酸化チタン透明薄膜状触媒の調製法[†]

大淵英子・山本幸司*・中野勝之

福岡大学工学部 化学工学科^{††}

チタンテトライソプロポキシドの加水分解・縮重合により得られたアモルファス酸化チタンを過酸化水素水に加えると溶解して透明なゲルが生成した。これに所定量の過酸化水素水を加えると解こうし、透明なコーティング溶液が得られた。この溶液にガラスおよびステンレス基板を浸漬して引き上げ、乾燥後、ガラスの場合は 373 ~ 773 K、ステンレスの場合は 373 ~ 973 K で焼成し酸化チタン薄膜状触媒を調製した。XRD および IR-DRS により焼成温度 573 K 以上ではアナタース化が確認された。結晶化に伴ない薄膜の強度および耐酸性も向上し、773 K で焼成したガラス基板上的薄膜は 10 N 塩酸および硫酸に一週間以上浸漬しても溶解しなかった。このガラス基板上的薄膜はジニトロフェノール水溶液の光接触分解活性を示した。

緒 言

酸化チタンは白色塗料としてだけでなく、触媒活性、紫外線吸収能、光半導性など興味ある機能を備えたファインセラミックスとして知られている (Nakazumi, 1986)。なかでも紫外線吸収、反射防止機能を持った透光性の酸化チタン膜は将来さらに用途が広がる可能性を有している。

透光性の酸化チタン薄膜は従来より CVD 法やゾルゲル法で作製されているが、CVD 法では特殊な装置が必要であることや反応性の高いガスを取り扱うことから、不活性ガスなどによる雰囲気調整が必要となりコスト高になること、従って膜の大面积化に不向きであるなどの問題点がある (Toyoda and Sugimoto, 1990)。著者らはアモルファス酸化チタン微粒子が過酸化水素水と激しく反応して溶解し、ある条件下で透明の溶液を形成することに着目し、これをガラス等の基板上にコーティングすることによって、透明酸化チタン薄膜を作製する方法を開発した (Nakano *et al.*, 1994)。チタンアルコキシドの加水分解・縮重合の際に、少量の塩酸を加えると、粒子や沈殿を経ずに透明なコーティング溶液を得られる (Yoldas, 1986) が、著者らの方法は塩酸などの酸を使用しないため薄膜中に不純物が残留しないなどの特徴を有する。

本論文では透明薄膜を調製するための酸化チタン溶液

の調製条件および作製した薄膜の焼成温度の違いによる強度や光学的特性の変化について述べる。さらに得られた薄膜が過酷な条件下でも使用可能であるか、硫酸および塩酸中での耐酸性について実験的に検討し、薄膜の劣化特性について述べる。

次にこの薄膜の応用例として光触媒への利用を考える。従来、排水中に微量に含まれる有害物質を分解するための光触媒は微粒子状の酸化チタン等を用いて研究されているものが多く (Auguliano *et al.*, 1993)、プロセスの実用化には触媒の固定化が大きな課題となっている (Sabate *et al.*, 1991)。本研究により作製した薄膜の光触媒活性を試験するために、2,4-ジニトロフェノール希薄水溶液の光接触分解を行い、光触媒としての有効性についても検討する。

1. 実 験

1.1 透明酸化チタン薄膜の作製

アモルファス酸化チタン微粒子 (TiO_x) は、既報 (Matsuo *et al.*, 1990; Nakano *et al.*, 1994) の方法を利用して調製した。チタンテトライソプロポキシド (TIP, 片山化学工業(株)製)、イソプロパノール (IPA, 石津製薬(株)製)、 H_2O (オルガノ(株)製ピュアリーク S により試薬用水を得た) をモル比 $\text{TIP}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O} = 1/10/4$ となるように混合し、278 K で 6 時間の加水分解・縮重合反応の後、ろ紙上で脱水し、373 K で 20 時間乾燥し、アモルファス酸化チタン微粒子を得た。遠心沈降法により測定した二次粒子の平均粒子径は $1.71 \mu\text{m}$ 、また実測した BET 表面積 $735 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ から平均一次粒子径は数 nm 程度と推算できる。この酸化チタ

[†] 1995 年 3 月 15 日受理; 化学工学会熊本大会 (熊本, 1994 年 11 月) にて発表

^{††} 〒 814-80 福岡市城南區七隈 8-19-1

* 日産エンジニアリング(株)

Fig. 1 Block diagram of preparing a coating solution

ン微粒子を過酸化水素水（三菱瓦斯化学株）に溶解させてコーティング溶液を調製した。溶液調製フローチャートを Fig. 1 に示す。所定量のアモルファス酸化チタン微粒子を秤取し、これに10, 20 および 31 wt%の過酸化水素水 10 ml を加えて、293 K の恒温槽中で攪拌すると、白色の粒子は気泡を発生しながら溶解し、黄色の沈殿物を生成するか透明あるいは不透明のゲル体となる。ここまでの操作を一次処理と呼ぶ。この一次処理生成物にさらに所定量の過酸化水素水を加えて 0.5 時間攪拌した。この操作を二次処理と呼び、得られた黄色透明の溶液をコーティング溶液として使用した。

薄膜の基板として用いるスライドガラス（7.5 × 2.5 cm）は、IPA で超音波洗浄を行い、ステンレス（5.0 × 2.0 cm）は 2 % アルカリ脱脂剤水溶液を用いて室温で 2 時間の浸漬脱脂洗浄、水洗、酸洗、さらに 35 % 硝酸水溶液を用いて室温で 1 時間の不動態化処理を行った後、ともに水洗、乾燥して使用した。薄膜はこの基板をコーティング溶液に浸漬し、0.50 ~ 0.80 mm/s の速度で引き上げ、室温で 30 分乾燥後、ガラス基板に関しては 373 ~ 773 K、ステンレス基板に関しては 373 ~ 973 K で焼成して作製した。膜厚を増加させるときには上記の操作を繰り返した。

作製した透明酸化チタン薄膜は赤外分光法（FT-IR DRS）および X 線回折（XRD）によってキャラクターゼーションを行った。赤外スペクトルの測定には Perkin Elmer 製 FT-IR 1600 シリーズを使用し、分解能 4.0 cm⁻¹、スキャン回数 64 回、4400 ~ 350 cm⁻¹ の範囲で測定を行った。XRD 測定には MAC Science 製 M 03 X-HF Model No. 1031 を使用し、CuKα 線で回折角度 2θ = 20 ~ 60° の範囲にわたって測定を行った。

Fig. 2 Schematic drawing of photocatalytic reaction apparatus

また作製した薄膜の強度については JIS の鉛筆硬度試験法（JIS Handbook, G 3320）に従い検討した。

1.2 薄膜の劣化特性の検討

ガラス基板上に作製した薄膜の耐酸性について、10 N 塩酸、硫酸に薄膜を 24 時間浸漬し、洗浄、乾燥後、島津製作所製分光光度計 MPS-2000 を使用し、190 ~ 700 nm の範囲で透過率を測定することにより検討した。薄膜が溶解すると透過スペクトルはガラス基板のものと一致する。24 時間の浸漬で、酸に溶解しなかった薄膜はさらに 2 ~ 7 日間浸漬して溶解の過程を観察した。

1.3 光触媒活性

活性試験用薄膜として、ガラス基板上に作製し 773 K で焼成したものを使用した。光触媒実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。10 ppm の 2, 4-ジニトロフェノール水溶液 50 ml 中に薄膜を浸漬し、上部から 6 W 殺菌灯を 2 本用いて室温で光を照射した。照射光から薄膜までの距離などは図中に示す。2, 4-ジニトロフェノールの紫外・可視吸収スペクトルは 259, 357 nm に特徴的な吸収ピークを示し、これは分解の進行とともに減少していく。このうち 259 nm の吸光度より算出した濃度および溶液の色によって分解過程を観察した。

2. 結果と考察

2.1 透明酸化チタン薄膜の作製

アモルファス酸化チタン微粒子に 10, 20, 31 wt%の過酸化水素水を加えると白色の微粒子は黄色に変化し、気泡を発生しながら溶解した。一次処理後の溶液の状態を Fig. 3 に示す。図中に示す過酸化水素水濃度のもとでは、斜線で示した領域で透明な黄色ゲル体が得られた。この発色は、粒子表面に化学吸着した過酸化物種（-OOH）によるものであり（Klissurski *et al.*, 1990）、酸化チタン微粒子の表面に存在する -OH 基あるいは =O 基と過酸化水素の反応（Ledon and Varescon, 1984; Tatsumi *et al.*, 1991）

Fig. 3 Performance of coating solution (primary treatment)

によって形成されると推察した。アモルファス酸化チタンは粒径数 nm オーダーの超微粒子の集合体 (粒径数 μm) であるため、反応は粒子外表面から内部に向かって進行する。過酸化水素の分解反応による大きな発熱と生成した気泡の急膨張による効果で、粒子は分散され数 nm オーダーの超微粒子分散系を形成し、溶液は透明になる。斜線の領域より酸化チタン微粒子の量が少ない条件では、溶解の速度が低いため粒子が分散する前に、生成した過酸化水素がゲル化し、不透明な黄色のゲル体や沈殿物を生成すると推察した。また、多量の酸化チタン微粒子を加えた場合には反応に関与する過酸化水素が不足するため、ゲル体中に酸化チタン微粒子が残存していることが確認された。以上より一次処理が溶液の透明化に重要なプロセスであることがわかる。透明溶液がゲル化するまでの時間は、2～3.5 時間と非常に短く、発生する気泡のため均一な膜が得られず、コーティング溶液として使用できない。そこで一次処理により得た生成物にさらに 31 wt% 過酸化水素水を加えて攪拌し、二次処理を行った。一次処理において得られた透明ゲルは、水素結合やファンデルワールス力のような比較的弱い化学力で構成されていると考えられ、二次処理によって再度分散され透明な溶液が得られた。この溶液はある時間が経過すると気泡の発生がみられなくなる。この時点からゲル化するまでの間が、コーティングが可能な時間となる。以上の事実より、一次処理として 31 wt% 過酸化水素水 10 ml にアモルファス酸化チタン微粒子 0.50～0.70 g を加えて透明ゲルを得、これに 50～100 ml あるいはそれ以上の過酸化水素水を加えて二次処理を行えば、気泡の発生しない透明なコーティング溶液が得られることがわかった。この条件下では、二次処理後のコーティ

Fig. 4 X ray diffraction spectra of titania thin films on glass plate at various calcination temperatures

ング可能な時間は 80～220 時間であった。また過酸化水素水の添加量によって溶液の酸化チタン濃度や粘度を調整できる。

次にアモルファス酸化チタン微粒子 0.5 g、31 wt% 過酸化水素水 10 ml (一次処理)、60 ml (二次処理) の組成でコーティング溶液を調製し、ガラスおよびステンレス基板上に薄膜を作製した。この場合、コーティング可能な時間は約 100 時間であった。

473～773 K で焼成したガラス基板上の薄膜に関する XRD を Fig. 4 に示す。焼成温度 573 K 以上で $2\theta = 25, 38, 48^\circ$ 付近に強い回折ピークが見られる。これは粉末状の酸化チタンにおけるアナタース結晶の (101), (004), (200) に対応しており (Kiyono, 1990)、573 K という比較的低温で薄膜の結晶化が始まっていることがわかる。ステンレス基板上の薄膜についても同様な傾向が認められた。

ガラス基板上に作製した薄膜の強度は JIS 鉛筆硬度法を参考にし、6 B～9 H の鉛筆による引っ掻き傷が基板に達したかを顕微鏡で確認して求めた。573 K 以上で焼成した酸化チタン薄膜の鉛筆硬度値はいずれも 9 H 以上の値を示し、強度の高い膜が得られることがわかった。これは XRD などの結果から推察して結晶化の進行によるものと判断した。

種々の焼成温度で作製したステンレス基板上の多層膜についての FT-IR DRS を Fig. 5 に示す。ガラス基板の場合にみられる基板自体による大きな吸収はなく、良好なスペクトルが得られた。焼成温度 473 K でのスペクトルはブロードであるが、573 K 以上では 850 cm^{-1} 付近に鋭いピークが現われる。アモルファス酸化チタン微粒子の結晶化によっても FT-IR DRS におけるピークのシャープ化 (Nakano *et al.*, 1992) がみられ、薄膜の XRD の結果と一致することから、結晶化の進行による Ti-O-Ti の伸縮振動に帰属するものと考えられる。また粒子状の酸化チタンと比較するとステンレス上の薄膜に

Fig. 5 FT-IR DRS of titania thin films on stainless steel at various calcination temperatures

Fig. 6 Kubelka-Munk FT-IR DRS of multicoated (10 times) titania thin films on stainless steel

において約 50 cm^{-1} 低波数側へシフトが見られるが、これは膜と基板表面の間に新たな結合 (Ti-O-Fe など) が生じ、膜厚が薄いことよりこの影響が強く現われたためと考えられる。得られた薄膜はコーティングの繰り返し回数や焼成温度の違いによる膜厚の変化にともない様々な色が観察された。これは酸化チタンの屈折率が大きいために起こる干渉色である。山口ら (Yamaguchi *et al.*, 1988) が示したチタン基板上の酸化チタン薄膜の厚さと色の関係から推察して、この膜厚は同一の繰り返し回数においては焼成温度が高くなるにしたがって増加するといえる。そこで焼成温度 573 ~ 973 K で 10 回の繰り返しコーティングにより得た薄膜に関してすべて 973 K で再度焼成した後、FT-IR DRS を測定し、Kubelka-Munk 変換したスペクトルを Fig. 6 に示す。このスペクトルより 850 cm^{-1} における吸光度を求め Fig. 7 に示す。吸光度は焼成温度が高いものほど大きな値を示し、このことから高温処理による膜厚の増加が示唆される。しかし焼成温度による結晶化度の違いなどがピーク強度に影響する可能性もあり、このデータのみから膜厚に関する議論をするには問題がある。膜厚測定については干渉色を利用する方法と電子顕微鏡による方法が考えられる。前者では屈折率の測定が難しいこと、後者ではチタニアの導電性により像が流れることが測定を困難にしている。これらの点を考慮して膜厚測定法を検討中である。

2.2 薄膜の劣化特性の検討

未焼成の薄膜や 473 K までの低温で焼成した薄膜は 24 時間以内に硫酸、塩酸に溶解した。例として 473 K で焼成したガラス基板上の薄膜における塩酸処理前後の透過スペクトルを Fig. 8(A) に示す。図中の (b) は酸処理後のスペクトルであるがガラス基板のスペクトル

Fig. 7 Change in absorbance at 850 cm^{-1} of multicoated (10 times) titania thin films on stainless steel with calcination temperature

(c) と重なっており、薄膜が完全に溶解したことを示している。同様に焼成温度 773 K の薄膜のスペクトルを Fig. 8(B) に示す。この薄膜では酸処理前後で透過スペクトルにわずかな変化しか見られず、さらに 7 日間浸漬しても薄膜の状態に変化はなかった。Fig. 4 の XRD スペクトルから明らかなように 773 K で焼成した薄膜では酸化チタンは、完全に結晶化しており、これが酸に対する劣化特性を向上させたものと考えられる。焼成温度 573 ~ 673 K で得た薄膜は塩酸には 24 時間以内に溶解し、硫酸中では徐々に溶解し 3 日後には基板より剥離した。この焼成温度領域では十分に結晶化が進行しておらず、アモルファス状態とアナタース結晶が混在しているためと推察した。

2.3 光触媒活性

触媒として薄膜を使用し光を照射した場合としない場合、また薄膜を使用せず光照射のみを行った場合について 2,4-ジニトロフェノール濃度の経時変化を Fig. 9 に示す。薄膜を使用し、光を照射した場合にのみ 2,4-

Fig. 8 UV-vis TMS of titania thin films, (A) calcined at 473 K and (B) calcined at 773 K, before and after dipping in HCl solution

Fig. 9 Degradation of dinitrophenol solution photocatalyzed by multicoated (10 times) thin films calcined at 773 K

Fig. 10 Degradation of dinitrophenol solution photocatalyzed by single and multicoated (5 and 10 times) thin films calcined at 773 K

ジニトロフェノールは効果的に分解されており、本実験で作製した薄膜は光触媒として有効であることが示唆された。このような光接触分解においては反応物は、触媒表面に吸着し触媒上の OH ラジカルと反応して分解されると考えられており、本反応でも同様の過程を経てジニトロフェノールは分解されたと推察されるが、反応機構や中間生成物については現在検討中である。

本実験で使用した薄膜は洗浄、乾燥後の透過率に変化はなく、繰り返し使用できることを実験により確認した。また Fig. 9 に示すようにこの薄膜を 10 N の塩酸および硫酸に浸漬した後の活性試験より、酸処理による失活はわずかであり、773 K で焼成した薄膜は耐酸性に優れる

ことがわかった。

膜厚の活性に及ぼす影響についてはコーティング操作の繰り返し回数の異なる薄膜について光触媒活性を調べ、結果を Fig. 10 に示す。一回コートした薄膜と繰り返し 5 回コートした薄膜とのものでは活性に大きな差がでたが、5 回と 10 回コートの間では大差はなく、2, 4-ジニトロフェノールに対する光触媒活性は 5 回コートした程度の膜厚があれば十分であるといえる。本実験では通気や攪拌を行わなかったが、適切な反応装置を設計すればより良好な結果が期待できる。

結 言

31% 過酸化水素水 10 ml にアモルファス酸化チタン 0.5 ~ 0.7 g を加えると溶解し、透明なゲルが得られた。これに 50 ~ 100 ml の過酸化水素水を加えたとき透明なコーティング溶液が得られた。この溶液にガラスおよびステンレス基板を浸漬して、酸化チタン薄膜を作製した。この薄膜の結晶化は焼成温度 573 K という比較的低温で進行することが XRD および FT-IR DRS によって示された。また 773 K で焼成したガラス基板上的薄膜は 10 N 塩酸および硫酸に溶解せず、耐酸性に優れていることが明らかになった。この薄膜を 10 ppm ジニトロフェノール水溶液の光触媒分解に用いたところ、分解が進行し光触媒としての利用が可能との結論を得た。現在、反応装置の設計を検討中である。

〔謝 辞〕 本研究の過程で研究費のご援助をいただいた三井東圧化学(株)大牟田研究所、福岡大学総合研究所(総合科学研究部)に感謝いたします。

Literature cited

- Auguliaro, V., M. J. Lopez-Munoz, L. Palmisano and J. Soria: "Influence of pH on the Degradation Kinetics of Nitrophenol Isomers in a Heterogeneous Photocatalytic System", *Appl. Catal. A*, **101**, 7-13, (1993)
- Kiyono, M.: Sanka Titan (in Japanese), p. 50, Gihodo, Japan (1991)
- Klissurski, D., K. Hadjiivanov, M. Kantcheva and L. Gyu-rova: "Study of Peroxide-modified Titanium Dioxide (Anatase)", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 385-388 (1990)

- JIS Handbook, Precoated stainless steel sheets G 3320, p. 505, Japanese Standard Association, Japan (1983)
- Ledon, H. J. and F. Varescon: "Role of Peroxo vs. Alkylperoxo Titanium Porphyrin Complexes in the Epoxidation of Olefins", *Inorg. Chem.*, **23**, 2735-2737 (1984)
- Matsuo, K., T. Takeshita and K. Nakano: "Formation of Thin Films by the Treatment of Amorphous Titania with H_2O_2 ", *J. Crystal Growth*, **99**, 621-624 (1990)
- Nakano, K., K. Yamamoto and S. Shizuru: "Properties of Transparent TiO_2-SiO_2 Prepared by New Processing", *Kagaku Kogaku Symp. Ser.*, **42**, 62-71 (1994)
- Nakano, K., E. Obuchi, Y. Shiraishi and K. Yamamoto: "Characteristics of Amorphous Titania", 45th Symp. on Colloid Surface Chem., 458 (1992)
- Nakazumi, Y.: " TiO_2 , My Encounter with It and Further Development", *Ceramics*, **21**, 291-298 (1986)
- Sabate, J., M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards and C. G. Hill, Jr.: "A Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of 3-Chlorosalicylic Acid over TiO_2 Membrane Supported on Glass", *J. Catal.*, **127**, 167-177 (1991)
- Tatsumi, T., M. Nakamura and H. Tominaga: "Catalytic Performance of and State of Titanium in Titanosilicate for Selective Oxidation", *Shokubai*, **33**, 444-447 (1991)
- Toyoda, M. and K. Sugimoto: "Development of Colored Titanium and its Application of Architectural and Ornamental Fields", *J. Jpn. Institute Metals*, **54**, 925-932 (1990)
- Yamaguchi, H., K. Miki and H. Satoh: "In-Situ Ellipsometric Analysis of Formation Process of TiO_2 Thin Films in MOCVD", *Bull. Jpn. Institute Metals*, **27**, 296-298 (1988)
- Yoldas, B. E.: "Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters", *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087-1092 (1986)

Preparation of Transparent Titania Thin Film as a Catalyst

Eiko Obuchi, Koji Yamamoto* and Katsuyuki Nakano

Dept. of Chem. Eng., Fukuoka Univ., Fukuoka 814-80

Key Words: Titania Thin Film, Hydrogen Peroxide, Titanium Tetra Iso-Propoxide, Photocatalytic Activity, Acid Resistance

Amorphous titania, obtained by hydrolysis and polymerization reactions of titanium tetra iso-propoxide, was dissolved in 31% hydrogen peroxide solution to form a transparent gel. The gel was peptized by further addition of hydrogen peroxide solution, and then the transparent coating solution was obtained. Glass and stainless steel plates were dip-coated by this coating solution, dried in a clean bench, and calcined at 373-773 K for glass and at 373-973 K for stainless steel.

The thin films calcined at 573–773 K were identified to be anatase by XRD and IR spectroscopies. The film calcined at 773 K was stable in 10 N hydrochloric and sulfuric acid solutions for one week. Photocatalytic activity was also tested with this film coated on glass plate. Dinitrophenol contained in a test solution was degraded under the irradiation from a sterilization Hg lamp.

* Nitto Engineering Co. Ltd.

~~~~~