

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月8日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550181

研究課題名（和文） 高機能な二酸化チタン／粘土鉱物複合光触媒材料の開発

研究課題名（英文） Development of titanium dioxide/ clay mineral composites as a high functional photocatalyst

研究代表者

陶山 容子（SUYAMA YOKO）

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：70091361

研究成果の概要（和文）：繊維長の異なる2種のセピオライトと0.05～0.2 wt%のTiO₂ゾルを用い、セピオライト基板にアナターゼ型TiO₂ナノ粒子が担持されたTiO₂/セピオライト複合材を作製する方法を確立した。TiO₂/セピオライト複合材は、染料、ギ酸、あるいはNO_xに対し、紫外線照射下で高い分解能を示すことが明らかとなった。TiO₂/セピオライト複合材を内蔵した小型の流通系水浄化装置を作製し、ブラックライト(365nm)あるいはLEDライト(365nm)照射下で光触媒効果を評価した結果、消費電力の少ないLEDライトでも同等の光触媒効果が得られることが示された。

研究成果の概要（英文）：The novel TiO₂/sepiolite composites were prepared from two kinds of sepiolite powders with different fibrous length and 0.05~0.2wt% of TiO₂ sol. The preparation process of the composites was established by investigating the raw materials and the preparation conditions. The TiO₂/sepiolite composites were found to possess a very high photocatalytic activity for the decomposition of dyes, formic acid and NO_x under UV irradiation. A small-scale model of water purifying apparatus was fabricated by using the TiO₂/sepiolite composites and UV light or LED light. The photocatalytic activity of the apparatus was investigated to evaluate the effect of the light source.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：光触媒

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：光触媒，二酸化チタン，ハイブリッド材料，粘土鉱物，セピオライト，ナノ粒子，環境材料

1. 研究開始当初の背景

二酸化チタンの光触媒効果は 1972 年に本田、藤島らによって水の直接分解現象として発見されたが、1990 年代にこの光触媒能を環境汚染物質の分解浄化に応用しようとする研究開発が盛んになり、現在、触媒機能の高度化と用途開発に関する多くの研究が国内外でなされている。二酸化チタン光触媒材料の環境浄化への応用研究は数多い。大気中の有毒物質の分解除去や脱臭、あるいは産業廃棄物や生活廃棄物による水質汚染の処理、さらには抗菌・殺菌作用など多岐にわたる触媒活性が研究されている。利用される材料形態としては、微粒子、分散スラリー、シリカ粒子へのコーティング、薄膜、ハニカム、多孔体、そしてポリエステルなどに二酸化チタンを被覆した繊維などが開発されている。しかし、現在光触媒材料として実用化されている二酸化チタンは、通常、粉末あるいは水分散体をベースとしたゾルであり、これらの形態では利用法に限界があるため光触媒製品の市場が拡大しない原因の一つとなっている。

二酸化チタン光触媒に関する基礎および応用研究は日本を中心として国内、国外で盛んに行われている。しかし、二酸化チタン自身の光触媒活性とともに実用化する場合に重要な要素である材料形態に関する研究は少ない。申請者らはこれまで、二酸化チタン光触媒の高機能化と実用化の観点から、繊維状二酸化チタンの開発研究を行い、TiO₂ ナノ粒子の自己組織化により、TiO₂ ナノ粒子が三次元に規則配列した微構造をもつ、幅数十～数百 μm、長さ数 cm～20 cm の繊維状二酸化チタンを開発し、その高光触媒活性の発現を明らかにした。これらの研究に基づき、TiO₂ ナノ粒子と無機多

孔物質との複合化による高機能性光触媒材料の開発を着想した。二酸化チタンと無機物質との複合材に関する研究では、無機基板材料として SiO₂、Al₂O₃、活性炭、ゼオライト、多孔性無機物質などを用いた研究があるが、SiO₂ やゼオライトを除けば研究は未だ少なく、実用化もされていない。また、本研究でとりあげる多孔質粘土鉱物については、最近 10 年間における研究報告は数十件以下で、極めて少ない。粘土鉱物の中でもセピオライトは、粒子の形態は繊維状で、トンネル構造をもつという特徴があるが、光触媒との複合効果は未知である。本研究では、高機能な二酸化チタン/多孔質粘土鉱物の複合材料を開発し、高機能光触媒材料創成に関する基礎と応用の発展を目指す。

2. 研究の目的

二酸化チタン (TiO₂) 光触媒は、安価なエネルギーや自然エネルギーを利用して、水中や空気中の有害物質を分解除去する環境浄化材料として広く応用されることが期待されている。二酸化チタン光触媒を実用化するための重要な要素の一つはその材料形態である。材料形態により、機能性や触媒効率、そして取り扱いの容易さが大きく変わり、製品化の成否が決まる。本研究では、著者らが開発した高光触媒活性をもつコロイド結晶状二酸化チタンと多孔質無機材料との複合化を研究し、高機能・高効率な光触媒作用をもつ二酸化チタン/多孔質粘土鉱物複合材料を開発し、省エネルギー・低環境負荷の環境浄化装置への応用を検討する。

3. 研究の方法

本研究では、著者らが研究してきた TiO₂

ナノ粒子が三次元に規則配列した高光触媒能をもつ二酸化チタンと吸着特性および成形性に優れた多孔質粘土鉱物であるセピオライトの双方の特徴を生かして、それらを複合化する方法を研究し、二酸化チタン/セピオライト複合材を創製する。そして、創製した二酸化チタン/セピオライト複合材の液相および気相での光触媒特性を明らかにする。また、それら新規な光触媒材料の省エネルギー・低環境負荷の環境浄化装置への応用を検討する。

4. 研究成果

繊維長の異なる2種のセピオライトの混合物と0.05~0.2 wt%のTiO₂ゾルを用い、セピオライト基板にアナターゼ型TiO₂ナノ粒子が担持されたTiO₂/セピオライト複合材を作製する方法を確立した。本複合材は、750°C以上の加熱ではセピオライトが分解するので、600°Cでの熱処理が最適であった。

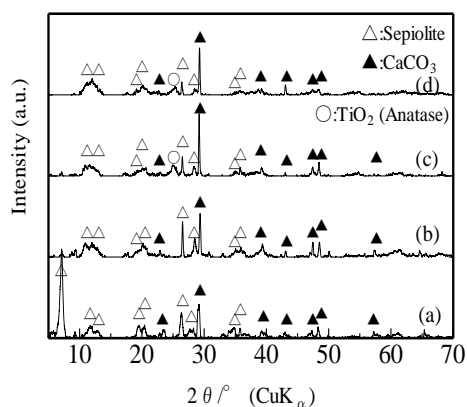


Fig.1 XRD patterns of substrates and composites : (a) Sepiolite plate, (b) Sepiolite plate heated at 873K, (c) 0.1wt% TiO₂/sepilolite composite as-prepared, (d) 0.1wt% TiO₂/sepilolite composite heated at 873K.

作製した複合材の組織、構造、表面状態、結晶相、熱的安定性などを電子顕微鏡観察、

X線回折、熱分析、IR、TG-DTAなどによって明らかにした。一方、比較のために、表面が平滑で細孔などのないガラス基板上に同様にTiO₂ゾルを担持させたTiO₂/ガラス複合材を作製した。

TiO₂/セピオライト複合材を用いて、液相でのメチレンブルーやメチルオレンジなどの色素の光触媒分解あるいは気相でのNO_xの光触媒分解を調べた。紫外線照射下で、いずれの物質に対しても高い分解能を示し、最適条件下では分解率は90%以上であった。

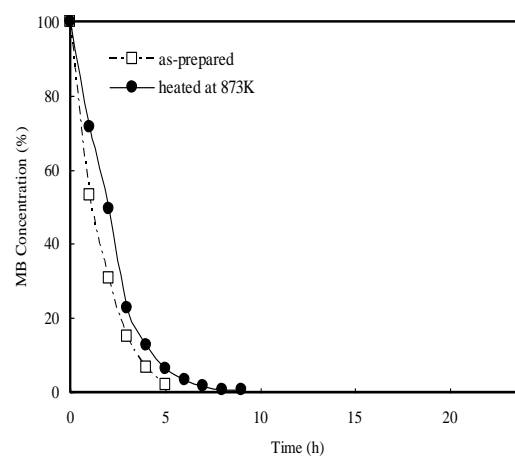


Fig.2 Decrease of MB concentration by 0.1wt% TiO₂/sepilolite composite under UV irradiation.

TiO₂/セピオライト複合材の有機酸に対する光触媒特性を、ギ酸の分解についてHPLCを用いて分析を行い評価した。TiO₂/セピオライト複合材を内蔵できる小型の流通系水浄化装置を作製し、ブラックライト(365nm)あるいはLEDライト(365nm)照射下でギ酸水溶液を流速167 ml/minで流通して分解能を測定した。その結果、本複合材はギ酸に対しても高い分解能をもつことやブラックライトとLEDライトの利用では、両者の照射強度を同じにすれば分解率には大差ないことが分かった。したがって消費電力の少ないLEDライトを用いれば、より省エネに

できる。また、TiO₂/セピオライト複合材は、TiO₂単味あるいは表面が平滑なガラス基板に担持した TiO₂ 複合材の光触媒能と比較して、高い光触媒分解能に加えて分解物の吸着能も持つ特徴があることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 17 件)

- ① 清田諭史, 陶山容子, 福田健一, LEDを光源として用いた繊維状 TiO₂ によるメチルオレンジの光触媒分解, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 日本セラミックス協会基礎科学部会, 2013 年 1 月 9-10 日, 仙台国際センター (仙台)
- ② Satoshi Kiyota, Yoko Suyama, Influence of fibrous shape and surface chemical properties of TiO₂ on the photocatalytic activity, The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2012 年 11 月 21-24 日, EXCO, Daegu, Korea
- ③ Yoko Suyama, Hideaki Ueoka, Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ thin films coated on glass bead, invited lecture, The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2012 年 11 月 21-24 日, EXCO, Daegu, Korea
- ④ 杉浦小友季, 陶山容子, TiO₂/セピオライト複合材によるギ酸の光触媒分解, 第 19 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 日本セラミックス協会中国四国支部, 2012 年 11 月 17 日, 徳島大学 (徳島)
- ⑤ 清田諭史, 陶山容子, 繊維状 TiO₂ のキャラクターゼーションと液相での光触媒活性, 第 25 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19-21 日, 名古屋大学 (名古屋)
- ⑥ 上岡秀彰, 木村悠太, 陶山容子, TiO₂ 担持ガラスビーズによるメチルオレンジの分解, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 12-13 日, 東京都国際ファッションセンター (東京)
- ⑦ 河野泰秀, 陶山容子, TiO₂ 単分散粒子合成と光触媒効果, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 12-13 日, 東京都国際ファッションセンター (東京)
- ⑧ 奥田一壮, 陶山容子, TiO₂ 繊維のギ酸の光触媒分解における波長の影響, セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会, 2012 年 1 月 12-13 日, 東京都国際ファッションセンター (東京)
- ⑨ 清田諭史, 陶山容子, TiO₂ 繊維の熱処理温度が光触媒活性に与える影響, 第 18 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2011 年 12 月 12 日, 岡山大学 (岡山)
- ⑩ S. Kiyota, Y. Suyama, Degradation of Methyl Orange by TiO₂ fibers, The 28th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月 23-26 日, Okayama Convention Center, Okayama, Japan
- ⑪ 清田諭史, 陶山容子, TiO₂ 繊維のメチルオレンジに対する光触媒作用, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 2011 年 9 月 16-18 日, 北海道大学 (北海道)
- ⑫ Y. Suyama, Photocatalytic activity

of TiO₂ thin films on glass beads, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 9), 2011年7月10-14日, Cairns, Queensland, Australia.

- ⑬ 河野泰秀, 陶山容子, ゴル-ゲル法による単分散TiO₂粒子の合成, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター (岡山), 2011年1月11~12日
- ⑭ 星野秀徳, 陶山容子, TiO₂/天然ゼオライト複合材の作製とNO_xの光触媒分解, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター(岡山), 2011年1月11~12日
- ⑮ 根木洋平, 陶山容子, TiO₂/セピオライト複合材の光触媒効果, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター (岡山), 2011年1月11~12日
- ⑯ 奥田一壮, 陶山容子, TiO₂繊維によるギ酸の光触媒分解, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 岡山コンベンションセンター (岡山), 2011年1月11~12日
- ⑰ Hideaki Ueoka, Kenji Shida, Yoko Suyama, Formation of TiO₂ thin films on glass beads by coating with TiO₂ sol, The 27th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Incheon, Korea, 2010年11月24-26日

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陶山 容子 (SUYAMA YOKO)
島根大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号: 70091361

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし