

—戦略プロジェクト研究—

海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

—海水の浄化効率向上のための技術開発—

(その1：光触媒粉末と転写紙から作製した膜の光触媒活性)

環境・機能材料科 狩野伸自・木須一正・増元秀子
(連携機関) 総合水産試験場・工業技術センター
長崎大学大学院工学研究科 物質科学部門 馬越啓介

要 約

水中に含まれる有機物や細菌等を光触媒を用いて酸化処理することで、活魚水槽中の海水浄化を補完し、長時間の活魚輸送を実現することを目的として、光触媒活性の向上、光触媒を含む転写紙を用いた成形体の作製、及びその成形体を装填するモジュールの改良を行った。はじめに光触媒粉末によるメチレンブルー濃度の減少効果を調べたところ、基材のシリカを変えると光触媒活性が変化した。光触媒活性は、石英相とクリストバライト相の混相からなる基材を用いると向上し、市販の光触媒粉末(P25、ST-01)よりも高かった。次に、作製した光触媒粉末に混合金属錯体を担持した粉末のメチレンブルー濃度の減少効果を調べた。白金と銀からなる混合金属錯体を担持して焼成した粉末は、担持していない粉末に比べて5%以上、メチレンブルー濃度を減少させた。作製した光触媒粉末や市販の光触媒粉末(P25)を、転写により板ガラスに焼き付けた供試体のヒドロキシルラジカル生成量を調べた。その結果、混合金属錯体を用いた粉末を含む転写紙から作製した成形体が、最も多くヒドロキシルラジカルが生成していた。成形体を装填するモジュールサイズと消費電力の改良も行った。

キーワード 石英、クリストバライト、光触媒 ヒドロキシルラジカル、混合金属錯体、転写紙

1. はじめに

県産鮮魚の中国市場への輸出は、10年前から空路を利用して行われている。中国では、日本から輸入した鮮魚の需要は高く、鮮魚輸出量は年々増加している¹⁾。しかしながら、空路による鮮魚輸送は、輸送量に限界があり、より多くの鮮魚を輸出するためには、海路輸送が必要となる。中国は、活魚志向も高いため、輸送技術等が確立されれば海外での市場形成につながることを期待される。長崎産の活魚が認知されれば、特に経済成長の著しい東アジアに対して本県の多種多様な水産物を輸出することが期待されている。中国市場へ活魚を輸出するには、活魚を7日間程度生存させる必要があり、長期輸送へ

の対応が必要となる。したがって、本研究では長期輸送に対応するため、光触媒による有機物分解と現行の活魚輸送装置の能力向上を目指している。既に光触媒による有機物や病原性微生物の増殖抑制効果を確認したが²⁾、今回は光触媒活性を向上するための素材の改良とその素材を含んだ転写紙を活用して成形体の作製を行い、光触媒モジュールの改良を行った。

2. 実験方法

2.1 酸化チタン被覆シリカ粉末の調製

基材となる素材は、シリカ(トリジマイト、石英、クリストバライト)を選定した。シリカは、光透過

性を有しているため、シリカ表面に被覆した酸化チタンへ紫外線照射が効率良く進み、光触媒活性の向上が期待される³⁻⁵⁾。各種シリカ粉末(3g)を含むメタノール溶液(100ml)にテトラ-n-ブトキシチタン溶液(99.9%:12ml)を加え、10min 攪拌した。その後、テトラ-n-ブトキシチタンを加水分解するために100mlの蒸留水を添加して30min 攪拌した。遠心分離機を用いて固体を集め75℃で10min 乾燥した。得られた粉末は775℃で10min 焼成して酸化チタン被覆シリカ粉末を調製した。また、酸化チタン被覆シリカ粉末の調製(約2kg)を行い、スケールアップを図った。

2.2 酸化チタン被覆シリカ粉末の混合金属錯体等の担持

0.1～1mgのジメチルピラゾラト架橋白金(Ⅱ)-銀(Ⅰ)錯体 $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\mu\text{-Me}_2\text{pz})_8]$ を含むジクロロメタン溶液(10ml)に酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末を100mg添加し、10min 攪拌した後、75℃で10min 乾燥した。白金(Ⅱ)-銀(Ⅰ)錯体を0.1～1wt%担持した試料は、さらに775℃で10min 酸化焼成した。

また、他の混合金属錯体等、ビス(2,2'-ビピリジン)テトラキス(3-t-ブチルピラゾラト)ニ金(Ⅰ)二白金(Ⅱ)ヘキサフルオロリン酸塩 $[\text{Pt}_2\text{Au}_2(\text{bpy})_2(3\text{-t-Bupz})_4](\text{PF}_6)_2$ 、(2,2'-ビピリジン)(o-フェニレンジアミン)白金(Ⅱ)塩化物 $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{o-pda})]\text{Cl}_2$ 、(2-フェニルピリジナト)(o-フェニレンジアミン)白金(Ⅱ)塩化物 $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{o-pda})]\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{AgBF}_4$ (白金と銀が

1対2となるように調製)の担持濃度0.2wt%に固定してそれぞれ、アセトニトリル溶液、メタノール溶液、メタノール溶液、蒸留水の各10ml中に溶解した。それぞれに酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末を100mg添加して、マグネチックスターラーで10min 攪拌後、75℃で10min 乾燥した。各種金属錯体等を担持した試料は、775℃で10min 酸化焼成を行った。

2.3 酸化チタン被覆シリカ粉末等を含む転写紙を利用した光触媒被膜の作製

作製した各種酸化チタン被覆シリカ粉末とオイル等を混練してペースト状にした。ポリエステル製のスクリーン上にペーストをのせ、糊剤を塗布した台紙に印刷した。印刷した部分を固定するため、その上部にオーバプリントラッカー層を印刷し転写紙を作製した。比較のため、市販品(P25粉末)を用いて同様に転写紙を作製した。各種転写紙を100mm角の大きさに切りとり、水に浸して剥離したフィルムを板ガラス表面に貼り付けた。これを50℃で24hr 乾燥後、750℃で10min 酸化焼成した光触媒被膜を作製した。

2.4 粉体特性評価

焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末の結晶相は、粉末X線回折装置(XRD:パナリティカル製,PW1825)を用いて同定した。粉末表面の微細構造は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子製,JSM-7100F)で観察した。また、シリカ粉末表面の堆積物を確認するため、エネルギー分散型

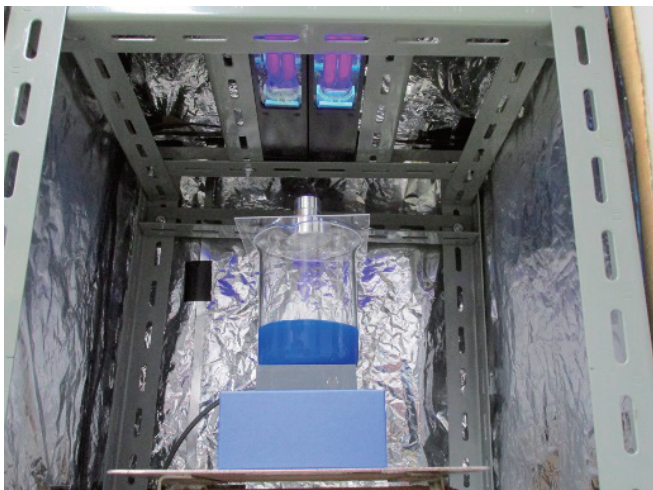


図1 メチレンブルー分解試験

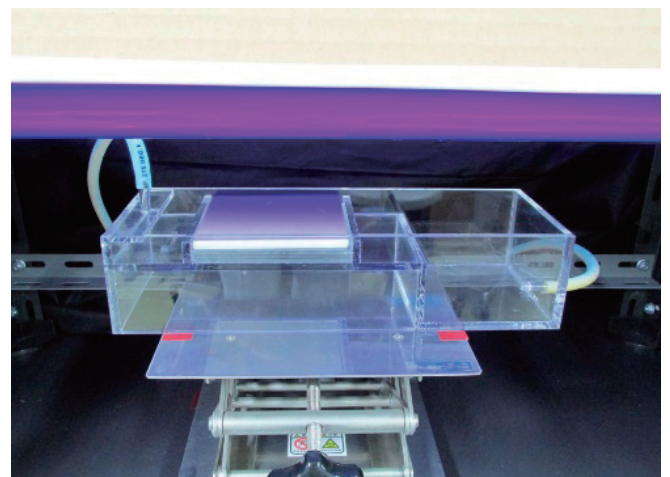


図2 ジメチルスルホキシド分解試験

X線分析(EDX:サーモフィッシャー製,Noran system7)で測定した。シリカに担持した酸化チタン含有量を蛍光X線分析装置(XRF:パナリティカル製,MagiX PRO)を用いてチタンとシリカを分析し、 TiO_2 と SiO_2 の含有量を算出した。シリカ粉末の平均粒子径は、X線透過式粒度分布測定装置(Micromeritics製,Sedigraph5100)により測定した。酸化チタン被覆シリカ粉末の比表面積は、 200°C で真空脱ガス処理を行った後、窒素吸着によるBET3点法により、全自動ガス吸着測定装置(カンタクローム製,AUTOSORB-1)により測定した。

2.5 光触媒活性評価

2.5.1 分光光度計によるメチレンブルー水溶液の吸光度測定

各種作製した酸化チタン被覆シリカ粉末の光触媒活性は、メチレンブルー水溶液の吸光度変化から評価した。 300ml の石英ガラスビーカーに、評価試料(20mg)と 0.05mM メチレンブルー水溶液(100ml)を入れ、攪拌しながらブラックライト($9\text{W} \times 2$ 三共電気(株)製: $\lambda_{\text{max}} 368\text{nm}$,放射照度 0.38mW cm^{-2})を 4hr 照射した。照射後、懸濁液を遠心分離機にかけ、メチレンブルーの上澄み液のみ分取して分光光度計(UV-Vis/NIR;日立製,U-3300)で 664nm 付近の最大吸光度を測定し、評価試料へのメチレンブルーの吸着率を考慮することにより、メチレンブルーの分解率を求めた。なお、評価試料へのメチレンブルーの吸着率は、調製したメチレンブルー水溶液の吸光度と光触媒活性評価と同様の操作を暗所で行った場合の吸光度との差から求めた。比較のため、市販されている酸化チタン粉末(日本アエロジル(株)製:P25)と(石原産業(株)製:ST-01)も上記と同様に評価を行った。光触媒活性の比較は同じ試料重量で行った。

2.5.2 メタンスルホン酸の定量

転写紙により作製した成形体の光触媒活性は、光触媒表面から発生するヒドロキシルラジカル(以下、メタンスルホン酸)の生成量から評価した。成形体を 10ppm のジメチルスルホキシド(以下DMSO)水溶液 500ml 中に浸し、 500ml/min の流速で循環しつつ、成形体上部から紫外線($20\text{W} \times 2$ 三共電気(株)製: $\lambda_{\text{max}} 352\text{nm}$,放射照度 1.43mW cm^{-2})を照射した。照射後、 1hr , 3hr , 5hr 後に 10ml ずつ採取してイオンクロマトグラフ装置(IC:

サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製:ICS-1000型)で光触媒反応により生成するメタンスルホン酸(以下、MSA)を測定した。比較のため、市販されている酸化チタン粉末(日本アエロジル(株)製:P25)を用いて転写紙を作製し、その成形体も作製して同様な評価を行った。試験方法は、JISR1704(ファインセラミックス-活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法)に準拠した。

3. 結果及び考察

3.1 シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の形態

原料となるシリカ粉末と酸化焼成後の酸化チタン被覆シリカ粉末表面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。非晶質シリカ粉末(a)は、非常に微細であり凝集していることが観察された。石英粉末(c)は、平均粒子径が $4.4\mu\text{m}$ を示し、端部が尖った形状でその表面は滑らかな状態であることが観察された。クリストバライト粉末(e)は、平均粒子径が

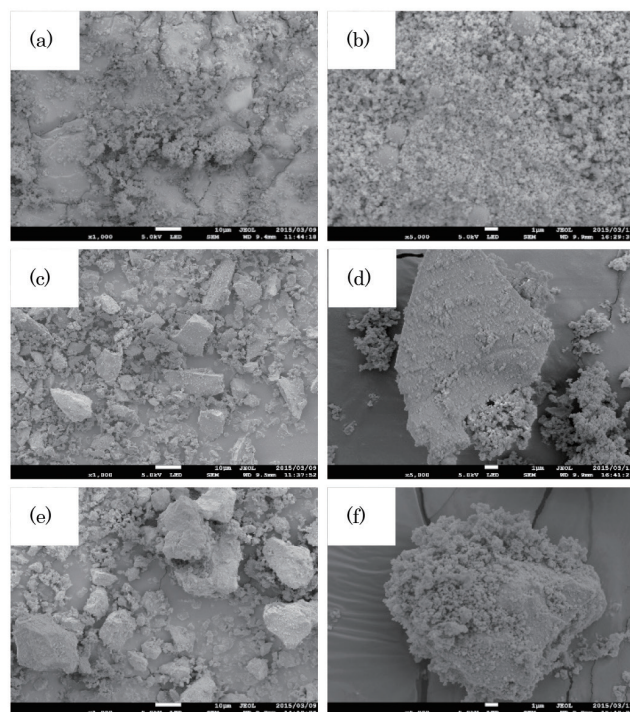


図3 各種シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の電子顕微鏡写真

- (a) 非晶質シリカ (b) 酸化チタン被覆非晶質シリカ
- (c) 石英 (d) 酸化チタン被覆石英
- (e) クリストバライト
- (f) 酸化チタン被覆クリストバライト

4.7 μm を示し、不定形の形状であることが観察された。酸化チタンを被覆した非晶質シリカ粉末 (b) は、微細な球状のシリカと酸化チタンが混ざりあっているような状態で堆積していることが観察された。酸化チタンを被覆した石英粉末 (d) は、石英粉末表面よりも、その周囲に酸化チタンが堆積していることが確認された。一方、酸化チタンを被覆したクリストバライト粉末 (f) は、クリストバライト粉末表面に微細な酸化チタンが多く堆積していることが観察された。

図4に酸化チタンを被覆したクリストバライト粉末のSEM-EDXによる観察結果を示す。クリストバライト粉末上に堆積した部分は、チタンの分布が確認され、EDXスペクトルにおいてチタンの特性X線ピークが検出された。このようにシリカ粉末表面の堆積物は、酸化チタンであることをSEM-EDXで確認した。

3.2 シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末の結晶相

基材として非晶質シリカ、石英及びクリストバ

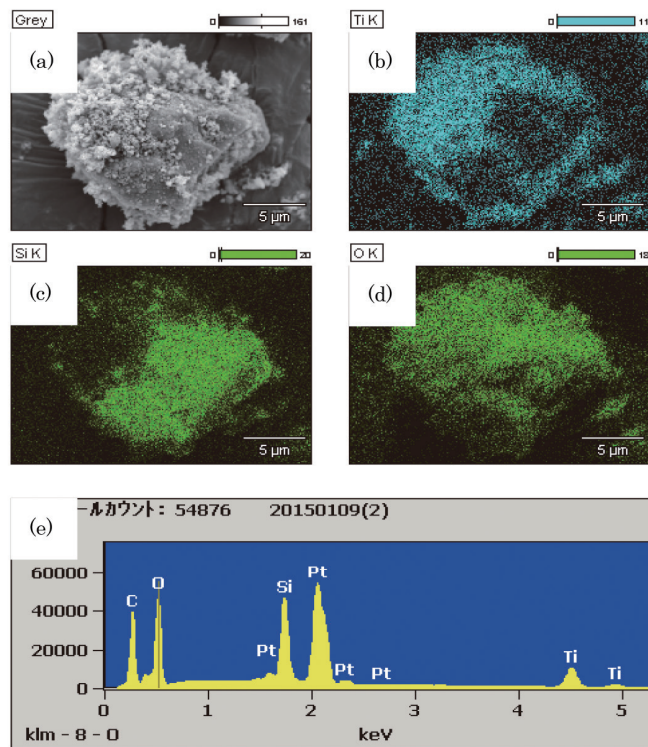


図4 酸化チタン被覆シリカ (クリストバライト) 粉末のSEM-EDX測定結果

(a) 電子顕微鏡写真 (b)Ti マップ像 (c) Si マップ像 (d) O マップ像 (e)EDX スペクトル

イトをそれぞれ用い、これらに酸化チタンの前駆体を被覆し、775 $^{\circ}\text{C}$ で酸化焼成した粉末のX線回折パターンを図5、図6及び図7にそれぞれ示す。基材として非晶質シリカを用いると、アナターゼ相の単一相 (TiO_2) が生成していることがわかった。また、結晶化したシリカのピークは観察されなかった。次に基材として石英粉末を用いるとアナターゼ相と高温で安定なルチル相の混相を示すことがわかった。次に基材として用いたクリストバライトは、クリス

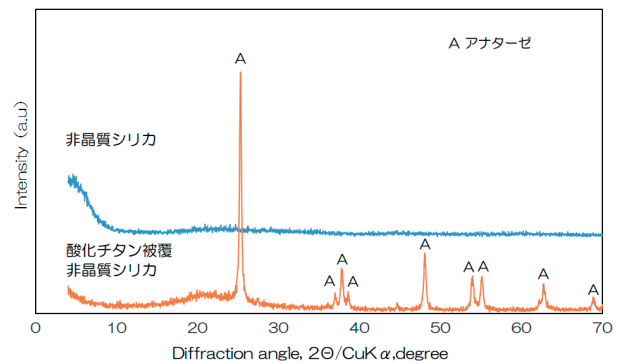


図5 非晶質シリカ粉末と酸化チタン被覆シリカ粉末のXRDパターン

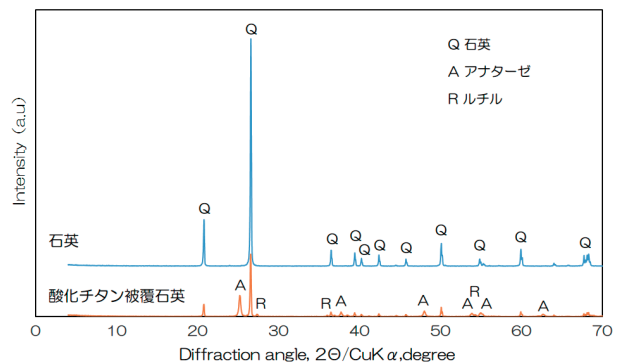


図6 石英粉末と酸化チタン被覆石英粉末のXRDパターン

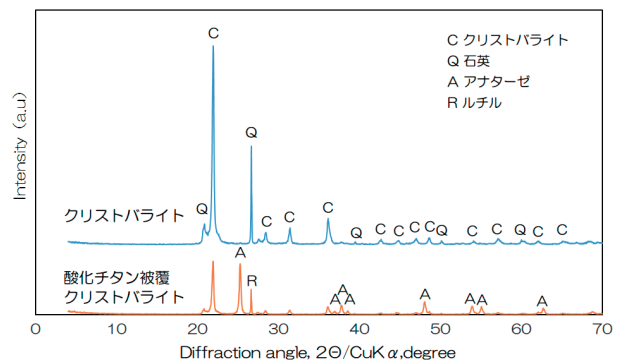


図7 クリストバライト粉末と酸化チタン被覆クリストバライト粉末のXRDパターン

トバライト相と石英相の混相から成ることがわかった。775℃で酸化焼成後はアナターゼ相を示し、高温で安定なルチル相のピークも観察された。

3.3 酸化チタン被覆シリカ粉末の光触媒活性

結晶質シリカの結晶相を変えた場合のメチレンブルー分解率を図8に示す。メチレンブルーの分解率は、クリストバライト粉末を基材にした場合が最も高い結果を示した。トリジマイト、石英、クリストバライト上に担持した酸化チタンのアナターゼ相(101)の半価幅は、それぞれ、0.4°、0.26°、0.23°を示した。トリジマイト上に担持した酸化チタンの結晶構造は、単一のアナターゼ相を示したが、石英とクリストバライトを基材にした場合の酸化チタンの結晶構造は、アナターゼ相とルチル相の混相を示した。トリジマイト、石英、クリストバライトに担持した酸化チタン含有量は、それぞれ43.8wt%、42.4wt%、45.9wt%を示した。これらの結果から、メチレンブルーの分解率を向上するには、酸化チタンのアナターゼ相の結晶性を改善し、半価幅を小さくすること、また、アナターゼ相とルチル相の混相を形成し、かつ酸化チタンを多く含むことが必要で

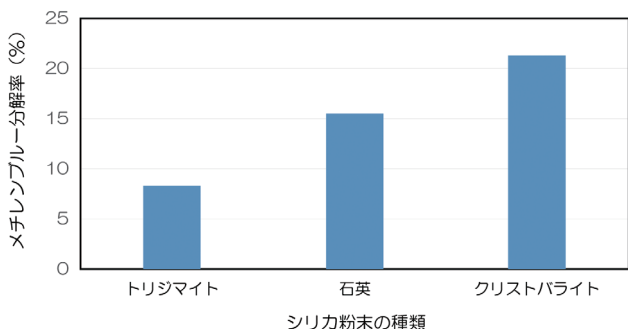


図8 酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率の基材依存性

あると考えられる。

次に、スケールアップした酸化チタン被覆シリカ粉末(約2kg)の特性評価を行った。その結果を表1に示す。酸化チタン被覆シリカ粉末は、P25やST-01よりも酸化チタン含有量が少なく、比表面積も小さかったが、メチレンブルー分解率が高くなった。特に、クリストバライトを基材とした場合にメチレンブルー分解率が最も高い結果を示した。この理由としては、熱処理を行うことで結晶性の高い酸化チタンが生成していることと、シリカの光透過性などがメチレンブルーの分解率に影響を及ぼしているものと考えられる。

3.4 酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に混合金属錯体等を担持後焼成した粉末の光触媒活性

光触媒活性を更に向上し、水中に含まれる有機物等の分解を促進するため、酸化チタン被覆シリカに各種混合金属錯体等を担持した。酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に混合金属錯体を担持後焼成した試料のメチレンブルー分解率を図9に示す。白金(II)-銀(I)錯体を0.2wt%を担持後焼成し

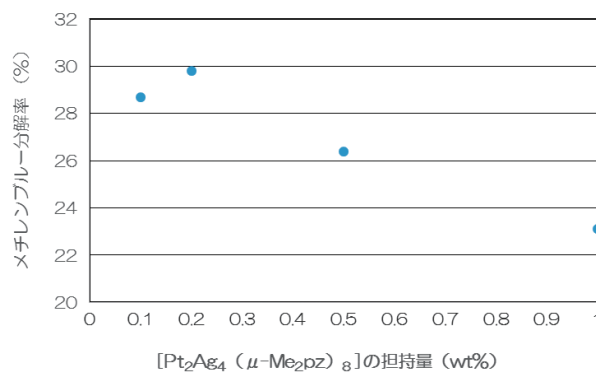


図9 白金(II)-銀(I)錯体を担持後焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率

表1 市販酸化チタン粉末と調製(約2kg)した酸化チタン被覆シリカ粉末の特性

各種粉末	メチレンブルー分解率 (%)	比表面積 (m ² /g)	酸化チタン (wt%)
P25	34.5	50.3	99.5
ST-01	6.4	334	93.5
酸化チタン被覆非晶質シリカ	41.0	32.3	43.1
酸化チタン被覆石英	42.3	10.3	45.2
酸化チタン被覆クリストバライト	45.1	16.2	45.4

た酸化チタン被覆シリカ粉末が最も高いメチレンブルー分解率を示した。0.5wt%以上白金(II)-銀(I)錯体を添加しても、メチレンブルー分解率が向上しないため、最適な添加量は0.2wt%付近であると考えられる。

次に、各種金属錯体等を酸化チタン被覆シリカ(石英)粉末に0.2wt%担持後焼成した粉末のメチレンブルー分解率を図10に示す。なお、図10の結果は少量調製した試料のメチレンブルー分解率を示し、表1は調製方法を最適化してスケールアップした試料の粉体特性結果を示す。(2,2'-ビピリジン)(o-フェニレンジアミン)白金(II)塩化物、白金(II)-銀(I)錯体をそれぞれ担持後焼成した粉末

は、酸化チタン被覆シリカ粉末のみ(Standard)よりもメチレンブルー分解率は向上した。白金(II)-銀(I)錯体を担持して焼成した粉末が最も高いメチレンブルー分解率を示した。そこで、白金と銀が1対2となるよう調製した試料($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O + AgBF_4$)を担持後焼成した粉末でもメチレンブルー分解率を確認したが、この試料は最も低いメチレンブルー分解率を示した。この理由として、酸化チタン被覆シリカ粉末上に白金と銀が不均一に分布しているため、メチレンブルー分解率が低下したと考えられる。白金(II)-銀(I)錯体を用いると、光触媒活性が向上したため、活魚水槽等の水中に含まれる有機物の分解を促進することが期待される。

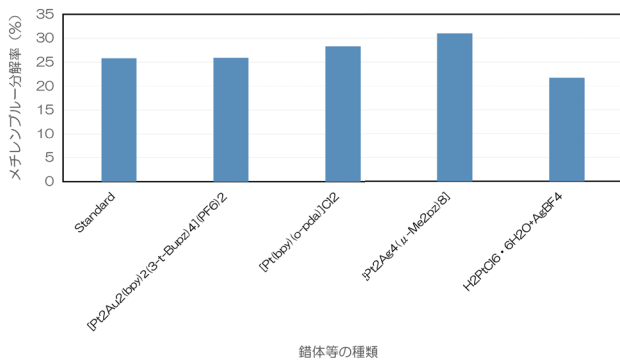


図10 各種混合金属錯体等を担持後焼成した酸化チタン被覆シリカ粉末のメチレンブルー分解率
Standard: 酸化チタン被覆シリカ粉末のみ

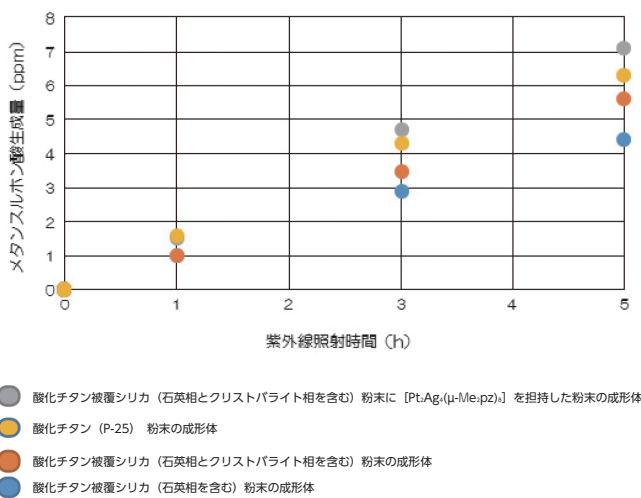


図11 各種成形体のメタンスルホン酸生成量測定結果

3.5 酸化チタン被覆シリカ粉末等を含む転写紙を利用した被膜の光触媒活性

各種調製した酸化チタン被覆シリカ粉末や酸化チタン(P25)粉末を利用して、それぞれ作製した転写紙を、板ガラスに貼り付けて焼成した被膜のMSA生成量測定結果を図11に示す。5時間後のMSA生成量が最も多かった被膜は、酸化チタン被覆クリストバライトに白金(II)-銀(I)錯体を担持した粉末を用いた被膜となった。次に、MSAの生成量が多かった被膜は、酸化チタン(P25)粉末を利用した被膜となった。酸化チタン粉末に貴金属を担持して光触媒活性を向上する研究は、以前から行われている⁶⁻⁷⁾。つまり、今回作製した酸化チタン被覆シリカ粉末に混合金属錯体を用いた被膜は、DMSOの分解に有効であり、貴金属担持による触媒活性向上が示された。作製した被膜の酸化チタン含有量は、P25を用いて作製した被膜の約1/2以下の含有量であったが、MSAの生成量は多くっており、酸化チタン表面から、より多くのヒドロキシルラジカルが生成したことを示している。

3.6 光触媒モジュールの改良

平成25年度に組み上げた光触媒モジュール装置と平成26年度に改良した光触媒モジュール装置の外観を図12に示す。赤枠で示した光触媒モジュールのサイズは、140mmφ×500mmで、モジュール内部に光触媒を焼き付けた中空ガラス棒(20mmφ×400mm)が8本充填されている。緑枠で示した新規に改良した光触媒モジュールのサイズは、

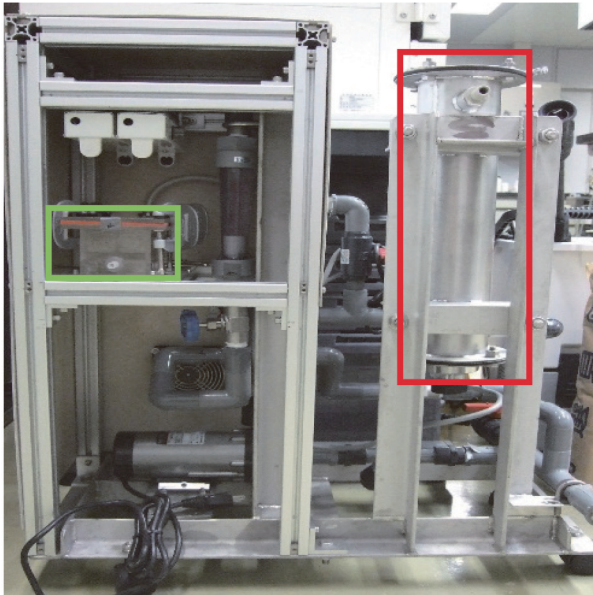


図 12 改良した光触媒モジュール装置
(緑：改良モジュール、赤：既設モジュール)

90mm × 260mm で、50mm × 50mm × 5mm のタイル表面に光触媒を焼き付けたものが 4 枚充填している。既設モジュールと改良モジュールの組合せによる水質浄化も可能となった。改良した光触媒モジュールの消費電力 (6W) は、既設モジュールの消費電力 (13.5W) と比べて抑えてあり、モジュール自体の取付けおよび取外しも容易であるため、種々の水質浄化装置へ組込みが可能となった。

4. まとめ

光触媒により有機物分解を促進して、活魚輸送装置の海水浄化効率を向上し、長時間の活魚輸送を実現することを目的に種々の条件で調製した光触媒材料とその材料を用いた被膜の光触媒活性等を調べた。結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 種々のシリカ粉末の中でクリストバライト (結晶相として石英とクリストバライトの混相) を基材に用いると、メチレンブルー分解率が最も向上した。
- (2) 調製 (約 2kg) した酸化チタン被覆シリカ (非晶質シリカ、石英、クリストバライト) 粉末は、市販品の酸化チタン粉末 (P25、ST-01) よりもメチレンブルー分解率が高くなった。
- (3) 酸化チタン被覆シリカ粉末に、白金 (Ⅱ) - 銀 (Ⅰ) 錯体を担持した粉末を含む転写紙を用いて作製した被膜は、ヒドロキシルラジ

カルの生成量が最も多くなることがわかった。

以上のことから、作製した光触媒粉末とその粉末を用いた被膜の光触媒活性は市販されている光触媒 (P25) よりも高いことを確認した。今後、光触媒を利用して水中での有機物分解を効率的に進めるためには、光触媒自体の活性向上や光源等との組合せ方法を最適化して、浄化システムとしての分解反応速度の向上を図る必要があると考えられる。

付 記

本研究は、長崎県産業労働部戦略プロジェクト研究「海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発」(平成 24 ~ 26 年度) の中で行われたことを付記する。

謝 辞

転写紙を用いた成形体の活性酸素生成量測定の一部は、長崎県工業技術センターの装置を使用させて頂きました。装置担当者の大脇博樹専門研究員に対して、ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 山下和樹, 山尾正博, 細野賢治 対中国水産物輸出の現状 報告資料 PDF p13
- 2) 阿部久雄, 永石雅基 平成 24 年度長崎県窯業技術センター研究報告
- 3) H. Nishikawa, Y. Takahara Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ bead, J. Mol. Catal. A: Chem., 172, 247-251 (2001)
- 4) Ki Do Kim, Hyun Joo Bae, Hee Taik Kim Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng.Aspects 224, 119-126 (2003)
- 5) S karino, H Abe, J Hojo, Materials Science Forum Vols.544-545 (2007)
- 6) 特開 2003-251196 号公報 (2003)
- 7) 西川貴志 色材 77 [10], 446-450 (2004)