

多孔質光触媒コーティングセラミックスの開発

藤原梨斉*¹、林直宏*²

Development of Mesoporous Photocatalytic Coating on Ceramic Tile

Rise FUJIWARA*¹ and Naohiro HAYASHI*²

Seto Ceramic Research Center, AITEC*^{1,2}

光触媒の固定化と高機能化を目的として、多孔質材料であるメソポーラスシリカ¹⁾との複合コーティング方法を試みた。開発した光触媒コーティングタイルは、表面に3 nm 弱の均一な細孔を多数有し、高比表面積を特徴とする。開発したタイルを用いた水質浄化実験では、表面にメソポーラス構造が無いタイルに比べて約4分の1の時間でジメチルスルホキシドを半減することが明らかとなった。さらに、このタイルは有機分子を効率良く吸着することも示された。

1. はじめに

酸化チタンは毒性が無く比較的廉価な材料で、紫外光の照射により有機分子や水分子を分解することが可能である。そのため、酸化チタンは次世代を担うクリーンな浄化材料として注目を集めており、アナターゼ型酸化チタンに代表される光触媒市場は、2004年現在で約500億円と見積もられている²⁾。

しかし、光触媒はメンテナンスフリーで低コストである反面、接触した分子しか浄化できず浄化性能があまり高くないという問題がある。そのため、光触媒市場でも大半の製品がセルフクリーニングなどの浄化性能をさほど必要としない分野であり、浄化性能が要求される水質浄化分野は開発段階で、市場化が遅れている。また、光触媒の中には粉末としての性能が優れていても、固定化に課題が有るために開発段階の材料も多い。

そこで本研究では、セラミックス上に光触媒を固定化した新規水質浄化材料の開発に取り組んだ³⁾。

具体的には、数 nm 程度の細孔径と、1000 m²/g 以上の高比表面積を有するメソポーラスシリカに着目し、光触媒をメソポーラスシリカ中に分散させた複合コーティングを試みた。

メソポーラスシリカとは、鑄型となる界面活性剤が水溶液中で形成するミセルとシリカの親水基同士が引き寄せられることにより合成される多孔質材料である。**図1**にメソポーラスシリカの形成過程を示す。

水質浄化材料のターゲットとなる有機分子は、高分子を除くと殆どの分子サイズが1~2 nm 程度であり、数 nm 程度の細孔径を有するメソポーラスシリカに効率良く吸着されることが期待される。

また、メソポーラスシリカは多孔質材料であるため、表面に露出した酸化チタンだけではなく、有機分子が細孔内部に吸着されることによって内部の酸化チタンも利用出来ると考えられる。

そこで、この複合コーティングを施したセラミックスタイルを作製し、コーティング層の特性及びタイルの水質浄化性能評価を行った。

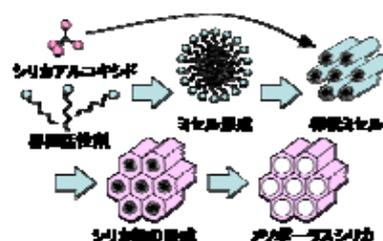


図1 メソポーラスシリカ形成過程

2. 実験方法

2.1 多孔質光触媒コーティングセラミックスの合成

多孔質コーティング層の原料にはシリカ源となるオルトケイ酸テトラエチル(以下 TEOS と略記) 鑄型となる界面活性剤にはセチルトリメチルアンモニウムブロミド(以下 CTAB と略記)を用い、光触媒には試薬として販売されているアナターゼ型の酸化チタン粉末を用いた。(いずれも和光純薬(株)製)

多孔質光触媒コーティングタイルの合成方法を**図2**に示す。まず TEOS のエタノール溶液に塩酸を入れ、湯浴上で加水分解反応を進行させた。その後、アナターゼ型酸化チタンを超音波分散させた CTAB 溶液と、反応後の TEOS 溶液を混合し、コーティング液とした。

*¹ 瀬戸窯業技術センター 開発技術室(現工業技術部 材料技術室) *² 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

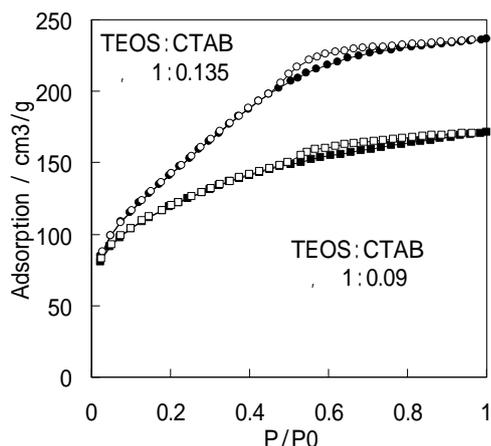


図5 吸脱着等温線

また、TEOS : CTAB = 1 : 0.135 の試料の比表面積は 527 m²/g と計算された。試料は 50 mass%の酸化チタンを含有するため、基材の比表面積は約 1000 m²/g と見積もられる。この値は報告されているメソポーラスシリカの比表面積⁵⁾と一致した。

これらの実験結果からコーティング膜の基材部分がメソポーラスシリカであることが確認された。また、界面活性剤の量比が適当でない場合はメソ孔が完全に形成されず、全体としてはマイクロポーラスな材料となることも明らかとなった。

3.2.3 粉末 X 線回折測定

試料の焼成条件のみを 400 ~ 800 と変化した場合の粉末 X 線回折の結果を図 6 に示す。

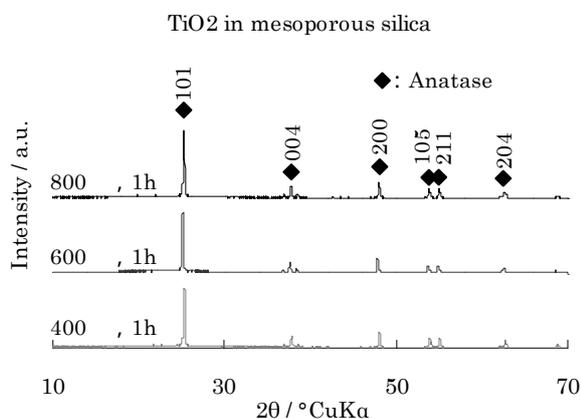


図6 膜粉砕物の X 線回折図

メソポーラスシリカは非晶質のため測定範囲にピークは見られず、試料のスペクトルはいずれの試料においてもアナターゼ型酸化チタンと一致した。

一般的に、アナターゼ型からルチル型への相転移は 700 前後から始まると言われているが、本実験では 800 前後、1 時間保持の条件下でもルチル型への相転移は見られなかった。表面に被覆を施した酸化チタンでは相転移が抑制されるという報告があり⁶⁾、本実験で合成した試料においても、酸化チタン表面をメソポーラスシリカ

が被覆したために相転移が抑制されたと考えられる。

3.3 水質浄化性能の評価

水質浄化性能評価には、特性評価で表面のメソポーラス構造が確認されたセラミックスタイル(TEOS : CTAB = 1 : 0.135、500 焼成)を用いた。また比較するための試料には、界面活性剤無しで同様に作製したタイル(TEOS : CTAB = 1 : 0、500 焼成)を用いた。

3.3.1 JIS R 1704 による浄化性能の評価

作製した 2 種類の光触媒コーティングタイルの水質浄化性能評価試験結果を図 7 に示す。

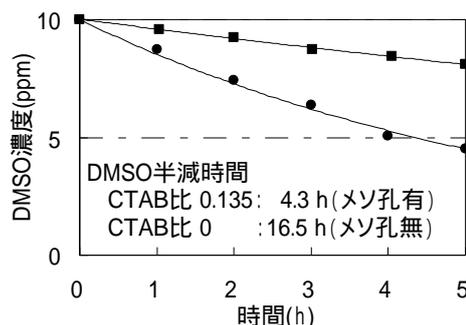


図7 水質浄化性能評価実験

図 7 より、CTAB 比が 0.135 のメソポーラス構造を有するタイルは、CTAB 無しの条件で合成した試料と比較して、約 4 分の 1 の時間で DMSO を半減できることが明らかとなった。2 試料には比表面積の差があるため一概には比較できないが、この試験ではメソポーラスコーティングを施したタイルが有効であることが示された。

3.3.2 メチレンブルーの退色試験

作製した 2 種類のタイルを用いて、光触媒性能の評価に良く用いられるメチレンブルーの退色試験を行った。試験条件を表 1 に示す。

表1 メチレンブルー退色試験条件

水溶液初濃度	10 ppm
水溶液初期量	25 ml
紫外線強度	1mW / cm ²
試験時間	8 時間

退色試験ではメソポーラスコーティングを施したタイルは 5 時間、CTAB 無しの条件で合成したタイルも 8 時間で浸漬液中のメチレンブルーをほぼ完全に分解したことから、退色試験においても今回開発した試料の方が良好な結果が得られた。

また、試験開始 30 分後の写真では図 8 に示すようにメソ孔を有するタイルがより青く着色していた。



図8 メチレンブルー退色試験(開始 30 分後)

メソポーラスコーティングタイル表面の細孔は直径が約 3 nm であり、分子サイズが 1~2 nm 程度の有機分子を効率良く吸着できることが予測されていたが、実際の試験においても分子サイズ 1.6 nm のメチレンブルーを良く吸着することが示された。

この実験結果は 1~2 nm の有機分子を分解のターゲットとする際にメソポーラスコーティングが有効な手法であることを示している。

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開発を目的とし、以下の結果を得た。

- (1) コーティング液を合成する際の TEOS : CTAB 比を調節することにより、直径約 3 nm の均一な細孔を有するコーティング膜の開発に成功した。
- (2) 開発したコーティング液はセラミックスに均一にコーティングが可能であり、光触媒の固定化に対する有効なアプローチであることが示された。

(3) 開発したコーティングを施したタイルは、メソポーラスコーティングを施していない光触媒タイルと比べて、約 4 分の 1 の時間で有機分子である DMSO を半減可能であった。

(4) メチレンブルーの退色試験から、開発したタイルは有機分子を効率良く吸着可能であることも示された。

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行われ、皆様から多大なご助言を頂きました。

特に、名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物専攻 吉田 寿雄 准教授には試料の TEM 観察や研究の手法について多大なご助言を頂きました。

また、常滑窯業技術センター 福原主任、濱口技師には、試料の特性評価についてご協力を頂きました。

文献

- 1) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck : *Nature*, **359**, 710 (1992)
- 2) 光触媒製品フォーラム報告 (2004)
- 3) 倉地辰幸, 藤原梨育, 内田貴光 : 愛知県産業技術研究所研究報告, **6**, 104 (2007)
- 4) C.J.Brinker, Y.Lu, A.Seelinger and H.Fan : *Adv. Mat.*, **11**, 579(1999)
- 5) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- 6) 稲垣道夫 : 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, **9**, 67 (2007)