

研究論文

光触媒超多孔質セラミックスの改質技術と水質浄化技術の確立

西坂允宏*¹、伊藤賢次*¹

Development of Mesoporous Photocatalytic Ceramics and Their Water Decontamination

Nobuhiro NISHISAKA*¹ and Kenji ITO*¹Seto Ceramic Research Center, AITEC*¹

本研究では光触媒である二酸化チタンを含むメソポーラスシリカの合成条件やコーティング条件の検討を行い、回収が容易であり、優れた水質浄化性能を有する光触媒を担持した浮遊性セラミックスを開発し、水質浄化を行った。メソポーラスシリカにおける光触媒の含有比は50%のとき光触媒性能がよく、焼成温度は500℃が最もよい性能を示した。ディップコーティングの引き上げ速度を十分に遅くし回数を調整することで膜質が改善した。

1. はじめに

代表的な光触媒である二酸化チタンは、毒性が無く、比較的廉価で、紫外光の照射により有機汚染物質を分解する材料として最も有望である。汚染された水を効率よく浄化するために、二酸化チタンの光触媒活性を改善するさまざまな方法が開発されている。例えば、二酸化チタンに遷移金属をドーピングしたり¹⁾、貴金属で二酸化チタンの表面を修飾したり²⁾、異なった半導体を二酸化チタンと組み合わせたりしている³⁾。また、別のアプローチとしては活性炭のような吸着剤との複合材料が開発されている⁴⁾。

一方、水質浄化においては、浮遊性セラミックスに光触媒を担持させる方法が、光の有効利用上で優れている⁵⁾。図1に示すように、素面付近では受光しやすく、汚染物質の分解に必要な酸素も水中より豊富だからである。また、水面付近にあるため、回収が容易で実用面において利点がある。

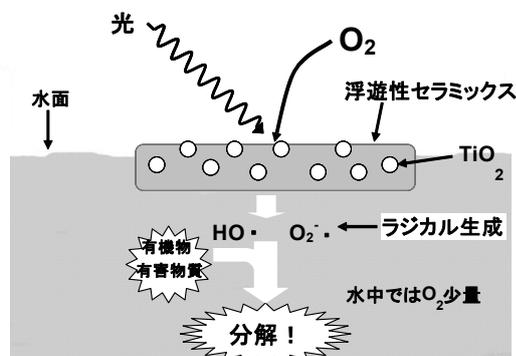


図1 光触媒を担持した浮遊性セラミックスのシステム

そこで本研究では、浮遊性セラミックスの表面に、光触媒を担持させた新規水質浄化材料の開発に取り組んだ⁶⁾。光触媒として本センターで開発された光触媒メソポーラスシリカコーティング液を用いた⁷⁾。実用化を目指して、コーティングの条件について検討した。また、浮遊性セラミックスについても改良を試みた。最適化したコーティング条件で、改良したセラミックスに塗布し、得られた試作品の水質浄化性能を評価した。

2. 実験方法

2.1 光触媒含有メソポーラスシリカコーティング液の合成

光触媒含有メソポーラスシリカコーティング液は当センターで開発した方法に基づき合成した⁷⁾。なお、光触媒用原料として、市販のアナターゼ型二酸化チタンST-01(石原産業製)を用いた。

2.2 メソポーラスシリカと光触媒の比による水質浄化性能

メソポーラスシリカに対する光触媒の比率を10、25、50、75%と変えて、アルミナ板にコーティングし、500℃で焼成した。これらを用いてJIS R 1704に準じた方法により、水質浄化を行った。光触媒反応でジメチルスルホキシドがメタンスルホン酸に分解される速度により光触媒の性能を評価する。この反応ではジメチルスルホキシドと等しいモル数のメタンスルホン酸が生成する為、本研究では分解生成物のメタンスルホン酸をイオンクロマトグラフィーで定量した。

2.3 コーティング膜の焼成温度と物性評価

*¹ 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

メソポーラスシリカがアナターゼ型二酸化チタンを被覆することで、二酸化チタンの結晶転移温度が抑制されることが報告されている⁷⁾。そこで、焼成温度と光触媒の活性に関してより詳細に検討した。メソポーラスシリカに対する光触媒の比率が50%のものに、アルミナ板にコーティングし、500℃～1000℃まで、100℃ずつ温度を変えて焼成した。これらを2.2と同様に、JIS R 1704に準じて、水質浄化を行った。

さらに、X線回折分析によりこれらの粉末の結晶構造を調べた。焼成温度と吸着力の関係をみるため、メチレンブルー吸着実験はJIS K1474の活性炭試験法を参考に行った。なお、吸着溶液は40ppm、試料単位質量当たりのメチレンブルーの吸着量を求めた。

2.4 光触媒コーティング液の膜の強度評価

当センターが光触媒を含有したメソポーラスシリカコーティング液を開発したが、膜の剥離及び、強度が十分でないなどの問題があった。そこで、引き上げ速度やディッピングの回数を変えて、膜質の変化を検討した。引き上げ速度を10～30mm/minの範囲で変え、ガラス基板にコーティングし、その回数により、膜の付着量の変化を試みた。その後、鉛筆引っかき法により、膜の強度を測定した。コーティングした部分に、鉛筆を45度の角度で接触させ、芯が折れない程度に押し前方へ滑らせた。鉛筆の硬度は6H～6Bを用いた。表面に、膜材質がとれた引っかききず又は破壊の有無を肉眼で判定した。24mm巾のセロハンテープをしっかりと密着させ、斜め60度で1秒から1.5秒の間ではがしたときの様子を観察した。

2.5 光触媒担持浮遊性セラミックスの作製

浮遊性セラミックスの原料としてシリカバルーン(E-SHERE、太平洋セメント(株)製)を固めるため、種々の無機バインダーを試した結果、第一リン酸アルミニウムに

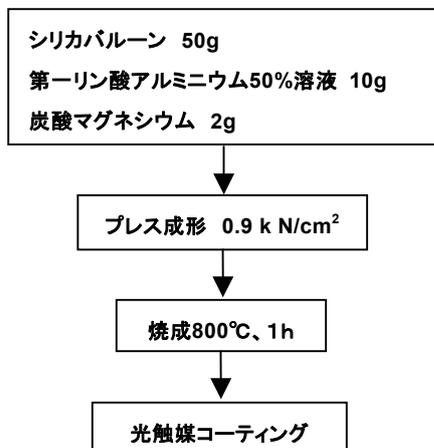


図2 光触媒担持浮遊性セラミックスの作製方法

よって、低温で、比較的強度の高いセラミックスが得られることがわかった。浮遊性軽量化セラミックスの作製は図2の順で行った。まず、シリカバルーンに、炭酸マグネシウムを加え、混合し、その後、第一リン酸アルミニウム50%溶液を混ぜ、プレス機により成形し、800℃で焼成した。

2.5 光触媒を担持した浮遊性セラミックスの性能評価

効率よく光触媒に溶液が通過するように、図3のように形状を加工し、重心を調整した浮遊性軽量化セラミックスを作製し、これを50ppmのメチレンブルー溶液に24時間試験体を浸し、吸着飽和させた。その後、試験体を取り出し、50ppmのメチレンブルー溶液250ml中に浮かべた。また、対照実験として、形が同じで、加工して沈めた試験体と形状を板状にした浮遊性セラミックスの試験体を用いた。

ブラックライトブルー蛍光ランプを用いて、溶液がない状態で試験体の表面に紫外線強度が $2\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように、照射した。分光光度計を用いて、664nmの波長で、1時間おきに吸光度を測定した。



図3 使用した試験体

3. 実験結果及び考察

3.1 メソポーラスシリカと光触媒の比による水質浄化性能

一般に、光触媒の性能はその吸着力による影響を受ける。これは、光触媒の近傍では、吸着により、反応基質が濃縮されるからである。光触媒と吸着剤を組み合わせた系は、吸着力が弱すぎると、反応基質の濃度を光触媒の近辺を濃縮する効果が少なく、強すぎると捕獲されたまま、光触媒の方へ移動しなくなると言われている⁸⁾。

そこで、メソポーラスシリカと光触媒の比により、吸着力を変え、メタンサルホン酸の生成量の関係を調べた。

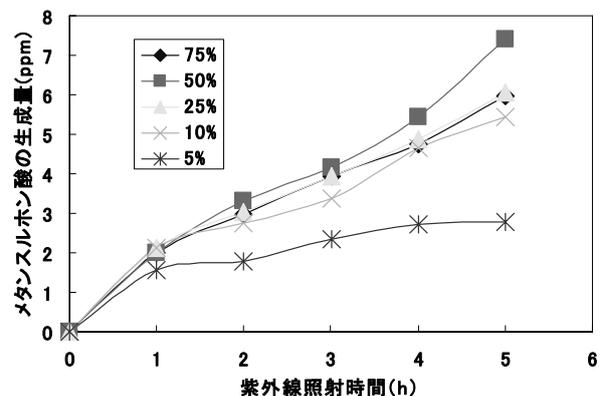


図4 光触媒の含有率と水質浄化性能

その結果を図4に示す。光触媒の量比が多くなると、生成量は増えるが、50%で最大になった。10、25、75%ではほぼ同じ生成量を示し、5%では著しく低下した。

3.2 コーティング膜の焼成温度と物性評価

3.2.1 水質浄化性能評価

光触媒含有メソポーラスシリカの焼成温度と水質浄化性能との関係を調べた。焼成温度とメタンスルホン酸の生成量の関係を、コーティング回数、照射時間として、図5に示す。500℃のときに、最も分解性能がよく、次いで600℃から800℃付近がほぼ同程度の分解量であった。900℃くらいから分解量が減り、1000℃で著しく減少した。

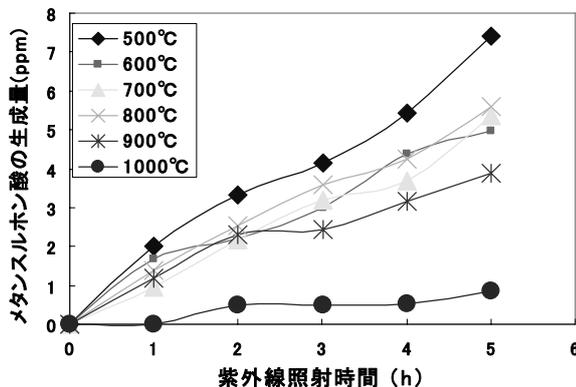


図5 焼成温度と水質浄化性能評価

3.2.2 粉末X線回折

焼成温度による分解量の低下の原因を検討するため、粉末X線回折やメチレンブルー吸着実験を行った。焼成温度500℃～1000℃の試料に対する粉末X線回折の結果を図6に示す。一般に、光触媒の活性が高いアナターゼ型から、活性の低いルチル型への転移は700℃あたりで起こるが、昨年度の報告より⁷⁾、メソポーラスシリカで被覆されたアナターゼ型二酸化チタンの場合、転

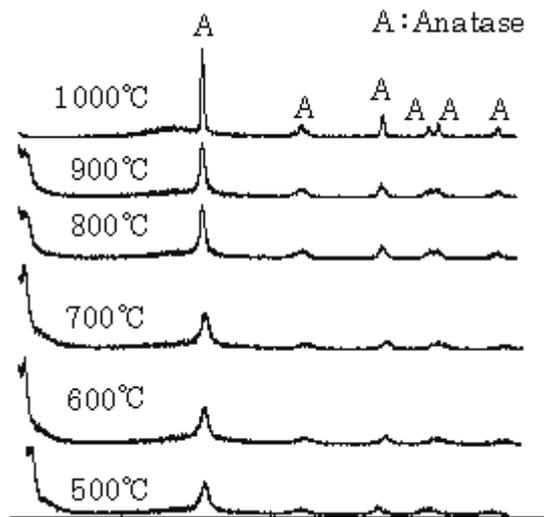


図6 焼成温度とX線回折ピークの変化

移が抑制されることが報告されている。より詳細に測定を行った。500℃から700℃で焼成したものについては、回折パターンにほとんど変化がみられなかった。しかし、800℃以上になるとピーク全体が鋭くなっており、1000℃で焼成しても、ルチル型への結晶構造転移が抑制された。対照実験としてST-1を800℃で焼成したところ、アナターゼ型からルチル型に結晶転移が起こっていた。

3.2.3 メチレンブルーによる吸着実験

焼成温度と吸着量の関係を図7に示す。500℃から900℃まで、顕著な変化がみられなかったが、1000℃になると著しく吸着量が減少した。1000℃ではほとんどメチレンブルーを吸着できなかった。このことから、1000℃における光触媒活性の著しい低下はメソポーラスシリカの構造変化に起因すると考えられる。

3.3 光触媒コーティング液の膜の強度評価

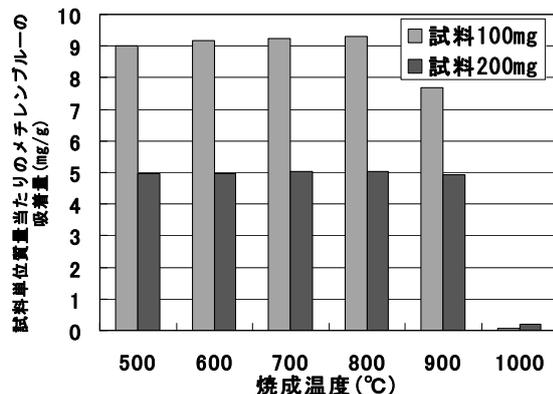


図7 焼成温度とメチレンブルーの吸着量

引き上げ速度を関数として、コーティング回数とガラス板に付着した膜の量の関係を図8に示す。膜の付着量は速く引き上げた方が多く、回数が増加するにつれて、多くなった。できるだけ遅く、回数を重ねる方がクラックの量が減少し、剥がれにくかった。そこで、引き上げ速度を10mm/minとし、二酸化チタン含有量50%お

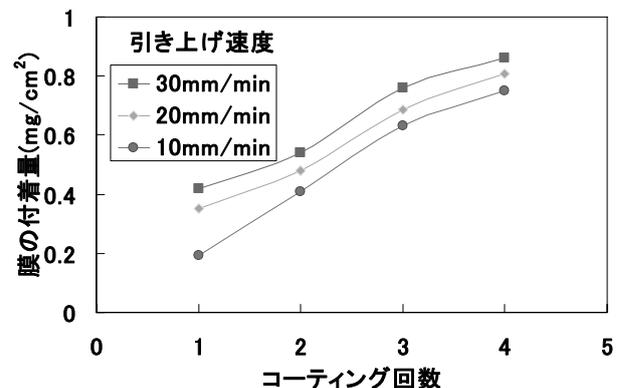


図8 コーティング回数と膜の付着量

るコーティングの回数と膜質の関係を調べた(表1)。回数を重ねるに連れて、膜の強度は落ち、テープにより剥がれやすい傾向にあった。酸化チタン含有量が50%のときは、1回と2回で差が出たが、3回と4回の間あまり差がでなかった。しかし、5回目になると自然に剥がれる部分があった。

表1 コーティング回転と膜質の評価

酸化チタン含有量wt%	コーティング回数	鉛筆の芯の硬度	テープの剥がれ具合
50	1	H	○
50	2	B	○
50	3	2B	△
50	4	2B	△
50	5	×	×

※引き上げ速度 10mm/min

3.4 光触媒を担持した浮遊性セラミックスの性能評価

光触媒を担持した浮遊性セラミックスは、板状のものはほとんどメチレンブルーを分解できなかった(図9)。

一方、形状を工夫した試験体は分解が可能で、ほぼ比例関係にあった。浮いた試験体と沈めた試験体ではあまり大きな差がみられなかった。これらの結果は試験体の表面を通過する溶液の量が光触媒による分解に大きく影響していることによる。板状の試験体は上部の溶液の通過量はほとんどないため、分解の効率が低いと考えられる。また、浮いた試験体の表面を通過する溶液の量は沈んだ試験体のときより少ないが、分解する性能は変わらなかったことから、表面上に十分な溶液の量が通過し、効率よく分解できた。

4. 結び

本研究では多孔質光触媒コーティング膜合成方法の検討及びそれをコーティングした浮遊性セラミックスの開発を行い、以下の結果を得た。

(1) メソポーラスシリカと光触媒の混合比は1:1のとき、最も水質浄化性能がよかった。

(2) 開発したコーティング膜の焼成温度は、500°Cのとき水質浄化性能が最も高く、600°C~800°Cでは同程度で、900°C以上になると、浄化性能が落ちた。

(3) コーティング膜はディップコーティングの引き上げ速度を十分に遅くし、回数が2回以下のとき、膜強度が改善し、さらに回数を重ねると、膜強度が落ちた。

(4) コーティングした浮遊性セラミックスの性能は、形状を工夫することで、水溶液中のメチレンブルーを分解できた。

謝辞

本研究は名古屋大学エコトピア科学研究所、名古屋市工業研究所、環境調査センターとの共同研究として実施したもので、皆様から多大なご助言を頂きましたことに感謝いたします。

文献

- 1) P. Cheng, MY. Y. Gu, Y. P. Jin : *Prog. Chem.*, **17**, 8 (2005)
- 2) S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. A. rabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan: *Water Res.*, **38**, 3001(2004)
- 3) A. L. Stroyuk, V. V. Shvalagin, S. Y. Kuchmii : *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **173**, 185(2005)
- 4) 高機能光触媒創製と応用時術研究会編:高機能な酸化チタン光触媒, P269(2004), (株)エヌ・ティー・エス
- 5) A. P. Yaroshenko, M. V. Savos' kin, V. N. Mochalin, N. I. Lazareva : *Russ. J. Appl. Chem.*, **80**, 754 (2007)
- 6) 倉地辰幸, 藤原梨斉, 内田貴光:愛知県産業技術研究所研究報告, **6**, 104 (2007)
- 7) 藤原梨斉, 林直宏:愛知県産業技術研究所研究報告, **7**, 76 (2008)
- 8) H. Yoneyama, T. Torimoto : *Catal. Today*, **58**, 133 (2000)

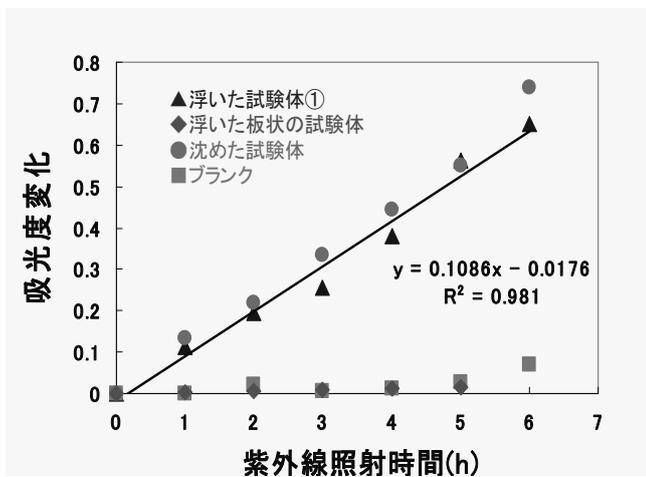


図9 光触媒を担持した浮遊性セラミックスの性能評価