

環境浄化セラミックスの開発 (第3報)

—有機膜形成剤によるTiO₂光触媒薄膜の作製—

行木 啓記 星 幸二 深澤 正芳 久野 徹

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment (Part III)

—Preparation of TiO₂ Photocatalyst Thin Films using Film-forming Organic Agent—
by

Hirofumi NAMEKI, Koji HOSHI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

安定化有機チタン化合物と膜形成樹脂を利用した、加水分解しにくい酸化チタン膜形成剤を用いて光触媒タイルを作製した。そしてこのタイルの触媒機能を窒素酸化物の除去性能により評価した。膜形成剤だけで試料を作製した場合、1回のコーティング量は約90 μg/cm²とゾルゲル法の場合よりも約4倍以上多い値となった。コーティング液もゾルゲル法のそれよりも安定であり、膜形成剤を用いる方法は、光触媒タイルの作製上有用であることが示された。膜形成剤をトルエンで希釈した場合、その希釈率に応じたコーティング量の薄膜試料が得られた。コーティング量が小さい範囲では、それに比例した最高除去率の上昇が見られた。ある値よりもコーティング量が大きくなると、最高除去率は一定となったが膜の吸着性能向上により触媒性能の持続時間は長くなった。これらの現象を、光触媒反応に関与する光反応厚みとそれより深い部分での硝酸吸着により説明した。

1. まえがき

第1報¹⁾では、ゾルゲル法により酸化チタンをコーティングした光触媒タイルの窒素酸化物(NOx)除去性能について報告した。その結果、良好な光触媒性能を持たせるための最適の実験条件を明らかにすることができた。ただし、コーティング液のチタンアルコキシドは加水分解しやすく、そのため液の取扱い、保存などに若干の問題点があった。

ゾルゲル法と同じく有機チタン化合物を利用した酸化チタン薄膜の作製方法に、膜形成樹脂を利用した方法²⁾がある。これに使用される有機チタン化合物は、チタンアルコキシドのアルコキシ基の一部がアビエチン酸、オクチル酸で置き換えられている。そのため、この化合物はチタンアルコキシドよりも加水分解しにくくなっている。膜形成剤は、この有機チタン化合物と膜形成樹脂およびテレピン油の混合溶液である。本研究では、この膜形成剤を利用して酸化チタン薄膜コーティングを行い光触媒タイルを作製した。そして得られた試料の光触媒性能を評価し、反応と膜の状態について考察を行った。

2. 実験方法

今回の酸化チタンコーティングには、富士化学製膜形

成剤を使用した。膜形成剤中のチタン濃度は酸化チタンに換算して約5%である。これを所定量のトルエンと混合しコーティング液とした。

このコーティング液を市販の施釉タイル(97×97×5 mm)にスピンコート法により塗付し、それを昇温速度100°C/h、600°C 2時間熱処理を行うことにより試料を得た。得られた試料における薄膜の相同定はX線回折により行った。コーティング量は、蛍光X線のFP法から得られた厚さと酸化チタンのアナターゼ型の理論密度(3.89g/cm³)との積により求めた。

薄膜の表面状態の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。NOx除去性能については、第1報¹⁾と同じシステムにより評価した。

3. 実験結果

3.1 膜形成剤濃度とコーティング膜の状態

今回作製した酸化チタン薄膜試料のX線回折測定では、どの試料からもアナターゼ相のみが検出された。

SEMによる表面観察では、どの膜形成剤濃度の試料においてもμmオーダーの大きさの細孔、亀裂などは観察されなかった。

図1に膜形成剤濃度に対するコーティング量の変化を示す。膜形成剤濃度が50%までは、濃度が増えるに従っ

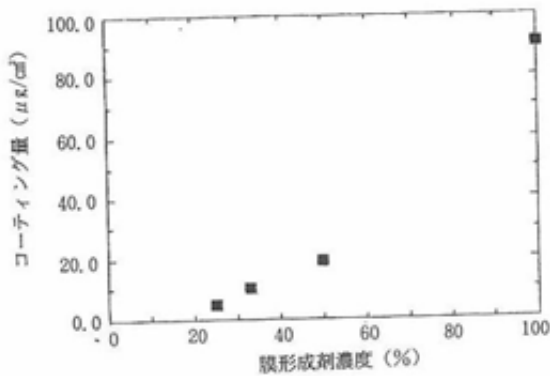


図1 膜形成剤濃度に対するコーティング量の変化
 てコーティング量が増加した。濃度100%では、コーティング量は約90 μg/cm²であり、1回あたりのコーティング量としてはゾルゲル法¹⁾の約20 μg/cm²を大きく上回っている。

3.2 膜形成剤濃度と触媒性能

種々の濃度の膜形成剤から調製した試料のNOおよびNO_x除去率の時間変化を、それぞれ図2(a), (b)に示す。濃度が50%までの試料の除去率の時間変化は同様な傾向を示している。これらの試料では、反応時間の増加とともに急激に除去率が減少している。この減少は酸化生成した硝酸(HNO₃)が、光反応活性部分を覆うことによるものである¹⁾。一方濃度100%の場合は、傾向が若

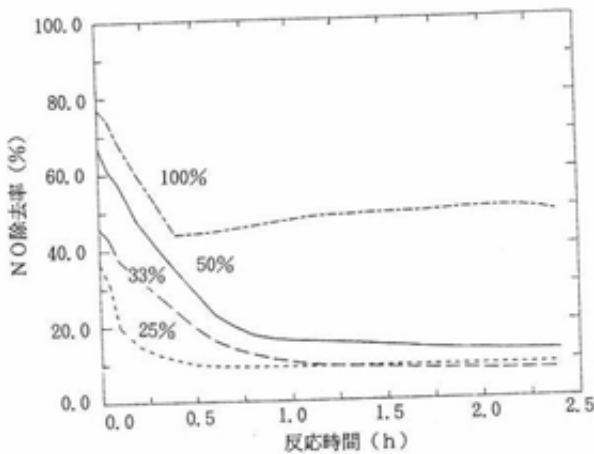


図2(a) NO除去率の時間変化(数字は膜形成剤濃度を表す)

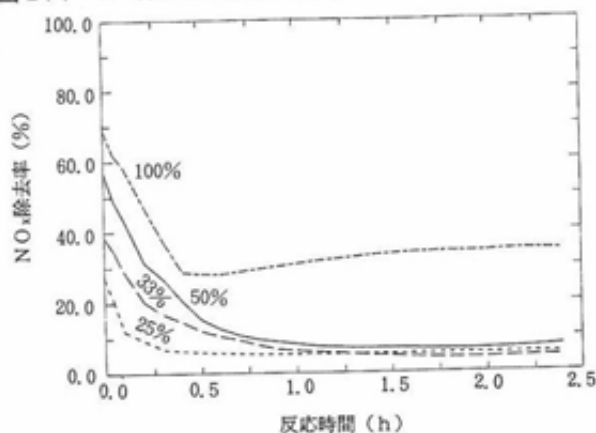


図2(b) NO_x除去率の時間変化(数字は膜形成剤濃度を表す)

干異なっている。反応開始後しばらくは低濃度の場合と同様に除去率が急激に減少するが、ある時間から緩やかな増加に転じ極大値に達した後緩やかに減少していく。これは除去率の時間変化が、ある時間を境に変わっていくことを示す。この変化の前半部分をAタイプ、後半をBタイプとする(図3)。

触媒性能が無くなるまでに吸着した硝酸の量と、膜形成剤濃度との関係を図4に示す。なお吸着量は、酸素と水のある系ではHNO₃の還元が起こらない²⁾として、NO_x除去率から計算により求めた。図より、硝酸吸着量は膜形成剤濃度が大きくなると増加していくことが分かる。

図5にNO除去率を基準とし、最高除去率を示した時間から除去率が半分になるまでの時間、すなわち触媒性

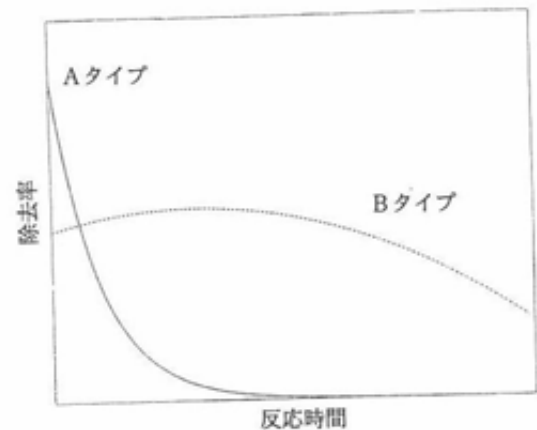


図3 除去率の時間変化の模式図

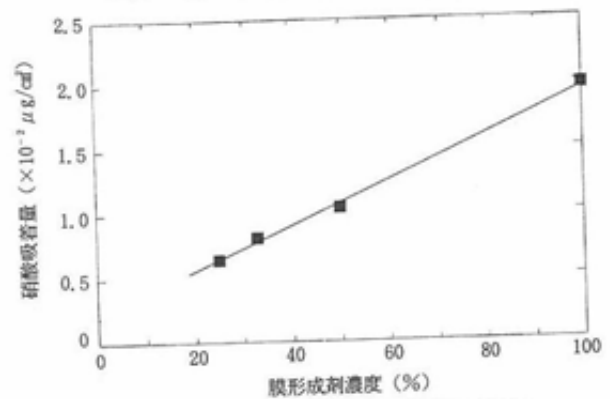


図4 膜形成剤濃度と硝酸吸着量の関係

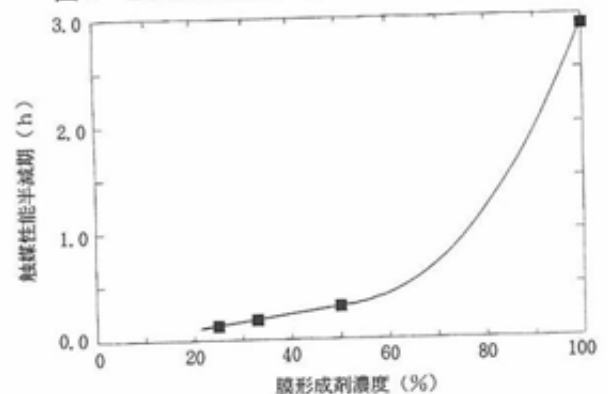


図5 膜形成剤濃度と触媒性能半減期の関係

能半減期と膜形成剤濃度との関係を示す。この場合、評価の目的は触媒の持続性にある。そこで濃度100%の場合は、Aタイプの部分を無視しBタイプのみとして半減期を求めた。その結果、濃度が25~50%までは半減期が0.3~0.5時間程度であり変化がない。ただし濃度100%の場合になると、半減期は3時間にまで達する。

4. 考察

4.1 膜形成剤濃度とコーティング膜の状態

図1の結果から、膜形成剤濃度が50%まで濃度とコーティング量とは良好な直線関係であると思われる。これはスピンコート後のタイル上のコーティング液の量が、濃度の違いに関わらずほぼ同じであるためと考えられる。一方、濃度100%でのコーティング量は、低濃度側の増加傾向から予測される値よりもかなり大きい。これはコーティング液の粘度が大きくなり、スピンコート後のタイル上の液量が増大したためと考えられる。

膜形成剤濃度100%で作製した試料は、ゾルゲル法で作製したものよりもコーティング量がかかなり多く、膜形成剤1回あたりの工程はゾルゲル法の4回以上に相当する。またコーティング液もゾルゲル法のそれと比べるときわめて安定で扱いやすい。そのため実際光触媒タイルを作製する上では、ゾルゲル法よりも有機膜形成剤を用いたほうが容易であることは明らかである。

4.2 光触媒機能

膜形成剤濃度が50%までの試料は、NO除去率の変化がAタイプに属している。任意の時間のNO除去率は、その時に反応したNOの量であり、光反応活性部分の大きさに対応する。このような対応関係を考慮し、以後特にことわらない限り除去率とはNO除去率を指すこととする。

膜形成剤から作製した光触媒タイルの場合、紫外線を照射しないとNOを除去しない¹⁾。よってNO除去の中心的な要因は化学反応である。つまり化学反応が反応全体の律速段階であることを示す。一方、濃度100%の試料では、AタイプからBタイプへと移行する。AタイプとBタイプとでは時間変化の挙動が大きく異なるから、Bタイプへは化学反応に加えて別の要因も関与していると考えられる。以下、膜の状態と反応機構について考察を行う。

4.2.1 コーティング量と膜の多孔化

図6にコーティング量と硝酸吸着量との関係を示す。膜形成剤濃度変化の系では、コーティング量が増加すると硝酸吸着量も増加している。これは、コーティング量の増加に伴い表面積が増加していることを示す。SEMに

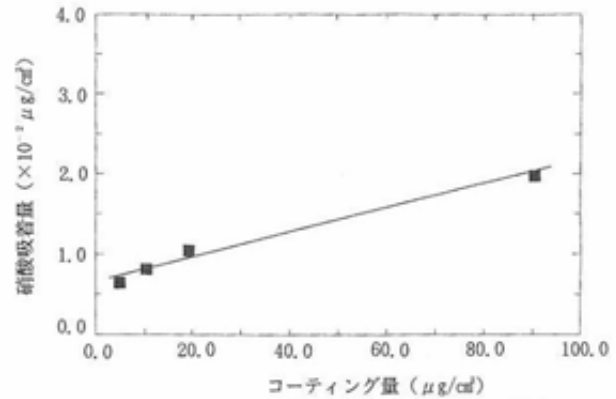


図6 コーティング量と硝酸吸着量の関係

よる像ではどの試料でも平滑であるから、それよりも小さいレベルすなわちnmオーダーの大きさの細孔などが表面積に寄与していると考えられる。このように酸化チタン薄膜においてnmオーダーの大きさの細孔が表面積に寄与することは、根岸ら⁹⁾により報告されている。

さらにコーティング量と吸着量が良好な直線関係にあるから、膜における吸着に関与する構造、すなわち以上のような多孔化の度合いがコーティング量によらず同一であると考えられることができる。

4.2.2 コーティング量と光触媒反応機構

図7にコーティング量に対する最高除去率を示す。コーティング量が20 μg/cm²まではコーティング量に比例して最高除去率が増加する。最高除去率は光反応開始時に観察されているから、HNO₃吸着のない時の膜の光反応活性部分の大きさに対応していると解釈できる。すなわちこの結果は、コーティング量の増加に伴って表面積が増えることと対応している。一方90 μg/cm²の試料の最高除去率はそれまでの増加傾向とは一致しない。これはコーティング量の増加に対し、最高除去率の増加傾向が飽和することを示している。光反応活性部分は多孔化の度合いや膜厚に依存する。この場合は膜の多孔化の度合いは同じと考えられるから、光反応活性部分は膜厚に依存すると考えられる。これより、コーティング量の増加による最高除去率の増加は、膜厚増大による光反

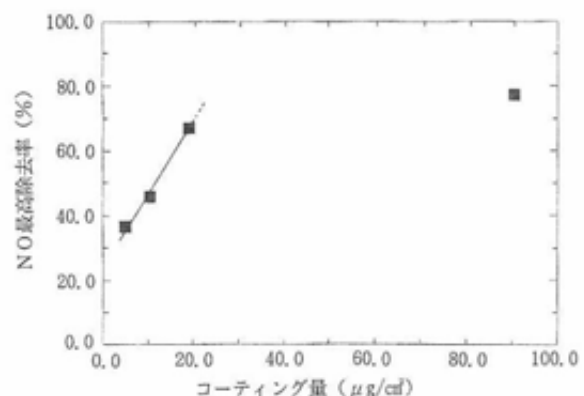


図7 コーティング量に対するNO最高除去率の変化

応活性部分の増加と解釈することができる。そして、最高除去率が飽和していることから、光反応活性部分は、コーティング量が $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の厚みの限度（以下これを光反応厚みとする）を持つと考えられる。このことは、光が膜深部へ侵入するに従って散乱あるいは吸収され、その強度が減衰するためと考えられる。このことを支持する結果として、加藤ら⁹⁾は酸化チタン薄膜の細孔による光の散乱で光触媒反応性が低下することを報告している。この光反応厚みは、細孔の大きさなどの膜の微構造により大きく影響を受けることが考えられる。

光反応厚みよりもコーティング量が小さければ、膜の厚みに応じた光反応活性部分が得られる。光反応厚みよりも大きい $90 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のコーティング量をもつ試料（膜形成剤濃度100%）では二系統の反応、つまりAタイプの反応からBタイプへの移行パターンである。反応初期のAタイプへ寄与している要因は、コーティング量のより小さい試料の結果から光反応厚みの部分による化学吸着反応が主である。一方、ある程度時間を経て観察されるBタイプでは、光反応活性部分の経時変化がAタイプの場合よりも緩やかである。この変化を説明するには次のようなことが考えられる。光反応厚みの部分ではAタイプの反応が主体であり、 HNO_3 が光反応活性部分（光反応厚みの部分において、 HNO_3 に覆われていない部分）に比例した速度で生成する。Bタイプでは、ある時間まで緩やかな除去率の増加が観察される。そして除去率が極大値を示した後の減少も、Aタイプの場合よりも緩やかである。任意の時間の除去率は光反応活性部分の大きさに対応しているから、Bタイプのような変化より、一旦 HNO_3 に覆われて機能が失活した光反応活性部分の触媒性能が、 HNO_3 が取り除かれることにより一部回復していることが推定できる。 HNO_3 が NO_2 や NO などへと還元されなければ、光反応活性部分からの HNO_3 除去は、光反応に関与しない他の部分（光反応厚みよりも深い部分）への移動によるものである可能性が高い。このことは、膜のコーティング量を光反応厚みよりも大きくすれば、光反応活性部分で生成した HNO_3 を毛管現象などによりそこから除去することが可能となり、触媒性能が向上することを意味する。また膜のコーティング量を大きくすれば、硝酸吸着能力自体も向上することを示す。膜厚と吸着量の関係については、根岸ら⁹⁾もゾルゲル法で同様な結果を報告している。さらに膜のコーティング量が大きいほど、 HNO_3 で急速に光反応活性部分が覆われることを防ぐ、すなわち触媒性能の持続時間が長くなることを示している。以上に述べた事をモデル化すると図8となる。

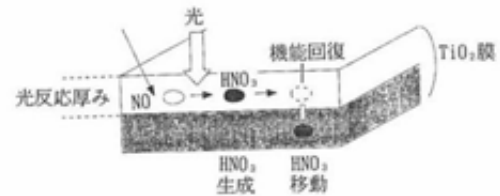


図8 光反応厚みと硝酸吸着の反応モデル

5. まとめ

安定化したチタンアルコキシドを利用した有機膜形成剤を用いて酸化チタン光触媒タイルを作製を行い、その光触媒反応について考察を行った。

- (1) 膜形成剤濃度100%で作製した試料はコーティング量が約 $90 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と、ゾルゲル法で作製したものよりも4倍以上も多い。またコーティング液もゾルゲル法のそれと比べるときわめて安定で扱いやすい。そのため光触媒タイルを作製する上では、有機膜形成剤を用いる方法が実用上有用であると考えられる。
- (2) コーティング量が増加すると共に、表面積が増加し触媒活性が向上する。ただし膜の多孔化の度合いは、コーティング量によらず同一と考えられる。また膜の多孔化に寄与する細孔は、nmオーダーの大きさであることが推定される。
- (3) 薄膜中では、光触媒反応が行われる部分である、膜の多孔化の度合いに依存するような光反応厚みがあると考えられる。光反応厚みよりもコーティング量が大きければ、それよりも深い部分は硝酸吸着に関与すると考えられる。

文 献

- 1) 山口知宏, 星 幸二, 深沢正芳, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 23, 7~11(1996).
- 2) 素木洋一, 釉とその顔料, 技報堂(1968)pp. 775~785.
- 3) 清野 学, 酸化チタン—物性と応用技術, 技報堂出版(1991)pp. 175~176.
- 4) 星 幸二, 行木啓記, 深沢正芳, 久野 徹, 山口知宏, 日本セラミックス協会第9回秋季シンポジウム講演予稿集(1996)p. 179.
- 5) 根岸信彰, 竹内浩士, 指宿亮嗣, 第三回シンポジウム光触媒反応の最近の展開講演要旨集(1996)p. 60~61.
- 6) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsgan, J. Mater. Sci., 29, 5911~5915 (1996).