

[研究論文] メソポーラス酸化チタンの合成と評価

— 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXI(1) —

宮内裕子¹・福島広章¹・Srinivasan Anandan²・丹羽紘一³・伊熊泰郎¹

1 応用化学科

2 産業技術総合研究所

3 環境技術開発センター

Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂

— Research works accomplished by using Electron Microscope System : XXI(1) —

Yuko MIYAUCHI¹, Hiroaki FUKUSHIMA¹, Srinivasan ANANDAN², Koichi NIWA³, Yasuro IKUMA³

Abstract

TiO₂ powders were fabricated via Silicon Template Method using KIT-6 as a template. Study of these powders by X-RD and Raman spectroscopy indicated that they are anatase TiO₂. Surface area measurement by BET method has shown that the powders have large surface area, suggesting that they are mesoporous. They were successfully used as photocatalyst for the decomposition of methylene blue. Mesoporous TiO₂ with highest crystallinity was most effective as photocatalyst although the surface area was not the highest.

Keywords: large surface area, anatase TiO₂, photocatalyst

1. はじめに

メソポーラス物質はマイクロポーラス物質(ゼオライト等)とマクロポーラス物質(多孔質ガラス等)との中間に位置する物質である。従来の多孔質材料とは異なり、有機分子集合体を利用して合成されたメソポーラス物質は、メソ孔領域(2~50 nm)に狭い細孔径分布を示すため、興味ある物質である。メソポーラス物質の前駆体でもあるメソ構造体は、無機化合物相と有機分子集合体のナノオーダーの規則構造に起因し、機能分子の固定化媒体や生体模倣物質のモデルとしても注目される。これらの物質群はシリカ系物質を中心に発展してきており、高比表面積材料として注目されている。

酸化チタンは紫外線照射により光触媒活性を示す。この光触媒作用は酸化チタン表面で進行するので、光触媒活性に影響を与える要因として、酸化チタンの反応面積(表面積)と表面状態が考えられる。酸化チタンをメソポーラス状態にして表面積を増大させることが可能である。Chiら¹⁾、Choiら²⁾、Renら³⁾はメソポーラス酸化チタンを作製

したと報告しているが、その結晶性は低いものである。本研究では、市販の酸化チタン(P-25など)より高比表面積であるメソポーラス酸化チタンを合成してXRD測定やBET測定などの物性評価と紫外線照射によるメチレンブルー分解実験で光触媒活性を評価することを目的とした。特に、高結晶性で高比表面積の酸化チタンを得ることを目指した。

2. 実験方法

1-プロパノールをビーカーに量り取り、そこに、チタニウムイソプロポニドを加え、攪拌機で10分間攪拌させた(溶液a)。次に、ナス型フラスコにシリコンテンプレート(KIT-6)^{4, 5)}を量り取った。そこに、四塩化炭素を加え、さらに溶液aを加えた。このナス型フラスコ中の溶液を攪拌しながら温度を40から90℃までゆっくりと上げ、90℃で24時間攪拌した。攪拌子を取り除いたあと、150℃で24時間乾燥させた。その後、瑠璃乳鉢で良くすりつぶし、電気炉に入れ、大気中で400℃または500℃または600℃で5時間か焼した。これらはシリコンテンプレ

レート法によるもので、400 °C、500 °C、600 °Cで焼したものをそれぞれ TiO₂(400)、TiO₂(500)、TiO₂(600) と記す。一部の酸化チタン試料はシリコンプレートを使用しないで合成した。これを TiO₂ (省略法 A あるいは B) と記す。

合成した試料の評価としては XRD 測定 (RINT2500VHF)、ラマン分光測定 (Kaiser Optical Systems)、UV-Vis DRS 測定 (HITACHI U-4000)、BET 測定 (BELPREP-flow, BELSORP-mini II) を行った。ラマン分光は 1 秒 x 3 回の条件で行った。さらにメチレンブルーの分解実験を行った。はじめに、10、20、30、40 μM メチレンブルー溶液の吸光度を分光光度計 (HITACHI U-2010) で測定し、検量線を作成した。測定波長は 550 nm~750 nm で、664.5 nm の吸光度を使用した。

メチレンブルーはメソポーラス酸化チタンに吸着すると同時に分解もする。吸着部分を明確にするため、最初に吸着操作を行った。石英ビーカーに酸化チタン試料粉末を量り取り、100 μM メチレンブルー溶液を加え、パラフィルムで蓋をした。超音波洗浄器中で 1 分間超音波処理を行い、試料を分散させ、暗所 (UV ライトは OFF) で 1 時間攪拌した。その後、遠心分離 (3500 rpm で 7 分間) を行い、液体は廃棄し沈殿物は全て回収し、再び石英ビーカーにいれ、同じ行程を 6 回繰り返した。6 回の吸着後、試料を乾燥させ珪藻乳鉢で粉碎し、薬包紙に包んでデシケーターで保存した。

メチレンブルーを吸着させた酸化チタンを電子天秤で量り取り、30 μM メチレンブルー溶液を加えた。暗所で UV ライト (TOSHIBA FL8BLB) のみを照射しながら 2 時間攪拌し、その間サンプリングを行った。その後、採取した試料の遠心分離 (14000 rpm で 10 分間) を行い、上澄み液 (約 0.25 ml) の吸光度を分光光度計で測定した。これをメチレンブルー検量線にあてはめ、メチレンブルー分解実験でのメチレンブルー溶液の濃度を決定した。

3. 実験結果と考察

シリコンプレート法により合成した酸化チタンの XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。図には比較のため P-25 の結果も含めた。この図より、合成した全ての試料はアナターゼ型酸化チタンであることが分かる。P-25 に関しては、ルチル型酸化チタンが混在することが分かる。また、Fig. 1 より、シリコンプレート法で合成した試料は、当然のことながら、か焼温度が 400°C、500°C、600°C と高くなるほど結晶性が高くなった。

これらの試料のラマン分光結果を Fig. 2 に示す。ラマン分光の結果でも、P-25 は大部分がアナターゼ型で酸化チタンで、少しルチル型酸化チタンが混在すること、TiO₂ (400)、TiO₂ (500)、TiO₂ (600) はアナターゼ型酸化チタ

ンであることが示された。つまり、XRD の結果 (Fig. 1) と良く整合している。

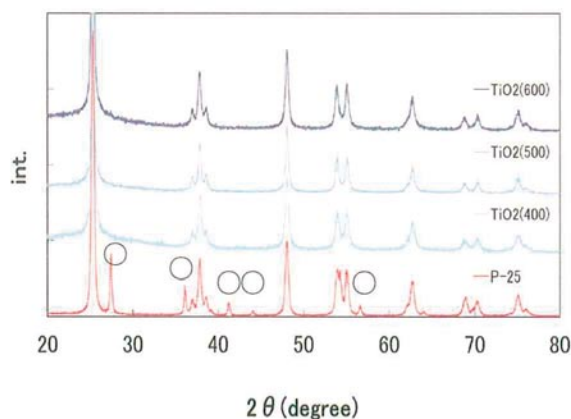


Fig. 1. シリコンプレート法により合成した酸化チタンの XRD 測定結果。○はルチル型 TiO₂、他のピークはアナターゼ型 TiO₂。

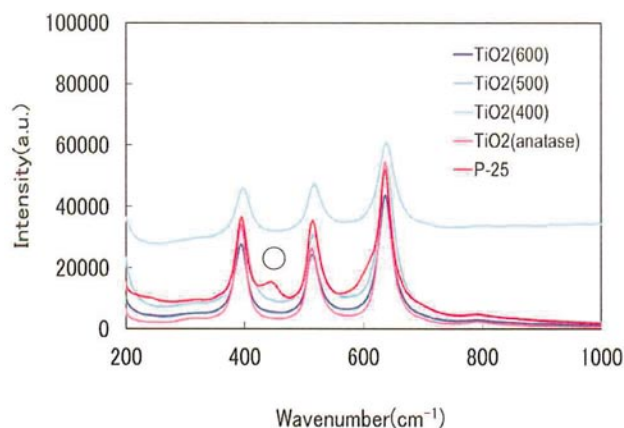


Fig. 2. ラマン分光結果。○はルチル型 TiO₂、他のラマンシフトはアナターゼ型 TiO₂。

これらの試料と P-25 の BET 測定結果を Fig. 3 (比表面積)、Fig. 4 (全細孔容積) に示す。Fig. 3、Fig. 4 より、シリコンプレート法で合成した試料は、か焼温度が 600°C、500°C、400°C と低くなるほど比表面積と全細孔容積は高くなり、比例関係にあることがわかる。このことから、シリコンプレート法で合成した試料はメソポーラスである可能性が非常に高い。表面積を大きくする観点からは低い温度 (400°C) で焼成するのが良いが、結晶性を高めるためには高い温度 (600°C) での焼成が望ましい。これは高温で焼成すると結晶が成長して結晶性が高まるが、物質移動も速くなり、細孔 (メソ孔) が埋まるからと説明できる。一方、TiO₂ (省略法) の XRD 結果は示さないが、結晶性はあまり高くないが、比表面積は小さいという、ごく普通の粉末試料であった。

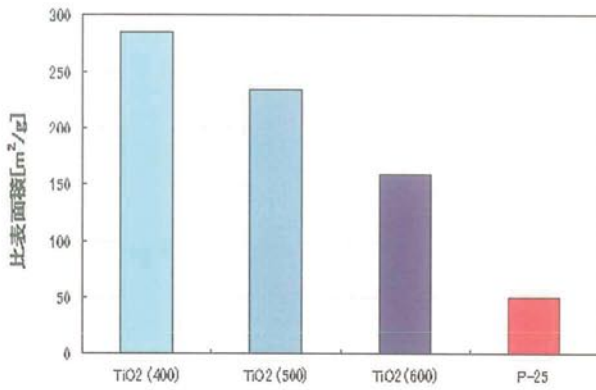


Fig. 3. BET 法で測定した比表面積

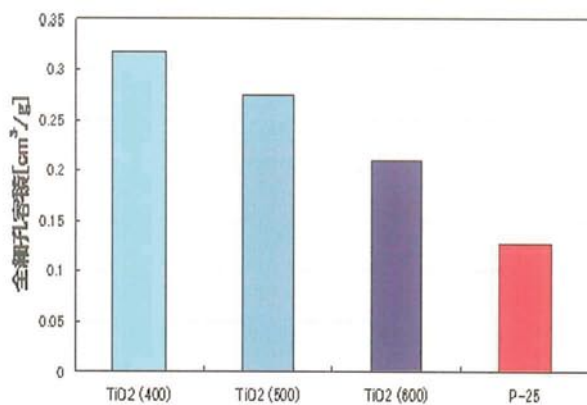


Fig. 4. BET 法で測定した細孔容積

シリコンテンプレート法と省略法により合成した TiO₂ と P-25 を用いたメチレンブルー分解実験結果を Fig. 5 に示す。

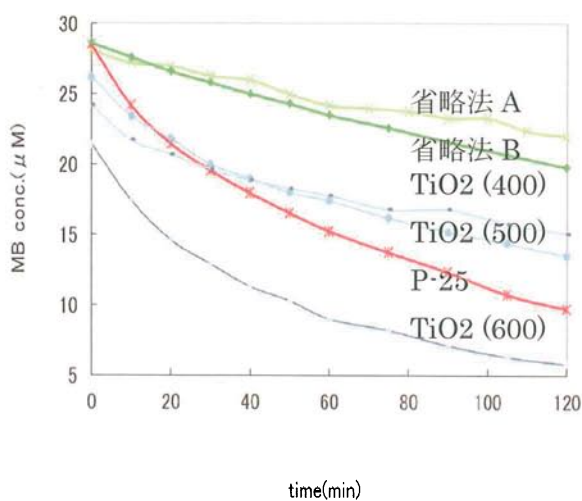


Fig. 5. 各試料によるメチレンブルー分解実験結果

Fig. 5 より、メチレンブルー濃度は紫外線照射時間の経過とともに減少していくことがわかる。これは、紫外線

照射により生じた酸化チタンの酸化分解力でメチレンブルーが分解されたためである。紫外線照射によるメチレンブルー分解実験においては、シリコンテンプレート法で合成した TiO₂(600) が P-25 より効率良くメチレンブルーを分解しているが、TiO₂ (400) では P-25 よりメチレンブルーの分解が悪いことが分かる。TiO₂ (600) の表面積は TiO₂ (400) ほど高くはないが、P-25 より高いこと、TiO₂ (600) の結晶性は TiO₂ (400) や P-25 より良いことを考えると、メチレンブルー分解にはある程度の表面積が必要であるが、結晶性が高いことも重要であることを示している。

4. まとめ

シリコンテンプレート法で高比表面積の酸化チタン(おそらく、メソポーラス状態)を作製することに成功した。TiO₂ (400), TiO₂ (500), TiO₂ (600), P-25 を比較すると、TiO₂ (400) が一番高比表面積で、TiO₂ (500)、TiO₂ (600) と焼成温度が高くなると、表面積は小さくなったが、これらは全て P-25 より高い比表面積であった。一方、結晶性は TiO₂ (600) が一番高く、TiO₂ (500)、TiO₂ (400) となるにつれて、結晶性は低くなった。メチレンブルー分解では、TiO₂ (600) が一番良く、次いで P-25 も良かった。

したがって、光触媒活性を得るためには、高比表面積にするだけでなく、酸化チタンの結晶性を高めることも重要である。

参考文献

- [1] B. Chi, L. Zhao, and T. Jin, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6189 (2007).
- [2] H. Choi, M. G. Antoniou, M. Pelaez, A. A. D. L. Cruz, J. A. Shoemaker, and D. D. Dionysiou, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7530 (2007).
- [3] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, and Z. Zou, *Appl. Catal. B. Environ.*, **69**, 138 (2004).
- [4] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2003, 2136-2137.
- [5] T. -W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7601-7610 (2005).