

6) 環境エネルギー用高効率光触媒製造技術の開発

一ノ瀬弘道、釘島裕洋

ペルオキシチタン液を急速昇温水熱することによりアナターズ超微粒子の合成を行い、マイクロ波水熱合成した場合と比較した。NH₃濃度約 150ppmに調整したペルオキシチタン液を 180 ℃のオイルバス中で4分間水熱処理すると、平均結晶子径7.7nmの等方的なアナターズ結晶からなるゾル液が得られた。得られたアナターズ超微粒子は 180 ℃で1.5分間マイクロ波水熱合成したものとほぼ同じ粒子径とガス分解速度定数であった。

1. はじめに

近年、環境浄化のためのひとつの方法として光触媒を用いる方法が注目され、外壁等の防汚、脱臭、大気水質浄化等への実用化が進んでいる。とくに二酸化チタン(TiO₂)は安全、安定、安価であり、生物化学テロ現場の除染にも有望視されているが¹⁾、更なる高い光触媒活性が望まれている。これまで我々は生物化学テロ現場の除染にも使える高活性なTiO₂超微粒子を得るために、ペルオキシチタン液のマイクロ波水熱合成法を検討し 140 ℃以上の水熱条件で 100 ℃の場合の約2.5倍の光触媒活性が得られることを明らかにした²⁾。マイクロ波水熱を行うと短時間に目的の液温まで昇温させることができるため通常の水熱より1~2桁速いキネティクスが得られ、均一核発生が起りやすくなり、その結果、結晶粒子の微細化と結晶性の向上が達成されるのである³⁾。しかし、マイクロ波水熱を 100 ℃以上の高圧高温で行おうとすれば少量のバッチ式反応となるため、量産型の製造方法としては不向きであり実用性に乏しい。

一方、化学反応のキネティクス制御を他の方法で行った例としてマイクロナノ空間反応がある。この方法は、加熱されたマイクロチューブ内に連続的に原料液を送入し、結晶の核生成、粒成長、結晶形態等を高度に制御する製造方法である。これまで、高度に形状制御したCdSe蛍光体超微粒子など多くの酸化物や金属超微粒子の合成に利用されている^{4,5)}。マイクロ空間反応のメリットのひとつとして、原料液を細い管に通し周辺の高温溶媒からの熱伝導で急速に加熱されるために均一核発生が起り超微粒子が得られるということがある。本研究では、原料としてペルオキシチタン液を満たした密閉管を加熱したオイ

ルバス中に投入して急速昇温水熱し、得られたTiO₂の形態や光触媒活性についてマイクロ波水熱の場合と比較し、この方法が高活性光触媒製造方法として利用できるか検討した。

2. 実験方法

2.1 TiO₂超微粒子の合成方法

出発原料としてTi濃度0.1mol/L、NH₃濃度500ppmのペルオキシチタン液を用いた。製法は前報による。1Lペルオキシチタン液に攪拌しながらオルガノ社製強酸性陽イオン交換樹脂(Organo, Amberlite IR118(H))を投入しNH₃濃度が 150ppmに低下するまで繰り返しイオン交換し、樹脂を分離した。この液を外径 8mm、内径 6mm、有効長さ 50cmのステンレス製管内に密封し、100~180 ℃に温度制御したオイルバス中に投入して急速昇温しながら所定時間水熱した。図1に急速昇温水熱とマイクロ波水熱の昇温曲線を比較して示す。

2.2 光触媒活性の測定

TiO₂ゾルを 26 × 76mmの透明ガラス板上に 0.25mg/cm²となるように塗布乾燥し 105 ℃で20分間加熱処理した。この薄膜を容量 1Lのバイレックスガラス製反応容器中に固定、高純度乾燥空気で置換後、CH₃CHOガスを注入しガス濃度約 1000ppmとし、十分に吸着後、紫外線ランプ(東芝社製FL15SBLB-A)で紫外線強度 1mW/cm²の光を照射して酸化させ、各ガス濃度変化を自動ガスクロマトグラフ(島津製作所GC2014)で定量した。バッチ式反応で速度論的に一次反応であると考えられる領域では、反応速度方程式は次式で表される。

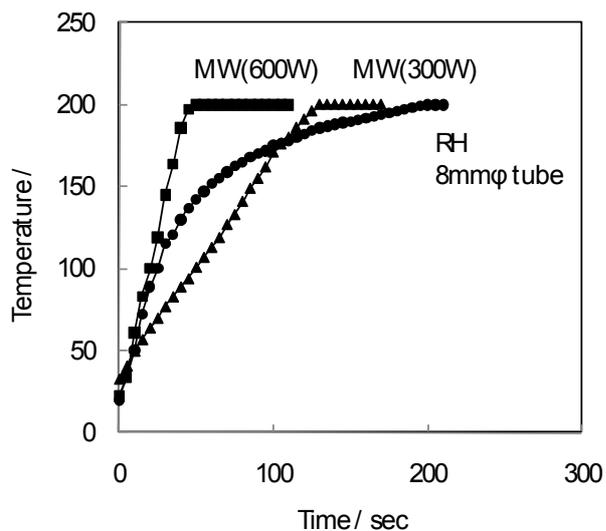


図1 急速昇温水熱(RH)とマイクロ波水熱(MW)の昇温曲線.
急速加熱条件: 外径8mm .内径6mm ステンレス管50cm, オイルバス温度200 .

$$\ln(C/C_0) = -k_1t$$

この式から1次反応速度定数を求め光触媒としての酸化分解能力を比較した。

2.3 その他のキャラクターゼーション

NH₃濃度はインドフェノール法によって測定した。また、TiO₂の結晶相は粉末X線回折装置(パナリティカルX Pert PRO MPD)、微構造は透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-2010)をそれぞれ用いて測定した。

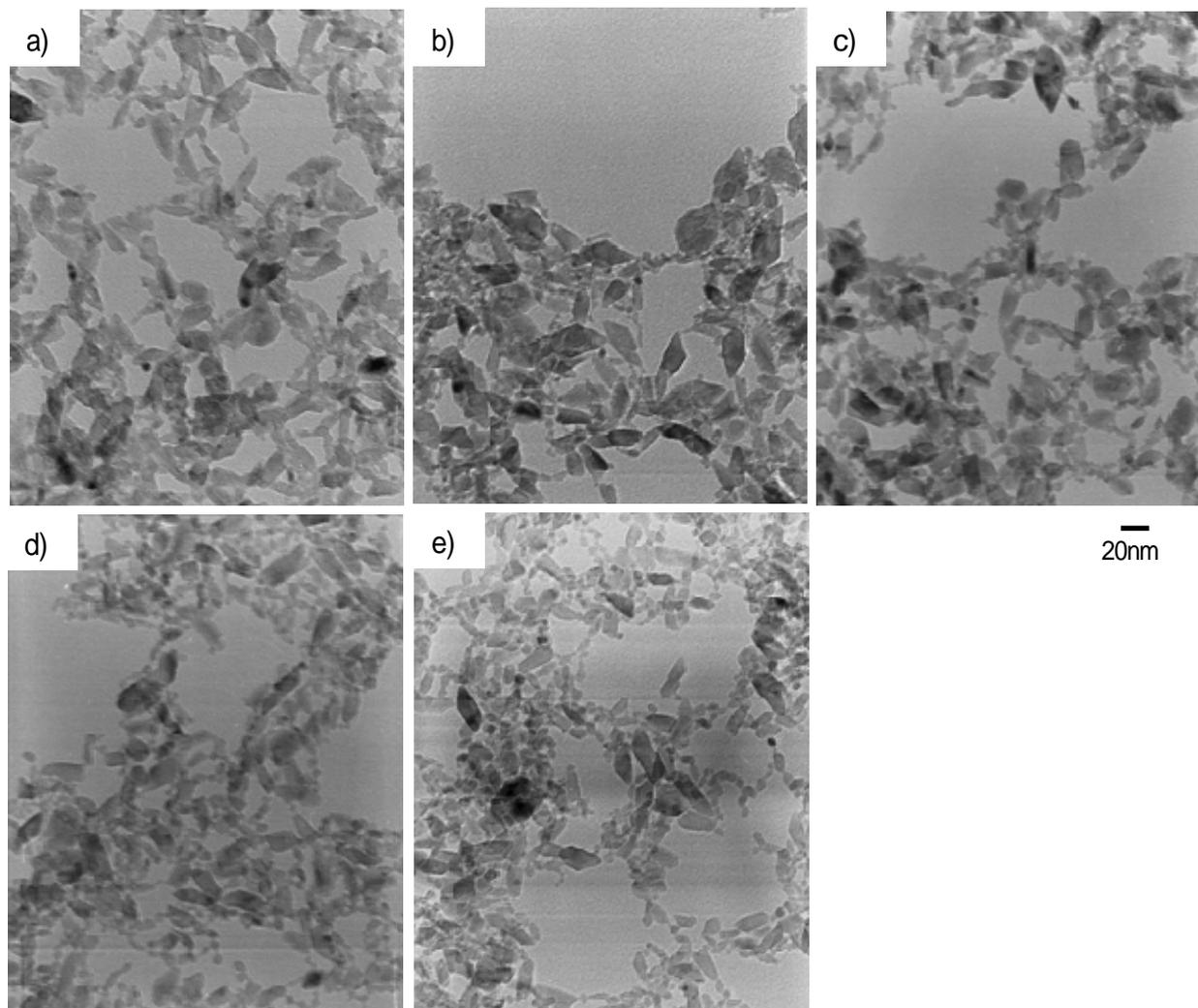


図2 急速昇温水熱したTiO₂超微粒子のTEM写真. 原料液: Ti濃度 0.1mol/L, NH₃濃度 150ppmのペルオキシソチタン液. オイルバス温度と投入時間: a) 100 /602min, b) 120 /152min, c) 140 /32min, d) 160 /12min, e) 180 /4min.

3. 結果

3.1 TiO₂超微粒子の微構造

急速昇温では目標温度に到達するまで2~3min必要とするため、オイルバス投入後の加熱時間をマイクロ波水熱で最適とした時間より2~3min長くとした。この条件における結晶性TiO₂への転化率は99%以上であった。図2に急速昇温水熱したTiO₂ゾルのTEM写真を示す。生成した結晶相はすべてアナターズであった。原料はTi濃度0.1mol/L、NH₃濃度500ppmのペルオキシチタン液である。100℃の場合は通常加熱と同じように紡錘状、矢尻状等の異方性アナターズ結晶が見られ、結晶子サイズは短径10~30nm、長径20~50nmであった。マイクロ波水熱では160℃以上で7~8nm大きさに揃った等方的な結晶粒子が生成したが、急速昇温水熱の場合は水熱温度の上昇と共に等方的で微細な粒子の割合が増加したものの180℃でも異方性の比較的大きな結晶が多数存在していた。これは図1のように急速昇温しても最高温度近くで昇温速度が鈍くなり、均一核発生が不十分になり一部の結晶の粒成長が進んだためであると考えられる。

ペルオキシチタン液からアナターズへ結晶化する速度は共存するNH₃濃度に依存することが分かっており⁶⁾、NH₃濃度を低下させれば核発生確率を増加させることができると考えられる。そこで、NH₃濃度を150ppmまで陽イ

オン交換によって減少させて180℃で急速昇温水熱を行った。図3にマイクロ波水熱と急速昇温水熱によって得られたTiO₂超微粒子のTEM写真を示す。180℃で急速昇温水熱するとマイクロ波水熱と同じ等方的で10nm以下に微細化されたTiO₂結晶が分散したゾルが得られた。その大きさはアナターズ(101)面の回折ピークから平均7.7nmであると計算され、マイクロ波水熱(7.5~7.9nm)とほぼ同等であった。

3.2 光触媒活性

図4に急速昇温水熱(180℃/4min)で得られたTiO₂超微粒子ゾル薄膜の光触媒作用によるCH₃CHOガス濃度とCO₂濃度の変化を示す。CH₃CHO濃度減少量に対するCO₂濃度増加量の間量論性が成り立たず中間生成物の存在が示唆されたが、CH₃CHOガス濃度約400ppmまでは擬1次反応として近似できたのでその速度定数を求めた。図5に急速昇温水熱で得られたTiO₂ゾルの乾燥膜によるCH₃CHOガスの酸化分解反応の速度定数 k_1 と水熱温度の関係を示す。加熱温度が高くなるほど反応速度が速くなり、180℃で処理した場合(0.00589min⁻¹)は100℃処理の場合(0.00379min⁻¹)の約1.5倍であった。180℃で処理した場合の反応速度定数は同じ温度でマイクロ波処理した場合(0.00591min⁻¹)とほぼ同じであった。

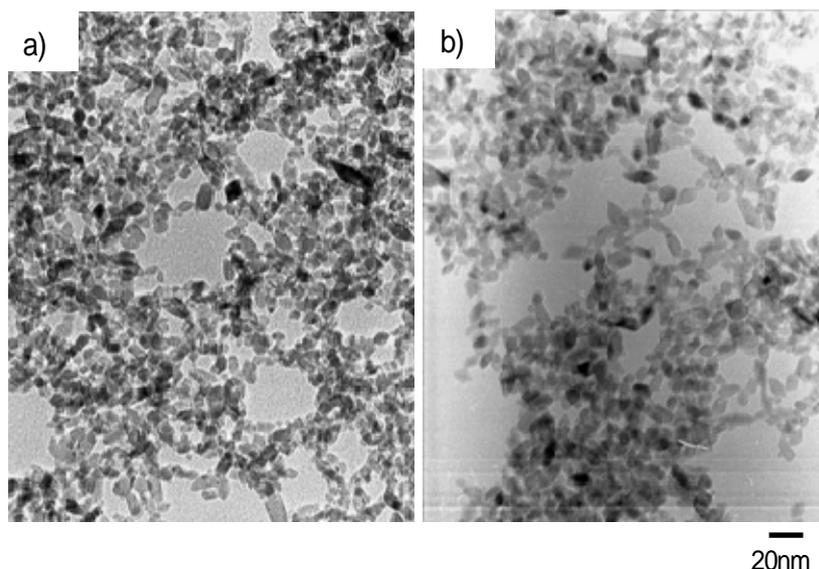


図3 (a)マイクロ波水熱(180℃/1.5min)と(b)急速昇温水熱(180℃/オイルバス投入4min)して得られたTiO₂超微粒子のTEM写真。原料液: Ti濃度0.1mol/L、NH₃濃度150ppmのペルオキシチタン液。マイクロ波出力600W。

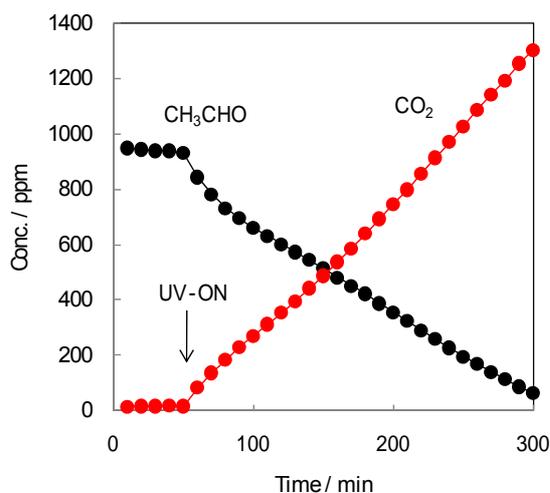


図4 急速昇温水熱(180 /4min)で得られたTiO₂超微粒子ゾル薄膜の光触媒作用によるCH₃CHOガス濃度とCO₂濃度の変化. TiO₂: 0.25mg/cm², S: 20cm², UV-flux: 1mW/cm².

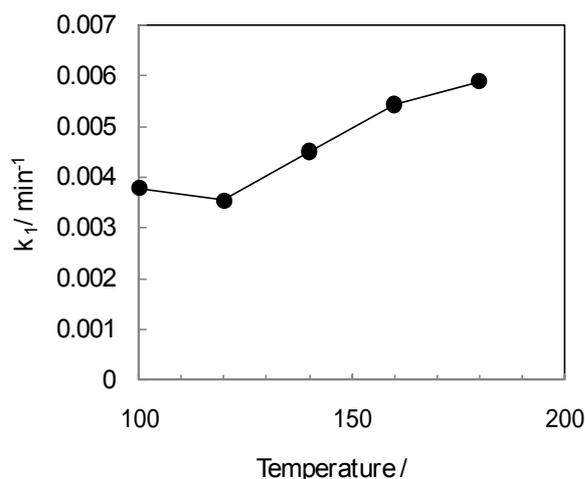


図5 急速昇温水熱温度と得られたTiO₂超微粒子ゾル薄膜の反応速度定数k₁. TiO₂: 0.25mg/cm², S: 20cm², UV-flux: 1mW/cm², アセトアルデヒド 1000ppm: 1L.

これは、TEM観察で確認されたようにTiO₂結晶が両方とも同じように微細化され、薄膜の比表面積が増大したためであると考えられる。

4. まとめ

本研究では、比較的太い管を用いた急速昇温水熱法を用いてペルオキシチタン液からTiO₂ゾルの合成を行い、光触媒活性の向上を試みた。その結果、不純物濃度を減らし結晶化しやすくした原料を用いると、180 /4minでマイクロ波水熱に匹敵する光触媒活性をもつ 10nm以下の均一結晶粒に微細化されたTiO₂ゾルを合成することに成功した。今後は、プロセスの低温化や連続化のために、さらに細い反応管を用いた合成方法を試みる予定である。

謝辞

マイクロリアクター技術に関し御教授くださいました(独)産総研ナノテクノロジー研究部門マイクロ・ナノ空間化学グループ主任研究員中村浩之様に深謝いたします。

参考文献

- 1) T.Hirakawa, K.Sato, A.Komano, S.Kishi, C.K.Nishimoto, N.Mera, M.Kugishima, T.Sano, H.Ichinose, N.Negishi, Y.Seto and K.Takeuchi, J.Phys.Chem.C, **2010**, 114, 2305-14 (2010).
- 2) 一ノ瀬弘道, 釘島裕洋, 古田祥知子, 勝木宏昭, 第20回日本セラミックス協会秋季シンポジウム要旨集, pp. 191 (2007).
- 3) S.Komarneni et.al., Mater.Res.Bull., **27**, 1393-405 (1992).
- 4) H.Nakamura et.al., Chem.Lett., 1072-73 (2002).
- 5) 中村浩之ほか, 化学とマイクロ・ナノシステム, **7**, 2, 8-13 (2008).
- 6) H.Ichinose, M.Taira, S.Furuta and H.Katsuki, J.Am.Ceram.Soc., **86**, 1605-08 (2003).