

光触媒と炭素系廃棄物材料の複合化に関する研究

西川奈緒美^{*}, 村山正樹^{*}, 家城悌^{*}, 田中雅夫^{*}, 庄山昌志^{**}, 神谷寛一^{***}

Design and Development of Composite Materials with Adsorptivity and Photocatalytic Decomposition Ability

by Naomi NISHIKAWA, Masaki MURAYAMA, Tei IEKI,
Masao TANAKA, Masashi SHOYAMA and Kanichi KAMIYA

The composite materials with the adsorptivity and the photocatalytic decomposition ability for organic water soluble-pollutants were prepared by carbonization of wood powder coated with TiO₂ by the sol-gel method. Optimum conditions for the preparation of TiO₂-solution, coating process and carbonization were examined. It was found that diethanolamine and polyethylenglycol were good solvents for titanium alkoxide to form smooth coating film on carbonized wood. The composite prepared by heating the wood powders coated with TiO₂ gel film to 530°C exhibited higher adsorptivity and photocatalytic decomposition for methylene blue in water, compared to those of carbonized wood powder.

Key Words: photocatalysis, adsorptivity, sol-gel method

1. はじめに

現在、建築物の解体に際して木質系廃棄物が年間6000万トン程度発生している。これらの木質系廃棄物は、材質や品質が異なり、化学的な処理が施されていることが多く、再利用の用途が限定されるため、その多くは廃棄・焼却されているのが現状である。しかし、環境保護の観点から、3R（リサイクル、リデュース、リユース）を促進する必要性は非常に高く、木質系廃棄物を再利用するための技術開発が注目を浴びている。たとえば、炭化技術^{1,2,3)}や液化技術^{4,5)}が挙げられ、その一部はすでに水処理浄化などに応用されている。

一方、自動車の排ガス等から発生するNO_x（窒素酸化物）ガスや住宅建材から発生するVOC（揮

発性有機化合物）が環境を汚染し、人々の健康に影響を与えている。そこで、環境浄化技術が注目されており、その一つとして自然エネルギーである太陽光を利用した光触媒技術の応用が提案されるようになった。この光触媒、特に二酸化チタンは、吸着力が乏しく、分解反応速度も遅いなどの欠点がある。これを補う方法として、ゼオライトや他のセラミックスなどと組み合わせ、吸着力の向上などの高機能化を目指した複合触媒の開発が進められている^{6,7)}。これら複合触媒の製造方法としては、ゾルーゲル法が広く応用されている⁸⁾。

本研究では、木質系廃棄物を有効利用可能な資源として位置づけ、それを炭化技術^{1,2,3)}により吸着力の高い炭素化材料とする。さらに、ゾルーゲル法で作製した二酸化チタン光触媒と複合化を行い、吸着能と分解能双方の特性を併せ持った環境浄化材料の開発を目的とした。本報では、二酸化チタンの調製法、複合材料の炭素化条件について

* 材料技術グループ

** 窯業研究室材料開発グループ

*** 三重大学工学部

報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

炭素化物の原料には、三重県内で発生する廃木材である、針葉樹（スギ・ヒノキ）木粉を使用した。

2. 2 コーティング溶液の調製

TiO₂ コーティング溶液として Ti(-O-iso-C₃H₇)₄ (以下 TTIP)を使用し、水と TTIP の共通溶媒としてエタノール、TTIP の触媒として、HCl、アセチルアセトン（以下 AcAc）、ジエタノールアミン（以下 DEA）を用いた。コーティング膜の表面に孔をつくるために化学修飾剤としてポリエチレングリコール（以下 PEG）を用いた。溶液組成のモル比を表 1 に、調製のためのフローチャートを図 1 に示す。まず、TTIP とエタノールを加えて攪拌し、水とエタノールの混合溶液を氷浴中で滴下した。このとき、触媒である、HCl については解膠剤の働きがあるので水と混合して滴下し、AcAc、DEA については TTIP の安定化剤として働くので TTIP と混合して使用した。化学修飾剤 PEG は触媒として DEA を用いたときに使用した。

表 1 TiO₂ゾルの組成比

Sample	Molar			Ratio
	TTIP	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	触媒
HCl 1-8-1	1	8	1	HCl 0.16
HCl 1-2-1	1	2	1	HCl 0.16
HCl 1-34-1	1	34	1	HCl 0.25
HCl 1-34-1.5	1	34	1.5	HCl 0.25
HCl 1-34-4	1	34	4	HCl 0.25
AcAc 1-34-1	1	34	1	AcAc 1
DEA 1-34-1	1	34	1	DEA 2
DEA 1-34-4	1	34	4	DEA 2
DEA 1-34-4	1	34	4	DEA 2/PEG 0.252

2. 3 複合化, 炭素化

上記の調製により得られたコーティング溶液 10ml と木粉 1g とを坩堝中で混合した後、ゲル化させ、105°C で乾燥し、試料とした。炭素化手順を図 2 に示す。活性炭賦活装置内に試料をセットし、外気と遮断し、N₂ ガス 530ml/min を約 30 分流通することにより装置内雰囲気を置換し、N₂ ガスを流通したまま、530°C で炭素化処理を 1 時

間行った。その後、空気賦活効果を調査するため、次の二つの条件で処理した。

① N₂ 雰囲気中で放冷

② 炭素化温度より 100°C 低い温度まで N₂ 雰囲気中で冷却し、その温度で 7 分間空気中で保持

このようにして作製した複合材料(以下 TiW) について、SEM による表面観察、X 線回折装置、比表面積測定装置を用いた物性評価を行った。

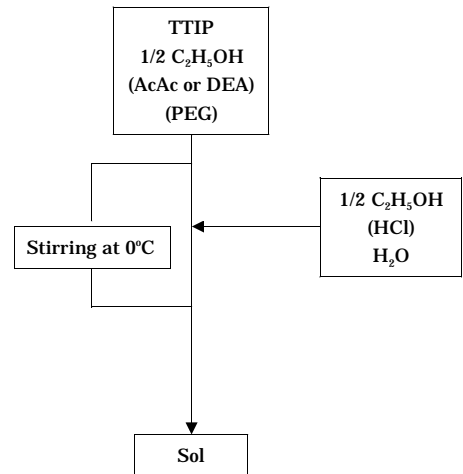


図 1 TiO₂ゾル調製のフローチャート

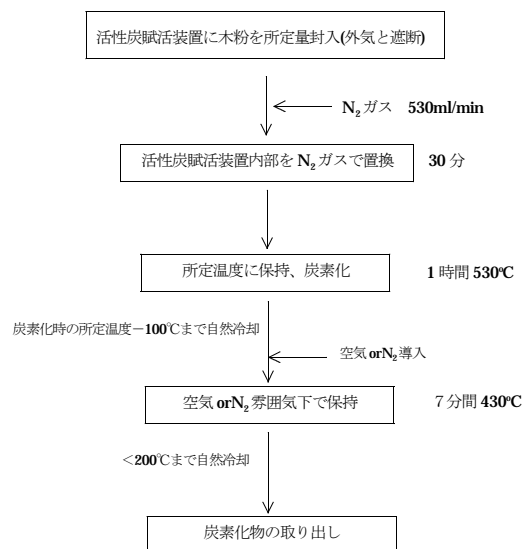


図 2 木粉の炭素化手順

2. 4 吸着光触媒性能評価

作製した TiW について吸着能と光触媒能を評価するため、次のような試験を行った。対象物質

として、メチレンブルー 10ppm 溶液を用いた。L 字型試験管に試験サンプルを 50mg 秤取り、これにメチレンブルー溶液を 10ml を加えた。まず、暗条件下で吸着能のみを評価するため、アルミ箔で覆った。一晩振とうし、分光光度計にて測定を行った。その後ブラックライト(1mW/cm²)照射し、1 時間ごとに光触媒による分解を評価した。この時、測定波長として、メチレンブルーの主な吸収ピークである 665nm を用いた。Blank としては、サンプルを入れていないメチレンブルー溶液を使用した。

3. 結果と考察

3. 1. コーティング溶液

触媒として HCl, DEA を用いて調製したゾルは、無色透明であった。AcAc を用いて調製したゾルは、少し黄色味をおびた透明ゾルであった。両者のゾルは透明であることから部分的なゲル化は認められず、均一な溶液であった。

3. 2 複合炭素化物

複合化、炭素化により得られたサンプルの色は黒色であった。

作製した TiW の SEM 写真を図 3 に示す。

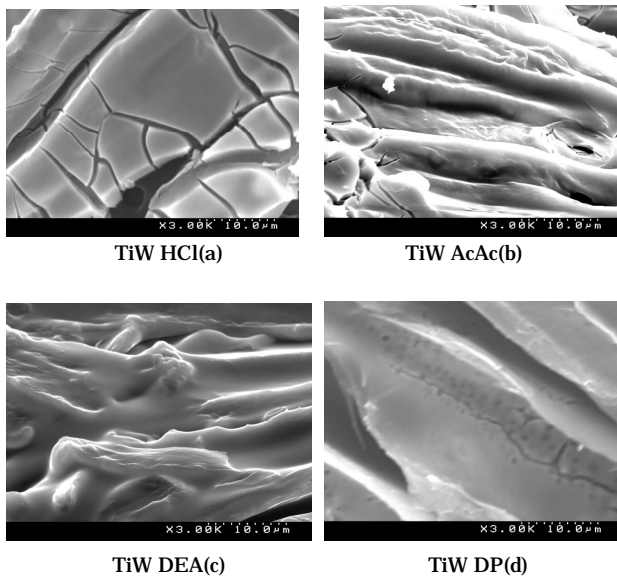


図 3 TiW の SEM 写真

図 3 より、(a)HCl および、(b)AcAc を触媒として作製したゾルをコーティングしたサンプル(TiW HCl, TiW AcAc)は表面にひび割れが見られ、膜

が剥離しかけている。これらのサンプルは、振とうを行う条件で使用されることも予想されることから膜が剥離する危険性がある。コーティング溶液はエタノールを溶媒として使用しているため、ゾルが乾燥するとき、急激にエタノールがゲル中から揮発し、ゲルの収縮がおこりクラックを生じたと考えられる。それに対してサンプル TiW DEA では、ゾルがなめらかに木粉にコーティングされていることがわかる。触媒として沸点の高い DEA をゾル調製に用いることで急激な揮発が防がれ、なめらかな膜を得ることができた。これらの結果より、ゲル構造が安定してから溶媒が揮発することが望ましいことがわかった。さらに、サンプル TiW DP(d)では、炭素化の際に PEG が燃焼し炭酸ガスとして飛散することによって生じたと思われる PEG 由来の小さな孔が観察された。

次に、比表面積測定結果を表 2 に示す。SEM 観察によりひび割れが確認されたサンプル TiW HCl, TiW AcAc では、比表面積が約 150m²/g となったが、TiW DEA では比表面積は数 m²/g しかなかった。これは、粘性の高いゾルが木粉の表面をすべて覆ってしまい孔が表面にないためである。しかし、サンプル TiW DP では、約 70m²/g であり、PEG 添加の効果が示された。加藤ら⁹⁾は、ガラス基板上に PEG を添加したゾルをコーティングすることにより多孔質薄膜を作製した。今回は、基材として木粉を利用してコーティングを行ったところ、同様に加熱することで PEG 由来の孔が発現し、表面積を上げることができた。

表 2 比表面積結果

	Air (m ² /g)	N ₂ (m ² /g)
HCl 1-34-1	230.9	156.7
HCl 1-34-1.5	176.2	155.0
HCl 1-34-4	156.3	164.5
AcAc 1-34-1	95.8	152.2
DEA 1-34-1	2.8	11.4
DEA 1-34-4	9.2	2.1
DP 1-34-4	75.9	—

また、北村ら⁹⁾は酸素賦活効果を調べるために、窒素雰囲気中の酸素濃度を变化させて炭素化を行

い、酸素の増大に伴い比表面積が増加する傾向があることを示しているが、本実験では表2より炭素化条件①と②による違いは確認されなかった。酸素（空気）混合方法や炭素化温度が異なっているので、同様の結果が得られなかった可能性が高い。

触媒の違いによるTiWのXRD測定結果を図4に示す。DEAを触媒としたサンプルTiW DEAとTiW DPはブロードなピークとなった。この原因として木粉炭素化物の非晶質性が影響しているか、TiO₂の量の影響であるかの2点が考えられるが、光触媒としての機能はほとんど期待できない。

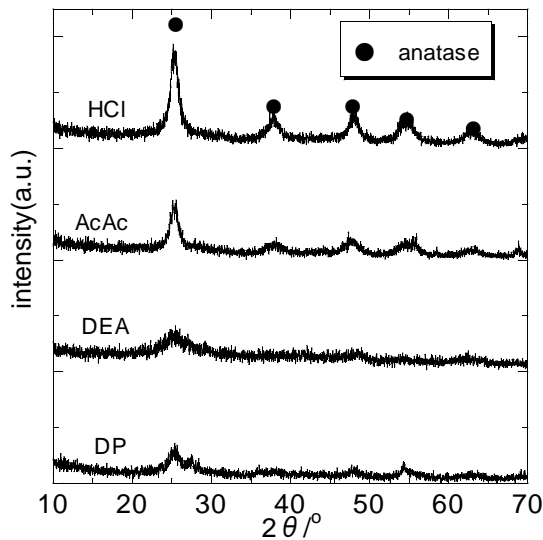


図4 触媒の違いによるTiO₂複合炭素化物のXRDパターン

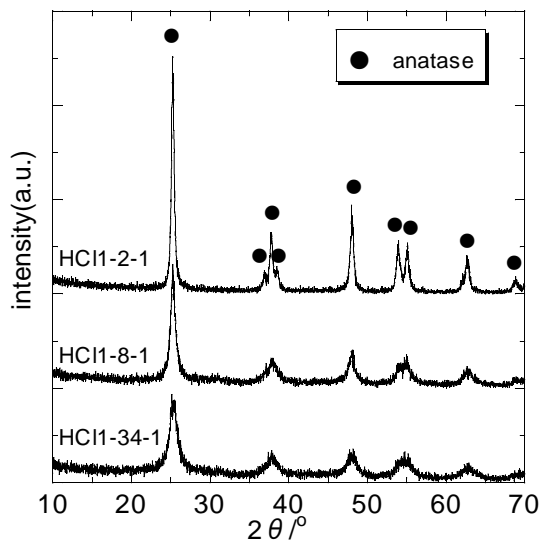


図5 TTIP濃度の違いによるTiO₂複合炭素化物のXRDパターン

炭素化物中のTiO₂の含有量の影響を調べるために、ゾルの組成の違いによるXRD測定結果を図5に示す。ゾル中のTTIP量が増えるに従い、結晶性が明らかに向上している。これはTiO₂の低濃度時に共存している炭素が、TiO₂の結晶化に悪影響を与えていることが予想される。

3. 3 吸着光触媒性能

吸着-光触媒性能評価試験を行った結果を図6に示す。木粉のみ(●)を炭素化したものについては、暗条件で665nmにおける吸光度の減少が認められることから吸着能があることがわかる。

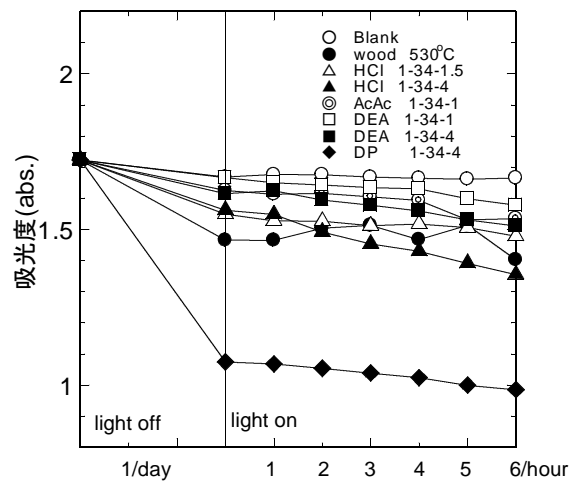


図6 吸着光触媒性能評価試験

しかし、その後光を照射（明条件）してもほとんど吸光度の減少は認められないことから、光触媒能がないことは明らかである。それに対し、TiWは表面がコーティングされて孔が現れていないことから、吸着能がほとんどなかった。その中で、サンプルTiWDP1-34-4(◆)では、SEM観察で確認されたように、PEG由来の小さな孔があることから、吸着能が改善されたと思われる。TiWHCl1-34-4(▲)はわずかではあるが、明条件にて吸光度の減少がみられた。これは、コーティング溶液調製時に、触媒として使用したHClが解膠作用だけでなく、重縮合反応を促進させる作用を持っていることから、十分に加水分解、重縮合反応が進み架橋構造が生成し、網目的な構造になっていると思われる。これを加熱することでTiO₂が結晶化し、光触媒性能として有効なアナタース相が生成していることによると考えられる。しか

し、どのサンプルにおいても還元雰囲気下で加熱していることから、酸素欠陥二酸化チタンが生成していることが予想される。また、溶媒や触媒などの有機物も除去されず、 TiO_2 の結晶化を妨げている可能性が高い。そのため、光触媒性能が十分に発揮できなかったのではないかと考えられる。今後、吸着能と光触媒能が向上するよう検討を続ける。

4. まとめ

木質系廃棄物と二酸化チタン光触媒との複合化を行い、吸着能と分解能双方の特性を併せ持った環境浄化材料の開発を行うことを目的に、二酸化チタンの調製法、複合材料の炭素化条件について検討した。炭素化物の原料にはスギ、ヒノキ木粉を用い、ゾルーゲル法により作製した TiO_2 を木粉にコーティングを行った。 TiO_2 コーティング溶液の調製には、触媒としてジエタノールアミン、化学修飾剤としてポリエチレングリコールを用いると、木材上になめらかにコーティングできることがわかった。メチレンブルー溶液について吸着-光触媒性能評価試験を行った結果、木粉のみの場合と比較して、 TiW HCl 、 TiW DP において光触媒能は改善された。

参考文献

1) 森美知子ほか：“木質系材料から調製された炭化物の吸着特性”。木材学会誌, 46 (4), p355-

362(2000)

2) 斉藤幸恵ほか：“木質系炭化物のホルムアルデヒド吸脱着”。木材学会誌, 46(6), p596-601 (2000)

3) 北村寿宏ほか：“スギ材からの吸着用木炭の製造に及ぼす製炭条件の影響”。木材学会誌, 45 (2), p171-177(1999)

4) 飯塚堯介：“木質系資源の酸加水分解”。遺伝, 38 (9), p37-39(1984)

5) 姚耀廣ほか：“木材とデンプンの複合液化物からの硬質ポリウレタンフォーム”。木材学会誌, 41 (7), p659-668(1995)

6) Takeda, N. et al.：“Effect of Inert Supports for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde.” *J.Phys.Chem.* 99, 9986-9991 (1995)

7) Nonami, T. et al.：“Apatite Formation on TiO_2 Photocatalyst film in a Pseudo Body Solution.” *Mater.Res.Bull.* 33 (1), 125-131 (1998)

8) 作花済夫著：“ゾルーゲル法の科学”。アグネ承風社, (1988)

9) Kato, K. et al.：“Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid.” *J.Mater.Sci.* 30, 837-841 (1995)