

Title	半導体ナノ構造表面での気相光触媒反応場の探究と二酸化炭素光還元への応用
Sub Title	Investigation of gas-phase photocatalysis over semiconductor nanostructures toward photoreduction of carbon dioxide
Author	野田 啓(Noda, Kei)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>本研究では、ワイドギャップ半導体である酸化チタン (TiO₂) ナノチューブアレイ (TNA) と酸化銅(I) (Cu₂O) のナノ粒子の複合系を全電気化学的手法によって作製した。また、四重極質量分析計を用いた高真空下での光触媒反応観測により、Cu₂O 担持した TNA 試料 (CNP/TNA) 表面における気相光触媒反応過程の追跡を行った。</p> <p>まず、TNAの作製法として陽極酸化法を採用した。陽極にはチタン板を、電解液としてエチレングリコールにフッ化アンモニウム (NH₄F) と水を加えた溶液を使用した。その後、陽極酸化を施したチタン板を大気下で熱処理することで、アナターゼ型の TNA を得た。続いて、この試料表面にCu₂Oのナノ粒子をパルス電着により堆積させた。このパルス電着を用いることで、TNA表面上に堆積されるCu₂Oナノ粒子の粒径や分布を広範囲に亘って制御することが可能となった。</p> <p>このCNP/TNA試料を高真空対応の光触媒反応測定系内に設置し、高真空下での気相反応場における光触媒活性の評価を行った。まず、微量のメタノールガスに対する光触媒分解過程を観測し、Cu₂OがTNAに対する貴金属フリーな助触媒として機能することを確認した。続いて、高真空下において、微量のCO₂と水蒸気を導入した条件下において、紫外可視光 (波長300 nm-600 nm) を照射した結果、紫外可視光照射に伴うメタノール (CH₃OH) とホルムアルデヒド (HCHO) の発生を検出し、CO₂光還元反応が起きていることを確認した。これはTNA/Cu₂O界面において、Zスキームメカニズムが作用していることを示すものである。</p> <p>このように、高真空下での気相反応場において、CO₂光還元を実時間観測すると共に、ZスキームメカニズムによるCO₂光還元の高効率化につながる有用な知見を得るに至った。</p> <p>In this research project, composites of anodized TiO₂ nanotube array (TNA) and copper(I) oxide (Cu₂O) were fabricated by all-electrochemical techniques. In addition, gas-phase photocatalysis over Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays (CNP/TNA) was investigated by using a high-vacuum photocatalytic reaction measurement system equipped with a quadrupole mass analyzer.</p> <p>Here, the TiO₂ nanotube arrays were prepared by anodization. A titanium sheet was used as the anode, and a solution prepared by adding ammonium fluoride (NH₄F) and water into ethylene glycol was employed as the liquid electrolyte. The anodized titanium foil was annealed in air, resulting in the formation of anatase crystals. Cu₂O nanoparticles (CNPs) were deposited on the TNA surface by pulse-electrodeposition method. The pulse-electrodeposition allowed us to control the size and distribution of CNPs on the TNA surface over a wide range.</p> <p>The CNP/TNA sample was placed in a photocatalytic reaction measurement system under high vacuum for evaluating gas-phase photocatalytic activities. At first, photocatalytic decomposition of gaseous methanol was monitored, and it was confirmed that Cu₂O works as a noble-metal-free co-catalyst for TNA. Successively, ultraviolet visible light (in the wavelength range from 300 nm to 600 nm) was irradiated with the presence of small amount of CO₂ and gaseous water. As a result, the generation of methanol (CH₃OH) and formaldehyde (HCHO) gas were clearly detected, suggesting that the CO₂ photoreduction reaction occurred. This indicates that the Z-scheme mechanism works at the Cu₂O/TNA interface.</p> <p>In summary, we succeeded in observing gas-phase CO₂ photoreduction under high vacuum at a real-time scale. Some useful knowledge for realizing highly efficient CO₂ photoreduction via the Z-scheme mechanism were obtained in this project.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200131

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	准教授	補助額	500 (特B)千円
	氏名	野田 啓	氏名 (英語)	Kei Noda		

研究課題 (日本語)

半導体ナノ構造表面での気相光触媒反応場の探究と二酸化炭素光還元への応用

研究課題 (英訳)

Investigation of gas-phase photocatalysis over semiconductor nanostructures toward photoreduction of carbon dioxide

1. 研究成果実績の概要

本研究では、ワイドギャップ半導体である酸化チタン(TiO₂)ナノチューブアレイ(TNA)と酸化銅(I)(Cu₂O)のナノ粒子の複合系を全電気化学的手法によって作製した。また、四重極質量分析計を用いた高真空中での光触媒反応観測により、Cu₂O 搾持した TNA 試料(CNP/TNA)表面における気相光触媒反応過程の追跡を行った。

まず、TNA の作製法として陽極酸化法を採用した。陽極にはチタン板を、電解液としてエチレングリコールにフッ化アンモニウム(NH₄F)と水を加えた溶液を使用した。その後、陽極酸化を施したチタン板を大気下で熱処理することで、アナターゼ型の TNA を得た。続いて、この試料表面に Cu₂O のナノ粒子をパルス電着により堆積させた。このパルス電着を用いることで、TNA 表面上に堆積される Cu₂O ナノ粒子の粒径や分布を広範囲に亘って制御することが可能となった。

この CNP/TNA 試料を高真空中での光触媒反応測定系内に設置し、高真空中での気相反応場における光触媒活性の評価を行った。まず、微量のメタノールガスに対する光触媒分解過程を観測し、Cu₂O が TNA に対する貴金属フリーな助触媒として機能することを確認した。続いて、高真空中において、微量の CO₂ と水蒸気を導入した条件下において、紫外可視光(波長 300 nm–600 nm)を照射した結果、紫外可視光照射に伴うメタノール(CH₃OH)とホルムアルデヒド(HCHO)の発生を検出し、CO₂ 光還元反応が起きていることを確認した。これは TNA/Cu₂O 界面において、Zスキーームメカニズムが作用していることを示すものである。

このように、高真空中での気相反応場において、CO₂ 光還元を実時間観測すると共に、Zスキーームメカニズムによる CO₂ 光還元の高効率化につながる有用な知見を得るに至った。

2. 研究成果実績の概要 (英訳)

In this research project, composites of anodized TiO₂ nanotube array (TNA) and copper(I) oxide (Cu₂O) were fabricated by all-electrochemical techniques. In addition, gas-phase photocatalysis over Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays (CNP/TNA) was investigated by using a high-vacuum photocatalytic reaction measurement system equipped with a quadrupole mass analyzer.

Here, the TiO₂ nanotube arrays were prepared by anodization. A titanium sheet was used as the anode, and a solution prepared by adding ammonium fluoride (NH₄F) and water into ethylene glycol was employed as the liquid electrolyte. The anodized titanium foil was annealed in air, resulting in the formation of anatase crystals. Cu₂O nanoparticles (CNPs) were deposited on the TNA surface by pulse-electrodeposition method. The pulse-electrodeposition allowed us to control the size and distribution of CNPs on the TNA surface over a wide range.

The CNP/TNA sample was placed in a photocatalytic reaction measurement system under high vacuum for evaluating gas-phase photocatalytic activities. At first, photocatalytic decomposition of gaseous methanol was monitored, and it was confirmed that Cu₂O works as a noble-metal-free co-catalyst for TNA. Successively, ultraviolet visible light (in the wavelength range from 300 nm to 600 nm) was irradiated with the presence of small amount of CO₂ and gaseous water. As a result, the generation of methanol (CH₃OH) and formaldehyde (HCHO) gas were clearly detected, suggesting that the CO₂ photoreduction reaction occurred. This indicates that the Z-scheme mechanism works at the Cu₂O/TNA interface.

In summary, we succeeded in observing gas-phase CO₂ photoreduction under high vacuum at a real-time scale. Some useful knowledge for realizing highly efficient CO₂ photoreduction via the Z-scheme mechanism were obtained in this project.

3. 本研究課題に関する発表

発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)
Hikaru Masegi, Hayato Goto, Shivaji B. Sadale, Kei Noda	Real-time monitoring of photocatalytic methanol decomposition over Cu ₂ O-loaded TiO ₂ nanotube arrays in high vacuum	Journal of Vacuum Science & Technology B	2020年9月
Kei Noda	Gas phase photocatalysis and photoinduced high-purity hydrogen production with anodized nanotube arrays	International E-Conference on Cutting Edge Smart Materials & Nanotechnology (ICCESMN-2020)	2020年8月