

第1章

序論

1.1 緒言

酸化チタンは無機系化合物であり、屈折率、誘電率、電気抵抗が極めて大きいという特徴がある。図 1.1 に示すようにバンドギャップも比較的高い¹⁾ことから可視光を吸収せず、反射光は無色であるが、屈折率が高いため光の散乱が大きく、見た目には白く見える。その埋蔵量、生産量は豊富であり、比較的安価であることから、主に顔料として広く使われている。

酸化チタンは光を吸収するとエネルギーの高い状態になり、光触媒機能を示す⁵⁾。価電子帯にある O の 2p 軌道上の電子が、バンドギャップの 3~3.2 eV に相当する波長 380~400 nm 以下の光を吸収することで、Ti の 3d 軌道の上に励起され、酸化チタン内部に e^- と h^+ (正孔) が生じ、表面で各々、酸素、水と反応、 $O_2^- \cdot$ 、 $OH \cdot$ を発生して活性を示すのである^{6,7)}。原理的には、図 1.1 に示すような半導体が光を吸収すれば光触媒機能を示すことになるが、酸化されて溶解、重金属公害を引き起こしたり、バンドギャップが高すぎてより高エネルギーの紫外線が必要となるものもあり、実際に光触媒として利用されているのは殆ど酸化チタンである。

酸化チタンの結晶形には、主にルチル(金紅石、正方晶系、 $a=b=4.59 \text{ \AA}$ 、 $c=2.96 \text{ \AA}$)、アナターゼ(鋭錐石、正方晶系、 $a=b=3.79 \text{ \AA}$ 、 $c=9.51 \text{ \AA}$)、ブルッカイト(板チタン石、斜方晶系、 $a=5.46 \text{ \AA}$ 、 $b=9.18 \text{ \AA}$ 、 $c=5.16 \text{ \AA}$)²⁻⁴⁾ の 3 種がある。ルチルの結晶が最も安定であり、ブルッカイトの結晶は他に比べて不安定である。アナターゼ、ブルッカイトの結晶は、高温でルチルの結晶に転移する。従って塗料用の顔料としては、安定なルチル型の酸化チタンが用いられている。

一方、図 1.2 に示すように、アナターゼは、バンドギャップが 3.2eV とルチル

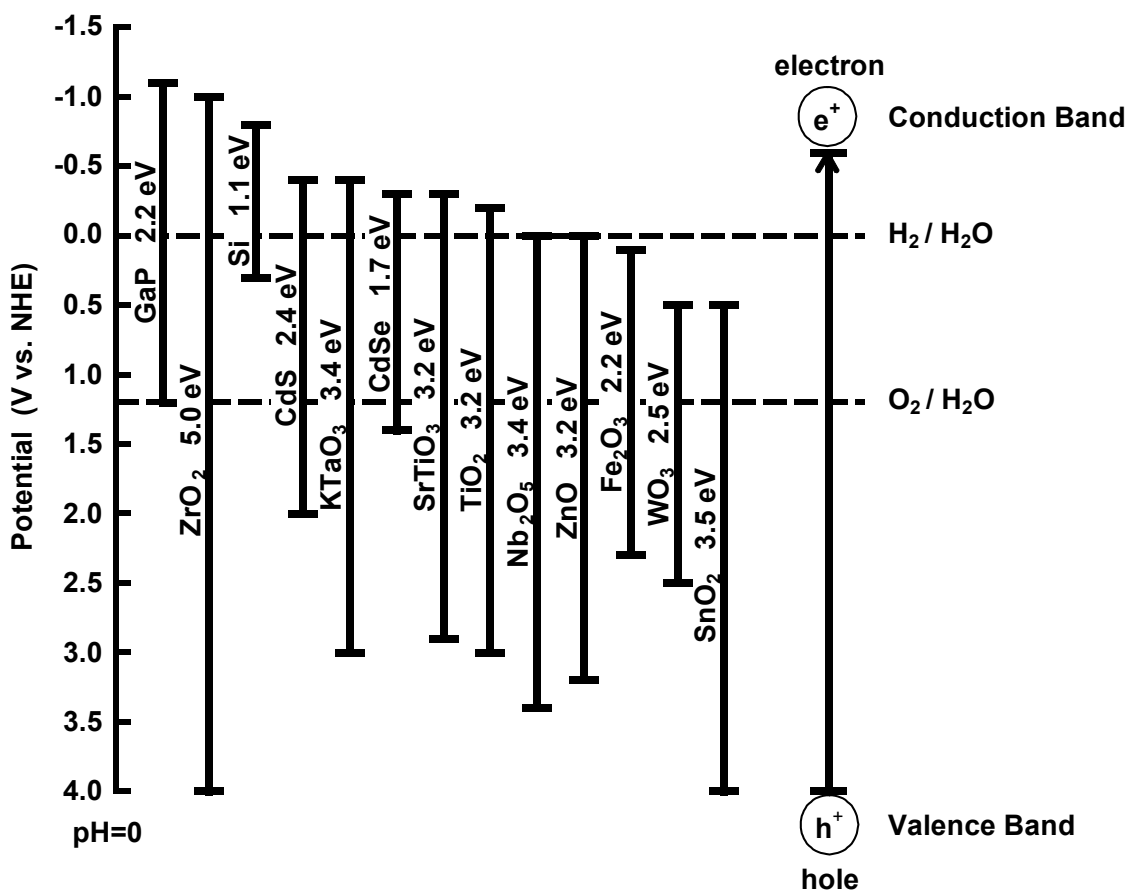


Fig. 1.1. The band gap energy for several kinds of semiconductor. ¹⁾

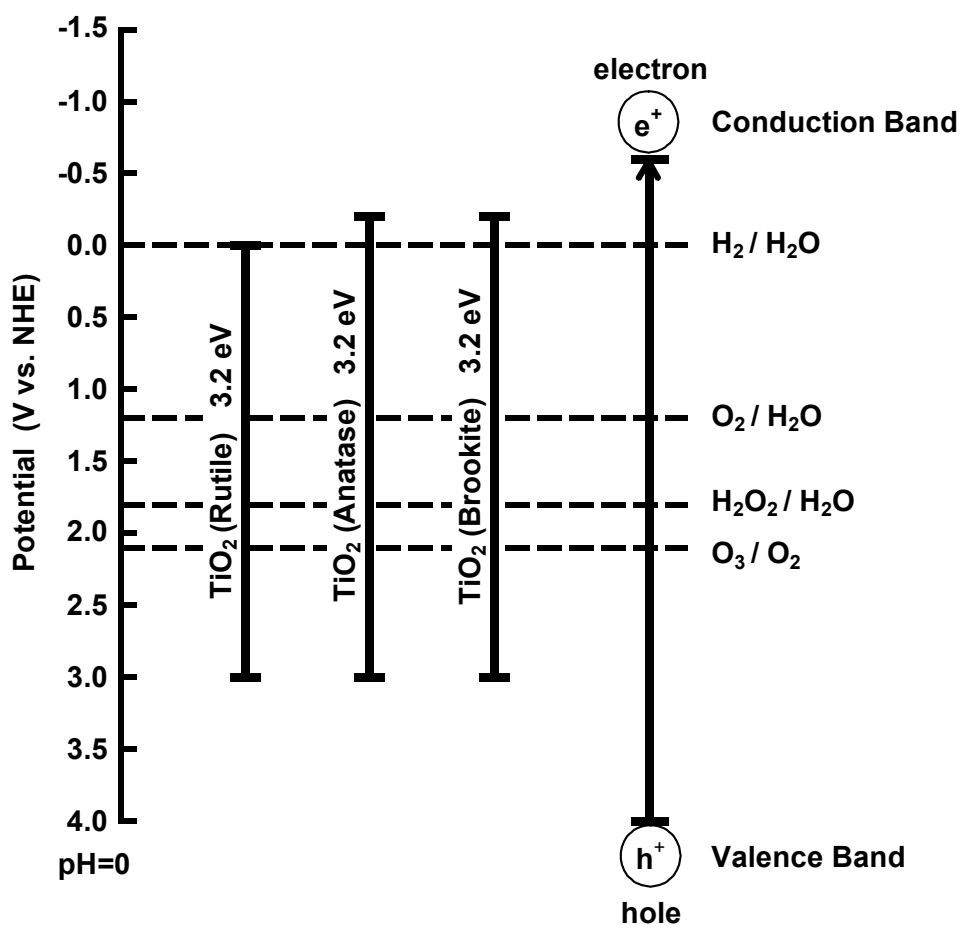
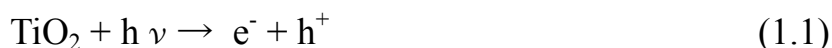


Fig. 1.2. The band gap energy for titanium dioxide. ¹⁾

に比べて 0.2eV 大きいことから、酸素の化学量論性を保ちにくく、高活性の一因と見なされている。従って光触媒としては、主にアナターゼ型酸化チタンが用いられている。



1970年代の初めに、本田－藤嶋効果として提案されて以来、この酸化チタンの光触媒作用に関しては、多くの研究が行われて、同作用によって発生したラジカルは種々の有機物等と反応、分解することも判っており、防汚、消臭、抗菌等の各種用途で環境浄化材料として利用されている⁸⁻¹⁰⁾。

一方、その他の環境浄化材料の一つとして、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等のアパタイトが利用されている。このアパタイトは、リン酸カルシウム的一种で、歯のエナメル質の 95%、骨の 65%を構成している。化学的性質は、弱アルカリ性 (pH7-9) で、イオン交換能にも優れ、有機物、アンモニア、窒素酸化物、アルデヒド類等を吸着する。同機能を利用し、環境浄化材料として使われているのである¹¹⁻¹³⁾。アパタイトの吸着性能には光は必要なく、暗いところでも機能する点が、酸化チタン光触媒の機能との違いである。

従って、酸化チタンは光触媒機能により有機物を分解する作用によって環

境浄化材料となり、アパタイトは吸着機能によって環境浄化材料となっているのである。光触媒機能による分解作用と吸着機能が相乗化できれば、暗い環境下でも浄化が可能となり、吸着性能も飽和しなくなることが期待できる。酸化チタンとアパタイトを複合化したハイブリッド光触媒は既に提案されており¹⁴⁻¹⁶⁾、これにより上記機能が実現できている。一定条件下、酸化チタンを擬似体液中で攪拌して、酸化チタンの表面にアパタイトの結晶を析出させるという複合化技術で合成されたハイブリッド光触媒である。この複合材料の開発により、光が常には当たらない環境下にも光触媒の使用環境を広げることができたのである(図 1.3 参照)。

実際に各種用途に光触媒機能を適応する場合、酸化チタン光触媒機能材料として固相原料を用いる製法としては、スパッタリング法¹⁷⁻²⁰⁾、イオンクラスタービーム法²¹⁾、溶射法^{22,23)}等が、また液相原料を用いる方法としてはゾルゲル法²⁴⁻²⁸⁾等が提案されている。しかしながら何れの製法を用いる場合にも、光触媒機能材料を基材上にコーティングする過程、または、コーティングした後に数百℃以上の高温工程を経る必要があり、適応可能な基材は、高温に対する耐久性をもつもののみ限定される。

一方、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として、フレキシブルで、透明性、及び耐久性の良好な光触媒シートが要望されている。この場合、基材としては、易加工性、透明性等の点からプラスチックフィルムを用いられることが非常に好ましいが、これらの基材には数百℃の高温耐久性はない。つまり、プラスチックフィルムを基材として用いた場合には高温工程を経ることができず、同基材上に配した酸化チタン光触媒膜は、耐磨耗性、耐水性等の耐久性や基材への密着性が低くなってしまいうので

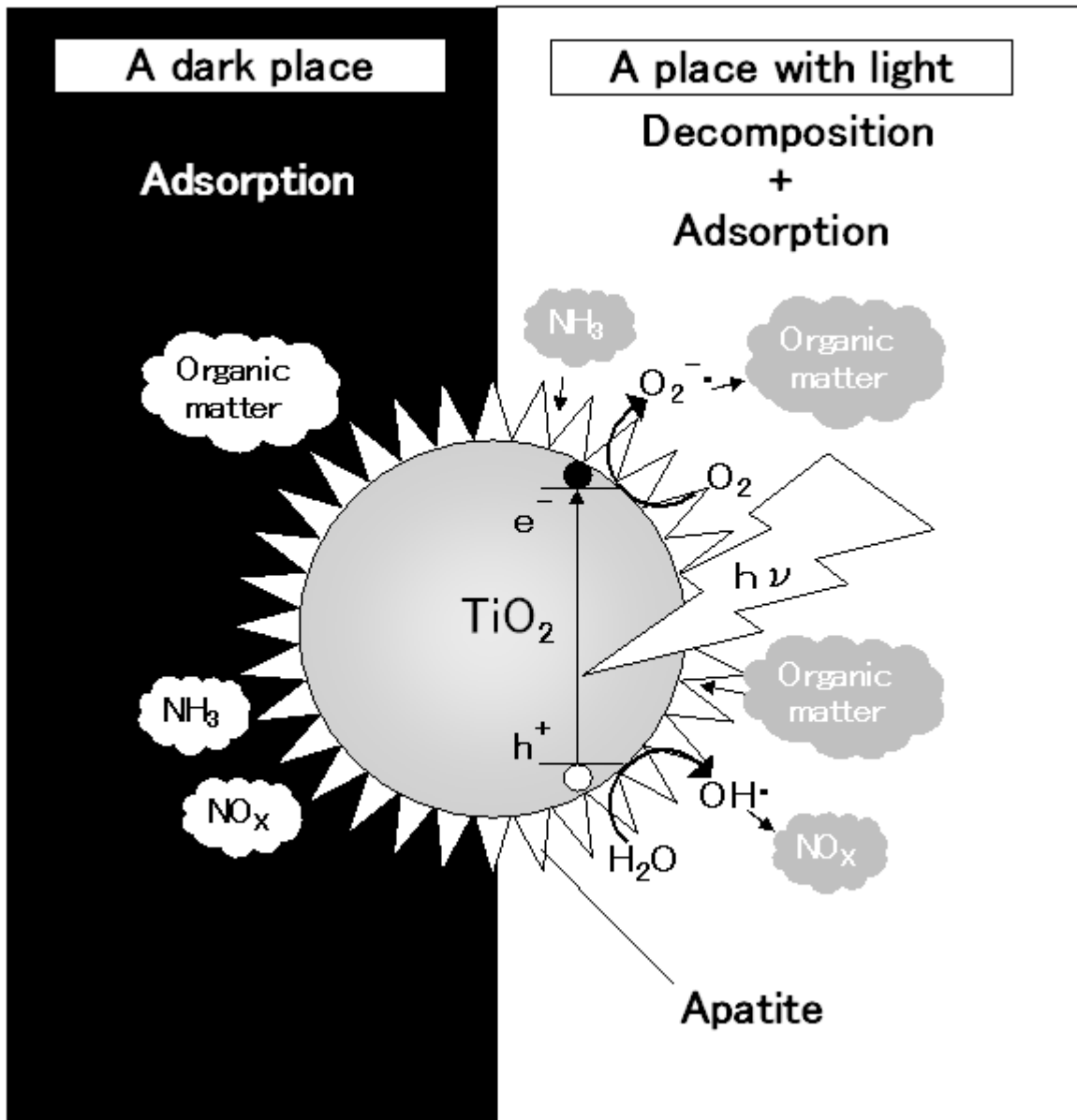


Fig. 1.3. The image of a hybrid photocatalyst that synthesized by coating apatite on titanium dioxide.

ある。種々のバインダーで固定化する製法も提案されている(表 1.1 参照)²⁹⁾が、各種用途に簡便に光触媒機能を付与できるフレキシブルな透明の光触媒シートとしては、耐久性乏しいものしかないのが現状である³⁰⁻³⁸⁾。

Table 1.1. Examination examples of titanium dioxide photocatalysts with binders. ²⁹⁾

Binder	Enforcement example
Silica sol	TiO ₂ and the colloidal silica were mixed for coating.
Silicone	TiO ₂ and the polysiloxane compound were mixed and was coated on the plastic board. TiO ₂ and the alkoxysilane compound were mixed for coating. TiO ₂ , the colloidal silica and the silane solution were mixed for coating. TiO ₂ and the metal alkoxide were mixed and was soaked into the nonwoven fabric.
Fluorine resin	TiO ₂ and the fluorine resin slurry which can cure at low temperature were mixed for coating. TiO ₂ was laminated on the fluorine resin board by pressure. TiO ₂ , the fluorine resin powder and the activated carbon were mixed and was molded by pressure.
Porous glass	TiO ₂ was fixed on the surface of the glass fiber or the nonwoven fabric.
Zeolite matrices	TiO ₂ was soaked into the activated carbon or the porous alumina or the silica.

1.2 論文の要綱

本研究は、酸化チタンとアパタイトを組み合わせたハイブリッド光触媒、及び酸化チタンと有機ポリマーを組み合わせたハイブリット光触媒を対象とし、構造の解析、及び光活性のメカニズムも含めた機能の解析を行った。

酸化チタンはアパタイトと複合化すれば、光触媒機能による分解作用と吸着機能が相乗化でき、暗い環境下でも浄化が可能となり、吸着性能も飽和しなくなるハイブリッド光触媒として、従来の酸化チタン光触媒に比べて高機能な環境浄化材料になる¹⁴⁻¹⁶。このようにハイブリッド化することで高機能化された光触媒は非常に興味ある対象であり、本研究では、この酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒を従来の酸化チタン光触媒と比較し、機能解析を行った。この研究については第2章で議論した。

一方、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として、フレキシブルで、透明性、及び耐久性の良好な光触媒シートが要望されている。現状は基材に用いるプラスチックフィルムに対し、必須である高温焼成ができず、耐久性の乏しいものしか得られていない³⁰⁻³⁸。そこで、本研究では、プラスチックフィルムが溶融しない低温処理でも透明性、耐久性、基材への接着性が得られるよう光触媒の材料化に関する研究を行った。基材上に透明な液相原料をコーティングし、ゾルーゲル反応させることにより、透明で耐久性のある光触媒膜を得る方法が開発されているが²⁴⁻²⁸、高温を経る必要がある。本研究では、この液相原料の成分として用いられている酸化チタン前駆体となる有機チタン化合物に着目し、同材料を用い、高温を経ることなく、透明で耐久性のある光触媒膜を得る方法について検討した。温度を上げるこ

となく耐久性を得る手段については、光重合により透明で耐久性のある有機ポリマー膜が得られる有機材料^{39,40)}に着目、同材料と有機チタン化合物の複合化により、透明で耐久性のある有機-無機ハイブリッド光触媒膜の合成を目指した。この酸化チタン-有機ポリマーハイブリッド光触媒の材料化に関する研究については、第3章で議論した。

そして、第4章で本論文、酸化チタンハイブリッド光触媒の光活性機能及び応用に関する研究を取り纏め、結言した。

参考文献

- 1) 橋本和仁、藤嶋昭 : セラミックス, **31** (1996) 815.
- 2) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card #21-1276.
- 3) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card #21-1272.
- 4) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card #21-1360.
- 5) A. Fujishima and K. Honda : Nature, **238** (1972) 37.
- 6) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann : Chem. Rev., **95** (1995) 69.
- 7) T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani and Y. Nosaka : J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 6993.
- 8) A. Fujishima and K. Honda : Bull. Chem. Soc. Jpn., **44** (1971) 1148.
- 9) T. Hisanaga, K. Harada and K. Tanaka : J. Photochem. Photobiol. A, **54** (1990) 113.
- 10) K. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **29** (1994) 5911.
- 11) T. Kokudo and S. Higashi : J. Mater. Sci., **21** (1986) 536.
- 12) Y. Miake, T. Yanagisawa, Y. Yajima, H. Noma, N. Yasui and T. Nonami : J. Dent. Res., **74** (1995) 1756.
- 13) 野浪亨, 見明康雄, 尾崎健一, 大里齊 : 素材物性学会誌, **8** (1995) 85.
- 14) T. Nonami, H. Taoda, T. N. Hue, E. Watanabe, K. Iseda, M. Tazawa and M. Fukaya : Mater. Res. Bull., **33** (1998) 125.
- 15) T. Nonami, S. Kato and H. Taoda : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **549** (1998) 147.

- 16) T. Nonami, J. Makino, S. Ohara, S. Kato and H. Hase : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Advances in Environmental Materials 2001. 203.
- 17) 竹内雅人、松岡雅也、吉田祐子、安保正一、江浦隆、MOON S-C、豆塚広章、鈴木栄二 : 触媒, **43** No.6 (2001) 502
- 18) M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song and Y. Shigesato : Thin Solid Films, **442**, (2003) 227
- 19) S. Ohno, D. Sato, M. Kon, Y. Sato, M. Yoshikawa, P. Frach and Y. Shigesato
- 20) K. Miyashita, S. Kuroda, T. Uukata, T. Ozawa and H. Kubota : J. Mater. Sci., **36** (2001) 3877.
- 21) M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto : Catal. Lett., **66** (2000) 185.
- 22) 桜田司 : 工業材料, **35** No.9 (1987) 38.
- 23) 赤沼正信、田中大之、片山直樹、柿本雅史、田村吉史、富永一哉 : 北海道立工業試験場報告, No.299.
- 24) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **29** (1994) 5911.
- 25) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **30** (1995) 837.
- 26) K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan and K. Niihara : J. Mater. Sci. Lett., **15** (1996) 913.
- 27) K. Kato, A. Tsuge and K. Niihara : J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 1483.
- 28) K. Kato and K. Niihara : Thin Solid Films, **298**, (1997) 76
- 29) 特許庁 資料室 標準技術集 光触媒(基本原理) 調査対象技術の技術

概要, (更新日2003.3.28) 21

- 30) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也 : 光触媒のしくみ(日本実業出版社), (2000) 150.
- 31) Kuo. W. S : J. Environ. Sci. Health Part A, **35A** No.3 (2000) 419.
- 32) 橋本和仁 : 最新光触媒技術と実用化戦略(ビーケーシー), (2002).
- 33) 高濱孝一, 井上稔 : 松下電工技報, **73** (2001) 87.
- 34) 公開特許番号 H10-44346.
- 35) 公開特許番号 H10-195341.
- 36) 公開特許番号 H11-18589.
- 37) 公開特許番号 H11-347418.
- 38) 公開特許番号 H11-347419.
- 39) US patent US6372340B1.
- 40) 山村信雄, 中島孝之 : 工業塗装, **192** (2005) 54.

第2章

酸化チタン-アパタイト ハイブリッド光触媒の機能解析

2.1 緒言

酸化チタンはアパタイトと複合化すれば、光触媒機能による分解作用と吸着機能が相乗化でき、ハイブリッド光触媒として、従来の酸化チタン光触媒に比べて高機能な環境浄化材料になる¹⁻³⁾。暗い環境下ではアパタイトが吸着性能を発揮、光があれば酸化チタンの光触媒機能に加えてアパタイトの吸着性能が発揮される。また、吸着物質も光触媒機能により分解されることから、吸着性能が飽和することもない。このようにハイブリッド化することで高機能化された光触媒は非常に興味ある対象であり、本研究では、この酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒について、従来の酸化チタン光触媒と比較し、機能解析を行った。

酸化チタン表面にアパタイトの結晶を析出させたハイブリッド光触媒を合成した。そして同合成物について、透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線検出 (TEM-EDS)、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線検出 (SEM-EDS)、粉末 X 線回折 (XRD) を用い、微細構造、組成、結晶構造の解析を行った。また、ESR を用い、5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド (DMPO) をスピントラップ剤に使ったスピントラップ法により、光触媒反応で生じたラジカルを検出することで光活性の評価を行った⁴⁻⁸⁾。更に光活性の照射波長依存性についても検討を行った。また、メチレンブルー水溶液の脱色性を評価すること⁹⁾によっても、光活性の評価を行った。

2.2 ハイブリッド光触媒の合成

図 2.1 示す手順で、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒を合成した¹⁻³⁾。160g の NaCl、4g の KCl、4g の KH_2PO_4 、23g の Na_2HPO_4 を入れた 2L の蒸留水を 38°C で 1 時間攪拌し、A 液を作成した。また、5g の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を入れた 50ml の蒸留水を室温で 1 分間攪拌し、B 液を作成した。次に 38°C の蒸留水 1800ml 中に B 液 2ml を入れて 10 分間攪拌し、更にベース酸化チタン ST-01 (石原産業製アナターゼ型酸化チタン) を 0.2g、または 1g、または 2g、または 4g を加えて 1 分間攪拌した後、A 液 200ml を加えて更に 1 時間攪拌した。この攪拌工程時、液温は 38°C に保ったままであった。次にこの攪拌した混合溶液を遠心分離して固形分を得、更に 100ml の蒸留水加えて攪拌、遠心分離により固形分を得る洗浄の工程を 5 回繰り返す、スラリー状の試料を得た。これを 40°C で 1 週間乾燥した後、メノウ乳鉢で磨り潰して粉末状の酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の試料 4 種 AP-TiO₂/0.2、AP-TiO₂/1.0、AP-TiO₂/2.0、AP-TiO₂/4.0 を得た (表 2.1 参照)。また、比較対照として、上記工程のベース酸化チタンを未添加とした試料 apatite についても作成した。

2.3 構造及び組成

2.3.1 実験方法

微細構造は、SEM (日立製作所製 S-4300) を使用し、加速電圧 10kv で観察した。また、TEM (日本電子製 JEM-3010) を使用し、加速電圧 300kv で観察した。

元素分析は、SEM-EDS (日立製作所製 S-2300、堀場製作所製 EMAX-

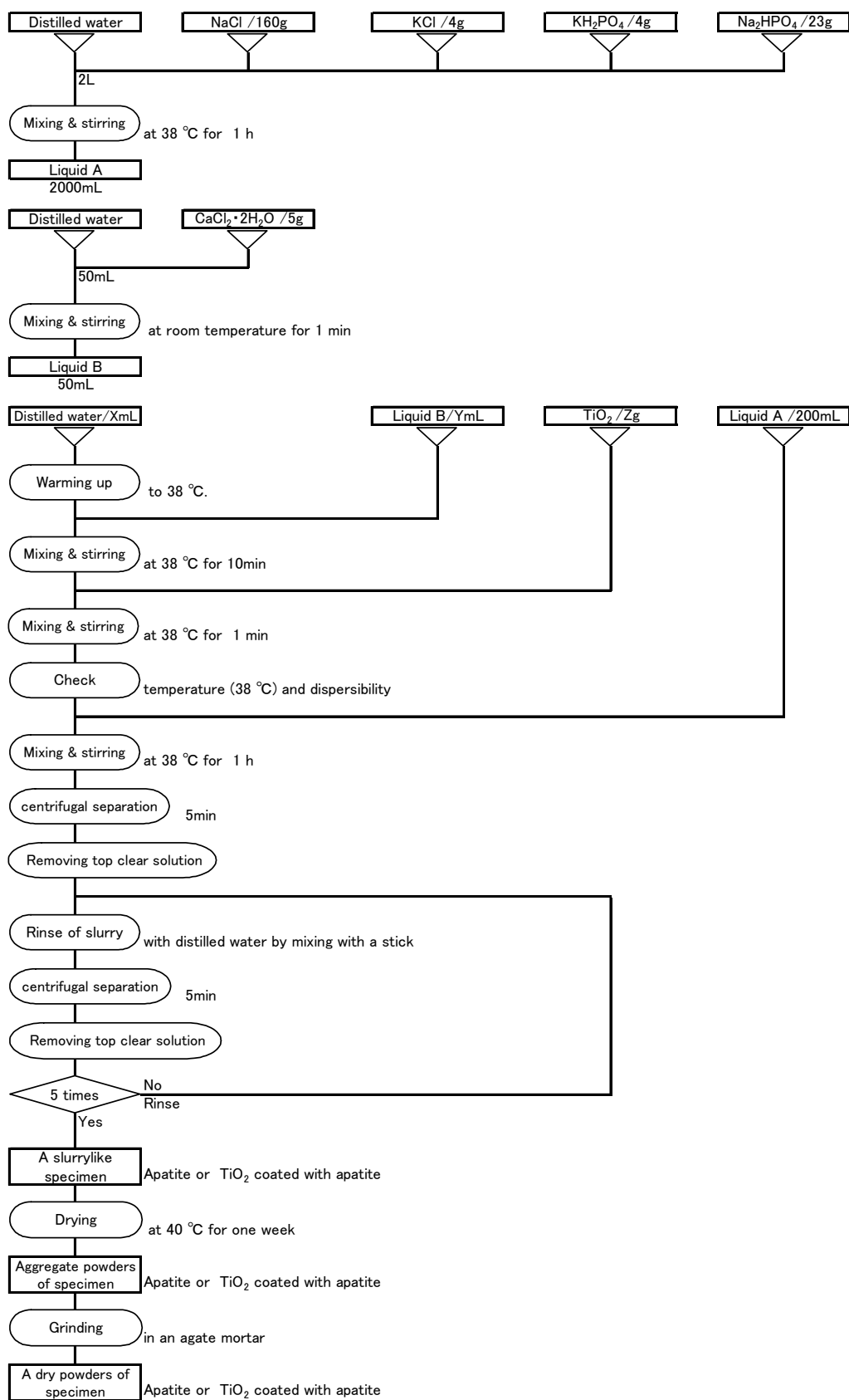


Fig. 2.1. The flow chart for synthesis of hybrid photocatalysts.

Table 2.1. Chemical components of hybrid photocatalysts powders.

	Apatite ^{a)}	AP-TiO ₂ /0.2 ^{b)}	AP-TiO ₂ /1.0 ^{b)}	AP-TiO ₂ /2.0 ^{b)}	AP-TiO ₂ /4.0 ^{b)}
Liquid A ^{c)} (mL)	200	←	←	←	←
Liquid B ^{d)} (mL)	2	←	←	←	←
Distilled water at 38°C (mL)	1800	←	←	←	←
ST-01 ^{e)} (g)	-	0.2	1.0	2.0	4.0

a) Apatite is isolate apatite, which was produced as a reference by stirring a simulated body fluid (2 L) at 38°C.

b) AP-TiO₂/0.2, AP-TiO₂/1.0, AP-TiO₂/2.0 and AP-TiO₂/4.0 are TiO₂ coated with apatite, and were produced by mixing and stirring ST-01 (0.2, 1.0, 2.0 and 4.0 g), respectively, in a simulated body fluid (2 L) at 38°C.

c) Liquid A was prepared by mixing and stirring NaCl (160 g), KCl (4 g), KH₂PO₄ (4 g), and Na₂HPO₄ (23 g) in distilled water (2 L) at 38°C for 1 h.

d) Liquid B was prepared by mixing and stirring CaCl₂·H₂O (5 g) in distilled water (50 mL) at room temperature for 1 min.

e) ST-01 is commercial anatase-type TiO₂ (Ishihara Sangyo).

3770)を使用し、加速電圧 20kV、100 μ m 四方の範囲の分析を行った。また、TEM-EDS(日本電子製JEM-3010)を使用し、加速電圧300kV、ビーム径25nm ϕ で照射した範囲の分析を行った。

結晶構造は、XRD(理学電機製RINT2000)を使用し、加速電圧40kV、電流30mA、スキャン角度3~90°で測定し、分析を行った。

2.3.2 微細構造

ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 の TEM 写真を図 2.2 に示した。図 2.2(a)で見られるように、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒粉末は、繊維状結晶の部分と微粒子状結晶の部分から成っており、繊維状結晶が微粒子状結晶の表面を覆っていた。また図 2.2(b)で見られるように、微粒子が凝集している部分も見られた。この微粒子は、粒子径は約 5~10 nm であったことから、ベース酸化チタン ST-01 の一次粒子であるものと思われる。従って、繊維状結晶は二次凝集した ST-01 の表面を覆っているものと思われる。

次にベース酸化チタン ST-01、比較対照の試料 apatite、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 の SEM 写真を図 2.3 に示した。SEM 写真で観察された微細構造は、TEM 写真で観察されたものとよく似ていた。SEM 写真で観察された帯状の結晶については、TEM 写真で観察された繊維状結晶と同一のものと思われる。

2.3.3 元素分析

ベース酸化チタン ST-01、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂、比較対照の試料 apatite について、SEM-EDS で元素分析を行った結果を表 2.2 に示す。ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂のうち、チタンに対するカルシウムの比率が最も高いのは、合成仕込み時のベース酸化チタン ST-01 添加量が最も少ない AP-TiO₂/0.2 であった。逆にチタンに対するカルシウムの比率が最も低いのは、合成仕込み時のベース酸化チタン ST-01 添加量が最も多い AP-TiO₂/4.0 であった。合成時のベース酸化チタン ST-01 添加量が増し、擬似体液の濃度が低下するに従って、カルシウムの比率も低下している。この結果、合成仕込み時の擬似体液／酸化チタンの比率と、ハイブリッド光触媒の試料に含有されているカルシウムの比率には、相関が見られることが判った。

図 2.2 は、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 の TEM-EDS の結果である。図 2.2(c)は、図 2.2(a)の写真で観察された繊維状結晶部分にビームを当てたものであるが、カルシウム、及びリンの強いピークが見られた。一方、図 2.2(b)の写真で観察された繊維状結晶部分の隙間で微粒子が凝集している部分にビームを当てた結果が図 2.2(d)であるが、チタンの強いピークは見られるが、カルシウム、及びリンのピークは弱いものであった。以上の結果から、繊維状結晶はアパタイトであること、また、合成仕込み時のベース酸化チタンに対する擬似体液の比率を変化させることによって、酸化チタンを被覆するアパタイトの量を調整できることが判った。

2.3.4 結晶構造

ベース酸化チタン ST-01、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂、比較対

Table 2.2. Molar ratio of Ti/Ca of AP-TiO₂ and ST-01 analyzed by SEM-EDS.

Apatite	AP-TiO ₂ /0.2	AP-TiO ₂ /1.0	AP-TiO ₂ /2.0	AP-TiO ₂ /4.0	ST-01
0.0 / 100.0	69.8 / 30.2	92.2 / 7.8	96.3 / 3.7	98.3 / 1.7	100.0 / 0.0

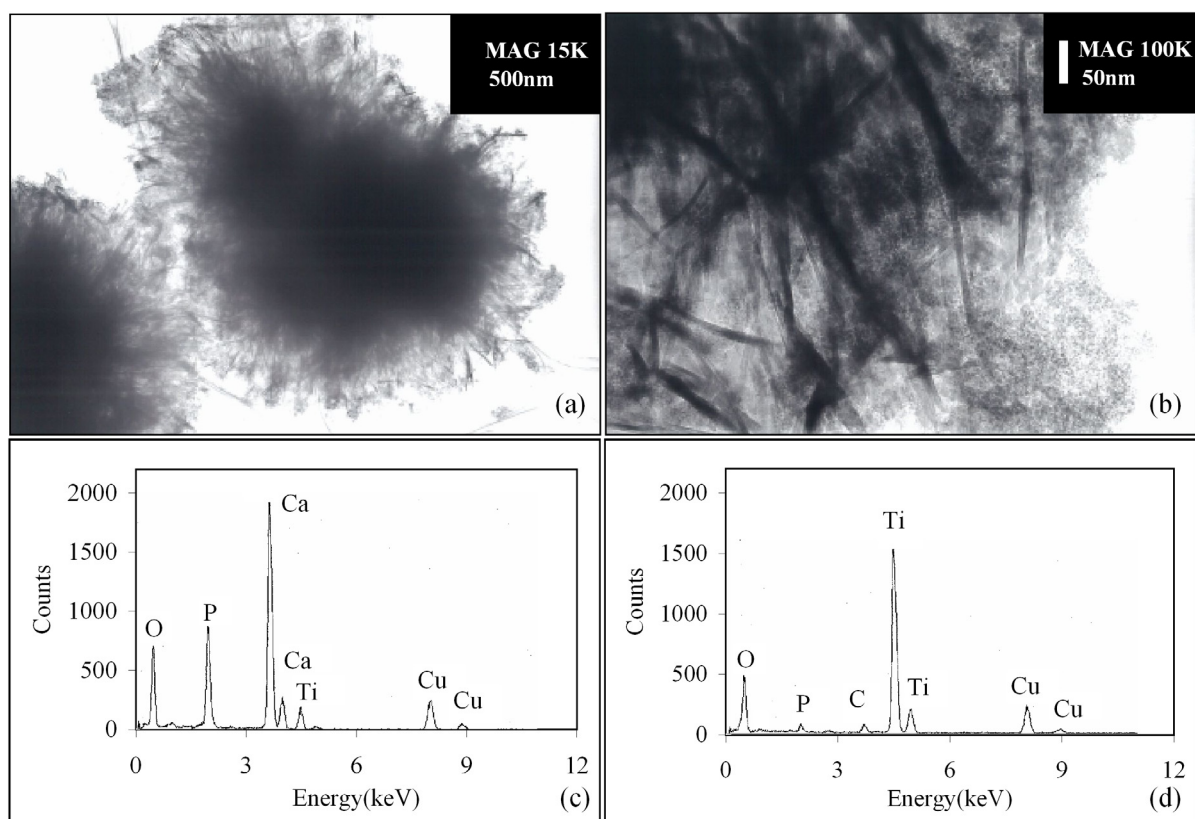


Fig. 2.2. TEM photograph and EDS data of the hybrid photocatalyst (AP-TiO₂ /0.2). (a) TEM photograph of fiber-like portion, (b) TEM photograph of particulate, (c) EDS data of fiber-like portion, (d) EDS data of particulate.

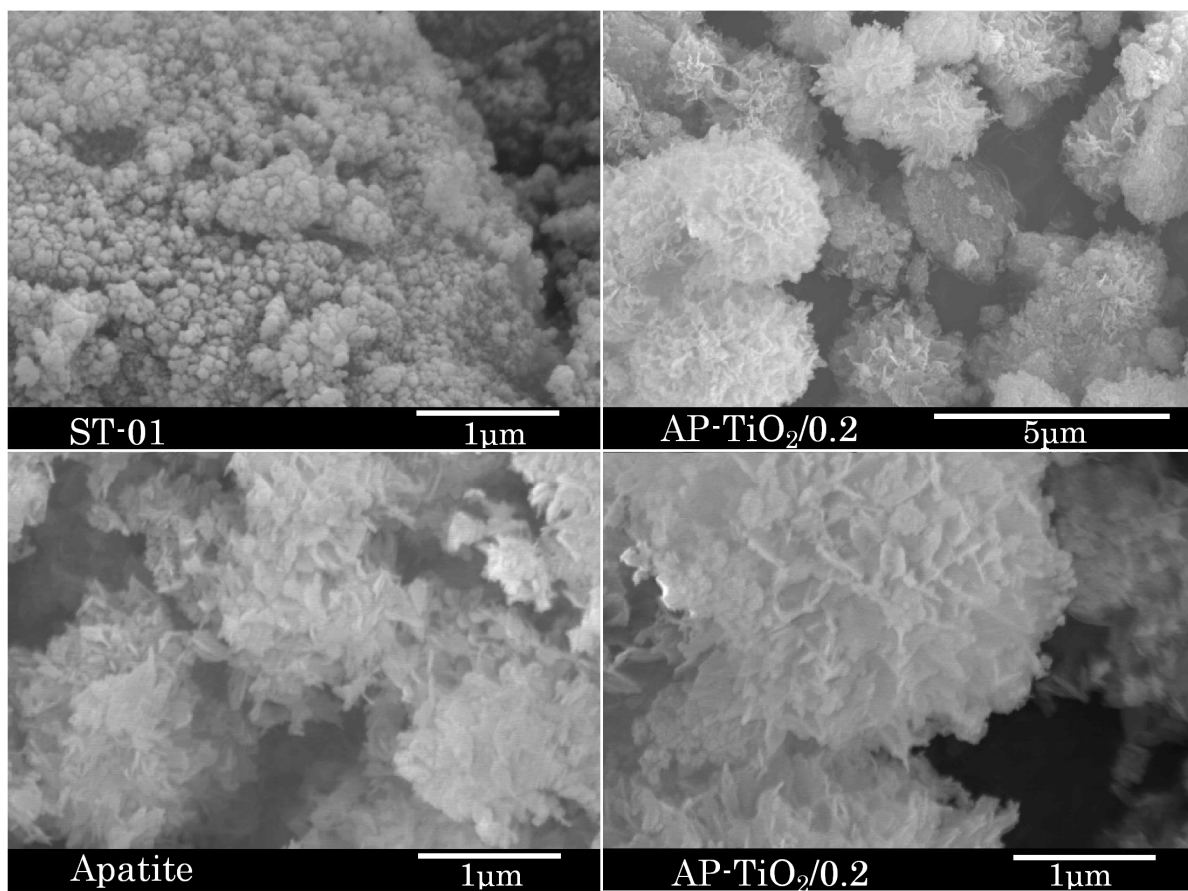


Fig. 2.3. SEM photographs of the titanium dioxide (ST-01), the apatite and the hybrid photocatalyst (AP-TiO₂/0.2).

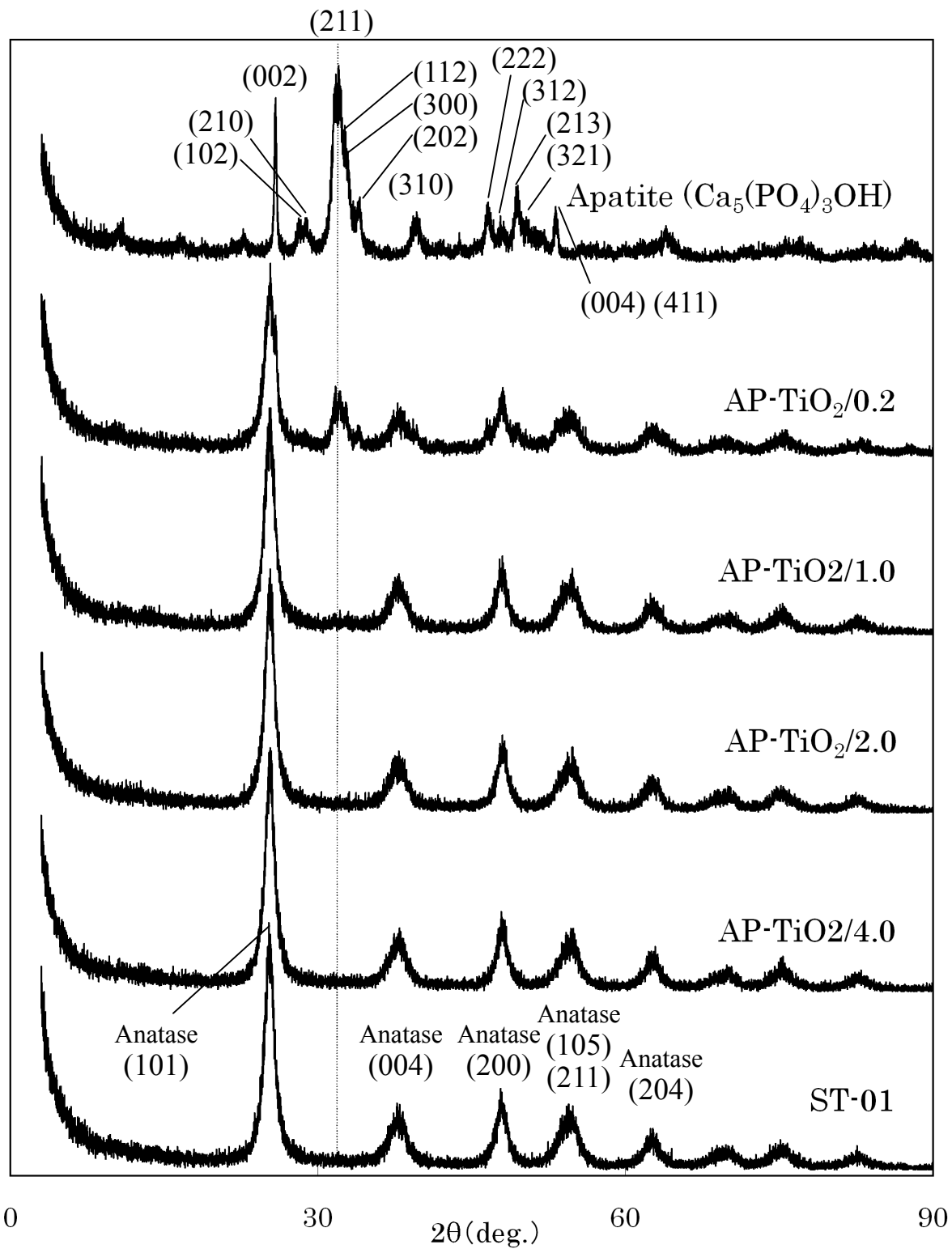


Fig. 2.4. X-ray diffraction patterns of the apatite, the hybrid photocatalysts and the titanium dioxide (ST-01).

照の試料 apatite について、XRD を用い、結晶相のキャラクタリゼーションを行った結果を図 2.4 に示す。ベース酸化チタン ST-01 はアナターゼ型酸化チタンの回折パターンを示しており、比較対照の試料 apatite は hidroキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) の回折パターンを示していた^{1,2,10-12)}。 $2\theta \cong 32^\circ$ のピーク (211) は、アパタイトの回折パターンには見られるが、アナターゼ型酸化チタンの回折パターンには見られない。合成仕込み時擬似体液比率が最も高く、ベース酸化チタン ST-01 添加量が 0.2g であるハイブリッド光触媒 AP-TiO₂/0.2 は、アナターゼ型酸化チタンの回折パターンの他、 $2\theta \cong 32^\circ$ にアパタイト由来ピークがみられるが、ベース酸化チタン ST-01 の添加量が 1g の AP-TiO₂/1.0、2g の AP-TiO₂/2.0、4g の AP-TiO₂/4.0 と擬似体液比率が低くなるに従って、 $2\theta \cong 32^\circ$ のピークが減少している。この結果は、SEM-EDS を用いた元素分析の結果とも関連しており、合成した4種類の酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2、AP-TiO₂/1.0、AP-TiO₂/2.0、AP-TiO₂/4.0 は、合成仕込み時の擬似体液比率に相関してアパタイト被覆量の異なる酸化チタンが得られていることが判った。

2.4 ESR による光活性評価

2.4.1 実験方法

ベース酸化チタン ST-01、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂、比較対照の試料 apatite について、ESR (日本電子製 JES-FE1XG X-band Spectrometer) を用い、光活性状態で表面に生成されたラジカルを検出することにより光活性

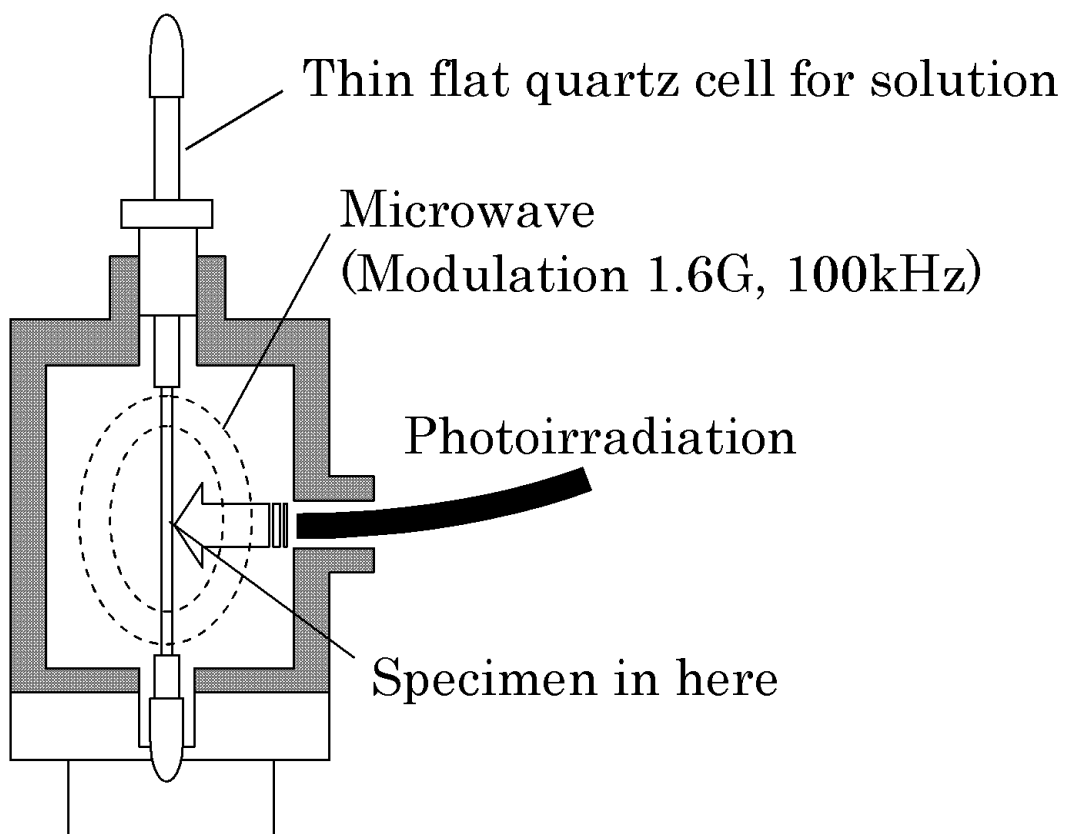


Fig. 2.5. Experimental set-up for ESR measurement.

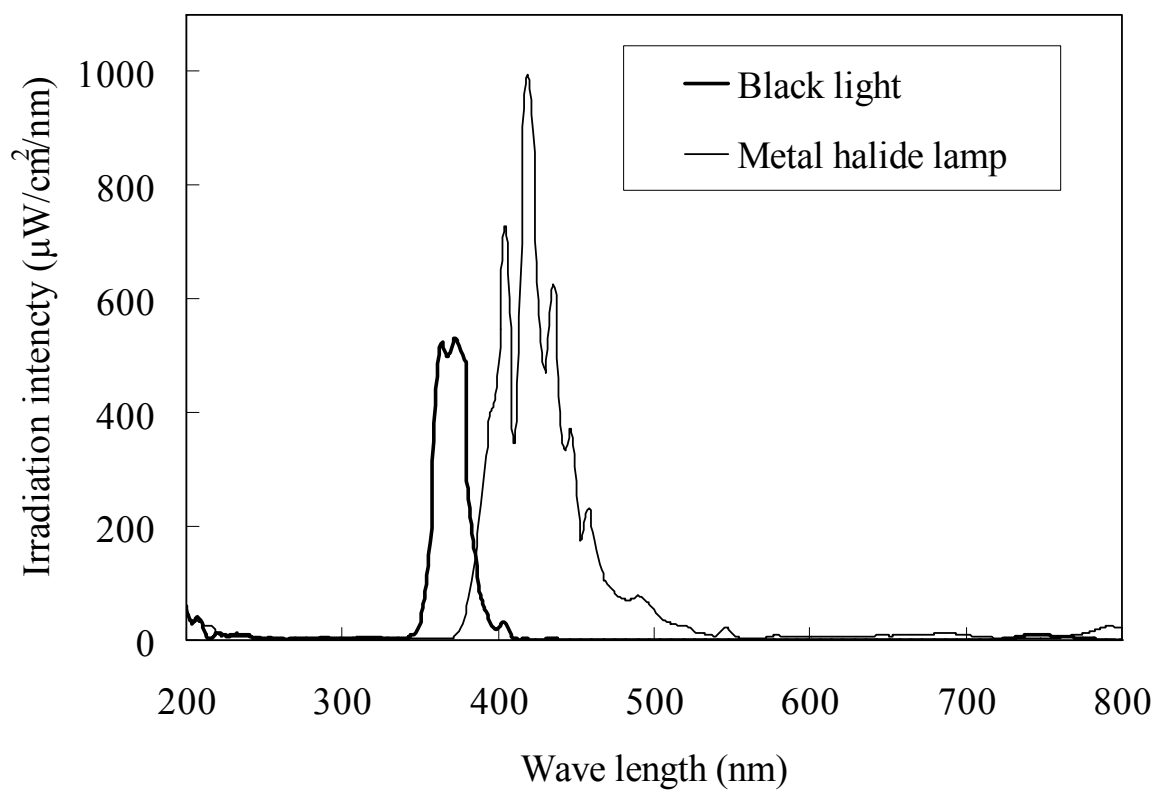


Fig. 2.6. Spectra of photo-irradiation intensity of black light and metal halide lamp using for the measurements.

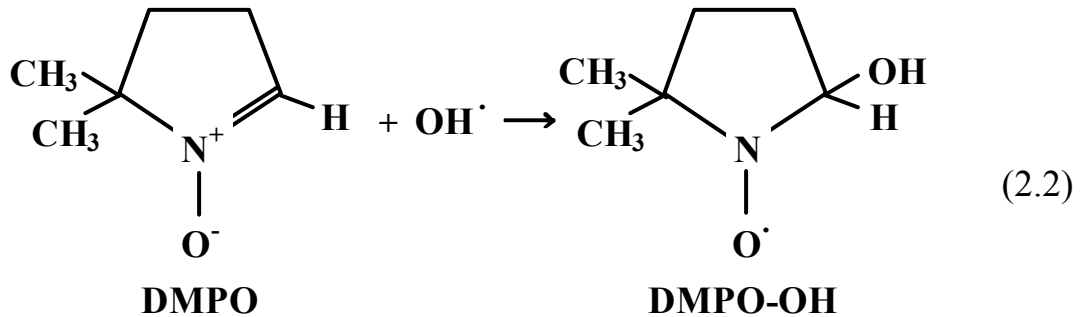
の評価を行った。リファレンスは MgO:Mn^{2+} を使用した。ラジカルはすぐに減衰するので、スピントラップ剤に DMPO を用いたスピントラップ法により分析を行った⁴⁻⁸⁾。

0.001 g の試料粉末、30 μL の蒸留水、及び DMPO を混合攪拌し、内容サイズが $0.4 \times 4.2 \times 50 \text{ mm}^3$ の水溶液測定用のフラット石英セルに注入した。配合する DMPO の濃度は 0.2、0.5、1.0、2.0、4.0M とした。この試料混合液の入ったセルを図 2.5 に示すように ESR 装置にセットし、測定を行った。ESR 装置にセットするまでの一連の操作は、遮光下で行った。

試料を光活性状態にする際には、各種光を照射した。以下の「2.4.2 酸化チタンのラジカル検出」、「2.4.3 ハイブリッド光触媒のラジカル検出」の節では、メタルハライドランプ光(ウシオ電機製 US510)を使用した。同ランプ光の波長分布は図 2.6 に示したが、ピークの中心は $\lambda = 420 \text{ nm}$ であった。また、「2.4.4 光活性の照射波長依存性」の節では、メタルハライドランプ光の他、キセノンランプ光(ウシオ電機製 DSB-501A)、太陽光、更にはゴニオメーターにより分光した光(日本分光製 SM-10F)も使用した。これら各種光の波長分布は「2.4.4 光活性の照射波長依存性」の節に記載した。

2.4.2 酸化チタンのラジカル検出

酸化チタン光触媒の光活性を評価するにあたり、その表面で(2.1)式に示される正孔と水の反応¹³⁻¹⁵⁾により生成されるヒドロキシラジカルに注目した。(2.2)式に示す反応で、ヒドロキシラジカルを安定な DMPO-OH の ESR シグナルの形として検出するため、DMPO をスピントラップ剤に用いた⁴⁻⁸⁾。



ベース酸化チタン ST-01 を 2M の DMPO 水溶液に分散したものについて、メタルハライドランプ未照射、及び 60 秒照射、500 秒照射の状態 で ESR スペクトルを測定した結果を図 2.7(a) に示した。メタルハライドランプ光を 60 秒間照射した状態の ESR スペクトルには、DMPO-OH 由来の 4 つのシグナル ($g=2.005(7)$, $a^{\text{N}}=a^{\text{H}}=1.49 \text{ mT}$) が $H=334.4, 335.9, 337.4, 338.9 \text{ mT}$ 付近にはっきりと観察された⁴⁻⁸⁾。

図 2.7(a) で観察された DMPO-OH 由来の ESR シグナルの強度は、リファレンス $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 由来のシグナルに対し、その積分面積 ($h \cdot \Delta H_{\text{pp}}^2$) の比を算出することで評価した。このとき、 h 、 ΔH_{pp} はそれぞれ、シグナルの振幅、幅を示している¹⁶⁾。光照射時間毎の DMPO-OH のネット検出量については、(2.3) 式に則り、光照射前後のリファレンス $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ 由来に対する DMPO-OH の強度比の差から算出した。

$$[\text{DMPO-OH}]_{\text{IT}=0-500} = [I_{\text{DMPO-OH}} / I_{\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}}]_{\text{IT}=0-500} - [I_{\text{DMPO-OH}} / I_{\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}}]_{\text{IT}=0} \quad (2.3)$$

(where $I = h \cdot \Delta H_{\text{pp}}^2$, IT: photo-irradiation time)

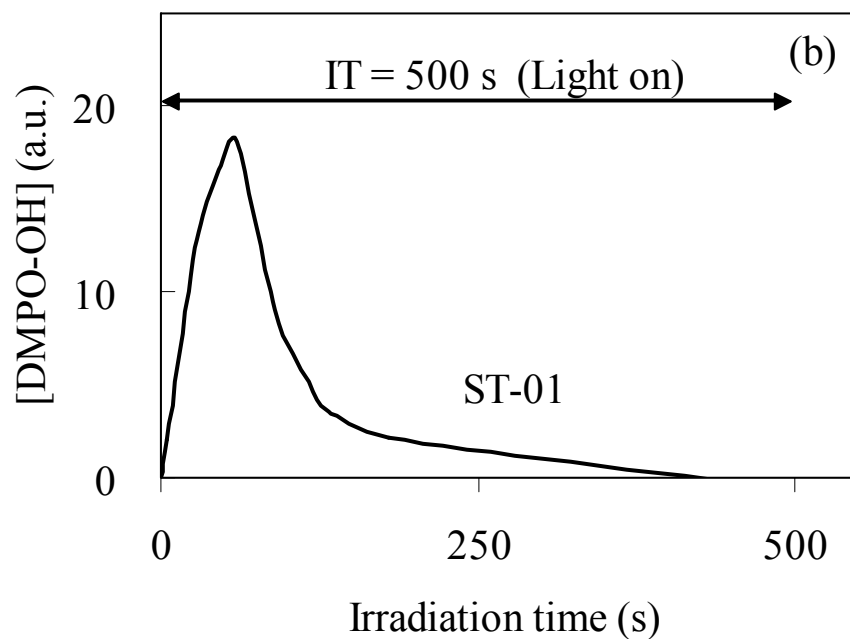
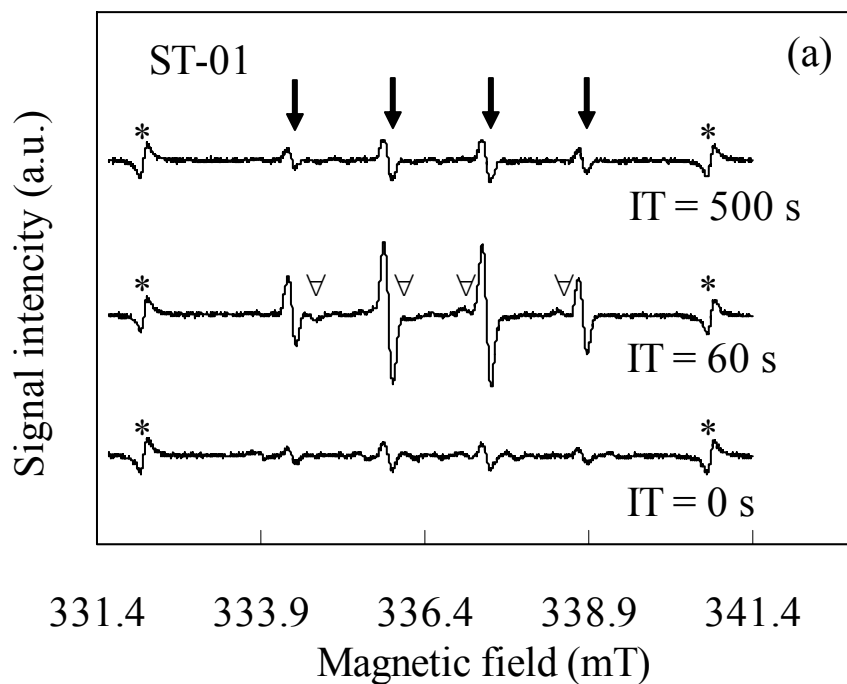


Fig. 2.7. ESR data of the titanium dioxide (ST-01) distributed in water with 2M-DMPO under photo-irradiation using metal halide lamp for 500 sec.

(IT : Photo-irradiation time)

(a) ESR spectra, (b) Change in quantity of DMPO-OH ([DMPO-OH]).

図 2.7(b)は 2M の DMPO を添加したベース酸化チタン ST-01 にメタルハライドランプ光を 0~500 秒間照射した時の DMPO-OH 生成量の変化を示している。ベース酸化チタン ST-01 から生成された DMPO-OH 量は、光照射 0~60 秒の間は照射時間と共に増加しているが、光照射 60~500 秒の間は減少している。この現象については以下の推測をしている。(A) 光活性化されたベース酸化チタン ST-01 の表面で生成されたヒドロキシラジカルが DMPO にトラップされて DMPO-OH が生成された⁴⁻⁸⁾。(B) 60 秒間の光照射で生成されたヒドロキシラジカルは、2M の DMPO で全てトラップされた。(C) 更なる光照射で生成されたヒドロキシラジカルは、既に DMPO が全て消費されているのでトラップできない。(D) 光生成された DMPO-OH は更なる光照射で分解される。

(B)、(C)の推測について検討するため、ベース酸化チタン ST-01 に種々の濃度の DMPO(0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 M)を添加したものについて、メタルハライドランプ光を 60 秒間照射した。これらの試料の DMPO-OH 生成量を図 2.8 にプロットした。0.2-2.0 M の濃度範囲では、DMPO-OH 量は濃度が増すに従って増加している。これに対し、2.0-6.0 M の濃度範囲では、DMPO-OH 量に変化は見られなかった。この結果は(B)、(C)の推測を立証するものである。60 秒間の光照射で生成されたヒドロキシラジカルは、2M の DMPO で全てトラップされるのである。

(D)の推測について検討するため、2M の DMPO を添加したベース酸化チタン ST-01 にメタルハライドランプ光を 60 秒間照射し、その後 440 秒間は遮光した。この試料の DMPO-OH 生成量の変化を図 2.9 に示しが、DMPO-OH 量は 60 秒間光照射した後も減少していない。この結果は、図 2.7(b)に示した 2M の DMPO を添加したベース酸化チタン ST-01 に 500 秒間光照射した結果とは

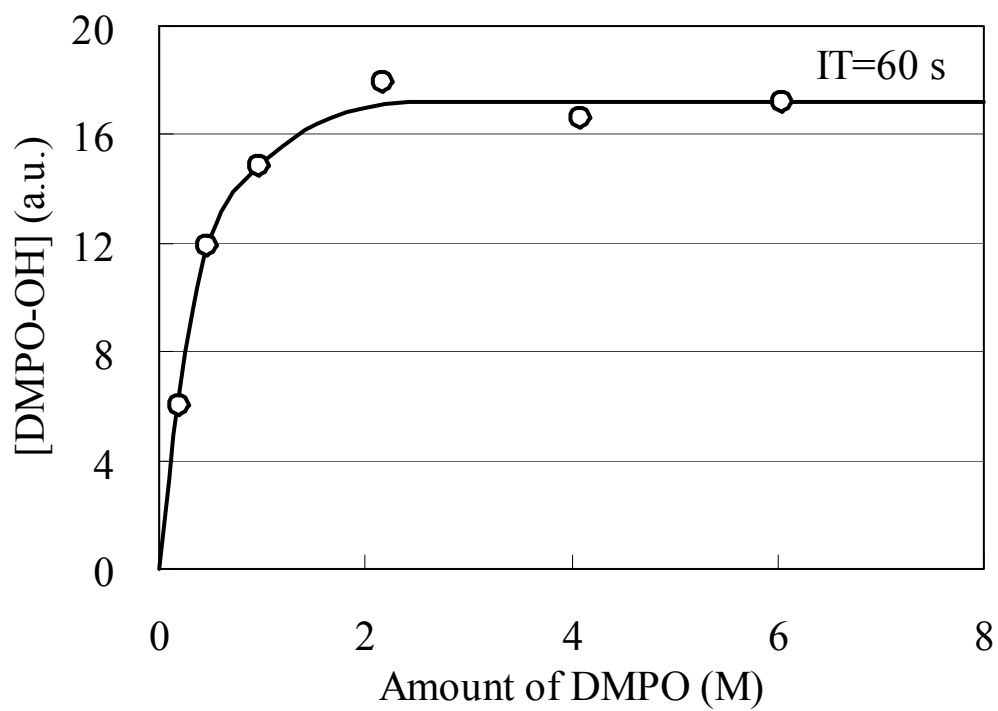


Fig. 2.8. Change of [DMPO-OH] for ST-01 with DMPO under photo-irradiation for 60 s. (IT : Photo-irradiation time.)

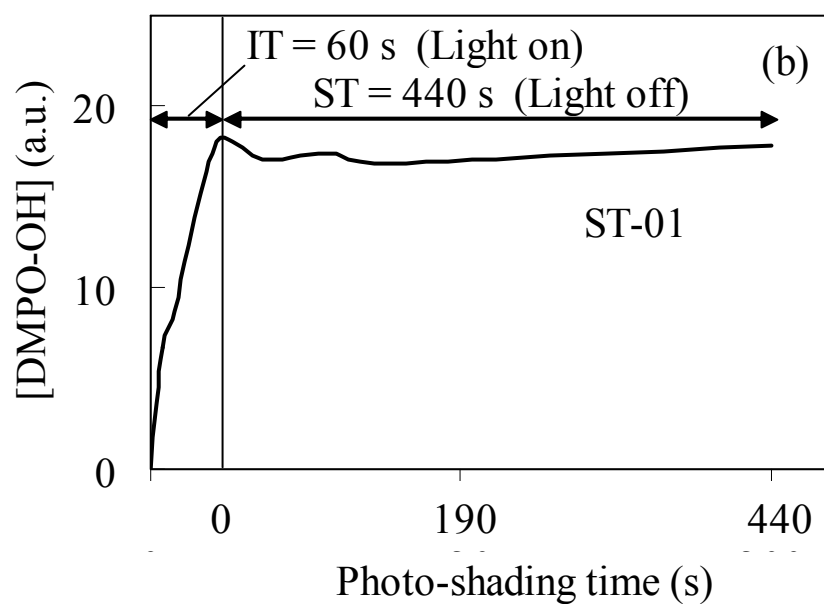
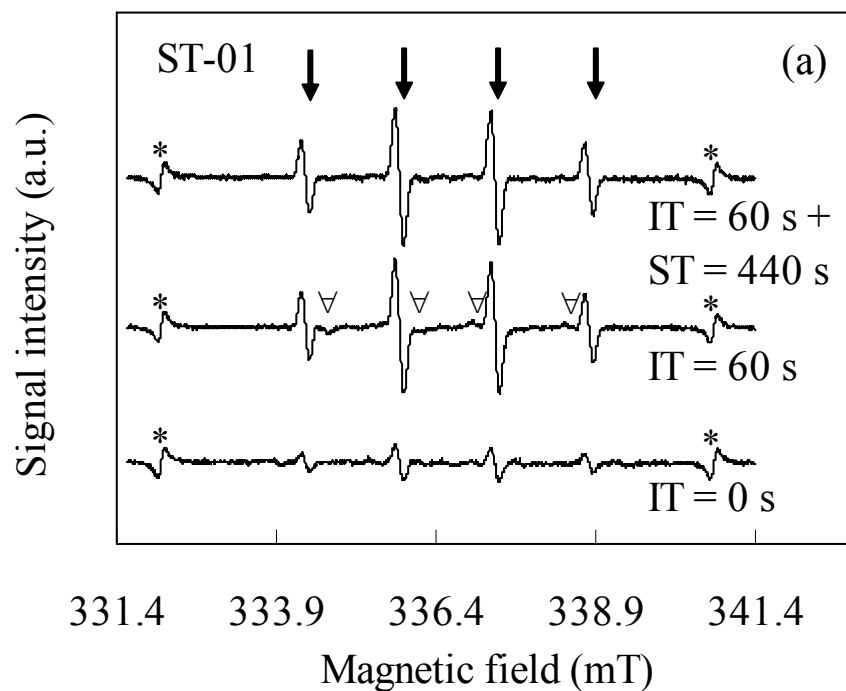


Fig. 2.9. ESR data of ST-01 distributed in water with 2M-DMPO under photo-irradiation using metal halide lamp for 60 sec. and then photo-shading for 440sec. (IT : Photo-irradiation time, ST : Photo-shading time.)

(a) ESR spectra, (b) Change of [DMPO-OH].

異なっている。このように光照射後に DMPO-OH 量の減少が見られなかったことは、(D)の推測を立証するものである。従って、光生成された DMPO-OH は更なる光照射で分解されることが判った。

一方、DMPO-OH は、DMPO 自体の光酸化によっても生成される可能性があることが報告されている⁴⁻⁶⁾。そこで、酸化チタン光触媒由来のラジカル以外で DMPO-OH が生成される可能性について検討するため、酸化チタンを加えない 2M の DMPO 水溶液のみについて、光照射下で分析を行った。この試料の DMPO-OH 生成量の変化を図 2.10 に示した。DMPO-OH の生成が観察され、酸化チタン光触媒由来のラジカル以外で DMPO-OH が生成されることが確認されたが、図 2.7(b)に示したベース酸化チタン ST-01 への光照射で生成される DMPO-OH 量に比べると少ない。特に光照射 60 秒以下の範囲ではかなり少なかった。

以上のことから、酸化チタン光触媒の光活性化により生成されたヒドロキシラジカルは、スピントラップ剤 DMPO を添加することで DMPO-OH として検出可能であること、本実験条件の光照射 60 秒以下の範囲でベース酸化チタン ST-01 表面に生成されるヒドロキシラジカルをトラップするには 2M 以上の DMPO を添加すればよいこと、光生成された DMPO-OH は更なる光照射で分解されること、2M の DMPO 水溶液に光照射しても DMPO-OH が生成されるがその量は少ないことが判った。

2.4.3 ハイブリッド光触媒のラジカル検出

そこで、ベース酸化チタン ST-01、及び酸化チタン-アパタイトハイブリッド光

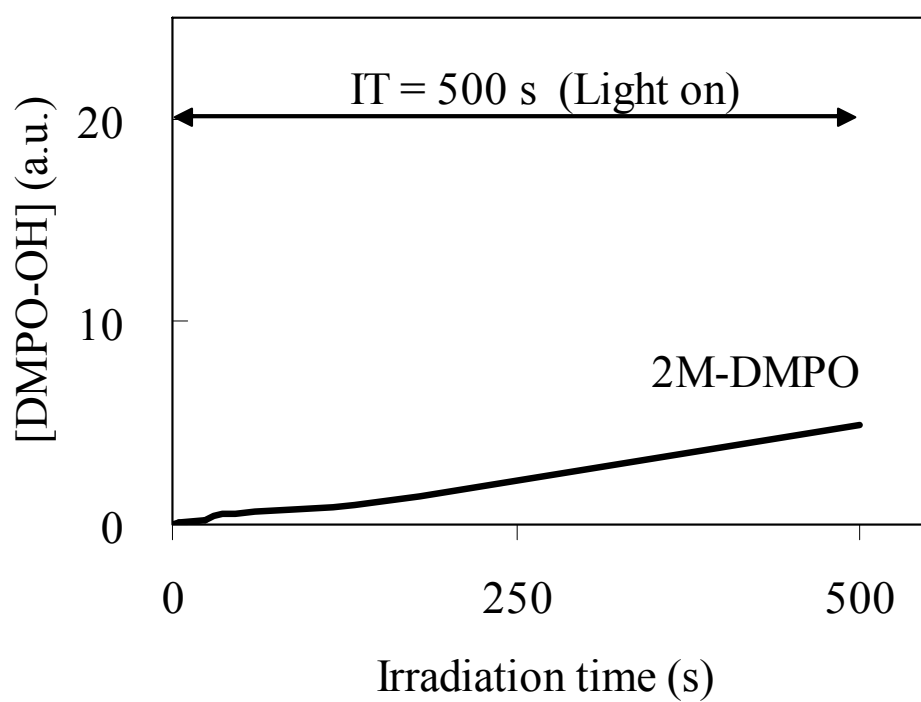


Fig. 2.10. Change of [DMPO-OH] for the water with 2M-DMPO under photo-irradiation using metal halide lamp for 500 sec.

(IT : Photo-irradiation time.)

触媒の試料 AP-TiO₂/0.2、AP-TiO₂/1.0、AP-TiO₂/2.0、AP-TiO₂/4.0 について、各々2MのDMPOを添加し、メタルハライドランプ光を0～500秒間照射した。同試料についてESR測定を行ったが、500秒間光を照射した時のESRスペクトルを図2.11(a)に、光照射0～500秒の間に検出されたDMPO-OH由来のESRシグナルから算出したDMPO-OH生成量の変化を図2.11(b)に示した。ハイブリッド光触媒の試料は、光照射0～60秒の範囲では照射時間と共にDMPO-OH量が増加しており、このDMPO-OH生成量の変化はベース酸化チタンST-01のそれと類似していた。一方、光照射60～500秒の範囲では、ベース酸化チタンST-01のDMPO-OH生成量が大きく減少しているのに対して挙動が異なり、DMPO-OH量の減少は少なかった。特にハイブリッド光触媒の試料の中でアパタイト含有比率の最も多いAP-TiO₂/0.2では、DMPO-OH量の減少は殆ど見られず、同挙動はベース酸化チタン表面を覆っているアパタイトの量が多いものほど強いという傾向にあることが判った。

図2.12は、ハイブリッド光触媒の試料とベース酸化チタンST-01について、500秒間光を照射した時点のDMPO-OH量と、含有アパタイト比率の関係をプロットしたものであるが、含有アパタイト比率が高いほどDMPO-OH量が多いことが判る。ハイブリッド光触媒の試料の中でアパタイト含有比率の最も多いAP-TiO₂/0.2はSEM写真でベース酸化チタン表面に帯状結晶のアパタイトが観察されたが、そのDMPO-OH量が最も多かった。アパタイトはベース酸化チタンST-01の表面を覆うことで、更なる光照射に伴うDMPO-OH量の減少を防ぐことができるのかもしれない。この更なる光照射に伴うDMPO-OH量の減少が防がれる効果については、ベース酸化チタンST-01の表面を覆うアパタイトの量が多く、帯状結晶のアパタイトが形成されている面積が多いほどその傾向

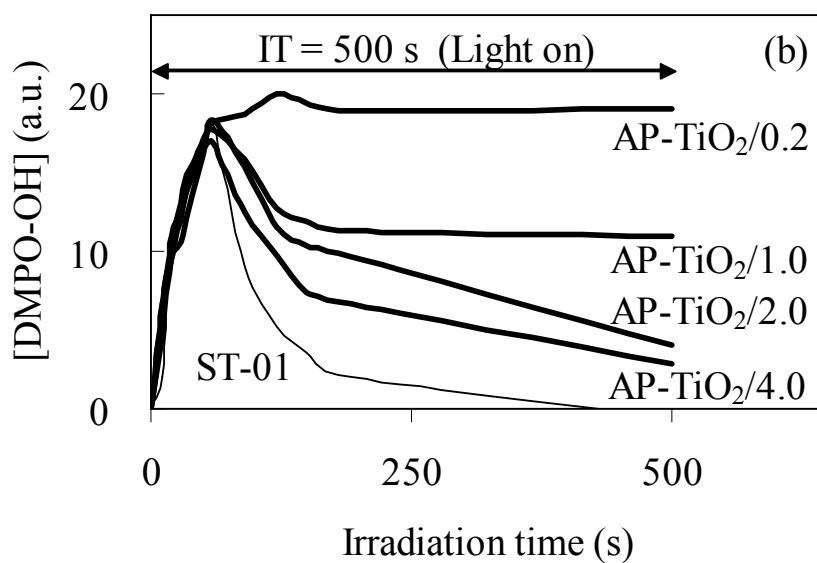
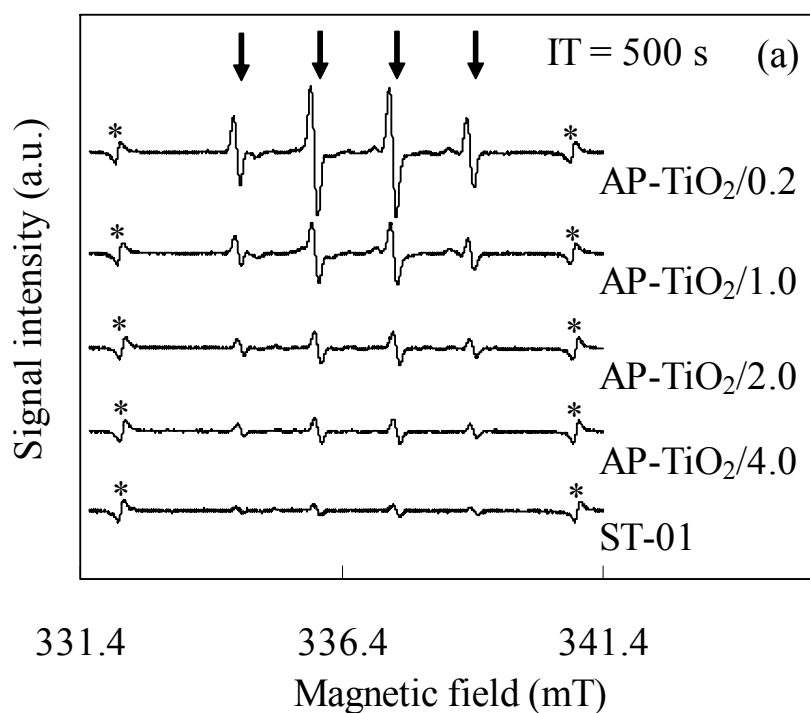


Fig.2.11. ESR data of hybrid photocatalysts (AP-TiO₂) distributed water with 2M-DMPO under photo-irradiation using metal halide lamp for 500sec. (IT : Photo-irradiation time.) (a) ESR spectra, (b) Changes of [DMPO-OH].

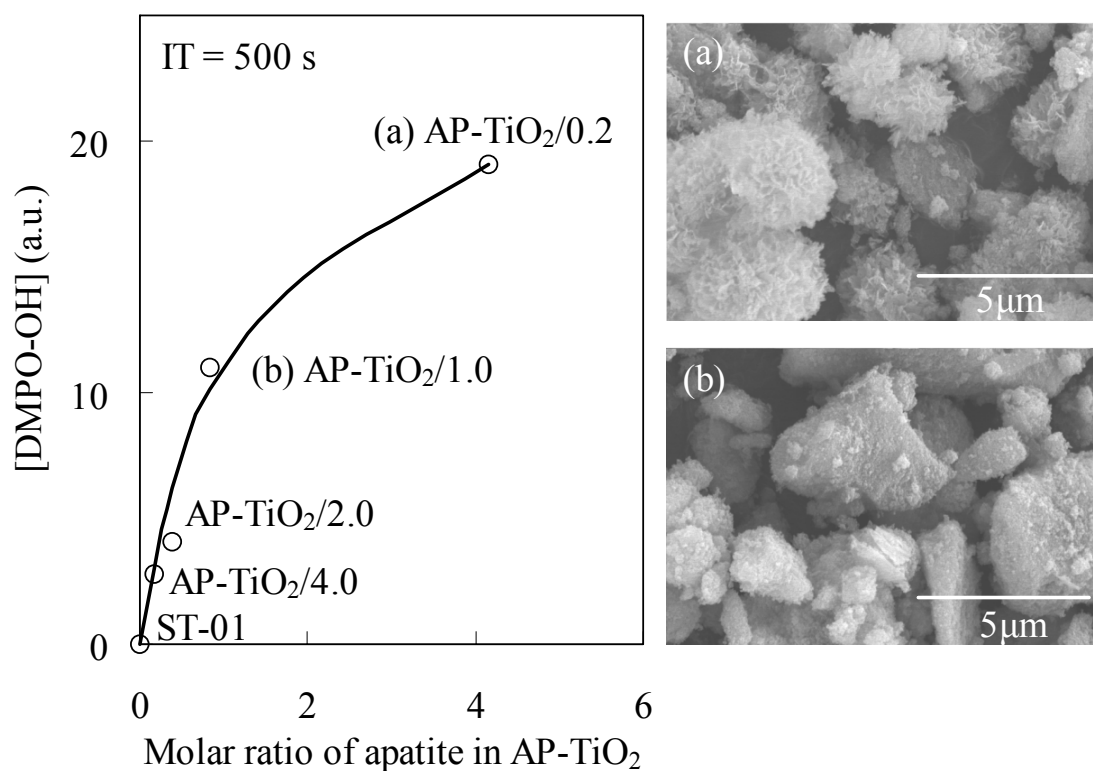


Fig. 2.12. Change of [DMPO-OH] generated by photo-irradiation using metal halide lamp for 500 sec. with molar ratio of apatite in AP-TiO₂.

(IT : Photo-irradiation time.)

が高いことが判った。

ベース酸化チタン ST-01 と比較対照の試料 apatite を単に ST-01/apatite =1/2 の重量比で混合した試料について、2M の DMPO を添加、メタルハライドランプ光を 0～500 秒間照射して ESR 測定を行った結果を図 2.13 に示した。ESR スペクトルを図 2.13 (a) に、光照射に伴う DMPO-OH 生成量の変化を図 2.13 (b) に示した。光照射 0～60 秒の範囲では照射時間と共に DMPO-OH 量が増加、光照射 60～500 秒の間は減少しており、その挙動はベース酸化チタン ST-01 と類似していた。この結果は、ハイブリッド光触媒が DMPO-OH の分解を抑制する効果については、DMPO-OH がベース酸化チタン表面からアパタイト部分へ移動することに基づいた現象であることを示唆している。つまり、ハイブリッド光触媒では、酸化チタンの表面で生成されたヒドロキシラジカルが同表面に形成されたアパタイトの結晶部分に移動し、長時間存在していることが判った。

なお、図 2.7(a)、図 2.9(a)には、DMPO-OH 由来のシグナルに比べると強度は弱い、DMPO-OOH 由来のシグナルも観察されていた⁸⁾。ベース酸化チタン ST-01 の DMPO-OOH に由来したシグナルは 60 秒間光を照射したときのみ観察され、未照射や 500 秒間光を照射したものでは見られなかった。このシグナルは、(2.4)式、(2.5)式の $O_2^{\cdot-}$ に関連した反応¹³⁻¹⁵⁾が検出されている可能性がある。



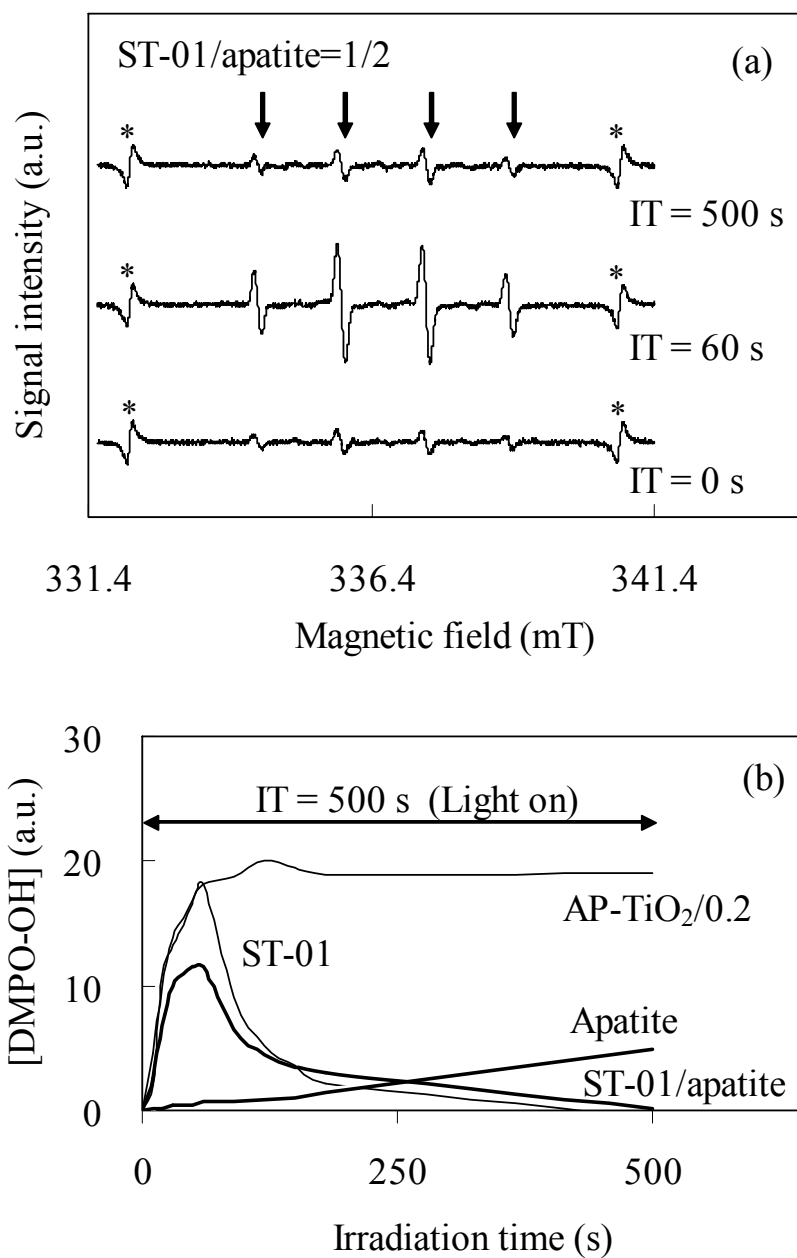


Fig. 2.13. ESR data of the mixture at the ratio of ST-01/apatite=1/2 distributed in water with 2M-DMPO under photo-irradiation using metal halide lamp for 500sec. (IT : Photo-irradiation time.) (a) ESR spectra, (b) Changes of [DMPO-OH] in comparison with ST-01, AP-TiO₂/0.2, and apatite.

また、DMPO 未添加のハイブリッド光触媒の試料について ESR 測定を行ったものでは、 $H=334-340$ mT 付近にシグナルが観察された。同シグナルは比較対照の試料 apatite では観察されなかったことから、酸化チタン内部の Ti^{3+} ラジカルが観察されているものと思われる^{4, 17, 18)}。

2.4.4 光活性の照射波長依存性

前節では、照射光をメタルハライドランプ光に固定し、ベース酸化チタン ST-01、及びハイブリッド光触媒の光活性時に生成されるラジカルを ESR による検出で確認した。本節では、各種照度分布の光を照射した時のラジカル発生挙動について調べた。

DMPO にメタルハライドランプ光、キセノンランプ光、太陽光を照射して ESR 測定を行い、酸化チタン光触媒由来のラジカル発生以外で DMPO-OH が生成される挙動の違いを調べた。照射光の照度分布は図 2.14 (b) に示した。光照射 0~500 秒の間の DMPO-OH 生成量の変化を図 2.14 (a) に示した。キセノンランプ光、太陽光を照射したものは DMPO-OH 生成量が多い。これに対し、メタルハライドランプ光、及び $\lambda = 380$ nm 以下の光をカットしたキセノンランプ光を照射したものでは、DMPO-OH の生成は少なかった。以上のことから、照射光の照度分布の違いで酸化チタン光触媒由来のラジカル発生以外で生成される DMPO-OH 量には差があり、 $\lambda = 380$ nm 以下の光を照射した場合にはこの DMPO-OH の生成量が多いことが判った。

更に詳しくこの DMPO-OH の生成に関する照射波長依存性を調べるため、DMPO にゴニオメーターで分光した光を照射して ESR 測定を行った。用いた

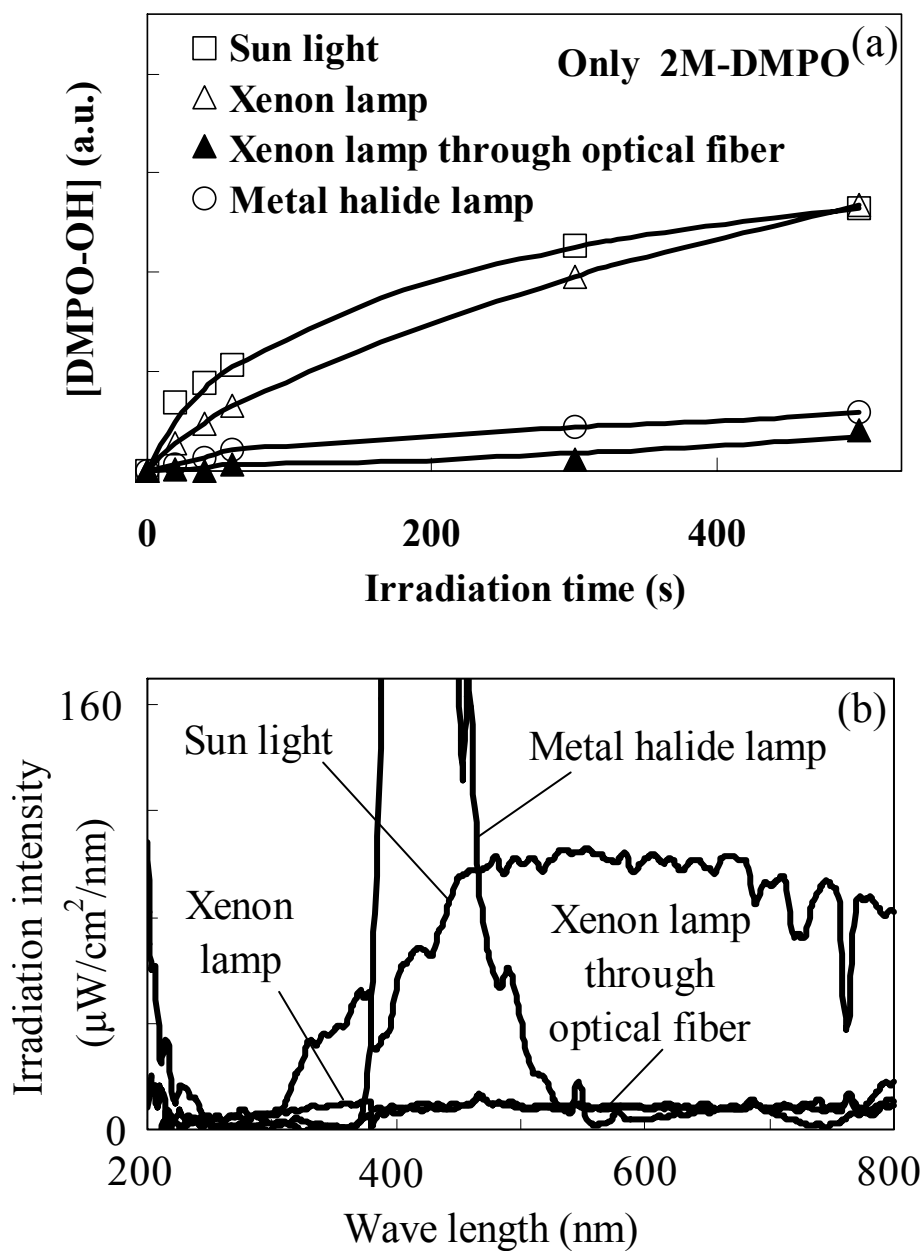


Fig. 2.14. Changes of [DMPO-OH] for 2M-DMPO irradiated with lights and spectra of photo-irradiation intensity for sun light, xenon lamp, xenon lamp through optical fiber and metal halide lamp used for the measurements.

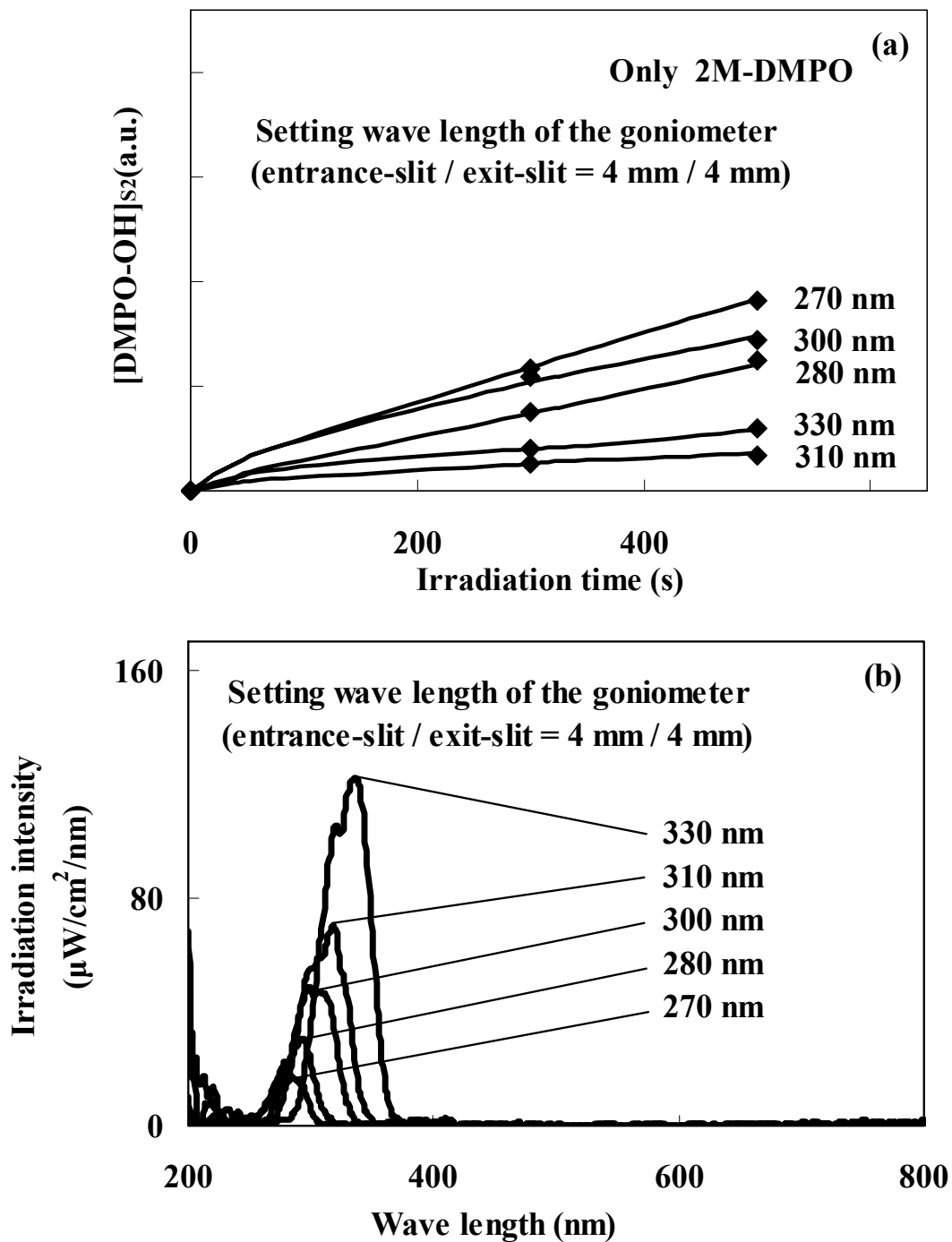


Fig. 2.15. Changes of [DMPO-OH] for 2M-DMPO irradiated with the lights and spectra of irradiation intensity for the lights used for the measurements.

照射光の照度分布は図 2.15 (b) に、光照射 0～500 秒の間の DMPO-OH 生成量の変化は図 2.15 (a) に示した。波長中心が 270～300 nm の光を照射したものについては、DMPO-OH の生成が多かった。これに対し、波長中心が 310～330 nm の光を照射したものについては、DMPO-OH の生成は僅かしか見られなかった。従って、酸化チタン光触媒由来のラジカル発生以外で生成される DMPO-OH 量は、波長中心が 300 nm 以下の光を照射した場合が多く、光触媒の光活性評価を行う場合、用いる照射光としては 300 nm 以下の波長領域の照度が低い光が好ましいことが判った。なお、波長中心が 270～300 nm の光を照射で生成された DMPO-OH については、水の光分解によりヒドロキシラジカルが発生し、これが DMPO-OH となっているものと思われる。

この結果を踏まえ、ベース酸化チタン ST-01、及びハイブリッド光触媒について、各種照度分布の光を照射した時のラジカル発生挙動について調べた。ベース酸化チタン ST-01、及びハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 にゴニオメーターで分光した中心波長 310～430 nm の光を照射して ESR 測定を行った結果を図 2.16 に示した。用いた照射光の照度分布は図 2.16 (c) に、光照射 0～500 秒の間の DMPO-OH 生成量の変化については、ベース酸化チタン ST-01 は図 2.16 (a) に、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 は図 2.16 (b) に示した。ベース酸化チタン ST-01 は、中心波長 330～390 nm の光を照射したものが DMPO-OH の生成量が多く、ピーク後減少している。これに対し、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 では、中心波長 310～350 nm の光を照射したものが DMPO-OH の生成量が多い。この結果から、ハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 はベース酸化チタン ST-01 に比べて短波長領域で活性であることが判った。また、同じ光を照射した場合の DMPO-OH 生成量を比較すると、ハ

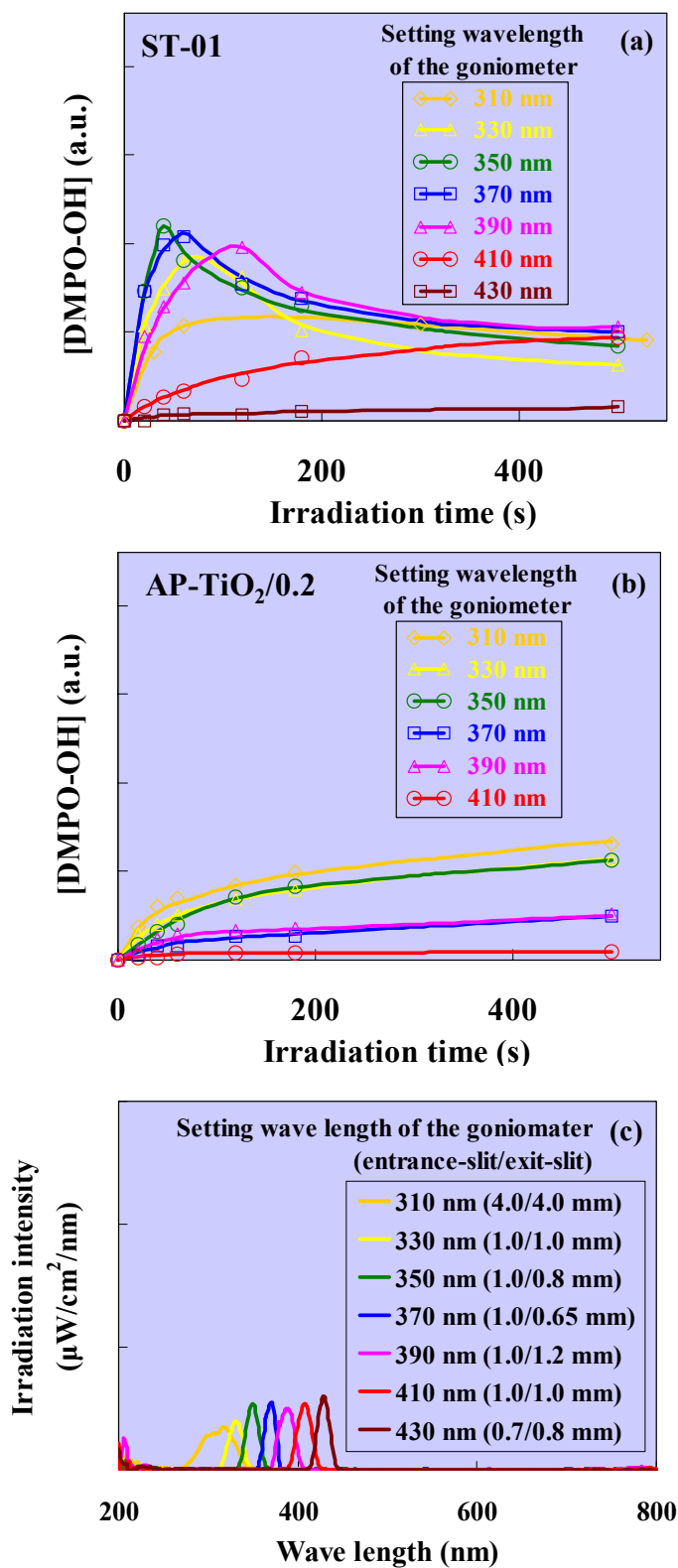


Fig. 2.16. Changes of [DMPO-OH] for ST-01 and AP-TiO₂/0.2 irradiated with the lights and spectra of irradiation intensity for the lights used for the measurements.

イブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 の方が少ない。前節のメタルハライドランプ光を照射光に用いた実験では、光照射初期の DMPO-OH 生成量にベース酸化チタン ST-01 とハイブリッド光触媒の試料 AP-TiO₂/0.2 で差はあまり見られなかったが、これは照射強度が強く、差が出ていなかったものと思われる。このことから、光触媒の光活性を比較する場合には、照度の低い光を使用する方が好ましいことが判った。

2.5 有機物分解性評価による光活性評価

2.5.1 実験方法

前節では、ベース酸化チタン ST-01、及びハイブリッド光触媒の光活性時に生成されるラジカルを ESR による検出で確認した。本節では、実際にメチレンブルーの脱色性を調べることにより有機物分解性を評価し、光活性評価を行った⁹⁾。10ppm のメチレンブルー水溶液 10ml 中に粉体試料 0.001g を入れた試料液を石英管に入れて 5 分間攪拌し、24 時間遮光した後、27W のブラックライトを 1 時間照射した。なお、同ランプ光の波長分布は図 2.5 に示したが、ピークの中心は $\lambda = 370 \text{ nm}$ であった。遮光前後、ブラックライト 10 分間照射時、30 分間照射時、1 時間照射時の計 5 回、試料液を遠心分離し、上澄み液を石英フラットセル(光路長 5mm)に入れ、分光光度計(日本分光製 V-570)を使って、波長 660nm の吸光度を測定した。

2.5.2 メチレンブルー脱色性評価

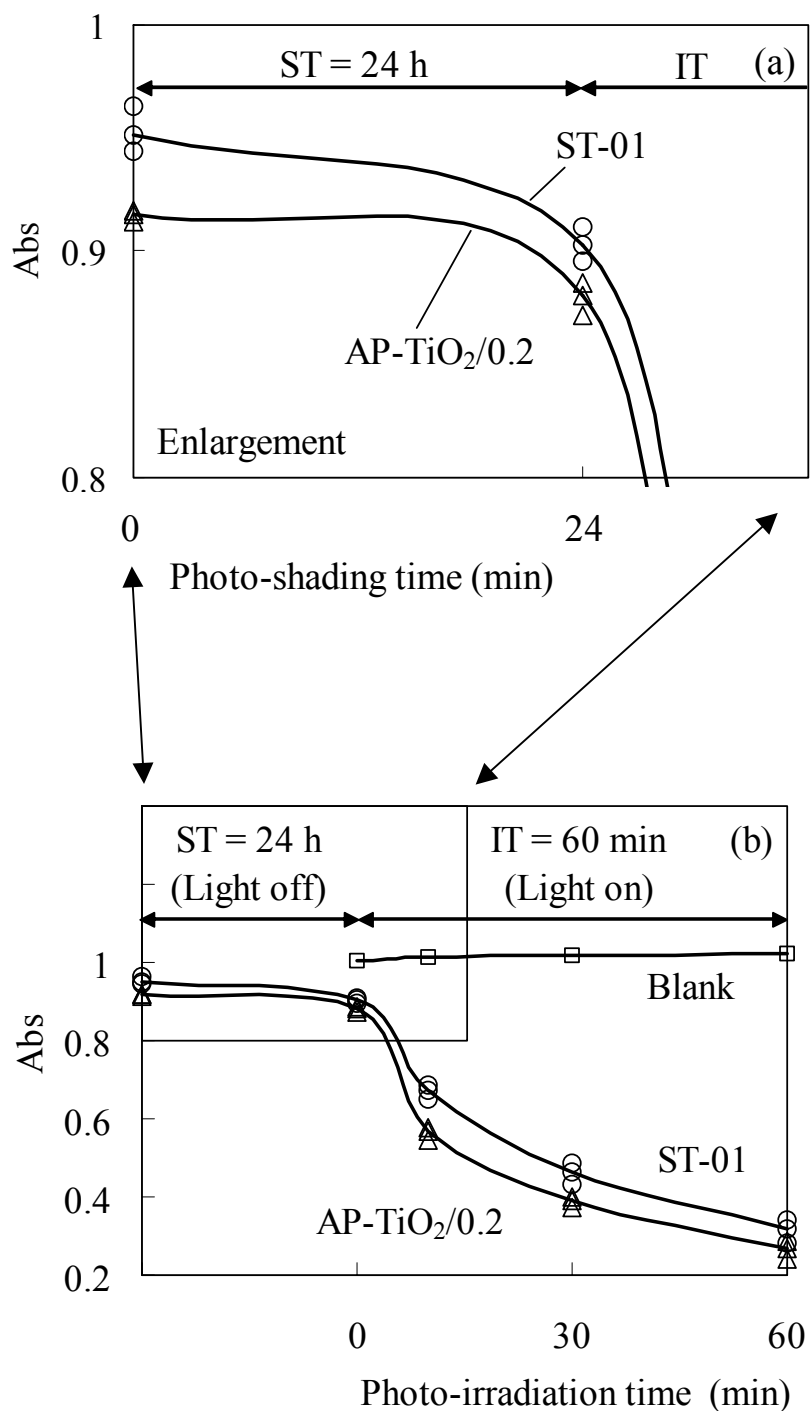


Fig. 2.17. The absorption and photocatalytic activities of AP-TiO₂/0.2 and ST-01 for methylene blue bleaching under photo-shading for 24 h and photo-irradiation for 60 min. (ST : Photo-shading time, IT : Photo-irradiation time.)

(a) Enlargement of the part of (b), (b) Changes in absorbance at wavelength of 660 nm for methylene blue solutions.

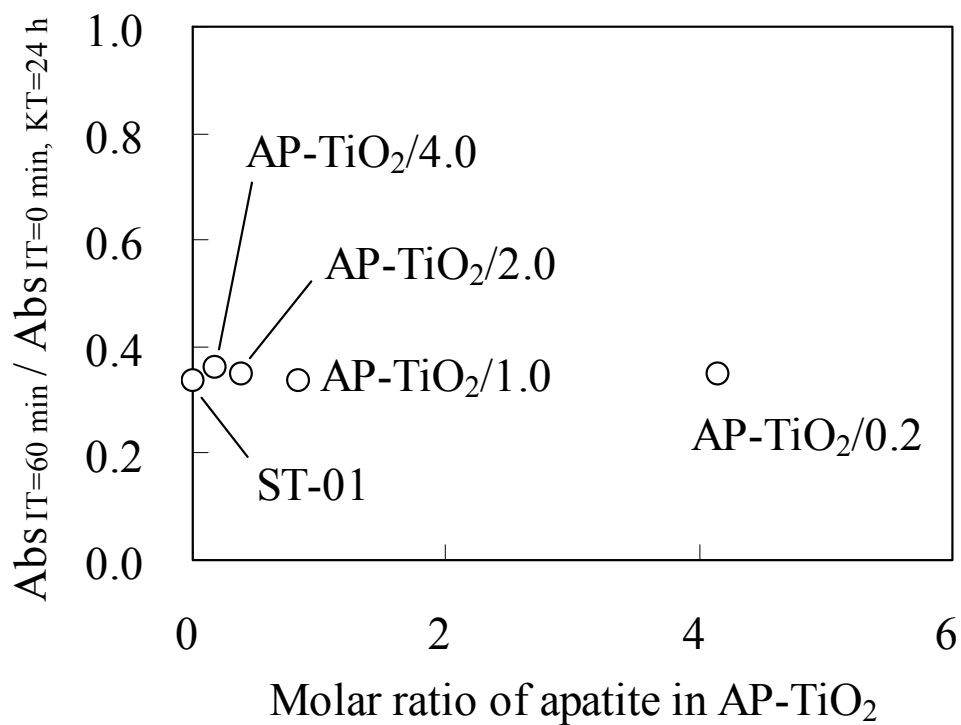


Fig. 2.18. Change of absorbance with molar ratio of apatite in AP-TiO₂.

$Abs_{IT=60 \text{ min}} / Abs_{IT=0 \text{ min, KT}=24 \text{ h}}$: The difference of absorbance at wavelength of 660 nm for methylene blue solutions with photo-irradiation for 0-60 min.

図 2.17 は、ベース酸化チタン ST-01、及び酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒 AP-TiO₂/0.2 について、メチレンブルー脱色性を評価することにより光活性を評価したものである⁹⁾。これらの試料について、光照射のない状態でのメチレンブルー吸収能力については、試料液を 5 分間攪拌した後、24 時間遮光した後の 660 nm の吸光度を測定することで評価した。何れもハイブリッド光触媒 AP-TiO₂/0.2 の方がベース酸化チタン ST-01 よりメチレンブルーの脱色は進んでいたが、その差は 24 時間遮光した後の方が多少少ない値を示していた。以上のことから、ベース酸化チタン ST-01 の表面をアパタイトで覆うことにより、メチレンブルーの吸収性能、及び吸収速度の向上に多少寄与することが判った。

光照射によるメチレンブルーの分解能力については、ブラックライト 10 分間照射後、30 分間照射後、1 時間照射後の試料液の 660 nm の吸光度を測定することで評価した。ブランクのメチレンブルー水溶液(酸化チタン未添加)は光照射しても吸光度に変化が見られなかった。これに対し、ベース酸化チタン ST-01、ハイブリッド光触媒 AP-TiO₂/0.2 を添加した各試料液は、共に光照射によって吸光度が低下したが、何れもハイブリッド光触媒 AP-TiO₂/0.2 の方が吸光度は低く、メチレンブルーの脱色は進んでいた。この差は、酸化チタンの表面をアパタイトで覆うことによりメチレンブルーの吸着能力が向上したことに因るものと思われ、分解能力については同等程度であった。

なお、図 2.18 はベース酸化チタン ST-01、及びハイブリッド光触媒について、含有アパタイト比率と試料液の光照射前後の 660 nm の吸光度の変化率の関係をプロットしたものである。含有アパタイト比率の増加に伴って光活性が低下するような傾向は特には見られなかった。

2.6 まとめ

酸化チタンを擬似体液中で攪拌して、同酸化チタンの表面にアパタイトの結晶を析出させるという複合化技術¹⁻³⁾を用い、ハイブリッド光触媒を合成した。そして同合成物について SEM-EDS で元素分析を行った結果、合成仕込み時のベース酸化チタンに対する擬似体液の比率を変化させることで、酸化チタンを被覆するアパタイトの量を調整できることが判った。

また、この合成した酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒について、SEM-EDS、TEM-EDS、XRD で構造、組成を分析したが、TEM 写真では、繊維状結晶の部分と微粒子状結晶の部分から成っており、繊維状結晶が二次凝集した微粒子状結晶の表面を覆っている状態が観察された。SEM 写真では、TEM 写真で観察されたものとよく似た微細構造が観察されたが、TEM 写真で観察された繊維状結晶(アパタイト)は帯状の形状で観察された。EDS、XRD の結果から、TEM 写真で繊維状、SEM 写真で帯状の結晶として観察された部分はヒドロキシアパタイトであること、微粒子状結晶として観察された部分はアナターゼ型酸化チタンであることが判った。

更に ESR を用い、DMPO を用いたスピントラップ法により、光触媒反応で生じたラジカルを検出することにより光活性の評価を行ったが、ベース酸化チタン ST-01、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒共に光照射で生じたヒドロキシラジカルを DMPO-OH として検出することができた。光触媒から生成され、DMPO-OH として検出されるヒドロキシラジカルの生成量は、照射光の照度に依存し、照度の低い光を使用した場合には、ベース酸化チタン ST-01 に比べてハイブリッド光触媒の方が DMPO-OH として検出されるヒドロキシラジカ

ル生成量は少なかった。但し、ある程度の照度のメタルハライドランプ光等を照射した場合には照射初期の生成量に差はみられず、照射を続けた場合にベース酸化チタン ST-01 で見られる DMPO-OH の分解は、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒では抑制されることが判った。更に、このハイブリッド光触媒はベース酸化チタン ST-01 に比べて短波長領域で活性であることも判った。ハイブリッド光触媒で DMPO-OH の分解が抑制される効果については、DMPO-OH がベース酸化チタン表面からアパタイト部分へ移動することに基づいた現象であると考察している。

また、メチレンブルーの脱色性を調べることにより有機物分解性を評価し、光活性評価を行ったが⁹⁾、ベース酸化チタン ST-01 に比べ、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の方が吸光度は低く、メチレンブルーの脱色は進んでいた。この差は、酸化チタンの表面をアパタイトで覆うことによりメチレンブルーの吸着能力が向上したことに因るものと思われ、分解能力については同等程度であった。ESR の結果を考慮すると、より照度の低い光を用いてメチレンブルーの脱色性を評価すれば、吸着能力は向上、有機物分解能力は低下という結果になるものと思われる。

参考文献

- 1) T. Nonami, H. Taoda, T. N. Hue, E. Watanabe, K. Iseda, M. Tazawa and M. Fukaya : Mater. Res. Bull., **33** (1998) 125.
- 2) T. Nonami, S. Kato and H. Taoda : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **549** (1998) 147.
- 3) T. Nonami, J. Makino, S. Ohara, S. Kato and H. Hase : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Advances in Environmental Materials 2001. 203.
- 4) 野坂芳雄 : 光化学, **34** (2003) 14.
- 5) Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa and A. Y. Nosaka : Phys. Chem. Chem. Phys., **5** (2003) 4731.
- 6) M. A. Grela, M. E. J. Coronel and A. J. Colussi : J. Phys. Chem., **100** (1996) 16940.
- 7) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone : Chem. Phys. Lett., **376** (2003) 475.
- 8) H. Hidaka, J. Zhao, E. Plzzetti and N. Serpone : J. Phys. Chem., **96** (1992) 2226.
- 9) 高見和之, 中曾根隆義, 橋本和仁, 藤嶋昭 : 工業材料, **46** (1998) No. 5, 102.
- 10) T. Fukami, T. Naruoka, T. Momose and N. Bamba: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L794.
- 11) P. K. Song, Y. Irie, S. Ohno, Y. Sato and Y. Shigesato: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L442.
- 12) 重里有三, 栗木科 : 工業材料, **49** (2001) No. 7, 49.

- 13) A. Fujishima and K. Honda : Nature, **238** (1972) 37.
- 14) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann : Chem. Rev., **95** (1995) 69.
- 15) T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani and Y. Nosaka : J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 6993.
- 16) C. Poole : Electron Spin Resonance (John Wiley & Sons, New York, 1983) 2nd ed., Chap. 12.
- 17) R. F. Howe and M. Gratzel : J. Phys. Chem. **89** (1985) 4495.
- 18) D. Lawless, N. Serpone and D. Meisel : J. Phys. Chem. **95** (1991) 5166.

第3章

酸化チタン-有機ポリマー ハイブリッド光触媒 の材料化

3.1 緒言

建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として、フレキシブルで、透明性、及び耐久性の良好な光触媒シートが要望されている。現状は基材に用いるプラスチックフィルムに対し、必須である高温焼成ができず、耐久性に乏しいものしか得られていない¹⁻⁹⁾。オルガノシラン系バインダーに酸化チタンを微分散し、脱水縮合、または脱アルコール反応により硬化するという低温で被膜形成する方法も開発されているが⁴⁾、耐摩耗性が期待できる μ オーダーの膜厚では、膜形成時にクラックが入り、透明性も悪くなる問題がある。そこで、本研究では、プラスチックフィルムが溶融しない低温処理でも透明性、耐久性、基材への接着性が得られるようなハイブリッド光触媒の材料化に関する研究を行った。

基材上に透明な液相原料をコーティングし、高温でゾルーゲル反応させることにより、透明で耐久性のある光触媒膜を得る方法が開発されているが¹⁰⁻¹⁴⁾、高温工程を経る必要がある。同液相原料の成分として用いられている酸化チタン前駆体となる有機チタン化合物に着目した。また、温度を上げることなく耐久性を得る手段については、光重合により透明で耐久性のある有機ポリマー膜が得られる有機材料^{15,16)}に着目した。同材料は、紫外線照射により硬化することで耐摩耗性に優れた透明な膜を形成することができ、床用の高耐久ワックスとして使用されているウレタンアクリレートである。

これら有機チタン化合物とウレタンアクリレートの複合化により、透明で耐久性のある有機-無機ハイブリッド光触媒膜を合成する検討を行った。合成膜の耐摩耗性及び透明性を評価することで使用する有機チタン化合物を選定した。

また、この選定した有機チタン化合物とウレタンアクリレートの混合比率についても検討を行った。合成したハイブリッド光触媒膜については、構造の分析、及び光活性の評価を行った。

3.2 有機チタン化合物の選定

3.2.1 実験方法

有機チタン化合物とウレタンアクリルオリゴマーの混合物に紫外線を照射することで、有機-無機ハイブリッド膜光触媒を合成した。有機チタン化合物としては、テトラノルマルブチルチタネート、チタニウムアセチルアセトナート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、チタニウムトリエタノールアミネートの5種類(松本製薬工業製、オルガチックス)を使用した。同有機チタン化合物とウレタンアクリルオリゴマー(玄技術研究所製、ウィナップ ST-3)^{15,16)}を表3.1に示す重量比率で混合した。次に、この混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡製、コスモシャイン A4100、厚さ 100 μ m)上に塗布し、100 $^{\circ}$ Cで 30 秒間乾燥した後、高圧水銀ランプ光(アイグラフィックス製 UE001-203、照度 0.25W/cm²)を 90 秒間照射し、厚さ 5 μ mの膜を合成した。また、有機チタン化合物を添加していないウレタンアクリルオリゴマーを使い、塗布、乾燥、光照射という上記方法と同じ工程を用いてポリエチレンテレフタレートフィルム上に有機膜を形成することで、リファレンスを作製した。

作製した合成膜は、表面の耐摩耗性、及び透明性について評価を行った。表面の耐摩耗性については、日本工業品規格の JIS-K5600 に則り、表面の塗

Table 3.1. Chemical components and characteristics of hybrid layers synthesized by irradiation of urethane acrylic oligomer and organic titanium compounds.

Chemical components of hybrid solutions	Weight ratio					
Urethane acrylic oligomer [WINUP ST3-A]	100	64	56	59	51	52
Tetra normal butyl titanate [Orgatix TA-25]		36				
Titanium acetyl acetonate [Orgatix TC-100]			40			
Titanium ethyl acetoacetate [Orgatix TC-750]				41		
Titanium lactate [Orgatix TC-310]					49	
Titanium triethanol aminato [Orgatix TC-400]						48
Toluene	100	100	100	100		100
Isopropyl alcohol					150	
Methyl ethyl ketone					300	
Characteristics						
Ti content of hybrid layers (%)	0.0	5.1	4.9	4.8	5.5	4.4
Surface hardness	2H	under 2B	not cured	not cured	2H	under 2B
Transparency [400-800 nm] (%)	82-90	4-30	-	-	81-91	69-88
Difference of absorbance at wavelength of 660 nm for methylene blue solutions under photo-irradiation for 0-60 min $[100 - \text{Abs}_{60 \text{ min}} / \text{Abs}_{0 \text{ min}} * 100]$ (%)	1.3	-	-	-	0.0	-

膜硬度を測定することにより評価を行った。また、透明性については、分光測定器(日本分光製 V-570)を用い、波長が 400-800nm の範囲の光線透過率を測定することで評価を行った。

3.2.2 合成膜の評価

5 種類の有機チタン化合物を用いて合成した各試料、及びリファレンスについて、塗膜硬度を測定した結果を表 3.1 に示した。ウレタンアクリルオリゴマーとチタニウムアセチルアセトナート、またはチタニウムエチルアセトアセテートの混合物を基材上に塗布し、高圧水銀ランプ光を照射して作製した試料は、硬化しなかった。また、ウレタンアクリルオリゴマーとテトラノルマルブチルチタネート、またはチタニウムトリエタノールアミネートの混合物を基材上に塗布し、高圧水銀ランプ光を照射して作製した試料は、光照射で硬化したが、膜の塗膜硬度は 2B 未満であった。これに対し、ウレタンアクリルオリゴマーとチタニウムラクテートの混合物を基材上に塗布し、高圧水銀ランプ光を照射して作製した試料、及びリファレンスは光照射で硬化し、塗膜硬度は 2H で、表面の耐摩耗性は良好であった。

表 3.1 には、透明性の評価結果も示している。高圧水銀ランプ光の照射で硬化した 3 種類の試料、及びリファレンスについて、光線透過率を測定した。テトラノルマルブチルチタネートを用いて作製した試料の光線透過率は 30%以下で透明性は悪い。これに対し、チタニウムトリエタノールアミネートを用いて作製した試料は、70%以上の光線透過率を示した。また、チタニウムラクテートを用いて作製した試料、及びリファレンスは、80%以上の光線透過率を示し、良

好な透明性を示した。

そこで、合成膜の表面の塗膜硬度が 2H であったこと、及び光線透過率が 80%以上であった結果を踏まえ、ウレタンアクリレートオリゴマーと混合する有機チタン化合物としては、チタニウムラクトートを選定し、ハイブリッド光触媒を合成する検討を行った。

3.3 チタニウムラクトートとウレタンアクリレートのハイブリッド

3.3.1 ハイブリッド膜の合成

3.3.1.1 実験方法

チタニウムラクトート(松本製薬工業製、オルガチックス TC-310)とウレタンアクリルオリゴマー(玄技術研究所製、ウィナップ ST-3)^{15,16)}を表 3.2 に示す重量比率で混合した。次に、この混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡製コスモシャイン A4100、厚さ 100 μm)上に塗布し、100 $^{\circ}\text{C}$ で 30 秒間乾燥した後、高圧水銀ランプ光(アイグラフィックス製 UE001-203、照度 0.25W/cm²)を 90 秒間照射し、厚さ 5 μm の膜を合成した。

作製した合成膜については、表面の耐摩耗性、透明性の評価を行った。表面の耐摩耗性については、JIS-K5600 に則り、塗膜硬度を測定することで評価した。また、透明性については、分光測定器(日本分光製 V-570)を用い、波長が 400-800nm の範囲の光線透過率を測定することで評価した。

Table 3.2. Chemical components and characteristics of photocatalytic layer synthesized by irradiation of urethane acrylic oligomer and titanium lactate.

Chemical components of hybrid solutions	Reference	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Commercial product
	Weight ratio					
Urethane acrylic oligomer [WINUP ST3-A]	100	51	44	38	34	
Titanium lactate [Orgatix TC-310]		49	56	62	66	
Toluene	100					
Isopropyl alcohol		150	176	114	136	
Methyl ethyl ketone		300	352	266	210.8	
Characteristics						
Ti content of hybrid layers (%)	0.0	5.5	6.7	7.8	8.6	
Surface hardness	2H	2H	H	H	HB	under 2B
Transparency [400-800 nm] (%)	82-90	81-91	82-91	81-90	79-90	82-90
Difference of absorbance at wavelength of 660 nm for methylene blue solutions under photo-irradiation for 0-60 min $[100 - \text{Abs}_{60 \text{ min}} / \text{Abs}_{0 \text{ min}} * 100]$ (%)	1.3	0.0	14.8	21.8	26.4	18.2

3.3.1.2 合成膜の評価

合成したハイブリッド膜の耐磨耗性及び透明性に関し、チタニウムラクトートとウレタンアクリルオリゴマーの混合比率の影響を評価した。混合比率を変化させた4種類の合成膜 Sample 1-4、及びリファレンスについて、表面の塗膜硬度、及び光線透過率を測定した結果を表 3.2 に示した。Sample 4(チタン含量;8.6重量%)は、表面の塗膜硬度が HB で、耐磨耗性は良くない。一方、Sample 1-3 及びリファレンスは、良好な耐磨耗性を示し、また光線透過率は 80-90%と透明性も良好であった。Sample 1 及びリファレンスの表面の塗膜硬度は 2H であり、Sample 2 及び Sample 3 の塗膜硬度は H であった。従って、表面の塗膜硬度は、チタニウムラクトートとウレタンアクリルオリゴマーの混合比率に依存することが判った。良好な耐磨耗性を示す合成膜の中では、Sample 3 のチタン含量が最も多かった(7.8 重量%)。

3.3.2 構造

3.3.2.1 実験方法

合成したハイブリッド膜について、微細構造の観察、及び構造分析を行った。微細構造については、SEM(島津製作所製 SSX-550、日立製作所製 S-4300)を使用し、各々加速電圧 15kv、10kv で観察した。チタンの分布状態は、SEM-EDS(日立製作所製 S-2300、堀場製作所製 EMAX-3770)を使用し、加速電圧 10kv で $10 \times 15 \mu\text{m}^2$ の範囲の分析を行った。また、構造分析について

は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、日本分光製 FT/IR-610) を使用し、IR スペクトルを測定して分析を行った。

3.3.2.2 微細構造

図 3.1、図 3.2 は、Sample 3 及びリファレンスの SEM 写真である。Sample 3 の概観は均一で、特にチタン化合物の凝集等は見られなかった。リファレンスに比べると、Sample 3 の方が若干、表面が荒れていた。図 3.3、図 3.4 は、SEM-EDS で分析した Sample 3 及びリファレンスのチタンマッピングイメージである。Sample 3 のチタンマッピングイメージでは、チタンの局在化は見られず、均一に分散していた。検出されたチタン含量は約 8%であったが、これは合成膜を形成する原料混合物の組成とほぼ一致するものであった。一方、リファレンスのマッピングイメージでは、チタンは観測されなかった。

なお、図 3.3、図 3.4 のマッピングイメージで見られる点は、EDS の分解能の関係で点状に出力されているが、チタンの局在化を示すものではない。

従って、Sample 3 は耐摩耗性及び透明性共に良好で、かつチタンも均一に分散されていることが判った。

3.3.2.3 構造分析

図 3.5 は、Sample 3 及びリファレンスの IR スペクトルである。Sample 3 のスペクトルには、Ti-O 由来の吸収が $661\text{-}667\text{cm}^{-1}$ 、及び $612\text{-}617\text{cm}^{-1}$ 付近に観察された。一方、リファレンスのスペクトルには、Ti-O 由来の吸収は観察されな

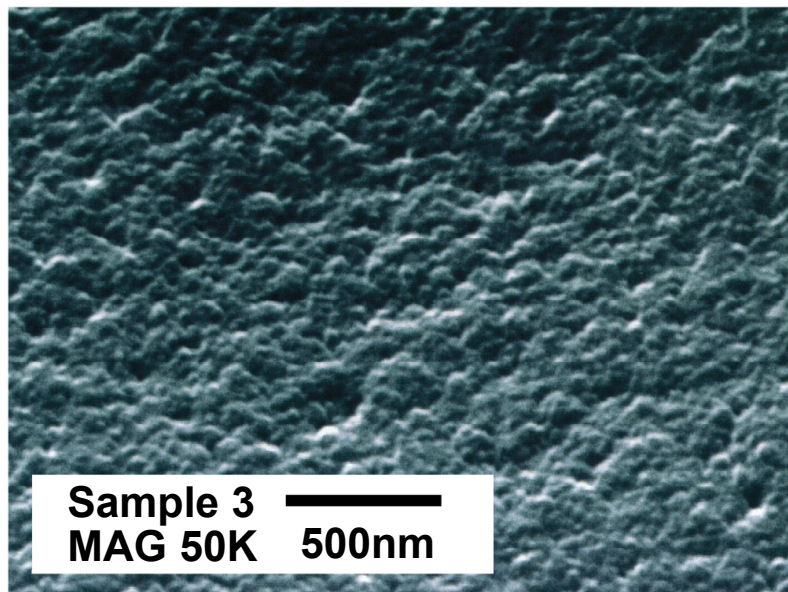
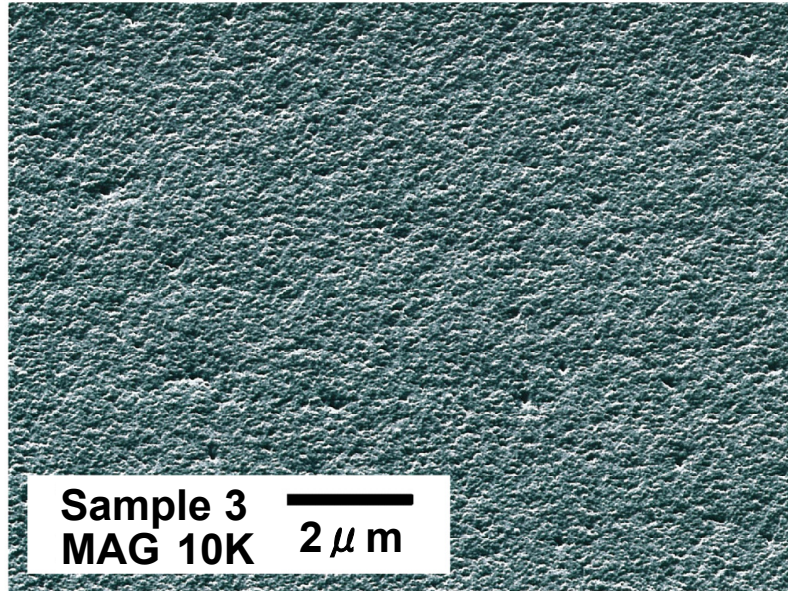


Fig. 3.1. SEM images of the hybrid photocatalyst layer (Sample 3).

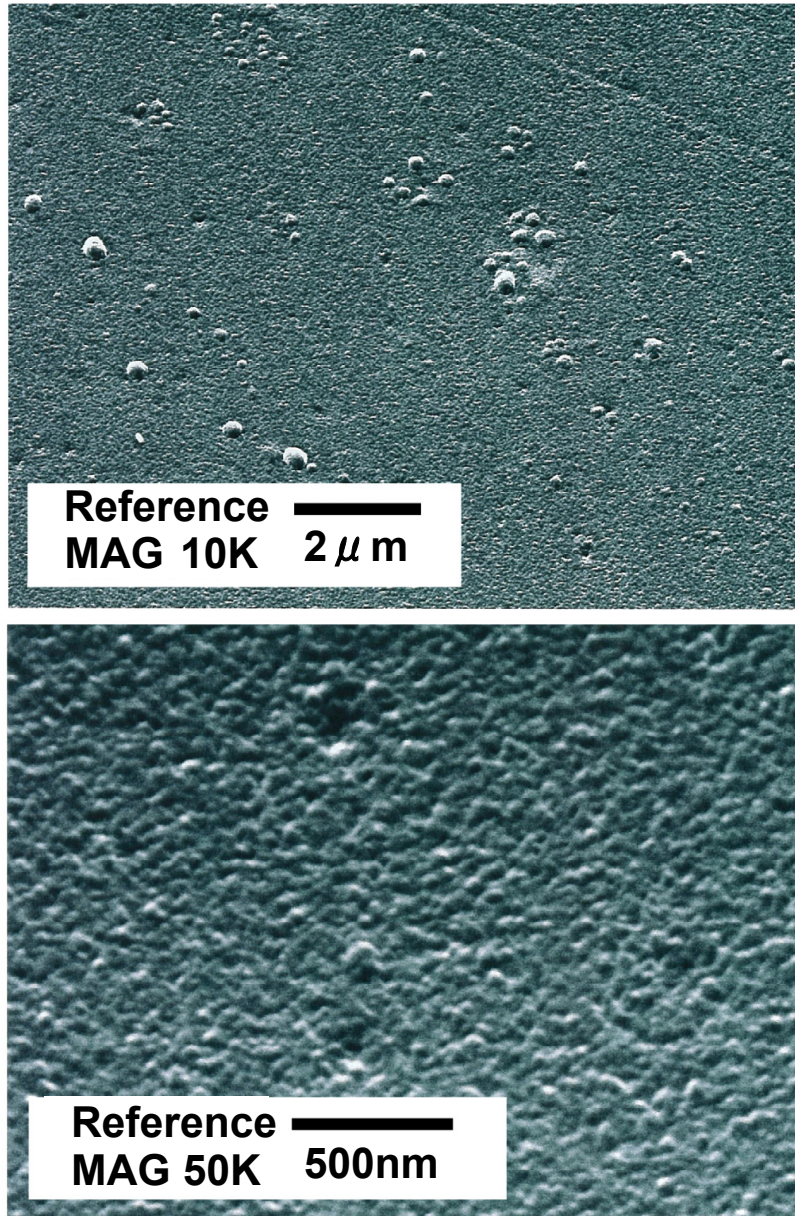


Fig. 3.2. SEM images of Reference (only organic layer).

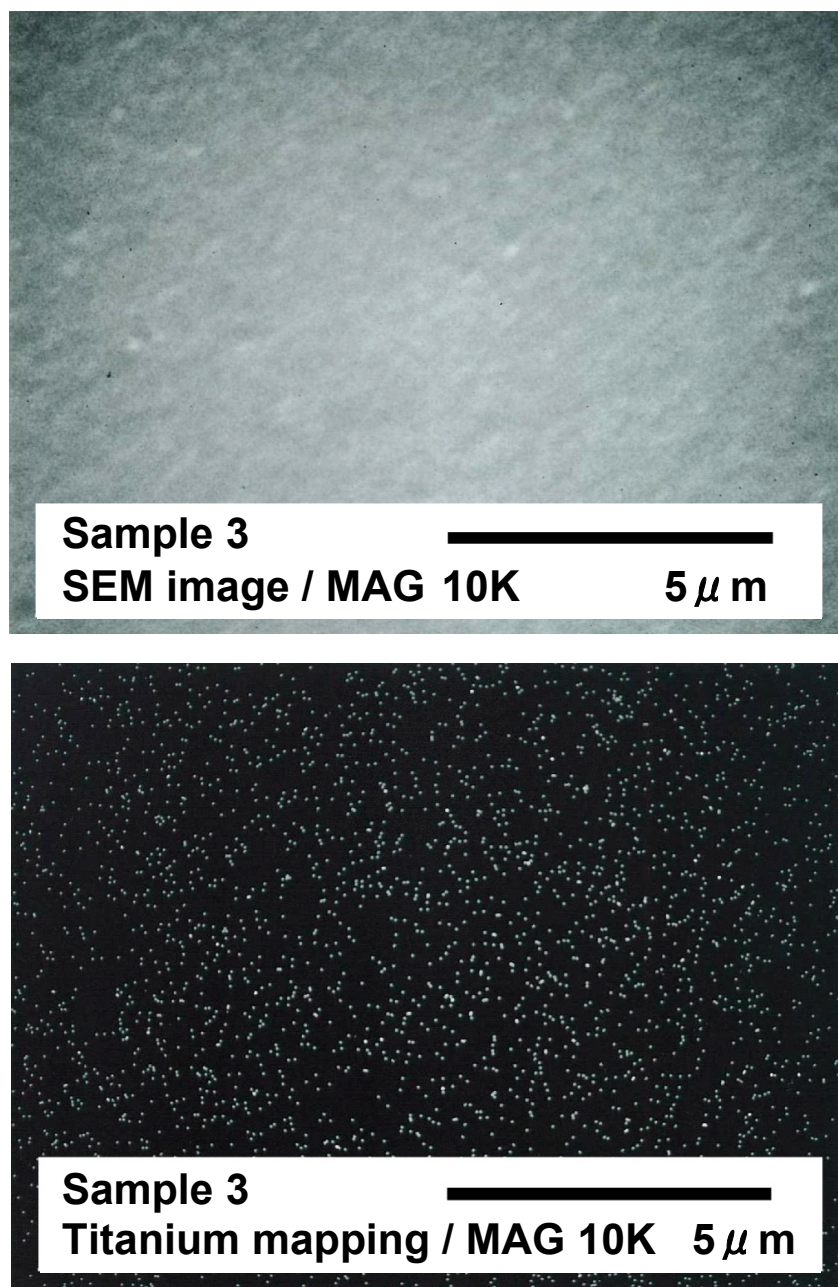


Fig. 3.3. Titanium mapping image of the hybrid photocatalyst layer (Sample3).

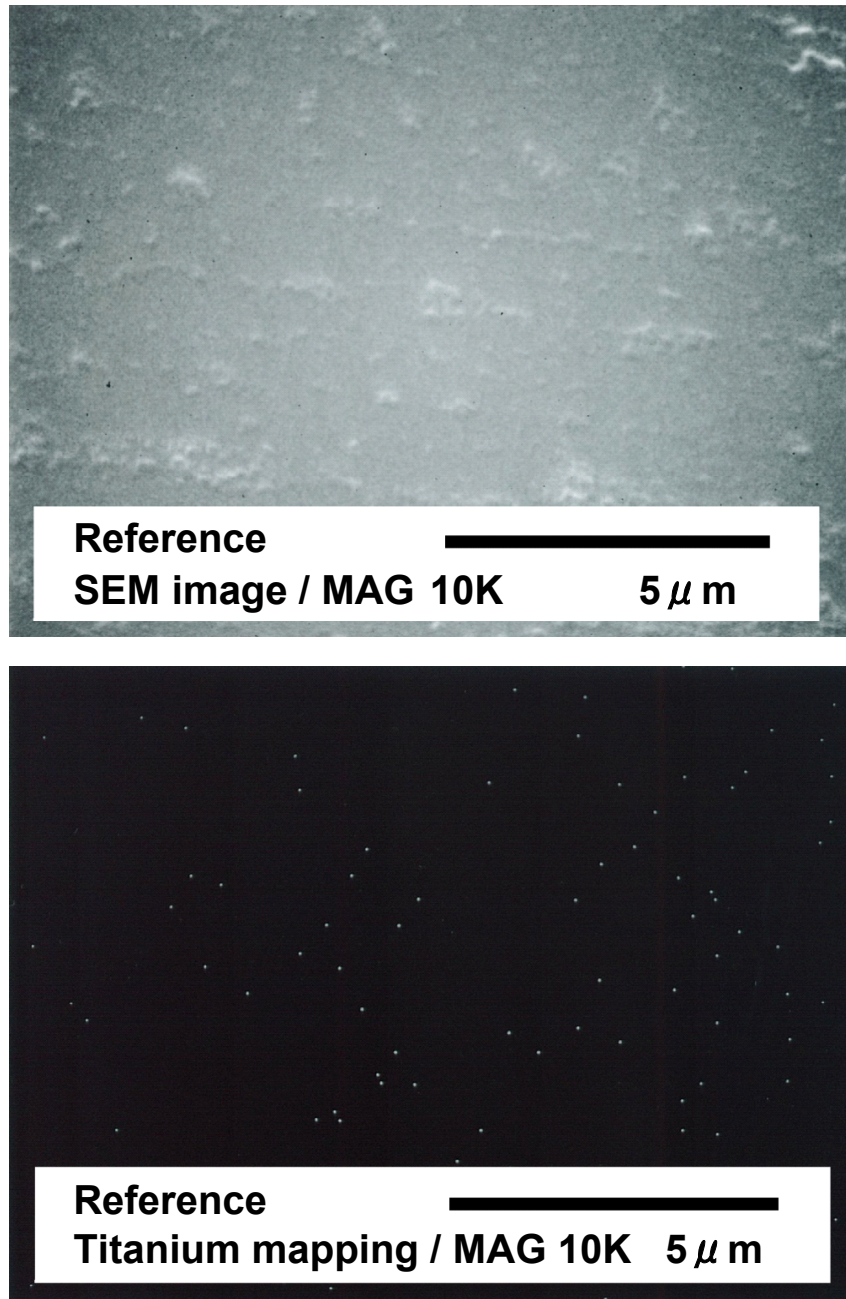


Fig. 3.4. Titanium mapping image of Reference (only organic layer).

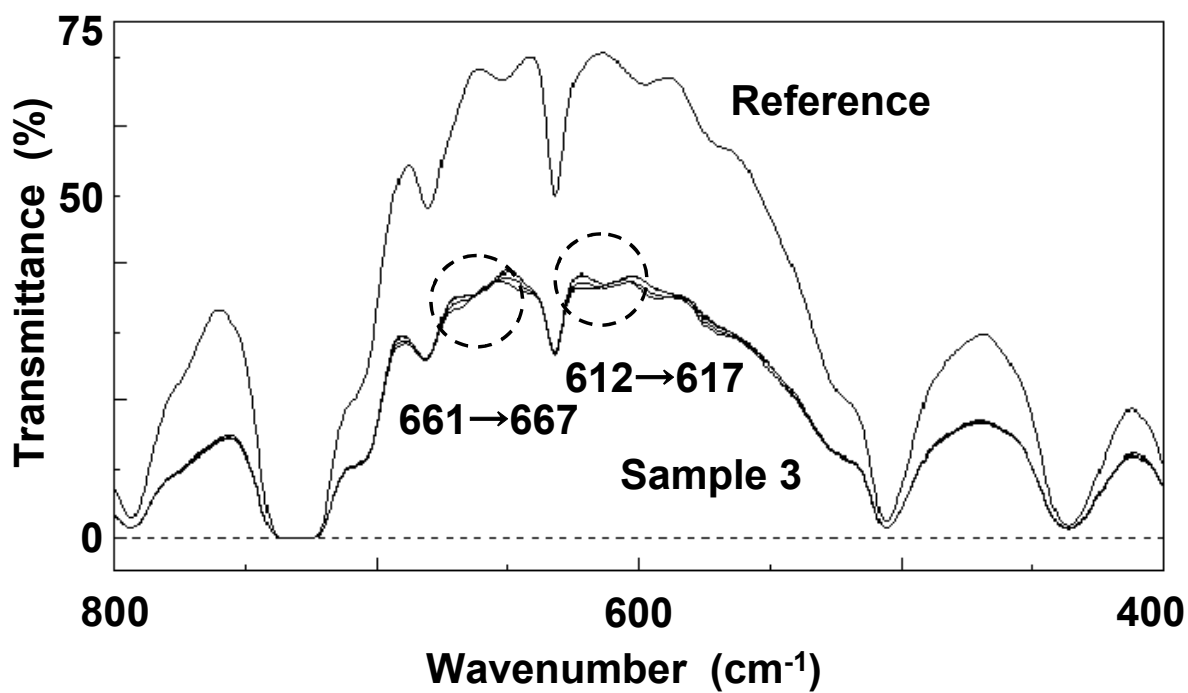


Fig. 3.5. IR spectra of the hybrid layer (Sample 3) and Reference (only organic layer).

った。従って、スペクトル分析の結果、図 3.3、図 3.4 で検出されたチタンは、Ti-O のメタロキサン結合^{14,17)} 由来であることが判った。

3.3.3 ESR による光活性評価

3.3.3.1 実験方法

合成したハイブリッド膜の光活性を評価するため、ESR を用いたラジカル検出を行った。ESR (日本電子製 JES-FE1XG X-band Spectrometer) を用いて、光活性状態で表面に生成されたラジカルを検出した。リファレンスは MgO:Mn²⁺ を使用した。光照射により水との反応で生成されるヒドロキシラジカルはすぐに減衰するので、スピントラップ剤に DMPO を用い、安定な DMPO-OH の ESR シグナルとして検出するスピントラップ法により分析を行った¹⁸⁻²²⁾。蒸留水 (30 μ L) と DMPO (6.54 mg) を混合攪拌した溶液と共に、合成膜試料 (1 \times 35 mm²) を液体用フラット石英セル (内容サイズ; 0.4 \times 4.2 \times 50 mm³) に入れて測定した。試料膜を光活性状態にする際には、メタルハライドランプ光 (ウシオ電機製 US510、波長分布図 2.6 参照) を用いた。

3.3.3.2 ラジカル検出

図 3.6 は、DMPO (2M) が入った蒸留水に Sample 3 を入れ、メタルハライドランプ光を照射したものの ESR スペクトルである。Sample 3 及びリファレンスに 60 秒間、500 秒間光照射したものは、何れも DMPO-OH に由来する 4 つのシグ

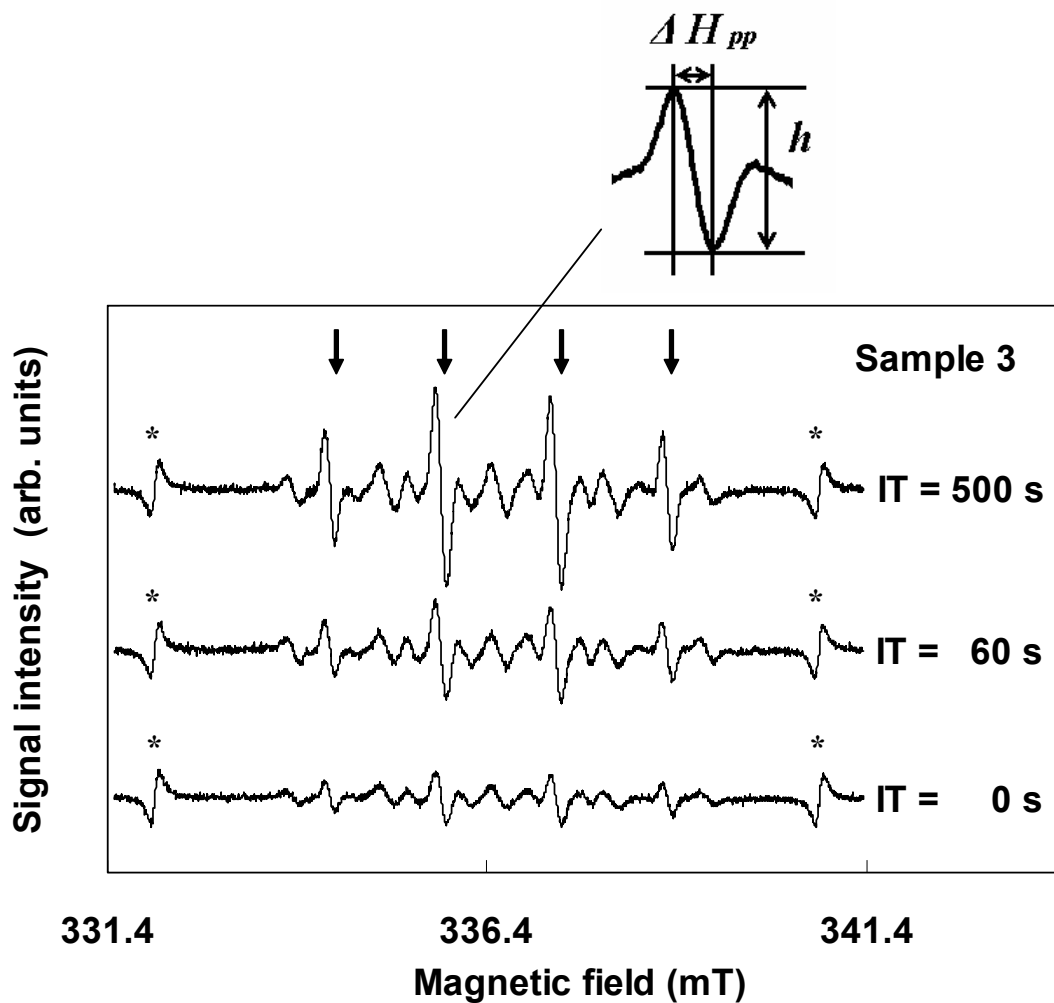


Fig. 3.6. ESR spectra of the hybrid photocatalyst (Sample 3) with 2M-DMPO.

(↓ : Signals of DMPO-OH, IT : Photo-irradiation time, h : The peak-to-peak amplitude of the signal, ΔH_{pp} : The width of the signal.)

ナル ($g=2.005(7)$, $a^N=a^H=1.49$ mT) が $H=334.4, 335.9, 337.4, 338.9$ mT 付近にはっきり見られたが¹⁸⁻²²⁾、リファレンスの方が Sample 3 よりもシグナルは弱い。

これらの DMPO-OH 由来の ESR シグナルの強度は、リファレンス $MgO:Mn^{2+}$ 由来のシグナルに対し、その積分面積 ($h \cdot \Delta H_{pp}^2$) の比を算出することで評価を行った。このとき、 h 、 ΔH_{pp} はそれぞれ、シグナルの振幅、幅を示している²³⁾。光照射時間毎の DMPO-OH のネット検出量については、(3.1)式に則り、光照射前後のリファレンス $MgO:Mn^{2+}$ 由来に対する DMPO-OH の強度比の差から算出した。

$$[DMPO-OH]_{IT=0-500} = [I_{DMPO-OH} / I_{MgO:Mn^{2+}}]_{IT=0-500} - [I_{DMPO-OH} / I_{MgO:Mn^{2+}}]_{IT=0} \quad (3.1)$$

(where $I = h \cdot \Delta H_{pp}^2$, IT: photo-irradiation time)

図 3.7 は、Sample 3 及びリファレンスの光照射で生成された DMPO-OH のネット検出量の変化を示している。Sample 3 は、光照射の時間が長くなるに従って、生成された DMPO-OH の量が増加していた。一方、リファレンスについては、光照射で生成された DMPO-OH の量は少なかった。

以上のことから、ESR を用いてラジカルが検出され、Sample 3 の光触媒活性を確認することができた。従って、チタニウムラクトートとウレタンアクリルオリゴマーの混合物に高圧水銀ランプ光を照射することで合成した有機-無機ハイブリッド膜 Sample 3 は、ポリエチレンテフタレートフィルム上に耐磨耗性及び透明性が良好な光触媒膜が形成されていることが判った。

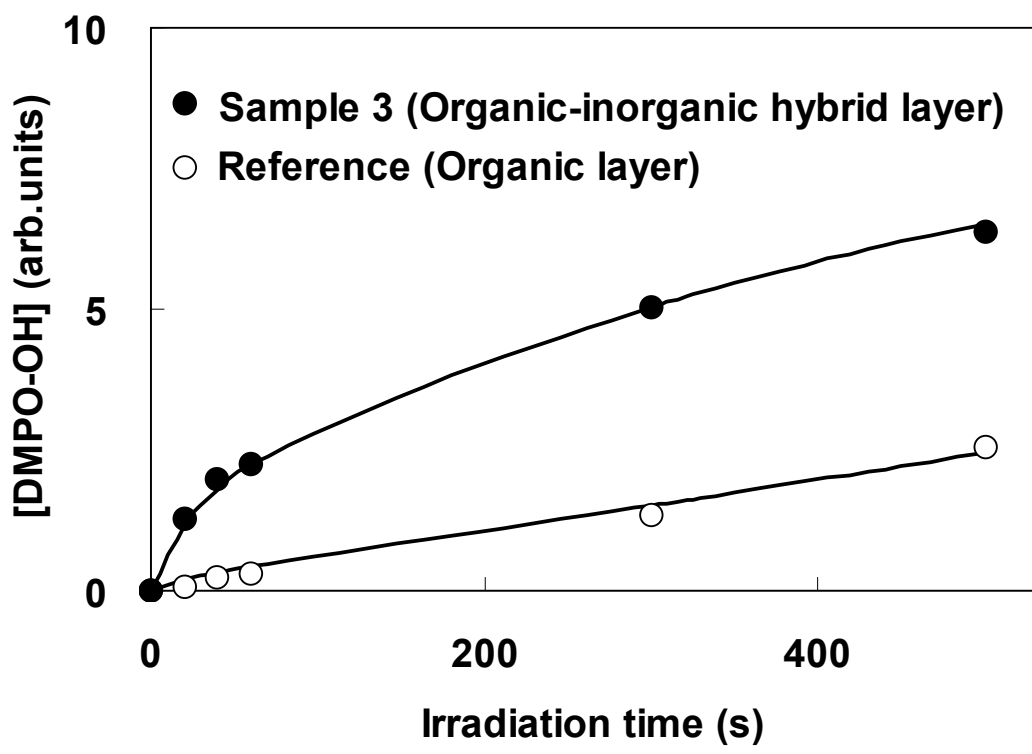


Fig. 3.7. Changes in amount of DMPO-OH for the hybrid photocatalyst (Sample 3) and Reference (only organic layer) with DMPO (2.0 M) during photo-irradiation for 0-500s.

3.3.4 有機物分解性評価による光活性評価

3.3.4.1 実験方法

合成したハイブリッド膜について、メチレンブルーの脱色性を調べることにより有機物分解性を評価し、光活性評価を行った²⁴⁾。10 ppm のメチレンブルー水溶液(1.5 ml)をフラット石英セル(光線透過長;5 mm)に入れ、分光測定器(日本分光製 V-570)で波長 660 nm の吸光度を測定した。試料膜(9×30 mm²)をメチレンブルー水溶液の入ったフラット石英セルに入れ、ブラックライト(27W、波長中心 370 nm、波長分布図 2.6 参照)を 60 分照射した。照射後、試料膜をフラット石英セルから取り除き、再び波長 660 nm の吸光度を測定した。

3.3.4.2 メチレンブルー脱色性評価

合成したハイブリッド膜の光活性に関し、チタニウムラクトートとウレタンアクリルオリゴマーの混合比率の影響を評価した。Sample 1-4 及びリファレンスについて、メチレンブルー水溶液の波長 660 nm の吸光度について、光未照射と照射 60 分の時点での差($100 - \text{Abs}_{60 \text{ min}} / \text{Abs}_{0 \text{ min}} \times 100$)を算出し、表 3.2 に示した。チタニウムラクトートの混合比率が増すに従って、吸光度差が大きくなり、光活性が高くなる傾向が見られた。耐磨耗性及び透明性が良好な Sample 3 の吸光度差は 21.8%であった。一方、光触媒活性を謳った市販品(宇部日東化成製 ハイドラップ)²⁵⁾ の吸光度差は 18.2%であった。従って Sample 3 は、

耐摩耗性及び透明性が良好、かつ高い光触媒活性を持つことが判った。

3.4 まとめ

フレキシブルなプラスチックフィルム上に透明性、及び耐摩耗性の良好な光触媒層を設けたシートは、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として要望されている。そこで、プラスチックフィルムが溶融しない低温処理でも透明性、耐久性、基材への接着性が得られるよう光触媒の材料化を検討し、有機ポリマーとの複合化により、ハイブリッド光触媒膜を合成した。5種類の有機チタン化合物について各々、ウレタンアクリルオリゴマーとの混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、高圧水銀ランプ光照射することでハイブリッド膜を合成したが、この内、チタニウムラクテートとウレタンアクリルオリゴマーからなるハイブリッド膜のみ、耐摩耗性、及び透明性が良好であった。光照射により、ウレタンアクリルオリゴマーの光重合とチタニウムラクテートのゾルーゲル反応が進行し、100℃というかなり低温で合成することができた。ウレタンアクリルオリゴマーの比率が増すに従い、塗膜硬度が向上し、チタニウムラクテートの比率が増すに従い、メチレンブルー脱色性が向上する傾向が確認されたが、チタニウムラクテート／ウレタンアクリレート=38/62(重量比率)の混合物から合成した酸化チタン-有機ポリマーハイブリッド光触媒膜は、透明性、耐摩耗性共に良好で、チタンは均一に分散していた。また、E S Rでヒドロキシラジカルが検出されたことから、光照射によりヒドロキシラジカルが生成されたことが確認でき、光触媒機能をもつことが判った。さらに、メチレンブルー脱色性は市販光触媒シート²⁵⁾に

優り、高い光触媒活性を持つことが確認できた。

このハイブリッド光触媒膜は、フレキシブルで、透明性、及び耐久性の良好な光触媒シートであり、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として利用することが期待できる。特に、 μ オーダーの厚さの膜についてもフレキシブル性と透明性を維持し、耐久性も併せもつことから、床面等の耐摩耗性が要求される用途での利用が大いに期待できる。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也 : 光触媒のしくみ(日本実業出版社), (2000) 150.
- 2) Kuo. W. S : J. Environ. Sci. Health Part A, **35A** No.3 (2000) 419.
- 3) 橋本和仁 : 最新光触媒技術と実用化戦略(ビーケーシー), (2002).
- 4) 高濱孝一, 井上稔 : 松下電工技報, **73** (2001) 87.
- 5) 公開特許番号 H10-44346.
- 6) 公開特許番号 H10-195341.
- 7) 公開特許番号 H11-18589.
- 8) 公開特許番号 H11-347418.
- 9) 公開特許番号 H11-347419.
- 10) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **29** (1994) 5911.
- 11) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **30** (1995) 837.
- 12) K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan and K. Niihara : J. Mater. Sci. Lett., **15** (1996) 913.
- 13) K. Kato, A. Tsuge and K. Niihara : J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 1483.
- 14) K. Kato and K. Niihara : Thin Solid Films, **298**, (1997) 76
- 15) US patent US6372340B1.
- 16) 山村信雄, 中島孝之 : 工業塗装, **192** (2005) 54.
- 17) R. A. Nyquist, R. O. Kagel : The Handbook of Infrared and Raman Spectra

of Inorganic Compounds and Organic Salts, Volume 4 Infrared Spectra of Inorganic Compounds (Academic Press, Inc.) 98.

- 18) 野坂芳雄 : 光化学, **34** (2003) 14.
- 19) Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa and A. Y. Nosaka : Phys. Chem. Chem. Phys., **5** (2003) 4731.
- 20) M. A. Grela, M. E. J. Coronel and A. J. Colussi : J. Phys. Chem., **100** (1996) 16940.
- 21) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone : Chem. Phys. Lett., **376** (2003) 475.
- 22) H. Hidaka, J. Zhao, E. Plzzetti and N. Serpone : J. Phys. Chem., **96** (1992) 2226.
- 23) C. Poole : Electron Spin Resonance (John Wiley & Sons, New York, 1983) 2nd ed., Chap. 12.
- 24) 高見和之, 中曾根隆義, 橋本和仁, 藤嶋昭 : 工業材料, **46** (1998) No. 5, 102.
- 25) 抗菌・防カビ技術ー抗菌・防カビ剤とその応用展開の全容ー (東レリサーチセンター), (2004) 243

第4章

総括

本研究は、酸化チタンとアパタイトを組み合わせたハイブリッド光触媒、及び酸化チタンと有機ポリマーを組み合わせたハイブリット光触媒を対象とし、構造の解析、及び光活性のメカニズムも含めた機能の解析を行った。

酸化チタンはアパタイトと複合化すれば、光触媒機能による分解作用と吸着機能が相乗化でき、暗い環境下でも浄化が可能となり、吸着性能も飽和しなくなるハイブリッド光触媒として、従来の酸化チタン光触媒に比べて高機能な環境浄化材料になる。このようにハイブリッド化することで高機能化された光触媒は非常に興味ある対象であり、第2章では、この酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒を従来の酸化チタン光触媒と比較し、機能解析を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 酸化チタンを擬似体液中で攪拌して、同酸化チタンの表面にアパタイトの結晶を析出させるという複合化技術¹⁻³⁾を用い、ハイブリッド光触媒を合成した。そして同合成物について SEM-EDS で元素分析を行った結果、合成仕込み時のベース酸化チタンに対する擬似体液の比率を変化させることで、酸化チタンを被覆するアパタイトの量を調整できることが判った。
- (2) 合成した酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒について、SEM-EDS、TEM-EDS、XRD で構造、組成の解析を行ったが、TEM 写真で繊維状、SEM 写真で帯状の結晶として観察されたヒドロキシアパタイトが、二次凝集した微粒子状結晶として観察されたアナターゼ型酸化チタン表面を覆っている状態が観察された。
- (3) ESR を用い、DMPO を用いたスピントラップ法⁴⁻⁸⁾により、光触媒反応で生じたラジカルを検出することにより光活性の評価を行ったが、ベース酸化チ

タン ST-01、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の試料共に光照射で生じたヒドロキシラジカルを DMPO-OH として検出することができた。

- (4) 光触媒から生成され、DMPO-OH として検出されるヒドロキシラジカル生成量は、照射光の照度に依存し、照度の低い光を使用した場合には、ベース酸化チタン ST-01 に比べて酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の方が DMPO-OH として検出されるヒドロキシラジカル生成量は少なかった。但し、ある程度の照度のメタルハライドランプ光等を照射した場合には照射初期の生成量に差はみられなかった。
- (5) 光照射を続けた場合にベース酸化チタン ST-01 で見られる DMPO-OH の分解は、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒では抑制されることが判った。
- (6) 酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒は、ベース酸化チタン ST-01 に比べて短波長領域で活性であることが判った。
- (7) 酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒について、メチレンブルーの脱色性⁹⁾を調べることで、吸着能力、及び有機物分解能力の評価を行ったが、酸化チタンの表面をアパタイトで覆うことで吸着能力は向上し、有機物分解能力は差がない結果となった。
- (8) ESR の結果を考慮すると、より照度の低い光を用いてメチレンブルーの脱色性を評価すれば、吸着能力は向上、有機物分解能力は低下という結果になるものと思われる。

一方、実際の材料化という点では、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として、フレキシブルで、透明性、及び耐

久性の良好な光触媒シートが要望されている。現状は基材に用いるプラスチックフィルムに対し、必須である高温焼成ができず、耐久性の乏しいものしか得られていない。そこで、第 3 章では、プラスチックフィルムが溶融しない低温処理でも透明性、耐久性、基材への接着性が得られるよう光触媒の材料化に関する研究を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 基材上に透明な液相原料をコーティング、高温下でゾルーゲル反応させることにより透明で耐久性のある光触媒膜を得る方法¹⁰⁻¹⁴⁾で液相原料の成分として用いられている有機チタン化合物に着目し、同材料を用い、高温を経ることなく、透明で耐久性のある光触媒膜を得る方法について検討した。
- (2) 温度を上げることなく耐久性を得る手段については、光重合により透明で耐久性のある有機ポリマー膜が得られる有機材料^{15,16)}に着目した。同材料は、紫外線照射により硬化することで耐磨耗性に優れた透明な膜を形成することができ、床用の高耐久ワックスとして使用されているウレタンアクリレートである。これら有機チタン化合物とウレタンアクリレートの複合化により、透明で耐久性のある有機-無機ハイブリッド光触媒膜を合成する検討を行った。
- (3) ウレタンアクリルオリゴマーとチタニウムラクトートの混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、高圧水銀ランプ光照射することで合成したハイブリッド光触媒は、光照射により、ウレタンアクリルオリゴマーの光重合とチタニウムラクトートのゾルーゲル反応が進行し、100℃というかなり低温で合成することができた。

- (4) この酸化チタン-有機ポリマーハイブリッド光触媒膜は、透明性、耐磨耗性共に良好で、チタンは均一に分散していた。また、ESR でヒドロキシラジカルが検出され、市販光触媒シート¹⁷⁾よりメチレンブルー脱色性が優っており、高い光触媒活性を持つことが確認できた。
- (5) このハイブリッド光触媒膜は、フレキシブルで、透明性、及び耐久性の良好な光触媒シートであり、建築物、家具、自動車等の各種用途で、簡便に光触媒機能を付与できる手段として利用することが大いに期待できる。特に、 μ オーダーの厚さの膜についてもフレキシブル性と透明性を維持し、耐久性も併せもつことから、床面等の耐磨耗性が要求される用途での利用が期待できる。

参考文献

- 1) T. Nonami, H. Taoda, T. N. Hue, E. Watanabe, K. Iseda, M. Tazawa and M. Fukaya : Mater. Res. Bull., **33** (1998) 125.
- 2) T. Nonami, S. Kato and H. Taoda : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **549** (1998) 147.
- 3) T. Nonami, J. Makino, S. Ohara, S. Kato and H. Hase : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Advances in Environmental Materials 2001. 203.
- 4) 野坂芳雄 : 光化学, **34** (2003) 14.
- 5) Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa and A. Y. Nosaka : Phys. Chem. Chem. Phys., **5** (2003) 4731.
- 6) M. A. Grela, M. E. J. Coronel and A. J. Colussi : J. Phys. Chem., **100** (1996) 16940.
- 7) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone : Chem. Phys. Lett., **376** (2003) 475.
- 8) H. Hidaka, J. Zhao, E. Plzzetti and N. Serpone : J. Phys. Chem., **96** (1992) 2226.
- 9) 高見和之, 中曾根隆義, 橋本和仁, 藤嶋昭 : 工業材料, **46** (1998) No. 5, 102.
- 10) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **29** (1994) 5911.
- 11) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan : J. Mater. Sci., **30** (1995) 837.
- 12) K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan and K. Niihara : J. Mater.

Sci. Lett., **15** (1996) 913.

13) K. Kato, A. Tsuge and K. Niihara : J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 1483.

14) K. Kato and K. Niihara : Thin Solid Films, **298**, (1997) 76

15) US patent US6372340B1.

16) 山村信雄, 中島孝之 : 工業塗装, **192** (2005) 54.

17) 抗菌・防カビ技術ー抗菌・防カビ剤とその応用展開の全容ー(東レリサーチセンター), (2004) 243

謝辞

本研究を行うに当たり、指導教官として種々のご指導を賜りました産業総合技術研究所先進製造プロセス研究部門テーラードリキッド集積研究グループ研究グループ長、兼名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻連携分野助教授加藤一実先生に厚く御礼申し上げます。

さらに本論文をご審査下さり、有益なご助言を頂いた産業総合技術研究所所長代理、兼名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻連携分野教授亀山哲也先生、産業総合技術研究所計測フロンティア部門ナノ標識計測技術研究グループ長、兼名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻連携分野教授小野泰蔵先生、名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻生産循環システム教授種村榮先生に深く感謝致します。

また、ESR スペクトル測定、及びその解析等を行うに当たり、種々のご指導を賜りました名古屋工業大学環境材料工学科教授荒川正徳先生、名古屋工業大学電気電子工学科蛭子博志先生に厚く御礼申し上げます。

また、酸化チタン-アパタイトハイブリッド光触媒の合成、及びその評価等を行うにあたり、ご指導を賜りました中京大学生命システム工学部教授野浪亨先生に深く感謝致します。

また、TEM 観察-EDS 分析を行うに当たり、ご指導を賜りました名古屋工業大学技術部藤本靖孝先生に深く感謝致します。

また、SEM 観察-EDS 分析を行うに当たり、ご指導を賜りましたニチバン株式会社中央研究所山崎利夫氏に深く感謝致します。

最後に、博士後期課程への入学を許可頂き、ご指導、及びご配慮を賜りまし

たニチバン株式会社研究開発部部長比野欣之輔取締役常務執行役員、中央
研究所所長都築良長執行役員に厚く御礼申し上げます。

発表論文及び学会発表

発表論文

[1] S. Ichimura, H. Ebisu, T. Nonami and K. Kato, Jpn J. Appl. Phys. **44** No.7A (2005) 5164, “Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide coated with Apatite”.

公表 :2005 年 8 月 8 日

[2] S. Ichimura, H. Ebisu and K. Kato, Proc. 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology 2005, “Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Layer Photocatalysts”.

受理(審査あり)、公表予定日:2006 年 1 月(添付メール参照)

[3] S. Ichimura, H. Ebisu and K. Kato, J. Mater. Sci., “Synthesis of a transparent hybrid layer photocatalyst having high rubbing resistance”.

投稿(審査中)、公表予定日:2006 年 4 月

国際会議発表


[1] S. Ichimura, H. Ebisu and K. Kato: “Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Layer Photocatalysts”, 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Kaparua, Hawaii (2005), Abstract p169.

学会発表

- [1] 市村周二、蛭子博志、野浪亨、加藤一実:「アパタイト被覆酸化チタンの光活性」、平成 16 年秋季第 65 回応用物理学会学術講演会、講演予稿集 p541
- [2] 市村周二、蛭子博志、野浪亨、加藤一実:「アパタイト被覆酸化チタンの光活性の照射波長依存性」、平成 17 年春季第 52 回応用物理学関係連合講演会、講演予稿集 p698

Proc. 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology 2005

審査結果連絡メール(2005/10/15)

Mail

受信メール: 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology – Decision on Manuscript ID PACRIM6-034

送信者: kzm.kato@aist.go.jp
宛先: 市村 周二
送信済: 2005/10/15 20:36

15-Oct-2005

Dear Mr. Ichimura: Manuscript ID PACRIM6-034 entitled "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Layer Photocatalysts" which you submitted for the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, has been reviewed. The comments of the reviewer(s) are included at the bottom of this letter.

The reviewer(s) have recommended publication, but also suggest some minor revisions to your manuscript. Therefore, I invite you to respond to the reviewer(s)' comments and revise your manuscript.

To revise your manuscript, log into <http://mc.manuscriptcentral.com/pacr6> and enter your Author Center, where you will find your manuscript title listed under "Manuscripts with Decisions." Under "Actions," click on "Create a Revision." Your manuscript number has been appended to denote a revision.

You will be unable to make your revisions on the originally submitted version of the manuscript. Instead, revise your manuscript using a word processing program and save it on your computer. Please also highlight the changes to your manuscript within the document by using the track changes mode in MS Word or by using bold or colored text.

Once the revised manuscript is prepared, you can upload it and submit it through your Author Center.

When submitting your revised manuscript, you will be able to respond to the comments made by the reviewer(s) in the space provided. You can use this space to document any changes you make to the original manuscript. In order to expedite the processing of the revised manuscript, please be as specific as possible in your response to the reviewer(s).

IMPORTANT: Your original files are available to you when you upload your revised manuscript. Please delete any redundant files before completing the submission.

Because we are trying to facilitate timely publication of manuscripts submitted for the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, your revised manuscript should be uploaded as soon as possible. If it is not possible for you to submit your revision in a reasonable amount of time, we may have to consider your paper as a new submission.

Once again, thank you for submitting your manuscript for the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology and I look forward to receiving your revision.

Sincerely,
Dr. Kazumi Kato
Symposium Chair, 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology
kzm.kato@aist.go.jp

Reviewer(s)' Comments to Author:

Reviewer: 1
Comments to the Author

1. Please explain why you use different light source for ESR and methylene blue bleaching experiments.
2. Surface roughness results are not meaningful. What do H and 2H mean? Does it mean the reference surface is twice as hard as the surface of sample A? Is the measurement quantitative? If only qualitative, please describe the results or show some images.
3. The authors claim that Ti is dispersed uniformly in sample A. However, Fig. 3 clearly depicts Ti as dots, not uniform film-like. Perhaps a length scale should be given.

審査結果に対する回答メール(2005/10/24)

Answer to reviewer's comments

Title

Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Layer Photocatalysts

Reviewer's comments 1

Please explain why you use different light source for ESR and methylene blue bleaching experiments.

Answer to reviewer's comments 1

ESR apparatus has a high magnetic field. Because a magnetic field causes a hindrance to the black light, the light is not usable for photoirradiation in the ESR measurement. Then we used the metal halide lamp with optical fiber for photoirradiation in the ESR measurement. Photocatalysts are activated by absorbing the light with a wavelength of 380-400 nm and less. The black light and the metal halide lamp are both suitable for light sources to this reaction. Then we used these lights for ESR and methylene blue bleaching experiments.

The following sentences were inserted in the last of page 3 of the manuscript by using bold red text.

: TiO₂ is photo-activated by irradiation of the UV light with wavelength of 380-400 nm and less. Therefore, both of the black light and the metal halide lamp are suitable for the photo-activation of TiO₂.

Reviewer's comments 2

Surface roughness results are not meaningful. What do H and 2H mean? Does it mean the reference surface is twice as hard as the surface of sample A? Is the measurement quantitative? If only qualitative, please describe the results or show some images.

Answer to reviewer's comments 2

H and 2H are grade for evaluating surface hardness by using Japanese Industrial Standards. These are not grade for evaluating surface roughness, and 2H is not twice as hard as H. JIS K5600-5-4 is a standard to evaluate surface hardness. The degree of generated damage by scratching the surface with pencils was measured.

'JIS-K5600' was changed to 'Japanese Industrial Standards (JIS K5600)' at the middle of page 2 of the manuscript by using bold red text.

Reviewer's comments 3

The authors claim that Ti is dispersed uniformly in sample A. However, Fig. 3 clearly depicts Ti as dots, not uniform film-like. Perhaps a length scale should be given.

Answer to reviewer's comments 3

A dot of Fig. 3 is not identical to the localization of Ti. It relates to the resolution of EDS. The Ti localization was not detected in the mapping image of Sample A, and this result explains that Ti dispersed uniformly.

受理連絡メール(2005/10/26)



Mail

受信メール: 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology – Decision on
Manuscript ID PACRIM6-034.R1

送信者: kzm.kato@aist.go.jp
宛先: 市村 周二
送信済: 2005/10/26 21:34

26-Oct-2005

Dear Mr. Ichimura:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Layer Photocatalysts" in its current form for publication in the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,

Dr. Kazumi Kato

Symposium Chair, 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology
kzm.kato@aist.go.jp

Reviewer(s)' Comments to Author: