

担持させる銅基板の種類を変化させた場合 の光触媒性能に関する研究

日大生産工(院) ○加藤陽平 日大生産工 江頭 雅之 矢澤 翔大 工藤 祐輔 新妻 清純

1. まえがき

光触媒は光が当たることで大気浄化、浄水、抗菌等の効果を発揮する機能材料である。代表的な光触媒である二酸化チタン(TiO_2)は紫外光照射下でのみ強力な酸化分解作用を示す。そこで、 TiO_2 の可視光応答化を試みた。

先行研究では TiO_2 に金属を付着させる金属担持と呼ばれる手法により $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 光触媒⁽¹⁾⁽²⁾を作製している。本研究では TiO_2 をスピコート法により銅基板上へと塗布した。また、 Cu_xO が可視光を吸収し電子と正孔を生成し、電子が内蔵電位により正孔と分離することで TiO_2 に移動し、 Cu_xO の電位が高くなり、Cuの電子が Cu_xO に移動し、正孔と再結合する。それにより、 TiO_2 の電子とCuの電子欠乏状態が光触媒作用を引き起こすと考えられる。

塗布する銅基板の種類を変えることにより、反応に差異があるか調べた。 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 光触媒を作製するために、 TiO_2 塗布後の基板表面に紫外光を照射し TiO_2 の作用により銅を酸化させる光触媒酸化法⁽¹⁾を行った。作製した触媒は紫外可視分光光度計による光吸収特性の測定及びホルムアルデヒド除去性能試験を行い、可視光照射下での性能を評価した。

2. 実験方法および測定方法

2.1 TiO_2 混濁液の作製

TiO_2 (ST-01, 石原産業) とエタノール (鹿1級, 関東化学株式会社) を1:2で混濁した溶液を作製した。

2.2 銅基板に TiO_2 混濁液を塗布

Fig. 1にスピコート法による銅基板上への二酸化チタン膜作製の概要図を示す。ここで、Cu60~70%, Zn30~40% の真鍮板とCu90%, Sn7~9%, P0.3%の青銅板をそれぞれ25mm×25mm×1mmの大きさの銅基板とした。この真鍮板と青銅板をスピコート装置に固定し、2.1節に示す方法で作製した溶液を0.20ml滴下し、1800rpmで30秒間回転させ、乾燥させたものを TiO_2 薄膜基板を試料とした。

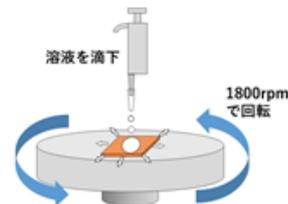


Fig. 1 スピコート法による塗布の様子

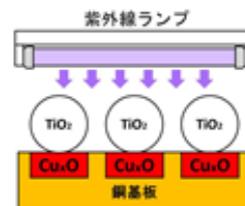


Fig. 2 光触媒酸化法

2.3 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造を持つ光触媒の作製

Fig. 2に TiO_2 薄膜基板を酸化する方法の概要図を示す。2.2節に示す方法で作製した光触媒基板に対し、光触媒酸化法により銅を酸化させ、 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造を作製した。 TiO_2 薄膜基板に対し、光触媒酸化法では触媒表面に紫外線ランプ (GL-10, 三菱電機) を用いて75日間紫外光を照射した。触媒表面と紫外線ランプの距離は5mmとした。

2.4 作製した基板の性能評価

2.4.1 光吸収特性の測定

光触媒基板の光吸収特性について、基板作製当日及び15日間隔で75日目まで酸化処理を施したものを紫外可視分光光度計 (UV-2600, SHIMADZU) により測定した。

2.4.2 HCHO除去性能評価試験

HCHO除去性能評価試験概要図をFig.3に、試験条件をTable1に示す。光触媒に可視光を照射する前後のHCHO濃度を測定し、その変化からHCHO除去率を計算して評価指標とした。HCHO濃度測定にはホルムアルデヒド検知器(C-XP-308B, 新コスモス電機)、光源にはLED直管ランプ (LDG20T・N・5/9, IRIS OHYAMA)を用いた。

2.4.3 X線解析

酸化処理の日数で基盤のCuO, Cu_xO の変化状態をXRD(MinFlex, Rigaku)を用いて解析した。

Research on photocatalytic performance when the type of copper substrates.

Yohei KATO, Masayuki EGASHIRA, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO and Kiyozumi NIDUMA.

3. 実験結果

3.1 光吸収特性測定の結果

Fig.4, Fig.5に光吸収特性の測定結果を示す。両図より、酸化処理に伴い光触媒基板の反射率が低下していることがわかる。また、60日以降は反射率が大きく低下せず、それ以降酸化させても反射率が低下しにくいことがわかる。真鍮に比べ、青銅の方が吸収特性は高かった。これは、青銅に含まれるCuの割合が多いことにより、吸収特性が高いのではないかと考えられる。

3.2 HCHO除去性能評価

Table2にHCHO除去性能評価試験の結果を示す。この表より、HCHO除去率が日数により変化していることがわかる。15日目にCu₂Oとなり、可視光応答化し、30日目には15日目で反応していたCu₂OがCuOになった。60日目以降に、まだ酸化しきれていなかったCuが酸化されCu₂Oになることで反応したのではないかと考えられる。

3.3 X線解析の結果

Fig.6, Fig.7にX線解析結果を示す。両図より、酸化処理に伴いCuO, Cu₂O, TiO₂, ZnO₂の強度が高くなり、基板に現れていることが読み取れる。

4. まとめ

本研究では、銅担持によるTiO₂の可視光応答化について触媒作製及びその性能調査を行った。TiO₂を2種類の銅板(真鍮・青銅)に塗布し光触媒酸化法によって銅担持を行った。その結果、可視光応答性能に変化が生じた。これは吸光度や酸化の触媒表面の変化していく進行具合によって、変化が生じたのではないかと考えられる。

今後の方針として、触媒作製時の銅の種類の変更、表面構造をより細かく調査し、可視光応答の向上及びメカニズム解明を目指す。

Table1 HCHO除去性能試験評価条件

HCHO concentration [ppm]	1.00 ± 0.1
Sample area [mm ²]	25 × 100
Temperature [°C]	25 × 100
Relative Humidity of HCHO gas [%]	50 ± 1.0
Flow rate of HCHO gas [L/min]	0.5

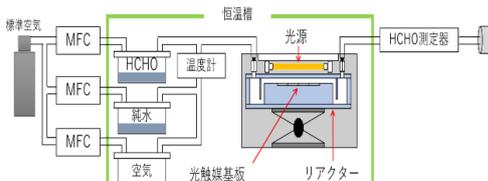


Fig. 3 HCHO除去性能試験装置概要

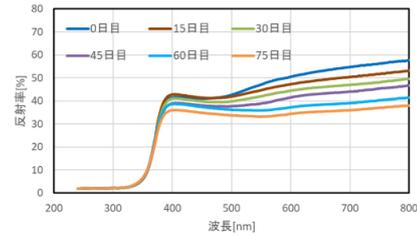


Fig. 4 真鍮板の反射率

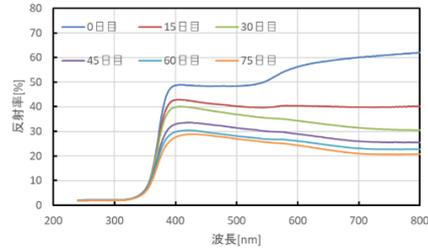


Fig. 5 青銅板の反射率

Table2 HCHO除去性能試験結果

	HCHO除去率[%]					
	0日目	15日目	30日目	45日目	60日目	75日目
真鍮	0	3	2	0	1.6	0
青銅	0	9	0	0	0	5

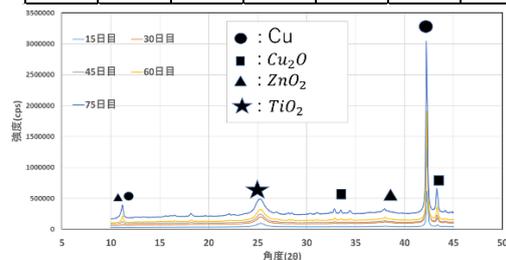


Fig. 4 真鍮板のXRD解析

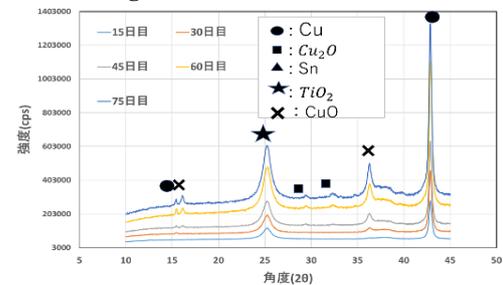


Fig. 4 青銅板のXRD解析

参考文献

- (1) 小越澄雄, 加藤直, 勝井優, 片山昇, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 新妻清純, 高性能可視光活性TiO₂/Cu_xO/Cu光触媒, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌) Vol. 136 No. 8 pp551-552
- (2) S. kogoshi, S. Araki, S. Yazawa, T. Nakano, T. takeuchi, N. Katayama, Y. Kudo, and T. Nakanishi, Visible-light-responsive photocatalyst prepared by sintering a TiO₂/Cuplate, Japanese Journal of Applied Physics 53, 098001 (2014)