

XAFS による可視光応答型光触媒の構造解析 Structure Analysis of Visible-light-driven Photocatalysts by XAFS Method

黒田 靖^a, 李 定^a, 細木 康弘^b, 宮石 壮^b
Yasushi Kuroda^a, Ding Li^a, Yasuhiro Hosogi^b, So Miyaishi^b

^a昭和電工セラミックス (株), ^b昭和電工 (株)

^aShowa Denko Ceramics Co., Ltd., ^bShowa Denko K.K.

可視光照射によって、抗菌・抗ウイルス性能を発揮する、銅 (II) 化合物担持酸化チタン (昭和電工 (株)「ルミレッシュ@CT-2」) について、表面の銅化合物の構造や、光照射時の銅の価数を明確にすることを目的として、SPring-8 BL14B2 ラインを使用して、XAFS 分析を行った。抗菌・抗ウイルス挙動から考慮して、光照射によって酸化チタン表面にて銅 (I) 化合物の生成が強く示唆されるが、今回の測定では、銅 (I) に帰属できる結果を得ることはできなかった。

キーワード： 可視光応答型光触媒、抗菌、抗ウイルス、銅、酸化チタン

背景と研究目的：

筆者らは、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」(2007年~2012年)において、可視光照射によって抗菌・抗ウイルス性能を発揮する光触媒を開発した。それは、銅化合物担持酸化チタンである。東京大学と共同で開発した銅化合物担持酸化チタン (以後、「東大法触媒」と称す) については、可視光照射によって、担持された銅 (II) 化合物が、酸化チタン表面において銅 (I) 化合物に還元されることを、SPring-8 BL14B2 ラインでの測定において確かめている[1]。これらの光触媒は、優れた抗菌・抗ウイルス性能を発現することが確認されており、他の知見と鑑みて、酸化チタン表面に生じる銅 (I) 化合物によるものと、強く示唆される。

その後、銅化合物担持酸化チタンの製法を改良し、量産に適した方法とした。この触媒は、昭和電工 (株) より「ルミレッシュ@CT-2」の商品名で市販している。この触媒においても同様に優れた抗菌・抗ウイルス性能を発揮することを確認している。そこで、ルミレッシュ@CT-2 においても、東大法触媒と同様に、銅 (I) 化合物の生成されていることを確かめるために検討を行った。

実験：

- (1) 東大法触媒の調製：文献[1]記載の Cu(II)/TiO₂ の調製法に準じて合成した。つまり、Cu_xO/TiO₂ 合成工程から、グルコースと NaOH による処理工程を除いた方法である。
- (2) その他の試料：次に示す市販品を使用した。ルミレッシュ@CT-2：昭和電工 市販品、水酸化銅 (II)：関東化学 鹿特級、酸化銅 (II) (粉末)：関東化学 鹿特級、酸化銅 (I)：関東化学 鹿特級。
- (3) 測定条件：ビームライン BL14B2 にて、Cu-K 端、Ti-K 端の XAFS 測定を透過法で行った。
- (4) 放射光測定用サンプルの作製： $\Delta\mu t$ が 1 となるようにサンプルと BN と混合してメノウ乳鉢で粉碎後、プレス成型することで、測定用サンプルを得た。
- (5) 可視光を照射しながらの測定：測定サンプルをテドラーバッグに入れ、窒素で置換した。内部に少量のエタノールを注入した。キセノンランプ光源 (林時計工業 LA-410UV) の光 10 万ルクスを、シャープカットフィルター L42 (HOYA) にて紫外線をカットしてサンプルに照射した。本実験では、光触媒が可視光で励起されたなら、励起電子が銅化合物を還元し、ホールがエタノールを酸化分解することを想定した。課題申請の段階では、ガスフローによる実験を計画していたが、簡便性の観点から上記実験内容に変更した。

結果および考察：

各サンプルの Ti-K 端の測定では、いずれの条件下においても、ルチル型 TiO_2 のそれと全く変化がなかった。よって、Ti の状態に変化はないものとし、ここでの結果と考察は行わず、Cu-K 端についてのみ報告する。

図 1 に、XANES を示す。東大法触媒とルミレッシュ®CT-2 は、吸収端の位置が、水酸化銅 (II) とほぼ同じで、酸化銅 (II) に近い位置となっており、銅は 2 価の状態であると示唆される。参照データである酸化銅 (I) には、低エネルギー側にピークが観察される。また、金属銅においても、これに近い位置のピークが観察されており、明らかに酸化チタン表面に担持している銅は 0 価、1 価の状態とは異なると言える。図 2 には、エタノールを含む雰囲気の中で光照射しながら XANES を測定した結果を併記した。図 2 では判別しづらいが、ルミレッシュ®CT-2 のエタノール雰囲気下光照射時のスペクトル (紫) は、光なしのスペクトル (青) とほぼ重なっている。一方の東大法触媒は、光あり (黒) と光なし (赤) は、スペクトルの変化が明確であり、吸収端の変化から、銅 1 価の生成が観られる。したがって、東大法触媒では、可視光照射によって、銅 1 価の生成が確認できるが、ルミレッシュ®CT-2 においては、それらしき変化を見出すことはできなかった。

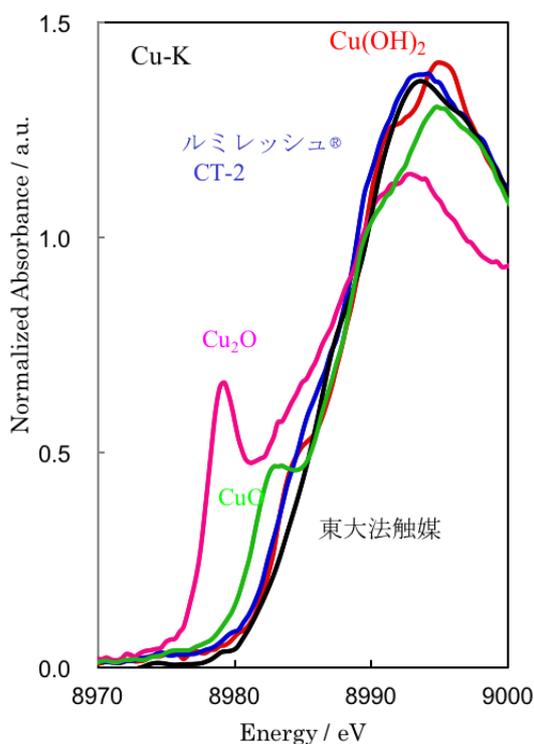


図 1 Cu-K XANES

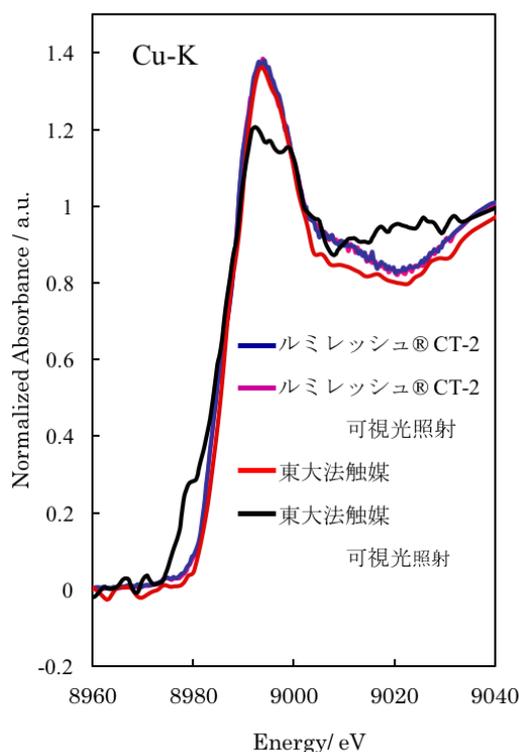


図 2 Cu-K XANES 光照射による変化

図 3 は、Cu-K の動径構造関数 (RSF) である。ルミレッシュ®CT-2 の Cu 種は、東大法触媒とも異なった局所構造を有しているように見える。また、参照として、酸化銅 (II) と水酸化銅 (II) についても測定したが、明らかに異なるプロファイルとなった。なお、東大法触媒、酸化銅 (II)、水酸化銅 (II) の RSF については、入江らが報告している結果[2]とも一致しており、測定に問題はないものと考えている。

以上の結果より、以下の結論を導いた。

- (1) 東大法触媒とルミレッシュ®CT-2 は、銅担持工程に違いがある。今回、ルミレッシュ®CT-2 について詳細に調べたところ、酸化チタン表面の銅化合物は、銅 2 価状態であることが確認できた。
- (2) ルミレッシュ®CT-2 は、可視光照射による銅 1 価への還元を観察することができなかった。ただし、今回の結果で、銅 1 価への還元を否定するのは時期尚早であると考えている。なぜならば、可視光照射による抗菌・抗ウイルス性能については、東大法触媒も、ルミレッシュ®CT-2 も、非常に類似の挙動を示している。これらは、共に、可視光照射によって、酸化チタン表面に銅 1 価化合物が生成したと考えるのが、もっとも説明しやすい。

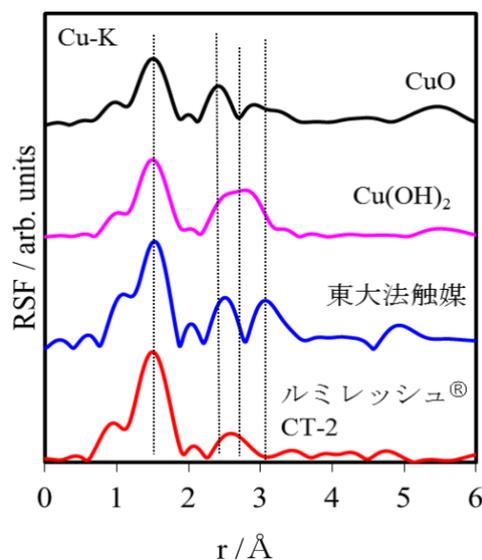


図 3 CuO, Cu(OH)₂, 東大法触媒、及びルミレッシュ®CT-2 の Cu-K 端の動径構造関数

今後の課題：

東大法触媒とルミレッシュ®CT-2 の違いについて、さらに詳細に検討し、微細構造の解明につなげる。

参考文献：

- [1] X. Qiu, et al., *ACS Nano*, **6**, 1609 (2012).
- [2] H. Irie, et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10761 (2009).

©JASRI

(Received: March 31, 2017; Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)