ISSN 2186-5647

－日本大学生産工学部第56回学術講演会講演概要（2023-12-9）－

4-14

酸化銅を担持した可視光応答型光触媒の熱処理条件に関する研究

日大生産工(院)　○小川　宙
日大生産工　矢澤翔大　工藤祐輔　新妻清純

1.　まえがき

近年、環境汚染問題を解決する材料として光触媒に注目が集まっている。その中の研究として水質汚染の効率的な分解がある。光触媒の代表例として挙げられるのが酸化チタン(TiO_2)である。酸化チタンは化学的に安定しており、光溶解を起こさず安全で安価である点で他の材料と比較して優れていると考えられている。しかし、酸化チタンは紫外線が主な吸収波長であるため、室内で使用される蛍光灯やLEDの可視光では光触媒作用を発揮することが困難である。そこで可視光でも光触媒作用が発揮することができる可視光応答型光触媒の研究の開発が行われている。

光触媒の可視光応答化の手段として一般的に金属担持が挙げられる。金属担持は光触媒と金属を物理的に付着させることで、比較的簡単に可視光応答型をすることができ、高い光触媒効果を発揮することが報告されている [1]。金属担持よる可視光応答化の研究として、比較的安価である銅(Cu)が用いられていた。

主な銅の酸化方法として挙げられるのが自然酸化法と光触媒酸化法の2つが挙げられる。自然酸化法とは銅板に光触媒を塗布し大気中に放置をすることで酸化をさせる方法のことである。また光触媒酸化法は銅板に光触媒を塗布しそこに紫外線を照射することで光触媒の酸化還元力で酸化をさせる方法である。この2つの酸化法ではあまり手を加えずに酸化させることができることがメリットだが、自然酸化法では可視光応答化するために約30日、光触媒酸化法では約10日ほど可視光応答化するために時間がかかってしまう。そこで熱処理をすることで短時間での酸化をし、可視光応答化できるのではないかと考えた。

先行研究では熱処理温度0-900 ℃、熱処理時間2hで熱処理を行い銅板の最適な熱処理温度について研究を行っていた[2]。またCu_2Oの量の上昇が光触媒の性能向上に、CuOの上昇が光触媒の性能劣化に影響を与えていることがわかっている。今回の実験では先行研究でCuOの発生した250 ℃の熱処理温度に着目し、熱処理時間の上昇によって銅の酸化の割合の変化の確認を行った。

本研究では、電気炉を用い銅板の熱処理時間を変更することで酸化期間の短縮と、酸化時間による銅の酸化割合を変化させ光触媒の性能評価を行う。

2.　実験方法及び性能評価方法

1.実験方法

電気炉で熱処理温度と熱処理時間を設定し、銅板を熱処理する。実験には25 mm×25 mm×1 mmのタフピッチ銅を用いた。今回の実験では熱処理温度　250 ℃、熱処理時間2,6,12,24,36,72 hとした。その後、熱処理した銅板にスピンコート法によって酸化チタンを塗布した。スピンコート法の概要をFig.1に示す。

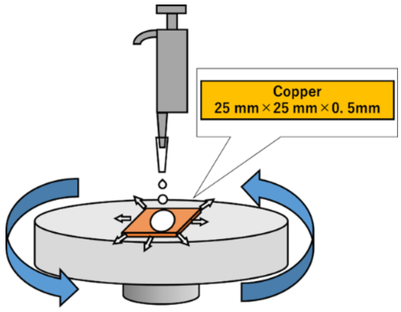

Fig.1　スピンコート法概要図

スピンコート法とは回転させた基板上に光触媒溶液を滴下し、遠心力によって溶液を伸展させて塗布する方法のことである。

塗布溶液は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)を重量比1:2で懸濁し作製した。スピンコートではスピンコーターの回転スピードを1500 rpm、酸化チタンの塗布溶液を200 µl、塗布時間を30秒とし基板作製を行った。

Heat Treatment Conditions of Visible Light Responsive Photocatalysts Loaded with Copper Oxide

Sora Ogawa, Shota Yazawa,Yusuke Kudo and Kiyozumi Niiduma

2.性能評価方法

酸化チタンを塗布した銅板を用いて光反射率特性試験とHCHO除去性能試験を行い、さらにX線回折装置(XRD)による結晶構造解析を行った。光反射率特性試験は紫外可視分光光度計(UV-2600、SHIMADZU)を用いて反射率の測定を行った。反射率とは光触媒に対して光を照射し、反射した光の割合を表す。XRDはCu_xOの状態によって性能の差が生じることを先行研究で確認されたため、酸化銅基板のCu_xOの状態を確認するために測定を行った。HCHO除去性能試験では蛍光灯を一定の時間照射し、光触媒のHCHOの除去率を測ることで光触媒の性能の基準とした。HCHO除去性能試験では恒温槽内を温度25 ℃に調整した。また、相対湿度50%に調節したHCHOガスをリアクターに送り実験を行った。HCHO除去性能試験に用いた装置の概要をFig.2に示す。

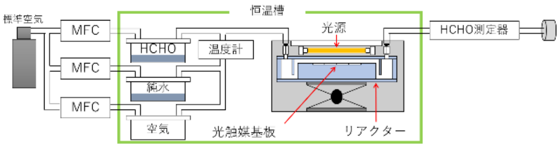

Fig.2 HCHO除去性能試験装置概要

3.　実験結果

1.XRD 結果

今回測定した熱処理温度 250℃の XRD の結果を Fig.3 に示す。

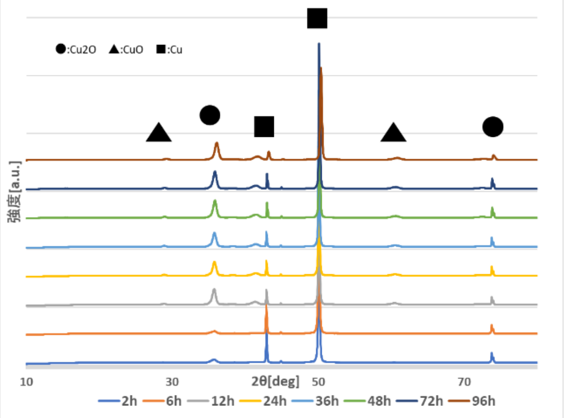

Fig.3 熱処理温度 250 ℃での XRD 結果

Fig.3 の結果より熱処理時間 0h では確認することができなかった 36° での Cu_2O のピークを熱処理時間 2h で微量確認することができた。また 44° での Cu のピーク強度が他の時間に比べて熱処理時間 2,6,12h では値が上昇していることを確認できた。これは他の熱処理時間に比べて銅の酸化が進んでいないことが原因であると考える。Fig.3 より熱処理時間 48,72,96h では 36° での Cu_2O のピーク強度が 2h の約 3 倍の値となった。また、熱処理時間 6h 以降では 2h で確認することができなかった 61° での CuO のピークを微量確認することができた。このことから熱処理をすることで Cu は酸化が進んでいることを確認した。

2.HCHO 除去性能試験結果

今回測定した熱処理温度 250℃の HCHO 除去性能試験の結果を Table1 に示す。

Table1 HCHO 除去率(熱処理温度 250℃)

熱処理時間	2h	6h	12h	24h	36h	48h	72h	96h
除去率	58%	65%	65%	65%	64%	70%	69%	69%

また Table1 に示した HCHO 除去率は以下の式で求める。

$$\frac{(\text{光照射無し HCHO 濃度平均} - \text{光照射 HCHO 濃度時平均})}{\text{光照射時 HCHO 濃度平均}} \times 100$$

Table1 から HCHO 除去性能試験では熱処理したどの温度であっても HCHO を除去していることを確認した。また、熱処理時間を長くすることで HCHO 除去率の向上を確認した。これは Cu_2O の酸化の割合が熱処理時間を長くするほど上昇することを確認し、このことが光触媒性能の上昇につながっていると考える。

また、先行研究より CuO の割合上昇により性能劣化が見られるとあったが、今回の実験では CuO の上昇割合よりも Cu_2O の上昇割合が大きかったため、光触媒性能が上昇していると考える。

4.　まとめ

今回の実験のまとめを以下に示す。

1.熱処理温度250℃での銅の酸化を確認することができた。また、XRDによって熱処理をすることでCuOやCu_2Oの存在を確認し酸化時間の短縮をすることができた。

2．HCHO除去試験によりCu_2Oの上昇がHCHO除去率の上昇に繋がっていることを確認した。

参考文献

(1)桑野峻:銅担持型光触媒の可視光応答化に関する研究、日本大学大学院生産工学研究科電気電子工学専攻、令和2年修士論文、pp19-29
(2)谷口宗春、工藤祐輔、矢澤翔大、新妻清純:酸化銅を担持した可視光応答型光触媒に関する研究、日本大学大学院生産工学研究科電気電子工学専攻、令和3年修士論文、pp17-26