

## 微構造制御光触媒材料の開発と応用

一ノ瀬弘道

これまで開発してきたペルオキシチタン系コーティング剤の基本的な反応過程をまとめた。また、蛍光灯下でのペルオキシ改質アナターゼゾルの光触媒活性を測定した。また、従来のペルオキシ改質アナターゼゾルの可視光活性を定性的に確認するために短波長カットフィルターを通した蛍光灯の光で色素の分解試験を行った。

### 1. はじめに

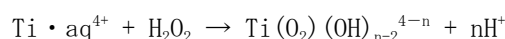
我々は透明で密着性に優れた光触媒膜用の酸化チタンコーティング剤として不純物制御したペルオキシチタン酸水溶液とペルオキシ改質アナターゼゾル等を開発し、その企業化、応用開発と普及を行ってきた。それらは中性で不純物が少なく環境を汚さない安全性と長期安定性等の高い実用性を合わせ持っており、ペルオキシチタン系コーティング剤として広く利用されるようになってきた<sup>1)</sup>。しかし、そのペルオキシチタン化合物の反応過程については詳しく述べた文献がほとんどない。ここでは、これまでの研究で確認された工程と推定されるペルオキシチタン化合物の反応過程と化学安定性についてまとめた。

また、光触媒の現場施工では屋外における防汚や大気汚染物質固定化などだけでなく、屋内でも抗菌や脱臭などを目的とした実用化がなされている。しかし、屋内は光触媒が必要とする紫外線強度が弱く見かけの効果がまったくわからない場合もありうる。したがって、既存の光だけを前提にした現場施工、とりわけ屋内の場合にはどの程度の効果が期待できるのか事前の検証が必要となる。屋内の光源には主に蛍光灯が用いられるが、低い照度下での効果を求められることもある。本研究では蛍光灯下でのペルオキシ改質アナターゼゾルの光触媒活性を色素分解で確かめた。

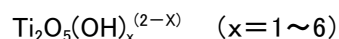
一方、可視光応答型の酸化チタンが最近注目されているが、太陽電池などに利用される色素増感型、酸素欠損型、NやSなどのBサイト置換型、Crなどのイオン注入型、TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>型、ルチル/金属助触媒、ブルックライト型など種々のタイプが提案されているが<sup>2)</sup>。しかし、実際の可視光活性は紫外光活性と比較してそれほど高いとは言い難い。また、可視光活性酸化チタンはほとんどが粉体であり、コーティング剤としてはあまり市販されていない。従来の二酸化チタンでもそのバンドギャップエネルギーに近い可視光によってもわずかに可視光活性が認められることは周知の事実であるが、ペルオキシチタン系コーティング剤の可視光下での光触媒活性の有無はまだ検証されていない。本研究では、従来のペルオキシ改質アナターゼゾルコーティング剤の可視光活性を色素分解法で測定し、可視光下での利用価値を確認した。

### 2. ペルオキシチタン化合物の反応と安定性

TiCl<sub>4</sub>などの水溶性チタン化合物の水溶液に過酸化水素を添加すると、pH<1 では次の反応が起こる。



pH>1 では次の二核錯体 (dinuclear complex) を生成すると考えられている<sup>3)</sup>。



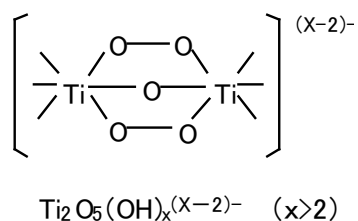
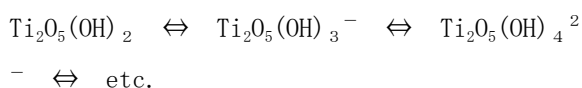
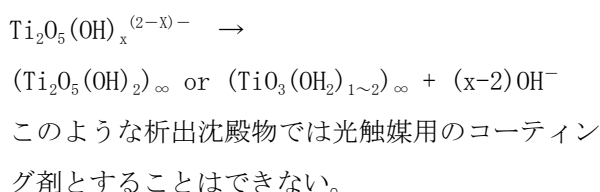


図1. ペルオキシチタン錯体アニオンの推定構造.

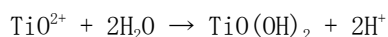
pH>3 では X>2 でアニオンとなり、その構造は図1のように平面的になると考えられている。この構造こそがコーティング剤で利用する場合の配向性やアナターゼゾルの異方性の原因となると考えられる。また、pH>3 では pH によって次の平衡が起こるとされている。



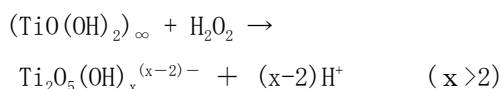
これらの化学種はペルオキシチタン錯体アニオンであるが、不安定で時間と共に次のペルオキシチタン水和物の黄色い沈殿を生成する。この反応は pH が大きいとその速度が速くなる。



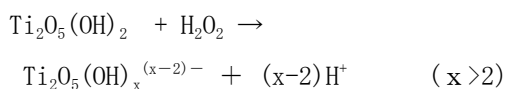
一方、チタン塩化合物水溶液などから得られるチタン酸は以下のような反応によって生成する。



このチタン酸に過酸化水素を作用させるとペルオキシチタン錯体イオンへ溶解していくと考えられる<sup>4)</sup>。



また、ペルオキシチタン水和物からも同様に

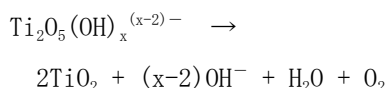


となる<sup>5)</sup>。しかし、このペルオキシチタン錯体イ

オンは不安定であり、過酸化水素が共存しなくなると重合してポリアニオン  $(\text{Ti}_2\text{O}_5)_q(\text{OH})_y^{(y-2q)-}$  ( $2 < q/y$ ) やペルオキシチタン水和物  $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  への経時変化が起こり、最終的には結晶性が悪いアナターゼへの変化や沈殿などが常温でも起こることになる。

このペルオキシチタン錯体の不安定性は、一定濃度の  $\text{NH}_4^+$  (アルカリ金属イオンでもよいが不適の場合あり) を共存させることにより解消することができ、長期安定なコーティング剤として利用できるようになることを当センターで突き止めた<sup>6)</sup>。これはペルオキシチタン錯体アニオン、ポリアニオン、ペルオキシチタン水和物などが共存した透明液と考えられ、上記の不純物で安定化されているものであり、ペルオキシチタン酸水溶液と呼んでいる。

また、ある一定のペルオキシチタン酸水溶液やペルオキシチタン水和物を加熱すると次のような反応によって異方性が高いアナターゼ結晶のゾルが生成することを見出した<sup>4,5)</sup>。



アナターゼゾル中に残存したペルオキシ基はアナターゼ微粒子の表面電位の絶対値を大きくする効果があり、酸化チタンの等電点に近い弱塩基性であっても安定に分散したままでいられるという特徴がある。このゾルをペルオキシ改質アナターゼゾルと呼んでいる。後述するように、この方法で合成されたアナターゼゾルは400nm以上の可視光下においてもある程度の光触媒活性が認められている。

また、塩基性物質の共存下で酸化チタンや金属チタンなどに過酸化水素水を添加するとペルオキシチタン錯体水溶液への溶解が起こる。その溶解限界濃度は図2のように塩基性物質の量

に応じて増大する。さらにイオン濃度を制御することによって安定なペルオキシチタン酸水溶液が得られることを見出した<sup>6)</sup>。

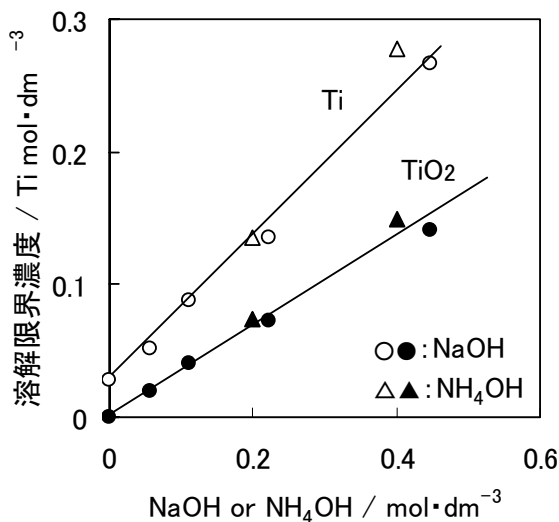
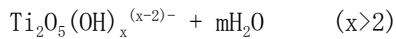


図2. 過酸化水素水への溶解限界濃度.

以上のようなペルオキシチタン化合物の反応過程を利用したペルオキシチタン系コーティング剤やその製造方法などは既に権利化されているが、実際の工業的な合成工程においてはさらに詳細でさまざまなノウハウが用いられている。さらに、金属(V)ドーピング<sup>6)</sup>、金属助触媒担持、金属酸化物混合<sup>6)</sup>などが提案されて利用されようとしている。

### 3. 蛍光灯による色素分解試験

#### 3-1 実験方法

図3にメチレンブルーへのペルオキシ改質アナターゼゾル混合による吸収スペクトルの変化を示す。光触媒による分解評価で用いられる色素はメチレンブルー (MB) が一般的であるが、図のようにペルオキシ改質アナターゼゾルと混合するとMBの吸収波長がシフトしてしまう。ペルオキシ改質

アナターゼゾル膜上での MB の吸収波長の変化も同様であり、色差計で測定すると退色現象と光触媒活性の相関性を色差では線形的に表し難くなる傾向があった。そこで、測定に利用する色素は赤色インクと青色のインジゴカルミンを用いた。ペルオキシ改質アナターゼゾル (ペルオキシチタン約 10mol%) を白釉のタイル上に塗布し 60°C で 1 時間乾燥後、ブラックライト (1mW/cm<sup>2</sup>) を 20 時間照射してペルオキシチタン酸を完全に分解し、最終的に膜厚約 0.3 μm のアナターゼ膜を作成した。パイロット製赤インクの希釈液とインジゴカルミン水溶液をそれぞれ均一にスプレー塗布乾燥し、白色蛍光灯で 2000 ルクスと 250 ルクスの光を照射した。色差はペルオキシ改質アナターゼゾルをコーティングしただけの陶板の色相を基準に日本電色社製色差計 SQ2000 で測定した。

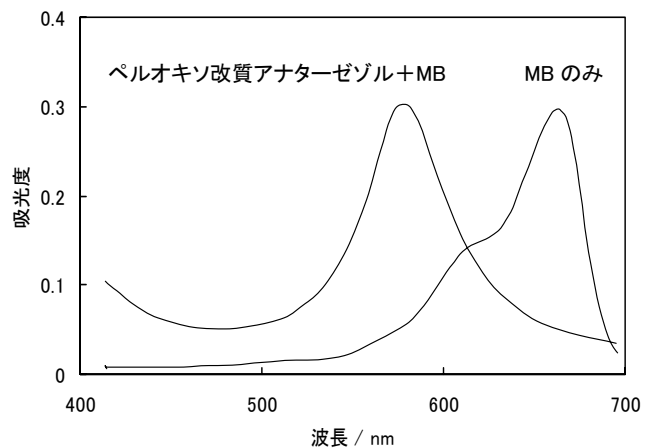


図3. MB 水溶液へのペルオキシ改質アナターゼゾル混合による光吸収スペクトルの変化.

#### 3-2 結果と考察

図4に 2000 ルクス蛍光灯下でのペルオキシ改質アナターゼゾル膜上の色素分解試験の結果を示す。色素分解のブランクとしてコーティングしていない場合の色差変化を調べたが、数時間でわず

かに色差低下する程度でほとんど変化がなかった。酸化チタン膜上では、4 時間で赤インクのほとんどが脱色された。インジゴカルミンは脱色速度がやや遅く、実験後は少し黄色味がかかった色へ変化した。インジゴカルミンの青色は酸化分解作用によってそのまま薄くなっていくわけではなく MB と同じように脱色速度と酸化分解速度と関連させるにはやや問題がある。そのため、以下の実験で使用する色素は赤インクで実験した。

図 5 に 250 ルクス蛍光灯下でのペルオキシ改質アナターゼゾル膜上の赤インク分解試験の結果を示す。250 ルクスという薄暗い光の下でも赤インクの分解が起きた。速度式を擬 1 次反応式に近似した場合の脱色速度は、2000 ルクスの場合の約 4 分の 1 であり、地下道のような弱い蛍光灯の光だけの条件下でも酸化分解が期待できることが明らかになった。しかし、実用面では分解物質の種類や他の条件によって分解速度が大きく変わることが予想されるため十分な検討が必要である。

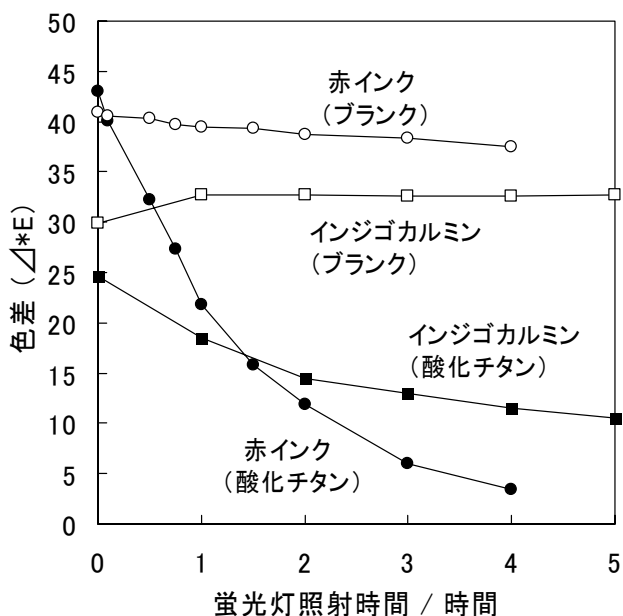


図4. 2000 ルクス蛍光灯下での色素分解。ペルオキシ改質アナターゼゾル膜厚約 0.3 μm.

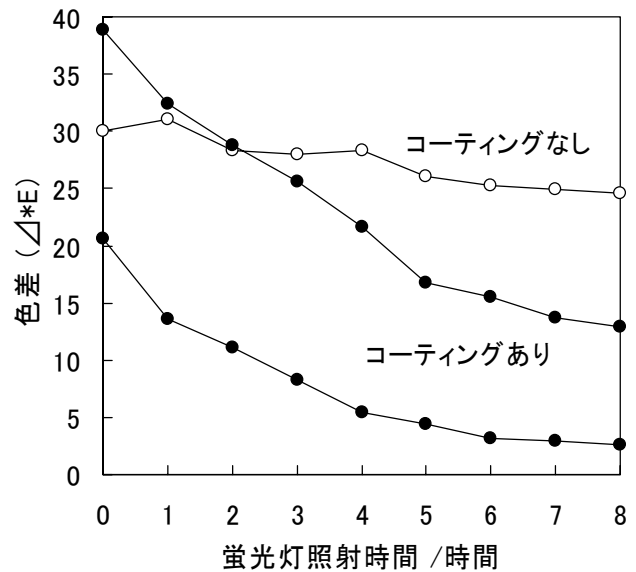


図5. 250 ルクス蛍光灯下での赤インク色素分解。ペルオキシ改質アナターゼゾル膜厚約 0.3 μm.

#### 4. 可視光による色素分解試験

##### 4-1 実験方法

ペルオキシ改質アナターゼゾル (ペルオキシチタン約 15mol%) を白珪瑯板に塗布し 60°C で 1 時間乾燥後、ブラックライト (1mW/cm<sup>2</sup>) を 20 時間照射し、膜厚約 0.5 μm のアナターゼ膜を作成した。パイロット製赤インクの希釈液を均一にスプレー塗布乾燥し、その上に Schott 社製ロングパスフィルターガラス (50×50×3mm、反射係数=0.91) を置き白色蛍光灯で 9000 ルクスの光を照射した。図 6 にフィルターの紫外可視光透過スペクトルを示す。以下、これらのフィルターの表示はそのストップバンド波長 (内部透過率<0.001%となる波長) で表示した。さらに、5000 ルクスで時間毎の色差変化を再度測定した。色差はペルオキシ改質アナターゼゾルをコーティングしただけの珪瑯板の色相を基準に日本電色社製色差計 SQ2000 で測定した。

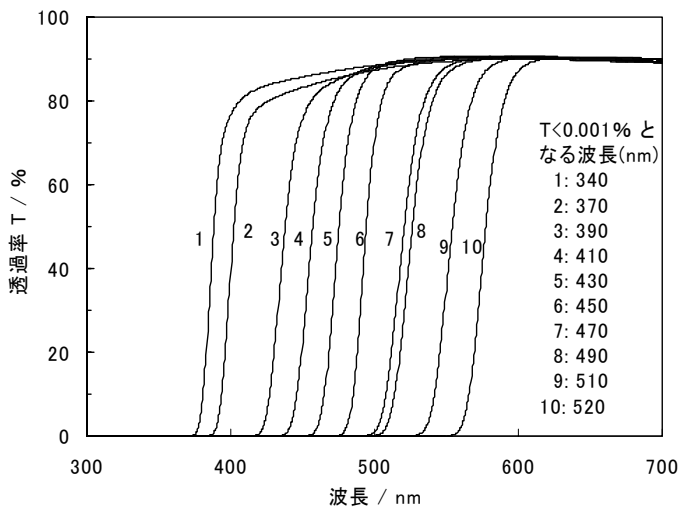


図6. ロングパスフィルターの紫外可視光透過スペクトル.

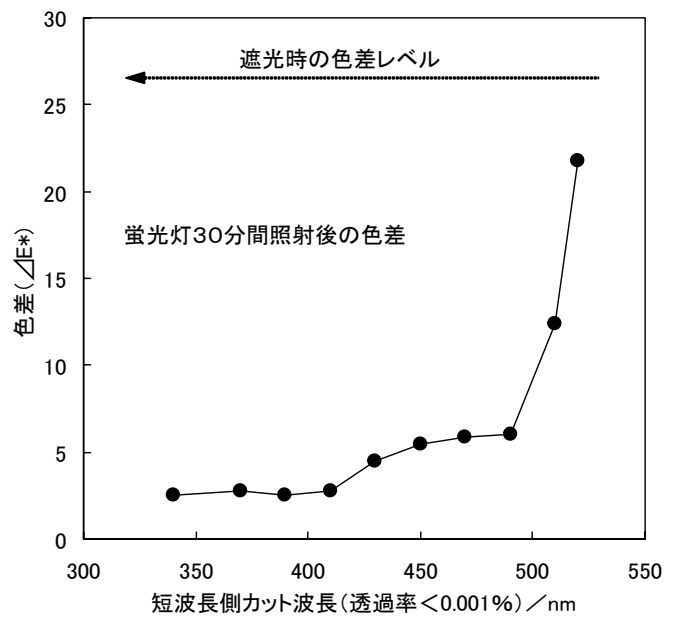


図8. 短波長側カット波長(内部透過率<0.001%)と色素分解度. 9000 ルクス、30 分後.

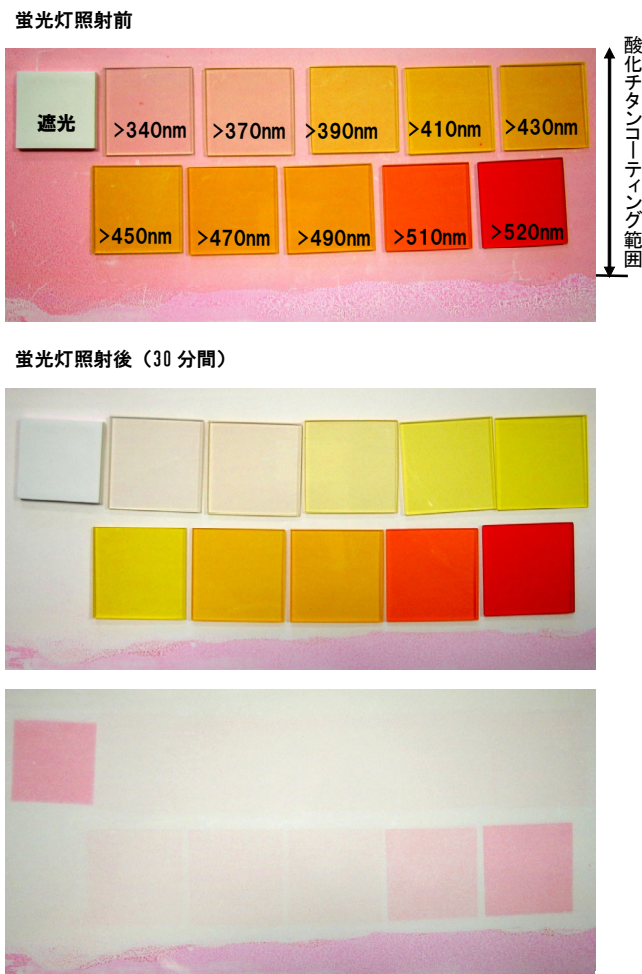


図7. 短波長側カットフィルターによる色素分解.

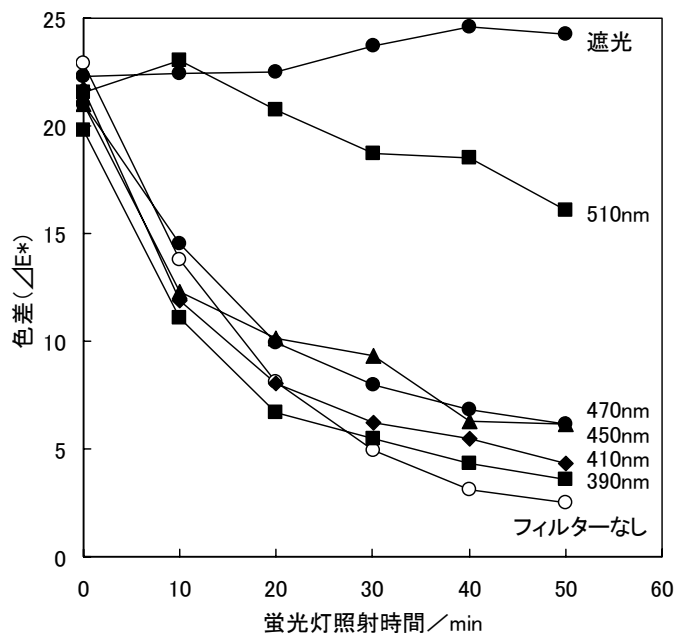


図9. 短波長側カット波長(内部透過率<0.001%)と色素色差の時間変化. 5000 ルクス.

#### 4-2 結果と考察

図7にカットフィルターを置いた色素分解試験の経過を示す。蛍光灯を30分照射するとペルオキシ改質アナターゼゾルをコーティングした場所の色素はほとんど消失し、コーティングしない場所はほとんど変化しなかった。また、490nm以下のカットフィルターを通した光でもほとんど退色したことが肉眼でも確認できた。図8に色差の変化を示す。510nm以上の光では分解効率が急激に低下したが、520nm以下の可視光でも光触媒作用で脱色作用が発現することが確認された。その速度を比較するために5000ルクスの光の下で退色速度を測定した。その結果を図9に示す。やはり、490nm以下ではフィルターなしの場合とほとんど変わらない速度で分解が起きており、510nm以上ではその速度が急激に低下し、擬1次反応を仮定すると510nmでの退色速度はフィルターなしの場合の約10分の1であることが判明した。しかし、用途ごとに定量的な評価を与えるためには、各波長での光量を一定にし、異なった分解物質で再試験する必要がある。

#### 5. まとめ

これまでの研究で確認された合成工程と推定されるペルオキシチタン錯体化合物の反応過程と化学安定性について考察した。また、蛍光灯下でのペルオキシ改質アナターゼゾル膜の光触媒活性を赤インクの色素分解で検証し、250ルクスの微弱光下でも光触媒としての活性が期待できることを示した。また、ペルオキシ改質アナターゼゾル膜は520nm以下の可視光によって多少の光触媒活性が発現することを示した。

#### 参考文献

- 1) 一ノ瀬弘道, セラミックス, 36, 586 (2001).
- 2) たとえば, 橋本和仁ら監修, 図解光触媒のすべて, 工業調査会 (2003).
- 3) J. Mühlebach, K. Müller and G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, 9, 2381 (1970).
- 4) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 715 (1996).
- 5) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 22, 33 (2001).
- 6) H. Ichinose, M. Taira, S. Furuta and H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1605 (2003).
- 7) H. Ichinose and H. Katsuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 344 (1998).