

銅を用いた可視光応答型光触媒基板の開発

日大生産工(院) ○桑野 峻

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

近年,人々の暮らしを支えるものとして光触媒が注目されている.光触媒である酸化チタン(TiO_2)は紫外光が当たることで強い酸化還元作用と超親水作用を発揮する.しかし TiO_2 は紫外光の不足した室内等ではこれらの機能を十分に発揮することができない.そこで,可視光による光触媒の機能を発揮する可視光応答型光触媒の開発¹⁾が進められている.先行研究では TiO_2 を含んだ2種類の光触媒溶液を銅板にそれぞれ付着させ,2種類の酸化処理²⁾を施すことで可視光吸収特性を持つ銅酸化物(Cu_xO)を含んだ4種類の $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造の光触媒基板が作製された²⁾.しかし各基板の TiO_2 の量を一定にした際の性能比較や酸化処理における光触媒性能変化のメカニズムが解明されていない.そこで本研究では酸化処理に伴う銅酸化物の変化と光触媒性能の関係性を明らかにする.

2. 実験方法および測定方法

2.1 銅板上への酸化チタン担持

25mm×25mm×1.1mmのテンパックスガラス上に銅テープを張り付けた.その後,条件1として TiO_2 粉末(ST-01,石原産業)とエタノール(鹿1級,関東化学株式会社),ポリエチレングリコール(PEG2000,和光純薬工業株式会社,以下PEG)を重量比2:4:1で混濁した溶液と条件2として TiO_2 粉末(ST-01,石原産業)とエタノール(鹿1級,関東化学株式会社)を重量比1:2で混濁した溶液の2種類の溶液を酸化チタンの塗布量が5mgになるようにスピコート法により塗布した.

2.2 光触媒基板の酸化処理

2.1節に示す方法で作製した2種類の光触媒基板に対し,光触媒酸化法と自然酸化法という2種類の酸化方法により銅を酸化させ, $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造を持つ4種類の光触媒基板を作製した.光触媒酸化法とは,2.1節で作製した光触媒に紫外線ランプ(GL-10, Panasonic)を用いて紫外光を照射することで TiO_2 の酸化作用により銅を酸化させ, $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造

の光触媒を形成する方法である.その際,紫外線ランプと光触媒基板との距離は5mmとし90日間照射した.一方,自然酸化法とは2.1節で作製した光触媒基板を常温で酸化させ, $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造の光触媒を形成する方法である.作製した基板をデシケーター内に90日間保管した.

2.3 光触媒の性能評価

2.3.1 光吸収特性試験

光触媒基板の光反射率測定について,基板作製当日及び酸化処理0~90日後のものを紫外可視分光光度計(UV-2600, SHIMADZU)により測定した.

2.3.2 HCHO除去性能試験

ホルムアルデヒド(HCHO)除去性能試験概要図をFig.1に示す. JIS R 1701-4の光触媒材料の空気浄化性能試験方法を基に基板作製当日及び酸化処理0~90日後の光触媒基板のホルムアルデヒド(HCHO)除去性能評価試験を行った.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(LDG15T・N・5/7, IRIS OHYAMA)を用いた.

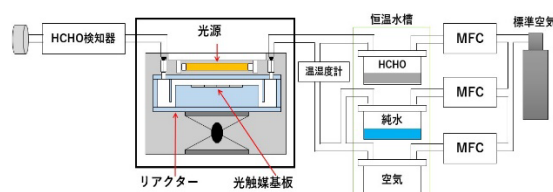


Fig.1 HCHO除去性能試験

2.3.3 X線回析(XRD)測定

光触媒基板表面の Cu_xO の状態について酸化処理15~90日後の基板をXRD測定装置(MiFlex600, Rigaku)により測定した.

Development of Visible-Light-Responsive Photocatalyst Substrate Using Copper

Ryo KUWANO

Masayuki EGASHIRA, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO, Kiyozumi NIIZUMA

3. 実験結果

3.1 HCHO除去性能試験

Fig.2にHCHO除去性能試験の結果を示す。条件1の光触媒酸化法と自然酸化法を施した基板は15日目に2.46%, 2.13%除去し可視光応答性を示した。条件2の光触媒酸化法と自然酸化法を施した基板は15日目に6.21%, 5.87%除去し可視光応答性を示した。酸化処理15日目時点で条件1の両基板が条件2の両基板より低い除去率を示した原因として、酸化過程においてPEGが分解されておらず試験中にHCHOを十分に分解できなかったと考える。15日目以降除去率が下がった原因として銅酸化物になにかしらの変化があったと考える。

3.2 XRD測定

Fig.3に条件1光触媒酸化基板, Fig.4に条件1自然酸化基板, Fig.5に条件2光触媒酸化基板, Fig.6に条件2光触媒酸化基板のXRD測定の結果を示す。Fig.3, Fig.4, Fig.5より条件1の両基板と条件2光触媒酸化基板は酸化日数とともにCu₂Oが減りCuOが増えていることがわかる³⁾。Fig.6より条件2自然酸化基板は酸化日数によりCu₂Oが減少していることがわかった。

4. まとめ

本研究では酸化処理に伴う銅酸化物の変化と光触媒性能の相関調査を行った。HCHO除去性能試験より各基板酸化処理15日目に可視光応答性を示したがその後除去率が下がる結果となった。XRD測定の結果から各基板酸化日数に伴いCu₂Oの減少が確認され、条件1の両基板と条件2光触媒酸化基板はCuOの増加が確認できた。このことからCu₂Oの量が光触媒性能と関係があることがわかり、Cu₂Oが増加することで光触媒性能が上がると考えられる。

今後の方針として、白金化合物が担持された可視光応答型光触媒(MPT-623, 石原産業)を用いて光触媒性能の比較を行う。

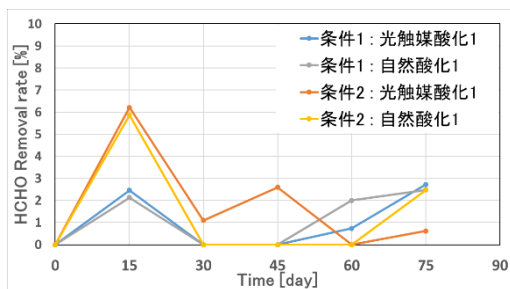


Fig.2 HCHO除去性能試験結果

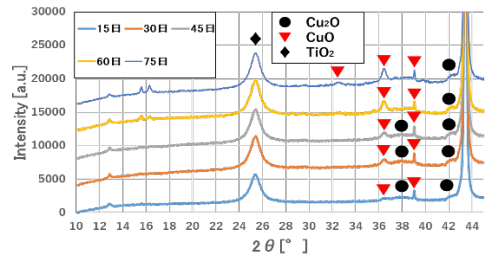


Fig.3 条件1：光触媒酸化基板のX線回折

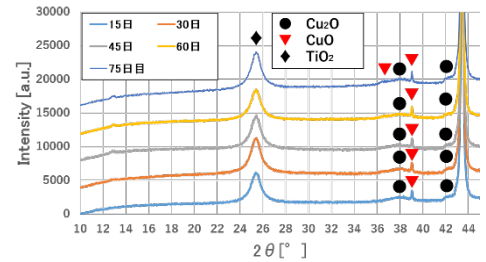


Fig.4 条件1：自然酸化基板のX線回折

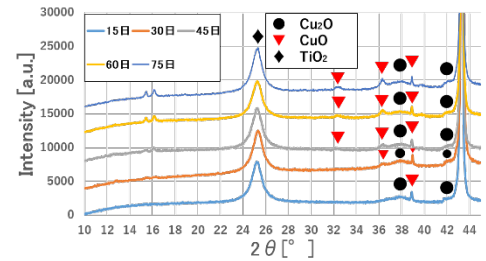


Fig.5 条件2：光触媒酸化基板のX線回折

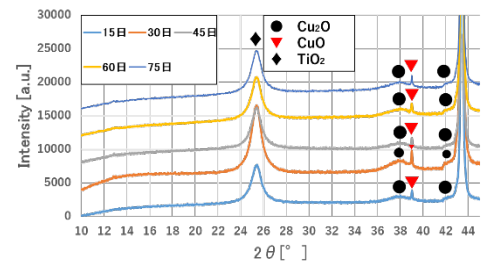


Fig.6 条件2：自然酸化基板のX線回折

参考文献

- 1) 小越澄雄ほか, 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
- 2) 伊藤ヒカルほか, 銅担持による二酸化チタンの可視光応答化に関する研究, 日本大学大学院修士卒業論文(2019) pp.20-33
- 3) 原亨和, 堂免一成, Cu₂Oによる水の完全分解, 表面化学Vol.20, No.2, pp66-72, 1999