

## 環境中の合成高分子化合物による由来物質及び環境ホルモン 化合物の動態解析(2)

### —アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 結晶粉末の合成と光触媒能—

#### Studies on the Dynamics of Endocrine Disruptors and Chemical Substances Arising from Synthetic Polymers in the Environment -Synthesis of Anatase-Type TiO<sub>2</sub> Powders and Their Photocatalytic Activity-

稲垣道夫<sup>†</sup>, 佐藤啓次<sup>†</sup>, 平野正典<sup>†</sup>, 小林雄一<sup>†</sup>, 豊田昌宏<sup>††</sup>  
M.Inagaki<sup>†</sup>, K.Sato<sup>†</sup>, M.Hirano<sup>†</sup>, Y.Kobayashi<sup>†</sup> and M.Toyoda<sup>††</sup>

**Abstract** Anatase-type TiO<sub>2</sub> crystalline powders were synthesized under hydrothermal condition at 180 °C for 1 h from different precursors. Titanium oxisulfate TiOSO<sub>4</sub> was found to give stable anatase crystals even after annealing at 700 °C for 1 h. Anatase-type TiO<sub>2</sub> annealed at 700 °C showed very high photocatalytic activity for the decomposition of methyleneblue and ipuconazole in aqueous solutions.

#### 1. はじめに

二酸化チタン結晶はルチル、アナターゼ及びブルッカイトの3種の構造をとるとともに、種々な機能をもち広く工業材料として使われている。その中でも、アナターゼ結晶が高い光触媒能を持つことから、現在の環境問題と関連して多くの注目を集めている。特に、水中の微量環境汚染物質を分解、除去するためのもっとも有望な光触媒と考えられており<sup>1)</sup>、多くの研究結果が報告されている<sup>2-6)</sup>。

その合成についても種々の方法が報告されている。たとえば、チタニウムテトラエトキシドを250 °Cの低温水熱条件下で加水分解することによる20~30 nmの微粒子アナターゼ結晶の合成<sup>7)</sup>、チタニウムテトライソプロポキシド蒸気の260 °C加水分解によるナノメートルサイズの粒子の合成<sup>8)</sup>、100 °C以下の温度でチタニウム乳酸塩を分解することによる基板上へのアナターゼ薄膜の合成<sup>9)</sup>、あるいは中空ガラス球表面へ被覆した水酸化チタニウムの分解による合成<sup>10)</sup>など多くの合成方法が報告されている。しかし、これらのアナターゼ型の結晶構造は高温では安定ではなく、より光触媒能の劣るルチル型構造に転移することが知られている。例えば、550 °Cで2時間の加熱処理<sup>11)</sup>あるいは室温での磨砕<sup>12)</sup>によってルチルに転移することが報告されている。また、その転移温度はアナターゼ結晶の粒子の大きさ、さらには原料および生成履歴に強く依存していることも指摘されている。

我々は、無機塩類の水溶液をテフロン容器に入れ、それをステンレススチール容器中に密閉した後温度を上

げ水蒸気発生に伴って圧力を高くし得る簡便な水熱装置を用いて種々の酸化物結晶の合成を行ってきた<sup>13-18)</sup>。本研究では、オキシ硫酸チタニウムを原料として、アナターゼ型結晶の微粒子が簡単に合成できること、そして、そのアナターゼ型構造がすくなくとも700 °Cの高温まで安定に存在し得ることを明らかにした。そして、この水熱下で合成したのち高温でアニールしたアナターゼ結晶が優れた光触媒能を有することを、希薄水溶液中のメチレンブルー及びイプコナゾールの光分解によって確認した。

#### 2. 実験

##### 2・1 アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 結晶の合成

チタニウム塩として、オキシ硫酸チタニウムを選び、その0.1 mol/l水溶液18 mlを25 mlのテフロン容器に入れ、それをステンレス鋼容器中に密閉した後、180 °Cに5時間加熱し、加水分解させた。加熱処理中は容器全体を1.5 rpmで回転させることによって攪拌した。生成した沈殿は濾過した後、蒸留水で、洗浄水のpH値が7となるまで繰り返し洗浄した。それを乾燥し、一部を空气中700 °Cおよび1000 °Cに1時間加熱処理した。それぞれの試料の結晶構造をCuKα線によるX線粉末法で同定した。

比較のために、チタニウムイソプロポキシドを常圧、室温で加水分解することによってTiO<sub>2</sub>微粉末を合成し、高温へ処理することによる結晶構造変化を調べた。

##### 2・2 光触媒能の測定

光触媒能を評価するために、一部の農業に染色剤として混ぜられているメチレンブルー(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S, 試薬特級)

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

<sup>††</sup> 福井工業高等専門学校 物質工学専攻 (鯖江市)

および稲のイモチ病予防のための農薬であるイブコナゾール ( $C_{18}H_{24}ClN_3O$ ) の希薄水溶液 ( $2.94 \times 10^{-5}$  mol/l) を用いた。

上記濃度のメチレンブルー水溶液 40 ml 中に 0.1 g の  $TiO_2$  を懸濁させ、攪拌しながら紫外線 ( $2.8 \text{ mW/cm}^2$ ) を照射した。1 および 4 時間紫外線を照射した後の水溶液を採取し、分光光度計を用いて水溶液中に残存するメチレンブルー濃度をあらかじめ決定しておいた検量線から決定した。

イブコナゾール水溶液の場合は、その 30 ml 中に 0.01 g の  $TiO_2$  を懸濁させ、紫外線 ( $2.8 \text{ mW/cm}^2$ ) を 2 時間照射した後、上澄液中のイブコナゾール残存量を GC-MS によって比較、推定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 アナターゼ結晶の生成とその高温安定性

オキシ硫酸チタニウムから水熱条件下で合成した粉末はアナターゼ型構造を持つが、X線回折線図形のブロードさから推測される結晶性はかなり低いものであった。180 °C、5 時間保持によって生成した粉末 (As-prepared) のX線回折図形を Fig. 1 中に示した。水熱条件下での温度を 180~240 °C、保持時間を 1~24 時間に変えても、アナターゼ結晶が単一相として得られたが、結晶性を上げることができなかった。

そこで、合成した粉末を空气中 300~1000 °C に種々の時間加熱処理を行い、アナターゼ構造の安定性および結晶性改良の可能性を検討した。水熱条件下 180 °C、5 時間保持によって合成したアナターゼ粉末を 700 および 1000 °C に 1 時間加熱処理 (アニール) した試料のX線回折図形を Fig. 1 に比較した。700 °C にアニールした試料 (700 °C-annealed) は依然としてアナターゼ単一相であり、結晶性も 38 ° 付近の 103, 004, 112 回折線が明確に分離して観測できることから結晶性の改良が進んでいると云える。原試料 (As-prepared) ではこれら 3 本の回折線

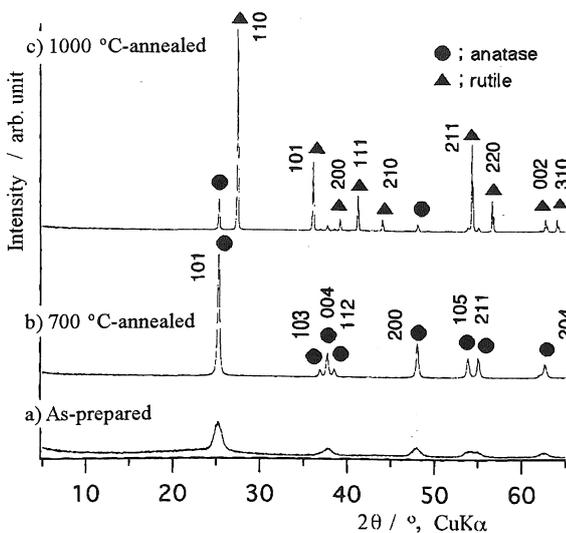


Fig. 1 X-ray powder patterns of anatase samples.  
a) as-prepared under hydrothermal condition at 180 °C for 5 h, b) annealed at 700 °C for 1h, and c) annealed at 1000 °C for 1 h.

は区別できず、ブロードな 1 本のピークとして観察されている。

1000 °C までアニールした試料 (1000 °C-annealed) は結晶の大部分がルチル型構造に転移しているが、わずかの結晶はなおアナターゼ構造を保っている。

チタニウムイソプロポキシドの常圧下での加水分解によって合成し、60 °C で乾燥した粉末のX線回折図形は非常にブロードな回折線を与え、ブルッカイト型の構造を持つと推測された。それを 500 °C までアニールすると、回折線は若干鋭くなり、ブルッカイト型構造と同定された。また、700 °C に 1 時間アニールしたものは結晶性の高いルチル型構造に完全に転移していた。

#### 3.2 光触媒能

##### 3.2.1 メチレンブルーの分解

紫外線照射 1 時間後と 4 時間後の上澄液の吸光度曲線を、アナターゼ粉末を加えない場合 (Blank)、水熱合成したアナターゼ粉末を用いた場合 (As-prepared)、700 °C に 1 時間加熱処理したアナターゼを加えた場合 (700 °C-annealed) および 1000 °C に 1 時間加熱処理した試料を加えた場合 (1000 °C-annealed) について Fig. 2 に示した。なお、メチレンブルー水溶液の pH 値は、光分解処理の過程で変化せず、約 6.5 であった。

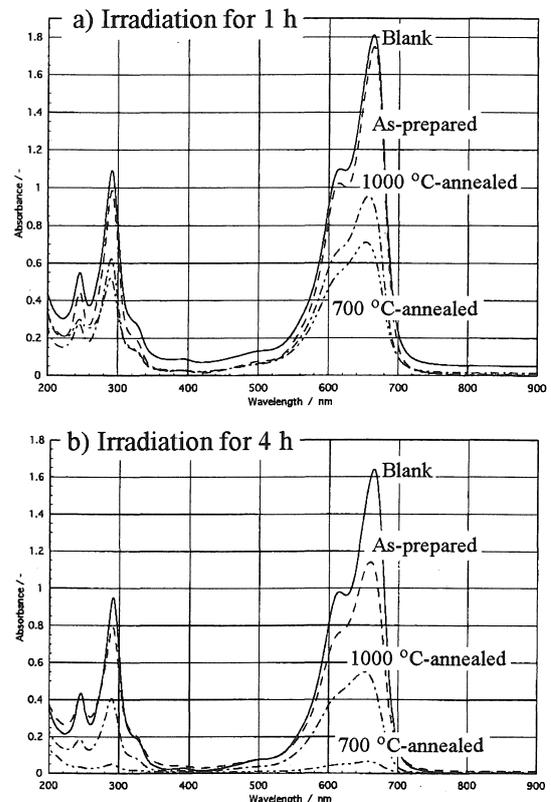


Fig. 2 Absorbance of aqueous methyleneblue solutions after irradiation of ultraviolet ray for 1 and 4 hours without anatase addition (Blank) and with anatase powders as-prepared, 700 °C-annealed and 1000 °C-annealed.

メチレンブルー特有の 670 nm 付近の吸収および 300 nm 付近の吸収を Blank のそれと比較した。700 °C に加熱処理した試料を用いた場合に急激に減少し、分解が進んでいることがわかる。これに対して、1000 °C まで加熱処理した試料の分解能は、加熱処理前よりは高くなっているが、700 °C よりも低いことがわかる。

### 3・2・2 イプコナゾールの分解

処理温度の異なる 3 種のアナターゼ粉末を用いた場合の光触媒作用にともなう分解を Blank の場合と比較することによって推定した。結果を Fig. 3 に示した。700 °C にアニールしたアナターゼを用いると、2 時間以内の紫外線照射によって、イプコナゾールをほぼ完全に分解することができる。これに対して、加熱処理していないものおよび 1000 °C アニールのものでは、未分解のイプコナゾールが残存している。

イプコナゾールの分解が進んだ原試料および 700 °C にアニールした試料の場合には、8~10 min 付近に新しいピークが出現しており、分解生成物によるものと推察される。

## 4. 考察

本研究で用いた水熱条件下でのアナターゼの合成には、必ずしもチタニウムイソプロポキシドのようなアルコキシドを用いる必要はない。試薬として市販されているオキシ硫酸チタニウムから水熱条件下で生成したアナターゼ型結晶は、少なくとも 700 °C に 1 時間加熱処理してもルチル型構造に転移することはなく、X 線回折線図形が鋭くなることから、結晶性が向上していることが分かる。1000 °C への加熱処理は、一部の結晶をルチル型に転移させる。最近、イソプロポキシドのトルエン溶液を密閉容器中で 300 °C まで加熱することによって合成したアナターゼ結晶は 800 °C 以上の温度に加熱処理するとルチル構造へ転移し始めることが報告されている<sup>19)</sup>ことと考え合わせると、圧力下で生成したアナターゼ結晶が高温安定性を持ち得るものと考えられる。

メチレンブルーおよびイプコナゾールの光触媒による分解は、結晶性の高い 700 °C 処理アナターゼが、加熱処理前の原試料アナターゼ (as-prepared) に比べて格段に高い。この光触媒能の差はその結晶性に由来するものと考えられる。1000 °C 処理試料は、一部ではあるがルチルに相転移しているために、光触媒能は結晶性の高いアナターゼ単一相である 700 °C 処理試料よりも劣っている。しかし、原試料よりは優れており、アナターゼ型構造の結晶性が光触媒能に強い影響を持っていることを示唆している。

## 5. おわりに

一般に市販されているオキシ硫酸チタニウム  $\text{TiOSO}_4$  を原料として、700 °C までの加熱処理に対して安定なアナターゼ結晶粉末を合成し得ることを見出した。そして、高温に加熱処理することによって結晶性が向上したものが高い光触媒能を持つことを、メチレンブルーおよびイ

プコナゾールの分解によって示した。

高い加熱処理温度でも安定なアナターゼ結晶が合成し得ることは、より触媒能の劣るルチル型結晶へ相転移をさせることなく、アナターゼの結晶性を高めることが可能となり、より高い光触媒活性を期待できる。さらに、光触媒能をより向上させるために、異種イオンのドーピングあるいは表面処理を 700 °C までの高温で行い得ることとなり、より多くの可能性が開け得るものと期待できる。

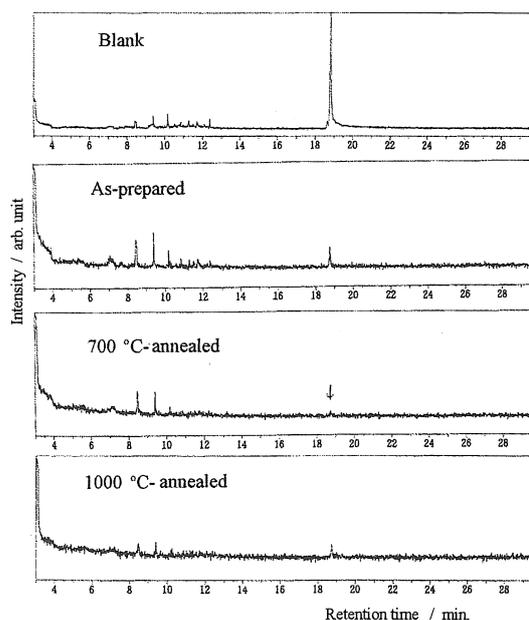


Fig. 3 Absorption curves of aqueous ipuconazole solutions after irradiation of ultraviolet ray for 2 hours without anatase addition (Blank) and with anatase powders as-prepared, 700 °C-annealed and 1000 °C-annealed.

## 参考文献

- Ollis DF, Al-Ekabi H (Eds), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- Kato K, Torii Y, Tada H, Kato T, Butsugan Y, Nihara K, *J. Mater. Sci., Lett.*, 1996; **15**: 913-915.
- Herrmann J-M, Tahiri H, Ait-Icho Y, Lassaletta G, Gonzalez-Elipe AR, Fernandez A, *Appl. Catal. B*, 1997; **13**: 219-228.
- Basco RR, Kiwi J, *Appl. Catal. B*, 1998; **16**: 19-29.
- Grechulska J, Hamerski M, Morawski AW, *Water Research*, 2000; **34** (5): 1638-1644.
- Hamerski M, Grechulska J, A.W.Morawski, *Solar Energy*, 1999; **66** (6): 395-399.
- Yanagisawa K, Yamamoto Y, Feng Q, Yamasaki N, *J. Mater. Res.*, 1998; **13** (4): 825-829.
- Chan CK, Porter JF, Li Y-G, Guo W, Chan C-M, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999; **83**(3): 566-572.
- Baskaran S, Song L, Liu J, Chen YL, Graff GL, *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, 1998; **81** (2): 401-408.
- 10 Shin D-Y, Kimura K, *J. Ceram. Soc. Japan*, 1999; **107** (9): 775-779.
  - 11 Ding X, Liu X, *J. Mater. Res.*, 1998; **13** (9): 2556-2559.
  - 12 Suwa Y, Inagaki M, S.Naka, *J. Mat. Sci.*, 1984; **19**: 1397-1405.
  - 13 Hirano M, Kato E, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996; **79**(3): 777-780
  - 14 Hirano M, Kato E, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999; **82**(3): 786-788
  - 15 Hirano M, *J. Mater. Chem.*, 2000; **10**(2): 469-472.
  - 16 Hirano M, Imai M, Inagaki M, *J. Mater. Chem.*, 2000; **10**(2): 473-478.
  - 17 Hirano M, Imai M, Inagaki M, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000; **83**(4): 977-979.
  - 18 Hirano M, Fukuda Y, Iwata H, Hotta Y, Inagaki M, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000; **83**(5): 1287-1289.
  - 19 河野将明, 古島利美, 古南博, 香川公司, 計良善也, *日本化学会誌*, 2000 [No.3], 179-181 (2000)

(受理 平成13年3月19日)