

高濃度ニオブドープ酸化チタン系可視光応答 光触媒

米澤, 朋典 / YONEZAWA, Tomonori

(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 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014156>

高濃度ニオブドーピング酸化チタン系可視光応答光触媒

VISIBLE LIGHT PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TiO₂ WITH HIGH CONCENTRATION Nb DOPING

米澤 朋典

Tomonori YONEZAWA

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 were synthesized by a RF thermal plasma method and then heat-treated at various temperatures in air. Photocatalytic activities of the heat-treated TiO₂ powders was evaluated on decomposition of acetaldehyde under visible light irradiation. Remarkably high photocatalytic activity was observed for the 20 at.% Nb-doped TiO₂ powder heat-treated at 800 °C.

Key Words: titanium dioxide, Heat-Treatment, Photocatalyst

1. 緒言

酸化チタン (TiO₂) 光触媒は、光照射により有機物分解や超親水性を発現し、空気浄化、水浄化、脱臭、抗菌などの分野に広く利用されている。

TiO₂ はアナターゼ、ルチル、ブルッカイト等の多形を持ち、これらの中でアナターゼが最も強い光触媒活性を示すことで知られている。しかし、アナターゼ型 TiO₂ の触媒作用は紫外線領域でしか発現しないため、太陽光や室内灯に多く含まれる可視光領域で作用する可視光応答型光触媒の開発が進められている。

TiO₂ を用いた可視光応答型光触媒として、白金や金ナノ粒子、銅、鉄、チタンナノクラスターを担持、またはアニオンや遷移金属元素をドーピングしたものが報告されている。担持型触媒の可視光応答性は、担持体の可視光吸収によって生成した電子もしくはホールが TiO₂ に移動することに起因する。TiO₂ への励起電子の移動はホールとの再結合を抑制する効果もあり、光触媒活性の向上に寄与する。ドーピング型に対しては、異種元素のドーピングにより生成した不純物準位が見かけ上のバンドギャップを狭め、可視光吸収を可能にする。しかし、これら光触媒に対しても化学的不安定性もしくは不純物準位による再結合の生成など、解決すべき課題が多く残されている。

当研究室では、過去に高周波熱プラズマ法により Nb を平衡組成以上固溶した TiO₂ ナノ粒子粉末の合成に成功し、さらにそれを高温熱処理した試料が、可視光下でメチルオレンジの脱色作用を示すことを見出した。このことは熱処理後の Nb ドープ TiO₂ が可視光応答性の光触媒活性を持つことを示唆している。本研究では、高濃度に Nb をドーピングした TiO₂ の可視光下における光触媒特性を明らかにすることを目的に、シックハウス症候群、タバコ臭の原因物

質であるアセトアルデヒドの分解反応過程を調査した。

2. 実験

高周波熱プラズマ法で Nb を 15、20、25 at.% ドープした TiO₂ 粉末を合成した¹⁾。得られた Nb ドープ TiO₂ 粉末を大気中、昇温 5 °C/min、保持時間 3 時間、降温 2 °C/min で 600~1000 °C で熱処理を行った。熱処理を行った Nb ドープ TiO₂ 粉末中の構成相は粉末 X 線回折 (XRD) で評価した。

光触媒特性の評価は以下の手順で行った。気密性の高いガラス容器に試料 0.1 g を入れ、擬似空気を 10 分間通気した後、気体のアセトアルデヒドを 30 mL 封入し、キセノンランプ光をフィルタ分光した中心波長 420 (±10) nm の可視光を試料に照射した。アセトアルデヒドは、光触媒により、酢酸、そして酢酸は CO₂ へと分解される。その過程における分解生成ガスの同定と濃度の測定はガスクロマトグラフィーで行った。

3. 結果・考察

Nb を 20 at.% 添加した TiO₂ とその熱処理試料の XRD パターン Fig. 1 に示す。プラズマ合成粉末は、既報と同様、アナターゼ相を主相としたルチル相との混相であった。アナターゼからルチルへの構造相転移は 700 °C で始まり、900 °C ではアナターゼは全て消失し、ルチルに相転移した。しかし、700 °C 以上では複合酸化物 TiNb₂O₇ の生成も観測され、TiO₂ 中に固溶していた Nb が TiO₂ 格子中から一部脱離したことが示された。一方、15、25 at.% Nb に対しても同様の結果が示されたが、アナターゼからルチルへの構造相転移完了温度、及び TiNb₂O₇ の生成量は、Nb ドープ量に比例して増減することが認められた。

紫外・可視反射率測定より算出したバンドギャップエネ

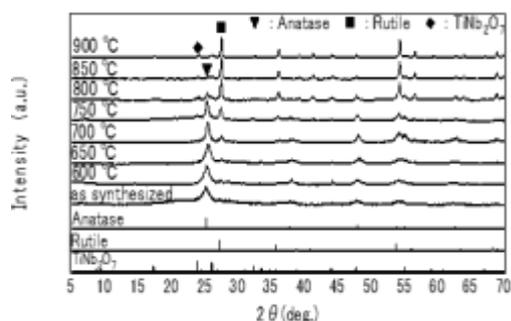


Fig.1 20 at.%Nb-TiO₂の熱処理試料のXRDパターン

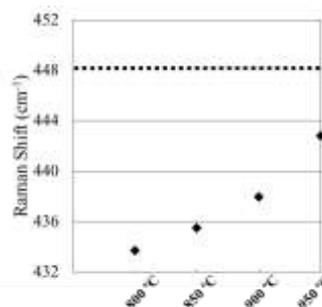


Fig.3 熱処理温度ごとのルチルの酸素空孔濃度

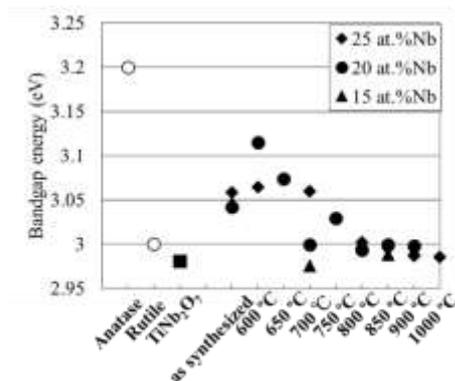


Fig.2 熱処理温度ごとのバンドギャップエネルギー

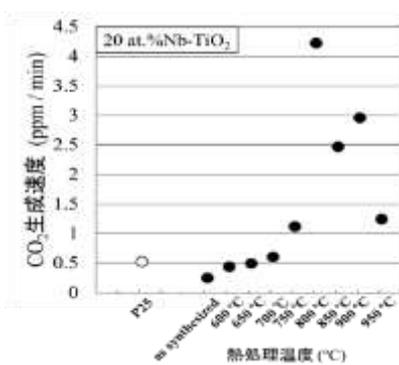


Fig.4 アセトアルデヒド分解実験結果

ルギーを Fig. 2 に示す。未処理の試料のバンドギャップエネルギーは、Nb の濃度には殆ど依存せず、約 3.05 eV (400 nm) の大きさを持ち、アナターゼ型 TiO₂ の 3.2 eV (380 nm) よりも低かった。見かけのバンドギャップエネルギーは熱処理温度の上昇とともに低下し、熱処理温度が 700 °C 以上の試料においては、ルチルと TiNb₂O₇ の生成によりさらに小さくなり 3.0 eV (415 nm) を下回った。

顕微ラマン分光の結果を Fig. 3 に示す。酸素欠損のない TiO₂ ルチルでは約 448 cm⁻¹ にピークが現れ、酸素空孔濃度と共に低波数側にピークシフトすることが知られている。20 at.%Nb ドープ試料においては、ルチルに帰属されるピークの最大値が低波数側にシフトしていることから、酸素空孔の生成が示唆された。また、熱処理温度の増加と共にピークシフトの幅が減少することから、熱処理過程で試料が大気中の酸素を取り込み酸素空孔濃度が減少することも示唆される。一方、アナターゼ相においてピークシフトは見られなかった。

アセトアルデヒド分解実験の結果を Fig.3 に示す。すべての試料において、アセトアルデヒドから CO₂ への分解が観測された。市販のナノ粒子光触媒(日本アエロジル P25、アナターゼ:ルチル 4:1)と比較したところ、熱処理温度が 700 °C 以下の試料についてはほぼ同程度の活性を示したが、熱処理を 750 °C 以上で行うと Nb ドープの TiO₂ の活性が大きく向上することがわかった。

可視光下で光触媒特性が向上した理由は、Nb ドープによりバンドギャップが低下したアナターゼ相が可視光を吸収できるようになったため考えられる。また、熱処理により活性が向上した理由は、アナターゼ相からバンドギャップの小さいルチル相への相転移が起こるとともに、酸素

空孔濃度が低下したためと考えられる。酸素空孔はその濃度が高いと再結合中心になり活性が低下することが知られており、熱処理により再結合中心であった酸素空孔濃度が低下し、活性が向上した可能性がある。また、アナターゼ相とルチル相の共存下では、アナターゼ相で生成した励起電子がルチル相に移動することにより再結合が抑止されることが知られているが、Nb ドープ試料においても同様の効果が発現し活性が向上したと考えられる。

熱処理温度が 800 °C 以上で活性が低下する理由は、ルチル相が主相となるため分解力が低下すること、酸素空孔濃度が一定量より低下するためと考えられる。酸素空孔は活性種であるスーパーオキシドアニオンの生成に寄与するとされ、ある程度存在していることが望ましい。しかし、熱処理により酸素空孔濃度が低下し、それに伴い活性種生成量が低下したため、結果として、触媒活性が低下したと考えられる。

4. 結言

高周波熱プラズマ法で平衡組成以上に Nb をドープした TiO₂ ではアナターゼからルチルのへ相転移が抑制された。また、見かけ上のバンドギャップエネルギーが低下し、可視光吸収を可能にした。

高温熱処理をした高濃度 Nb ドープ TiO₂ では P25 と比較し可視光下でアセトアルデヒド分解に対する活性が著しく向上した。

5. 参考文献

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