

ポリビニルアルコールのアンモニア水溶液を用いた 光触媒酸化チタンのカーボン被覆 Carbon coating of photocatalyst TiO₂ using ammonia solution of poly(vinyl alcohol)

稲垣道夫*, 高田健司*, 松永貴文*, 豊田昌宏**
M. Inagaki*, K. Takada*, T. Matsunaga and M. Toyoda**

Abstract Carbon coating of photocatalyst TiO₂ particles were performed through sol-gel process in the aqueous solution of poly(vinyl alcohol) (PVA) with or without ammonia and following heat treatment at high temperatures, 700, 800 and 900 °C. Their photoactivity was evaluated from the rate constant *k* for photodecomposition of methylene blue (MB) and phenol (Ph) in water, and their adsorptivity for MB and Ph was also determined. Suppression of phase transformation from anatase to rutile phase of TiO₂ by carbon coating was observed. Photoactivity of carbon-coated TiO₂ heat-treated at 700 °C for MB and Ph was improved by using ammonia solution of PVA.

1. はじめに

光触媒は水、空気を浄化するための有効な手段として注目され、多くの研究がなされてきた。我々は、光触媒である酸化チタン TiO₂をはじめとするセラミックス粒子をカーボン層で被覆する簡単なプロセスを開発した[1]。こうして被覆されたカーボン層は多孔質であり、光触媒に大きな吸着能を賦与することができた[2-6]。さらに、カーボン被覆によってアナターゼ相からルチル相への転移を抑制することができ、高い結晶性を持つアナターゼ相を得ることができる。水中の汚染物質の分解・除去に対しては、アナターゼ相の結晶性が高いことがより効果的であることを実験的に示し[7,8]、5 mass%以上のカーボン被覆が相転移抑制に効果的であることを明らかにした[9]。ルチル相へ転移直前のアナターゼ相が最も高い光触媒能を持つことを実験的に証明した[10]。一方、紫外光はカーボン層を通して酸化チタン表面に到達することとなり、紫外光を弱める働きをすることとなる。また、分解されるべき汚染物質もカーボン層に吸着され、その中を拡散して酸化チタン表面に到達しなければならない。このことは、カーボン層が厚いことは触媒能を低下させることにつながる[11]。したがって、カーボン層は背反するいくつかの効果を光触媒に与え、酸化チタン粒上での厚さのみでなく、吸着能を支配する細孔構造および表面性状の制御が求められる。このことは、カーボン層を被覆するための前駆体、そして被覆手法を十分検討する必要があることを示している。

我々は、ポリビニルアルコール (PVA)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) およびポリエチレンテレフタレート (PET) を前駆体として選び、その粉末と酸化チタン粉末との機械的混合物を

1000 °C 付近の温度に不活性雰囲気中で加熱することによって、炭素化を行ってきた[3-8]。また、PVA水溶液中で、チタンアルコキシドを加水分解し、それを加熱処理することによって、微粒子のカーボン被覆アナターゼが作製できることを示した[9]。

本研究では、アンモニア水溶液中に PVA が容易に溶解することを用いて、その中でチタンアルコキシドの加水分解を行い、カーボン被覆酸化チタン微粒子を調製した。そして、そのメチレンブルーおよびフェノールの吸着能および光分解能を評価し、アンモニア水溶液を用いる効果について検討した。

2. 実験

2.1 カーボン被覆酸化チタンの作製

2-プロパノールを溶媒として作製した、2 mol% チタニウムテトライソプロポキシド (titanium tetraisopropoxide, TIIP, Ti[OCH(CH₃)₂]₄) 溶液を PVA 水溶液中に滴下することによって加水分解させ、酸化チタンを沈殿として作製した。TIIPの加水分解によって生成する TiO₂ と混合する PVA との重量比を 70:30 とした。沈殿生成後も攪拌を 24 時間続けた後、濾過し、乾燥した。PVA はアンモニア水溶液により容易に溶解するので、アンモニア (濃度 3 mol%) を用いた場合と用いない場合の 2 つを行った。

このようにして作製した粉末を、アルミナボートに入れ、700, 800 および 900 °C の温度に 1 時間加熱することによって PVA を炭素化し、カーボン被覆酸化チタンとした。

このようにして作製したカーボン被覆酸化チタンを空気中で 800 °C まで加熱した場合の重量減少量からカーボン被覆量を決定した。また、透過電子顕微鏡によって粒子の大きさおよび外形を観察した。

2.2 吸着能および光触媒能の評価

* 愛知工業大学工学部応用化学科 (豊田市)

** 大分大学工学部応用化学科 (大分市)

メチレンブルー水溶液 100 mL 中に、調製した光触媒粉末 0.01 g を加え、暗所でマグネチックスターラーを用いて懸濁させた。24 時間後に、メチレンブルーの濃度を測定し、その減少量から吸着量を求めた。このようにして吸着を飽和させた触媒粒子を新しいメチレンブルー溶液に移し、ブラックライトを用いて紫外光を照射した。1 時間毎に溶液中のメチレンブルー濃度を測定し、その相対濃度 c/c_0 を求めた。メチレンブルーの初期濃度は 2.91×10^{-5} mol/L とした。また、フェノールに対する吸着能および光触媒能の測定を、 1×10^{-4} mol/L の濃度のフェノール溶液を用いて、同様に行った。

3. 結果と考察

各試料の X 線回折図形を Fig. 1 に示した。比較に、PVA を用いないで作製した試料（カーボンが被覆していない酸化チタン）についての回折線図形も示した。

カーボン被覆をしていない酸化チタン (Fig. 1a) は、700 °C での加熱処理によって、ルチル相が生成し、800 °C 以上ではルチル単一相となっている。これに対して、PVA 水溶液を用いてカーボン被覆を行った酸化チタン (Fig. 1b および c) では、アナターゼ相からルチル相への転移が抑制され、700 °C 処理後でもトレース程度のルチル相しか生成しない。そ

して、800 °C 処理後もアナターゼ相が残存しており、ルチル相の成長が遅くなっていると云える。

PVA 水溶液にアンモニアを加えたか否かも相転移速度に影響を与えており、アンモニア共存下で PVA 被覆を行い、炭素化した場合 (Fig. 1b) の方が、アンモニアを共存させない場合 (Fig. 1c) に比べて、転移が若干早いと思われた。このような、アンモニア共存の影響は、PVA と酸化チタンの割合を変えた場合にも認められた。

被覆したカーボンによる、アナターゼ・ルチル相転移の抑制効果が、カーボン被覆量が約 5 mass% を越えたところで顕著になることを前報 [9] で示したが、本研究で作製した試料ではカーボン被覆量は、Table 1 に示したように、ほぼ 10 mass% 前後であり、抑制効果が認められたと考えられる。

ここで作製された試料の透過電子顕微鏡像を Fig. 2 に示した。試料は、TiO₂/PVA の比を 70/30 とし、アンモニア水溶液中で作製し、700 °C 処理したアナターゼ単一相のものおよび 900 °C 処理によってほとんどがルチル相となったものである。

写真の倍率を勘案すれば、900 °C 処理後の酸化チタン粒子 (Fig. 2b) が、700 °C 処理後のそれ (Fig. 2a) の 2 倍以上に成長していることが分かる。また、各粒子の表面には、コントラストの薄い層が認められ、それがカーボン層であると推定できる。

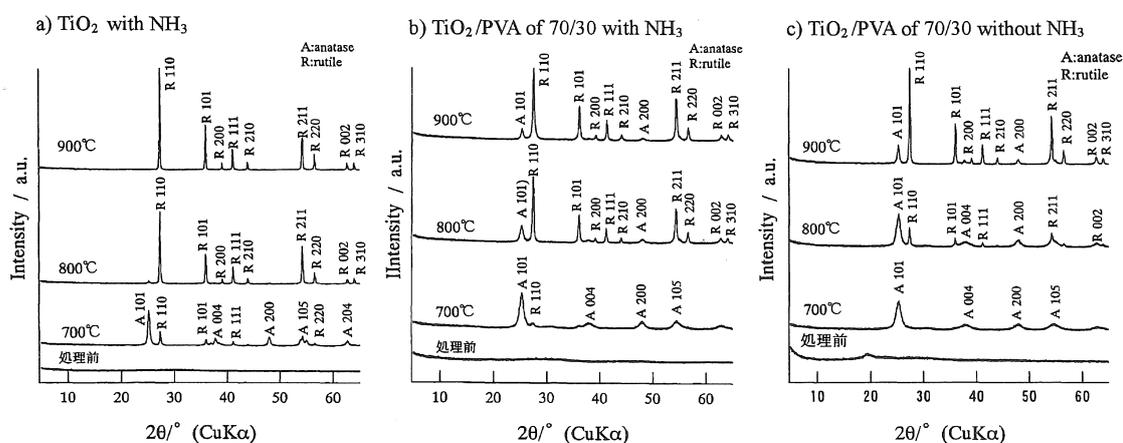


Fig. 1 Changes in X-ray diffraction pattern with heat treatment temperature.

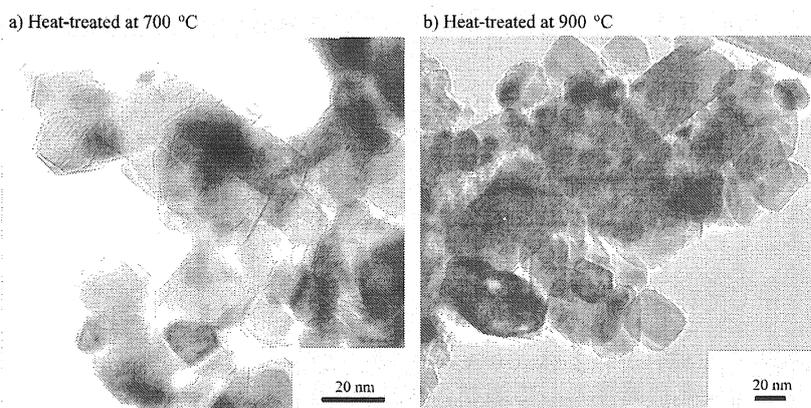


Fig. 2 TEM images of the samples prepared from TiO₂/PVA=70/30 in ammonia solution and heat-treated at 700 and 900 °C for 1 h.

メチレンブルーおよびフェノールに対する吸着能およびそれぞれの光分解反応に対する速度定数 k の値を、PVA 溶液にアンモニアを添加した場合としない場合について、カーボン被覆量とともに、Table 1 にまとめた。TiO₂/PVA の比は 70/30 であり、700 °C に 1 時間の加熱処理をしており、Fig. 1b) および c) から酸化チタンはアナターゼ単一相であることが分かる。

Fig. 3 には、フェノールの分解挙動を、UV 照射を始めた時を零時間として、溶液中に残っているフェノールの濃度を初期濃度に対する相対値 c/c_0 とし、それを対数軸上にプロットしている。カーボン被覆酸化チタン粉末はあらかじめフェノールの吸着を飽和させた後、UV 光照射を行っている。しかし、試料粉末を新しい溶液中に移した後、若干フェノールの吸着が進み溶液中の濃度がわずかに減少する。その濃度が時間零の位置に示してある。その溶液に UV 光を照射すると、ごく初期に溶液中のフェノール濃度が上昇する現象が認められた。これは、吸着されたフェノールが脱着されたためと考えられ、その原因としては UV 光照射によってわずかに温度が上昇したことが考えられる。したがって、フェノールの光分解反応に対する速度定数は、照射時間が 1 時間以降の測定点を用いて計算した。相対濃度の対数值 $\ln(c/c_0)$ と照射時間 t とは良い直線関係を示している。メチレンブルーの場合は、フェノールの場合のような顕著な脱着は認められなかった。そして、1 時間以降の実験点は良い直線性を示した。

Table 1 Carbon content, adsorptivity and rate constant for photodecomposition of methylene blue and phenol in water for carbon-coated TiO₂ prepared from the TiO₂/PVA mixture with 70/30 ratio at 700 °C with and without ammonia.

NH ₃	Carbon content *1	For methylene blue		For phenol	
		Adsorptivity *2	k *3	Adsorptivity *4	k *3
with	9.8	13.3	4.8	3.4	6.2
without	12	7.4	1.5	5.9	3.9

*1: mass% *2: $\times 10^{-6}$ mol/g, *3: 10^{-2} /h, *4: $\times 10^{-4}$ mol/g

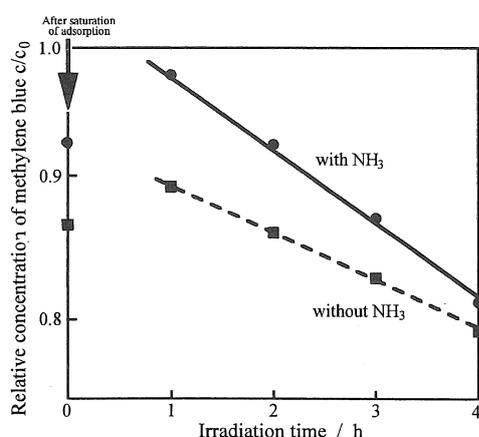


Fig. 3 Changes in relative concentration of phenol in water in logarithmic scale and irradiation time t on the carbon-coated TiO₂ prepared with or without NH₃.

カーボン被覆していない原料酸化チタンはほとんど吸着能を持っていないのに対して、カーボン被覆

することによって、メチレンブルーおよびフェノールを吸着する能力は格段に向上する。メチレンブルーに対するカーボン被覆酸化チタンの吸着能は、アンモニア存在下で作製した試料の方が高いのに対して、フェノールに対しては低い値を示す。しかし、吸着量の絶対値はフェノールの方がほぼ 2 桁大きい。

メチレンブルーおよびフェノールの光分解反応の速度定数 k は、アンモニア存在下で作製したカーボン被覆酸化チタンの方がより大きい値を示しており、両汚染物質の分解が早く進んでいることを示している。なお、メチレンブルーとフェノールに対して用いた濃度が異なっており、速度定数を絶対値として比較することはできない。

5. 結論

アンモニアをポリビニルアルコール溶液中に共存させることは、その溶解を容易にする上で効果があり、その PVA 溶液を用いて作製したカーボン被覆アナターゼの光触媒能も大きい傾向が認められた。一方、ポーラスカーボンをアンモニア蒸気で前処理することによって、フェノールの吸着能を向上させることが可能であるとの報告がある。しかし、本研究では、PVA のアンモニア溶液を用いて作製したカーボン被覆アナターゼが、メチレンブルーに対してはより大きな吸着能を示すのに対して、フェノールに対してはより小さな吸着能を示した。今後さらに詳細な検討が必要である。

謝辞

本研究は、平成 15 年度環境省・環境技術開発等推進事業「環境水浄化のための光触媒能と吸着能のハイブリッド化—カーボン被覆酸化チタンの調製と評価—」の一環として行われた。

文献

- 1 M. Inagaki, H. Miura and H. Konno, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1011-1015 (1998).
- 2 泉生一郎, 黒田久美子, 大西康幸, 津村朋樹, 岩下哲雄水処理技術, **42**, 461-465 (2001).
- 3 T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1391-96 (2002).
- 4 B. Tryba, T. Tsumura, M. Junas, A. W. Morawski and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.*, **50**, 177-83 (2004).
- 5 B. Tryba, A. W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **167**, 127-135 (2004).
- 6 M. Toyoda, Y. Yoshikawa, T. Tsumura and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **171**, 167-71 (2005).
- 7 M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* **49**, 227-32 (2004).
- 8 M. Inagaki, T. Imai, T. Yoshikawa and B. Tryba, *Appl. Catal. B: Environ.* **51**, 247-54 (2004).
- 9 M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, *Carbon*, **41**, 2619-24 (2003).
- 10 M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba and A. W. Morawski, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, (submitted).
- 11 M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba and M. Toyoda, *Carbon* (in press).

(受理 2005 年 5 月 2 日)