

高い光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料の開発

小野 洋介(機械・材料技術部ナノ材料グループ)

1. はじめに

COVID-19 感染拡大を受け、「新しい生活様式」が定着し、私たちのウイルス感染予防に対する意識はそれまで以上に高まったと言える。光触媒は、光のエネルギーを利用して有機物を分解する作用を示すため、抗菌、抗ウイルス、消臭を目的とした製品に使われており、ウィズ/アフターコロナ時代に再び注目されている。また、光照射下で表面が超親水性化するため、光触媒は防汚を目的とした製品にも使われている。現在、最も広く用いられている光触媒は、酸化チタンであり、安価かつ安定で、紫外光照射下で強い酸化力を示す。

一方、菌やウイルスに感染しにくい住環境を整えるために、室内の湿度をコントロールできる珪藻土やアロフェンといった調湿材料が建材等に使われている。このような調湿機能は、室内の湿度に応じて空気中の水分を吸脱着する数ナノメートルの微細な細孔に由来している。

KISTECでは、特殊な細孔構造を持つ酸化チタンを合成し、その細孔分布や結晶性を制御することによって、市販品と同等の光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料を得ることに成功した。本研究の成果は、既に論文発表¹⁾しており、ここでは新たな考察を加えて報告する。

2. 実験結果

実験方法については既報の論文¹⁾と同一であるため、略記する。チタンテトライソプロポキシド 1 g に、純水 4 g をスプレーで吹きかけた結果、瞬時に白色の嵩高い凝集体が析出した。ろ過によって固液分離し、固相を純水で洗浄した後、150°Cのホットプレートで乾燥した(以下、150°C試料と呼ぶ)。また、150°C試料を大気中 300~700°Cで1時間焼成した。

走査電子顕微鏡(JEOL JSM-IT200)による代表的な観察像を図1に示す。全ての試料において、レンコンのようにも見える穴の開いた凝集体が観察され、穴の直径は焼成温度に依らず1~10 μmであった。穴の大きさや形態は、代表的な調湿材料である珪藻土に似ているとも言える。拡大観察像からは、穴の壁面がナノ粒子で構成されていることが分かった。これらナノ粒子が作る微細な細孔の大きさと分布を調査するために、窒素ガスを吸着質として比表面積・細孔分布測定装置(マイクロトラック・ベルBELSORP-maxII)で測定した細孔分布の結果を図2に示す。150°C試料では、直径2 nm以下のマイクロ孔領域に2つのピークが見られた他、メソ孔領域においても2 nmから10 nmにかけて細孔の存在が確認された。焼成温度が高くなるにつれ、マイクロ孔とメソ孔のピークは弱くなり、メソ

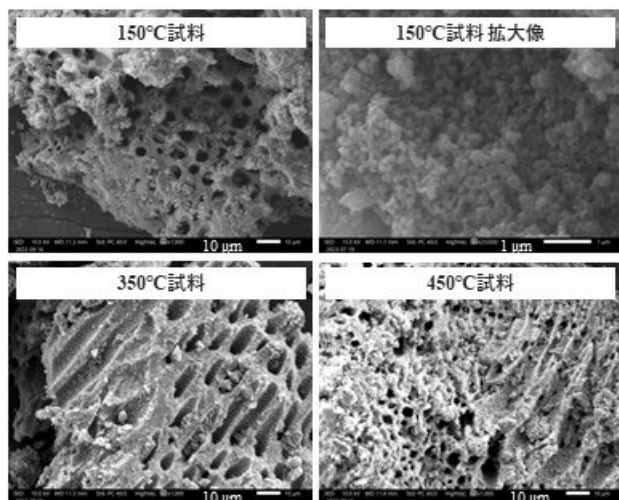


図1 代表的な試料の走査電子顕微鏡像

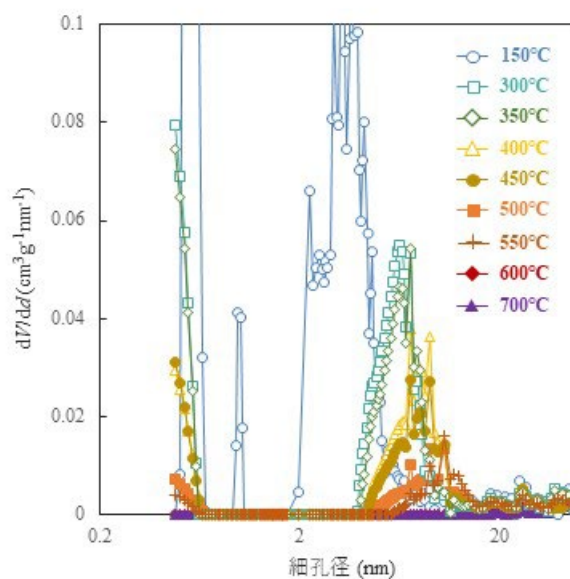


図2 GCMC法による細孔分布測定結果

孔のピーク径は大きくなる方向へシフトした。

光触媒の有機物分解反応は複雑であり未解明な部分も多いが、比表面積、結晶性、結晶相が特に重要な影響因子とされている。図3は、BET比表面積と、X線回折装置(リガクUltimaIV)で測定したアナターゼ型酸化チタンの結晶子径を、焼成温度に対してプロットしたグラフである。比表面積は150℃から300℃にかけて急激に低下し、結晶性は450℃から600℃にかけて大きく向上することが分かった。ここには示していないが、550℃試料のX線回折パターンにおいてルチル型酸化チタンの弱いピークが確認されたことから、500℃と550℃の間に相転移温度が存在することが分かった。当然、600℃、700℃と高温になるにつれ、アナターゼのピークが弱まり、ルチルのピークが強まる傾向が確認された。

光触媒作用の一つである表面超親水性化の作用を、接触角計(協和界面科学Drop Master 300)で評価した結果、700℃試料を除いて紫外光照射2時間後に水接触角5°以下の超親水性化が確認された。これらの試料は光照射前から高い親水性を示し、総じて、市販品に比べ良好な結果が得られた。もう一つの光触媒作用である有機物分解の性能と、調湿性能の評価結果について、それぞれの基準試料との性能比をプロットしたグラフを図4に示す。有機物分解速度については、メチレンブルー水溶液に試料を懸濁させて測定した紫外光照射1時間後の濃度変化を性能値とし、市販の光触媒ナノ粒子を基準試料とした。メチレンブルー水溶液の濃度は、分光光度計(島津SolidSpec-3700i)で測定した。調湿性能については、27℃、90%雰囲気設定した恒温恒湿槽(ヤマト科学IH401)内に設置4時間後の試料の重量変化を性能値とし、市販のアロフェン粉末を基準試料とした。図3の結果とあわせると、比表面積が高い150℃

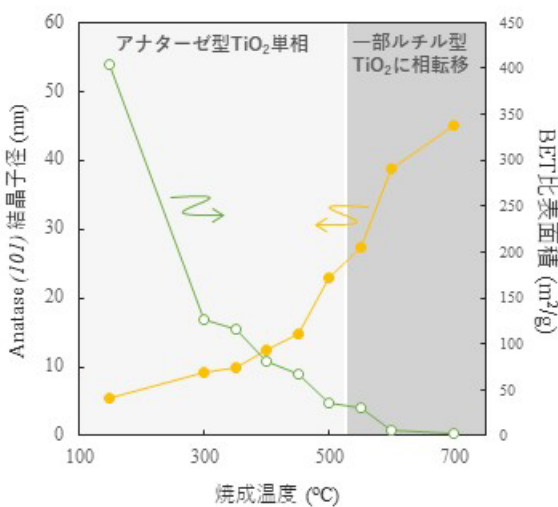


図3 結晶子径、比表面積、結晶相と焼成温度の関係

試料と、高結晶性アナターゼを主とする500℃試料と550℃試料が、有機物分解速度に優れる結果となった。600℃試料と700℃試料は、結晶性の高さでは優位であるが、比表面積が低いことと、ルチルへの相転移が進みアナターゼの含有量が下がったことが原因となり、500℃試料や550℃試料に比べ分解速度が劣ったと考えられる。また、150℃～450℃試料については、市販品と同等以上の調湿性能を示すことが分かった。図2によると、本試料においては、6～9 nmにピークを持つ細孔分布が調湿に適していると考えられる。珪藻土やアロフェン等の調湿材料に似たメソ孔の細孔分布を持つため、これらと同等の調湿性能を示したと考えられる。詳細は既報の論文¹⁾をご参照いただきたいが、実験結果から、“レンコン”のミクロンオーダーの穴によるスピーディーな調湿性能が示唆された。図4に示したように、有機物分解速度を最適化する焼成温度の範囲は、調湿性能を最適化する範囲と異なり、トレードオフのような関係が見られた。両性能ともが市販品を超える試料は得られなかったが、450℃試料は、市販品と同等の両性能をあわせ持つことが分かった。

3. 今後の展開

市販品と同等の光触媒性能と調湿性能をあわせ持つ新材料で、住みやすい環境をつくり、安全・安心な社会の実現に貢献するよう、本研究成果を企業に技術移転して実用化につなげていく。

【参考文献】

1. Y. Ono, *Ceramics International*, 49(21),33866-33873 (2023).

【外部発表】論文等発表 1件

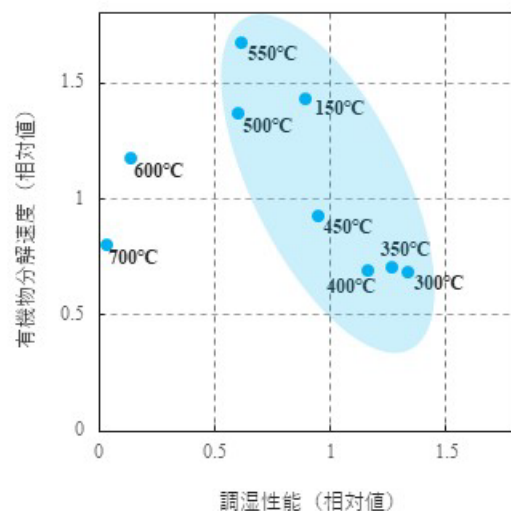


図4 有機物分解速度と調湿性能の評価結果