

酸化チタンコーティング剤の改良と環境浄化への応用

一ノ瀬弘道

ペルオキシチタン系コーティング剤中の不純物濃度がある一定以上になると、加熱や長期常温放置しても結晶化しないことが判明し、保存状態によらず長期間安定なペルオキシチタン系コーティング剤を合成することに成功した。また、ペルオキシチタン系コーティング剤と TiO_2 粉体の複合化を図り、光触媒活性が高い 1～数 μm の膜を得ることに成功した。また、この複合膜を用いた簡易な空気清浄機を試作し、VOC ガス分解性能の実用性を示した。また、陶磁器白釉上へ微細スプレーコーティングを行い、干渉色の影響がほとんどなく光触媒活性に優れた膜を形成する条件を明らかにした。

1. はじめに

光触媒である二酸化チタンは、抗菌、汚れ分解、セルフクリーニング、脱臭、大気浄化、水質浄化などの環境浄化材料として注目されている¹⁻⁵⁾。我々は、ペルオキシチタン系コーティング剤としてペルオキシチタン酸水溶液（以下、PTA 溶液と呼ぶ）とペルオキシ改質アナターゼゾル（以下、PA ゾルと呼ぶ）を開発し、これらを主原料としたコーティング膜が光触媒として優れた特性を持つことを明らかにしてきた⁶⁻¹³⁾。これらのペルオキシチタン系コーティング剤はすでに実用化されているが、更なる特性改善と利用方法の開発が急務となっている。今回は、それらの中から以下の3つの課題について報告する。

①一般に、二酸化チタンコーティング剤は長期安定性や熱安定性に乏しく、製品の流通期間や保管状態が問題となる場合がある。従来のペルオキシチタン系コーティング剤は比較的安定であるが、保存状態によっては劣化することが分かっている。今回は、コーティング剤の安定性に及ぼす不純物濃度の影響を調べ、安定性が非常に高いコーティング剤の開発を行った。

②二酸化チタン薄膜は、その膜厚が光触媒活性に大きな影響を及ぼすことが分かっており、我々は、PA ゾルへの粉末 TiO_2 複合によって、塗布量が

少なくとも触媒活性が高い薄膜を作成できることを報告してきた¹¹⁾。この粉体複合膜の作成方法を利用すれば、可視光応答型酸化チタン（粉体でもコーティング剤でも可能）を複合して可視光対応型コーティング剤さえも作成することができる。とくに、バインダー性能に優れる PTA 水溶液を用いれば成膜性に優れた塗布材料ができると考えられる。今回は、PTA 水溶液と通常の TiO_2 粉体との複合膜の評価を行った。また、実用性を実証するために大容量反応器中での VOC ガス分解性能を評価した。

③ガラス製品や有田焼等の白磁上に多量の酸化チタンコーティングを施すと、干渉色のために意匠性を損なってしまう問題がある。最近では、微細スプレー塗布による意匠性改善が行われているが、意匠性を重視するあまりコーティング量が少なすぎることもある。今回は、光触媒性能と意匠性がスプレー塗布量によってどのように変化するかを評価した。

2. 実験方法

2-1. PTA 水溶液の安定性の評価

NH_4^+ 濃度が 110、240、380、510、650、780ppm となるように調整した PTA 水溶液 ($0.1\text{mol}/\text{dm}^3$) を 100°C で 6 時間加熱した。また、加熱せずに 6

ヶ月間室内で放置した（期間中の温度範囲 8℃～36℃）。また、NH₄⁺濃度が 110ppm の PTA 水溶液中の塩素イオン濃度が 139、375、611、847ppm となるように NH₄Cl 水溶液（0.05mol/dm³）を添加して攪拌した後、密閉容器中で 100℃下、6 時間加熱した。処理後に得られた液体は、紫外可視分光測定を光路長 1cm で行った。また、40℃で乾燥した粉末について X 線回折と FT-IR によって結晶相とペルオキシ基（900cm⁻¹）の同定を行った。

2-2. 粉体 TiO₂ 複合膜の評価

PTA 水溶液（0.1mol/dm³）及び PA ゾル（0.1mol/dm³）中に TiO₂ 粉体（日本アエロジル社製 P25）を加え、攪拌、超音波処理によって分散させた。TiO₂ 添加量はコーティング剤中の全チタンを TiO₂ に換算した値に対して 0～50mass% となるようにした。得られた混合液を 15cm² のガラス基板上に塗布し、100℃で 5 時間乾燥した後に塗布量が 0.25mg/cm² となるようにした。膜表面の微構造は走査型顕微鏡で観察した。複合膜は 20 時間紫外線照射（1mW/cm²）と 100℃1 時間加熱の前処理を行い、1300ml のバッチ式反応容器を用いて 100ppm イソプロパノールガス（iPA）を分解させた。紫外線強度は 0.5mW/cm² で行った。

また、この複合膜の実用性を確認するために、以下の実験を行った。PA ゾル+P25TiO₂ 複合液を約 0.15mg/cm² となるように内面塗布した円筒形陶磁器（内径平均約 7cm、高さ 22cm、内面積 480cm²）の内部に 6WBLB ランプ 1 本を配し、下部より小型送風ファンで約 0.07m³/min の風量を送るだけの簡易空気清浄機を試作した（図 1）。この装置を 1.68m³ のアクリル製反応容器内で運転し、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アンモニアのガス分解試験を行った。

2-3. スプレーコーティング膜の評価

PTA 水溶液をディッピング、ハンドスプレー、

トリコン製エアブラシを使用して磁器白釉上にコーティングして 600℃で 30 分焼き付けた。スプレー1回の塗布重量は 0.01mg/cm² である。光学顕微鏡で膜表面を観察し、また、日本分光製色差計を用いてコーティングしない場合との色差を測定した。また、液相フィルム密着法（光触媒製品技術協議会）¹⁴⁾に基づき、3cm×3cm の試料表面上で 10ppm メチレンブルー0.1ml の分解を紫外線強度 1mW/cm² で 1 時間行い、その脱色変化から光触媒製品技術協議会自主規格光触媒性能基準によって合否判定した。

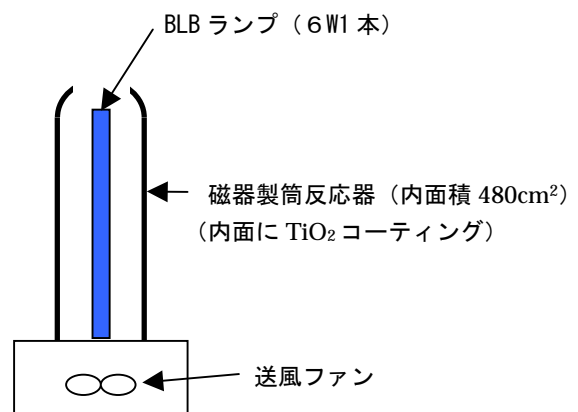
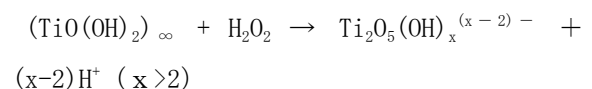


図 1. 簡易空気清浄機概念図。

3. 結果と考察

3-1. PTA 水溶液の安定性

不純物をほとんど含まないチタン酸へ過酸化水素水を適量添加すると、次のような反応でペルオキシ化が起こる。反応系は pH > 3 であり、ペルオキシチタン錯体アニオンが生成する^{13, 15)}。合成条件が適当でないと、重合して増粘や濁りを発生する傾向がある。



反応が終わって溶解した液体は不安定であり、ポリアニオン ((Ti₂O₅)_q(OH)_y^{(y-2q)-}, (2 < q/y)) か

表1 NH₄⁺濃度と PTA 水溶液の安定性 (Ti=0.1mol/dm³).

NH ₄ ⁺ 濃度 (ppm)	PTA 水溶液の性状		
	調整直後	100℃、6 時間後	室温 6 ヶ月後
110	黄色、透明 [○]	白色、半透明 [●]	白色、沈殿 [●]
240	黄色、透明 [○]	淡黄、半透明 [●]	淡黄、半透明 [●]
380	黄色、透明 [○]	変化なし [○]	黄、半透明 [●]
510	黄色、透明 [○]	変化なし [○]	変化なし [○]
650	黄色、透明 [○]	変化なし [○]	黄、やや半透明 [○]
780	黄色、透明 [○]	変化なし [○]	黄、やや半透明、粘性 [○]

○: 無定形 (アモルファス)

●: 結晶性あり (アナターゼあるいはルチルを含む)

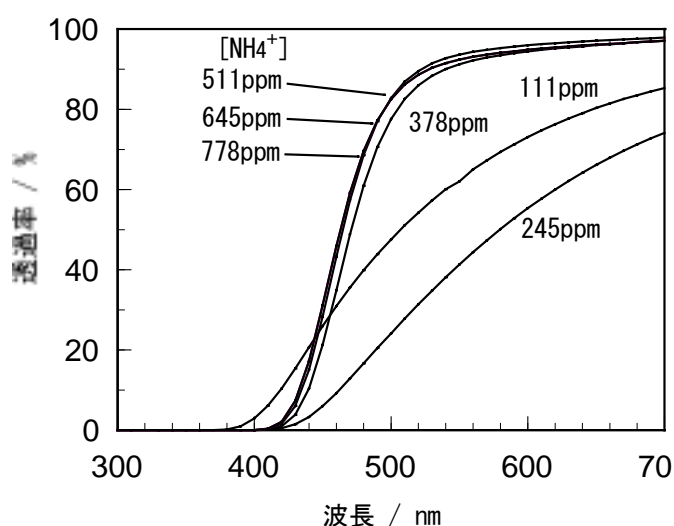


図2. 100℃で6時間加熱後の PTA 水溶液の紫外可視光透過率スペクトル.

らペルオキソチタン水和物 (Ti₂O₅(OH)₂) へ経時変化し、時間と共に増粘、微粒子析出、不完全な結晶化などが起こる。

このような液体をコーティング剤として利用すると、種々の重大な問題が発生する。たとえば、有機物上への2層コーティングにおいて下地コーティングに利用すると、結晶化が起こっ

て光触媒作用の遮断層としての働きがなくなり、コーティング膜が徐々に剥離してしまうことになる。まさに、補償問題にもなりかねないのである。また、液体自体が不安定なので性状が刻々変化し、コーティング膜の密着性や透明性などに重大な欠点を与えることがある。

我々は、この液体中の不純物としてアンモニウムイオンやあるいは他の不純物が適量存在すると PTA 水溶液として安定化されることを発見し、一連の化学反応を明らかにしてきた。これまでに、このような不純物と安定性の関係を明らかにした例はなく、その物質や製造方法は佐賀県の技術として実用化されている。一例として、不純物陽イオン (NH₄⁺) 濃度と PTA 水溶液の安定性について簡単に説明する。

表1にNH₄⁺濃度とPTA水溶液の安定性の関係を示す。NH₄⁺濃度が少なくなると加熱や長期常温放置によってアナターゼやルチルが結晶化してることが判明した。また、NH₄⁺濃度が多くなると、長期保存中に増粘や凝集微粒子の析出によって不透明になった。図2に100℃で6時間加熱後の紫外可視光透過率スペクトルを示す。NH₄⁺濃度が低いとアナターゼ超微粒子が生成して半透明の

ゾル状態となった。逆に、 NH_4^+ 濃度がある値以上の PTA 水溶液は変化せず非常に透明な液体であった。また、FT-IR 分析では、 NH_4^+ 濃度が 245ppm 以下であるとペルオキシ基の量はかなり少ないことが確認された。以上のことから、適正な NH_4^+ 濃度範囲でないとコーティング剤の劣化が生じることが判明した。この結果に基づき、 NH_4^+ 濃度を適正化した長期保存が可能なコーティング剤を開発することができた。

一方、PTA 水溶液中の陰イオン不純物濃度（塩素イオン）の影響を調べるために、塩化アンモニウム水溶液を PTA 水溶液に添加してその安定性を調べた。添加直後にペルオキシチタン水和物の析出ゲル化が起こり、まったくの不透明になった。この液体を加熱するとアナターゼに結晶化するが凝集沈殿してしまい、コーティング剤としては利用できなかった。以上のことから、塩素イオンはなるべく少ない方がコーティング剤の安定性には好都合であることが確認された。

3-2. TiO_2 粉体複合膜の特性

図 3 に PTA 水溶液+ TiO_2 粉末の膜の SEM 写真を示す。50% TiO_2 粉末を添加しても膜表面はほぼ平滑であった。以前報告した PA ゾル+ TiO_2 粉末のように、凝集した TiO_2 粉末が存在すると膜硬度が弱く、20mass%より多く TiO_2 粉末を添加すると触っただけで TiO_2 粉末が微量脱離した。しかし、高粘性 PTA を用いた場合は膜強度が高く、布による繰り返し磨耗 100 回でもほとんど変化がなかった。PTA 水溶液を用いると、一旦分散した TiO_2 粒子が再凝集しにくく高分散性の膜を形成し、PTA 膜の高いバインダー特性のために強固に密着するためであると考えられる。

図 4 に PTA 水溶液と PA ゾルに TiO_2 粉末をそれ

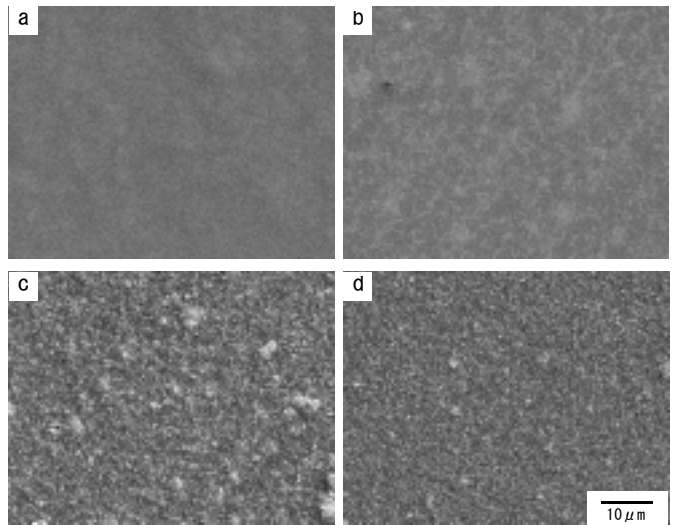


図 3. PTA 水溶液+P25 粉末複合膜の SEM 写真。P25 粉体添加量 a:0mass%, b:10mass%, c:33mass%, d:50mass%.

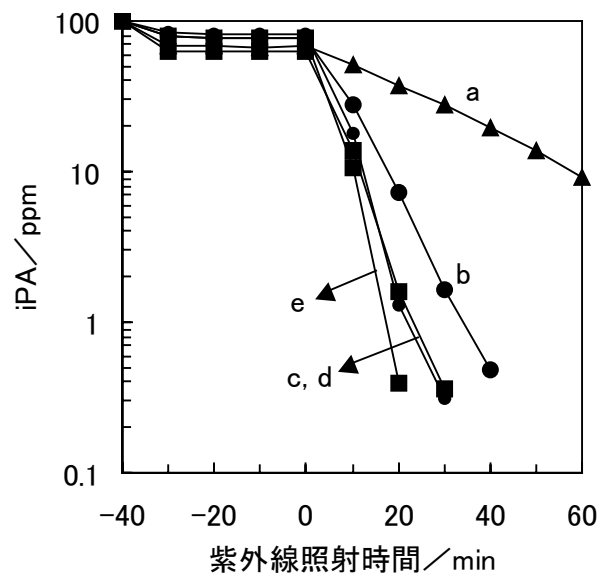


図 4. PTA 水溶液+P25 粉末複合膜及び PA ゾル+P25 粉末複合膜の iPA ガス分解挙動. a:PA ゾルのみ, b:PTA+33mass%P25, c:PTA+50mass%P25, d:PA+20mass%P25, e:PA+40mass%P25. 膜面積 = 15cm², ガス容量 = 1300ml, 紫外線強度 = 0.5mW/cm².

ぞれ添加した膜によるイソプロパノールガスの分解挙動を示す。コーティング膜は焼成していないので PTA 水溶液の部分は光触媒活性がない。それにも関わらず、PTA 水溶液+TiO₂ 粉末の膜は、PA ゴルのみの膜より高い活性を示し、また、50%TiO₂ 粉末添加の場合は PA ゴルに 20%添加した膜と同等な活性を示した。実用性から考えると、高密着性膜のコーティングするのは、PTA 水溶液を用いた方が容易である。さらに、粉末混合の場合は数 μm 以上の成膜まで行うことができる利点がある。膜自体は両者とも不透明になるが、高活性な膜が必要である大気浄化や水処理にはこれらの方法が非常に有効であることがわかった。

3-3. 簡易空気清浄機の VOC ガス分解試験

PA ゴル+P25TiO₂ 粉末 (20%) を塗布した簡易空気清浄機による約 1.68m³ の密閉容器内での VOC ガスの分解試験結果を図 5 に示す。ホルムアルデヒドガスの分解が最も早く、5 時間で 0.1ppm 以下まで分解した。アセトアルデヒドとアンモニアガ

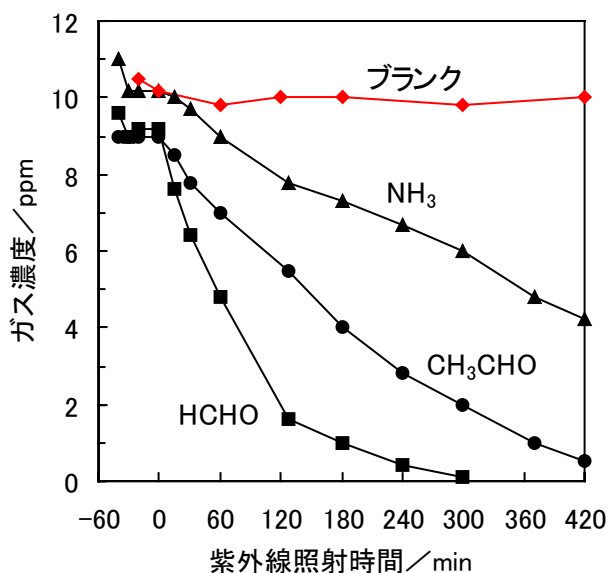


図 5. 簡易空気清浄機の VOC ガス分解性能
ガス体積=1.68m³, 光触媒面積=480cm², BLB6W1 本.

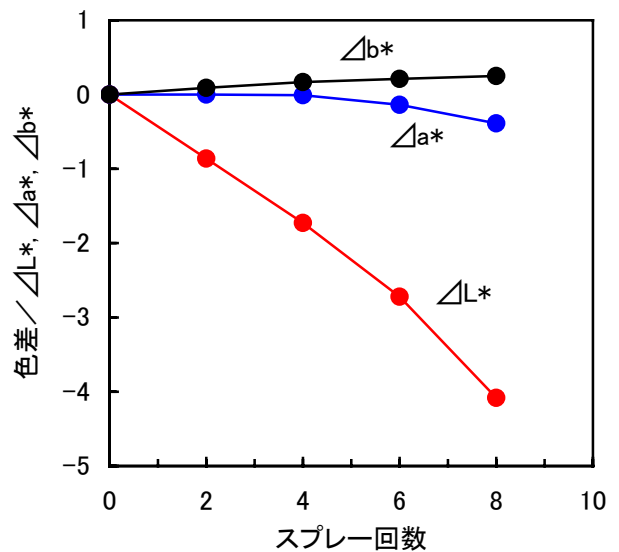


図 6. 磁器上への酸化チタンコーティング剤のスプレー回数と色差変化.

スも徐々に分解し、VOC ガス分解用のコーティング液として有効であることが示唆された。光触媒をコーティングは陶磁器釉上のみであり、表面積を増やした内部構造とすれば、さらに光触媒効率が向上するものと考えられる。

3-4. 塗布法の相異による色差変化

磁器 (白釉) 上への酸化チタンコーティング剤のスプレー回数と色差変化を図 6 に示す。以前、報告したとおり食器洗浄器 1000 回以上の耐久性が得られる焼付け温度は、600℃であったので同じ温度で処理したサンプルを用いた。また、PTA 水溶液のスプレー塗布を 20 回行い、100℃で乾燥したときの膜重量は約 0.2mg/cm²であったので、1 回の塗布重量は 0.01mg/cm²ということになる。スプレー回数を増やしても Δa^* と Δb^* の値はそれほど大きな変化はなかったが、 ΔL^* (=明度差) が大きく低下することが判明した。肉眼では 8 回以上塗布すると明度の低下が目立ち意匠性を損なう可

表2. 酸化チタンコーティングした陶磁器の光触媒活性テスト.

液相フィルム密着試験法(光触媒製品技術協議会). 10ppm メチレンブルー0.1mlを $3 \times 3\text{cm}^2$ 上で 1 時間分解。紫外線強度 = $1\text{mW}/\text{cm}^2$.

スプレーコーティング回数	0	2	4	8
メチレンブルーの分解状態	変化なし	少し残留	残留なし	残留なし
光触媒活性の判定	×	△	○	○

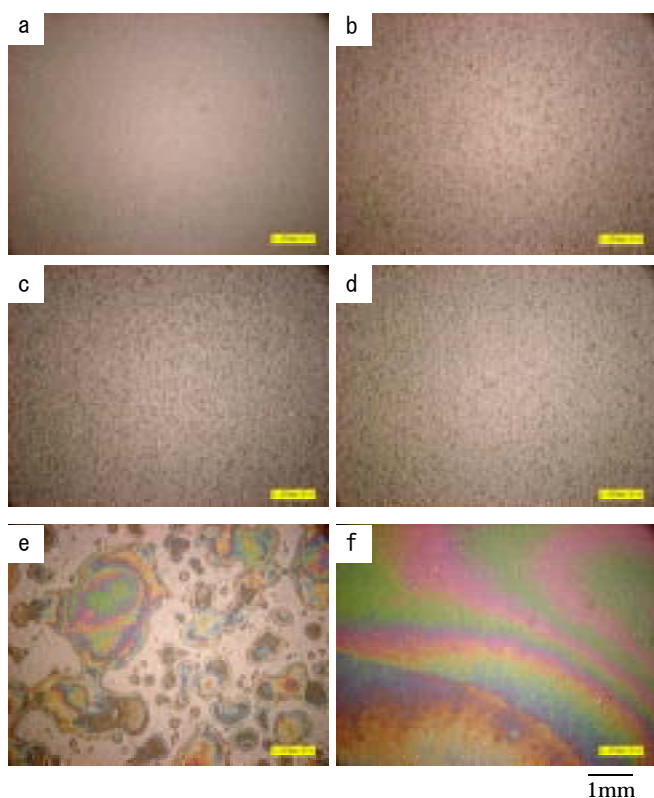


図7. 磁器上への酸化チタンコーティング状態.
a: コーティングなし, b: 2回スプレー, c: 4回スプレー, d: 8回スプレー, e: ハンドスプレー1回, f: ディッピング.

性能があるので、実用的には8回以下が望ましいと考えられる。表2に光触媒製品技術協議会の液相フィルム密着法でメチレンブルー水溶液を分解させ、1時間以内で脱色できるかどうかを調べた結果を示す。スプレー回数4回以上でメチレンブルー

を完全に脱色させることができ、光触媒製品技術協議会の基準値をクリアできることが分かった。

図7にスプレー塗布、ハンドスプレー塗布、ディッピングコーティングした膜表面の光学顕微鏡写真を示す。スプレーコーティングしたものは $100\mu\text{m}$ 以下の島状に微細コーティングされているものが折り重なっているために生じる微小の凹凸が干渉色の影響を押さえていることが分かる。ハンドスプレーやディッピングコーティングしたものは不均一で膜厚が大きく干渉色が顕著に現れている。実用的には微細スプレーコーティングを行うことが有効であることが分かった。

4. まとめ

ペルオキシチタン系コーティング剤は、ある濃度範囲の不純物陽イオンで安定化され、長期安定化することを明らかにした。また、ペルオキシチタン系コーティング剤と TiO_2 粉体との複合によって、光触媒性能に優れた膜が形成できることを示し、大容量ガスの分解試験によってその実用性を実証した。また、微細スプレー塗布によって基材の意匠性を損なわない良好な光触媒膜が得られることを示し、二次製品化への有効な指針を示すことができた。

参考文献

- 1) 埜田博史, トコトンやさしい光触媒の本, 日刊工業新聞社 (2002).
- 2) 竹内浩士ら編書, 光触媒ビジネス最前線, 工業調査会 (2001).
- 3) 藤嶋昭ら共書, 光クリーン革命, シーエムシー (1997).
- 4) 藤嶋昭ら共書, 光触媒のしくみ, 日本実業出版社 (2000).
- 5) 工業材料, 日刊工業新聞社 45, 10 (1997), 47, 6 (1999), 49, 7 (2001).
- 6) 一ノ瀬弘道, 塗装と塗料, 1996, 11, 27-31 (1996).
- 7) 一ノ瀬弘道, 食品機械装置, 35, 12, 70-77 (1998).
- 8) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 715-18 (1996).
- 9) H. Ichinose, A. Kawahara and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 914-17 (1996).
- 10) H. Ichinose and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 344-47 (1998).
- 11) 一ノ瀬弘道, 勝木宏昭, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 73-77 (1999).
- 12) 一ノ瀬弘道, セラミックス, 36, 586-87 (2001).
- 13) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Sol-Gel Sci. Tech., 22, 33-40 (2001).
- 14) <http://www.photocatalysis.com>, 光触媒製品技術協議会 HP.
- 15) J. Mühlebach, K. Müller and G. Schwarzenbach, Inorg. Chem., 9, 2381-90 (1970).