

選択溶解法で調製した酸化チタンの光触媒活性についての速度論的研究

機械・材料技術部 材料加工チーム 小 野 洋 介
 ナノ材料チーム 良 知 健
 奥 田 徹 也
 材料加工チーム 横 内 正 洋
 企画部 研究開発連携室 上 元 好 仁
 東京工業大学 理工学研究科 中 島 章
 岡 田 清

酸化チタン/CaHPO₄ 複合体を酸処理して得られた粉末を用いて、光触媒活性についての速度論的解析を行った。まず、アナターゼ：ルチル比が一定のまま、広い範囲の比表面積(5~23 m²/g)と Ti³⁺濃度(90~480×10¹² spin/g)の値を有する粉末試料を調製した。これらの試料の光触媒活性を、反応速度式から導出し、粉末の比表面積値と Ti³⁺濃度の影響を表す関係式として求めた。導出した式から算出した光触媒活性の計算値は、メチレンブルーの分解速度から求めた実測値と良く一致した。本研究で導出した式を用いることにより、光触媒活性に対する比表面積と Ti³⁺濃度の影響を視覚化することができ、高活性光触媒の設計指針とすることができる。

キーワード：光触媒，活性，酸化チタン，メチレンブルー，数値解析，選択溶解法

1 はじめに

光触媒は有機物分解や表面超親水性化の作用を示す触媒であり、アナターゼ相の二酸化チタンが代表材料である。二酸化チタン光触媒は、防汚を目的とした外装材や浄化を目的としたフィルター等に利用されている。高活性化の方針としては、電子-ホール対の再結合中心となる欠陥を少なくし、比表面積とアナターゼ相率を高くすると良いと言われている。実際、高比表面積かつ低欠陥濃度(高結晶性)のアナターゼ相が高い光触媒活性を示すことが多いが、これら活性と影響因子との関係は経験則であり、その関係は明らかにされていない。比表面積、欠陥濃度、相転移は互いに関連し、ある調製条件に対して同時に値が変化してしまうことが、活性との関連づけを困難にしていると思われる。

本研究では、選択溶解法によって相転移を抑制した酸化チタン粉末^{1),2)}を用いて光触媒活性(メチレンブルー分解速度)に対する速度論的解析を行い、活性に対する比表面積と欠陥濃度の影響を明確化した³⁾。

2 酸化チタン粉末の調製と評価

アモルファス酸化チタン粉末を 800℃で 2 時間大気中で熱処理した粉末(T800 サンプルと呼ぶ)を出発原料として

用いた。Ti 原料分散下で CaHPO₄ を析出させて複合体を調製し、800-900℃で熱処理した後、酸処理によって CaHPO₄ を選択的に溶解して粉末を調製した³⁾ (AL サンプルと呼ぶ)。AL サンプルを X 線回折法で分析した結果、アナターゼ相とルチル相のピークのみが確認され、900℃以下の熱処理条件ではアナターゼ/ルチル比はほぼ一定であった。本調製プロセスを用いることによって、通常の熱処理では得られない、相転移を抑制しながら様々な比表面積と Ti³⁺濃度を示す粉末(図 1)を得た。

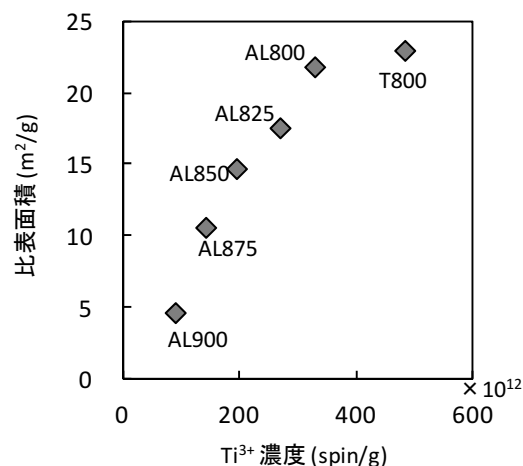


図 1 調製した粉末の比表面積と Ti³⁺濃度

3 光触媒活性の速度論的解析

本研究では、分解反応において OH ラジカルが支配的であるとされるメチレンブルー(MB)色素水溶液の分解速度⁴⁾から光触媒活性を評価した。本研究の目的とする関係式は、まず MB 分解速度を、反応速度定数を用いた式で表し、さらに比表面積と MB 吸着量との関係を実験的に求めることによって導出した。分解反応律速であると反応速度式の導出が容易となるため、分解反応律速となる実験条件でメチレンブルー分解速度の評価を行った。分解反応律速に加え、紫外線ランプの照射強度では、電子-ホールのも再結合速度が 1 次反応で表せる⁵⁾という既往の研究から、光触媒による分解反応の素反応式を解いて、MB 分解速度を反応速度定数と表面濃度を用いた式で表した。さらに、図 2 に示すように、MB 吸着量と比表面積とが比例関係にあった結果から、MB 分解速度を、比表面積と Ti^{3+} 濃度を用いた関係式で表した³⁾。

$$R_{MB} = \frac{I\phi c_4 S^2}{c_3 d + c_4 S^2} \left[1 - \frac{c_5 S e^{-(c_3 d + c_4 S^2)t} (c_3 d + c_4 S^2) e^{-c_5 S t}}{c_5 S - (c_3 d + c_4 S^2)} \right]$$

ここで、 I は光子束、 ϕ は酸化チタンの励起効率、 S は比表面積、 d は Ti^{3+} 濃度、 t は紫外光照射時間、 c は定数を、それぞれ表す。図 3 は、導出した式に試料の比表面積と Ti^{3+} 濃度を代入して算出した光触媒活性の計算値と、実測値を比較した図である。比表面積値が小さくルチル化がみられた AL900 サンプルを除くと、計算値と実測値は、相関係数が 0.89 であり、良く一致した。この式を用いて、図 4 に示すように、光触媒活性の等値線を比表面積と Ti^{3+} 濃度のグラフ上に描いた。図 4 の数値の範囲内では、光触媒活性の大きさは比表面積に大きく依存し、特に Ti^{3+} 濃度の低い領域でその影響が大きいことが分かった。

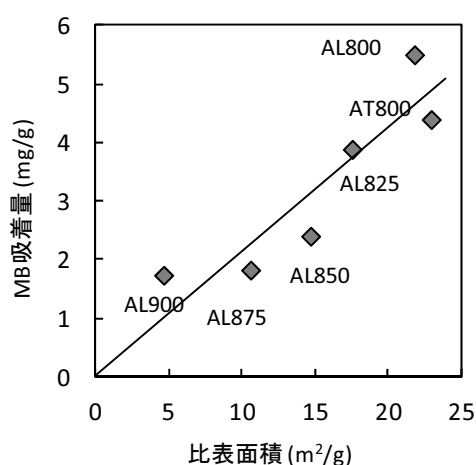


図 2 MB 吸着量と比表面積の関係

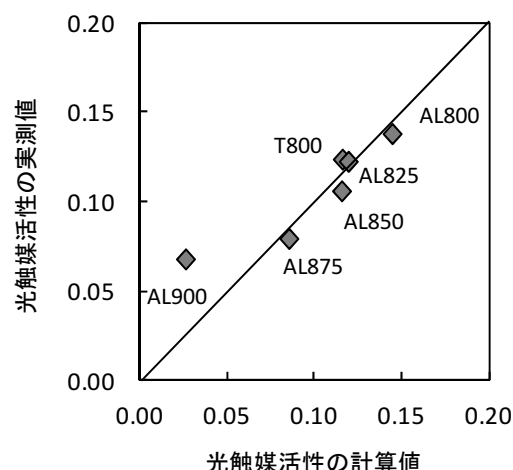


図 3 光触媒活性の計算値と実測値の比較

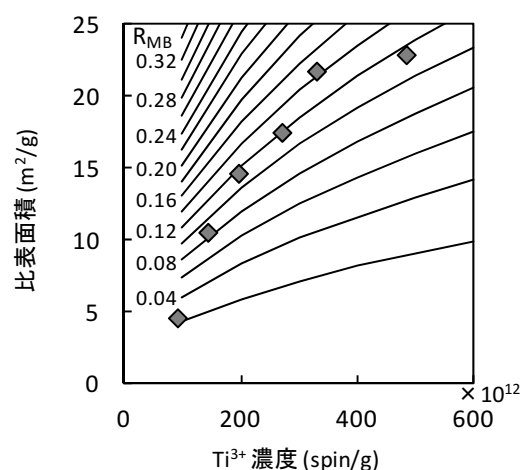


図 4 式から計算した光触媒活性の等値線

4 結言

メチレンブルー分解試験の速度論的解析を通して、比表面積と Ti^{3+} 濃度を用いた関係式で光触媒活性(MB 分解速度)を表した。導出した式から算出した値は実測値と良く一致した。この式は、高活性光触媒を設計する際の指針となる。

文献

- 1) Y. Ono, et al., Ceram. Int. 37, 1563-1568 (2011).
- 2) Y. Ono, et al., IOP Conf. Ser; Mater. Sci. Eng. 18, 032017 (2011).
- 3) Y. Ono, et al., J. Phys. Chem. Sol. 73, 343-349 (2012).
- 4) A. Houas, et al., Appl. Catal. B; Environ. 31, 145-157 (2001).
- 5) G. Rothenberger, et al., J. Am. Chem. Soc. 107, 8054-8059 (1985).