

X線解析による銅合金を担持した二酸化チタンの 可視光応答機構の分析

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

1. まえがき

光触媒は大気浄化, 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. 紫外光の不足した室内で光触媒性能を発揮させるため, 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. 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. しかし, 光触媒性能を発揮するために必要な酸化日数や構造変化のメカニズムが完全には解明されていない.

そこで本研究では塗布する銅基板の種類を変え, 光触媒性能を比較した. $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 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(HCHO)除去性能試験, X線解析試験を行い, 可視光照射下での性能を評価及びX線解析とHCHO除去性能試験の関係性を調査した.

2. 実験方法および測定方法

2.1 TiO_2 混濁液の作製

TiO_2 混濁液の作製及び銅基板に塗布

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. 銅基板の材質がCu60~70%, Zn30~40%の真鍮, Cu90%, Sn7~9%, P0.3%の青銅板, Cu99.9%, O₂0.1%のタフピッチ銅板, Cu100%の純銅板をそれぞれ25mm×25mm×1mmの大きさの銅基板とした. 各銅基板をスピコート装置に固定し, 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.

2.2 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 構造を持つ光触媒の作製

2.1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90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.

2.3 作製した基板の性能評価

2.3.1 光吸収特性の測定

光触媒基板の光吸収特性について, 基板作製当日から90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.

2.3.2 HCHO除去性能評価試験

HCHO除去性能評価試験概要図をFig.1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1W白色パワーLED(OSW4XME1C1S-100), 1W青色パワーLED(OSB5XNE1C1E)をそれぞれ9個の2種類を用いた.

2.3.3 X線解析

酸化処理を施した各基板のCuO, Cu_xO の変化状態をXRD(MinFlex, Rigaku)用いて解析した. 酸化銅は Cu_2O , CuOの順で酸化が進むとされている.

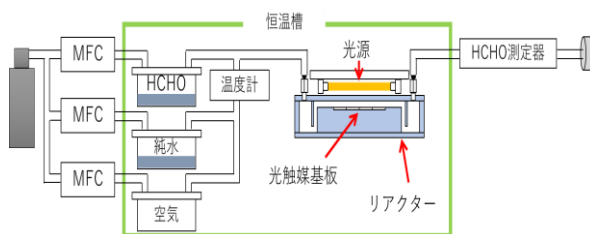


Fig. 1 HCHO除去性能試験装置概要

Analysis of Visible-light-response mechanism of TiO_2 supported on copper alloy by X-ray analysis.

Yohei KATO, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO and Kiyozumi NIIDUMA.

3. 実験結果

3.1 光吸収特性測定の結果

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った。また、60日以降は反射率が大きく低下しにくいことがわかった。一方で反射率は各基板で差が生じたことから、光吸収特性が各基板で異なった。

3.2 HCHO除去性能評価

Fig.2にHCHO除去性能評価試験(青色LED)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。青銅基板は酸化日数が20日までの間に除去性能を発揮し、徐々に低下、真鍮基板は徐々に除去率が増加、タフピッチ銅基板は除去率にばらつきが生じた。このような除去率の変化は基板構造における銅酸化物が酸化日数に伴い変化していることが原因ではないかと考えられる。

3.3 X線解析の結果

Fig.3, Fig.4, Fig.5, Fig.6に各基板のX線解析結果を示す。どの基板についても酸化処理に伴い基板にCuO, Cu₂O, TiO₂が現れていることが読み取れる。酸化日数が少ない期間ではCu₂Oが生成されており、酸化日数が増すとCuOが生成されていることがわかる。

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性能調査を行い、反応のメカニズムの解明を行った。TiO₂を4種類の銅板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、基板によって可視光応答性能に変化が生じた。これは基板の酸化で生成されたCu₂O, CuOの量が原因ではないかと考えられる。X線解析結果とHCHO除去性能試験の結果を比較すると、Cu₂Oの生成に伴い、除去性能が発揮され、CuOの生成に伴い除去性能が劣化した。

今後の方針として、酸化日数が90日以降の基板変化を確認する。基板の性能維持の方法について調査する。

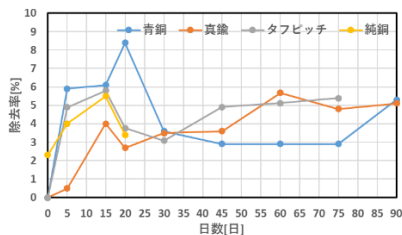


Fig. 2 HCHO除去性能試験結果

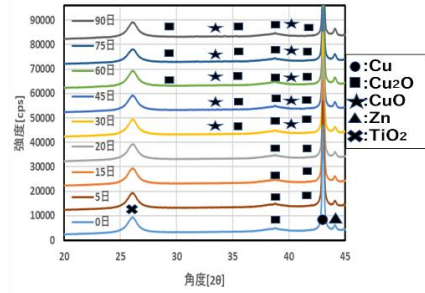


Fig. 3 真鍮板のXRD解析

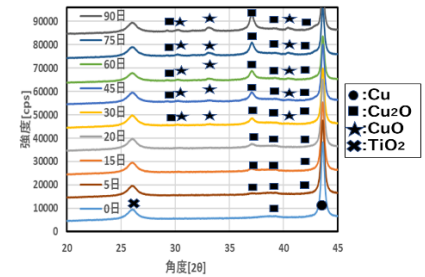


Fig. 4 青銅板のXRD解析

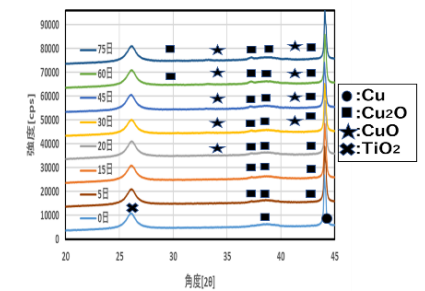


Fig. 5 タフピッチ銅板のXRD解析

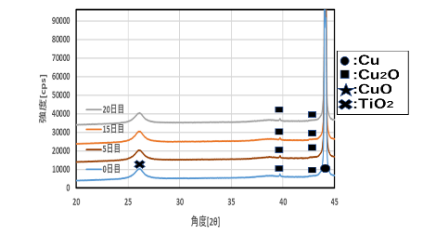


Fig. 6 純銅板のXRD解析

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)