溶融塩処理によるナノ光触媒薄膜の作製と高機能化

高屋 駿介^{1,*} 春日 翔多^{1,*} 関 蘇 軍^{1,*}
宮澤 康平^{1,*} 吉田 浩之² 魯 云¹

¹千葉大学大学院工学研究科

²千葉県産業支援技術研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 9 (2015), pp. 429–433

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Fabrication and Activity Enhancement of Nano-Photocatalyst Films by Molten Salt Treatment

Shunsuke Takaya^{1,*}, Shota Kasuga^{1,*}, Sujun Guan^{1,*},
Kohei Miyazawa^{1,*}, Hiroyuki Yoshida² and Yun Lu¹

¹Graduate School & Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba 263–8522

²Chiba Industrial Technology Research Institute, Chiba 264–0017

Recently, potassium titanate, formed from titanium oxide with high photocatalytic activity has been attracted much attention. In the present work, Ti films on Al₂O₃ balls were fabricated by mechanical coating technique (MCT). To obtain potassium titanate, the Ti films on Al₂O₃ balls were oxidized in air and the subsequent molten salt treatment with KNO₃ and K₂CO₃ mixture. After that, the films were oxidized in air again. The microstructure and composition of the samples were characterized by SEM, EDS, and XRD. The photocatalytic activity was evaluated by measuring the degradation rate of methylene blue (MB) solution. The results show that the amorphous potassium titanate with nano-lamellar was formed on the surface by oxidizing the Ti films and the subsequent molten salt treatment with KNO₃ and K₂CO₃ mixture. 6-potassium titanate (K₂Ti₆O₁₃) with nano-needle was obtained by oxidizing the amorphous potassium titanate with nano-lamellar in air. K₂Ti₆O₁₃ with nano-needle showed high photocatalytic activity. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201502]

(Received April 13, 2015; Accepted May 13, 2015; Published September 1, 2015)

Keywords: mechanical coating technique, molten salt treatment, nano-structure, potassium titanate, photocatalytic activity

1. 緒 言

TiO₂ 光触媒は紫外光照射により有害な有機物を分解・除去でき、かつ化学的にもきわめて安定な環境浄化機能材料として注目されており、幅広い分野での応用が進められている¹⁻⁷⁾。TiO₂ の派生体である層状構造を有するチタン酸ナトリウムやチタン酸カリウムなどのチタン酸化合物は、光触媒機能を有するという報告があり、中でも 6 チタン酸カリウム (K₂Ti₆O₁₃) はユニークな物理化学特性やトンネル構造を含む結晶構造で知られ、高い光触媒機能を示すことも近年報告されている^{8,9)}。チタン酸カリウムの作製手法としては、KNO₃ および K₂CO₃ による溶融塩処理が挙げられる。溶融塩処理は金属の表面処理・熱処理に用いられている簡便かつ安価な手法であり、その強力な酸化力および塩自体の熱分解により分離した元素が金属表面にドーピングすることにより、金属の表面特性を改質することができる。また、TiO₂ を KNO₃ による溶融塩処理することで、K や N などが金属表面にドーピングすることによって、可視光化および光触媒機能の向上が期待されている¹⁰⁻¹⁵⁾。これまでに簡便な金属の成膜

法であるメカニカルコーティング法によりアルミナボール上に成膜した Ti 薄膜に KNO₃ の溶融塩処理を施すことで TiO₂ に K のドーピングによる可視光応答型光触媒を作製できた¹⁶⁾。

本研究ではメカニカルコーティング法によって作製した Ti 薄膜を大気酸化させて試料表面に TiO₂ 薄膜を形成した後に、KNO₃ と K₂CO₃ を用いた混合溶融塩処理を施しアモルファスのチタン酸カリウムを薄膜表面に生成させた。さらに、溶融塩処理後に大気酸化させることにより紫外光照射に対し、高い光触媒機能を有するナノ K₂Ti₆O₁₃ の光触媒薄膜の作製を目的とした。また作製した試料を XRD, SEM および EDS にて解析し、メチレンブルー水溶液を用いて光触媒機能の評価を行うとともに光触媒機能へのナノ構造の寄与を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 ナノチタン酸カリウム薄膜の作製

まず、簡便な金属の成膜法であるメカニカルコーティング法^{17,18)}を用いた。直径約 1 mm のアルミナボール (HD, ニッカトー株式会社) および純度 99.1%, 平均粒径 30 μm の Ti 粉末 (TMP-350, 大阪チタニウムテクノロジーズ株式会社) をアルミナ

* 千葉大学大学院生 (Graduate Student, Chiba University)

Fig. 1 Schematic diagram of the molten salt treatment.

製のポットに入れてから蓋をし、回転速度 480 rpm にて遊星型ボールミル(P-6, フリッチュ株式会社)でポットを 10 h 回転させるメカニカルコーティング法によりアルミナボール表面に Ti 薄膜を成膜させたものを供試体とした。この供試体に電気炉にて 873 K, 973 K, または 1073 K で 2 h 大気酸化を施し(それぞれ H-873, H-973, および H-1073 と表記), TiO_2 薄膜を作製した。この TiO_2 薄膜を有する試料を溶融した KNO_3 (95 mass%) (純度: 99.0%, 和光純薬工業株式会社)と K_2CO_3 (5 mass%) (純度: 99.5%, 和光純薬工業株式会社)の中に入れ, 773 K で 20 h の混合溶融塩処理を行った(それぞれ K-873, K-973, および K-1073 と表記する)。その後, K-873, K-973, および K-1073 は電気炉にて 973 K で 20 h の大気酸化を行う。このようにして作製した試料を KH-873, KH-973, および KH-1073 と表記する。これらの処理を Fig. 1 に図示する。

2.2 解析方法と光触媒機能の評価

作製した各試料について, $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた XRD(JDX-3530, 日本電子株式会社)による結晶構造の解析, SEM(JSM-6510A, 日本電子株式会社)による表面組織の観察および EDS(JSM-6510A, 日本電子株式会社)による組成解析を行った。光触媒機能の評価は JIS R 1703-2 を参考にした。底付円筒セル($\phi 40$)にボール状の試料を一層に敷き詰めて, あらかじめ暗所にて吸着用メチレンブルー水溶液(20 $\mu\text{mol/L}$) 35 mL に 18 h 漬けて吸着させておく。その後, 試験用メチレンブルー水溶液(10 $\mu\text{mol/L}$) 35 mL に入れ替え, 照射強度 1.0 mW/cm^2 の紫外線を照射し, 20 min おきに 3 h, メチレンブルー水溶液の濃度を計測して光触媒機能の評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融塩処理によって作製したチタン酸カリウム

Fig. 2 に Ti 薄膜に大気酸化を施した H-873, H-973, および H-1073 の試料表面の SEM 像を示す。Ti 薄膜に大気酸化を施す温度が高くなるほど, 試料表面にはルチルと思われる粒状の生成物(同図(b))があり, 大気酸化温度が 1073 K では, それらは柱状(同図(c))に成長した。次に, Fig. 3 にそれらの大気酸化を施した試料に対して混合溶融塩処理を施した K-873, K-973 および K-1073 の試料表面の SEM 像を示す。溶融塩処理を施すことで試料表面にナノ板状の生成物が現れた。この生成物の厚みは約 100 nm 以下であり, 試料表面のほぼ全面に生成され, 大気酸化温度の違いによる生成物の違いは見られなかった。

Fig. 2 SEM images of surfaces of TiO_2 thin films for (a) H-873, (b) H-973, and (c) H-1073 samples.

Fig. 3 SEM images of the samples treated in molten salt mixture of KNO_3 and K_2CO_3 for (a) K-873, (b) K-973, and (c) K-1073.

Table 1 に大気酸化を施した試料(H-873, H-973, および H-1073)とそれらに混合溶融塩処理を施した試料(K-873, K-973 および K-1073)の EDS による組成解析結果を示す。

大気酸化を施した試料については、大気酸化温度が低い H-873 に比較して、H-973 および H-1073 などでは Ti と O の組成比がほぼ 1 : 2 になっていることから TiO₂ が生成したことがわかる．一方、溶融塩処理を施した試料には K が原子比で約 5～6% 含まれている．なお、原子半径を考えた場合、K は TiO₂ にドーピングせずに TiO₂ の表面に結合し、薄板状になるという報告から、このナノ板状の生成物は TiO₂ と K の反応により生成したものと推察される^{15,19)}．

Fig. 4 に大気酸化によって TiO₂ 薄膜を生成させた試料 (H-873, H-973, および H-1073) とそれらに混合溶融塩処理を施した試料 (K-873, K-973 および K-1073) の X 線回折パターンを示す．大気酸化の温度が低い H-873 および H-973 では主に Ti₂O のピークが現れたが、大気酸化温度が高くなるにつれて Ti₂O のピークは弱くなり、ルチルのピークが高くなった．また、大気酸化の後に溶融塩処理を施した試料については大気酸化を施した試料と比較して回折パターンに明確な変化は見られず、Fig. 3 から現れたナノ板状の生成物を示唆するピークは見られなかった．このことから、溶融塩処理によって生成したナノ板状の生成物はアモルファスで

あることが考えられる．

3.2 大気酸化を施したチタン酸カリウム

Fig. 5 に TiO₂ 薄膜に溶融塩処理を施した試料 (K-873, K-973 および K-1073) に再び大気酸化を施した試料 (KH-873, KH-973 および KH-1073) の試料表面の SEM 像を示す．いずれの試料においても溶融塩処理後に現れたナノ板状の生成物からナノ針状の生成物が現れており、特に KH-873 および KH-973 に顕著に見られた．

Table 2 に EDS による KH-873, KH-973 および KH-1073 の組成の解析結果を示す．KH-873 と KH-973 については溶融塩処理後の大気酸化により K の量が溶融塩処理のみを施した試料に比べ、約 2 倍になっている．これには、Fig. 5 で見られたナノ針状の生成物の量が影響すると考えられる．ナノ板状の生成物からナノ針状の生成物が成長することで、表面近くにチタン酸カリウムが現れることで、K の量が増加したことが考えられる．

Fig. 6 に溶融塩処理した試料に再び大気酸化を施した試料

Table 1 Elemental composition of TiO₂ thin films (H-873, H-973, and H-1073) and samples treated in molten salt mixture of KNO₃ and K₂CO₃ for 20 h (K-873, K-973, and K-1073).

Element(at%)	Ti	O	K
H-873	42.1	57.9	—
H-973	32.4	67.6	—
H-1073	33.2	66.8	—
K-873	28.6	66.5	4.9
K-973	30.8	63.9	5.3
K-1073	31.8	65.9	5.9

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the TiO₂ thin film (H-873, H-973, and H-1073) and the samples treated in molten mixture of KNO₃ and K₂CO₃ for 20 h (K-873, K-973, and K-1073).

Fig. 5 SEM images of the samples treated in molten salt mixture of KNO₃ and K₂CO₃ for 20 h and subsequent oxidation ((a) KH-873, (b) KH-973, and (c) KH-1073).

Table 2 Elemental composition of the samples treated in molten salt mixture of KNO₃ and K₂CO₃ for 20 h and subsequent oxidation (KH-873, KH-973, and KH-1073).

Element(at%)	Ti	O	K
KH-873	24.4	65.1	10.5
KH-973	26.5	63.1	10.4
KH-1073	28.4	65.7	5.9

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the samples treated in molten mixture of KNO_3 and K_2CO_3 for 20 h and subsequent oxidation (KH-873, KH-973, and KH-1073).

(KH-873, KH-973 および KH-1073)の X 線回折パターンを示す. ナノ針状の生成物が多く現れた KH-873 および KH-973 では $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ のピークが現れている. これは大気酸化した後に熔融塩処理を施した試料(K-873, K-973 および K-1073)には現れていなかったピークである. TiO_2 薄膜に対し熔融塩処理を施した試料では Fig. 3 に示したナノ板状のアモルファスのナノ生成物が現れていたが, このアモルファスの生成物に対し大気酸化を施すことでそれらが結晶化し, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ になったと考えられる²⁰⁾. なお, KH-1073 においては $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ のピークはほぼ見られなかったことから, TiO_2 と K の反応によって生成したナノ板状の生成物が結晶化して $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ になる条件は TiO_2 薄膜の結晶相の状態に依存することが明らかになった. すなわちルチルの TiO_2 薄膜と K との反応では, $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ には生成しにくいこと, および Ti_2O_3 と K の反応によって生成したナノ板状の生成物は $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に結晶化しやすいことが考えられる.

3.3 光触媒機能

Fig. 7 に熔融塩処理した試料に再び大気酸化を施した試料 (KH-873, KH-973 および KH-1073) への紫外光照射によるメチレンブルー水溶液の濃度変化曲線を示す. また, メチレンブルーの濃度-照射時間曲線から最小二乗法を用いて照射時間 20 min から 3 h までの勾配を算出した分解活性指数 R を Fig. 8 に示す. 各試料ともメチレンブルーの濃度の低下が見られることから光触媒機能を有しており, 中でも KH-873 は分解活性指数 $R=13.5$ と高い光触媒機能を示した. KH-873 および KH-973 が KH-1073 に対し高い光触媒機能を有している要因としては, 高い光触媒機能を有する $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の生成量が多いこと, およびそれによる表面積の増大によるものと考えられる.

4. 結 言

本研究では, メカニカルコーティング法により成膜した Ti 薄膜に KNO_3 と K_2CO_3 の混合熔融塩処理をすることで,

Fig. 7 Photocatalytic degradation of methylene blue under UV irradiation by the samples treated in molten salt mixture of KNO_3 and K_2CO_3 for 20 h and subsequent oxidation (KH-873, KH-973, and KH-1073).

Fig. 8 Degradation constant of the samples treated in molten salt mixture of KNO_3 and K_2CO_3 for 20 h and subsequent oxidation (KH-873, KH-973, and KH-1073).

ナノ板状のアモルファスのチタン酸カリウムを作製した. さらにアモルファスのチタン酸カリウムに対して大気酸化を施すことでナノ針状の生成物を作製した. 作製した試料については組織と組成の解析, および光触媒機能の評価を行った. その結果, 以下のことを明らかにした.

- (1) KNO_3 と K_2CO_3 の混合熔融塩処理により, ナノ構造を有する光触媒薄膜を作製するプロセスを確立した.
- (2) TiO_2 薄膜に KNO_3 と K_2CO_3 の混合熔融塩処理を施すことにより, ナノ板状のアモルファスのチタン酸カリウムが生成し, それらが大気酸化させることでナノサイズの針状 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が生成した. また作製したナノサイズの針状 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は高い光触媒機能を発現した.

文 献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Nature **238**(1972) 37-38.

- 2) H. Yahoubi, N. Taghavinia and E. K. Alamdari: Surf. Coat. Technol. **204**(2010) 1562–1568.
- 3) K. Nakata and A. Fujishima: J. Photochem. Photobiol. C **13** (2012) 169–189.
- 4) O. Akhavan and E. Ghaderi: Surf. Coat. Technol. **204**(2010) 3676–3683.
- 5) Z. Chen and K. Zhou: Surf. Coat. Technol. **263**(2015) 61–65.
- 6) G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. Fitzmoris, C. Wang, J. Zhang and Y. Li: Nano. Lett. **11**(2011) 3026–3033.
- 7) F. Amano, T. Yasumoto, T. Shibayama, S. Uchida and B. Ohtani: Appl. Catal. B **89**(2009) 583–589.
- 8) N. Bao, L. Shen and K. Yanagisawa: J. Phys. Chem. B **108** (2004) 16739–16745.
- 9) S. Tawkaew, M. Chareonpanich and S. Supothina: Mater. Chem. Phys. **111**(2008) 232–237.
- 10) Y. Bessekhoud, D. Robert, J. -V. Weber and N. Chaoui: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **167**(2004) 49–57.
- 11) T. Docters, J. M. Chovelon, J. M. Herrmann and J. P. Deloume: Applied Catalysis B: Environmental **50**(2004) 219–226.
- 12) Y. Z. Shen, K. H. Oh and D. N. Lee: Scr. Mater. **53**(2005) 1345–1349.
- 13) Y. Ito and T. Goto: *Yoyuuen-no-ouyou*, (Aipishi, Tokyo, 2003) pp. 199–217.
- 14) Y. Ito and T. Takenaka: *Yoyuuen-no-kagaku*, (Aipishi, Tokyo, 2005) pp. 284–285.
- 15) A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia, T. Sanchez-Monjaras and C. A. Gutierrez-Chavarria: J. Eur. Cera. Soc. **24** (2004) 3541–3546.
- 16) Y. Hirakawa, Y. Lu, H. Yoshida, K. Matsuzaka, L. Hao and H. Sato: J. Japan. Inst. Met. Mater. **77**(2013) 287–293.
- 17) H. Yoshida, Y. Lu, H. Nakayama and M. Hirohashi: J. Soc. Mater. Sci., Japan **46**(2009) 141–146.
- 18) Y. Lu, L. Hao, K. Toh and H. Yoshida: Advanced Materials Research **415–417**(2012) 1942–1948.
- 19) C. Liu, X. H. Lu, G. Yu, X. Feng, Q. T. Zhang and Z. Z. Xu: Mater. Chem. Phys. **94**(2005) 401–407.
- 20) G. Du, Q. Chen, P. Han, Y. Yu and L. Peng: Phys. Rev. **67** (2003) 035323–1–7.