

環境汚染有機物除去のための 中空球酸化チタン光触媒の開発

平成 23 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

高橋 国宏

目次

第1章 序論

1-1	光触媒	…1
1-2	中空球酸化チタン	…3
1-3	金属担持酸化チタン	…4
1-4	染料	…5
1-5	分解対象物質	…6
1-6	本研究の目的	…7

第2章 実験

2-1	試薬	…8
2-2	実験装置	…9
2-3	分析機器	…10
2-4	実験操作	…11
2-4-1	炭素球の作製方法	
2-4-2	中空球酸化チタンの作製方法	
2-4-3	金属担持中空球酸化チタンの作製方法	
2-4-4	光触媒実験	
2-4-5	Acid Orange 7 の定量方法	

第3章 結果と考察

3-1	炭素球と中空球酸化チタンの形態観察	…17
3-1-1	炭素球調製時の時間影響	
3-1-2	炭素球調製時の濃度・温度影響	
3-1-3	中空球酸化チタンの TEM 画像	
3-2	中空球酸化チタンの光触媒活性	…23
3-2-1	鋳型に用いる炭素球量の検討	
3-2-1-1	SEM 画像	
3-2-1-2	異なる炭素球量による光触媒活性	
3-2-2	XRD 測定	
3-2-3	焼成温度の検討	
3-2-3-1	SEM 画像	
3-2-3-2	異なる焼成温度による光触媒活性	
3-3	中空球酸化チタンの高活性化	…33
3-3-1	担持金属の検討	
3-3-2	XPS 測定	

3-3-3 Pt 担時量の検討	
3-4 Pt 担持中空球酸化チタンの分析測定	…39
3-4-1 比表面積/細孔分布測定	
3-4-2 PL 測定	
3-4-3 DRS 測定	
 第 4 章 結論	 …45
 参考文献	 …46
 論文目録	 …48
 謝辞	 …49

第 1 章 序論

1-1 光触媒

1-1-1 光触媒

近年、環境汚染物質浄化の一つの手段として半導体光触媒を用いた汚染物質の分解についての研究が活発に行われており、有機塩素化合物や色素など多くの有機汚染物質の分解に関する報告がされている。

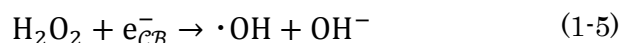
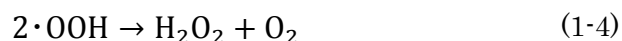
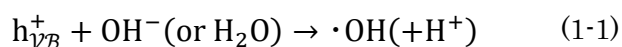
光触媒とは、太陽光などの光を受けてエネルギーの高い状態になり、それを有機物質などの対象物質に与えて無害化する機能を持つ触媒である。光触媒反応は、まず光がないと働かず、表面付近に対象物が存在しないと分解されない。様々な種類の光触媒があるが、幾つかの問題がある。例えば、硫化カドミウム、酸化亜鉛、酸化鉄などを光触媒として水に入れて光を当てると、光触媒自体が分解してしまう光溶解という問題がおこる。一方、酸化チタンは光溶解の心配もなく、耐久性が優れている。

1-2-2 構造

TiO₂は n 型半導体であり、この結晶構造には正方晶系であるルチル型とアナターゼ型、斜方晶系であるブルッカイト型の 3 種類がある。このうち、一般的なものはルチル型とアナターゼ型であり、エネルギーバンド構造の違いからルチル型 (3.0 eV) よりアナターゼ型 (3.2 eV) の方が高光活性であると知られている。また、TiO₂ はほとんどの酸、塩基、有機溶媒に溶解せず、光溶解も起こらない非常に安定な物質である。

1-2-3 光触媒分解機構

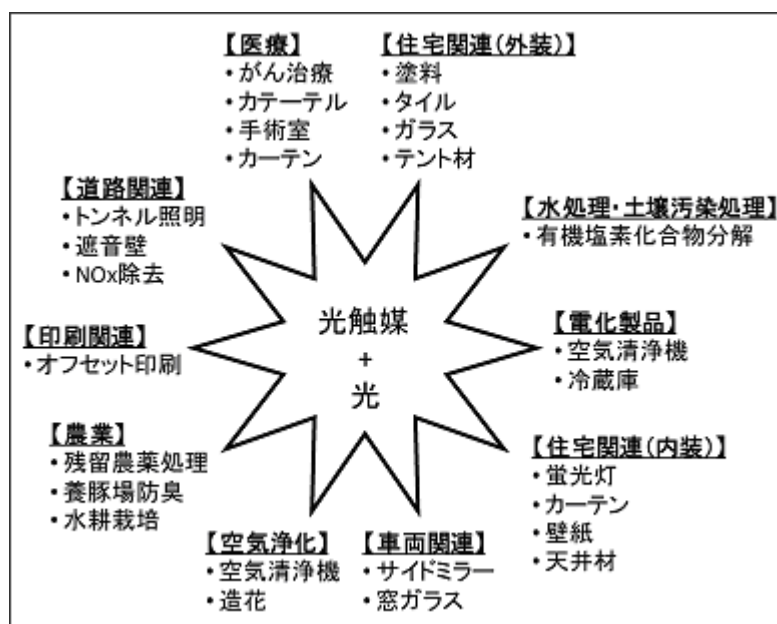
TiO₂による汚染物質の光触媒分解機構は次のように考えられている。TiO₂のエネルギーバンドギャップである 3.2 eV 以上の光（波長が 387 nm 以下の光）を当てると、価電子帯の電子(e_{VB}^-)が伝導帯に励起し、電子・ホール($e_{CB}^- - h_{VB}^+$)対を形成する。価電子帯のホールによって水溶液中のヒドロキシルイオンからヒドロキシルラジカルが生じる(式 1-1)。また、伝導体の電子により酸素がスーパーオキシドラジカルアニオンとなり(式 1-2)、ヒドロペルオキシドラジカル(式 1-3)やヒドロキシルラジカルが生じる(式 1-4,5)。



このようにして生じたラジカル種は酸化力が強く、その中でも特にヒドロキシルラジカルは非常に強い酸化力をもつ。これらによって有機汚染物質の酸化分解が引き起こされる。また、 TiO_2 中に生じたホールでの直接酸化による分解反応も起こりうる。

このような光触媒作用は、これまで研究されてきた有機汚染物質の他に、農薬や難分解性である環境ホルモンの分解にも応用が可能であると考えられる。

光触媒作用を応用した製品は、住宅関連、電化製品、車両、道路関連、農業、水処理、衣料、生活用品、医療分野など、これまでに数多く登場してきた。[1]



1-2. 中空球酸化チタン

ナノサイズの酸化チタン(TiO_2)の光触媒特性は、汚染物質分解[2]、水素の生産[3]、金属の除去[4] の分野で広範囲に応用研究されており、酸化チタンの光触媒活性にとって、形態や微小構造は調製状態や方法によって顕著に影響するということが明らかである[5~7]。

近年、中空球酸化チタンは、高集光性、低密度、高表面積、表面透過性の理由から、非常に注目されている[8]。中空構造の作り方として、テンプレート法[9]、超音波化学法[10]、水熱法[11]など、様々な方法が中空球構造をもつ無機物質の調製のための手順として報告されている。

一般に、無機物質の中空球構造を作成する場合、鋳型としてシリカやポリスチレン粒子のようなコロイド状粒子を用いられたが[12~17]、それらの除去過程が環境に対して有害であった。

近年、Sun らはコロイド状の炭素球の調製を報告した[18,19]。コロイド状の炭素球の表面は親水性であり、OH 基や C=O 基の分配をもつため、表面修飾の必要がない。鋳型としてコロイド状炭素球を用いて中空球酸化チタンを調製することで、より環境に優しい中空球構造を持つ光触媒の創製が期待される。

1-3. 金属担持酸化チタン

太陽光は、波長 400 nm 以下のいわゆる紫外光の含有率はわずか 4 %程度にすぎず、可視光領域(400 nm から 700 nm まで)は約 40 %、残りが近赤外領域である。また、蛍光灯などの室内灯にも紫外光はわずかに含まれるが、ほとんどが可視光である。最も利用されている光触媒である TiO_2 は、波長が 387 nm 以下のいわゆる紫外光しか吸収しないため、太陽光や室内灯の利用に制限がかかる。このため、光触媒作用を可視光照射下で発現する可視光応答型光触媒の開発は重要な課題である。近年、金属イオンドープ、可視光増感型、窒素イオンドープなどの方法で TiO_2 を改良した可視光応答型光触媒の研究が行われている。

また、 TiO_2 に紫外光を照射した場合、伝導帯に電子が、価電子帯に正の電荷を帯びたホールが生成する。しかし、 TiO_2 に格子欠陥などがあると電子とホールが捕捉され、再結合し熱となって消滅する。このため、電荷分離を促進し、電子とホールによる再結合を抑制することができれば、光触媒活性が向上すると考えられる。

TiO_2 に白金などの金属を担持することで光触媒活性が向上することが報告されている。金属は電子を捕捉しやすいため、 TiO_2 内で光照射により生成した電子は、金属に拡散し捕捉される。電子が貯まった金属は還元サイトとして働き、電子を吸着反応物に渡しやすくする。 TiO_2 から金属へ電子が円滑に流れることで電荷分離を促進し、電子と正孔の再結合を抑制することにもなり、光触媒活性向上につながる。

金属担持酸化チタンの可視光応答作用により、環境負荷の少ない太陽光や室内光を光源に利用できると考えられる。また、電子とホールの再結合を抑制できることから染料のような有機汚染物質をより迅速に分解することができると考えられる。

1-4 染料

染色工業は多量の水を消費する産業であり、かつ少量多品種の生産形態をとっている場合が多く、また、多種の染料や染色助剤を使用しているため、従来から水環境への汚染が問題になっていた[20-23]。また、織物産業による廃液は、廃棄容量と廃液組成の両方を考慮すると、すべての産業部門の中で最も汚染された廃液であると考えられる[24]。これはアゾ染料において特に忠実であり、アゾ基(-N=N-)の存在によって特徴づけられ、それは市販の染料の最も重要な部類を構成する[24,25]。一般に、生物分解不可能なアゾ染料は[26]、その毒性やその前駆物質、分解生産物の潜在による発癌性が原因となり、特定の環境懸念を引き起こすと言われている[27,28]。

現在、産業廃水処理における洗浄技術や洗浄過程は、国際的排出基準や規制(ISO 14001, October 1996)を満たすために研究されている。近年、染料などの産業廃液に存在する有機汚染物質の化合物処理に対して様々な方法が提案されている[29-33]。

近年、環境浄化における 21 世紀の新たな切り札として酸化チタン光触媒が脚光を浴びている。1972 年に、藤嶋・本多効果として *Nature* に掲載されて以降、有害物質を排出しない酸化チタン光触媒を使用した検討が多分野で行なわれるようになり、水環境浄化の分野においても検討されるようになってきた[34]。

1-5. 分解対象物質

1-5-1 アゾ染料

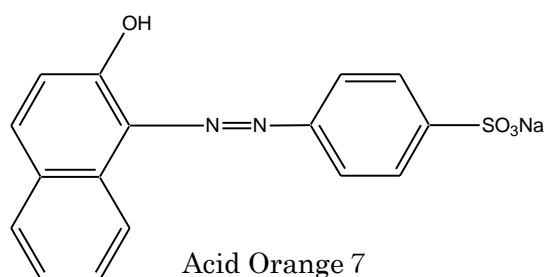
合成染料は 19 世紀の中頃から作られるようになった。原料には、石炭から製鉄用コークスをつくる時に副生するコールタールが用いられた。それまでは、捨てれば魚が死に、悪魔の水とも呼ばれていたコールタールが貴重な資源に変わり、有機合成化学工業が始まった。現在では、約 9000 種の染料が合成されており、その約 70 %がアゾ基 (-N=N-) を持つアゾ染料である。

一般に、有機化合物が色を持つのは、単結合と二重結合とが交互に連結している場合である。ベンゼン環やナフタレン環などもその一部として有効である。特に発色の原因となる部分を発色団といい、アゾ基も発色団に含まれる。

アゾ染料とは、アゾ基を分子内に持つ合成染料の総称である。このアゾ染料や、塗料に含有するアゾ顔料などアゾ系化合物の構造中のアゾ基 (-N=N-) は、人体における酵素作用によって還元切断されるとアミン類を生成することが分かっている。このアミン類の中には体内摂取時に発癌性物質となるものがあり、人体に有害であるということから国によっては法規制により使用が制限・禁止されています。国内においてもグリーン調達規制が検討されており、今後特定アミン類について、法律により規制されることが予想されます[35-36]。

1-5-2 Acid Orange 7

アゾ染料には、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、建染染料、分散染料、反応染料、蛍光増白染料等に分類することができ、用途に応じて用いられる。酸性染料に代表される Acid Orange 7 は水に可溶で、羊毛、絹、ナイロン等に染色できる。現在、Acid Orange 7 (AO7) の光触媒分解や無機化における研究がいくつか報告されている[37-38]。



1-6 本研究の目的

近年、環境汚染物質浄化の一つの手段として半導体光触媒である酸化チタンを用いた汚染物質の分解についての研究が活発に行われており、有機塩素化合物や色素など多くの有機汚染物質の分解に関する報告が行われている。

また、中空球構造を持つ酸化チタンは高集光性、低密度、高表面積、表面透過性の理由から非常に注目されています。一般に、無機物質の中空球構造を作成する場合、鋳型としてシリカやポリスチレン粒子のようなコロイド状粒子を用いられたが、それらの除去過程が環境に対して有害であった。そこで、環境に優しい鋳型として、その表面が親水性である炭素材料を用いることにした。

本研究では、炭素材料を鋳型とする中空球酸化チタンの創製を行い、**Acid Orange 7**を分解対象物質として調製した中空球酸化チタンの光触媒活性を検討した。さらに、Pt 担持処理を行った中空球酸化チタンの光触媒活性を検討した。

第2章 実験

2-1. 試薬

・ グルコース	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	和光純薬工業(株)
・ チタンブトキシド	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	和光純薬工業(株)
・ メタノール	CH_3OH	ナカライテスク(株)
・ エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ナカライテスク(株)
・ エタノール(脱水)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	和光純薬工業(株)
・ Acid Orange 7	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$	和光純薬工業(株)
・ 硝酸銀	AgNO_3	ナカライテスク(株)
・ ヘキサクロロ白金酸六水和物	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich JAPAN(株)
・ ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
		Aldrich Chem.(株)

2-2. 実験装置

・密閉型高圧用反応分解容器	HU-100	三愛科学(株)
(PTFE 製試料容器+耐圧ステンレス製外筒)		
・パイレックスガラス製反応容器	50 mL	(株)井内盛栄堂
・マグネティックスターラー	HS-360HS	(株)井内盛栄堂
・回転子	20 mm × ϕ 7 mm	(株)井内盛栄堂
・化学天秤	AEG-120	(株)島津製作所
・ホットスターラー	TR-500H	Pasollna
・紫外線強度計	UVR-340	(株)カスタム
(測定波長領域 ; 290-390 nm)		
・キセノンランプ (4.2 kW)		ウシオ電機(株)
・減圧濾過用フィルターホルダー	KG-47	
		アドバンテック東洋(株)
・減圧容器	VT-500	
		アドバンテック東洋(株)
・吸引ポンプ	FTR-10A	岩城硝子(株)
・メンブランフィルター		
		アドバンテック東洋(株)
(セルロース混合エステル、孔径 0.2 μ m)		
(PTFE、孔径 0.2 μ m)		
・卓上型温度調節器	TXN-400E	アズワン(株)

2-3. 分析機器

- ・ 走査型電子顕微鏡(SEM) : S-4000 (株)日立製作所
- ・ 透過型電子顕微鏡(TEM) : H-7000 (株)日立製作所
- ・ 紫外可視分光光度計 : UV-1650PC (株)島津製作所
- ・ 紫外可視分光光度計 : UV-2450 (株)島津製作所
- ・ 分光蛍光光度計 : RF-5300PC (株)島津製作所
- ・ 自動比表面積/細孔分布測定装置 : TriStar3000 (株)島津製作所
- ・ 粉末 X 線回折測定装置(XRD) : RINT-UltimaIV (株)リガク
- ・ 走査型 X 線光電子分光分析装置(XPS) : PHI Quantera SXM ULVAC-PHI(株)

2-4. 実験操作

2-4-1 炭素球の作製

PTFE 製容器 (100 mL) にグルコース 6 g と蒸留水 40 mL を入れてステンレス容器で密閉し、180 °C の水熱処理を 4 時間行った。その後、蒸留水、エタノールで数回濾過洗浄した後、得られた固形物をデシケーター内で 60 °C、12 時間、減圧乾燥し、メノウ鉢で粉砕した。

生成手順を Scheme 2-4-1 に示す。

2-4-2 中空球酸化チタンの作製

エタノール 24 mL に蒸留水 0.3 mL と作製した炭素球 0.1 g を入れ、攪拌した。さらに、攪拌しながら $\text{Ti}(\text{Obu})_4$ を 1 g 含むエタノール(脱水)6 mL を添加し、攪拌した。それから 100 °C の水熱処理を 1.5 時間行った。その後、エタノールで数回濾過洗浄した後、得られた固形物をデシケーター内で 60 °C、12 時間、減圧乾燥し、メノウ鉢で粉砕した。その後 450、500、600 °C で 2 時間焼成した。生成手順を Scheme 2-4-2 に示す。

2-4-3 金属担持中空球酸化チタンの作製

作製した中空球酸化チタン 100 mg に対し、重量比が 0-5.0 wt% となるように $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、 AgNO_3 水溶液を 27 mL 調製し、その溶液に作製した中空球酸化チタンを加えた。その溶液を攪拌しながらキセノンランプで 2 時間照射した。さらに、3 mL のメタノールを添加し、さらに 2 時間照射することにより、金属を光析出させた。その溶液を濾過後、60 °C で 12 時間乾燥させた。

生成手順を Scheme 2-4-3(白金担持)に示す。

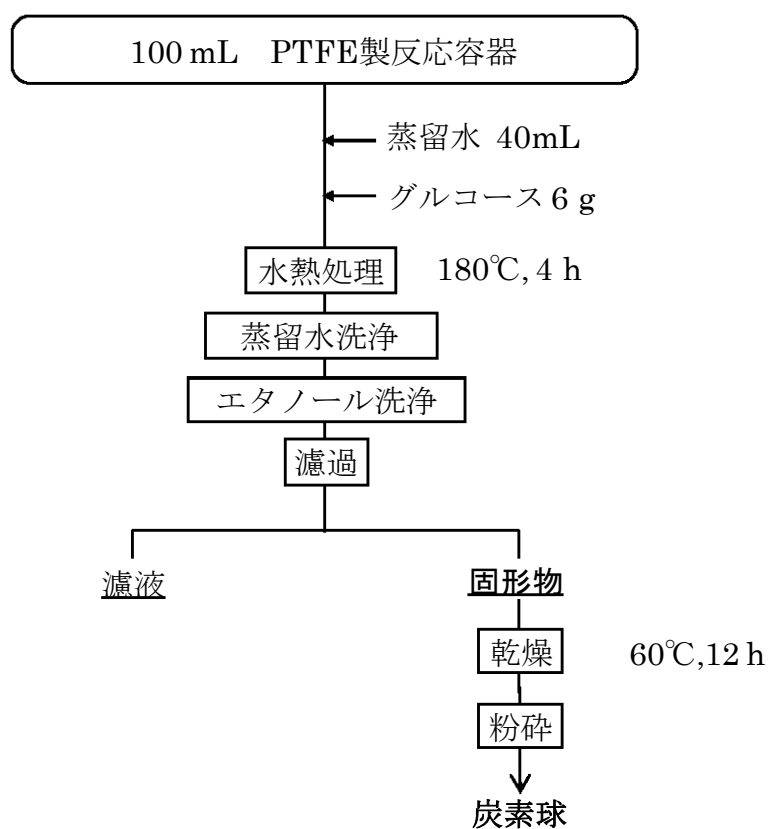
2-4-4 光照射実験

パイレックスガラス製反応容器に Acid Orange 7 水溶液(30 mg/L) 30 mL と光触媒 20 mg を加えた。その後、攪拌しながら 4.5 mW/cm² キセノンランプによって光を照射し、0-180 分間行った。反応温度は熱吸収ガラスで約 25 °C に保ち、高温にならないようにした。それから、紫外線照射した染料を濾過し、それぞれ溶液を回収した。

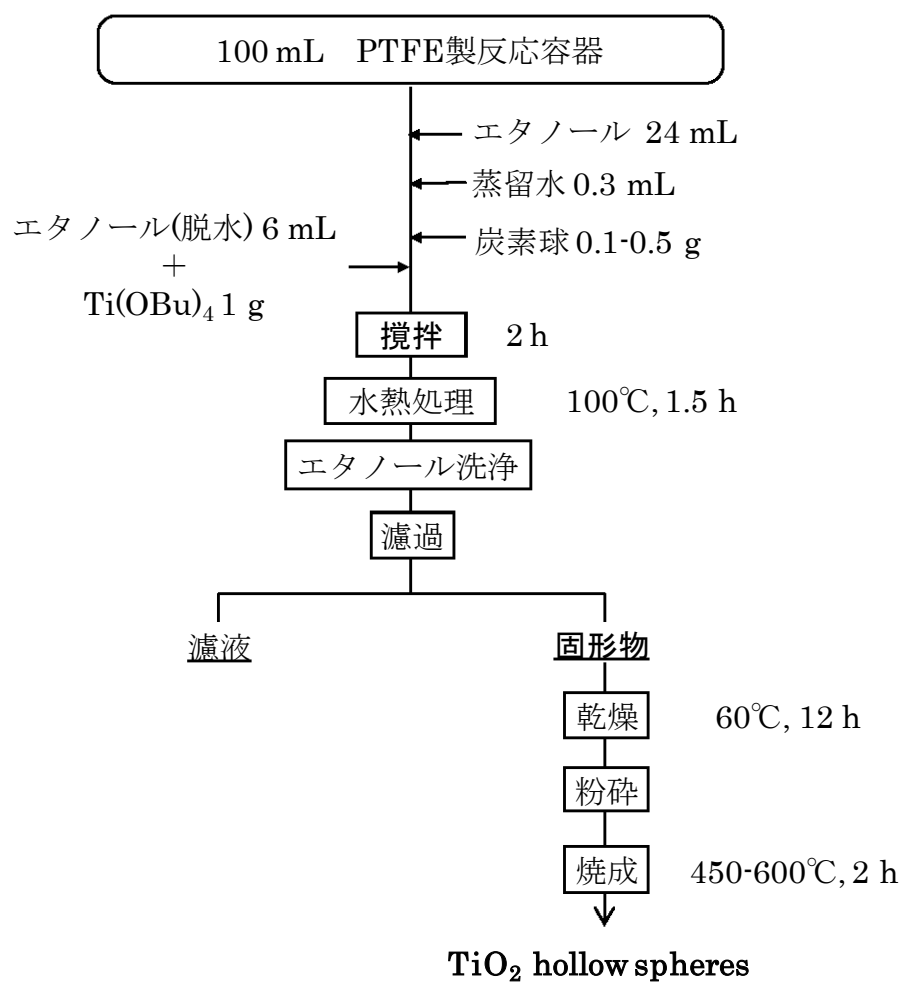
実験装置図を Fig. 2-4-4 に示す。

2-4-5 Acid Orange 7 の定量方法

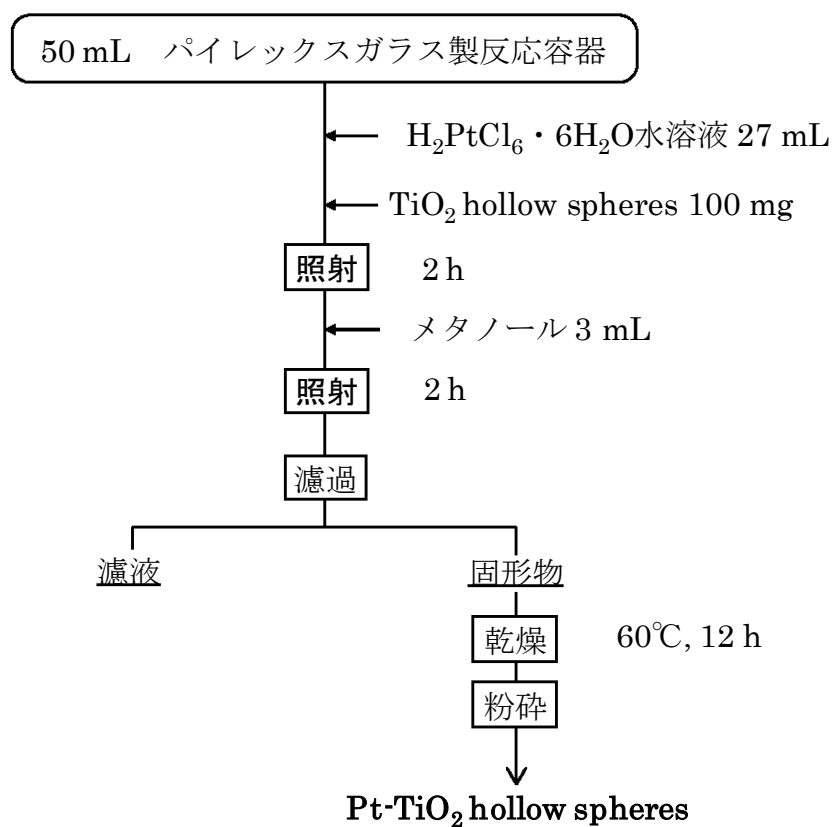
UV-probe 2.21 というソフトを起動し、紫外可視分光光度計 UV-1650PC を用いて紫外可視領域の吸光度を測定した。まず、Baseline として蒸留水を 4 mL 入れて測定した後、回収した溶液を 4 mL 入れて測定した。その時、2、3 回共洗いをを行った。回収した溶液それぞれの吸光度を測定し、初期吸光度に対する割合から算出することによって、紫外線照射後の Acid Orange 7 の定量を行った。また、Acid Orange 7 の最大吸収波長を 485 nm とした。



Scheme 2-4-1. Preparation of Carbon spheres.



Scheme 2-4-2. Preparation of TiO_2 hollow spheres.



Scheme 2-4-3. Preparation of Pt- TiO_2 hollow spheres.

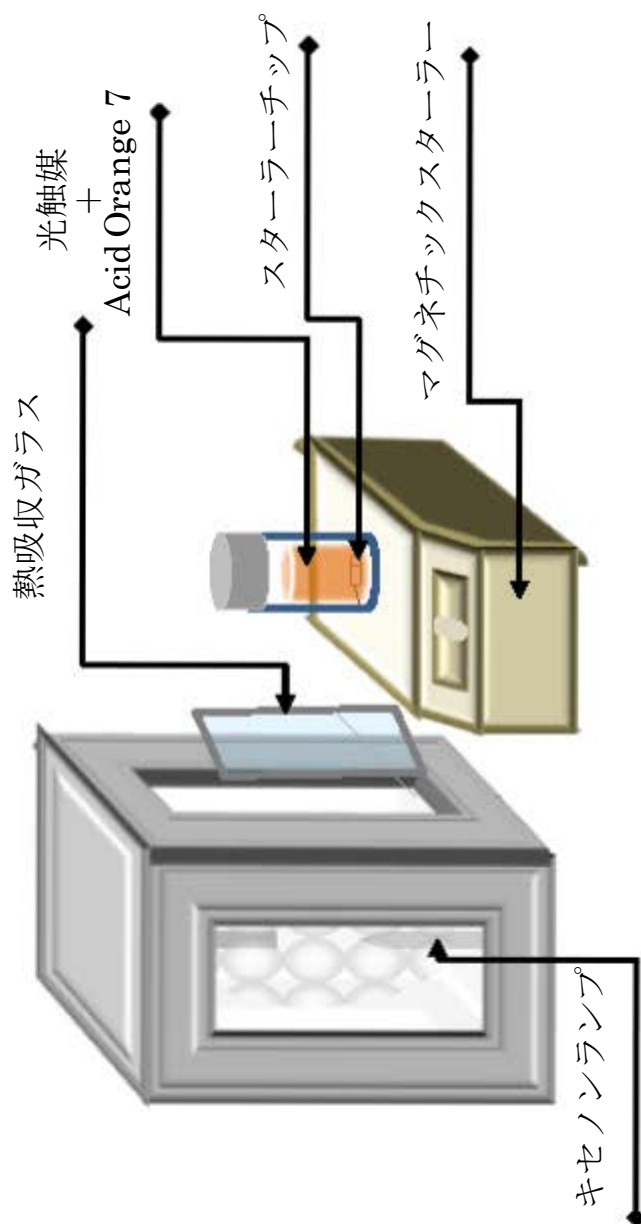


Fig. 2-4-4. Photoreactor in photocatalytic degradation of Acid Orange 7.

第3章 結果と考察

3-1 炭素球と中空球酸化チタンの形態観察

3-1-1 炭素球調製時の時間影響

走査型電子顕微鏡(SEM)は、物質の形態を調べることができる。そこで、炭素球の水熱合成時の温度条件による影響を SEM 画像で確認した。

このときの他条件は温度条件 180 °C、濃度条件 0.8 M で行った。

実験結果を Fig.3-1-1.に示す。(a)が時間 4 h、(b)が時間 6 h、(c)が時間 6 h、(d)が時間 8 h の炭素球の SEM 画像である。

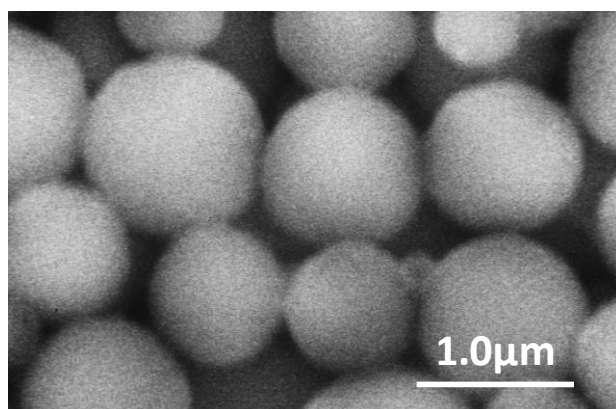
(a)より、粒径が約 700 nm～800 nm の炭素球が得られた。

(b)より、粒径が約 700 nm～1300 nm の炭素球が得られた。

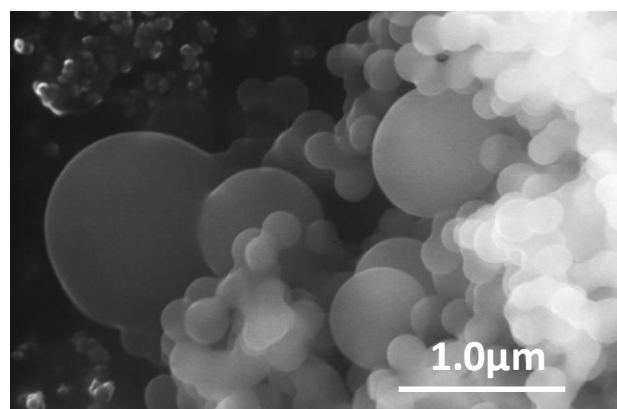
(c)より、粒径が約 2500 nm～3000 nm の炭素球が得られた。

(d)より、粒径が約 3000 nm～5000 nm の炭素球が得られた。

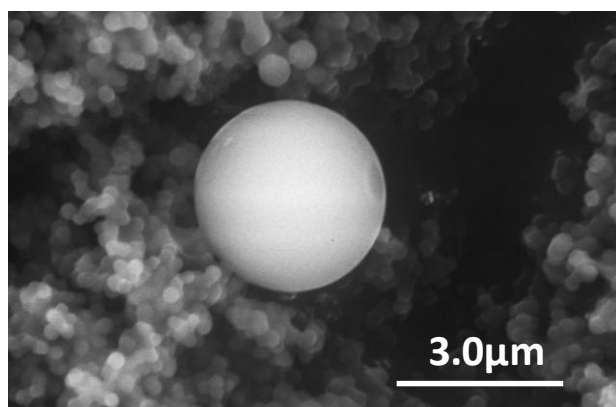
Fig.3-1-1.より、4 h より時間を増加させると、順番に粒径が大きくなったが、(a)の 4 h 以外は収率がかなり悪い結果となった。そのため、最も収率の良かった 4 h を選択した。



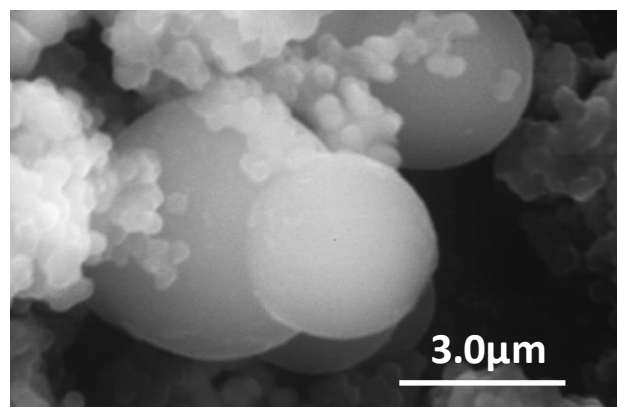
(a)4h



(b)6h



(c)8h



(d)10h

Fig.3-1-1. SEM images of carbon spheres produced by heating at 180°C under various times :(a)4h、(b)6h、(c)8h、(d)10h

3-1-2 炭素球調製時の濃度・温度影響

次に、炭素球の水熱合成時の濃度条件による影響を SEM 画像で確認した。このとき、他条件は温度条件 180 °C、時間条件 4 h で行った。

実験結果を Fig.3-1-2.に示す。(a)が濃度 0.5 M(グルコース : 3.6 g)、(b)が濃度 0.8 M(グルコース : 6.0 g)、(c)が濃度 1.0 M(グルコース : 7.2 g)、(d)が濃度 1.5 M(グルコース : 10.8 g)の炭素球の SEM 画像である。

(a)より、粒径が 500 nm~1000 nm の炭素球が得られた。

(b)より、粒径が 700 nm~1000 nm の炭素球が得られた。

(c)より、粒径が 200 nm~600 nm の炭素球が得られた。

(d)より、粒径が 100 nm~300 nm の炭素球が得られた。

Fig.3-1-2.より、0.8 M より濃度が増加すると、徐々に粒径が小さくなった。最も均一な大きさであった 0.8 M を選択した。

また、炭素球の水熱合成時の温度条件による影響を検討したが、120 °C、140 °C、160 °Cの場合では、生成物は存在せず液体のままであり、180 °Cの場合では、沈殿物が生成しており、200 °C、220 °Cの場合では、カスカスの物質が生成した。カスカスの物質は静電気の影響で飛散してしまうため、180 °Cを選択した。

以上の結果より、最適な炭素球の水熱合成条件は、濃度条件を 0.8 M、温度条件を 180 °Cとして、以後の実験を行った。

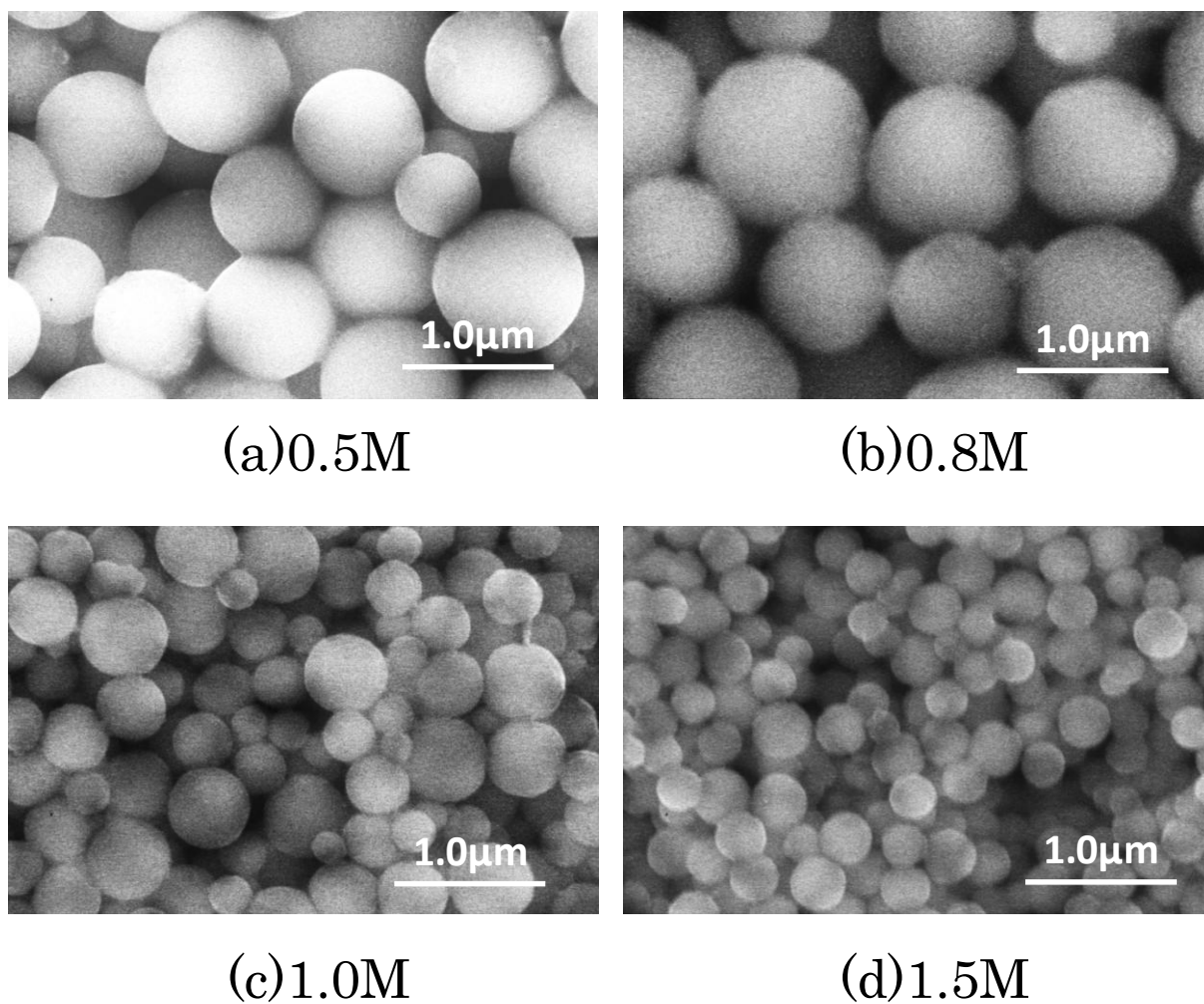


Fig.3-1-2. SEM images of carbon spheres produced by heating at 180°C for 4 h under various concentrations : (a)0.5M、(b)0.8M、(c)1.0M、(d)1.5M.

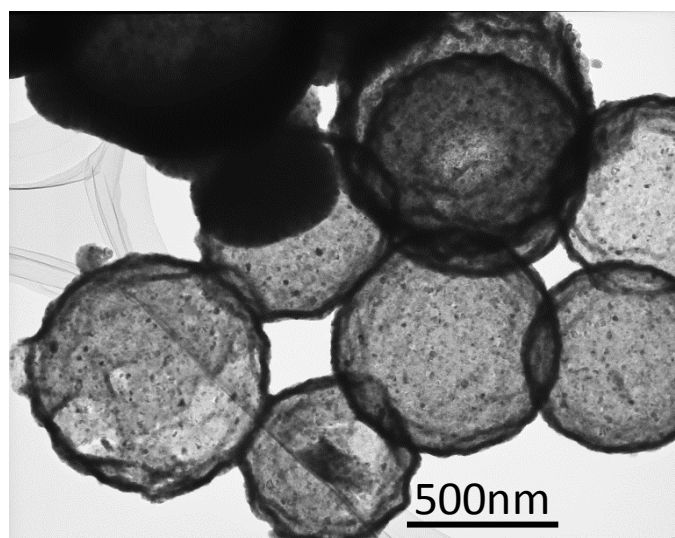
3-1-3 中空球酸化チタンの TEM 画像

透過型電子顕微鏡(TEM) は、試料の構造を調べることができる。そこで、中空球酸化チタンと Pt 担持中空球酸化チタンの構造の違いを明らかにするために、TEM 測定を行った。

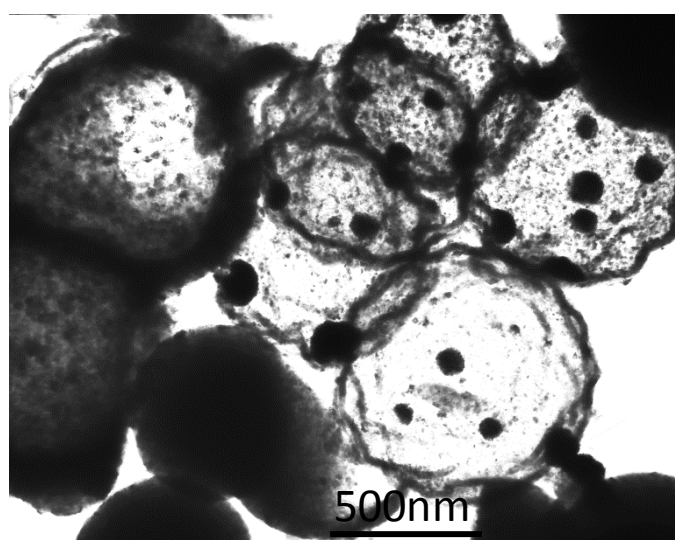
実験結果を Fig. 3-1-3 に示す。(a)が 500 °C焼成中空球酸化チタン、(b)が 500 °C焼成 2.0 wt%Pt 担持中空球酸化チタンの TEM 画像である。

(a)より、中空球酸化チタンは粒径が約 625 nm～800 nm であり、その殻の厚さは約 30nm であった。また、球状粒子の端と中心のコントラストの違いは中空球構造であることを示す。

(b)より、Pt 担持中空球酸化チタンは粒径が約 625 nm～875 nm であり、その殻の厚さは約 30 nm であり、中空球酸化チタンとほぼ等しい値であった。また、粒子表面に直径が約 50 nm～175 nm の大きさの Pt が担持されていることも確認できた。



(a) Titania hollow spheres



(b)Pt-doped titania hollow spheres

Fig.3-1-3. TEM images of (a)Titania hollow spheres, (b)Pt-doped titania hollow spheres.

3-2 中空球酸化チタンの光触媒活性

3-2-1 鋳型に用いる炭素球量の検討

ここでは、中空球酸化チタン調製時に鋳型として用いた炭素球量の違いによる光触媒活性の影響を検討した。

3-2-1-1 SEM 画像

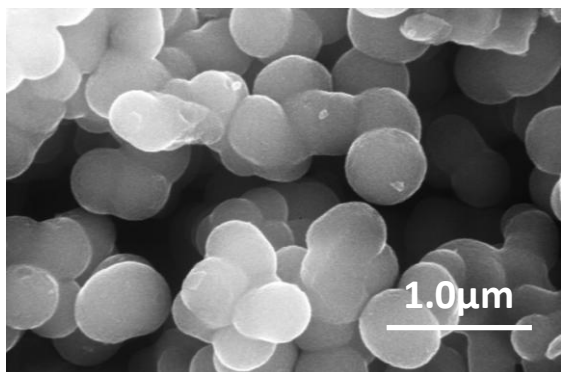
実験結果を Fig.3-2-1-1.に示す。(a)が炭素球 100 mg、(b)が炭素球 300 mg、(c)が炭素球 500 mg を鋳型として用いた時の中空球酸化チタンの SEM 画像である。

(a)より、粒径が約 400 nm～600 nm の中空球酸化チタンが得られた。

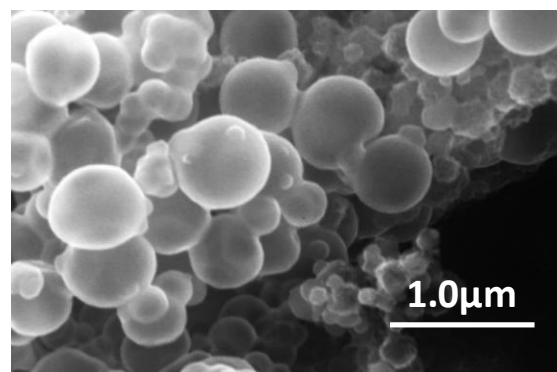
(b)より、粒径が約 200 nm～900 nm の中空球酸化チタンが得られた。

(c)より、粒径が約 300 nm～600 nm の中空球酸化チタンが得られたが、(a)と(b)に比べて、粒径が崩れていた。

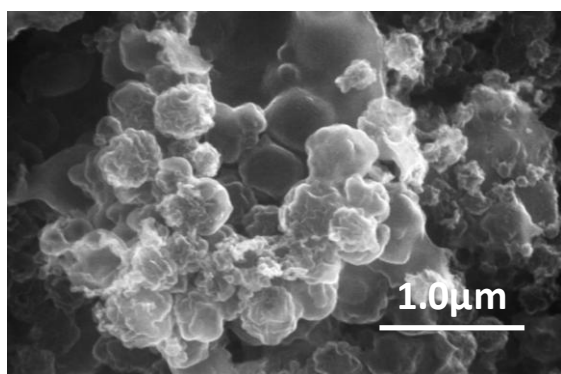
これらの炭素球を用いて、光触媒実験を行った。



(a) 100mg



(b) 300mg



(c) 500mg

Fig.3-2-1-1. SEM images of TiO_2 hollow spheres produced by various template amount (a)100 mg、(b)300 mg、(c)500 mg.

3-2-1-2 異なる炭素球量による光触媒活性

実験条件を Table 3-2-1 に、実験結果を Fig.3-2-1-2 に示す。これらの結果から、炭素球の量が少ない場合、炭素球に対してのチタンの割合が多くなること、一方で、炭素球の量が多い場合、炭素球に対してのチタンの割合が少なくなることが焼成過程において中空球酸化チタンの作製に影響を与えていると考えられる。

Fig.3-2-1-2.より、炭素球量が 100 mg のとき、最も高い光触媒活性を示した。従って、最適炭素球量を 100 mg とし、以後の実験を行った。

Table 3-2-1. Experimental conditions.

Acid Orange 7	: 30mg/L
Sample volume	: 30mL
Catalyst amount	: 20mg
Carbon spheres amount	: 50、100、300、500mg
Light intensity	: 4.5mW/cm ²
Calcination temperature	: 500°C
Calcination time	: 2h
Irradiation time	: 3h
Reaction temperature	: 25°C

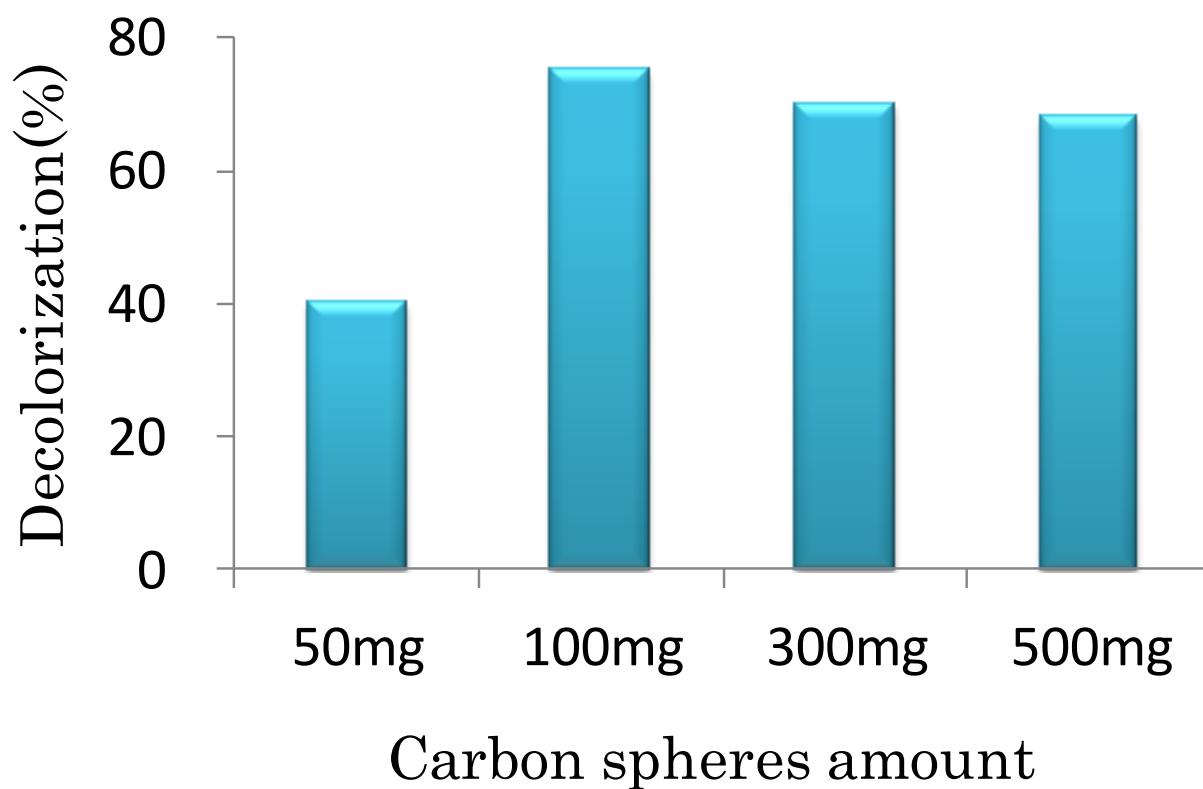


Fig.3-2-1-2. Effect of Carbon spheres amount on the photocatalytic decolorization of Acid Orange 7.

3-2-2 XRD 測定

ここでは、作製した試料を同定するために、物質の原子・分子の配列状態によって、物質特有のパターンを試料の粉末 X 線回折による測定結果を Fig.3-2-2. に示す。X 線回折パターンによる結晶相は 450 °C、500 °Cにおいて、酸化チタンのアナターゼ相と一致した。また 600 °Cにおいてルチル相が、2.0 wt%Pt 担持酸化チタンにおいて Pt 相が微量ではあるが検出された。従って、450 °C、500 °Cにおいてアナターゼ相であること、600 °Cにおいてルチル相が含まれること、2.0 wt%Pt 担持中空球酸化チタンにおいて Pt が担持できたことが分かった。

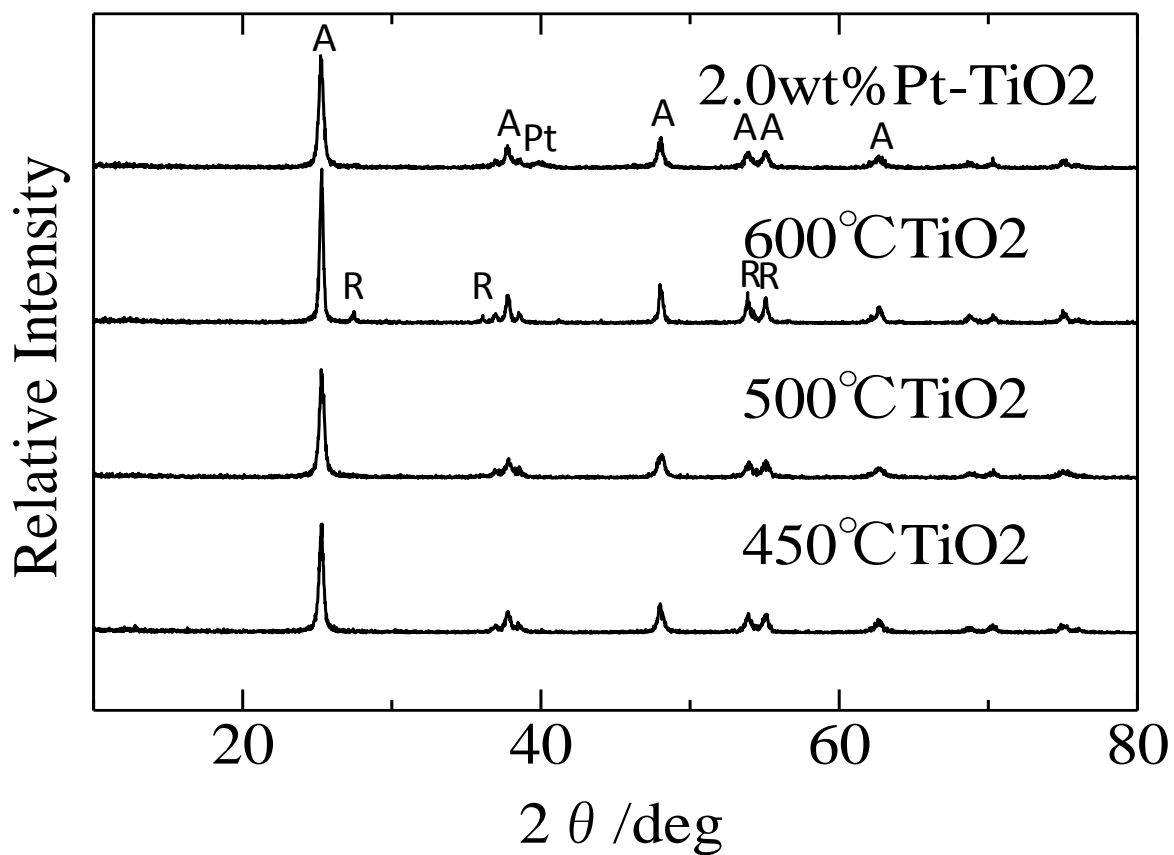


Fig.3-2-2. X-ray powder diffraction of titania hollow spheres calcined at different temperature and Pt-doped titania hollow spheres (peak assignment: A, anatase ; R, rutile ; Pt, platinum).

3-2-3 焼成温度の検討

まず、酸化チタンは焼成温度を上げていくと、アモルファス、アナターゼ、ルチルの結晶相が現れる。アモルファス状態は、表面積は大きいもののバルク中に大きな格子欠陥を含んでいる。光触媒としては大きな表面積が望ましいが、バルク中の欠陥は電子や正孔をトラップしやすく、再結合の場となるため、欠陥が多いと光触媒活性は低くなる。焼成温度を高くすると、結晶化が進みアナターゼやルチル相が生成する。徐々に欠陥は減少し、再結合中心が減ることで光触媒には望ましい状態になるが、結晶化が進むにつれ粒子成長し表面積は減少する。すなわち、焼成温度が上がると、光触媒反応に望ましい結晶性は向上するが表面積は減少するように変化するため、光触媒合成に最適な焼成温度が現れると考えられる。そこで、Acid Orange 7 の脱色に対する焼成温度の影響について検討した。

3-2-3-1 SEM 画像

実験結果を Fig.3-2-3-1.に示す。(a)が焼成温度 450 °C、(b)が焼成温度 500 °C、(c)が焼成温度 600 °C、(d)が鋳型なしの焼成温度 500 °Cで焼成した時の中空球酸化チタンの SEM 画像である。

(a)より、粒径が約 200 nm～500nm の中空球酸化チタンが得られた。粉末の色が灰色であったことから、炭素球が残っていると考えられる。

(b)より、粒径が約 300 nm～500 nm の中空球酸化チタンが得られた。

(c)より、粒径が約 300 nm～500 nm の中空球酸化チタンが得られた。(b)と比較して、個々の粒子が壊れていた。

(d)より、粒径が約 300 nm～500 nm 粒子状酸化チタンが得られた。粒子状酸化チタンは、(a)～(c)の中空球酸化チタンとは異なり、気孔のようなものは見られなかった。

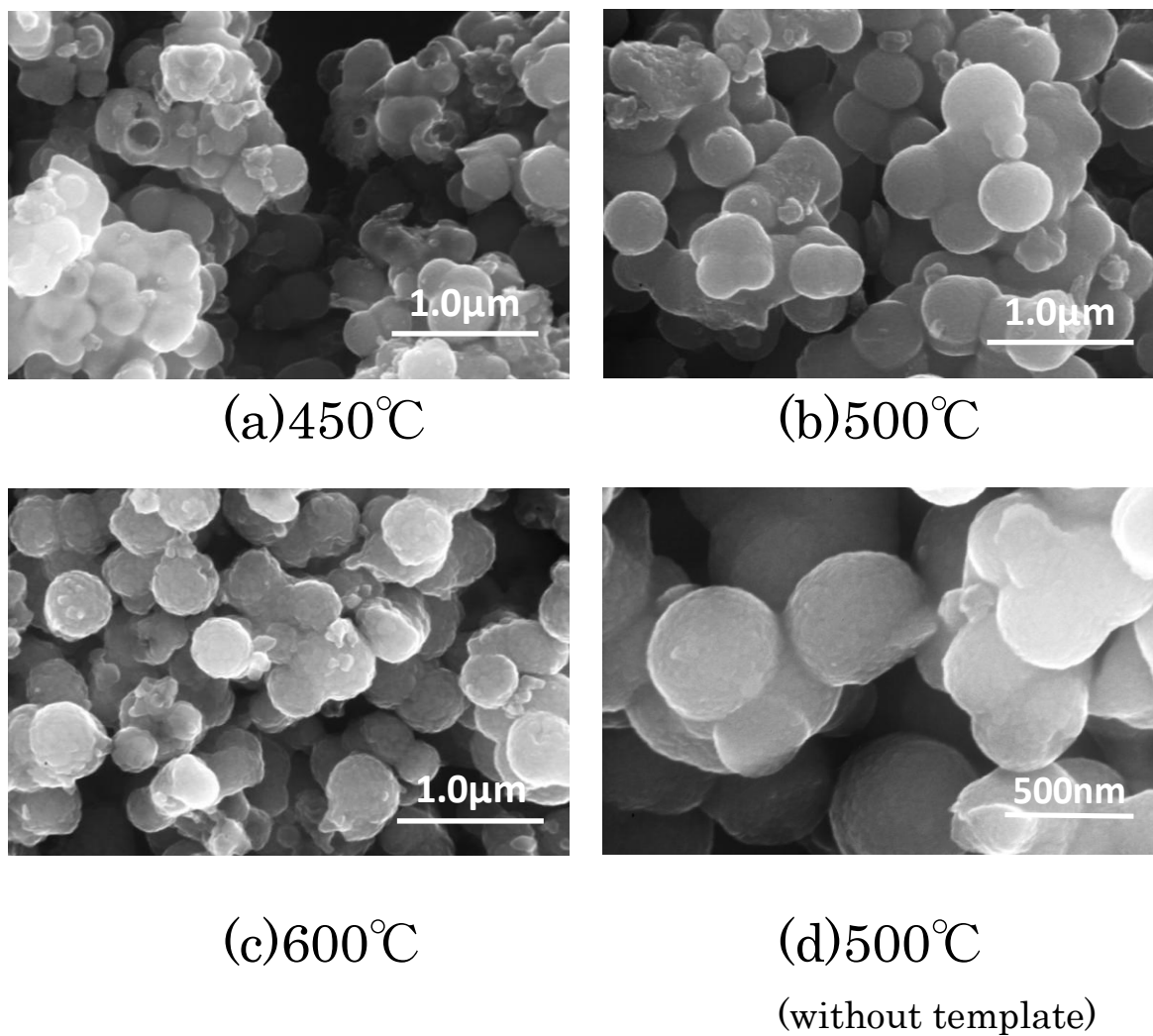


Fig.3-2-3-1. SEM images of TiO_2 hollow spheres produced by various calcination temperature : (a)450°C、(b)500°C、(c)600°C、 and (d) Titania particulate(500°C).

3-2-3-2 異なる焼成温度による光触媒活性

実験条件を Table 3-2-3.に、実験結果を Fig.3-2-3-2.に示す。最初の 30 分間 (dark)は、吸脱着平衡を確認するため、暗室で攪拌を行ったが、ほとんど吸脱着の影響は見られなかった。Fig.3-2-3-2.より、500 °Cの焼成条件において、3 時間で 75 %の脱色と最も高い光触媒活性を示した。また、450 °Cの焼成条件では、焼成されなかった炭素球が残ったため、600 °Cの焼成条件では、アナターゼ型がルチル型へと相転移したため、鑄型なしの 500 °Cの焼成条件では、粒子状であることから密度が高いため、といったことが原因で中空球の 500 °Cの焼成条件より光触媒活性が低くなったと考えられる。従って、最適焼成温度を 500 °Cとして、以後の実験を行った。

Table 3-2-3. Experimental conditions.

Acid Orange 7	: 30mg/L
Sample volume	: 30mL
Catalyst amount	: 20mg
Carbon spheres amount	: 0, 100mg
Light intensity	: 4.5mW/cm ²
Calcination temperature	: 450, 500, 600°C
Calcination time	: 2h
Irradiation time	: 0, 60, 120, 180min
Reaction temperature	: 25°C

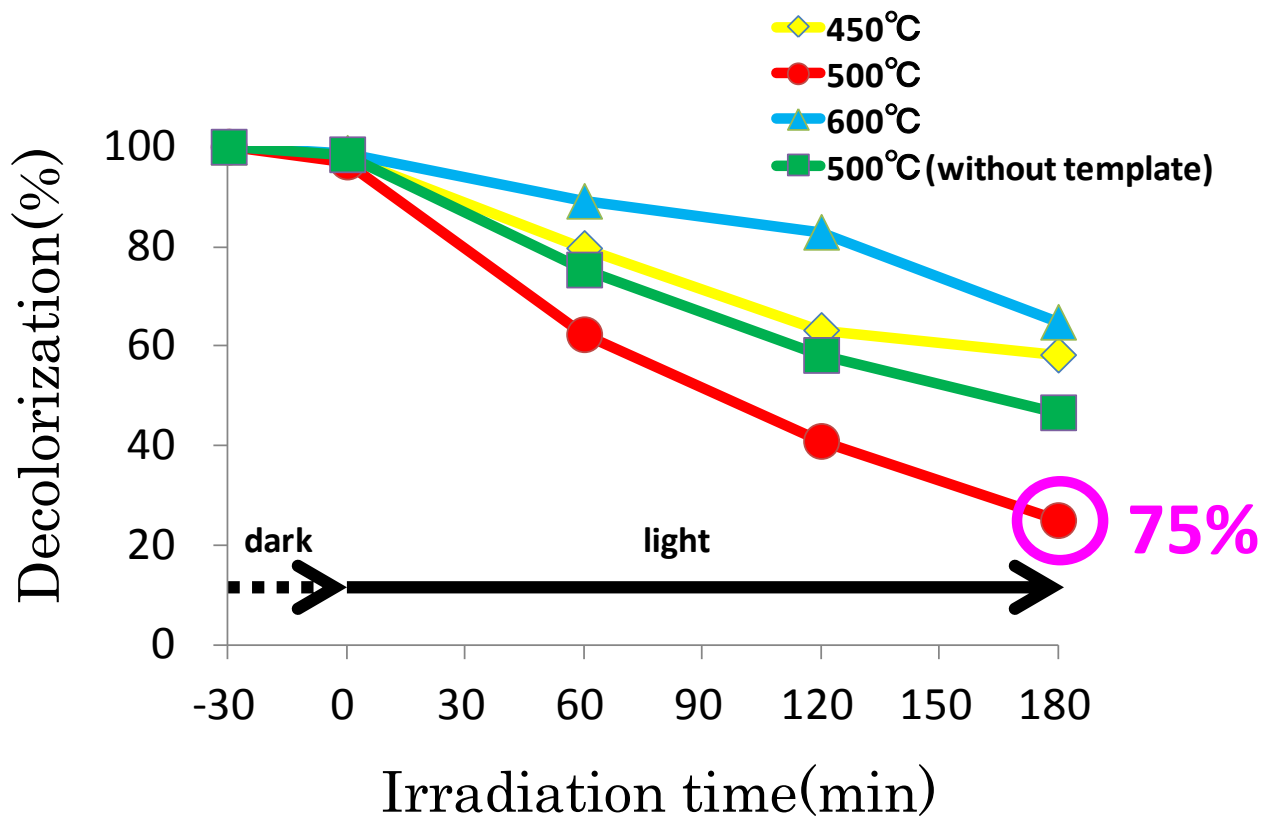


Fig.3-2-3-2. Kinetics of AO7 degradation in the presence of titania hollow spheres calcined at different temperature and titania spheres without template.

dark:without irradiation 、 light:with irradiation

3-3 中空球酸化チタンの高活性化

3-3-1 担持金属の検討

ここでは、さらに光触媒活性を向上させるために、中空球酸化チタンに貴金属を担持させ、異なる金属担持による光触媒活性の影響を検討した。

実験条件を Table 3-3-1.に、実験結果を Fig.3-3-1.に示す。Fig.3-3-1.より、Pt を担持させたとき、最も高い光触媒活性を示し、飛躍的な光触媒活性の向上がみられた。従って、最適担持金属として Pt を用いて、以後の実験を行った。

Table 3-3-1. Experimental conditions.

Acid Orange 7	: 30mg/L
Sample volume	: 30mL
Catalyst amount	: 20mg
Doped metal amount	: 1.0wt%
Carbon spheres amount	: 100mg
Light intensity	: 4.5mW/cm ²
Calcination temperature	: 500°C
Calcination time	: 2h
Irradiation time	: 0、60、120、180min
Reaction temperature	: 25°C

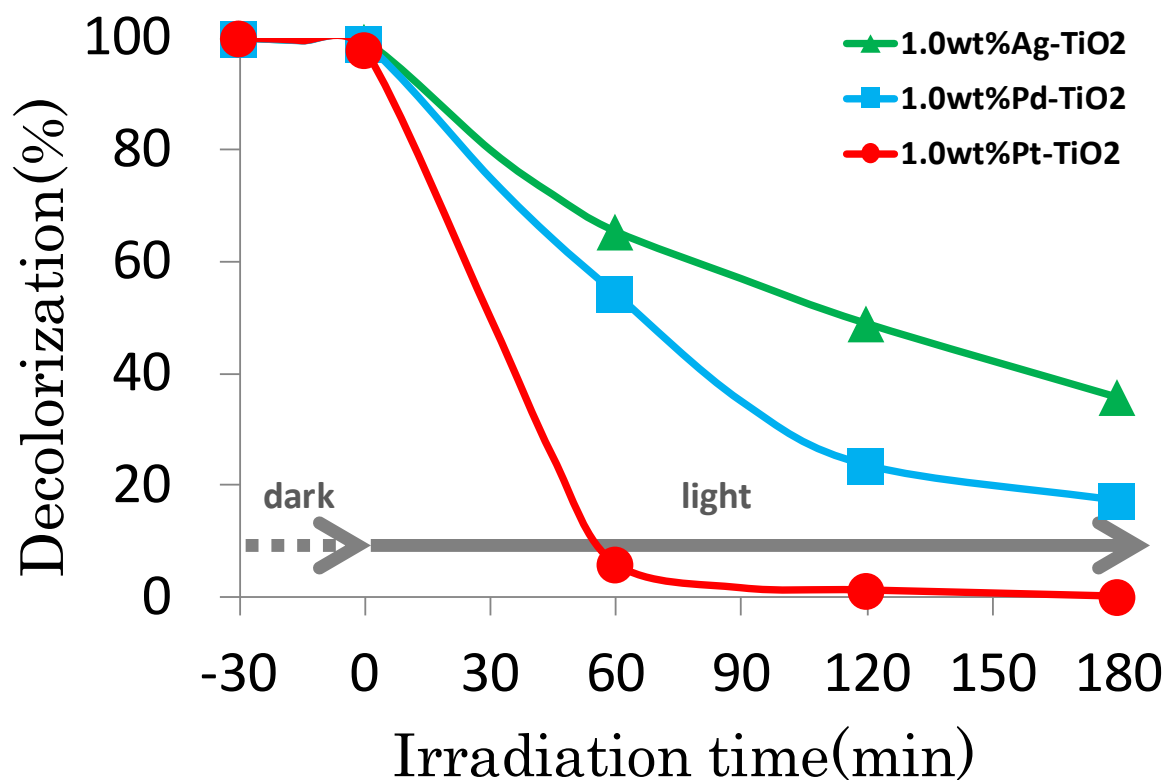


Fig.3-3-1. Kinetics of AO7 degradation in the presence of Ag-doped、Pd-doped and Pt-doped titania hollow spheres calcined at 500°C.

dark:without irradiation、light:with irradiation

3-3-2 XPS 測定

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、固体表面の組成や化学結合状態を分析することができる。そこで、Pt 担持中空球酸化チタンの化学種が何であるか、担持された Pt が Ti に対してどのように分布しているかを測定した。

実験結果を Fig.3-3-2-1、Fig.3-3-2-2.に示す。Fig.3-3-2-1.より、 $4f_{7/2}=71.5$ eV, $4f_{5/2}=74.8$ eV を示したことから、担持された Pt 種は 0 価であることを確認した。Fig.3-3-2-2.より、Ti の分布比と同様に Pt も分布していることから、Ti に担持された Pt の割合は等しいと考えられる。

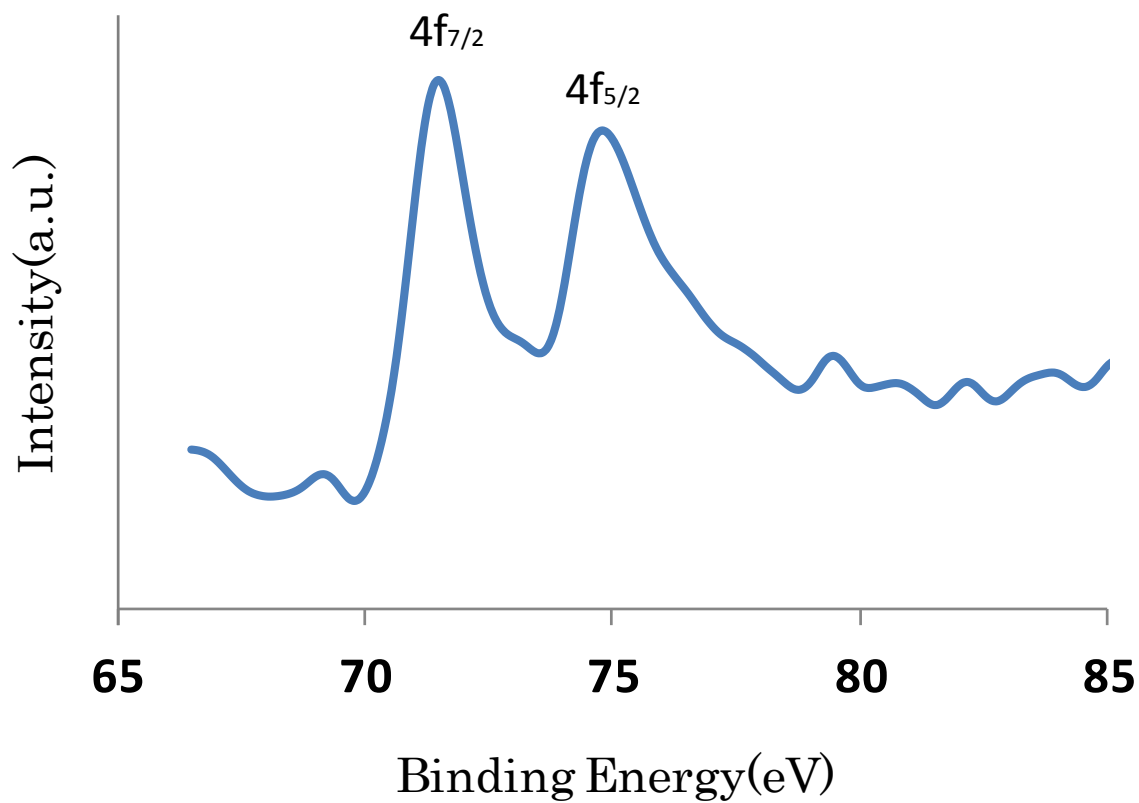


Fig.3-3-2-1. Pt-4f X-ray photoelectron spectrum.

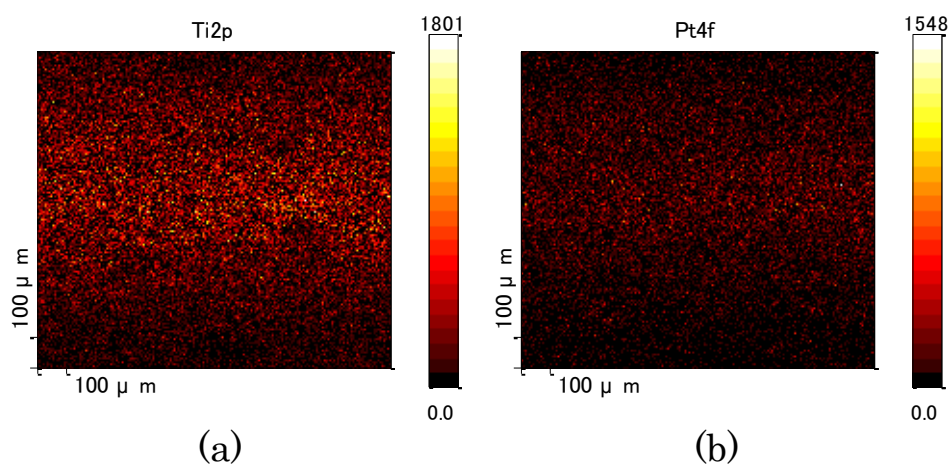


Fig.3-3-2-2. Elemental mapping images of Ti2p(a) ,Pt4f(b).

3-3-3 Pt 担持量の検討

ここでは最適担持金属である Pt の担持量による光触媒活性の影響を検討した。実験条件を Table3-3-3.に、実験結果を Fig.3-3-3.に示す。Fig.3-3-3.より、0.1～2.0 wt%(酸化チタンに対する白金量)では、Pt 担持量の増加に伴い、光触媒活性も増加し、2.0 wt%のとき 30 分間の紫外光照射で Acid Orange 7 を 98 %分解することに成功した。従って、最適 Pt 担持量を 2.0 wt%として、以後の実験を行った。

Table 3-3-3. Experimental conditions.

Acid Orange 7	: 30mg/L
Sample volume	: 30mL
Catalyst amount	: 20mg
Pt doped amount	: 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0wt%
Carbon spheres amount	: 100mg
Light intensity	: 4.5mW/cm ²
Calcination temperature	: 500°C
Calcination time	: 2h
Irradiation time	: 0、60、120、180min
Reaction temperature	: 25°C

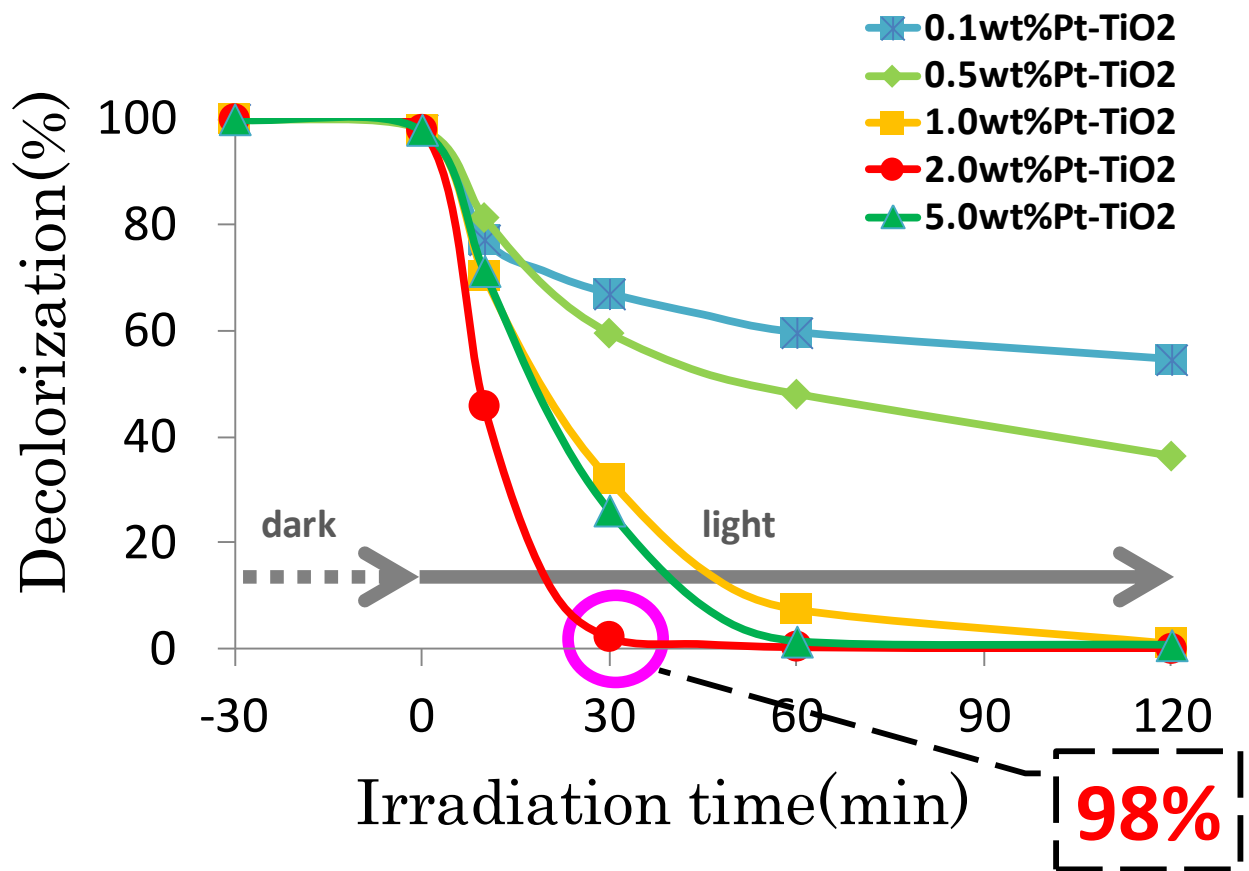


Fig.3-3-3. Kinetics of AO7 degradation in the presence of Pt-doped titania hollow spheres with different Pt-doped amount.

dark:without irradiation、light:with irradiation

3-4 Pt 担持中空球酸化チタンの分析測定

3-4-1 比表面積/細孔分布測定

BET(Brunauer Emmett Teller)法は、粉体の比表面積を測定する方法の一つで、単分子吸着層理論である Langmuir 理論を Brunauer, Emmett, Teller らによって 1938 年に多分子吸着に拡張した比表面積の計算法として有名な理論である。液体窒素温度において窒素の吸着等温線を測定し、窒素の吸着断面積を $0.16 \text{ nm}^2(16.2 \text{ \AA}^2)$ として、試料 1 g あたりの表面積である比表面積を算出する方法が最も一般的である。BET 式は以下のようになる。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C}$$

P : 吸着平衡圧 P₀ : 飽和蒸気圧 V : 吸着平衡圧 P における吸着量
V_m : 単分子層吸着量 C : BET 定数

この関係式は P/P₀ が 0.05～0.35 の範囲で良く成立する。測定した V と P/P₀ のプロットから V_m を算出し、得られた V_m を吸着分子の個数に換算し、それに同分子の断面積をかけた値が試料の比表面積となる。また、光触媒試料における比表面積は、光吸収による表面での酸化還元反応に対して重要な因子となり得るため、BET 法による比表面積測定(測定温度 : 77 K)を行った。

それらの実験結果を Table3-4-1. に示す。(A)が Pt 担持 TiO₂、(B)が粒子状酸化チタン、(C)が 500 °C 焼成中空球酸化チタン、(D)が 450 °C 焼成中空球酸化チタン、(E)が 600 °C 焼成中空球酸化チタンの比表面積と細孔容積である。

500 °C 焼成における粒子状酸化チタンと中空球酸化チタンを比較すると、中空球酸化チタンの比表面積が 2 倍以上の値を示した。(B・C)

450 °C 焼成における中空球酸化チタンの比表面積が他より大きくなった理由として、鋳型に用いる炭素球の大きさが他の炭素球よりも小さかったのではないかと考えられる。SEM で確認したところ、粒子の大きさが他よりも小さくなっていた。(D)

Table.3-4-1. Specific surface area of as-synthesized Pt-TiO₂ hollow spheres(A) , TiO₂ particulate (B) and TiO₂ hollow spheres(C,D,E) .

	sample	specific surface	pore volume
(A)	Pt-TiO ₂ hollow sphere(500°C)	1.06 m ² /g	0.119 cm ³ /g
(B)	TiO ₂ particulate (500°C)	0.59 m ² /g	0.095 cm ³ /g
(C)	TiO ₂ hollow sphere(500°C)	1.40 m ² /g	0.134 cm ³ /g
(D)	TiO ₂ hollow sphere(450°C)	5.87 m ² /g	0.441 cm ³ /g
(E)	TiO ₂ hollow sphere(600°C)	1.68 m ² /g	0.217 cm ³ /g

3-4-2 PL 測定

フォトルミネッセンス(Photo Luminescence :PL)とは、測定試料にバンドギャップよりもエネルギーの大きな紫外線ランプあるいはレーザ光を照射した時に、光励起された電子-ホール対が再結合を起こす際に観測される発光である。この再結合は半導体結晶中に存在する格子欠陥や不純物の影響を受けやすいため、広い意味での”結晶中の欠陥”を高感度に検出することが可能である。また、不純物や欠陥に起因した発光の強度分布を測定することにより、結晶の均一性や欠陥の分布状況を高い分解能で評価することが可能である。そこで、Pt 担持の場合、電子とホールの再結合が抑制されるかどうかを調べるため、フォトルミネッセンスを測定した。

実験結果を Fig.3-4-2.に示す。Fig.3-4-2.より、 TiO_2 よりも Pt- TiO_2 のフォトルミネッセンス強度が抑制された。これは、Pt 担持することで、電子とホールの再結合が抑制されることを示す結果となった。よって、Pt 担持による光触媒活性の向上は、電子とホールの再結合が抑制されることに起因すると考えられる。

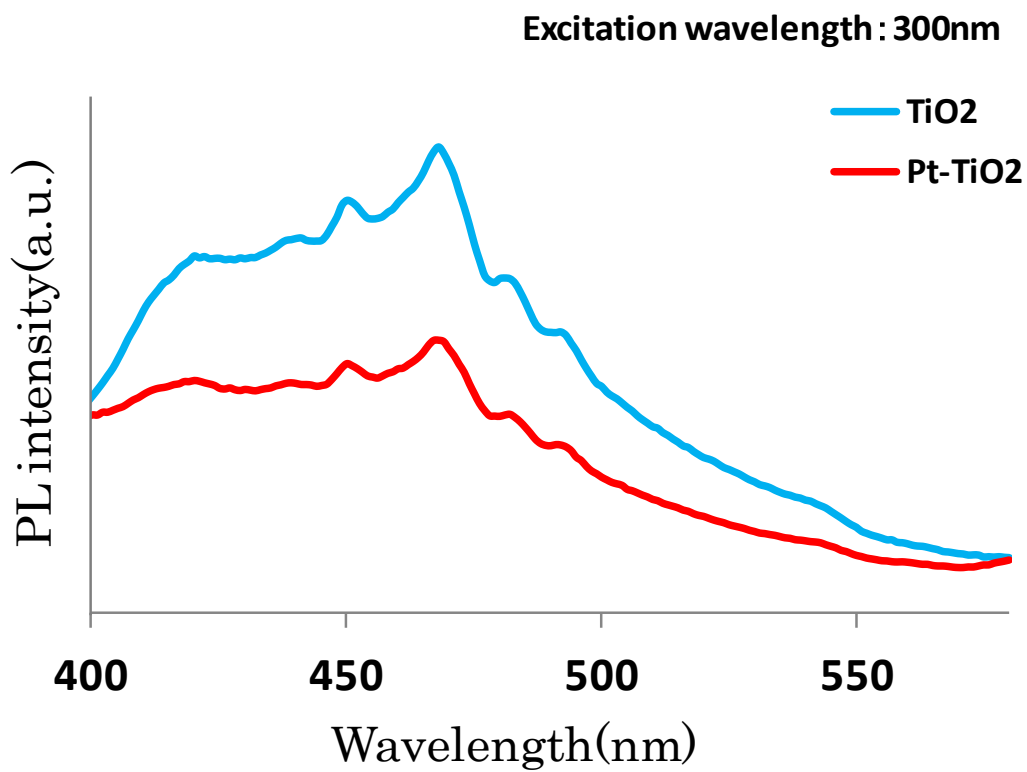


Fig.3-4-2. PL spectra of Pt-TiO₂ hollow spheres and TiO₂ hollow spheres.

3-4-3 DRS 測定

拡散反射スペクトルからのバンドギャップエネルギーの算出は以下の式に従って行った。

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = h\nu - E_g \quad (2)$$

ここで α は吸光係数、 h はプランク定数、 ν は振動数、 E_g はバンドギャップエネルギーを示す。 n は電子のバンド間励起により定まる値であり直接遷移の場合 $n=1/2$ 、間接遷移の場合 $n=2$ である。二酸化チタンの場合、バンド間励起は直接遷移であるので $n=1/2$ とした。式(2)より縦軸に $(\alpha h\nu)^2$ 、横軸に $h\nu$ をとりプロットし、直線を外挿することでバンドギャップエネルギーを求めることができる。

実験結果を Fig.3-4-3.に示す。挿入図より、 TiO_2 のバンドギャップエネルギーは $E_g=3.30$ eV、 Pt-TiO_2 のバンドギャップエネルギーは $E_g=3.27$ eV であった。この結果から、 Pt-TiO_2 も TiO_2 とバンドギャップに変化は見られなかった。

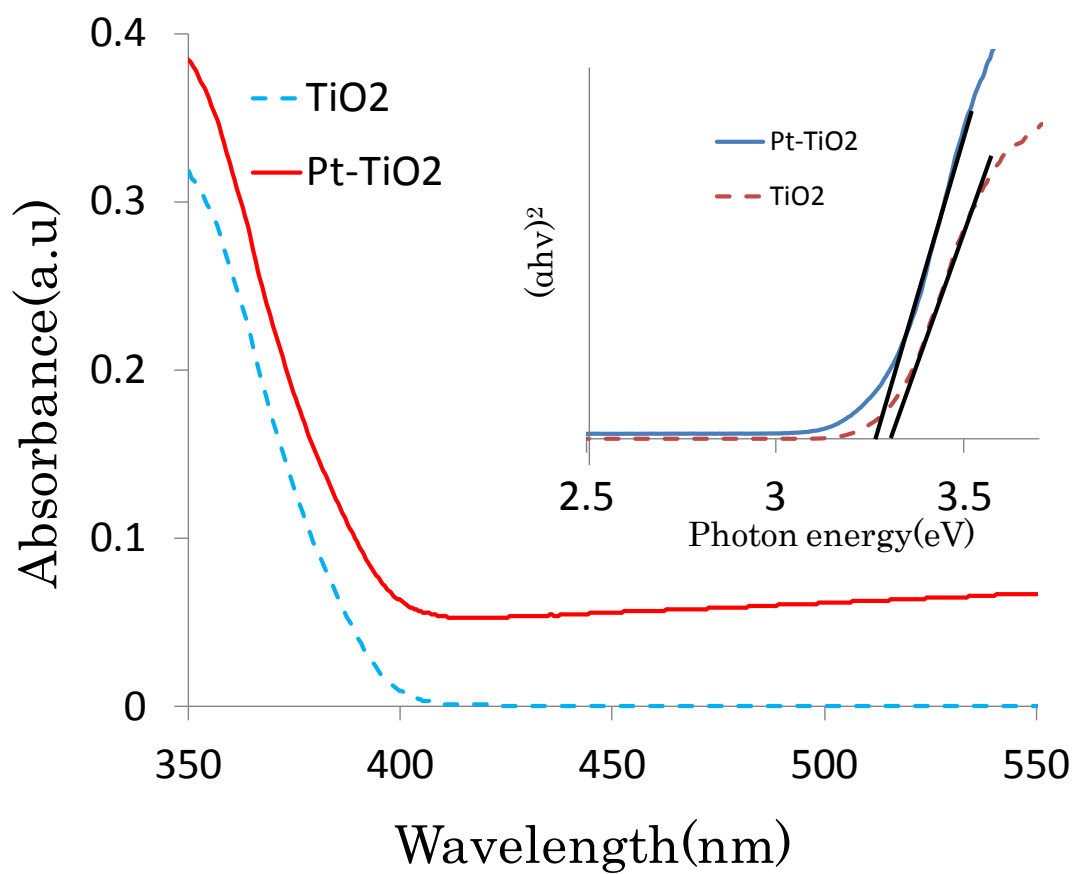


Fig.3-4-3. Diffuse reflectance spectra of Pt-TiO₂ hollow spheres and TiO₂ hollow spheres. The inset shows the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus the $(h\nu)$.

第4章 結論

- ・ 作製した炭素球を鋳型として用いた水熱合成法によって酸化チタンの中空構造を作製することができた。また、中空球酸化チタンを作製するための最適条件は、0.1 g の炭素球を鋳型として用いたとき、かつ焼成温度 500 °C のときであり、Acid Orange 7(30 mg/L)を 3 h で 75 %脱色することに成功し、粒子状酸化チタンよりも有効であることを明らかにした。

- ・ さらに、高活性にするために、Pt、Pd、Ag 等の金属を担持したところ、Pt-TiO₂ が最も高い活性を示した。その担持された Pt 種は 0 価であった。

- ・ 2.0 wt% の Pt を中空球酸化チタンに担持させたとき、Acid Orange 7(30 ppm) を 30 分でほぼ完全に脱色することが出来た。Pt 担持による光触媒活性の向上は、電子とホールとの再結合が抑制されることに起因することが考えられる。

- ・ 以上より、Pt 担持中空球酸化チタンは、環境汚染有機物の分解・除去法として有効であることが分かった。

参考文献

- [1] 藤嶋 昭, 村上 武利, 西本 俊介, 中田 一弥, 野村 知生, 「絵でみる光触媒ビジネスのしくみ」, 日本能率協会マネジメントセンター (2008)
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [3] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1184-1189.
- [4] Y. Inel, D. Ertek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 129.
- [5] J. Yu, L. Zhang, B. Cheng, Y. Su, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10582-10589.
- [6] A. Syoufian, O.H. Satriya, K. Nakashima, *Catal. Commun.* 8 (2007) 755-759.
- [7] J.G. Yu, G.H. Wang, B. Cheng, M.H. Zhou, *Appl. Catal. B* 69 (2007) 171-180.
- [8] J.G. Yu, S.W. Liu, H.G. Yu, *J. Catal.* 249 (2007) 59-66.
- [9] F. Caruso, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 413-419.
- [10] J.J. Zhu, S. Xu, H. Wang, J.M. Zhu, H.Y. Chen, *Adv. Mater.* 15 (2003) 156-159.
- [11] C. Wang, K. Tang, Q. Yang, J. Hu, Y. Qian, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2426-2429.
- [12] R.A. Caruso, A. Sussha, F. Caruso, *Chem. Mater.* 13 (2001) 400-409.
- [13] Z.J. Liang, A. Sussha, F. Caruso, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3176-3183.
- [14] K. Kamata, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2384-2385.
- [15] Y. Lu, J. McLellan, Y. Xia, *Langmuir* 20 (2004) 3464-3470.
- [16] I. Tissot, C. Novat, F. Lefebvre, E. Bourgent-Lami, *Macromolecules* 34 (2001) 5737-5739.
- [17] P. Jiang, J.F. Bertone, V.L. Colvin, *Science* 291 (2001) 453-457.
- [18] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 597-601.
- [19] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 3827-3831.
- [20] 木村 光雄: 染料と薬品, 22, (1977) 232-240.
- [21] 朝倉守, 秋山勝男, 長坂寛子: 繊維加工, 32, (1980) 19-44.
- [22] 浅井弘義, 大野博, 横山繁: 繊維加工, 43, (1991) 351-367.
- [23] 森本国宏: 染色工業, 43, (1995) 276-291.
- [24] R. Reid, *J. Soc. Dyers Color.* 112 (1996) 103-105.
- [25] H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publishers, New York, (1991).
- [26] U. Pagga and D. Brown, *Chemosphere* 15 (1986) 476-478.
- [27] K.-T. Chung and C. E. Cerniglia, *Mutat. Res.* 277(1992) 201-220.
- [28] R. Nillson, R. Nordlinder, and U. Wass, *British J. Ind. Medi.* 50 (1993) 65-70.

- [29] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, Chem. Rev.93 (1993) 671-698.
- [30] M. A. Fox and M. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341-357.
- [31] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
- [32] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993).
- [33] C. S. Turchi and D. F. Ollis, J. Catal. 122 (1990) 178-192.
- [34] 橋本和仁, 藤嶋昭: 酸化チタン光触媒の研究動向 1991-1997, シーエムシー出版, (1998)
- [35] アゾ染料・顔料分析, http://www.oeg.co.jp/env_meas/azo.html
- [36] 山田修 : 多層セラミック多孔質体の燃焼合成と環境浄化への展開, シーエムシー出版, 月間エコインダストリー 7 月号, (2002) 13-22.
- [37] 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 槇書店, (1966)
- [38] 松岡賢, 「色素の化学と応用」, 大日本図書(株), (1994)

論文目録

1. “新規な炭素材料を鋳型とする中空球酸化チタンの創成”
高橋国宏、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久：第 29 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集、p.33 (2010)
2. “新規な炭素材料を鋳型とする中空球酸化チタンの創成”
高橋国宏、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久：「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 10 回高山フォーラム、P37 (2010)
3. “Preparation and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO₂ Composite Fabricated by Hydrothermal Method”
K.Takahashi, H.Katsumata, S.Kaneco, T.Suzuki and K.Ohta : PACIFICHEM 2010, ENVR311, Hawaii, USA. #918
4. “新規中空球酸化チタンの創製及び環境浄化への応用”
高橋国宏、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久：第 30 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集、p.44 (2011)
5. “Development and Photocatalytic Activity of titania hollow sphere by Hydrothermal Method using new carbon material as template”
Kunihiro Takahashi, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco, Tohru Suzuki and Kiyohisa Ohta : IS² EMU 2011, Mie, JAPAN. P.441,FP-05

謝辞

本研究を行うにあたり、研究及び研究生活全般において、適切かつ懇切なご指導を賜り、公私において非常にお世話になりました太田清久教授、金子聡准教授、鈴木透助教、勝又英之助教、中口敏技術専門員の諸先生方には多大な御協力、御指導をいただき心から感謝いたします。また、三重大学工学部分子素材工学科協力研究員の岡野賢治様、マレーシアタチ大学准教授の **Ahmed Dabwan** 博士には的確な助言と指示をいただき感謝申し上げます。

また、公私共にお世話になり、苦楽を共にして研究に励んだ、青山幸寛さん、大濱悠太さん、小田雄一さん、蜂須賀功真さん、山内善博さん、久野弘貴さんに深く感謝申し上げます。

また、二年間又は一年間共に研究室生活を過ごし、研究室を常に明るく楽しく、最後まで優しく接して下さった岡崎敢さん、河村嗣也さん、田中康貴さん、松浦裕樹さん、井上光一さん、浅間健斗さん、安藤英希さん、尾崎有里さん、坂直幸さん、谷口雅直さん、西本将さん、村田佳帆里さん、山本大輔さんに感謝申し上げます。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親に深く感謝申し上げます。