

15

助成番号 0115

## イオン交換樹脂廃棄物からの炭素光触媒の創製と応用プロセスの開発

研究代表者 岡山大学 武藤明德

研究分担者 岡山大学 阪田祐作、Md. Azhar Uddin、高島征助

我々の研究室では、このような廃棄イオン交換体の新しいリサイクル法として、炭素熱還元法による機能材料化の研究を行ってきた。本研究では、これまで埋立処分されていた廃イオン交換体の新しい機能材料化(光触媒)を目指し、これまでにない高活性な有機物分解除去分離材の創製を試みた。

予備実験によりアミノリン酸キレート樹脂(C467)から調製した炭素一酸化チタン光触媒の活性が高いことを見出した。イオン交換容量の2倍の $TiCl_4$ または $TiCl_3$ 水溶液を加えバッチ法により25h攪拌した。吸引ろ過後、さらに自然乾燥し空気気流下(流量 $300\text{ml}/\text{min}$ )で低温酸化(不融)処理( $350^\circ\text{C}$ [1.5h])し、ひき続いて $N_2$ 中(流量 $300\text{ml}/\text{min}$ )で熱処理を行い、炭化物を得た。炭化物中の結晶性化合物をXRD法により同定し、炭化物を灰化処理することにより得る灰分量から炭化物中のチタン化合物含有量を算出した。

炭素質への吸着および光触媒分解能力については、水中に溶解させたイソプロピルアルコール(IPA)を試験有機物として調べた。実験ではIPA水溶液( $200\text{mL}$ )を有機物液相系光分解反応装置に入れ、温度 $30^\circ\text{C}$ 、高圧水銀ランプ( $365\text{nm}$ )、触媒 $0.05\text{g}$ 、Air雰囲気下で光分解実験を行った。経過時間ごとに溶液を微量採取し、IPA濃度をガスクロマトグラフで定量した。

炭化温度 $500^\circ\text{C}$ においてC467- $Ti^{3+}$ 炭化物ではXRDによる結晶性化合物は見られなかったが、 $^4C467-Ti^{4+}$ 炭化物ではXRDにピークが認められ、アナターゼ型の酸化チタンと判断した。イオン交換樹脂に炭化処理前に吸着させてチタンイオンの価数により、生成するチタン化合物の種類および構造が異なることは興味深く、材料調製にあたってはチタン源の選択が重要であることを示唆している。

IPAは、炭素質への吸着および炭素質上の酸化チタン上での光分解触媒の両者により液相から除去されることが確認できた。これに対し、IPAの分解生成物または中間体が触媒に対する阻害剤として作用することも示唆された。しかし、白金金属微粒子を炭化物中に $1\text{wt}\%$ 担持させることにより、吸着能力はほとんど低下することなく、光触媒機能だけを格段に向上させることができた。



15

助成番号 0115

## イオン交換樹脂廃棄物からの炭素光触媒の創製と応用プロセスの開発

研究代表者 岡山大学 武藤明徳

研究分担者 岡山大学 阪田祐作、Md. Azhar Uddin, 高島征助

## 1. 研究目的

イオン交換樹脂およびイオン交換膜は、海水からの製塩や高度水処理に広く用いられている。しかし、性能低下により廃棄されたイオン交換樹脂にはイオン交換基として硫黄や窒素などのヘテロ原子を含むため、焼却しても有害物が排出することからその処分方法が問題となりつつある。我々の研究室では、このような廃棄イオン交換体の新しいリサイクル法として、炭素熱還元法による機能材料化の研究を行ってきた<sup>1-4)</sup>。すなわち、金属イオンを吸着させたイオン交換樹脂をガス雰囲気などを制御して炭化・賦活すると (Metal Ion-Exchanged Resin of Carbothermal Reduction, MIER-CTR)、金属イオンはナノサイズの金属化合物となり、多孔質炭素質中に高分散する。チタンイオンをイオン交換樹脂に吸着させ、熱処理時のガス雰囲気、時間などを選ぶと、チタンイオンは 800°C においても TiO<sub>2</sub> アナターゼ結晶として選択的に調製でき、その粒子径は 10nm 程度で、炭素多孔質中に高分散していることを見出した。このアナターゼ結晶 TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子は触媒として非常に活性であること、量子効果も期待できることから新しい光触媒としての可能性を秘めている。Fig.1 (本研究における炭素系光触媒のコンセプト図) に示すように光半導体ナノ微粒子が炭素多孔質中に高分散していることから、暗時は吸着材料として有効で、光照射時は光触媒反応による吸着および光触媒分解が同時に可能な有機物質の分解除去材料として機能が予想できる。炭素質の電子伝導性により光励起された電子は導電性炭素部分を移動し、光の届

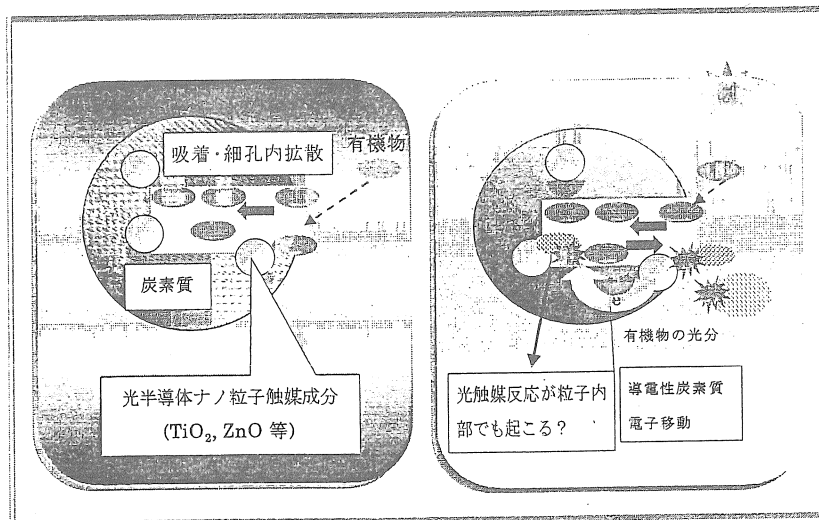


Fig.1 炭素系光触媒のコンセプト図

かない炭化物粒子内でも有機物分解反応が起こることも期待できる。グルタルアルデヒドでの分解活性はすでに確認している。

本研究では、これまで埋立処分されていた廃イオン交換体の新しい機能材料化(光触媒)を目指し、これまでにない高活性な有機物分解除去分離材の創製を試みた。

## 2. 研究方法

予備実験により強酸性樹脂、イミノ二酢酸型キレート樹脂に比べ、アミノリン酸キレート樹脂(C467)から調製した炭素一酸化チタン光触媒の活性が高いことを見出した。ここでは、アミノリン酸キレート樹脂(C467)の結果について報告する。

炭素一酸化チタン光触媒の調製法の概略をFig. 2に示す。常法によりコンディショニングしたアミノリン酸キレート樹脂(C467)を冷水(0℃)中で、イオン交換容量の2倍の $\text{TiCl}_4$ または $\text{TiCl}_3$ 水溶液を加えバッチ法により25h攪拌した。吸引ろ過後、さらに1週間、自然乾燥し $\text{C467-Ti}^{4+}$ または $\text{-Ti}^{3+}$ を得た。これらを空気(流量300 ml/min)で低温酸化(不融化)処理(350℃[1.5h])し、ひき続いて $\text{N}_2$ 中(流量300 ml/min)で熱処理を行い、炭化物を得た。炭化物中の結晶性化合物をXRD法により同定し、炭化物を灰化処理することにより得る灰分量から炭化物中のチタン化合物含有量を算出した。炭化物の細孔容積および比表面積は、窒素吸着法により求めた。

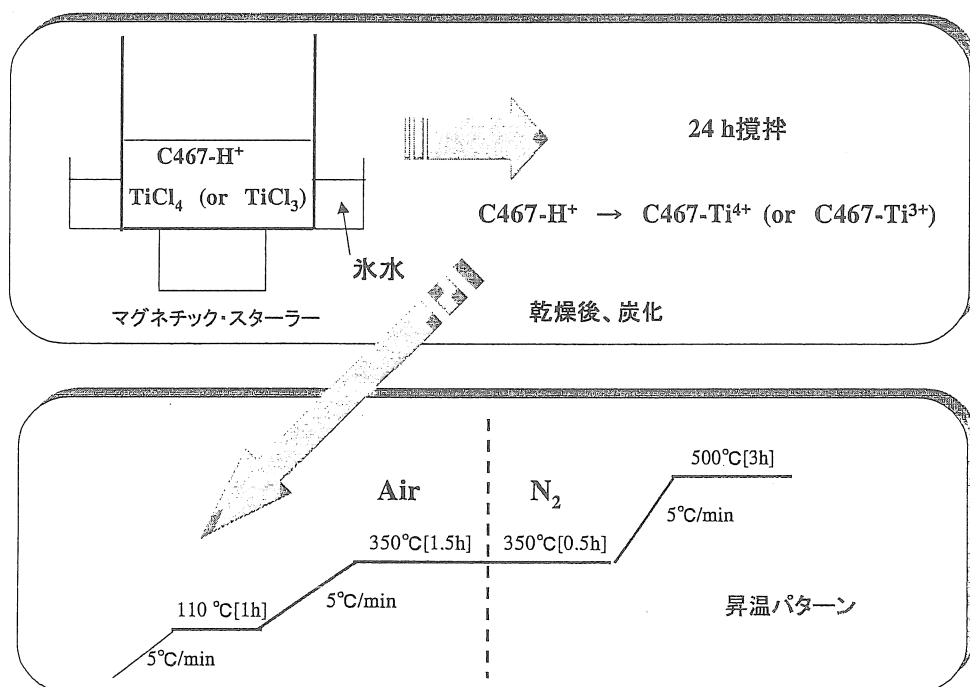


Fig. 2 C467-Ti<sup>4+</sup>、C467-Ti<sup>3+</sup>炭化物の調製

炭素質への吸着および光触媒分解能力については、水中に溶解させたイソプロピルアルコール (IPA) を試験有機物として調べた。実験は IPA 水溶液 (200mL) を Fig. 3 の有機物液相系光分解反応装置に入れ、温度 30 °C、高圧水銀ランプ (365 nm)、触媒 0.05 g、Air (200ml/min) で光分解実験を行った。経過時間ごとに溶液を微量採取し、IPA 濃度をガスクロマトグラフで定量した。

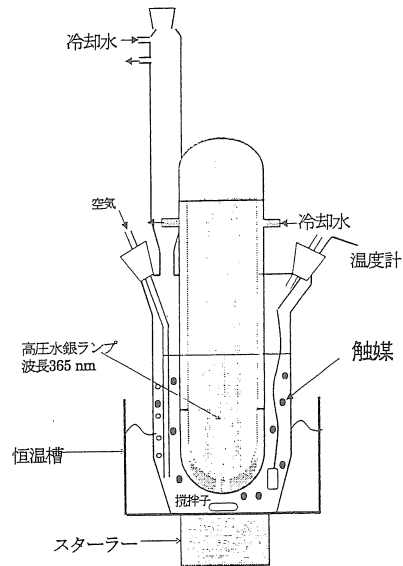


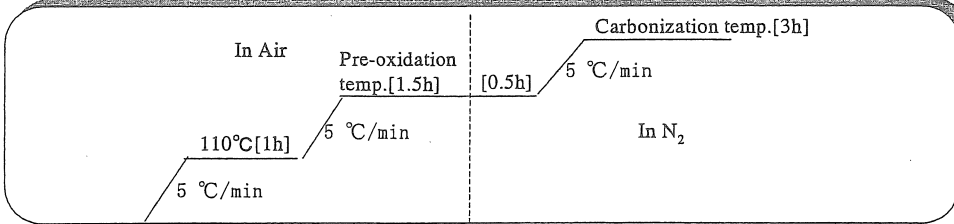
Fig. 3 高圧水銀ランプを用いた有機物液相系光分解反応装置

### 3. 研究結果と考察

#### 3-1 炭素—酸化チタン光触媒のキャラクタリゼーション

キレート樹脂に  $Ti^{3+}$  もしくは  $Ti^{4+}$  をイオン交換させ、熱処理して得た炭化物のキャラクタリゼーションを Table 1 に示す。低温酸化処理 (不融化处理) を行わないと樹脂が熔融して多孔体が得られなかった。300 °C で低温酸化処理をすると、樹脂は熔融してしまい、C467- $Ti^{3+}$  の時は収率 87 %、C467- $Ti^{4+}$  の時は収率 76 % と高収率であったが多孔体は得ることができなかった。350 °C で低温酸化処理を行うことで樹脂が熔融せずに粒状の炭化物を得ることができた。炭化温度 500 °C において C467- $Ti^{3+}$  炭化物では XRD による結晶性化合物は見られなかったが、C467- $Ti^{4+}$  炭化物では XRD にピークが認められ、アナターゼ型の酸化チタンと判断した。イオン交換樹脂に炭化処理前に吸着させてチタンイオンの価数により、生成するチタン化合物の種類および構造が異なることは興味深く、材料調製にあたってはチタン源の選択が重要であることを示唆している。また、比較的低い温度で結晶性酸化チタンが炭素多孔中で生成することは、イミノ二酢酸型キレート樹脂においても同様に確認されている<sup>2)</sup>。また、炭化温度 800 °C では C467- $Ti^{3+}$  および C467- $Ti^{4+}$  両者において、それぞれアナターゼ型及びルチル型の酸化チタン結晶が生成していると XRD 分析より判断した。Ti 化合物の含有量は炭化温度 500 °C において 0.15 [g/g-cat (触媒)]、800 °C において約 0.30.15 [g/g-cat (触媒)] であった。Ti 化合物の含有量はチタンイオンの価数にはほとんど影響を受けないように見られる。

Table 1 C467-Tiイオンの炭化物の調製法と特性



Raw materials	Pre-oxidation temp. [°C] (不融化处理)	Carbonization temp. [°C]	Yields [%]	XRD data	Ti metal compound content [g/g-cat]
C467-Ti <sup>3+</sup>	300	500	87	No peak	0.15
C467-Ti <sup>3+</sup>	350	500	60	No peak	0.15
C467-Ti <sup>3+</sup>	350	800	35	TiO <sub>2</sub> Anatase Rutile	0.33
C467-Ti <sup>4+</sup>	300	500	76	Anatase	0.13
C467-Ti <sup>4+</sup>	350	500	48	Anatase	0.18
C467-Ti <sup>4+</sup>	350	800	24	TiO <sub>2</sub> Anatase Rutile	0.27

### 3-2 炭素—酸化チタン光触媒分解特性

水中に溶解したIPAの吸着光触媒実験結果の一例をFig. 4に示す。初濃度1050ppmのIPA水溶液に暗時において触媒を投入すると、IPA濃度は約650ppmまで迅速に低下した。これは炭素多孔体にIPAが吸着したためである。ここへ紫外光を照射するとIPAの濃度は500ppmまで低下した。これは炭素多孔体中の酸化チタンが光照射による触媒分解活性が発現し、IPAが分解されたためである。すなわち、酸化チタンへ照射された紫外線により炭素多孔体表面の吸着していたIPAが光触媒分解し、液相のIPAが炭素多孔体中に吸着・触媒上で光触媒分解するプロセスが考えられる。

しかし、IPA濃度は500ppm付近で一定になり光触媒分解活性が低下した。ここで、いったん光照射を約800分止め、再び光を照射したところ光触媒分解は回復したが、IPAの液相濃度は若干低下したにとどまり、すぐに一定になった。Fig. 5に1回目、および2回目の紫外光照射時におけるIPAの液相からの除去量を比較した。明らかに2回目の照射時のIPAの除去量は、1回目の除去量に比べて減少した。このような光触媒の活性低下およびその回復については、光分解機構の解明と共に今後の検討課題である。

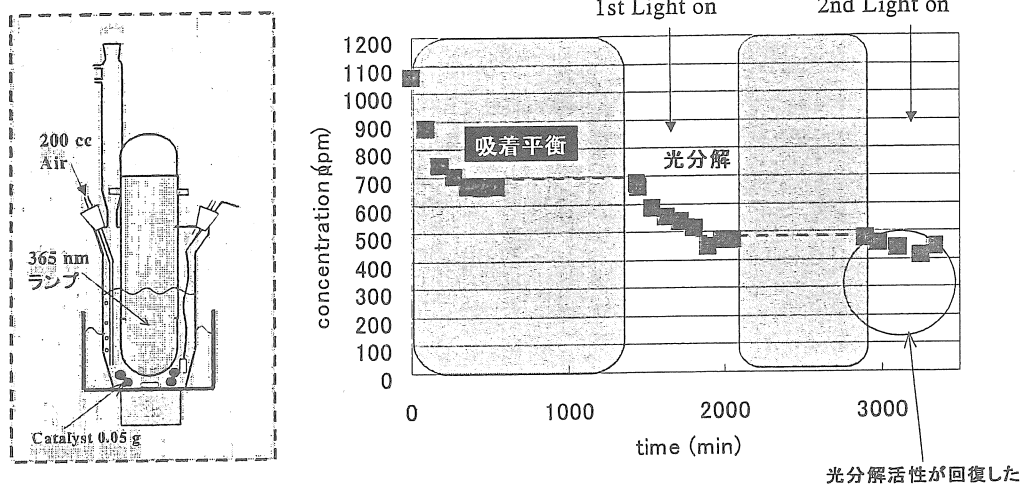


Fig.4 Anatase型C467-Ti<sup>4+</sup>炭化物によるIPA光分解

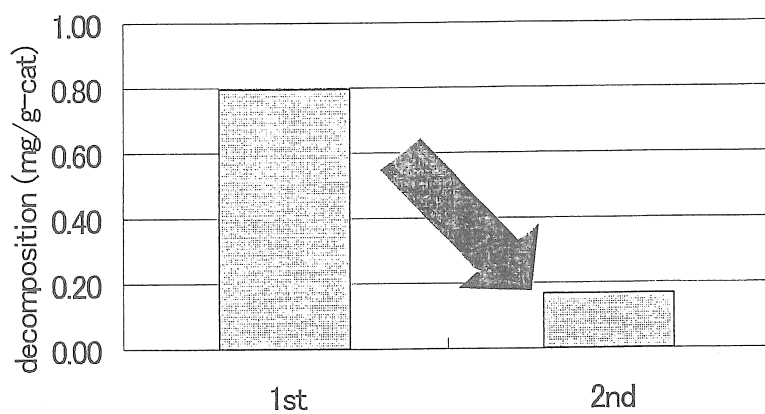


Fig.5 1回目と2回目の光照射における液相から消失したIPAの量

光触媒活性の低下については、例えばPAの分解生成物もしくはその分解過程の中間体が触媒表面に吸着し、触媒機能を阻害していると推定できる。そこで、その有機物を除去することを目的に、光触媒分解性能が低下した触媒を反応器から取り出し、イオン交換水で表面を洗浄した。さらに100°C程度に加熱処理を行い水分を蒸発乾固後、Fig.4で示したIPAの除去実験を同様に行った。その一連の結果をFig.6に示す。

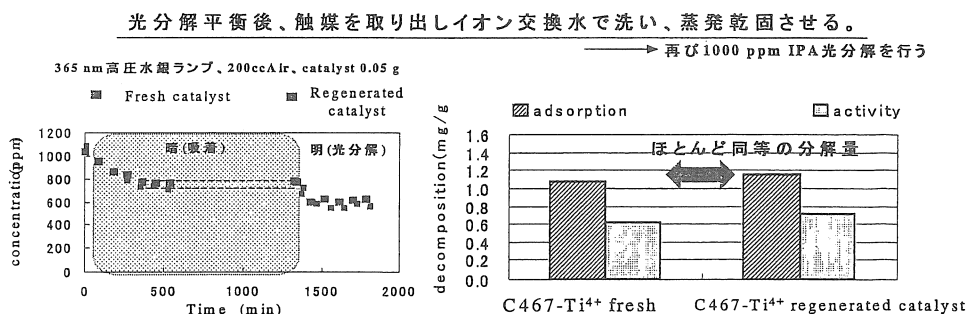


Fig. 6 吸着および光触媒分解機能の再生

再生した触媒へのIPAの吸着量および触媒分解量は、初めて使用する触媒とほぼ同様であることがわかった。このことは、IPAの分解生成物または中間体が触媒に対する阻害剤として作用することを示唆している。酸化チタンの触媒機能については、分解する有機物により阻害されることもあるが、炭素—酸化チタン触媒は吸着および光触媒分解性能を併せ持つ機能材料になり得ることを示している。

酸化チタン上に微量の白金微粒子を担持すると、酸化チタンの光触媒活性が格段に向上することはすでによく知られている。そこで、本触媒の光触媒分解活性の向上を目的に炭素多孔体中の酸化チタン上にPtを共存させることを試みた。すなわち、炭化前のイオン交換樹脂にチタンイオンをイオン交換吸着させた後に、塩化白金酸水溶液と樹脂を回分接触させ、既知量のPtを吸着させた。その後、800°Cで炭化し炭素—酸化チタン・白金触媒を調製した。これを水中のIPAの吸着・光触媒分解実験に供し、その結果をFig.7に示す。

白金の含有量が0.1wt%の触媒は吸着する能力はあったが、光触媒分解能力の向上はあまり認められなかったが(a)、白金の含有量が1wt%の場合(b)には光触媒活性は向上し、長時間活性が持続しIPA濃度をゼロにすることができた。これらの結果はPtを担持することにより、光触媒活性が増大することを示している。そこで、Ptの含有量の異なる触媒のIPAの吸着量および光触媒分解量を比べ、Fig.8に示す。



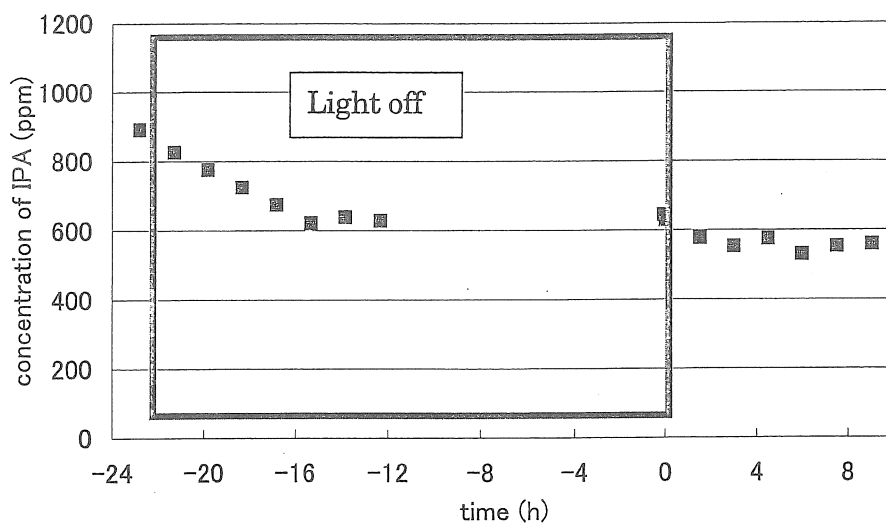


Fig. 7 (a) C467-Ti<sup>4+</sup>-Pt loading 0.1 wt%炭化物による IPA の吸着および光触媒分解実験

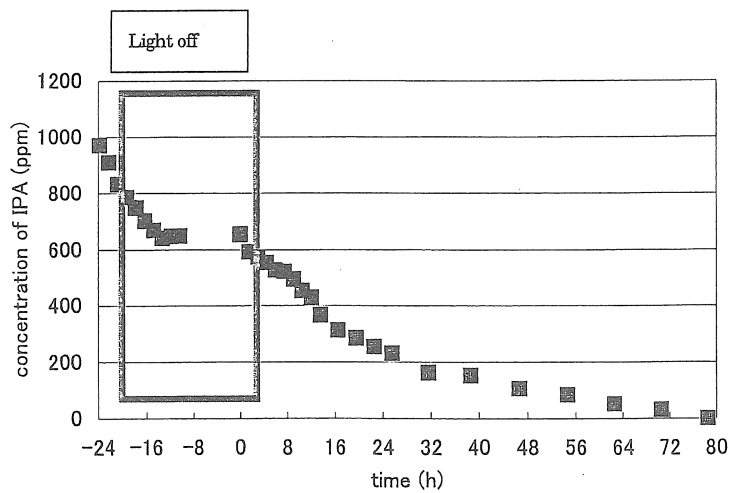


Fig. 7 (b) C467-Ti<sup>4+</sup>-Pt loading 1.0 wt%炭化物による IPA の吸着および光触媒分解実験

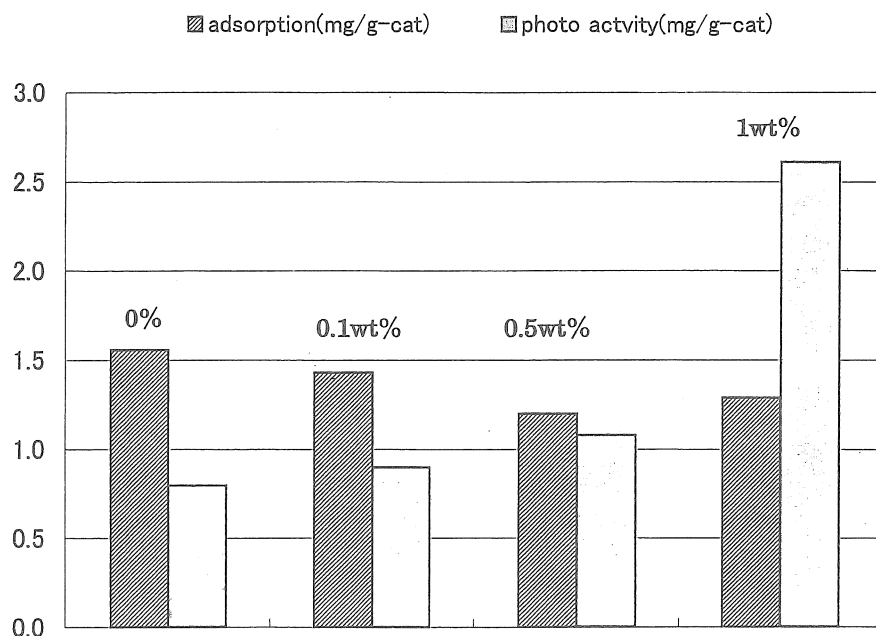


Fig. 8 炭化物中の Pt 含有量の IPA の吸着量および光触媒分解性能に及ぼす影響

IPA の吸着量は Pt の含有量が増加するとわずかに低下する傾向を見られる。しかし、光触媒分解量は Pt の含有量を増加させると向上した。炭化前のイオン交換樹脂にあらかじめ白金をイオン交換吸着させておくと、IPA の吸着量をほとんど損わずに光触媒活性だけを向上させることが可能であることが判明した。

#### 4. 今後の課題

本触媒は、吸着および光分解触媒の両者を併せ持つ機能材料として有望であることがわかった。さらに、この機能を強化するには以下の観点からの検討が必要であると思われる。

##### ●光触媒機能

- 1) 触媒の活性低下およびその回復については、光分解機構の解明
- 2) 白金の担持量の最適化
- 3) 光触媒成分の多孔体内の分布制御

##### ●吸着機能

吸着能力を高めるための炭素多孔体の調製：高比表面積化、高細孔容量化、細孔径制御  
多孔体内物質移動の促進

などが項目としてあげられる。これらの内容の一部については、すでに実験を開始しており学会および学術雑誌などで報告する予定である。

## 5. 文献等

- (1) T. Iwamoto, A. MUTO, M.A.Uddin, Y. Sakata, J. Takada, Y. Kusano, "Elastic behavior of metal compound / microporous carbon composite", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, 25(4), pp.1115-1118(2000) <助成番号 9935>
- (2) H. Suga, A. MUTO, M.A.Uddin, Y. Sakata, J. Takada, Y. Kusano, "Preparation of Ultra Fine Metal Compounds Highly Dispersed in the Porous Carbon Matrix from Ion Exchange Resin.", *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, 25(1), pp.103-106(2000) <助成番号 9935>
- (3) Preparation of carbon electrodes for electronic double layer capacitors by carbonization of metal-ion-exchanged resins, *Electrochemical and Solid-State Letters* pp.1-3(2000)
- 4) Y. Sakata, A. Muto, Md. A. Uddin, K. Harino, "Modified Carbothermal Reduction for the Synthesis of Ultrafine Particle Tungsten compounds Dispersed in a Microporous Carbon Matrix", *Journal of materials Chemistry*, 6(7), pp.1241-1243 (1996).

## 6. 成果発表

- 1) Akinori MUTO, Kiyonobu Ida, Thallada Bhaskar, Md. Azhar Uddin, Yusaku SAKATA, "Development of porous carbon matrix with highly dispersed nano particle metal oxide using sawdust and ion-exchanged resin.", 第2回日中化学工学シンポジウム, 2002年11月27-29日発表予定、Shanghai, China

Preparation of porous carbon- Ti O<sub>2</sub> composite photocatalyst  
from an ion exchanged resin

Akinoiri MUTO, Yusaku SAKATA, Md. Aahar. UDDIN,  
Department of Applied Chemistry, Okayama University

and

Seisuke TAKASHIMA

Cooperative Research center of Okayama University

Summary

We have studied the development of functional materials prepared by carbothermal reduction of ion-exchanged resin. In this work, we try to prepare the porous carbon- Ti O<sub>2</sub> composite photocatalyst with high activity and high adsorption capacity towards organic compounds

The high active photocatalyst was prepared from an amino phosphorous acid type chelate resin (C467) After the usual conditioning, the C467 was stirred in ice cold water with adding of aqueous solution of TiCl<sub>3</sub> or TiCl<sub>4</sub> (two times higher than its ion exchange capacity) for a period of 25 h. It was filtered and dried at room temperature and heat-treated / calcined in the air (300mL/min) for low temperature air oxidation and carbonized using N<sub>2</sub> stream at 500-800°C for 3h. The crystalline titanium compound in the carbonaceous material was identified by XRD. The quantitative estimation of titanium compound was estimated by the amount of the ash after burning in the air. Isopropyl alcohol (IPA) was used as a model organic compound to evaluate the photocatalytic activity and adsorption capacity of prepared TiO<sub>2</sub> photocatalyst. The high pressure mercury lamp with 365nm was used for irradiation. The catalyst was dispersed in the IPA solution and stirred by aeration. The concentration of IPA before and after the reaction solution was determined by FID-GC.

It was found that the IPA was completely removed from liquid phase by both photocatalytic decomposition and also adsorption onto the porous carbon. The addition of Pt to the porous carbon - TiO<sub>2</sub> photocatalyst improved the photocatalytic activity with keeping high adsorption capacity.