

## 6) 酸化チタンコーティング剤の改良と環境浄化への応用

一ノ瀬 弘 道

## 金属ドーパペルオキシ改質アナターゼゾルの合成とその特性

NbおよびV含有ペルオキシチタン酸水溶液を100 ℃で水熱反応させることにより水中に良好に分散したNbおよびVドーパアナターゼ超微粒子を作成した。Nbをドーパするとアナターゼの格子定数が増大し、添加量の増大に伴い紡錘状から短冊状、立方体状へと変化した。光吸収スペクトルの変化はなかった。VをドーパするとC軸の格子定数が減少し、結晶が微細化し、光波長350 - 700nmの範囲で吸光度が増大した。

## 1. はじめに

TiO<sub>2</sub>は光触媒、センサー、太陽電池などの材料として重要であり、とくに、その膜はゾルゲル法や固相反応によって研究されてきた。最近、金属アルコキシドや塩化物を出発原料とした共沈法によるNb及びVドーパTiO<sub>2</sub>が触媒、センサー用に合成されている<sup>1, 2)</sup>。一方、アナターゼ超微粒子が水中に均一分散したペルオキシ改質アナターゼゾルは、ペルオキシチタン酸水溶液などを水熱結晶化させることによって得られる<sup>3, 4)</sup>。もし、金属とペルオキシチタン酸水溶液の均一溶液が得られれば、高温に加熱することなく、水熱することによって金属ドーパアナターゼ超微粒子ゾルが得られることが期待される。しかし、ペルオキシチタン酸水溶液に金属イオンを添加するとゲル化凝集が起こる。Nb及びVはペルオキシ化合物を生成することが知られており、均一溶液を得ることができる可能性がある。また、一般に、超微粒子への水熱結晶化に不純物濃度が大きく影響を及ぼすことが分かっている。本研究では、アナターゼゾルの結晶化に及ぼす不純物濃度の影響を明らかにし、また、Nb及びV含有ペルオキシチタン酸水溶液を合成し、それを水熱して得られるアナターゼゾルのキャラクタリゼーションを行なった。

## 2. 実験方法

出発原料として、Ti粉末 (Ti > 98%)、Nb粉末 (Nb > 99.5%)、塊状V (V > 99.5%) を使用した。まず、アンモニア水 (3 mol/dm<sup>3</sup>) 15mℓと過酸化水素水 (30mass%) 65mℓの混合溶液に0.01molのTi粉末を投入し、数時間で完全に溶解させた。次に、陽イオン交換樹脂によってアンモニウムイオンを所定の濃度まで除き、最終的に0.1mol / dm<sup>3</sup>のペルオキシチタン酸水溶液を得た。さらに、このペルオキシチタン酸水溶液を100 ℃で8時間水熱し、ペルオキシ改質アナターゼゾルを作成した。同様の方法でNbとVドーパされたペルオキシ改質アナターゼゾルを合成した。得られたゾルを乾燥した粉末を用いてX線回折、BET比表面積測定装置、FT-IR、紫外可視分光光度計などによって特性評価した。アンモニウムイオンの定量は、インドフェノール法で行なった。

## 3. 結果と考察

## (1) 結晶化最適アンモニウムイオン濃度

異なった濃度のアンモニウムイオンを含むペルオキシチタン酸水溶液を100 ℃、8時間加熱した液体のFT-IRスペクトルを図1に示す。アンモニウムイオン濃度が0.021mol / dm<sup>3</sup>以上の場合、フリー過酸化物 (O-O、1次結合) の伸縮モードが

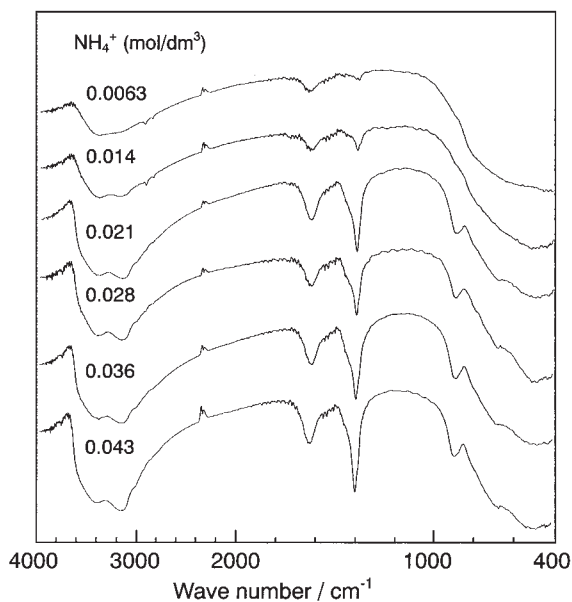


図1 異なった濃度のアンモニウムイオンを含むペルオキシチタン酸水溶液を100°C 8時間加熱した液体のFT-IRスペクトル。

890 $\text{cm}^{-1}$ で検出された。このことは、ペルオキシ錯体がアンモニウムイオンの安定化効果によって水熱後も残存していることを示すものである。3200~3400 $\text{cm}^{-1}$ のブロードなピークと1630 $\text{cm}^{-1}$ の鋭いピークは水分子に起因する吸収である。1400 $\text{cm}^{-1}$ のピークはアンモニアのN-H結合の伸縮振動に起因するものである。図2にそれらのX線回折パターンを示す。0.014 $\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下でアナターゼ相のみが検出された。すなわち、ペルオキシチタン酸水溶液からアナターゼへのスムーズな結晶化のためには、アンモニウムイオン濃度を0.014 $\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下にしなければならないことが判明した。しかし、アンモニウムイオン濃度が0.0063 $\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下のペルオキシチタン酸水溶液は時間と共に高粘性になり、ついにはジャム状になり分散性が高いアナターゼゾルを作るには不適當であった。結局、アナターゼゾルを作成するのに最適なアンモニウムイオン濃度は0.0063~0.014 $\text{mol}/\text{dm}^3$ であった。この結果より、以後の実験はアンモニウムイオン濃度0.01 $\text{mol}/\text{dm}^3$ で行なった。

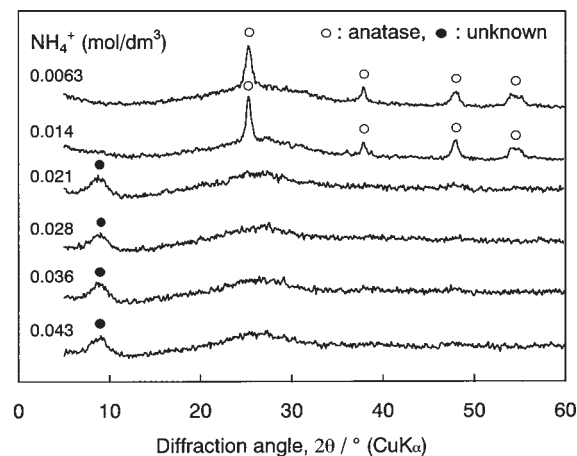


図2 異なった濃度のアンモニウムイオンを含むペルオキシチタン酸水溶液を100°C 8時間加熱した液体の乾燥粉末のX線回折パターン。

## (2) Nb、Vドーパアナターゼゾルの特性

NbとVを2、5、10 $\text{mol}\%$ 添加したペルオキシチタン酸水溶液を100°Cで8時間水熱したものはすべてアナターゼへ結晶化し、溶媒中へ均一に分散した。これらのアナターゼゾルは半透明で長期間安定であった。そのアナターゼ粒子のTEM写真を図3に示す。ドーピングしない場合、紡錘状あるいは矢尻状のアナターゼ結晶であった。Nbの添加量が増大するに伴ってそのアスペクト比が小さくなり、Nbを10 $\text{mol}\%$ 添加すると立方体状になった。電子線回折分析によれば、結晶面のほとんどはアナターゼ(101)であった。一方、Vをドーピングするとアスペクト比と結晶子の大きさが小さくなった。10 $\text{mol}\%$ V添加の結晶サイズは5~8 $\text{nm}$ であった。図4に金属ドーパペルオキシ改質アナターゼゾルの比表面積を示す。比表面積は未ドーパの場合165 $\text{m}^2/\text{g}$ であったが、Nbドーパでは添加量とともにやや小さくなり、Vドーパでは2 $\text{mol}\%$ 添加で210 $\text{m}^2/\text{g}$ に増大したが、それ以上ドーピングしても比表面積はそれほど大きくなり

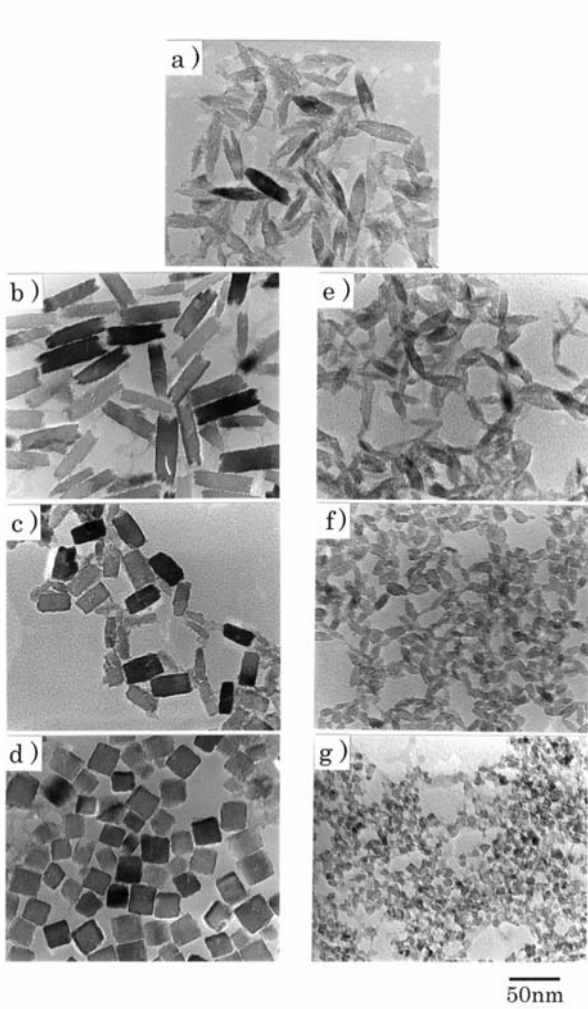


図3 NbとVドーブアナターゼソルのTEM写真  
 a) 未ドーブ, b) Nb 2mol%, c) Nb 5mol%  
 d) Nb 10mol%, e) V 2mol%, f) V 5mol%  
 g) V 10mol%

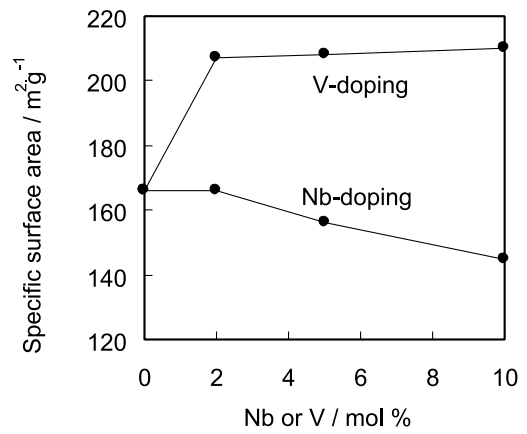


図4 金属ドーブアナターゼソルの比表面積

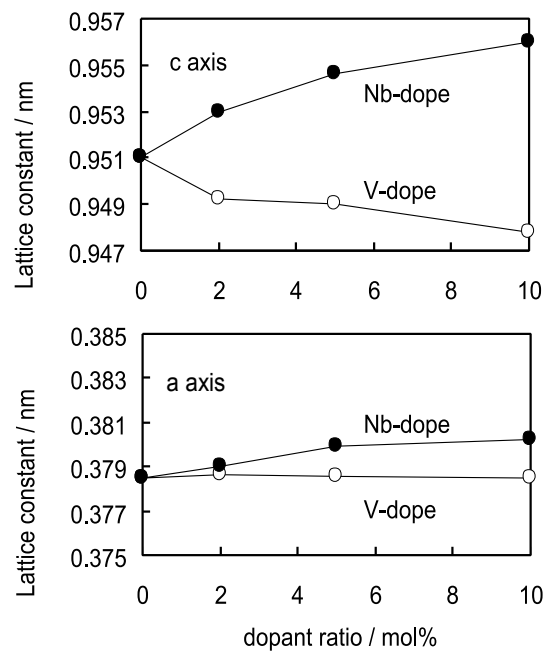


図5 金属ドーブアナターゼソルの格子定数

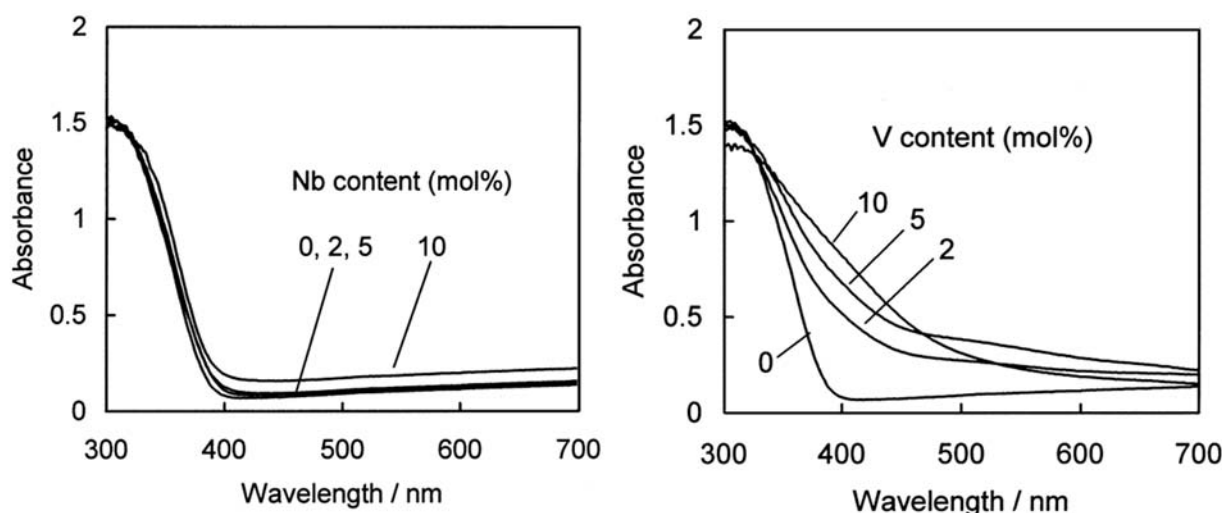


図6 金属ドーブアナターゼ乾燥粉末の拡散反射スペクトル

なかった。

NbとVドーブアナターゼの格子定数を図5に示す。未ドーブの場合、標準の格子定数とよく一致し、Nbドーブにしたがって徐々に増大した。Vドーブの場合は、添加量の増大とともにc軸が減少したが、a軸はほとんど変化しなかった。Vドーブしたアナターゼゾルの乾燥粉末の光吸収スペクトルを図6に示す。Vドーブしたアナターゼは350nm以上で光吸光度が増大した。また、吸収端が長波長側へシフトしたためアナターゼ結晶中に不純物準位が形成されたことが示唆された。しかし、Nb添加では光吸収スペクトルの変化はほとんどなかった。さらに、XPSによるNbとVの化学結合状態の分析結果を図7に示す。NbとVは共に5価として存在するものが支配的であることが判明した。過去の報告によれば、Nbを0.6mol%以上添加して700℃で加熱すると格子定数の増大を伴いながら侵入型の固溶体を形成することが示されている<sup>5)</sup>。したがって、本研究の場合もNbは侵入型の固溶体を形成していると考えられる。また、 $V^{5+}$  ( $r = 0.054\text{nm}$ ) は $Ti^{4+}$  ( $r = 0.061\text{nm}$ ) よりも小さいため、格子定数の減少を伴った置換型の固溶体を形成すると考えられる。

しかし、それら金属イオンの正確な固溶量を明確にすることはできなかった。

一方、これらの5価金属ドーブアナターゼゾルの光触媒活性は未ドーブのそれよりも低いことは容易に推定できるが、その変化を確認するために、その乾燥粉末をガラスに塗布した膜 (面積 $10\text{cm}^2$ 、 $TiO_2$  :  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ) とBLBランプの紫外線 ( $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ ) によるイソプロパノールガス ( $100\text{ppm}$ ,  $1300\text{m}^3$ ) からアセトンガスへの光触媒酸化反応速度を測定した。その結果を図8に示す。未ドーブの場合の反応速度が一番速く、Nbドーブすると反応速度が半減し、Vドーブの場合は非常に遅くなり僅かな酸化反応が起こる程度であった。Vドーブの場合は紫外可視分光スペクトルから分かるように不純物準位が生成していることが推定され、そのサイトが電荷分離された電子正孔ペアの再結合センターになっているという従来と同じ現象が起きていると考えられる。

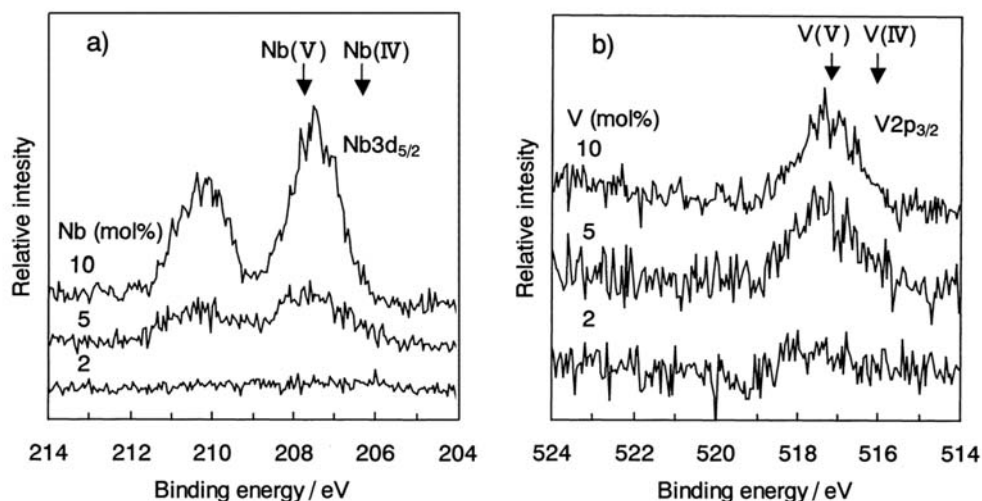


図7 金属ドーパアナターゼ薄膜中のNb 3d<sub>5/2</sub>とV 2p<sub>3/2</sub>の束縛エネルギースペクトル化学シフト

#### 4. まとめ

本研究では、ペルオキシチタン酸水溶液を利用したNbおよびVドーパペルオキシ改質アナターゼゾルの合成を低温で達成することができた。このことは、前駆体であるNbおよびV含有ペルオキシチタン酸水溶液が均一であることを示唆するものである。また、ゾル中の結晶の形態や格子定数等はドーパ量によって大きく変化することが判明した。これらのNbおよびVを含む均一なペルオキシチタン酸水溶液とペルオキシ改質アナターゼゾルは触媒やセンサー材料として今後期待される。

#### 参考文献

- 1) J. Kiwi et al., Chem. Phys. Lett., 106, 135 (1984).
- 2) S. T. Martin et al., J. Phys. Chem. 98, 13695 (1994).
- 3) H. Ichinose et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715 (1996).
- 4) H. Ichinose et al., J. Sol-Gel Sci. Tech. 2, 33 (2001).
- 5) 菱田ら, 窯業協会誌, 91, 399 (1983).

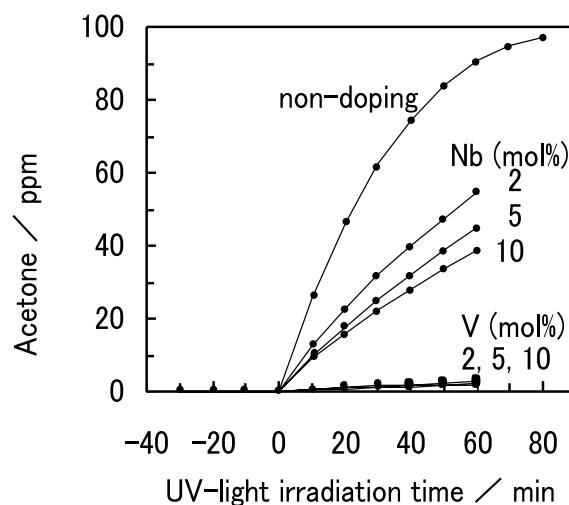


図8 金属ドーパアナターゼ薄膜の紫外線照射によるイソプロパノールガスからアセトンガスへの酸化運動

## 酸化チタンコーティングシリカゲルの光触媒活性 (実用化支援)

光触媒水処理材料の実用化を目的として、ペルオキシ改質アナターゼゾルをコーティングしたシリカゲルを作成し、循環水系脱色試験によって光触媒分解性能を評価した。

### 1. はじめに

光触媒シリカゲルは産総研の技術として既に製品化されており、焼却炉排ガス中のダイオキシンの分解や水処理などに利用されている<sup>1)</sup>。シリカゲル細孔内や表面の酸化チタンコーティング法としてはゾルゲル法が一般的に用いられている。この実験では、水系の脱色実用化を目的として、ペルオキシ改質アナターゼゾルを塗布したシリカゲルの光触媒分解性能を調べた。

### 2. 実験方法

シリカゲルは(有)ダイヤカセイ社製Bタイプ球状シリカゲル (平均細孔径約 6 - 7 nm、直径 2 - 3 mm) を用い、光触媒として $0.1 \text{ mol / dm}^3$ のペルオキシ改質アナターゼゾルを用いた。希アンモニア水にシリカゲルを浸漬して洗浄したシリカゲルをアナターゼゾル中に3時間浸漬し、60℃で6時間乾燥した。この操作を3回繰り返した。 $\text{TiO}_2$ としての含有量は0.5mass%であった。このシリカゲルを図1のような幅4 cm × 40 cm × 2列の箱型アクリル反応容器内に敷き詰め、10ppmインジゴカルミン水溶液 $1 \text{ dm}^3$ を $0.1 \text{ dm}^3 / \text{min}$ で循環しながら、BLBライトで $1 \text{ mW / cm}^2$ の紫外線を照射した。610nmで循環液の吸光度を測定して分解率を測定した。

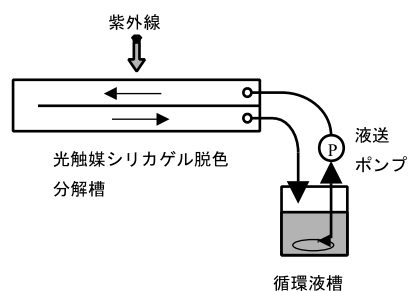


図1 光触媒脱色反応装置概念図

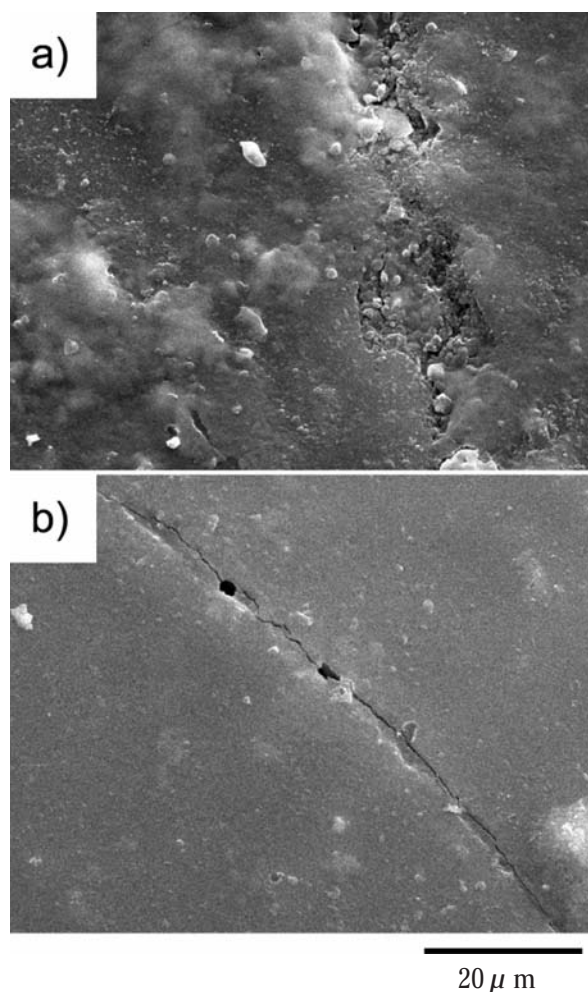


図2 ペルオキシ改質アナターゼゾルを塗布したシリカゲル表面  
a) 前処理なしシリカゲル  
b) 希アンモニア水侵洗浄シリカゲル

3. 結果

シリカゲルの断面をEPMAによって元素分析したが、酸化チタンはシリカゲル表面にのみ高濃度に存在し、内部には確認できなかった。シリカゲルの平均細孔径は6 - 7 nmであるため、ペルオキソ改質アナターゼゾルの結晶(10nm)は細孔内に入り込むことができなかったと考えられる。シリカゲル表面の酸化チタンのSEM写真を図2に示す。ペルオキソ改質アナターゼゾルに直接シリカゲルを浸漬して作成したものは、シリカゲル表面に不均一な酸化チタンの塊が至るところに付着しており、酸化チタンが均一にコーティングすることができなかった。一方、希アンモニア水にシリカゲルを浸漬して洗浄したものにコーティングした場合は、均一なコーティング膜が形成されていた。この違いは、ペルオキソ改質アナターゼゾルが酸性を示すシリカゲル表面で瞬時にゲル化しているためである。

図3にインジゴカルミンの青色色素の吸光度と紫外線照射時間の関係を示す。シリカゲルの量を加減して、反応槽におけるシリカゲルの厚みを0.5、1、2 cm (それぞれ、シリカゲル170ml, 340ml, 680ml) と変化させてみたところ、1 cmと2 cmの厚みではさほど大きな脱色速度の違いは見られなかった。本実験の紫外線強度では、それ以上の深さまでは紫外線が通り難いことが原因と考えられる。また、シリカゲルへの色素の吸着率の違いによって脱色速度が大きく異なった。たとえば、図4のように10ppmメチレンブルー水溶液中に本実験で調整した光触媒シリカゲルを投入して日光下に放置すると、まずメチレンブルーのシリカゲル中への吸着が短時間で起こり、その後に吸着されたメチレンブルーが脱色された。インジゴカルミンのシリカゲルへの吸着は比較的弱く、主に光触媒作用によって水溶液が脱色された。つまり、効

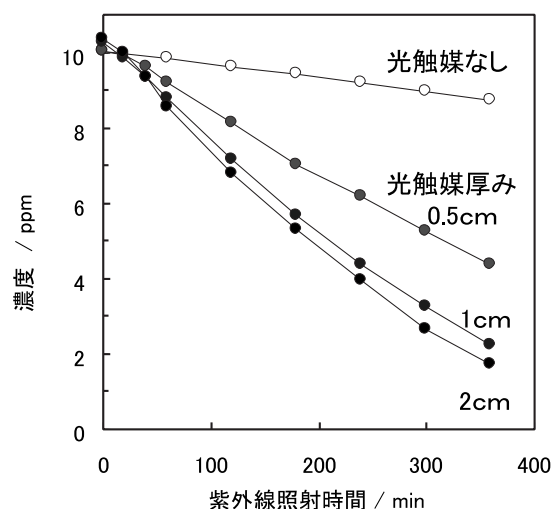


図3 光触媒シリカゲルによるインジゴカルミン10ppm水溶液の分解挙動

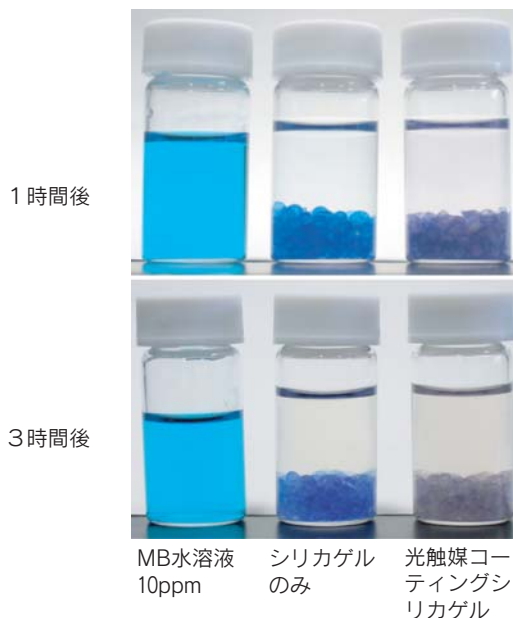


図4 光触媒シリカゲルのメチレンブルー (MB) 吸着と日光による光触媒分解。MB濃度：10ppm

率よく分解するには、処理する有機物の性状にあわせた材料設計が必要であることが示唆された。

#### 4. まとめ

実用化を目的とした予備実験として、ペルオキソ改質アナターゼゾルをコーティングしたシリカゲルを用いて色素水溶液の脱色を行なった。今後、反応速度を向上させるために光触媒担体内部へのコーティング方法、反応装置の構造等の改善を図る予定である。

#### 謝辞

シリカゲルを提供していただいた有限会社ダイヤカセイ様に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) たとえば, 埜田, トコトンやさしい光触媒の本, 日刊工業新聞社 (2002).