

## 高吸着機能を備えた光触媒の開発

錦織広昌, 古川 勝, 田中伸明, 藤井恒男

信州大学工学部

Development of highly adsorptive photocatalyst

Hiromasa Nishikiori, Masaru Furukawa, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii

Faculty of Engineering, Shinshu University

---

キーワード: 粘土鉱物, アロフェン, 吸着, 酸化チタン, 光触媒

Keywords: Clay minerals, Allophane, Adsorption, Titanium dioxide, Photocatalysis

---

### 1. 緒言

光触媒とは光のエネルギーを吸収して活性化状態になり、触媒として働く物質のことである<sup>1,2)</sup>。光触媒は光をあてると化学反応を促進するが、一般の触媒(熱触媒)と同じようにそれ自身は分解するなどの変化はしないという性質をもっているため、理想的には半永久的に使用することができる。その代表的な物質として酸化チタンがある。最近では、抗菌・防汚・防カビ・汚染物質分解・消臭等の効果を発揮する酸化チタン光触媒を使ったいろいろな商品が市販されている。酸化チタン光触媒を建物の外壁にコーティングしておくことで汚れの成分のうち油分などを酸化分解する。また表面は親水化するため雨によって汚れが落ちやすくなる。光触媒は汚れを付き難くするだけでなく有害な化学物質の除去にも効果がある。一方で、有害な化学物質を除去するための方法として吸着剤を利用してその物理的、化学的性質による化学物質の吸着除去がある。吸着剤としてはイオンや極性物質を吸着する性質があるため天然の粘土鉱物が注目されている。その中でもアロフェンは国内外に広く分布し園芸用の鹿沼土として安価に市販されているなど、入手が容易である。アロフェンの単位粒子は直径 35-50 Å の中空球状構造をもつ含水アルミノケイ酸塩( $1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\sim 6\text{H}_2\text{O}$ )であり、表面には3-5 Å の非常

に小さい欠陥が多くある<sup>3-8)</sup>。この中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、また大きな比表面積をもつために、イオン性および極性の汚染物質に対して高い吸着能をもつ<sup>9,10)</sup>。

光触媒により有機化合物を分解するには、まず有害物質を光触媒粒子表面に吸着させなければならぬため、この吸着能は光触媒性能にとって重要である。しかし、光触媒としてよく知られている酸化チタンは粘土鉱物と比べると吸着能は低い。このため実際にトリクロロエチレン(TCE)を光触媒分解した場合、ホスゲンなどの有害な中間生成物が発生する<sup>11-13)</sup>。発生したホスゲンは酸化チタン表面から脱離し、再び酸化チタンに吸着しなければ分解することができない。酸化チタンの吸着能を高められればこの中間生成物を放出することなく表面に吸着されたまま完全に分解することが可能である<sup>14,15)</sup>。

本研究では極性物質の吸着特性に優れた粘土鉱物のアロフェンを酸化チタンに分散させることにより高吸着機能を備えた光触媒を作製することを試みた。酸化チタンはチタンアルコキシドを含む出発溶液のゾルーゲル転移と400°C程度の焼成により作製することができる。この出発溶液にアロフェン粒子を酸の添加と超音波照射により分散させ、ゾルーゲル反応を進行させることに

よりアロフェンを分散した酸化チタンを容易に作製することができる。アロフェンは他の粘土鉱物に比べて非常に小さい単位構造の粒子からなるため、高い分散性により高い吸着性を発揮させることが可能である。このアロフェン-酸化チタン複合触媒の吸着と光触媒分解機構を明らかにするために、TCEの分解反応における触媒表面および気相中の化学種の FTIR 分析を行い詳細な解析を行った。

## 2. 実験

### 2.1. 試薬

チタンテトライソプロポキシド(和光純薬工業、一級)、エタノール(和光純薬工業、特級)、塩酸(和光純薬工業、特級)トリクロロエチレン(TCE)(和光純薬工業、特級)はそのまま用いた。アロフェンは鹿沼土を水に懸濁させ、液中固体粒子分離装置(Daiki Ataka MD-3)を用いて水簸分離後にフィルタープレスし、アルミナ、シリカなどの不純物を取り除き、300°Cで乾燥した精製した<sup>16,17)</sup>。また表面積・細孔分布測定装置(Micrometrics ASAP 2000)を用いて比表面積とマイクロポアの表面積を測定した。この結果、比表面積:312 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、マイクロ細孔表面積:47.6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>、平均細孔径:3.8 nmを得た。アロフェンの組成式は XPS 測定装置(ULVAC PHI5600)により元素比を求め、1.6SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5~6H<sub>2</sub>O と決定した。

### 2.2. 試料調製

エタノール 40.0 ml と濃塩酸(10 mol L<sup>-1</sup>) 1.0 ml または塩酸(1.0 mol L<sup>-1</sup>) 0.21 ml を空気中で十分に混合し、チタンテトライソプロポキシド 6.8 ml を滴下して 10 分間攪拌することによりチタニアゾルを調製した。ここで濃塩酸および塩酸を混合したチタニアゾルをそれぞれ S-I、S-II とする。

S-I に Al/Ti の比が 1%、2%、5%となるようにアロフェンを混合した。混合した試料は完全に流動性を失いゲル化するまで約 3 日間超音波攪拌を行った。ゲル化直後にゲルの焼成をすると試料が炭化することがあるので、その原因となるゲル中の有機物を除去するためにアロフェンを加えた S-I と S-II に約 10 倍の体積の純水を加えて 100°Cで水熱処理を行った。水熱処理を行った試料は、粉碎後 100°Cで乾燥させ、200°Cで 18 時間焼成し、続けて 300°C、400°Cと 3 時間ずつ焼成

を行った。

S-IおよびS-IIから調製したTiO<sub>2</sub>をそれぞれT-I、T-IIとする。またTiO<sub>2</sub>に対して1%、2%、5%の割合でアロフェンを添加した複合体をそれぞれC-1、C-2、C-5とし、アロフェンをTiO<sub>2</sub>に対してAl/Ti比5%の割合で物理的に混合した試料をM-5とする。

### 2.3 キャラクターゼーション

電界放射型走査電子顕微鏡(Hitachi S-4100)を用いて、T-I、アロフェン、C-1、C-2、C-5表面の構造を観察した。X線回折装置(Rigaku RINT-2200V)を用いて、調製試料のCuK $\alpha$ 線によるXRD測定を行い、T-I、T-II、C-1、C-2、C-5の結晶構造を調査した。また、シェラーの式より結晶子の大きさを算出した。酸化チタンのアナターゼ型の最強回折ピークである $2\theta=25.3^\circ$ において各試料の半値幅を計算して結晶子の大きさを計算した。エネルギー分散型X線分光(EDX)分析によりC-2、C-5試料の数百~数 $\mu\text{m}$ 程度の表面範囲で数 $\mu\text{m}$ の表面深度の元素分布および定量分析を行った。この元素定量分析では主に酸化チタンのTiとO、アロフェンのSiとAlに注目して測定を行った。フーリエ変換赤外分光光度計(Shimadzu FT-IR8300)を使用し、KBr錠剤法によりT-I、アロフェン、C-1、C-2、C-5のFT-IRスペクトル測定を行った。

### 2.4. 光触媒活性の評価

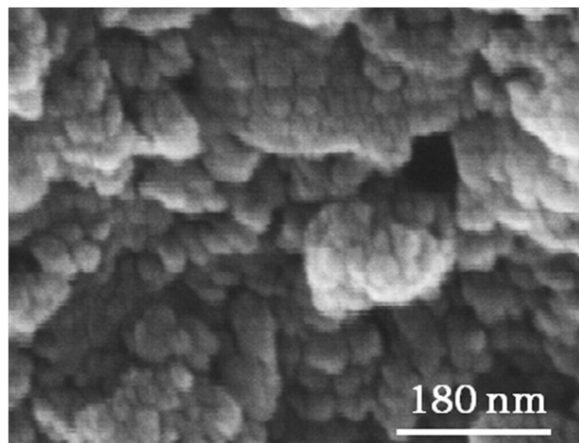
ガスクロマトグラフ質量分析計(Shimadzu GC-MS QP5050A)により気相の濃度分析を行い、試料へのTCE吸着量を測定した。赤外分光用ガスセル(GLサイエンスGC-KBr)内に試料0.30g入れ、乾燥空気を10分間通した後、TCEの飽和蒸気10ml(3.2 $\times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>)を赤外ガスセル内に注入した。その後Black Lightにより紫外光(300-380 nm)を照射し、フーリエ変換赤外分光光度計(Shimadzu FT-IR8300 製)を使用し、透過法で内部気体のFT-IRスペクトルの時間変化を観測した。またTCEが検出されなくなった後1時間暗所で保持してから、10分間乾燥空気を通して内部気体を入れ替えた後、再びシリンジでTCE飽和蒸気を注入し、繰り返しTCEの光触媒分解実験を行った。

## 3. 結果と考察

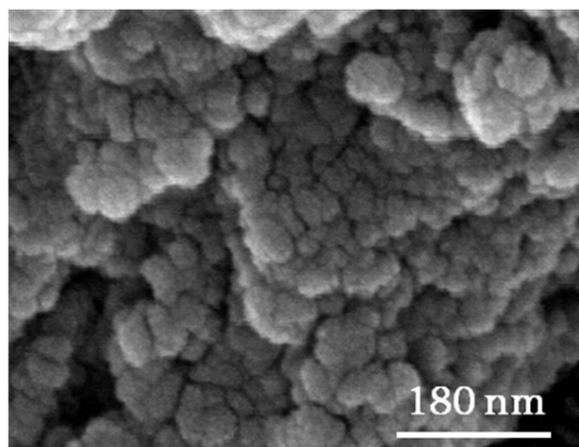
### 3. 1. 表面形態の観察

Fig. 1 は T-I、アロフェンと C-5 の粒子表面の SEM 像を示す。TiO<sub>2</sub> 粒子の平均粒径は T-I で 27.5 nm、C-5 で 17.1 nm と見積もられ、複合体の方が小さくなっている。アロフェンは 1 次粒子が凝集することで 10~50 nm の 2 次粒子を形成している。

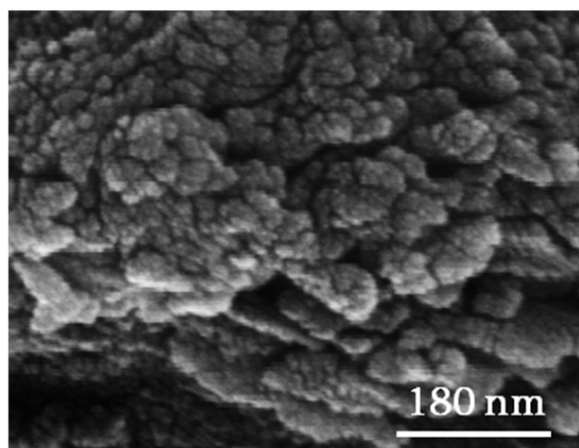
(a) T-I



(b) Allophane



(c) C-5



**Fig. 1** SEM images of (a) T-I, (b) Allophane, and (c) C-5.

複合体は TiO<sub>2</sub> のみと異なり試料表面にアロフェンと思われる 3~5 nm の細かい粒子が付着している。また EDX 分析により、複合体ではアロフェンに由来する Si および Al 原子が細かく分散して仕込み量分だけ存在していることを確認した。アロフェンの単位構造に近い粒子がゾル中に分散した状態のままゲル化すると、焼成により TiO<sub>2</sub> 微粒子が成長し、両者がよく混合した 2 次粒子を形成すると考えられる。

### 3. 2. XRD 測定による結晶構造の解析

Table 1 に T-I、T-II、C-1、C-2、C-5 の XRD パターンから算出した結晶子サイズをまとめた。ここで T-II は本研究グループでの標準的な TiO<sub>2</sub> 調製方法と同じ酸触媒濃度で作製した試料であり比較のために示した。結晶子の大きさは T-I で 8.9 nm、T-II で 18.5 nm であり、C-1、C-2、C-5 はそれぞれ 6.5 nm、6.6 nm、7.0 nm と見積もられた。複合体ではアロフェンの量を変化させてもあまり変化は見られない。また TiO<sub>2</sub> 調製時の塩酸濃度を増加させるとアナターゼからルチルへ結晶化が促進されているが、ブルッカイトのピークも表れている。ゾル溶液中の pH を低くするとブルッカイト型の結晶構造が現れやすくなる。アナターゼとブルッカイトが共存している状態で圧力をかけるとアナターゼからルチルへの相転移がおこるためである<sup>18-20</sup>。複合体では相転移がおこっていないのはアロフェンが系内の HCl を吸着し、その働きを抑制するためと考えられる。複体の結晶子サイズが T-I、T-II と比べて小さいのはゾル溶液中でアロフェンが微細に分散し、表面の Al-OH がチタンアルコキシドの重合体と縮合することによりチタニアの重合反応を妨げている可能性がある。

Table 1 Crystallite size of each sample estimated by XRD analysis.

						/ nm
T-I(anatase)	T-I(rutile)	T-II	C-1	C-2	C-5	
8.9	7.6	18.5	6.5	6.6	7.0	

### 3. 3. FT-IR 測定による構造の解析

Fig. 2 は T-I、アロフェン、C-1、C-2、C-5 の FT-IR スペクトルを示している。T-I の 500 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドは典型的な酸化チタンの 6 配位 TiO 伸縮である。アロフェンの 1050 cm<sup>-1</sup> 付近のブロードな

バンドは Si-O-Si と Si-O-Al のバンドが重なったものである。また  $460\text{ cm}^{-1}$  は Si-O 伸縮、 $560\text{ cm}^{-1}$  は Al-O 伸縮を示している<sup>21)</sup>。アロフェンの含有量が増加するとそれとともに  $1050\text{ cm}^{-1}$  あたりのバンドも大きくなっている。またそれとともに  $3400\text{ cm}^{-1}$  あたりにある OH 伸縮のバンドも共に大きくなっている。これはアロフェン上に吸着した水のためである。

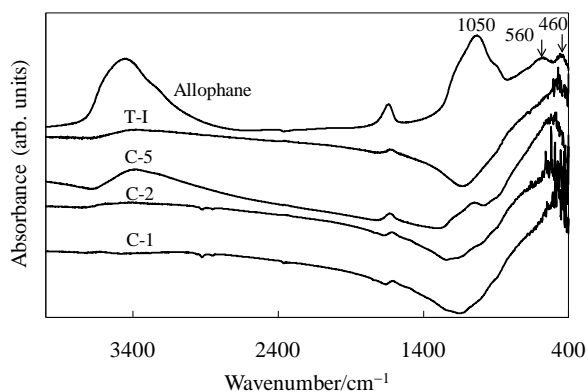


Fig. 2 FT-IR spectra of T-I, allophone, and C-1, C-2, C-5.

### 3.4. TCE の吸着量

Table 2 は T-I、アロフェンおよび複合体の TCE 吸着量を示している。酸化チタンに比べるとアロフェンの TCE 吸着量は約 20 倍大きい。よって複合体のアロフェン含有量が増加すると TCE の吸着量も増加している。酸化チタンに対してアロフェンを 1%、2%、5% で混合した場合の予想吸着量はそれぞれ  $1.89 \times 10^{-5}$ 、 $2.34 \times 10^{-5}$ 、 $3.58 \times 10^{-5}\text{ mol g}^{-1}$  である。これに対する実際の TCE 吸着量は C-1 で 83%、C-2 で 79%、C-5 で 52% であり、アロフェンの添加量が増加するほどその割合が低くなった。この原因としては  $\text{TiO}_2$  と合成して 2 次粒子を形成しているために吸着サイトが減少しているためと考えられる。

Table 2 TCE adsorption ability of T-I, allophone, C-1, C-2, and C-5.

		/ $10^{-5}\text{ mol g}^{-1}$		
T-I	アロフェン	C-1	C-2	C-5
1.42	26.3	1.56	1.84	1.86

### 3.5. TCE の光触媒分解

1 回目の TCE 光触媒分解ではすべての試料で光照射により徐々に TCE 濃度が減少し、TCE は検

出されなくなったが、T-I からは分解生成物として  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  のほかわずかに  $\text{COCl}_2$  が観測された。T-I 以外の試料からは  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  のみが観測された。M-5、C-1、C-2 では 2 回目から、C-5 では 4 回目の光触媒分解から  $\text{COCl}_2$  が観測された。Fig. 3 は T-I を用いた 2 回目の TCE 光触媒分解における TCE と分解生成物の濃度変化を示しており、TCE が減少して  $\text{COCl}_2$  や  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCl}$  の生成がみられた。しかし  $\text{HCl}$  は一時的に生成し消失した。また TCE の中間生成物である DCAC もほとんど検出されなかった。

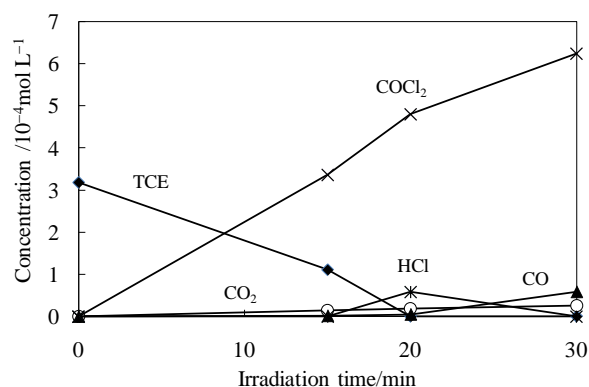


Fig. 3 Changes in concentration of TCE and each product during the 2nd photocatalytic degradation of TCE using T-I.

Fig. 4 は T-I、M-5、C-1、C-2、C-5 を用いて 1~4 回の繰り返し光触媒分解を行った際の TCE の平均分解速度を示す。1 回目の分解における平均分解速度は T-I が最も速く、M-5 も同等であった。複合体の場合はアロフェンの量が増えると TCE 分解速度は遅くなる傾向がある。これは  $\text{TiO}_2$  にアロフェンが分散することにより  $\text{TiO}_2$  と TCE との直接的な接触がおこりにくくなるためと考え

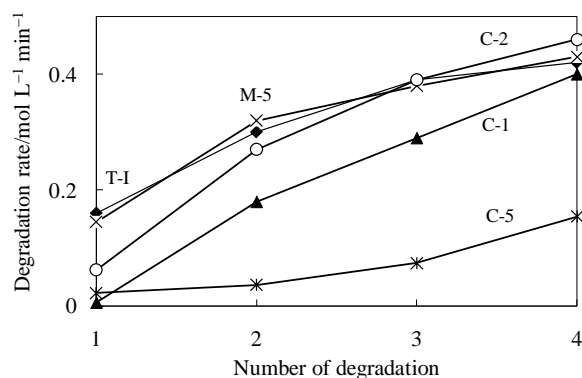


Fig. 4 Average degradation rate of TCE during the 1-4th photocatalytic reactions using T-I, M-5, C-1, C-2, and C-5.

られる。しかしどの試料においても分解回数を重ねるにつれて TCE 分解速度が上昇していることがわかる。これは分解回数を重ねると触媒表面に吸着物が蓄積し、これが以後の反応に関与している可能性を示している。またアロフェンの含有量が増加すると TCE 分解速度は低下するが、 $\text{COCl}_2$  や DCAC、HCl 等の分解生成物の発生量は減少することがわかった。

Fig. 5 は C-2 を用いた 1~4 回目の分解における  $\text{COCl}_2$  の濃度変化を示す。放出された  $\text{COCl}_2$  の濃度は 3 回目までは TCE の濃度と比べて低いが、回数を重ねると増加し、4 回目では 2.5 倍程度にまで達した。C-2 を用いた 20 分×4 回の TCE 分解で残存している  $\text{COCl}_2$  の量を注入した TCE の炭素の総量と比較すると 1/8 程度である。残り炭素の一部は CO や  $\text{CO}_2$  として検出されたが、大部分は  $\text{TiO}_2$  かアロフェンに吸着されていると考えられる。

Fig. 6 は各試料を用いた分解の 4 回目における  $\text{COCl}_2$  の濃度変化を比較したものである。アロフェンを物理的に混合することにより、その発生量

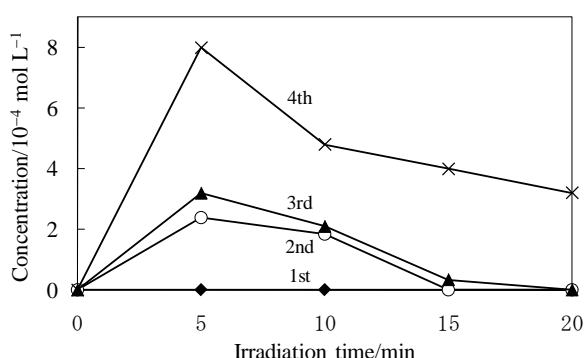


Fig. 5 Change in concentration of phosgene during the 1-4th photocatalytic degradation of TCE using C-2.

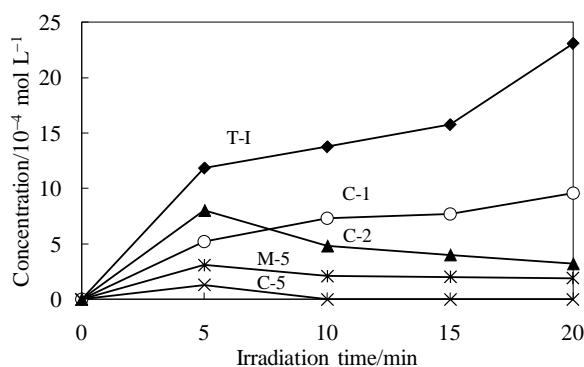


Fig. 6 Change in concentration of phosgene during the 4th photocatalytic degradation of TCE using T-I, M-5, C-1, C-2, and C-5.

は 1/10 程度まで低下した。複合化すると  $\text{COCl}_2$  の発生量はさらに低下した。ここからアロフェンを複合化すると  $\text{TiO}_2$  との平均距離が混合体よりも小さくなり、生成物を吸着しやすくなったため生成物の気相中で観測される量も少なくなったと思われる。

#### 4. まとめ

チタンアルコキシドのゾルにアロフェンを混合し超音波照射しながらゲル化させ、水熱処理および焼成を行うことにより、アロフェンと酸化チタンとの複合体を作製することができた。試料の EDX 分析と FT-IR スペクトル測定よりアロフェンは酸化チタン粒子間に細かく分散し、酸化チタンと共に 2 次粒子を形成していることがわかった。

酸化チタンにアロフェンを物理的に混合するだけで  $\text{COCl}_2$  や DCAC 等の有害な中間生成物の発生はある程度抑えられた。さらにアロフェンを複合化させると TCE の分解速度は低下するが、これらの中間生成物の発生をより抑制できる。これらの中間生成物は主にアロフェンに吸着され、酸化チタンにより徐々に分解すると考えられる。触媒の調製条件と TCE 反応の条件を最適化することにより、有害な中間生成物を全く放出せずに完全分解を行うことは可能である。

#### 謝辞

アロフェンを提供して頂いた、栃木県産業技術センター、材料技術部応用化学研究室、主任研究員 松本泰治氏に感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書 (2004).
- 2) 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書 (2005).
- 3) 前野昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993).
- 4) 古賀 慎, 粘土とともに, 三共出版 (1997).
- 5) 日本粘土学会編, 粘土の世界, KDD クリエイティブ (1997).
- 6) 逸見彰男, 日本土壤肥料学会誌, 70, 250 (1999).
- 7) E. Hanudin, N. Matsue, and T. Henmi, Clay Sci. 11,

- 57 (1999).
- 8) 須藤談話会編, 粘土科学への招待, 三共出版 (2000).
  - 9) 平田健正, 土壌・地下水と対策, 日本環境測定分析協会 (1996).
  - 10) 日本地盤環境浄化推進協議会監修, 土壌・地下水汚染の実態とその対策, オーム社 (2000).
  - 11) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *Intern. J. Photoenergy* 5, 11 (2003).
  - 12) T. Fujii, N. Tanaka, *Photochem.* 34, 176 (2003).
  - 13) Y. Yokosuka, K. Oki, H. Nishikiori, Y. Tatsumi, N. Tanaka, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.* 35, 43 (2009).
  - 14) H. Yoneyama and S. Haga, *J. Phys. Chem.* 93, 4833 (1989).
  - 15) Y. Kitayama, T. Kodama, M. Abe, and H. Shimotsuma, *J. Porous Mater.* 5, 121 (1998).
  - 16) H. Nishikiori, J. Shindoh, N. Takahashi, T. Takagi, N. Tanaka, and T. Fujii, *Appl. Clay Sci.* 43, 160 (2009).
  - 17) H. Nishikiori, K. Kobayashi, S. Kubota, N. Tanaka, and T. Fujii, *Appl. Clay Sci.* 47, 325 (2010).
  - 18) A. A. Gribb, J. F. Banfield, *Am. Mineralogist* 82, 717 (1997).
  - 19) Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, *J. Eur. Ceramic Soc.* 23, 691 (2003).
  - 20) C. S. Kim, I. M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B. C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D. H. Yoo, K. S. Hong, J. H. Park, and H. S. Lee, *Mater. Sci. Eng. C Biomimetic Supramol. Syst.* 27, 1343 (2007).
  - 21) E. Montarges-Pelletier, S. Bogenez, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo, J. Ghanbaja, B. Lartiges, and L. Michot, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 255, 1 (2005).

(原稿受付 2010.2.26)