

アルカリ金属 (Na、K、Li) 含有のペルオキシチタン酸水溶液を作成し、アンモニウムイオン含有物との特性の相違を調べた。Na、K、Li 含有のペルオキシチタン酸水溶液はそれぞれ 480、480、300~370 において、アルカリ金属と酸化チタンの反応に伴う重量減少と発熱反応が見られた。これらのアルカリ金属含有ペルオキシチタン酸水溶液を水熱処理することによってペルオキシ改質アナターゼゾルを作成した。不純物陰イオンとして塩素が含まれる場合はブルッカイト、硫酸イオンの場合はブルッカイトとルチル、不純物陰イオンがない場合はルチルがそれぞれ共存したアナターゼゾルを作成できることが判明した。とくにルチルの生成は、Na 含有の場合に顕著であった。また、Na 含有ペルオキシチタン酸を 550 で焼成、あるいは水熱処理した場合、酸化チタン結晶以外にチタン酸ナトリウムが生成した。

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、不純物で制御され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を開発し、企業化して普及させてきた。これらの酸化チタン塗布剤はペルオキシチタン系コーティング剤¹⁾と呼ばれているが、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などの高い実用性を合わせ持っているために、国内外で広く利用されるようになっている。

市販のペルオキシチタン系コーティング剤には不純物として主にアンモニウムイオンが含有されているが、ナトリウムなどのアルカリ金属に置き換えることも可能である。しかし、その性状についての報告はほとんどない。本研究では、Na、K、Li を含むペルオキシチタン酸水溶液とそれを水熱して得られるペルオキシ改質アナターゼゾルを合成し、その特性を調べた。

また、水熱反応によって結晶性酸化チタン超微粒子を生成させる場合、結晶系の異なったゾルをいかに制御しながら合成するかは重要な問題であ

る。そこで本研究では、ペルオキシチタン酸水溶液を水熱処理してペルオキシ改質アナターゼゾルを製造する場合、水熱処理方法や含有成分によって生成する酸化チタンの結晶系が制御できないか検討した。

2. 実験方法

2.1. 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の調製

既報²⁾と同じような方法で、金属チタン、アンモニア水あるいは水酸化アルカリ (NaOH、KOH、LiOH・H₂O) 水溶液及び過酸化水素水を用いてペルオキシチタン錯体水溶液を作成し、強酸性陽イオン交換樹脂で余分なアルカリ金属カチオンを取り除き、最終的に種々の塩基性物質由来の陽イオンを微量含んだペルオキシチタン酸水溶液を合成した。合成後、NaOH、KOH、LiOH・H₂O水溶液をそれぞれ再添加し、アルカリ金属イオン濃度約 0.01、0.014、0.021、0.028、0.036、0.043mol/dm³のペルオキシチタン酸水溶液を調製した。アンモニウムイオンを含む場合は、その濃度をインドフェノール法で

測定し、アンモニア水を添加して濃度調整した。また、原料として、四塩化チタンと硫酸チタン()水溶液を用いて、既報³⁾と同様な方法でアンモニア水と過酸化水素水を用いて、アンモニウムイオン濃度 0.009mol/dm³、塩素イオン濃度 0.008mol/dm³あるいはアンモニウムイオン濃度 0.007mol/dm³、硫酸イオン濃度 0.004mol/dm³のペルオキソチタン酸水溶液をそれぞれ合成した。すべてのペルオキソチタン酸水溶液中のTi濃度は最終的に0.1mol/dm³とした。さらに、この液を密閉容器に入れて種々の条件で水熱処理してペルオキソ改質アナターゼゾルを調製した。以後、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、Cl⁻、SO₄²⁻を含むペルオキソチタン系コーティング剤をそれぞれ、NH型、Na型、K型、Li型、Cl型、SO₄型と呼ぶことにする。

2.2. キャラクターゼーション

調製した液体を 40℃以下で乾燥、粉碎後、粉末X線回折(XRD)フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)、熱天秤示差熱分析(TG-DTA、10℃/min)を行なった。また、ペルオキソチタン系コーティング剤中の超微粒子の形態を透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した。さらに、0.15mg/cm²の乾燥コーティング膜をスライドガラス上に作成し、紫外可視分光光度計によって光透過スペクトルを計測した。

3. 結果と考察

3.1. 不純物陰イオンフリーのアルカリ金属含有ペルオキソチタン酸水溶液の特性

金属チタンから作成された不純物陰イオンフリーのペルオキソチタン酸水溶液は透明黄色の安定な液体であった。しかし、Li型はわずかに不透明な液であった。図1にアンモニウムイオン及び種々のアルカリ金属を含んだペルオキソチタン酸水溶液のFT-IR分析結果を示す。3400cm⁻¹のブロードなピークと1630cm⁻¹のピークは水に由来するも

のである。また、900cm⁻¹のピークはペルオキソ基中のO-O結合の伸縮振動によるものである。既報のように、NH型の場合は、約1400cm⁻¹にN-Hの伸縮振動が確認された。Na型の場合には、1370cm⁻¹と1560cm⁻¹にNa-Oの振動吸収が検出された。また、K型の場合は、1370cm⁻¹と1580cm⁻¹にK-Oの振動吸収が検出された。Li型の場合はLiの存在に起因する吸収ははっきり確認することができなかった。

図2, 3, 4, 5にアンモニウムイオン及び種々のアルカリ金属を含んだペルオキソチタン酸水溶液の乾燥物のTG-DTA分析の結果をそれぞれ示す。既報³⁾で示したように、NH型は360℃にNH₄⁺の分解に伴う発熱ピークが確認され、その温度までに重量減少はほぼ完了していた。一方、Na型の場合、250℃付近のブロードな発熱ピークは、NH型の場合と同様にペルオキソ基の分解に伴うものである。また、490℃に発熱ピークと約3%の重量減少は後述するように一部の酸化チタンとアルカリ金属の反応とチタン酸ナトリウムへの結晶化によるものと考えられる。K型の場合も同様に、490℃に発熱ピークと顕著な重量減少が確認され、アルカリ金属と一部の酸化チタンの反応によるものであると考えられる。Li型の場合は、380℃付近の発熱ピークと280℃から400℃までの重量減少が確認された。また、いずれのペルオキソチタン酸水溶液においても重量減少は25~28%であり、これは次のようなペルオキソチタン水和物から二酸化チタンへの反応(理論重量減少率24%)によるものであると推定される。



図6にNa型ペルオキソチタン酸水溶液の乾燥体の加熱に伴う結晶相の変化を示す。既報³⁾のようにNH型ペルオキソチタン酸水溶液の場合は250℃以上で結晶化するが、Na含有物の場合は400℃以上で結晶化が起こった。また、その結晶

相はアナターゼであった。しかし、550 で加熱すると $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と思われるチタン酸ナトリウムの小さなピークが確認された。

3.2. ペルオキシ改質アナターゼゾルへの水熱結晶化

ペルオキシチタン酸水溶液中のNaあるいはKの濃度を变化させて100 で6時間水熱処理した場合のFT-IR分光分析の結果を図7, 8に示す。ペルオキシチタンの存在を示す 900cm^{-1} のピークはアルカリ金属濃度 $0.014\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下で小さくなった。それ以上では、ほとんど変化がなく、ペルオキシチタンが分解されていないことが確認された。

図9, 10にそれらのX線回折パターンを示す。FT-IRの結果と同じようにアルカリ金属濃度 $0.014\text{mol}/\text{dm}^3$ 以下で結晶性酸化チタンの生成が認められた。生成相はアナターゼとルチルが認められたが、とくにNa型の場合はルチルの生成割合が高かった。また、 $0.021\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上のNaやKを含むペルオキシチタン酸水溶液は、100で24時間加熱しても結晶化が起こらず、外観も変化がないことが確認された。しかし、加熱時間の延長や高温処理を行えば $0.021\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上でも結晶化が起こると考えられる。また、 $0.036\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上のペルオキシチタン酸水溶液は時間と共に増粘が起こり、数ヵ月後には $0.043\text{mol}/\text{dm}^3$ のものは不透明化が起こった。これはペルオキシチタン錯体の重合およびペルオキシ基の分解が徐々に進行していることを示すものである。水熱結晶化が起こりやすいアルカリイオン濃度が低い場合は2時間以上の水熱処理で薄黄色半透明の液体へ変化し、アナターゼとルチルの混合相が同定された。ただし、Na型の場合は、図11に示すように2時間と10時間加熱したものは $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と思われるピークが確認さ

れた。図12にLi型ペルオキシチタン酸水溶液を100 で6時間水熱処理したゾルのX線回折パターンを示す。Li型の場合も、アナターゼとルチルの生成が認められた。Li型は透明で安定なペルオキシチタン酸水溶液を作成することが難しかったので、Li濃度を变化させた実験はできなかった。

図13, 14, 15にアルカリ金属型ペルオキシ改質アナターゼゾルのTEM写真を示す。既報³⁾では NH_4^+ 型ペルオキシチタン酸水溶液から作成したペルオキシ改質アナターゼゾルの場合、紡錘状あるいは矢尻状のアナターゼ微結晶が生成する。しかし、アルカリ金属型の場合は、紡錘状、矢尻状のほかに短冊状の微結晶が確認され、加熱時間の増大と共に大きくなった。したがって、短冊状の微粒子がルチルであると考えられる。よく観察すると、短冊状の結晶の中には中空であるものも確認された。

3.3. 生成結晶相へ及ぼす水熱条件の影響

通常、NH型ペルオキシチタン酸水溶液の水熱合成によって得られるペルオキシ改質アナターゼゾル中の主な結晶相はもちろんアナターゼ型である。しかし、アルカリ金属型の場合、とくにNa型の場合はルチルが生成しやすかった。つまり、不純物の種類が結晶成長に影響を与えていることが示唆された。また、一般に結晶成長は加熱温度(成長速度)によっても影響を受ける。そこでまず、Na型ペルオキシチタン酸水溶液を35 で10日間放置し、その後、種々の条件で水熱処理した。その結果を図16に示す。40 では結晶相は確認できなかったが、60 以上ではアナターゼとルチルが確認され、低温ほどルチルの含有量が多かった。80 以下では結晶性が不十分であったので、さらに180 で2時間水熱した結果を図17に示す。80 15時間で水熱するとペルオキシチタンのほと

んどが結晶あるいはその前駆体まで成長していることがわかった。さらに、80 °Cでの加熱時間を变化させた結果を図18に示す。やはり、長時間加熱しないと十分にルチル結晶の成長が進まないことがわかった。NH型の場合も、80-100時間水熱するとアナターゼの他にルチルが確認された。

図19に種々の水熱条件で作成したペルオキソ改質アナターゼゾルのTEM写真を示す。高温で急激に水熱した場合ほど結晶子の大きさが小さく、ゆっくり低温で処理した方が粒子の大きな結晶が成長していた。紡錘状の結晶がアナターゼで、短冊状や棒状の大きな結晶がルチルであった。80 °Cで15時間とさらに180 °Cで2時間処理したものを比較すると、80 °Cの段階で結晶の大きさがほぼ決まっていることが観察された。

3.4. 生成結晶相へ及ぼす陰イオン不純物の影響

以上の結果は陰イオン不純物がない場合であったが、塩素イオンと硫酸イオンが共存する場合の結晶相の変化を調べた。その結果を図20に示す。塩素イオンを共存させ低温で長時間処理するとアナターゼとブルッカイトが生成した。また、硫酸イオンが共存する場合は、同じような低温長時間処理によってアナターゼ、ブルッカイト、ルチルの3相が共存するゾルが生成することが判明した。含有される相が1-3種類である薄膜の光透過スペクトルを図21に示す。いずれの膜も可視光域での透過率が高く、また、ルチルを含んだ膜は吸収端が長波長側へシフトした。

3.5. Na型ペルオキソチタン酸薄膜の耐剥離性

図22にNH型とNa型のペルオキソチタン酸水溶液の乾燥膜の剥離膜厚を示した。この図は、ホウ珪酸ガラス上に塗布を繰り返し、膜が剥離した膜厚をプロットしたものである。NH型は約2 μm以上で剥離が起こったが、Na型の場合は数 μm以

上の膜厚まで剥離しなかった。しかし、Na型の乾燥薄膜は乾燥膜で剥離しなくても、水中に浸漬放置、あるいは加熱して焼き付けた場合に剥離を起こした。この特性の詳細については、今後さらに検討する予定である。

4. まとめ

本研究では、アルカリ金属型のペルオキソチタン酸水溶液およびペルオキソ改質アナターゼゾルの特性を明らかにした。また、水熱条件や不純物の種類によって結晶相の種類や割合を制御できる可能性があることを示唆した。

参考文献

- 1) 一ノ瀬弘道, 橋本和仁ら監修, 図解光触媒のすべて, 工業調査会, pp82-83 (2003).
- 2) H. Ichinose, M. Taira, S. Furuta and H. Katsuki, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 1605 (2003).
- 3) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, **104**, 715 (1996).

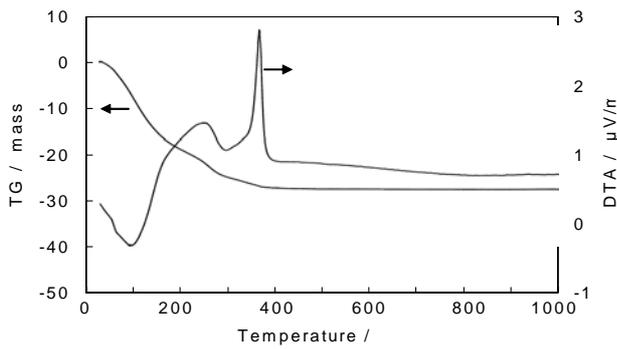


図 2 . NH型ペルオキソチタン酸水溶液のTG-DTA曲線。NH₄⁺: 0.0064 mol/dm³。

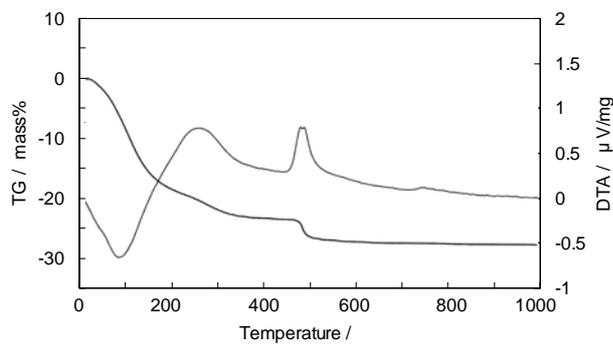


図 3 . Na型ペルオキソチタン酸水溶液のTG-DTA曲線。Na : 0.0064 mol/dm³。

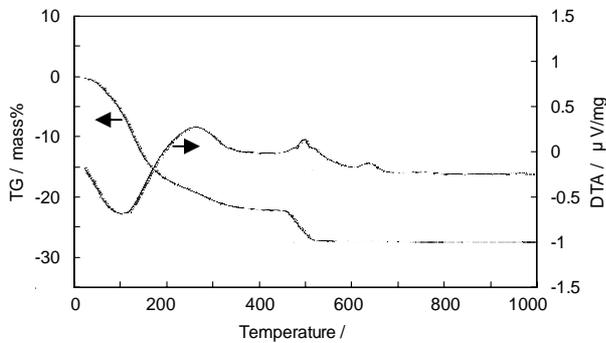


図 4 . K型ペルオキソチタン酸水溶液のTG-DTA曲線。K : 0.0069 mol/dm³。

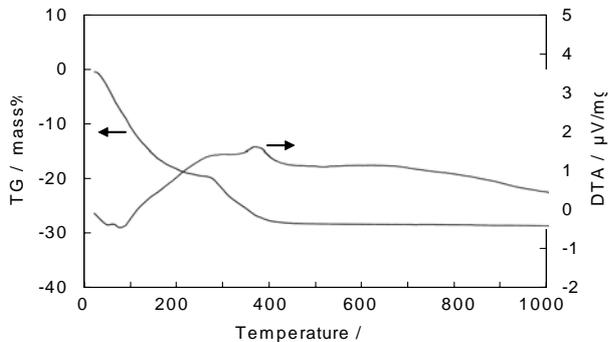


図 5 . Li型ペルオキソチタン酸水溶液のTG-DTA曲線。Li : 0.01 mol/dm³。

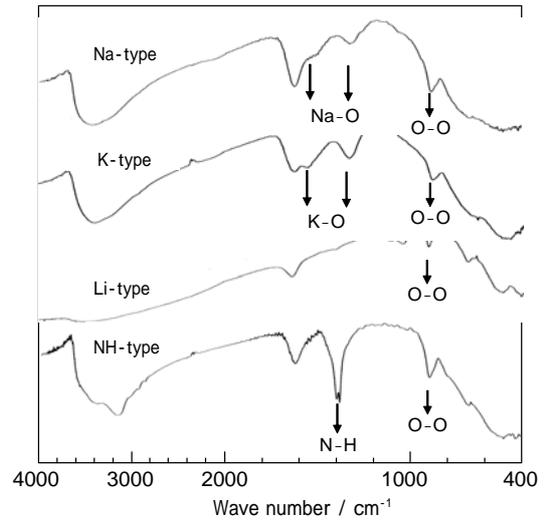


図 1 . ペルオキソチタンのFT-IR分析結果。
Na⁺: 0.028 mol/dm³、K⁺: 0.036 mol/dm³、Li : 0.01 mol/dm³、NH₄⁺: 0.01 mol/dm³。

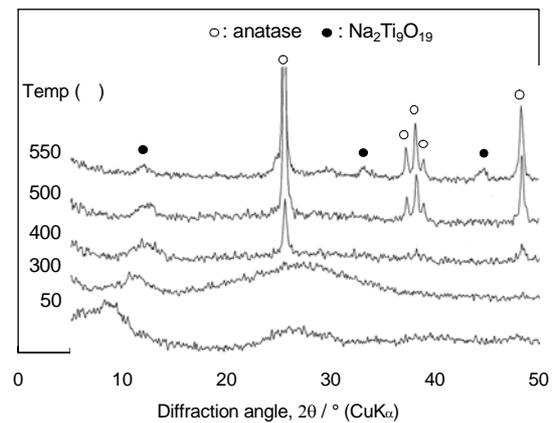


図 6 . Na型ペルオキソチタン膜の加熱変化。

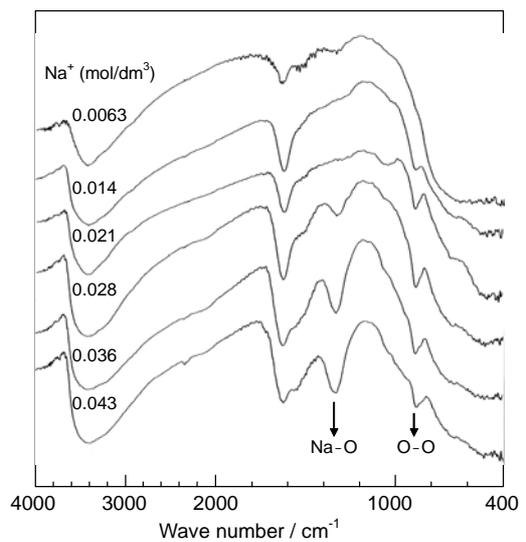


図 7 . Na型ペルオキソチタン酸水溶液の水熱加熱後のFT-IR曲線。100、6h。

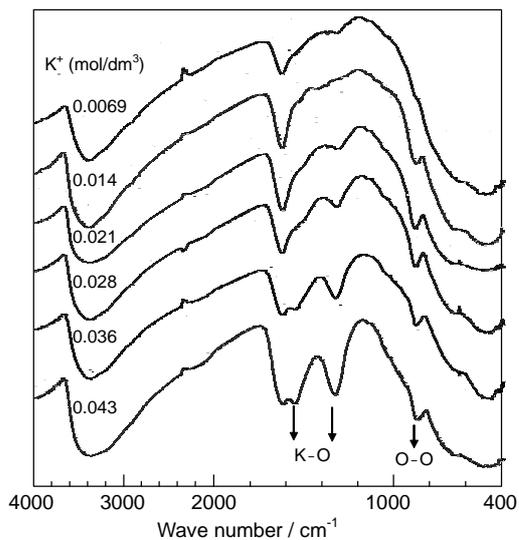


図 8 . K 型ペルオキシチタン酸水溶液の水熱加熱後の FT-IR 曲線 . 100 、 6h .

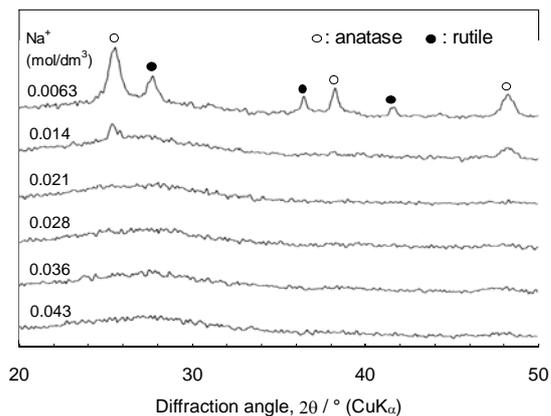


図 9 . Na 型ペルオキシチタンの水熱処理後の X 線回折パターン . 100 6h .

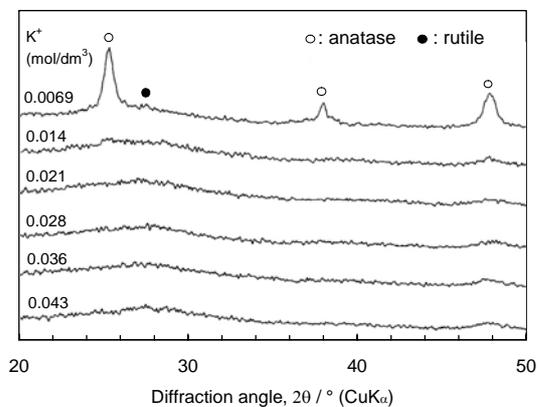


図 10 . K 型ペルオキシチタンの水熱処理後の X 線回折パターン . 100 、 6h .

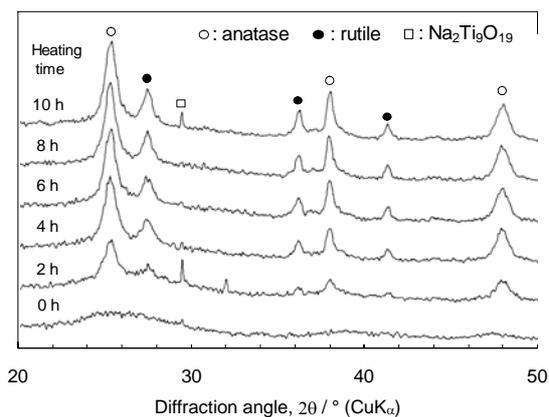


図 1 1 . Na 型ペルオキシチタンの水熱処理後の X 線回折パターン . 100 、 Na : 0.0095 mol / dm³ .

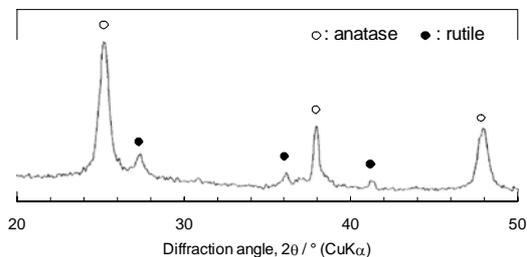


図 1 2 . Li 型ペルオキシチタンの水熱処理後の X 線回折パターン . 100 、 6h .

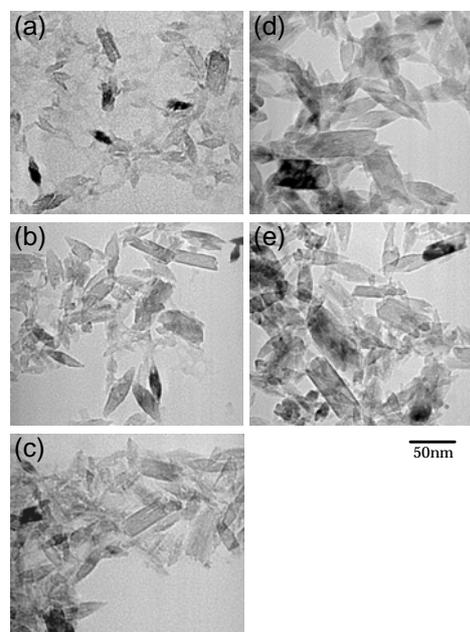


図 1 3 . ペルオキシ改質アナターゼゾルの TEM 写真 . Na : 0.0095 mol / dm³、100 °C、(a) 2 h、(b) 4h、(c) 6h、(d) 8h、(e) 10h .

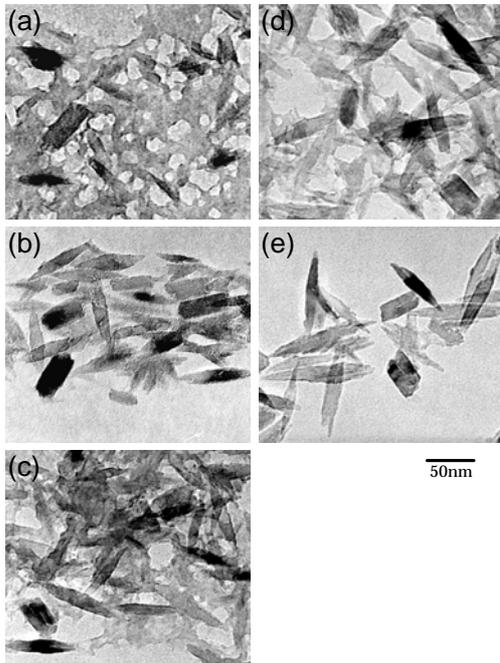


図 1 4 . ペルオキシ改質アナターゼゾルのTEM写真 . K : 0.0069 mol/dm³、100 °C、(a) 2 h、(b) 4h、(c) 6h、(d) 8h、(e) 10h.

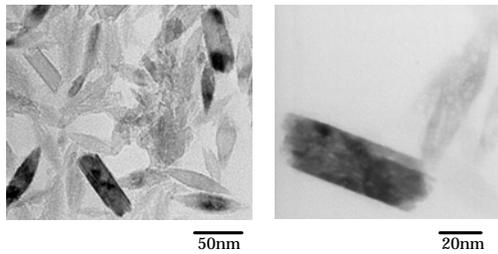


図 1 5 . ペルオキシ改質アナターゼゾルのTEM写真 . Li : 0.01 mol/dm³、100 °C、6h.

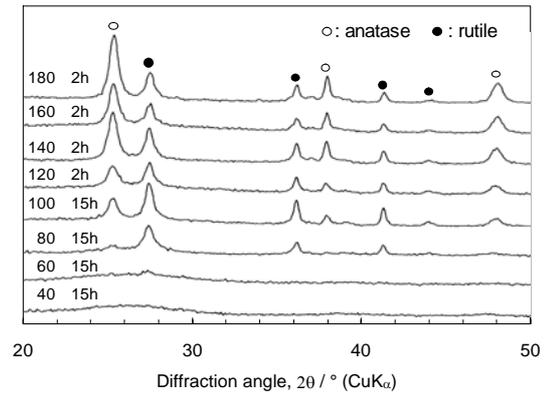


図 1 6 . Na型ペルオキシチタンの水熱条件による結晶相の変化 . Na : 0.0095mol/dm³.

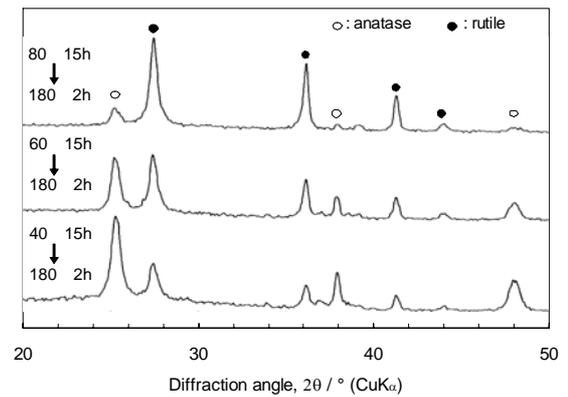


図 1 7 . Na型ペルオキシチタンの水熱条件による結晶相の変化 . Na : 0.0095mol/dm³.

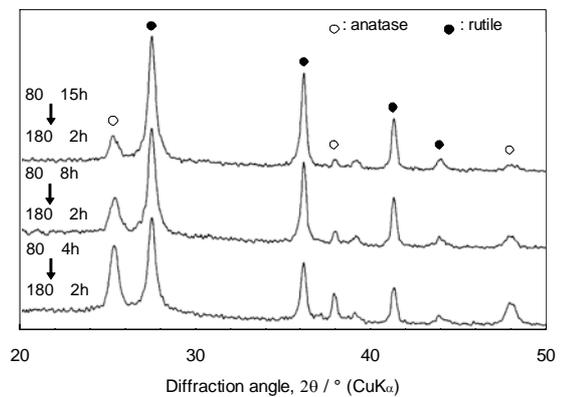


図 1 8 . Na型ペルオキシチタンの水熱条件による結晶相の変化 . Na : 0.0095mol/dm³.

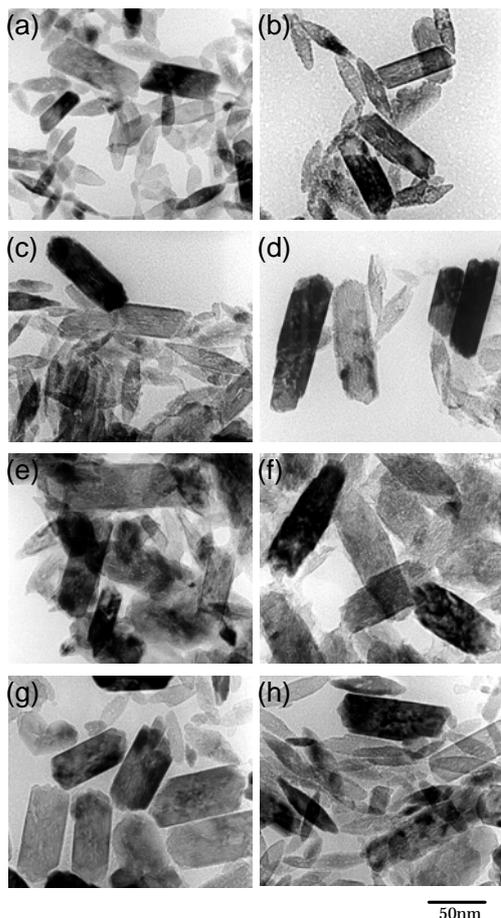


図 19 . ペルオキシ改質アナターゼゾルの TEM 写真 . Na : $0.0095 \text{ mol} / \text{dm}^3$. (a) 180 /2h, (b) 160 /2h, (c) 140 /2h, (d) 120 /2h, (e) 100 /15h, (f) 80 /15h, (g) 80 /15h + 180 /2h, (h) 60 /15h + 180 /2h.

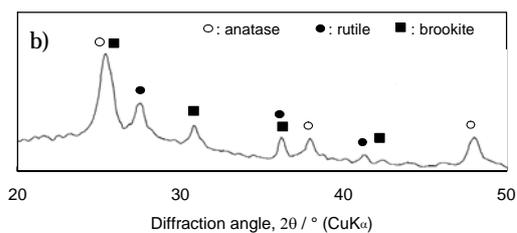
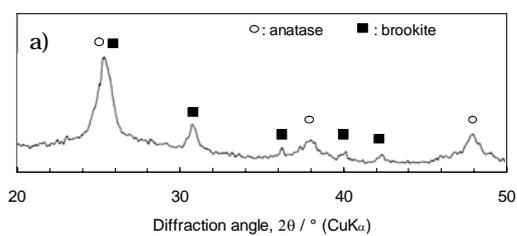


図 20 . ペルオキシ改質アナターゼゾルの X 線回折パターン . 陰イオン : a) Cl 型 (60 100h+80 16h) , b) SO_4 型 (60 75h+80 75h) .

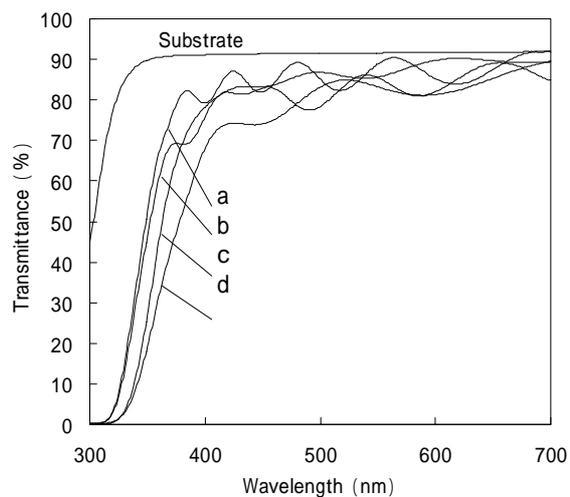


図 2 1 . ペルオキシ改質アナターゼゾル薄膜の光透過率 . 膜の塗布量 : 約 $0.15 \text{ mg} / \text{cm}^2$. a) アナターゼ型、b) アナターゼ / ブルッカイト型、c) アナターゼ / ブルッカイト / ルチル型、d) アナターゼ / ルチル型 .

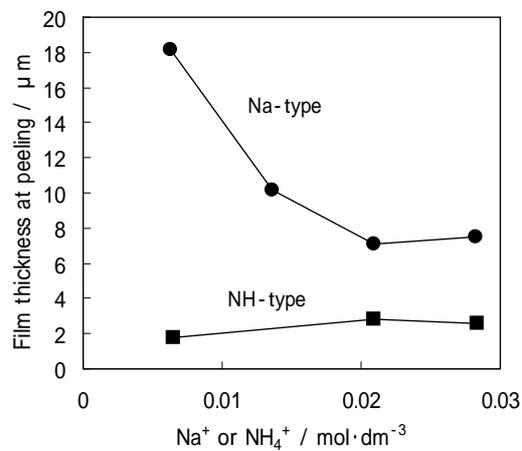


図 2 2 . ペルオキシチタン酸膜の剥離膜厚 . 50 12 時間乾燥 .