

可視光活性な高濃度Nb添加複合酸化チタン光触媒

中田, 祐介 / NAKADA, Yusuke

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011404>

可視光活性な高濃度 Nb 添加複合酸化チタン光触媒

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION OF HIGH-CONCENTRATION Nb-DOPED TiO₂-BASED COMPOSITE POWDERS

中田 祐介

Yusuke NAKADA

指導教員 石垣 隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

High-concentration Nb-doped titanium dioxide (TiO₂) powders synthesized by RF thermal plasma processing were heat-treated at various temperatures. All the powders were examined with respect to their particle morphologies, phase transformation, band gap variation and photocatalytic activity. The photocatalytic activity of the heat-treated TiO₂ powders was evaluated in terms of the degradation rates of methyl orange in aqueous TiO₂ suspension under visible light irradiation. 25at.% Nb-doped TiO₂ powders heat-treated at 850°C showed remarkably high photocatalytic activity.

Key Words : TiO₂, Heat-treatment, Phase transformation, Photocatalyst.

1. 緒言

光触媒の代表的物質である酸化チタン (TiO₂) はルチル・アナターゼ・ブルッカイトの3つの多形をもつ。このうち、アナターゼは比表面積が大きく光触媒活性が高い。しかし、紫外光下でのみ光触媒性を示すため、可視光下での光触媒性の向上が求められている。近年、TiO₂系光触媒の可視光応答化への取り組みには、アニオンや遷移金属イオンをTiO₂中にドーピングして、見かけ上のバンドギャップを小さくすること、あるいは可視光を吸収する遷移金属塩をTiO₂表面に担持するなどがある。

本研究では、通常の固容限を超えた非平衡な高濃度のNbをTiO₂に添加し、高温で熱処理したTiO₂粉末の可視光下における光触媒活性について報告する。様々な温度で熱処理をした高濃度Nb添加 TiO₂ ナノ粉末の特性が光触媒活性に与える影響を調べた。

2. 実験方法

高周波熱プラズマ法でNb添加量 15、20、25at.% のTiO₂粉末を合成した^[1]。各添加量のTiO₂粉末および市販のTiO₂ (P25: 日本アエロジル社製ナノサイズTiO₂粉末、アナターゼ:ルチル = 4:1) を大気中で700~900°Cの熱処理を行った。

光触媒活性の評価はメチルオレンジ水溶液の脱色実験により行った。メチルオレンジ溶液中に未処理または、各条件で熱処理した各 TiO₂粉末を5 mg

加え、暗所においてマグネチックスターラーで60 min攪拌しながら色素分子を十分に吸着させた。暗所での吸着処理後、可視光を所定時間照射した。照射終了後、遠心分離機によりTiO₂粉末を分離し、上澄み液のみを取り出し、紫外可視分光光度計により吸光度を測定した。

3. 結果

熱処理をしたTiO₂粉末は走査型電子顕微鏡 (SEM) で粒子形態の観察および、粉末X線回折 (XRD) で結晶相を評価した。また、粉末の紫外可視反射スペクトルを解析し、バンドギャップエネルギーを求めた。

各添加量のTiO₂粉末またはP25の未処理および900°Cで熱処理した粉末のSEM像をFig. 1に示す。熱処理温度を上げることで市販のTiO₂ ナノ粉末は粒子同士が反応し、100 nm程度まで粒成長した。一方、Nbを添加したTiO₂粉末は焼結が抑制され、熱処理後の一次粒子径は60 nm程度だった。

Nbを25at.%添加したTiO₂粉末の未処理および各熱処理条件のXRDパターンをFig. 2に示す。未処理粉末はアナターゼ、ルチルのみで構成されていた。熱処理温度を上げることで、アナターゼからルチルへの相転移が始まり、900°Cにおいてアナターゼは全てルチルに変化した。TiO₂へのNb固溶限は10at.%程度であり、それ以上に非平衡な濃度のNbを固溶したプラズマ合成TiO₂ナノ粒子は温度上昇によりNb

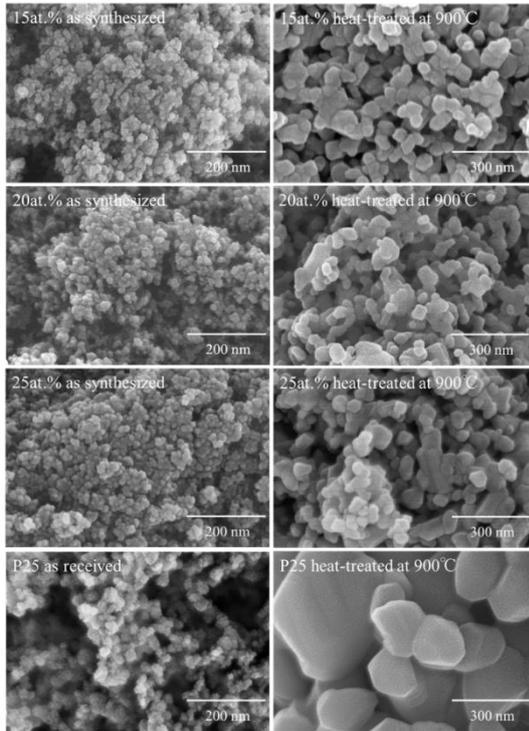


Fig. 1. 未処理および処理温度 900°Cの TiO₂ 粉末のSEM像

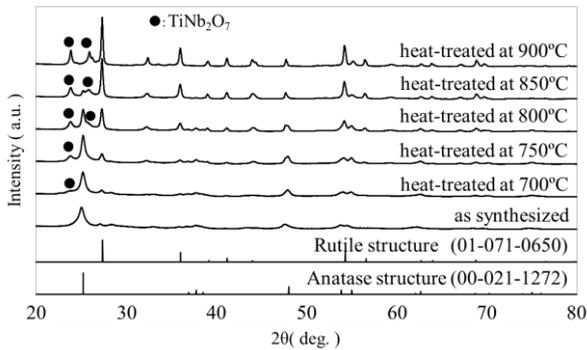


Fig. 2. 25at.%Nb添加TiO₂ 粒子の未処理及び熱処理後のXRDパターン

がTiO₂ 格子中から脱離、析出する。700°C以上の温度で熱処理をした粉末にはアナターゼからルチルの相転移とともにTiNb₂O₇のピークが現れた。Nb添加量 15、20at.%のTiO₂ 粉末においても同様のXRDパターンが得られた。結晶相の構成比はNb添加量によって変化し、Nb量の増加に伴ってTiNb₂O₇の割合も増加した。

Nb添加TiO₂ 粉末の紫外可視反射スペクトルから求めたバンドギャップエネルギーをTable 1に示す。未処理粉末は通常アナターゼ型TiO₂ で報告されている3.2 eVより低い3.05~3.1 eVであった。さらに、熱処理した粉末では、構成相の変化により、ルチル型TiO₂の3.0 eVより低い2.95 eV程度まで低下した。

固体表面の反応分子が生成物よりも優先的に吸着し、生成物がすぐに脱離する固体表面反応が律速

Table 1. 各試料のバンドギャップエネルギー

Temperature(°C)	15at.%	20at.%	25at.%
as synthesized	3.05	3.04	3.07
700	3.04	3.05	3.07
750	3.03	3.03	3.03
800	3.01	3.02	3.03
850	3.00	3.01	3.01
900	2.99	3.00	3.00

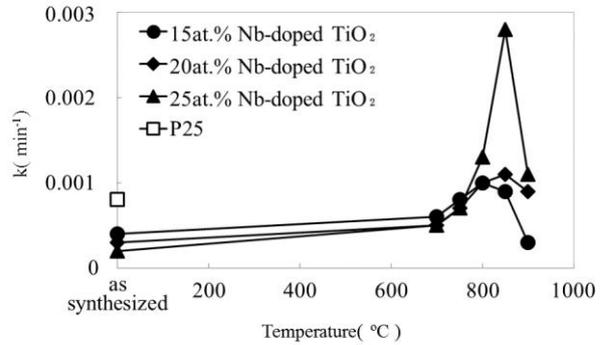


Fig. 3. 可視光照射下における各試料の反応速度定数と熱処理温度の関係

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (1)$$

するプロセスの反応速度式 (1) を用いて光触媒活性の評価を行った。処理時間 0 min における濃度を C_0 、各処理時間の濃度を C としたとき、照射時間 t と $\ln(C_0/C)$ が直線関係を示したことから反応速度定数 k による比較を行った。Fig. 3 に熱処理温度と k の関係を示す。800~850°C の加熱試料では脱色が進み、Nb 添加量の増加により脱色の進行が顕著になった。最も触媒活性が向上した 850°C 処理試料ではアナターゼからルチルへ相転移が十分に進行し、同時に TiNb₂O₇ の生成したものであった。

一方、可視光下と比較して、紫外光下では熱処理により大きな活性の向上は見られなかった。

4. 結言

Nb を添加した TiO₂ ナノ粉末はルチルへの転移が抑制されるとともに粒成長も抑制された。熱処理による構成結晶相の変化によってバンドギャップエネルギーが減少した。

熱処理をした高濃度Nb添加TiO₂ ナノ粉末は可視光下における光触媒活性が向上した。光触媒活性が最も高くなった粉末はルチル、アナターゼ、TiNb₂O₇ の3相が共存している相構成であった。

5. 参考文献

- [1] C. Zhang, M. Ikeda, T. Uchikoshi, J.-G. Li, T. Watanabe, T. Ishigaki, *J. Mater. Res.*, 26(2011)658 – 671.