

— 経常研究 —

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科 狩野伸自・木須一正

要 約

本研究では光触媒機能を向上できる基材を探索し、各種基材表面に酸化チタンを被覆させ、焼成温度を変えて、空気浄化能の高い複合型光触媒と水質浄化能の高い複合型光触媒を作製することを目的とした。空気浄化能の高い複合型光触媒を作製するため、基材にセピオライトを選択した。セピオライト粒子の表面に酸化チタンを被覆した試料について、アセトアルデヒドガスの減少率評価を行った結果、1時間の紫外線照射で約70%のアセトアルデヒドガス減少率を示した。水質浄化能の高い複合型光触媒を作製するため、基材に光透過性の高い高ケイ酸ガラスを選択した。高ケイ酸ガラス粒子の表面に酸化チタンを被覆した試料についてメチレンブルーの色素分解率を評価した結果、4時間の紫外線照射で30%の色素分解率を示した。

キーワード：光触媒、セピオライト、ガラス、メチレンブルー、アセトアルデヒド

1. はじめに

酸化チタン（光触媒）は、光のエネルギー（紫外線）を吸収すると価電子帯の電子が伝導帯へ励起される。電子が励起した結果、価電子帯には電子の抜けた正孔（ホール）が生成する。この電子と正孔が、それぞれ酸素と水に反応して、活性酸素を生成し、有機物と接触して最終的に無害物質へ変化させる。酸化チタンは環境浄化材料として、空気中の悪臭除去¹⁾や水中の有機物除去²⁾等にも利用されている。当センターでは、平成15年度よりシリカ粒子を利用して、チタニア被覆シリカ粒子の開発を行った³⁾。この粒子は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相（アナターズ）を維持することを確認しており⁴⁾、色素分解能や有害ガスの減少能力を持った光触媒材料である。

本研究では、低温焼成することにより、複合型光触媒の比表面積を高め、有害ガス減少能力の高い複合型光触媒を作製することと、高温焼成することで、酸化チタンの結晶性を向上させて、色素分解能力の高い複合型光触媒を作製することを目的とした。今年度は、特にアルコキシド法を用いて、空気浄化能と水質浄化能を有したそれぞれの複合型光触媒粒子を作製し、評価を行った。

2. 実験方法

2.1 空気浄化能を有した複合型光触媒粒子の調製

酸化チタンを被覆する基材に、セピオライト粒子（楠本化成株式会社製：S15）を選択した。この基材は、針状構造でゼオライト孔を有した材料である。

セピオライト粒子は、所定量メタノール溶液中に添加後、チタニウムアルコキシドを添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウムアルコキシドの加水分解は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて、30分間マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。セピオライト粒子の重量は、3.24gで固定し、メタノールの容量は100mlで固定した。チタニウムアルコキシドの添加量は、3.4mlから17.2mlの範囲で変化させた。蒸留水の添加量は100mlで固定した。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離し、大気乾燥を行った。乾燥した粒子はチタンの水和物を結晶化するために、大気中、420℃で焼成を行った。

2.2 水質浄化能を有した複合型光触媒粒子の調製

酸化チタンを被覆する基材に、高ケイ酸ガラス

（株式会社ビードレックス製：バイコール7913）を選択した。この基材は、光透過性と高耐熱性を有した材料である。

高ケイ酸ガラス板を遊星ボールミルで乾式粉碎後、粒子を所定量メタノール溶液中に添加し、超音波分散を行った。更にチタニウムアルコキシドを添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウムアルコキシドの加水分解は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて、30分間マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。高ケイ酸ガラス粒子の重量は3gで固定し、メタノールの容量は100mlで固定した。チタニウムアルコキシドの添加量は、2.5mlから16mlの範囲で変化させた。蒸留水の添加量は100mlで固定した。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離し、大気乾燥を行った。乾燥した粒子はチタンの水和物を結晶化させるために、大気中、600℃から850℃で焼成を行った。

2.3 特性評価

各種粒子の形態は、白金蒸着後に高分解能走査型電子顕微鏡装置（加速電圧5kV：Hitachi S-5200）を用いて観察した。粒子の比表面積は、N₂吸着によるBET法により、全自動ガス吸着測定装置（Quantachrome AUTOSORB-1）を用いて分析した。

チタニア被覆セピオライト粒子の空気浄化能を評価するため、アセトアルデヒドガスの減少率を評価した。評価方法は、1gの粉末をシャーレに入れ5Lのテドラーバック内に置いた。その中にアセトアルデヒドガス（濃度60ppm in air）を封入し、ガス検知管で定量後、ブラックライト（λ365nm：6W×2）を1時間照射した。1時間後、再度ガス検知管でテドラーバック内のガス濃度を確認した。

各種板ガラス（ソーダ石灰・ホウケイ酸・高ケイ酸・石英）の光透過率の波長依存性を調べるため、60φ積分球付属装置を取り付けた自記分光光度計装置（Hitachi U-3300）を用いて200nmから400nmの範囲で透過スペクトルを測定した。

チタニア被覆ガラス粒子の水質浄化能評価のため、メチレンブルー溶液分解評価を行った。メチレンブルー溶液濃度を減少させる要因として、混合物による吸着と分解の二つが考えられる。そのため、メチレンブルーの分解率は、暗所で4時間攪拌後のメチレンブルー溶液濃度と、紫外線を照射しながら4時間攪拌後のメチレンブルー溶液の濃度差から算出し

た。評価試料は、20mg秤量し、300mlの石英ガラスビーカーで50μMのメチレンブルー水溶液100mlに混合し、はじめに、メチレンブルーの吸着量を評価する為、暗所で4時間マグネチックスターラーを用いて攪拌した。次に、ブラックライト（λ365nm：6W×2）で4時間照射した後、遠心分離機にかけ、メチレンブルーの上澄み液のみを分取して自記分光光度計（Hitachi U-3300）で550nmから750nmの範囲で吸収スペクトルを測定した。メチレンブルー水溶液の吸光度は、664nmの最大ピーク位置で測定した。

3. 結果および考察

3.1 チタニア被覆セピオライト粒子の形態

セピオライト粒子とチタニア被覆セピオライト粒子の走査型電子顕微鏡写真を図1、2に示す。図2からセピオライト粒子の表面に微粒子が堆積している

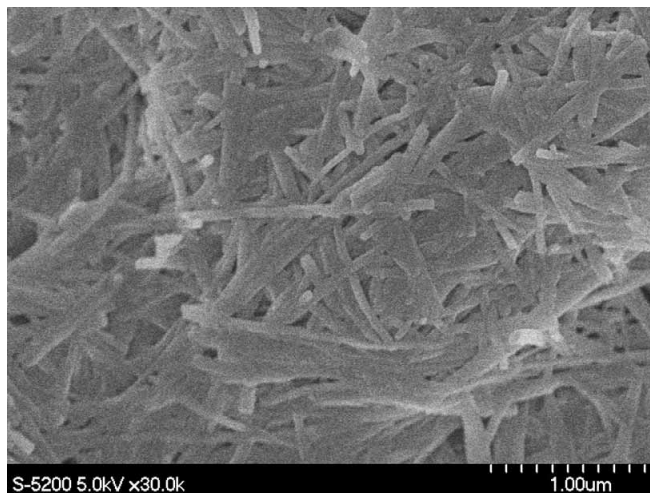


図1 セピオライト粒子の電子顕微鏡写真

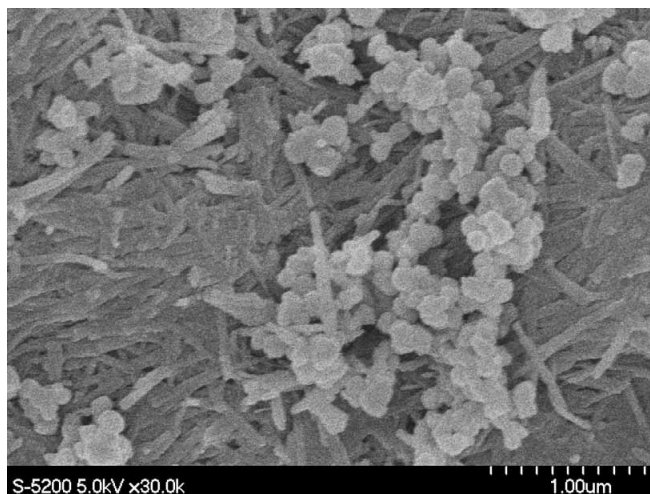


図2 チタニア被覆セピオライト粒子の電子顕微鏡写真

ことを確認した。堆積した微粒子の見かけの粒子径は、およそ100~200nmだった。

3.2 チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の形態

高ケイ酸ガラス粒子とチタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の走査型電子顕微鏡写真を図3, 4に示す。図4から、高ケイ酸ガラス粒子と微粒子が堆積していることを確認した。堆積した微粒子の見かけの粒子径は、およそ100~200nmだった。

3.3 チタニア被覆セピオライト粒子のアセトアルデヒドガス減少率評価

比表面積とガス減少率の組成比依存性結果を図5に示す。チタニア被覆セピオライト粒子は、モル比が高くなるにつれて、焼成後の比表面積は減少傾向を示した。また、モル比が16の時に最も高いアセトアルデヒドガス減少率を示した。モル比が16を

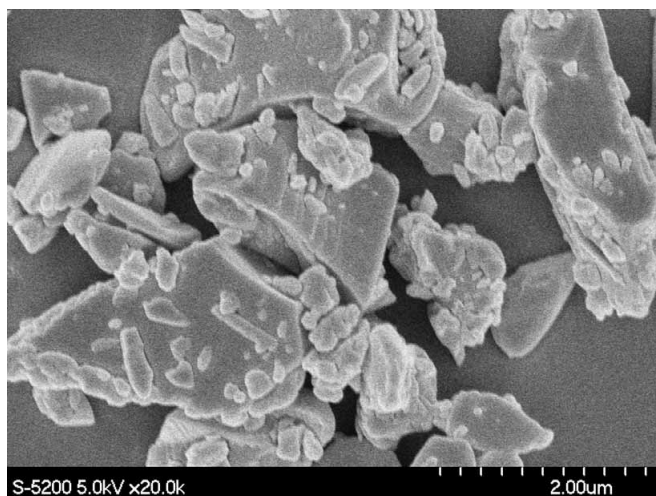


図3 高ケイ酸ガラス粒子の電子顕微鏡写真

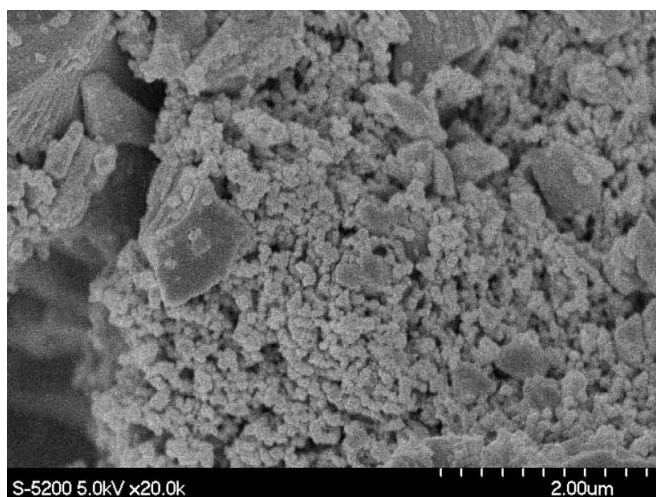


図4 チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子の電子顕微鏡写真(600°C)

超えるとセピオライト粒子表面の被覆範囲が広がり、セピオライト粒子の全表面が被覆され、ガス減少率が低下したと考えられた。

3.4 各種ガラス板の光透過率評価

図6は、各種板ガラスの透過スペクトルを示す。高ケイ酸ガラスは、200nm から 400nm の範囲で約 96 % 以上の透過率を示し、各種板ガラスの中で最も透過率が高いことがわかった。石英ガラスは、200nm から 400nm の範囲で約 93 % 以上の透過率を示した。ソーダ石灰ガラスとホウケイ酸ガラスは、320nm から透過率が徐々に減少し、270nm 以下の範囲で約 65 %以上の透過率を示した。以上の結果から、各種板ガラス中に SiO₂ 成分が多く含まれていると透過率が高くなることがわかった。また、ソーダ石灰ガラスやホウケイ酸ガラスのように広く利用されているガラス材料でも、ある一定値以上の

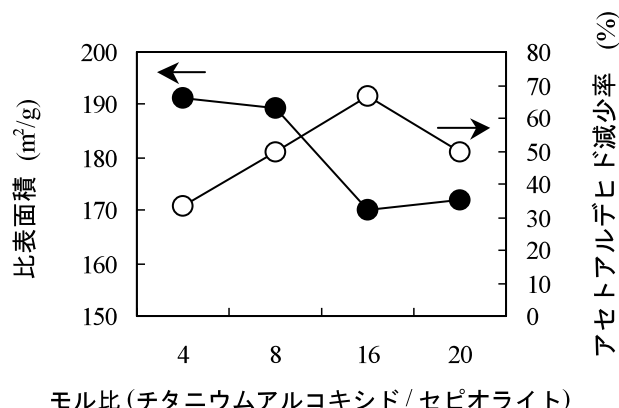


図5 チタニア被覆セピオライト粒子の比表面積とアセトアルデヒドガス減少率の組成比依存性

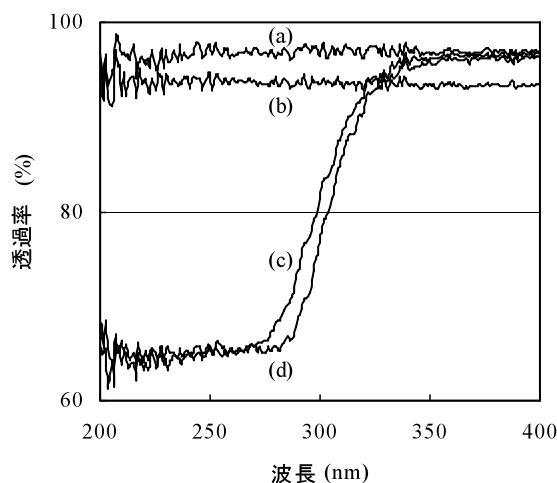


図6 各種ガラス板の透過スペクトル (a)高ケイ酸, (b)石英, (c)ホウケイ酸, (d)ソーダ石灰

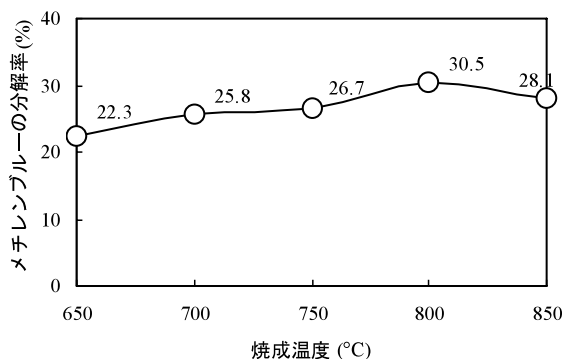


図7 チタニア被覆ガラス粒子のメチレンブルー分解率と焼成温度依存性

4. まとめ

空気浄化能を有する複合型光触媒粒子と水質浄化能を有する複合型光触媒粒子を調製した。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) チタニア被覆セピオライト粒子は、チタニウムアルコキシドとセピオライトのモル比が16のとき、アセトアルデヒドガス濃度を約70%減少させることがわかった。

(2) 200nm から 400nm の波長域で最も高い光透過率を示すガラスは、高ケイ酸ガラスだった。

(3) チタニア被覆高ケイ酸ガラス粒子は、800℃で最も高い色素分解率を示し、その値は30.5%であった。

文献

- 1) 平島康, 香川敏昌, 松原敏夫, 徳島県立工業技術センター研究報告書, Vol.14, pp.34-36 (2005).
- 2) Shon H. K., Vigneswaran S., Ngo H. H. Kim Jong-Ho, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.172, pp.559-560(2007).
- 3) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No51, pp.45-46 (2003).
- 4) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No52, pp.7-10 (2004).

透過率を有することがわかった。

3.5 チタニア被覆ガラス粒子の色素分解率評価

3.4 で最も高い光透過率を示した高ケイ酸ガラス粒子を用いてチタニア被覆ガラス粒子を調製した。色素分解率の焼成温度依存性を図7に示す。焼成温度の上昇に伴い、色素分解率が高くなる傾向を示し、800℃で最も高い色素分解率を示した。この理由は、800℃で焼成した試料が、最も低い吸着率を示したため、高い色素分解率が得られた。