

## 9) 環境エネルギー用高効率光触媒製造技術の開発

### 9-1 光触媒による生物化学剤除染法の開発

一ノ瀬弘道、釘島裕洋

(共同研究者)

警察庁科学警察研究所 大森毅、金森美江子、柘浩一郎、大沢勇久、佐藤貴史、瀬戸康雄  
産業技術総合研究所つくばセンター 平川力、佐野泰三、根岸信彰、竹内浩士)

急速昇温水熱を内径 2mm の反応管で行い、アナタースの超微粒子化とその光触媒活性の向上を図った。まず、不純物濃度をコントロールしたペルオキシチタン液を封入した反応管を 100~180°C に加熱したオイルバスへの投入し急速昇温水熱を行った。処理温度が高いほどアナタース結晶の超微粒子化が起こり、180°C で 4min 加熱した場合はマイクロ波による急速昇温水熱と同じように平均結晶粒子径約 8.5nm のほぼ等方的超微粒子が得られた。次に、185°C のオイルバスに浸漬した反応管中を滞留時間 0.6~3.7min で圧力を印加しながら送液することにより連続的な急速昇温水熱を試みた。その結果、圧力 2.3MPa で等方的アナタース超微粒子の分散液が生成し、滞留時間 1.2~3.7min では 180°C でマイクロ波水熱して得られるものと同様以上の高い光触媒活性を得ることに成功した。

#### 1. はじめに

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 ( $\text{TiO}_2$ ) 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<sup>1)</sup>が、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  $\text{TiO}_2$  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<sup>2)</sup>を検討し、140°C 以上の水熱条件で 100°C の場合の約 2.5 倍の光触媒活性があるアナタース超微粒子が得られることを明らかにした<sup>3)</sup>。マイクロ波水熱法は原料液を高温まで急激に昇温させることが可能であるため、結晶性が高い超微粒子を簡便に得る手段として優れている。この方法を用いると、塩化鉄水溶液からヘマタイトの超微粒子<sup>4)</sup>等が得られることも知られている。しかし、100°C 以上でのマイクロ波水熱法はバッチ式を取らざるをえず、また原料液にマイクロ波が効率的に吸収されるため、実用化のためのスケールアップが難しいという問題がある。つまり、この方法は 100°C 以上の水熱量産方法としてはデメリットが多い。

これらのマイクロ波水熱法のデメリットを克服するため

には、細管を用いた連続式の急速昇温水熱法が有望視される。前報では、原料液を封入した内径 6mm のステンレス管を 180°C のオイルバス中に投入して急速昇温させて 4min 水熱処理すると、マイクロ波水熱により 180°C で 2.5min 処理した場合と同じような結晶粒子径と光触媒活性を持つアナタース超微粒子を得ることができた。この結果は、アナタース結晶の微粒子化にはマイクロ波は関与しておらず、急速昇温することによる均一核発生の促進が重要であることを示している。しかし、内径 6mm 管の場合は昇温速度がマイクロ波水熱に比べやや遅かったため、十分に超微粒子化しておらず、これ以上管径が大きくなればアナタース結晶の均質微細化がさらに困難になる。したがって、安定に均質なアナタース超微粒子を連続水熱合成で得るためには、さらに細い管を用いることが必要である。しかし、最近活発な研究が行われているマイクロリアクター<sup>5)</sup>で利用されるシリカキャピラリー等の細管の内径は 200  $\mu\text{m}$  程度であり、量産性がやや低いことや微粒子の目詰まりの問題がある。たとえば内径 200  $\mu\text{m}$  の反応管 10m を用いてアナタース超微粒子分散液を 100L/day の速度で連続生産するためには、滞留時間を 4min とすると並列に 880 本以上の並列ラインが必要であると計算される。以

上のことから、生産品質、生産効率、目詰まりの問題等を考慮し、反応管内径は1~3mmが適当であると考えられる。そこで本研究では、内径2mmの反応管を用い、まずバッチ型急速昇温水熱を行いマイクロ波水熱と同様の均質等方的アナタース超微粒子が得られるかどうかを検討し、さらに空気圧力の印加による連続的な急速昇温水熱を試み、得られたアナタース超微粒子の特性を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 バッチ式水熱合成

出発原料として Ti 濃度 0.1mol/L、NH<sub>3</sub> 濃度約 500ppm のペルオキソチタン液を用いた。ペルオキソチタン液1L中に攪拌しながらオルガノ社製両イオン交換樹脂 (Organo、Amberlite MB1) を投入し NH<sub>3</sub> 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。通常水熱法<sup>6,7)</sup>として、この原料約 100mL を密閉ガラス容器に入れて定温送風乾燥機で加熱し 100℃で 8 時間処理した。また、同じ原料液約 80mL をテフロン製反応容器に入れマイクロ波水熱合成装置 (CEM corporation、MARS5) を用い 180℃1.5~2.5min の水熱処理を行った。また、同じ原料液を外径3mm、内径2mm、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することにより急速昇温水熱を行った。

### 2.2 連続式急速昇温水熱合成

図1に連続式急速昇温水熱合成ユニットの概念図を示す。内径2mmのステンレス管の一端から原料タンク内部へ1.5~2.3MPaの空気圧力をかけ、原料液を一定流量で

加熱帯へ送って水熱処理を連続的に行い、その後水冷、減圧してアナタース分散液を採取した。加熱には 185℃のオイルバスを用い、加熱帯の反応管長は 3.5m、流量は 18~3mL/min (滞留時間約 0.6~3.7min) の範囲で定流量バルブを用いて一定に制御した。

### 2.3 キャラクターゼーション

合成した液体中微粒子の結晶相の同定とアナタース (101)面ピーク半価幅の測定は粉末 X 線回折装置 (パナリティカル X'Pert PRO MPD) で行った。また測定した半価幅と結晶相の広がり等から Scherrer の式を用いて (101)面に垂直な方向の結晶子の大きさ  $D_{101}$  を求めた。微構造観察は透過型電子顕微鏡 (TEM、日本電子 JEM-2010) を用いた。

光触媒活性は以下の方法で評価した。ガラス板 (26×76×1mm) 上に TiO<sub>2</sub> として 0.25mg/cm<sup>2</sup> となるようにアナタース分散液を塗布乾燥し 105℃で 20 分間加熱処理した後、紫外線ランプ (東芝社製 FL15SBLB-A) を用い約 2mW/cm<sup>2</sup> で 15 時間光照射した。このように前処理した薄膜を容量 1L のパイレックスガラス製反応容器中に固定し、高純度乾燥空気で置換後、濃度約 1000ppm となるように CH<sub>3</sub>CHO ガスを注入した。ガス濃度が一定になった後に紫外線 (強度 1mW/cm<sup>2</sup>) を照射し、その濃度変化を自動ガスクロマトグラフ (島津製作所 GC2014) で測定した。この条件でのバッチ式反応は速度論的に一次反応であると仮定し、実測値と反応速度方程式  $\ln(C/C_0) = -k_1 t$  から一次反応速度定数  $k_1$  を算出した。ただし、C はガス濃度、C<sub>0</sub> はガス初濃度、t は時間である。

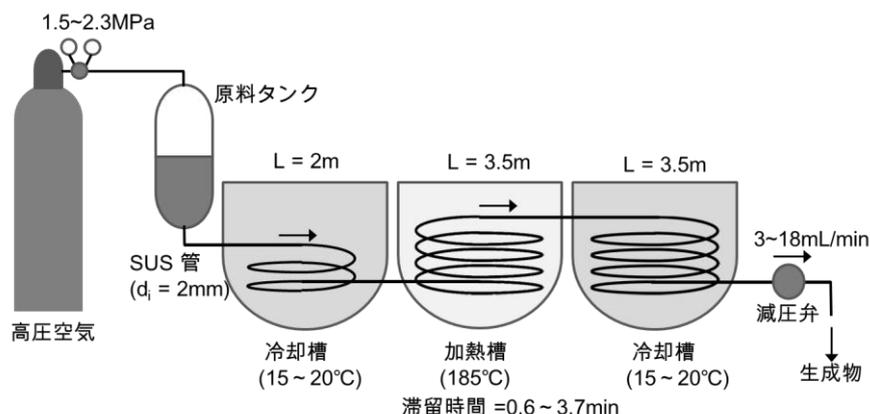


図1 連続式急速昇温水熱処理ユニットの概念図

### 3. 結果と考察

#### 3.1 昇温速度

図2に昇温目標温度を200°Cとした場合のマイクロ波水熱と急速昇温水熱の昇温曲線を比較して示す。いずれの方法も通常水熱より格段に昇温が速く、マイクロ波の出力が高いほど、急速昇温水熱に使用する管の径が小さいほど昇温が速い。とくに急速昇温水熱の2mm管の場合、約15secで160°C、約30secで目標温度200°Cに達し、マイクロ波水熱より速く昇温できることが確認された。

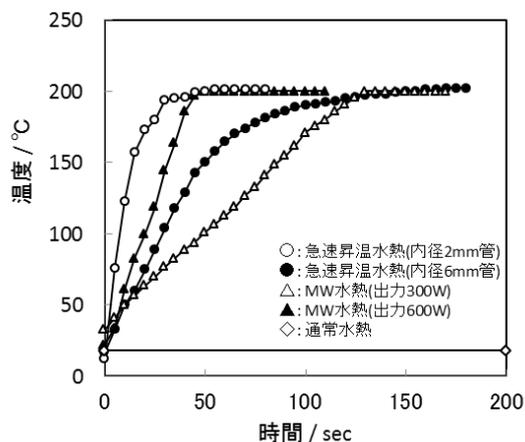


図2 マイクロ波(MW)水熱と急速昇温水熱における昇温曲線

#### 3.2 バッチ式水熱で得られる TiO<sub>2</sub> の特性

バッチ式で得られた液体はすべて半透明の分散液であり、その中に存在する結晶相はすべてアナターズであった。図3に通常水熱法(100°C、8h)とマイクロ波水熱法(600W、180°C、1.5min)によって合成したアナターズ超微粒子のTEM写真を示す。また、図4に内径2mm管を用いたバッチ式急速昇温水熱法によって得られたアナターズ超微粒子のTEM写真を示す。既報<sup>6)</sup>のように通常水熱法では異方性のアナターズ微粒子(長軸20~80nm、短軸10~20nm)の分散液が得られた。また、マイクロ波水熱法では、140°C以上で5~15nmの比較的等方的な結晶が得られた。本研究の内径2mm管を用いたバッチ式急速昇温水熱の場合、100°Cと120°Cでは等方的ではない微粒子が多数含まれたが、通常法と比較すればかなり微細化されていた。140°C以上ではほとんどすべてが等方的にかなり微細化されたアナターズ超微粒子であった。

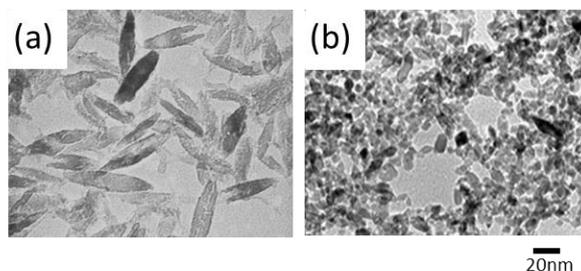


図3 (a)通常水熱(100°C、8h)と(b)マイクロ波水熱(600W、180°C、1.5min)で合成したアナターズ超微粒子のTEM写真

図5にバッチ式急速昇温水熱で得られたアナターズ超微粒子膜の光触媒作用によるCH<sub>3</sub>CHOガス分解の一次反応速度定数k<sub>1</sub>を示す。水熱温度が高くなるほどk<sub>1</sub>が高くなり、180°Cで合成したアナターズは100°Cの場合の約2.5倍であった。この180°Cで合成したアナターズの場合のk<sub>1</sub>は0.00529min<sup>-1</sup>であり、マイクロ波水熱(180°C 2.5min)で合成した場合の0.00495min<sup>-1</sup>と同等以上であった。

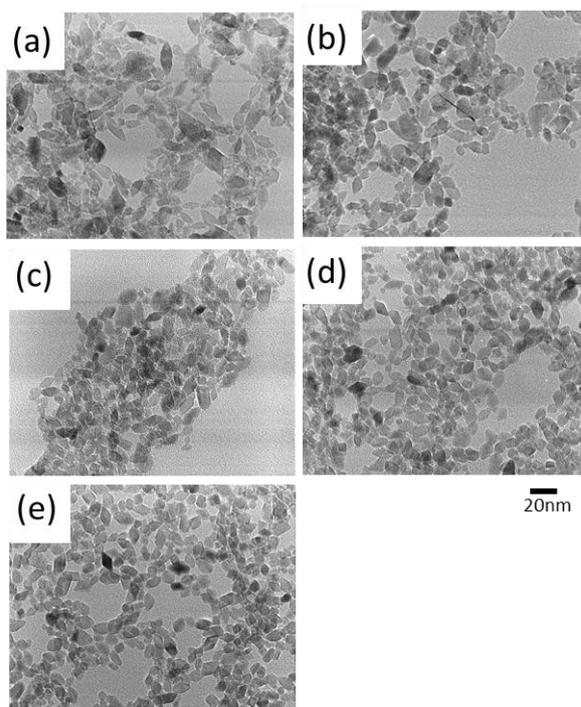


図4 内径2mm管を用いたバッチ式急速昇温水熱によって得られたアナターズ超微粒子のTEM写真。(a)100°C8h、(b)120°C2.5h、(c)140°C30min、(d)160°C10min、(e)180°C4min。

以上の結果は、マイクロ波水熱で合成した場合とほぼ同じ結果を示すものであり、急速昇温することが超微粒子化と光触媒作用の高活性化に寄与していることを示唆している。

### 3.3 連続式急速昇温水熱で得られる TiO<sub>2</sub> の特性

連続式急速昇温水熱では、加熱帯温度は 185°C の一定とし、圧力を 1.5MPa と 2.3MPa で行った。得られた結晶相はすべてアナターズであった。圧力が 1.5MPa の場合は、反応管中のガスの発生による減圧弁からの不連続的なガスの噴出や減圧弁狭窄部の粒子詰りが観測され、圧力の大きな揺動が起きた。得られた液体は白濁し、凝集粒子の沈降が認められた。また、採取した液体の pH は 8.2 であり、マイクロ波水熱 (pH9.9) や通常法 (pH9.8) の場合より低い値であった。反応管中のガスの発生は、ペルオキシチタン  $Ti_2O_3(OH)_x$  から  $TiO_2$  へ結晶化する際に発生する酸素<sup>4)</sup> と不純物のアンモニアが内部で気化したことが原因であると考えられる。そのため印加する圧力が水の蒸気圧より高いにも関わらず反応管内に気相が発生し、原料液の一部が高温の内壁で乾燥析出したため凝集粒子が発生したと考えられる。一方、2.3MPa の圧力を印加した場合は圧力の揺動が少なく、半透明のアナターズ微粒子の分散液 (pH9.8) が連続的に安定して得ることができた。滞留時間 0.6min (流量 18mL) の採取液ではペルオキシチタンの存在を示す約 400nm の吸光ピーク<sup>9)</sup> が確認され、未反応物が残っていることが示唆された。

図 6 と図 7 に 1.5MPa と 2.3MPa の空気圧力をそれぞれ印加しながら連続式急速昇温水熱法によって合成したアナターズ超微粒子の TEM 写真を示す。圧力 1.5MPa で得られたアナターズ粒子の一部の形態はレンズ状で異方性があり、粒子サイズはマイクロ波水熱 (図 3) に比較してやや大きかった。また、十分に結晶化していないと思われる無定形の物質が共存していた。一方、圧力 2.3MPa の場合、一部はレンズ状の微粒子が見られたが大半はマイクロ波水熱の場合とほぼ同じ等方的な超微粒子であり、流量 12mL 以上ではさらに微細なサイズの粒子が見られた。

図 8 に連続的な急速昇温水熱によって得られたアナターズ超微粒子の (101) 面に垂直な方向の結晶子の大きさ  $D_{(101)}$  を示す。 $D_{(101)}$  は滞留時間が長くなるほど少しずつ大きくなっており、滞留時間 1.2min 以下 (流量 9mL 以上) では比較的早く、それ以上ではゆっくりと大きくなっており、滞留時間 1.2min (流量 9mL) を境に結晶化がほぼ終了したと考えられる。

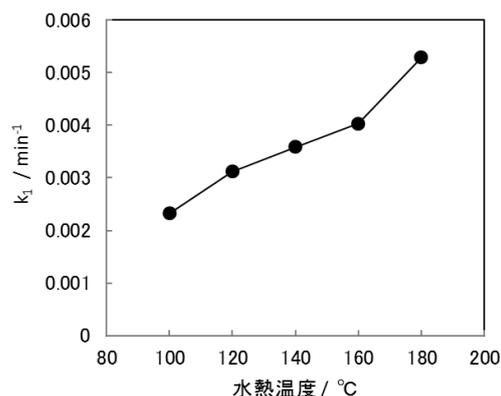


図 5 バッチ式急速昇温水熱で得られたアナターズ超微粒子膜の光触媒作用による  $CH_3CHO$  ガス分解の一次反応速度定数  $k_1$ 。水熱管内径: 2mm、 $TiO_2$ : 0.25mg/cm<sup>2</sup>、S: 20cm<sup>2</sup>、UV-flux: 1mW/cm<sup>2</sup>、ガス容量: 1L。

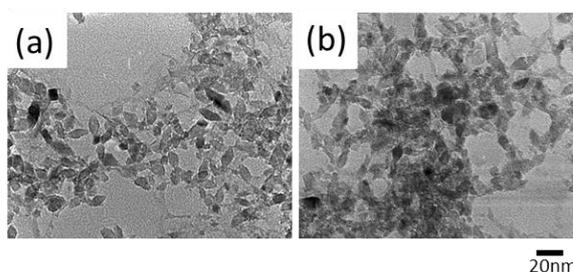


図 6 1.5MPa の圧力を印加した連続式急速昇温水熱によって合成したアナターズ超微粒子の TEM 写真。反応管内径: 2mm、加熱帯反応管長: 3.5m、185°C、滞留時間: (a) 3.7min、(b) 1.8min。

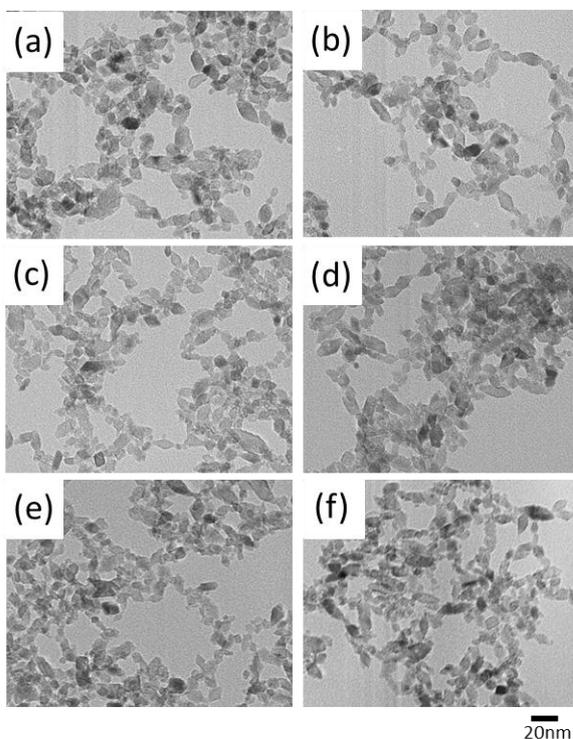


図 7 2.3MPa の圧力を印加した連続式急速昇温水熱によって得られたアナターズ超微粒子の TEM 写真。反応管内径: 2mm、加熱帯反応管長: 3.5m、185°C、滞留時間: (a) 3.7min、(b) 2.7min、(c) 1.8min、(d) 1.2min、(e) 0.9min、(f) 0.6min。

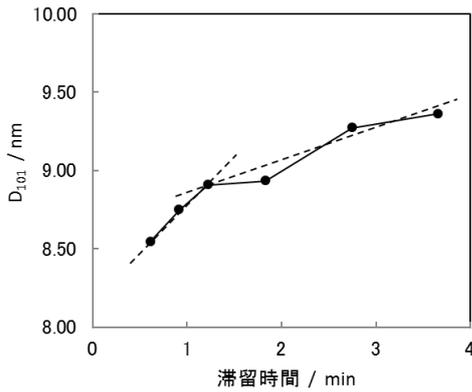


図8 連続急速昇温水熱によって得られたアナタース超微粒子の(101)面に垂直な方向の結晶子の大きさ  $D_{(101)}$ .

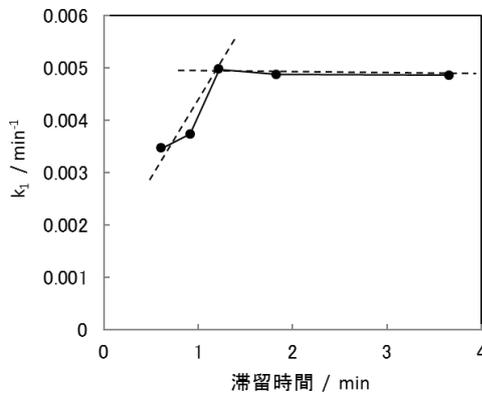


図9 連続式急速昇温水熱で得られたアナタース超微粒子膜の光触媒作用による  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ガス分解の一次反応速度定数  $k_1$ .  $\text{TiO}_2$ : 0.25mg/cm<sup>2</sup>, S: 20cm<sup>2</sup>, UV-flux: 1mW/cm<sup>2</sup>, ガス容量: 1L.

図9に連続式急速昇温水熱で得られたアナタース超微粒子膜の光触媒作用による  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ガス分解の一次反応速度定数  $k_1$  を示す。滞留時間 1.2min 以上(流量 9mL 以下)ではマイクロ波水熱で得られたアナタース超微粒子の  $k_1$  (0.00495min<sup>-1</sup>) とほぼ同じ値になった。滞留時間が 0.9min 以下の場合、 $k_1$  は 0.00346~0.00373min<sup>-1</sup> であり比較的触媒活性が低く、これはペルオキシチタンからアナタースへの結晶化がまだ不十分であったという前述の事実と一致する。

#### 4. まとめ

本研究では、ペルオキシチタンを原料としたアナタース超微粒子分散液の合成において、内径2mmのステンレス管を用いた急速昇温水熱を行った。その結果、185℃、

2.3MPa、滞留時間 1.2~3.7min の条件で行うと、マイクロ波水熱による場合と同等以上の光触媒活性をもつ、均一に微細化されたアナタース超微粒子分散液を合成できることが判明した。この方法を用いれば、マイクロ波水熱法では難しかった量産が可能になると考えられる。また、本研究で試作した空気圧印加式の連続急速昇温水熱ユニットは簡便に製作することができるので、無機顔料や電子材料に利用される様々なセラミックス超微粒子の合成実験や生産への利用が期待される。

#### 謝辞

本研究を行うに当たり、透過型電子顕微鏡による観察を補助していただいた当センター勝木所長に、深く感謝いたします。

#### 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) S.Komarneni and R.Roy, Mater. Res. Bull., 27, 1393-405 (1992).
- 3) 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).
- 4) H.Katsuki and S.Komarneni, J. Am. Ceram. Soc., 84, 2313-17 (2001).
- 5) H.Nakamura, Y.Yamaguchi, M.Miyazaki, M.Uehara, H.Maeda and P.Mulvaney, Chem. Lett., 2002, 1072-73 (2002).
- 6) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-18 (1996).
- 7) H.Ichinose, M.Taira, S.Furuta and H.Katsuki, J. Am. Ceram. Soc., 86, 1605-08 (2003).
- 8) J.Mühlebach, K.Müller and G.Schwarzenbach, Inorg. Chem., 9, 2381-90 (1970).
- 9) D.Klissurski, K.Hadjivanov, M.Kantcheva and L.Gyurova, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 2, 385-88 (1990).