

TiO₂/WO₃ 複合量子ドットにおける光触媒活性の向上

○渡辺 洋人^{*1)}、染川 正一^{*1)}、太田 省吾^{*2)}、鈴木 貴文^{*2)}、緒明 佑哉^{*2)}、今井 宏明^{*2)}

■キーワード 量子ドット、光触媒、ナノ粒子、多孔質シリカ、環境浄化材料

1. 約1nmのTiO₂/WO₃複合量子ドットを合成
2. 複合化させることにより光触媒活性が大幅に向上
3. 高機能光触媒構築に向けた、量子ドットの新たな可能性を提示

■研究の目的

近年、粒子サイズが励起子ボア半径以下になった粒子“量子ドット (QD)”が高活性な新規光触媒として大きな期待を集めている。しかし、量子ドットでは光照射によって生成した電子・正孔対の空間的電荷分離が困難なため、光触媒活性の大幅な低下が起こると懸念がある。そこで、本研究では異種量子ドット界面での電荷移動を利用した複合量子ドット光触媒の可能性を追究した。

■研究内容

本研究では第一に、これまでの研究によって合成法が確立された単独量子ドット^{[1][2]}の光触媒活性評価を行った。多孔質シリカ^[3]の細孔を鋳型として用い、それぞれ1.2、1.6nmのTiO₂、WO₃量子ドットを合成した。各量子ドットのバンドギャップは、量子サイズ効果の影響を受け、それぞれ3.3、3.2eVまで増大した。各量子ドットについてエタノール蒸気の光分解活性を測定し、単独量子ドットの活性の基準とした。また、TiO₂量子ドットでは、バルクのTiO₂と比較して活性低下が見られた(図1)。

続いて、二段階の量子ドット合成を行い、TiO₂/WO₃複合量子ドットの合成を試みた。本研究では、WO₃量子ドット内包多孔質シリカの細孔内にTiCl₃溶液を浸潤させ、空气中で60°Cに加熱することで複合量子ドットの合成を行った。細孔内のTiCl₃は加熱により酸化されて白色のTiO₂が生成するため、Ti³⁺由来の紫色は徐々に消失する。一方、複合量子ドットの合成系ではTi³⁺由来の吸収の消失とともに、W⁵⁺由来のブロードな吸収が新たに観測された。系内では、Ti³⁺→Ti⁴⁺の酸化とW⁶⁺→W⁵⁺の還元が同時に進行しており、WO₃が酸化剤として働きながら、TiO₂量子ドットが界面において優先的に進行することを示唆している。最終的に600°Cで焼成した後、無色透明の複合量子ドットを得た。

TiO₂/WO₃複合量子ドット界面における電荷移動の検証のため、単独のTiO₂、WO₃量子ドットとTiO₂/WO₃複合量子ドットをそれぞれ水中で紫外線照射し、W⁵⁺に由来するフォトクロミズムの時間変化を調査した。その結果、TiO₂/WO₃複合量子ドットにおいてはW⁵⁺由来の吸収強度の上昇が単独の量子ドットと比較して顕著に低下することが確認され、複合体では界面での電荷移動が起こっていることが示唆された。この複合体の光触媒活性を評価したところ、単独のTiO₂量子ドットと比較して10倍以上の活性向上が観測された(図1)。本研究で用いた複合量子ドットの有効質量近似から推定した価電子帯・伝導帯準位は、単独のTiO₂量子ドットと比較して大きな差がないことから、観測された光触媒活性の大幅な向上は、主に空間的電荷分離が促進されたことに起因すると考えられる。

このように本研究では、異種量子ドットを複合化させることで空間的電荷分離を促進させ、光触媒として機能させることが可能であることを明らかにし、複合量子ドットが高機能光触媒系の構築に有効であることを示した。

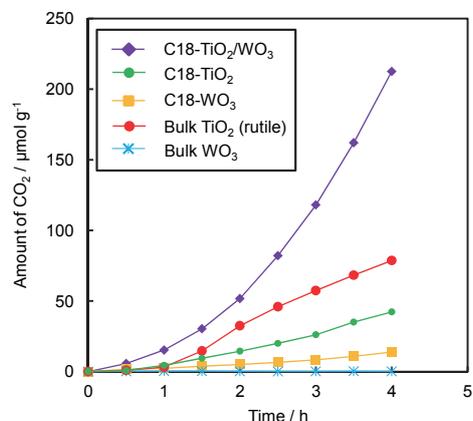


図1. QDのエタノールの光分解特性

■研究の新規性・優位性

- ①量子ドット技術の光触媒材料への応用
- ②複合量子ドットの作成技術
- ③新規光触媒システムの開発

■産業への展開・提案

- ①高機能光触媒
- ②多孔質材(吸着材)と光触媒の複合材料

■研究に関連した知財

・特願 2014-223328

参考文献

- [1] H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, Chem. Commun., Vol.49, pp.8477-8479 (2013)
 [2] H. Tamaki, H. Watanabe, S. Kamiyama, Y. Oaki, H. Imai, Angew. Chem. Int. Ed., Vol.53, pp.10706-10709 (2014)
 [3] H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, Mesopor. Mater., Vol.214, pp.41-44 (2015)

*1) 材料技術グループ、*2) 慶應義塾大学

H26.4 ~ H27.3【共同研究】多孔質シリカの細孔空間を活用した機能性量子ドットの用途開発の研究