ゾルーゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン皮膜の光触媒活性

黒崎 崇敏, 中川 玲, 飯村 修志, 吉原佐知雄, 白樫 高史

宇都宮大学大学院工学研究科エネルギー環境科学専攻 (〒321-8585 宇都宮市陽東 7-1-2)

Photocatalytic Properties of Titanium Oxide Coating Prepared by Electrophoretic Sol-Gel Deposition

Takatoshi KUROSAKI, Akira NAKAGAWA, Shuji IIMURA, Sachio YOSHIHARA,
and Takashi SHIRAKASHI

Department of Energy & Environmental Science, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan)

Received April 9, 2002 ; Accepted August 23, 2002

In this paper Electrophoretic Sol-Gel Deposition was introduced to immobilize the TiO_2 photocatalysis. Thus prepared coatings showed quite high-photocatalytic activities without successive heat treatment. It is suggested that Non-heated coating showed high-photocatalytic activity because it responds effectively for light, which is attributed to the nano-structure of the deposited coating.

Key Words : Titanium Oxide, Electrophoretic Sol-Gel Deposition, Non-heated Coating

1 緒言

酸化チタン光触媒は、環境浄化を目的とした様々な分野で利用されている¹⁾。酸化チタン光触媒の多種多様な需要の増加に伴って、その固定化基材の種類や形状による固定化法を選択などが重要となり、これらの解決が、現在の酸化チタン光触媒における研究課題の一つとなっている。

酸化チタン光触媒膜を作製する際、固定化法によっては基材が高温に熱せられたり、熱処理を施す場合が多く、十分な光触媒機能を有する酸化チタン膜を低温、特に室温付近の温度で合成・固定化したという報告例は少ない。低温合成法として知られているゾルーゲル法であっても、十分な光触媒機能を有する酸化チタン膜を得るためには、数百度の熱処理を必要とする。

酸化チタンを含むセラミックスの電気泳動は、溶媒中にセラミックスの粒子を帯電・分散させたものや酸化物等のゾル溶液に電極を浸漬させ電場を印加することによりセラミックス粒子を電極基板上に直接堆積させる手法²⁾である。本報では、チタニアゾル溶液から電気泳動法によって導電性基材に固定化³⁾した酸化チタンが、熱処理を施さなくても良好な光触媒活性を得ることができたので、これを報告する。

2 実験方法

2.1 チタニアゾル溶液の調製

チタニアゾル溶液は、チタンテトライソプロポキシド（岸田化学、特級）に溶媒のイソプロピルアルコール（岸田化学、特級）と水を 17:3:80 の重量比で加えて、さらにこの混合液 100 g に対して濃硝酸（岸田化学、特級）3 g の割合で加えて調製した。十分に加水分解と重縮合をさせた後、それを

重量比で 10 倍に希釈したものを電解液とした。

2.2 ゾルーゲル電気泳動電着法による皮膜の作製

アセトンにより脱脂を施したステンレス基板と白金板をそれぞれ陰極、陽極として調製したチタニアゾル溶液中に浸し、定電圧電解法によりコーティングを行った。作用極であるステンレス板はマスキングテープ（日東電工、N-300）によりマスキングして、反応面積 4 cm^2 とし、対極は白金板（ $20 \times 20 \times 0.5\text{ mm}^3$ ）を用いた。電解により析出した皮膜を常温乾

Fig. 1 Preparation method of TiO_2 films by Electrophoretic Sol-Gel Deposition.

乾燥したものを一次皮膜、その後熱処理を施したものを二次皮膜として各種評価を行った。熱処理方法は、電気炉(YAMATO SCIENTIFIC, Muffle Furnace FP32)を用いて、空気雰囲気中で100℃/hourの昇温速度で400℃まで昇温、1時間保持し、その後、100℃/hourで冷却した。

2.3 光触媒活性の評価方法

作製した皮膜の光触媒活性は、 CH_3CHO の気相分解反応で評価した。石英ガラス製光学窓を有するガラスセルを使用し、 CH_3CHO のセル内濃度が一定となるように注入した後、光照射を行い、経時的にマイクロシリンジでサンプリングしガスクロマトグラフ(SHIMADZU GC-14B)によりセル内濃度を定量した。

3 結果及び考察

3.1 非加熱皮膜の光触媒活性

各電解電圧で処理した電極の表面形状は、10 Vでは皮膜をほとんど形成しなかったが、20 V以上印加電圧を高くしていくほど均一な白色皮膜を形成するようになった。この熱処理前皮膜を用いて光触媒活性の評価を行った。その評価結果を石原産業製酸化チタン:ST-01に対する結果と合わせてFig.2に示す。系内のアセトアルデヒド濃度を約500 ppmとして光照射を行ったところ、印加電圧20 V以上で作製した皮膜がほぼ同程度の良好な活性を示した。これらの試料は、同系で測定したST-01の光触媒活性よりも高活性を示すことがわかった。

Fig. 2 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the cell under illumination of Xenon lamp.

Fig. 3 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the cell under illumination of Xenon lamp.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TiO_2 films obtained by with or without heat treatment. The lines — and --- denote with heat treatment, without heat treatment, respectively.

Table 1 Primary particle's size of TiO_2 anatase crystals estimated by X-ray diffraction patterns of TiO_2 films obtained by with or without heat treatment.

	$2\theta[\text{deg}]$	$B[\text{deg}]$	$D[\text{\AA}]$
Non-heated film	25.18	1.84	43.2
Heated film	25.4	1.24	64.7

また、熱処理前後で光触媒活性の評価を行った。印加電圧30 Vで作製した皮膜を用いて、初濃度500 ppmと1500 ppmから評価を行い、熱処理後、再び同様の評価を行った。その評価結果をFig.3に示す。光触媒活性は、熱処理を施してもほぼ変化はなく、初濃度の変更によってその傾向が変わることはなかった。

ゲル膜の熱処理は、膜の緻密化・結晶化を起こす⁴⁾。加水分解と重縮合により高分子化したチタニア化合物は、電気泳動により電極表面に堆積し、多結晶体として固定化する。多結晶体中の1次粒子は、 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ の数分子が加水分解と重縮合を起こした数nmの粒子であると報告されている²⁾。光触媒では、一般に、粒子サイズが小さいほど再結合確率が減少し、光触媒活性が高いと言われている。また、熱処理によって1次粒子同士が結合し、粒子の緻密化・結晶化が起こる。X線回折装置(理学電気(株), RINT2000 AFC-7)による測定から、本法で作製した皮膜の結晶構造にも同様の傾向が見られた。Fig.4のように熱処理前の皮膜は、ほぼ TiO_2 anataseのピークが検出され、そのピークは、非常に幅広であった。熱処理後は、 TiO_2 anataseのピークが鋭くなり、 TiO_2 rutileのピークも検出された。また、 TiO_2 anataseのピークから以下の式に示すScherrerの式を用いて TiO_2 の粒子サイズを求めた。その算出結果をTable 1に示す。

$$D = K \cdot \lambda / (B \cdot \cos\theta)$$

ここで D は粒子サイズ、 K はScherrer定数、 λ はX線の波長、 B は半値幅、 θ はX線入射角である。これより、作製した TiO_2 皮膜の粒子サイズは、数nmオーダーであり、400℃の熱処理で粒子サイズが増大していることが分かる。ゾルゲル法電気泳動電着法により固定化した酸化チタン皮膜は、超微粒子で構成され、高分子化したチタニア粒子

Fig. 5 SEM photographs for the surface of Non-heated film or Heated film.

Fig. 6 SEM photograph for the surface of Non-heated film: 30 V.

の堆積物でありながら、アナターゼ型の結晶性を有することがわかった。このチタニア粒子のアナターゼ型の結晶性は、ゾル溶液の吸収スペクトル測定から、チタニア粒子がゾル溶液中に分散している状態で形成していることが示唆されている。加水分解と重縮合反応によってアナターゼ型の結晶性を有したチタニアの微粒子が溶液中で形成され、これが電気泳動によって基板上に堆積・固定化することで、光触媒活性の高い皮膜が得られたと考えられる。一方、この皮膜に熱処理を施すと、アナターゼ型酸化チタンの結晶性が向上するもの

の、それに伴う膜の緻密化によって表面積が減少し、また、粒子サイズの顕著な違いは見られず、ルチル型の成長もあるために、見かけの光触媒活性は、熱処理前後でほぼ変化しなかったと考えられる。

3. 2 皮膜表面構造の解析

作製した皮膜の表面構造の解析は、FE-SEM（日立製作所、S-4500）を用いて、皮膜表面の観察を行った。一般に生成したゲル厚膜の乾燥や熱処理は、溶媒の蒸発、膜の緻密化・収縮、基板との熱膨張係数の差による引張り応力あるいは圧縮応力によって亀裂発生や膜の剥離が起こる⁴⁾。Fig. 5 に示すように本法で作製した皮膜も亀裂を有していることが分かった。熱処理前の皮膜からも亀裂が確認できるため、電解後の常温乾燥のとき、又は電解中に亀裂が発生していると考えられる。また、熱処理前後で試料の表面形状に大きな変化は見られず、熱処理によって皮膜の巨視的な変化は見られなかった。亀裂部分を拡大したSEM像をFig. 6 に示す。この亀裂部分の形状から、皮膜は層状に形成されていると考えられ、その厚みは数 μm から数十 μm であることが確認できる。また、このような形状は、光触媒活性において表面積効果による高活性化が期待できる。

4 結 言

ゾル-ゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン光触媒皮膜は、熱処理を施さなくても ST-01 より良好な光触媒活性を示した。ゾル溶液中でアナターゼ型の結晶を有する超微粒子を形成したチタニア粒子が厚膜の形で固定化されたことで、このような光触媒活性の高い皮膜が得られたと考えられる。

この研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究 (A) (No. 14050019) によった。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光クリーン革命, CMC (1997).
- 2) P. Sarkar and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987 (1996).
- 3) 中谷康弘, 柳田祥三, 特開平 11-310898 (1999).
- 4) 作花済夫, ゼル-ゲル法応用技術の新展開, CMC (2000).