

可視光応答型光触媒に関する研究 ―窒素ドープー

○東北学院大学	学生会員	渡邊	眞子
東北学院大学	非会員	藤本	侑汰
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

【序論】

1950年代、二酸化チタン(TiO_2)に強い酸化触媒反応を示すことが報告された[1]。しかし、現在販売されているほとんどの TiO_2 系の光触媒は、UV が照射されなければ光触媒反応は起こらない。UV は太陽光に約 4%しか含まれておらず、照射している箇所の周辺部位を劣化させ、人体にも有害である。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%含まれているため、屋内外問わず使用できるメリットがある。

光触媒は、ヒドロキシル(OH)ラジカルを低コストで発生させ、難分解性有機物質を迅速に分解・除去する方法として注目されている。活性酸素の中でも OH ラジカルは有害物質との反応性が非常に高く、最も酸化力が強い[2]。

そこで本研究では、経済的で反応性の高い可視光応答型光触媒の製造を目的とした。さらに、可視光応答型光触媒の性能評価方法としては、唯一直接的にラジカル測定が可能な電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いた光触媒反応から生成される OH ラジカル測定により行った。

【実験方法】

窒素(N)源としてエチレンジアミン ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ；和光純薬) を超純水 50 mL で溶解させ、硝酸を用いて pH1.4 以下に調製した。これに無水エタノールを加えて全体量を 100 mL とした (溶液①)。チタンテトライソプロポキシド ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$ ；和光純薬) 30 mL に無水エタノールを加え 100 mL に調製した (溶液②)。それぞれの溶液を調製後、溶液①を攪拌させながら溶液②を 60 分間で滴下させたのち、5 時間攪拌を行い 1 日間放置した。その後、80℃で約 24 時間乾燥を行い粉碎した。さらに、各温度で 1 時間焼成し試料完成とした。

OH ラジカル測定には ESR を用いた。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 (5 mM) 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 ラジカル測定を行った。

【結果・考察】

(1) 窒素比による(N)ドーブ型 TiO_2

チタンに対する、窒素の原子量比 0.004~0.016 のエチレンジアミンを添加し、焼成温度 600℃で製造した可視光応答型光触媒反応から生成された OH ラジカル量を図 1 に示す。この結果により、様々な濃度によって生成された OH ラジカルは、窒素比 0.008 (エチレンジアミンとして 0.096 mL) を添加して製造した光触媒から最も高い生成量が示された。このことは、窒素源としてエチレンジアミンを用いた Hui Li ら[3]の報告と同様の結果であった。さらに、この報告によりエチレンジアミンが可視光線によって励起されるバンドギャップを短くし、OH ラジカルがより生成されたと考えられる。

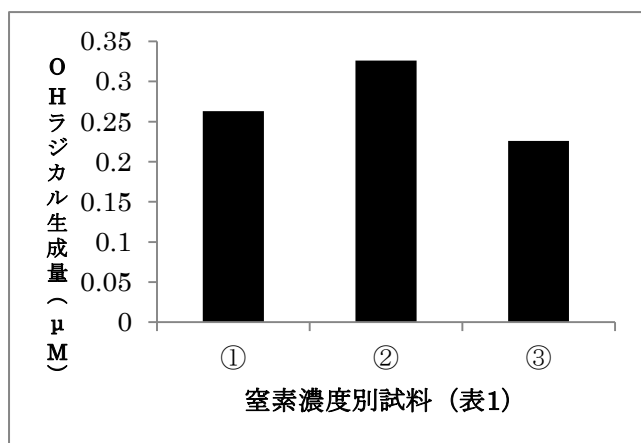


図1 窒素濃度別 OH ラジカル生成量

(①窒素比 0.004 ②窒素比 0.008 ③窒素比 0.016)

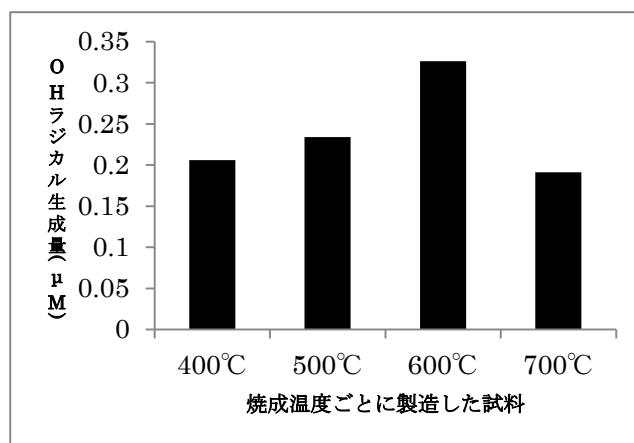


図2 焼成温度による OH ラジカル生成量

(2)焼成温度による(N)ドーブ型 TiO₂

(1)の結果により、最も OH ラジカル生成量が多かった窒素比 0.008 を用いて様々な温度で焼成を行った。焼成温度は、400～700℃とし、焼成時間は1時間とした。図2は、焼成温度別による OH ラジカルの生成量を示す。これにより、600℃で焼成を行った光触媒の OH ラジカルの生成量が最も多かった。

昨年までの本研究室で行った X-ray Diffractometer (XRD) 実験結果では、N ドープの様々な焼成温度で製造した可視光応答型光触媒のうち、焼成温度が上がるにつれ、アナターゼ型の XRD 強度が増加することが分かった。また、焼成温度 600℃で焼成を行った可視光応答型光触媒が最も XRD 強度が高く、OH ラジカル生成量も増加したことが分かった。一方、焼成温度 700℃での OH ラジカル生成量は、減少することが確認された。このことは、少量のルチル型が見られたためであると判断された。よって、本研究で用いたエチレンジアミンの可視光応答型光触媒も、焼成温度 600℃で製造した光触媒の XRD 強度（アナターゼ型）が最も高かったことが予想され、焼成温度 600℃以上では OH ラジカル生成量が減少したと考えられる。

【結論】

ESR を用いた OH ラジカルの測定により、窒素源としてエチレンジアミンを用いた光触媒は、それぞれ可視光線によって活性化されることが分かった。また、チタンに対する窒素の質量比が 1 : 0.008 の濃度、焼成温度 600℃で製造した光触媒が最も OH ラジカル生成量が多いことが分かった。

【引用文献】

- [1] 安保正一監修：”高機能な酸化チタン光触媒“，高機能光触媒創製と応用技術研究会 (2004).
- [2] Werner R. Haag and C. C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5), 1005–1013 (1992).
- [3] Hui Li, Yubao Hao, Haiqiang Lu, Liping Liang, Yuanyang Wang, Jianhao Qiu, Xianchao Shi, Ying Wang, Jianfeng Yao : A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method.(2015)