別刷り

V ドープ TiO₂

千葉大学大学院 泉 康雄

『触媒調製ハンドブック』(2011年4月25日 株式会社エヌ・ティー・エス)

10 V ドープ TiO₂

泉 康雄 千葉大学大学院理学研究科

メソポアを支配的に有する V ドープ TiO₂ を合成した。超高分散性と不純物 V エネルギー準位を可視 光による電子励起準位として活用することで,可視光励起脱水素酸化を選択的に進める光触媒となるこ とを見いだした。

▶目 的▲_____

VドープTiO₂を光触媒として用いると、光により形成した電荷が不純物バナジウム由来のエネルギー 準位で再結合してしまうため不活性である、と一般に考えられている。本節では、第2章22節のメソポー ラスTiO₂の超高分散性(比表面積~1,000 m²/g)と(バンドギャップ間にできる)不純物 Vエネルギー準 位を可視光による電子励起(還元側)準位として活用することを目的として、VドープTiO₂光触媒を合 成した。

合 成 法 ____

バナジウムトリイソプロポキシドオキシド 0.39 ~ 2.3 mmol, チタンテトライソプロポキシド 28 mmol, ドデシルアミン 14 mmol を超音波処理により混合後, 氷浴で 273 K に保って水 40 mL を徐々に 加えた。0.1 M HCl 1.6 mL を添加後終夜放置し, 密栓可能なテフロン瓶に移して 333 K で 4 日間保った。これをろ過後, メタノールおよびジエチルエーテルで洗った。得られた粉末を 373 K で 1 日乾燥後, Pyrex 製ガラス管内に移し 453 K で 2 h 真空処理した。その後, ガラス細工でガラス管を真空状態で封じ, 453 K で 10 日間保って共重合させた。開封後, *p*-トルエンスルホン酸のエタノール飽和溶液で洗浄後, 373 K で 2 h 乾燥させることで V ドープ TiO₂ 触媒を得た。

比較として,原料のうちでバナジウムトリイソプロポキシドオキシドを含まずに上記と同様の手順に 従ってTiO₂触媒を得た。

物性と構造

上記のVドープTiO₂触媒では、仕込み量と同様にV/Tiのモル比が1/71~1/2となった。この範囲で、VドープTiO₂はメソポアを支配的に有することがわかった。V/Tiのモル比1/71~1/20ではVドープTiO₂の比表面積は1,000~680 m²/gであるが、これ以上にV含有量を増やすと比表面積の減少が顕著である¹⁾。V/Tiのモル比1/100~1/5でバナジウムK吸収端XAFS(X線吸収微細構造)スペクトルを測定すると、VがTiO₂マトリックス中で六配位から四配位構造へと徐々に歪んだ配位構造をとるが、Vは常に+4価であることがわかった²⁾。

VドープTiO₂触媒,比較としてTiO₂触媒およびP-25(Degussa)を100 mgとり,エタノール1.33 kPa,酸素(O₂)2.67 kPaを導入して紫外可視光および可視光を照射して,光触媒特性をみた(**表**1)³。 紫外可視光照射下(A)では,TiO₂触媒およびVドープTiO₂触媒はP-25よりやや優れていたが,Vドープにより活性は下がり,ドープの効果はない。

一方可視光のみ照射下では、バンドギャップが可視光のエネルギーより大きいTiO₂ 触媒は不活性となった(B)。VドープTiO₂ 触媒では選択的に脱水素酸化反応が起きて、アセトアルデヒドと水が生成した。活性は P-25 と同程度だが、P-25 では脱水素反応によりアセトアルデヒドのみが支配的に生成した。

VドープTiO₂を用いたときの光酸化反応作用機構を考える。アセトアルデヒドのみ存在下での光触 媒反応追跡、あらかじめ形成しておいた図1(b)種の光酸化分解追跡を基にして、図1(a)~(f)の反応機 構が提案できる。(c)から(d)種の過程が律速的で、酸化過程はラジカル的に、より高速に進行すると考 えられる⁴⁾⁵⁾。



図1 合成した V ドープ TiO₂の構造 (a) とそのエタノール光酸化作用機構 (a) ~ (f)

	生成速度(µmol/h/g _{cat})						
	アセトアルデヒド	水	酢酸	一酸化炭素	二酸化炭素	エチレン	合計 ^b
(A)紫外可視光							
TiO_2	72	33	11	0.85	14	1.3	92
V ドープ TiO₂ ^a	42	44	35	0	8.8	0.2	82
P-25	61	50	0	0.3	6.4	0	64
(B)可視光のみ							
TiO_2	2.3	16	0	0	0.3	0	2.5
V ドープ TiO₂ ^a	23	$212(16^{c})$	0	0	0.3	0	23
P-25	19	4.9	0	0	0.2	0	19

表1 VドープTiO2に紫外可視光(A)および可視光のみ(B)を照射したときのエタノール酸化分解反応速度

^aV/Tiモル比=1/21。^b炭素ベースでの合計。^c初期のより速い反応後の定常速度。

引用・参考文献

- 1) H. Yoshitake and T. Tatsumi : Chem. Mater., 15(8), 1695–1702(2003).
- Y. Izumi, F. Kiyotaki, N. Yagi, A.M. Vlaicu, A. Nisawa, S. Fukushima, H. Yoshitake and Y. Iwasawa : *J. Phys. Chem. B*, 109 (31), 14884–14891 (2005).
- 3) D. Masih, H. Yoshitake and Y. Izumi : *Appl. Catal. A*, **325**(2), 276–282(2007).
- 4) Y. Izumi, K. Konishi, D. Obaid, T. Miyajima and H. Yoshitake : *Anal. Chem.*, **79** (18), 6933–6940 (2007).
- 5) Y. Izumi, K. Konishi and H. Yoshitake : Bull. Chem. Soc. Jpn., 81 (10), 1241-1249 (2008).