

簡便・迅速な光触媒性能評価法の開発

濱田 健吾, 落合 剛 (川崎技術支援部 光機能評価グループ)

西野 実沙 (川崎技術支援部 材料解析グループ)

南 大地 (機械・材料部 材料物性グループ)

1. はじめに

二酸化チタン (TiO_2) は、1972 年の本多・藤嶋効果の発見以来、環境浄化材料として広く用いられてきた。 TiO_2 の超親水性と酸化分解力により、セルフクリーニング機能を有した外壁やタイルの製造が可能となり、その強力な酸化分解力は空気清浄機にも応用されている。近年、室内環境の深刻化・多様化に伴い、空気浄化技術には高い性能が求められている。しかし、性能評価には、複雑なガス分解試験と高価な分析機器、長時間の測定が必要となり、製品開発の大きな障壁となっている。

レサズリン (Rz) インクを用いた評価法は、指示薬の色相変化を測定することで光触媒のセルフクリーニング性能を評価する手法である。この手法は、ISO21066 として国際標準化されており、メチレンブルーなどの従来の有機色素と比較して、測定時間が短く、酸素の影響を受けにくいという利点がある。しかし、従来の Rz インク試験は主に薄膜や低性能な光触媒試料の評価に限定され、高性能な試料の評価には適用が困難であった。

一方、光触媒分解プロセスの多くが OH ラジカル作用によって進行することから、光触媒表面で生成される OH ラジカル量の測定は、性能評価として合理的な手法といえる。テレフタル酸二ナトリウムを用いた蛍光プローブ法²⁾は、OH ラジカルとテレフタル酸から生成した 2-ヒドロキシテレフタル酸の蛍光強度を測定する手法である。これは、他の OH ラジカル測定法に比べて、高価な分析機器が不要、多様な形状の試料に適用可能、簡便な操作で試験が可能などの特徴がある。

本研究では、高性能な光触媒試料の空気浄化性能を評価するための簡便かつ迅速な代替評価法として、pH を調整した Rz インク試験と蛍光プローブ法による OH ラジカル測定の有効性を検証した。具体的には、異なる性能の TiO_2 薄膜を作製し、標準的な評価であるアセトアルデヒド分解試験と両試験の測定結果の相関性を確認した。

2. 実験及び結果

本研究では、スピンコート条件と TiO_2 スラリー濃度を制御することで、異なる性能の TiO_2 薄膜を作製した。基板として 25 mm×25 mm に切断したスライドガラスを使用した。光触媒分散液 (TKD-701, テイカ(株)) を原液 (T1), 2 倍希釈 (T2), 5 倍希釈 (T5), 10 倍希釈 (T10) の 4 種類の濃度に調製した。スピンコートは二段階で行い、第一段階を 500 rpm・5 秒、第二段階を 1000, 2000, 4000 rpm のいずれかで 10 秒実施した。これにより、1000 rpm-T1,

2000 rpm-T1, 4000 rpm-T1, 4000 rpm-T2, 4000 rpm-T5, 4000 rpm-T10 の 6 種類の TiO_2 薄膜を作製した。成膜後、室温で乾燥させ、前処理として UV を照射した (12 時間, 1.0 mW/cm^2)。作製した試料は、FIB-SEM を用いた断面観察, X 線回折 (XRD) に加えて、以下の 3 つの手法で光触媒性能を評価した。

アセトアルデヒド分解試験: 0.5 L 反応器内に試料を設置し、UV 照射下 (1.0 mW/cm^2) におけるアセトアルデヒドガス濃度の変化を測定した (初期濃度 100 ppm)。

Rz インク試験: ヒドロキシエチルセルロース、グリセロール、ポリソルベート 20 を含む水溶液に Rz を溶解しインクを調製した。高性能試料の評価のため、インクに NaOH 水溶液を添加して pH を 12.7 に調整した。このインクを光触媒試料にスピンコート (1500 rpm, 10 秒) し、UV 照射下 (1.0 mW/cm^2) で塗膜の色相変化を測定した。

蛍光プローブ法: テレフタル酸二ナトリウム (NaTA) 水溶液 (5 mM, 20 mL) に光触媒試料を浸漬し、UV を 1 時間照射した (1.0 mW/cm^2)。生成した 2-ヒドロキシテレフタル酸の蛍光強度を測定し、OH ラジカル濃度を推定した。

2.2 結果

断面観察の結果、 TiO_2 の膜厚はスピンコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に伴って増加した。全ての試料で内部に空隙が観察され、多孔質な TiO_2 薄膜が形成されていることが確認された。XRD により、作製した薄膜はアナターゼ型 TiO_2 の純相であることが判明した (図 1)。

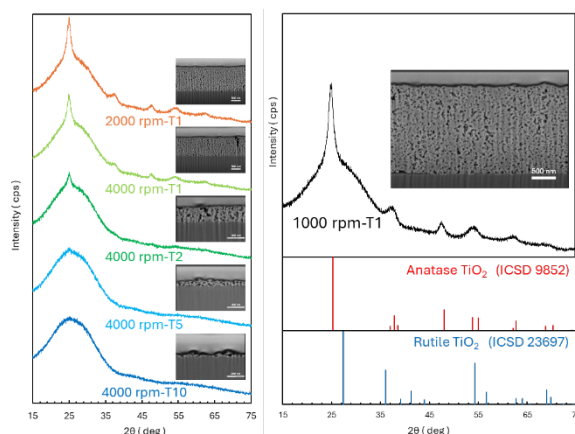


図 1 作製した試料の断面画像と XRD パターン

アセトアルデヒドの分解速度は、スピコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に伴って向上した。膜厚が最も厚い 1000 rpm-T1 試料は 60 分後に初期濃度の約 90% を分解したのに対し、最も薄い 4000 rpm-T10 試料は約 15% の分解にとどまった。擬一次反応速度定数は膜厚および XRD のピーク強度と強い正の相関を示した (図 2)。

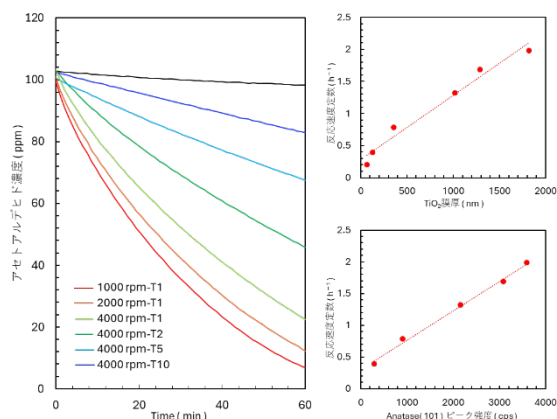


図 2 アセトアルデヒド分解性能試験

標準的な Rz インクを高性能試料に適用した場合、インクは塗布の途中で青から無色へと急速に変化し、定量的な評価が困難であった。そこで、pH を調整したところ、pH12.7 以降で塗膜は青色を維持することが判明した (図 3)。pH を調整した Rz インクを用いて 6 種類の試料を評価した結果、色相変化の速度は膜厚に依存し、アセトアルデヒド分解速度と強い相関 ($R^2=0.91$) を示した (図 4)。

蛍光プローブ法による OH ラジカル測定の結果、蛍光強度はスピコート回転数の減少とスラリー濃度の増加に

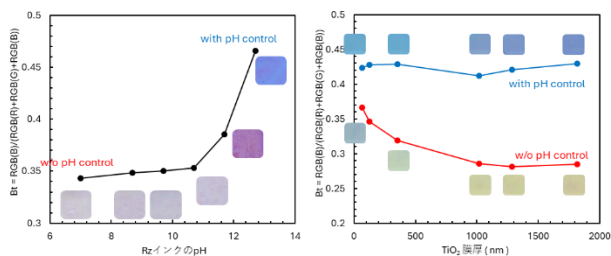


図 3 Rz インクの pH の色相への影響

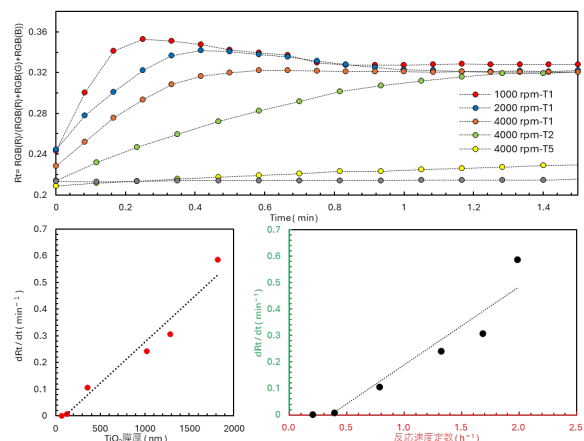


図 4 Rz インク性能試験

伴って増加した。算出した OH ラジカル濃度はアセトアルデヒド分解速度定数と強い相関 ($R^2=0.98$) を示した (図 5)。

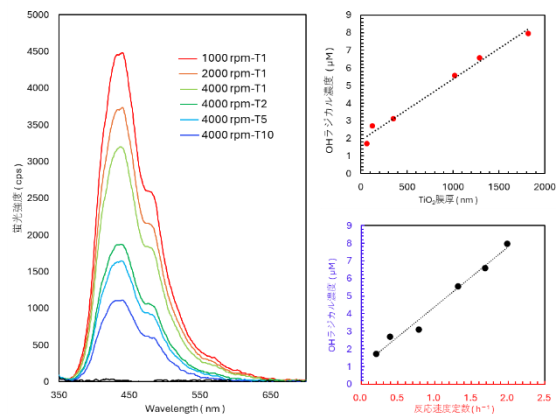


図 5 蛍光プローブ法による OH ラジカル測定

3. 考察及び今後の展開

作製した TiO_2 薄膜の多孔質構造は、表面積の増加、反応物の拡散促進、光散乱・吸収を向上させ、試料の高性能化に寄与し、結果として TiO_2 膜厚の違いにより、異なる性能の光触媒試料が作製されたと考えられる。

図 2~5 より、pH を調整した Rz インク試験と蛍光プローブ法によるラジカル測定は、光触媒空気浄化性能の簡便かつ迅速な代替評価法として有効であると考えられる。pH を 12.7 に調整した Rz インクは、還元電位の変化により反応速度を制御し、高性能試料における定量的な評価を可能にした。ただし、1000 rpm-T1 では、青→ピンク→無色への連続的な色相変化が観測されており、これはレゾルフィンを経由したジヒドロレゾルフィンへの二段階の還元反応を示唆している^{1,3)}。そのため、極めて高性能な試料では、色相変化の初期勾配に二段階目の還元反応が含まれる可能性があり、Rz インク試験の相関係数 ($R^2=0.91$) が OH ラジカル測定 ($R^2=0.98$) より低くなった可能性がある。アセトアルデヒド分解速度と OH ラジカル生成量の強い相関は、OH ラジカルが分解反応の主要活性種として機能することを示唆している。ただし、試験において、粉体試料では光散乱の影響を考慮する必要があり、遠心分離や校正用溶液による補正などの対策が推奨される。

今後の展望として、これら評価手法の広範化のために、他の光触媒材料・形状など、異なる評価条件下での有効性を検証する必要がある。特に、可視光応答型光触媒や複合材料系への適用化の検討が課題として挙げられる。本研究の成果は、光触媒の製品開発におけるスクリーニングや品質管理に貢献し、環境浄化技術の発展に寄与することが期待される。

【参考文献】

- 1.A. Mills, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2849–2864 (2015).
- 2.K. Hamada, et al. *Catalysts*, 10, 1265 (2020).
- 3.K. Hamada, et al. *Catalysts*, 15, 288 (2025).

【外部発表】口頭発表 2 件，論文発表 1 件