

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：11601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06158

研究課題名（和文）新規手法による可視光応答型酸化チタン担持スギ炭素化物の調製と環境浄化への利用

研究課題名（英文）Novel method for preparation of Japanese cedar char loaded with visible-light active TiO₂ and application for environmental purification

研究代表者

浅田 隆志（Asada, Takashi）

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：60434453

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：窒素、硫黄、鉄をドーブした可視光応答型酸化チタンをボールミル処理によりスギおが屑に担持し炭素化することで、可視光応答型酸化チタンを担持した炭素化物を簡便に作製する方法を開発した。ドーパントの種類、用いるボールミルの材質、炭素化温度等の作製条件を検討した結果、特に窒素をドーパントとしてアルミナ製のボールミルを用い、400℃で炭素化した場合が最も高いメチレンブルー吸着分解性能を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、可視光応答型酸化チタンを担持したスギ炭素化物を簡便に作製する方法を開発した。本研究で開発した材料は、可視光の照射下において、持続的に有機物を吸着・酸化分解できる材料であるため、安価な水や空気の浄化材などとして活用が期待される。また、学術的には、ドーパントの種類、用いるボールミルの材質、炭素化温度等の作製条件が、得られる可視光応答型酸化チタン担持スギ炭素化物の各種特性に与える影響に関する知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：A convenient method for preparation of Japanese cedar char with visible-light active TiO₂ was developed. It was prepared by carbonization of Japanese cedar sawdust loaded with visible-light active TiO₂ doped with nitrogen, sulfur and iron. Its preparation conditions such as doping agents, materials of a ball mill and carbonization temperatures were examined. When Japanese cedar sawdust loaded with TiO₂ doped with nitrogen using an alumina ball mill was carbonized at 400℃, the obtained product showed the highest performance for adsorption and decomposition for methylene blue.

研究分野：バイオマス資源工学

キーワード：炭素化 可視光応答型酸化チタン 光触媒 木質バイオマス

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスの熱分解により得られる炭素化物(いわゆる木炭)はその多孔性のため、水や空気の浄化等の分野で吸着材として利活用されている。しかし、吸着材や浄化材としての炭素化物の機能は基本的に物理吸着や化学吸着に依存しているため吸着飽和によりその性能は著しく低下する。これに対して、紫外線を照射することにより強力な有機物の酸化分解性能を示す酸化チタン(TiO_2)のような光触媒を炭素化物に担持することで吸着性能と有機物の酸化分解性能を併せ持つ高機能材料を開発する研究が多数報告¹⁾されている。しかし、一般的なアナターゼ型の結晶形の TiO_2 の場合、可視光線では光触媒として機能しないため応用が限られる。これに対して TiO_2 の結晶に窒素(N)や硫黄(S)、鉄(Fe)等の異種元素をドーピングすると可視光で機能するようになることが報告²⁾されている。

TiO_2 を炭素化物に担持する場合、 TiO_2 は水等の溶媒に溶解しないため、一般的にはチタンテトライソプロポキシド等から Ti 含有ゾルを調製し、ゾル中に炭素化物を加え熱処理することで炭素化物に TiO_2 を担持³⁾する。しかし、この方法は、 TiO_2 担持量の制御が困難であり、また炭素化物の細孔内に担持される TiO_2 量が多くなるため、担持された TiO_2 に光が当たりにくく、光触媒として効率が低下することが課題である。さらに、可視光応答型の異種元素ドーピング TiO_2 を担持するためには、 TiO_2 への異種元素のドーピングと炭素化物への担持の両方が求められ、作製には煩雑な操作が必要となる。

このような問題に対して、著者らは炭素化物への新しい金属化合物担持法を研究してきた。アナターゼ型 TiO_2 とスギおが屑をボールミル処理することによりアナターゼ型 TiO_2 がおが屑表面に担持され、さらに炭素化することで簡単に TiO_2 担持スギ炭素化物を調製でき、作製した TiO_2 担持スギ炭素化物は吸着性能と有機物の酸化分解性能を有していることを報告⁴⁾した。

2. 研究の目的

本研究においては N, S, Fe をドーピングした TiO_2 をボールミル処理によりスギおが屑に担持した後、炭素化することで可視光応答型 TiO_2 担持スギ炭素化物(Vis- TiO_2 -C)を調製し、その表面特性と吸着性能、メチレンブルー(MB)等の有機物の酸化分解性能を明らかにすることを目的としている。特に Vis- TiO_2 -C の調製条件として、用いるドーパント、ボールミルの材質、炭素化温度の影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) N, S, Fe ドーピング TiO_2 担持スギ炭素化物の調製

アナターゼ型 TiO_2 とドーパントとして N ドーピングのためには炭酸アンモニウム、S ドーピングのためにはチオ尿素、Fe ドーピングのためにはヘマタイトさらにアルミナ製のボールを容積 250 mL のアルミナ製ポットに入れ遊星ボールミルを用いてボールミル処理し、可視光応答型 TiO_2 (Vis- TiO_2)を得た。スギおが屑に担持するために、アルミナ製ポットに乾燥スギおが屑を加えてさらにボールミル処理して得られた Vis- TiO_2 とスギおが屑の混合物をふるい分け、蓋つきのるつぼに入れ電気炉内で 400 あるいは 700 で炭素化して、Vis- TiO_2 担持スギ炭素化物(Vis- TiO_2 -C)を得た。ボールミル材質の比較のためにステンレス製のボールとポットを用いて同様に調製した。調製した試料名は AIBM-N- TiO_2 -400C のように表記する。BM はボールミル処理を表し、アルミナ製の場合 AIBM、ステンレス製の場合 StBM と表記する。BM と TiO_2 の間の文字(N, S)はドーパントを示しており、ドーパントを加えていない場合は記載していない。また、末尾の C の前の数値は炭素化温度をしている。

(2) XRD, XRF, ガス吸着

Vis- TiO_2 -C に担持された TiO_2 形態は粉末 X 線回折(XRD)により測定した。含有する TiO_2 , S, Fe Al 量は蛍光 X 線分析(XRF)を用いてファンダメンタルパラメーター法により定量した。また、窒素ガス吸着法により、窒素の吸着等温線を作成して BET 比表面積と全細孔容積を求めた。さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面の状態を観察した。

(3) MB の酸化分解性能の評価

丸底フラスコに MB 溶液と Vis- TiO_2 -C を加え、100 mL/min で空気を吹き込みながら暗室内で攪拌し MB を吸着させた。吸着平衡に達したのち、空気吹込みを止め、460 nm のバンドパスフィルタを装着した LED ランプを用いて可視光を照射し、MB 濃度の経時変化を測定した。溶液中の MB 濃度は、分光光度計を用いて 664 nm の吸光度を測定し、検量線法により求めた。MB 濃度の経時変化は擬 1 次速度式で整理した。一般的に光触媒による MB 等の有機物の分解速度は、次に示す擬 1 次速度式に適合することが多く⁵⁾、次式の傾きから速度定数を求めることができる。

$$\ln C/C_0 = -kt$$

ここで、C は光照射開始後の時間 t [min] における MB 濃度 [$\mu\text{mol/L}$]、 C_0 は光照射開始時の MB 濃度 [$\mu\text{mol/L}$]、k は速度定数 [1/min] である。

4. 研究成果

(1) ボールミル処理時のボールミル公転速度の影響

アルミナ製ボールミルを用いてTiO₂担持スギ炭素化物(400)(AIBM-TiO₂-400C)およびNドープTiO₂担持スギ炭素化物(400)(AIBM-N-TiO₂-400C)を調製する際の遊星ボールミル処理の公転速度がTiO₂形態, TiO₂担持量, MB分解性能に与える影響を最初に検討した。

SEMを用いてAIBM-N-TiO₂-400Cの表面を観察した画像をFig. 1に示す。スギ炭素化物の表面に1 μm程度のTiO₂粒子が担持されている様子が観察され、ボールミルを用いて簡便にVis-TiO₂-Cを調製できることが本研究により明らかとなった。

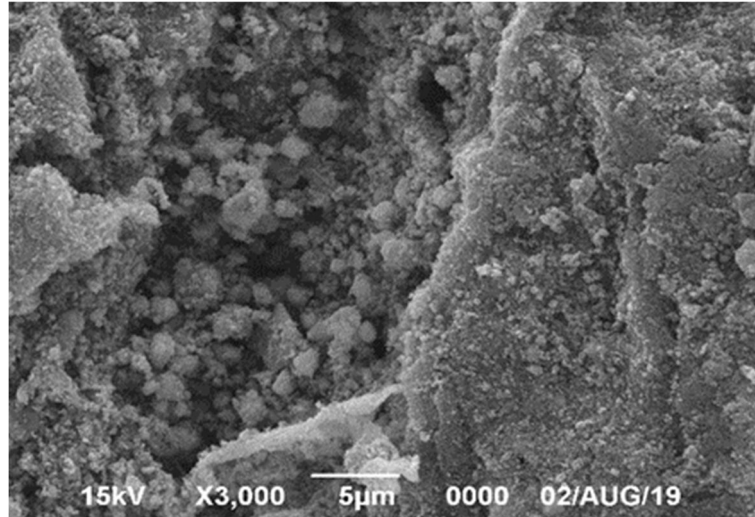


Fig. 1 AIBM-N-TiO₂-400CのSEM観察画像

AIBM-TiO₂-400CとAIBM-N-TiO₂-400CのXRD測定の結果, Nドープのためのボールミル処理の公転速度を250rpmで作製した場合は, 主にアナターゼ型のTiO₂が検出されたが, 400rpmと500rpmで作製した場合は, ルチル型のピークが検出され, 処理速度が大きくなるほどルチル型のピークが大きくなった。これは, ボールミルの機械的な衝撃によりTiO₂が相転移したためであると考えられた。また, 700で炭素化した場合は, 400での炭素化に比べてよりルチル型へ転移する傾向が見られた。

また, AIBM-N-TiO₂-400C調製時のボールミル公転速度がBET比表面積, 全細孔容積, TiO₂含有量に与える影響を評価した。ボールミルの処理速度が大きいくほどBET比表面積, 全細孔容積, メソ孔容積は, 小さくなる傾向が見られたが, 誤差の範囲内であると考えられた。一方, 400rpmで調製した際にTiO₂含有量が高い傾向が見られた。また, 700で炭素化した場合は, 400での炭素化に比べてよりBET比表面積, 全細孔容積メソ孔容積が大きく, TiO₂含有量も多い傾向であった。

異なるボールミル回転速度で調製したAIBM-TiO₂-400CおよびAIBM-N-TiO₂-400Cの可視光照射下におけるMB分解試験の結果をFig. 2に示す。

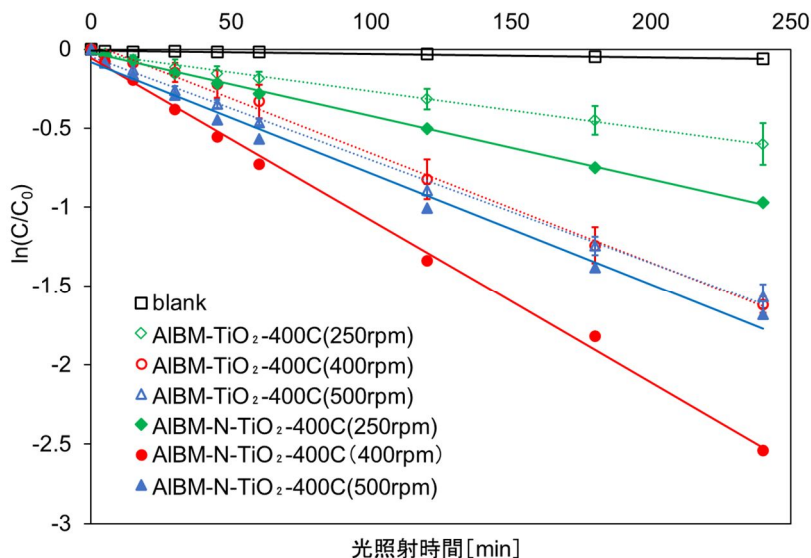


Fig. 2 異なるボールミル公転速度で調製したAIBM-TiO₂-400C, AIBM-N-TiO₂-400Cの可視光照射下におけるMB分解性能

可視光照射時の MB 濃度の経時変化は、いずれも擬 1 次速度式によく適合 ($R^2 > 0.965$) した。試料を用いず MB 溶液に可視光を照射した blank 試験では、MB 濃度の減少はほとんど見られなかったが、AIBM-TiO₂-400C あるいは AIBM-N-TiO₂-400C を用いた場合は、いずれも可視光照射による MB 濃度の減少が確認された。また、いずれのボールミル公転速度においても同じ公転速度で比較すると窒素をドーピングしていない試料 (AIBM-TiO₂-400C) に比べて窒素をドーピングした試料 (AIBM-N-TiO₂-400C) の速度定数が大きく、高い MB 分解性能を示した。公転速度の影響を見ると、ボールミル公転速度 400rpm > 500rpm > 250rpm の順に速度定数が大きかった。250rpm では公転速度が遅く十分に窒素がドーピングされず、500rpm では公転速度が速くボールミル処理によりルチル型の酸化チタンの割合が増加したためであると考えられた。また、700 で炭素化した場合は、400 での炭素化に比べて MB 分解性能が低く、速度定数は 400 炭素化時の半分程度であった。これは、700 で炭素化した際に N が脱離したためであると考えられる。

(2) S ドープ TiO₂ 担持スギ炭素化物の表面特性と MB 分解性能

S ドープ TiO₂ 担持スギ炭素化物 (400) を調製する際に用いる遊星ボールミルの材質の違いが TiO₂ 形態、TiO₂ 担持量、MB 分解性能に与える影響を検討した。AIBM-S-400C と StBM-S-400C の XRD 測定の結果、アルミナ製ボールミルとステンレス製ボールミルのどちらを用いても、ボールミル処理と 400 での炭素化の結果、TiO₂ の一部がルチル型に転移した。また、700 で炭素化した場合は、400 での炭素化に比べてルチル型への転移の割合が大きかった。

次に、ボールミルの材質の違いが TiO₂ 含有量と S 含有量に与える影響を評価した。ステンレス製ボールミルを用いて調製した StBM-S-400C に比べてアルミナ製ボールミルを用いて調製した AIBM-S-400C の TiO₂ と S 含有量がどちらも多い結果であった。また、700 で炭素化した場合も同様の結果であった。

異なる材質のボールミルで調製した AIBM-S-TiO₂-400C および StBM-S-TiO₂-400C の可視光照射下における MB 分解試験の結果を Fig. 3 に示す。

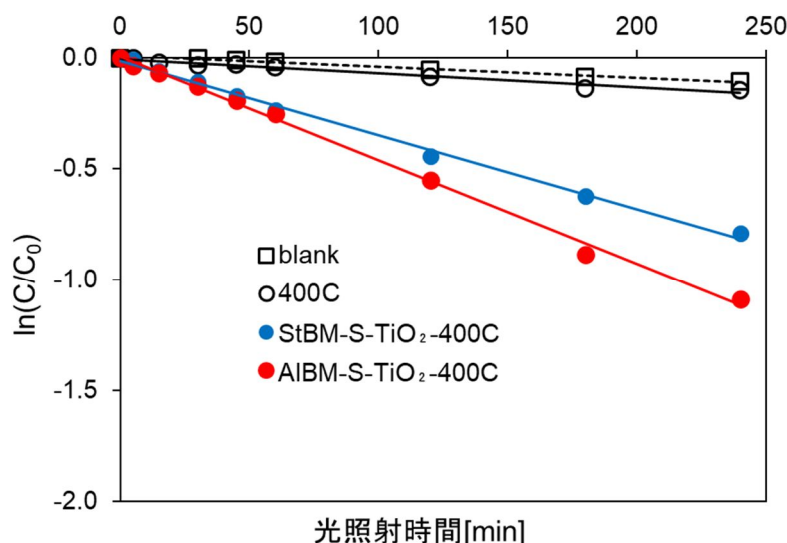


Fig. 3 異なる材質のボールミルで調製した AIBM-S-TiO₂-400C, StBM-S-TiO₂-400C の可視光照射下における MB 分解性能

可視光照射時の MB 濃度の経時変化は、いずれも擬 1 次速度式によく適合 ($R^2 > 0.994$) した。試料を用いず MB 溶液に可視光を照射した blank 試験と TiO₂ を担持していない 400 スギ炭素化物 (400C) では、MB 濃度の減少はほとんど見られなかったが、AIBM-S-TiO₂-400C あるいは StBM-S-TiO₂-400C を用いた場合は、いずれも可視光照射による MB 濃度の減少が確認された。また、調製に用いたボールミルの材質の違いを見ると、ステンレス製ボールミルを用いて調製した StBM-S-400C に比べてアルミナ製ボールミルを用いて調製した AIBM-S-400C の MB 分解性能が高い傾向が見られた。これは、ステンレス製ボールミルを用いて調製した場合 TiO₂ のルチル型への転移割合が大きかったためであると考えられる。また、700 で炭素化した場合、400 炭素化時と同程度の MB 分解性能であった。N ドープ時は、700 で炭素化すると MB 分解性能が低下したが、S ドープの場合は、700 で炭素化しても MB 分解性能の低下は見られなかった。S ドープでは、700 で炭素化して脱離しないためと考えられた。

(3) Fe ドープ TiO₂ 担持スギ炭素化物の表面特性と MB 分解性

N と S のドーピングと同様に Fe ドープについても MB 分解性能に与える影響を検討した結果、Fe ドープの場合は、ドーピングしない場合に比べて MB 性能が低い傾向が見られた。一方で、ドーパントを添加せずに、TiO₂ とスギおが屑をボールミル処理した後に炭素化するだけで、可視光照射下で MB 分解性能を示すことが明らかとなった。

アルミナ製ボールミルとステンレス製ボールミルを用いて、ドーパントを加えずに TiO_2 とスギおが屑のみをボールミル処理した後、炭素化して得られた Vis- $\text{TiO}_2\text{-C}$ の TiO_2 形態、 TiO_2 担持量を評価した。XRD 測定の結果、いずれの試料も TiO_2 はアナターゼ型であり、ルチル型はほとんど検出されなかった。スギおが屑への TiO_2 担持の前に TiO_2 をボールミル処理しないことで 700 での炭素化においても TiO_2 がルチル型へ転移しないことが明らかとなった。また、スギおが屑への担持の前に TiO_2 をボールミル処理しないことで TiO_2 担持量も多くなる傾向が見られた。これはスギおが屑を加えずに TiO_2 をボールミル処理した場合、ボールミル容器の内壁への TiO_2 の付着量が多くなり、その結果、スギおが屑への担持量が減少するためと考えられる。さらに、ドーパントを添加しなくても、Vis- $\text{TiO}_2\text{-C}$ にはステンレス製のボールミルを用いた場合は Fe が、アルミナ製のボールミルを用いた場合は Al が用いたボールミル容器とボールからわずかに混入し、これらの混入により可視光照射下においても MB 分解性能を示すようになったと考えられた。ドーパントを添加せずに調製した Al- $\text{TiO}_2\text{-700C}$ および St- $\text{TiO}_2\text{-700C}$ の可視光照射下における MB 分解試験の結果を Fig. 4 に示す。

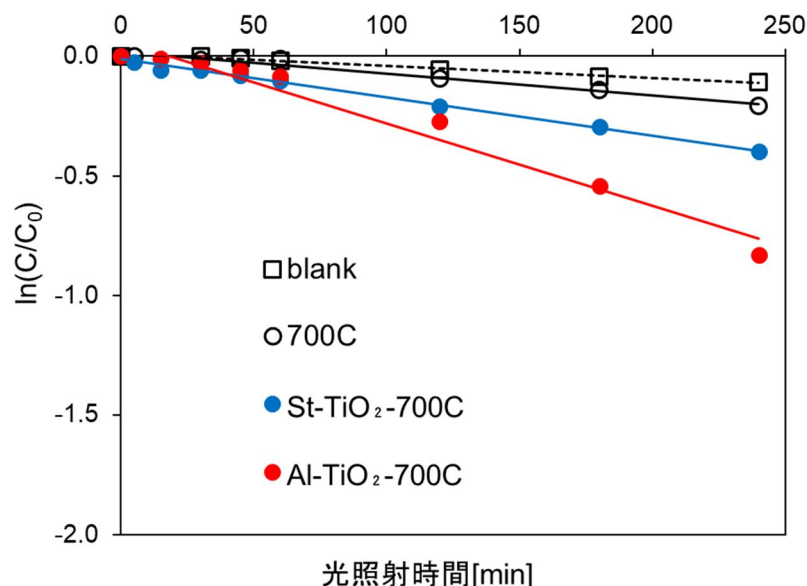


Fig. 4 ドーパントを添加せずに調製した Al- $\text{TiO}_2\text{-700C}$, St- $\text{TiO}_2\text{-700C}$ の可視光照射下における MB 分解性能

可視光照射時の MB 濃度の経時変化は、いずれも擬 1 次速度式によく適合 ($R^2 > 0.970$) した。試料を用いず MB 溶液に可視光を照射した blank 試験と TiO_2 を担持していない 700 スギ炭素化物(700C)では、MB 濃度の減少はほとんど見られなかったが、Al- $\text{TiO}_2\text{-700C}$ あるいは St- $\text{TiO}_2\text{-700C}$ を用いた場合は、N や S をドーブした場合に比べて、MB 分解性能は低かったが、いずれも可視光照射による MB 濃度の減少が確認された。また、ステンレス製ボールミルを用いて調製した場合に比べて、アルミナ製ボールミルを用いて調製した場合の MB 分解性能が高い傾向であった。ボールミル容器やボールから混入した Fe や Al により、 TiO_2 のバンドギャップが低下し、可視光照射下において MB 分解性能を示すようになったと考えられた。

引用文献

- 1) Luo et al., *Chem. Eng. J.*, **262** (2015)1275-1283.
- 2) El-Sheikh et al., *Sep. Purif. Technol.*, **173** (2017) 258-268.
- 3) Wu et al., *J. Mater. Process Technol.*, **203** (2008) 326-332.
- 4) 浅田他, ケミカルエンジニアリング, **58** (2013) 710-714.
- 5) Zhang et al., *Chem. Eng. J.*, **168** (2011) 485-492.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒川瑛久, 浅田隆志
2. 発表標題 ゾルゲル法により調製した窒素ドーパ酸化チタンによる超音波照射下における水分解の可能性
3. 学会等名 第13回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 海野高志, 浅田隆志
2. 発表標題 ゾルゲル法で調製した窒素ドーパ酸化チタン担持スギ炭素化物のメチレンブルー吸着・分解性能評価
3. 学会等名 第13回福島地区CEセミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐野友哉, 平石乃彩, 浅田隆志
2. 発表標題 硫黄ドーパ酸化チタン担持バイオ炭の作製条件がメチレンブルー吸着・分解性能に与える影響
3. 学会等名 第73回日本木材学会大会（福岡大会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡辺夏希, 浅田隆志
2. 発表標題 窒素ドーパ酸化チタン担持スギ炭化物の光触媒性能 - 速度論による解析 -
3. 学会等名 第19回木質炭化学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野友哉, 浅田隆志
2. 発表標題 ボールミルを用いて調製した可視光応答型酸化チタン担持バイオ炭のメチレンブルー吸着・分解性能
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡辺夏希, 浅田隆志
2. 発表標題 窒素ドーパ酸化チタン担持スギ炭素化物の調製時におけるボールミル回転速度が光触媒性能に与える影響
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野友哉, 浅田隆志
2. 発表標題 ボールミルを用いて調製した可視光応答型酸化チタン担持スギ炭素化物の光触媒性能
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------