を化学エッチングにより露出させ、それぞれの面の反応性および紫外光照射下での光触媒活性を評価し、性能の確認を行った。

b) 可視光応答性向上のために

i) 金属の表面修飾

一般的なルチル型酸化チタン粒子表面に種々の遷移金属を修飾し、可視光応答性を比較して、表面修飾に最適な金属種の選定を行った。

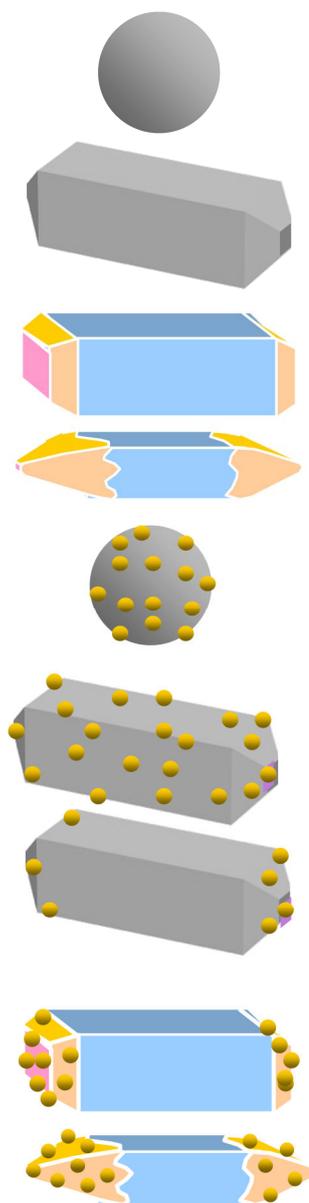
ii) ナノロッドへの Fe^{3+} 修飾

反応効率が向上したルチル型酸化チタンナノロッド表面に Fe^{3+} を修飾した。修飾する面の反応特性による可視光応答性を比較するため、選択/非選択的修飾試料を作成し、可視光照射下での光触媒活性を評価した。さらに光音響分光法により励起電子の挙動を追跡し、性能の確認を行った。

c) 高性能可視光応答光触媒の開発

i) 新規露出面への選択的 Fe^{3+} 修飾

a, b)の結果より、反応効率の向上がみられた構造制御ナノロッドの新規露出面に対し、可視光応答性が最も向上した条件で Fe^{3+} の表面修飾を施した。可視光照射下での光触媒活性評価および光音響分光法により性能の確認を行った。



Scheme 1 ルチル粒子の形状制御と表面修飾

2. 光触媒酸化チタンの反応効率の向上

2.1 反応効率の低下

通常市販されている酸化チタン粒子は Figure 8 に示すような方向性に乏しい形状をしている。これを模式的に球状粒子として表す。酸化チタン粒子が紫外光を受けると、粒子内部（バルク）で励起電子正孔対が生成したのち、粒子表面へ電荷が移動し、それぞれ酸化反応、還元反応に消費される。球状粒子の場合、この酸化・還元反応が近接した場（表面欠陥など）で無秩序に起こると考えられ、このため電荷の再結合や逆反応を招きやすく、反応効率の低下につながっている (Figure 9)。すなわち、酸化・還元反応が独立して起こるように場を整えることで、反応効率が改善される可能性がある。そこで、ルチル型酸化チタンにみられる結晶方位性の高いロッド状の粒子形状に着目し、合成方法により形状を制御し、異なる結晶面が露出した粒子を合成することとした。

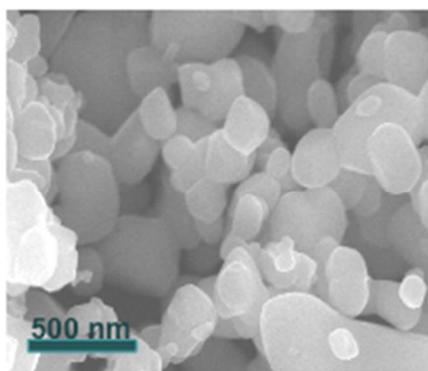


Figure 8 一般的なルチル粒子の SEM イメージ

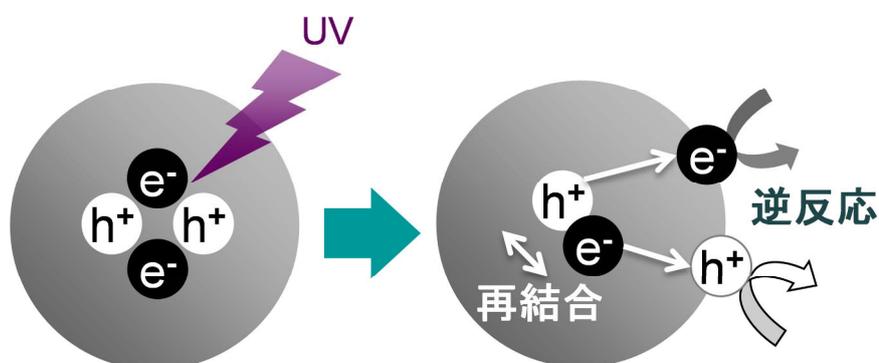
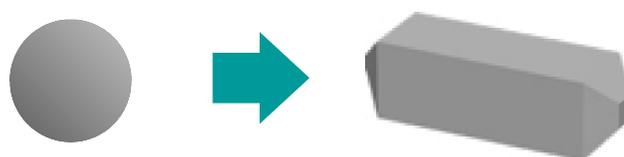


Figure 9 一般的なルチル粒子の電荷生成と再結合のモデル

2.2 粒子の形状制御

ロッドとは一方向へ伸びる様を表しており、ロッド状結晶は水晶をはじめとし鉱石などでよく見られる。ここで、ルチル型にみられるロッド状粒子とはアスペクト比の大きい四角柱状の粒子で先端がピラミッド状の四角錐の形状を指す (Scheme 2)。Hosono らの水熱合成法を用いると、このロッド状のルチル型結晶が比較的低温で容易に合成できる[39,40]。この水熱合成法によりロッド状のルチル型酸化チタンを調製し、ロッド形状による性能の違いと表面に露出した結晶面の特性を調査し、活性評価を行った。



Scheme 2 ルチル粒子の形状制御

2.2.1 実験方法[41]

(a) 試料の調製

ルチル型酸化チタンは水熱合成により得た。三塩化チタン (0.15 mol dm^{-3}) 溶液に塩化ナトリウムを加え、 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 6 h 加熱し、イオン交換水で洗浄後、 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。三塩化チタンを用いた水熱合成では、塩の種類や濃度により粒子の形状が変化する[40-42]ことから、一方向に結晶成長を促進してロッドを形成する塩化ナトリウムを形状制御剤として用い、塩化ナトリウムの濃度による性能の比較を行った。

まず、塩化ナトリウムの濃度条件が異なる試料 ($1-5 \text{ mol dm}^{-3}$) を調製した。試料の結晶型、粒子の形状と露出結晶面、比表面積、拡散反射スペクトルはそれぞれ、X線回折計 (XRD : Rigaku, MiniFlex II, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$)、走査型電子顕微鏡 (SEM : JEOL, JSM-6701FONO)、透過型電子顕微鏡 (TEM : Hitachi, H-9000NAR)、比表面積分析計 (Quantachrome, Nova 4200e) および紫外可視分光光度計 (DRS : Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, 積分球 Shimadzu ISR-240A) の測定により特定した。

(b) 光触媒活性評価

試料の気相法による光触媒活性評価を行った。試料 (100 mg) とアセトアルデヒド (500 ppm) を封入したテドラーバッグ中にて吸着平衡後、遮光フィルターを用いて 350 nm 以下の波長を遮断した紫外光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 10 \text{ mW cm}^{-2}$, 500 W Xe-lamp, Ushio Co. Ltd., SX-UI501XQ) を照射し、アセトアルデヒドと生成した二酸化炭素の濃度の経時変化をガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-8A, GC 14A) で定量した (Figure 10)。参照試料として市販の球状粒子である ST-01 (アナターズ型, 石原産業株式会社) と MT-600B (ルチル型, Tayca) を用いた。

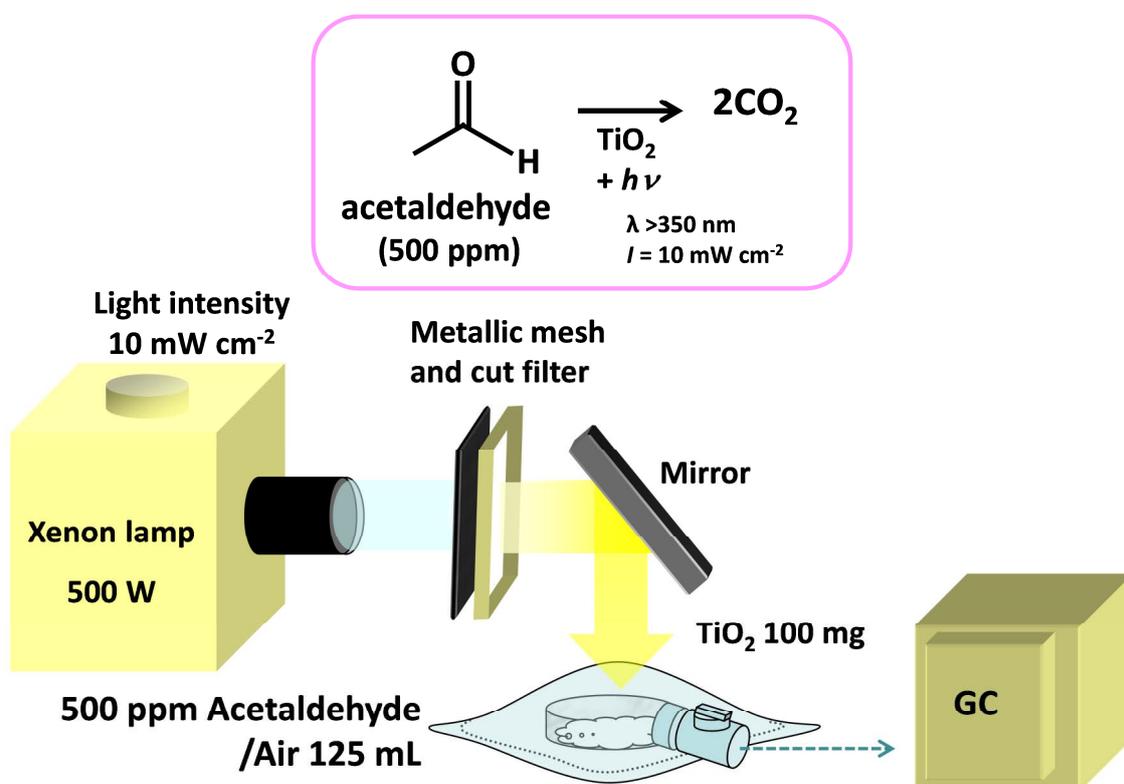


Figure 10 気相法による光触媒活性評価法

2.2.2 結果と考察

得られた試料は白色の粉末で、XRD パターンよりルチル単相であった (Figure 11). 塩化ナトリウムを加えた試料 (SH1-5) は{001}方向へ結晶成長し、ロッド状の粒子を形成していることが SEM および TEM 観察から確認された (Figure 12). Figure 12a の塩濃度 1 mol dm^{-3} (SH1) の粒子は2つの結晶面{001}および{110}であったが、塩濃度 $3\text{-}5 \text{ mol dm}^{-3}$ (SH3, SH5) の粒子は3つの結晶面で構成されており、それぞれ{001}, {111}および{110}であることが SAED パターンより確認された (Figure 12d). 塩濃度の上昇に伴い、ロッド先端はピラミッド形から頂上部に{001}が次第に露出した台地状の形状へ変化したことがわかった (Figure 13).

また、XRD 結果より算出した粒子径は $66\text{--}97 \text{ nm}$ であり、塩化ナトリウムの濃度に伴い増加した. BET 式より算出した比表面積は $33\text{--}12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であり、粒子径の増大につれ減少した (Table 1).

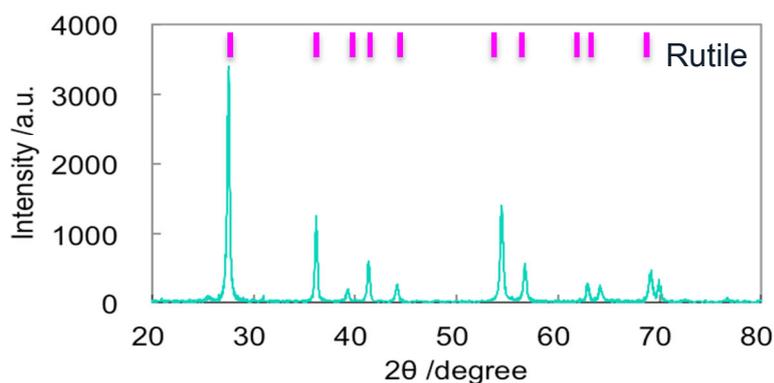


Figure 11 ナノロッドの XRD パターン

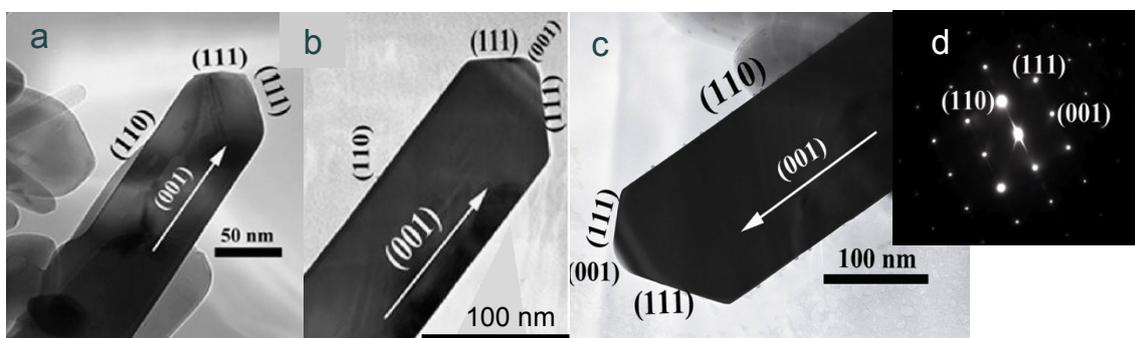


Figure 12 塩濃度 1 mol dm^{-3} SH1(a), 3 mol dm^{-3} SH3(b), 5 mol dm^{-3} SH5(c)で調製したナノロッドの TEM イメージと SH5 の SAED(d)

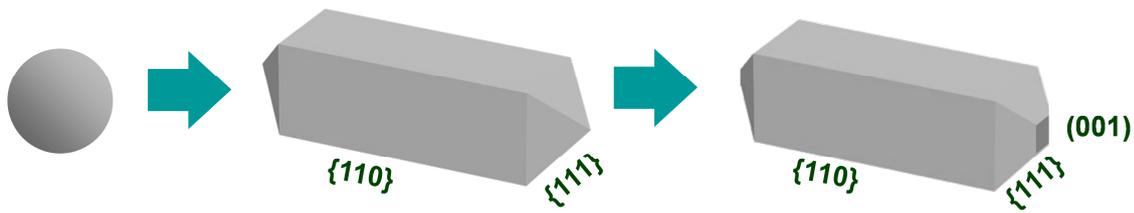


Figure 13 塩濃度によるナノロッドの形状制御のイメージ

Table 1. 塩濃度により形状制御したナノロッドの特徴

Name	NaCl/ mol dm ⁻³	Mean crystallite size / nm	S _{BET} / m ² g ⁻¹	Exposed faces
ST-01	-	7.0	300	-
MT-600B	-	50	25-35	-
SH1	1	66.0	32.8	{110} {111}
SH3	3	72.7	25.9	{110} {111} {001}
SH5	5	97.2	12.1	{110} {111} {001}

三塩化チタンの水熱合成法によるロッド形状の形成メカニズムは、Keらによると以下のように考察される[43]。まず、TiCl₃の加水分解が進行しTi⁴⁺が生成する。Cl⁻が存在しない場合、Ti⁴⁺は電荷のバランスから6個の陰イオンが配位したチタン水和錯体[Ti(OH)_n(H₂O)_{6-n}]⁽⁴⁻ⁿ⁾⁺ (n=0-4)を形成する。Cl⁻が存在する本合成条件ではCl⁻はO²⁻よりもイオン半径が大きく、不対電子が二つ存在するため、VSEPR理論に基づく電荷のバランスからCl⁻イオンが八面体の頂点に配位した八面体錯体を形成すると考えられる。この八面体錯体がTiO₂結晶として成長していく過程において、Cl⁻イオンが八面体の頂点に配位しているため[110]方向の反応速度は小さく、[001]方向に粒子成長が促進され、最終的に、両端がピラミッドの様な形をしたロッド状のルチル型二酸化チタンが形成されると予想される (Figure 14)。

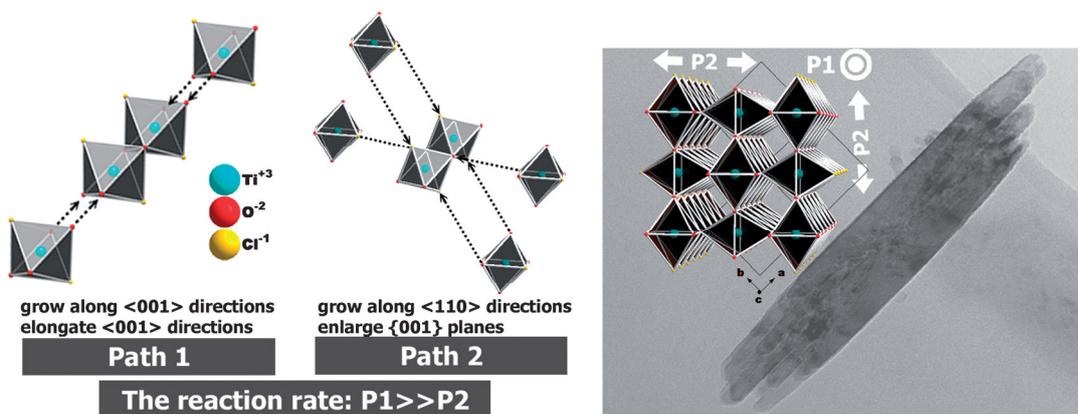


Figure 14 ロッド形状の形成メカニズム[43]

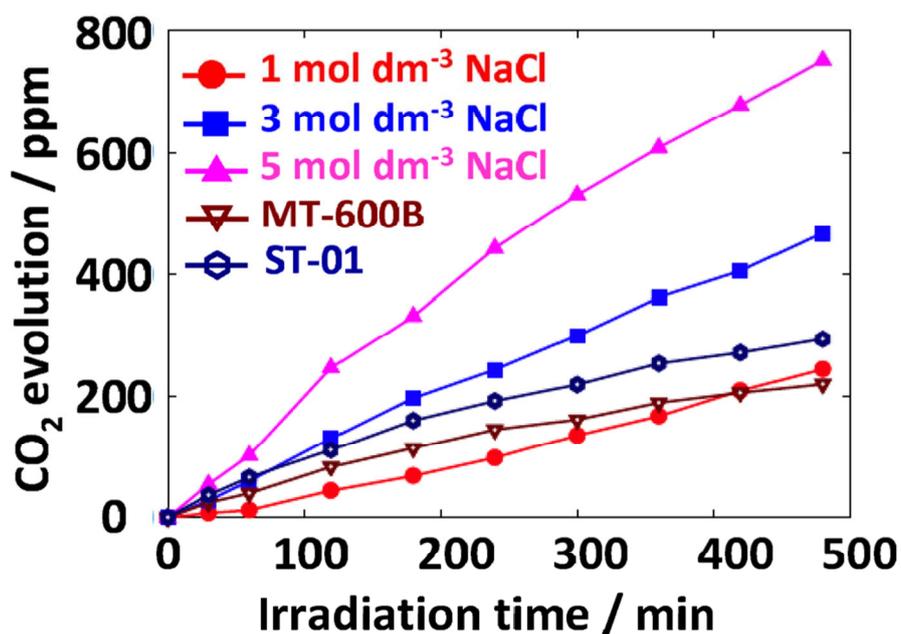


Figure 15 ルチル型酸化チタンのアセトアルデヒド分解
(紫外光 : $\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 10 \text{ mW cm}^{-2}$)

光触媒活性評価の結果を Figure 15 に示した. 紫外光照射下でのアセトアルデヒド酸化分解による二酸化炭素の生成量が最も多かった試料は塩濃度 5 mol dm^{-3} (SH5) であり, 紫外光応答光触媒として市販されている ST-01 (アナターズ型) とルチル型の MT-600B の約 3.5 倍の活性を示した. SH5 は Table 2 に示すとおり, 表面積が最も小さい ($12.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 粒子であったが, アナターズ型の ST-01 ($300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) より高活性を得た理由は, 表面に露出した結晶面の構造による欠陥分布状況の違いや, 面による反応特性の差違が生じたことなどが考えられる. 特に, 形状の近い SH3 に比べ 2 倍の高活性となったことから, $\{001\}$ 面の大きさが活性向上に寄与していることがうかがえる. MT-600B の半分程度の表面積にも関わらず活性が高いということは, 結晶面が露出した形状が活性向上に貢献していることが示唆され, 先端にわずかに露出した $\{001\}$ は単位面積あたりの被分解物質の吸着能力や電荷分離などに優れる可能性が考えられる.

アセトアルデヒドは酸化により二酸化炭素まで分解される(7).

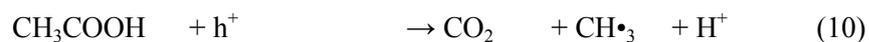
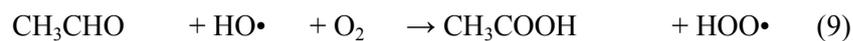
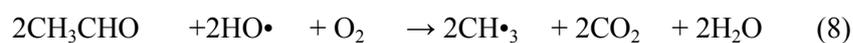


アセトアルデヒド 500 ppm が完全分解に至ると, 2 当量分の二酸化炭素 1000 ppm が生成されるので, SH5 が示した二酸化炭素生成量 800 ppm (480 min) は完全分解に近いといえる.

以上より, 紫外光照射下での光触媒活性が高いルチル型酸化チタン粒子の形状は, 先端に $\{001\}$ が露出したロッド状のナノ粒子であるとわかった.

2.2.3 アセトアルデヒド酸化分解経路

式(7)が示すアセトアルデヒドの酸化分解に至る反応経路は 2 通りあると報告されている[44,45]. 光触媒反応により生成した水酸基ラジカルにより直接二酸化炭素が生成する反応経路(8)と, アセトアルデヒドが酢酸を経由して二酸化炭素に至る 2 段階分解経路(9) - (10)である.



直接分解の場合, その反応速度は一定となる. 2 段階分解になると, 酢酸の分解過程(10)において一部反応が停滞し反応速度が低下すると考えられる. Figure 15 からはすべての試料において反応速度は直線的であり, ほぼ一定とみなせる. つまり, ルチル型ナノロッドは紫外光照射下でアセトアルデヒドを二酸化炭素に直接分解するに十分な性能を有した光触媒であることが確認された.

2.3 反応場の分離

合成したナノロッドの露出面を解析した。結晶格子の x , y , z 軸を通るどの面で切り取るかによって様々な結晶面が生まれるため、ルチルナノロッドを構成する3つの結晶面では表面に露出しているチタンと酸素の比率や配位数などが異なっている。2.2.3.の光触媒活性評価より、特に{001}面積の違いにより活性が大きく異なる結果を得たことから、それぞれの面に顕著な反応特性が存在すると考えられる。実際に反応に使われる面を同定することによってナノロッドでの光触媒反応のメカニズムを明らかにするため、白金および酸化鉛の光析出を行い、それぞれの面の反応特性を検証した。

2.3.1 実験方法[14]

白金および酸化鉛の酸化チタン表面への担持は光析出法により行った。

白金の表面析出には塩化白金酸溶液を用いた。試料の懸濁水溶液 (2 g dm^{-3}) に塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 m mol dm^{-3}) と 2-プロパノール (0.52 mol dm^{-3}) を加え、紫外光 ($I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$, 500 W Hg-lamp, Ushio, SX-UI501UO) 照射下で 24 h 攪拌した。反応容器中の気体は窒素で置換した。懸濁液をろ過、洗浄後、 70°C で乾燥した。

白金を担持した試料に鉛(II)イオンを電着し、酸化鉛の表面析出を行った。白金担持試料の懸濁水溶液 (2 g dm^{-3}) に硝酸鉛 (0.1 mol dm^{-3}) を加え、懸濁液の pH を 1 に調整し、紫外光 ($I = 0.1 \text{ W cm}^{-2}$, 500 W Hg-lamp, Ushio, SX-UI501UO) 照射下で 24 h 攪拌した。懸濁液をろ過、洗浄後、 70°C で乾燥した。

結晶面への白金および酸化鉛の光析出の確認は、走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL, JSM-6701FONO) および透過型電子顕微鏡 (TEM: Hitachi, H-9000NAR), EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) の観察・測定により特定した。

2.3.2 結果と考察

白金および白金・酸化鉛担持試料はそれぞれ銀色および茶色の粉末状であった。SEM と TEM により、ロッド側面に微粒子が大量に析出していることが観察され、EDS 分析よりその微粒子が白金であることが確認された (Figure 16a,b)。{110}面に白金が単体として析出したことから、白金(IV)が還元される反応が{110}面で起こったことが実証された。

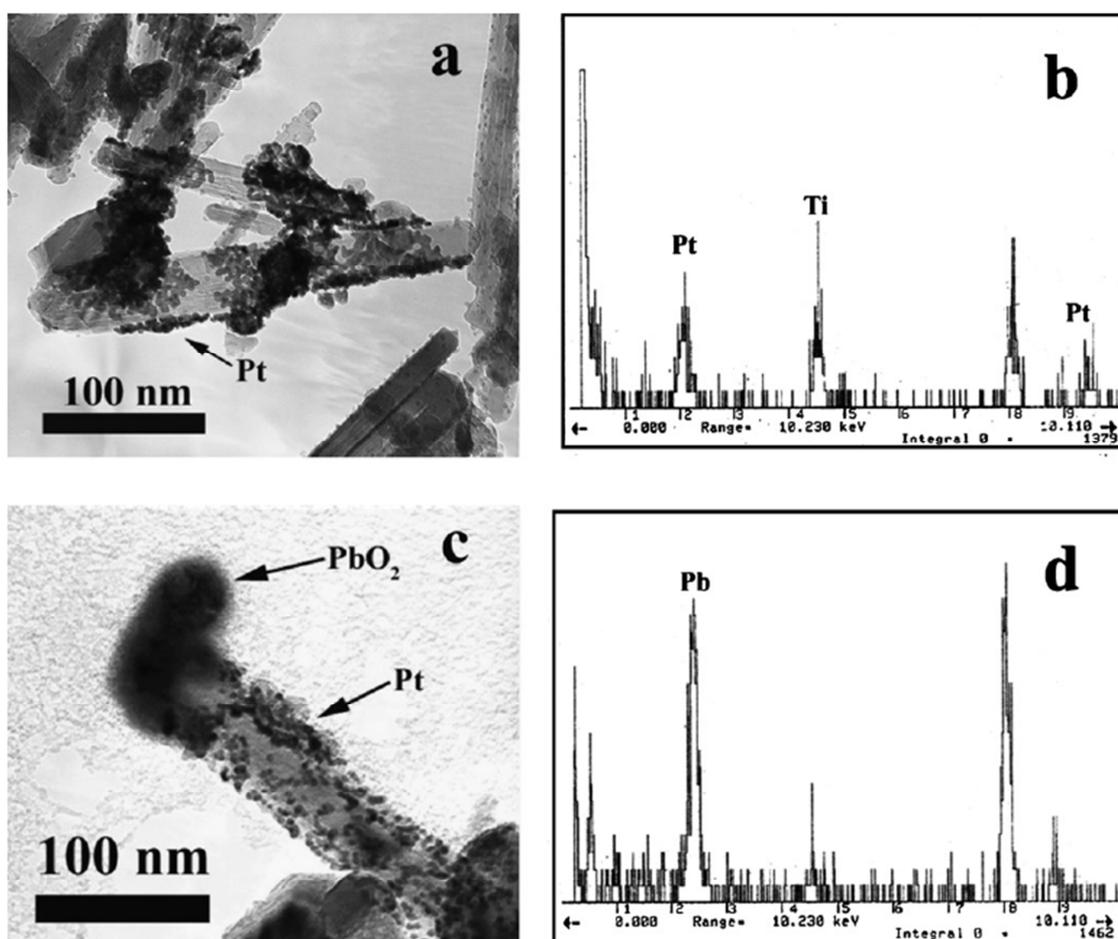
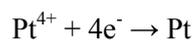
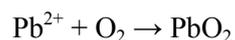


Figure 16 ルチルナノロッドの白金析出の TEM イメージ(a)と EDS 結果(b) および酸化鉛析出の TEM イメージ(c)と EDS 結果(d)

また、白金・酸化鉛担持試料の SEM, TEM の観察結果より、ロッドの先端のピラミッド全体に大きく析出した塊を EDS で分析したところ、鉛が検出されたため、酸化鉛であることが確認された (Figure 16c,d). ピラミッド部分の結晶面は{001}と{111}で構成されており、これらの面で鉛(II)が酸化される反応が起こることが実証された. Ohno らによると、ルチル型粒子上の酸化反応は{001}, 還元反応は{110}面で起こると報告されており[14], これを裏付けている.



したがって、ルチル型ナノロッドの側面の{110}は還元反応, ロッドの先端部{001}, {110}は酸化反応がそれぞれ促進される反応場であると特定した (Figure 17). ロッド状に形状制御した粒子では秩序だった反応場の分離がなされて、この効果によって一般的な球状粒子より大幅に反応効率が向上したといえる.

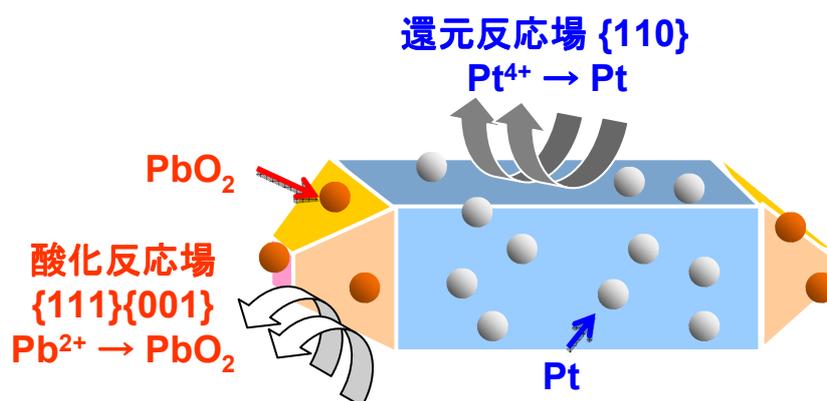


Figure 17 ルチルナノロッドの還元反応場{110}と酸化反応場{111}{001}

3. ルチル型酸化チタンナノロッドの表面構造制御

3.1. 露出結晶面

ルチル型単位格子とナノロッドを構成する 3 つの結晶面{001}, {111}および{110}の表面に露出した原子の配列は Figure 18, 19 のように表される.

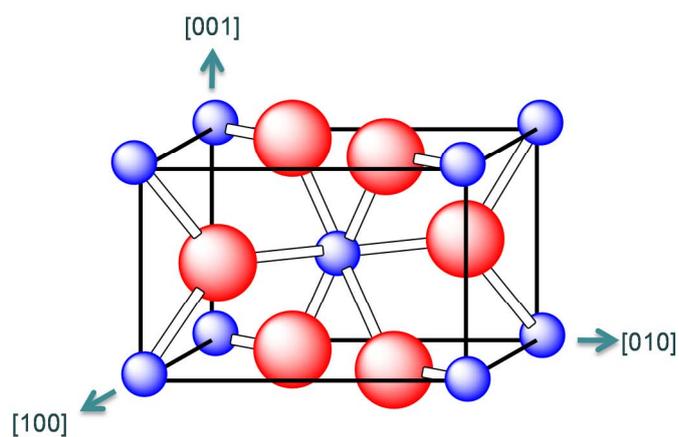


Figure 18 ルチル型 TiO_2 の単位格子

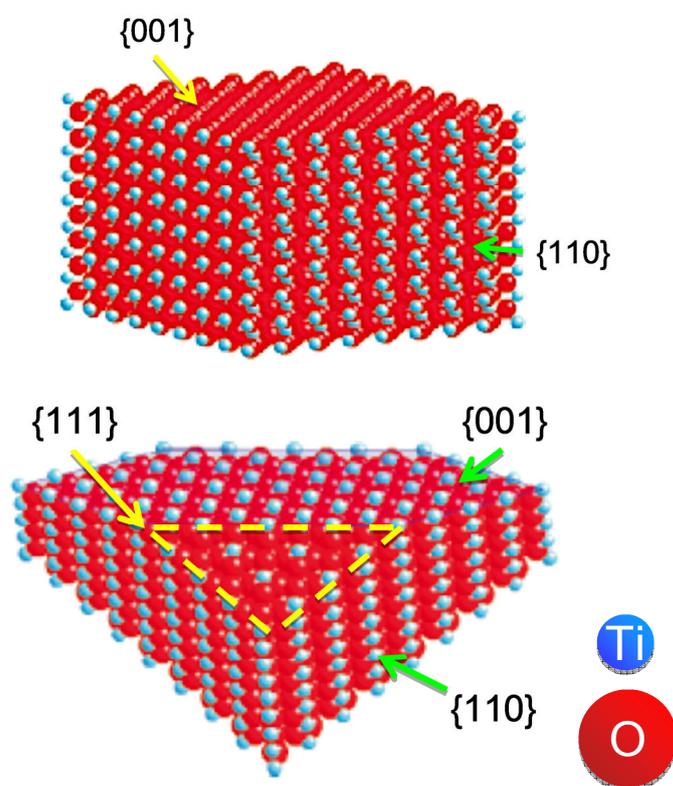


Figure 19 ルチル型 TiO_2 の{001}, {111}, {110}の原子配列モデル[46]

{110}の側面と俯瞰の模式図をFigure 20に示した.

{110}は6配位のチタンに配位したブリッジ酸素と5配位のチタンの列が存在している[16] (Figure 20c). ブリッジ酸素 (Figure 20aの赤B) は2つのチタンのみ配位しており, 表面から突出した構造をしているため, 雰囲気での吸着に関して平面内酸素 (Figure 20aの赤2) よりも反応性が高いと考えられる. 最表面ではチタンと酸素の列が交互になっており, 同一列内で隣り合うチタン間距離はこの3つの面のうち最短で 296 pm ([001]方向) しか離れていない[49] (Figure 20c). 第一原理計算シミュレーションによると, 表面構造の緩和によりブリッジ酸素はバルク内方向へとわずかに沈み, 5配位チタンはバルク外方向へと飛び出している[48] (Figure 20aの黄矢印) ため, 3つの結晶面のうち{110}はチタンが最も多く露出している表面である.

{110}に関しては多くの報告がなされており, それらをまとめたDieboldの総説によると, 高温焼成や減圧条件において{110}上のブリッジ酸素が欠落したり (Figure 20a) ブリッジからさらに上層を形成したりと多様なモデルが得られると報告されている[50]. 本実験では低温 (200°C) での水熱合成法を用いているため, ナノロッド合成の時点でのブリッジ酸素欠落は考えにくい, 後述の化学エッチング処理などにおいて表面構造の変化が大きいため, ブリッジ酸素の一部欠落に伴う酸素欠陥 (Figure 20a) や大気中での水の吸着による水酸基の形成が十分考えられる. ブリッジ酸素への水酸基の吸着の有無で増減こそあるが, ブリッジ酸素に配位している6配位チタン (Figure 20aの青6, Figure 20dの緑矢印) は最も安定なチタン (Figure 20dの*) よりもエネルギーが相対的に高いため格子欠陥となりやすいという報告[50,51]もある.

表面および浅い位置にある配位数の低いチタンは電子補足サイトになりやすい[16]. ブリッジ酸素の酸素欠陥が起こると4配位チタンが露出することになる. また{110}の5配位チタンはブリッジ酸素の内側に2配位酸素が入った配列で挟まれており, かつチタン間が近い (Figure 20a). 他の2つの面と比較すると, {110}の5配位チタンが列を作った構造が電子補足サイトとして最も機能しやすいと考えられる.

従って, ブリッジ酸素の高い反応性によりバルク内で生成した電子が引き寄せられ, 点在する表面または格子内欠陥にトラップされることで{110}は還元反応が促進される反応場となると説明できる.

{001}の側面と俯瞰の模式図をFigure 21に示した.

{001}表面の構成は2つ並んだブリッジ酸素 (Figure 21aの赤B) と4配位のチタン (Figure 21aの青4) が斜めに列を成して広がっている[16]. 第一原理計算シミュレーションによると, 表面構造の緩和によりブリッジ酸素は変位しないものの, 4配位チタンはバルク内方向へと沈み込みこむ[48]ため (Figure 21aの黄矢印), 最表面は全体にブリッジ酸素で覆われている (Figure 21bの緑矢印).

最表面にある4配位のチタンは6配位のバルク内より配位数が小さいため不安定であるため[47], 電子捕捉サイトとして機能する可能性がある. しかし, 配列モデルから考察すると, 4配位チタンは両側をブリッジ酸素に挟まれている上, 斜めに並んでいることから, 平面で見るとブリッジ酸素に囲まれている状態であるため (Figure 21c), 電子は4配位チタンに到達しにくいと考えられる.

最表層にはブリッジ酸素ばかりが露出し, 2層目にも酸素が多く配列していることから, [001]方向は全体的に電荷密度が高く, バルク内で生成した正孔が表面でトラップされやすくブリッジ酸素が正孔捕捉サイトとして機能するため, {001}上では酸化反応が促進される反応場となると説明できる.

また, {001}表面上で最も近いチタン間距離は460 pmであり[16], 次に述べる{111}よりは配列が密集し酸素が密接した構造であることがわかる.

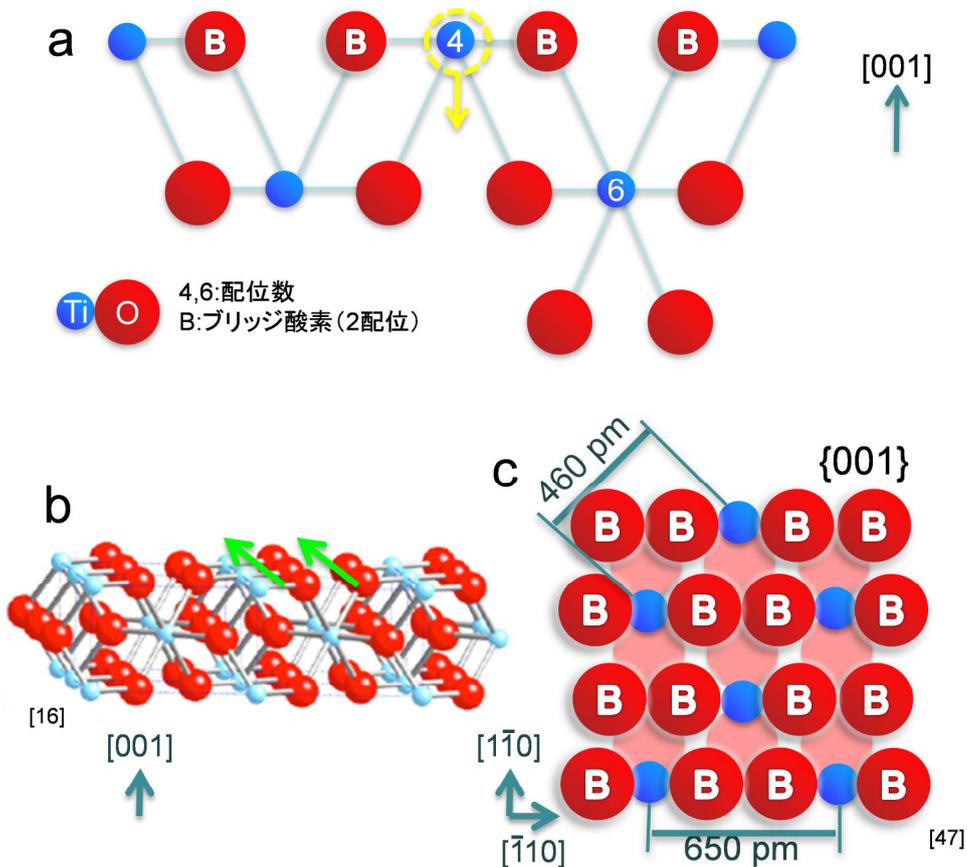


Figure 21 ルチル型 TiO_2 の {001} の原子配列モデル

{111}の側面と俯瞰の模式図を Figure 22 に示した.

{111}は 2 つ並んだ 2 配位酸素と 5 配位チタンの繰り返しが列をつくっているが (Figure 22a), 平面で見ると 5 配位のチタンが六方晶系に近い配列で位置しており, チタン間距離が最も遠い (546 pm) 構造である (Figure 22b) [49]. これはチタンに配位している 2 配位酸素が交互に間に入るためであり (Figure 22c), 言い換えるとチタンの密度が最も低い面である. ひとつの列の構成だけならば{001}と似ているが, 表面チタンの配位数が異なっており, 5 配位チタンは構造緩和によりバルク外方向へ変位する (Figure 22 の黄矢印).

わずかに突出したチタンには大気中の水の吸着や格子欠陥などが生じる可能性があり, このとき{111}は多くを酸素に覆われることになる. また{110}の 5 配位チタンの安定性を考慮すると, 電子捕捉サイトとしても考えられるが, 周囲を平面内酸素で囲まれていることから, バルク内の電子トラップには障壁が大きいと考えられる. また, 他の 2 つの面と異なり, ブリッジ酸素が存在していない. さらに, Figure 22c に示すようにチタンと 4 つの酸素による逆四角錐の単位が繰り返されるため, 平面としては{001}より電子の局在が生じにくいと考えられる.

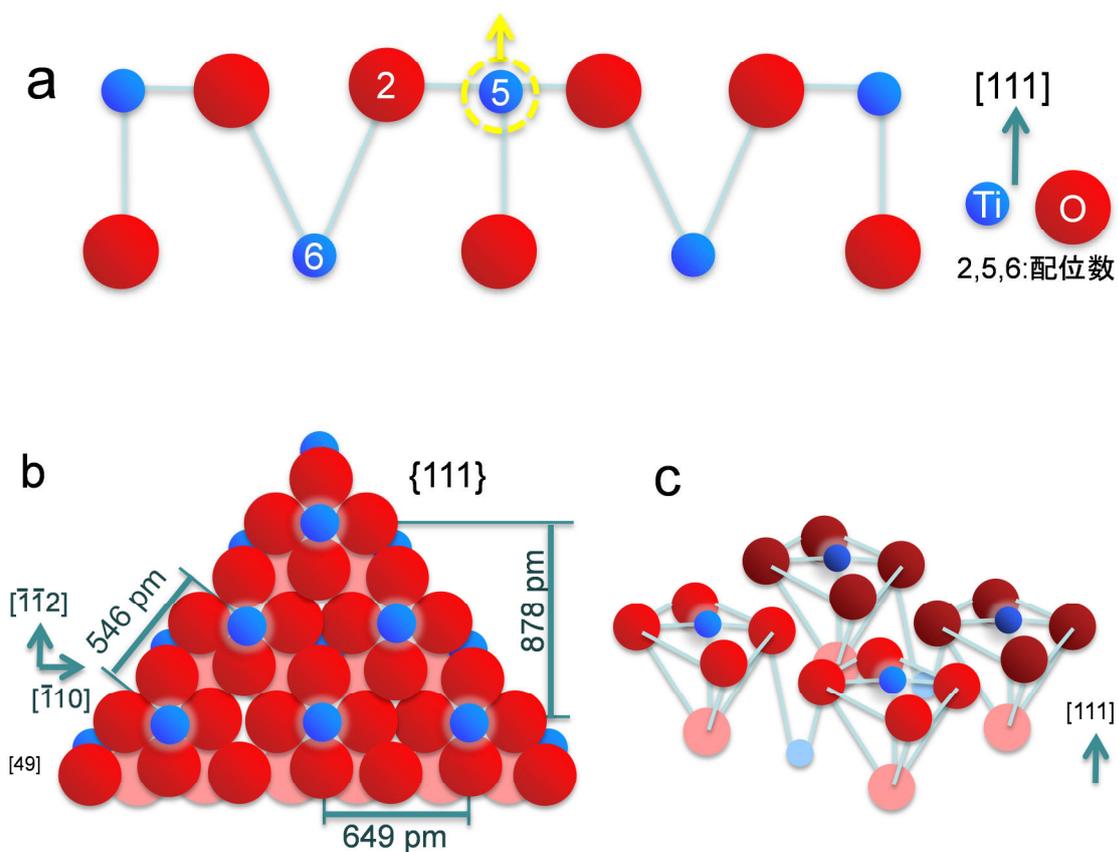


Figure 22 ルチル型 TiO_2 の{111}の原子配列モデル

2.3 反応場の分離によって、{111}は酸化反応が促進される面であると位置づけたが (Figure 17), 配列モデルから考察すると正孔捕捉能力は{001}の方が優れており, また電子捕捉能力も{110}の方が優れており, これらと比較すると{111}は明確な特徴を見いだせない結晶面である. Figure 19 に示すように, {111}は{001}と{110}の間に位置していることから, 反応特性も両者の中間であると考えられる.

表面の酸素とチタンの表面露出割合を比較すると, {001}={111}>{110}の順で酸素が多く占めているが, {001}と{111}では酸素の配位状況と配列の組み合わせ, 酸素の存在密度が異なるため, ブリッジ酸素が密接して露出している{001}面は反応性に富み, 最も強い酸化力を示すと考えられる. これらは 2.2.の光触媒活性評価において, {001}が露出した試料が高活性を示したことを裏付けている.

このように, 正孔や電子の移動は結晶面の有する性質に左右される. Lowekamp らの実験によると, ルチル表面の反応性は Figure 23 のように表される[52]. 本研究で取り上げた 3 つの露出面を比較すると {001}>{111}>{110}の順で反応性が高くなることが実証されている.

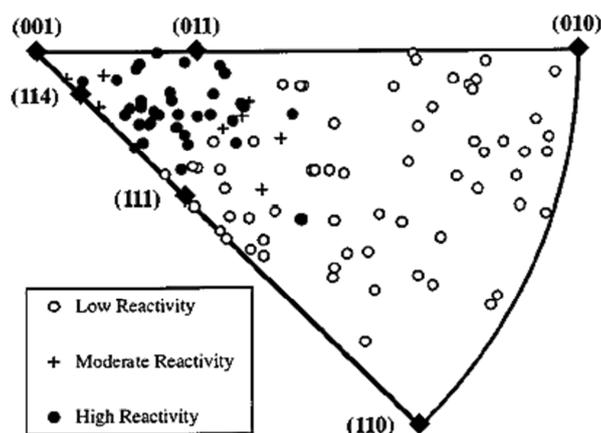


Figure 23 ルチル型結晶の配向方向と紫外光触媒活性[52]

コンピュータシミュレーションにより算出された表面エネルギーを比較すると {001} : 2.40 Jm^{-2} , {111} : 2.60 Jm^{-2} , {110} : 1.78 Jm^{-2} [53]となり, {110}はエネルギー的に最も安定である. {001}と{111}は同程度の高い表面エネルギーを持つが, {111}は{110}と同様に 4 面存在しており, また{111}と構造形成上等しいと考えられる{221}のエネルギーは 2.02 Jm^{-2} と低く, これらが{001}との反応性の違いとなって表れているとも考えられる. 表面エネルギーが最も小さい{110}は吸着性に乏しく安定である. 対して表面エネルギーの大きい 2 つの面は吸着性, 反応性に富むと言える. アセトアルデヒドやトルエンなどの有機化合物の吸着は 3.2.3.で, Fe^{3+} 表面修飾の吸着性に関しては 4.2.で考察する.

このようにルチル型酸化チタンの結晶面に関する比較・検討は, 計算化学の分野を含め多くの報告・総説がある[54-62].

3.2. 化学エッチング構造制御

結晶面が露出し、反応場が分離されることで、ルチルナノロッドは紫外光活性が向上した。反応場の分離については、各結晶面の有する配列から説明が可能であった。そこで、配列や構成の異なる結晶面の可能性を探るべく、ナノロッドに対し新たな面の露出を行った。結晶の成長を阻害し方向を制御する方法[63]と調製した粒子をエッチングする方法[64]により試みたが、ここでは簡便な実験方法で多様な構造を得られる試薬による化学エッチングをナノロッドに施すこととし、その新規結晶面露出の最適条件を求めた。

3.2.1. 実験方法[64]

(a) 試料の調製

原料ナノロッドは 2.2.2. で最高活性を得た SH5 (塩濃度 5 mol dm^{-3}) の条件で調製した. この試料を次の 2 つの溶液でエッチングした.

試料 (0.5 g) に硫酸 (20 dm^3) を加え, 室温で攪拌し, アンモニア (1.0%) 溶液とイオン交換水で洗浄後, 乾燥し, 粉末を回収した. 攪拌時間を 6 h–1 週間まで比較し, 構造の変遷と最適時間を検討した.

また, 試料 (0.5 g) に過酸化水素 (30%, 50 dm^3) –アンモニア (2.5%, 5.0 dm^3) 混合溶液を加え, 室温で攪拌し, イオン交換水で洗浄, 乾燥し, 粉末を回収した. 攪拌時間を 0.5–4 h まで比較し, 構造の変遷と最適時間を検討した.

2 つのエッチング処理により露出した結晶面の確認と比表面積は, SEM (JEOL, JSM-6701FONO), TEM (Hitachi, H-9000NAR), SAED の観察および比表面積分析計 (Quantachrome, Nova 4200e) の測定により特定した.

次に, エッチング試料の反応場の確認を 2.3.1. と同様の方法[14]で行い, 確認した. また, 試料の結晶型, 拡散反射スペクトルはそれぞれ, XRD (JEOL, JDX3500), DRS (Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, Shimadzu ISR-240A) により測定した.

(b) 光触媒活性評価

エッチング試料の気相法による光触媒活性評価を行った. 試料 (100 mg) とトルエン (100 ppm) を封入したテドラーバッグ中にて吸着平衡後, 紫外光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 30 \text{ mW cm}^{-2}$, 500 W Xe-lamp, Ushio Co. Ltd., SX-UI501XQ) を照射し, トルエンと生成した二酸化炭素の濃度の経時変化をガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-1700AF, GC-14A) で定量した (Figure 24). 参照試料として市販の球状粒子である MT-600B (ルチル型, Tayca) を用いた.

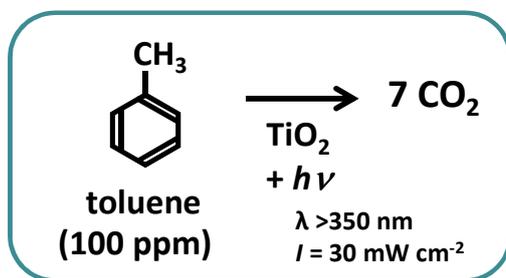


Figure 24 エッチング試料の光触媒活性評価の条件

3.2.2. 結果と考察

(a) 硫酸エッチング処理

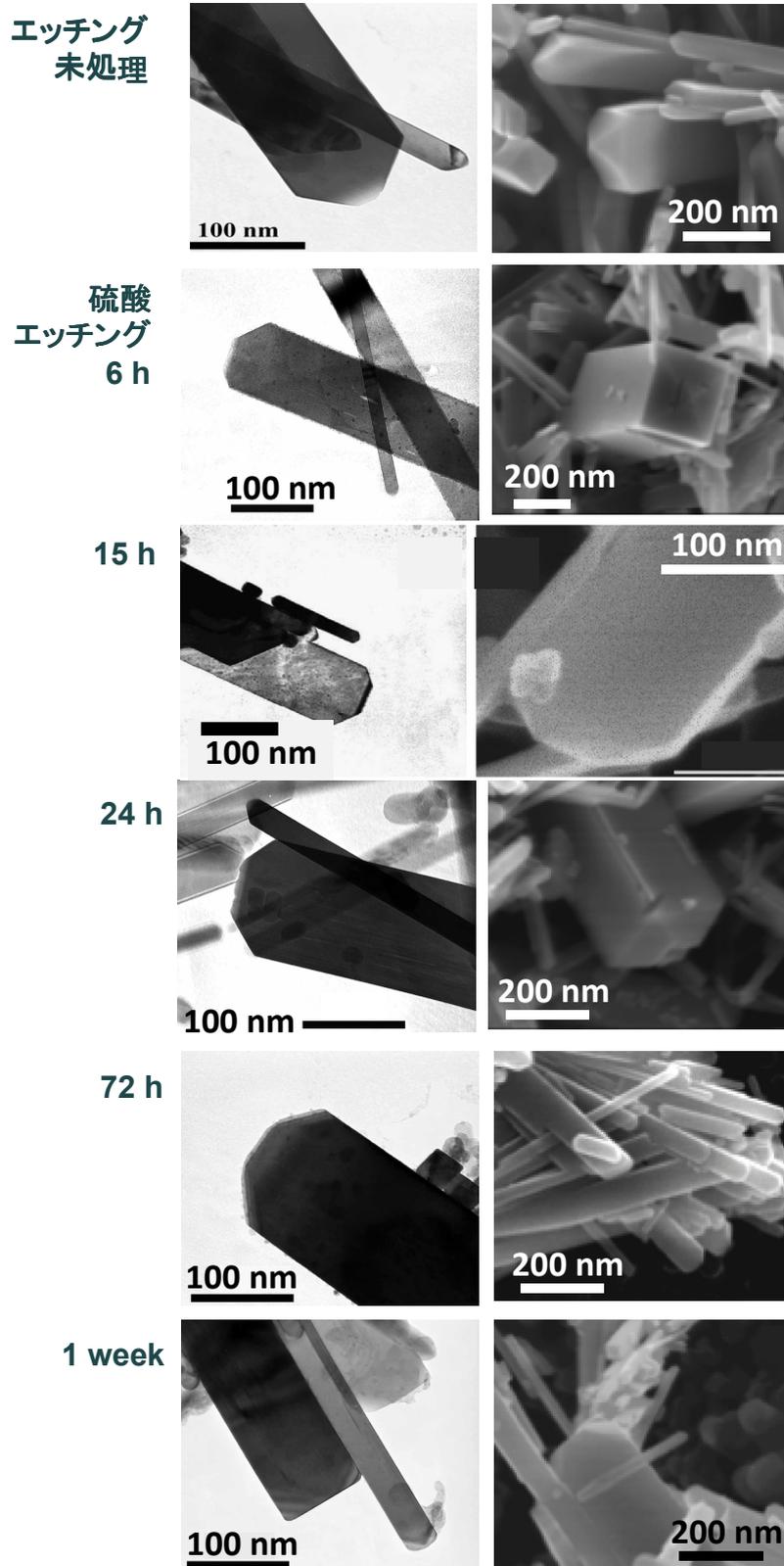


Figure 25 硫酸エッチングによる表面構造制御 (TEM, SEM イメージ)

硫酸エッチング (ES) による構造は Figure 25 のように制御された。側面 $\{110\}$ はほとんど変化せず、ロッドの先端から $[001]$ 方向に優先的にエッチングが進行した。エッチング未処理試料 (nE) ではわずかであったピラミッド頂上の $\{001\}$ 面積は処理時間に伴い増大し、24 h 後にはピラミッドの高さの半分程度までエッチングされ、先端部は台地状となった。1 週間処理試料 (ES1week) は先端部がほぼ消失し、 $\{001\}$ と $\{110\}$ で囲まれた四角柱状の粒子となった (Figure 25)。

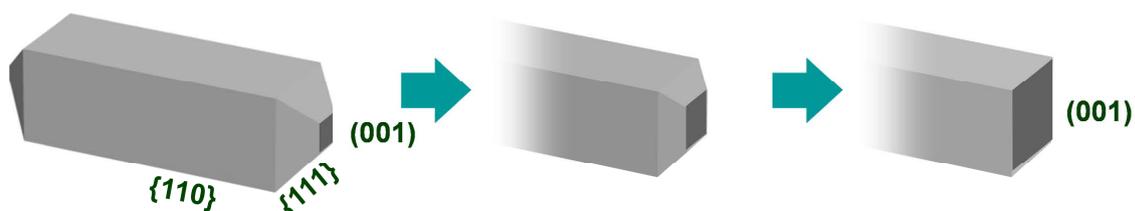


Figure 25 硫酸エッチングによる表面構造制御イメージ

TEM, SEM 画像 (Figure 25) を比較すると、処理時間 6-72 h ではいずれの粒子の結晶面も $\{001\}$, $\{111\}$ と $\{110\}$ で構成されていたが、室温浸漬するにつれて未処理ナノロッドより $\{001\}$ 面積が徐々に増大した。Ohno らによると、 $\{011\}$ と $\{110\}$ が露出したルチル型酸化チタンのエッチング処理に 200°C の熱濃硫酸を用いた場合であっても、新たな結晶面 ($\{001\}$ など) が露出するまでにおよそ 2 h 要している[65]。TEM, SEM 画像は平均的な粒子を観察したものであるが、ナノオーダーの微粒子の中には形状や粒子径に分布幅があるのは当然のことである。以上のことから、硫酸処理によって構造制御は可能であるが、その反応の進行は緩やかであり、先端部の $\{001\}$ と $\{111\}$ の割合を厳密に制御するのは難しいと思われる。

$\{001\}$ が増大した粒子 (ES15h) に対して、白金と酸化鉛の光析出面を TEM 観察および EDS 分析したところ、白金は $\{110\}$ 面へ析出し、酸化鉛はロッドの先端部へ大きく析出した (Figure 26)。これより、ロッド側面は還元反応面、先端部は酸化反応面であることが確認された。エッチングにより酸化反応面の形状が変化し $\{001\}$ が増大しても反応場の分離は保たれていた。

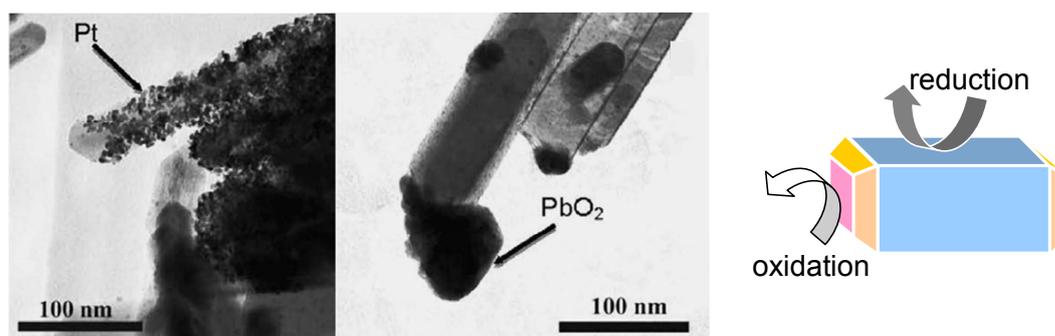


Figure 26 硫酸エッチングナノロッドの反応場 (TEM イメージ)

硫酸エッチング試料 (ES) の光触媒活性評価の結果を Figure 28 に示した。エッチング処理後の試料はいずれもエッチング未処理試料 (nE) および MT-600B と比較し活性が大幅に改善された。最大活性を示したのは硫酸処理 15 h の試料 (ES15h) であり、nE のおよそ 3 倍であった。ES15h は{001}、{111}と{110}で構成された試料であるが、前述のとおり ES6-72 h のいずれの粒子も変わらない構成であることから、紫外光活性向上に最適な結晶面の割合をここで定義することはできない。しかし、Figure 28 に見られる活性向上は明らかであり、その差が有意であることは間違いない。{001}の小さい nE や{001}の消滅した ES1week では活性がそれほど向上しなかったことを考慮すると、紫外光照射下でのトルエンの分解には{001}、{111}と{110}で構成され、かつピラミッドの高さ半分程度まで{001}が広がった ES15h が最適であることがわかった。

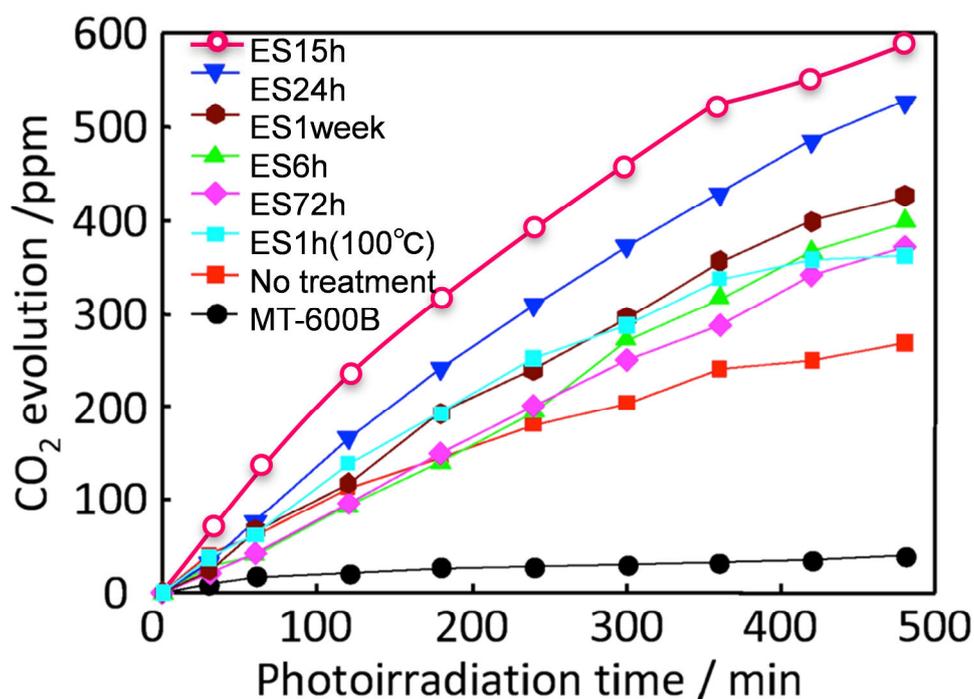


Figure 28 硫酸エッチングナノロッドのトルエン分解
(紫外光 : $\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 30 \text{ mW cm}^{-2}$)

トルエンは酸化により二酸化炭素まで分解される(11). 1 当量分解に $36h^+$ を必要とするため、 $10h^+$ のアセトアルデヒドよりも難分解性である。



トルエン 100 ppm が完全分解に至ると、7 当量の二酸化炭素が生成されるので、ES15 h が示した二酸化炭素生成量 600 ppm (480 min) は完全分解に迫る勢いであったといえる。

(b) 過酸化水素-アンモニア混合溶液エッチング処理

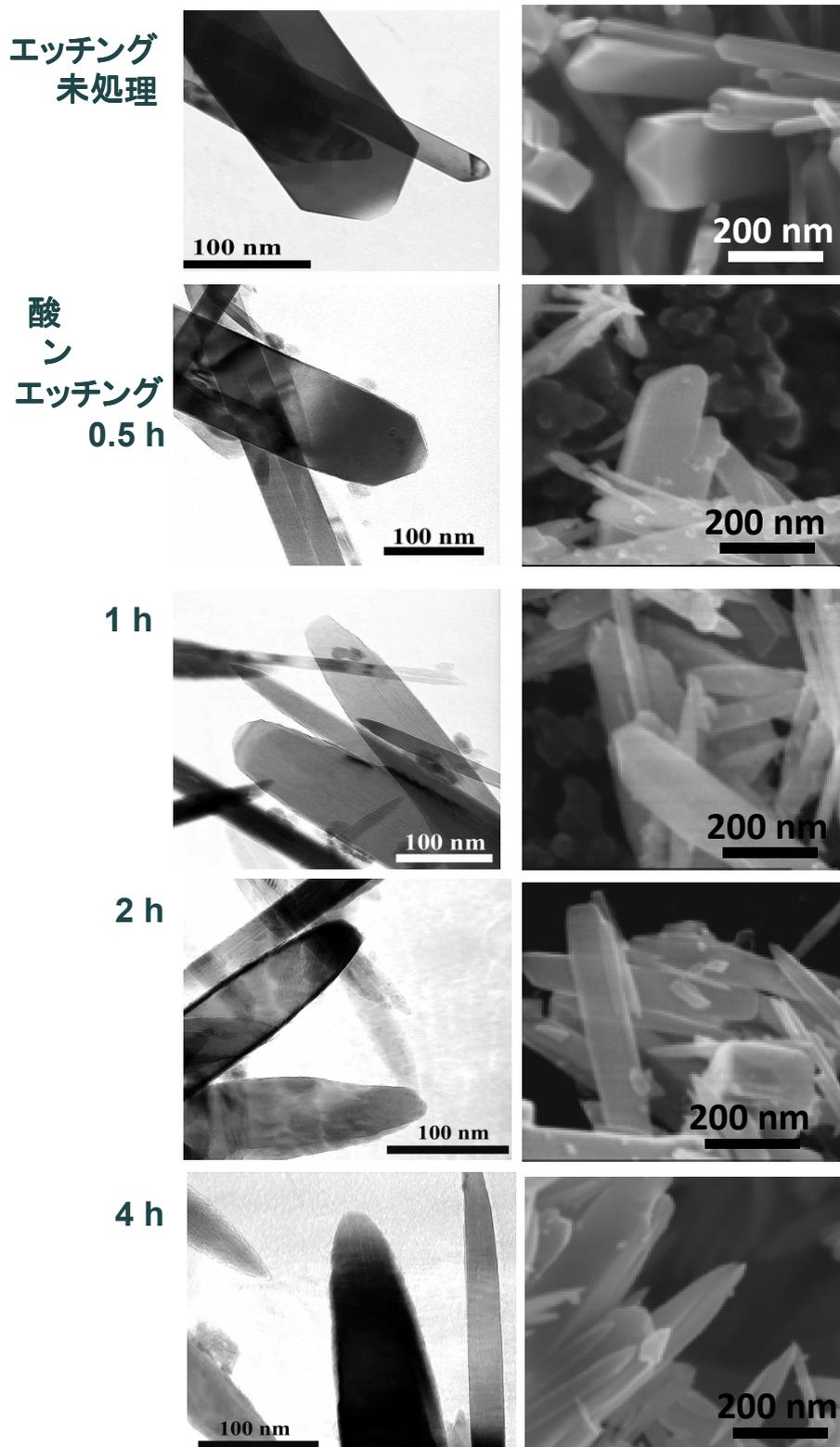


Figure 29 過酸化水素-アンモニアエッチングによる表面構造制御 (TEM, SEM イメージ)

過酸化水素-アンモニアエッチング (EH) による構造は Figure 29 のように制御された。特にロッドの先端部に対して[111]方向に優先的にエッチングが進行したため、ロッドが処理時間に伴い先端が尖った針のような形状へと変化した。一見{111}面が増大したように思われたが、側面の{110}領域もエッチングが進んだため、粒子は次第に細くなり、さらに{111}とは角度が異なる新規の面{11n} ($n < 1$) も露出したと考えられる。多くの TEM 画像から実測したところ、処理 1h の試料に関して{11n}が{110}に対してなす角 θ は $155^\circ < \theta < 175^\circ$ であった。また、処理 2 h までの試料 (EH0.5-2h) にはロッドの先端部に{001}が見られるが、4 h の試料 (EH4h) ではほぼ消失した (Figure 30)。

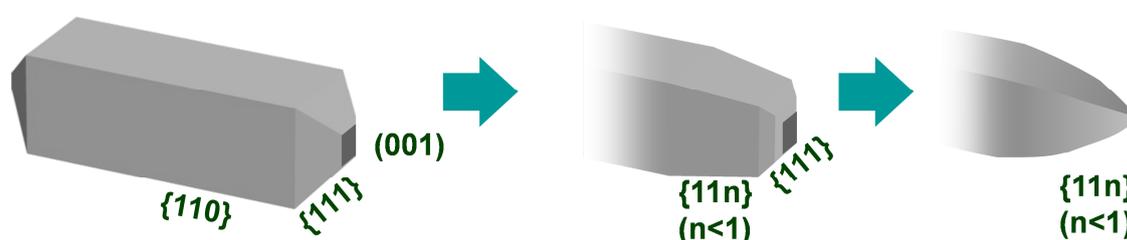


Figure 30 過酸化水素-アンモニアエッチングによる表面構造制御イメージ

Ohtani らは過酸化水素-アンモニア混合溶液を用いて、市販のアナタース/ルチル混合酸化チタンである P25 からアナタース型のみを分離した[66]。つまり過酸化水素-アンモニア混合溶液はルチル型のみを溶かしている。塩基性条件下で過酸化水素を用いることでルチルナノロッドは溶解するが、具体的な機構はわかっていない。

硫酸エッチング (ES) と比較し、過酸化水素-アンモニアエッチング (EH) は反応速度が大きく、わずか数時間でナノロッドの構造は変貌を遂げた。TEM, SEM 画像 (Figure 29) より、EH1h ではすでに新規の結晶面{11n} ($n < 1$) を確認できた。処理時間に伴い、粒子全域が均等に{001}垂直方向に削られるのではなく、側面よりも先端部に対するエッチングの進行が速いため、針状となると同時に粒子径が減少した。加えて、ES と同様に形状や粒子径に分布幅があるため、{11n}が面を出せずに凸凹を持つ粒子も見られた。

以上のことから、過酸化水素-アンモニア処理によって構造制御は可能であるが、その反応が迅速であるがゆえに、露出結晶面の制御は硫酸処理よりも難しいと思われる。

{001}と{111}または{11n}が見られる粒子 (EH1h) に対して, 白金と酸化鉛の光析出面を TEM 観察および EDS 分析したところ, 白金は{110}面へ析出し, 酸化鉛はロッドの先端部へ大きく析出した (Figure 31). 白金は分散性が高く, 十数 nm の微粒子として表面に分散析出しているが, 酸化鉛は指向性が高く, 一旦析出するとそこに集中して集まり巨大な塊を形成してしまう. 従って, 酸化鉛が析出した結晶面が {001}, {111}, {11n}のいずれかは限定できないが, ロッドの先端部であることは観察できた. これより, ロッド側面は還元反応面, 先端部は酸化反応面であることが確認された. エッチングにより酸化反応面の形状が変化し, {001}は減少, {111}{11n}は増加したが, 反応場の分離は保たれていた.

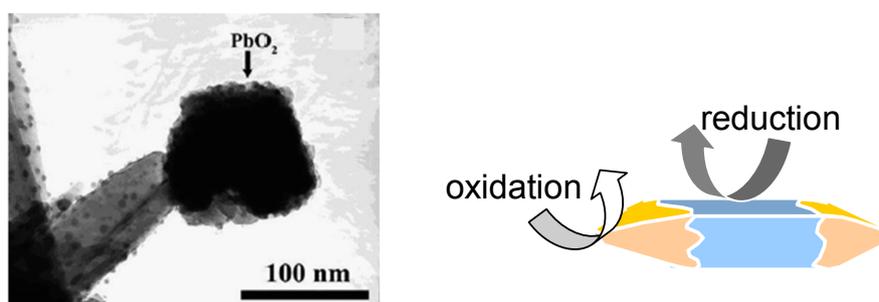


Figure 31 過酸化水素-アンモニアエッチングナノロッドの反応場 (TEM イメージ)

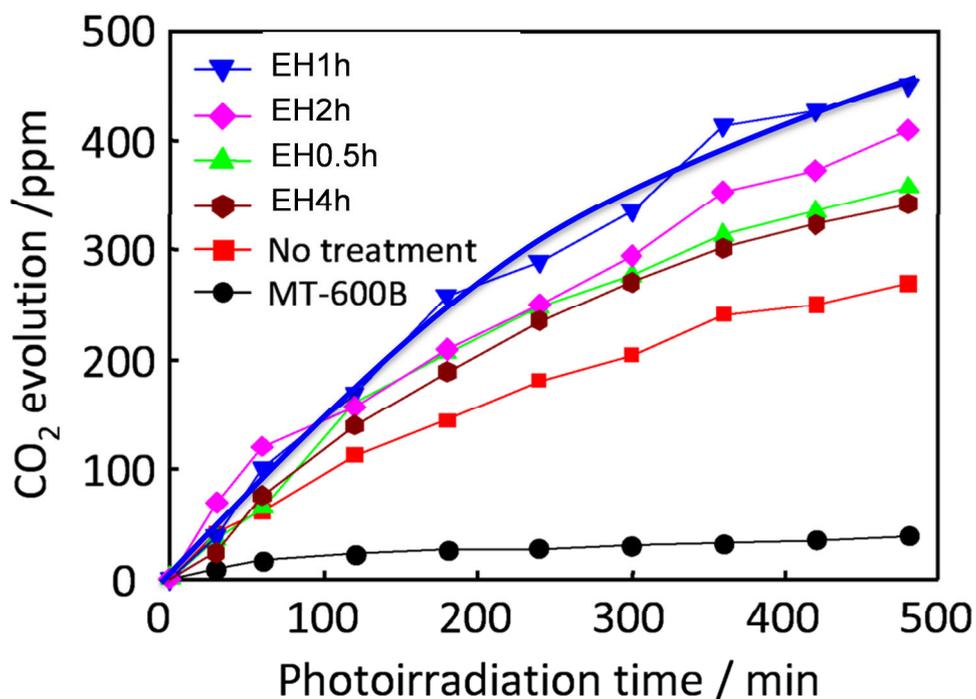


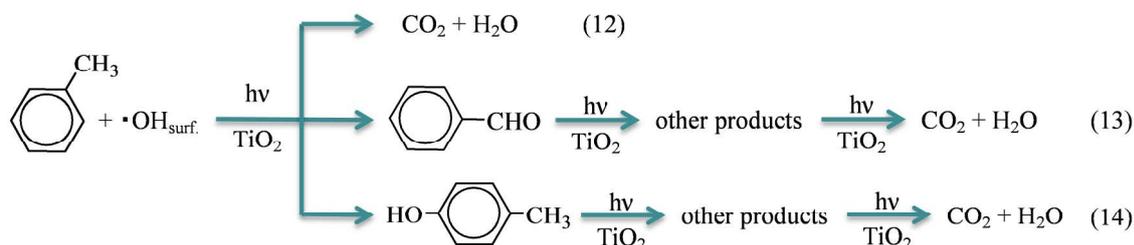
Figure 32 過酸化水素-アンモニアエッチングナノロッドのトルエン分解 (紫外光: $\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 30 \text{ mW cm}^{-2}$)

過酸化水素-アンモニアエッチング試料 (EH) の光触媒活性評価の結果を Figure 32 に示した. エッチング処理後の試料はいずれもエッチング未処理試料 (nE) および MT-600B と比較し活性が大幅に改善された. 最大活性を示したのは過酸化水素-アンモニア処理 1 h (EH1h) 試料であり, nE のおよそ 2 倍であった. このときの二酸化炭素生成量はおよそ 450 ppm (480 min) であり, ES には及ばない結果であったがいずれの EH も活性が改善されたことは確認できた.

前述のとおり EH は構造制御が難しく, 粒子形状にもばらつきを内包していることから, 紫外光活性向上に最適な結晶面の割合をここで定義することはできない. これより, 紫外光照射下でのトルエンの分解には{111}より{11n} (n<1) が増大したナノロッドが適しているといえる.

3.2.3. トルエン酸化分解経路

式(11)が示すトルエンの酸化分解に至る経路は多岐に渡り, (12)の直接分解経路のほかにも反応中間体としてベンズアルデヒドやベンジルアルコール, 安息香酸など種々報告されている(12)-(14)[67,68]. 気相ではベンズアルデヒドを経由した分解過程が主として考えられる(13). 液相では(13)および(14)の中間体が確認されている.



先の報告より, 水熱合成によるルチルナノロッドでは中間体の生成は確認されず, ほとんど直接二酸化炭素が生成する反応経路(12)をたどっている[41].

中間体を経由しないことより, 反応速度が一定に保たれ, 迅速な分解を進めるのに十分な電荷が生成されていると考えられる. エッチング試料においても同様で, ロッド先端部の面積が純増したことにより紫外光照射下で反応性が向上し, 加えてトルエンの吸着性自体も上昇していることが伺える.

3.2.4. 反応場の露出面積の比較考察

エッチング処理を施すことで、総じてエッチング未処理試料 (nE) より活性の向上が見られた。それぞれの最大活性を得た条件のエッチング処理前後の試料の特徴を Table 2 にまとめた。

Table 2. エッチング処理ナノロッドの比表面積と露出結晶面

Name	Etchant	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Side faces	Edge faces
nE	-	15	{110}	{111} > {001}
ES*	H ₂ SO ₄	21	{110}	{111} = {001}
EH*	H ₂ O ₂ -NH ₃	20	{110}	{11n} (n<1) > {111} = {001}

*ES: エッチング 15 h 処理試料 (ES 15h), EH: エッチング 1 h 処理試料 (EH 1h)

エッチング処理を行ったことで得られた効果は、粒子全体の比表面積が増加したことと、粒子表面に露出した結晶面の構成が変化したことである。

まず、エッチング処理を行った ES, EH はエッチング前の nE よりも比表面積が増加した。エッチング処理時間による比表面積の違いはほとんど見られなかった[64]。比表面積が増大したことで表面欠陥などの反応点の露出も増加し、nE よりも活性が向上したと考えられる。

次に、露出面の変化である。Table 2 に示すように、エッチング処理を行うとロッドの側面はほとんど変化せず、主に先端部の組成に変化が加わっている。反応場で見ると、ES の場合は酸化反応面の構成がエッチングにより変化した。EH の場合は酸化面の面積と配列がエッチングにより変化した。どちらも酸化面が変化したにもかかわらず、反応場の分離は保たれていた。従って、酸化反応面と還元反応面の面積割合変化および酸化面の構成変化により、粒子の反応性に改善がもたらされたと考えられる。

そこで、それぞれのエッチング処理による結晶面の面積を XRD, TEM およびモデル図 (Figure 33) を用いて Table 3 のように算出した。紫外光照射下で最高活性を示した ES15h, EH1h と構造の変化が最大の ES1week, EH4h をモデルに用いた。

Table 3. エッチング処理ナノロッドの粒子径 (W, h, H) と面積 S

Name	W(110)/nm	h(001)/nm	H(001)/nm	S(110)	S(111)	S(001)	S(11n)
nE	49	18	300	94%	5.5%	0.1%	-
ES15h	43	11	300	95%	4.3%	0.5%	-
EH1h	47	27	300	87%	6%	0.1%	6%

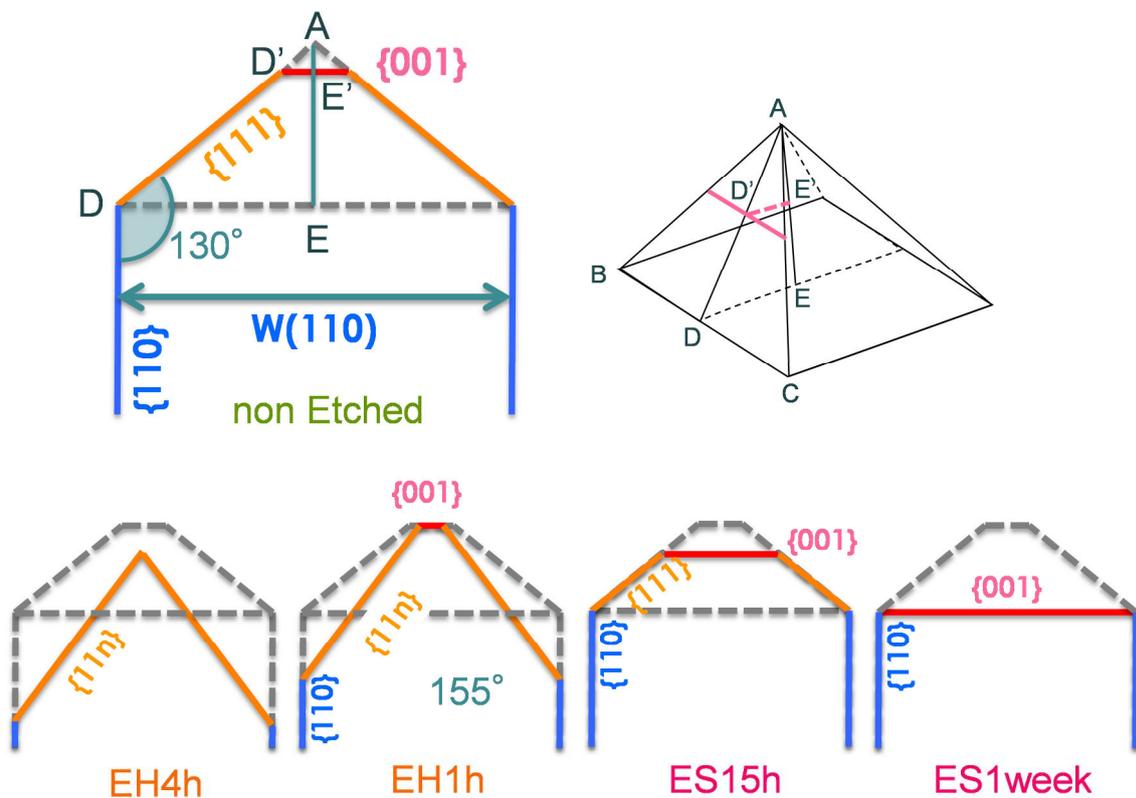


Figure 33 Table 3 の数値算出に用いたナノロッドモデル

ナノロッドの $\{110\}$ と $\{111\}$ のなす角は 130° である (Figure 33). ナノロッドの長軸 $[001]$ 方向の全長 $H(001)$ は TEM の結果より平均的な 300 nm と設定した. $[110]$ 方向の粒子径 $W(110)$ は XRD 測定結果 ($2\theta = 27.42^\circ$ の強度) より求めた. 先端部の $\{001\}$ 面までの高さ $h(001)$ (Figure 33 の $E'E$) は, nE は平均値, ES は $ES15h$ の平均値, EH は $\{001\}$ が保たれていると仮定して nE の平均値より算出した. EH は構造制御が難しく, 同一条件の処理試料であっても粒子の形状のばらつきがみられるため, $\{110\}$ と $\{11n\}$ のなす角 155° のとき均一な $\{11n\}$ で覆われていると仮定して先端部の面積を算出し (Figure 33), $\{11n\}$ を規定できないことから $\{111\}$ と $\{11n\}$ が同程度露出している場合の割合として Table 3 に示した. 側面 $\{110\}$ と先端部の面積について比較すると, nE と ES では $\{110\}$ は同程度であるが $\{001\}$ に差が見られた. EH は他と比べて $\{110\}$ が少なく先端部が多い比率の構造であることが明らかである.

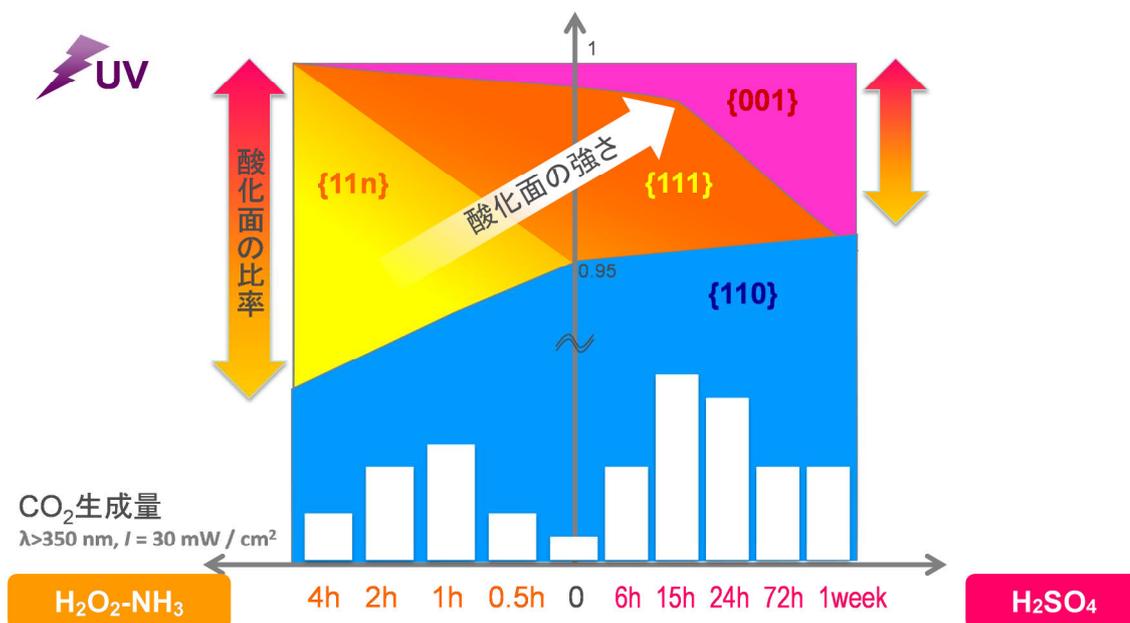


Figure 34 2つのエッチング処理による結晶面の構成と紫外光活性

それぞれのエッチング処理による結晶面の構成と紫外光活性を重ねて Figure 34 に示した。粒子はロッド形状であるため、いずれも還元反応面である{110}が9割を占めており、酸化面の構成比は残り数%の内訳に過ぎないことを考えれば、このわずかな領域の微細構造が全体の反応を左右する重要な役割を担っていることは明白である。

これらの構造制御ナノロッドのうち、紫外光活性が最も高かったのはES15hであり、エッチング未処理 nE と比べて還元面に違いはなく、酸化面のうち{001}の割合が増加した構成であった。EH1h は還元面が減少し、酸化面は増加したが{001}はほぼ消滅し、その構成が変化した。そこで、酸化反応面の面積と構成について考察した。

EH 1h の二酸化炭素の最大生成量 450 ppm (480 min) は ES1week の結果に相当している。つまり、先端部が{001}+{111}+{11n}の場合と{001}のみの場合を比較すると、露出状況が異なっても酸化力と酸化面の露出面積の総合評価により酸化分解能を論じることが可能である。さらに ES で活性が最大となったロッドの先端部{001}+{111}の ES 15h を交えて考察すると、活性は{001}+{111}>{001}+{111}+{11n}={001}の順で高かった。SEM, TEM 観察より EH の相対的な露出面積が{11n}>{111}とすると、露出単位面積当たりの酸化力は{001}>{111}>{11n}と考えられる。しかし、これは酸化面のみの考察であり、光触媒反応においては酸化反応と還元反応の双方を勘案する必要がある。

還元面として露出している面は{110}のみであるため、{110}の面積により還元力の差が生じていると考えられる。ES 1week を除いた ES と nE の{110}面積に変化は見られないが、EHにおいて{11n}が露出した際、{110}が減少したと考えられるため、EHの還元力はESより低いといえる。つまり、計算モデルに使用したナノロッドの

アスペクト比およそ 50 : 300 においては, {001}が 0.5%, {110}が 96%のときに反応効率が最大であった.

以上より, エッチング試薬によってエッチング速度と方向が異なるため, 用いる試薬と処理時間により粒子の構造を制御することが可能であり, それにより新規の結晶面を露出させることができた. 結晶面は表面にどの原子がどのような状態で露出するかによって性質が異なるため, その面上で起こる反応にも特性が見られた(3.1にて既述).

また, 同じ組成の結晶面が露出していれば露出方法が異なっても, 同様の光触媒効果が得られることが証明されている. 水熱合成法に高分子 PVP を添加することにより, ES と同様に{001}が露出した粒子を得られた[63]. ロッドの形状は PVP と塩の添加濃度により制御可能であり, 紫外光照射下でのトルエン分解による光触媒活性を評価したところ, ロッドの先端部に{001}と{111}が等しい割合で露出した形状の粒子で最も高い活性を得られ, トルエンはほぼ完全分解に至った.

ここでも{001}だけでなく, {111}と{001}のバランスが取れた試料で高活性を示しており, {111}の果たす役割に一考が必要である.

{111}が酸化面として働く場合, 先端部が{111}のみで構成された塩濃度 1 mol dm^{-3} のナノロッドの活性はさらに向上するはずである(2.2.2.前述)が, その活性は球状粒子と変わらないものであった. {111}自体は酸化面として機能していないことが考えられる.

{111}が酸化面として働いていない場合, {111}は何の為にあるのか. 3.1.の配列モデルでも説明したように, {001}は優れた酸化面であり, {110}は還元面として働く. この両者が垂直に接した場合, 境界線上は近接するため逆反応・再結合が助長される可能性がある. {111}はその間を取り持つ緩衝地帯として機能していると考えられる.

また, {111}が存在しなくても酸化還元反応のバランスがとれる構成比が存在する可能性もある. この計算モデルよりもアスペクト比の大きいナノロッドでは, 狭い{001}と広い{110}だけで高い反応効率が得られることも十分考えられる.

3.2.5. 新規露出面{11n}(n<1)

上述のとおり，ナノロッドの{110}と{111}のなす角は 130° である (Figure 33). EHでは{111}と，そこに重なり{11n}(n<1)が処理時間につれ次第に露出していった. 同一処理条件であっても，EH では形状のばらつきが SEM, TEM で観察され，ES 処理よりも不均一な印象を得た. {11n}を厳密には規定できないが，処理時間に応じた範囲として{11n}を考えると，最大活性となった EH1h の多くの TEM 画像から実測したところ，{11n}が{110}に対してなす角 θ は $155^\circ < \theta < 175^\circ$ であった. $\theta = 155^\circ$ のとき{11n}の $n = 1/2$ となり，すなわち{221} (Figure 35) となる.

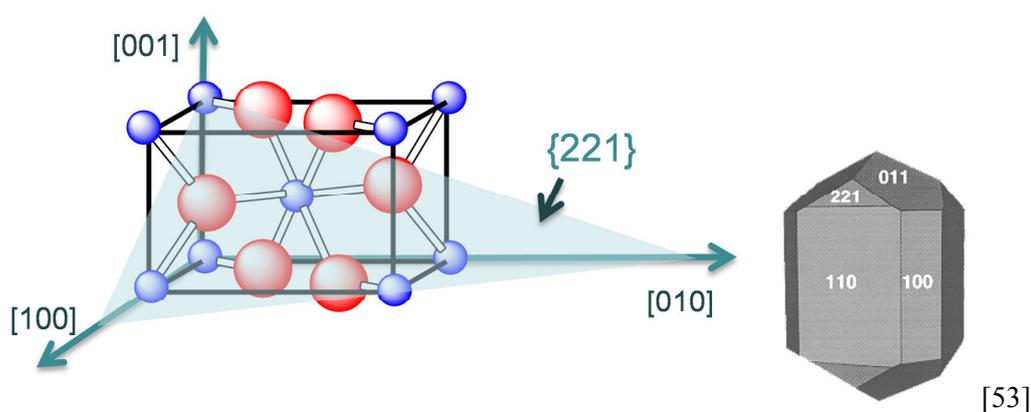


Figure 35 {11n}結晶面

図より $\theta = 155^\circ$ で{11n}が露出した場合，露出面の配列は酸素リッチあるいはチタンリッチとなる2通りが予想される. 酸素リッチとなった場合，{111}より反応性は高まるが，この酸素はブリッジ酸素ではないため{001}は超えない. チタンリッチとなった場合，反応性は{110}に近づくが，ブリッジ酸素が存在しない分，いずれにせよ Fe^{3+} 吸着能力は劣ると考えられる (4.2.にて述べる).

実際には，1つのナノロッド粒子上であっても{11n}のなす角は一定ではなく，またその表面は均一ではないため，これらの状況が混在し，結晶面の構造を制御したはずのエッチング処理によって，構造制御前の球状粒子へ近づいたともいえる.

4. 光触媒酸化チタンの可視光応答化

4.1. 球状酸化チタンの金属修飾

バンドギャップ 3.0 eV のルチル型酸化チタンが吸収できるのは 413 nm 以下の波長領域にある光である。すなわち可視光 (380–780 nm) 吸収を得るためには、バンドギャップの狭窄が必要となる。1.6.で述べたように、不純物添加によって荷電子帯の上や伝導体の下に不純物準位を形成する場合、バンドギャップが狭くなるため可視光でも電子が励起可能になる (Figure 6)。しかし、励起した電子が正孔と再結合を起こす確率も上昇し、反応効率としてはあまり改善されない。そこで、金属の表面修飾を行うこととした (Figure 7)。この修飾法では、修飾した金属が可視光の吸収体となり、さらに格子内欠陥を助長しないことから、可視光応答性の向上が得られている[69]。

4.1.1. 実験方法[69]

(a) 試料の調製

修飾を施すルチル型酸化チタンは MT-600B (Tayca) を用いた。酸化チタンの懸濁水溶液に塩化鉄(III) (FeCl_3), 硝酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 塩化銅(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 塩化ニッケル(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) および塩化クロム(III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ 0.1 wt%相当量を加え, 80°C で 3 h 攪拌し, イオン交換水で洗浄後, 60°C で乾燥し, 粉末を回収した。

試料の結晶型, 拡散反射スペクトルはそれぞれ, XRD (JEOL, JDX3500), DRS (Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, Shimadzu ISR-240A) により確認した。

(b) 光触媒活性評価

試料の気相法による光触媒活性評価を行った。試料 (100 mg) とアセトアルデヒド (500 ppm) を封入したテドラーバッグ中にて吸着平衡後, UV-35 および L-42 カットフィルター (Asahi Techno Glass Co.) で調整した紫外光および可視光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$, $\lambda > 420 \text{ nm}$, $I = 12 \text{ mW cm}^{-2}$, 500 W Xe-lamp, Ushio Co. Ltd., SX-UI501XQ) を照射し, アセトアルデヒドと生成した二酸化炭素の濃度の経時変化をガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-8A, GC 9A) で定量した (Figure 36)。

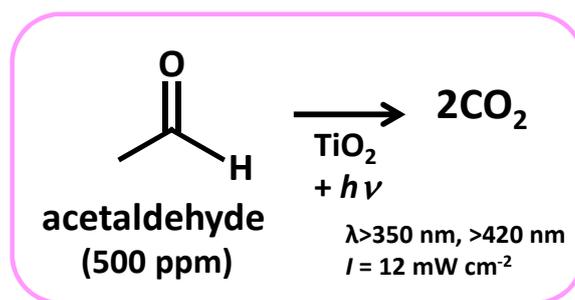


Figure 36 金属修飾酸化チタンの光触媒活性評価の条件

(c) 二重励起光音響分光法 (DB-PAS: Double beam-Photoacoustic Spectroscopy)

二重励起光音響分光法 (DB-PAS) により光照射下での励起電子の挙動を追跡した。まず、本測定法の原理を示した[70].

光音響 (PA) 分光法とは、蛍光性をもたない物質が光エネルギーを吸収し光励起状態から脱励起する際に放出される熱エネルギーによって生じる圧力変化を音響波として検出し、その物質の光吸収を測定する手法である (Figure 37). 本研究で用いた二重励起光音響分光法とは、光触媒反応を引き起こす励起光と変調したプローブ光の二つの光を同時に試料に照射し、マイクロフォンで変調成分のみを検出することにより光触媒反応が進行している条件下における光吸収変化を測定する手法である[70]. 励起光波長条件や測定雰囲気 (酸素の有無) による PA 信号強度の変化を測定することで、光触媒反応中の電子の挙動を推測することが可能となる.

酸化チタンの場合、励起光の吸収によって蓄積される Ti^{3+} を検出することで電子の挙動を観察する測定法である(6).

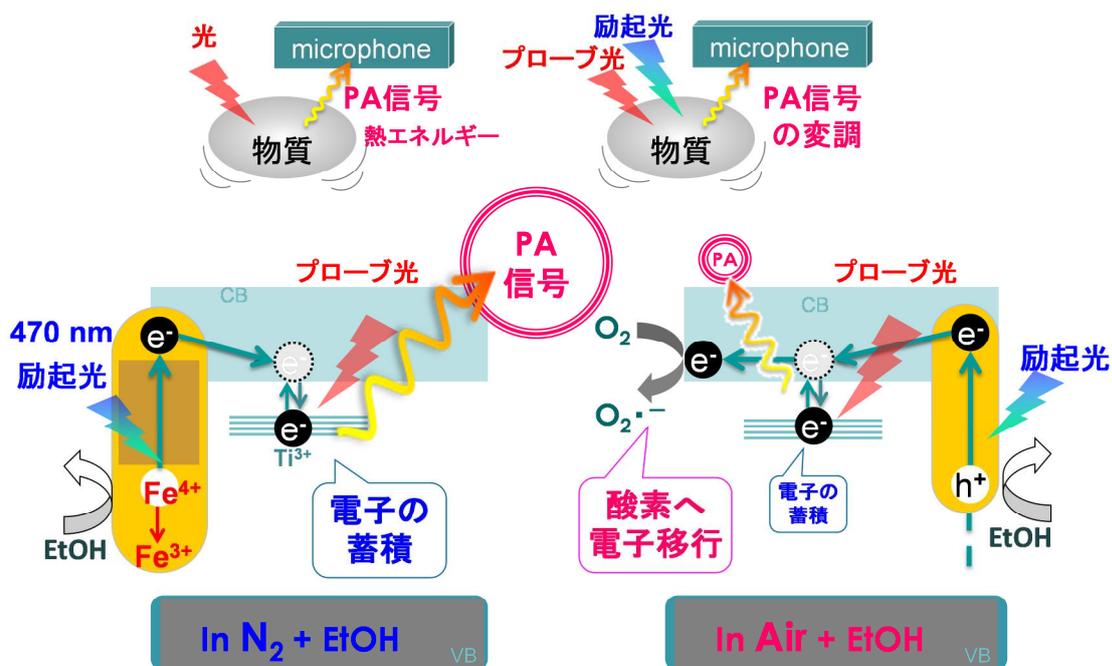


Figure 37 二重励起光音響分光法の原理

粉末試料を専用セルに入れ、コック付きセル固定台に設置して密封した。この密封容器に遮光した状態でエタノール蒸気を含む窒素 (N_2+EtOH) もしくは純空気 ($Air+EtOH$) を 30 分間流し込み、試料表面にエタノールを吸着させた。コック付きセル固定台を PAS 測定装置に設置し、セル中の金属試料粉末にプローブ光 ($\lambda = ca. 625 \text{ nm}$, LED:Lumileds, Luxeon LXHL-ND98) と励起光 ($\lambda = ca. 365 \text{ nm}$, UV-LED :Nichia NCCU033, $I = 2.5 \text{ mW cm}^{-2}$, または, $\lambda = ca. 470 \text{ nm}$, blue-LED:Lumileds, Luxeon LXHL-NB98, $I = 8.1 \text{ mW cm}^{-2}$) を同時に照射した。信号をマイクロフォンで検出して光音響 (PA) 信号の経時変化を測定した。

4.1.2. 結果と考察

(a) 可視光応答性

白色粉末の MT-600B 表面に金属イオンを修飾すると、金属の種類と修飾量により色の変化が見られた。Figure 38 では 1 wt%相当量の金属を修飾した粉末試料を示している。金属修飾試料の拡散反射スペクトルを Figure 39 に示した。ルチル型の吸収端 413 nm から長波長シフトし、金属修飾試料の吸収端は 500–550 nm となり、活性評価に用いた光源の最小波長 420 nm での吸収強度比は $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ であった。

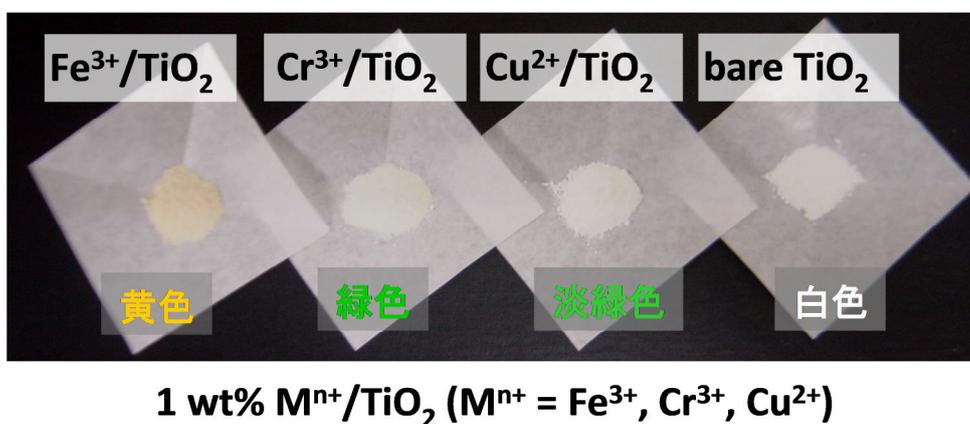


Figure 38 金属修飾試料

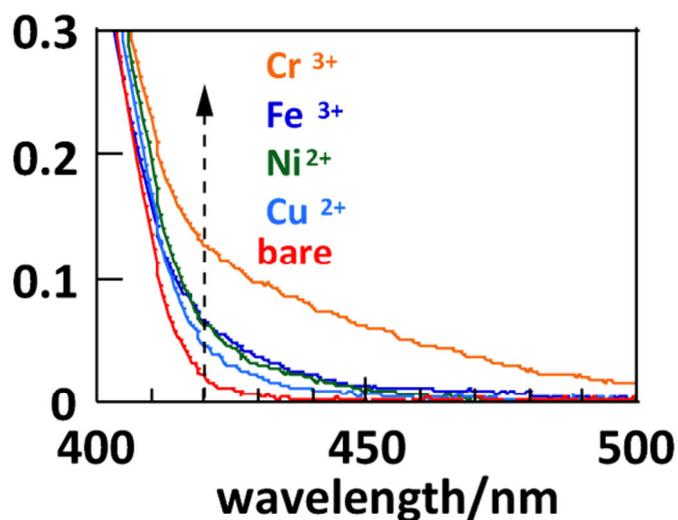


Figure 39 金属修飾試料の拡散反射スペクトル

(b) 紫外光照射下での光触媒反応

350 nm 以下の波長を遮断した紫外光照射下での光触媒活性評価の結果を Figure 40 に示した。すべての金属修飾試料は未修飾試料よりもアセトアルデヒド分解活性が向上した。最も高い活性を示したのは $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ であり、続いて $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ となった。これは還元電位に起因していると考えられる[69] (Figure 41)。ルチル型酸化チタンの伝導帯下端の準位 $E_{\text{CB}} = +0.04 \text{ V}$ (vs. NHE) よりも正の位置の還元電位を有する金属を表面修飾した場合、その金属は電子アクセプターとして機能する可能性が高くなり、活性の向上に繋がったことが分かった。

また、 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ は二酸化炭素生成量 650 ppm 以降で反応速度が飽和傾向にあった。アセトアルデヒド分解の中間生成物である酢酸などの分解反応が停滞した[71]ように見えるが、光照射 24 h では 1000 ppm に到達しており、ほぼ完全分解に至ったといえる。

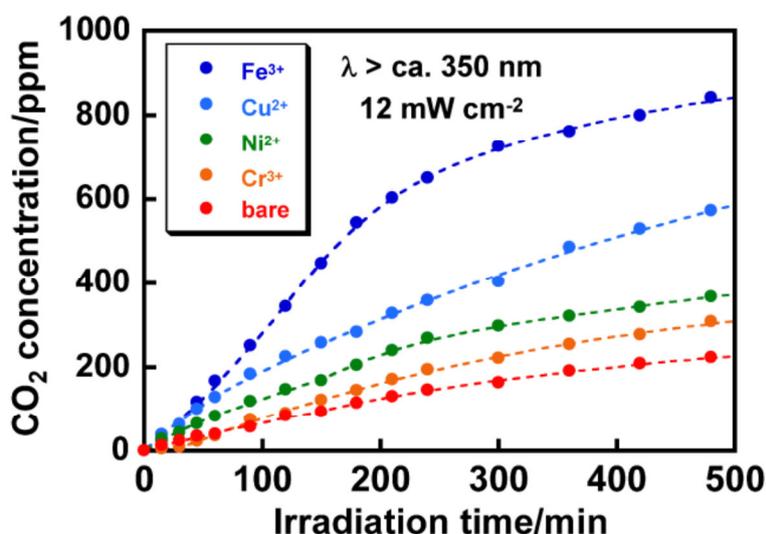


Figure 40 金属修飾試料のアセトアルデヒド分解 (紫外光: $\lambda > 350 \text{ nm}$, $I = 12 \text{ mW cm}^{-2}$)

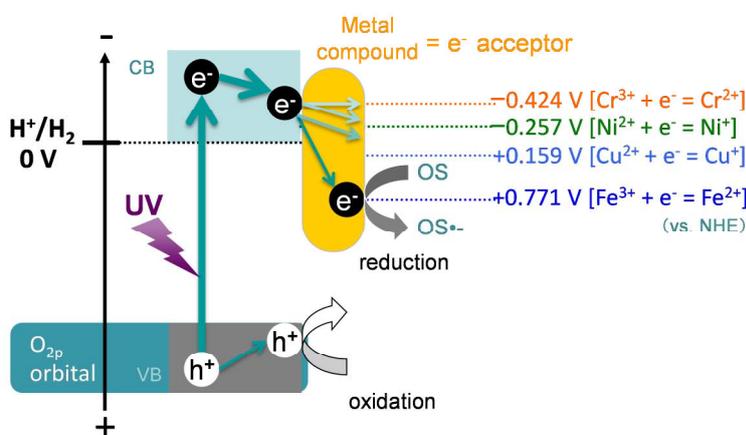


Figure 41 酸化チタン表面修飾金属の還元電位

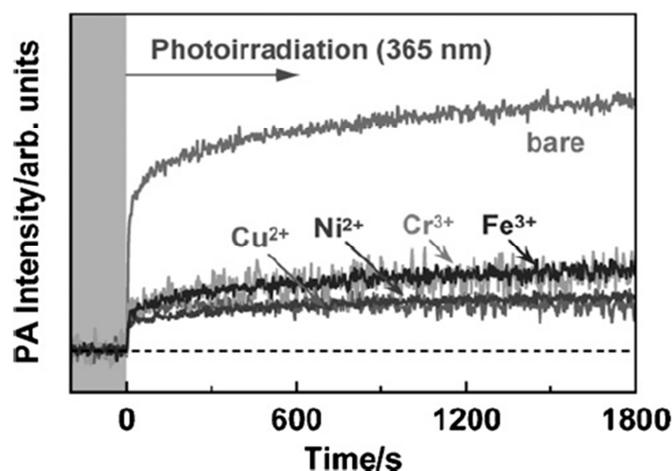
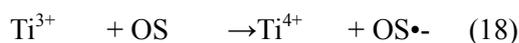
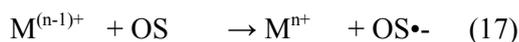
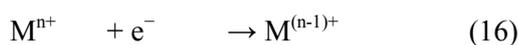
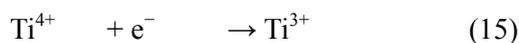


Figure 42 金属修飾試料のPAS測定結果（紫外光： $\lambda = \text{ca. } 365 \text{ nm}$, Air+EtOH）

そこで、紫外光照射下での反応中の電子の挙動をPASにより測定した(Figure 42). 金属を修飾した酸化チタンに紫外光を照射した場合、酸化チタンが励起電子を生成し、 Ti^{3+} として蓄積される(15)か、表面の金属 M^{n+} が電子を受け取り(16)、酸素種(OS)存在下で再び酸化状態に戻る(17)と考えられる[69]. 金属の修飾密度によっては酸化チタン表面に吸着した酸素種の還元反応に電子が消費される(18)ことも考えられる. この模式図をFigure 43に示した.

PA信号強度 (I) は試料中の Ti^{3+} の蓄積量を表している[70]. 金属が電子アクセプターとして働く場合、(16)–(17)が促進され、相対的に電子の蓄積(15)に遅れが生じることになり、PA強度は減少すると予測される. Figure 42では、未修飾試料(bare)のPA強度飽和値と比較し、金属修飾試料はいずれも強度が小さく、同程度の強度であった. 従って、表面の金属が電子アクセプターとして機能していることが裏づけされ、かつ(16)–(17)の反応が進行していることが示された(Figure 44). また、一連の電子の挙動に関して、金属の種類による差異はほとんど見られなかった.



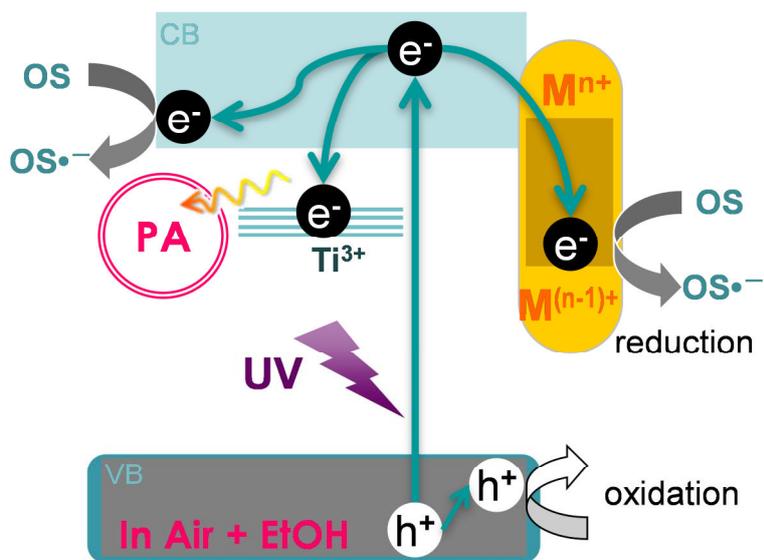


Figure 43 紫外光照射下の金属修飾試料の電荷の挙動（酸素存在下）

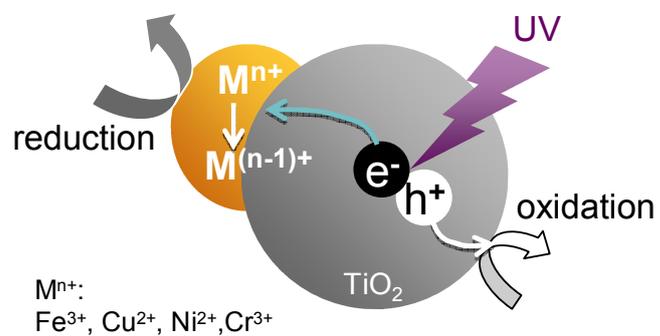


Figure 44 紫外光照射下の金属修飾試料の電荷の挙動

(c) 可視光照射下での光触媒反応

420 nm以下の波長を遮断した可視光照射下での光触媒活性評価の結果を Figure 45 に示した。紫外光照射時と同様に、すべての金属修飾試料は未修飾試料よりもアセトアルデヒド分解活性が向上した。最も高い活性を示したのは紫外光照射下と同様に $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ であり、その二酸化炭素生成量は光照射 20 h で 490 ppm まで到達した。完全分解まで至った紫外光照射時には及ばないが、未修飾試料 (180 ppm ; 20 h) の 2.7 倍にも向上した。

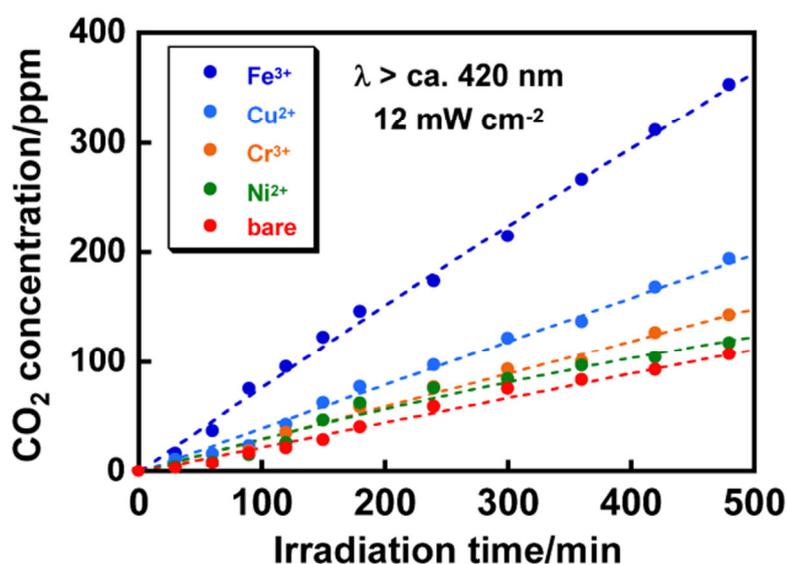
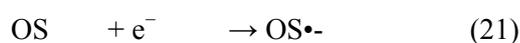
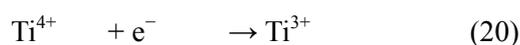
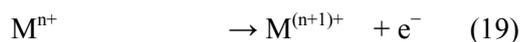


Figure 45 金属修飾試料のアセトアルデヒド分解
(可視光 : $\lambda > 420 \text{ nm}$, $I = 12 \text{ mW cm}^{-2}$)

可視光照射下での電子の挙動は次のように予想される[69]. 表面の修飾金属が可視光を受けて励起電子を生成し(19), 電子が酸化チタン内に注入され, Ti^{3+} として蓄積する(20). ここに酸素種 (OS) が存在すると, その還元反応に電子が消費される(21)ため, (20)の進行が低減すると考えられる. このときの模式図を Figure 46 に示した.



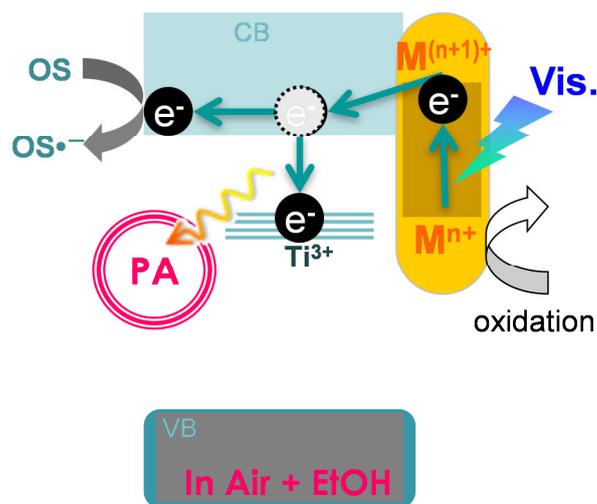


Figure 46 可視光照射下の金属修飾試料の電荷の挙動（酸素存在下）

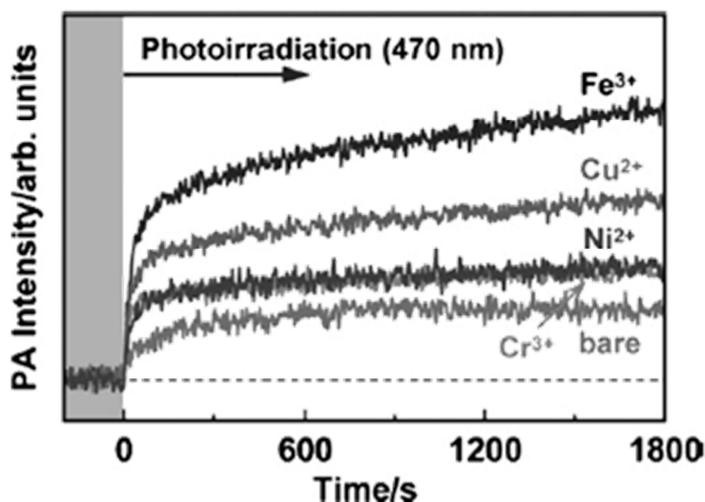


Figure 47 金属修飾試料のアセトアルデヒド分解（可視光: $\lambda = \text{ca. } 470 \text{ nm}$, $\text{N}_2 + \text{EtOH}$ ）

そこで、可視光照射下での電子の蓄積量を求めるため、酸素が存在しない窒素雰囲気においてPAS測定を行った（Figure 47）。可視光照射とともにすべてのPA強度が増加し、すべての金属修飾試料において未修飾試料よりPA強度が向上していることから、中心波長470 nmの可視光を吸収して生じた励起電子が酸化チタンへ注入されていることが明らかとなった。可視光触媒活性が最大であった $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ のPA強度が最大値を示した。

一連の可視光反応中、(19)において酸化状態になった修飾金属 $\text{M}^{(n+1)+}$ は蒸気として封入しているエタノールにより還元され、元の状態 M^{n+} に戻り、これを繰り返す。電子ドナー性(DN20)溶媒であるエタノールの存在により、(19)-(21)の繰り返し速度は保たれると考えられる。Figure 47で観測された金属修飾試料のPA信号がはず

れも bare より増大し, その強度は飽和もしくはわずかに増加傾向にあったことから, 伝導帯への電子の注入が継続し, その電子が一定量蓄積されたことがここに示された (Figure 48).

PA 強度の大きさは, 可視光活性 (Figure 45) と概ね依存傾向が見られる. 修飾金属によって電子注入の起こりやすさに違いがあると考えられる. すなわち, Fe^{3+} の酸化電位はルチル型酸化チタンの伝導帯下端より少し高い位置に存在するため, 可視光照射下での触媒活性と PA 強度が最も大きい結果を示した.

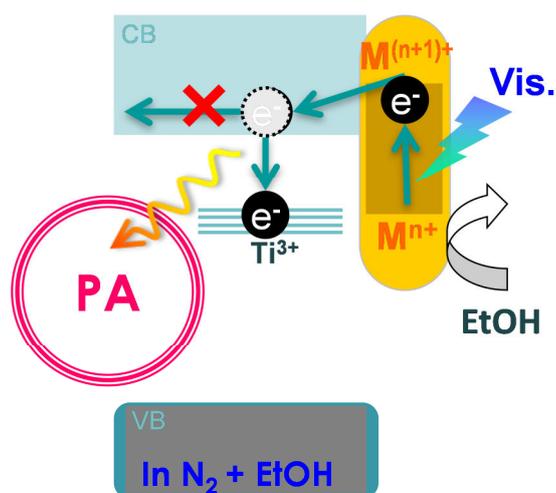


Figure 48 可視光照射下の金属修飾試料の電荷の挙動 (窒素雰囲気)

また, 可視光反応中に $\text{M}^{(n+1)+}$ による逆電子移動が発生し, 伝導帯の電子が消費される可能性があるが, 光の当たらない領域に修飾された M^{n+} が電子を引きつけることで, 逆電子移動を抑制し, 表面に吸着した酸素種での電子消費を進行させると考えられる (Figure 49) [69].

以上より, ルチル型酸化チタン表面へ金属修飾することで効率的な可視光利用が可能になり, その修飾金属には Fe^{3+} が最も適していることが示された.

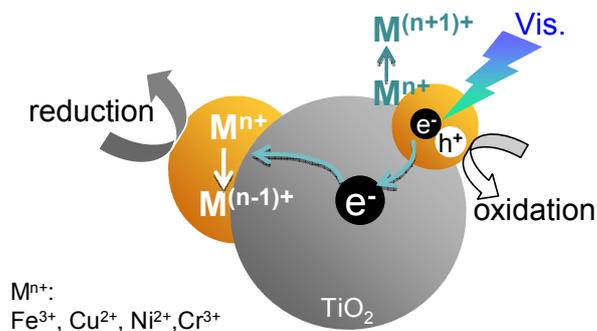


Figure 49 可視光照射下の金属修飾試料の電荷の挙動

4.2. 酸化チタンナノロッドの金属修飾

形状制御した酸化チタンナノロッドに Fe^{3+} 表面修飾を施した。前述のように、球状粒子であっても金属修飾により可視光活性が紫外光の 50% にまで到達している。基質自体の性能が向上すれば更なる可視光応答性・反応効率の向上が見込まれる。ナノロッド結晶面の異なる反応特性を活かし、分離された反応場においてより効率的な可視光利用について検討した。

表面の Fe^{3+} 修飾は水溶液中の Fe^{3+} の吸着により成立する。 Fe^{3+} は硝酸鉄(III)九水和物から供給されており、硝酸酸性の水溶液中において、酸化チタン表面は水酸基が結合し、水和している状態である[1]。ここで Fe^{3+} の吸着は、 Fe^{3+} や Fe^{3+} に配位している硝酸イオンと表面から突出しているブリッジ酸素や低配位数チタンおよびそれに吸着している表面水酸基との相互作用により起こると考えられる (Figure 50)。特に、反応性の高い $\{001\}$ はブリッジ酸素および4配位チタンを表面に有しており、ブリッジ酸素への Fe^{3+} の配位が最も起こりやすく、最も安定していると考えられる。本研究では含浸処理により修飾を施し、焼成は行わないため、熱が加わるのは減圧乾燥時 (70°C) のみである。すなわち、本研究で用いた含浸処理試料は高温焼成試料と比較して、表面の Fe^{3+} は酸化鉄(III)ではなく水酸基や水和水を保ったクラスターを形成していると考えられる[71,72]。含浸処理では表面にまんべんなく Fe^{3+} が吸着する (非選択的修飾試料) ので、選択的修飾を施すにあたり、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の吸着性の違いを利用している[36]。

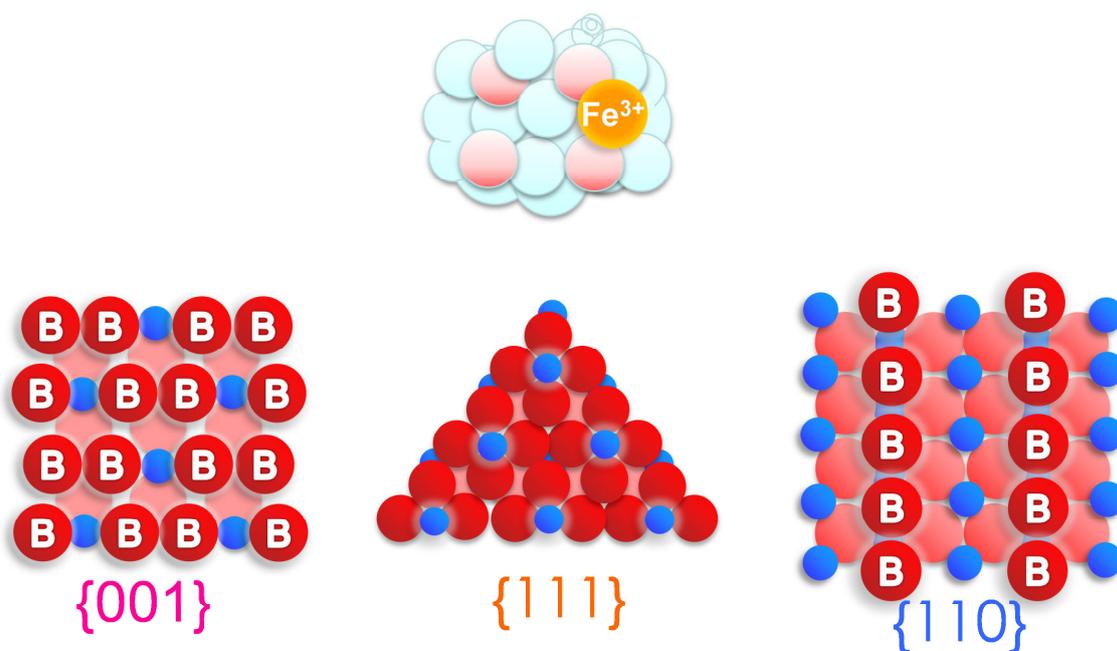


Figure 50 酸化チタン表面 $\{001\}$ $\{111\}$ $\{110\}$ への硝酸鉄の吸着しやすさ

4.2.1. 実験方法[37]

(a) ナノロッドへの非選択的な Fe^{3+} 修飾

ナノロッド露出面への非選択的な Fe^{3+} 修飾は含浸法により行った (Scheme 3). 原料には 2.2.1 にて塩化ナトリウム 5 mol dm^{-3} 条件で調製したルチル型酸化チタンナノロッドを用いた. 酸化チタンの懸濁水溶液に硝酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を任意量加え, 室温で 6 h 攪拌した (含浸処理). イオン交換水で洗浄後, 70°C で乾燥し, 粉末を回収した.

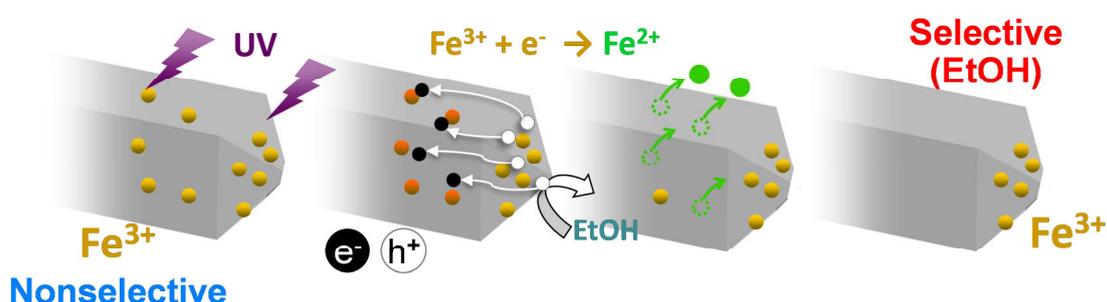
Fe^{3+} の実質吸着量を測定するために第一ろ液を採取し, 含浸処理を行った当日中に誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES : Shimadzu, ICPS-8000) 測定を行った. Fe^{3+} はある程度の時間が経過すると水和して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ クラスターを生じ, 測定誤差が発生するためである. また, 試料の結晶型, 吸光度はそれぞれ, XRD (JEOL, JDX3500), DRS (Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, Shimadzu ISR-240A) により測定した.



Scheme 3 非選択的 Fe^{3+} 修飾ナノロッド

(b) ナノロッドの面選択的な Fe^{3+} 修飾[36]

ナノロッドの露出面を選択して Fe^{3+} を修飾した試料は含浸処理を紫外光照射下で行うことにより得た (Scheme 4). 酸化チタンの懸濁水溶液に硝酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) とエタノールを任意量加え, 室温で 6 h 攪拌の含浸処理中に, 紫外光 ($I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$, 500 W Hg-lamp, Ushio, SX-UI501UO) を照射した. 十分な洗浄後, 70°C で乾燥し, 粉末を回収した. 試料特性の確認は上述の非選択試料と同様である.



Scheme 4 選択的 Fe^{3+} 修飾ナノロッド

ここで, 面選択的な Fe^{3+} 修飾が行われる原理を示す. Scheme 4 は含処理中の溶液内の試料のモデル図である. ナノロッド粉末を硝酸鉄水溶液に加えると, Fe^{3+} は粒子の表面全体にまんべんなく吸着する (Nonselective). そこに紫外光を照射すると酸化チタン中に電子正孔対が生じ, ロッドの先端 {001} {111} で酸化反応, 側面 {110} で還元反応が起こる. この時, {110} に吸着している Fe^{3+} は電子を受け取り Fe^{2+} へと還元され, Fe^{2+} は酸化チタンに吸着しないため溶液中に脱離する. 最終的にはロッドの先端にのみ Fe^{3+} が残る. この酸化面では, エタノールを添加している場合 (Selective(EtOH)) はエタノールの酸化反応が優先的に進み, エタノールが含まれていない場合 (Selective) は水の酸化反応が進行する.

この Fe^{2+} と Fe^{3+} の吸着性の違いについて, Ohno らによると, Fe^{2+} はルチル型 TiO_2 に吸着しないことが報告されている[36]. すなわち, TiO_2 に修飾される Fe イオンは Fe^{3+} である. Fe^{2+} 溶液による吸着実験において, ICP 測定で検出された Fe シグナルは Fe^{2+} が溶液中で酸化された Fe^{3+} である可能性があり, さらに Fe イオン修飾 TiO_2 ナノロッド表面の XPS 分析より, Fe^{3+} のみ吸着したことが確認されている[42].

この Fe^{3+} の面選択的吸着を確認するために, 過剰量の Fe^{3+} を投入した選択/非選択試料を作成し, TEM 観察と EDS 分析を合わせて行い, 修飾方法による表面の違いを検討した.

(c) 光触媒活性評価

試料の気相法による光触媒活性評価を行った。試料 (100 mg) とアセトアルデヒド (500 ppm) またはトルエン (100 ppm) を封入したテドラーバッグ中にて吸着平衡後、紫外光 ($\lambda = \text{ca. } 365 \text{ nm}$, $I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$, LED : Nichia, NCCU033) または可視光 ($\lambda = \text{ca. } 455 \text{ nm}$, $I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$, LED : Lumileds, Luxeon LXHL-NRR8) を照射し、アセトアルデヒドまたはトルエンと生成した二酸化炭素の濃度の経時変化をガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-8A, GC 9A) で定量した。参照試料として市販の球状粒子である MT-600B (ルチル型, Tayca) および窒素ドーブ酸化チタン (N-TiO₂; Sumitomo Chemical Co.) を用いた (Figure 51)。

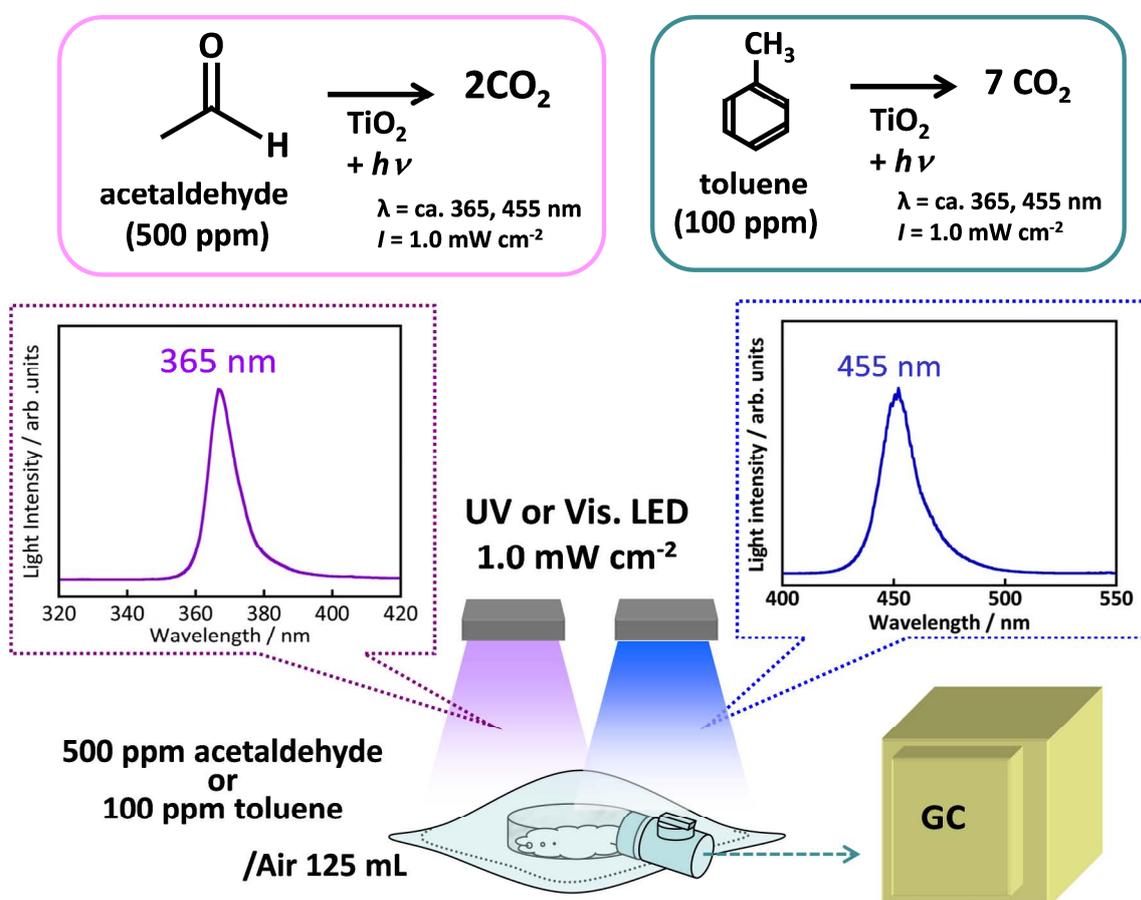


Figure 51 Fe³⁺修飾酸化チタンナノロッドの光触媒活性評価法

(d) 二重励起光音響分光法 (DB-PAS)

二重励起光音響分光法 (DB-PAS) により光照射下での励起電子の挙動を追跡した。測定雰囲気はエタノール蒸気を含む窒素 (N₂+EtOH) もしくは純空気 (Air+EtOH) で行い、励起光 ($\lambda = \text{ca. } 470 \text{ nm}$) を用いて光音響 (PA) 信号の経時変化を測定した。以下は先述の 4.1.1.と同様である。

4.2.2. 結果と考察

(a) 選択／非選択試料の物性の比較

Table 4. Fe³⁺選択／非選択修飾酸化チタンナノロッドの修飾量と条件

Sample name	Sample	Fe ³⁺ (init)/wt%	Fe ³⁺ (net)/wt%	Preparation condition
D-004	rutile rod	0.04	0.04	Dark
P-004	rutile rod	0.04	0.04	Photo
D-01	rutile rod	0.10	0.10	Dark
P-01	rutile rod	0.10	0.09	Photo
PE-01	rutile rod	0.10	0.04	Photo + EtOH
D-032	rutile rod	0.32	0.32	Dark
P-032	rutile rod	0.32	0.22	Photo
D-MT	MT-600B	0.05	0.05	Dark
PE-MT	MT-600B	0.10	0.05	Photo + EtOH

選択／非選択修飾試料の Fe³⁺修飾量を Table 4 に示した。含浸処理時に紫外光を照射した選択修飾試料は調製条件が Photo であるため P-samples, 照射せずに含浸処理した非選択修飾試料は調製条件が Dark であるため D-samples と表している。ICP 測定より Fe³⁺の実質吸着量を求めたところ, 非選択修飾試料 (D-samples) は投入した Fe³⁺がほとんど修飾されていた。一方, 選択修飾試料 (P-samples) では投入量や犠牲剤エタノールの有無により Fe³⁺修飾量に違いが見られた。投入量 0.10 wt%試料で比較すると, 非選択修飾試料 D-01 は 100 %修飾されていたが, 選択修飾試料 P-01 は 90 %となり, 選択修飾かつ犠牲剤エタノール添加試料 PE-01 は 40 %しか修飾されていなかった。露出した表面全体に Fe³⁺が吸着した状況から面選択的に Fe²⁺脱着が起こり, 修飾面の選択が行われたことがうかがえる。

そこで, 過剰量の Fe³⁺を投入した選択／非選択試料を用いて面選択的修飾の確認を行った。これらの試料の TEM 観察したところ, 修飾方法によって表面の Fe³⁺吸着状況に明らかな違いがみられた。

Fe³⁺を 24 wt%投入した非選択的修飾試料 (Nonselective) の TEM 画像 (Figure 52a) では, ナノロッド表面全体に微粒子が吸着していた。図中丸で囲んだ箇所の EDS 分析の結果より, この微粒子が Fe であることが確認された (Figure 52b)。ピーク比は Fe/Ti = 1 であった。

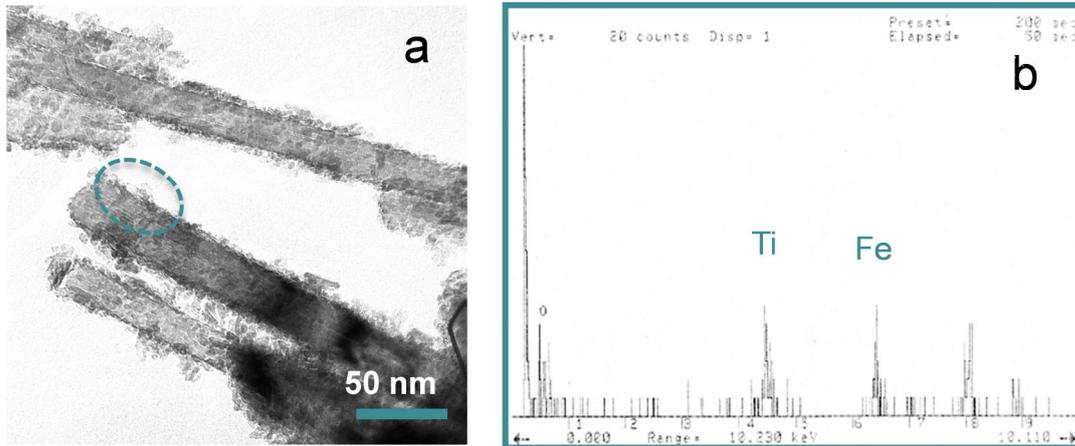


Figure 52 鉄の濃度 24 wt% の非選択的修飾試料の TEM イメージ (a) と EDS 測定結果 (b)

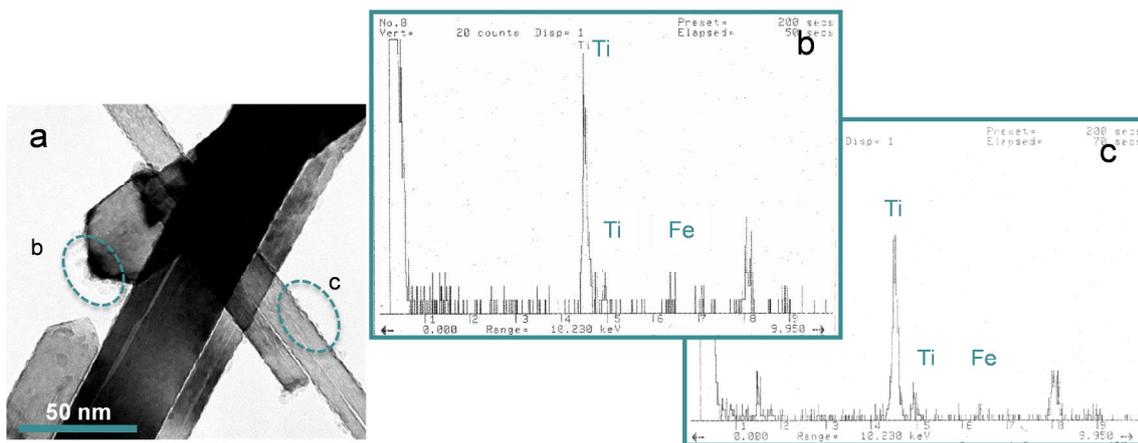


Figure 53 鉄の濃度 5 wt% の選択的修飾試料の TEM イメージ (a) と EDS 測定結果 (b, c)

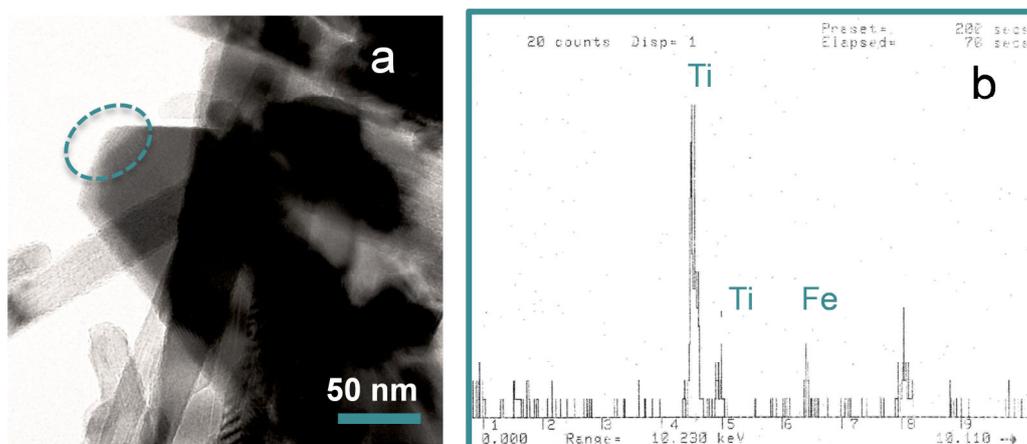


Figure 54 鉄の濃度 5 wt% の選択的修飾試料 (エタノール添加) の TEM イメージ (a) と EDS 測定結果 (b)

Figure 53a には Fe^{3+} を 5 wt% 投入した選択的修飾試料 (Selective) の TEM 画像を示した。ナノロッドの先端{001}{111}に微粒子が見られ、先端部の EDS 分析よりピーク比は $\text{Fe}/\text{Ti} = 0.15$ であった (Figure 53b)。また、側面{110}にも少量の微粒子が見られたため EDS 分析したところ、 $\text{Fe}/\text{Ti} = 0.08$ であった (Figure 53c)。側面と先端部のピーク比の違いにより、Fe が比較的先端部に集中して吸着していることがわかった。

Figure 54a には Fe^{3+} を 5 wt% 投入し、エタノールを添加した選択的修飾試料 (Selective(EtOH)) の TEM 画像を示した。ナノロッドの表面には微粒子が見られなかったが、Figure 54a の先端部の丸の箇所を EDS により分析 (Figure 54b) したところ、Fe が検出された (Figure 54b)。ピーク比は $\text{Fe}/\text{Ti} = 0.26$ であり、エタノールを添加していない選択的修飾試料 (Selective) の先端よりも Fe が集中して吸着していることがわかった (Figure 53b)。これにより面選択的に Fe^{3+} を修飾できることが証明された。また、エタノールが犠牲剤として働き、正孔を消費した結果、 Fe^{3+} の面選択性が促進されたことが裏付けられた。

次に Figure 55 に拡散反射スペクトルの結果を示した。紫外光活性評価の光源に使用した LED の中心波長 365 nm 付近で吸光度の違いは見られなかった。可視光活性評価の光源に使用した LED は 455 nm を中心波長としており、400-500 nm の領域で Fe^{3+} 選択／非選択修飾試料の吸収端に長波長シフトが見られた。 Fe^{3+} 投入量 0.10 wt% 試料で比較すると、可視光を最も吸収したのはエタノールを添加した選択修飾試料 Selective (EtOH) (PE-01) であった。同一の修飾法で比較した場合、 Fe^{3+} の実質修飾量の増加に伴い吸光度は増加した。しかし、全試料の実質修飾量と吸光度に比例関係は見られなかった。修飾法により吸光傾向が異なることから、可視光の吸収能力は Fe^{3+} 実質修飾量だけでなく Fe^{3+} 修飾密度にも大きく関係していることがうかがえる。

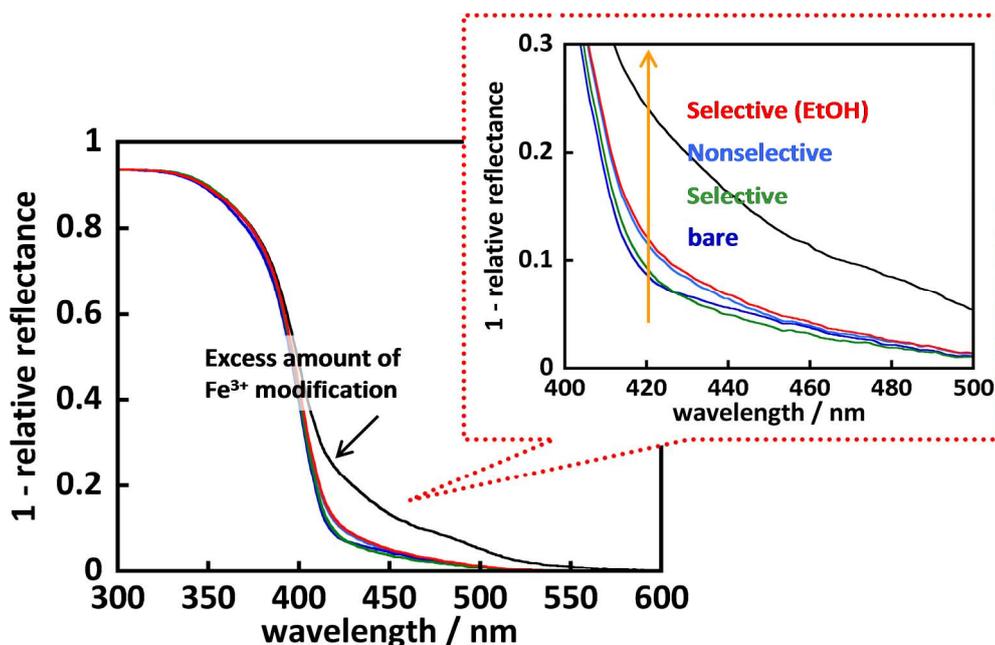


Figure 55 Fe^{3+} 選択／非選択修飾試料の拡散反射スペクトル
 Selective (EtOH): PE-01, Selective: P-01, Nonselective: D-01,
 Excess amount of Fe^{3+} modification: D-032

(b) 選択／非選択試料の光触媒活性の比較

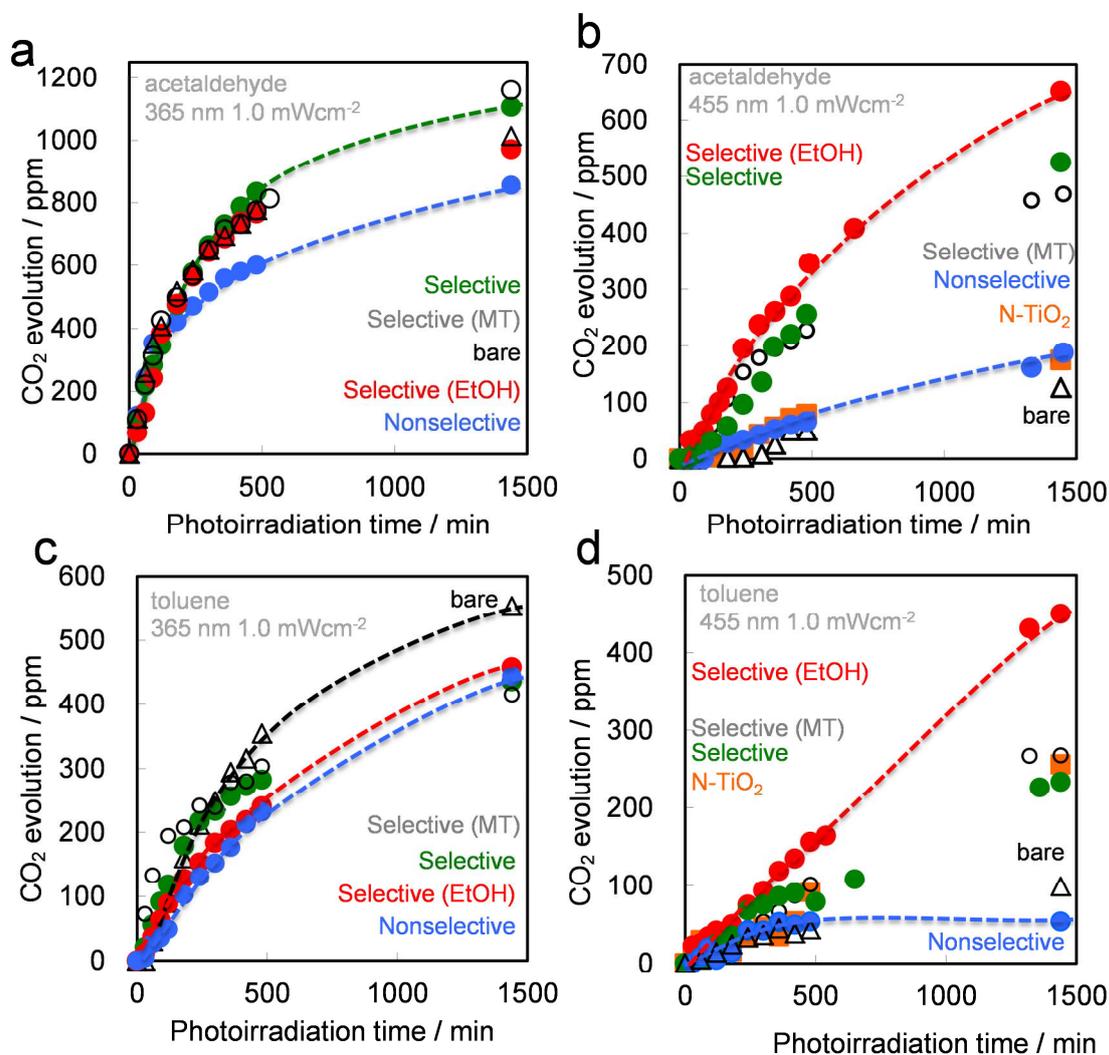


Figure 56 Fe³⁺選択／非選択修飾試料の紫外光(a)と可視光(b)照射下のアセトアルデヒドの分解および紫外光(c)と可視光(d)照射下のトルエンの分解

(紫外光 : $\lambda = \text{ca. } 365 \text{ nm}$, 可視光 : $\lambda = \text{ca. } 455 \text{ nm}$, $I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$)

Selective (EtOH): PE-01, Selective: P-01, Nonselective: D-01,

Selective (MT): PE-MT, Excess amount of Fe³⁺ modification: D-032

アセトアルデヒド分解の活性評価を Figure 56a, b に示した. 紫外光照射下(a)では非選択試料 Nonselective (D-01) を除きいずれも高活性を示し, 完全分解に至った. 可視光照射下(b)において最も高い活性を示した Selective (EtOH) (PE-01) の二酸化炭素生成量は, 可視光応答光触媒として市販されている窒素ドーパ酸化チタン (N-TiO₂) の 3.5 倍の 650 ppm まで到達した. 完全分解には至らなかったが, 4.1.2. で示した Fe³⁺修飾球状酸化チタン (490 ppm ; 20 h) よりも活性が向上した.

トルエン分解の活性評価を Figure 56c, d に示した。紫外光照射下(c)では bare が最高活性を示し、550 ppm まで到達したが、修飾試料の二酸化炭素生成量に大きな違いは見られなかった。可視光照射下(d)においては Selective (EtOH)が最高活性を示し、その二酸化炭素生成量は N-TiO₂ の 2 倍の 450 ppm まで到達した。トルエンはアセトアルデヒドより難分解性であるため、他の試料の活性が伸び悩む中、Selective (EtOH)は完全分解 (700 ppm) に迫る勢いであった。

可視光照射下において、アセトアルデヒド、トルエンとも Selective (EtOH)が圧倒的に最高活性を示す結果となった。すべての Fe³⁺選択/非選択修飾試料は未修飾試料よりも可視光活性が向上したが、可視光照射下で最も高い性能を発揮した光触媒は Selective (EtOH)であるといえる。特にトルエン分解において、Selective (EtOH)は紫外光と可視光での二酸化炭素生成量が等しかった (550 ppm)。これまでの可視光応答光触媒の活性がいまひとつ向上しない、実用に耐えられないとされた原因のひとつに、可視光のみの利用は可能になっても紫外光照射下での性能が悪く、双方の存在下で不十分な活性しか得られないことがあった。すなわち、Figure 56 の結果より、Selective (EtOH)は自然光条件でも十分に反応を進行させることができる可能性が大きく、全天候対応光触媒の突破口となりうると考えられる。さらに、2つの被分解物質の紫外光と可視光活性を見比べると、Selective (EtOH)は Nonselective より高い活性を示した。アセトアルデヒドの紫外光照射の場合において Selective の活性が Selective (EtOH)を上回ったが、面選択的修飾と非選択的修飾を比較した場合、紫外光活性が高いものは可視光照射下でも活性が高く、ナノロッド自体の反応効率の良さが反映されているといえる。

以上より、可視光活性が向上した原因は次のように考えられる：

- (1) Fe³⁺の実質修飾量
- (2) 修飾条件による Fe³⁺の構造の違い
- (3) Fe³⁺修飾の面選択性

Figure 57 には Fe³⁺の実質修飾量と可視光照射下アセトアルデヒド分解活性 (240 min) の関係を示した。Selective (P-samples) では Fe³⁺修飾量が少ないほど高活性を示した。Fe³⁺表面密度に最適値と最大値が存在すると考えられる。Fe³⁺修飾量が増えると、最大値を超過し過剰となった Fe³⁺が一度脱離したはずの還元反応場 {110}にも再吸着し、あるいは Fe³⁺の吸着速度が Fe²⁺の脱離速度を上回り、不活性化や面選択性の低下を招いた結果、活性が上がらなかった可能性が考えられる (Figure 58)。一方、Nonselective (D-samples) の活性は Fe³⁺修飾量にかかわらず一定であった。露出面全体に広く均一に Fe³⁺が修飾されるため、Fe³⁺は低密度を保ち、このような傾向を示すと考えられる。

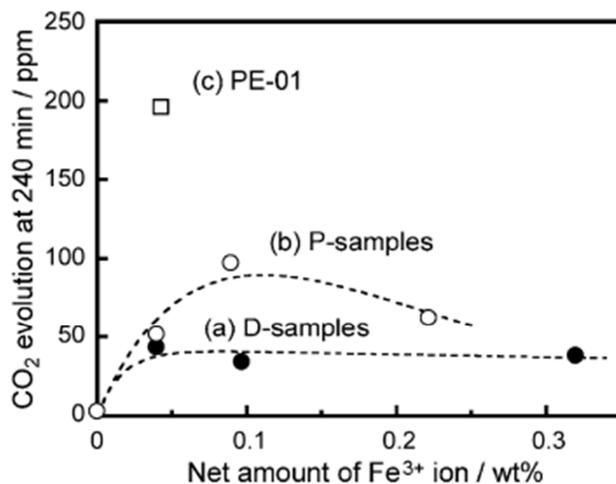


Figure 57 Fe³⁺の実質修飾量と可視光活性の関係

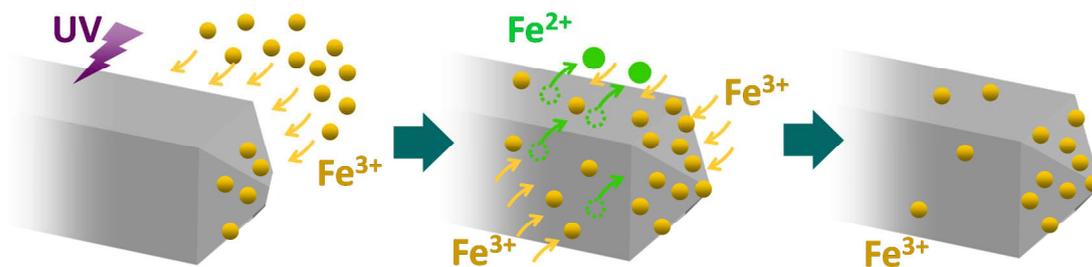


Figure 58 過剰 Fe³⁺の再吸着

そこで、球状粒子 MT-600B での活性を検討した。MT-600B の D-sample (D-MT) および P-sample (PE-MT) の可視光活性に目立った差異はみられなかった。MT-600B は球状粒子であり結晶面が確認できないため、含浸処理中に紫外光を照射しても面選択性は得られず、PE-MT の Fe³⁺実質修飾量が部分的な還元反応により幾分減少するだけと考えられる。Table 4 より D-MT と PE-MT の Fe³⁺実質修飾量は等しいため、活性がほぼ同じということは、含浸処理中の紫外光照射による表面 Fe³⁺の構造への影響がなかったとしてよい。つまり P と D-sample 間での活性の違いが、上述の原因(2)に相当する Fe³⁺の構造の変化に起因する可能性は限りなくゼロであり、可視光活性の向上には面選択的な Fe³⁺修飾が重要であることが明らかとなった。

(c) 選択／非選択試料の励起電子の挙動

そこで、可視光照射下において窒素雰囲気 (N_2+EtOH) と酸素存在下 ($Air+EtOH$) での PAS 測定を行い、PA 強度を比較した (Figure 59).

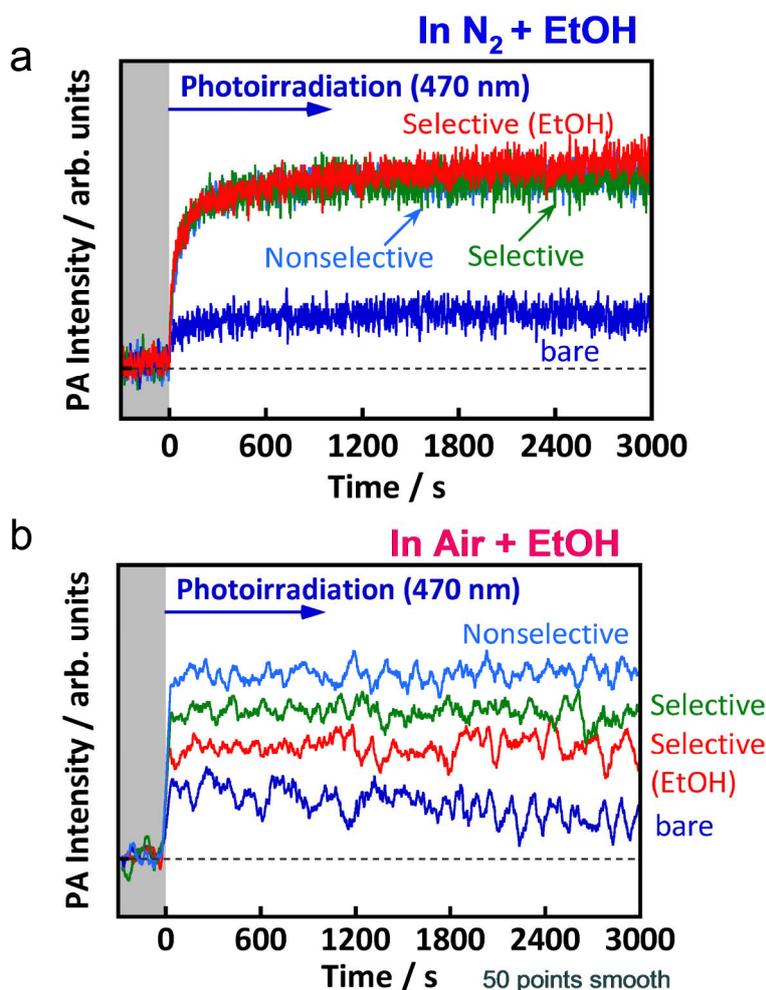


Figure 59 Fe^{3+} 選択／非選択修飾試料の PAS 測定結果

窒素雰囲気 (Figure 59a) では、可視光照射とともにすべての Fe^{3+} 修飾試料は未修飾試料より PA 強度が向上した。修飾条件による PA 強度の差異は見られなかった。すなわち、表面に Fe^{3+} が存在しさえすれば、その面にかかわらず可視光を吸収し、電子が生成されたことになり、電子の注入量は活性の向上には影響しないといえる。

酸素存在下 (Figure 59b) では、窒素雰囲気と比較し全体的に PA 強度が減少した。酸素の還元で電子が消費され、 Ti^{3+} の蓄積に遅れが生じたためである。また、修飾法により PA 強度飽和値に差が見られた。Selective(EtOH) < Selective < Nonselective の順に PA 強度が低いことから、P-sample (Selective(EtOH), Selective) では還元反応が円滑に進行していることがうかがえる (Figure 60 左)。

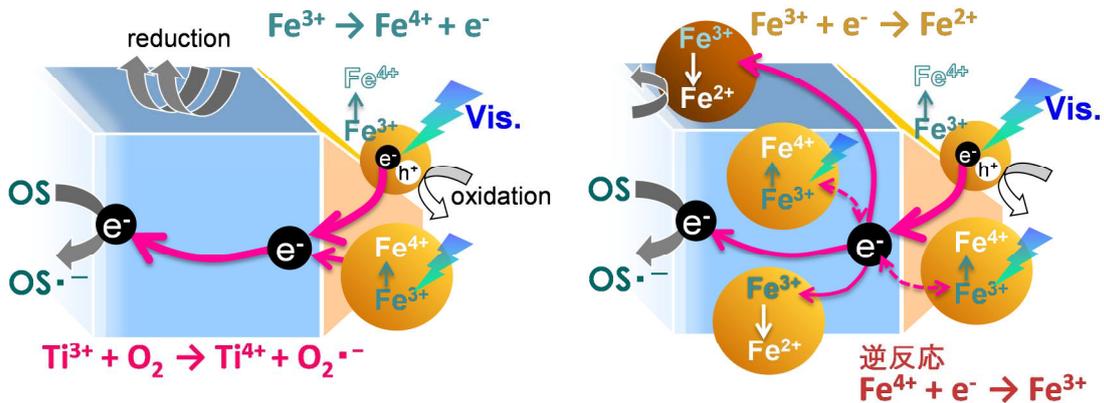
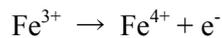
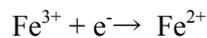


Figure 60 Fe^{3+} 選択 (左) /非選択修飾試料 (右) の可視光照射下での電子の挙動

Nonselective (Figure 60 右) では酸化反応面だけではなく還元反応面にも Fe^{3+} が吸着している。光が当たればどの面であっても Fe^{3+} が励起電子を生成する。



さらに、光の当たらない還元反応面に吸着した Fe^{3+} によって一部励起電子は消費される。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の還元電位は酸化チタンの伝導帯下端より下にあるため (Figure 41) この反応は容易に起こる。



このように、鉄に捕捉された電子はまず鉄により消費されるため、酸素の還元反応経路には影響しない。励起によって酸化チタン内に入りうるすべての電子を PA 信号として測定しているが、それは総量ではない。従って、還元面に鉄があると、酸素の還元反応に使用される予定の電子が鉄に横取りされるため、酸素の還元反応の進行が妨げられるため、PA 強度があまり減少しなかったと考えられる。

Selective (Figure 60 左) では酸化反応面だけに Fe^{3+} が吸着しているため、この Fe^{3+} が光を吸収し励起電子を生成する。その電子は速やかに酸化チタン伝導帯に注入され、還元面で酸素の還元反応に消費される。この経路に分かれ道はなく、反応が迅速に進むため、PA 強度は大きく減少した。

つまり、この酸素による還元反応が律速であり、還元反応場{110}の Fe^{3+} 有無によって還元能力に差が生じるため、面選択性こそが活性を左右したとここに示された。

5. 光触媒酸化チタンナノロッドの可視光応答性の向上

5.1. 構造制御酸化チタンナノロッドの面選択的金属修飾

エッチングにより構造制御した酸化チタンナノロッドに Fe^{3+} 表面修飾を施した。前述のように、 Fe^{3+} 修飾ナノロッドの可視光照射下におけるアセトアルデヒド分解活性は紫外光照射下に迫る高活性を示した。最も性能に優れていたのは、還元能力の高い面選択的 Fe^{3+} 修飾（エタノール添加）試料（PE-01）であった。エッチングでは主にロッドの先端の酸化面に変化が加わり、側面の還元面への影響は少ないことから、上記より活性が低下することは考えにくい。従って、新規結晶面の露出により還元・酸化性能を高めることができれば、難分解性トルエンの分解活性向上も期待できる。

そこで、エッチングにより新たに露出した結晶面を有する酸化チタンナノロッドに選択的 Fe^{3+} 修飾を施し、新規露出面を含めた各結晶面の反応特性による Fe^{3+} の表面修飾状況を考察し、可視光照射下でのトルエン分解活性に優れた最適条件を導いた。

5.1.1. 実験方法

(a) 試料の調製

新規露出面を有する構造制御ナノロッドへの面選択的 Fe^{3+} 修飾試料は、各エッチング試料を紫外光照射下で含浸処理し得た。

原料には 2.2.1.にて塩化ナトリウム 5 mol dm^{-3} 条件で調製したルチル型酸化チタンナノロッドを用い、3.2.1.で述べた 2 つの方法でエッチングした。3.2.2.において紫外光照射下でのトルエン分解活性に最も優れたエッチング処理時間を適用し、硫酸エッチング試料（ES）は 15 h 処理、過酸化水素-アンモニア混合溶液エッチング試料（EH）は 1 h 処理とした。

2 つのエッチング処理により露出した結晶面の確認と比表面積は、SEM（JEOL, JSM-6701FONO）、TEM（Hitachi, H-9000NAR）の観察および比表面積分析計（Quantachrome, Nova 4200e）の測定により特定した。また、エッチング試料の反応場の確認を 2.3.1.と同様に行った。

次に、それぞれのエッチング試料への Fe^{3+} 表面修飾は、4.2.1.で述べた面選択的 Fe^{3+} 修飾（エタノール添加）条件で行い、鉄の濃度を変化させ試料を調製した。 Fe^{3+} の実質吸着量は ICP（Shimadzu, ICPS-8000）測定により確認した。また、DRS（Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, Shimadzu ISR-240A）により、各試料の吸光度を測定した。

硫酸エッチングしたナノロッドに修飾した試料を Fe-ES、過酸化水素-アンモニア混合溶液エッチングしたナノロッドに修飾した試料を Fe-EH、エッチングせずに Fe^{3+} 修飾した試料 Fe-nE（4 章の Selective(EtOH); PE-01 に相当）と表記している。

(b) 光触媒活性評価

Fe³⁺修飾エッチング試料の気相法による光触媒活性評価を行った。試料(100 mg)とトルエン(100 ppm)を封入したテドラーバッグ中にて吸着平衡後、可視光($\lambda = \text{ca. } 455 \text{ nm}$, $I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$, LED: Lumileds, Luxeon LXHL-NRR8)を照射し、トルエンと生成した二酸化炭素の濃度の経時変化をガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-1700AF, GC-8A)で定量した(Figure 61)。参照試料として窒素ドープ酸化チタン(N-TiO₂; Sumitomo Chemical Co.)を用いた。

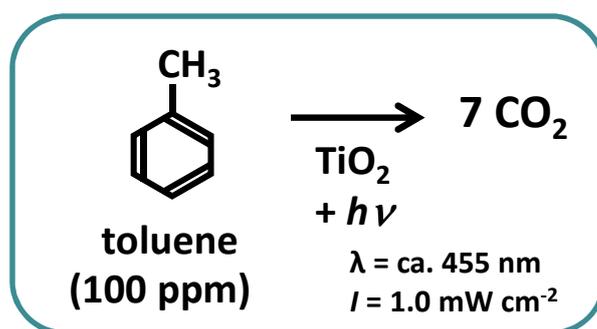


Figure 61 Fe³⁺修飾エッチング試料の光触媒活性評価の条件

(c) Fe³⁺吸着安定性

Fe³⁺の吸着安定性を確認するために、まず光触媒活性評価の繰り返し測定を行った。上記(b)の評価に用いた試料を紫外光に1週間暴露した後、(b)を繰り返し試験した。次に、光触媒活性評価前後の試料をイオン交換水に分散させ、溶出するFe³⁺をICP(Shimadzu, ICPS-8000)により測定し、活性評価前後のFe³⁺吸着量の変化を確認した。さらに、活性評価前後の拡散反射スペクトルをDRS(Shimadzu UV-2500PC spectrophotometer, Shimadzu ISR-240A)により測定し、可視光吸光度の変化を調べ、Fe³⁺の吸着安定性を検討した。

5.1.2. 結果と考察

(a) Fe^{3+} 修飾エッチング試料の表面修飾状況

白金と酸化鉛の光析出法によるナノロッドの露出面の反応場はそれぞれ、ロッド側面が還元反応面、先端部が酸化反応面であることを3.2.2.で確認している。従って、エッチング試料に面選択的 Fe^{3+} 修飾を施すと、4.2.2.(a)から予想されるように Fe-ES-sample, Fe-EH-sample ともロッドの先端部 $\{111\}$, $\{001\}$ および $\{11n\}$ ($n < 1$) に Fe^{3+} が修飾されていると考えられる (Figure 62)。

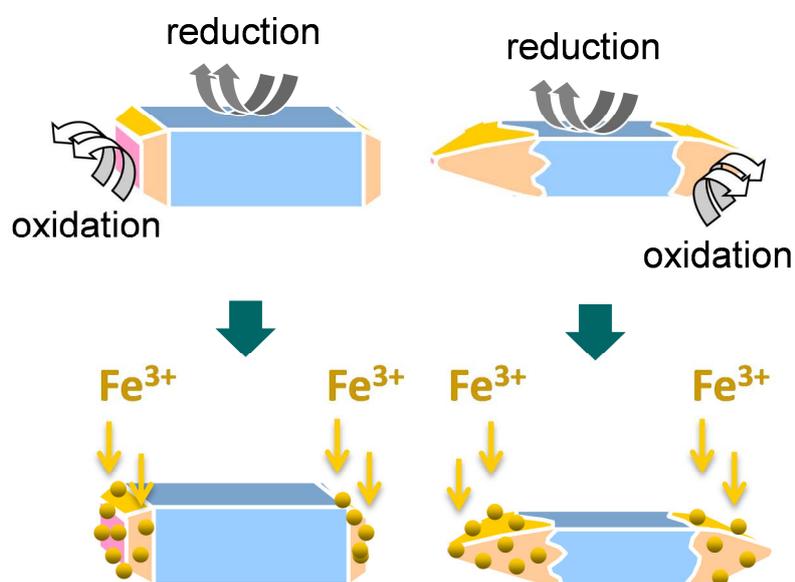


Figure 62 ES (左) および EH (右) の Fe^{3+} 表面修飾モデル

Table 5. 選択的 Fe^{3+} 修飾エッチング試料の修飾量と条件

Sample name	Rutile rods	$\text{Fe}^{3+}(\text{init})/\text{wt}\%$	$\text{Fe}^{3+}(\text{net})/\text{wt}\%$	$\text{Fe}^{3+}(\text{net})/\text{Fe}^{3+}(\text{init})$
Fe02nE	nE	0.015	0.010	0.69
Fe05nE	nE	0.048	0.021	0.45
Fe06nE	nE	0.064	0.028	0.44
Fe03ES	ES	0.027	0.027	1.00
Fe07ES	ES	0.067	0.064	0.96
Fe13ES	ES	0.134	0.133	0.99
Fe02EH	EH	0.018	0.012	0.67
Fe06EH	EH	0.064	0.057	0.89
Fe10EH	EH	0.095	0.022	0.23

選択的修飾試料の Fe^{3+} 修飾量は Table 5 に示した。エッチングにより制御されたロッドの構造により修飾量の傾向に違いが見られる。3.2.4.にて述べたように、酸化反応面の面積では Fe-ES-sample ($\{111\}$, $\{001\}$ 面が露出) は Fe-EH-sample (主に $\{11n\}$ ($n < 1$) 面が露出) より小さく、Fe-nE-sample (主に $\{111\}$ 面が露出) と同程度であるが、実質 Fe^{3+} 修飾量は最も多い。ES が他の試料と大きく異なる点は $\{001\}$ の広さである。3.2.4.より、露出単位面積当たりの酸化力は $\{001\}$ が最も強いいため、 $\{001\}$ は正孔の捕捉能力が高い。さらに 3.1.および 4.2.より、 $\{001\}$ 表面は 4 配位チタンとブリッジ酸素で構成されているため、水酸基が 5, 6 配位チタンより吸着しやすく、またブリッジ酸素にも Fe^{3+} が配位しやすいなどの条件により、 Fe^{3+} を安定吸着しやすい環境にあると考えられる。これらのことから、 $\{001\}$ は面選択的 Fe^{3+} 修飾過程の紫外光照射処理中であつても一度表面吸着した Fe^{3+} を安定して保つことができる。従つて、 $\{111\}$ や $\{11n\}$ ($n < 1$) よりも $\{001\}$ は Fe^{3+} 吸着と修飾に適した特性を持つ面であることがうかがえる。

Figure 63 に拡散反射スペクトルの結果を示した。400-500 nm の領域で長波長シフトが見られた。可視光を多く吸収したのは Fe-EH-sample であつた。Fe-ES-sample で比較した場合、 Fe^{3+} の実質修飾量に伴い吸光度は増加した。4.2.2.(a)と同様に ES と EH を通して実質修飾量と吸光度に比例関係は見られなかつた。つまり、4.2.2.(a)と同様に Fe^{3+} 修飾密度が吸光度に依存するなら、Fe-EH-sample の方が単純被覆面積では広がるため、このような吸光度の差が生じたと考えられる。

従つて、可視光の吸収能力は Fe^{3+} 実質修飾量だけでなく Fe^{3+} 修飾密度にも大きく関係するとした 4.2.2.(a)の仮定がここで裏付けられた。

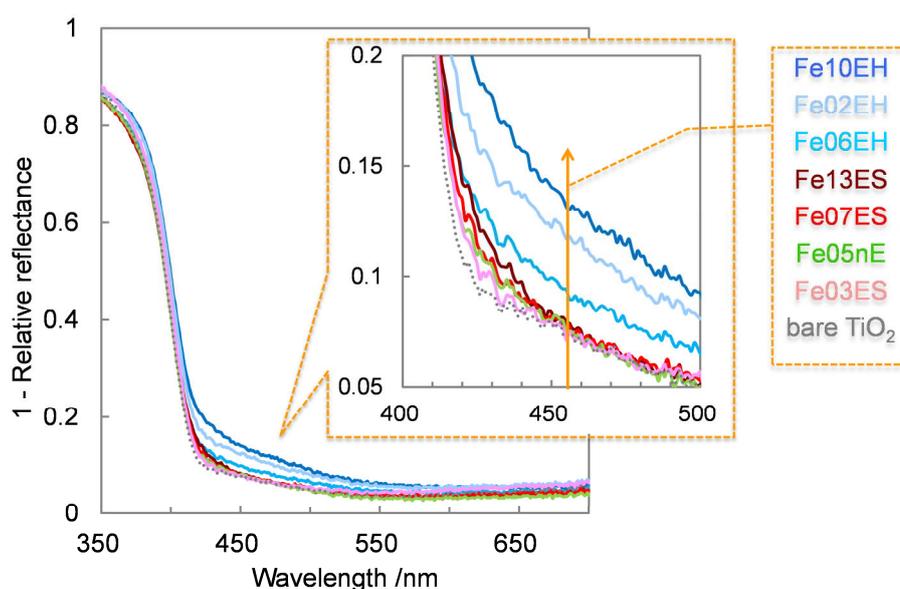


Figure 63 選択的 Fe^{3+} 修飾エッチング試料の拡散反射スペクトル

(b) Fe³⁺修飾エッチング試料の光触媒活性

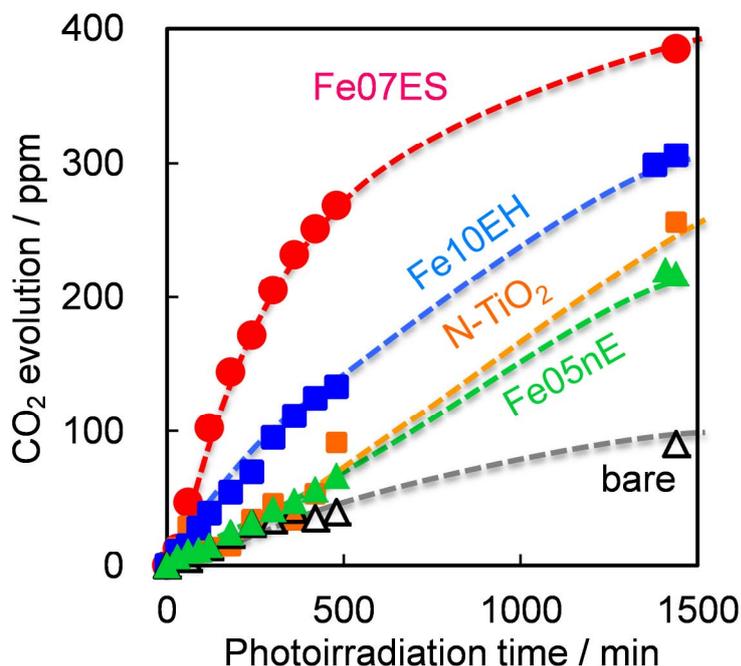


Figure 64 エッチング処理したルチル型酸化チタンナノロッドへ鉄を修飾した試料のトルエン分解（可視光： $\lambda = \text{ca. } 455 \text{ nm}$, $I = 1.0 \text{ mW cm}^{-2}$ ）

可視光照射下での光触媒活性評価を Figure 64 に示した。すべての Fe-ES-sample, Fe-EH-sample は Fe-nE-sample よりもトルエン分解活性が向上した。また、最も高い活性を示した Fe07ES の二酸化炭素生成量は Fe05nE の 4.5 倍、可視光応答光触媒として市販されている窒素ドープ酸化チタン (N-TiO₂) の 3 倍の 400 ppm まで到達した。初期生成速度は大きいですが、完全分解には至らなかった。3.2.3.で述べたトルエンの反応中間体の影響が考えられる。

3.2.3.の紫外光照射下ではトルエン分解速度は一定であり、二酸化炭素が直接分解生成される反応経路(12)が優先的であるとした。ここで可視光照射下においては、二酸化炭素生成量増加につれ生成反応速度の減少が見られたため、単一ではなく複数の反応経路(12)–(14)で進行している可能性がある。単純に利用可能なエネルギーが紫外光に比べ減少した事に加え、エッチング処理による露出面の反応特異性を表した結果とも言える。つまり、エッチングにより露出した{001}や{11n}表面に Fe³⁺を修飾したことで、面の特異性がより強調され、反応性の高い面では直接二酸化炭素生成に至った一方、反応性の乏しい面ではベンズアルデヒドなどの反応中間体生成を招き反応速度に停滞がみられたと考えられる (Figure 65)。結晶面による反応速度の差がここに表れている。

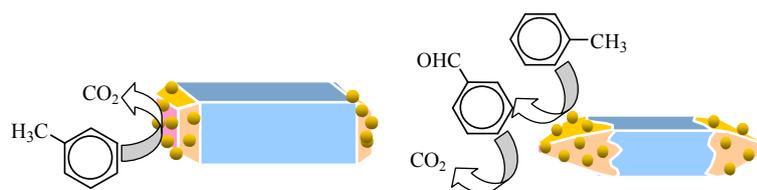


Figure 65 結晶面の反応性による分解反応経路の違い（一例）

そこで、Figure 64 の二酸化炭素生成速度から見かけの量子収率（QY）を算出し、実質 Fe^{3+} 修飾量と QY の関係を Figure 66 に示した。 Fe^{3+} 修飾量の増加とともに Fe-ES-sample の QY は増加し、Fe-EH-sample と Fe-nE-sample の QY は減少した。 Fe-ES-sample では Fe^{3+} 吸着と修飾に適した $\{001\}$ の露出が増大したため、投入した Fe^{3+} が $\{001\}$ に集中的に吸着、保持されたと考えられる（Figure 61）。 その結果、照射される可視光を効率よく吸収することが可能となり、高い QY につながったと考えられる。 配列から見ても Fe^{3+} 安定吸着が可能な場合は $\{001\}$ に多く見られる。 一方 Fe-EH-sample では、 Fe^{3+} が吸着する $\{11n\}$ ($n < 1$)、 $\{111\}$ の適性が $\{001\}$ に比べ劣るため、 Fe^{3+} 投入量に対し吸着した割合が低いと考えられる。 それに付随して、過剰となった Fe^{3+} の還元面 $\{110\}$ への再吸着や凝集体の形成による不活性化などの可能性もあり、 Fe^{3+} が分散して修飾された状態になり面選択性が不十分となったと考えられる（Figure 66）。 これは 4.2.2. の考察と一致する。

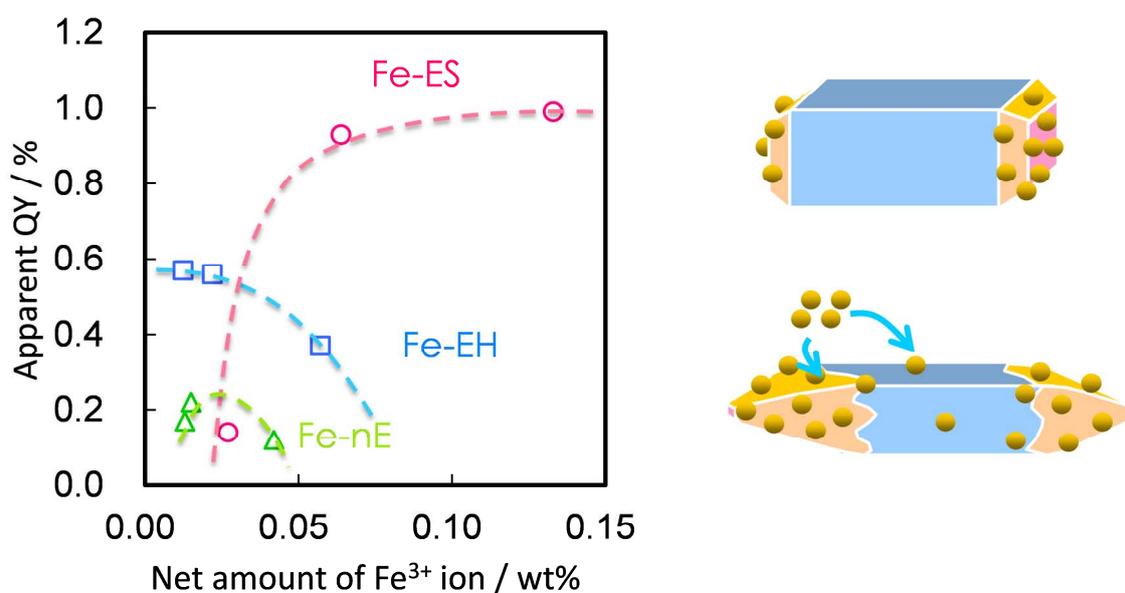


Figure 66 実質 Fe^{3+} 修飾量と QY（可視光）の関係と Fe^{3+} 修飾状況

(c) Fe³⁺修飾エッチング試料の Fe³⁺吸着安定性

高活性を得た Fe07ES と Fe10EH の光触媒活性評価の再現性を確認した (Figure 67). Fe10EH は良い再現性を得られたが, Fe07ES の繰り返し活性は得られなかった. 活性評価中に粒子表面に吸着した被分解物質であるトルエンおよび中間生成物は, 本来 1 週間の紫外光照射の後処理によって完全除去される. しかし, サンプルの形状によって照射暗部に吸着した物質の分解が不完全となった可能性が考えられる. すなわち, 針状にエッチングされた EH-sample (Figure 66) よりも, 角張った形状にエッチングされ, Fe³⁺の吸着でも安定であった ES-sample (Figure 66) に被分解物質が多く吸着し, これにより後処理による分解が遅れたため, 表面の一部に未分解物質が吸着した状態のまま繰り返し評価を行った結果, 高活性が得られなかったと考えられる.

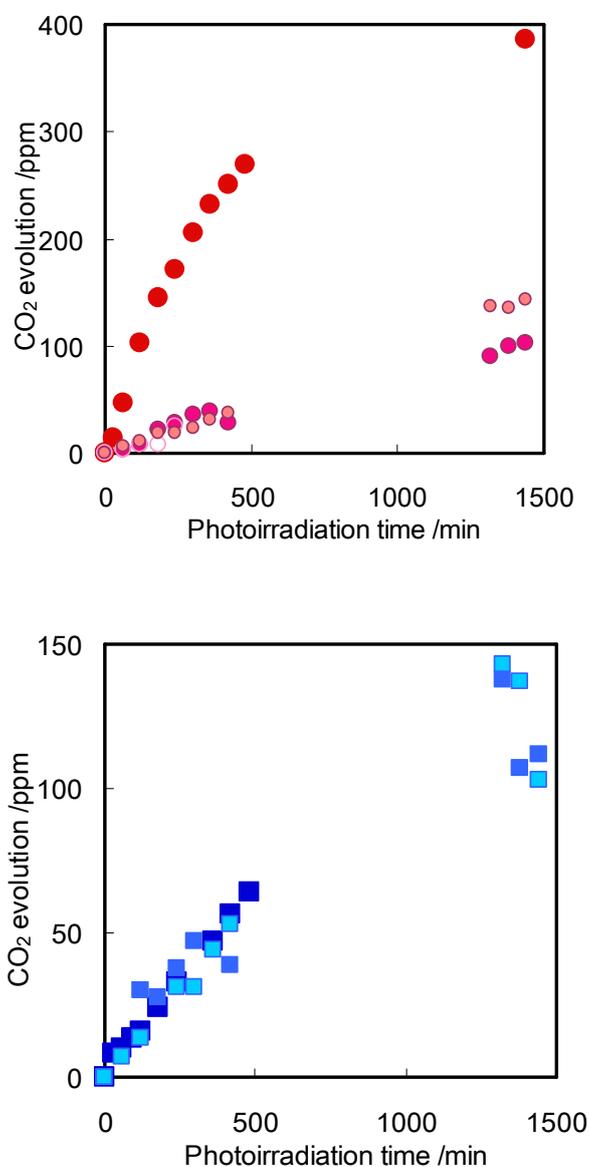


Figure 67 Fe07ES (上) と Fe10EH (下) のトルエン分解 (可視光) の再現性

そこで、光触媒活性評価前後の Fe^{3+} 吸着量および可視光吸光度の変化を確認した。溶出する Fe^{3+} の ICP 検出強度はごく微量であり、活性評価の前後でほとんど変化しなかった。また、一旦吸着したクラスター状の Fe^{3+} は空気中の水分や水中であっても脱離せず、表面に安定吸着していることが示された。可視光領域における吸光度でも評価前後で変化はほぼ見られなかった (Figure 68)。表面に被分解物質トルエンが吸着/脱着した後であっても、 Fe^{3+} は変わらず可視光を吸収していることが示され、これにより気相法における Fe^{3+} 吸着安定性が確認された。

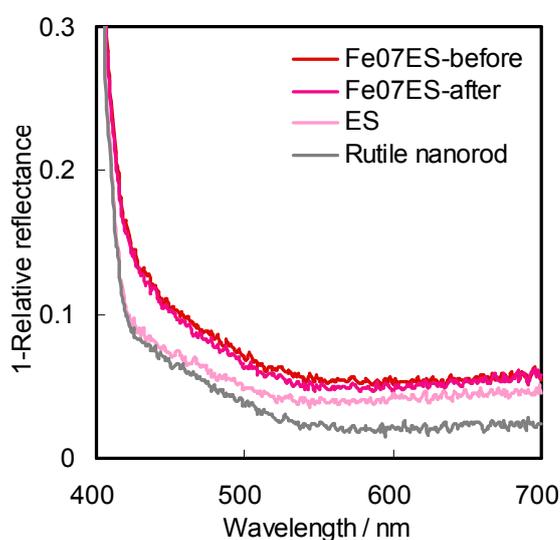


Figure 68 Fe07ES の活性評価前後の拡散反射スペクトル

5.2. 選択的 Fe³⁺修飾酸化チタンナノロッドの光触媒反応中の電子の挙動

可視光照射下の光触媒反応中の電子の挙動を観察した。光触媒活性の向上にはまず Fe³⁺の面選択的修飾が重要であることが示された。先述 4.2.2.より、ナノロッドにおいては電子の注入量による影響は少なく、還元面での反応進行性が重要な役割を担っていた。エッチングしたナノロッドにおいて活性向上の決め手になる因子を見極めるため、DB-PAS 測定を行い電子の挙動を観察した。

5.2.1. 実験方法

二重励起光音響分光法 (DB-PAS) により可視光照射下での励起電子の挙動を追跡した。測定雰囲気はエタノール蒸気を含む窒素 (N₂+EtOH) もしくは純空気 (Air+EtOH) で行い、励起光 ($\lambda = \text{ca. } 470 \text{ nm}$) を用いて光音響 (PA) 信号の経時変化を測定した。参照試料として Fe³⁺過剰修飾した Fe200EH と Fe³⁺修飾した MT-600B (ルチル型, Tayca) Fe09MT を用いた。いずれも面選択的 Fe³⁺修飾法により調製した試料である。Fe³⁺投入量はそれぞれ、Fe200EH では 2 wt%, Fe09MT では 0.09 wt% とした。以下は先述の 4.1.1.と同様である。

5.2.2. 結果と考察

(a) 可視光下での電子の挙動（電子の注入）

窒素雰囲気 (N_2+EtOH) もしくは酸素存在下 ($Air+EtOH$) で PA 強度を比較した (Figure 69,70). 先述のとおり, 窒素雰囲気での PA 信号強度 (I_{N_2}) は, Fe^{3+} が可視光を吸収して生じた励起電子の注入量を表している (Figure 69a). この時のエッチング試料の I_{N_2} の最大飽和値は Fe-nE-sample より上昇したが Fe-ES-sample と Fe-EH-sample で差が見られなかった. すなわち, エッチング処理により, Fe^{3+} の吸着, 修飾状態がより良好となり, Fe^{3+} からの可視光吸収が改善されていることがわかった. また, Fe07ES と Fe10EH はエッチング処理に加え実質 Fe^{3+} 修飾量も異なっている (Table 4). 両者は可視光触媒活性がそれぞれの処理法において最大であったが, Fe07ES と Fe10EH の最大活性には 1.3 倍もの差が存在する (Figure 64). 従って前述した, 電子の注入量は活性向上へあまり寄与しないことがここでも確認された.

また, Fe03ES の電子注入量は Fe-ES-sample の中で最小であった (Figure 70). Fe03ES だけが突出して低い理由は次のように考えられる. Table 4 より Fe-ES-sample の Fe^{3+} 修飾率を見ると, 選択的修飾処理したにもかかわらず, 投入した Fe^{3+} のほぼすべてが修飾されていた. つまり, Fe^{3+} 修飾量 0.03 - 0.13 wt% の範囲では Fe^{3+} のほとんどが {001} に吸着していると考えられるため, 投入量最小の 0.03 wt% の Fe03ES は表面の Fe^{3+} 密度が低く, Fe^{3+} で生成された励起電子を {001} 表面の正孔が捕らえやすくなり, 酸化チタン内への電子注入に遅れが生じたと推測できる.

さらに, Fe200EH は Fe05nE とほぼ同程度で最小の I_{N_2} を示した (Figure 69a). Fe200EH は Fe^{3+} 投入量 2 wt% に対し, 1.7 wt% が吸着した. 過剰修飾した Fe200EH は, 5.1.2. で述べたように面選択性が低下し, 加えて修飾密度が高いため, 近接した至る所で酸化・還元反応が起こり, 4.2.2. の非選択修飾試料 (D-samples) よりさらに電子注入が得られない状況にあると考えられる.

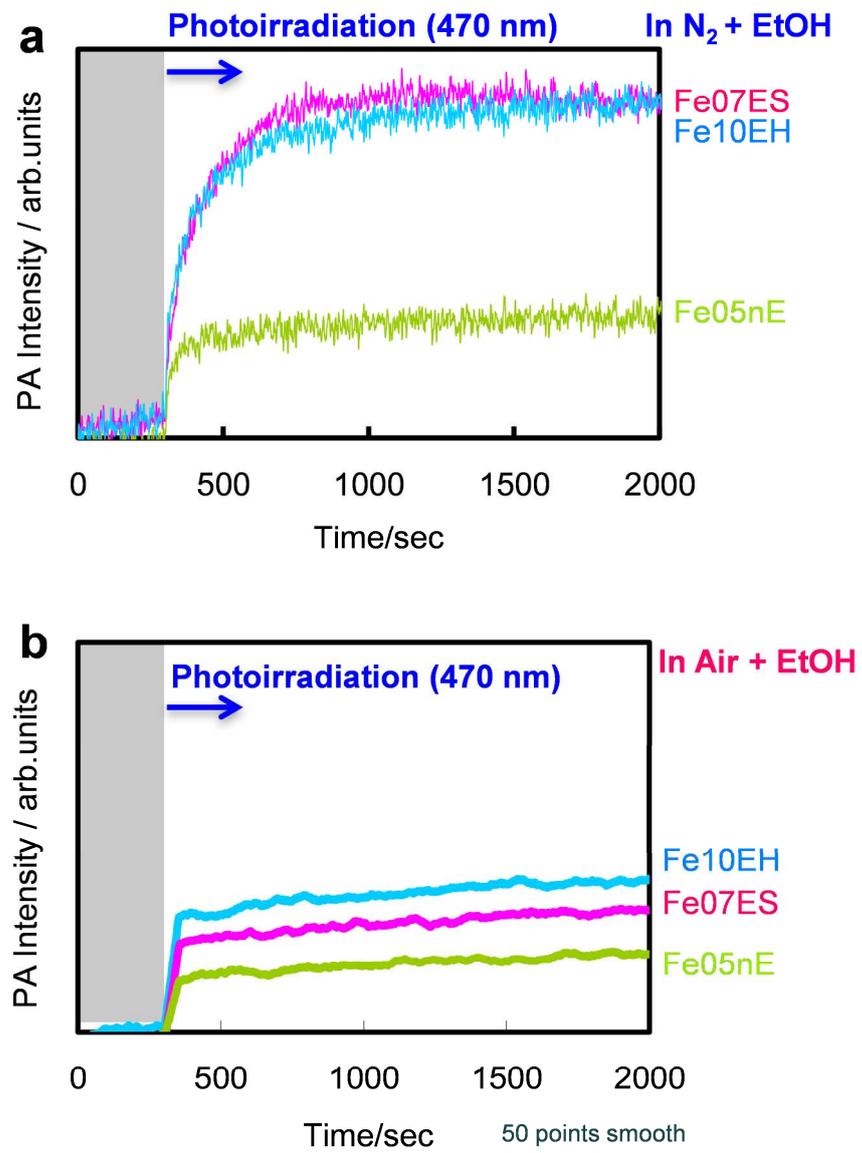


Figure 69 エッチング処理したルチル型酸化チタンナノロッドへ鉄を修飾した試料のPAS測定結果(抜粋)

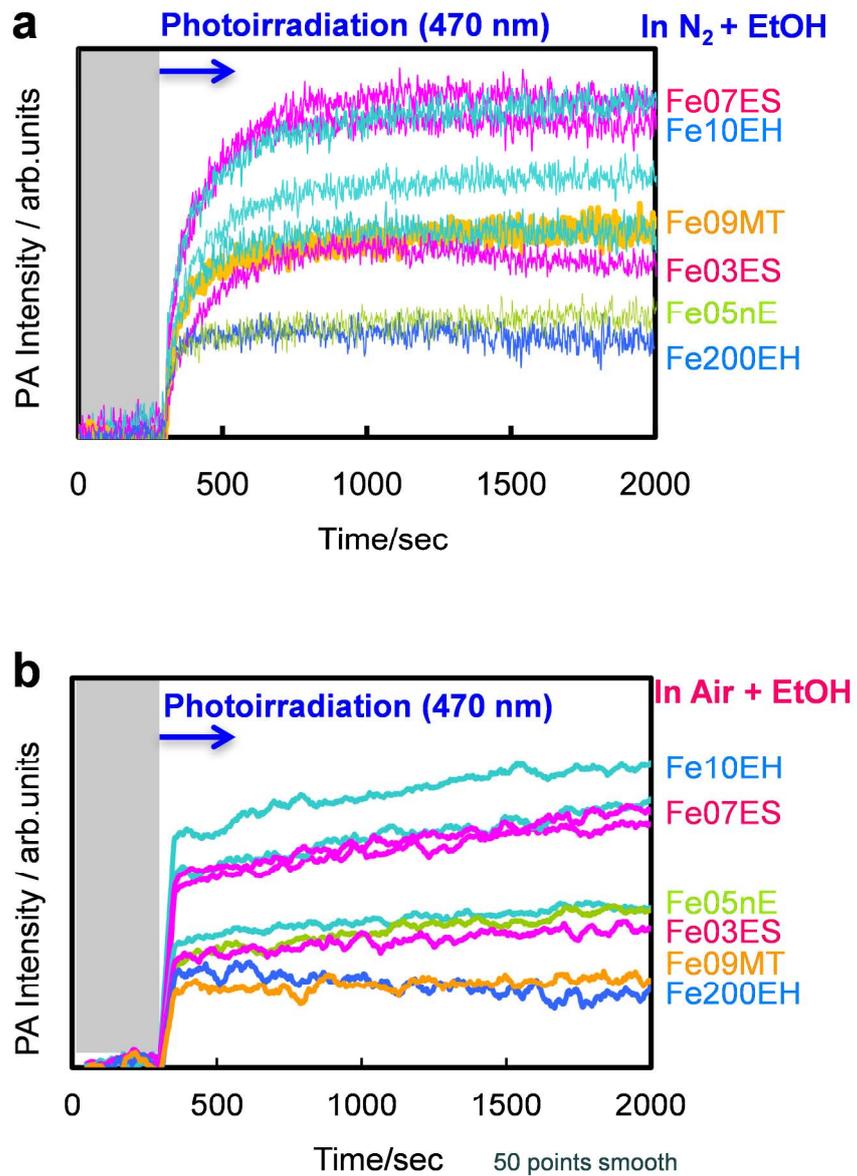


Figure 70 エッチング処理したルチル型酸化チタンナノロッドへ鉄を修飾した試料のPAS測定結果

(b) 可視光下での電子の挙動 (電子の消費)

酸素存在下での PA 強度 (I_{air}) は I_{N_2} より全体的に減少した (Figure 69b). 系に酸素が存在すると, 酸化チタンに移行した電子の一部が酸素の還元消費され, 電子の蓄積に遅れが生じるためである. つまり I_{N_2} が大きく I_{air} が小さい試料ほど, 効率よく注入された電子が粒子表面で滞りなく消費されていると考えられる.

I_{air} が最大となったのは Fe10EH であり, I_{N_2} が同程度であった Fe07ES や Fe13ES の I_{air} はともに低い強度を示した. ここに ES-sample の還元性能の高さが伺える.

また, I_{N_2} が同程度であった Fe200EH と Fe05nE の I_{air} に差が生じた (Figure 70). Fe05nE に対して Fe200EH の I_{air} が小さいことから, Fe200EH は Fe05nE よりも還元消費される電子の量が多いといえる. これは表面吸着した酸素種の還元に加え, 過剰修飾による無秩序な酸化還元反応による電子の浪費が考えられ, I_{air} が最も小さいことからもうかがえる.

加えて, Fe^{3+} 投入量 0.09 wt% に対し, 0.06 wt% が吸着した Fe09MT と I_{N_2} が同程度であった Fe06EH の I_{air} を比較すると (Figure 70), Fe09MT の I_{air} が小さいことから, 球状粒子の非選択的 Fe^{3+} 修飾による無秩序な還元反応が表れている.

面選択性の低下が招く酸化・還元反応経路の増加により, 結果として酸素種の還元反応の遅れが示されており, 還元反応の進行が活性に影響を与えることがここでも確認された.

(c) 電子の挙動と Fe^{3+} 修飾の考察

Figure 71 には試料の電子注入量を表す I_{N_2} と実質 Fe^{3+} 修飾量の関係を示した。Fe-ES-sample は Fe^{3+} 修飾量とともに I_{N_2} が増加、飽和していることから、吸着した Fe^{3+} から安定して電子が注入されていた。つまり、 Fe^{3+} 投入量が増加しても電子注入量は安定しており、 Fe^{3+} 修飾に適した構造であるといえる。Figure 66 の QY から予想した $\{001\}$ への安定吸着が裏付けられた。従って、 $\{001\}$ は Fe^{3+} 吸着許容量が大きいといえる。

一方、Fe-EH-sample の I_{N_2} の最大値は Fe-ES-sample と同程度であったが、 Fe^{3+} 吸着最適域はわずかしかなく、それ以外の範囲において I_{N_2} は大きく減少した。 Fe^{3+} を保持できるロッド先端部の面積は Fe-ES-sample より増大したが、 $\{111\}$ $\{11\bar{n}\}$ の酸化能力が低いため Fe^{3+} 許容量は小さく、面選択性の低下に伴う電子注入量の急落を招いたと考えられる。

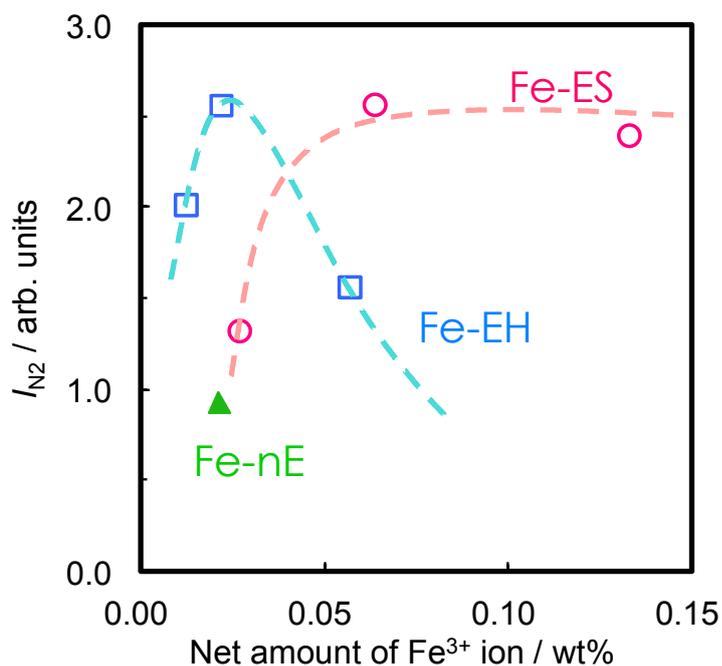


Figure 71 実質 Fe^{3+} 修飾量と電子注入量 (I_{N_2}) の関係

Figure 72 には電子による酸素種の還元効率を表す $I_{\text{air}}/I_{\text{N}_2}$ と実質 Fe^{3+} 修飾量の関係を示した。Fe-ES-sample の還元効率は Fe^{3+} 修飾量に依存せず一定であり，安定した高い還元効率を裏付けている。

これに対し，Fe-EH-sample は還元効率が低下した。還元面{110}への Fe^{3+} 再吸着などによる面選択性の低下に加え，{11n} ($n < 1$) が露出した際に{110}面積を減少させたことが考えられ，これらによる還元効率の低さが示された。

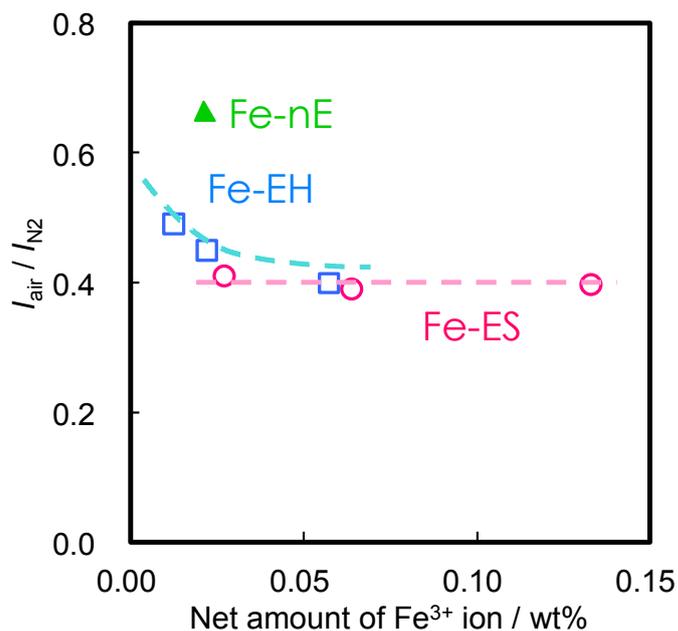


Figure 72 実質 Fe^{3+} 修飾量と酸素還元効率 ($I_{\text{air}}/I_{\text{N}_2}$) の関係

そこで、試料の電子消費量を表す $I_{N_2} - I_{air}$ と見かけの量子収率 QY の関係を Figure 73 に並べると、すべての試料において QY は電子消費量の増加につれて上昇した。電子の注入量が多いほど消費に費やせる絶対量が増加し、また還元反応が円滑に起こるほど電子の消費量が増加する。Fe-ES-sample はこの条件を満たし、高活性を得ることに成功した。QY と電子消費量の相関より、どちらも高い Fe-ES は面選択性の徹底により電子消費量が確保され、かつ最適量の Fe^{3+} 修飾により電子注入量を確保したことのバランスが保たれた。

このバランスが崩れると Fe^{3+} による電子注入と消費が混在し、活性向上へはあまり繋がらない結果となった。Fe-EH-sample は電子注入量、消費量とも伸びなやみ、Fe-nE-sample よりは改善されたが Fe-ES-sample ほどの活性を得ることは出来なかった。

Fe-ES-sample の条件における表面処理法は、可視光触媒活性の向上に貢献したことがここに示された。

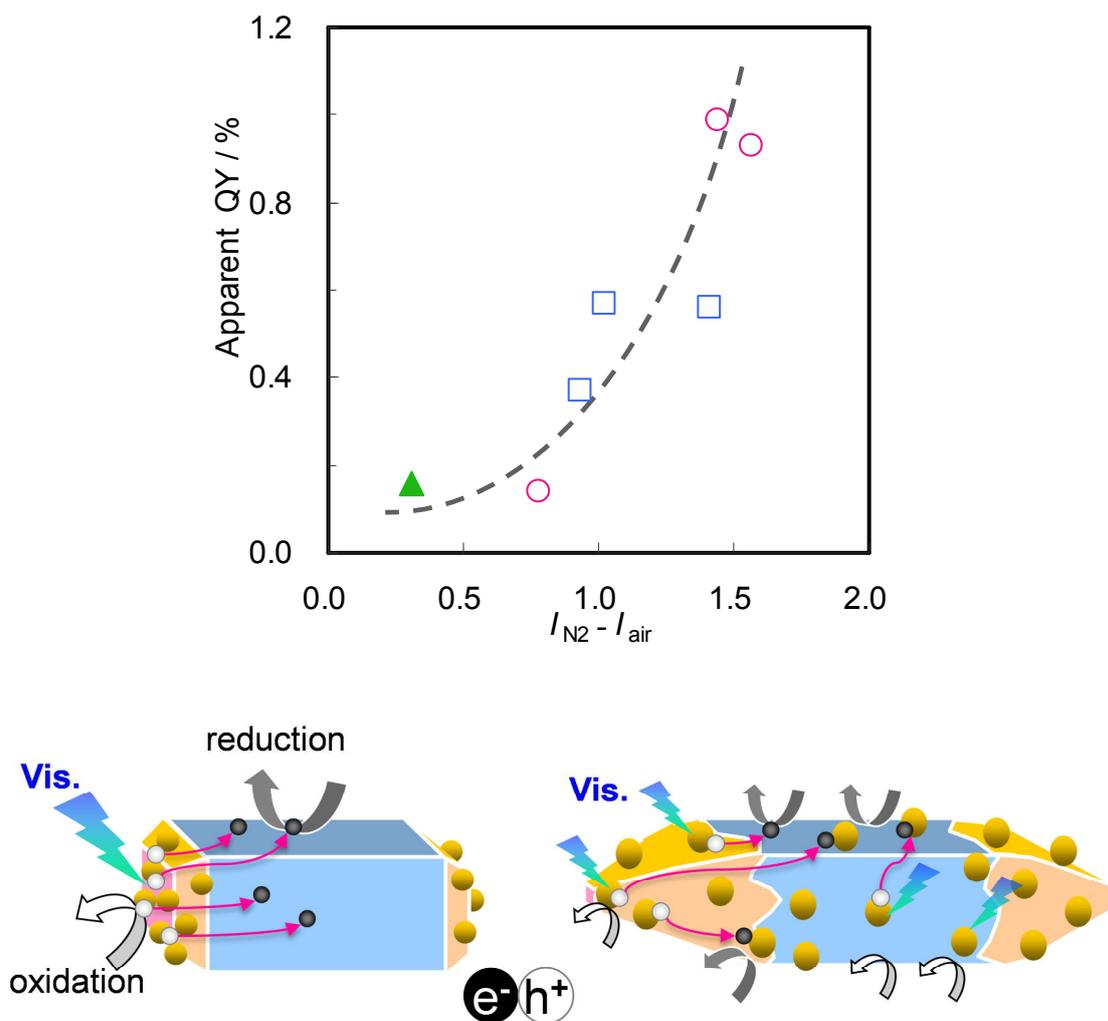


Figure 73 電子消費量 ($I_{N_2} - I_{air}$) と QY (可視光) の関係

5.3. 結晶面と Fe³⁺修飾と可視光活性のまとめ

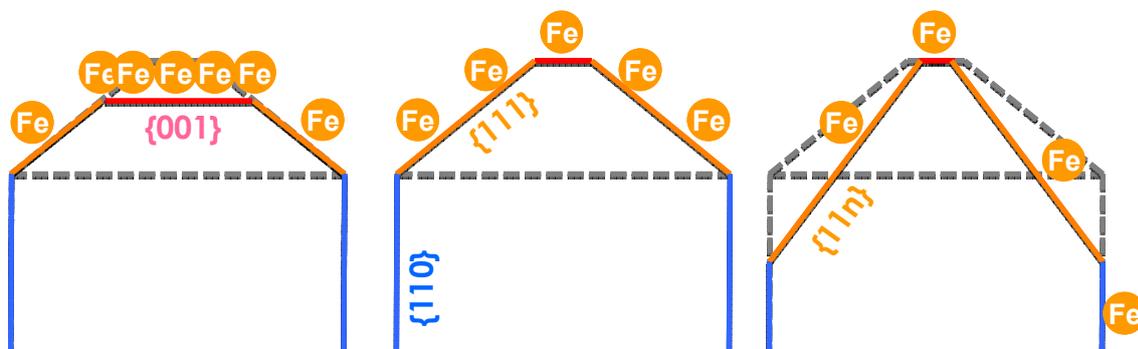


Figure 74 どの結晶面が何に最適だったのか？

- i) 結晶面自体の反応性
 $\{001\} > \{111\} > \{11n\} > \{110\}$
- ii) Fe³⁺の安定な修飾に最適な結晶面
 $\{001\} \gg \{111\} > \{11n\} \geq \{110\}$
- iii) Fe³⁺修飾で可視光活性が向上した結晶面
 $\{001\} + \{111\} + \{110\}$
 $\gg \{111\} + \{11n\} + \{110\} > \{001\} + \{110\} > \{111\} + \{110\} \geq \{11n\} + \{110\}$

以上より、硫酸エッチングしたナノロッドに見られる結晶面の組み合わせは光触媒活性が高く、Fe³⁺修飾にも最適であったことから可視光応答性にも優れており、この構成の露出結晶面を有するルチル型酸化チタンは本研究において最良の可視光応答高感度光触媒であった。

表面欠陥を反応点とするならば、無秩序な表面（球状粒子）のほうが有利と考えられるが、制御された粒子の活性が高かったということは、原子配列の規則性に内包された反応点の方が優位に機能したことになる。

硫酸エッチングは規則性の高い形を崩さない

→配列による反応性

過酸化水素 - アンモニアエッチングは球状に近づき最終的に消滅する

→（一時的な）無秩序な反応性

結晶面の反応特性を解析し、それに応じた機能を付与することで高機能化が図れることを明らかにした。すなわち、この方法論を用いると、もっと最適な露出結晶面の組み合わせを発見できるのではないか。反応基質や系に応じたオーダーメイド型の高機能光触媒の実現に向けて、探究心は尽きない。

6. 結言

6.1. 反応効率の向上

ルチル型酸化チタンのロッド状粒子は一般的な球状粒子と比較し反応効率が向上した。従来の光触媒酸化チタンの課題のひとつに電荷の再結合がもたらす反応効率の低下があった。形状を制御したナノロッドでは、紫外光照射下でのアセトアルデヒド分解による二酸化炭素の生成量が従来の 3.5 倍に向上した。

合成されたナノロッドは結晶面{001}、{111}および{110}で構成され、表面に露出している原子が異なるため、反応性に違いが見られた。ロッドの側面{110}では還元反応、ロッドの先端{001}、{111}では酸化反応が促進されることを確認した。したがって、露出する結晶面を制御することで酸化反応と還元反応の起こる場を分離することが可能となり、反応効率の向上に成功した。

6.2. 可視光応答性の向上

ルチル型酸化チタンナノロッドの表面に Fe^{3+} を修飾すると可視光応答性が向上した。従来の光触媒酸化チタンの抱える課題のもうひとつに利用可能な光領域の制約があった。球状のルチル型酸化チタンの表面に金属修飾を施すと、可視光照射下でのアセトアルデヒド分解活性が向上した。遷移金属 4 元素の中では、 Fe^{3+} を修飾した試料が可視光照射下で最高活性を示した。

そこで、ルチル型酸化チタンナノロッドの表面に Fe^{3+} 修飾を行った。ナノロッドの露出した結晶面による反応性の違いを利用し、面選択的な修飾を施した。面選択的 Fe^{3+} 修飾ナノロッドの可視光照射下でのアセトアルデヒド分解活性は、非選択的 Fe^{3+} 修飾ナノロッドより向上した。ナノロッドの酸化反応場のみ Fe^{3+} を修飾した選択的修飾ナノロッドが最高活性を示し、ルチル型酸化チタンの可視光応答性の向上に成功した。

6.3. 結晶面の検討

反応場が分離されたルチル型酸化チタンナノロッドの酸化面にのみ Fe^{3+} を選択的修飾すると、紫外光・可視光照射下におけるアセトアルデヒド分解活性が向上した。反応性と可視光応答性の双方を同時に改善することが可能となった。

ルチル型酸化チタンナノロッドを 2 つの方法でエッチングし、新たな結晶面を露出させた。硫酸エッチング処理試料ではロッド先端部の{001}が増大、{111}は減少し、ロッドの側面{110}には変化が見られなかった。過酸化水素 - アンモニアエッチング処理試料ではロッド先端部に新たに{11n} ($n < 1$) が露出し、{001}{111}は減少した。また、ロッドの側面{110}は{11n}出現によりやや減少した可能性が見られた。これらのエッチング処理試料の活性評価を行ったところ、紫外光照射下でのトルエン分解活性が向上し、それぞれ最大活性となる露出結晶面の構成が明らかとなった。

6.4. 高性能な可視光応答光触媒

2つのエッチング処理試料がそれぞれ最大活性となった露出条件において、面選択的 Fe^{3+} 修飾を施すと、面の反応特性により活性に変化が生じた。いずれも可視光照射下でのトルエン分解活性の向上が見られたが、硫酸エッチング Fe^{3+} 修飾試料の改善率が最も大きかった。

硫酸エッチング Fe^{3+} 修飾試料では、酸化面の $\{001\}$ と $\{111\}$ に Fe^{3+} が修飾された。露出酸化面の中で酸化力が最大である $\{001\}$ の面積が増大したため、 Fe^{3+} が集中的に修飾され、活性の向上に大きく寄与した。

一方、過酸化水素 - アンモニアエッチング Fe^{3+} 修飾試料では、酸化面の $\{111\}$ と $\{11n\}$ ($n < 1$)に Fe^{3+} が修飾された。 $\{11n\}$ の面積が増大したが、 n の値は粒子ごとに不規則であり、かつ $\{11n\}$ の酸化力は最も小さいと考えられるため、 Fe^{3+} 修飾の効果は少なく、活性向上へはあまり貢献できなかった。

以上より、硫酸エッチング Fe^{3+} 修飾試料ナノロッドは光触媒活性が高く、可視光応答性にも優れており、本研究において最良の可視光応答高感度光触媒であった。

本研究において、可視光応答型高機能光触媒の開発の改良点として挙げた、反応効率および可視光応答性能の向上に関して、以下のことを明らかにした。

反応効率の向上には、酸化面と還元面が分離され、面積比率と反応性のバランス一定比率の面積が保たれることが必要である。本研究で用いたロッド形状のルチル型酸化チタンナノ粒子に対しては酸化反応面の面積が表面積の5%程度が最適であった。

可視光応答性の向上には、酸化面にのみ Fe^{3+} が修飾されることが必要である。 Fe^{3+} 修飾に最適なのは $\{001\}$ であり、これにより電子注入量を確保することができた。

可視光活性の向上には、注入電子の速やかな消費が必要である。そのためには $\{110\}$ に Fe^{3+} が修飾されていないことと面積確保が重要である。これにより電子消費量が確保され、かつ円滑な電子消費により有機物の酸化分解反応の促進に繋がった。

参考文献

- [1] 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書 (2004).
- [2] 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構発表試料 (2011) 253-261.
- [3] I. Kavan, M. gratzel, S. F. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *Journal of American Chemical Society*, 118 (1996) 6716-6723.
- [4] T. Ohsawa, I. Lyubinetsky, Y. Du, M.A. Henderson, V. Shutthanandan, S.A.Chambers, *Physical Review B* 79 (2009) 085401.
- [5] M. Maeda, T. Watanabe, *Thin Solid Films* 489 (2005) 320.
- [6] M. Andersson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 10674.
- [7] T. Ohsawa, I. V. Lyubinetsky, M. A. Henderson, S. A. Chambers, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 20050.
- [8] Q.H. Zhang, L. Gao, J.K. Guo, *Journal of Inorganic Materials*, 15 (2000) 556.
- [9] S. Yin, H. Hasegawa, D. Maeda, M. Ishitsuka, T. Sato, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 163 (2004) 1.
- [10] T. van der Meulen, A. Mattson, L. Osterlund, *Journal of Catalysis*, 251 (2007)131.
- [11] J. Ryu, W. Choi, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 294.
- [12] A. Sclafani, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655-13661.
- [13] M. A. Henderson, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [14] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New Journal of Chemistry*, 26 (2002) 1167–1170.
- [15] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2010) 179–182.
- [16] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [17] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Advanced Materials*, 10(1998)135-138.
- [18] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1–21.
- [19] フジコー技報 tsukuru, 19 (2011).
- [20] フジコー技報 tsukuru, 16 (2008).
- [21] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13669–13679.
- [22] N. Serpone, D. Lawless, *Langmuir*, 10 (1994) 643–652.
- [23] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W.F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (1998) 3034–3036.
- [24] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, J. B. Goodenough, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 40(1979)1129–1140.
- [25] S. Sato, *Chemical Physics Letters*, 123 (1986) 126–128.
- [26] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269–271.

- [27] T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 454–456.
- [28] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umabayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Applied Catalysis A General*, 265 (2004) 115–121.
- [29] T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima, Z. Miyamoto, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 750–751.
- [30] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *Chemistry Letters*, 32 (2003) 772–773.
- [31] L. Zang, C. Lange, I. Abraham, S. Storck, W.F. Maier, H. Kisch, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 10765–10771.
- [32] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W.F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chemistry: A European Journal*, 6 (2000) 379–384.
- [33] S. Ikeda, N. Sugiyama, B. Pal, G. Marci, L. Palmisano, H. Noguchi, K. Uosaki, B. Ohtani, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 267–273.
- [34] M. I. Litter, J. A. Navio, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 98 (1996) 171–181.
- [35] W. Macyk, H. Kisch, *Chemistry: A European Journal*, 7 (2001) 1862–1867.
- [36] T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki, M. Matsumura, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 6415–6419.
- [37] T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, Bi. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang, J. G. Hou, *The Journal of Chemical Physics*, 130(2009) 124502.
- [38] N. Murakami, A. Ono, M. Nakamura, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 115–119.
- [39] E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, K. Imai, *Journal of the American Ceramic Society*, 126 (2004) 7790–7791.
- [40] K. Kakiuchi, E. Hosono, H. Imai, T. Kimura, S. Fujihara, *Journal of Crystal Growth*, 293 (2006) 541–545.
- [41] E. Bae, N. Murakami, T. Ohno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 300 (2009) 72–79.
- [42] 小野麻美, 平成 22 年度 九州工業大学修士論文.
- [43] T. Y. Ke et al, *Cryst. Eng. Comm.*, 11 (2009) 1691–1695.
- [44] Y. Ohko, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Physical Chemistry B*, 102(1998) 2699–2704.
- [45] T. Ohno, N. Murakami, T. Tsubota, H. Nishimura, *Applied Catalysis A:General*, 349 (2008) 70–75.
- [46] M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 [S1] (2009) S21–S26.
- [47] K. Fukui, R.Tero, Y. Iwasawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2001) 4331–4333.
- [48] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, *Physical Review B*, 49 (1994) 16721–16727.
- [49] H. Uetsuka, A. Sasahara, H. Onishi, *Journal of Applied Physics*, 39 (2000) 3769–3772.
- [50] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53–229.

- [51] N. A. Deskins, R. Rousseau, M. Dupuis, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 14583.
- [52] J. B. Lowekamp, G. S. Rohrer, P. A. Morris Hotsenpiller, J. D. Bolt, W. E. Farneth, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7323-7327.
- [53] P. M. Oliver, G. W. Watson, E. Toby Kelsey, S. C. Parker, *Journal of Material Chemistry*, 7 (1997) 563–568.
- [54] P. J. Hardman, G. N. Raikar, C. A. Muryn, G. van der Laan, P. L. Wincott, G. Thornton, D. W. Bullett, P. A. D. M. A. Dale, *Physical Review*, 8(1994) 7170-7177.
- [55] J. Purton, D.W. Bullett, P.M. Oliver, S.C. Parker, *Surface Science*, 336 (1995) 166-180.
- [56] A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146 (2001) 129–132.
- [57] Y. Zhang, W. Lin, Y. Li, K. Ding, J. Li, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005)19270-19277.
- [58] T. Pabisiak, A. Kiejna, *Solid State Communications*, 144 (2007) 324–328.
- [59] D. Cheng, J. Lan, D. Cao, W. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 510– 519.
- [60] A. Y. Ahmed, T.A. Kandiell, T. Oekermann, D. Bahnemann, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(2011) 2461–2465.
- [61] Y. Kim , C. Hwang, *Surface Science*, 605 (2011) 2082–2086.
- [62] T. S. Bjørheim, A. Kuwabara, C. E. Mohn, T. Norby, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2012)8110-8117.
- [63] E. Bae, T. Ohno. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 634–639.
- [64] E. Bae, N. Murakami, M. Nakamura, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General*, 380 (2010) 48–54.
- [65] T. Taguchi, Y. Saito, K. Sarukawa, T. Ohno, M. Matsumura, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 1304–1306
- [66] B. Ohtani, Y. Azuma, D. Li, T. Ihara, R. Abe, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 32 (2007)401–404.
- [67] O. d’Hennezel, P. Pichat, D. F. Ollis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 118 (1998) 197–204.
- [68] G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. Garcia-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160 (2003) 105–114.
- [69] N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, T. Ohno, *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 148–152.
- [70] N. Murakami, O.O.P. Mahaney, R. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 11927-11935.
- [71] K. Nishijima, B. Ohtani, X. Yan, T. Kamai, T. Chiyoya, T. Tsubota, N. Murakami, T. Ohno, *Chemical Physics*, 339 (2007) 64-72.
- [72] M. Nolan, A. Iwazuk, H. Tada, *Australian Journal of Chemistry*, 65 (2012) 624-632.

謝辞

本研究の遂行と論文の作成にあたり、終始多大なご指導とご鞭撻を頂きました九州工業大学大学院工学府物質工学研究系教授 横野照尚先生ならびに清水陽一先生、同大学大学院工学府電気電子研究系教授 白土竜一先生、同大学大学院工学府物質工学研究系准教授 坪田敏樹先生に心より感謝申し上げます。

また、実験の実施および実験結果の考察をするにあたり、数多くのご指導を賜りました同大学大学院工学府物質工学研究系准教授 村上直也先生に深く感謝申し上げます。

横野教授には、専門外で知識も経験も能力も乏しい私を社会人ドクターとして温かく受け入れていただきました。国内外を飛び回る超多忙の中でも常に丁寧かつ迅速なご指導を賜りました。僭越ですが先生をお手本にして、学生を導いていける教員であろうと誓います。社会人であるがゆえに、週1回程度しか通学できず、目を瞑っていただいたことがたくさんありましたこと、決して忘れません。

村上准教授には、実験方針や論文の作成、発表の方法など実質的なご指導をいただきました。この間に、准教授へと昇任され、またご結婚とご息女のご誕生といった多くの節目の中、黙々と研究や学生指導をこなす姿も決して忘れません。

お二方から、研究者とはこうあるべき、という姿勢を学びました。

また、小野麻美さん、Bae Eunyoung さんには、実験の方法を一から教えていただき、たくさん助けていただきました。ならびに平成21~24年度に機能触媒創製工学研究室に在籍された皆様には、分析装置の使用方を教えていただいたり、機器分析センターへの使用報告を代わりに行っていただいたり、たまにしか来ない私を研究室旅行や忘年会などに多く誘っていただいたりなど、お世話になりっぱなしでした。この向学心に溢れ、かつ温かい研究室の一員であることを誇りに思います。

また、横野教授をご紹介いただきました、九州工業大学名誉教授 坂田一矩先生には、進学に際し背中を押していただき、常に明るく前向きなご指導を賜りました。坂田先生に出会わなければ、私は努力と前進する気持ちを忘れ、受け入れるだけの人生を送っていたことでしょう。

皆様に対する感謝の気持ちを常に忘れず、このご恩を次の世代へ還元していけるよう日々精進いたします。

最後に、研究者としての道を開いてくださいました、久留米工業大学名誉教授 蓮山寛機先生に感謝申し上げます。先生が一日でも早く目覚められますことをお祈りしております。