

半導体光触媒による有機化合物の分解 —Ti(OCH(CH₃)₂)₄を出発原料とした TiO₂の焼成温度と光触媒活性—

原田久志*・日高久夫**・上田豊甫***

Photocatalytic Decomposition of Organic Compounds —Dependence of Photocatalytic Activity on Calcination Temperature of TiO₂ Prepared from Ti(OCH(CH₃)₂)₄—

by Hisashi HARADA, Hisao HIDAKA, and Toyotoshi UEDA

(Summary)

Clear origin TiO₂ was prepared from tetraisopropyl orthotitanate. The photocatalytic activity of Pt/TiO₂ depended on calcination temperature and the most effective temperature was 400°C. Only anatase was identified up to 600°C. Rutile was detected over 600°C and the photocatalytic activity fell down suddenly. Only rutile was identified over 800°C. The anatase particles at 400°C were very fine.

1. はじめに

太陽エネルギーを利用しようとする場合、2つの利用法が考えられる。1つは太陽光エネルギーを利用することであり、もう1つは太陽熱エネルギーを利用することである。いずれの方法も一部実用化されており、太陽光利用の光電池や太陽熱利用の温水器などはその例である。この様な太陽エネルギーのいろいろな変換法については、藤嶋によりまとめられている¹⁾。現在、より高い変換効率を持ち、手軽で安価な材料が探し求められているので、今後さらに高性能の太陽エネルギー変換装置が実用化されるであろう。我々は光応答性の無機半導体を用いて、光エネルギーを化学エネルギーに変換する系について研究を行ない、上記太陽光エネルギー変換研究の一分野を担おうとするものである。

現在、実用化されている光エネルギー変換用半導体はシリコン(ケイ素, Si)が圧倒的であるが、このシリコンは湿式の系(水溶液系など)では不安定であり、特殊な工夫を施さなければ使用することができない。湿式系で安定で、なおかつ変換効率のよい材料を求めて各種の半導体が検討されているが、今のところ、乾式系でのシリコンに相当する様な即実用化できる材料は報告されていない。

* 理工学部化学科講師 物理化学

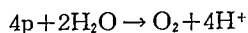
*** 理工学部化学科教授 物理化学

** 理工学部化学科教授 物理化学

各種化合物半導体の内、二酸化チタン (TiO_2) は吸収できる光の波長が短かく (415 nm 以下)¹⁾、太陽エネルギー変換用材料としては最適とはいえないが、水溶液中での光応答性と安定性を有しているので、多く使用されている。我々もこの TiO_2 を主に用いて研究を行なって来た。この TiO_2 を光エネルギー変換用材料として用いる場合、粉末の光触媒あるいは光電池の電極として用いる。我々が本報で報告するのは、粉末の光触媒として用いた場合であるが、電極として用いた場合についても若干触れながら、光応答半導体としての TiO_2 について記すことにする。

TiO_2 には3種類の結晶形、すなわちルチル、アナターゼ、ブロッカイトがあり、その内常温において安定に存在できるのはルチル及びアナターゼの2種類である²⁾。これら2つの半導体の禁止帯幅 (バンドギャップ) については、主にルチルについて 3.0~3.2 eV と報告されており³⁾⁻⁵⁾、アナターゼはルチルと若干値が違いとされている⁶⁾。

電極系ではルチルがよく研究されており、この種の研究で先駆的役割を果たした藤嶋らの報告⁶⁾以来、各所で研究されている。電極系ではこのルチルのみが光照射により次の反応によって水を分解できるともいわれている⁷⁾。



(pは正孔をあらわし、これは光照射電子励起によって生じる。)

アナターゼ電極についての報告が少ないのは、アナターゼが単結晶として製造困難なこともあり、電極としてあまり使用されていなかったせいであろう。最近、箕浦ら⁸⁾はアナターゼ電極について研究し、かなりの光応答性があると報告しており、今後さらにこの電極について解明されていくことであろう。

一方、粉末の光触媒として用いた場合、このルチル、アナターゼの光応答性の違いについてはいろいろ報告されている^{5), 9)-11)}。両者の光触媒反応での活性については、アナターゼの方がルチルより高活性であるという、一般的認識はあるようであるが、かならずしも明確ではない。我々は市販 TiO_2 を光触媒として使用していたが、ルチル含有率の高い TiO_2 が高活性であるという認識を持っていた。

我々が国内数社の市販 TiO_2 の成分とその光触媒活性を検討したところ、同結晶形であってもかなり活性差があることがわかった。活性差の原因については、不純物、表面積 (粒径)、等いろいろ考えられるが、市販品は各社独自の工程で製造されているので素性ははっきりしない。そこで我々は素性ははっきりしている TiO_2 を合成し、それらの光触媒活性を測定することにした。

2. 実 験

(光 触 媒)

光触媒は、光応答性半導体である TiO_2 の粉末に白金 (Pt) を所定量担持して調製した。 TiO_2 は市販 (フルウチ、添川、日本アエロジェル、片山、岸田、和光、関東、フルカワ) 試薬の他に合成により得たものも使用した。

合成 TiO_2 は、テトライソプロピルオルトチタネート ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、東京化成) を純水で加水分解し、乾燥後得られた生成物を所定温度 (200~1,000°C) で1時間、焼成することにより得られた。乾燥は 50°C 以下 (多くの場合は室温) の空気雰囲気下で行なった。又、焼成は加水分解生成物をタンマン管 (No. 3) に入れ、空気雰囲気の電気炉中で行なった。焼成温度は、アルメルークロメル熱電対温度計を直接タンマン管内にセット

し測定した。

半導体粉末上に金属を担持する方法としては、メノウ乳鉢混練法¹²⁾、光電析法¹³⁾⁻¹⁵⁾、化学析出法^{15),16)}が知られている。我々はメノウ乳鉢混練法及び化学析出法を用い、白金を担持した。なお担持量は半導体粉末に対して重量比で 5% とした。

a. メノウ乳鉢混練法

所定量の半導体粉末及び白金黒（日本エンゲルハルト）をメノウ乳鉢中に入れよく混合した。

b. 化学析出法

塩化白金酸を用いて金属白金を析出させる方法は各種報告されているが¹⁷⁾⁻²⁰⁾、我々は Feulgen により提案された方法²¹⁾を応用した。

すなわち、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 添川) 水溶液 (1 g/50 ml H_2O) 5 ml を純水 20 ml 中に滴下し、次に水酸化ナトリウム (NaOH) 2.5 g を加える。NaOH が溶解してから TiO_2 粉末 700 mg を溶液中に懸濁させ、攪拌しながらホルマリン (37% HCHO 水溶液) 7 ml を滴下し、室温で 30 分間攪拌を続け、次いで 50~60°C に加熱する。この懸濁液を 250 ml の水を入れた 500 ml ビーカーに注ぎ激しく攪拌する。上澄み液をかなり除いた後、酢酸 (1 対 1) を加え、pH を 4 以下にする。

その後、沈殿をろ過し、酢酸が残らないように充分水洗し、乾燥 (室温) して粉末光触媒とした。

(装 置)

図 1 に光照射実験に使用した装置の概略図を示す。光触媒反応は 50 ml ナス型フラスコに光触媒 300 mg と反応物溶液 (メタノール-水 (各 15 ml) 溶液) を入れ、フラスコ下部より光を直接外部照射することにより行なった。光源には 100 W 超高圧水銀ランプ (東芝 SHL-100 UV-2) を使用し、反応容器内の温度上昇を防ぐ為にファンで空冷した。光触媒反応により生成した気体は水上置換法により捕集し、計量及び分析を行なった。光触媒活性の尺度としては、30 時間連続して光照射し、その間に発生した気体量を用いた。又、発生気体の分析はガスクロマトグラフィー (島津 3BT 及び本間ガスクロ) により行なった。

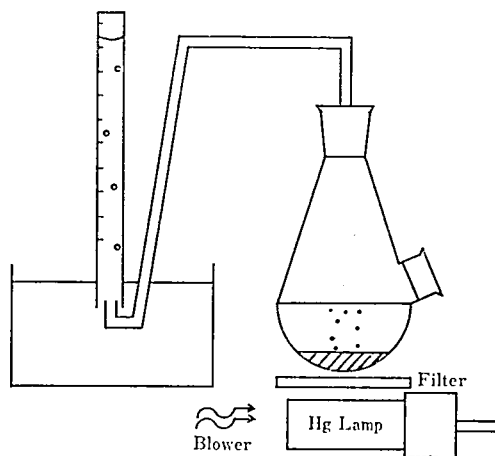


図 1 光触媒反応及び光触媒活性測定装置

(X線回折)

合成 TiO_2 の定性及び結晶成長度の判定、又市販各半導体粉末の結晶形決定の為にX線回折法を用いた。測定には粉末X線回折装置(理学電機 D-9C)を用い $\text{CuK}\alpha$ 線(銅管球, ニッケルフィルター使用)による測定を行なった。 TiO_2 (ルチル及びアナターゼ)の標準既知データとしては, JCPDS カード* (ASTM カード) を使用した。

合成 TiO_2 (アナターゼ) の結晶成長度及び粒径は, アナターゼの最大ピーク ($d_{101} = 3.52 \text{ \AA}$) の半値幅並びにピーク高さより決定した。

TiO_2 のルチル/アナターゼの定量には, 検量線法及び Spurr らの方法²²⁾ を併用した。この定量にあたっては, 被測定 TiO_2 が全量, ルチル又はアナターゼとして結晶していると考えた。

3. 結果及び考察**

市販各社の TiO_2 の光触媒活性測定結果及び X線回折法により得られた, ルチル/アナターゼの割合を表に示す。アエロジェルのルチル, アナターゼ混合 TiO_2 が最大活性を示している。この TiO_2 は粒子が細かく表面積が大きい。この表を見る限り, 混合 TiO_2 (添川・フルウチ) が高い活性を示し, 次いで純アナターゼとなっている。ルチルは電極として用いると, よく光応答するが, 我々の実験ではほとんど活性を示さなかった。試薬中に含まれる微量の不純物あるいは粒径の影響が考えられるが, この低い活性は不思議である。

表 市販 TiO_2 の結晶形と光触媒活性

製造会社名	結晶組成(%)		気体発生量 (mmol)☆	
	アナターゼ	ルチル	メノウ乳鉢法	化学析出法
関 東	100	—	1.90	3.18
片 山	100	—	1.21	1.06
フルカワ (FA-50)	100	—	0.94	0.99
和 光 (アナターゼ)	100	—	0.91	1.12
岸 田	100	—	0.77	1.21
日本アエロジェル (P-25)	46	54	15.6	16.3
添 川	14	86	3.88	11.7
フルウチ	7	93	2.50	7.81
フルカワ (FR-41)	—	100	—	—
和 光 (ルチル)	—	100	—	—

☆30時間連続照射し, その間に発生した気体総量, 反応溶液: メタノール-水 (50 vol %), 触媒: 5%Pt/ TiO_2 300 mg, 光源: 100 W 超高圧水銀ランプ

又, 表には光触媒調製法(白金担持法)を変えた場合の活性の違いについても示してある。化学析出法の方が一般に高活性を示し, 特にルチルに少量のアナターゼが混った,

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards の Powder Diffraction File より, ルチル (21-1276), アナターゼ (21-1272) を使用した。

** 結果の一部は, 日本化学会第 47 回春季大会 (1983 年) 並びに第 48 回秋季大会 (1983 年) にて発表。

TiO₂ で活性増加が著しい。この高い活性は、TiO₂ 上での白金の分散状態が良くなった為と、化学処理過程で半導体表面が活性化された為ということが考えられる。各光触媒調製法による活性比較については、Mills ら¹⁵⁾や山口ら⁹⁾により詳しく報告されている。

市販の TiO₂ は主に硫酸チタン²³⁾又は塩化チタン²³⁾⁻²⁵⁾から合成されているので、硫酸イオンや塩化物イオンが TiO₂ 中に不純物として含まれていると考えられる。これらの陰イオンの影響を除いて TiO₂ の光触媒活性を調べる為、有機チタン化合物である、テトライソプロピルオルトチタネートを出発原料として TiO₂ を合成した。原料を加水分解し、乾燥しただけでは X 線回折法で何のピークも得られず、無定形二酸化チタン (あるいは TiO₂ · x(H₂O)) となっているが、電気炉中 200°C 以上の温度で焼成することにより TiO₂ の X 線回折ピークがあらわれてくる。各焼成温度における X 線回折図を図 2 に示す。500°C 以下の焼成温度の場合、TiO₂ の結晶形のうちアナターゼのみが結晶化しており、800°C 以上ではルチルのみとなる。その間の焼成温度では両結晶形が混在しており、焼成条件によりその割合が変化する。600°C 焼成の場合、わずかにルチルが混ってくることもあるが、ほとんどの場合アナターゼのみであったので、図 2 中にはアナターゼ 100% の X 線回折図を示してある。

各焼成温度とメタノール-水系での光触媒活性は図 3 の様になる。非結晶状態 (X 線回折でははっきりしたピークがわからない状態) からアナターゼが結晶化してくると (図 2 で 200°C の場合) 光触媒活性を有するようになり、焼成温度が 400°C の時に最大活性を示していることがわかる。さらに焼成温度を上げると活性の低下が始まった。そして 600°C

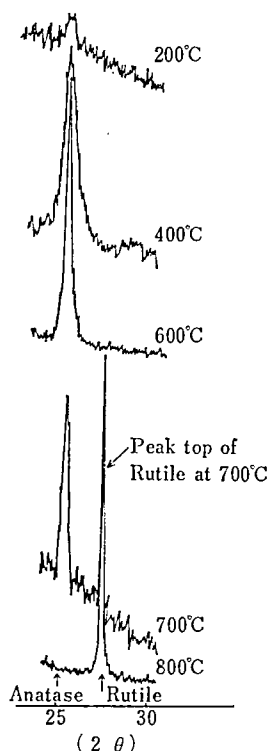


図 2 合成 TiO₂ の X 線回折図

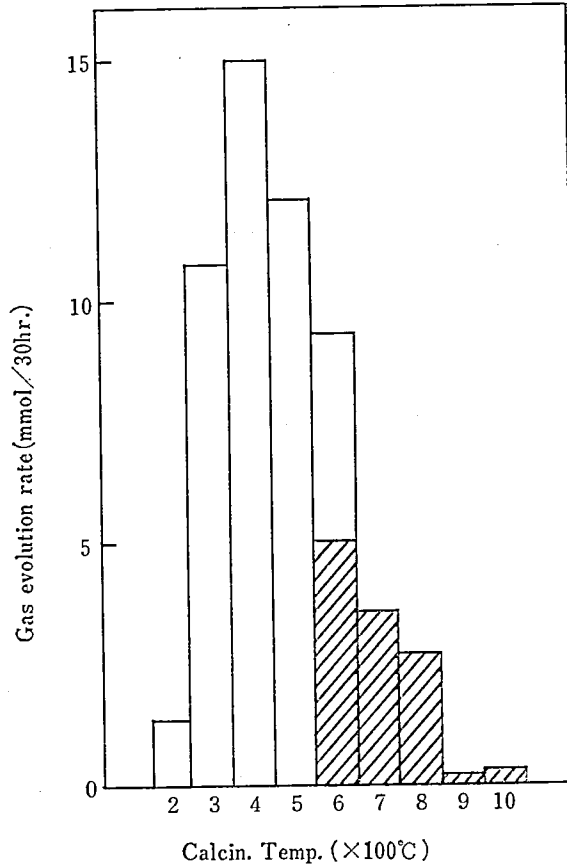


図3 合成 TiO_2 の各焼成温度と光触媒活性。光照射を連続30時間行ないその間の気体発生量を活性とした。

以上でルチル化が起り始めると、活性はさらに低下した。斜線部分はルチル化が起ってからの活性を示してある。

600°C 以上では焼成温度の上昇とともにルチルの含有率は増大し、それに伴って活性が低下してゆく。ルチル含有率の上昇とともに活性が急激に減少することは、大谷らによっても発表されており¹⁰⁾、市販のルチル 100% TiO_2 が低活性であることとも一致する。しかし、単結晶ルチルを粉砕した100%ルチルは比較的活性があることから²⁰⁾、ルチルそのものが低活性ではないようである。

最大活性を示す400°C焼成の場合、図2のX線回折図を見ると、アナターゼのピークが幅広く大きくなっていることがわかる。幅広いピークは合成されたアナターゼ粒子の平均粒径が、小さいことを示している。400°Cより低温で焼成した場合は、ピークそのものが小さく、アナターゼとして十分に結晶化していないことがわかる。又、400°Cより高温で焼成した場合、アナターゼもルチルも非常に鋭い(半値幅の狭い)ピークとなっており、 TiO_2 粒子が、かなり大きく成長していることがわかる。

図4には Scherrer の式²⁷⁾より計算したアナターゼ粒径と光触媒活性との関係を示す。粒径が約 200 Å の時に、最大活性を示していることがわかる。200 Å 以下の粒径で活性

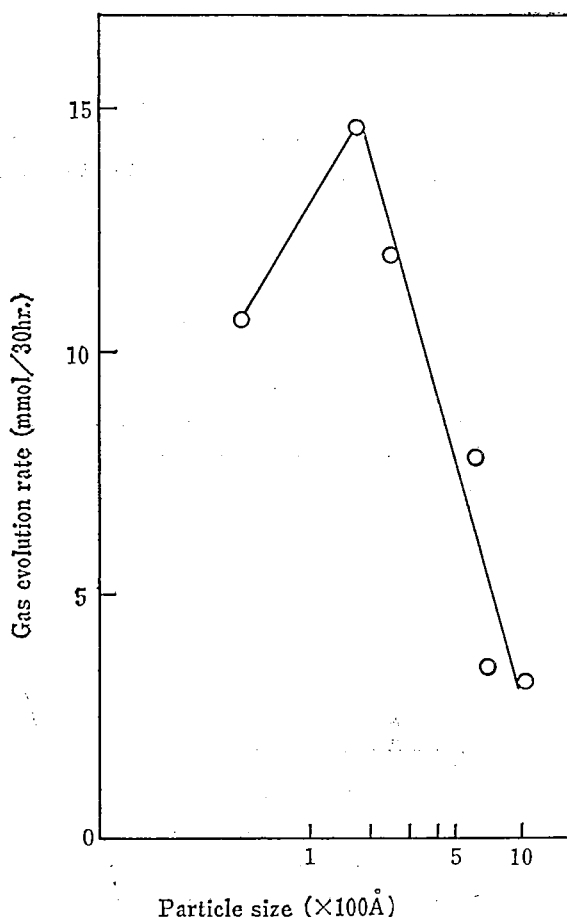


図4 合成アナターゼの粒径と光触媒活性

が低下しているが、これは先にも記したように、 300°C 以下で焼成した場合、アナターゼがほとんど結晶化しておらず、かならずしも 200 \AA 以下のアナターゼが低活性ということの意味していないと思われる。又、 300°C 以下の焼成では、有機不純物が十分に除去されていないことも考えられる。つまり、ある程度結晶化が進行した場合にのみ、粒子径が小さい程光触媒活性が高くなることがわかる。

4. 結 論

- 市販 TiO_2 を素材にした Pt/TiO_2 の光触媒活性は製造会社により大きく異なる。
- テトライソプロピルオルトチタネートから合成した TiO_2 は、焼成温度により、それらの光触媒活性及び結晶形が変わる。メタノール-水系での光触媒反応で最大活性を示すのは、 400°C 焼成したものであった。その時のX線回折図より、高活性の条件として、アナターゼが十分に結晶化しており、なおかつ粒径が小さいことがあげられる。
- 今回調べた範囲内において、純ルチルは、市販・合成（高温焼成法）共に極めて低い活性しか示さなかった。

5. 謝 辞

本研究は、本学特別研究助成金の援助により遂行されました。

本報告は、昭和55年度卒業生会田吉治君、57年度卒業生梶川修一君、笹久保信君、58年度卒業生西村昌敏君他多数の卒研生諸君の研究成果に基づいていることをここに記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 藤嶋 昭, 「化学総説 No. 39, 無機光化学」, p. 97, 日本化学会編, 学会出版センター (1983).
- 2) 「化学大辞典」, 3巻, p. 920, 共立 (1963).
- 3) 渡辺 正, 滝沢卓郎, 本多健一, 触媒, 20, 370 (1978).
- 4) 坪村 宏, 「光電気化学とエネルギー変換」, p. 179, 東京化学同人 (1980).
- 5) B. Kraeutler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 5985 (1978).
- 6) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972).
藤嶋 昭, 本多健一, 菊池真一, 工業化学雑誌, 72, 108 (1969).
- 7) 坪村 宏, 「光電気化学とエネルギー変換」, p. 181, 東京化学同人 (1980).
- 8) 箕浦秀樹, 立木正泰, 高橋康隆, 小木曾昭文, 反田隆造, 杉山幸三, 電気化学協会第49回大会, B-201 (1982).
- 9) 山口経一, 佐藤真理, 触媒, 25(5), 389 (1983).
- 10) 大谷文章, 梶原 博, 西本清一, 鍵谷 勤, 光化学討論会, III A-105 (1981), 日本化学会第45春季大会, (1982).
- 11) 原田久志, 上田豊甫, 日本化学会第47春季大会, 2M 03 (1983).
- 12) T. Kawai and T. Sakata, J. C. S. Chem. Comm., 1980, 694.
- 13) K. Hashimoto, T. Kawai, and T. Sakata, Nouv. J. Chem., 7(4), 249 (1982).
- 14) B. Kraeutler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 2239 and 4317 (1978).
- 15) A. Mills and G. Porter, J. C. S. Faraday Trans. I, 78, 3659 (1982).
- 16) E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Grätzel, Nature, 289, 158 (1981).
- 17) O. Loew, Ber., 23, 289 (1890).
- 18) G. Vavon, Ann. Chim., (9), 1, 144 (1914).
- 19) M. C. Boswell and R. R. McLaughlin, Trans. Roy. Soc. (Canada), 17, 1 (1923).
- 20) R. Willstätter and E. Waldschmidt-Leintz, Ber., 54, 121 (1921).
- 21) R. Feulgen, Ber., 54, 360 (1921).
尾崎 萃ほか編, 「触媒調製化学」, p. 236, 講談社 (1980).
- 22) 仁田 勇, 「X線結晶学 (上)」, p. 408, 丸善 (1959).
R. A. Spurr and H. Myers, Anal. Chem., 29, 760 (1957).
- 23) W. B. Blumenthal, Ceramic Age, 51, 320 (1948).
- 24) J. Shikawa, A. Matsumoto, and H. Kawakami, Semi Annual Report 1970, The Asahi Glass Foundation for the Contribution to Industrial Technology, 16, 431 (1970).
- 25) 杉村 献, 電気化学, 30, 900 (1962).
- 26) T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto, Chem. Phys. Lett., 88, 50 (1982).
- 27) 仁田 勇, 「X線結晶学 (上)」, p. 140, 丸善 (1959).