

二酸化チタンで被覆した木質系廃棄物の吸着性能と光触媒性能

西川奈緒美*, 村山正樹*

Adsorptivity and Photocatalytic Decomposition Ability of the Woody Waste Coated with TiO₂

by Naomi NISHIKAWA and Masaki MURAYAMA

The composite materials with the adsorptivity and 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 and carbonization was examined to improve the adsorptivity that the composite prepared by heating the wood powders coated with TiO₂ gel film has. The addition of polyethyleneglycol to TiO₂-solution was effective to prepare porous film on wood surface. Higher carbonization temperature(700°C) gave larger surface area and higher adsorptivity .

Key word: TiO₂, adsorptivity, photocatalytic ability, sol-gel method

1. はじめに

産業が発展し、生活水準が向上したことにより、その対価として排出される物質は多様化し、それらによる環境汚染は無視できない社会問題となっている。そこで、汚染された環境を修復するための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する光触媒技術の応用が提案されるようになった。光触媒としては、性能、安全性、無毒性等の観点から、二酸化チタン(TiO₂)がよく用いられている。しかし、二酸化チタン光触媒は、単独での使用では、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複合化を行い、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^{1,2,3)}。また、環境汚染物質を除去するために用いられる吸着剤としては、木質系廃棄物を再利用する技術開発が注目を浴びている。その

*材料技術グループ

一つとして、木材の炭素化物が挙げられ、その一部はすでに水処理などに応用されている。

我々は、木質系廃棄物を有効利用可能な資源として位置づけ、炭素化することによって吸着能有する材料の作製を試みてきた。さらに、これらの材料とゾルーゲル法で作製した二酸化チタン光触媒との複合化に成功した。しかしながら、これまでの手法では、木材表面が、全面二酸化チタン膜で覆われていることにより、材料の表面に孔が空いておらず、このことにより、吸着能が十分に発現していなかった。

そこで本研究では、これらの問題を克服するために、二酸化チタン膜表面に多孔性を持たせることを試みた。こうして吸着力の高い炭素化材料を作製し、吸着能と光触媒能を併せ持った材料の開発を行った。そして、作製した材料について吸着光触媒性能評価を行った。

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，チタン酸テトライソプロピル 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 の安定化剤として，ジエタノールアミンを用いた．コーティング膜の表面に孔をつくるための化学修飾剤としてポリエチレングリコールを用いた．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，ジエタノールアミンを加えて攪拌し，水とエタノールの混合溶液を氷浴中で滴下した．化学修飾剤ポリエチレングリコールは，TTIP の加水分解終了後，添加した．作製した光触媒のうち，ポリエチレングリコールを添加していないものを DEA，添加したものを DP とする．

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置換し，N₂ ガスをパージしたまま，530°C，700°C で炭素化処理を 1 時間行った．その後，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 分間空気中で保持した．

このようにして作製した複合材料（以下 TiW）について，SEM，X線回折装置，比表面積測定装置を用いて物性評価を行った．

作製した TiW の吸着能と光触媒能の相乗効果と，木粉炭素化物の吸着能と TiO₂ の光触媒能を比較するために，上記と同様の熱処理温度で木炭（以下 wood）と二酸化チタン（TiO₂）を作製した．

2. 4 吸着光触媒性能評価

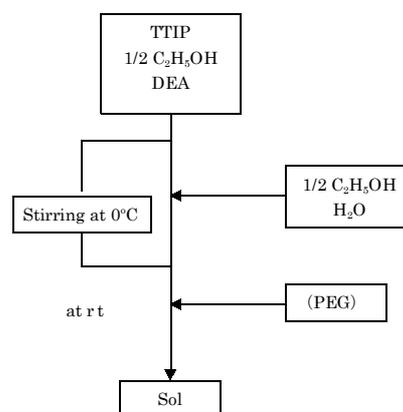


図 1 TiO₂ゾル調製のフローチャート

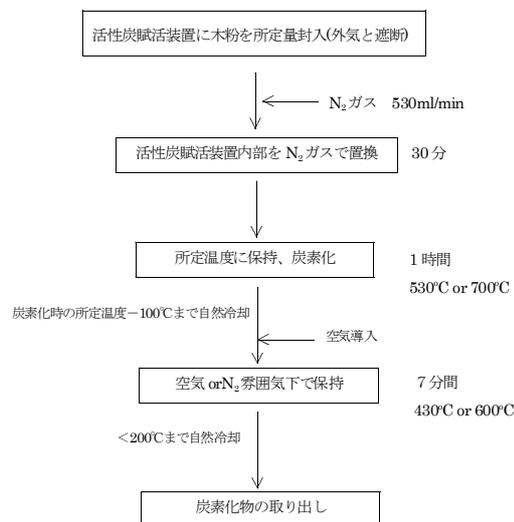


図 2 木粉の炭素化手順

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．測定物質として，メチレンブルー 10ppm 水溶液を用いた．L字型試験管に試験サンプルを 50mg 秤り取り，これにメチレンブルー水溶液を 10ml を加えた．まず，暗条件下で吸

表 1 TiO₂ゾルの組成比

Sample	Molar				
	TTIP	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	DEA	PEG
DEA	1	34	4	2	---
DP	1	34	4	2	0.252

着能のみを評価するため、アルミ箔で覆った。一晚振とうし、分光光度計にてメチレンブルーの残存濃度の測定を行った。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。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メチレンブルーの分解を確認した。サンプルを入れていないメチレンブルー水溶液についても同様の試験を行いブランクとした。

3. 結果と考察

3. 1 X線回折測定結果

TiW の XRD 測定結果を図 3 に示す。この結果より、TiW DEA, TiW DP では炭素化温度にかかわらずブロードなピークとなった。これはジエタノールアミンは Ti の加水分解に対する安定剤として働いており、加水分解の時に、Ti のまわりにジエタノールアミンが配位し、錯体を生じているためと考えられる。そのため、TiO₂ の形成が抑制され、ブロードなピークとなった。炭素化温度を変化させると、530°C では、アナタース相が主相として現れており、TiW DP についてはわずかにルチル相も確認された。また、700°C のサンプルについては、両方のサンプルでルチル相のピークが確認された。炭素化温度を上昇させることにより結晶化度が上がり、ややシャープなピークになり、さらに高温では安定なルチル相も観察

された。

3. 2 光触媒—木質系炭素化物複合材料のSEM観察

次に、SEM 写真を図 4 に示す。どのサンプルにおいても、TiO₂ ゼルが木粉表面をなめらかに被覆しているのが明らかである。触媒として沸点の高いジエタノールアミンをゼル調製に用いることで急激な揮発が防がれ、表面に孔のないなめらかな膜が作製されたと考えられる。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によりなめらかにコーティングされることがわかった。また、TiWDEA700°C で観察されるように、炭素化温度を上昇させることによって、二酸化チタン膜の表面にも木材由来の大きな孔をつくることができた。これにより、吸着剤としての機能が期待できる。さらに、TiW DP では、530°C でわずかであるが、ポリエチレングリコール由来と考えられる小さな孔が観察され、700°C では、多く孔があいており、吸着性能が期待でき、PEG 添加の効果が示された。

3. 3 比表面積

吸着性能は一般に表面積が大きいほど優れ、内部に表面から連続した空孔構造を持つほど優れていると言われている。前回報告した結果では、作製した TiW DEA, TiW DP では木粉内部まで孔ができておらず、十分な吸着性能が得られな

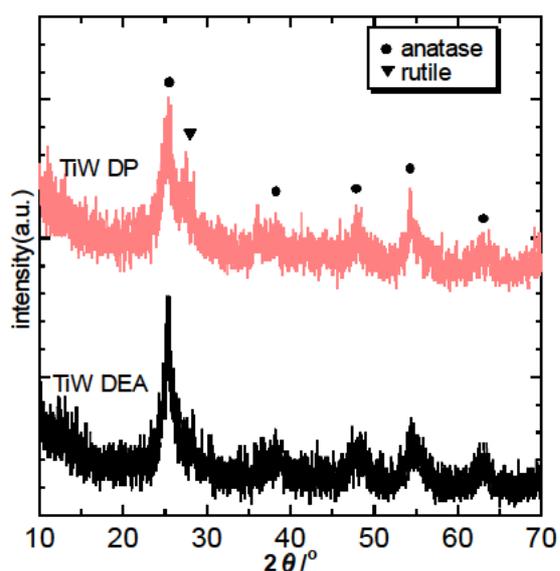


図 3-a 530°C で炭素化した TiW の XRD パターン

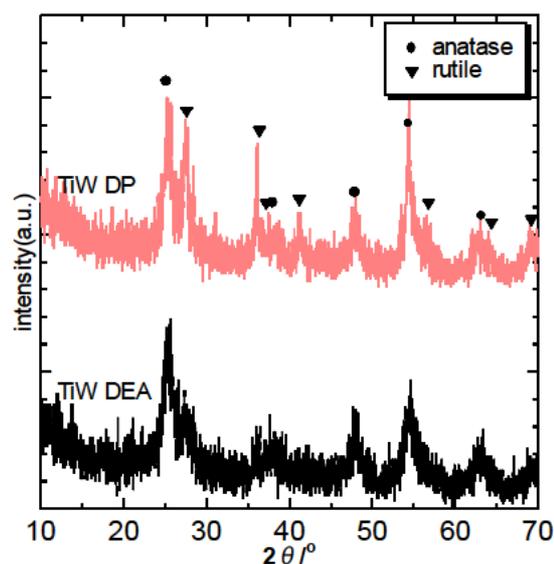


図 3-b 700°C で炭素化した TiW の XRD パターン

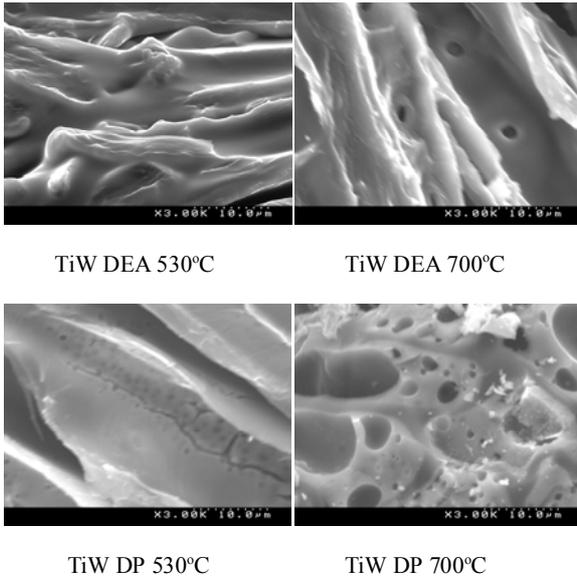


図4 TiW の SEM 写真

った。そこで、本報では炭素化温度を 700°C にすることで木粉内部まで孔を生じさせることを試みた。その結果、内部まで木材由来の孔ができていることが、SEM 観察から確認できる。そこで、TiW, wood および TiO₂ について、比表面積を窒素吸着によって測定した。比表面積測定結果を表 1 に示す。TiO₂DEA と TiO₂DP700°C は比表面積が小さく、測定不能となった。炭素化温度 530°C において、TiWDEA 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露出していないためであると考えられる。TiWDP では、比表面積が約 70m²/g であり、PEG 添加の効果が示された。炭素化温度を 700°C にすることで、ゾルが揮発し、木材由来の孔ができ、また炭素化温度 600°C 以上ではミクロポア容積が増加する傾向にあること⁴⁾から、

表2 比表面積

Sample	BET Surface area(m ² /g)
Wood 530°C	294.6
700°C	407.1
TiW DEA 530°C	9.2
700°C	184.9
TiO ₂ DEA 530°C	-
700°C	-
TiW DP 530°C	75.9
700°C	212.4
TiO ₂ DP 530°C	61.38
700°C	-

比表面積の増加をもたらしたと考えられる。

木粉炭素化物は表面を TiO₂ゾルで覆われていないため、ヘミセルロースやリグニンの熱分解による直接の炭素化によって孔を生じ、高い比表面積になったと考えられる。TiO₂ DP530°C では約 61m²/g の比表面積が得られた。これは、加藤ら⁵⁾よりポリエチレングリコールを添加すると、その部分が CO₂ となり、膜が多孔質化するという報告があり、ポリエチレングリコール由来の孔によるものであると考えられる。しかし、700°C では TiO₂の焼結が進み、高い比表面積が得られなかったと考えられる。

これらより TiW において、530°C の熱処理ではポリエチレングリコールが CO₂ となり、孔を生成したと考えられる。また、700°C の熱処理では、その後基材である木粉も多孔質化し、比表面積がさらに増大したと考えられる。

3. 4 吸着光触媒性能

図5に 10ppm メチレンブルー水溶液の分解による吸着光触媒性能評価試験の結果を示す。暗条件下で吸着能のみを評価するため、アルミ箔で覆い、一晩振とうした。暗条件下ではブランク、TiO₂ 焼成物の 530°C,700°C 共メチレンブルー溶液の退色は認められなかった。その後、ブラックライト照射したところ、TiO₂ 焼成物では徐々に吸光度が減少している。また、530°C 焼成物の方が効果が高いことから、アナタース相が効果的であることが示された。TiW DEA530°C では、比表面積の結果からも分かるように、暗条件下で吸光度の減少がほぼないことから吸着能力は極めて乏しく、照射後はわずかながら減少している。TiW DP530°C では、PEG 由来の孔による吸着能力が

発揮され、照射後も徐々に吸光度が減少していることから、光触媒能を有することが確認できた。

TiW DEA, TiW DP700°C については木材由来の孔により、吸着能力が大きく向上し、溶液が透明になっていることが目視でも確認できた。ここでは、吸着速度が高

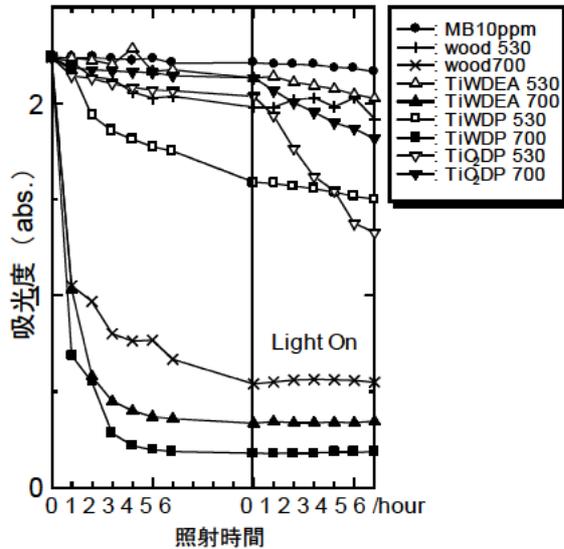


図5 吸着光触媒性能評価試験

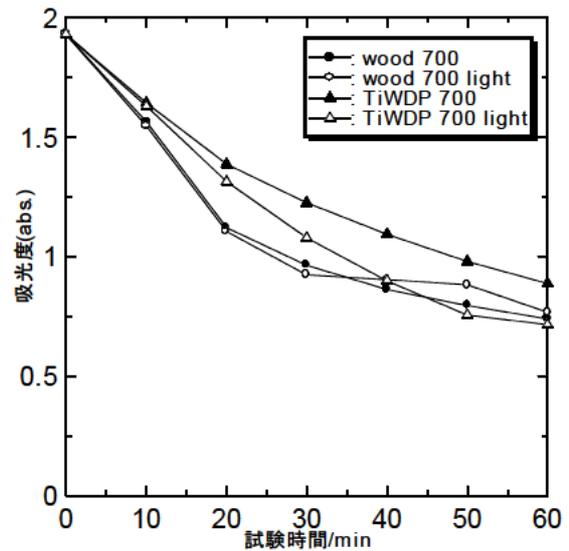


図6 吸着光触媒性能評価試験 (短時間)

く、これまでの評価法では評価が困難であったため、短時間で比較検討を行った。その結果を図6に示す。図6において、ブラックライトを照射したサンプルに light と表記する (○, △)。TiWDP700light では、ブラックライトを照射していない TiWDP700 と比較して、さらに速い速度で退色が進み、吸着能と光触媒能の相乗効果が示唆された。今回は吸着性能は十分に改善されたが、光触媒は反応速度が遅く、分解が遅いことなどから、今後は吸着能と光触媒能のバランスについての検討を進めていきたい。

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った。木粉に TiO₂ をコーティングし炭素化した複合材料の吸着性能を向上させるため、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。その結果を以下に示す。

- (1) TiO₂ コーティング溶液へのポリエチレングリコール添加は、木材表面に多孔質な膜を作製するのに適していることがわかった。
- (2) 炭素化温度の影響は、530°C から 700°C に高温にすることによって、より高い比表面積を得ることができ、十分な吸着性能を発揮することができ

た。

参考文献

- 1) Takeda, N. et al.: "Effect of Inert Supports for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde." *J.Phys.Chem.* 99, p9986-9991 (1995)
- 2) Nonami, T. et al.: "Apatite Formation on TiO₂ Photocatalyst film in a Pseudo Body Solution." *Matera.Res.Bull.* 33 (1), p125-131 (1998)
- 3) Biao, Huang. et al.: "Photocatalytic activity of TiO₂ crystallite-actived carbon composites prepared in supercritical isopropanol for the decomposition of formaldehyde." *J. Wood Sci.* 49, p79-85(2003)
- 4) 森美知子ほか: "木質系材料から調製された炭化物質の吸着特性". 木材学会誌, 46 (4), p 355-362(2000)
- 5) 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, p837-841 (1995)