光触媒の担持応用技術とその評価

坂井朋之*　佐藤　亨*　岡田英樹*　白井久美*

Application of TiO_2 thin films coating technology synthesized by a sol-gel process

SAKAI Tomoyuki*, SATO Toru*, OKADA Hideki* and SHIRAI Kumi*

妙　録

代表的な光触媒である酸化チタン(TiO_2)を簡易的に担持させる方法としてゾルゲル法についての検討を行った。試料はチタニウムテトライソプロポキシド／エタノール溶液よりディップ法で作成した。また、基材への接着性及び光触媒効果の向上を目指すために粘土鉱物（スメクタイト，セピオライト）及びポリエチレングリコール(PEG)を添加し、PEG の添加量・分子量の変化、セピオライトの添加量の変化により酸化チタン膜がどのような変化を示すのかを考察した。また、メチレンブルーの分解を用いた光触媒効果の性能評価を行い、各条件における効果の違いが確認された。

１．諸　言

酸化チタンは光触媒効果を示す代表的な物質である。紫外光による励起エネルギーにより表面に付着している有機物を分解したり、表面に超親水性を付与させるという効果がある。抗菌、環境浄化（大気・水質）、防汚、防曇等の様々な分野で利用されつつある。

実際に酸化チタンを光触媒として用いる場合には他の素材に担持させて用いることが必要となる。担持させる素材はガラス・セラミックスなどの無機材料からプラスチックなどの高分子物質まで多岐にわたり、それに応じた担持方法の開発が行われている。この担持方法にはCVD、PVD、ペースト法、ゾルゲル法などがある。

本研究では組成の調整が比較的容易であること、大がかりな装置が必要ではないことなどの理由によりチタニウムテトライソプロポキシド／エタノール溶液を用いたゾルゲル法について検討を行った。その際に酸化チタン膜の表面積を大きくし、光触媒効果を上げる目的でポリエチレングリコール(PEG)を溶液に添加した。また、接着性の向上及び吸着性の付与の目的で粘土鉱物（スメクタイト，セピオライト）を添加した。PEG の分子量及び添加量の変化、及び粘土鉱物の添加量変化に対しての酸化チタン膜の変化を考察した。また、得られた酸化チタン膜の光触媒効果をメチレンブルーの分解により評価した。

*下越技術支援センター

２．酸化チタンの担持

ゾルゲル法により酸化チタンの担持を行った。混合溶液の調整は表１に示す配合を基本とした。

表１．混合溶液の基本配合表

チタンテトライソプロポキシド	3.0g	
トリエタノールアミン	1.0g	
PEG (#2000)	0.2g	1%
スメクタイト	0.8g	4%
エタノール	15.0g	
計	20.0g	

チタニウムテトライソプロポキシドは焼成することにより酸化チタンを生ずる。トリエタノールアミンは反応抑制剤である。

表１に示す配合を基本として、以下のようなパラメーターを変化させた。

(1)PEG の分子量

200, 2000, 6000, 20000, 500000

(2)PEG の添加量

0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0%

(3)セピオライトとスメクタイトの比較

スメクタイト→セピオライトとし、その添加量を 0, 1.5, 3.0%

上記の通りに混合溶液を調整し、以下に示す方法で酸化チタンの担持を行った。

① 混合溶液へ基材であるスライドグラスをディップする。

② これを３回繰り返し、乾燥する。

③ 550℃，１時間焼き付けを行う。

以上のようにして得られた試料の物性測定及び評価を行った。

３．酸化チタン膜の評価

３．１　膜厚測定

膜厚はマイクロメーターを用いて測定した。その結果を図１～３に示す。縦軸はディッピング１回あたりの膜厚を表している。

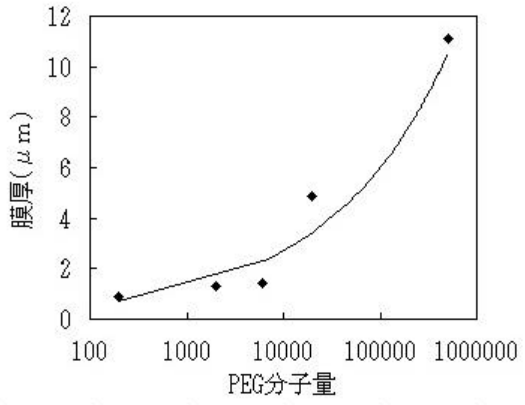

図１．PEG の分子量に対する膜厚変化

図１は PEG の分子量変化に対しての膜厚の変化を示している。分子量の増加に伴い、膜厚が増大しているのがわかる。

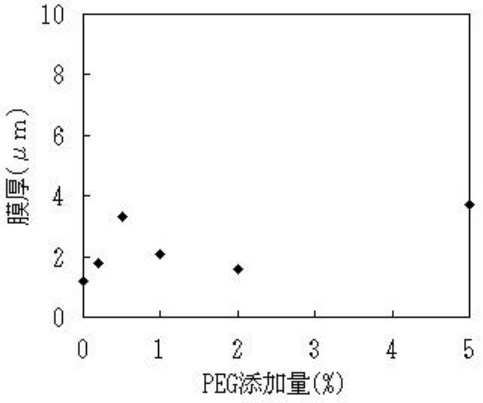

図２．PEG の添加量に対する膜厚変化

図２は PEG の添加量に対しての膜厚の変化を示している。添加量と膜厚の間に特に相関はみられず､その値は全体的に小さくなっている。

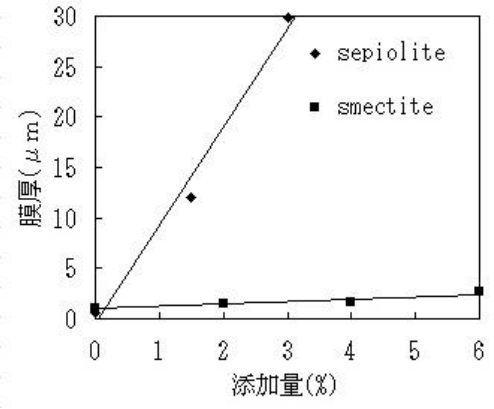

図３．セピオライトの添加量に対する膜厚変化

図３は粘土鉱物の添加量に対しての膜厚の変化を示している。（スメクタイトのデータは昨年度の実用研究のもの。）添加量の増加に伴い、膜厚は増大している。また、その割合はスメクタイトに比べ、セピオライトのほうがかなり大きくなっていることがわかる。このことからセピオライトを添加することにより膜厚を増大できることがわかった。

３．２　表面観察

酸化チタン膜の表面状態を電子顕微鏡により観察した。図４にそのSEM写真を示す。

使用装置：JSM-T220A（日本電子㈱製）

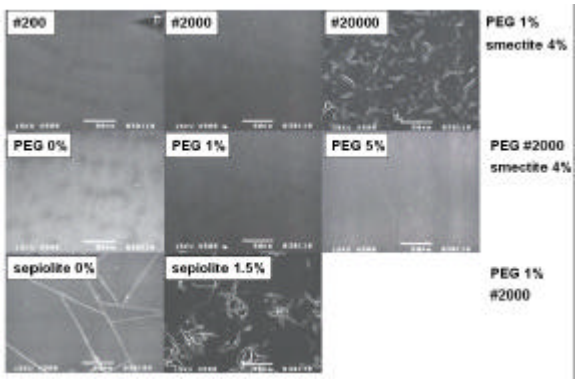

図４．表面観察（SEM写真）

PEGの分子量変化に関しては#200, 2000に関しては平滑な面が得られているが、#20000には割れが生じている。PEG添加量変化に関しては添加量にはよらず、平滑な面が得られている。また、セピオライトに関しては添加していないものは直線的な割れが生じ、一方、セピオライト 1.5%添加しているものにも割れが生じている。総合的にみると膜厚が大きいと割れが生じるものと考えられる。

３．３　Ｘ線回折

得られた酸化チタン膜の結晶系を確認するためにＸ線回折測定（測定装置：㈱リガク製RAD-2B）を行った。セピオライト1.5%含有試料のものについての結果を図５に示す。

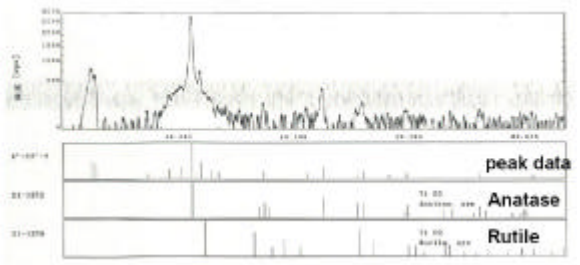

図５．Ｘ線回折の結果

この結果より得られた酸化チタン膜は光触媒効果を持つアナターゼ型であると確認できた。なお、スメクタイトを含有している試料に関しては昨年度、アナターゼ型であると確認済である。

３．４　光触媒効果の評価

メチレンブルーの分解により光触媒効果の評価試験を行った。メチレンブルーは10㎎/l 水溶液とし、10㎖使用した。試験は以下の通り行った。

① 溶液を入れたビーカー中に試料を垂直に固定する。
② 遮光箱中で紫外線（ブラックライト）を 3 時間照射する。
③ 溶液の透過率を測定する。

また、今回の試験では光触媒効果によるメチレンブルーの分解以外に酸化チタン膜表面への吸着のためにメチレンブルー濃度が変化してしまうことが考えられたため、その影響を確認するために同条件で紫外線を照射しない試験も行った。図にメチレンブルーの原液(10mg/l)、紫外線を照射した溶液、紫外線を照射しない溶液の透過率を測定した結果を図６に示す。

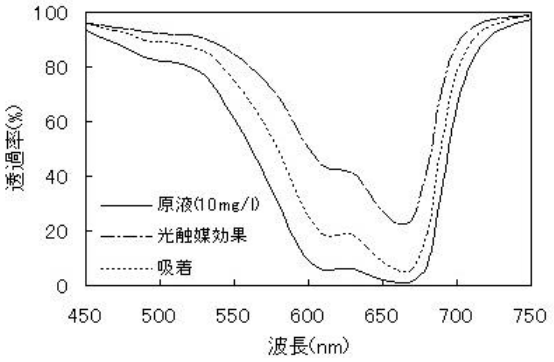

図６．メチレンブルー溶液の透過率

原液に比べ、吸着（紫外線照射なし）により透過率が上がっていることがわかる。しかしながら、紫外線を照射したものに関してはさらに透過率が上がっており、光触媒効果が確認でき

る。668nm 付近の吸収極大の吸光度の値から溶液中のメチレンブルー濃度を求めた。その結果を図７～９に示す。図７は PEG の分子量に対してのメチレンブルー濃度の変化、図８は PEG の添加量に対しての濃度変化、図９はセピオライトの添加量に対しての濃度変化を示している。すべての図において●は光触媒効果（紫外線照射あり）、▲は吸着（紫外線照射なし）を示している。

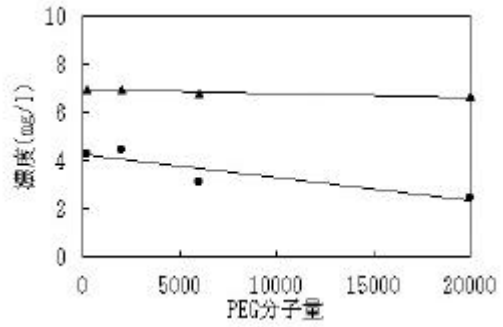

図７．PEG の分子量に対する濃度変化

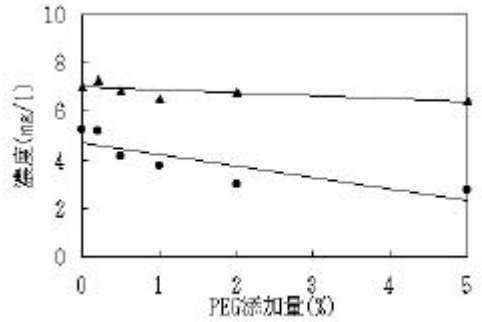

図８．PEG の添加量に対する濃度変化

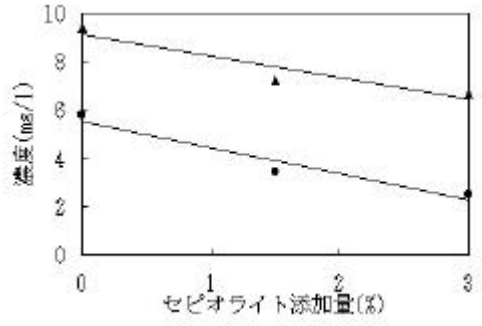

図９．セピオライトの添加量に対する濃度変化

これらの図より吸着に関してはほぼ一定であることがわかる。セピオライトに関してはそれを添加することにより吸着量が増加している。また、光触媒効果に関しては PEG 分子量増加、PEG 添加量増加、セピオライト添加量増加に伴い効果が上がる傾向がみられることがわかった。

４．結　言

(1) ポリエチレングリコールの分子量の増加、セピオライトの添加量の増加により酸化チタンの膜厚を増大することができる。

(2) メチレンブルーの酸化チタン膜表面への吸着はほぼ一定である。また、セピオライトを添加することにより吸着量が増加する。

(3) 光触媒効果に関しては、ポリエチレングリコールの分子量の増加，添加量の増加，セピオライトの添加量の増加に伴い、効果が上がる傾向がみられる。

謝辞

本研究において（財）上越環境科学センター北川氏に多大な協力を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

引用文献

工業技術研究報告書　No.31 2002 P77