

- 経常研究 -

# 機能性超微粒子材料の開発と応用に関する研究

研究開発科 狩野伸自  
 研究開発科 阿部久雄  
 九州大学大学院 北條純一

## 1. はじめに

光触媒は光のエネルギーを吸収してはたらく触媒で、光の照射だけで有毒な化学物質を水や炭酸ガスにまで分解することができる。その応用範囲は広く、環境浄化材料としても注目を浴びている。現在、最も一般的な光触媒は酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）で、安価で耐久性に優れ、資源的に豊富で入手しやすく食品添加物としても利用されている。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルッカイトという3種類の結晶形があり、このうちアナターゼが最も光触媒活性を示すと言われている。光触媒用として市販されている試料のほとんどがアナターゼ型の結晶形になっている。光触媒の技術は世界でも日本が最も先行しており、今後光触媒性能評価試験の標準化が進められ、ナノテクノロジー分野と環境分野で産業化が加速されると期待されている。

本研究では、高純度シリカ製造工程の副生成物として廃棄されている非晶質なシリカ微粒子の表面に、チタンアルコキシド溶液の加水分解により表面被覆を施し、熱処理を施すことで、液相中で高い光触媒活性を示す機能性超微粒子材料を開発した。本稿は、得られたチタニア被覆シリカ微粒子の光触媒活性とその応用事例について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 チタニア被覆シリカ微粒子の作製

光触媒機能を示すチタニア被覆シリカ微粒子粉末は、図1に示すフローで作製した。未処理の非晶質シリカ微粒子（以下シリカ微粒子）を無水アルコール溶液に加えて懸濁液とし、これにチタニウムテトライソプロポキシド（以下アルコキシド）溶液を加えて混合後、室温で蒸留水を加え、アルコキシドを加水分解させ、シリカ微粒子表面を被覆後に遠心分離機で固液分離した。その後乾燥した後、600 ~

1300 で酸化もしくは還元雰囲気により焼成し、粉末試料を得た。

### 2.2 光触媒活性（色素分解能力）の評価

得られた試料を、所定量（20mg）秤量し、暗所で0.05 mMに希釈したメチレンブルー水溶液（100ml）中に加えて、マグネットスターラーで撹拌しながら0.045mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を4時間照射した。この懸濁液を3000rpm × 25分の条件で固液分離し、得られた上澄液のメチレンブルー濃度を自記分光光度計により測定し、反応前後の濃度変化から、試料の色素分解能力を評価した。なお、紫外線を照射しないときの濃度変化によりメチレンブルーの試料表面への吸着分を補正した。

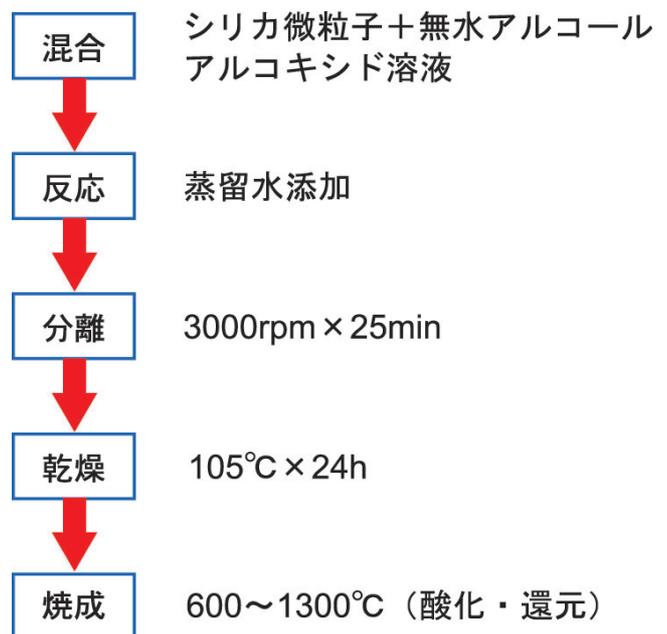
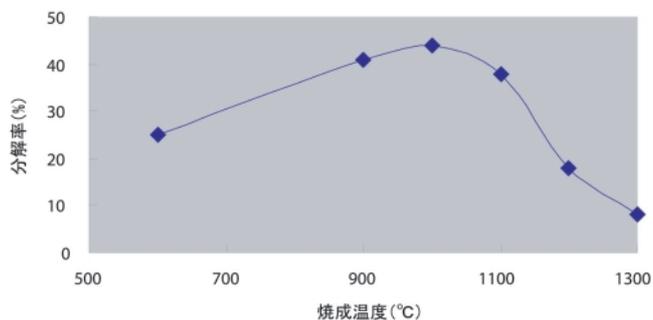


図1 チタニア被覆シリカ微粒子の表面被覆フロー



メチレンブルー濃度： 0.05 mM      試料濃度： 0.20 g/L  
 紫外線強度： 0.045 mW / cm<sup>2</sup>      反応時間： 4 h

図2 チタニア被覆シリカ微粒子の焼成温度と色素分解率の関係

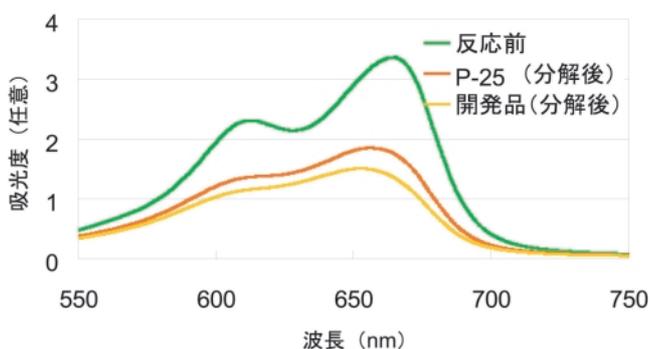


図3 メチレンブルー溶液の吸光度測定結果

### 3. チタニア被覆シリカ微粒子の焼成温度と光触媒活性評価

熱処理温度の光触媒活性への影響を調べる為、種々の温度で熱処理した試料の光触媒活性を調べた。その結果を図2に示す。1000 で焼成した試料が最も高い色素分解能力を示した。1000 より高温側で焼成した試料はシリカガラスの初期焼結が観察され、急激に比表面積が減少している為、分解率が低下していると考えられる。さらに標準試料であるP-25（デグサ社）粉末と比較した場合、色素分解能力が高い粉末を開発することができた（図3）。



図4 試作品の一例  
 （粉末（右上）・押し出し成形品（右下）・鑄込み成形品（左上下））

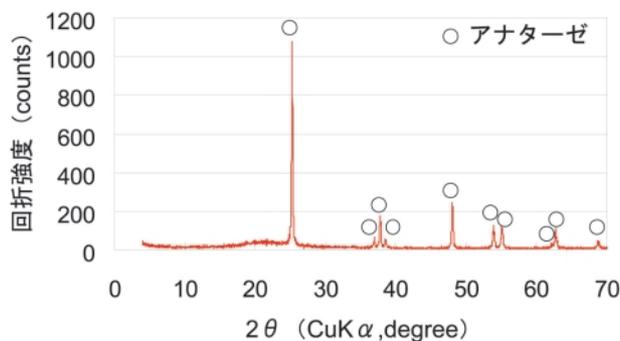


図5 1200 で焼成した粉末のX線回折パターン

### 4. チタニア被覆シリカ微粒子粉末とセルロースを用いた多孔質体の作製

チタニア被覆シリカ微粒子粉末と結晶セルロースを混合し、押し出し成形機や石膏型を利用して、押し出し成形品と鑄込み成形品を作製した。大気中、1000 で焼成後の試作品の一例を図4に示す。1000 で焼成しているにも関わらず、異臭や黒煙もなく、成形性にも大きな歪みもなく問題は見られなかった。



図6 非晶質シリカ微粒子の電子顕微鏡写真

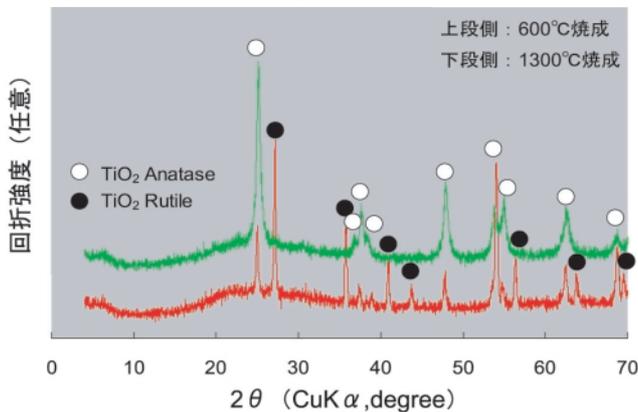


図7 種々の温度で処理した粉末X線回折パターン

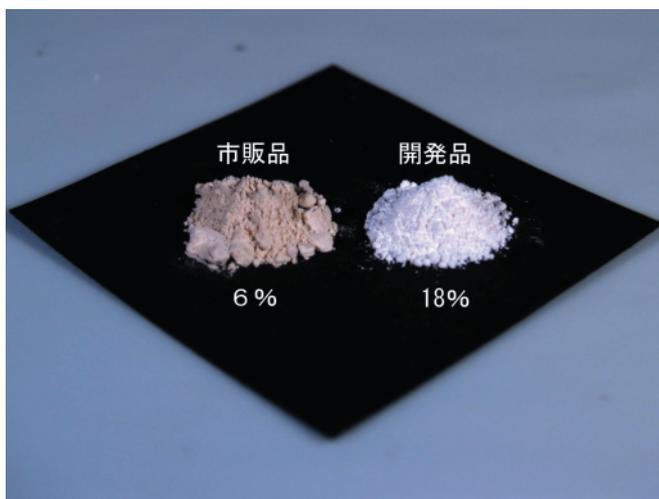


図8 1200 焼成後の粉末  
(図中の数字は色素分解率)

### 5. 高温型光触媒微粒子の開発

酸化チタンは、一般的に約900 以上の温度を施すと低温で安定相を示すアナターゼ相が、高温で安定相であるルチル相へ変態することが知られている。更に超微粒子粉末になればなるほど低温での変態作用が促進される。著者らは、高温用光触媒微粒子粉末の開発を行い1200 で焼成しても単一のアナターゼ相を保持した粉末を開発することができた(図5)。シリカ微粒子は図6に示すように球状で粒径が10~300nm(平均粒子径100nm)である。SiO<sub>2</sub>として99.3%と純度が高く、X線回折ではピークは存在しないことから非晶質であることが確認された。600 と1300 の酸化焼成した粉末のXRD測定結果を図7に示す。図から600 で焼成した粉末も1300 で焼成した粉末も、低温型のアナターゼ相が生成していることが確認できた。シリカ微粒子の表面に担持されたチタンははじめ水酸化物になっているが加熱によって脱水し、酸化チタンとなる。酸化チタンの結晶は低温ではアナターゼ相であるが、600 程度に加熱するとルチル相に変化するものが現れる。今回は1300 で熱処理を行ってもアナターゼ相が残存したことから酸化チタンの担体であるシリカ微粒子が何らかの変態抑制効果を持っていたものと考えられる。

市販品(単一アナターゼ相)を1200 で焼成すると全てルチル相に変態して黄色味を示し、塊状になるが、開発した粉体は着色も塊状化も認められなかった(図8)。今後は高温焼成製品への機能性付与を検討し製品化を目指すことにしている。

### 6. 期待される応用例(養殖海水中の病原虫の抑制)

#### 6.1 光触媒の利用と養殖業の問題点

光触媒の応用として、著者らは養殖海水の浄化利用も試みている。紫外線照射による養殖海水中の一般細菌の滅菌も行っているが、現在とらふぐ養殖で病原虫(アミルウージニウム)(図9)が繁殖して問題となっている。シストと呼ばれる卵は3日間程度で最高256個の細胞分裂を行い急速に増殖することが分かっている。既存の滅菌装置である、オゾンや紫外線照射で殺菌・殺虫を行っているが不十分な状態である。海水中では光触媒の剥離を抑制できる光触媒製品が少ない為、焼結体を試作して紫外線を照射しながら海水中の病原虫の抑制を試みた。



図9 養殖海水中のシスト（写真中央）の光学顕微鏡写真

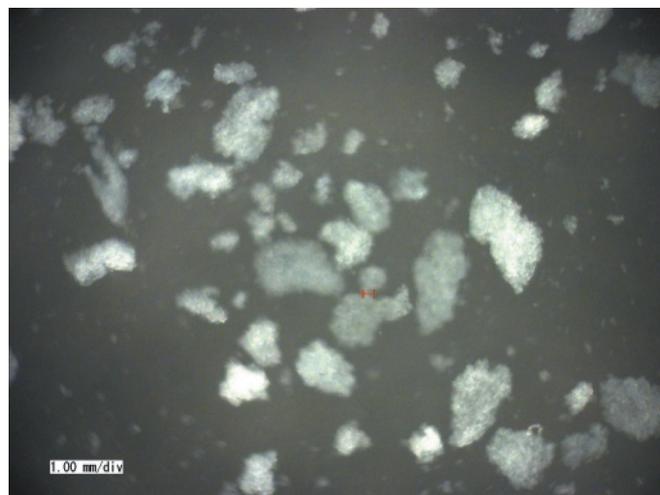


図10 紫外線照射後の養殖海水中の光学顕微鏡写真

## 6.2 光触媒焼結体による病原虫の抑制試験

アミルウージニウムのシストが入った海水は、予め長崎県水産試験場にて培養したものをを用いた。光触媒焼結体の抑制効果を確認するために板ガラスの上に、紫外線照射のみの海水と光触媒焼結体と紫外線を併用して処理した海水（図10）を用いた。各海水を板ガラス上に所定量滴下し、紫外線（254nm：4mW/cm<sup>2</sup>）を10秒間照射した。その結果、紫外線照射のみの海水では、シストを確認したが光触媒焼結体と紫外線照射を併用して処理した海水には、シストの確認が出来なかった。光触媒反応を利用して、低コストで魚類や人間にも無害な養殖システムの確立が切望されている状況である。今後は光触媒機能の定量化と病原虫以外の細菌に対しても光触媒反応を利用した海水浄化システムの構築を目指すことにしている。

## 7. ま と め

(1)1300 で焼成しても、低温で安定相のアナターゼ相を保持したチタニア被覆シリカ微粒子粉末を作製することが出来た。

(2)P-25粉末と比較して、色素分解能力の高いチタニア被覆シリカ微粒子粉末を作製することが出来た。1000 で焼成したチタニア被覆シリカ微粒子粉末が最も高い色素分解能力を示した。

(3)チタニア被覆シリカ微粒子粉末と結晶セルロースを混合して使用することで、焼成しても異臭や黒煙を出さずに、多孔質体を作製することが出来た。

(4)チタニア被覆シリカ微粒子粉末を1200 で焼成しても、単一のアナターゼ相を保持した粉末を作製することが出来た。1200 で焼成したチタニア被覆シリカ微粒子粉末の色素分解能力は市販品と比較しても3倍以上高い色素分解能力を示した。

(5)チタニア被覆シリカ微粒子粉末を焼結体にして、紫外線と併用した場合、養殖海水の病原虫を抑制できる可能性があることがわかった。