

新規光触媒コーティング用 ナノコンポジットの開発

Development of TiO₂-clay Nanocomposite for
Photocatalytic Coatings



AT 研究所
対馬伸司
Shinji
Tsushima



CM 研究所
第4研究部
広瀬有志
Yuji
Hirose

SUMMARY

TiO₂-clay nanocomposite for photocatalytic coatings was prepared from peroxy titanate complex (PTA) and expansive clay mineral. Here, PTA worked as a TiO₂ precursor. The TiO₂-clay composite solution was coated on glass via dipping or spraying. After drying at the ambient temperature, an obtained photocatalytic film was appeared to be uniform without showing any small cracks. We found that the TiO₂-clay composite contained anatase TiO₂ grains (about 25nm diameter) and was able to decompose organic molecules.

要 旨

酸化チタン前駆体であるペルオキシチタン酸と層状ケイ酸塩である水膨潤性粘土鉱物を複合化することで、完全無機成分から成る光触媒コーティング剤を得ることができた。この複合体分散液は塗布、常温乾燥させることにより、ガラスなどの基材に対して剥がれおびクラック等のない均一な膜を形成する。X線回折と透過型電子顕微鏡による解析から、この複合体はナノサイズのアナターゼ型酸化チタン微粒子を含有するナノコンポジットの形態であることが認められた。さらに、この複合体は高い光触媒活性を有し、有機物を光酸化分解することができた。

1. 緒 言

無毒、安定で屈折率の高い酸化チタンは、塗料用白色顔料として多く用いられている。その一方で、酸化チタンは光を吸収することにより有機物を分解する光触媒活性と、水の接触角が0°付近となる光誘起超親水性化の2つの機能を持っている。酸化チタンを基材表面に固定化することができれば、これら2つの機能を利用してセルフクリーニング性を有する塗膜を形成することができる。酸化チタンによるセルフクリーニング性は次のように発現する。酸化チタンからなる塗膜に光を照射することで塗膜表面が超親水性となり、汚れの原因となる親油性の有機物が付着しにくくなる。有機物が付着した場合でも、光触媒作用によって有機物が分解され塗膜表面と有機物との付着力の低下が起り、さらに雨水等によって有機物が洗い流されることでセルフクリーニング性を発現する。今回、光触媒コーティングの形成を目的として、酸化チタンの前駆体であるペルオキシチタン酸(Peroxy titanate acid、以下PTA)と層状ケイ酸塩である水

膨潤性粘土鉱物を複合化した光触媒コーティング剤の開発を行なった。

酸化チタンの光触媒活性および光誘起超親水性化は、一般的に結晶性酸化チタン、特にアナターゼ型酸化チタンがより光電効果が大きく高い活性を示すと言われている。通常入手できる結晶性酸化チタンは粉末状であるため、その固定化には有機樹脂からなるバインダーを必要とする。しかしながら光触媒作用によりバインダー中の有機成分が分解され塗膜が劣化するために、基材への固定化が難しいとされている。他に酸化チタンの基材への固定法として、1~100nmの酸化チタン微粒子が分散したゾル液を塗布、乾燥する溶液法やスパッタリングのような乾式法など、いくつかの手法がある。しかし多くの場合、固定化された酸化チタンは高温処理による結晶化が必要であり、適用できる基材が耐熱性のセラミックタイルやガラスなどに限定される。このため建材などに対し光触媒コーティングを施すことは困難であるとされている。

これらの問題を解決するためには、基材への高い付着

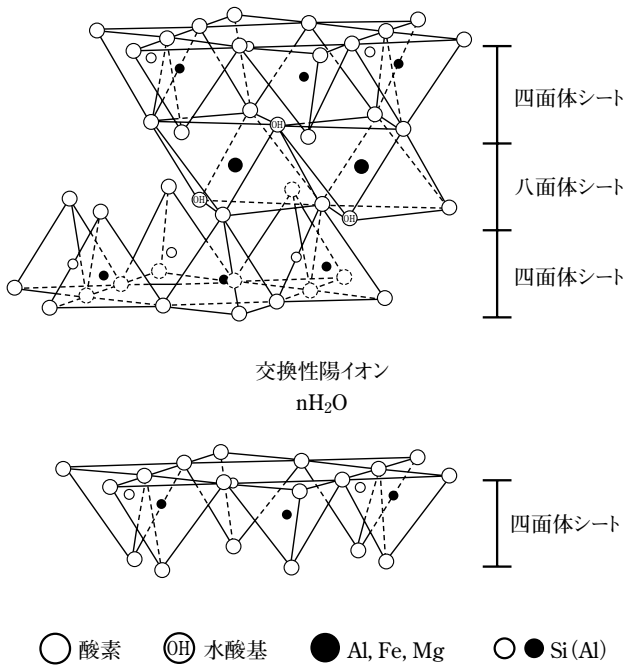


図1 代表的な粘土鉱物の結晶構造

力、クラック等のない良好な成膜性および結晶性酸化チタンによる高い光触媒活性を有する水性光触媒コーティング剤が求められている。PTAはチタン原子にペルオキシ基が配位した構造を持ち、酸化チタン前駆体として適用可能な水溶性金属錯体化合物である。一方、粘土鉱物は図1に示すように Si^{4+} を4つの O^{2-} が囲んだ四面体シートと Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} などの陽イオンを6つの $(OH)^{-1}$ が囲んだ八面体シートの組み合わせからなる層を基本とし、その層間に様々な陽イオンが挿入した構造を持つ層状ケイ酸塩である。粘土鉱物の性質は粘土鉱物を構成する元素の組成比と層間陽イオンの種類によって異なり、スメクタイト族粘土鉱物は高い水分散性、比表面積を有することで知られている。そこでPTAと粘土鉱物の2つの特徴に着目し水性光触媒コーティング剤の研究開発を行なったので、その検討結果について報告する。

2. 実験

2.1 TiO_2 /粘土鉱物複合体の合成

チタンアルコキシドと過酸化水素を反応させることによって得られたPTA溶液中へ粘土鉱物をゆっくり添加し、80~100℃で2~5時間反応させることで黄色半透明溶液の TiO_2 /粘土鉱物複合体分散液を得た。

2.2 キャラクターゼーション

今回得られた TiO_2 /粘土鉱物複合体のキャラクターゼーションにはX線回折装置X'pert MRD System(Philips)、レーザーラマン分光光度計NRS-2100(日本分光)、透過型

電子顕微鏡HF-2200TU(日立製作所)、BET比表面積測定装置Tristar 3000(島津製作所)を用いた。光触媒活性は有機物(フェノール)の分解速度によって評価した。

<光触媒活性の評価>

500mL光触媒反応装置(ウシオ電機製)に TiO_2 /粘土鉱物複合体分散液、フェノール水溶液を加えた。複合体添加量は酸化チタン換算で0.05wt%仕込み、フェノール濃度は20ppmとした。この溶液を酸素通気下(流量100mL/min)、暗所で30分間攪拌して、触媒にフェノールを吸着飽和させた。攪拌後、パイレックス製光源冷却管を取り付けた100W高圧水銀灯UM-102を用いて、300nm以上の波長の光を照射しフェノールを分解後、残存フェノール濃度を高速液体クロマトグラフィー(カラムTSK-GEL ODS-80TS 4.6Φ×150mm、溶媒 $H_2O/CH_3OH = 1:1$)により定量した。

3. 結果と考察

水膨潤性粘土鉱物存在下でPTAを加熱処理することにより、 TiO_2 /粘土鉱物複合体の合成を試みた。橙色溶液であるPTAのみを100℃以下で加熱すると白色粉末が得られた。これに対し粘土鉱物存在下でPTAを加熱すると粘性を有する半透明黄色溶液が得られた(図2)。この溶液はペルオキシ基を含有し、色および透明性は半年以上経過しても変化しない安定な溶液であった。これらの溶液をガラスやアルミ板などに塗布すると、粘土鉱物存在下でPTAを加熱したサンプルのみが剥がれおよびクラック等のない耐水性に優れた透明な膜を形成した(図3)。一方、PTA溶液や粘土鉱物分散

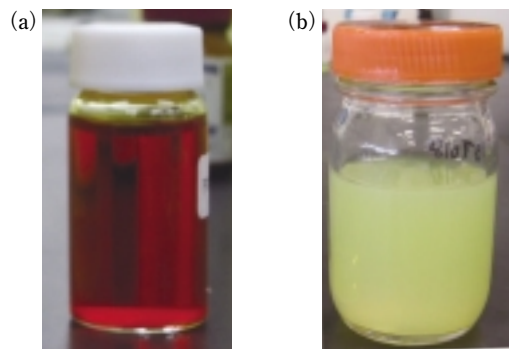


図2 (a) PTAおよび(b) TiO_2 /粘土鉱物複合体の外観



図3 TiO_2 /粘土鉱物複合体膜

液を各々単独で塗布した場合、PTA膜はクラックが発生し、粘土鉱物のみからなる膜は耐水性に劣った膜であった。

粘土鉱物存在下でPTAを加熱することにより得られた溶液にはペルオキシ基が含有されていたことから、この着色はチタン原子へのペルオキシ基の配位に起因していると考えられる。一般的に不安定と言われているペルオキシ基が分解されなかったことから、粘土鉱物はペルオキシ基を安定化する効果を有することがわかった。またこの溶液はPTAや粘土鉱物にはない良好な成膜性および耐水性を両立し、これらの性質はPTAと粘土鉱物が複合化したことにより発現したと考えられる。

3.1 TiO₂/粘土鉱物複合体膜の断面SEM像

多くの市販光触媒コーティング剤は酸化チタン微粒子のゾル液であるため、塗布量が多くなると乾燥の過程で微粒子の凝集が進行し体積収縮することにより、塗膜にクラックが発生しやすくなる。これに対しTiO₂/粘土鉱物複合体分散液はディップ塗装またはスプレー塗装された後、常温で乾燥されることで剥がれやクラック等のない均一な膜を形成した。そこで一般の酸化チタンゾルと今回の複合体分散液から得られた塗膜の形態の違いを比較するために、走査型電子顕微鏡(SEM)による複合体膜断面の観察を行なった(図4)。市販光触媒コーティング剤を塗布した膜(図4a)は微粒子からなる膜であったのに対し、複合体膜(図4b)は基材に対して平行に配向した層状構造を有する膜であった。

このような構造は粘土鉱物の層状構造に由来していると考えられ、基材に対して配向する性質がクラックの発生を抑制し平滑な膜表面を形成する要因のひとつになっていると考えられる。

3.2 TiO₂/粘土鉱物複合体の結晶構造

一般的に酸化チタンの光触媒活性は結晶構造に依存することが知られているため、その構造を解析することは重要である。そこでTiO₂/粘土鉱物複合体中の酸化チタンがどのような構造であるかを調査するため、複合体のX線回折を測定した(図5)。その結果、PTAのみを加熱処理することにより得られた酸化チタンは回折ピークが観測されなかったのに対し、複合体は25.3° および37.8° に回折ピークが観測された。また過剰の粘土鉱物が複合化したサンプルは回折ピークが観測されなかった。これらの結果から複合体はアナターゼ型酸化チタンを含む構造であり、PTAのみを加熱処理することにより得られた酸化チタンおよび過剰の粘土鉱物が複合化したサンプルは結晶性酸化チタンを含まない構造であることが確認できた。

PTAは単独で加熱されることによりペルオキシ基の分解、縮合を生じ酸化チタンを生成する不安定な錯体化合物である。しかし100℃以下という低温の処理ではチタン原子の再配列が起きにくいいため、アモルファス状の酸化チタンを生成し、X線回折パターンを示さないものと考えられる。これに対しPTAに粘土鉱物を加えることで、粘土鉱物が結晶

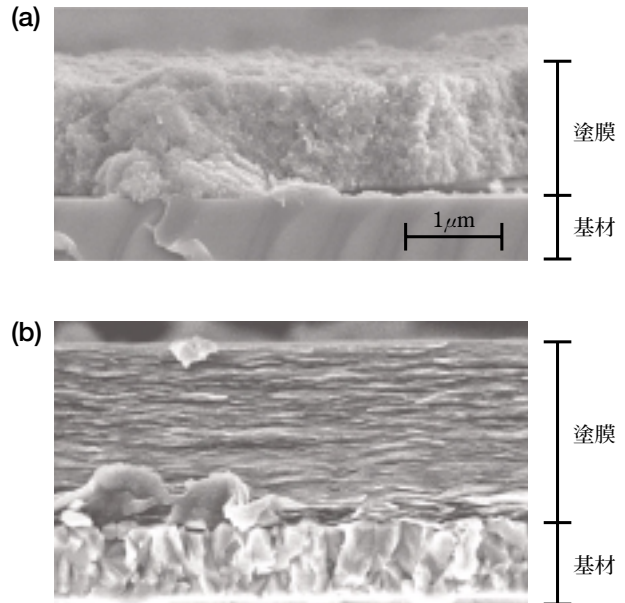


図4 断面SEM像
(a) 市販酸化チタンゾル液, (b) TiO₂/粘土鉱物複合体

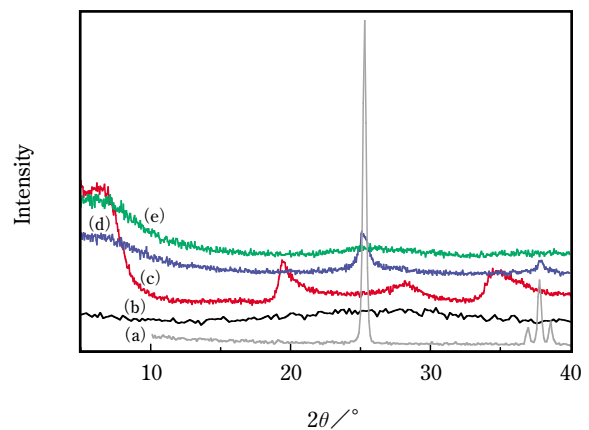


図5 X線回折パターン: (a) アナターゼ型酸化チタン, (b) PTAを加熱処理することにより得られた酸化チタン, (c) 粘土鉱物, (d) TiO₂/粘土鉱物複合体および (e) 過剰の粘土鉱物が添加されたTiO₂/粘土鉱物複合体

の核として働き、低温においてもPTAのアナターゼ型酸化チタンへの結晶化が促進されることが考えられる。粘土鉱物が過剰に添加された場合には、粘土鉱物がペルオキシ基を強く安定化しPTAの縮合による酸化チタンの生成を抑制するため、回折パターンを示さなかったと考えられる。なお、PTAとの複合化によって粘土鉱物自身の層構造には著しい変化は認められなかった。

同様にラマン散乱スペクトルを測定した結果(図6)、600~700cm⁻¹付近のピークにのみ注目すると、複合体は678、645cm⁻¹にピークが観測され、粘土鉱物が過剰に添加されることで645cm⁻¹のピークが消失し678cm⁻¹のピークのみが観測された。PTAおよびアナターゼ型酸化チタンのラマン散乱スペクトルと比較すると、複合体はPTAとアナターゼ型酸化チ

タン両方の構造を有するが、過剰の粘土鉱物が複合化したサンプルはPTAの構造だけであることが確認できた。

以上のようにPTAと水膨潤性粘土鉱物の複合化は、一部のPTAを分解、縮合させアナターゼ型酸化チタンを生成する効果があることがわかった。

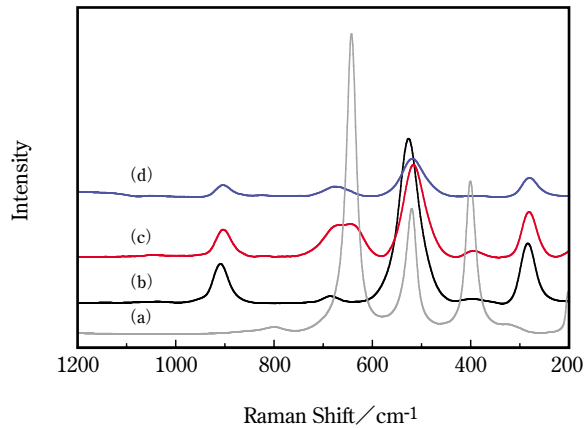


図6 ラマン散乱スペクトル:
(a) アナターゼ型酸化チタン, (b) PTA, (c) TiO₂/粘土鉱物複合体および
(d) 過剰の粘土鉱物が添加されたTiO₂/粘土鉱物複合体

3.3 TiO₂/粘土鉱物複合体のTEM像

次に生成したアナターゼ型酸化チタンがどのような状態で複合体中に含まれるかを調査するため、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて複合体の観察を行なった(図7)。その結果、複合体は約25nmサイズの結晶と層状結晶が均一に分散したナノコンポジット構造であることが観察された。

X線回折の結果において、複合体はアナターゼ型酸化チタンを含有することが確認されたことから、ナノサイズ結晶はアナターゼ型酸化チタンであり層状結晶は粘土鉱物であると考えられる。このようにPTAと水膨潤性粘土鉱物との複合化は、PTAと粘土鉱物からなる複合体中にナノサイズのアナターゼ型酸化チタンを生成し、その酸化チタンを凝集無く均一に分散した状態で保持することが確認できた。

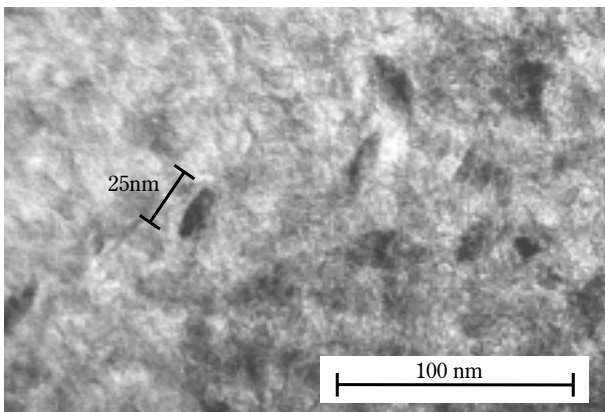


図7 TiO₂/粘土鉱物複合体のTEM像

3.4 TiO₂/粘土鉱物複合体の光触媒活性

酸化チタンは光を照射することで有機物やNO_xを分解する光触媒活性を有し、一般的に、比表面積が大きくアナターゼ型構造を有する酸化チタンがより光電効果が大きく、高い活性を示すと言われている。そこで複合体のBET比表面積を測定した結果、複合体は粘土鉱物と同様の高い比表面積(200~250m²/g)を有し、且つその細孔はメソポーラス構造であることがわかった。このような構造はより多くの有機物を吸着し効率的に光酸化分解できることから高い光触媒活性の発現が期待できる。そこで複合体分散液による有機物(フェノール)の光酸化分解を行ない、その活性の評価を行なった(図8)。図8の横軸は光照射時間、縦軸はフェノール残存率であり、フェノールの減少速度が速いほど光触媒活性が高いことを示す。評価した結果、触媒なし、PTAのみおよび粘土鉱物のみの場合では光を照射してもフェノールを分解しなかったが、複合体を用いた場合のみフェノールの分解が認められた。また、この複合体は暗所ではフェノールを分解しなかった。

これは複合化によって生成したアナターゼ型酸化チタンが光触媒活性を示すためであると考えられる。一般にゾルゲ

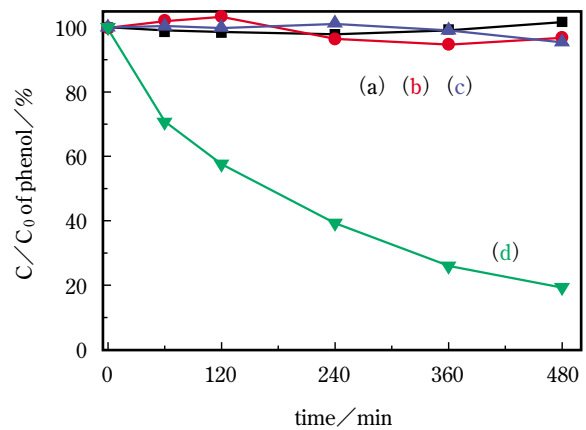


図8 フェノールの光酸化分解
■: (a) 触媒なし, ●: (b) PTA, ▲: (c) 粘土鉱物, ▼: (d) TiO₂/粘土鉱物複合体

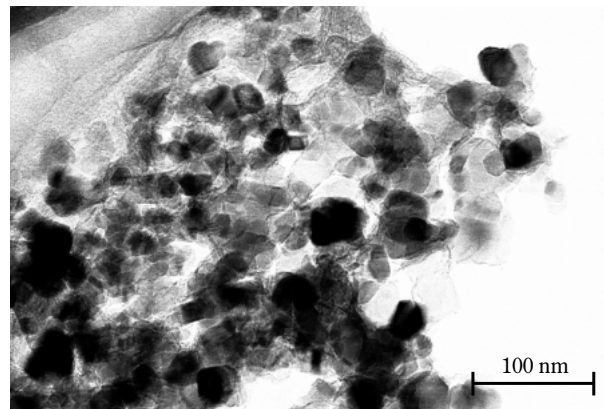


図9 光触媒分散型TiO₂/粘土鉱物複合体のTEM像

ル法などの溶液プロセスから酸化チタン光触媒を合成する場合、結晶化工程には400℃以上の高温処理が必要とされているが、今回検討した複合体では高温焼成を必要とせず光触媒活性を発現することが明らかとなった。

また光触媒活性の評価には粉末状の複合体が用いられたが、常温で乾燥させた塗膜の状態でも同様に光触媒活性を示しフェノールおよびNO_xを光酸化分解した。さらにこの複合体の塗膜は光誘起超親水性化能を有し、光照射前後の水接触角を測定すると、光照射後にその水接触角を大きく低下させることも確認できた。

3.5 光触媒活性の高活性化

TiO₂/粘土鉱物複合体の光触媒活性能向上のために、複合体中への市販の光触媒酸化チタン微粒子の分散を試みた。つまりTiO₂/粘土鉱物複合体を無機成分のみからなるバインダーとして適用することを試みた。TiO₂/粘土鉱物複合体は塗布、乾燥することで成膜し透明な膜を形成する。この複合体へ酸化チタンなどの無機微粒子を分散してもその透明性は失われず、剥がれやクラック等のない均一な膜が得られた。さらに成膜後は膜内にその酸化チタン微粒子が固定化され、容易に脱落しなかった。この酸化チタン微粒子を分散したTiO₂/粘土鉱物複合体を透過型電子顕微鏡で観察したところ、複合体は分散された酸化チタン微粒子を複合体中に凝集なく担持した構造であった(図9)。前節と同様に、これら複合体の光触媒活性をフェノールの光酸化分解によって評価した結果、酸化チタン微粒子が分散された複合体はフェノールの分解速度を大幅に向上させた(図10)。その活性は酸化チタン微粒子の添加量に大きく依存せず同等の活性を示した。

以上のようにTiO₂/粘土鉱物複合体は、内部に無機微粒子を担持することができ、光触媒活性を有する酸化チタンを担持した場合、その膜質特性を低下させることなく触媒活性を大幅に向上させることがわかった。

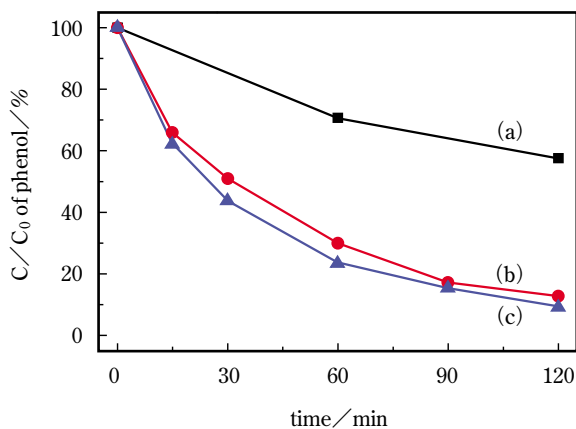


図10 フェノールの光酸化分解: (a) TiO₂/粘土鉱物複合体および酸化チタン微粒子が分散されたTiO₂/粘土鉱物複合体 (PTA/光触媒酸化チタン微粒子 (wt/wt) = (b) 95 : 5, (c) 50 : 50)

4. 結論

TiO₂/粘土鉱物複合体は、酸化チタン前駆体であるPTAと粘土鉱物を100℃以下の低温で加熱処理することで得られた。この複合体分散液は塗布、常温乾燥することで剥がれおよびクラック等のない均一な膜を形成した。この複合体には約25nmのアナターゼ型酸化チタンの結晶微粒子が含まれ、高い光触媒活性、光誘起超親水性化能を示した。さらに複合体に無機微粒子を担持させることが可能であり、光触媒活性を有する酸化チタン微粒子を担持させた場合、その光触媒活性をさらに向上させることができた。このTiO₂/粘土鉱物複合体を光触媒コーティング剤として用いることで、完全無機成分のみからなるセルフクリーニング膜の形成が期待できる。

参考文献

- 1) 「入門光触媒」 野坂芳雄・野坂篤子著、東京図書株式会社 (2004)
- 2) 「高機能な酸化チタン光触媒 ～環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで～」 高機能光触媒創製と応用技術研究会編集、株式会社エヌ・ティー・エス (2004)
- 3) 「そこが知りたい粘土の科学」 前野昌弘著、日本工業新聞社 (1993)