

資 料

可視光応答型光触媒の開発

田島 政弘*・塩村 隆信*

1. 目 的

酸化チタンを代表とする光触媒^{1~3)}は、防汚、超親水、抗菌、脱臭、VOC除去、NO_x除去等の様々な効果があることから各種用途への利用が拡大してきた。しかし、従来の酸化チタン材料は、紫外光が存在する環境でのみ光触媒活性が発現するため、需要が見込まれている屋内での使用には、可視光によって活性を有する光触媒が望まれていた。

近年、C、S、N、Cr、V等の原素を酸化チタン結晶内へドーピングすることにより、可視光で作用する光触媒が調製できることがわかってきた^{4~8)}。特に効果的な方法として、Cr、V等の金属イオンを、半導体の製造に使用されるイオン注入装置により、微量ドーピングする方法⁶⁾、および、N、S、C原素を、これらの元素を含む化合物を酸化チタンまたは酸化チタンの前駆体と共に加熱処理することによりドーピングする方法がある^{4)、5)、7)、8)}。しかし、これらの可視光下で作用する光触媒は、紫外光により作用する光触媒に較べて、光触媒活性が低く、高性能化が望まれていた。

本研究では、高活性な可視光応答型光触媒の開発において、加速電子線（以下、電子線とする）処理の効果を見出したので報告する。

2. 方 法

2.1 可視光応答型光触媒の調製

2.1.1 電子線処理

酸化チタン（石原産業製ST-01：アナターゼ型）および尿素（和光純薬）を1：1の重量比で混合し、窒素雰囲気中でガラス容器（外径23mm、厚さ1mm、長さ75mm、比重2.3）に封入した。酸化チタンと尿素を封入したガラス容器は、原子燃料工業株式会社照射サービスに依頼し、電子線加速器（ロードトロンTT300型）において、電子線加速電圧10MeV、線量210kGy及び600kGyで処理した。ここで、線量は、ガラス容器上のフィルム線量計により測定した。電子線で処理した結果、ガラス容器が電子線によって底部まで均一に着色したことから、ガラス容器内の酸化チタンと尿素の混合物は電子線処理されたと考えた。

2.1.2 加熱処理

電子線処理した酸化チタンと尿素の混合物は、内径10mmの石英管に充填して、石英管内をアンモニアガスで置換後、300℃または450℃で2時間加熱処理した。

また、電子線処理をしていない酸化チタンと尿素の混合物についても、同様の加熱処理を行った。

2.2 分析

調製した光触媒の吸収スペクトルは、紫外-可視分光光度計（日本分光製V-550ST）で測定した。試料の窒素含有量分析には、CHN分析装置（住化分析センター製NCH-900）を使用した。

薄膜状態での光触媒の可視光活性は、スライドガラスに光触媒を塗布後、0.5g/Lメチレンブルー水溶液を吸着させ、光触媒活性測定装置（ULVAC製PCC-2）を使用して測定した。

また、水溶液中での光触媒の可視光活性は、0.1mol/Lメチレンブルー水溶液40mlに光触媒10mgを懸濁し、蛍光灯下10,000LUXで6時間反応後、メチレンブルーの濃度を分光光度計（日立製作所製U-2000）を使用して測定した。

3. 結果と考察

3.1 電子線処理の効果

電子線の処理効果について、酸化チタンと尿素の混合物を線量600kGyで処理し、450℃、2時間加熱処理した結果、図1に示す黄色粉末を得た。この黄色粉末の吸収波長を紫外線応答型光触媒（以降、酸化チタンとする）および電子線未処理サンプルと比較した結果を図2に示す。酸化チタンでは400nm以下の光しか吸収できないが、電子線未



図1 可視光応答型光触媒粉末

* 環境技術グループ

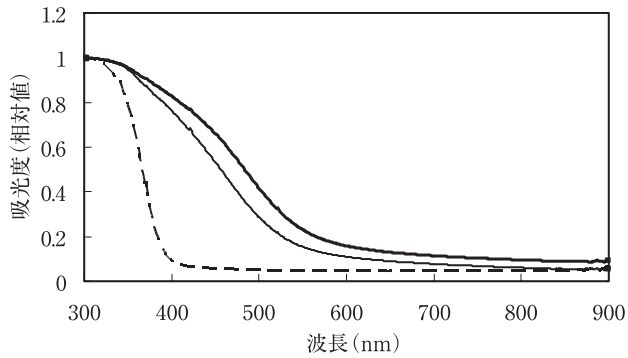


図2 各光触媒の光吸収特性

--- 酸化チタン
 — 電子線未処理試料
 — 電子線処理試料

表1 可視光応答型光触媒の窒素含有量

試料	窒素含有量%(W/W)
電子線処理210kGy	8.9
電子線処理なし	7.2

処理では、600nmまでの光を吸収でき、電子線処理を行うことで、さらに吸収波長が長波長側へシフトすることが判明した。

ガラス板上に薄膜状に各光触媒を塗布し、メチレンブルーを吸着させ、可視光における分解速度を測定した。結果を図3に示す。酸化チタンでは、メチレンブルーの吸光度の低下はわずかであったが、可視光応答型では、メチレンブルーの吸光度が大きく低下した。特に、電子線処理を行うことで、メチレンブルーの分解速度が向上した。したがって、電子線処理によって可視光の吸収量が大きくなり、光の吸収により生成される活性酸素が増加することでメチレンブルーの分解速度も向上したと考えた。

電子線による可視光応答型光触媒の活性向上および可視光吸収波長の長波長シフトの原因を検討するために、光触媒中の窒素含有量を測定した。表1に示すように、電子線未処理では窒素含有量が7.2%(W/W)であるのに較べて、線量210kGyの電子線処理により窒素含有量が8.9%(W/W)に増加した。

したがって、電子線処理により酸化チタンへの窒素ドーピング量が増加したことにより、吸収波長は長波長側へシフトし、メチレンブルー分解能の向上が得られたと考えられた。

3.2 加熱処理温度の影響

電子線処理により可視光型光触媒の性能が向上することが判明したが、電子線処理後の加熱処理についても検討した。線量600kGyで処理後、300℃または450℃で加熱処理したサンプルをガラス板上に塗布しメチレンブルー分解性能を測定した。図4に示すように、300℃加熱処理に較べて450℃加熱処理の方が、メチレンブルー分解能が高い結果となった。また、300℃加熱処理においても、450℃加熱処

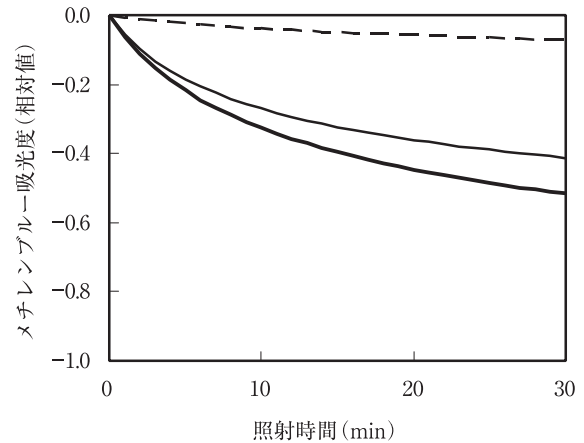


図3 メチレンブルー分解速度

----- 酸化チタン
 — 電子線未処理試料
 — 電子線処理試料

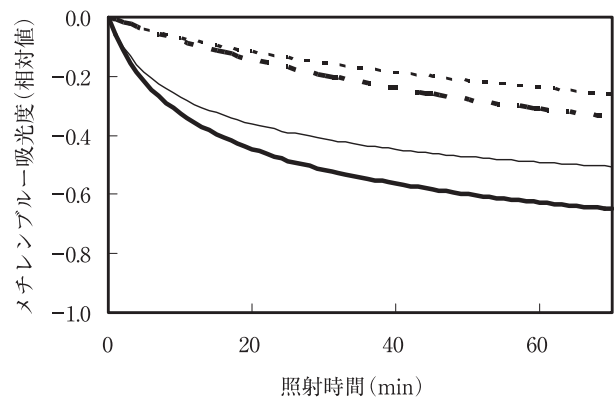


図4 加熱処理温度によるメチレンブルー分解性能の違い

..... 未処理 300℃加熱 - - - 電子線処理 300℃加熱
 — 未処理 450℃加熱 — 電子線処理 450℃加熱

理と同様、電子線処理によりメチレンブルー分解能が向上することが判明した。

したがって、窒素ドーピングのための加熱処理は、温度が高い方が効果があることがわかった。しかし、加熱処理温度が450℃より高くなると、酸化チタンの結晶成長により比表面積が小さくなり、光触媒活性が低下することが知られており¹⁾、加熱処理温度は、450℃が限界と考えられた。

3.3 電子線処理線量の影響

本研究における可視光応答型光触媒は、電子線で処理することが特徴であり、その線量は、製造工程で生産量に大きな影響を与えるファクターである。できるだけ線量が少ない方が、生産コストが小さくなるので、600kGyの約3分の1である210kGyの線量で処理してメチレンブルー分解性能を未処理サンプルおよび600kGy処理サンプルと比較した。

光触媒の評価は、メチレンブルー水溶液中に光触媒を懸濁して、メチレンブルーの分解量を測定した。図5に

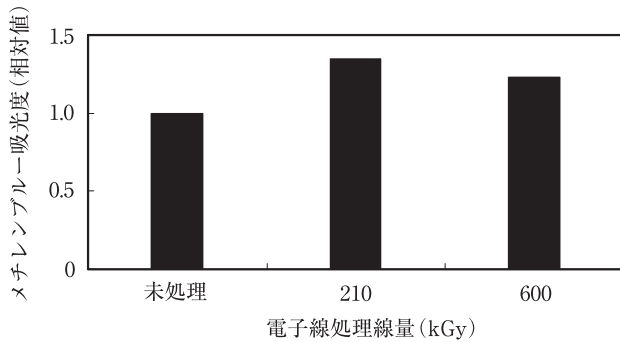


図5 電子線処理線量と可視光応答型光触媒のメチレンブルー分解能の比較
10MeV加速電子線使用, 熱処理温度450℃×2時間

結果を示したが、未処理サンプルのメチレンブルー分解能を1.0とした場合、210kGy処理で約1.3倍、600kGy処理で約1.2倍となった。したがって、210kGyを超える線量で処理しても大きな差異がない事が判明した。また、210kGy未満の線量については、今後の検討が必要である。

以上、可視光応答型光触媒の高活性化について、電子線処理の効果を見い出した。可視光応答型光触媒は、室内環

境の浄化に期待される物質であり、高性能商品の開発が望まれていた。今後、この高活性可視光応答型光触媒の商品化について検討をおこなっていく予定である。

文 献

- 1) 清野学, 酸化チタン 物性と応用技術, 東京, 技報堂出版株式会社, 1991年, 175-176.
- 2) 坂田忠良, 化学総説「無機光化学」, No.39, 118-135, (1983).
- 3) 橋本和仁, 藤嶋昭, 図解光触媒のすべて, 東京, 工業調査会, 2003年.
- 4) Morikawa,T., Asahi,R., Ohwaki,T., Aoki,K., Taga,Y., Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping, Jpn. J. Appl. Phys., 40, L561-L563(2001).
- 5) Asahi,R., Morikawa,T., Ohwaki,T., Aoki,K., Taga,Y., Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, Science, 293, 269-271 (2001).
- 6) Anpo,M., Photocatalysis on Titanium Oxide Catalysts: Approaches in Achieving Highly Efficient Reactions and Realizing the Use of Visible Light, Catal. Surv. Jpn., 1, 169-179 (1997).
- 7) 森川健志, 青木 恒勇, 多賀 康訓, 無機系酸窒化物の製造方法および無機系酸窒化物, 特開2002-154823.
- 8) Ohno,T., Mitsui,T., and Matsumura,M., Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light, Chem. Lett., 32, 364-365 (2003).