

— 経常研究 —

高活性複合型光触媒の開発

研究開発科 狩野伸自・木須一正
陶磁器科 山口英次・小林孝幸

要 約

本研究では、県内企業より排出されるシリカ粉末の表面に酸化チタンを被覆した粉末（以下、チタニア被覆シリカ粉末）を調製した。チタニア被覆シリカ粉末の光触媒活性は、メチレンブルーの吸光度変化から算出したメチレンブルー分解率から評価した。チタニア被覆シリカ粉末の調製の際に使用する溶媒を変えると粉体特性が変化した。メタノールで調製したチタニア被覆シリカ粉末は、最も高い光触媒活性を示した。チタニア被覆シリカ粉末を含む転写紙をガラス表面に焼付けて試料とした。その試料と紫外線を利用して、藻類の指標物質であるクロロフィル a を初期濃度の約50%まで減少することができた。紫外線のみでは、初期濃度に近い値を推移した。

キーワード：シリカ、チタニア、光触媒、メタノール、転写紙、クロロフィル a

1. はじめに

半導体製造用チラー（以下、冷却水循環装置）の水は、シリコンウェハの加工工程において使用されている。冷却水循環装置は、主に閉鎖空間のクリーンルームに設置されており、循環水の温度を一定に制御している。冷却水循環装置を稼動すると、短期間で藻類等が増殖し、装置配管内部や熱交換器に付着する場合がある。この結果、循環水の流量が変化し、熱交換効率を低下させて、精密な温度制御ができない状態となる。このことが原因で、半導体製品の歩留まりを低下させている。現在、冷却水中の菌類や藻類の増殖抑制対策としては、冷却水に薬剤を添加して管理している。

近年、地球規模の温暖化や環境変化等により、各種製造メーカーは、環境に配慮した製品開発に取り組んでいる。環境負荷を低減する方法の1つとして光触媒技術も検討されており、光触媒を利用した水質浄化の研究が行われている^{1,2)}。

光触媒(酸化チタン)は、光(紫外線)のエネルギーを吸収すると価電子帯にあった電子が励起され、電子は酸素と反応し、電子が抜けた後の正孔(ホール)は水と反応して、それぞれ活性酸素を生成する。光触媒表面に有機物が存在すると、生成した活性酸素

により酸化分解反応が進むことが知られている³⁾。

当センターでは、これまでに県内企業から排出されるシリカ粉末を利用して、チタニア被覆シリカ粉末の開発を行ってきた⁴⁾。この粉末は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相(アナターズ)が残存することを確認しており⁵⁾、メチレンブルーを分解する能力やアセトアルデヒドガスを分解する能力を有している。

本研究ではこれまでに、チタニア被覆シリカ粉末を利用した水質浄化製品を開発するため、循環水中の藻類を減少できる光触媒を県内企業と共同研究で行ってきた。その結果、藻類に対してより高活性な光触媒の開発が必要であることがわかった。

そこで今年度は、以下の項目について検討した。
(1) 更なる光触媒活性の向上を目的として、チタニウムアルコキシドの加水分解の際に使用する溶媒に着目し、溶媒のみを変えて調製したチタニア被覆シリカ粉末の粉体特性への影響について検討した。
(2) チタニア被覆シリカ粉末を含む転写紙を利用した試料の作製とその試料と紫外線を利用し、藻類(指標物質：以下、クロロフィル a)の増殖を抑制することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 チタニア被覆シリカ粉末の調製

県内企業から排出される結晶質シリカ(以下、石英)粉末表面に、酸化チタンを被覆した。石英粉末は、それぞれ各種アルコール(和光純薬工業株式会社製試薬特級:メタノール、エタノール、1-プロパノール)と蒸留水に所定量添加した後、チタニウムテトライソプロポキシド溶液(関東化学株式会社製)を添加した。その後、蒸留水を加えて加水分解反応を行った。加水分解反応は、大気中、室温で300 mlの三角フラスコで30分間マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら行った。石英粉末の重量は3gで固定し、各種溶媒の容量は100 mlで固定した。チタニウムテトライソプロポキシド溶液の添加量と蒸留水の添加量はそれぞれ11.7 mlと100 mlで固定した。反応後の生成物は遠心分離機を用いて固液分離した。分離した固体分は、室温で48時間乾燥した。乾燥した粉末は、結晶化するため、775℃で10分間保持した後、降温した。図1に、チタニア被覆シリカ粉末の調製方法を示す。

2.2 チタニア被覆シリカ粉末を含む転写紙を利用した試料の作製

室温で48時間乾燥した後の粉末とオイル等を混練してペースト状にした。ポリエステル製のスクリーン上にペーストをのせ、のり剤を塗布した台紙に転写した。転写した部分を固定するため、その上部に、オーバープリントラッカーを被覆して転写紙(以下、チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙)を作製した。また、無機顔料粉末と室温で48時間乾燥した後の粉末を所定量混合した転写紙(以下、無機顔料含有転写紙)も同様に作製した。各種転写紙を、所定の大きさに鋏で切り、水に浸し、剥離したフィルムを板ガラス(松波硝子工業株式会社製:縦40mm×横40mm×厚さ1mm)とガラス管表面に貼り付けて50℃で24時間乾燥した後、750℃で酸化焼成して試料を得た。

2.3 特性評価

2.3.1 光触媒活性評価

チタニア被覆シリカ粉末の光触媒活性は、暗所で4時間攪拌後のメチレンブルーの吸着率と紫外線を照射しながら4時間攪拌後のメチレンブルーの減少率から算出したメチレンブルー分解率により評価し

た。

メチレンブルーの吸着率は、調製した50 μ Mメチレンブルー溶液の吸光度と暗所で4時間攪拌後のメチレンブルー溶液の吸光度から求めた。

メチレンブルーの減少率は、暗所で4時間攪拌後のメチレンブルー溶液の吸光度と紫外線で4時間攪拌後のメチレンブルー溶液の吸光度から求めた。

メチレンブルー溶液の吸光度は、自記分光光度計(Hitachi U-3300)で550 nmから750 nmの範囲を測定し、664 nmの最大ピーク位置を用いた。

20 mgの各種粉末を、300 mlの石英ガラスビーカーに入れ、その後、50 μ Mのメチレンブルー溶液100 mlを加えた。はじめにメチレンブルーの吸着率を評価する為、調製直後のメチレンブルー溶液を自記分光光度計で測定した。そして暗所で4時間マグネチックスターラーを用いて攪拌した。その後混合物は、遠心分離機にかけた後、メチレンブルー溶液の上澄み液を分取し、自記分光光度計で測定した。次にメチレンブルーの減少率を評価するため、混合物は攪拌しながら紫外線(主波長365 nm:6W×2)を4時間照射した。その後、混合物を遠心分離機にかけた後、メチレンブルー溶液の上澄み液を分取し、自記分光光度計で測定した。

2.3.2 粉体特性評価

焼成した粉末の結晶相は、粉末X線回折装置(CuK α , 40kV, 30mA: PANalytical PW1825)

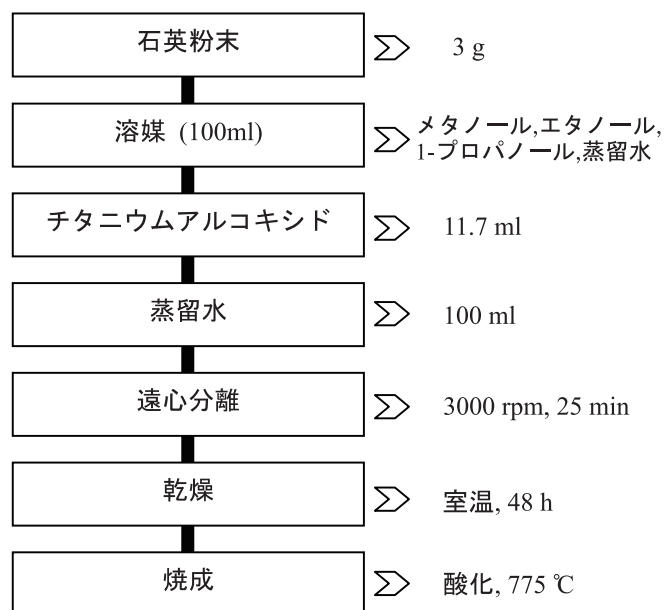


図1 チタニア被覆シリカ粉末の調製方法

を用いて同定した。アナターズ相(101)の結晶子径は、半価幅を利用し、Scherrer式を用いて決定した。チタニア被覆シリカ粉末の酸化チタン含有量を確認するため、蛍光X線分析装置(PANalytical MagiX PRO)を用いてチタンとシリコンを分析し、 TiO_2 と SiO_2 含有量を算出した。チタニア被覆シリカ粉末の比表面積は、窒素吸着によるBET法により、全自動ガス吸着測定装置(Quantachrome AUTOSORB-1)を用いて測定した。

2.3.3 クロロフィル a の減少能力評価

チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を利用して作製した試料と紫外線(主波長254 nm:6W×1)を利用して、循環水中のクロロフィルaの減少能力を約40日間調査した。図2に循環水槽の水質浄化フローを示す。一定の温度に保持した水を循環した水槽(水温26℃, 循環総水量85 L)に試料と紫外線ライトを設置した。紫外線の照射条件は、1回あたり30分間照射し、1日に4回照射した。紫外線の照射時刻は、6時、12時、18時、24時とした。これと同時に、紫外線ライトのみを設置した水槽を別に作製し、同様な水質浄化フローでクロロフィルaの減少能力も調査した。クロロフィルa濃度を評価するための循環水は500 ml 分取した。それぞれの循環水中のクロロフィル a 濃度は、90%アセトン水溶液を対照にして、波長750,664,647,630 nmにおける抽出液の吸光度を自記分光光度計(Hitachi U-3300)で測定して求めた。

3. 結果及び考察

3.1 チタニア被覆シリカ粉末の結晶相

図3は各種溶媒で調製し、酸化焼成したチタニア被覆シリカ粉末のX線回折パターンを示す。アルコールで調製した粉末の酸化チタンの結晶相は、単一のアナターズ相を示した。蒸留水で調製した粉末は、アナターズ相とルチル相の混相を示した。各種チタニア被覆シリカ粉末のアナターズ(101)の半価幅は、メタノール 0.21, エタノール 0.23, 1-プロパノール 0.24, 蒸留水 0.21であった。結晶子径はそれぞれ、メタノール43 nm, エタノール39 nm, 1-プロパノール37 nm, 蒸留水43 nmであった。最も大きな結晶子径を示したのは、メタノールと蒸留水で調製した粉末であった。

3.2 チタニア被覆シリカ粉末の粉体特性

表1に、各種溶媒で調製したチタニア被覆シリカ粉末の粉体特性を示す。調製した粉末の比表面積は、4.0~16.9 m^2/g であった。その中で最も小さい比表面積を示したのは、蒸留水を溶媒にした粉末であった。酸化チタンの含有量は、36.6~57.2 mass%であった。特に、蒸留水で調製した粉末は、チタニウムアルコキシドから酸化チタンへの収率が約70%と最も低い値を示した。メチレンブルー分解率は、メタノールで調製した粉末が最も高い分解率を示した。この理由としては、酸化チタンの結晶相のアナターズが単一相を示していることと、結晶子径が大きいことが考えられる。熱処理によって、アナターズの結晶子径が大きくなるにつれて、欠陥の少ない酸化チタンが生成したと考えられる。

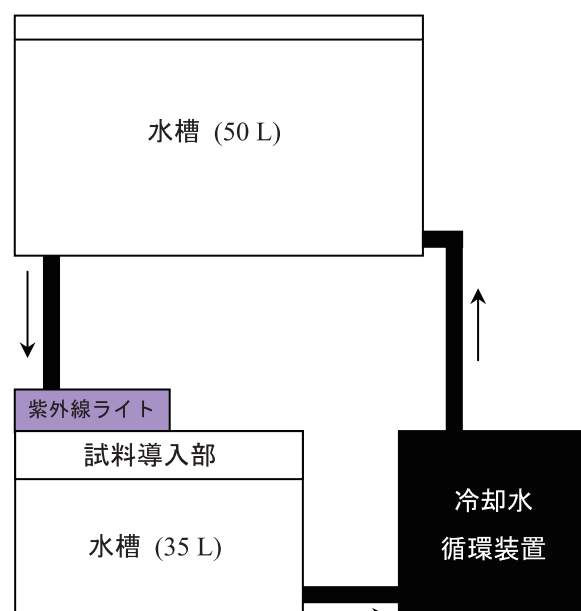


図2 試料と紫外線を利用した水質浄化フロー

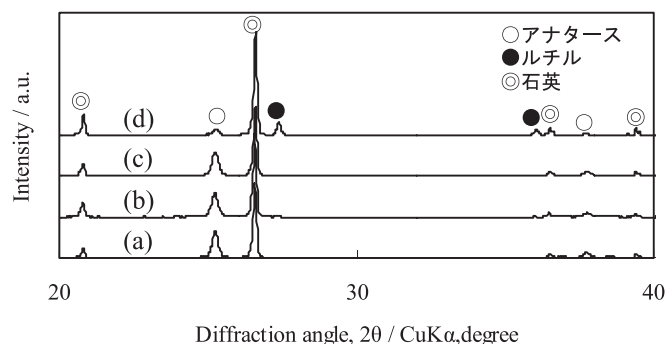


図3 チタニア被覆シリカ粉末のX線回折パターン
(a)メタノール,(b)エタノール,(c)1-プロパノール,
(d)蒸留水

特に液相中では、酸化チタンの結晶性を高くすることで、電子と正孔(ホール)の再結合が抑制され、光触媒反応の効率が向上した結果、メチレンブルー分解率が向上したと考えられる。

以上のように溶媒を変えるだけで粉体特性が変化することがわかった。これは、チタニウムテトライソプロポキシドの加水分解速度が変化しているため、シリカ粉末上に堆積した酸化チタンの結晶相や光触媒活性が変化していると考えられる。今回使用した溶媒の中で、メタノール中で加水分解したチタニウムテトライソプロポキシドが、最も加水分解速度が遅かったと考えられる。この理由としては、メタノールは、他のアルコールに比べて水に対して最も親和性があると考えられる。そのため、蒸留水が添加された際に、蒸留水の活量(反応性)が低下しているため、加水分解速度が最も遅くなっていると考えられる。

3.3 転写紙を利用した試料の作製

無機顔料含有転写紙を平面形状のガラス表面に貼り付けた試料とチタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を円筒形状のガラス表面に貼り付けた試料を、酸化焼成後の外観写真を図4に示す。無機顔料の種類を変えることで、5種類の試料を作製することができた。円筒形状のガラス表面にも、均一に膜を焼き付けることができた。全ての試料において、目視では膜の亀裂は見られなかった。

3.4 循環水中のクロロフィル a 減少能力評価

チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を利用して作製した試料(縦40mm×横40mm×厚さ1mm:4枚)と紫外線を利用した場合のクロロフィル a 濃度と紫外線のみを利用した場合のクロロフィル a 濃度の経時変化を図5に示す。試料と紫外線を利用した場合、クロロフィル a 濃度は、紫外線照射時間が約40時間で初期濃度の約50%まで減少した。その後は、大きな変化を示さず、一定の濃度を維持したまま推移した。一方、紫外線のみを利用した場合、クロロフィル a 濃度は、大きな減少は見られず、初期濃度に近い値を推移した。この結果から、試料と紫外線を利用する方が、クロロフィル a の減少能力が高いことがわかった。これは、酸化チタンが紫外線に照射されたことで、活性酸素を発生し、藻

表1 各種溶媒で調製したチタニア被覆シリカ粉末の粉体特性

溶媒	比表面積 (m ² /g)	酸化チタン含有量 (mass %)	メチレンブルー分解率 (%)
メタノール	15.8	57.2	30.2
エタノール	16.9	55.9	27.6
1-プロパノール	14.6	56.2	23.3
蒸留水	4.0	36.6	4.1

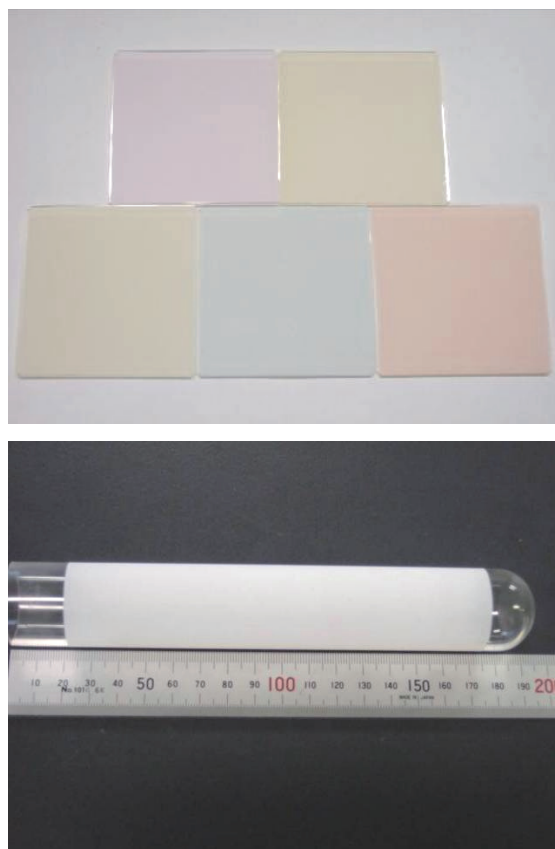


図4 転写紙を利用した試料の試作例
(上段:平面形状, 下段:円筒形状)

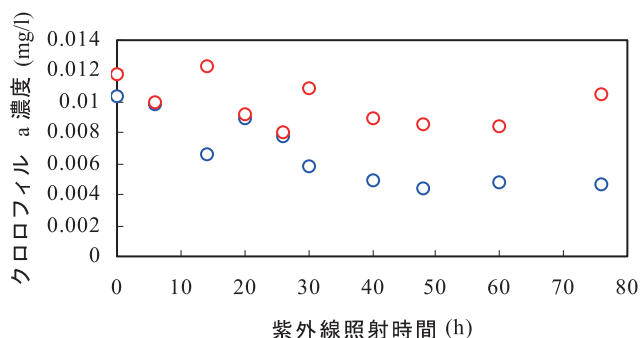


図5 紫外線照射時間とクロロフィルa濃度の経時変化(○:紫外線のみ, ○:試料と紫外線)

類の細胞膜損傷を引き起こしたため、クロロフィル a 濃度の減少に寄与したものと考えられた。しかしながら、ある一定時間を経過すると、クロロフィル a 濃度が一定の値を推移した。

4. まとめ

石英粉末の表面に酸化チタンを被覆した、チタニア被覆シリカ粉末を作製した。調製の際に使用する溶媒を変えると、粉体特性が変化することが分かった。

光触媒能を発現する膜をガラス表面に付加するため、チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を使用して試料を作製し、得られた試料と紫外線を利用して、一定温度に保持した循環水中のクロロフィル a の減少能力評価を行った。以下に、本研究で得られた知見を示す。

(1)チタニア被覆シリカ粉末の調製の際、使用する溶媒を変えることで、比表面積や結晶子径およびメチレンブルー分解率等が変化した。

(2)メタノールを溶媒として使用すると、最もメチレンブルー分解率が向上した。これは、粉末が単一のアナタース相であることと、アナタースの結晶子径が大きくなっており、欠陥の少ない酸化チタンが生成していると考えられる。一方、蒸留水を溶媒として使用すると、メチレンブルー分解率が最も低くなった。これは、比表面積と酸化チタン含有量が小さいことと、熱処理により、アナタース相からルチル相への相転移が起こっているためと考えられる。

(3)チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を利用して、平面形状や円筒形状のガラス表面に、光触媒能を発現する膜を形成することができた。無機顔料をチタニア被覆シリカ粉末に添加することで、有色の試料を作製することができた。

(4)チタニア被覆シリカ粉末含有転写紙を利用して作製した試料と紫外線を利用することで、循環水中のクロロフィル a 濃度を減少することができた。一方、紫外線のみでは、おおきな減少傾向を示さず、初期濃度に近い値を示した。

Inorganic Materials, Japan Vol.16, pp251-259 (2009).

- 3) 高橋哲也, 笠井稚子, 近藤哲男, SEN' I GAKKAISHI, Vol.65, No7, pp167-175 (2009).
- 4) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No51, pp45-46 (2003).
- 5) 狩野伸自, 阿部久雄, 長崎県窯業技術センター研究報告, No52, pp7-10 (2004).

参考文献

- 1) 増山和晃, 金子聡, 前川明弘, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久, Seikatsu Eisei, Vol.54, No2, pp146-152 (2010).
- 2) 堀越智, Journal of the Society of