

## 研究ノート

# 無機・有機複合体の熱分解により得られた 酸化チタンナノファイバーの光触媒性能

行木啓記\*1

## Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanofiber from Thermal Decomposition of Inorganic-Organic Hybrid

Hirofumi NAMEKI\*1

Mikawa Textile Research Center\*1

ポリマーをアルコキシドで直接架橋させた無機・有機複合体を用いたナノファイバーシートを焼成し、ポリマー除去して得られた多孔質酸化チタンナノファイバーの光触媒性能を評価した。有機物を急速熱分解して得た高比表面積ナノファイバー試料は、メチレンブルー光分解除去性能において、市販の粉末状高活性光触媒酸化チタンと同等の性能を示した。触媒反応に関与する酸化チタンナノファイバーの比表面積は高活性粉末酸化チタンの1/6程度しかないが、ナノファイバー不織布構造中の大きな空隙が粉末充填構造よりも効率的に反応物質を供給することができ、結果として触媒性能が同レベルになったと考えられる。

### 1. はじめに

酸化チタンは光触媒性能を有することから、実用化材料として期待されており、すでに多くの各種製品へと応用されている。この酸化チタンをナノファイバー構造とすることで、極微細径繊維の不織布構造に起因する低圧損と高効率の両立により、フィルターでの有害物除去等でこれまでにはない光触媒性能の向上が期待できる。

前報では、ポリマーをアルコキシドで直接架橋させた無機・有機複合体を用い、その溶液を用いた電界紡糸によりナノファイバーを作製、焼成しポリマー除去することで、酸化チタンナノファイバーとしてはかなり高い多孔質度を有するナノファイバーシート状生成物が得られることを報告した<sup>1)</sup>。

本研究ではこの酸化チタンナノファイバーの光触媒性能について調べ、既存の粉末状光触媒酸化チタンとの比較を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料合成、基本的評価

試料の合成および基本的な評価方法については、既報と同様、電界紡糸法により得られた無機・有機複合体ナノファイバーを熱分解することにより行った。今回、複合体における無機成分(酸化チタン換算)と有機成分の比は9.5:91.5とし、熱分解時の昇温速度は急速(10°C/min)および緩慢(0.2°C/min)の2パターンとした。なお、既報

ではTiの一部をNbで置換して合成しているが、今回はTiのみのNb無置換で行った。

ファイバー試料の表面状態(比表面積)は、ガス吸着法を用いて吸脱着等温線を求め、得られたデータをBET法で解析し評価した。繊維形成状態については、SEM観察により行い、結晶相同定には粉末X線回折を用いた。

#### 2.2 光触媒性能評価

評価法としてメチレンブルー(MB)の分解反応法<sup>2)</sup>を利用した。装置構成を図1に示す。光源としてブラックライト(27W)を用い、MB初期濃度0.0005wt%、酸化チタンナノファイバーの溶液分散濃度を0.01wt%とし、吸光度変化により除去率を求めた。比較としての市販高活性酸化チタン粉末は、石原産業(株)製ST-01(比表面積約300m<sup>2</sup>/g)を用いた。

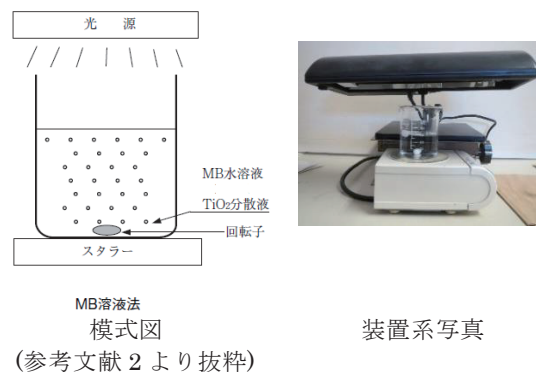


図1 酸化チタンナノファイバー光触媒性能評価装置

\*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室

### 3. 結果および考察

#### 3.1 酸化チタンナノファイバーの表面状態

今回合成したナノファイバーは、既報同様、数百 nm 程度のファイバーによる不織布構造が良好に形成されており、生成結晶相については急速昇温の場合アナターゼ + 微量ルチル、緩慢昇温の場合アナターゼのみで構成されていた。(結果図は省略)

図 2(a),(b)に、今回合成した酸化チタンナノファイバーの吸脱着等温線を示す。図中青線は吸着過程、赤線は脱着過程に対応する。これら過程において、急速、緩慢昇温ともに曲線は細長いヒステリシス形状となり、メソ孔の存在が示された。形状については、昇温速度の違いにより大きく異なり、急速昇温では伸びている方向が縦方向に近く、緩慢昇温では横方向に伸びている。これは細孔形状の違いを反映しているが、傾向は Nb 入りの既報と同様の結果である。

吸脱着等温線から BET 法により求めた比表面積は、急速昇温が  $51.1\text{m}^2/\text{g}$  であるのに対し、緩慢昇温では  $16.1\text{m}^2/\text{g}$  と、前者がかなり大きくなった。この傾向も既報と同じであり、有機物脱離過程が細孔形成に大きく寄与しているためと考えられる。

ただし、今回の急速昇温での比表面積の値は、既報の Nb 入りの 6 割強と大幅に小さい。吸脱着等温線の比較から、細孔容積自体が小さいことなどが考えられる。これについては、原料である Nb アルコキシドと Ti アルコキシドの反応性の相違、それに伴う混合状態等の影響が推定される。ただ、このことは比表面積の向上につながりうる結果と考えられ、さらなる調査が必要である。

#### 3.2 酸化チタンナノファイバーの光触媒性能

光触媒評価結果を図 3 に示す。まず、ブランク(酸化チタンなし)について、紫外光照射で MB 濃度が時間経過で減少し、照射のみでも MB の分解が示された。一方、酸化チタンあり試料については、すべて分解率はブラン

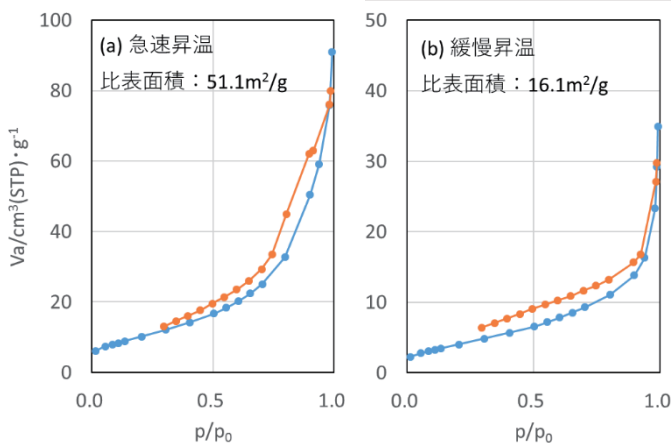


図 2 酸化チタンナノファイバーの吸脱着等温線

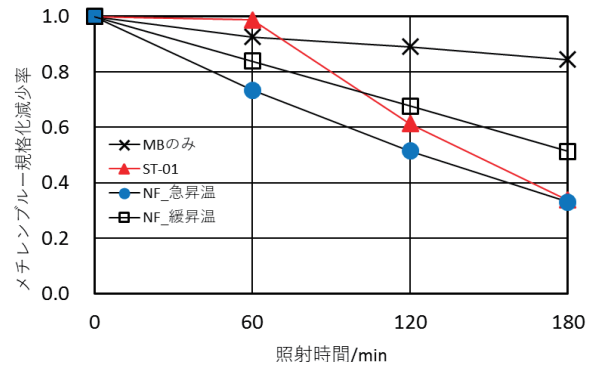


図 3 酸化チタンナノファイバー試料の光触媒性能

クよりも大きく、光触媒の作用による MB 除去が確認できた。

ナノファイバー試料の光触媒性能は、急速昇温の方が緩慢昇温よりも除去率が高かった。このことは主として比表面積(細孔構造)の差異に起因すると考えられる。また、急速昇温試料については、ST-01 とほぼ同等の MB 除去性能を示した。これは本研究のナノファイバーの光触媒性能レベルが、市販品と比較しても高い値であることを示す。一方、ファイバーの比表面積は  $51\text{m}^2/\text{g}$  と ST-01 の 1/6 程度であり、高い触媒性能が細孔構造以外の要因にも支配されていると推定される。考えられる要因としては、ファイバーが不織布構造で、その隙間が反応の効率を向上させていることも考えられる。ファイバーの比表面積自体を向上させれば、このことも明らかになると考えられる。

これまでの結果より、本研究での手法で得られた酸化チタンナノファイバーは、通常の高活性粉末光触媒酸化チタンと遜色ない性能であることがわかった。さらに表面構造を最適化することで、既存の高活性酸化チタンを上回る性能を実現できると考える。

### 4. 結び

無機・有機複合体の熱分解による独自の合成法で得られた酸化チタンナノファイバーの光触媒性能について、メチレンブルー光触媒分解反応により評価した。

急速昇温で良好な多孔質度を示すファイバー試料は、市販の高性能光触媒酸化チタン粉末と同等のメチレンブルー除去性能を示した。

### 文献

- 行木啓記, 小林孝行: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 98(2020)
- 渡辺紀子: 人間環境学会『紀要』, **10**, 63(2008)