

TiO₂ インターカレート トバモライト内の TiO₂ 結晶相の推定

日大生産工(院) ○吉井 雅樹

日大生産工 亀井 真之介 古川 茂樹

1 まえがき

近年の産業発達によって社会が豊かで便利になる一方、農薬や環境ホルモン等の有害物質による水環境の汚染が問題となっており既存の水処理技術の改善が求められている。水中の有害物質を効率良く分解出来る方法として光触媒材料が検討され、主に低コストで毒性が無く、水中でも溶解せず安定であるTiO₂(二酸化チタン)が注目されている。TiO₂は主にアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つの結晶相が存在し、ブルッカイトはアナターゼよりも優れた光触媒特性を有する可能性が高いとされている。しかし光触媒単体では光触媒内の電子と正孔の再結合によって光触媒活性が低下しやすく、水中での長期使用が難しい。そこで光触媒活性を向上させるために、我々は層状化合物との複合化(層間担持)に着目した。層間内に光触媒をインターカレートさせると電子と正孔の再結合を抑制し光触媒活性が向上すると報告されている¹⁾。これは、層状化合物のホスト層が電子受容体として機能し電子がホスト層に移動することで光触媒内の電子と正孔の再結合を抑制出来ると提唱されている。また、種々のTiO₂を層状化合物に層間担持することによりTiO₂単体や市販品のTiO₂よりも電子と正孔の再結合を抑制し優れた光触媒活性を発揮できる可能性がある。このためには層状化合物の層間内にインターカレートしたTiO₂の結晶相の推定が必要不可欠であると考えられる。しかしながら、層間内のTiO₂は約1nmサイズで存在し直接評価するのが困難である。そこで各結晶相の間接的な推定方法として、我々はメチレンブルーの分解速度とTiO₂の電子と正孔の再結合による発光特性に着目した。分解速度は結晶相による違いが明確であり、発光特性として得られる発光スペクトルは結晶相によって発光強度およびスペクトル波形が異なる。これより、結晶相の推定が出来ると推測した。そこで本研究ではトバモライトの層間内にイン

ターカレートさせたTiO₂の結晶相の推定をメチレンブルーの分解速度および発光スペクトル測定により検討した。

2 実験方法および測定方法

TiO₂インターカレートトバモライトは、昨年度の報告と同様に水熱処理によって合成した。原子吸光分析より試料中のTiO₂含有率は1%であることを確認し、光触媒特性は濃度 $3.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液に出力8Wのブラックライト(波長365nm)を2時間照射し溶液の脱色変化を紫外可視吸光分析で検討した。試料中のTiO₂の結晶相の推定は、メチレンブルーを用いた各結晶相の分解速度式を用いて検討した。アナターゼおよびブルッカイトのメチレンブルーの分解条件の報告²⁻⁵⁾より、メチレンブルー濃度 $15 \pm 5 \text{mg/dm}^3$ 、TiO₂の粒径 $50 \pm 25 \text{nm}$ 、試料量 $0.025 \pm 0.005 \text{g}$ 、UV照射波長365nmを各パラメーターとしてUVランプ出力にプロットを行った。この際 20minまでのメチレンブルーの吸光濃度変化に対する速度を擬一次分解速度とみなした。これらからブルッカイトおよびアナターゼの分解速度式を算出し、TiO₂インターカレートトバモライトの分解速度から結晶相の推定を算出した。フォトルミネッセンス(PL)測定は試料量を統一して励起波長365nm、励起発光バンド幅10nm、スキャン速度Very Slowの条件で測定した。水熱合成により作製したアナターゼ単相、ルチル単相、ブルッカイト単相、市販品のTiO₂であるP25およびTiO₂インターカレートトバモライトの発光強度を検討した。

3 実験結果および検討

Fig.1にメチレンブルー水溶液の吸光度に及ぼすUV照射時間の影響を示す。基準となるP25は日本アエロジル社のTiO₂でアナターゼとルチルの混合相である。Blankとなるトバモライトでは光触媒活性は確認されなかった。一方でTiO₂インターカレートトバモライトは、TiO₂含有率1%でもアナターゼやブルッカイ

Estimation of TiO₂ Crystal Phases in TiO₂-intercalated Tobermorite.

Masaki YOSHII, Shinnosuke KAMEI, Shigeki FURUKAWA.

ト単体と同程度の光触媒活性を示した。これは層間担持によって電子と正孔の再結合を抑制できたためと推察している。Fig.2に各TiO₂の文献から算出したブルッカイト単相、アナターゼ単相のメチレンブルーの分解速度に及ぼす出力の影響を示す。分解速度と出力の関係からそれぞれ良好な相関係数を有する分解速度式を算出した。我々の実験条件である出力8Wのアナターゼ単相とブルッカイト単相の分解速度は分解速度式線上に一致することが確認された。一方で、TiO₂インターカレートトバモライトの分解速度はアナターゼ単相とブルッカイト単相の中間に存在し、分解速度は0.00343min⁻¹であった。層間内にインターカレートされたTiO₂の結晶相の比率は各結晶相の分解速度から相対比で算出したところ、ブルッカイト：アナターゼが約65：35であることが確認された。Fig.3に各TiO₂結晶型、P25およびTiO₂インターカレートトバモライトのPLスペクトルを示す。385nm-405nm間の発光スペクトルは電子と正孔の再結合によるものであり発光強度が低いほど光触媒内の電子と正孔の再結合が抑制されていることを示している。TiO₂インターカレートトバモライトがTiO₂単体やP25よりも低い発光強度を示した。これはTiO₂含有率1%による再結合低下も考えられるがFig.1のメチレンブルーの分解および光触媒活性の結果と合わせるとトバモライトへの層間担持によって電子と正孔の再結合を抑制したことが大きな要因として考えられる。また、スペクトル分離による結晶相の推定は当日発表する。

4 まとめ

以上の結果よりTiO₂インターカレートトバモライト内のTiO₂の結晶相の比率は、分解速度式よりブルッカイト：アナターゼ=約65：35であることを確認した。また、層間内の結晶相において分解速度式や発光スペクトルを用いることにより推定が可能であることが示唆された。

「参考文献」

- 1) 佐藤次雄, ニューセラミックス, Vol.11, No.4, Page.32-39 (1998).
- 2) Wan-Ting Chen, et al., *Topics in Catalysis*, Vol.58, Page.85-102 (2015).
- 3) Tao Yu, et al., *Materials Research Bulletin*, Vol.80, Page.237-242 (2016).
- 4) D.S. Kim, et al., *Applied Catalysis A: General*, Vol.323, Page.110-118 (2007).
- 5) Weifeng Rao, et al., *Materials Letters*, Vol.160, Page.231-234 (2015).

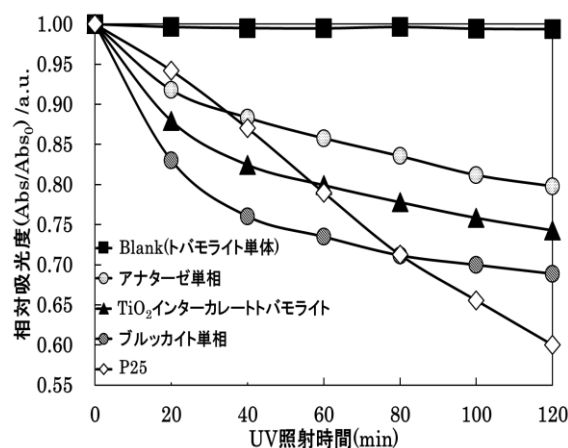


Fig.1 相対吸光度に及ぼすUV照射時間の影響

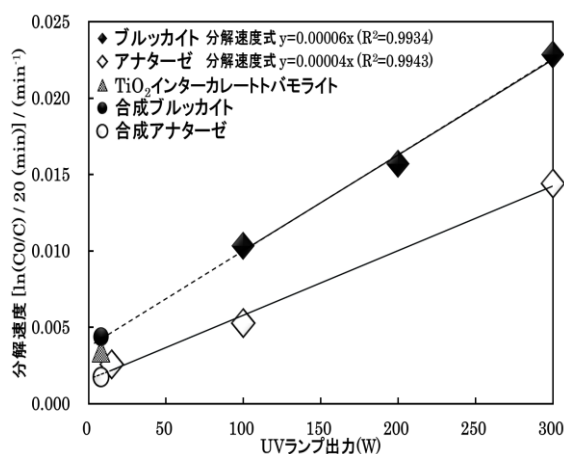


Fig.2 各TiO₂結晶相の分解速度に及ぼすUVランプ出力の影響

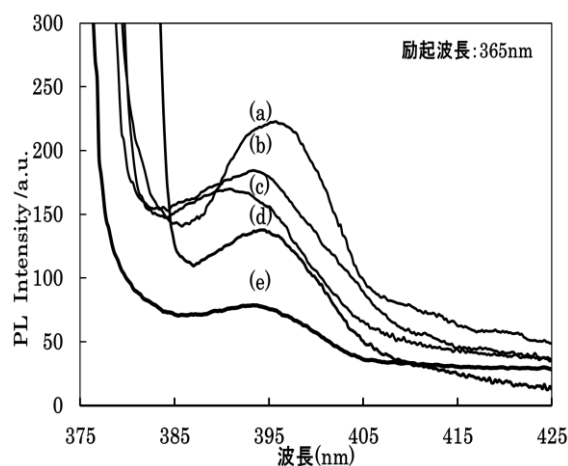


Fig.3 各TiO₂単相, P25およびTiO₂インターカレートトバモライトの発光スペクトル
(a) : ルチル, (b) : アナターゼ
(c) : ブルッカイト, (d) : P25
(e) : TiO₂インターカレートトバモライト