

8) 微構造制御光触媒材料の開発と応用

—光触媒シリカゲル多孔体の合成と応用—

一ノ瀬 弘道

シリカゲルにペルオキシチタン錯体水溶液を含浸、結晶化し、細孔内部までアナターゼコーティングした光触媒シリカゲルを合成したが光触媒活性は低かった。また、アナターゼ/シリカゲル積層膜を施した光触媒フォームを製造した。この積層膜による窒素酸化物の酸化速度や除去能力は、光触媒単層膜の場合よりも優れていることが判明した。さらに、このフォームを用いた空気浄化装置を試作し、アセトアルデヒドの分解試験によって、その高い実用性を実証した。また、焼成シリカゲルを用いて水中でも割れない水処理用光触媒担体を作成した。

1. はじめに

近年、水処理、脱臭、有害ガス除去などを目的とした装置開発が盛んであるが、多孔体中の細孔表面に酸化チタンをコーティングし、光で有害物を酸化分解する光触媒材料も用いられている。とくに、比表面積が大きなシリカゲル、活性炭、ゼオライトなどは物質の吸着性能に優れており、その細孔壁表面に酸化チタンをコーティングすると、高い吸着性能と光触媒反応の組み合わせによって、処理能力が格段に高くなると言われている。

しかし、それらの細孔は非常に小さいため、光触媒原料が粉体やゾル状では細孔内部まで侵入することができない。たとえ細孔内部に入り込める原料溶液を含浸しても、洗浄工程で内部のチタン化合物が漏洩したり、最終的に酸化チタンを結晶化させるのに障害となる残留不純物を十分に取り去ることができないことがある。そのために、多孔体中のチタン酸化物の含有量や結晶性を制御することが難しく、高い吸着性や光触媒活性が得られないという問題がある。また、細孔が非常に小さいと光触媒による分解生成物の脱離速度が遅くなり、その結果、距離的に深い細孔は吸着力には寄与できるが、酸化分解速度の向上にはあまり寄与できないということが考えられる。一方、光触媒と複合される多孔体の代表であるシリカゲルの場合、水中投入すると割れてしまうという応用面での問題もあった。

これらの問題点を可決すべく、本実験では2つの方法を考えた。第一の方法は、不純物が少なくして結

晶化しやすいペルオキシチタン錯体液を用いた含浸結晶化を行うことである。第二の方法は、粒状の多孔体を用いるのではなく、細孔中に含浸しなくてもよいように薄い膜状の多孔体上に光触媒膜を形成することである。多孔質基材としては、紫外線透過性がよく安価なシリカゲルを選定し、その改善方法を検討した。さらに、空気浄化装置材料としての実証試験を行った。また、水中で割れないシリカゲル粒を水処理用として作成することを試みた。

2. 実験方法

(細孔内部含浸光触媒シリカゲル)

シリカゲル原料として、ダイヤカセイ社製のシリカゲルB型(平均細孔径6nm)、D型(平均細孔径26nm)、及びそれらの乾燥前のシリカヒドロゲルを用いた。0.2~2.5mol/dm³ 四塩化チタン水溶液に希塩酸を加え、さらに適量の過酸化水素水を添加してペルオキシチタン錯体水溶液を作成した。この水溶液中にB型ヒドロゲルと1100°C 1h焼成したD型シリカゲルを40分間浸漬した。ろ過後、1:9アンモニア水中に投入し、細孔中にペルオキシチタン水和物として固定化した。塩素イオンが検知できなくなるまで水洗を繰り返し、焼成あるいは水熱処理によってアナターゼに結晶化させた。

(酸化チタン/シリカゲル積層膜)

B型シリカヒドロゲルと適量の蒸留水を混合粉碎して0.8mol/dm³のシリカヒドロゲルスラリーを作成した。さらに0.1~0.2mol/dm³のペルオキシチタ

ン酸水溶液（PTA 水溶液）と混合して Si/(Si+Ti)が 50～100mol%のシリカゲル層形成用混合スラリーを作成した。このスラリーをパイレックスガラス面に塗布乾燥し、その上にペルオキソ改質アナターゼゾル（PA ゾル）、あるいは PA ゾルと日本アエロジル社製酸化チタン（P25、10mass%）の混合スラリーをそれぞれ塗布して 100℃で 3h 乾燥した。

（光触媒フォーム）

イノアックコーポレーション社製ポリウレタンフォーム（#13、#20）に鑄込み用天草陶土スラリー（水分約 28%）及びアルミナ強化陶土スラリー（水分量約 25%）を含浸、絞り、乾燥、1300℃1h 焼成を行い、陶磁器フォームを作成した。これをシリカゲル層形成用混合スラリー中に浸漬し、十分に排泥した後に乾燥し、さらに 0.1mol/dm³の PA ゾルへの浸漬と乾燥を繰り返し塗布量 0.25mg/cm²とし、100℃で 3h 乾燥して光触媒フォームを得た。

（水処理用光触媒シリカゲル）

D型シリカヒドロゲル、およびミキサー粉砕物で造粒したシリカゲル球を 1300℃で 1h 焼成した。PA ゾルと P25 を 10mass%含んだ混合スラリーの塗布と乾燥を繰り返し、600℃で 1h 焼成した。

（キャラクターゼーション）

光触媒性能の評価に用いた反応容器は、1.3dm³ガラス容器、5dm³（注入ガス容量 3）テドラーバッグ、1m³ステンレス立方容器を用いた。反応ガス原料には 2-プロパノール（99.7%）とアセトアルデヒド(>99.5%)を用いた。紫外線源は東芝社製 BLB 蛍光ランプと白色蛍光灯、紫外線強度計はトプコン社製 UVR-2 を用いた。なお、窒素酸化物除去性能試験は JIS R-1701 に基づいて行った。ガス分析装置は、島津製作所製 GCMS-QPP2010 と同社製 CLAD-1000A を用いた。結晶組成は粉末 X 線回折、比表面積測定は窒素吸着による BET 法、細孔特性は窒素吸着及び水銀圧入法、微構造観察は FE-SEM および光学顕微鏡で行った。

3. 結果と考察

3.1 細孔内部含浸光触媒シリカゲル

市販の乾燥シリカゲルは水中に投入すると割れてしまうので、乾燥前の B型シリカヒドロゲルにペルオキソチタン錯体水溶液を含浸させ、1000℃で焼成するとアナターゼへ結晶化した。しかし、Ti 濃度が 0.5mol/dm³以上になると、乾燥や焼成段階でシリカゲル球表面の剥離や割れが生じるために、十分な濃度の酸化チタンを導入できなかった。そこで、比較的割れ難い D型シリカゲルを用いることにした。まず、焼成して細孔特性を調べた結果を図 1 に示す。含浸時に割れずに、細孔特性もあまり低下しない温度は 1000℃であったため、その温度で処理した D型シリカゲルを用い、2.5mol/dm³のペルオキソチタン錯体水溶液を含浸させた。さらに不純物溶出と細孔維持のために 100℃で 24h 水熱し、アナターゼへ結晶化させた。その光触媒シリカゲル球断面の特性 X 線分析による Ti の含浸状態を図 2 に示す。含浸時に真空脱気していないので、中心部に未含浸部が存在した。シリカゲル中には平均 2mass%の酸化チタンが存在し、表面はその 3 倍程度の濃度であった。このシリカゲルを用いて光触媒性能を評価してみたが、非常に弱いものであり、単にシリカゲル表面にアナ

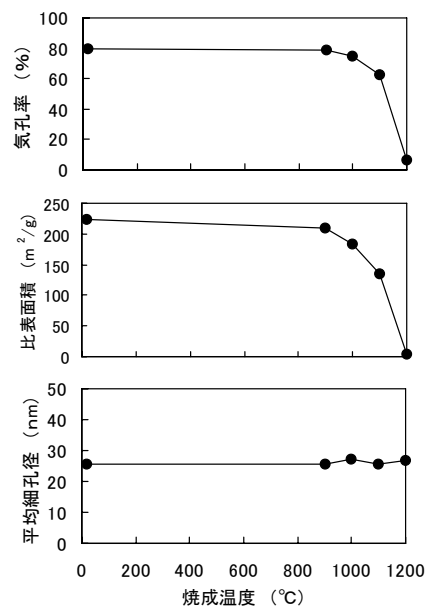


図1 D型シリカゲルの焼成による細孔特性変化。

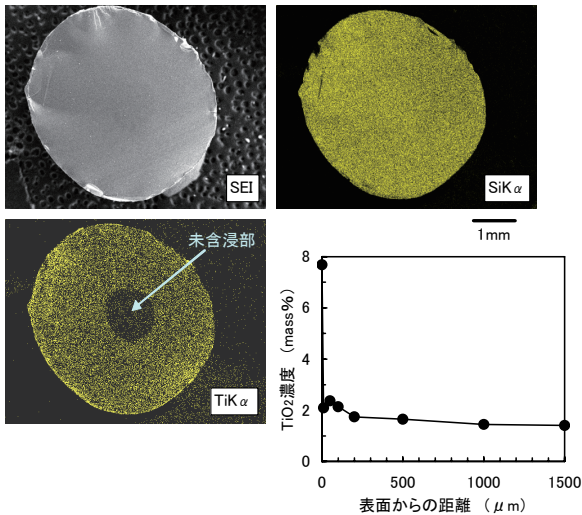


図2 Ti含浸結晶化D型シリカゲル断面の特性X線分析。

ターゼを焼き付けた場合との比較にならなかった。シリカゲルの細孔は非常に小さく、また、通常の湿度の空気中では水が結露していると考えられ、酸化される有機物の細孔内への拡散や分解物質の脱離が非常に緩慢であるためであると考えられる。

3.2 酸化チタン／シリカゲル積層膜

B型シリカヒドロゲル粉末物とPTA水溶液の混合物を乾燥焼成した場合の比表面積の変化を図3に示す。アンダーコート吸着膜としての細孔特性を維持するにはSi/(Si+Ti)が50mol%以上が適当であることが判断された。また、ガラス板状に塗布した膜と、さらにPAゾルを積層させた膜表面の光学顕微鏡写真を図4と図5に示す。シリカゲルが75mol%以上になると膜表面に亀裂が入り、膜強度が低下していることが観察された。PAゾルを積層させると亀裂内に侵入し、亀裂がある程度修復されるが、シリカゲルの濃度が高いと、その効果もなくなることが分かった。また、ガスの吸着力と光触媒作用を測定した結果を図6に示す。PAゾルのアナターゼトップコートだけでも吸着がかなり起こるが、シリカゲル層を入れることによって、さらに吸着効果が高くなることが分かる。しかし、光触媒による酸化速度には中間層の影響はあまりないことが判明した。

光触媒による酸化作用ばかりでなく、吸着固定化が問題となる窒素酸化物の酸化除去性能試験を行っ

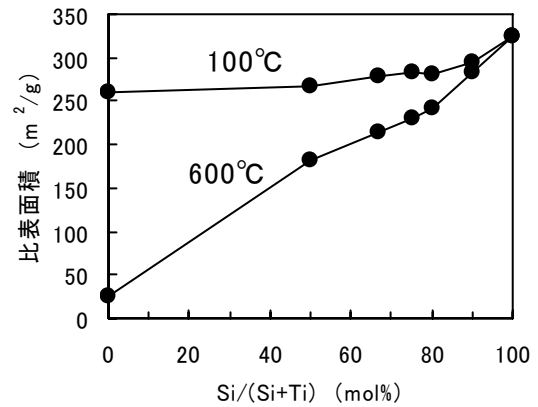
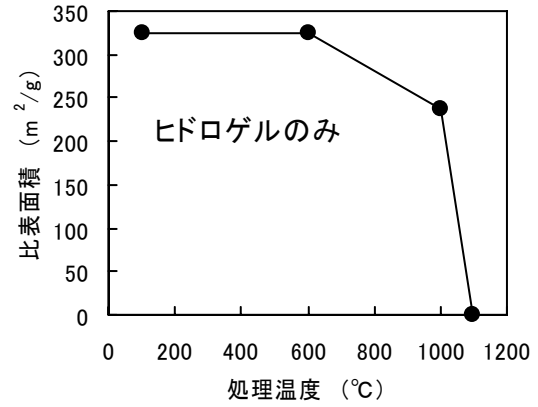


図3 B型シリカヒドロゲル+PTA水溶液混合焼成試験。

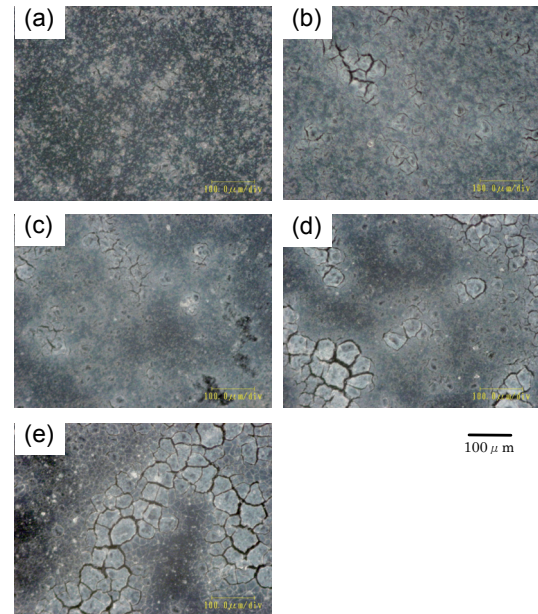


図4 シリカゲル+PTA膜表面。Si/(Si+Ti)=(a) 50、(b) 67、(c) 75、(d) 80、(e) 90mol%。

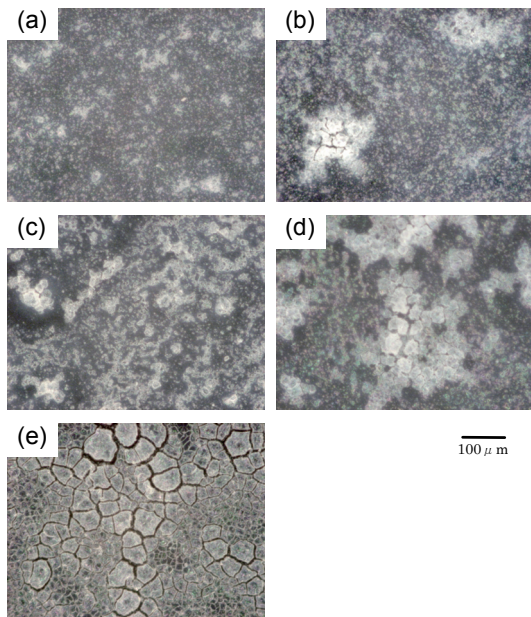


図5 アナターゼ/シリカゲル積層膜表面。Si/(Si+Ti) = (a) 50、(b) 67、(c) 75、(d) 80、(e) 90mol%。

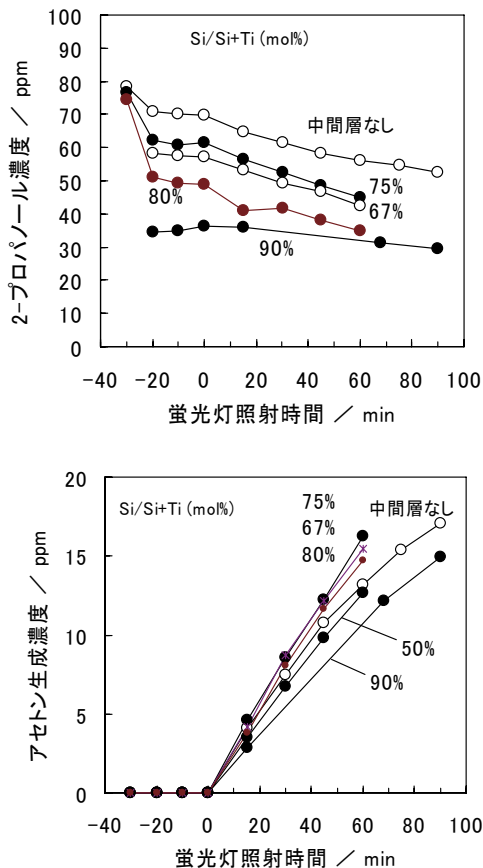


図6 PAゾル/シリカゲル積層膜による2-プロパノールガスの吸着と酸化。照度(白色蛍光灯) = 10000ルクス、ガステ積 = 1300cm³、膜面積 = 15 cm²(ガラス基板)、ガス初濃度 = 100ppm。

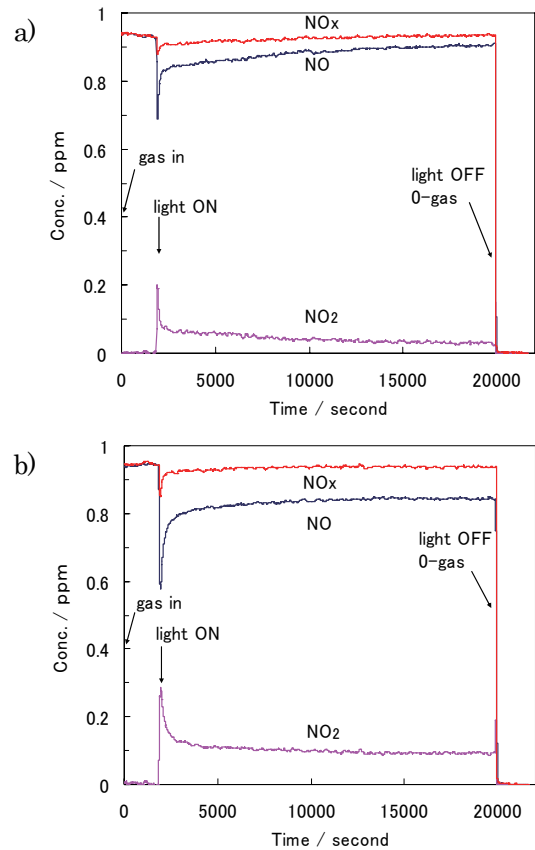


図7 窒素酸化物除去試験 (JIS R 1701)。光触媒塗布量: 0.25mg/cm²。a) PAゾル膜/ガラス、b) PAゾル膜/シリカゲル膜/ガラス。

た結果を図7に示す。ガラス上にPAゾルのみを成膜した場合は、NO ガス⇒NO₂ への酸化力、NO_x の固定化除去量ともに小さいが、シリカゲル膜を積層させると、酸化力がかなり改善され、窒素酸化物の固定化量も増加した。このことから、吸着固定化が問題となる窒素酸化物の場合は多孔質な中間層が有効に働くことが示唆された。

3.3 光触媒フォームの作成と光触媒性能

アナターゼ/シリカゲル積層膜の光触媒活性と吸着能力を引き出すために、フォーム状多孔体との組み合わせを行った。その物性値を表1に示す。陶土スラリーの粘性を調整してフォームの空隙率等を調整して強度を向上させることも可能であるが、天草陶土では機械的強度が不十分であったので、強化磁器製フォームを用いることにした。そのフォームの外観とアナターゼ/シリカゲル積層膜を形成させたフォーム骨格表面の電子顕微鏡写真を図8に示す。

表1 陶磁器フォームの物性

セルの数(25mm)	13
かさ密度(g/cm ³)	0.16
空隙率(vol%)	94
圧縮強度(MPa)	0.1
(強化磁器陶土)	(0.3)

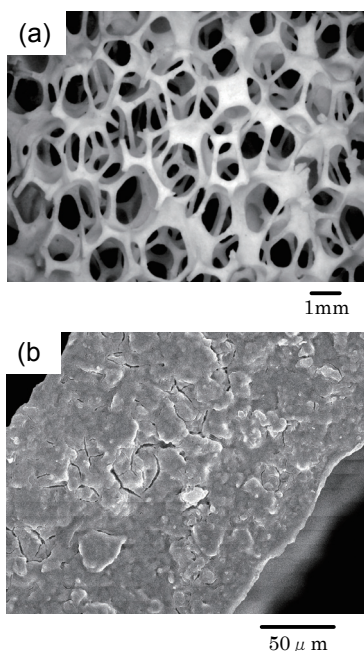


図8 強化磁器フォームの(a)光学顕微鏡写真とアナターゼ/シリカゲル(75mol%Si)積層膜を形成させた表面の電子顕微鏡写真

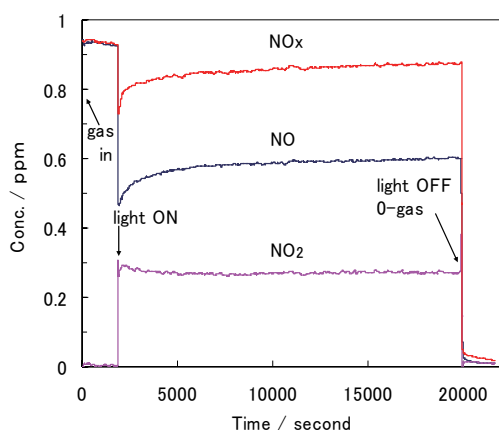


図9 PAゾル膜/シリカゲル膜/フォーム(#20)の窒素酸化物除去試験(JISR-1701). 光触媒層塗布量: 0.25mg/cm².

空隙が均一なフォームが形成され、積層膜も剥離することなく固定化されていることが確認された。この光触媒フォームを用いて、窒素酸化物除去試験を行った結果を図9に示す。ガラス基板に塗布したときよりも飛躍的に酸化力とNO_xの除去能力が向上した。表面積の増加と固定化層の増大がその原因であると考えられる。

3.4 空気浄化装置としての性能評価

製造した光触媒フォームを用いて空気浄化装置を試作し、その性能評価を行った。まず、気体の流れに直角にフォームを配置した結果を図10に示す。フォームの枚数をいくつに増やしてもガス分解性能にはあまり変化はなかった。枚数を増やすと光源に近い場所だけで十分なガス分解が起きることが分解速度が遅い原因のひとつであると考えられる。また、光触媒フォーム内部を気体が行きわたる必要があるため流量が小さく、密閉循環系では十分な反応速度が得られないと考えられる。図11に光源に平行

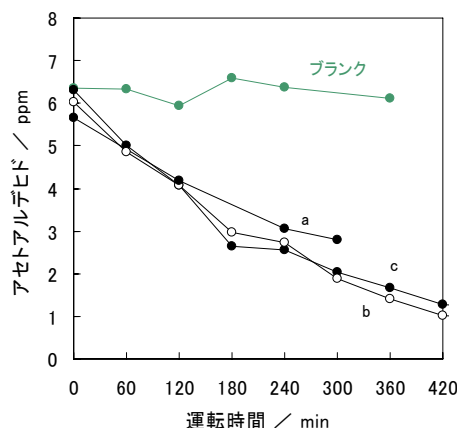
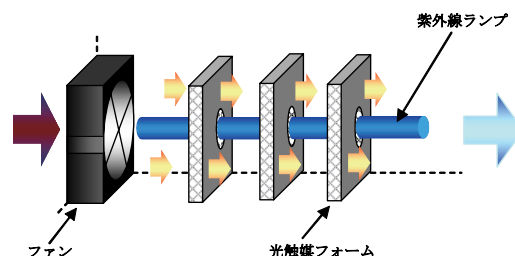


図10 空気浄化装置のガス分解試験。ガス容積: 1m³、フォーム: (#13、トップコート=PAゾル、厚み1.3cm、光源に直角配置)、光源: BLBランプ4W1本、ファン1個。フォーム枚数: a) 8、b) 5、c) 3。

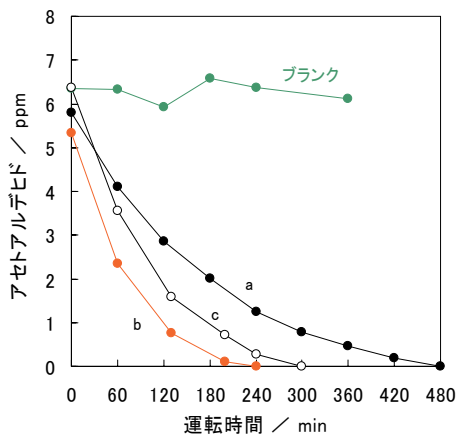
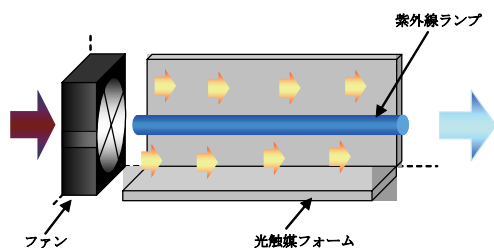


図 11 空気浄化装置のガス分解試験。ガス容積：1m³、フォーム：(#20、厚み1.3cm、光源側内壁面積12.5x4.5x4面=225cm²)、光源：BLBランプ4W1本、ファン1個。a) PAゾル塗布フォーム、b) PAゾル+10mass%P25塗布フォーム、c) PAゾル+10mass%P25塗布円筒(内面平滑500cm²)。

に配置した場合を示す。光源に直角の場合よりも速く分解を行うことができた。効果を上げるために、トップコートにPAゾルとP25の混合膜を塗布すると、さらに反応速度が約2倍になり、十分な浄化効果が得られた。光触媒面積が2倍の円筒形平滑面に塗布した場合と同程度の反応速度であった。

3.5 水処理用光触媒シリカゲル

図12に作成した水処理用光触媒シリカゲルの電子顕微鏡写真を示す。1300℃焼成したシリカゲルの比表面積はほとんどなくなったが、その表面には大きな起伏が残っており、酸化チタン層が固定化されやすくなっていた。また、光触媒シリカゲルは水中に投入してもほとんど割れは起きなかった。図13に光触媒性能試験の結果を示す。光触媒製品技術協会の試験を十分クリアする性能を持っており、水処理等の担体として応用可能と考えられる。今後は、比表面積をいかに低下させないかが課題である。

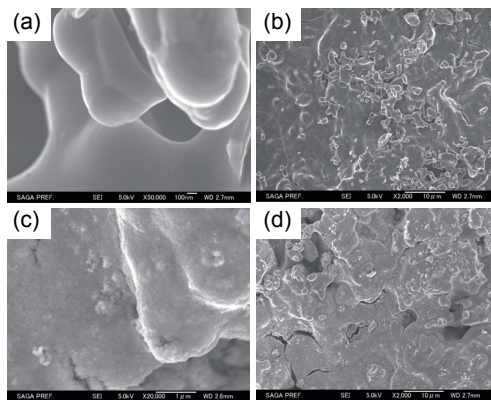


図 12 水処理用シリカゲルの電子顕微鏡写真。(a)(b)：1300℃1h焼成体表面、(c)(d)：1300℃焼成⇒酸化チタン(PAゾル+10mass%P25)塗布⇒550℃1h焼成体表面。

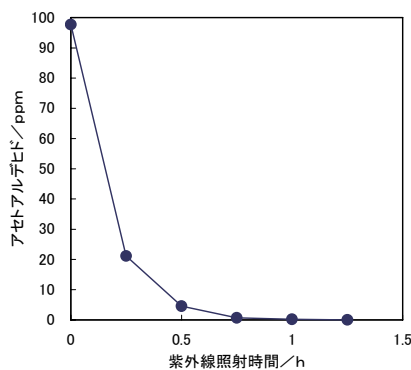


図 13 シリカゲル造粒体の光触媒性能試験。平均直径4mmの球状シリカゲル、直径10.7cmのシャーレに1層配置、(光触媒製品技術協議会ガスバックA法)。

4. まとめ

安価で微細な細孔を持つシリカゲルを基材にした光触媒材料の特性改善とその応用の可能性を探った。その結果、シリカゲル細孔は吸着作用には寄与するが、光触媒作用には直接関与し難いことが判明した。そこで、シリカゲルを膜状にして光触媒をフォーム骨格上に積層することによって光触媒活性が高い材料を製造することができた。また、シリカゲルを焼成して、水中で割れない光触媒担体を合成した。

謝辞

本研究を行うにあたり、原料提供や装置試作への御協力をしていただいた(有)ダイヤカセイ様に深謝いたします。