# 法政大学学術機関リポジトリ

### HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-06

### Ni合金基板上に作製した網目構造を有する TiOTiO 2多孔質膜の光触媒特性評価

守屋, 充 / MORIYA, Mitsuru

(出版者 / Publisher)法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要.理工学・工 学研究科編

(巻 / Volume)
55
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2014-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00010452

## Ni 合金基板上に作製した網目構造を有する TiO<sub>2</sub>多孔質膜の合成と光触媒特性評価

### Fabrication of TiO<sub>2</sub> Porous Film with Network Structure on Ni-alloy Substrate and Evalutation of its Photocatalytic Characteristics

#### 守屋充

Mitsuru MORIYA 指導教員 明石孝也

#### 法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

TiO<sub>2</sub> network was elaborated by a sol-gel route on Ni-alloy substrate to increase the specific surface area of TiO<sub>2</sub>, resulting in improvement of photocatalytic activity. The TiO<sub>2</sub> precursor solution, which was prepared from ethanol, titanium-i-butoxide, and polyethylene glycol was spin-coated on the Al-coated Ni alloy plate. After the spin-coating of the precursor solution, the plate was heated at 500 °C for 1 h. SEM image of TiO<sub>2</sub> on the Ni-Al substrate after heat-treatment showed the network of TiO<sub>2</sub> with submicron pore structure. The photocatalyst activity of the TiO<sub>2</sub> network was evaluated by decomposition of methylene blue. Reaction rate constant of the decomposition with TiO<sub>2</sub> network was greater than that of the decomposition with TiO<sub>2</sub> grains. On the other hand, activation energies for the decomposition with TiO<sub>2</sub> network and TiO<sub>2</sub> grains were almost identical.

Key Words : Sol-gel, photocatalitic activity, titanium oxide,

#### 1. 緒言

酸化チタンは紫外線照射によるセルフクリーニング、空 気浄化、水質浄化などの光触媒機能を発現する物質として 注目されている。酸化チタン光触媒の基本原理は1972年に 藤島・本多氏により発表され<sup>(1)</sup>、様々な生活密着分野にお いて目覚ましく発展している。

一般的に固体触媒上で化学反応が起こるとき、触媒の比 表面積が広いほど反応速度が増加する。そのため、触媒粒 子を小さくすることにより触媒性能を向上させる研究が行 われている<sup>(2)</sup>。一方、多孔質構造をもつ触媒も比表面積が 大きいため優れた触媒性能を有すると考えられる。

本研究では、前駆体中のアルコキシドと溶媒の組み合わ せによる TiO<sub>2</sub>薄膜の形体への影響を調査し、チタニウムブ トキシドとエタノールを用いたゾル - ゲル法により網目状 構造をもつアナターゼ型酸化チタンを Ni 合金基板上に合 成する。また、網目構造を有することによる光触媒特性へ の影響について調査する。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 Ni 合金基板作製と Al コーティング

直径 10 mm の Ni 合金棒(Inconel600, Ni>72 %-Cr16 %-Fe8 %) を厚さ1 mm に切断し表面を9 μm, 3 μm の順に粗研 磨した後、1 μm のアルミナペーストで鏡面仕上げした。そ の後、基板と TiO<sub>2</sub> との密着性を向上させるために真空蒸着 法を用いて Al 膜(1 μm)をコーティングした<sup>(3)</sup>。

#### 2.2 前駆体溶液の作製

チタニウムブトキシド 1.7gをAr雰囲気中でエタノール 3 ml に溶解させ、ジエタノールアミンを 0.34 ml 加えた後、 溶液を氷浴中で 30 min 攪拌した。その後、常温に戻した溶 液にポリエチレングリコール(分子量 1540)を1g加えて 1.5 h 攪拌し、52 h 静置したものを前駆体溶液とした。

#### 2.3 基板への TiO<sub>2</sub>薄膜被覆

Ni 合金基板上に前駆体溶液を 1000 rpm で 5 秒間、4000 rpm で 20 秒間でスピンコートした。空気中で乾燥させた後、 500 ℃で焼成した。焼成した基板に対して X 線回析による 生成相の同定と走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察を 行った。

#### 2.4 光触媒特性評価

35.6 ppm のメチレンブルー水溶液 90  $\mu$ L を基板上に滴下 し、波長 365 nm の紫外線を 10~90 min 照射した。その後、 2.3 ppm のメチレンブルー水溶液 3 mL で基板上の溶液を希 釈し、500 nm~700 nm における吸光度を測定した。また、 ペルチェ素子により反応温度を 15, 20, 30 ℃に制御し各温 度における反応速度定数を求めた。反応速度定数 k は初濃 度を  $C_0$  濃度を C として一次反応式から求めた。

 $ln C = -kt + ln C_0 \cdot (1)$ 得られた反応速度定数からアレニウスプロットを作成し、
活性化エネルギーを求めた。

#### 3. 実験結果

Fig.1にAlをコーティングした後、TiO<sub>2</sub>を被覆した基板のX線回析図を示す。X線回析によりアナターゼ型のTiO<sub>2</sub>のピークが得られた。この結果から基板上にアナターゼ相が生成したことが確認された。



Fig. 1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-coated plate calcined at 500  $^{\circ}$ C.

Fig. 2 に基板表面の SEM 像を示す。SEM 像から基板表面 に直径約 300 nm の開気孔を有する網目構造の膜が存在す ることが確認された。これは、前駆体液中の PEG が焼成の 際に燃焼し、楕円状の穴を作り出した結果と考えられる。



Fig. 2 SEM image of TiO<sub>2</sub>-coated plate calcined at 500  $^{\circ}$ C.

Fig. 3に15, 20, 30 ℃におけるメチレンブルー濃度の対数 と反応時間の関係をプロットしたグラフを示す。直線関係 が見られ、一次反応に対する(1)式に従った。温度が上昇す るにつれて、直線傾きは大きくなり、反応速度定数はそれ ぞれ 1.46, 3.69, 5.45×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>と大きくなった。



Fig. 3 Concentration of methylene blue as a function of decomposition time on TiO<sub>2</sub>-coated substrate calcined at 500  $^{\circ}$ C.

Fig. 4 に反応速度定数より作成したアレニウスプロット を示す。式(2)とプロットの傾きから活性化エネルギーは網 目構造を有する薄膜では 333 J/mol、網目ではない薄膜では 474 J/mol と求められた。



Fig. 4 Arrhenius plot for methylene blue decomposition on  $TiO_2$  thin film.

メチレンブルー分解の律速段階は固体触媒表面上の反応 であると推測される。そのため網目構造を有する薄膜の触 媒性能が向上し、活性化エネルギーが低下した要因として、 固体の表面状態の変化が考えられる。

#### 4.結言

チタニウムブトキシドとエタノールを用いたゾルーゲル 法により Ni 合金基板上に網目構造を有する TiO<sub>2</sub>薄膜を作 製した。網目構造を有することでメチレンブルー分解に対 する光触媒特性が向上し、活性化エネルギーが低下した。

#### 5. 参考文献

- (1) Nature, vol. 238, July 7, 37-38 (1972).
- (2) Ultrasonics Sonochemistry 19 (2012) 1169-1173.
- (3) M.Moriya et al.: Abstract of STAC-7 (2013), Yokohama.