

光電析法により金属を担持した酸化チタン粉末の光触媒活性

Photocatalytic Activity of Metal on Titanium Oxide Powder by Photodeposition Method

浅野 誠^{*1)}

Makoto ASANO

光電析法による酸化チタン粒子表面への金属担持の処理条件と光触媒反応の活性（以下光触媒活性と呼称）との関連性をメチレンブルー水溶液の脱色処理性能によって検討した。その結果、担持金属としてはパラジウム（Pd）のみが酸化チタンの光触媒活性向上に寄与したが、他の金属においては逆に光触媒活性を低下させる傾向が認められた。そして、パラジウムの担持処理条件について検討した結果、担持量が4 mass%の酸化チタンにおける光触媒活性は、近紫外線照射処理時間が6時間では無担持の酸化チタンより約10~15倍向上することがわかった。

1. 緒言

酸化チタン（TiO₂）の光触媒効果を利用した環境浄化製品の実用化は、大気汚染物質浄化や脱臭などの気体を対象とした分野では急伸しているが、河川湖沼水、地下水あるいは水道水などに含有されている有害有機物質浄化を目的とした水処理分野への展開は停滞している。これは、①水中での物質の拡散速度が気体中と比較して大幅に遅いこと、②酸化チタン単独では光励起の電荷分離で生じた正孔と電子の再結合が起こり易く有害物質の分解浄化を担う水酸ラジカル（OHラジカル）種の生成効率が低いことなどが原因し、実用的な浄化処理速度が得られず、分解浄化に長時間を必要とするためと考えられる。しかし、T.Hisanaga ら¹⁾は酸化チタンは水中有害有機化合物に対する分解浄化効果の有効性が高く、多種類の有機化合物を分解することが可能であるとしている。また、材料の視点から観ると環境浄化用製品に対する適用性において、酸化チタンは化学的に安定であり生物に対する安全性が高くさらに安価であるなど多くの利点や長所がある。このため、酸化チタンの水質浄化製品への利用実現には大きな期待が寄せられている。

一般に、酸化チタンは、その粒子表面に金属を担持することで光触媒活性が向上することがある。例えば、M.Gratz²⁾は有機化合物を添加した水溶液において、光触媒反応を用いた水素ガス（H₂ガス）生成収率は白金（Pt）や酸化ルテニウム（RuO₂）を担持すると無担持酸化チタンに比較して著しく増大すると報告している。これは担持した金属が微小電極となり、光励起で生成した電子と正孔が還元サイト（担持金属表面）と酸化サイト（酸化チタン粒子表面）に移動し易くなり電子と正孔との再結合が抑制され、各サイトでの酸化反応、還元反応が進行するためである。例えば、水（水溶液）の光触媒分解による

H₂ガス生成過程において、酸化サイトでの正孔は水酸イオン（OH⁻）の酸化反応で生じたOHラジカルが有機化合物を酸化することにより消費され、このことにより電子は正孔との再結合を起さず還元サイトに移動できるため液中の水素イオン（H⁺）を効率よく還元することができる。

本研究では、金属担持により正孔と電子の再結合を抑制し、正孔の生成量を増大した光触媒活性の向上を目的として、光電析法による酸化チタン粒子表面への金属担持処理条件と光触媒活性との関連性を検討した。

2. 実験方法

2.1 担持方法

酸化チタン粒子表面への金属担持方法には混錬法³⁾、含浸法⁴⁾などいくつかの方法が考案されているが、本研究では酸化チタン粒子表面の還元サイトにおいて、金属が選択的に析出させることが可能な光電析法⁵⁾により金属担持を行った。透明プラスチック製容器（直径150mm、深さ50mm）にアルコール水溶液（1：15、還元剤としてアルコールを添加）、金属塩水溶液（後述）および酸化チタン粉末（石原産業㈱社製ST-01）を一定量入れ、マグネットスターラで攪拌しながら近紫外線（東芝ライテック㈱社製ブラックライトを使用、中心波長352nm、液面位置での光強度：約3.35mW/cm²（360nm）、以下UVと呼称）を照射して酸化チタン粒子表面に担持した。次に、懸濁液をろ過し、回収した固形物を70℃で24時間乾燥、粉碎し試料粉末とした。担持させる金属は、本研究においては市販品の1000ppm原子吸光分析用標準液（ナカライテック㈱社製）の金属塩水溶液を使用した。なお、ここで述べる「担持量」とは、酸化チタン粒子表面上に添加した全量が析出した時の濃度をいう。

^{*1)}工業材料技術チーム（現在、機械・材料技術チーム）

2.2 評価方法

金属担持した酸化チタン粉末の光触媒活性は、メチレンブルー水溶液（以下MB水溶液と呼称）の脱色処理性能で評価した。即ち、透明プラスチック容器（前述したものと同様の容器）に20ppmMB溶液800mlと試料粉末を0.8g入れ、攪拌しながらUVを照射（照射条件は2.1と同様）を行い、光触媒反応を励起し、MB溶液の青色度における経時変化を分光光度計（株式会社島津製作所製UV-3100型、測定波長約662nm）を使用して測定した。

また、一部の試料粉末については、X線回折装置（マックスサイエンス社製M18X-CE型）を使用して同定した。

2.3 担持金属の種類の影響

酸化チタン粒子表面に担持した金属の作用に関しては種々検討されている⁶⁾が、光触媒による水の分解反応では担持する金属（物質）の種類により分解効率が異なることが知られている²⁾。したがって、光触媒作用の酸化力を利用する水質浄化処理においても担持金属の種類により処理効果は異なると思われる。そこで、種々の金属を用いて担持処理を行い、評価試験に供した。本研究に用いた金属は、リチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、モリブデン（Mo）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、タンガステン（W）、白金（Pt）および金（Au）である。

なお、担持処理条件は、酸化チタンに対する金属担持量を1mass%、還元剤をメチルアルコール（以下、MeOHと呼称）、UV照射時間を6時間とした。

2.4 金属担持処理条件の影響

光触媒活性に影響を及ぼす金属担持処理条件におけるUV照射時間（0.17～32時間）、還元剤の種類（MeOHまたはエチルアルコール（以下EtOHと呼称））、ならびに金属担持量（0.07mass%～4mass%）について検討した。それぞれの処理条件をTable 1に示す。

Table 1 Conditions for photodeposition of metal on TiO₂ powder.

Intention	UV irradiation time	Reducing agent	Amount of Pd
UV irradiation time	0.17-32hr	Methanol	0.67mass%
Reducing agent	6hr	Methanol / Ethanol	0.67mass%
Amount of Pd	6hr	Methanol	0.67-4mass%

3. 結果と考察

3.1 担持金属の種類の影響

Fig.1に各金属を担持した時の酸化チタンの光触媒活性をMB溶液に対する脱色処理性能を用いて示した（担持条件：UV照射6時間、担持量1mass%、使用還元剤MeOH）。

本研究で検討した金属中ではPdの担持時において酸化チタンの光触媒活性の向上効果が認められ、他の金属の担持時では低下する傾向が認められた。Pd担持による酸化チタンの光触媒活性の向上効果は、前述のように光励起で生じた正孔と電子の再結合抑制作用によるOHラジカルの増大に起因すると考えられる。一方、他の金属を担持した場合に光触媒活性が低下する原因は、酸化チタン粒子表面の還元サイトの還元力（光励起した酸化チタンから供給される電子の放出力）より小さい還元力を有する金属で表面を被覆したことが起因し、活性表面積が無担持の場合より減少したためと推察される。このことから、金属無担持の酸化チタンが多種多量の金属イオンを含む水（例えば海水）の浄化処理に対して不適であると考えられる。

これら結果から、X線回折試験および担持処理条件の光触媒活性への影響に対する検討は、Pdの担持時についてのみ行った。

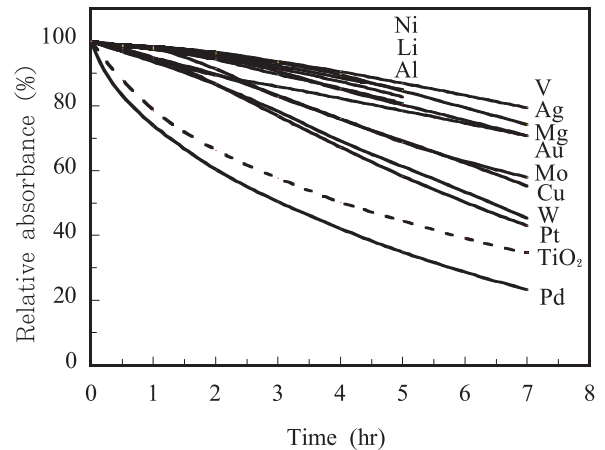


Fig.1 Difference of photocatalytic activity between various metals on TiO₂ powder by photodeposition

Fig.2にPdを担持処理した酸化チタン粉末のX線回折試験結果を示した（担持条件：UV照射6時間、担持量1mass%、使用還元剤MeOH）。担持処理前後で酸化チタンのピークプロファイルに変化は認められなかった。一方、金属塩水溶液で添加したPdは担持処理により酸化チタン粒子表面に金属Pdで析出していることが分かった。しかし、酸化チタン粒子表面におけるPdの析出状態を走査型電子顕微鏡を用いて観察したが、明確にすることはできなかった。川合ら⁶⁾は、光電析法によりK₂PtCl₆とMeOH水溶液を使用してPt担持した酸化チタンを高分解能電子顕微鏡を用いて観察し、酸化チタン粒子表面にPtが1～10nmの大きさで「豹の斑点」のように析出していると報告している。このことから、本実験で酸化チタン粒子表面に担持したPdも前述のPtと同様の形態で析出しているものと考えられる。

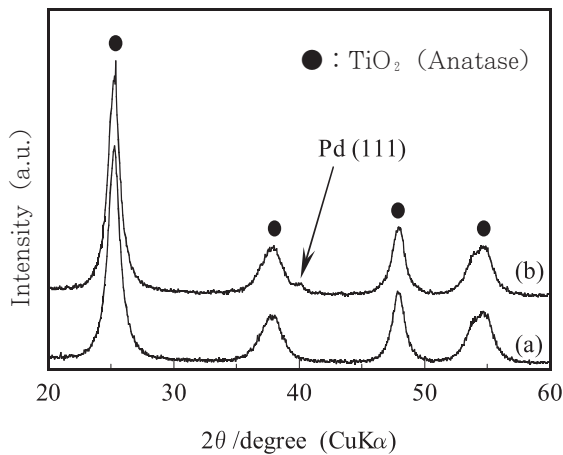


Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) raw TiO₂ powder and (b) Pd on TiO₂ powder by photodeposition .

Fig.3にPdを担持処理した酸化チタン粉末の光触媒活性とUV照射時間との関係を示した（担持条件：担持量0.67 mass%、使用還元剤MeOH）。担持処理時のUV照射時間が1時間以下では光触媒活性が低下し、6時間以上のUV照射においても光触媒活性に変化が認められなかった。この原因として、0.67mass%の低濃度のPd添加では6時間のUV照射により懸濁液中のPdイオンがすべて酸化チタン粒子表面上に析出したためと考えられる。しかし、短時間のUV照射では光触媒活性が低下する原因については解明できなかった。

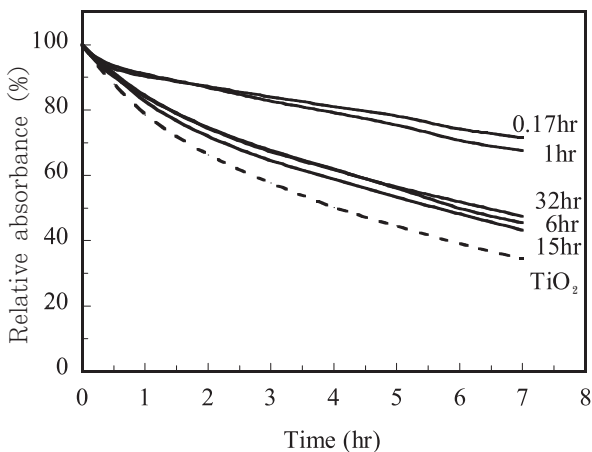


Fig.3 Influence of photocatalytic activity on UV irradiation time.

Fig.4に担持処理時に還元剤として使用するアルコールの種類と光触媒活性との関係について示した（担持条件はいずれもUV照射時間6時間、担持量0.67mass%）。担持金属としてPdを使用した時は、還元剤のMeOHとEtOHに

おけるおける光触媒活性には顕著な差異は認められなかった。一般にEtOHよりMeOHが安価であるため製造コストの面でもMeOHが有利と思われる。

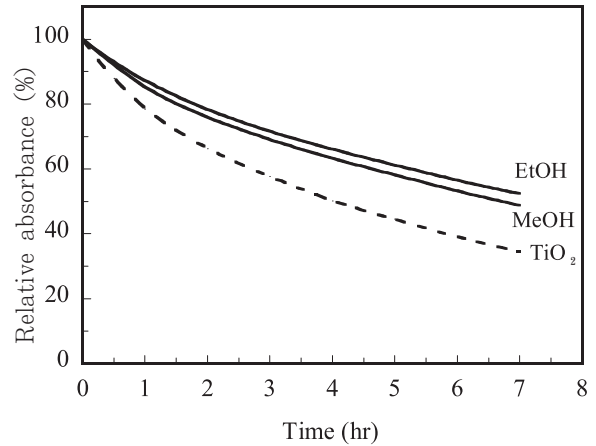


Fig.4 Influence of photocatalytic activity on reducing agent .

Fig.5にPdを担持処理した酸化チタン粉末の光触媒活性とPd担持量との関係を示した（担持条件：UV照射6時間、使用還元剤MeOH）。Pd担持量は光触媒活性に大きく影響を及ぼし、担持量の増加とともに光触媒活性が向上することがわかった。本研究において光触媒活性の評価に使用した20ppmMB着色溶液をイオン交換水の吸光度（相対吸光度値で約3%）まで脱色するのに要した時間は、酸化チタン単独の場合は約15時間であったのに対し1 mass%担持で約12時間、2 mass%担持で約4時間、4 mass%担持では約1時間であった。このことは、光触媒活性が約10~15倍向上したことを示唆しており、水質浄化材料として実用的な適用の可能性を見出すことができた。そして、Pd担持量と光触媒活性との関係において、高担持量の場合、酸化チタン粒子表面の還元サイトにPdが十分に供給されPd金属が緻密に析出し、Pd間の距離が短くなり、光励起により生じる電子の移動、消費が促進されるため光触媒活性が高くなると考えられる。一方、1 mass%以下の低担持量の場合、担持処理時のUV照射時間が1時間以下の場合と同様に酸化チタンの光触媒活性が大きく低下した。しかし、本研究においてはこの光触媒活性の低下の原因は不明であり、今後の検討課題のひとつである。

以上の結果から、光電析法によりPdを担持し酸化チタンの光触媒活性を向上する場合には、UV照射時間と担持量の調整が重要であることが明らかになった。

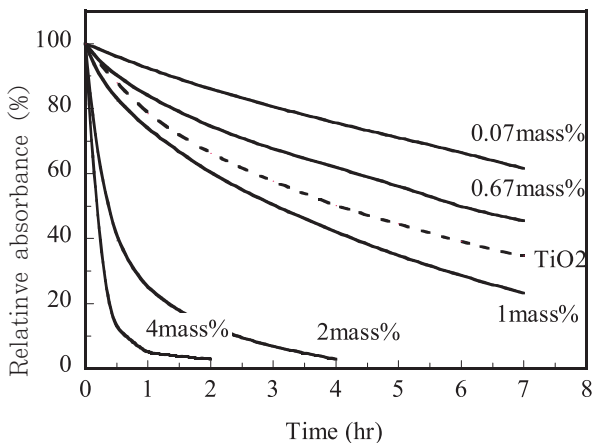


Fig.5 Influence of photocatalytic activity on amount of Pd on the TiO₂ powder.

(1978).

6) 川合知二,坂田忠良,橋本和仁,川合真紀,日本化学会誌, 2,272-282 (1984) .

4. 結 言

金属担持で正孔と電子の再結合抑制を行うことによって、正孔の生成量を増大させ、その効果を利用して光触媒活性の向上を試みた。光電析法によって酸化チタン粒子表面へ金属担持処理を行い、その処理条件と光触媒活性との関連性を20ppmMB溶液の脱色処理性能によって検討し、以下の結果を得た。

- (1) 酸化チタンの光触媒活性が向上する担持金属はPdだけであり、他の金属の担持は活性が低下した。
- (2) X線回折試験の結果から、光電析法により酸化チタン粒子表面に担持処理したPdは金属Pdとして析出することがわかった。
- (3) 酸化チタンの光触媒活性を向上するためには、担持処理時のUV照射時間や金属担持量の設定が重要であり、Pdを担持しても酸化チタンの光触媒活性が低下することも明らかになった。
- (4) UV照射6時間、担持量4mass%の条件でPdを担持処理した酸化チタン粉末の光触媒活性は、無担持の酸化チタン粉末の光触媒活性の約10~15倍向上することが明らかとなった。

参考文献

- 1) T.Hisanaga et al.,*J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **54**,113-18(1990).
- 2) M.Gratzl:EnergyResources through Photochemistry and Catalysis,Academic Press,New York(1983).
- 3) T.Kawai and T.Sakata,*J.C.S. Chem. Soc.*,100 and 4317(1978).
- 4) 触媒学会編,“触媒工学講座5巻”, 講談社(1986).
- 5) B. Kraeutler , A . J .Bard,*J.Am.Chem.Soc.*,100,4317