可視光応答型光触媒に関する研究 −窒素･遷移金属ドープ−

○東北学院大学　学生会員　七尾　啓介
東北学院大学　学生会員　佐々木　健
東北学院大学　学生会員　山道　俊
東北学院大学　フェロー　石橋　良信
東北学院大学　正 会 員　韓　連熙

1.はじめに

光触媒とは，光が照射されるとその表面で強力な酸化力を持ち，有機物質との反応が非選択的であり，非常に高い反応性を示すヒドロキシル(OH)ラジカルを発生させ，有機汚染物質を除去する事ができる触媒物質の総称のことである．代表的な光触媒として二酸化チタン(TiO_2)が挙げられる．しかしながら，TiO_2系光触媒のほとんどは紫外線(UV)が照射されなければ光触媒反応は起きず，ブラックライトや低圧水銀ランプなどの特殊な光源が必要となる．一方，可視光線は太陽光に約 50%，屋内で使用する蛍光灯に 99%以上含まれているため，特殊な光源を用意する必要がなく，屋内外問わずに使用できるメリットがある[1].

近年では，TiO_2 に遷移金属や窒素，硫黄などの非金属元素を共ドープする事により効率的に可視光領域に拡張できることが報告されている [2，3，4]．そこで，本研究では TiO_2に窒素(N)と遷移金属(Ni，Fe，Mn)を添加し，可視光線にも反応を示す TiO_2型可視光応答型光触媒の製造を目的とした．また，製造した光触媒の性能を測定するため，唯一ラジカルを直接的に捉えることが可能な電子スピン共鳴装置（ESR）を用いて光触媒の性能に最も影響を及ぼす OH ラジカルの生成量について検討を行った.

2. 実験方法

チタン源となるチタンテトライソプロポキシド($[(CH_3)_2CHO]_4Ti$;和光純薬)30 mL に無水エタノールを加えて全体を 100 mL に調整し（溶液①），窒素源の炭酸アンモニウム($(NH_4)_2CO_3$；関東化学)150 mg と各遷移金属(Ni，Fe，Mn)を超純水 50 mL で溶解させ，硝酸を用いて pH 1.4 以下にし，無水エタノールを加えて全体を 100 mL に調整(溶液②)した.

溶液②を撹拌させながら溶液①に 60 分かけて滴下した後，5 時間激しく撹拌，1 日間熟成させた．その後，80℃で約 24 時間乾燥させ，試料を粉砕し，200℃～600℃で焼成して試料完成した.

ESR スピントラップ法を用いて光触媒反応から生成する OH ラジカルの測定を行った. スピントラップ剤としては，CYPMPO(5-(5,5-Dimethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-5-methyl-1-pyrroline 1-oxide；ラジカルリサーチ株式会社)を用いた．10 μL（5mM）の CYPMPO を製造した光触媒 1 mg と超純水 990 μL を試験管に入れ，UV カットフィルムをまいた蛍光灯(10W)を光源とし，1 時間 30 分間の光触媒反応を行った. その後，ESR にて OH ラジカルの測定を行った.

キーワード　光触媒　二酸化チタン　窒素　ニッケル　鉄　マンガン

連絡先　〒985-0873　宮城県多賀城市中央 1 丁目 13-1　東北学院大学工学部　環境建設工学科

TEL 022-368-7341　FAX 022-368-7341

3.結果

図 1 には，チタンと窒素の質量比を Ti：N=1：0.0088 にし，焼成温度 600℃で製造した可視光応答型光触媒から生成された OH ラジカルスペクトルを示す．このスペクトルより OH ラジカルの生成が確認され，可視光線による活性があると判断された．

図 2 は，窒素とマンガンを添加した可視光応答型光触媒から生成された OH ラジカルスペクトルを示す．N-Mn ドープ型可視光応答型光触媒からも OH ラジカルの生成が確認され，さらに，窒素のみの場合と比べて OH ラジカルの生成量が増加した．鉄，ニッケルを用いた可視光応答型光触媒実験でも同様の結果が得られた（data not shown）．

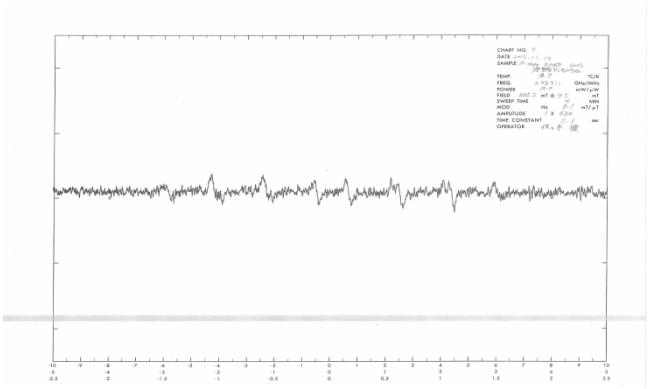

図 1.ESR を用いて測定した OH ラジカルスペクトル
N ドープ
（質量比 Ti：N＝1：0.0088，焼成温度:600℃）

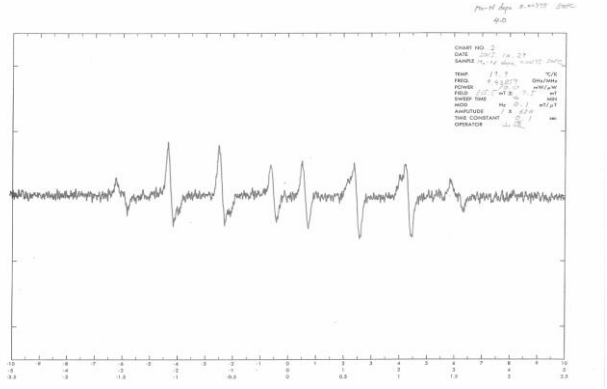

図 2. ESR を用いて測定した OH ラジカルスペクトル
N-Mn ドープ 窒素の質量比 Ti：N＝1：0.0088 固定
（質量比 Ti：Mn＝1：0.00375，焼成温度 500℃）

4.結論･考察

それぞれの遷移金属を添加した可視光応答型光触媒反応から，OH ラジカルの生成量が最も多かった最適焼成温度は Ni 添加時が 400℃, Fe 添加時が 200℃, Mn 添加時が 500℃であった. また, Ti に対する最適な遷移金属質量比は Ni が 0.005，Fe が 0.003，Mn が 0.00375 であることが分かった．さらに，図 3 より，窒素のみを添加した場合に比べ, 窒素とそれぞれの遷移金属を添加した光触媒の方が OH ラジカルの生成量が増加した．

このような結果から，遷移金属の存在がバンドギャップの狭さく化に貢献し，OH ラジカル生成量が増加したと考えられる．

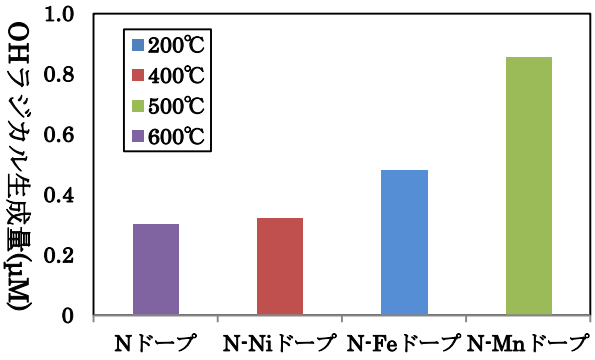

図 3.様々な遷移金属･焼成温度での OH ラジカル生成量
(質量比 Ti：N＝1：0.0088，焼成温度:600℃)
遷移金属ドープの窒素の質量比 Ti：N＝1：0.0088 固定
(質量比 Ti：Ni＝1：0.005，焼成温度:400℃)
(質量比 Ti：Fe＝1：0.003，焼成温度:200℃)
(質量比 Ti：Mn＝1：0.00375，焼成温度:500℃)

5. 参考文献

[1]高機能な酸化チタン光触媒 2004　監修:安保正一
[2]Yun Hu *et al.*: Applied Surface Science Vol.320　(2014)
[3]Yaan Cao *et al.* : Separation and Purification Technology ,Vol.104　(2012)
[4]Swati Sood *et al* .:　Journal of Colloid and Interface Science Vol.450 (2015)