

## 酸化チタン含有カーボンフィルムの調製と光触媒能

### Preparation and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-containing Carbon Films

稲垣道夫\*, 伊藤正浩\*, 小澤宗良\*, 豊田昌宏\*\*  
M. Inagaki, M. Ito, M. Kozawa and M. Toyoda

**Abstract** Carbon films containing photocatalyst TiO<sub>2</sub> powders were prepared from poly(amide acid) with the dispersion of fine particles of TiO<sub>2</sub> in the solution, followed by casting, imidization and carbonization at 800-900 °C. In order to get high adsorptivity of methylene blue (MB) in water, activation by air oxidation at 400 °C for 2 h was performed. By the carbonization of polyimide at 900 °C, a part of anatase type TiO<sub>2</sub> was transformed to rutile type TiO<sub>2</sub>. By the carbonization at 850 °C, however, no transformation to rutile was detected, due to the suppression by coated carbon. By the oxidation of carbon film carbonized at 850 °C, high adsorptivity for MB and high rate constant for the decomposition of MB were obtained.

#### 1. はじめに

アナターゼ型の酸化チタンは光触媒能をもち、紫外光照射下で有機物質を酸化分解できることから、空気あるいは水を浄化することが可能であり、すでに多くの実用例が報告されている[1-3]。しかし、有機物質を分解することはその酸化チタン粒子を固定するために有機バインダーを使用することができないことを意味しており、その固定化には種々の工夫がなされている。我々は、多孔質なシリカあるいは活性炭の表面への酸化チタンの担持[4,5],あるいはカーボンフォームの表面への酸化チタンの担持[6]を試みてきた。また、この光触媒粒子を多孔質カーボンで被覆する簡単な手法を開発し[7,8],カーボン被覆が光触媒の性能に対していくつもの利点をもたらすことを明らかにした[9,10]。カーボンを被覆することによって、高い光触媒能を持つアナターゼから触媒能の低いルチルへの転移を抑制できるため、高温での加熱処理が可能となり、アナターゼ型構造の結晶性を高め、水中の汚染物質の分解能を高めることが可能である。また、アナターゼ粒子上に生成したカーボン層が多孔質であるため、カーボン被覆アナターゼに高い吸着能が期待できる。

一方、ポリイミドフィルムは炭素化過程でフィルム形状を保ったまま収縮し、カーボンフィルムが得られること、そしてそのポリイミドフィルムは原料ポリアミク酸のキャストによって簡単に作り得ることを報告してきた[11-13]。

本研究では、ポリアミク酸中にアナターゼ型酸化チタン微粉末を分散させた後イミド化、炭素化を行い、酸化チタン含有カーボンフィルムを調製し、その光触媒能および吸着能を評価した。

#### 2. 実験

窒素雰囲気下で、4,4'-ジアミノフェニルエーテル (NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, DDE) およびピロメリット酸二水物 (O(CO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, PMDA) を溶媒 (N,N'-ジメチルアセトアミド, CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, DMAc) 中に溶解させることによってポリアミク酸溶液 (濃度 10 mass%) を調製した後、アナターゼ型酸化チタン粉末 (石原産業製 ST-01) を分散させた。使用した酸化チタンは、一次粒子の寸法は約 6 nm であり、それが凝集して約 60 nm の大きさの二次粒子を形成している。その BET 表面積は非常に大きく約 300 m<sup>2</sup>/g であった。

調製した酸化チタン分散ポリアミク酸溶液は、60 °C の真空オーブン中で溶媒を蒸発させた後、キャストによって厚さ約 500 μm に成型した。そのフィルムを真空中で 200 °C に 3 時間加熱することによってイミド化し、酸化チタン分散ポリイミドフィルムを作製した。ポリイミドと酸化チタンの重量比は 6 対 4 とした。

このように作製した酸化チタン分散ポリイミドフィルムをアルミナ板に挟んだ状態で、アルゴン気流中 800~900 °C に 2 時間加熱処理し、ポリイミドを炭素化させた。このようにして作製した酸化チタン分散カーボンフィルムの表面積を大きくする目的で、空气中 400 °C に 2 時間加熱することによって賦活した。

作製したカーボンフィルムについて、空气中 800 °C 加熱によってカーボンを酸化、ガス化することによって酸化チタン含有量を、77 K における窒素吸着等温線から BET 表面積を求めた。また、その X線粉末回折図形から酸化チタンがどのような結晶構造を持つかを調べた。

メチレンブルー (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, MB) 水溶液を用いて、以下の操作によってフィルムの持つ吸着能および光触媒能を別々に評価した。吸着能は、MB 濃度 2.94x10<sup>-5</sup> mol/L の溶液中に約 20x20 mm に切ったフィルムを室温、暗所に保持し、溶液中の MB

\* 愛知工業大学工学部応用化学科 (豊田市)

\*\* 大分大学工学部応用化学科 (大分市)

濃度を随時測定し、その濃度変化が飽和した時点で吸着量を求めた。十分の時間保持することによって吸着を飽和させたフィルムを、1/10の濃度である  $2.94 \times 10^{-6}$  mol/L の溶液中に移し、フィルムを水平に保って、上面から UV 光を照射した。照射時間の経過に伴う溶液中の MB 濃度変化を測定し、その相対濃度の対数  $\ln(c/c_0)$  を照射時間  $t$  に対してプロットした。このプロットは直線で近似でき、その関係式

$$\ln(c/c_0) = -kt$$

によって、MB の分解速度定数  $k$  を算出し、光触媒能のパラメータとして用いることができる。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 フィルムの各種特性

アナターゼ含有ポリイミドフィルムは、800 °C 以上での炭素化によって、黒色フィルムとなったが、その表面はなめらかであった。その炭素フィルムを、400 °C での空気流通下で酸化、賦活した後、表面に凹凸が生じるが、厚さはほとんど変化せず、クラックも認められなかった。

フィルムの作製および賦活のための加熱処理条件を、TiO<sub>2</sub> 含有量、酸化チタンの結晶相およびフィルム全体としての見掛けの BET 表面積とともに、Table 1 にまとめて示した。

Table 1 TiO<sub>2</sub>-containing carbon films, preparation and activation conditions, carbon content, crystalline phase of TiO<sub>2</sub>, BET surface area. etc.

Carbonization condition	Activation condition in air	TiO <sub>2</sub> content (mass%)	TiO <sub>2</sub> phases	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
800 °C, 2h	---	45.2	A	280
	400 °C, 2h	50.0	A	270
850 °C, 2h	---	46.9	A	270
	400 °C, 2h	52.4	A	290
900 °C, 2h	---	68.2	A+R	290
	400 °C, 2h	53.1	A+R	300

加熱処理温度が高くなるほどポリイミドマトリックスの炭素化が進み、相対的に酸化チタン含有量が大きくなる。また、空気中での賦活処理によって炭素が酸化、除去されるため、相対的に酸化チタン含有量が増加する。

酸化チタンの結晶相は、800 および 850 °C 処理ではアナターゼ単一相であり、X線粉末図形上ではルチルの生成が感知できなかった。これに対して、900 °C 処理ではルチル相が生成した。Fig. 2 に 850 および 900 °C で炭素化したフィルム、およびそれを 400 °C で 2 時間空気賦活した試料の X線回折図形を示した。850 °C での炭素化の際にルチル相が生成していない試料では、400 °C での空気賦活でもルチル相が生成することがない。また、900 °C の炭素化で生成したルチル相が、空気賦活のためにより低温の 400 °C で再加熱しても、成長することはないように思われる。

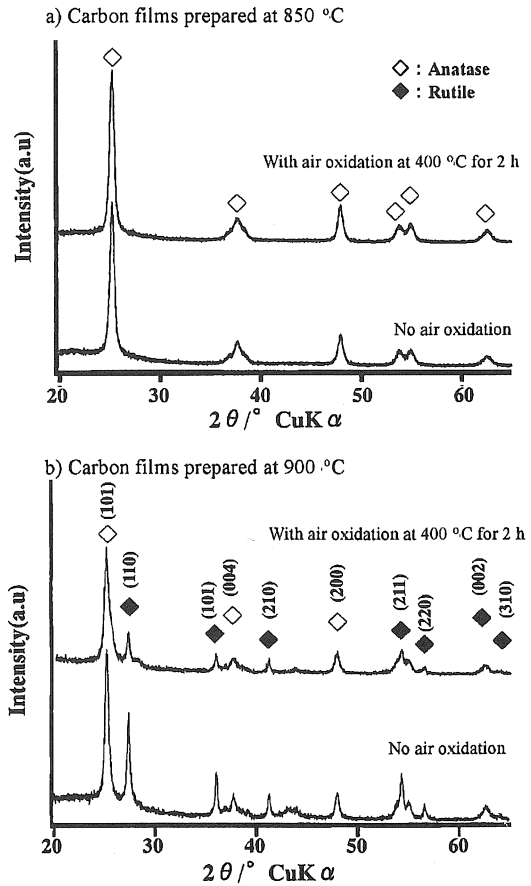


Fig. 1 Changes in XRD patterns with carbonization and following air activation.

#### 3.2 吸着能

酸化チタン含有カーボンフィルムへの吸着に伴って、MB 水溶液の濃度が、初期濃度  $c_0=2.94 \times 10^{-5}$  mol/L から減少する様子を、相対濃度  $c/c_0$  の変化として、Fig 2 に示した。

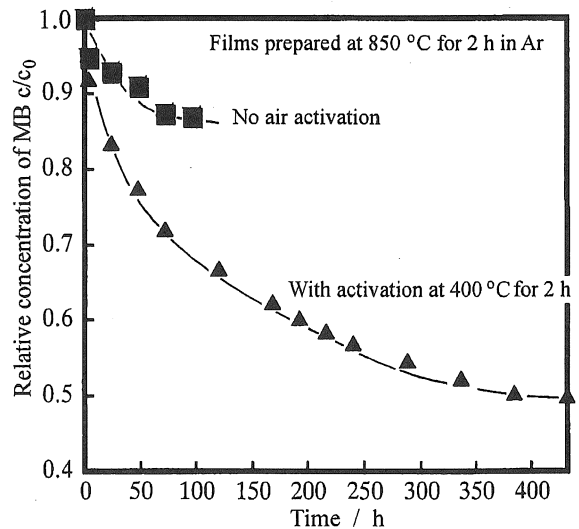


Fig. 2 Adsorption behaviors of TiO<sub>2</sub>-containing carbon films with time.

850 °C, 2 時間の加熱処理によって作製したフィルム全体としての BET 表面積は 270 m<sup>2</sup>/g とかなり高く, アナターゼ表面に生成しているカーボン層が多孔質であることを示している. 本研究と同様の操作で, ポリビニルアルコールなどのカーボン前駆体とセラミックス粒子の粉末混合物の炭素化によって作製したカーボン被覆セラミックス粒子でも, 表面を被覆したカーボン層が多孔質であることをすでに報告している[14,15].

400 °C 空気酸化によって, BET 表面積はわずかに増加する程度で, 大きな変化はない. しかし, Fig. 2 に 850 °C 作製フィルムで示したように, 吸着能は 400 °C, 2 時間の空気賦活によって大きく増加し, 空気賦活前の 5 倍近い吸着量を示す.

メチレンブルーが大きな分子サイズを持つことを考慮すると, 空気酸化によって細孔構造に大きな変化が生じ, 酸化前に存在したマイクロ孔がより大きなメソ孔になり, メチレンブルーの吸着に有利な細孔構造へ変化した, 全体としての BET 表面積の増加をもたらさなかったと考えられる.

吸着は非常にゆっくり進行し, 空気酸化した試料では 400 時間後に初めて飽和する傾向が認められた. これはフィルム内部の細孔への吸着に時間を要するためと考えられる.

### 3.3 光触媒能

Fig. 3 に, MB の相対濃度の対数の照射時間  $t$  に伴う変化を示した.

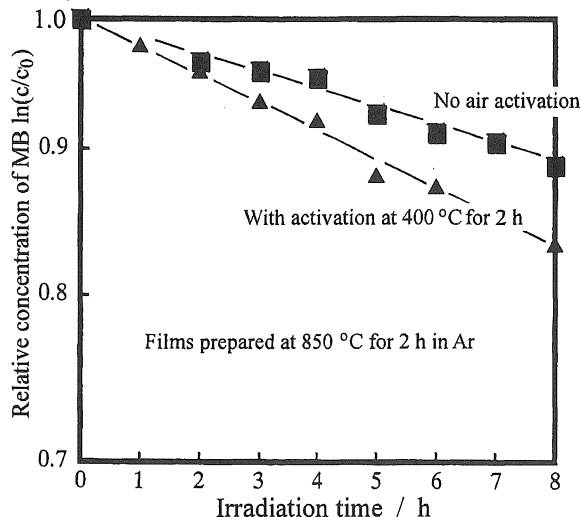


Fig. 3 Changes in relative concentration of methylene blue in the solution with irradiation time of UV rays.

炭素化後のフィルムの光触媒能は高いとは云えず, 分解速度定数  $k$  の値は低い. 空気酸化によって賦活し, 吸着能を大きくしたフィルムは幾分大きい  $k$  値, すなわち幾分高い分解能を持っていることが分かる.

この2つのフィルムの吸着能には, 図2に示したように大きな差があり, 空気酸化が吸着能を増やすためには有効であると云える. しかし, 光触媒能の改善には, 空気酸化が非常に効果的に作用しているとは云えず, 速度定数(図3の直線の勾

配)の増加はわずかである.

この結果は, 光触媒アナターゼ粒子がカーボンフィルム中に固定され, UV 光に照射される粒子面が限られていること, さらに UV 光が到達し得る深さに限度があるため, フィilm 内部に包埋されたアナターゼ粒子は光触媒として働き得ないことなどに起因すると考えられる. また, 吸着が多いことが, 基材の酸化チタンの光触媒能を高めることには直接結びつかないことを示している.

## 4. おわりに

本研究で作製したアナターゼ含有カーボンフィルムでは, 光触媒である酸化チタン粒子は直接露出しているわけではなく, 汚染物質を含む水溶液との間にカーボン層が介在している. したがって, 分解されるべき汚染物質は, いったんカーボン層に吸着され, 層内を拡散して酸化チタン表面に到達し, 紫外光によって励起された酸化チタンの酸化作用によって酸化分解される. 紫外光もカーボン層を透過して酸化チタン表面に到達しなければならない. したがって, すでに前報[15]でも議論したように, カーボン層は幾つもの役割を持っており, 互いに背反する役割を果たしている. さらに, カーボンフィルム中への固定化によって, 有効に働き得るアナターゼ粒子の量が限られることに対する配慮が求められる. したがって, アナターゼ粒子を被覆しているカーボン層の最適化に加えて, カーボンフィルムの厚さ, 細孔構造などの最適化が求められる.

本研究では, カーボンフィルム作製の前段階で酸化チタン粒子を分散させることによって, 酸化チタン分散カーボンフィルムを調製することができた. この酸化チタン含有カーボンフィルムについて, 満足できるほどの光触媒能を得ることはできなかったが, 酸化処理をすることによって吸着能を向上させることが可能であること, それに伴って光触媒能も若干とは云え向上させることが出来ることが明らかとなった.

このようなカーボンフィルムを実用化に結びつけるためには, 酸化チタンの含有量, カーボンフィルムの厚さそして細孔構造を最適化する必要がある. また, フィルムの裏側にある酸化チタンは光触媒として作用することが出来ない. そこで, 酸化チタン粒子をフィルムの表面付近にのみ含有するような配置を取ることが望ましく, そのための工夫が必要であろう.

## 謝辞

本研究は, 平成 15 年度環境省・環境技術開発等推進事業「環境水浄化のための光触媒能と吸着能のハイブリッド化—カーボン被覆酸化チタンの調製と評価—」の一環として行われた.

## 文献

- 1 D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, photocatalysts, Amsterdam, 1993.
- 2 A. Fujishim, Self-cleaning using titanium oxide photo-catalysts, Denki Kagaku, 64, 1052-1055 (1996).

- 3 Y. Ohko, Y. Utsumi, C. Niwa, T. Tatsuma, K. Kobayakawa, Y. Satoh, Y. Kubota and A. Fujishima, Self-Sterilizing and Self-Cleaning of Silicon Catheters Coated with TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst thin films: A Preclinic Work, *J. Biomedical Mater. Res.*, **58**, 97-101 (2001).
- 4 X.-Y. Chuan, M. Hirano and M. Inagaki, Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions, *Appl. Catal. B: Environ.* **51**, 255-260 (2004).
- 5 M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano and M. Inagaki, Preparation and performance of anatase-loaded porous carbon for water purification. *Desalination*, **159**, 273-282 (2003).
- 6 M. Inagaki, T. Morishita, A. Kuno, T. Kito, M. Hirano, T. Suwa and K. Kusakawa, Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template. *Carbon*, **42** [3], 497-502 (2004).
- 7 M. Inagaki, H. Miura, and H. Konno, A New Simple Process for Carbon Coating of Ceramic Particles Using Poly(vinyl chloride) *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1011-1015 (1998).
- 8 Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M. and Inagaki, M. Carbon Coating of Anatase-Type TiO<sub>2</sub> and Photoactivity, *J. Mater. Chem.* **2002**; **12**: 1391-96.
- 9 豊田昌宏, 津村朋樹, 南部有美, 大村真由佳, 稲垣道夫, カーボン被覆酸化チタンの調製と光触媒能, *水環境学会誌*, **2003**; **26**: 209-14.
- 10 B. Tryba, T. Tsumura, M. Janus, A. W. Morawski and M. Inagaki, Carbon-Coated Anatase -Adsorption and Decomposition of Phenol in Water, *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**; **50**: 177-183.
- 11 Y. Hishiyama, S. Yasuda, A. Yoshida and M. Inagaki, Structure and Properties of Highly Crystallized Graphite Films based on Polyimide Kapton, *J. Mater. Sci.*, **1988**; **23**: 3272-77.
- 12 M. Inagaki, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Konno and Y. Hishiyama, The Chemical Bonding State of Nitrogen in Kapton-Derived Carbon Film and Its Effect on the Graphitization Process, *Carbon*, **1998**; **36**: 1021-25.
- 13 M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, High Quality Graphite Films from Aromatic Polyimides, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 26, P. Thrower & L. Radovic Ed., Marcel Dekker (1999) p. 245-333.
- 14 M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita and B. Tryba, Pore structure of carbons coated on ceramic particles. *Carbon*, **42**, 3153-3158 (2004).
- 15 M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba and M. Toyoda, Carbon-coated anatase -the roles of carbon layers for photocatalytic performance, *Carbon* (in press).

(受理 平成 17 年 3 月 17 日)