

ゾル-ゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン皮膜の光触媒活性

黒崎 崇敏, 中川 玲, 飯村 修志, 吉原佐知雄, 白樺 高史

宇都宮大学院工学研究科エネルギー環境科学専攻 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

Photocatalytic properties of Titanium Oxide film prepared by Electrophoretic Sol-Gel Deposition

Takatoshi KUROSAKI, Akira NAKAGAWA, Shuji IIMURA, Sachio YOSHIHARA,
and Takashi SHIRAKASHI

Department of Energy & Environmental Science, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan)

The films prepared by Electrophoretic Sol-Gel Deposition introduce it is useful immobilization as TiO_2 photocatalysis in this paper. Thus prepared films showed quite high-photocatalytic activities without successive heat treatment. It is suggested that Non-heated film showed high-photocatalytic activity because it responds shorter wave rather than Heating film.

Key Word : Titanium Oxide , Electrophoretic Sol-Gel Deposition , Non-heated film

1 緒言

酸化チタン光触媒は、環境浄化を目的とした様々な分野で利用されている¹⁾。酸化チタン光触媒の多種多様な需要の増加に伴って、その固定化法の選択や固定化基材の大きさ・形状の選択性などが重要となり、これらの解決が、現在の酸化チタン光触媒における研究課題の一つとなっている。

酸化チタン光触媒膜を作製する際、固定化法によっては基材が高温に熱せられたり、熱処理を施す場合が多く、十分な光触媒機能を有する酸化チタン膜を低温、特に室温付近の温度で合成・固定化したという報告例は少ない。低温合成法として知られているゾル-ゲル法であっても、十分な光触媒機能を有する酸化チタン膜を得るためには、数百度の熱処理を必要とする。

酸化チタンを含むセラミックスの電気泳動は、溶媒中にセラミックスの粒子を帯電・分散させたものや酸化物等のゾル溶液に電極を浸漬させ電場を印加することによりセラミックス粒子を電極基材上に直接堆積させる手法である²⁾。本報では、チタニアゾル溶液から電気泳動法によって導電性基材に固定化³⁾した酸化チタンが、熱処理を施さなくても良好な光触媒活性を得ることができたので、これを報告する。

2 実験方法

2.1 チタニアゾル溶液の調製

チタニアゾル溶液は、チタンテトライソプロポキシド(岸田化学, 特級)に溶媒のイソプロピルアルコール(岸田化学, 特級)と水を 17 : 3 : 80 の重量比で加えて、さらにこの混合液 100 g に対して濃硝酸(岸田化学, 特級)3 g の割合で加えて調製した。十分に加水分解と重縮合をさせた後、それを重量比で 10 倍に希釈したものを電解液とした。

2.2 ソル-ゲル電気泳動電着法による皮膜の作製

アセトンにより脱脂を施したステンレス基板と白金板をそれ

ぞれ陰極、陽極として調製したチタニアゾル溶液中に浸し、定電圧電解法によりコーティングを行った。作用極であるステンレス板はマスキングテープ(日東電工 N-300)によりマスキングして、反応面積 4cm^2 とし、対極である白金板は $2 \times 2\text{cm}^2$ のものを用いた。電解により析出した皮膜を常温乾燥したものを一次皮膜、その後熱処理を施したものを二次皮膜として各種評価を行った。熱処理方法は、電気炉(YAMATO SCIENTIFIC, Muffle Furnace FP32)を用いて、空気雰囲気中で $100^\circ\text{C}/\text{hour}$ の昇温速度で 400°C まで昇温、1 時間保持した。

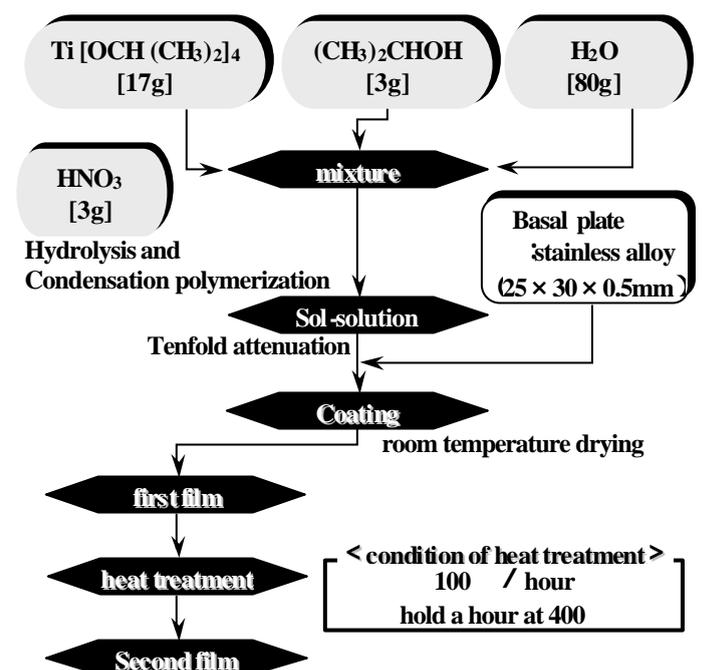


Fig.1 Preparation method of TiO_2 films by Electrophoretic Sol-Gel Deposition.

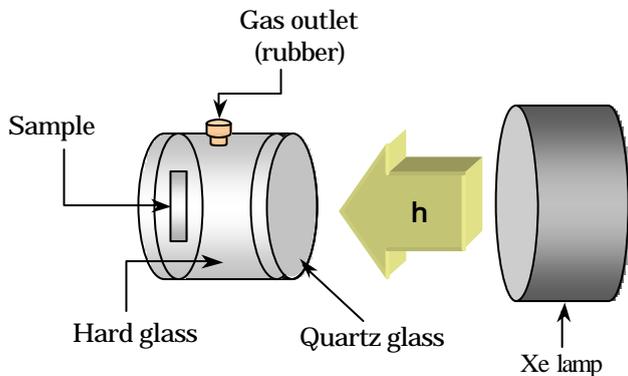


Fig.2 Apparatus for evaluating the photocatalytic activity.

2.3 光触媒活性の評価方法

作製した皮膜の光触媒活性は、 CH_3CHO の気相分解反応で評価した。Fig.2のように石英ガラス製光学窓を有するガラスセルを使用し、 CH_3CHO のセル内濃度が一定となるように注入した後、光照射を行い、経時的にマイクロシリンジでサンプリングしガスクロマトグラフ(SHIMADZU GC-14B)によりセル内濃度を定量した。光源にはキセノンランプ(USHIO XS-10201, 光照射強度16-18mW)を使用した。光触媒活性のアクションスペクトルはキセノンランプ光をモノクロメーター(リソー応用科学, MC-20L)により分光して測定した。また、光源の各波長における光量の測定は、パワーメーター(Newport Power Meter, Model 1815-c)を用いて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 非加熱皮膜の光触媒活性

各電解電圧で作製した皮膜の表面形状は、10V では皮膜をほとんど形成しなかったが、20V 以上印加電圧を高くしていくほど均一な白色皮膜を形成するようになった。この熱処理前皮膜を用いて光触媒活性の評価を行った。その評価結果を Fig.3 に示す。系内のアセトアルデヒド濃度を約 500ppm として光照射を行ったところ、印加電圧 20V 以上で作製した皮膜が良好な活性を示した。また、高い印加電圧で表面形状がより均一に形成した皮膜ほど、その光触媒活性が高い傾向にあることがわかった。

また、熱処理前後で光触媒活性の評価を行った。印加電圧 30V で作製した皮膜を用いて、初濃度 500ppm と 1500ppm から評価を行い、熱処理後、再び同様の評価を行った。その評価結果を Fig.4 に示す。光触媒活性は、熱処理を施してもほぼ変化はなく、初濃度の変更によってその傾向が変わることはなかった。高濃度雰囲気中であっても良好な光触媒活性を示し、特に熱処理前の皮膜は、系内濃度 100ppm までは、熱処理を施した皮膜よりも濃度減少が速い傾向が見られる。

光触媒活性から作製した皮膜の光の波長依存性について評価した結果を Fig.5 に示す。図には、キセノンランプ光をモノクロメーターで分光した波長の光を照射し、10 分毎に残留アセトアルデヒドガス濃度を測定して 30 分間光照射したときのガス減少速度を照射光の単位時間当たりの光子密度で規格化補正した値をプロットした。スペクトルの立ち上がりの位置は熱処理前後ともに 390nm であった。スペクトルの形は熱処理前後で同様であったが、熱処理皮膜のスペクトルが約 10nm 程度長波長側にシフトすることが分かった。ゲル膜の熱処理は、膜の緻密化・結晶化を起こす⁴⁾。加水分解と

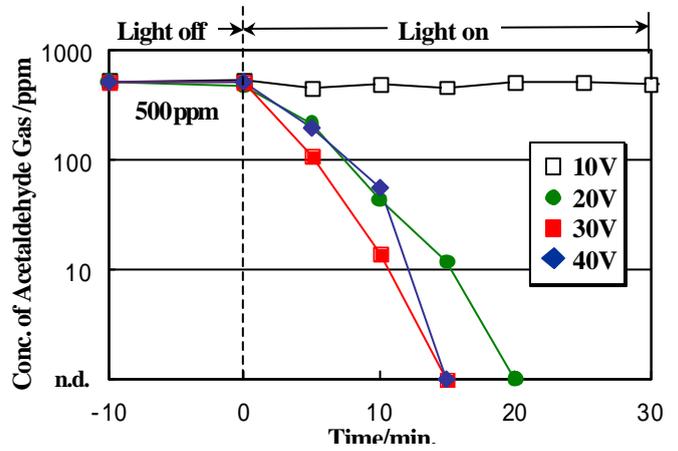


Fig.3 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the cell under illumination of Xenon lamp.

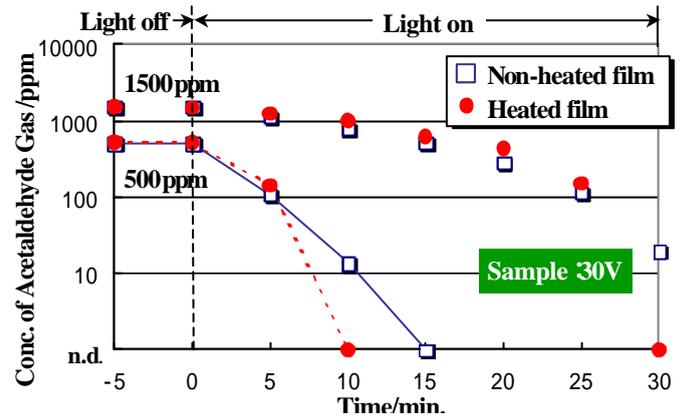


Fig.4 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the cell under illumination of Xenon lamp.

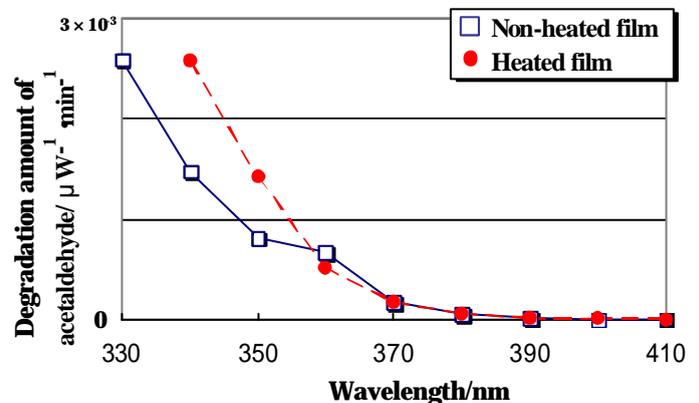


Fig.5 Action spectra of photocatalytic activity for the TiO_2 film.

重縮合により高分子化したチタニア化合物は、電気泳動により多結晶体として固定化する。多結晶体中の 1 次粒子は、 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ の数分子が加水分解と重縮合を起こした数 nm の粒子であると報告されている²⁾。熱処理によって 1 次粒子同士が結合し、粒子の緻密化・結晶化が起こる。X 線回折装置(理学電気(株), RINT2000 AFC-7)による測定から、本法で作製した皮膜の結晶構造にも同様の傾向が見られた。Fig.6 のように熱処理前の皮膜は、 TiO_2 anatase を優先的に生成し、そのピークは非常に幅広であった。また、熱処理を施すことによって TiO_2 anatase とともに TiO_2 rutile の結晶性が向上している。 TiO_2 anatase のピークから以下の式に示す Scherrer の式を用いて TiO_2 の結晶子の大きさを求めた。その算出結果を Table1 に示す。

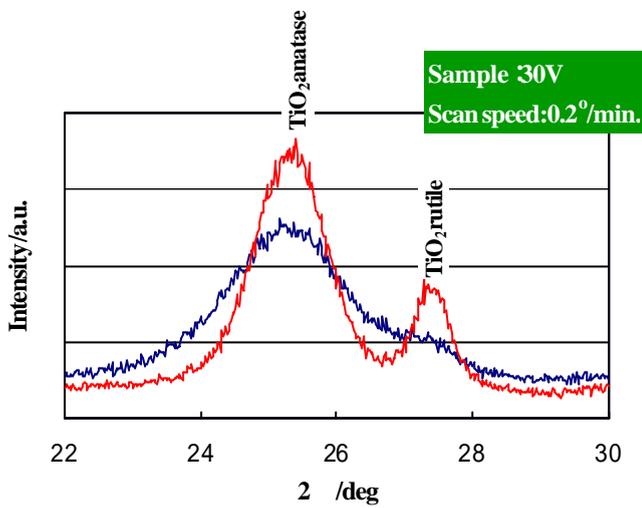


Fig.6 Xray diffraction patterns of TiO₂ films obtained by with or without heat treatment. The lines and denote with heat treatment, without heat treatment, respectively

Table1 Primary particle's size of TiO₂ anatase crystals estimated by X-ray diffraction patterns of TiO₂ films obtained by with or without heat treatment.

	2 [deg]	B [deg]	D[]
Non-heating film	25.18	1.84	43.2
Heating film	25.4	1.24	64.7

$$D=K \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta)$$

ここでDは結晶子の大きさ, KはScherrer定数, λ はX線の波長, Bは半値幅, θ はX線入射角である. これより, 作製したTiO₂皮膜の1次粒子は数nmオーダーであり400の熱処理で1次粒子径が拡大していることが分かる. また, これらの粒子サイズは, 光触媒の量子サイズ効果⁵⁾⁶⁾が十分期待できる大きさである. 光触媒反応において, ある程度以上粒径が小さくなると生成した電子と正孔が再結合せずに表面に到達できるようになるが, それ以上小さくしてもバルク内での再結合の機会に変化しない. しかし, 粒子内での再結合と粒子表面への拡散の競争から, 粒子径100以下でも反応性と収率の向上が見られ, さらにある種の半導体において, 50以下の超微粒子ではバンド構造がとけ, 電子と正孔はそれぞれとびとびのエネルギー準位を占め, バルクのときの半導体のバンドギャップに相当する幅が増大することが確かめられている⁶⁾. バンドギャップの増大は, 光の吸収波長を短波長側にシフトさせる. このことは, Fig.5に示した熱処理前皮膜のスペクトルの傾向と合致する.

3.2 皮膜表面構造の解析

作製した皮膜の表面構造の解析は, FE-SEM(日立製作所, S-4500)とEDX(堀場製作所, EMAX-5770W)を用いて, 皮膜表面の観察と元素分析を行った. 一般に生成したゲル厚膜の乾燥や熱処理は, 溶媒の蒸発, 膜の緻密化・収縮, 基板との熱膨張係数の差による引張り応力あるいは圧縮応力によって亀裂発生や膜の剥離が起こる⁴⁾. Fig.7に示すように本法で作製した皮膜も亀裂が発生していることが分かった. 熱処理前の皮膜からも亀裂が確認できるため, 電解後の常温乾燥のときに亀裂が発生していると考えられる. また, 熱処理前後で表面構造に大きな変化は見られなかったことから, 表面積の変化はほとんどないと考えられる. また, 皮膜部分と亀裂

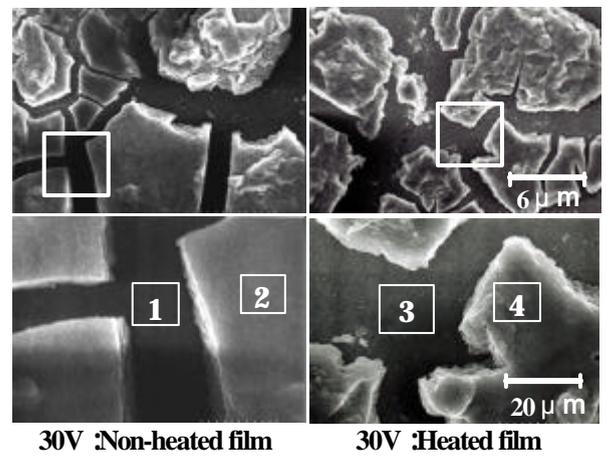


Fig.7 SEM photographs for the surface of Non-heated film or Heated film.

Table2 Concentration of each elements of Non-heated or Heated film by Energy dispersion fluorescent X-ray analysis.

	Atomic percentage [%]				
	Ti	O	Fe	Cr	Ni
1	2.89	16.52	66.21	14.14	0.24
2	22.14	77.33	0.39	0.12	0.02
3	7.05	0.06	80.45	12.44	0.00
4	22.95	76.58	0.37	0.37	0.01

部分の微小範囲を熱処理前後のそれぞれで元素分析を行った. その結果をTable2に示す. 皮膜部分の原子数濃度は, 熱処理前後で変化はなく, ほぼTiO₂で構成されていることが分かる. しかし, 亀裂部分は, 熱処理によって酸素原子数濃度が著しく減少した. これは, 亀裂部分に残留していた(CH₃)₂CHOHやTi[OCH(CH₃)₂]₄の有機溶媒が熱処理によって蒸発や熱分解を起こしたためと考えられる. これより, 亀裂部分には, 極少量残留したチタン化合物の存在のみとなる.

4. 結言

ゾル-ゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン光触媒皮膜は, 熱処理を施さなくても熱処理を施した皮膜と同等の良好な光触媒活性を示した. 超微粒子の集合体で形成された酸化チタン皮膜の量子サイズ効果によって, 電子と正孔の再結合を抑制することができたことが, 光活性化の1つの要因である.

文献

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光クリーン革命”, CMC (1997)
- 2) P.Sarkar and P.S.Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79,1987(1996)
- 3) 中谷康弘, 柳田祥三 特開平 11-310898(1999)
- 4) 作花済夫, “ゾル-ゲル法応用技術の新展開”, CMC (2000)
- 5) 東京都立大学工業化学科分子応用科学研究会, “材料化学の最前線 - 分子1個, 原子1個をどう操るか - ” 講談社(1998)
- 6) 窪川 裕, 本田健一, 斎藤康和, “光触媒”, 朝倉書店(1988)