

酸化チタン担持による産業廃棄物(WS)の光触媒特性の評価

小畑 賢次・進 綾乃^{*}・松嶋 茂憲

Photocatalytic Properties of an Industrial Solid Waste (WS) modified by TiO₂

Kenji OBATA, Ayano SHIN and Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

In the present study, an industrial waste called white sand (WS) is applied as a base material of TiO₂-photocatalyst. WS is stable for thermal treatment below 500 °C. It is found from a SEM observation that WS has a porous structure and a pine-ball shape. Fluorescent X-ray measurement indicates that WS is mainly composed of Si, Al and O atoms. X-ray diffraction measurement shows that TiO₂ powders prepared by a sol-gel method mainly consist of anatase with crystallite size of ca. 5 nm. After calcined at 450 °C in air, TiO₂-loaded WS shows the photocatalytic activity for methylene blue decomposition under UV light. Furthermore, the photocatalytic property of WS is remarkably improved by using titanate-based coupling materials.

Keywords: TiO₂, Industrial solid Waste, Photocatalyst, Reuse

1. 緒言

我が国では、ホワイトサンド (WS) と呼ばれる白色の粒状の産業廃棄物 (大きき600 μm~1mm程度) が約 3,000 t/年も排出されている。現在、ホワイトサンドは埋め立て処分されているに過ぎず、その処理費用の削減が求められている。ホワイトサンドはセラミックス物質であるため機械的強度に優れており、熱的・化学的にも安定であると考えられる。このため、新しい機能を付与することによってその再利用が可能となれば、埋め立て処分する必要がなく経済的にも大きなメリットが生まれる。例えば、ホワイトサンドに環境浄化機能を付与することができれば、排水溝に敷く砂利等への応用が期待できる。

最近、環境浄化には資源的に豊富な酸化チタン(TiO₂)が多用されてきている。これは、酸化チタンが(1) 光触媒活性が高いこと、(2) 物理的・化学的に極めて安定であること、(3) 無害無毒であること、(4) さほど高価ではなくさらに安価になる可能性があることなど、環境中で大量に使用できる条件を持っているからである¹⁾。

本研究では、このような背景から産業廃棄物であるホワイトサンド表面に酸化チタンを担持して光触媒機能を付与し、その再利用化について検討する。これを実現するために、まずホワイトサンドの表面状態、化学組成、熱的・化学的安定性について評価を行なう。次に、光触媒機能の付与に適した酸化チタンの調製条件やホワイトサンドの表面処理方法について検討する。

2. 実験方法

2.1 ホワイトサンドの物性測定

まず、ホワイトサンドの試料形態、化学組成、熱的安定性を調べるために、以下に示すような基本的な物性評価を行なった。ホワイトサンドの粒度分布は、篩(目の開き: 150, 250, 500, 600 μm)を用いて重量百分率で求めた。熱重量 / 示差熱(TG / DTA)測定は、乾燥合成空気流通下において、測定温度範囲 30~500°C、昇温速度 10 °C/min、サンプリング 0.5 sec、ガス流量 20 cc/min で実施した。表面形態は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、化学組成は蛍光X線測定により調べた。

2.2 酸化チタンの調製法

酸化チタンゾル溶液は、チタンイソプロポキシド ($[(CH_3)_2CHO]_4Ti$)を加水分解し²⁾、これを80°Cに保持したオイルバス中で熟成して調製した。熟成後の酸化チタンゾル溶液を約 48 h 真空乾燥させた後、粉末X線回折 (XRD) 測定によりその結晶構造を調べた。測定条件は、X線源: Cu-K α 線、管電圧-管電流: 30 kV-20 mA、走査範囲: $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 、スキャン速度: 2.0 °/min、サンプリング角度: 0.01°, 積算回数: 6回とした。また、酸化チタンゾル溶液中の酸化チタン粒径分布は、熟成後約3ヶ月静置したものについてレーザーゼータ電位計を用いて測定した。

2.3 光触媒特性の評価

1 mmol/Lのメチレンブルー溶液に試料を入れ、24 h 攪拌した後ろ過し、一晚真空乾燥させることで試料に色素を吸着させた。これに150Wキセノン (Xe) ランプを用いて120 min 光照射を行い、メチレンブルーを分解させた。試料の光触媒特性は、光照

^{*}(株)エーピーアイコーポレーション

射前後におけるメチレンブルーの分解量から評価した。メチレンブルーの分解量は、拡散反射型UV-Vis装置を用いてその吸光度変化から調べた。Xe光照射時には、熱線及び紫外線による色素分解反応を抑制するために、Xeランプと試料との間に赤外線カットフィルター（透過光波長： $\lambda \leq 750\text{nm}$ ）及び紫外線カットフィルターを配置した。

2.4 酸化チタンの担持方法

ホワイトサンドへの酸化チタンの担持は、酸化チタンゾル溶液中にホワイトサンドを含浸して行なった。80°Cに保持したオイルバス中でチタンイソプロポキシドを加水分解させた後、直ちにホワイトサンドを溶液中に投入した。この操作は攪拌しながら行い、含浸時間は4 h とした。チタンイソプロポキシドの添加量は、重量比でホワイトサンドと酸化チタン比が3 : 4となるように混合した。

2.5 ホワイトサンドの表面処理と処理効果の検討

ホワイトサンド表面に酸化チタンを担持するために、下記のような条件で表面処理を実施した。

(1) 温水、酸、アルカリ及び水熱処理

温水処理では、湯浴中で純水を40, 60, 80°Cに保持し、それぞれにホワイトサンドを含浸させた。酸及びアルカリ処理では、80°Cに保持した0.1M - HNO_3 溶液あるいは0.1M - NaOH 溶液中にホワイトサンドを投入した。水熱処理は、オートクレーブを用いて150°Cで実施した。いずれの処理においても攪拌時間は4 h とし、オートクレーブでは200 rpm の回転速度を用いた。

(2) プラズマ処理

ホワイトサンドにArプラズマあるいはAr- N_2 プラズマを照射して実施した。反応器（ナス型フラスコ）内に試料を入れ、Arガス置換を3回行なった。Arガス置換後、Arプラズマ処理は放電出力：200W、ガス圧：15 Pa、放電時間：45 minで行なった。Ar- N_2 プラズマ処理では、Arプラズマ処理を行なった後、装置内を開放せずに N_2 ガス置換を3回行なった。その後、放電出力：200W、ガス圧：30Pa、放電時間：50min で N_2 プラズマ処理を行なった。

(3) カップリング剤による処理

カップリング試薬には、 SiO_2 や Al_2O_3 表面において有効に作用することが知られているKR55 及びKR46B を選択した³⁾。カップリング試薬量は、イソプロピルアルコールに対して約 0.5 wt%とした。この溶液にホワイトサンドを投入して、常温で6h 攪拌しながらその表面にカップリング剤を吸着させた。これを酸化チタンゾル溶液に入れ、1時間攪拌しながら含浸させた。

表面処理効果は、熱重量分析と赤外分光法により実施した。熱重量分析では、重量減少が吸着水に依存するものとして、親水性は吸着種の脱離量で評価した。測定は、ホワイトサンドの評価と同様の条件で実施した。また、赤外分光法では、拡散反射型の赤外分光装置を用いて、ホワイトサンド表面上の吸着種の同定を試みた。

3. 結果および考察

3.1 ホワイトサンドの評価

Fig. 1 に、篩による粒度分布測定の結果を示す。図から、粒径が600 μm 以上の粒子が全重量の約80%を占め、150 μm 以下の粒子が約20%であることがわかる。150 μm 以下のホワイトサンド粒子は嵩高く、溶液中での含浸処理が困難であるため、本実験では600 μm 以上のサイズを持つ試料について検討した。ホワイトサンドの熱的安定性については、TG/DTA分析により調べた (Fig. 2)。図から、試料の重量変化は0.1%未満であり、熱の出入りもほとんどないことがわかる。これは、ホワイトサンドが加熱処理した温度範囲では安定であり、相変化もないことを示している。続いて、ホワイトサンドの化学組成を明らかにするために蛍光X線測定を実施した。Table 1 に示すように、ホワイトサンドの主成分は SiO_2 (75.0%) と Al_2O_3 (23.4%) であり、それ以外にもNa, K, Fe, Zrが微量含まれていることがわかった。

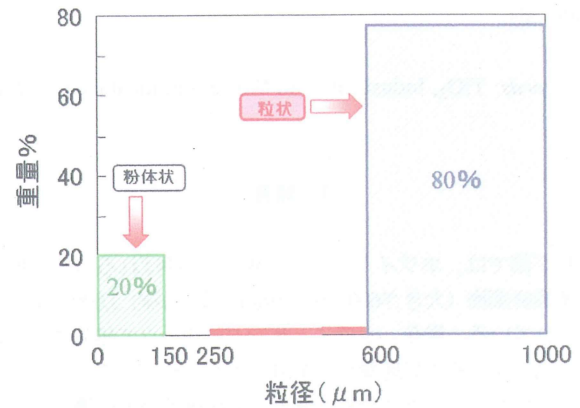


Fig. 1 篩分け法によるホワイトサンドの粒度分布

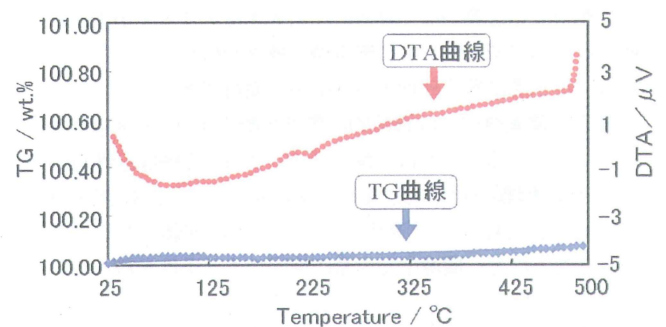


Fig. 2 ホワイトサンドのTG-DTA曲線

Table 1 ホワイトサンドの蛍光X線測定結果

成分名	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Fe_2O_3	ZrO_2
分析値 (wt%)	0.393	23.4	75.0	0.956	0.160	0.0762

Fig. 3 には、SEMによる表面観察結果を示している。写真から、試料粉体は松毬状の形状をした多孔質体であり、その表面は滑らかではないことがわかる。また、 N_2 ガスの吸着・脱離によるBET法を用いてホワイトサンドの比表面積を測定した。測定用試料として、未処理、酸処理、アルカリ処理したホワイトサンドを約0.3gずつ準備した。その結果、酸処理した試料のみ測定可能であり、比表面積は約 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

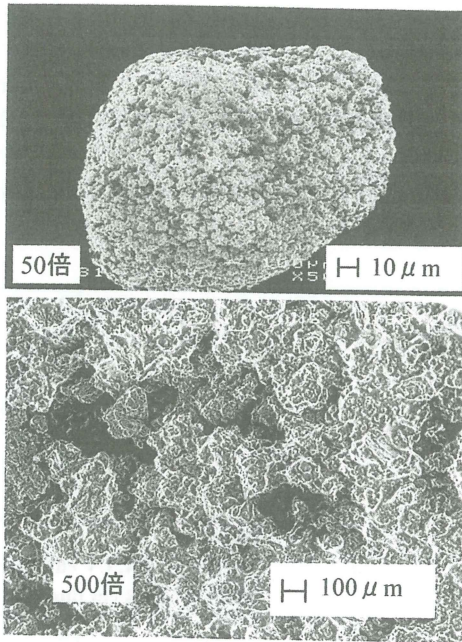


Fig. 3 ホワイトサンドのSEM写真

3.2 酸化チタンゾル溶液の評価

Fig. 4 には、熟成 1h, 2h, 4h, 8h 処理した後の粉体のXRDパターンを示している。JCPDSファイル(カード番号: 21-1272, 29-1360) との比較から、生成した粉体はアナターゼ相を主相とする酸化チタンであり、 $2\theta = 31^\circ$ 付近にはブルッカイト相に帰属されるピークが一部現れていることがわかった。また、ゾル溶液の真空乾燥前後の重量測定より、溶液中には約 5 wt.% の酸化チタンが含有していることがわかった。 $2\theta = 25^\circ$ 付近の回折ピークに対してScherrer式を適用し、熟成直後の酸化チタンの結晶子径を求めたところ、1h, 2h, 4h, 8h 熟成した酸化チタンの結晶子径は、各々 4.4nm, 4.9 nm, 4.9 nm, 5.3 nm と見積もられた。結晶子径は熟成時間が長くなるにつれて増加する傾向にあるが、その程度は小さいことがわかった。さらに、約2ヶ月間静置した後に、同様に酸化チタンの結晶子サイズを求めたところ、ほとんど変化がみられなかった。Fig. 5 には、熟成後約3ヶ月間静置したゾル溶液中の酸化チタンの粒径分布を測定した。1h 熟成した酸化チタンの平均粒径は7.2nm であり、XRDパターンから求まる結晶子径にほぼ匹敵する。これより、ゾル溶液に含まれる酸化チタン粒子は、その一次粒子が数個程度凝集したものであると考えられる。一方、4h 熟成後の平均粒径は17.2 nm であり、1h 熟成後の場合よりも一次粒子の凝集が激しいことがわかった。

3.3 光触媒特性の評価

Fig. 6 には、色素吸着前後のホワイトサンド (①~⑥) および酸化チタン (⑦~⑩) のUV-Vis測定による吸光度曲線を比較している。ただし、①, ③, ⑤は焼成したホワイトサンド、②, ④, ⑥は未焼成の場合を用いた。この図に示すように、熟成 4 h と 8 h の吸光度曲線が形状と吸光度の大きさに関係してほぼ一致することから、酸化チタンの熟成は4hで十分であると思われる。色素吸着後のホワイトサンドでは(試料③~⑥)、波長領域: 500~700nm付近の光が強く吸収されている。メチレンブルー溶液が波長664 nm 付近の光を強く吸収することから、光触媒特性の評価には、波長領域: 660 ~ 670nmの吸光度(ΔAbs)の変化量を用いた。色素吸着したホワイトサンドでは、Xe光照射前後において焼成の有無に関わらず吸光度曲線に差異が認められなかった。このことから、ホワイトサンド自身は光触媒機能を持たないと考えられる。

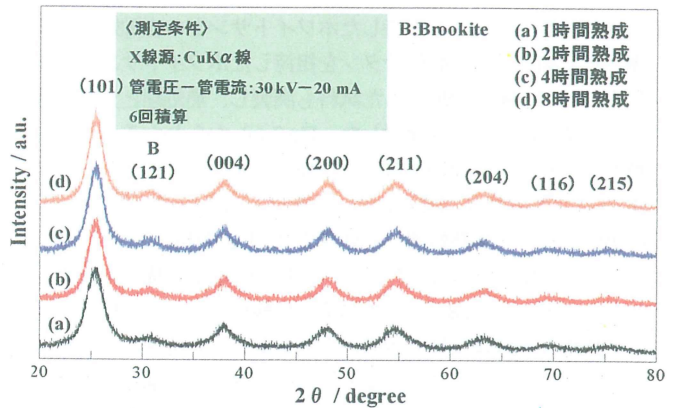


Fig. 4 調製した酸化チタンのXRDパターン

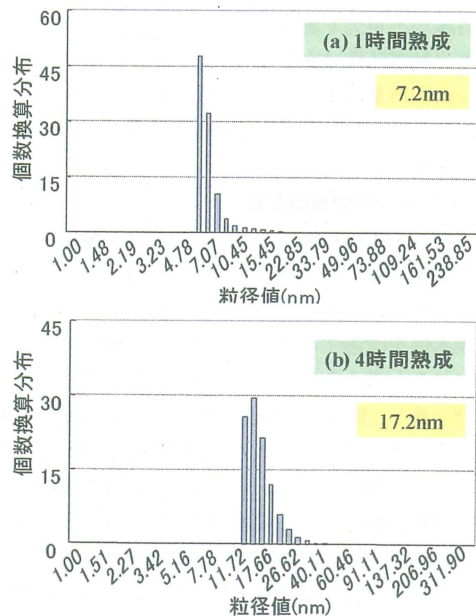


Fig. 5 調製した酸化チタンゾル溶液の粒径分布

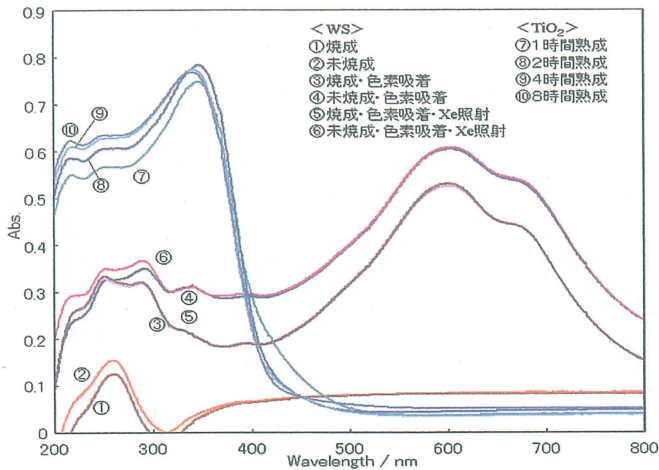


Fig. 6 種々の試料の吸光度特性

次に、酸化チタンを担持したホワイトサンドの光触媒特性を調べた。測定では、酸化チタンを担持したホワイトサンドを空气中で450℃、90分間焼成した試料も調製し、熱処理と光触媒特性との関連についても検討した。Fig. 7 (a) からわかるように、熱処理を施していない試料では、Xe光を照射してもメチレンブルーに関する吸光度がほとんど変化しなかった ($\Delta \text{Abs.} = 0.010$)。一方、加熱処理した試料では、Fig. 7 (b) に示すようにXe光照射後にメチレンブルーに関する吸光度の減少が認められた ($\Delta \text{Abs.} = 0.028$)。この結果は、酸化チタンを担持した後の熱処理が光触媒特性の改善に有効であることを示している。これは、熱処理することにより、酸化チタンの結晶化が促進され、測定波長域の光が効率的に吸収されるようになったためと考えられる。また、光照射の際に紫外線カットフィルターを用いると吸光度変化が見られないので、光触媒特性が発現するためには紫外線が不可欠であることがわかった。しかしながら、依然として光触媒活性は充分ではなく、ホワイトサンド上への酸化チタンの担持量がまだ少ないと思われる。これを改善するために、以下ではホワイトサンドの表面改質による酸化チタン担持量の改善を試みた。

3.4 ホワイトサンドの表面改質

ホワイトサンド上への酸化チタンの担持は、金属アルコキシドを加水分解して得られた酸化チタンゾル溶液中にホワイトサンドを含浸することで実施している。そのため、ホワイトサンド表面の親水性を改善することができれば、酸化チタンがより多く担持されると考えられる。そこで、ホワイトサンドに種々の表面処理を施し、親水性の向上を試みた。TG測定の熱重量変化が吸着水に依存するものとして、親水性の評価は、熱重量(TG)分析によりホワイトサンド表面の吸着種の脱離量から見積もった。試験試料として、温水処理、酸あるいはアルカリ処理、水熱処理、ArあるいはAr-N₂プラズマ処理したホワイトサンドを準備した。まず、水温40℃、60℃、80℃の温水で処理したホワイトサンドのTG測定では、加熱しても重量減少が確認されずTG曲線はほぼ平らであった。次に、溶液のpHが如何に影響す

るかを検討したところ、0.1N-HNO₃による酸処理及び0.1N-NaOHによるアルカリ処理したホワイトサンドでは、それぞれ0.2 wt.%及び0.1 wt.%の重量減少が確認された。一方、プラズマ処理を試みたところ、Ar及びAr-N₂プラズマ処理したホワイトサンドにおいて、0.9 wt.%と大きな重量変化が観察された。これらの処理を施した全ての試料に関して、赤外分光法測定を実施したが、非常に複雑な吸収挙動が観察されたため、解析には至らなかった。以上の結果から、ホワイトサンドの表面を改質するためにはプラズマ処理が有効であることがわかった。しかしながら、Arプラズマ処理したホワイトサンドに酸化チタンを担持し光触媒特性を調べたところ、吸光度変化 (ΔAbs) は約0.03に留まった。したがって、ホワイトサンドに対するプラズマ処理が、直接的に酸化チタン担持量の改善には結びついていないと考えられる。

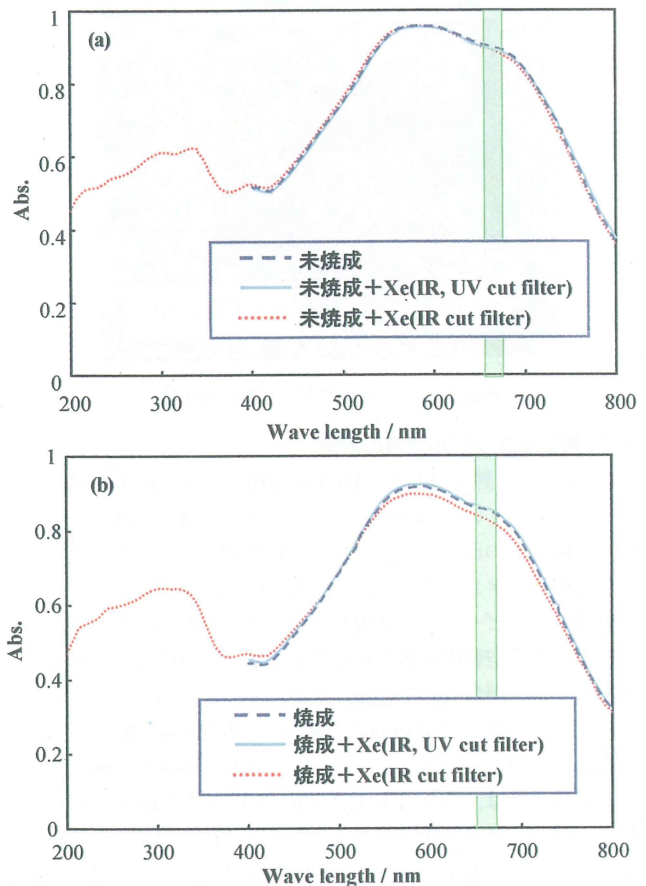


Fig. 7 酸化チタンをコーティングしたホワイトサンドのUV-Vis 曲線 (a) 未焼成, (b) 450℃, 90分間 焼成

3.5 カップリング剤による効果の検討

次に、①加工性向上 (高充填化), ②強度改善 (引張り伸び改善) という表面改質効果を有するチタネート系カップリング剤を用いてホワイトサンド上への酸化チタン担持を行い、その光触媒特性の改善を試みた⁴⁾。Table 1に示すように、ホワイトサ

ンドの主成分が SiO_2 や Al_2O_3 であることから、カップリング剤にはシリカの分散性に適したKR55, KR46Bを選択した。本実験で使用したカップリング剤は、水に難溶であるが、イソプロピルアルコールに易溶であることから、有機溶媒にはイソプロピルアルコールを選択した。また、充填剤の粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の場合、カップリング剤の添加量は0.5 wt.%が一般的であるが、本実験では約1wt.%と過剰に添加した。Table 2 には、カップリング剤を用いて酸化チタンを担持したホワイトサンドの光触媒特性を比較して示している。まず、KR55を使用した試料の吸光度変化量 (ΔAbs) を焼成前後で比較すると、それぞれ0.013, 0.044であり、焼成することによって光触媒活性が改善されることがわかった。また、KR46Bについても同様の測定を実施したところ、焼成後に最も高い光触媒活性を示すことがわかった。この結果より、チタネート系カップリング剤の使用は光触媒活性を高める上で有効であることがわかる。

Table 2 種々の表面処理を施し、酸化チタンを担持したホワイトサンドの光触媒特性 (吸光度変化量 (ΔAbs))

試料	ΔAbs .
酸処理(未焼成)	0.010
酸処理(焼成)	0.028
Arプラズマ処理(焼成)	0.026
KR55(未焼成)	0.013
KR55(焼成)	0.044
KR46B(未焼成)	0.020
KR46B(焼成)	0.051

4. 結論

篩による粒度分布測定の結果より、ホワイトサンドの約80wt.%は $600\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ粒子であることがわかった。500°CまでのTG/DTA分析からホワイトサンドは熱的に安定であること、蛍光X線測定からホワイトサンドの主成分は SiO_2 (75.0%), Al_2O_3 (23.4%) であり、それ以外にもNa, K, Fe, Zrが微量含まれていることが明らかとなった。ホワイトサンド表面のSEM観察より、試料は松毬状の形状をした多孔質体であり表面は滑らかではないこと、BET法による比表面積測定から比表面積は約 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ と小さいことがわかった。XRD測定から、調製した酸化チタンは、アナターゼ相を主相とし、結晶子径は約 5 nm であることが判明した。メチレンブルー法より光触媒特性を評価したところ、ホワイトサンド自身は光触媒機能を持たなかった。ホワイトサンド上への酸化チタンの担持方法を検討するために、酸化チタンゾル溶液にホワイトサンドを含浸し空气中で焼成すると光触媒活性が現れた。また、チタネート系カップリング剤を用いると光触媒能が改善されることがわかった。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, セラミックス, Vol. 39 (7), pp.499, (2004).
- 2) C.J. Bareb, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3157 (1997).
- 3) 田中 祐之 著, 水町 浩ら 監修 「表面処理技術ハンドブックー接着・塗装から電子材料までー」 pp.466, エヌ・ティー・エス.
- 4) O.Nimitrakoolchai, T.Panyathanmaporn, A.Jaroenworoluck and S.Supothina, *The 8th International Symposium On Eco-Materials Processing And Design*, 3C-OR-05, pp.29 (2007).

(2007年10月12日 受理)