

酸化・還元機能を空間的に分離した 高機能光触媒反応基板の作成

中央大学 理工学部応用化学科 片山建二

Highly Efficient Photocatalytic Substrates by Spatial Separation of Oxidation and Reduction Domains

Kenji Katayama

Faculty of Science and Engineering, Chuo University

光触媒反応基板の材料として、比表面積の高い半導体微粒子が用いられてきた。しかし、一般にこの基板上では微粒子が凝集しているために、界面や欠陥が形成されるために、光照射によって生成された電子やホールが再結合してしまうために反応効率の低下が問題となっていた。高い比表面積を維持しつつ、高い反応効率を維持するために、 TiO_2/Pt で形成された Janus 粒子を用いて、この微粒子を配列することで空間的に電子とホールを分離して高い光触媒反応効率を持つ基板の作成を試みた。Janus 粒子の配列のために、フォトリソグラフィで作成したパターン基板の上に Janus 粒子を電気泳動堆積法を用いて配列することに成功した。この基板を用いて光触媒反応活性を調べた。

Generally, aggregates of oxide semiconductor particles which possess high surface/volume ratio have been used for photocatalytic reactions. However, because many defects are randomly included, the reaction efficiency is lowered due to the recombination of electrons and holes generated by light irradiation. Then, less defect substrates are expected, while maintaining the large surface area. Also, the separation of electrons and holes is the key requirement for high efficiency. We aimed to make optimal reaction sites for the charge separation by the patterning of Janus particles (TiO_2/Pt) on the substrate by combination of electrophoretic deposition (EPD) method and photolithographic patterning. As a first step, we aligned TiO_2 particles on an electrode with a photoresist structure, and applied the substrate for photocatalytic organic reactions.

1. はじめに

酸化チタン (TiO_2) に代表される光触媒は、光照射によって表面の有機物が分解されたり、超親水性が誘起されることによるセルフクリーニング効果によって、広く実用化されている。水溶液中では、強い酸化力を持つ活性酸素種 ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, H_2O_2 など) が生成されることによって、多くの有機物が分解される。光触媒と言えば、この強い酸化力にとらわれがちだが、実際には、光照射によって生成された電子とホールによる還元と酸化性能を併せ持っており、近年、これらの能力を利用した有機合成反応が提案・実現されている。[1-3] 有機物官能基の選択的酸化や還元だけでなく、イミン等のカップリング反応も実現されている。我々は、近年、マイクロ流体デバイスと光触媒を組み合わせた光触媒マイク

ロリアクターを用いて [4,5]、高収率な有機物の酸化・還元反応 [6] 脱カルボキシル化 [7] やイミン合成に成功している。

光触媒の酸化・還元能力を発揮させるためには、電荷分離(電子とホールを分けること)が最も重要である。そのため、貴金属等の助触媒が用いられる。一般的な光触媒材料では、100nm 以下の半導体微粒子に助触媒を担持させて、それらを溶液中に分散、もしくは基板に担持して用いることが多い。しかし、このような方法では、粒子同士の凝集・基板への付着などにより、電荷分離はあくまで偶然に頼るしかない。そこで、我々は空間的に酸化・還元サイトを分離し、それぞれの反応を能動的に制御できる光触媒基板を作成することを着想した。そこで我々は、TiO₂ 粒子の半面に金属助触媒をコーティングした Janus 粒子を作製することで電荷分離を促進させ、再結合を抑制することを考えた。さらにこの Janus 粒子を任意箇所に配列させることで、比表面積を保ちつつ、電子とホールを空間的に分離・制御可能な光触媒反応場の形成を目指した。そのために、我々は電気泳動堆積法 (EPD) とレジストパターン電極を組み合わせた粒子パターニング法に着目し [8,9]、TiO₂ 粒子をパターニング後、金属をスパッタリングして Janus 粒子にすることで目的の反応場を形成した。さらに本研究では、Janus 粒子が粒子表面に異なる 2 種の物質つまり、異なる電荷を持つことに着目し、予め作製した Janus 粒子を用いて EPD を行うことで粒子方向を制御しながら電極に粒子を堆積させて光触媒基板を作成した。

2. 実験方法

2.1 EPDパターニングとJanus粒子作成

Figure 1 に本研究で用いた EPD の概略図を示す。レジストでマイクロ構造を作製することで、電極基板に導電性と非導電性のパターンを作成した。粒子は導電性を示す bare 電極部分のみに堆積するため粒子パターニングが可能となる。

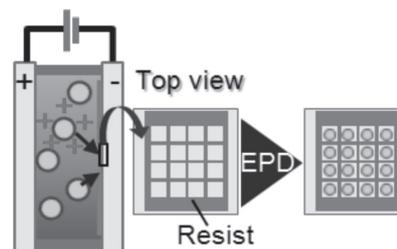


Fig.1 Scheme of TiO₂ patterning with EPD

2.2 TiO₂粒子のEPDパターニングとPt成膜

ネガ型フォトリソレジスト mr-DWL5 を用いてマイクロ構造(形状:8 μ m \times 8 μ m の網目構造、厚み:6 μ m)を作製した ITO 基板(抵抗:10~40 Ω)をアノードに、もう一枚の ITO 基板をカソードに用いた。電極間にシリコンフィルム(厚さ 0.5 mm)を挟み、粒子分散液を注入し EPD セルとした。試料には 0.4 wt% TiO₂/SiO₂ 粒子(粒径:2.5 μ m, 溶媒:1-propanol)を用いた。粒子をメタノール、エタノール、1-プロパノール、ブタノールの各溶媒に加えた後、10~30 分程超音波洗浄機にかけて粒子分散液を調製した。この EPD セルに電圧(0~3 V/mm)を 20 分間印加し、粒子パターニングを行った後、溶媒のみ除去し、スパッタリング装置を用いて Pt 薄膜を形成し Janus 粒子とした。

2.3 EPDを用いたJanus粒子の方向制御

エタノール、アセトンで各 5 分ずつ超音波洗浄を行った後、プラズマクリーナーで 3 分間親水化した 2 枚の ITO 基板の間に厚さ 0.5 mm のシリコンシート(15 mm \times 10 mm)を挟み電気泳動セルとした。配列対象の粒子には粒径 2.5 μ m の Janus (TiO₂/Pt)粒子を用いた(3-3 参照)。粒子を 1-プロパノールに加えた後、10~30 分程超音波洗浄機にかけて粒

子分散液を調製した。電気泳動セルに粒子分散液を 70 μl 注入し、3V/mm の電圧を 20 分以上印加した。セル下部からシリンジ針を用いて溶媒を取り除き、SEM で観察した。試料には 1 wt% TiO_2/Pt Janus 粒子(粒径: 2.5 μm , 溶媒: 1-propanol)を用い、電圧は強度 3V/mm とした。

2.4 粒子パターンニング基板の光触媒活性評価

Janus (TiO_2/Pt) 粒子パターンニング基板の光触媒活性を評価した。評価方法として、光触媒反応による p-ニトロフェノールから p-アミノフェノールへの還元反応を行い、UV-vis 吸収スペクトルを測定し、経時変化を観察した。以下に手順を示す。0.09 mM の p-ニトロフェノール 3.3 ml と、0.10 M の NaBH_4 水溶液 0.10 ml をスクリー管瓶に入れて攪拌した。この溶液を液体セルに 10 μl 入れ、UV 光(強度: 180 mW)を照射しながら UV-vis 吸収スペクトル測定の経時変化を測定した。測定は 2 分おきに行った。

3. 結果と考察

3.1 TiO_2 粒子の EPD パターンニングと Pt 成膜

まず、0.5~3 V/mm の条件下で EPD パターンニングを行った。Figure 2 に各電圧における TiO_2 粒子パターンニング後の電極の観察画像を示す。網目構造のホール部分に TiO_2 粒子が堆積していることが確認された。電圧強度を 0.5 V/mm から 1 V/mm に上げるとホールに堆積する粒子数は増えた。一方、2V 以降電圧を上げると堆積する粒子数は減少した。これは、電圧強度が過剰になると粒子分散液内で粒子同士が凝集するため重力の影響で、粒子が電極に堆積せず沈降したものと考えられる。よって、以降 1 V/mm の条件で EPD パターンニングを行うこととした。

しかし、1 V/mm 条件下においても粒子がホール内に堆積していない部分が見られ、より高密度に粒子を配列させるための改善が必要と考えた。そこで EPD を繰り返し行うことで粒子密度の増加を図った。Fig.3 に多段階に EPD を行った電極及び、多段階 EPD 後の Pt スパッタリングを行った粒子の観察画像を示す。EPD を繰り返すごとに粒子の堆積数は増加した。よって、多段階 EPD は高密度な粒子パターンニングに有効であることが明らかになった。また、スパッタリング後電極から粒子を剥がし、SEM で観察した結果から粒子表面のおよそ半面が Pt でコーティングされており、Janus 粒子であることが確認された。よって、多段階 EPD と Pt スパッタリングを用いることで Janus 粒子のパターンニング基板の作製に成功した。

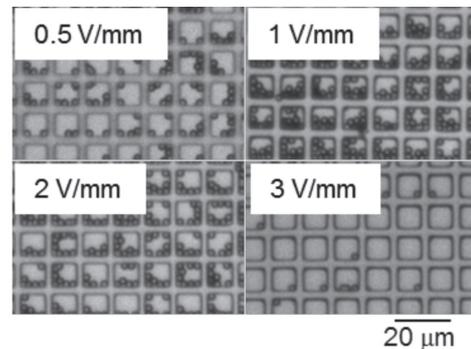


Fig.2 The voltage dependence for TiO_2 patterning with EPD method

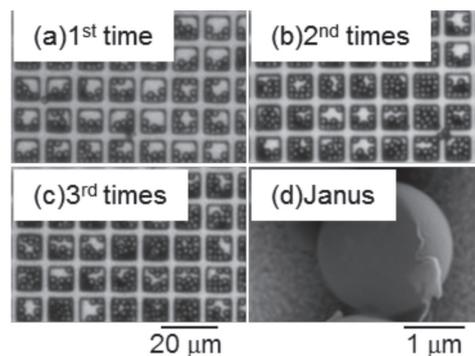


Fig.3 (a), (b), (c) TiO_2 patterning with multi-step EPD, (d) SEM image of a particle after Pt sputtering of the TiO_2 patterned electrode

3.2 EPDを用いたJanus粒子の方向制御

Fig.4にEPD後、粒子が多く堆積したアノード側の電極基板のSEM画像を示す。これらの画像からJanus粒子のPtコーティングされた面が上を向いて電極基板に堆積していることが確認できた。よってEPDを用いてJanus粒子の方向を制御しながら電極基板上に堆積させることに成功した。Janus粒子のTiO₂は溶液中で正に、Ptは負に帯電している。粒子が堆積したアノード表面は負に帯電しているため、正に帯電しているTiO₂面と引き合いJanus粒子の方向が揃って堆積させることができたと考えられる。

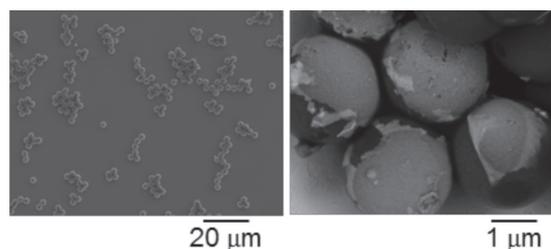


Fig.4 SEM image of Anode after direct Janus particle deposition with EPD

3.3 光触媒反応活性の比較

まず、TiO₂粒子とJanus (TiO₂ / Pt) 粒子の光触媒活性を比較した。これらの基板は、粉末の粒子を1 wt%の濃度になるよう純粋に分散させた後、基板上に10 μl滴下・加熱乾燥して作製した。TiO₂粒子の結果をFigure 5 (a)、Janus粒子の結果をFigure 5 (b)に示す。UV-vis吸収スペクトルについて比較・検討を行った。両方の場合において、p-ニトロフェノール由来の波長400 nm付近のピークは反応時間が進むにつれて減衰していくことが観察され、p-ニトロフェノールがp-アミノフェノールに還元されたことが示唆された。また、p-アミノフェノールの吸収は波長300 nm付近であり、今回は使用した基板がガラスであったため測定できていない。ピークの減衰時間を比較すると、Janus粒子を用いた際には同じ反応時間8分でもTiO₂粒子よりもピークが大幅に減少した。このことから、Janus粒子はTiO₂粒子よりも高い光触媒活性を持つことが示唆された。これは、Ptが助触媒として作用し、電荷分離が促進したことによるものと推測される。続いて、このJanus粒子の凝集基板と、Janus粒子パターンニング基板での光触媒活性を評価・比較した。結果をFigure 5 (c)に示す。反応時間8分までを比較すると、ピークの減少量に差はほとんど見られなかった。しかし、反応時間4分までの変化に着目すると、Janus粒子パターンニング基板では、凝集体のJanus粒子よりも速くp-ニトロフェノールの吸収が減少したことが確認された。これは、パターンニングを行ったことで基板上の比表面積が増えたことが影響していると考えられる。一方、トータルのピーク減少量に差がほとんど

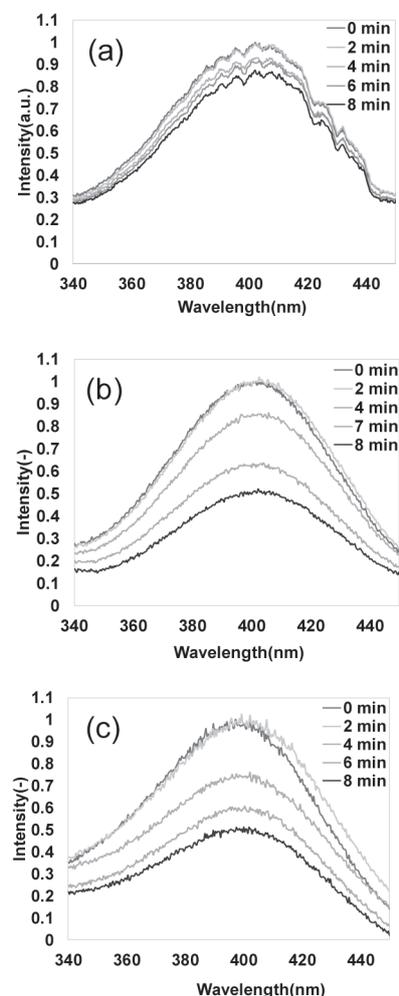


Fig.5 Change in the absorption spectrum of p-aminophenol due to the photocatalytic reaction for the substrates of (a) TiO₂ particles, (b) Janus particles, and (c) patterned Janus

無い点に関して考察すると、今回用いたパターンニング基板上で粒子が実際にパターンニングされているのは極めて小さい領域であり、凝集体も含まれていることが原因と考えられる。

4. 結論

EPDによるTiO₂粒子パターンニング後、スパッタリングすることでJanus粒子配列基板が得られた。電圧強度の最適化を行い、多段階EPDが高密度な粒子配列に有効であることが明らかとなった。一方、Janus粒子を用いてEPDを行うと、粒子を構成する2つの物質の電荷の違いから粒子方向を制御して電極上に堆積できることが確認された。光触媒反応における活性は、Janus粒子配列基板というよりはJanus粒子自身の活性によるものが大きかった。今後、さらに配列性を高め、大面積でパターンニングすることで、さらなる光触媒反応活性の向上が期待できる。

5. 謝辞

本研究は、平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 812 (2013).
- [2] N. Hoffmann, *Aust. J. Chem.* **68**, 1621 (2015).
- [3] Q. Xiao, E. Jaatinen, and H. Zhu, *Chem. – Asian J.* **9**, 3046 (2014).
- [4] K. Katayama, Y. Takeda, K. Kuwabara, and S. Kuwahara, *Chem. Commun.* **48**, 7368 (2012).
- [5] K. Oda, Y. Ishizaka, T. Sato, T. Eitoku, and K. Katayama, *Anal. Sci.* **26**, 969 (2010).
- [6] K. Katayama, Y. Takeda, K. Shimaoka, K. Yoshida, R. Shimizu, T. Ishiwata, A. Nakamura, S. Kuwahara, A. Mase, T. Sugita, and M. Mori, *Analyst* **139**, 1953 (2014).
- [7] K. Shimaoka, S. Kuwahara, M. Yamashita, and K. Katayama, *Anal. Sci.* **30**, 619 (2014).
- [8] F. Qian, A. J. Pascall, M. Bora, T. Y.-J. Han, S. Guo, S. S. Ly, M. A. Worsley, J. D. Kuntz, and T. Y. Olson, *Langmuir* **31**, 3563 (2015).
- [9] A. A. Sadeghi, T. Ebadzadeh, B. Raissi, S. Ghashghaie, and S. M. A. Fatemina, *J. Phys. Chem. B* **117**, 1731 (2013).