

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

アルギン酸-酸化チタン系 光触媒材料の活性評価

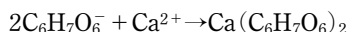
青森県立弘前中央高等学校

喜多島悠暉 藤田 耀 佐藤琉生

1. 緒 言

コロナ禍で光触媒作用に注目が集まりました。しかし、光触媒材料としての課題は、使用にあたって固定する材料が、ガラスや有機、無機バインダーなどに限られていることです。また、有機バインダーを用いた場合、光触媒作用によって有機物が分解されてしまい、無機バインダーを用いた場合、光触媒に光が当たらず光触媒性能の低い材料しか作ることができないため、用いられる場面が少なくなってしまう。そこで、海藻に含まれ、安価に得られるアルギン酸 Na に着目しました。

アルギン酸イオン($C_6H_7O_6^-$)に Ca^{2+} を添加すると、ゲル化が起こり、柔軟で保水性が高い物質が得られます。そこで、アルギン酸 Na と光触媒作用の代表的な物質である TiO_2 を混合した溶液に Ca^{2+} 溶液を添加したものが光触媒活性を発現できるかを光触媒実験によって評価しました。



2. 実験手法

1.0 mass% アルギン酸 Na 水溶液 25 mL にそれぞれ 0.05, 0.10, 0.20 g の TiO_2 を加え、分散処理しました。次いで、処理した 1.0 mass% 乳酸 Ca 水溶液に駒込ピペットで先ほど作製した試料を滴下し、5 mm 程のビーズ状材料を作製しました(図1)。

また、我々は乳酸 Ca 濃度が変化することで、形成する膜の厚さが変化すると考え、膜の厚さによって、分解率に変化



図1 作製されたビーズ状材料。(オンラインカラー)

がみられるか、加える TiO_2 を 0.10 g に固定して、乳酸 Ca 濃度を 0.5, 1.0, 1.5 mass% に変えたビーズ状材料も作製しました。

酸化還元指示薬として使われる MB(メチレンブルー)溶液 50 ml にそれぞれの試料を入れ、自作の装置で紫外線を照射しました。MB 溶液の波長 660 nm における吸光度を測定し、直線回帰式 $A = 8.9742c$ (A : 吸光度, c : MB 濃度 (mass%)) を求め、照射前後の吸光度の変化から MB 溶液の還元率(以下、分解率とする)を算出しました。

TiO_2 にドーピング処理を施すと、バンドギャップが狭まり、応答波長域が広がります。そこで、 TiO_2 と尿素またはチオ尿素を物質量比(モル比)1:3 になるように混合し、焼成処理をすることで、 TiO_2 に N, S 元素をドーピングしたものを作製しました。条件は N 元素ドーピングは 400°C, 600°C でそれぞれ 3 時間, S 元素ドーピングは 200°C で 3 時間行いました。同様の材料を作製し、ドーピング処理した TiO_2 を用いても本材料に使用できるかを検討しました。

ここまでは、太陽光に 3% しか含まれない紫外線のみ照射だったので、実用化を見据え、 TiO_2 を 0.10 g, 乳酸 Ca 濃度を 1.0 mass% の条件で太陽光照射下での分解率を測定しました。

3. 実験結果・考察

アルギン酸 Ca 膜内に取り込まれた TiO_2 のビーズ状材料でも光触媒活性の発現を確認できました。今回行った条件下では、 TiO_2 の質量は 0.10 g (図2), 乳酸 Ca 濃度は 1.0 mass% (図3) が最も分解率が高く、最適条件である結果が得られました。また、pH 2 から 12 に種々調整した MB 溶液に対しても、同等の活性がみられたことから、広範な pH 条件の物質に作用できるとみられます。

私たちは TiO_2 粒子間の電荷再結合に着目しました。 TiO_2 が 0.05 g の場合、作用する光触媒の絶対量が少なかったため、活性が低かったとみられます。一方、 TiO_2 が 0.20 g の場合は、光照射によって多くの電子が励起しましたが、

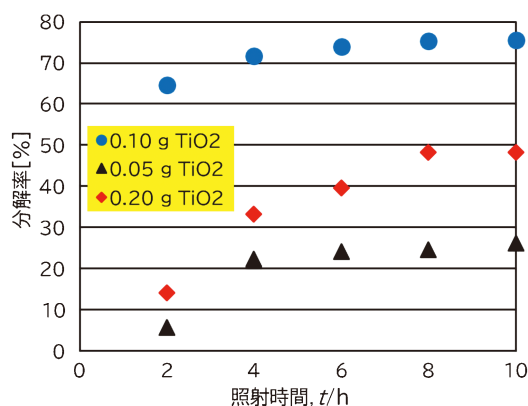


図2 TiO_2 の質量と分解率。(乳酸 Ca : 1.0 mass%)(オンラインカラー)

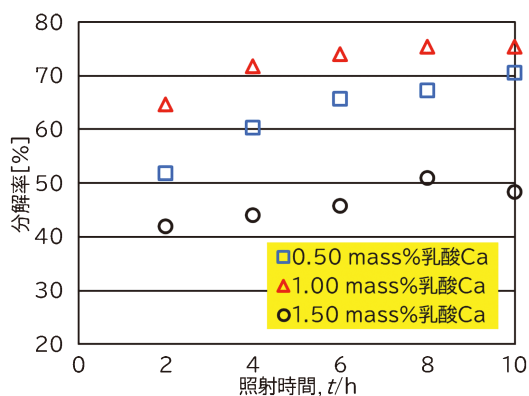


図3 乳酸 Ca 濃度と分解率. (TiO₂: 1.0 g) (オンラインカラー)

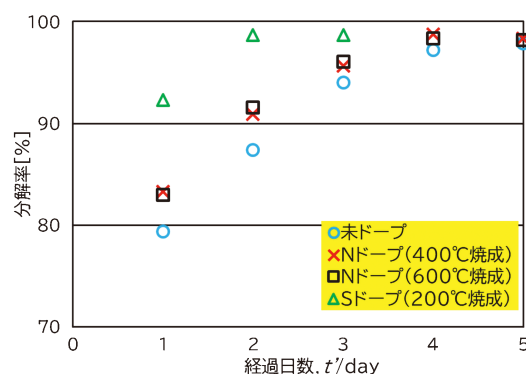


図5 太陽光照射下での分解率. (オンラインカラー)

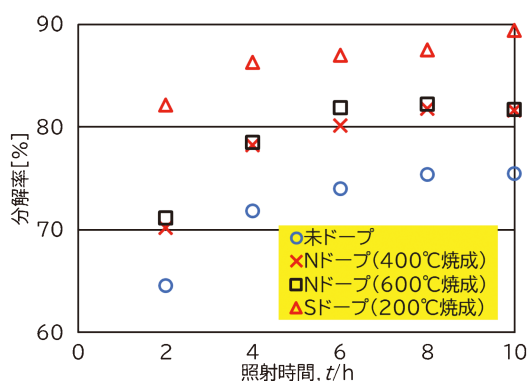


図4 ドーピング処理の有無と分解率の関係. (TiO₂ 1.0 g, 乳酸 Ca 1.0 mass%) (オンラインカラー)

光触媒内で励起した電子が他の TiO₂ の正孔との再結合が起こりやすく、MB の還元に使われる励起子が少なくなってしまうため、分解率が低下したとみられます。

乳酸 Ca 濃度が 0.05 mass% と低い場合、Ca²⁺ による連結部分が少なくなり、MB 溶液がビーズ内に流入しやす一方で、分解される前にビーズ外に出てしまい、効率が低下したとみられます。乳酸濃度が 1.5 mass% と高い場合、Ca²⁺ による連結箇所が増えるため、ビーズ内に溶液が入りにくかったため、効率が低下したとみられます。

また、ドーピング処理を施すことで未ドーブのものと比較して活性が向上しました。窒素をドーブしたものでは、焼成温度によって顕著な差はみられず、硫黄をドーブしたものが最も分解率が高くなりました。また、ドーピング処理をした TiO₂ を用いて作製した試料であっても、最適条件は、未ドーブのものと同じく、TiO₂ の質量は 0.10 g、乳酸 Ca の濃

度は 1.0 mass% となりました(図 4)。また、pH を 2 から 12 に設定した MB 溶液に対しても、未ドーブの TiO₂ と同等の活性がみられました。

太陽光に対しても十分な MB の分解が観測されたことは、光触媒活性を発現し(図 5)、アルギン酸-TiO₂ 系光触媒材料は、ビーズ状だけでなく、膜状など、形状の検討次第では実用化の可能性も十分秘めているといえます。

4. 結 言

本材料の展望としては、植物の養液栽培への活用が考えられます。種子の発芽には活性酸素が必要ですが、TiO₂ は触媒活性によって豊富に活性酸素を発生させることができるため、アルギン酸の保水性と TiO₂ の触媒活性を組み合わせることで、水耕栽培や乾燥地帯での栽培に活用できるのではないかと考えています。

今回の大会で、たくさんの質問や指摘を頂きました。光触媒材料の形状についても質問を受けました。多様な場面での実用化を見据えて、今回作製したビーズ状材料だけでなく、様々な形状を検討しようと考えています。我々の視点とは異なる、様々な視点からご指摘頂いたことで、我々だけでは気づけなかった、この研究をより深めるための糸口を見つけることができました。ここで得た貴重な体験を糧に、今後もより良い研究となるように研究を進めていきます。

文 献

- (1) 西島一元：九州工業大学大学院博士学位論文，(2008).
(2022年5月30日受理)[doi:10.2320/materia.61.793]
(連絡先：〒036-8550 弘前市大字蔵主町 7-1)