

X線処理による光触媒の高活性化

飯村 修志*

1. 緒言

現在種々の分野で活躍している光触媒物質は、その名の通り光を照射することによって様々な機能を発現する物質である¹⁾。ところが、代表的な酸化チタンなどの多くの光触媒物質は、約400 nm以下の紫外光領域の光に対してのみ活性を示すことが知られている。これらの領域の光は、太陽光や蛍光灯などの日常的な光源の中に、非常に僅かしか含まれていない。このため、光触媒に高い活性を必要とする場合にはブラックライト等の特殊光源を使用する必要があった。しかしながらより広範に光触媒の用途を拡げて行くに当たっては、当然ながらそのような日常的な光源に対する光触媒活性の向上が求められる。

そのような観点から、色素増感法やイオン注入法などによる光触媒の可視光活性化手法が盛んに研究されている。当所では、より簡便かつ実生産可能な光触媒の可視光活性化手法として、X線処理による酸化チタンの改質を試みた。

2. 試験方法

2.1 酸化チタン薄膜の作製

実験に用いた酸化チタンの試料は、ガラス基板上にスパッタリング装置 (ANELVA, SPF-430H) を用いて、アルゴンガス流量 30sccm, 印加電圧 150Wの条件で、RFスパッタにより作製した。

作製した酸化チタン薄膜の結晶構造は、X線回折装置 (理学電気 (株), Rotaflux RU-200) によりアナターゼ型の酸化チタンであることを確認した。

2.2 光触媒活性の評価

酸化チタンの光触媒活性の評価は、光照射時のアセトアルデヒドガスの分解に対して行った。光触媒活性試験は、石英ガラス製の光学窓を有するガラスセルを使用し、初期濃度が約50ppmになるように注入したアセトアルデヒドガスの濃度を、一定時間ごとにマイクロシリンジでサンプリングし、ガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-14B) で定量する事により行った。

2.3 光電気化学的特性の評価

光電気化学的特性の評価は、石英ガラス製の光学窓を有するガラスセルを用いて、電解液に 0.1 mol/dm³の硫酸ナトリウム水溶液、対極に白金線、光源にXeランプ (ウシオ電機, XS-10201 AA-A) を使用して測定した。

2.4 X線処理法

X線処理は、蛍光X線分析装置 (島津製作所, XRF-1250) により発生するX線を使用した。X線の発生源にはロジウムターゲットを使用し、40 kV, 65 mAの条件で、30分間照射した。

3. 結果及び考察

3.1 X線処理を施した酸化チタンの光触媒活性酸化チタンは、X線を照射する事によりブラウン系の着色を示した。

この着色現象は、宝石の加飾に使われるカラーセンター²⁾と同様に、酸化チタンの結晶中から酸素が飛散することにより、チタンの価数変化等によって、結晶構造が変化したために起こったと考えられる。

このX線照射処理が、酸化チタンの光触媒活性に与える影響を評価するため、ブラックライト及びXeランプを光源として、アセトアルデヒドガスの分解活性を評価した結果を図1及び図2に示した。

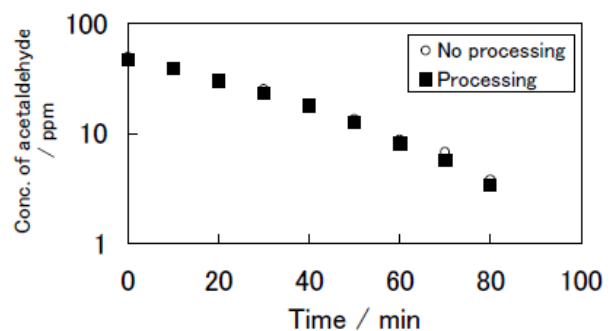


Fig.1 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the chamber under illumination of Black Light with or without X-ray irradiation processing.

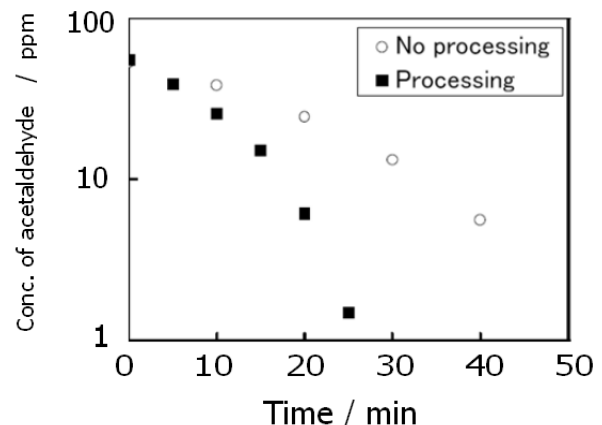


Fig.2 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the chamber under illumination of Xenon lamp with or without X-ray irradiation processing.

ブラックライトは、約360 nm付近の比較的狭い領域の波長分布を示す光源であり、その光のほとんどが酸化チタンを励起可能な光源である。そのブラックライトを照射した時の酸化チタンによるアセトアルデヒドガスの分解活性を測定した結果では、X線照射による変化はほとんど見る事ができなかった。このことは、X線処理によって既存の酸化チタンの光触媒能が低下しないということを示唆している。

一方で、Xeランプは、太陽光の波長分布に近く、紫外光から可視光までの比較的広い波長分布を持つ光源である。そのXeランプを照射した時の結果では、X線照射処理によって酸化チタンの光触媒活性が大きく向上していることがわかった。このことは、X線処理を施した酸化チタンが、Xe

ランプに含まれる長波長側の光に対して活性を示し、光触媒能が向上していると考えられる。

これらの結果から、酸化チタンのもつ本来の活性波長領域がX線照射処理によって、可視光側に広がっているということが推察できる。

以上のことから、X線照射処理が特殊光源を使用しない日常的な光に対する光触媒効果の向上に大きく寄与すると考えられる。

3.2 X線処理を施した酸化チタンの光電気化学的特性

X線処理によって着色した酸化チタンについて、機能性の変化をより詳細に検討をするために、光電気化学的な特性を評価した。

一般に酸化チタンは、n型半導体であるので光照射によってアノード光電流が発生する。Xeランプを光源としたときのX線処理による光電流の変化を測定した結果を図3に示した。

X線処理によって着色した酸化チタンのアノード光電流は、未処理の酸化チタンよりも大きな値を示していることがわかった。これは、光触媒の時と同様に光源であるXeランプに含まれる可視光側の光によるものであると考えられる。

さらに、アノード光電流と照射光の波長との関係性を評価したアクションスペクトルを図4に示した。X線の照射によって着色した酸化チタンは、より長波長側の照射光に対して光電流の発生が認められ、活性波長領域が可視光側にシフトしていることがわかった。

また、一般的な増感法³⁻⁶⁾に見られる可視光側での特

殊なピークが存在せず、酸化チタンのバンドそのものが変化していることを示唆する結果となった。このことは、先に示したような結晶構造に起因した変化によって酸化チタンが改質されたこと、さらにそれらの変化が比較的均質に起こっていることを示すと考えられる。

3.3 実用化試験

最も汎用に使われている粉末状のアナターゼ型酸化チタンに、X線処理を施し太陽光下でその光触媒活性を評価した結果を図5に示した。試料は、粉末状のアナターゼ型酸化チタンをプレス成形した後、500℃で1時間焼成して作製した。この試験においても、X線処理によって酸化チタンの光触媒活性が向上しており、日常的な光の下で一般的に使用される酸化チタン粉末を使用してもX線処理の効果が確認できた。

4. まとめ

以上のように、酸化チタンに対するX線処理は、長波長側の光を含む光源下において、光触媒活性が向上するとともに、光電流の増加が確認された。X線処理は、比較的低コストで実現可能な手法であるため、実用性の高い技術であると考えている。

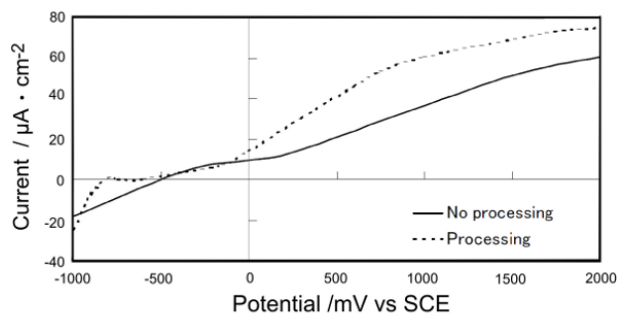


Fig.3 Current-potential curves of the titanium oxide Electrode with or without X-ray irradiation processing.

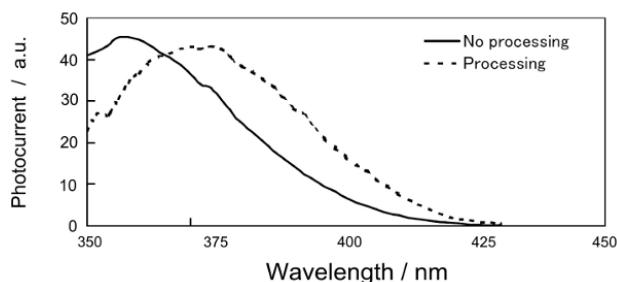


Fig.4 Action spectra of the titanium oxide electrode with or without X-ray irradiation processing. The spectra measured at a bias potential of 1000 mV vs.SCE.

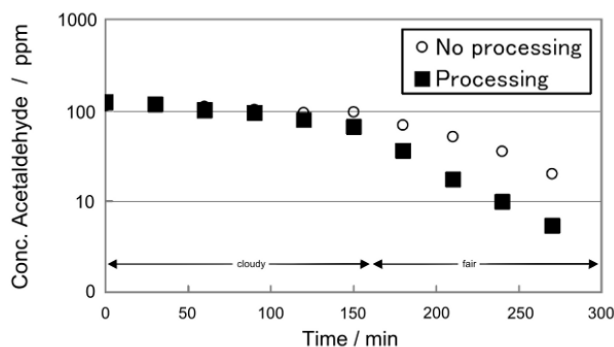


Fig.5 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the chamber under the sun light with or without X-ray irradiation processing.

5. 参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 東Nリー革命煤CCMC (1997)
- 2) 白水春雄, 青木義和, 燈本のはなし, 技報堂(1989)
- 3) G.Zhao, H.Kozuka and T.Yoko, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 164 (1996)
- 4) B.A.Parkinson and M.T.Spittler, Electrochim. Acta, 37, 943 (1992)
- 5) B.O'Regan and M.Graetzel, Nature, 353, 737 (1991)