

## 可視光応答型光触媒コーティングボールの開発

材料技術室 吉田 浩之, 中村 昌彦  
東洋大学 関 蘇軍

## Development of Visible-Light-Responsive Photocatalytic Coating Balls

Hiroyuki YOSHIDA, Masahiko NAKAMURA and Sujun GUAN

酸化チタン系光触媒は、大気中での安定性、低コスト、紫外線下での光触媒活性に優れ、環境調和材料として注目される。しかしながら立体形状表面への固定化、耐久性、可視光応答性が課題である。本研究では、遊星型ボールミルを用いたメカニカルコーティングによりアルミナボール表面にチタンを被覆し、カーボン粉末中で還元雰囲気下において熱処理を施し可視光応答型光触媒ボールを作製した。表面形態観察、結晶構造解析、光吸収特性および光触媒活性の評価により、熱処理温度と表面構造および活性との関係を明らかにした。ナノ針状構造は 800 °C 以下で形成され、光触媒活性は 750 °C で最大値を示した。

## 1. はじめに

環境汚染やエネルギー問題は喫緊の社会課題であり、再生可能資源を活用した技術開発は早急な解決策を提供するための重要課題である<sup>1,2)</sup>。光触媒は、有機汚染物質の効率的分解や化学エネルギーの生成を可能とする点から、環境浄化およびエネルギー変換技術における有力な手段として注目されている<sup>3-7)</sup>。特に二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、その安定性、低コスト及び高い光触媒活性により、代表的かつ重要な光触媒材料の一つと位置付けられている。しかしながら、TiO<sub>2</sub>はアナターゼ相で約 3.2 eV、ルチル相で約 3.0 eV の広いバンドギャップを有し、可視光領域への応答が限定されるため、太陽光利用効率の向上という点において課題が残されている。

この課題に対しては、TiO<sub>2</sub>への炭素(C)ドーピングおよび酸素欠陥の導入が有効な戦略として提案されている。炭素ドーピング TiO<sub>2</sub>においては、炭素原子が TiO<sub>2</sub>格子内に置換または侵入することで Ti-C 結合や C-O-Ti 結合が形成される。その結果、価電子帯上に炭素由来のハイブリッド軌道が生成され、これによりバンドギャップの縮小が起こり、可視光応答性が向上することが報告されている<sup>8)</sup>。

近年の研究では、炭素ドーピングと酸素欠陥の相乗効果が注目されており、これらの手法を組み合わせることで、TiO<sub>2</sub>のバンドギャップをさらに効果的に縮小し、可視光応答性を向上させる可能性が示唆されている。

本研究では、アルミナボール表面への Ti コーテ

ィング後、炭素粉末中における還元雰囲気下熱処理を適用することで、C ドープ TiO<sub>2</sub>および酸素欠陥の形成を制御し、可視光応答型光触媒ボールの作製を試みる。

作製試料に対しては、表面形態、結晶構造、光吸収特性(バンドギャップ)、および光触媒活性の評価を行い、作製プロセスと光触媒機能との関連を精査する。最終的には、安価かつ耐久性を有する可視光応答型光触媒ボールの実用化に向けた知見を提供することを目的とする。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の作製について

光触媒コーティングの作製は、コーティング形成、酸化処理および炭素粉末中における還元雰囲気下熱処理(以下、C 処理と称する)によって行った。まず、Ti コーティングをメカニカルコーティング法(MCT)により作製した<sup>9)</sup>。

このメカニカルコーティングは、遊星型ボールミルを用いて粉体と基材を高エネルギーで衝突させることにより、基材表面に金属または化合物を機械的に固着・被覆させる手法である。化学的処理を必要とせず、簡便かつ低コストで均一な被膜を形成できる点に特徴を有する。また、処理条件を制御することで被膜の厚さや緻密性を調整できる手法である。

基材には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ボール(純度 93.0%, 平均粒径 1 mm, ニッカトー製)を用い、原料粉末には Ti 粉末

(純度 99.1%, 平均粒径 30 $\mu$ m, 大阪チタニウムテクノロジー製)を使用した。

得られた Ti コーティングは、電気炉にて大気中 800 $^{\circ}$ C で 15 時間酸化処理を行い、ルチル型 TiO<sub>2</sub> を生成した。続いて、TiO<sub>2</sub> コーティングに対してカーボン還元処理を施した。具体的には、短冊状アルミナ管に封入した炭素粉末(平均粒径 150  $\mu$ m)中に試料を埋設し、同一の電気炉を用いて 650~1000 $^{\circ}$ C の範囲(50 $^{\circ}$ C 間隔)で、30min の条件下で熱処理を行った。その後、炉内で約 25 $^{\circ}$ C まで徐冷した。

## 2.2 解析について

調製した光触媒コーティングの化合物および相変化は、Cu-K $\alpha$  線を用いた X 線回折(XRD)により解析した。測定範囲は 2 $\theta$  = 23~65 $^{\circ}$  であり、ステップ幅は 0.02 $^{\circ}$ /s とした。表面形態の変化は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。吸収特性は紫外可視分光光度計(UV-Vis)により測定した。

光触媒機能の評価は、JIS R 1703-2<sup>10)</sup>を参考に、色素を光触媒表面に吸着させ、その脱色速度(分解速度)を測定する色素分解法を用いた。その際、色素としてメチレンブルー(以下 MB と記す)水溶液を用いた。試験温度は約 25 $^{\circ}$ C である。全ての試料はまず UV 光下で 24 時間乾燥させ、その後、MB 溶液(20  $\mu$ mol/L, 35 mL)に暗所で 18 時間浸漬した。試料はセル底面に均一に配置し、評価試験に供した。MB 溶液の初期濃度は 10 $\mu$ mol/L とした。照射条件は、可視光(波長  $\lambda$  > 420 nm)の照度を 5000lx とした。MB 溶液の吸光度は比色計を用い、約 660nm 付近の吸収ピークで測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 結晶構造

図 1 は、作製した試料の XRD パターンを示したものである。Ti をコーティングした試料において、Ti のピークが検出され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ボール上に形成されていることが確認された。800 $^{\circ}$ C で 15 時間酸化処理した試料(TiO<sub>2</sub> と表記)では、27.4 $^{\circ}$ 、36.1 $^{\circ}$ 、41.2 $^{\circ}$  および 54.3 $^{\circ}$  に現れる回折ピークから、Ti コーティング表面にルチル型 TiO<sub>2</sub> が生成したことが確認できる。

1000 $^{\circ}$ C での処理ではルチル相が消失し、マグネリ相である Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> が形成された。すなわち、ルチル型 TiO<sub>2</sub> は、900 $^{\circ}$ C 以上の C 処理での熱処理によって顕著に影響を受けることが示された。

図 2 にラマンスペクトルを示す。XRD 結果と同様に、900 $^{\circ}$ C で 30 分間処理を行うとルチル型 TiO<sub>2</sub> に変

化が認められ、さらに 1000 $^{\circ}$ C ではブロードとなり、マグネリ相へと転移することが確認された<sup>11)</sup>。これらの結果は XRD の結果とも良く一致している。

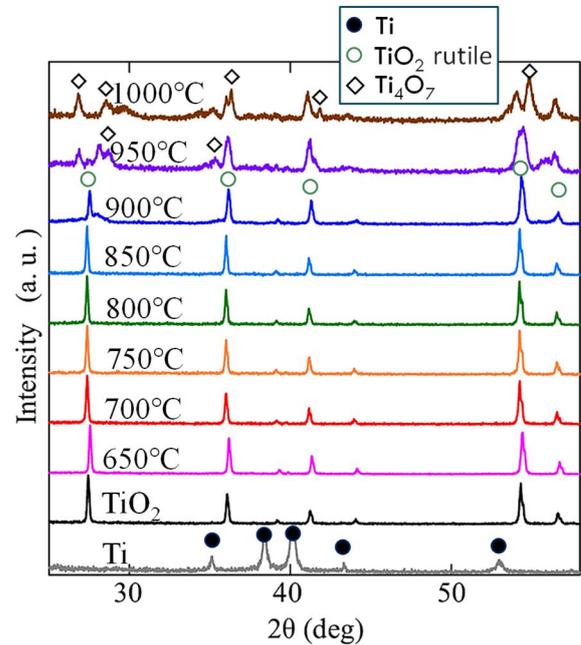


図 1 カーボン処理温度の違いによる X 線回折 (XRD) パターン (カーボン雰囲気中での熱処理 : 30分)

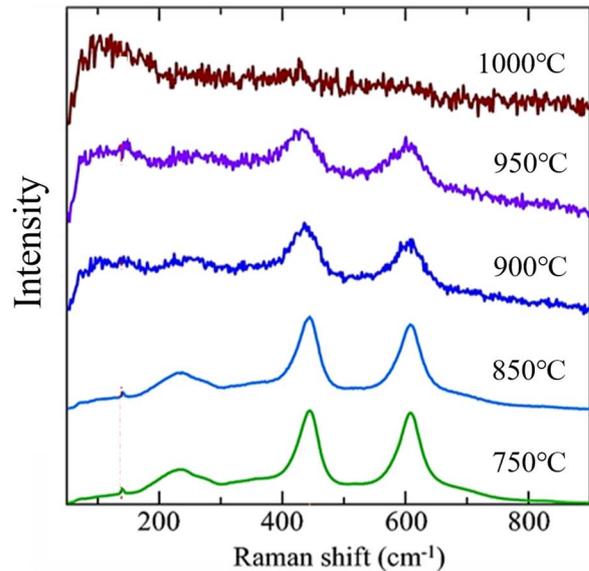


図 2 カーボン処理温度の違いによる ラマンスペクトルの変化 (カーボン雰囲気中での熱処理 : 30分)

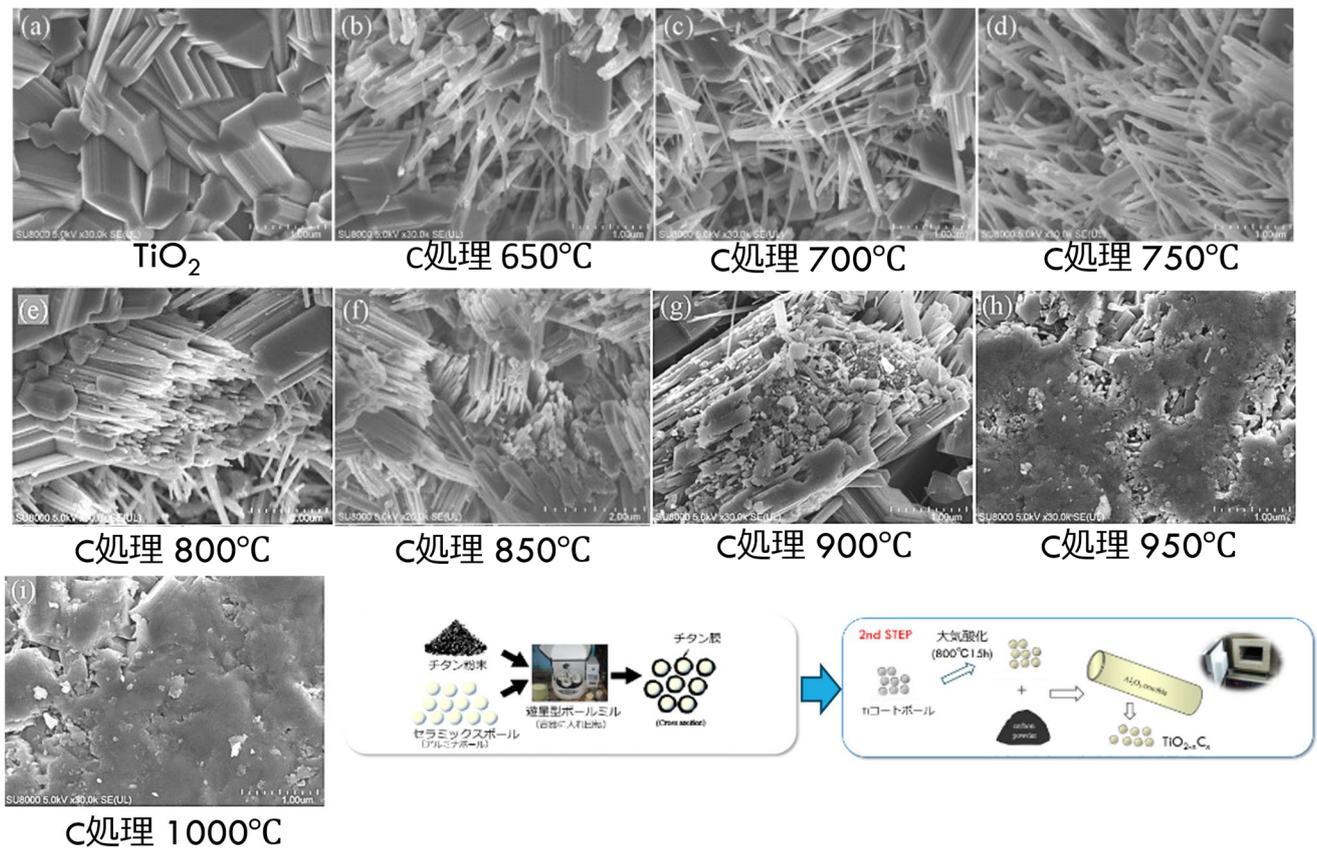


図3 C処理温度による表面形態の変化(SEM像)

### 3.2 表面形態の変化

SEM観察による表面形態の変化を図3に示す。図3に示すように、ルチル型TiO<sub>2</sub>の典型的な柱状構造が形成されていることが確認された<sup>12)</sup>。C処理温度の上昇に伴い、試料表面には顕著な形態変化が認められた。900°C以下の処理温度では、多量のナノサイズ針状構造が生成した。特に650°Cおよび700°Cで処理した試料では、針状構造が柱状構造と混在して観察され、処理温度の上昇に伴い、これらのナノ針状構造は数・大きさともに増加する傾向が認められた。以上の結果から、針状構造は柱状構造の破壊に伴い生成することが示唆される。

一方、900°Cを超える温度では、マグネリ相の生成により、針状構造および柱状構造に代わって全く異なる形態が形成された。炭素粉末中での還元雰囲気下熱処理に伴う、化合物の生成や結晶構造の変化は、試料の有効表面積に直接影響を及ぼす。この変化は、光触媒性能にも少なからず影響を与えることが避けられないと考えられる。

### 3.3 紫外可視分光法を用いた吸収特性

光の吸収特性を評価するため、紫外可視(UV-Vis)分光法を用いた。バンドギャップへの影響を明確に

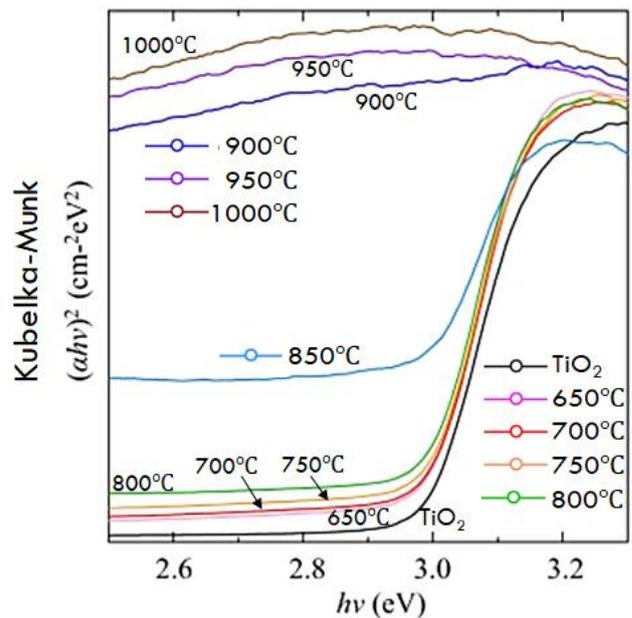


図4 バンドギャップ解析(クベルカム関数)

示すため、縦軸をKubelka-Munkプロットに変換した結果を図4に示す。C処理を行っていないTiO<sub>2</sub>試料では、紫外領域で典型的かつ強い吸収が観察される一方、可視光領域での吸収は非常に弱いことが確

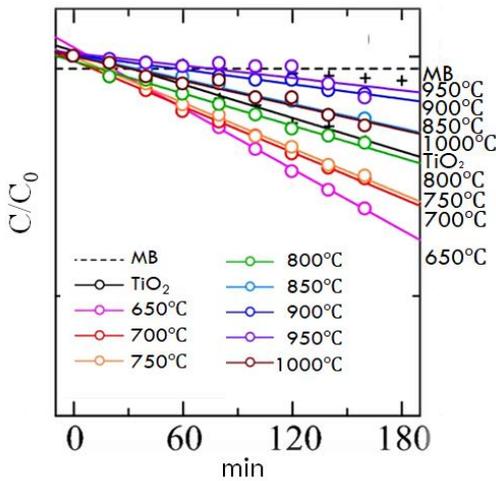


図5 可視光照射時間による  
MB水溶液濃度の変化

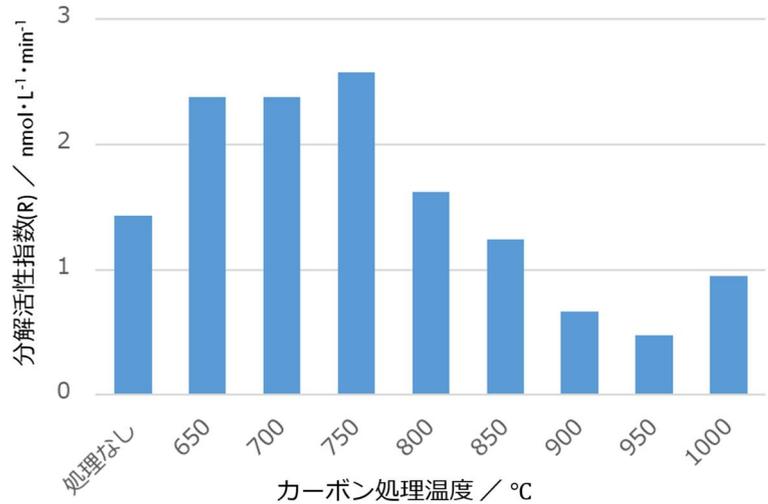


図6 カーボン処理温度による分解活性指数Rへの影響

認められた。処理温度を650および700°Cに上げると、約3.0eV付近の吸収端が明確に可視光側へシフトすることが観察された。さらに温度を800°Cまで上昇させると、特に可視光領域での吸収が顕著に増加した。温度が850°Cに達した条件では、バンドギャップが有意に狭小化することが確認され、C処理がTiO<sub>2</sub>の光吸収特性に大きく影響することが示された。

### 3.4 光触媒特性の評価

メチレンブルー(MB)水溶液を用いた分解実験の結果を図5に示す。C処理により可視光照射下での光触媒活性が顕著に向上することが明らかとなった。

図6は、C処理温度と図5のグラフの傾きから算出した分解活性指数Rとの関係を示したものである。光触媒活性は、温度上昇に伴い向上し、750°Cまで活性の増加が確認された。

しかし、それ以降は減少傾向を示し、800°Cを超えると光触媒活性は低下した。

この光触媒活性の向上は、主に以下の2点が考えられる。第一に、C処理による格子内酸素空孔の生成によりバンドギャップが縮小し、可視光応答が拡大した点、第二に、図3に示したように、針状ナノ構造の形成によって比表面積が増加し、反応の有効サイトが増加した点である。しかし、850°Cを超える条件では、マグネリ相(Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>やTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)の生成および針状構造の崩壊により、光触媒活性はむしろ低下する結果となった。

### 4. まとめ

本研究では、安価かつ容易な手法により、可視光応答型光触媒ボールを作製するプロセスを確立した。また、材料の構造変化と光触媒性能との関係を明確にし、炭素雰囲気中で熱処理されたTiO<sub>2</sub>被膜において酸素欠損を導入することで、バンドギャップの狭窄を引き起こし、可視光応答および光触媒性能の大幅な向上を達成した。得られた主な結果を以下に示す。

- 1) 安価で容易な手法により、可視光応答型光触媒ボールを作製するプロセスを確立した。
- 2) カーボン処理温度800°C以下ではナノサイズの針状構造を有する表面が形成され、比表面積が増大することを明らかにした。一方、800°Cを超える高温処理では針状構造がミクロンサイズへと粗大化し、さらに高温では消失することを確認した。
- 3) 光触媒活性は処理温度の上昇に伴い向上し、750°Cで最大となることを見出した。それ以上の温度では活性が低下することを明らかにした。

### 参考文献

- 1) 環境省：“令和7年版 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書” (2025)
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁：“令和7年版 エネルギー白書” (2025)
- 3) 北條純一ら：“セラミックスの化学的機能”，セラミックス材料化学，(社)日本化学会編，初版，丸善(株)，第5章，(2005)。

- 4) 大古善久：“光触媒の基礎と応用”，身近なナノテク 酸化チタン・酸化亜鉛を知る，石橋賢一編，初版，日経BP社，第1章，(2007).
- 5) Akira Fujishima, Xintong Zhang: “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches”, *Comptes Rendus Chimie*, **Vol.9, Issue 5-6**, pp.750-760, (2005).
- 6) 藤嶋昭ら：“製品例”，光触媒実験法，第2版，北野書店，第9章，(2021).
- 7) Yoshio Nosaka, Atsuko Nosaka: “Future Applications of Photocatalysis”, Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications, 1st edition, *Royal Society of Chemistry*, **Chapter 10**. (2016).
- 8) Aleksandra Piątkowska, Magdalena Janus, Kacper Szymański and Sylwia Mozia, “C-, N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Review”, *Catalysts*, **Vol. 11, No. 1**, pp. 144, (Jan 2021).
- 9) 吉田浩之, 西村祐二, 大谷大輔, 魯云：“メカニカルコーティングによる光触媒の成膜に関する研究”，千葉県産業支援技術研究所研究報告(2015), **No.13**, pp.22-24, (2016).
- 10) 日本産業規格 JIS R 1703-2 “ファインセラミックス-光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法-第2部：湿式分解性能”
- 11) L. Pichon, H. Rekik, H. Arab, P. Drogui and M. A. El Khakani: “High photothermal conversion efficiency of RF sputtered Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Magneli phase thin films and its linear correlation with light absorption capacity”, *Scientific Reports*, **Vol. 14**, Article No. 30981, (Dec. 2024).
- 12) Nakamura, Y., Takeda, H., Hashimoto, T. and Hosono, H.: “High Temperature Stability of Anatase Films Prepared by MOCVD”, *Materials Transactions*, **Vol. 49, No. 10**, pp. 2281-2286, (Oct. 2008)