

アナターゼ型酸化チタン光触媒による NO ガスの分解

NO Gas Decomposition by Anatase-Type Titanium Oxide Photocatalysts

稲垣道夫[†], 石田秀明[†], 広瀬由美子[†], 平野正典[†], 吉川俊夫^{††}
Michio Inagaki, Hideaki Ishida, Yumiko Hirose, Masanori Hirano and Toshio Yoshikawa

Abstract Anatase-type titanium oxide TiO₂ powders with different crystallinity were synthesized either through hydrolysis of titanium isopropoxide and also from titanium oxysulfate under autogenous hydrothermal condition, followed by the annealing at high temperatures. NO gas decomposition was confirmed by flowing on each sample powders under UV irradiation. The higher performance for the NO decomposition was obtained on the anatase-type TiO₂ powders with the lower crystallinity. The phase transformation to rutile-type structure reduced the performance markedly.

1. 緒言

アナターゼ型構造を持つ酸化チタンが光触媒能を持つことが明らかとなり、それを環境浄化に応用するための様々な研究がなされている。

われわれは、オキシ硫酸チタニウム TiOSO₄ を原料として、アナターゼ型結晶微粒子が水熱条件下 200°C 付近の低温で、直接合成できること、そして、そのアナターゼ型構造がすくなくとも 700°C の高温まで安定に存在し得ることを明らかにした。そして、この水熱下で合成したのち高温でアニールしたアナターゼ結晶が優れた光触媒能を有することを、希薄水溶液中のメチレンブルー及びイブコナゾール（農薬）の光分解によって確認した¹⁻³⁾。さらに、アナターゼ結晶粉末をカーボンで被覆することによって、その光触媒能を低下させることなく、アナターゼ構造を安定化し、大きな吸着能を賦与するとともに、有機バインダーとの反応を防ぐことによって成形が可能となることを見出した⁴⁻⁶⁾。

本研究では、アルコキシド法および水熱法によって合成したアナターゼ微粉末およびそれを高温でアニーリングさせた試料について、紫外線照射下での NO ガスの分解を測定し、アナターゼの結晶性と NO ガス分解能との関係について検討した。

2. 実験

2.1 光触媒アナターゼ試料

a) アルコキシド法による調製

チタニウムイソプロポキシド 5ml を 10ml のエタノールに溶解させた後、蒸留水を加えることによって、常圧・室温で加水分解することによって TiO₂ 沈澱を合成した。遠心分離によって沈澱を回収し、乾燥させた後、乳鉢で軽く解砕して微粉末を得た。生成物は非晶質であった。

b) 水熱法による調製

オキシ硫酸チタニウムの 1.0mol/l 水溶液 18ml を 25ml のテフロン容器に入れ、それをステンレス鋼容器中に密閉した後 200°C に 15 時間加熱し、水熱条件下で加水分解させた。加熱処理中は容器全体を 1.5rpm で回転させることによって攪拌した。生成した沈澱は濾過した後、蒸留水で、洗浄水の pH 値が 7 となるまで繰り返し洗浄した。乾燥して得た粉末はアナターゼ型構造を持つものであった。

c) 高温アニーリング

上記 2 つの方法で合成した TiO₂ 粉末を、空气中 500~1100°C の種々の温度に 1 時間加熱処理した。それぞれの試料の結晶構造を CuK α 線による X 線粉末法で同定した。

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科

^{††} 愛知工業大学 総合技術研究所

同定した。

d) 市販アナターゼ粉末

本研究で合成した酸化チタン粉末と比較するために、市販のアナターゼ粉末（石原産業（株）製、ST-01）も試料として用いた。

2.2 NO ガスの分解能測定

NO の濃度が 468ppm である標準ガスをゼロガス（NO を 1.0ppb 以下にした空気）で希釈し 0.8330ppm としたガスを、高さ 25mm、幅 50mm の断面を持つ流路中を、流速 3.0ml/min で流した。なお、NO ガスはあらかじめ保湿機を通して湿度を一定値（50%）に保った。アナターゼ粉末試料 3.5mg をアセトン中に懸濁した後、幅 30mm、長さ 70mm の厚紙の上に均一に散布し乾燥した後、NO ガス流路の底面に置き、上面から石英ガラスを通して、ブラックライト（15W x 2 本）からの紫外線を照射した。アナターゼ試料の上面を通過して出てきたガス中の NO および NO₂ の濃度を化学発光式窒素酸化物自動計測器（紀本電子工業 NA621）によって測定した。紫外線照射は NO ガス濃度が充分安定となった後に行い、60 分の紫外線照射、10 分間の停止を 4 回繰り返した。

3. 結果

3.1 アナターゼ結晶粉末の合成と結晶性

Fig. 1a) に、アルコキシド法によって合成した酸化チタンの X 線粉末図形をアニーリング温度の関数として示した。合成された試料粉末は非晶質であるが、500°C でのアニーリングによってアナターゼ構造に変化している。しかし、回折角度 38° 付近の 103,004 および 112 の 3 本の回折線が重なり合ってブロードな 1 本の回折線となっていることで示されるように、その結晶性は低い。600°C 以上へのアニーリングによってアナターゼの結晶性は向上するが、同時にルチル構造への転移も促進され、温度の上昇とともにルチル相の割合が増加し、900°C アニーリングでは完全にルチル単一相となっている。

これに対して、水熱条件下で合成した酸化チタンはすでにアナターゼ構造を持ち、38° 付近の 3 本の回折線の分離状態から見て、かなり高い結晶性を持っていると云える（Fig. 1b）。この試料を 800°C までアニーリングしてもアナターゼ単一相であり、結晶性がさらに向上している。1100°C でアニーリングしたものはルチル単一相となっている。

さらに、市販アナターゼ粉末 ST-01 は、Fig. 1c) に示したように、アナターゼ単一相ではあるが、その回折線は非常にブロードであり、結晶性が劣っていると考えられる。結晶性の観点からは、アルコキシドから合成し 500°C にアニーリングした試料（Fig. 1a）よりも結晶性が劣っていると云える。

3.2 NO ガスの分解能

NO ガス濃度の紫外線の on および off にともなう変化を時間の関数として、Fig. 2 に示した。

アルコキシド法によって合成した酸化チタンでは（Fig. 2a）、500, 600 および 700°C でアニーリングした試料はほぼ同一の NO ガス分解能を示す。この光分解による NO 濃度の減少に対応して、分解生成物である NO₂ の濃度もほぼ同一レベルにある。そして、アニーリング温度が 800°C、900°C と上昇とともに NO 分解能が低下し、NO₂ 生成量も減少する。

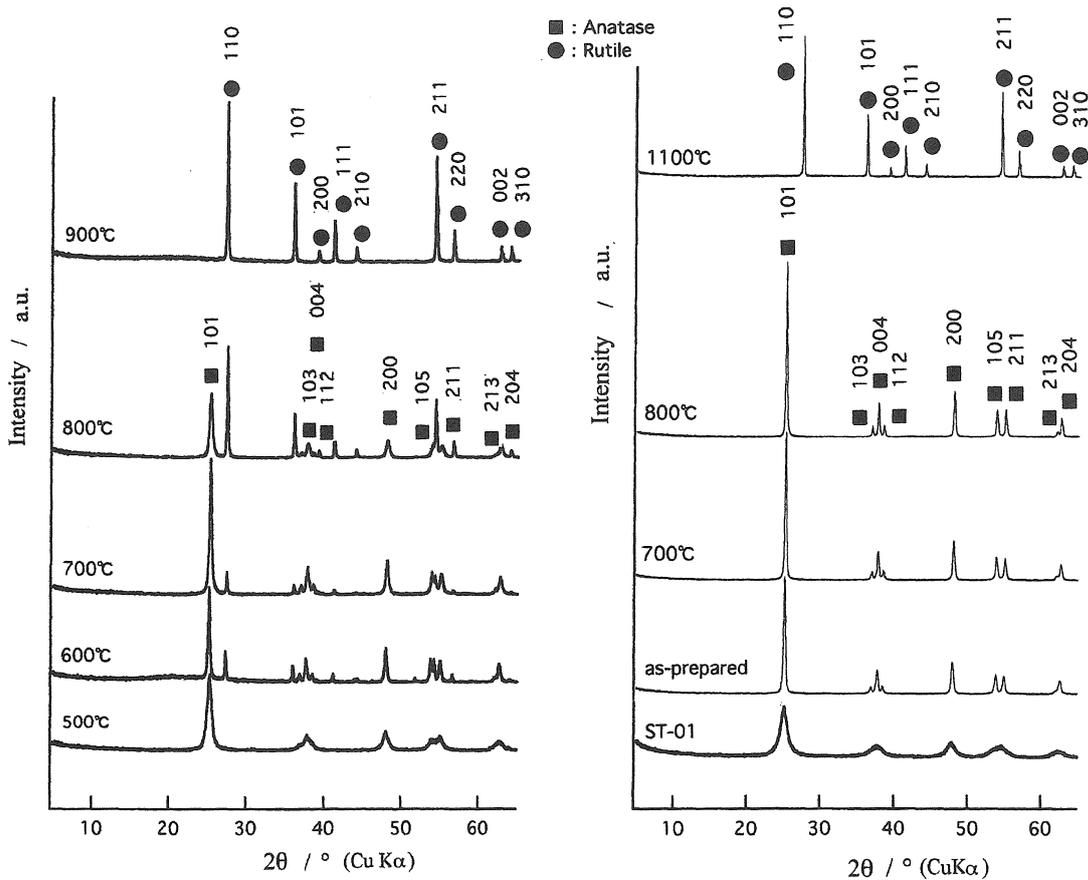
水熱法によって合成した酸化チタンでは（Fig. 2b）、原試料（as-prepared）と 700 および 800°C にアニーリングした試料では、NO 分解能の差は小さいが、相対的には原試料の方が分解能が高いと云える。これに対して、1100°C にアニーリングし、ルチル単一相となった試料の NO ガス分解能は極めて低い。

市販アナターゼ粉末 ST-01 は、本研究で用いた試料の内では最も高い NO ガス分解能を示す（Fig. 2b 中）。なお、分解生成物 NO₂ の濃度からも同様の比較ができる。

Fig. 2 に示したように、いずれの試料についても、紫外線照射および遮断に対する応答は、NO ガス濃度の減少、NO₂ ガスの生成いずれにおいてもかなり速やかである。また、ほとんどの試料について、紫外線の on-off を繰り返すとともに、通過後のガス中の NO 濃度がわずかに増加しており、その傾向は第 1 回目の照射でより顕著である。

4. 考察

本研究で用いた光触媒粒子と NO ガスを接触させる方法では、NO ガスの大部分は光触媒粒子に接触することなく流れ出すため、本質的に高い分解効率を望むことはできない。しかし、そのような効率の悪い試験方法によっても、試料間の NO 分解能の優劣を決めることはできた。



a) TiO₂ powders synthesized through hydrolysis of titanium isopropoxide

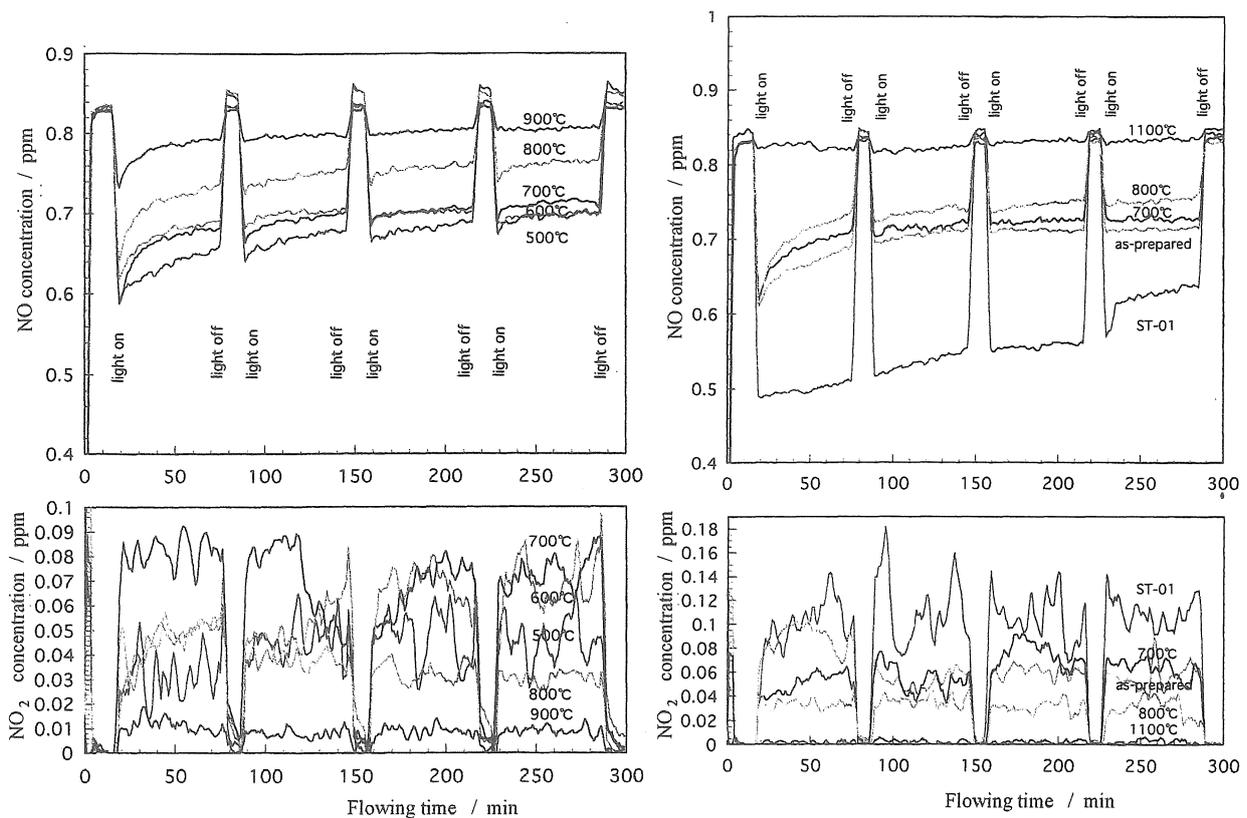
b) TiO₂ powders synthesized under hydrothermal condition from titanium oxysulfate and commercially available anatase powders ST-01

Fig. 1 Changes in X-ray diffraction pattern of TiO₂ powders with annealing temperature.

アルコキシド法，水熱法いずれの方法で合成した試料も，完全にルチル相へ転移した試料（それぞれ 900 および 1100°C 処理試料）では NO 分解能がほとんど失われた．さらに，アルコキシド法で合成した試料では，アニーリングによってルチル相の転移が進むほど分解能が低下することも，ルチル相の分解能が低いことと矛盾しない．しかし，ルチル相は全く分解能を持たないわけではなく，アナターゼ相に比べれば極めて低いと云うべきであろう．

今後，ルチル相への転移量の定量的評価を行うとともに，より効率的な NO 分解能の評価システムを開発し，さらに詳細な検討をする必要がある．また，触媒能は粒子表面のみが関与することを考慮すれば，アナターゼ相からルチル相への転移が，微粒子の表面で生じるのかどうかも確かめる必要がある．

アナターゼ単一相である試料 ST-01 が相対的に高い分解能を持ち，アルコキシド法の原試料（as-prepared）がそれに次ぐ分解能を示したことは，NO ガスの分解に対しては，アナターゼの結晶性が低いことが望ましいことを示している．このことは，水中のメチレンブルーやイブコナゾールの分解には，同じアナターゼの結晶性が高い方が望ましいこと^{1,2)}と対照的である．水熱法で合成した原試料およびそれを 700 あるいは 800°C でアニールした試料はほとんど同じ結晶性を示し，分解能も同程度である．しかし，これらの試料の分解能が，アルコキシド法原試料からわずかに劣る程度であることは，結晶性が高い分解能を与える決定的因子とは云えないことを示唆している．



a) TiO_2 powders synthesized through hydrolysis of titanium isopropoxide.

b) TiO_2 powders synthesized under hydrothermal condition from titanium oxysulfate and commercially available anatase powders ST-01.

Fig. 2 Changes in concentration of NO with on-off of ultraviolet rays on TiO_2 annealed at different temperatures.

試料 ST-01 は $300\text{m}^2/\text{g}$ のかなり高い比表面積を持つものに対して、高温にアニーリングした試料が非常に低い比表面積を持つこと⁹⁾を考慮すると、アナターゼ粒子の大きさおよびその比表面積も NO ガス分解能に大きな影響を持つことが予想される。これらの試料の分解能を、より効率的な評価システムによって比較するとともに、粒子の大きさおよび比表面積の効果を検討する必要がある。

ガス流中の NO ガス濃度の低下と分解生成物である NO_2 の生成が、紫外線の on-off に対して瞬時に応答していることは、光分解反応が触媒粒子固体の表面で急速に生じていることを示している。このことは、光分解反応には、NO ガスと固体触媒との接触面、すなわち気・固界面で、しかも紫外線の当たっている部分が重要であることを示しており、より接触面

積を大きくし、紫外線照射をより広い面積で可能にする評価システムを開発する必要がある。

第 1 回目の紫外線照射の初期では、急激に NO ガス濃度が低下し、時間とともに NO 濃度が回復することは、触媒粉末を分散して保持するために用いた紙への NO ガスの吸着によるのではないかと考えられる。

また、2 回目以降も NO ガス濃度がわずかながら増加することは、分解生成物の何かが触媒表面に残留、堆積しているためではないかと考えられる。アナターゼ光触媒によって NO が全て NO_2 に変換されたとすると、NO ガス濃度 0.1ppm の減少は、 0.15ppm の NO_2 が発生していなければならない。しかし、Fig. 1 および 2 の結果は、相対的に NO_2 の発生量が少ないことを示している。このことは、試料 ST-01 の場合に特に顕著であり、NO 濃度はほぼ 0.3ppm 減少している

のに対して、NO₂の生成量は0.12ppm前後でしかない。したがって、かなりの量のNO₂がアナターゼ粒子内に残留しているものと考えられる。生成したNO₂の一部は、ガス中の水分子と一緒に硝酸となっていると考えられ、そのことがアナターゼ粒子へのNO₂の残留を助長しているかもしれない。

謝辞

本論文は、平成13年度愛知工業大学教育・研究特別助成を受けて行われた研究の成果の一部である。記して謝意を表します。

引用文献

1. 稲垣道夫, 佐藤啓次, 平野正典, 小林雄一, 豊田昌宏, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告,

第3号(2001)25-28.

2. Inagaki, M.; Nakazawa, Y.; Hirano, M, Kobayashi, Y.; Toyoda, M.; *J. Inorg. Mater.*, **2001**, 3, 809-811.
3. Inagaki, M.; Nakazawa, Y.; Tanaike, O.; Hirano, M.; Toyoda, M., *J. Inorg. Mater.* (投稿中).
4. 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 (2001).
5. Tsumura, T.; Kojitani, N.; Umemura, H.; Toyoda, M.; Inagaki, M.; *Applied Surf. Sci.* (in press).
6. Tsumura, T.; Kojitani, N.; Izumi, I.; Iwashita, N.; Toyoda, M.; Inagaki, M.; *J. Mater. Chem.*, (submitted).

(受理 平成14年3月19日)