

— 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、紫外線透過能を有する各種ガラスを用いて、その各種ガラス表面に酸化チタンを被覆した粒子（以下、光触媒ガラス粒子）を作製した。各種ガラスの紫外線透過能力を利用して、色素分解能力の高い粒子を作製することを目的とした。また、容易に光触媒膜を形成することを目的として、結晶質石英粒子の表面にチタン水和物を被覆した粒子（以下、光触媒石英粒子）を作製し、光触媒石英粒子を含んだ転写紙を板ガラス上に貼り付けた成形体を得た。これらの試料を各種ガス雰囲気中で焼成し、得られたそれぞれの試料（粒子・成形体）について、メチレンブルーの色素分解評価を行った。粒子状態では、石英ガラスが最も高いメチレンブルーの分解率を示した。成形体の場合は、窒素ガス雰囲気中で焼成した試料で最も高いメチレンブルーの分解率が得られた。

キーワード：光触媒、石英ガラス、メチレンブルー、転写紙

1. はじめに

酸化チタンは環境浄化材料として利用されている。酸化チタンを応用した例としては、塗料や空気清浄機等で、主に空気浄化分野で利用されている。現在、酸化チタンを水中で利用した製品は少なく、空気浄化分野に比べて、利用が遅れている状況である¹⁾。

当センターでは、これまでに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²⁾。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）を維持することが確認されており³⁾、メチレンブルーの分解能力やアセトアルデヒドガスの減少能力を持っている。しかしながら、光触媒を液相中で使用すると、分解対象物との反応速度が気相中に比べて減少するため、高い分解効率が得られない問題がある。これを解決するには、光触媒活性の向上と、効率良く反応する光触媒成形体の作製技術を改良する必要があった。

本研究では、光触媒の高活性化と光触媒成形体の作製技術を確立するため、紫外線を透過する各種ガラス材料を選択し、その表面に酸化チタン粒子を被覆してメチレンブルー分解能力の高い光触媒ガラス粒子の作製を行った。また、光触媒石英粒子を含む転写紙を利用した成形体の作製も行った。

2. 実験方法

2.1 光触媒ガラス粒子の調製

今回、基材として使用したガラスは、ソーダ石灰質板ガラスとホウケイ酸質板ガラス（松波硝子工業株式会社製）、および高ケイ酸質板ガラスと石英質板ガラス（株式会社ビードレックス製）を選択した。これらガラスは、紫外線透過能と高耐熱性を有した材料である。

各種板ガラスを遊星ボールミルで15min粉碎した後、ガラス粒子として用いた。所定量のブタノール溶液中（和光純薬工業製）にガラス粒子を添加し、超音波分散を5min行った。チタニウム-n-ブトキシド溶液（日本曹達株式会社製）をこの懸濁液に添加し、その後蒸留水を加えた。チタニウム-n-ブトキシド溶液の加水分解方法は、室温で大気中300mlの三角フラスコを用いて30minマグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。各種ガラス粒子の重量は3gで固定し、ブタノール溶液と蒸留水の容量は100mlで固定した。チタニウム-n-ブトキシド溶液の添加量は2.55mlから4.59mlの範囲で変化させた。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離した。その後、分離した固体分を室温で48h乾燥した。乾燥した粉末はチタン水和物を結晶化する為に600℃で酸化焼成を行った。

2.2 スクリーン印刷による光触媒石英粒子を含んだ転写紙成形体の作製

結晶質石英粒子の表面にチタン水和物を被覆した後、乾燥させた光触媒石英粒子とオイル等を混練し、ペースト状にした。ポリエステル製のスクリーン上にペーストをのせ、のり剤を塗布した台紙に転写した。転写した部分を固定するため、その上部に、オーバープリントラッカーを被覆して光触媒石英粒子を含んだ転写紙を得た。転写紙を、鋏で39mm×39mm角に切り、水に浸し、剥離した部分を板ガラス（縦40mm×横40mm×厚さ1mm）に貼り付けて乾燥した。乾燥後、各種ガス（空気、窒素、酸素）雰囲気中、750℃で焼成した。各種ガス流量は、5L/minで固定した。

2.3 特性評価

2.3.1 光触媒活性の評価

光触媒ガラス粒子の光触媒活性評価は、メチレンブルー溶液の最大ピーク位置における吸光度変化から算出した色素分解率で行った。メチレンブルー分解試験は、300mlの石英ガラスビーカー内で評価試料20mgに、50 μ molのメチレンブルー溶液100mlを接触させ、マグネチックスターラーで攪拌しながら行った。暗所で4h吸着後とブラックライト（主波長365nm:6W×2）で4h照射後のメチレンブルー溶液は、懸濁した粒子を除去するため、遠心分離機にかけ、上澄み液のみを分取して自記分光光度計（Hitachi U-3300）で550nm～750nmの範囲で吸光度を測定した。メチレンブルーの分解率は、暗所で4h吸着後のメチレンブルー溶液の吸光度とブラックライト（主波長365nm:6W×2）を4h照射後の吸光度から算出した。

光触媒石英粒子を含んだ転写紙成形体の光触媒活性評価も、メチレンブルー溶液の吸光度変化から算出した色素分解率により行った。評価試料は成形体（縦39mm×横39mm×厚さ1mm）、を50 μ molのメチレンブルー溶液15mlの入った石英ガラスセル中に浸した。メチレンブルーの分解率は、暗所で4h吸着後のメチレンブルー溶液の吸光度とブラックライト（主波長365nm:6W×1）を4h照射後の吸光度から算出した。

2.3.2 粉体特性の評価

光触媒ガラス粒子の比表面積は、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）を用いて測定した。光触媒ガラス粒子の結晶相は、粉末X線回折装置（PANalytical

PW1825）で出力40kV-30mAのCuK α 線により同定した。アナタース（101）の結晶子径は、XRDピークの半価幅を用いてシェラー式から決定した。酸化チタン含有量は、蛍光X線装置（PANalytical MagiX PRO）により、FP（ファンダメンタル・パラメータ）法を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 光触媒ガラス粒子の結晶相

図1は、600℃で酸化焼成した各種光触媒ガラス粒子のX線回折パターンを示す。酸化チタンの結晶相は、単一のアナタース相を示した。各種光触媒ガラス粒子のアナタース（101）の結晶子径はそれぞれ、ソーダ石灰18.5nm、ホウケイ酸17.1nm、高ケイ酸20.5nm、石英21.5nmであった。最も大きな結晶子径を示したのは、石英ガラスの表面に酸化チタンを被覆した粒子であった。

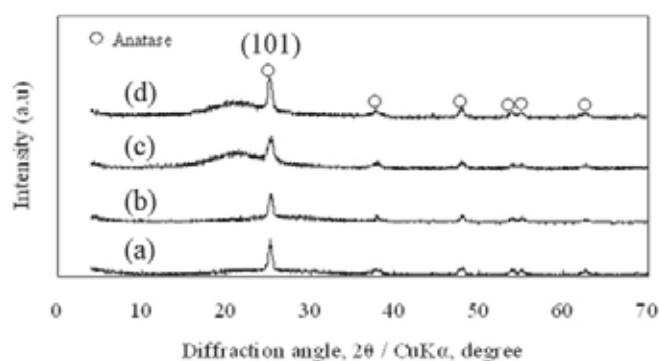


図1 光触媒ガラス粒子のX線回折パターン
(a)ソーダ石灰、(b)ホウケイ酸、
(c)高ケイ酸、(d)石英

3.2 光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルー分解率評価

図2に、光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルー分解率のガラス依存性を示す。比表面積は、それぞれの粒子で、7.1～8.9m²/gであった。その中で最も小さな比表面積を示したものは、石英ガラス粒子であった。酸化チタンの含有量は、ソーダ石灰が35 mass%、ホウケイ酸が32 mass%、高ケイ酸が35 mass%、石英が34 mass%であった。石英ガラス粒子表面に酸化チタンを被覆した粒子が最も高いメチレンブルーの分解率を示した。メチレンブルーの分解率は、酸化チタンの結晶子径が大きい程、高い結果が得られた。光触媒は比表面積が大きい程、反応効率が向上すると考えられる

が、液相中では、それ以外に酸化チタンの結晶性を高くすることで、電子と正孔（ホール）の再結合が抑制されてメチレンブルーの分解率を向上させると考えられる。

3.3 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体の外観

光触媒石英粒子を含んだ転写紙を板ガラス上に貼り付けた後、各種ガス流通下で焼成後の成形体外観写真を図3に示す。全ての成形体において、膜の亀裂は見られなかった。窒素雰囲気中で焼成した成形体表面は、黒色を示した。これは、転写紙製造プロセスにおいて使用するオイル成分が残存しているものと考えられる。実際にこの成形体表面には、蛍光X線測定から炭素が存在していた。空気中と酸素中で焼成した成形体表面は、白色を示した。これは、焼成の間、オイル成分と酸素が十分に反応したため、白色を示したと考えられる。

3.4 成形体のメチレンブルー分解率評価

各種ガス雰囲気中で焼成した成形体のメチレンブルーの分解率結果を図4に示す。窒素雰囲気中で焼成した成形体は、空気や酸素雰囲気中で焼成した成形体よりも高いメチレンブルーの分解率を示した。これは、オイル成分が残存したことによりメチレンブルーの吸着量が増加し、吸着されたメチレンブルーが酸化チタンと反応したためと考えられる。

4. まとめ

紫外線透過能を有する各種ガラス粒子の表面に酸化チタンを被覆した光触媒ガラス粒子を調製した。また、光触媒石英粒子を含んだ転写紙を使用して成形体を作製し、各種ガス雰囲気中で焼成した。得られた試料は、それぞれメチレンブルー分解評価を行った。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) 各種ガラスの中で、石英ガラス粒子表面に酸化チタンを被覆すると、酸化チタンの結晶子径が最も大きくなった。
- (2) 石英ガラス粒子を基材にした光触媒ガラス粒子は、最も高いメチレンブルーの分解率を示した。
- (3) 光触媒石英粒子を含んだ転写紙を利用して、板ガラス表面に光触媒膜を形成した。
- (4) 光触媒石英粒子を含む転写紙を付けた成形体を窒素雰囲気中で焼成すると成形体表面が黒色を示した。これは、転写紙製造プロセスにおいて使用するオイル成

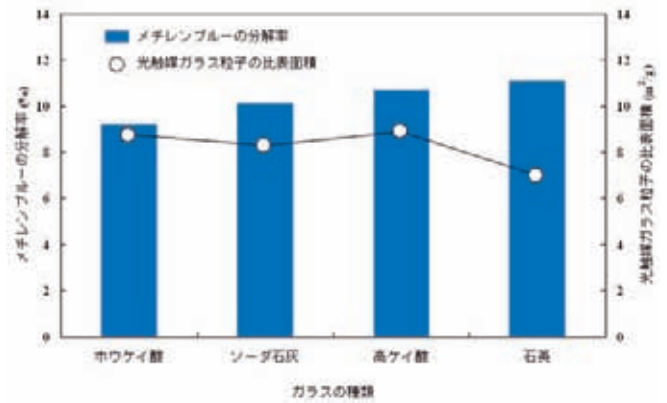


図2 各種光触媒ガラス粒子の比表面積とメチレンブルーの分解率

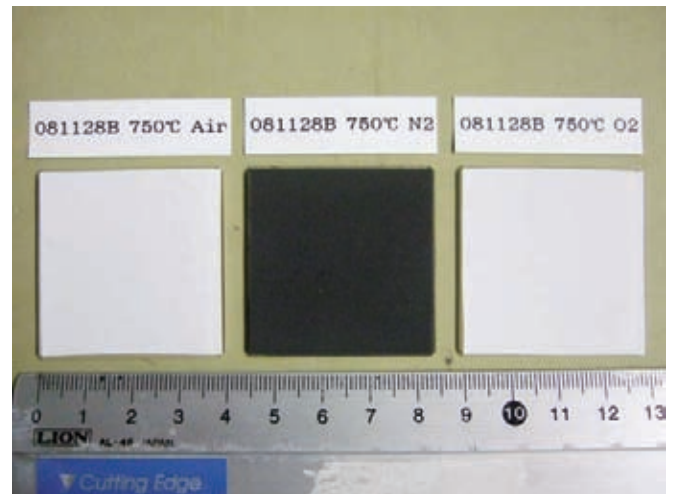


図3 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体の外観（左）空気、（中央）窒素、（右）酸素

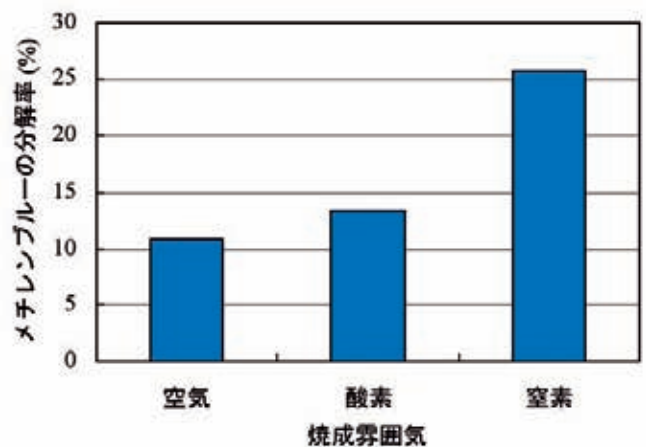


図4 各種ガス雰囲気中で焼成した成形体のメチレンブルーの分解率

分が残存しているものと考えられる。

(5) 窒素雰囲気中で焼成した成形体は、他の雰囲気中で焼成した成形体よりも、高いメチレンブルーの分解率を示すことがわかった。これは、オイル成分が残存したことによりメチレンブルー吸着量が増加し、吸着されたメチレンブルーが酸化チタンと反応したためと考えられる。

文 献

- 1) 光触媒と水処理分野（事業所排水）に関する市場調査レポート, 三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社, pp1-2 (2008)
- 2) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No51, pp45-46 (2003)
- 3) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No52, pp7-10 (2004)