

## — 経常研究 —

## 機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究

研究開発科 狩野伸自  
 応用技術科 阿部久雄

## 1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な化学物質を水や炭酸ガスにまで分解することができる。光触媒は応用範囲が広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。現在、最も一般的な光触媒は酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）で、安価で耐久性に優れ、資源的に豊富で入手しやすく食品添加物としても利用されている。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルッカイトという3種類の結晶形があり、このうちアナターゼが最も光触媒活性を示すと言われている。光触媒用として市販されている試料のほとんどがアナターゼ型の結晶形になっている。

本研究では、県内の高純度シリカ製造の副生成物として廃棄されている非晶質な微粒シリカにチタンアルコキシド溶液の加水分解により表面被覆を施し、高温焼成することで液相中で高い光触媒活性を示す機能性超微粒子材料（粉末・多孔体）を開発することを目的としている。本稿は、中間報告として機能性超微粒子の粉体特性と光触媒活性及び開発品の試作例について報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 機能性超微粒子の作製

光触媒機能を示す超微粒子粉末は、図1に示すフローで作製した。未処理の非晶質シリカ微粒子（以下シリカ微粒子）を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下アルコキシド）溶液を加えて溶解させた後、室温で蒸留水を加えアルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子を表面被覆後に遠心分離機で固液分離した。分離した個体を乾燥した後、 $600^\circ\text{C}$ ～ $1300^\circ\text{C}$ で酸化もしくは還元雰囲気により焼成し白色粉末試料を得た。

## 2.2 光触媒活性（色素分解能力）の評価

得られた試料は、所定量（ $0.02\text{g}$ ）秤量し、暗室で $0.05\text{mM}$ に希釈したメチレンブルー溶液（ $100\text{ml}$ ）中に加えて、攪拌しながら $0.045\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度で4時間照射した。その後遠心分離機で $3000\text{rpm}$ ×25分間固液分離後メチレンブルー溶液のみを分取し、自記分光光度計でメチレンブルー溶液の吸光度を測定した。反応前後の吸光度の低下率と紫外線を照射しないで同様の評価を行った吸着率との差から色素分解能力を算出した。

## 3. 結果および考察

## 3.1 機能性超微粒子の粉体特性

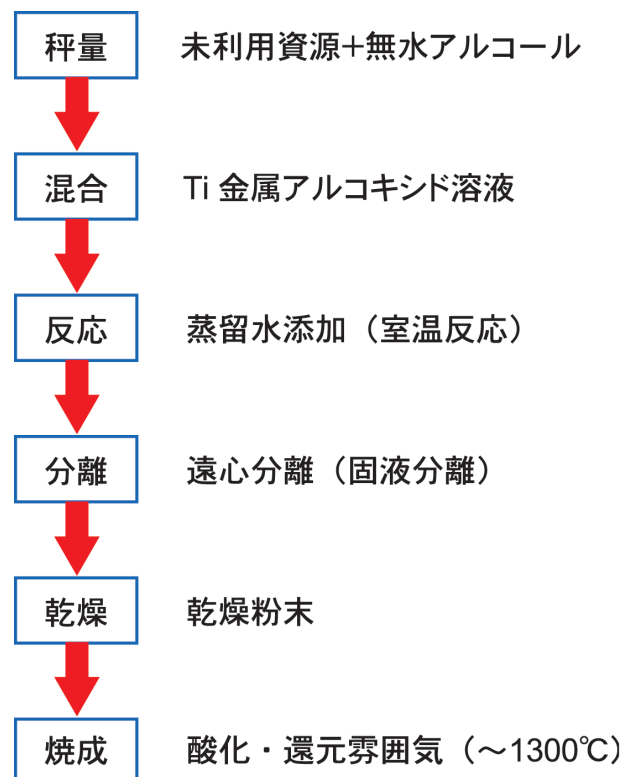


図1 機能性超微粒子の作製フロー



図2 未利用資源の表面観察

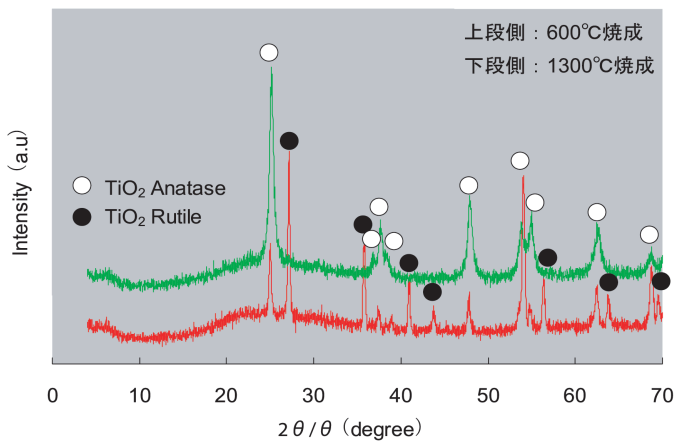
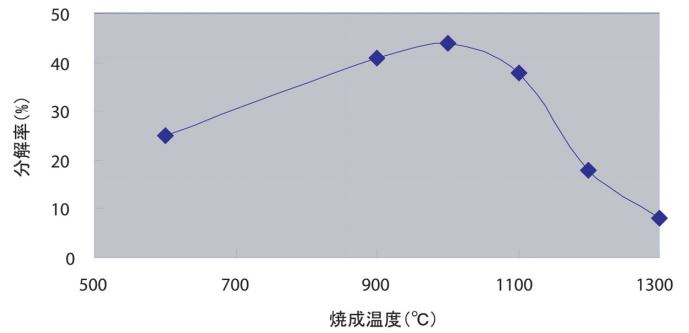


図3 各温度で焼成した粉末のX線回折測定結果

シリカ微粒子は図2に示すように球状で粒径が10～300nm（平均粒子径100nm）である。SiO<sub>2</sub>として99.3%と純度が高く、X線回折ではピークは存在しないことから非晶質であることが確認された。600°Cと1300°Cの酸化焼成した粉末のX線回折測定結果を図3に示す。図から600°Cで焼成した粉末も1300°Cで焼成した粉末も、低温型のアナターゼ相が生成していることが確認できた。シリカ微粒子の表面に担持されたチタンははじめ水酸化物になっているが加熱によって脱水し、酸化チタンとなる。酸化チタンの結晶は低温ではアナターゼ相であるが、600°C程度に加熱するとルチル相に変化するものが現れる。今回は1300°Cで熱処理を行っても尚もアナターゼ相が残存したことから酸化チタンの担体であるシリカ微粒子が何らかの変態抑制効果を持っていたものと考えられる。



メチレンブルー濃度： 0.05 mM      試料濃度： 0.20 g/L  
紫外線強度： 0.045 mW / cm<sup>2</sup>      反応時間： 4 h

図4 焼成温度と色素分解率の関係



図5 開発品の試作例

### 3.2 機能性超微粒子の光触媒活性評価

高温焼成しても光触媒活性の高いアナターゼ相を維持することが判明した為、種々の温度で熱処理した試料の光触媒活性を調べた。その結果を図4に示す。1000°Cで焼成した試料が最も高い色素分解能力を示した。1000°Cより高温側で焼成した試料はシリカガラスの初期焼結が観察され、急激に比表面積が減少している為、分解率が低下していると考えられる。

### 3.3 開発試作品

機能性超微粒子粉末と結晶セルロースを用いて、押し出し成形品（写真右側）と鑄込み成形品（写真左側）の多孔質体の試作例を図5に示す。1000°Cで焼成しているが異臭や黒煙もなく、成形性にも大きな歪みもなく問題は見られなかった。今後は更に大型製品（300mm角）を試作する。