

アモルファス型酸化チタンと過酸化水素の常温反応による

光触媒能発現およびその性能評価

増山 和晃* , 森澤 諭*

Low Temperature Heating of Amorphous TiO₂ Treated with Hydroxyl Peroxide for Fabricating High Performance Photocatalyst, and its Evaluation

Kazuaki MASUYAMA and Satoshi MORISAWA

1. はじめに

酸化チタン (TiO₂) は、本多藤島効果により水の電気分解が行われてから、有害有機物質の分解などに光触媒機能が盛んに利用され^{1)~3)}、さらに撥水・親水機能の発現も注目されてきている⁴⁾。近年では、バンドギャップの関係から紫外線 (UV) にしか活性を示さない特性を改善するため、窒素ドーピングにより格子欠陥を生じさせ可視光応答を発現させたり⁵⁾、白金などの金属をドーピングすることにより可視光応答型光触媒に改良する研究^{6)~9)}も多数行われてきている。

酸化チタン光触媒を環境浄化に適用するためには、粒子状のまま用いるよりは、基材等にコーティングし固定化してから用いる方が望ましい。さらに、光触媒反応は触媒表面で起こることから、反応を効率良く起こすには、基材表面に薄く塗布する使用方法が最も良いとされている¹⁰⁾。また、有機系の基材では、基材の劣化を抑えるとともに、コーティングした粒子状等の酸化チタン光触媒の剥離を抑えるため、まずシリカ中間層などの中間バインダーをコーティングしてから光触媒層をコーティングすることが多い。

しかしながら、中間バインダーの使用は作業工程を増やし、煩雑さが大きくなる。さらに、施工時に塗布を均一にする技術も必要になる。また、このバインダーの多くは酸性でかつ成分として有機溶媒

を含むため、被コーティング材料としては陶磁器や一部のガラスに限定されており、金属やプラスチックなど耐薬品性や耐熱性に劣る材料への適用は、ほとんど行われていない。

この問題点を改善するため、一ノ瀬らは四塩化チタンとアンモニアの反応により得られた水酸化チタンゲルに過酸化水素を反応させて、ペルオキシチタン酸溶液を作成した後、これを加熱することによりペルオキシ改質アナタースゾルを生成し、イソプロパノールに対して光触媒性能を持つことを確認した^{11)~13)}。現在、ペルオキシチタン酸溶液とペルオキシ改質アナタースゾルを用いて、建築物への現場施工やガラス、陶磁器、各種金属、繊維、プラスチックなどの各種材料や製品に、直接光触媒膜をコーティングすることが可能であり、一部製品化されている。

さらに、一ノ瀬らはこのゾルと日本アエロジル (株) 社製酸化チタンである Degussa P-25 を混合懸濁することにより、反応表面積の増大を図り、イソプロパノールの分解能力がさらに向上することを示した。また、ペルオキシチタン酸溶液の 100 における加熱時間を長くすることにより、アナタース相の結晶の成長が起り、サラダオイルの分解が促進することも報告した¹⁴⁾。しかしながら、これまでペルオキシチタン水和物水溶液を 1 ステップで作成し、それから光触媒能を発現させた研究報告はない。

* 材料技術研究課

一方、Wuらはチタン薄板と過酸化水素を80で8時間反応させることによって得られたアモルファス型酸化チタンを常温で12時間水中に浸漬し、さらに80で水または過酸化水素中で3日間反応させることによりチタン板の表面にアナターズ相が形成されることを報告してきている¹⁵⁾。したがって、本研究ではWuらの研究を参考にしながら、アモルファス型酸化チタンを過酸化水素で処理し、さらに低温の熱処理によっても光触媒能を発現させることができるかどうかについて検討を行った。

2. 実験方法

2.1 アモルファス型酸化チタンの過酸化水素処理

3Lの三角フラスコに、アモルファス型酸化チタン(和光純薬工業(株)製, 99.9%、-50nm) 19.97gと過酸化水素(和光純薬工業(株) 特級30%) 500mLを加えた。反応は、5または室温(約15)の低温で反応を行った。5で反応させた試料は凍結乾燥し、室温で反応させた試料は100で24時間乾燥した。

次に、100~800のまでの低温から高温域の一定温度で2時間の熱処理を行い、得られたものについて光触媒反応の有無を測定した。比較対照として、アモルファス型酸化チタンを過酸化水素と反応させず、電気炉で加熱処理のみを行った。

2.2 反応物のキャラクターゼーション

反応後の結晶系の測定は、X線回折装置(オランダ、フィリップス社製 X'PERT-MPD型)を用いた。表面形状の観察は、走査型電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所・S-4100)によった。比表面積は、Quantacrom社製 Autosorb 1-Cを用いて、BET3点法で測定した。

2.3 光触媒能評価試験

各光触媒サンプル0.5gを入れた直径70mmのシャーレとアセトアルデヒド(ナカライテスク(株)社製, 特級)の一定量を、コック付きテドラーバック(容積3L)の中に封入したのち、さらに乾燥窒素(99.9%)を充填した。このときのテドラーバック中のアセトアルデヒド濃度は、105

ppmであった。暗室で30分放置した後、ブラックライト(東芝(株)社製, 60W)を二本使用し、上から光照射した。なお、ブラックライトとテドラーバックとの距離は、約30cmである。酸化チタン上の紫外線強度は1mW/cm²であった。アセトアルデヒド濃度は、(株)ガステック製検知管(型番92, 測定範囲5-750ppmまたは型番92M, 測定範囲2.5-100ppm)を用いて測定した。また、光触媒を入れず、ガスのみを封入した対照実験も行い、アセトアルデヒド濃度(105ppm)に変化がないことを確認した。

3. 実験結果

アモルファス型酸化チタンと過酸化水素との反応物の熱重量測定、及びアモルファス型酸化チタンそのままの熱重量測定の結果を表1に示す。5で反応させ、凍結乾燥した物質は、ペルオキシチタン水和物への反応が進行したことにより、反応前のアモルファス型酸化チタンの重量と比較して約12%増加したが、この反応物を加熱処理すると高温になるほど重量が減少していった。一方、過酸化水素処理を行っていないアモルファス型酸化チタンについても、加熱処理温度が上昇するほど重量が減少したが、重量が増加は見られなかった。

また、熱処理前における反応物はペルオキシチタン水和物に由来する淡黄色であったが、200の熱処理により、白色に変化した。これは、熱処理により、過酸化水素が気散し酸化チタンとなったと考えられる。

表1 過酸化水素処理したアモルファス型酸化チタンの熱重量測定

Heat temp / °C	Weight loss / %	
	TiO ₂ (treated) ¹⁾	Commercial TiO ₂ ²⁾
(without heating)	-12	
100	4	4
200	13	10
400	19	12
550	19	13
800	20	13

¹⁾ amorphous TiO₂ treated with H₂O₂ at 5 °C.

²⁾ amorphous TiO₂.

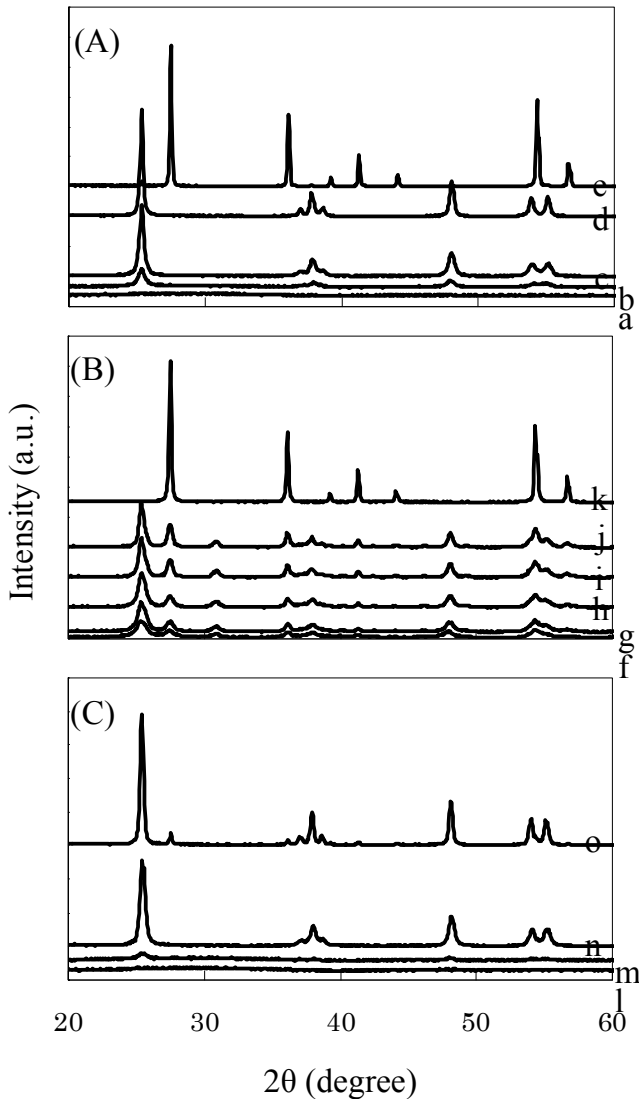


図 1 アモルファス型酸化チタンから作られた光触媒の X 線回折結果

(A) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 5 °C. Heat temperature: a; 200 °C, b; 300 °C, c; 400 °C, d; 550 °C, e; 800. (B) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 15 °C. Heat temperature: f; 100 °C, g; 200 °C, h; 300 °C, i; 400 °C, j; 550 °C, k; 800. (C) commercial amorphous TiO_2 . Heat temperature: l; 200 °C, m; 400 °C, n; 550 °C, o; 800 °C. ●; anatase, ○; rutile.

サンプルの X 線回折 (XRD) 結果を図 1 に示す。5 で過酸化水素と反応させた (A) において、200 (a) の熱処理ではピークは見られなかったが、300 (b) の加熱ではアナタース由来のピークが観測された。また、常温で過酸化水素と反応させた

表 2 過酸化水素処理したアモルファス型酸化チタンの比表面積測定結果

Heat temp / °C	Surface area / m^2/g		
	TiO_2 (5 °C) ¹⁾	TiO_2 (15 °C) ²⁾	Commercial TiO_2 ³⁾
(without heating)	0.94		135
100		163	120
200	50	100	113
300	76	67	
400	49	47	90
550	17	44	79
800	0.61	2.7	42

- 1) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 5 °C.
 2) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 15 °C.
 3) amorphous TiO_2 .

(B) においては、100 (f) の熱処理ではアナタース由来とルチル由来の両方のピークが見られ、この傾向は 800 (k) の熱処理まで観測された。

一方、アモルファス型酸化チタンの加熱処理のみを行った (C) については、200 (l) の熱処理では、ピークはほとんど見られず、400 (m) の熱処理で初めて小さなアナタースのピークが観測された。さらに、アモルファス型酸化チタンでは、800 (o) の熱処理においてモルチル型への転移が僅かに見られる程度でありルチルへの完全転移のためには 800 以上の反応が必要であることが明らかとなった。過酸化水素と反応させた (A) と (B) では、どちらも 800 (e, k) においてルチル型への完全な転移が観測された。

比表面積測定の結果を表 2 に示す。5 で過酸化水素と反応させた場合、熱未処理及び 800 の熱処理では低い値を示したが (それぞれ $0.94 \text{ m}^2/\text{g}$ と $0.61 \text{ m}^2/\text{g}$)、300 の熱処理では最大値 ($76 \text{ m}^2/\text{g}$) を示した。常温で過酸化水素と反応させた場合、100 の熱処理で $163 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、非常に大きい表面積であった。また、アモルファス酸化チタンの場合、加熱温度の上昇とともに比表面積は単調に減少した。

走査電子顕微鏡による表面観察の結果を図 2 に示す。左側は 500 倍で、右側は 50000 倍の写真である。5 で過酸化水素と反応させた後、100 で熱処理を行った場合を (A) と (B) に示す。同様に、5 で過酸化水素と反応させた後、300 で

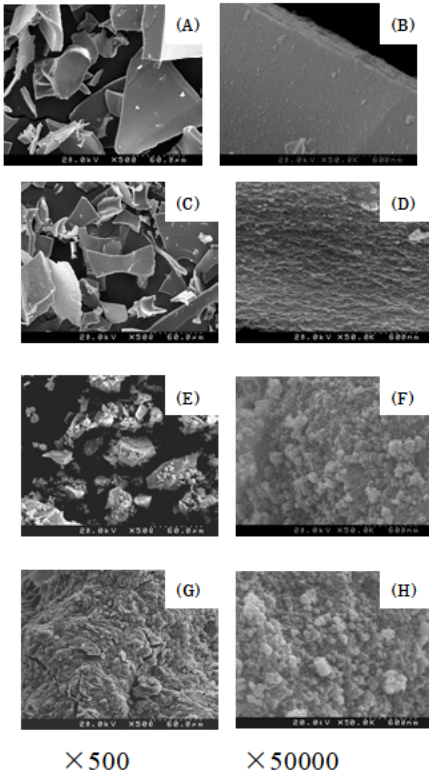


図 2 アモルファス型酸化チタンから作られた光触媒の SEM 像

(A), (B): amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 5°C , followed by 100°C heat treatment. (C), (D): amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 5°C , followed by 300°C heat treatment. (E), (F): amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 15°C , followed by 100°C heat treatment. (G), (H): amorphous TiO_2 heated at 100°C .

熱処理を行った場合を (C) と (D) に示す。また、 15°C で過酸化水素と反応させた後、 100°C で熱処理を行った場合を (E) と (F) に、アモルファス酸化チタンを 100°C で熱処理した場合を (G) と (H) に示す。過酸化水素と反応させた後、 300°C で熱処理を行った (C)、(D) では、 100°C の熱処理、 15°C で過酸化水素と反応させた (E)、(F) では、 5°C で過酸化水素と反応させた (A)、(B) と比較して、500 倍では一度過酸化水素により溶解反応が起こったことに起因する粒径の増大が見られた。さらに、50000 倍では表面の凹凸がより明瞭になり、表面積が大きい様子が観察された。一方、アモルファス酸化チタンを 100°C で熱処理した場合にも、細かい粒径が保持されている様子が

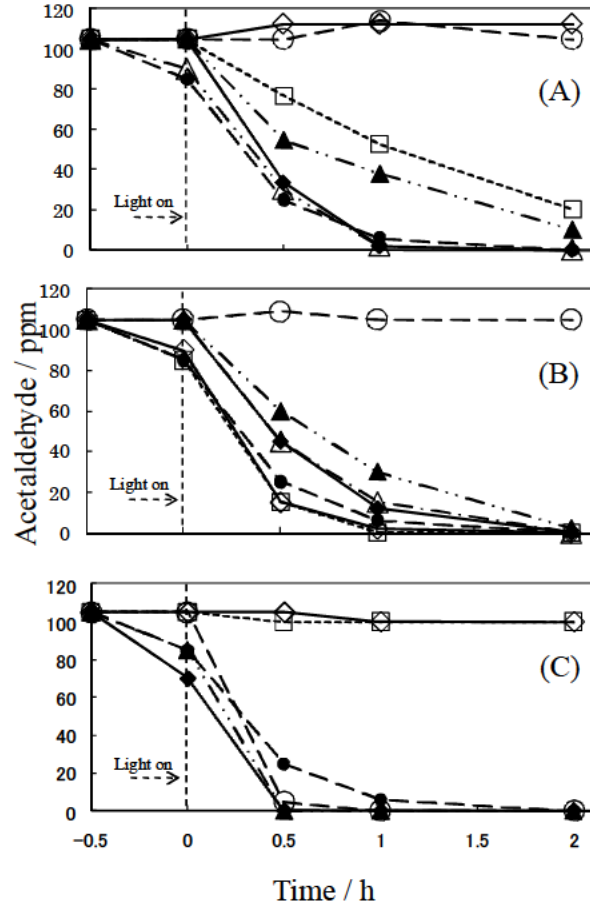


図 3 光触媒作用を利用したアセトアルデヒド分解結果

UV light intensity: 1.0 mW/cm^2 .

(A) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 5°C
 (B) amorphous TiO_2 treated with H_2O_2 at 15°C
 (C) commercial amorphous TiO_2
 ◇; 100°C , □; 200°C , △; 300°C , ◆; 400°C
 ▲; 550°C , ○; 800°C , ●; P-25,

観察された。

本法で調製した光触媒材料をアセトアルデヒドの光触媒分解に応用した。図 3 にアセトアルデヒド分解の結果を示す。アモルファス酸化チタンを 200°C までで熱処理した場合、ほとんどアセトアルデヒドの分解が起こっていなかった。しかしながら、 400°C 以上の熱処理では P-25 を用いた場合より高い分解率を示した。また、 5°C で過酸化水素と反応させた後、 100°C と 800°C で熱処理を行った光触媒材料では、ほとんどアセトアルデヒドの分解が観測されなかった。一方、 300°C と 400°C で熱処理を行った光触媒材料では、P-25 を用いた場合と同程度のアセトアルデヒドの分解能力を示

した。常温で過酸化水素と反応させた後、100と200で熱処理を行った光触媒材料では、P-25を用いた場合より優れたアセトアルデヒドの分解能力を示した。

4. 考察

酸化チタンの結晶形態において、最も安定な構造はルチル型である。Wangらは、酸の存在下800の加熱により、ナノ粒子のアナターズ型酸化チタンからルチル型への転移が起こることを報告した¹⁶⁾。したがって、本研究におけるアモルファス型酸化チタンと過酸化水素との反応においても、800でルチル型への完全な転移が起こったと考えられる。また、15で過酸化水素と反応させた場合、100の熱処理でアナターズ型とルチル型の両方の結晶形を有する物質が得られた。この事実から、過酸化水素との反応で生成したペルオキシチタン酸を経由することにより、更に結晶相の転移が起きやすくなることが示唆された。

常温におけるアモルファス型酸化チタンと過酸化水素の反応は沸騰を伴い、得られた物質の比表面積はアモルファス型酸化チタンを上回る値であった。この反応は大きな発熱を伴うため、この反応熱がペルオキシチタン水和物の生成速度の促進し、過酸化水素分解に伴う酸素発生により生じる空隙の生成が起きたと考えられる。以上のことから、比表面積の増大と光触媒活性の上昇が実現できたと思われる。

本研究における反応をまとめると、図4のようになる。アモルファス型酸化チタンと過酸化水素を反応させることにより次の二核錯体(dinuclear complex)アニオンが生成することが知られている¹⁷⁾。

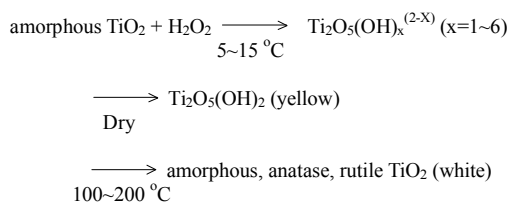
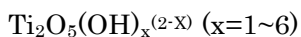


図4 アモルファス型酸化チタンと過酸化水素の反応式

Ti(IV)水溶液と過酸化水素を反応させても、黄色ないし褐色のペルオキシチタン錯体(二核錯体アニオン)が生成するため、二核錯体アニオンの生成は、チタンと過酸化水素を含む水溶液の限定された条件下で起こると思われる。これを乾燥すると、黄色のペルオキシチタン水和物 $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ が生成する。さらに、100°C以上で加熱処理することにより、アモルファス、アナターズ、ルチルの結晶型が混在した白色の光触媒材料が生成した。処理温度によっては表面積が非常に大きいため、高活性な光触媒になったと思われる。

佐山らは、タングステン前駆体を過酸化水素と反応させることにより過酸化ポリタングステン酸を生成し、これを熱処理することにより酸化タングステンを作製した¹⁸⁾。その結果、比表面積の増大により、光触媒活性が向上したと報告している。本研究においても、マイルド(常温)な条件下でアモルファス型酸化チタンと過酸化水素との1ステップ反応により得られたペルオキシチタン水和物に、比較的低温(100~200)の熱処理を施すことにより、アナターズとルチルの両方の結晶型を一部含有する高比表面積の光触媒を得ることができた。作製した高比表面積を有する光触媒材料は、アセトアルデヒドの分解能力測定により、市販の酸化チタンP-25より優れた効果を示した。

5. 結論

四塩化チタンやチタン金属からペルオキシチタン水和物を作製する従来の方法では、得られるペルオキシチタン水和物の安定性を上げるためにアンモニアが必要であったが、本法では過酸化水素のみで同様の反応が起こることが明らかとなった。そのため、アモルファス型酸化チタンと過酸化水素の直接反応による1ステップで、ペルオキシチタン水和物を作製することができた。また、さらに、得られたペルオキシチタン水和物に比較的低温の熱処理を施すことにより、高い光触媒活性を示した。現在、アモルファス型酸化チタンと過酸化水素の固液比、過酸化水素濃度、反応温度等の条件を最適化することにより、溶液状で安定なペルオキシチタン水和物の作製を試みており、これが実現できれば、中間バインダーをいわずに各種材料や製品に、直接光触媒膜をコーティングすることができる可能性がある。

参考文献

- 1) A. Fujishima et al: "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, 238, p.37-38 (1972)
- 2) F. Amano et al: "Nanowire-structure titanated with anatase titania: Characterization and photocatalytic activity." *Appl. Catal. B: Environ.*, 89, p.583-589 (2009)
- 3) A. Fujishima et al: "Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup." *Intern. J. Hydrogen Energy*, 32, p.2664-2672 (2007)
- 4) A. Nakajima et al: "Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties." *Langmuir*, 17, p.7044-7047 (2000)
- 5) R. Asahi et al: "Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides." *Science*, 293, p.269-271 (2001)
- 6) S. Rehman et al: "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active." *J. Hazard. Mater.*, 170 p.560-569 (2009)
- 7) S-S Lin et al: "Optical properties of TiO₂ nanoceramic films as a function of N-Al co-doping." *Ceram. Intern.*, 35, p.2693-2698, (2009)
- 8) Z. Wang et al: "Photodegradation of rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals." *J. Hazard. Mater.*, 164, p.615-620 (2009)
- 9) F. Fahim et al: "Electrochemical synthesis of silica-doped high aspect-ratio titania nanotubes as nanobioceramics for implant applications." *Electrochim. Acta*, 54, p.3255-3269 (2009)
- 10) C. Brinker et al: "Sol-Gel Science, Academic Press. Inc., San Diego., p.789, (1990)
- 11) H. Ichinose et al: "Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate acid solution." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104, p.715-718 (1996)
- 12) H. Ichinose et al: "Photocatalytic activities of coating films prepared from peroxotitanate acid solution - derived anatase sols." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, p.344-347 (1998)
- 13) H. Ichinose et al: "Photocatalytic activities of films prepared from peroxo-modified anatase sol with added TiO₂ powder." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 107, p.73-77 (1999)
- 14) 一ノ瀬弘道: "光触媒技術と新しい酸化チタンコーティング剤の特性". 佐賀県窯業技術センターホームページ.
<http://www.scri.gr.jp/research/reports/titancoat.pdf>
- 15) J-M Wu et al: "Crystallization of anatase from amorphous titania in hot water and in vitro biomineralization." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, p.78-80 (2002)
- 16) C-C Wang et al: "Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals." *Chem. Mater.*, 11, p.3113-3120 (1999)
- 17) J. Mühlebach et al: "Peroxo complexes of titanium." *Inorg. Chem.*, 9, p.2381-2390 (1970)
- 18) 佐山和弘. "環境浄化のための酸化タンゲステン光触媒の高性能化." 会報光触媒 (ISSN 1345-5818) 29, p.78-80 (2009)
(本研究の遂行にあたって、財団法人 岡三加藤文化振興財団から助成を頂いた。この場を借りて謝意を表します。)