

メカノケミカル合成ニオブ添加酸化チタンの 光触媒活性に対する高温熱処理の影響

鈴木, 大雅 / SUZUKI, Taiga

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025297>

メカノケミカル合成ニオブ添加酸化チタンの 光触媒活性に対する高温熱処理の影響

EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALING ON
NIOBIUM-ADDED TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY A MECHANOCHEMICAL METHOD

鈴木大雅

Taiga SUZUKI

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

Nano-size titanium dioxide particles were mechanochemically mixed with niobium oxide powders with molar ratio of Nb/(Nb+Ti) =0 (without niobium oxide addition), 0.02, 0.05, 0.10 and 0.20. Mixtures were subsequently annealed at high temperatures. Niobium dissolution in titanium dioxide was recognized in heat-treated powders. Transformation from anatase phase to rutile phase and grain growth were inhibited. Their photocatalytic activity under ultraviolet-light irradiation was enhanced after annealing at 600-700°C with Nb/(Nb+Ti) molar ratio, over 0.05.

Key Words : Titanium dioxide, Niobium oxide, Mechanochemical method, High-temperature annealing, Photocatalytic activity

1. 緒言

酸化チタン (TiO₂) 光触媒は、有機物の酸化分解作用や超親水性を利用したセルフクリーニング材料として使用されている。TiO₂の結晶多形の中でアナターゼ相が、酸化還元力などの観点から紫外光照射時の光触媒活性が最も高い¹⁾。TiO₂光触媒を基材に担持する際、高温熱処理が必要であるが、TiO₂は高温に晒されると光触媒活性の低いルチル相への相転移や粒成長に伴う比表面積の減少が起り、光触媒機能が著しく低下する。

本研究では、酸化ニオブ (Nb₂O₅) を TiO₂ に添加し、Nbドーピング効果による高温での相転移や粒成長の抑制を試みた。TiO₂ 中への Nb の固溶で、電荷補償による酸素空孔濃度の減少が起り、高温での原子移動の抑制が期待される。Nb₂O₅ 添加には、メカノケミカル法を用いた。メカノケミカル法は、機械的エネルギー付与により物質の構造、結合変化や物質同士の相互作用を起こす材料の合成方法であり、簡便かつ、環境に低負荷な方法として知られている²⁾。

2. 実験方法

2.1 メカノケミカル法による Nb 添加 TiO₂ の合成

Nb 含有量が 0, 2, 5, 10, 20 mol% となるように、ナノサイズ TiO₂ 粉末 (日本アエロジル製、P25、アナターゼ相 : ルチル相 = 4:1) とゾル-ゲル法合成 Nb₂O₅ 粉末を秤量し、遊星ボールミルを用いて 700 rpm で 2 時間メカノケミカル処

理を行った。室温で乾燥後、600-900°C で 3 時間熱処理し、解砕した。得られた粉末試料の X 線回折法 (XRD) から高温熱処理による相構成の変化、走査型電子顕微鏡 (SEM) による粒子の観察から一次粒子の平均粒子径を調べた。

2.2 光触媒活性評価

メチルオレンジ (MO) の脱色反応から、作製した粉末試料の光触媒活性を評価した。MO 水溶液中に微粒子試料を分散し、懸濁液に紫外光 (365 nm) を照射した。光照射時の MO 溶液の吸収スペクトルの経時変化を測定し、光触媒作用による MO 脱色反応の速度定数を評価した。

3. 結果と考察

3.1 ルチル-アナターゼ相比率

試料の XRD より得られたルチル相の(110)面のピークの積分強度 (I_R)、アナターゼ相の(101)面のピークの積分強度 (I_A) を用いて Spurr らが報告した実験式³⁾に代入し、ルチル相の含有比率 (f_R) を算出した。

Nb 無添加、5 mol% の Nb 添加 TiO₂ それぞれを 600-900°C で熱処理した試料のルチル相含有比率を未加熱試料の結果と共に Fig. 1 に示す。Nb 無添加の TiO₂ では 600°C 以上の熱処理で相転移が進行し、ルチル相が急激に増加し、800°C の熱処理ではほぼルチル相に変化した。Nb 添加によって相転移が抑制され、800°C の熱処理後も約 50% のアナターゼ相が含まれていた。

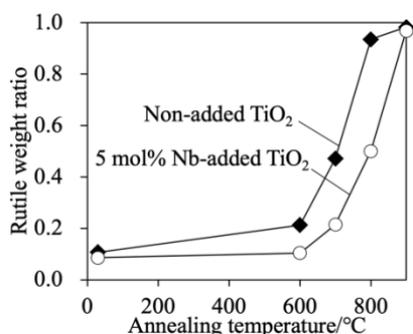


Fig. 1 Rutile weight ratio on mechanochemically treated powders annealed at different temperatures.

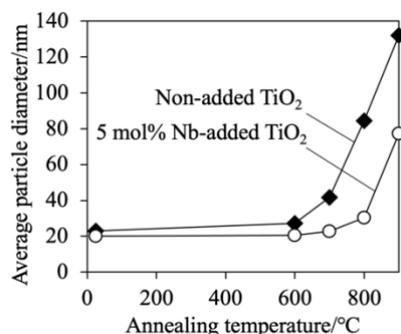


Fig. 2 Change of particle size in mechanochemically treated powders after annealing at different temperatures.

3. 2 平均粒子径

Nb 無添加、5 mol% の Nb 添加 TiO₂ それぞれを 600-900°C で熱処理した試料の平均粒子径を未加熱試料の結果と共に Fig. 2 に示す。熱処理温度の上昇に伴い、粒径の増大が見られた。Nb 添加によって、高温加熱による粒成長が抑制された。

3. 3 光触媒活性評価

2.2 で得られたスペクトルの極大吸収波長 (508 nm) の吸光度から MO 濃度比 C_t/C_0 (C_0 : 光照射前の MO 濃度、 C_t : 光照射 t 分後の MO 濃度) を求めた。光触媒反応は、固体表面に吸着した有機物を分解するラングミュア・ヒンシェルウッド (L-H) 機構によって進行する⁴⁾。そのため C_t/C_0 と MO 脱色反応の速度定数 k の関係、 $\ln(C_t/C_0) = -kt$ を用いて光触媒活性を評価した。

Nb 無添加、5 mol% の Nb 添加 TiO₂ それぞれを 600-900°C で熱処理した試料の脱色反応速度を未加熱試料の結果と共に Fig. 3 に示す。Nb 添加による TiO₂ の相転移抑制効果で高温でもアナターゼ相を保持し、Nb 添加 TiO₂ は 800°C の熱処理後も活性を維持した。Nb 添加 TiO₂ は高温熱処理による活性向上が見られ、熱処理温度が 600°C の時、最も高い活性を示した。

3. 4 高温熱処理による Nb 添加 TiO₂ の光触媒活性向上の要因

TiO₂ 粒子表面に残存している Nb₂O₅ の助触媒作用の有無を調べた。アナターゼ粉末、ルチル粉末それぞれと粉砕処理後の Nb₂O₅ 粉末を混合し、400-500°C の熱処理により担持した。

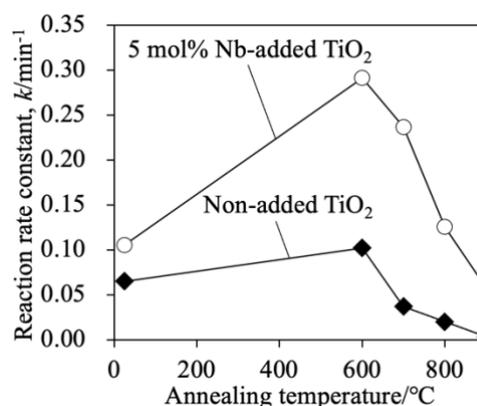


Fig. 3 Variation of reaction rate constant in mechanochemically treated powders after annealing at different temperatures.

試料の光触媒活性評価から、Nb₂O₅ 担持による活性向上が見られず、Nb₂O₅ の助触媒作用は起こらないと考えた。

メカノケミカル法により合成した Nb 添加 TiO₂ の高温熱処理による、紫外光照射時の光触媒活性向上には、次の 2 点の要因が関与していると考えている。

(a) 共存するアナターゼ相とルチル相の相乗効果

高温熱処理後、アナターゼ相からルチル相への部分的な相転移が起こり、二相が共存する。二相の粒子の接触によって、ルチル相の紫外光照射時の励起電子がアナターゼ相の電子トラップサイトに移行し、電子とホールとの再結合が抑制され、光触媒活性向上をもたらす⁵⁾。

(b) TiO₂ 中への Nb の固溶により生成した Ti 空孔の影響

Nb の固溶による電荷補償で、Ti 空孔が増加したことが考えられる。Ti 空孔は吸着水と反応し、色素分解作用を持つ水酸ラジカルを生成する⁶⁾。

4. 結言

メカノケミカル法を用いた Nb₂O₅ 添加によって、高温熱処理による TiO₂ 粉末のルチル相への相転移や粒成長を抑制し、アナターゼ相含有量や比表面積を保持した。

メカノケミカル法合成 Nb 添加 TiO₂ の高温熱処理により、紫外光照射時の光触媒活性の維持と共に、活性の大幅な向上が見られた。活性向上の要因として、アナターゼ相とルチル相の粒子の接触による相乗効果、TiO₂ 中への Nb の固溶による Ti 空孔の増加が関与している。

参考文献

- 1) K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C*, **13**, 169-189 (2012).
- 2) N. Tarutani, R. Kato, T. Uchikoshi, T. Ishigaki, *Sci. Rep.*, **11**, 15236 (2021).
- 3) R. A. Spurr, H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760 (1957).
- 4) M. A. Vishnuganth, N. Remya, M. Kumar, N. Selvaraju, *J. Environ. Manage.*, **181**, 201-207 (2016).
- 5) D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4545-4549 (2003).
- 6) T. Bak, W. Li, J. Nowotny, A. Atanacio, J. Davis, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 9465-9473 (2015).