

チタニア光触媒表面の有機物吸着能増大による分解能の向上

錦織 広昌, 調 佳祐
信州大学工学部

Improvement of organic substance decomposition on titania photocatalyst surface by increasing its adsorption ability

H. Nishikiori, & K. Shirabe
Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード: チタニア, 光触媒, 有機色素, 吸着, 分解

Keywords: Titania, Photocatalyst, Organic dye, Adsorption, Decomposition

1. はじめに

光触媒の表面コーティングによるセルフクリーニングは長年にわたって利用されている技術であるが、未だにニーズが大きい¹⁾。屋内外を問わず様々な物の表面の汚れや有害物質などを分解除去することができる。特に最近のコロナ禍をきっかけとして、あらゆる場面で物の表面に付着したウイルスなどの無害化が強く求められるようになった。光触媒により表面をクリーンな状態に保つには、汚染物質の酸化分解反応が効果的に進行する条件を整える必要がある。例えば、分解対象物に対する光触媒表面の分子レベルでの吸着能を高めることは、分解効率を高める上で重要かつ簡単な方法の一つである²⁾。これは光触媒と分解対象分子との間の電荷移動（酸化還元反応）に有利になるからである。

チタニア薄膜表面は、紫外光照射により親水性が増大することが知られている¹⁾。この際にチタニア表面では、水酸基の密度が増加するため^{3,4)}、表面電荷密度が変化すると考えられる^{5,6)}。これにより、水分子や電荷をもつ有機分子の吸着量も変化する。すなわち、親水性が向上すれば、親水性の分子の吸着量が増加すると予想される⁷⁾。本研究では、チタニア薄膜への紫外光照射時間に伴う、有機色素分子の水溶液からの吸着量の変化を観測し、その吸着量とチタニア薄膜表面上での光触媒分解特性との関係について検討した。

2. 実験方法

(1) 原料・材料

エタノール、アセトン、テトラエチルオルトシリケート、硝酸、塩酸、ヨウ素、ヨウ化リチウム、エ

オシン Y, ローダミン B, ローダミン 6G は富士フィルム和光純薬の特級試薬, ジエチレングリコール, チタンテトライソプロポキシドは富士フィルム和光純薬の一級試薬をそのまま用いた。純水は蒸留水製造装置(Yamato Autostill WG23)で精製したものを用いた。

(2) 試料作製

結晶性チタニア薄膜の作製のために、プラスチックバイアルを用いて純水 0.21 cm³, エタノール 25.0 cm³, 硝酸 0.21 cm³ を空气中で混合し、窒素中でチタンテトライソプロポキシド 0.21 cm³ をゆっくりと攪拌しながら添加し、チタニアゾルを調製した。

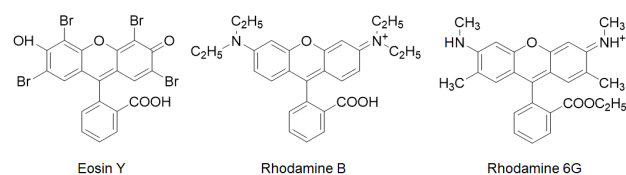


図 1 本研究に用いた色素の構造

スライドガラス(Matsunami S-1111)および FTO 膜付きガラス(AGC ファブリデック, 14 Ω cm⁻²)は、前処理としてコンタミノン 1%水溶液とアセトン中で各 1 時間超音波処理し、0.10 mol dm⁻³ 塩酸に 2 時間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。この基板を、チタニアゾルに浸漬し、160 μm s⁻¹ で引き上げる操作を 3 回繰り返す。チタニアゲル薄膜を作製した。さらに 500°C または 600°C で 30 分間焼成してチタニアナノ結晶薄膜を作製した。この薄膜に 5 時間紫外光照射を行い、有機色素として図 1 に示すエオシン Y (アニオン性), ローダミン B (両性,

カチオン性), ロードミン 6G (カチオン性) を各色素の水溶液(0.010 mol dm⁻³)からディップコーティングによりチタニア薄膜上に吸着させ, 紫外可視近赤外分光光度計 (島津 UV-3150) を用いて, UV-Vis 吸収スペクトルを測定することにより吸着量変化を観測した. なお, このときの水溶液の pH は, 塩酸または水酸化ナトリウムを用いて約 3 (ロードミン B, ロードミン 6G) または約 8 (エオシン Y, ロードミン B) に調整した. また, チタニア薄膜をテトラエチルオルトシリケート中で 10 分間紫外光照射し自然乾燥させることにより, シリカ層をコーティングした. この試料についても同様に 5 時間紫外光照射を行い, エオシン Y を吸着させ, UV-Vis 吸収スペクトル測定により吸着量変化を観測した.

(3) 色素の光触媒分解

500°Cで焼成して作製したチタニア薄膜に対して, 光照射前および 5 時間紫外光照射を行った後にエオシン Y を吸着させ, 紫外光および可視光照射時間に伴う UV-Vis 吸収スペクトルの変化を観測した. 光照射では, 150 W のキセノンランプとフィルターを用いて, 紫外光(300–400 nm)および可視光(>430 nm)を選択した.

(4) 光電流測定

ヨウ素ジエチレングリコール 0.050 mol dm⁻³, ヨウ化リチウムジエチレングリコール 0.50 mol dm⁻³を混合して電解液とした. 対極は FTO 膜付きガラスガラスにイオンスパッタ装置 (日立 E1045) を用い 300 秒間白金をコーティングしたものを用いた.

色素を吸着したチタニア電極 (500°C焼成, FTO 膜付きガラス基板) の光電流スペクトルを測定するために, 蛍光分光光度計 (島津 RF-5300PC) を用いて, バンド幅 20 nm で 10 nm ごとに分光したキセノン光(300–600 nm)を照射し, スタンダードボルタメトリツール (北斗電工 HSV-100) により短絡電流を測定した.

3. 結果と考察

(1) 色素吸着特性

以前の研究において, XRD 分析, FE-SEM 観察により, 本研究と同様のチタニア薄膜では, ガラス基板上に平均粒径約 10 nm のアナターゼ型チタニアが均一に分布していることを確認している^{2,5)}. また, 紫外光照射時間の増加とともに, 水滴接触角が減少, FT-IR スペクトルの吸着水のピーク強度が増加することがわかり, チタニア薄膜表面の親水性の向上を

観測している⁵⁾. 5 時間の紫外光照射により, 水の吸着量は 4.9 倍に増加した.

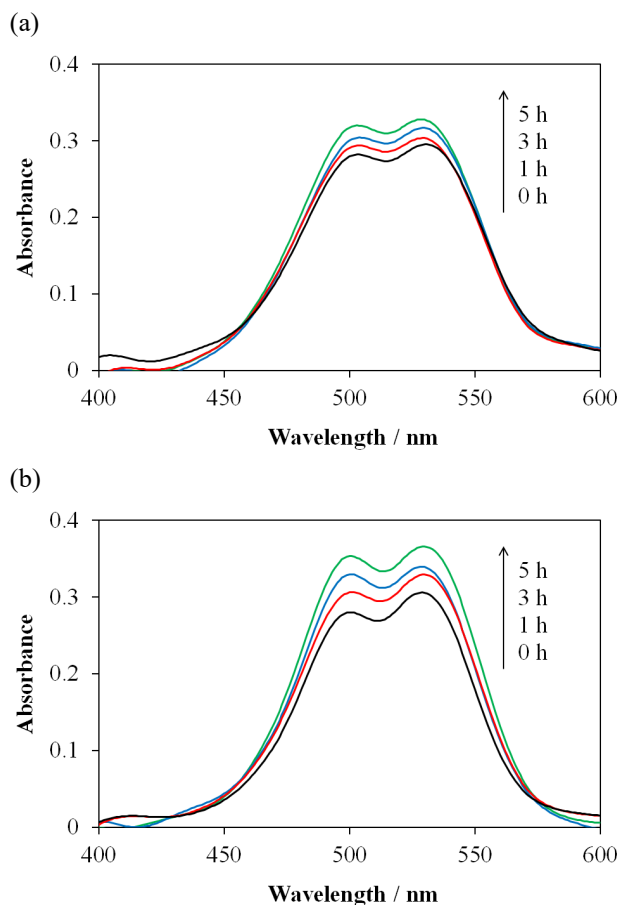


図 2 (a) 500°Cおよび(b) 600°Cでの焼成により作製したチタニア薄膜について, 各時間紫外光照射した後に吸着したエオシン Y の UV-Vis 吸収スペクトル

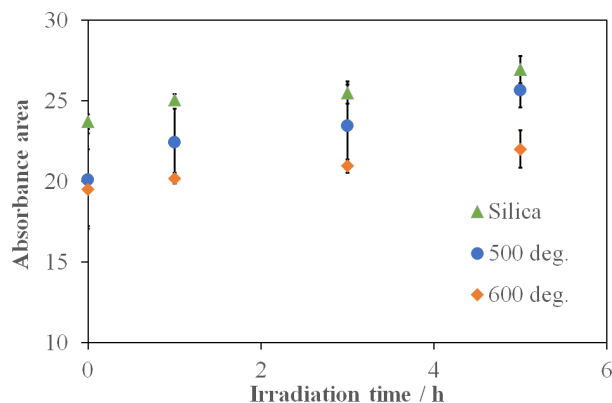


図 3 500°Cおよび 600°Cでの焼成により作製したチタニア薄膜とシリカをコーティングした薄膜について, 各時間紫外光照射した後に吸着したエオシン Y の UV-Vis 吸収スペクトルの吸光度面積

図 2 は, 500°Cおよび 600°Cで焼成することにより

作製したチタニア薄膜について、各時間紫外光照射した後に吸着したエオシン Y の UV-Vis 吸収スペクトルを示している。また、スペクトルの吸光度面積より求めたエオシン Y の相対的な吸着量を図 3 に示す。ここには比較のためシリカをコーティングした試料についての結果も載せてある。チタニア薄膜では、紫外光照射時間に伴い色素吸着量の増加がみられた。これは、過去の報告より表面水酸基密度の増加による親水性の増加によるものと推察される⁵⁾。この結果は 600°C 焼成試料より 500°C 焼成試料のほうがより顕著であった。高温焼成ではチタニアの結晶粒子成長により、比表面積が小さくなり、水酸基密度も低くなるためである。シリカ薄膜上ではチタニア薄膜より親水性が高いため、色素吸着量も多く、紫外光照射による吸着量の変化はほとんどない。500°C 焼成のチタニア薄膜では、5 時間の紫外光照射により、シリカ薄膜と同程度の色素吸着量を示した。

図 4 に 500°C での焼成により作製したチタニア薄膜について、各時間紫外光照射した後に吸着したエオシン Y、ローダミン B、ローダミン 6G の相対的な吸着量を示す。吸着用の各色素水溶液は、エオシン Y、ローダミン B では pH 8、ローダミン B、ローダミン 6G では pH 3 の条件での調製が可能であった。ローダミン B は、pH 3 ではカチオン種、pH 8 では両性イオン種または中性種がより多く存在し、酸性条件のほうが分子の親水性が高いといえるため、著しく多くの分子が吸着された。pH 3 の条件ではローダミン B の吸着量は紫外光照射時間に依存しないが、pH 8 では紫外光照射に伴い吸着量の増加がみられた。一方、カチオン性のローダミン 6G の吸着量は紫外光照射時間に依存しなかった。以上の結果より、負電荷（アニオン性）の大きい色素ほど、光照射による色素の吸着量が増加したといえる。これは以前に報告された研究と同様の結果である⁵⁾。

紫外光照射によるチタニア薄膜の親水化に伴って水との濡れ性が高くなるため、水溶液から基板を引き上げる際に色素の吸着（析出）量も増加すると予想される。結果としてどの色素も光照射により析出量は増加した。傾向としては、負の電荷の大きい色素のほうがより顕著であった。しかし、チタニア薄膜表面の親水化に伴って、水との濡れ性が高くなるだけであれば、色素の種類に関わらず吸着量が増加すると考えられるが、表面電荷の変化の効果も明確に表れている。チタニアへの紫外光照射により、そのゼータ電位が正にシフトすることが報告されてい

る^{4,8)}。本研究では、紫外光照射に伴い塩基性の水酸基が生成し、表面電荷は正に大きくなるため、負電荷の大きい色素ほど吸着量が増加することが示唆された。色素の吸着量については、基板引き上げ時の液膜が流れ落ちる過程と水が蒸発する過程との競争の間における色素の吸着が大きく関与すると考えられる。

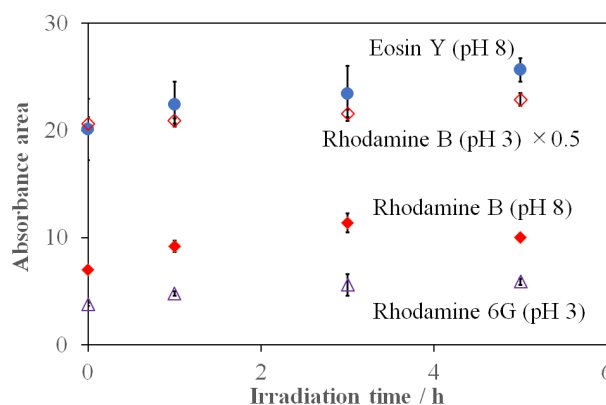


図 4 500°C での焼成により作製したチタニア薄膜について、各時間紫外光照射した後に吸着したエオシン Y、ローダミン B、ローダミン 6G の UV-Vis 吸収スペクトルの吸光度面積

(2) 光触媒活性

図 5 に 500°C での焼成により作製したチタニア薄膜に対して、光照射前と 5 時間の紫外光照射後にエオシン Y を吸着した試料の紫外光および可視光照射時間に伴う色素の吸光度面積の変化を示す。紫外光照射と可視光照射では、同様に色素の吸光度面積、すなわち色素量が減少し、色素の酸化分解が進行したことがわかるが、その機構は全く異なる。紫外光照射ではチタニアの光励起による正孔の生成（通常の光触媒分解過程）、可視光照射では色素の光励起によるチタニア伝導帯への電子注入過程（色素増感過程）^{9,10)}が関わる酸化分解反応が進行したと考えられる。紫外光照射と可視光照射での分解速度の違いは、主に光量の違いによるものである。5 時間紫外光照射試料では、色素吸着量がより多く、速く分解した。相対的な濃度変化（図 5b）をみても、5 時間光照射試料のほうが明らかに分解速度が大きく、反応物の初期濃度のみの効果ではないことがわかる。紫外光照射により、チタニア表面に吸着されている外因性不純物の分解^{11,12)}および表面水酸基の生成のために、反応物との分子レベルでの強い吸着が可能となり、その表面が活性化されたものと考えられる。また、

吸着色素を完全に酸化分解するためには、光触媒表面で還元反応も進行しなければならないことから、外因性不純物の分解により、電子アクセプターとなる酸素分子の表面吸着も促進されているはずである。

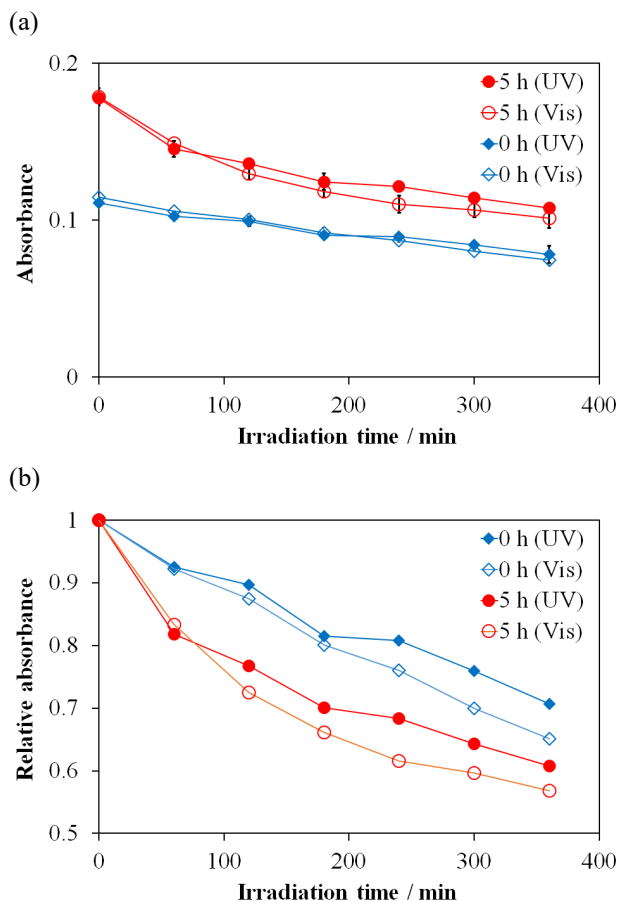


図5 500°Cでの焼成により作製したチタニア薄膜に対して光照射前(0 h)および5時間の紫外光照射後(5 h)にエオシン Y を吸着した試料の紫外光(UV)および可視光(Vis)照射時間に伴う色素の(a)吸光度面積および(b)その相対量の変化

図6は500°Cでの焼成により作製したチタニア薄膜に対して、光照射前と5時間の紫外光照射後にエオシン Y を吸着した電極についての光電流スペクトルである。これらの形状は、エオシン Y を用いた一般的な色素増感太陽電池の光電流スペクトルと同様であった¹³⁾。紫外域ではチタニアの直接励起、可視域では色素励起からチタニア伝導帯への電子注入によるアノード光電流がみられる。このような系では、色素は光酸化されるが、電解液中のヨウ素レドックス対による色素の還元反応も連続的に進行するため、色素は分解されない。紫外域、可視域ともに5時間紫外光照射試料のほうが高い光電流が観測された。

チタニアへの5時間の紫外光照射により、チタニア励起、色素励起ともに光電流発生効率が増加している。これは、単に色素の吸着量の増加に対応するのみの結果ではなく、チタニア薄膜の活性化および色素からチタニアへの電子注入効率の向上も寄与していると考えられる。特に電子注入効率は、電荷移動の速度にも関係し、光触媒分解における有機物の酸化分解効率に直接結びつく。

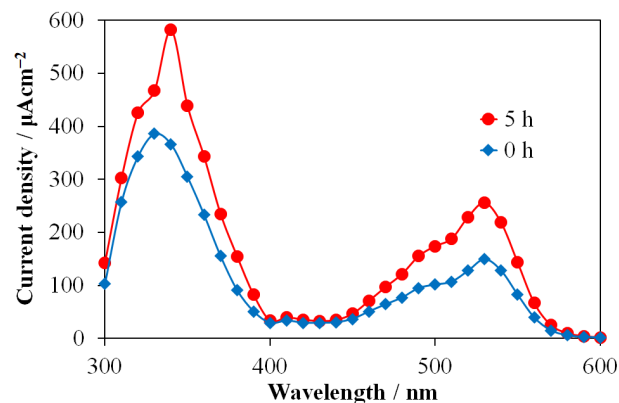


図6 500°Cでの焼成により作製したチタニア薄膜に対して光照射前(0 h)および5時間の紫外光照射後(5 h)にエオシン Y を吸着した電極についての光電流スペクトル

4. まとめ

チタニア薄膜表面は、紫外光照射により塩基性水酸基の密度が増加するため、親水性が高くなるとともに、表面電荷はより正側に変化する。これにより、水分子や負電荷をもつ有機分子の吸着量も増加する。紫外光照射により、チタニア表面に吸着されている外因性不純物の分解、表面水酸基の生成のために、反応物が分子レベルで強く吸着することが可能となり、チタニア光触媒自体が活性化されたと考えられる。反応物が分子単位ではなく微粒子や細胞レベルであったとしても、一部のみでも分子レベルで光触媒表面に吸着されれば、電荷の移動速度が速くなり分解につながる。光触媒コーティングによるセルフクリーニングの効果を高めるためには、汚染物質が多量に吸着し、光の遮蔽や電子アクセプターとなる酸素分子のアクセス低下をおこす前に、継続的に光照射を行い、次々と対象物質を酸化分解していく機構が有効である。より多くの汚染物質をいち早く分解するためには、比表面積の増加などの一般的な方法も重要である。用途や目的の条件に合わせた適切な表面設計が必要である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP15K05472, JP16KK0110 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- 1) 藤嶋 昭, 光触媒のすべて, ダイヤモンド社, 東京, **2017**.
- 2) H. Nishikiori, S. Matsunaga, M. Iwasaki, N. Zettsu, M. Yamakawa, A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, *Appl. Catal. B* **2019**, 241, 299.
- 3) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3023.
- 4) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1028.
- 5) H. Nishikiori, K. Tagami, S. Matsunaga, K. Teshima, *ACS Omega* **2019**, 4, 5944.
- 6) H. Nishikiori, H. Kondo, Y. Kageshima, N. Hooshmand, S. R. Panikkanvalappil, D. A. Valverde-Chávez, C. Silva, M. A. El-Sayed, K. Teshima, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 4177.
- 7) H. Nishikiori, M. Watanabe, M. Nakase, A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, *Appl. Catal. B* **2020**, 266, 118659.
- 8) V. Bolis, C. Busco, M. Ciarletta, C. Distasi, J. Erriquez, I. Fenoglio, S. Livraghi, S. Morel, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 369, 28.
- 9) X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 606.
- 10) T. Okuno, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, 74, 748.
- 11) M. Takeuchi, K. Sakamoto, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15422.
- 12) X. Yan, R. Abe, T. Ohno, M. Toyofuku, B. Ohtani, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5872.
- 13) K. Prabakaran, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Ceram. Int.* **2015**, 41, 11824.

(原稿受付 2021. 3. 9)