

# 環境浄化セラミックスの開発 (第4報)

—有機膜形成剤へのポリエチレングリコール添加がTiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒機能に及ぼす効果—

行木 啓記 星 幸二 深澤 正芳 久野 徹

Development of Ceramics for Removing Pollutants from Environment (Part IV)  
—Effect of Additive of Poly (ethylene glycol) to Film-forming Organic Agent  
on Photocatalytic Function of Prepared TiO<sub>2</sub> Thin Films—  
by

Hirofumi NAMEKI, Koji HOSHI, Masayoshi FUKAZAWA and Toru KUNO

酸化チタン光触媒タイル作製の有機膜形成剤に、触媒性能向上を目的として、ゾルゲル法で膜多孔化剤として用いられているポリエチレングリコール (PEG) を添加しその効果について調べた。その結果膜形成剤にPEGを添加しても、薄膜にはゾルゲル法の場合に観察されたような $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの細孔は形成されなかった。これは有機膜形成剤中の有機チタン化合物が、ゾルゲル法のコーティング液のチタンアルコキシドよりも加水分解しにくいと考えられる。一方PEGを添加すると触媒性能半減期が長くなりかつ硝酸吸着量も増加するなど、添加によって触媒性能は向上することが認められた。これらの変化は、膜の多孔化の度合いが増大することや光触媒反応を支配する要因が化学反応から細孔内拡散へと変化することなどから説明できる。

## 1. まえがき

第3報<sup>1)</sup>では、空気中で安定で取り扱いの容易な有機膜形成剤を用いてTiO<sub>2</sub>薄膜光触媒タイルを作製し、その窒素酸化物除去性能についての報告を行った。光触媒タイルによる窒素酸化物除去試験では、反応により生成した硝酸が表面を覆うことでその光触媒機能が劣化してしまうことが根本的な問題となっている。筆者らは、膜を厚くすることにより硝酸吸着性能が高まり触媒性能も向上することを明らかにした。さらに触媒性能を向上させるためには、膜の吸着性能を高める必要がある。吸着性能を高める方法の一つとして、膜の多孔化がある。ゾルゲル法ではポリエチレングリコール(PEG)が膜多孔化剤として利用されている<sup>2-4)</sup>。その結果、PEGを添加すると薄膜が $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの細孔により多孔化し、それによる表面積拡大により触媒性能が向上することが報告されている。本研究でも膜形成剤にPEGを添加し、それによる膜の多孔化の状態と触媒性能を調べた。そしてそれらの変化について反応の観点から定性的に考察を行った。

## 2. 実験方法

酸化チタンコーティングに用いた膜形成剤は、第3報<sup>1)</sup>

と同じである。この膜形成剤を同重量のトルエンと混合し、この溶液(膜形成剤濃度50%溶液)に所定量のPEGを加えて40~50°Cで加熱溶解させコーティング液とした。使用したPEGは平均分子量2000のものを用いた。添加量は、膜形成剤濃度50%溶液1gに対して0~0.5gの範囲である。市販の施軸タイルにこの液をスピコートで塗布し、それを100°C/hで600°Cまで昇温、2時間保持して炉中で冷却した。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/cm<sup>3</sup>)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。NO<sub>x</sub>除去性能は、第1報<sup>1)</sup>と同じシステムにより評価した。

## 3. 実験結果

### 3.1 PEG添加とコーティング膜の状態

得られた試料についてX線回折測定を行ったところ、TiO<sub>2</sub>薄膜はアナターゼ相のみから構成されていることが分かった。

SEMによる表面観察では、添加量0.5gの試料以外はすべて平滑であった。ゾルゲル法ではPEG添加により膜に数百nmの大きさの細孔が形成されていて<sup>2, 3)</sup>、本

研究の結果はその場合と大きく異なっている。添加量 0.5 g の試料では、目視でも数mm単位の間隔をおいて小さなスポットが形成されているのが認められた。これを SEM で観察すると、スポットはサブミクロンの大きさの酸化チタン微結晶が樹枝状に集合した、大きさ数十  $\mu\text{m}$  の区画であることが分かった。図 1 に添加 PEG 量に対するコーティング量の変化を示す。添加 PEG 量が増えるとそれに伴いコーティング量も増加した。

### 3.2 PEG 添加と触媒性能

図 2 (a), (b) に、NO および NO<sub>x</sub> 除去率の時間変化を示す。PEG 無添加の場合、反応時間の増大と共に急激

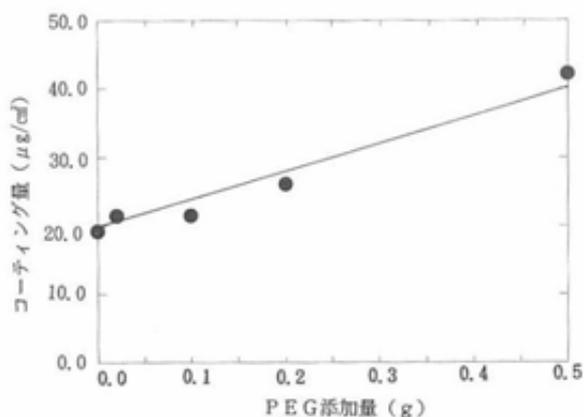


図 1 PEG 添加量に対するコーティング量の変化

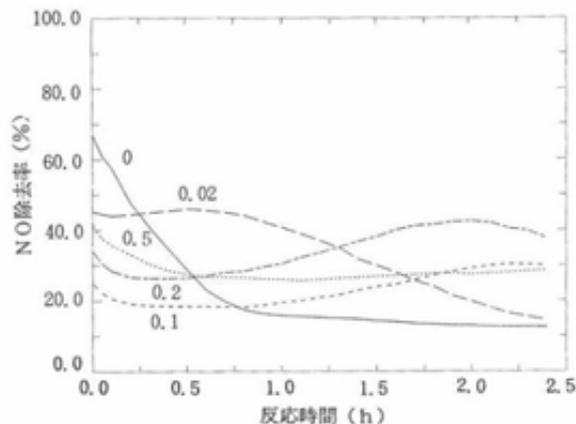


図 2 (a) NO 除去率の時間変化(数字は PEG 添加量 (g) を表す)

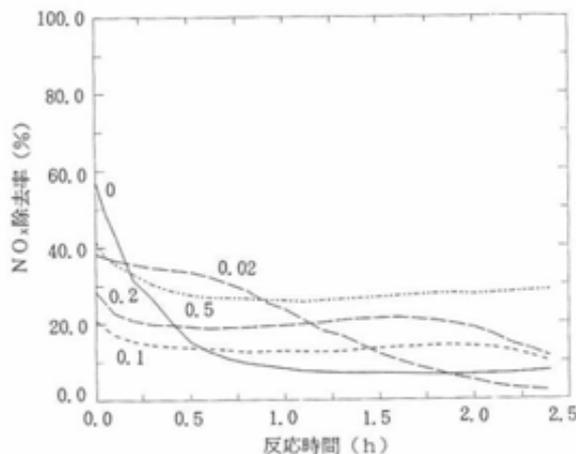


図 2 (b) NO<sub>x</sub> 除去率の時間変化(数字は PEG 添加量 (g) を表す)

に除去率が低下している。一方、PEG を添加した試料では、反応開始後のわずかな時間では除去率の急激な減少があるものの、すぐに緩やかな増加に転じる。さらに時間が進むと、除去率は極大値に達しその後緩やかに減少してゆく。このような傾向は第 3 報<sup>1)</sup>でも報告した。ここではこのような変化を A タイプと B タイプの 2 つに分け (図 3)、反応開始直後は A タイプの変化であるが、ある時間において B タイプに移行するとした。PEG 添加試料の場合もこの変化に準ずるが、A タイプ変化を示す時間が極めて短い。そのため、PEG 添加試料の場合にはほぼ B タイプと見なすことができる。

PEG 添加量と、NO<sub>x</sub> 除去率から計算された硝酸吸着量との関係を図 4 に示す。PEG 添加量が増えると硝酸吸着量も増加した。

図 5 に NO<sub>x</sub> 除去率を基準とした触媒性能半減期と PEG 添加量との関係を示す。PEG 添加量が増えると、半減期はそれに伴って長くなった。

## 4. 考 察

### 4.1 PEG 添加とコーティング膜の状態

膜形成剤に PEG を添加していくと、コーティング量が増加した。これは PEG 添加量を増やしていくと、ス

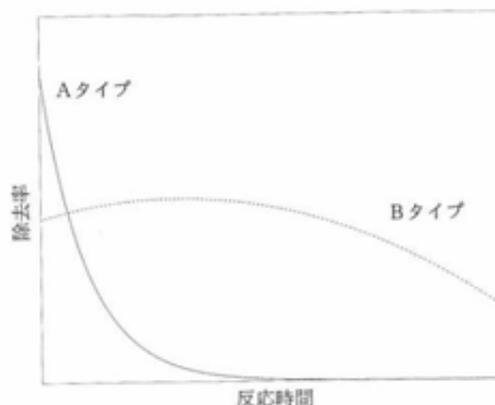


図 3 除去率の時間変化の模式図

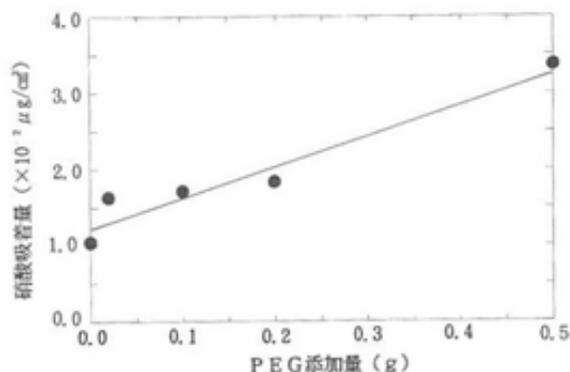


図 4 PEG 添加量と硝酸吸着量の関係

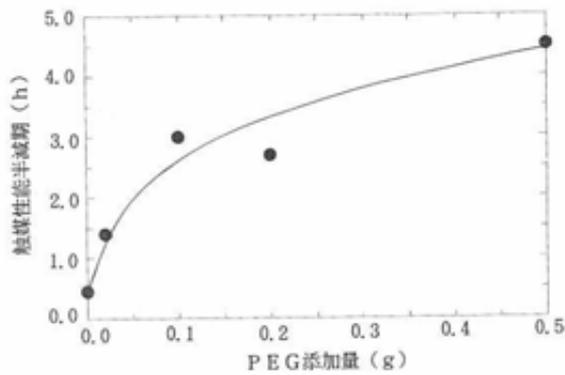


図5 PEG添加量と触媒性能半減期の関係

ピンコート後のタイル上のコーティング液の量が増加するためと考えられる。このことはPEGの添加によりコーティング液自体の粘度が上がったことに対応すると考えられる。

膜形成剤にPEGを添加しても、ゾルゲル法での試料で観察されたような $\mu\text{m}$ オーダーの細孔は観察されなかった。加藤ら<sup>2)</sup>は、この $\mu\text{m}$ オーダーの細孔の生成をチタンアルコキシドの加水分解反応と関連づけて報告している。膜形成剤にPEGを添加しても $\mu\text{m}$ オーダーの細孔が観察できなかったのは、酸化チタンの原料として加水分解しにくい安定化アルコキシドを使用したことが原因であろう。

チタンに結合しているカルボン酸とPEGとの酸性度を考えると、チタンにPEGが配位したとは考えにくい。この場合、膜形成剤へのPEG添加は単なる有機樹脂量の増大、つまり樹脂層中のチタン化合物の分散度増大の働きが主であると考えられる。

PEG添加量0.5gの試料では、酸化チタン微結晶が樹枝状に集合した区画が観察された。この微結晶集合区画はPEG添加量0.5g以外の試料では見られておらず、添加量0.5gの試料でも区画の分布度合いが数mm間隔とまばらである。さらに膜形成剤原液にはPEGはほとんど溶解しない。これらのことからこの区画の出現は、膜形成剤とPEGとが混合しきれなかったことが原因であろうと思われる。

#### 4.2 PEG添加による触媒性能変化とその機構

PEGを添加することにより、硝酸吸着量、触媒性能半減期ともに増大し触媒性能が向上することを、図4ならびに図5に示した。本研究の場合、触媒性能は吸着性能に大きく依存する。そして吸着性能は膜の厚さや多孔化状態により変化する。以下、PEG添加によるこれらの変化や、それに伴う触媒性能の向上の理由について考察を行う。

##### 4.2.1 PEG添加による吸着性能の変化

図6にコーティング量と硝酸吸着量の関係を示す。な

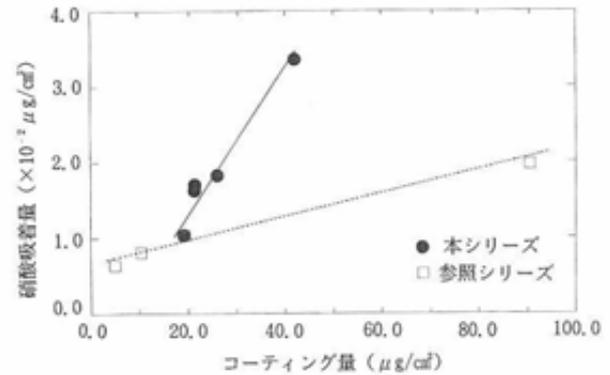


図6 コーティング量と硝酸吸着量の関係

お図には、今回の実験の膜形成剤濃度50%溶液にPEG添加を行ったシリーズ(以下、本シリーズとする)に加えて、PEGを添加せずに膜形成剤濃度を变化させたシリーズ<sup>1)</sup>(以下、参照シリーズとする)を合わせて示す。まず本シリーズでは、コーティング量が増えると硝酸吸着量も増加している。コーティング量はPEG添加量の増加に伴い増えるから、PEGを添加していくと表面積が増大すると考えられる。同一コーティング量で硝酸吸着量を本シリーズと参照シリーズで比較すると、本シリーズの値の方が大きい。これは、同一コーティング量でもPEGを添加した試料の方が、形成される膜の表面積が大きく多孔化の度合いが大きいことを示す。またコーティング量が多くなると、硝酸吸着量の本シリーズと参照シリーズの差は大きくなっている。参照シリーズでは、コーティング量によらず膜の多孔化の度合いは一定である<sup>1)</sup>。よってPEGの添加量が増えると、多孔化の度合いも大きくなると考えられる。一方、SEM観察では $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの細孔は観察されていない。よって第3報<sup>1)</sup>の結果や、根岸ら<sup>4)</sup>のゾルゲル法による結果と同様に、nmオーダーの大きさの細孔が表面積増大に寄与していることが推定される。

##### 4.2.2 PEG添加による触媒性能の変化

PEGを添加することで、NOx除去率の時間変化はAタイプからBタイプへと変化した。Bタイプはその変化が緩やかであり、触媒性能持続性がAタイプよりも良好である。すなわち、PEG添加による触媒性能向上の理由は、Bタイプへ寄与する要因と関連づけることができる。第3報<sup>1)</sup>では、膜の厚み増加に伴う硝酸吸着性能の増大がBタイプへ寄与する要因と考えた。今回、PEG添加量が少ない範囲でコーティング量の変化がごくわずかな場合でも(例えば添加量0gと0.02gとの比較)、除去率の時間依存性はAタイプからBタイプへと変化する。よって、今回の場合では厚み増加に伴う硝酸吸着性能の増大がBタイプへ寄与する主たる要因としては考えにくい。Aタイプでは化学反応が反応全体に対する

律速段階であるが、BタイプであるPEG添加試料の場合では別の要因が律速段階である可能性が高い。

PEG添加試料の場合、その反応の時間変化はBタイプに属するからNO除去率の変化は緩やかである。任意の時間のNO除去率はその時の反応したNOの量に相当するから、光反応活性部分の広さに対応する。PEG添加の試料は、無添加の試料よりも表面積が大きく光反応活性部分もより広いと考えられる。また添加したPEGは焼成時に消失するから、酸化チタン結晶自体の光反応速度もPEGの添加では影響を受けない。ただし反応開始直後のNO除去率は、PEG添加の試料のほうが小さい。これはPEG添加試料では、NOが光反応活性部分に達する時間が、無添加の試料の場合よりも長くなるためと考えられる。そしてこの遅延の原因として、NOの薄膜内部への細孔内ガス拡散が考えられる。このことは、PEGを添加した試料の場合、その反応全体の律速段階が細孔内へのガス拡散であることを意味する。ガス拡散が律速段階であれば、NOが光反応活性部分の全体に急激に行き渡ることができない。よって光反応活性部分全体が急激にHNO<sub>3</sub>で覆われず、Bタイプのような緩やかな除去率の減少を示すものと考えられる。以上のモデルに基づき、定性的な考察を表1に示す。

#### 4.2.3 PEG添加量と触媒性能

PEG添加量を増やすと、触媒性能半減期は長くなり硝酸吸着量も増加した。これは、4.2.1で述べたように添加量が増えるに従って多孔化の度合いが増大し、表面積が増大したことと対応する。すなわちPEG添加量を増やせば触媒性能も向上する。ただしPEGは一定量以上添加すると膜形成剤と混合しきれず限度がある。今回、膜形成剤へのPEG添加は膜形成樹脂割合の増加の役目を果たしている。よってPEGとは別に、膜形成剤とよく混合する樹脂を膜形成剤により多く加えることで、膜を多孔化し触媒性能をより向上させることができると考えられる。

表1 PEG無添加試料と添加した試料の比較

	PEG無添加	PEG添加
除去率時間変化	急激	緩やか
触媒性能半減期	短い	長い
硝酸吸着量	少ない	多い
反応を支配する 主な要因	化学反応	細孔内拡散

## 5. むすび

酸化チタン光触媒タイル作製用の有機膜形成剤に、触媒性能向上を目的として、ゾルゲル法で膜多孔化剤として用いられているポリエチレングリコール(PEG)を添加しその効果について調べた。その結果、膜にはゾルゲル法で形成されたような $\mu\text{m}$ オーダーの大きさの細孔は観察されなかった。ただし吸着性能の向上、触媒機能の長寿命化などの触媒性能の向上は認められた。これらの変化を説明する理由としては、PEGの添加による膜の表面積が増大することや、PEG添加により光触媒反応を支配する要因が化学反応から細孔内拡散へと変化するなどが考えられる。さらに細孔径を例えば原子間力顕微鏡や高分解能走査型電子顕微鏡などにより測定できれば、以上の機構はより明らかになるであろう。

## 文 献

- 1) 行木啓記, 星 幸二, 深澤正芳, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 24, 1~4(1997).
- 2) K. Kato, A. Tsuge and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 79[6], 1483 ~88(1996).
- 3) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, J. Mater. Sci., 29, 5911 ~5915 (1994).
- 4) 根岸信彰, 竹内浩士, 指宿堯嗣, 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.
- 5) 山口知宏, 星 幸二, 深澤正芳, 久野 徹, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 23, 7~11(1996).