

ナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子の合成と光触媒活性

Study on Synthesis and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Particles Coated with Nanoporous Silica



AT 研究所
第1研究部
宮川堅次
Kenji
Miyagawa



早稲田大学大学院
創造理工学研究科
小川 誠
Makoto
Ogawa

Summary

Titanium dioxide particles coated with nanoporous silica were successfully prepared through the reaction of photocatalyst titania particles with aqueous mixture of Tetraethoxysilane (TEOS) and a surfactant and subsequent calcination. The structure of the products was identified by electron microscope observation, infrared spectra, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. The thickness of the nanoporous silica layer was controlled by changing composition of the reaction mixture. The silica coating on the titania nanoparticles effectively suppressed the photocatalytic activity to decompose Methylene Blue. The thickness of the silica shell affected the degree of modification of the catalytic ability. It was also found that formaldehyde at relatively low concentration was effectively removed with the coated titania particles.

要 旨

テトラエトキシシランと界面活性剤からなる水溶液と光触媒酸化チタンを反応させ、これを焼成することにより、光触媒酸化チタン微粒子の表面にナノポーラスシリカが析出した材料を合成することができた。得られた微粒子の特性は、電子顕微鏡観察、赤外分光法、および窒素ガス吸脱着法により解析した。ナノポーラスシリカ層の厚みは配合により制御できた。得られたナノポーラスシリカ層で被覆された酸化チタン微粒子の光触媒活性をメチレンブルーで評価した結果、シリカシェル層の厚みを増すことで光触媒活性を抑制できることがわかった。また、低濃度のホルムアルデヒドガスを効果的に分解除去できることも確認した。

1. 緒 言

ナノポーラスシリカとは、従来の一般的な多孔質シリカと異なり、均一で1 nm前後の孔径からなる無数の細孔を持ち大きな比表面積を有することを特徴とする多孔質シリカであり、脱臭用吸着剤、触媒担体、カラムの充填剤および徐放性薬剤担体等の医薬品など、幅広い分野での応用が期待されている¹⁾。このナノポーラスシリカは図1に示すように界面活性剤がミセルを形成した溶液中にシリカ源を入れミセルを鋳型としてシリカを析出させ、引き続き焼成して界面活性剤を取り除くことにより合成できる。溶媒蒸発法によるナノ構造を有するナノポーラスシリカ膜の創製以来^{2), 3)}、ナノポーラスシリカ膜の合成に関しては広く研究が行われてきた⁴⁾⁻⁷⁾。

しかし、平面材料表面へのナノポーラスシリカ層の形成に関する研究は多いが、粒子表面への形成に関する研究は限られている⁸⁾⁻¹²⁾。ナノポーラスシリカ層を機能性微粒子の表面に形成することは、表面改質および触媒や吸着材料表面への分子ふるいなど、新しい機能を付加する有用な方法と考えられる。一方、酸化チタンで代表される光触媒活性微粒子は防汚、防曇、抗菌、空気浄化および水浄化など多方面の用

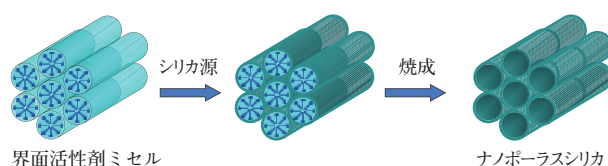


図1 ナノポーラスシリカの合成プロセス

途で注目を集め、活発な製品開発が行われている¹³⁾。光触媒微粒子を含む塗膜は、空気中の悪臭や有毒VOC（揮発性有機化合物）の分解による空気浄化、塗膜表面の汚染物質の分解による表面汚染防止、さらには抗菌や防霉など、屋内外における環境浄化に非常に有用で需要が広がっている。しかし、有機バインダーを用いた一般の塗膜では光触媒微粒子周辺の樹脂が分解するため、製品化への大きな課題となっている。

酸化チタン微粒子をナノポーラスシリカ層で被覆したコア／シェル型の光触媒材料が創製できれば、ホルムアルデヒド等の有毒VOCを効率よく吸収・分解し、かつ有機バインダーへのダメージを抑制することができると期待される。今回、ナノポーラスシリカ層で被覆した光触媒酸化チタン微粒子の合成を試み、得られた微粒子の特性について報告する。

2. 実験

2.1 ナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子の合成

界面活性剤A又は界面活性剤B（界面活性剤Aより低分子量）、水、メタノール、アンモニア水および酸化チタン微粒子（Degussa社製、商品名P-25）を混合し激しく攪拌した。次に、テトラエトキシシラン（TEOS）を加え室温で24時間静置した。その混合溶液を遠心分離（3500 rpm×3分）して微粒子を分別し、メタノールで洗浄した。得られた微粒子を大気下350℃以上の高温で10時間焼成してナノポーラスシリカ層で被覆された酸化チタン微粒子を合成した。また、ナノポーラスシリカ層の被覆厚を制御するため、Si/Tiモル比を変動させた。表1に合成した結果を示す。その際、界面活性剤/Siモル比が0.4となるように界面活性剤とTEOSの量を調整した。焼成により得られた試料を本報ではNPS/TiO₂-A、NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-CおよびNPS/TiO₂-Dと称した。

表1 合成したナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子の配合と特数値

試料名	配合		BET比面積 (m ² /g)	細孔径 (nm)	シリカ層の厚み (nm)
	界面活性剤 種	Si/Ti モル比			
NPS/TiO ₂ -A	A	0.66	180	2.2 ^a	7
NPS/TiO ₂ -B	B	0.33	183	0.8 ^b	8
NPS/TiO ₂ -C	B	0.66	346	0.8 ^b	10
NPS/TiO ₂ -D	B	1.31	415	0.8 ^b	20

^a BJH法より算出、^b Mp法より算出

2.2 ナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子のキャラクタリゼーション

2.2.1 粒子形状

酸化チタン微粒子P-25および合成した試料の形状観察は走査型電子顕微鏡（日立製作製 S-4800:SEM）および透過型電子顕微鏡（JEOL製JEM-100CX:TEM）にて行った。

2.2.2 赤外吸収スペクトル分析

P-25および合成した試料の平均組成は赤外分光光度計（島津製作所製 FT-8200:FTIR）を用いKBr錠剤法で測定した。

2.2.3 比表面積および細孔径測定

P-25および合成した微粒子の比表面積は日本ベル株式会社製 Belsorp 28SAを用い、絶対温度77Kにて定容式窒素ガス吸着法（BET法¹⁴⁾）により測定（前処理：真空下120℃で3時間乾燥）した。細孔径はBJH法¹⁵⁾またはMP法¹⁶⁾にて解析することにより求めた。なお、BJH法は細孔径が2～400 nm、MP法は細孔径が0.7～2 nmの範囲で適用される。

2.3 光触媒活性の評価

2.3.1 色素の退色挙動

色素としてメチレンブルーを用いた。メチレンブルー 40 mgを水で希釈し1.0 l水溶液とし、暗所でナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子をP-25の量で60 mgに相当する量を加えた。ナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子は15分以内にメチレンブルーを吸着飽和した状態となった。この水溶液に低圧水銀灯（20W）を用いて紫外線照射し、経時における溶液中のメチレンブルーの残存濃度を吸光度で定量した。吸光度は分光光度計（島津製作所製 UV-3100PC）を用いて波長500 nmで測定した。また、P-25および光触媒なしでのブランクテストも同様に言い比較した。

2.3.2 ホルムアルデヒドの除去性

試験方法を図2に示す。NPS/TiO₂-A 0.12 g（P-25 約0.10 g含有）を直径8 cmガラスシャーレに広げ、5 l容量のテドラバッグに入れてヒートシールした。室温かつ暗所において、テドラバッグ内に1 ppmのホルムアルデヒドガス3 lを導入し一晩放置して飽和吸着させた。次いで、再度テドラバッグ中のホルムアルデヒドガス濃度を1 ppmに調製

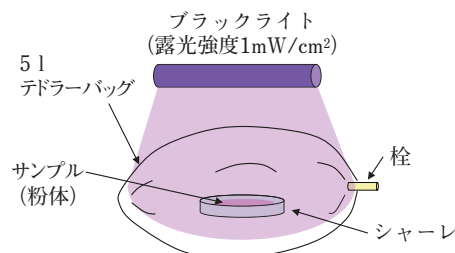


図2 光触媒によるホルムアルデヒドの分解試験（テドラバッグ法）

後、ブラックライトの365 nmでの露光強度が1 mW/cm²となるよう照射し、ホルムアルデヒド濃度の時間変化を株式会社ジェイエムエス製ホルムアルデメータhtVを用いて測定した。また、P-25 0.10 gおよび光触媒なしでのブランクテストも同様に言い比較した。ホルムアルデヒドガスはホルムアルデヒド（和光純薬製特級試薬）と圧縮空気を用いて調製した。

3. 結果および考察

3.1 粒子形状

図3は原料の酸化チタン微粒子P-25と合成した微粒子NPS/TiO₂-AのSEM画像である。この画像よりNPS/TiO₂-AはP-25と比較して粒子径が大きく、酸化チタン微粒子表面にシリカ層が形成されていると考えられる。図4はP-25、NPS/TiO₂-BおよびNPS/TiO₂-DのTEM画像である。NPS/TiO₂-BおよびNPS/TiO₂-Dでは酸化チタン微粒子の周りに多孔質層が存在し、ナノポーラスシリカ層で被覆されているものと考えられる。TEM画像より得られたナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子のシェルであるシリカ層の厚さはNPS/TiO₂-Aが7nm、NPS/TiO₂-Bが8nm、NPS/TiO₂-Cが10nm、NPS/TiO₂-Dが20nmと見積もることができた(表1)。我々の知見では、このようなシェル厚の制御に関する報告は初めてである。特記すべきことは、酸化チタン微粒子を含まない溶液で同様に反応させた場合、シリカと界面活性剤からなる球状微粒子が生成する¹⁷⁾のに対し、酸化チタン微粒子が存在する本系においてはそのような球状の微粒子が生成しないことである。この結果は、界面活性剤が酸化チタン表面に吸着しかつ優先的にこの酸化チタン微粒子表面に吸着した界面活性剤がシリカと共に組織化することで、シリカと界面活性剤からなるシェルが形成されたことを示唆している。

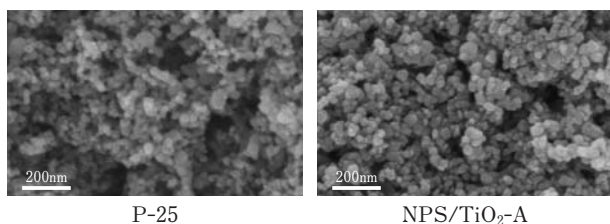


図3 酸化チタン微粒子(P-25)とナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-A)のSEM画像

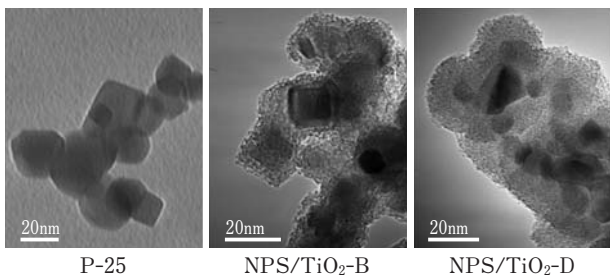


図4 酸化チタン微粒子(P-25)とナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-D)のTEM画像

3.2 化学構造

未焼成のNPS/TiO₂-B およびNPS/TiO₂-Dの赤外吸収スペクトルを図5に示す。ナノポーラスシリカ層において、界面活性剤に帰属される吸収帯 $\nu(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$: 2940、2870 cm⁻¹、 $\nu(\text{C-N})$: 1480 cm⁻¹、 $\delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$: 1450 cm⁻¹およびシリカに帰属される吸収帯 $\nu(\text{Si-O})$: 1200、1080 cm⁻¹、 $\delta(\text{Si-O})$: 460 cm⁻¹が観測された。また、酸化チタンに帰属される吸収

帯 $\nu(\text{Ti-O})$ は500-700 cm⁻¹も観測された。合成において界面活性剤とシリカの濃度が高い試料ほど酸化チタンに対するそれらの相対吸収強度が高くなった。また、 $\nu(\text{Si-O-Ti})$ に由来する吸収帯が950 cm⁻¹に観測された。このことは酸化チタン表面にSi-O-Ti結合が形成されたことを示唆している¹⁸⁾。なお、焼成により界面活性剤の吸収帯は消失した。

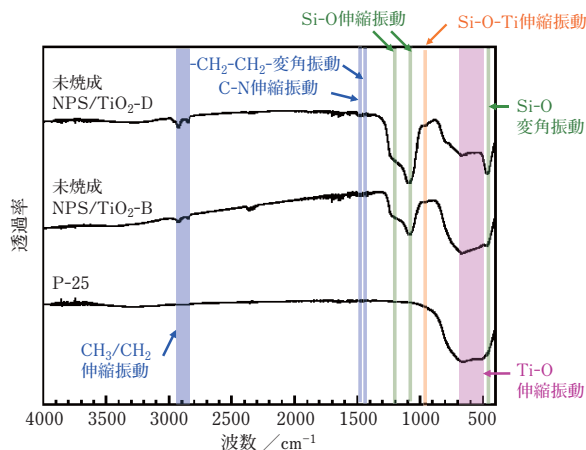


図5 酸化チタン微粒子(P-25)と未焼成のナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-D)の赤外吸収スペクトル

3.3 比表面積および細孔分布

図6には、P-25単体およびNPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-C、NPS/TiO₂-Dの窒素ガス吸脱着等温線を示す。この吸脱着等温線より、NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-C、NPS/TiO₂-DそれぞれのBET比表面積を182、346および415 m²/gと求めた。これらのBET比表面積の値から算出されるシリカ層1g当たりの表面積はどれも約1000 m²に相当する。従って、BET比表面積はシリカ層の均質性を反映し、細孔径の変化なく182 m²/gから415 m²/gへと順番に増加していると考えられる。なお、細孔径はMP法により0.8 nmと求めた。NPS/TiO₂-AについてはBET比表面積は180 m²/g、細孔径はBJH法により2.2 nmと求めた。NPS/TiO₂-Aは界面活性剤Bより分子量が大きい界面活性剤Aを用いて合成したので、界面活性剤Bを用いて合成した他の試料より細孔径が大きくなったと推察する。

以上のキャラクター化から、ナノポーラスシリカ層で被覆された酸化チタン微粒子が合成できたことを確認した。

3.4 光触媒活性の評価

3.4.1 メチレンブルーの退色挙動

メチレンブルーの分子の大きさは1.70×0.76×0.33 nmと見積もられており¹⁹⁾、これはナノポーラス層への吸着が可能なサイズである。メチレンブルーの水溶液にP-25、ナノポーラスシリカ被覆酸化チタンNPS/TiO₂-BおよびNPS/TiO₂-Dをおのおの添加したところ、メチレンブルーが吸着され、15分以内で吸着平衡に達した。P-25、NPS/TiO₂-BおよびNPS/

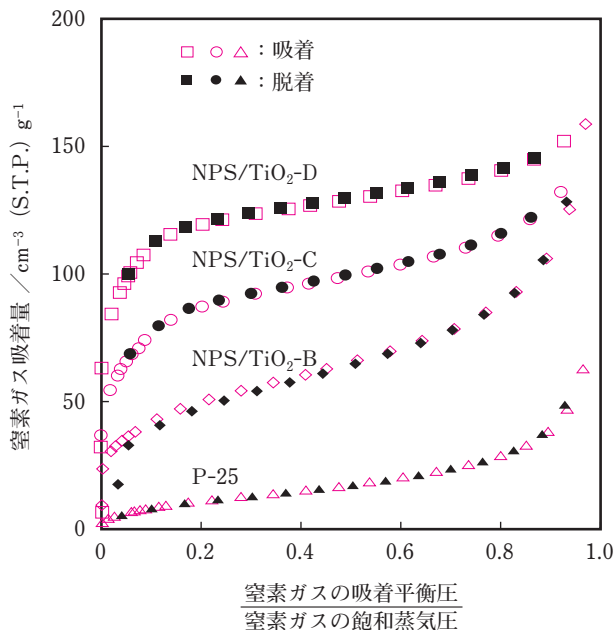


図6 酸化チタン微粒子(P-25)とナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-C、NPS/TiO₂-D)の窒素ガス吸着等温線

TiO₂-Dのメチレンブルー平衡吸着量はそれぞれ23.3、61.1、45.3 mg/gであった。この違いはナノポーラスシリカ層の細孔でのメチレンブルーの吸着量の違いに起因すると考えられる。

図7に紫外線照射による溶液中のメチレンブルーの経時での濃度変化を示した。紫外線照射はメチレンブルーが吸着平衡に達した後に開始した。P-25光触媒と比較するとナノポーラスシリカ被覆酸化チタンではメチレンブルーの光分解性能が抑制されていることがわかった。また、ナノポーラスシリカ層が厚くなるほど、その光触媒活性が抑制されることが確認された。

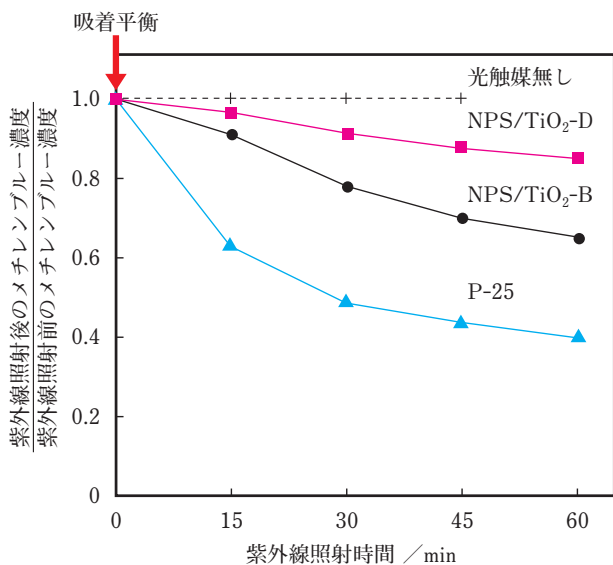


図7 水分散液中での酸化チタン微粒子(P-25)およびナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-B、NPS/TiO₂-D)を触媒とするメチレンブルーの光触媒分解

3.4.2 ホルムアルデヒドの除去性

近年、住宅に使用される建材などから放散するホルムアルデヒド等の化学物質により、目、鼻、のど等への刺激や頭痛等の多様な症状が生じる、いわゆる「シックハウス症候群」が問題となっている。このホルムアルデヒドは空気中に微量に存在しても健康上の被害をもたらす場合があるため、厚生労働省は室内濃度指針値を0.08ppm以下と定めている。本研究においては、図2に示すようにP-25およびNPS/TiO₂-Aを用いてテドラーバッグ法によるホルムアルデヒドの分解試験を行った。その結果、図8に示すように初期はP-25単体に比べNPS/TiO₂-Aのホルムアルデヒドの分解能は抑制されるものの、光照射1時間後の残存ホルムアルデヒド濃度はほぼ同等レベルまで低減することを確認した。また、その後の0.2ppm以下の低濃度においてもNPS/TiO₂-Aでは引き続きホルムアルデヒド濃度が低減する傾向が認められた。更なる詳細検討が必要であるが、低濃度におけるナノポーラスシリカ層での吸着作用の可能性もあり、興味深い結果である。

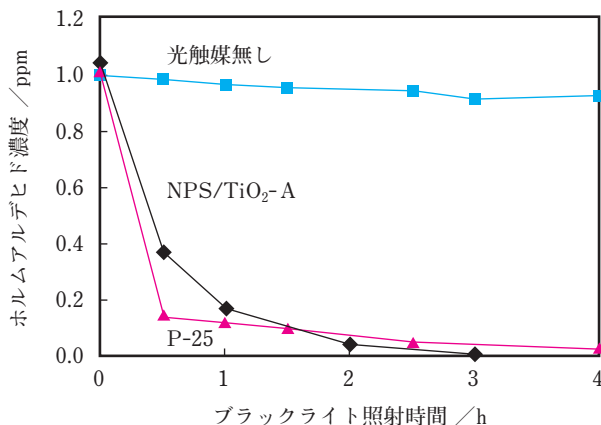


図8 酸化チタン微粒子(P-25)およびナノポーラスシリカ被覆酸化チタン微粒子(NPS/TiO₂-A)を触媒とするホルムアルデヒドの光触媒分解

4. 結論

テトラエトキシシランと界面活性剤からなる水溶液と光触媒酸化チタン微粒子を反応させ、これを焼成することにより酸化チタン微粒子表面へナノポーラスシリカ層を析出させることに成功した。このナノシリカポーラス層の厚みは配合により制御できた。光触媒活性を評価した結果、シリカシェル層の厚みが触媒活性に影響することを確認した。また、ホルムアルデヒドガスを効果的に分解除去できることも確かめられた。

参考文献

- 1) ㈱東レリサーチセンター 産業技術調査研究室：
“ポーラス構造体の創製と応用”、p.62-107、
㈱東レリサーチセンター (2010)
- 2) M. Ogawa : J. Am. Chem. Soc., **116** [17], 7941-7942
(1994)
- 3) M. Ogawa : Chem. Commun., [10], 1149-1150 (1996)
- 4) G. Wirnsberger, G. D. Stucky : Chem. Mater., **12** [9],
2525-2527(2000)
- 5) H. Li, M. Nogami: Adv. Mater., **14** [12], 912-914 (2002)
- 6) S. Yang, et al. : Chem. Mater., **14** [1], 369-374 (2002)
- 7) P. Yang, et al. : Science, **287** [5452], 465-467 (2000)
- 8) G. Zhu, et al. : J. Am. Chem. Soc., **123** [31], 7723-
7724 (2001)
- 9) P. Wu, J. Zhu, Z. Xu: Adv. Funct. Mater., **14** [4], 345-
351(2004)
- 10) W. Zhao, et al. : J. Am. Chem. Soc., **127** [25], 8916-
8917 (2005)
- 11) J.X. Wang, et al. : J. Solid State Chem., **178** [7], 2383-
2389 (2005)
- 12) M.Ogawa, N. Shimura, A. Ayril : Chem. Mater., **18** [7],
1715-1718 (2006)
- 13) 高機能光触媒創製と応用技術研究会編：“高性能な酸
化チタン光触媒”、株式会社エヌティーエス (2004)
- 14) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller : J. Am. Chem.
Soc., **60** [2], 309-314 (1938)
- 15) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda : J. Am. Chem.
Soc., **73** [1], 373-380 (1951)
- 16) R. S. H. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor : J. Colloid
Interface Sci., **26** [1], 45-53 (1968)
- 17) N. Shimura, M. Ogawa : Bull. Chem. Soc. Jpn., **78** [6],
1154-1159 (2005)
- 18) M. F. Best, R. A. Condrate : J. Mater. Sci. Lett., **4** [8],
994-998 (1985)
- 19) P. T. Hang and G. W. Brinley : Clays Clay Miner., **18** [4],
203-212 (1970)