

# 高活性な光触媒凝集体の開発

小野 洋介（機械・材料技術部 材料評価グループ）

## 1. はじめに

酸化チタン光触媒は、紫外光照射下で多くの有機物を分解できることから、脱臭や抗菌を目的とした製品に用いられている。酸化チタンに紫外光が照射されると電子が励起され、その結果生成したラジカル種が酸化チタン表面で有機物を分解すると言われている。その反応機構は複雑であり、高い光触媒活性を示すために酸化チタン材料に求められる条件は明確になっていない。これまでになされた多くの報告では、比表面積(単位重量あたりの表面積)が高く、結晶性が高い(欠陥が少ない)、アナターゼ相(準安定相)の酸化チタンが高い活性を示す傾向がみられ、経験則として広く受け入れられている。

比表面積が高いことが必要条件の一つであるため、光触媒用途では粒子径が数～数十ナノメートルの超微細な酸化チタン粒子が用いられている。しかし、ナノ粒子は空気中に舞いやすいなどハンドリング性が悪く、舞った粒子を吸入した場合は肺などへの有害性が懸念されている。スプレードライなどの技術により意図的に凝集体を形成すれば、これらの問題を改善できるが、多くの場合、凝集体を形成すると光触媒活性は低下してしまう。光や有機物が凝集体内部まで侵入しにくく、内部の反応の場を有効に利用できなくなることが主な原因と思われる。

これまで我々は、アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )粒子を酸化チタンと複合化することにより、酸化チタンの粒成長と相転移を抑制しながら高温焼成することを可能とし、高比表面積、低欠陥量、高アナターゼ相含有比を満たす高活性光触媒ナノ粒子が得られることを報告した[1]-[3]。さらに、これらの研究を進展させ、凝集体でありながら高い活性を示す光触媒が得られることが分かった[4]。凝集体に関する発明については特許出願しており[5]、企業への技術移転を目的として、本報告にて紹介する。

## 2. 実験方法

市販のリン酸二水素アンモニウム 1.2 g と硝酸カルシウム四水和物 4.1 g を蒸留水に溶解させ、29 mass%アンモニア水を用いて水溶液の pH を 10 に調整した。室温で 3 時間攪拌した後、ろ過により分離した固相を 110°C で乾燥してアパタイト粒子を得た。アパタイト粒子 0.25 g をチタンテトライソプロポキシド(TTIP、和光純薬工業(株)製)5 g 中に超音波洗浄機で分散させた後、大気中室温で 2 時間加水分解して酸化チタンを析出させ、遠心分離機で回収し前駆体となる酸化チタンとアパタイト粒子の複合体試料を得た。複合体試料 0.2 g をそれぞれ 500、600、700、800°C

で大気中 1 時間焼成し、1.0 mol/L の塩酸 10 ml で 10 分間酸処理して光触媒試料を得た。

これら試料の微構造を走査型電子顕微鏡(FEI Sirion)により観察した。また、表面積計(ユアサイオニクス(株)CHEMBET-3000)により比表面積を測定し、粉末 X 線回折装置(Philips X'pert Pro)により構成相を調査した。得られた X 線回折パターンを基に、次に示す Spurr の式[6]によりアナターゼ相の含有比を算出した。

$$F_A = 1 / (1 + 1.26 \times (I_r/I_A))$$

ここで、 $F_A$  は試料に含まれるアナターゼ相の重量含有比であり、 $I_r$  と  $I_A$  はそれぞれ X 線回折パターンにおけるルチル(110)とアナターゼ(101)のピークの積分強度である。

光触媒活性は、メチレンブルー色素を分解対象として評価した。試料 10 mg を 20  $\mu\text{mol/L}$  のメチレンブルー水溶液 50 ml に入れ、超音波で分散させた後、暗所で 24 時間攪拌した。その後、365 nm の波長の紫外光を 0.5  $\text{mW/cm}^2$  の強度で照射し、照射 15 分ごとに水溶液の波長 664 nm の吸光度を分光光度計(島津製作所(株)製 UV-3100PC)で測定した。照射時間に対する吸光度変化を 1 次反応式で近似して反応速度定数を算出し、これを光触媒活性とした。

## 3. 結果及び考察

焼成条件を 700°C とし得られた光触媒試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 1 に示す。大きさ数十  $\mu\text{m}$  の凝集体を形成しており、凝集体は数十 nm オーダーのナノ粒子から構成されていることが分かった。チタンアルコキシドである TTIP の加水分解・脱水縮合反応は速いことから、大気中に含まれる少量の水分で急速かつ局所的に酸化チタン粒子が析出したと考えられる。すなわち、急速な析出反応では、粒子の核が同時に生成するため 1 次粒子径は小さく、局所的に析出して粒子がまとまった結果、このような凝集体が形成されたと考えられる。また、図 1 の SEM

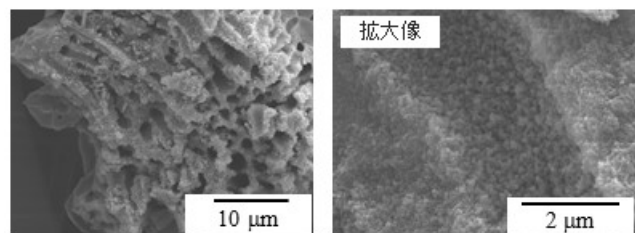


図 1 光触媒試料(700°C)の SEM 像

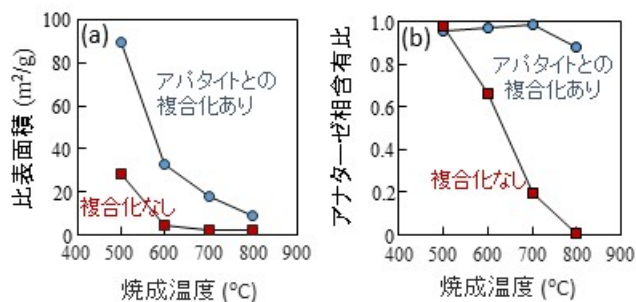


図2 焼成温度に対する(a)比表面積, (b)アナターゼ相含有比

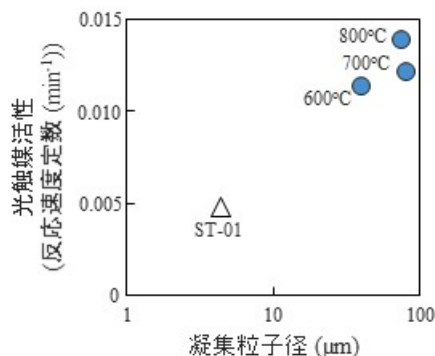


図3 光触媒試料と市販品の光触媒活性, 凝集粒子径の比較

像から、凝集体の内部に向かって直径数  $\mu\text{m}$  のマクロ孔が形成されていることが分かった。マクロ孔はアパタイト粒子が酸処理により除去された際に形成されたと考察しているが、アパタイト粒子の大きさ(直径 20-30nm、長さ 200-300nm [7])と比較してマクロ孔は格段に大きいことから詳細は不明である。アパタイト粒子が凝集していたか、あるいは、アパタイト粒子周囲の酸化チタンごと酸処理で除去されたことが原因と考えている。百個以上の凝集体を同様に観察して本試料の体積平均の凝集粒子径を見積もったところ、 $82 \mu\text{m}$ であった。なお、観察する凝集体によっては、マクロ孔の形成が確認できないものもあった。

図2に、各焼成温度条件で得られた試料の比表面積と、Spurrの式から算出したアナターゼ相含有比をプロットした。アパタイト粒子との複合化の効果を検証するため、アパタイト粒子との複合化を省いた合成プロセスにより得られた試料の実験データを、図2に併せてプロットした。どちらの試料も焼成温度が高くなるにつれ粒成長が促進されるため、比表面積は低下した。しかし、その低下の度合いは、アパタイト粒子との複合化を経て得られた試料の方が顕著に小さかった。また、複合化をえていない場合は $600^\circ\text{C}$ で相転移が確認されたのに対し、本試料については $700^\circ\text{C}$ で焼成しても相転移しないことが分かった。既報で考察したとおり、アパタイト粒子が酸化チタン粒子同士の接触を妨げた結果、粒成長ひいては相転移が抑制されたと考えられる[1]-[4]。

図3に、本研究で得られた光触媒試料と光触媒用酸化チタンの市販品(石原産業(株)ST-01)の光触媒活性を、凝集粒子径に対してプロットした。本試料の凝集粒子径は市販品と比較して10~20倍大きく、光触媒活性は2~3倍高いことが分かった。すなわち、凝集体でありながら高い活性を示す光触媒が得られたと言える。本試料の光触媒活性の高さは、アパタイト粒子との複合化により粒成長と相転移を抑制されながら高温焼成されたことで高比表面積、低欠陥量、高アナターゼ相含有比の条件を満たしたことに加え、マクロ孔の形成により凝集体内部までメチレンブルーがすばやく拡散し、また、マクロ孔がより多くのメチレンブルーを吸着したことに由来すると考えられる。

#### 4. 今後の展開

本報告では、高い活性を示す光触媒凝集体に関する研究成果を紹介した。凝集体であっても、それ自体がナノ粒子から構成される場合はナノマテリアル規制の対象から外れることはできないが、実用上、凝集体とすることでハンドリング性は明らかに改善され肺に吸入されにくくなる。そのため、ナノマテリアルの有害性がクローズアップされるほど、凝集体のニーズは高まると予想している。また、凝集体は粉のまま水処理に用いたときに回収しやすい特長があり、嵩密度が高いために運搬費の削減効果も期待できる。

一方、現時点ではラボレベルで少量の試料を作製した実績のみであり、スケールアップや再現性の確認、場合によっては合成プロセスの見直しを要する。光触媒活性の評価についても、ガスを分解対象とした試験や実環境下での評価が必要である。

今後は大学との共同研究として進めていくが、企業への技術移転にあたっては研究レベルから一緒に取り組む必要があると考えている。ご興味をお持ちの方は、KISTEC 機械・材料技術部までご連絡いただきたい。

#### 【参考文献】

1. Y.Ono, T.Rachi, T. Okuda, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, H. Ono, A. Nakajima, K. Okada, *Ceram. Int.*, **37**, 1563-1568 (2011).
2. Y.Ono, T.Rachi, T. Okuda, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, A. Nakajima, K. Okada, *J. Phys. Chem. Solids.*, **73**, 343-349 (2012).
3. Y.Ono, T.Rachi, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, A. Nakajima, K. Okada, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 2272-2278 (2013).
4. Y. Ono, *Mater. Res. Bull.*, **83**, 340-344 (2016).
5. 特開 2017-71515 号公報
6. R.A.Spurr, H.Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-762 (1957).
- 7 Y.Ono, *Ceram. Int.*, **41**, 3298-3300 (2015).

【外部発表】 口頭発表 1件, 論文等発表 1件