報 文

(色材, 61 [12] 665-670. 1988)

チタニア微粒子の光触媒活性におよぼす シリカ被覆処理の影響

多田弘明*・宮田邦夫*・吉田治信*・河原秀夫*

要 旨

シリカゲルを飽和させたケイフッ化水素酸水溶液からのシリカ析出反応により、シリカ被覆チタニア微粒子を作成し、ギ酸の光分解反応におけるその光触媒活性について検討した。この反応により発生した二酸化炭素および水素の定量を行い、二酸化炭素の発生速度をチタニア微粒子の光触媒活性の指標として用いた。

その結果、アナターゼの光触媒活性は、シリカ被覆処理 ($\text{SiO}_2=13.3 \text{ wt}\%$) を施すことによって、約 24% に減少すること、またルチルでは 11.9 wt% のシリカ処理により、その活性は約 70% に低下することが明らかになった。さらに、これらのチタニア微粒子を用いた場合のギ酸分解速度の結果に基づいて、反応機構を推定するとともに光触媒活性におよぼすシリカ被覆の影響について考察した。

1. 緒 言

TiO_2 微粒子をはじめとする半導体微粒子は、高い光触媒活性を有することが知られており、太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換¹⁻⁴⁾、新規有機合成プロセスへの応用^{5,6)}、超純水の作成、貴金属の回収などの基礎と応用の両面から盛んに研究が行われている材料である。

他方、 TiO_2 微粒子の大半は顔料として用いられているが、顔料は有機物との複合材料の形で使用されることが多く、かつ太陽光にさらされる宿命にあることから、 TiO_2 微粒子の光触媒作用による劣化（いわゆる、チョーキング）などが問題になってくる。したがって、 TiO_2 微粒子の光触媒活性を低下させることは顔料を使用する多くの分野^{7,8)}で非常に重要な課題である。

本研究は、真珠光沢顔料として注目されている TiO_2 -被覆マイカ (TOM) 微粒子の光触媒活性を低下させることを目的として、TOM 微粒子の表面上に液相成膜法 (LPD 法) を利用して^{9,10)}、 SiO_2 膜を形成させることを試みたものである。さらに、ギ酸水溶液中における各種 TOM 微粒子の光触媒活性を調べるとともに、その分解

反応機構についても考察を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

TiO_2 微粒子としては、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の 2 種類の TiO_2 -被覆マイカ (アナターゼ: TOM-A, ルチル: TOM-R, いずれも帝国化工製) を用いた。各 TiO_2 の結晶形の確認は、理学電機製 RAD-1A 型 X 線回折装置を用いて行った。また、島津製 ICPS-1000 型プラズマ発光分析装置を用いて定量した TiO_2 被覆量は、42.1 wt% (TOM-A) および 33.3 wt% (TOM-R) であった。

2.2 SiO_2 膜-被覆処理

LPD 法にしたがって^{9,10)}、 2.5 mol dm^{-3} のシリカ飽和ケイフッ化水素酸 100 ml に 0.5 mol dm^{-3} のホウ酸 3 ml を添加することにより、 SiO_2 -被覆用処理液を調整した。この処理液を室温で 30 分間攪はんしたのち、その 5 ml をポリプロピレン製の試験管に入れて 50°C に保温した恒温槽に浸漬した。処理液の温度が一定になってから、TOM 微粒子 200 mg を添加してマグネチックスターラーで攪はんしながら 3~5 時間処理した。処理後、遠心分離を行い、蒸留水で洗浄した。この洗浄操作を 3 回繰り返したのちに、 100°C で 20 時間以上乾燥させた。未処理の TOM 微粒子、および SiO_2 -被覆 TOM 微粒子をアルカリ溶融したのちに、プラズマ発光分析に

昭和 63.5.25 受理

* 日本板硝子(株)中央研究所

伊丹市鴻池字街道下 1 番 (〒664)

よりそれぞれの Si wt% を定量し、これらの差から被覆量 (Si wt%) を求めた。

2.3 IR 測定

日立製 270-30 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法 (KBr 200 mg, TOM 6 mg) により、TOM-A 微粒子および SiO₂-被覆 TOM-A 微粒子の IR 測定を行った。

2.4 TOM 微粒子による辛酸の光分解反応

硬質ガラス製試験管中に 1 mol dm⁻³ の辛酸水溶液 10 ml と TOM 微粒子 20 mg を加え、15 分間 Ar-バブリングを行ったのち、ダブルキャップを用いて封止した。試料をマグネチックスターラーで攪はんしながら、高圧水銀灯 (400W) を光源に用いて光照射を行った。この場合、硬質ガラスの cut-off 波長は 290 nm 以下であるから、高圧水銀灯の 365 nm の強い光は TOM 微粒子に効率よく吸収される。試料と光源の距離は 6 cm に保持した。発生した気体の量をガスクロで定量しその経時変化を調べた。ガスクロ (島津ガスクロマトグラフィー GC-R1A) による CO₂, H₂ の分析は次のように行った。

CO₂: Adsorb-SIL Mesh 80/100, $t=80^{\circ}\text{C}$, He

H₂: モレキュラーシーブス, $t=50^{\circ}\text{C}$, Ar

サンプリング量は CO₂ 定量の場合は 1 ml, H₂ 定量の場合は 0.5 ml とした。この場合のそれぞれの単位体積中の発生量を検量線から得られた (1), (2) 式を用いて決定した。

$$[\text{CO}_2] \text{ mol/ml} = (2.399 \times 10^{-11}) \times (\text{peak area}) \quad (1)$$

$$[\text{H}_2] \text{ mol/ml} = (4.35 \times 10^{-12}) \times (\text{peak area}) \quad (2)$$

さらに、 n 回目のサンプリング時の CO₂ 全発生量は (3) 式を用いて算出した。

$$M(n) (\text{mol}) = N(n) \times V_0 + \sum_{k=1}^{n-1} N(k) V(k) \quad (3)$$

ここで、 $M(n)$: n 回目測定時の全発生ガス量 (mol)

$N(n)$: n 回目測定時における (1), (2) 式から計算した値 (mol/ml)

V_0 : 反応容器の気体部分の体積

$V(k)$: k 回目測定時のサンプリング体積
(CO₂: 1 ml, H₂: 0.5 ml)

3. 結果および考察

3.1 IR スペクトルによる SiO₂ 膜の確認

図-1 は TOM-A 微粒子 (平均粒径 3 μm) およびこれに SiO₂-被覆処理 (50 $^{\circ}\text{C}$ -3 h) を施したものの IR スペクトルである。TOM-A には、3,460 cm⁻¹, 1,630

Fig. 1. IR spectra of TOM and silica-coated TOM particles; TOM (---), silica-coated TOM (—).

Table 1. Specific surface areas of TOM particles

Average particle size/ μm	Specific surface areas/ m^2g^{-1}	
	measured value	calculated value
3 (TOM-A)	11.15	4.7
3 (TOM-R)	10.49	4.7

cm⁻¹ および 1,080~960 cm⁻¹ に吸収帯が認められる。3,460 cm⁻¹, 1,630 cm⁻¹ の吸収はそれぞれ吸着 H₂O の OH 伸縮振動, ならびに変角振動に基づく吸収に帰属される。

これに対して、SiO₂-被覆処理を施した TOM 微粒子では 3,420 cm⁻¹, 1,630 cm⁻¹ の吸収強度が未処理のものに比べて強くなっている。また、3,250 cm⁻¹ に肩が現われている。

このことから、SiO₂-被覆処理によって吸着 H₂O 量が増加していることがわかる。さらに、1,260~1,100 cm⁻¹ にも大きな肩が現われている。これは Si-O 伸縮振動に基づく吸収に帰属されることから、LPD 法を用いた処理により、TOM 表面上に SiO₂ が析出しているといえる。

3.2 比表面積

表-1 に BET 法で求めた TOM 微粒子の比表面積を示す。微粒子形状を正方板状に近似し、アスペクト比 (一辺の長さ/厚み) を 20 とした場合の比表面積 ($\text{s/m}^2 \text{g}^{-1}$) は (4) 式から求める。その計算値を表-1 に合わせて示す。

$$s = 44/r \times d \quad (4)$$

ただし、 r は微粒子の粒径 (μm), d は密度 (g cm^{-3}) である。なお、 d は、ピクノメーターによる実測値 $d = 3.1 \text{ g cm}^{-3}$ を用いて計算した。比表面積の計算値は実測値

Fig. 2. Amounts of CO_2 evolved as a function of photoirradiation time; (○): TOM-A, (●): silica-coated TOM-A, (+): in the absence of catalyst.

Fig. 3. Amounts of CO_2 evolved in the presence of TOM-R particles as a function of photoirradiation time; (●): TOM-R, (×): silica-coated TOM-R.

の約 40~50% となっている。この差は微粒子表面に存在する凹凸に基づくものと思われる。

3.3 光触媒活性の評価

3.3.1 ギ酸水溶液の光分解反応における TOM 微粒子の触媒活性評価

TOM 微粒子による有機物の光分解反応のモデル系としてギ酸水溶液を選び、ギ酸の分解速度を決定することによって各種 TOM 微粒子の光触媒活性を評価した。また、反応機構について考察をくわえた。

図-2 は TOM-A 微粒子ならびに、これに SiO_2 -被覆処理 ($\text{Si}=6.23 \text{ wt}\%$) を施した微粒子を用いた場合の CO_2 発生量の経時変化である。また、微粒子を添加しない場合の結果も合わせて示した。この図は TOM 微粒子を添加することによって CO_2 の発生速度が著しく増大することを示している。これは TOM 微粒子表面の TiO_2 (アナターゼ) の光触媒作用に起因するものと考えられる。また、TOM 微粒子上に SiO_2 被覆処理を

Table 2. Rate of CO_2 evolution

Run No.	Particles	Rate of CO_2 evolution (R(Run No.))	
		R(Run No.) /mol h ⁻¹	R(Run No.) -R(1)
1	blank	3.3	0
2	TOM-A	13.6	10.3
3	SiO_2 /TOM-A	5.9	2.5
4	TOM-R	7.2	3.8
5	SiO_2 /TOM-R	6.0	2.7

することによって CO_2 発生速度は顕著に減少している。これは SiO_2 -被覆処理により、TOM 微粒子の光触媒活性が低下したことを意味している。また、いずれの場合にも CO_2 発生量は時間に対して直線的に増加しており、この反応はゼロ次反応で進行しているといえる。

図-3 は TOM-R 微粒子およびこれに SiO_2 被覆処理を施した微粒子 ($\text{Si}=5.57 \text{ wt}\%$) を用いた場合の CO_2 発生量の経時変化を示したものである。TOM-R の触媒活性は TOM-A の触媒活性 (図-2) に比べて小さいのがわかる。また、 SiO_2 被覆処理を施しても、今回の処理条件では、ほとんど触媒活性は変化していない。なお、TOM-R 微粒子についての実験を 2 回行った結果、比較的再現性がよいこと (照射時間が 2 時間以上の範囲では約 8% 以下) がわかった。

図-2、図-3 の結果に基づき、最小二乗法を用いて各系における CO_2 発生速度を求めた結果を表-2 に示す。この表において、 $R(\text{Run No.}) - R(1)$ は各種微粒子を用いた場合の CO_2 発生速度の増加量であり、この値を各微粒子の光触媒活性の指標とすることができる。これより、TOM-A に SiO_2 -被覆 ($\text{Si}=6.23 \text{ wt}\%$) することにより、光触媒活性は約 24% に低下すること、これに対して TOM-R ではその低下の割合は小さく、 $\text{Si}=5.57 \text{ wt}\%$ の条件下では約 70% になることがわかる。

次にもう 1 つの分解生成気体である H_2 の定量を行った。図-4 に TOM-A 微粒子、これに SiO_2 被覆処理をしたもの ($\text{Si}=6.23 \text{ wt}\%$)、ならびに TOM-R 微粒子を用いた場合の H_2 発生量の経時変化を示す。この図から、いずれの系においても光照射時間の増加とともに H_2 発生量が増大すること、また、同じ光照射時間における H_2 発生量はアナターゼ形の方がルチル形よりも 1 桁以上大きいこと、アナターゼに SiO_2 -被覆処理を施しても H_2 発生量はあまり変化しないこと、 H_2 発生量が時間に対してみかけ上指数関数的に増大することなどがわかる。

図-5 は TOM-A 系における同じ光照射時間での H_2

Fig. 4. Amounts of H_2 evolved as a function of photoirradiation time; (○): TOM-A, (●): silica-coated TOM-A, (▲): TOM-R.

Fig. 5. Amounts of H_2 evolved vs. amounts of CO_2 evolved in the presence of TOM-A particles.

発生量と CO_2 発生量との関係を示したものである。この図から、照射時間が 2.5 時間以内では、 H_2 発生量は CO_2 発生量の 1% 以下であること、 H_2 発生量の CO_2 発生量に対する割合は時間とともに増大することなどがわかる。

得られた主な結果を以下にまとめる。

① TOM 微粒子の添加により、ギ酸の光分解反応が促進された。

② TOM-A 微粒子および TOM-R 微粒子の光触媒活性は、 SiO_2 被覆処理によってそれぞれ約 24 wt% (Si = 6.23 wt% のとき)、約 70% (Si = 5.57 wt% のとき) に減少した。

③ TOM-A の方が TOM-R よりも光触媒活性が高い。特に、 H_2 発生量は 1 桁大きい。

Fig. 6. Scheme of the photocatalytic reaction of $HCOOH$ aq by TOM particles.

④ CO_2 発生量は H_2 発生よりも 2 桁以上大きい。

⑤ CO_2 発生量は時間に対して直線的に増大するのに対して、 H_2 発生量はみかけ上指数関数的に増加する。

3.3.2 反応機構についての検討

前述の①～⑤の結果に基づいて反応機構を推定し、これを図-6 に示す。この機構に基づいて、これらの結果を説明することにより、この機構の妥当性を示す。

結果①は素反応 (iii) および (v) によって説明できる。

次に結果②について考察する。

TOM 微粒子サスペンションに光照射した場合、TOM 微粒子は TiO_2 の Band Gap ($E_g=3.1$ eV) 以上のエネルギーを有する波長 ($\lambda < 400$ nm) の光を吸収することによって価電子帯 (VB) に正孔が、そして伝導帯 (CB) に励起電子 (e^-) が生じ、再結合 (図-6 反応 (ii)) をまねがれて微粒子表面に達したものが $HCOOH$ の分解反応に関与するものと考えられる。TOM 微粒子における TiO_2 膜厚が十分薄いことから定常状態では、バルクから表面までの距離に対して一定 (h_0^+) と仮定する。次に、TOM 上に SiO_2 被覆処理を行った場合を考えると、定常状態における正孔の拡散方程式は (5) 式で与えられる¹²⁾。

$$D_h \nabla^2 h^+(x) - h^+(x)/\tau_h = 0 \quad (5)$$

ただし、 x は TOM 表面からの距離、 D_h , τ_h は SiO_2 中での正孔の拡散係数および寿命を表す。

一次元拡散を考えて上式を解くと、

$$h^+(x) = h_0^+ \exp\{-x/(D_h \tau_h)^{1/2}\} \quad (6)$$

したがって、膜厚 f の SiO_2 膜をコーティングした時の正孔表面濃度 (h_s^+) は

$$h_s^+(x) = h_0^+ \exp\{-f/(D_h \tau_h)^{1/2}\} \quad (7)$$

図-7 は正孔濃度のチタニア微粒子表面からの距離依存性を示している。

Fig. 7. Dependence of hole concentration (h^+) on the distance (X) from the surface of TiO_2 particle.

ところで, CO_2 発生速度 (R) は反応スキームにおける素反応 (iii) から次式で与えられる。

$$R = k_3 h^+ [\text{HCOOH}] \quad (8)$$

したがって, SiO_2 -被覆の有無による CO_2 発生速度, すなわち, 光触媒活性の比は次式で与えられる。

$$R(\text{TOM}/\text{SiO}_2)/R(\text{TOM}) = \exp\{-f/(D_h \tau_h)^{1/2}\} \quad (9)$$

上式において, SiO_2 は絶縁体であり, $(D_h \tau_h)^{1/2}$ は非常に小さいと考えられることから, (9) 式に基づいて SiO_2 被覆処理による光触媒活性の低下を合理的に説明することができる。 SiO_2 被覆による SiO_2 膜厚は微粒子の比表面積 ($\text{s/m}^2 \text{g}^{-1}$) および Si 重量% ($w_0/\text{wt}\%$) から, 次式で見積ることができる。ただし, この場合の膜厚は処理膜が完全な SiO_2 膜であり, かつ微粒子上に均一に成膜していると仮定した場合の値である。

$$f(\text{\AA}) = 80.7 \times (w_0/s) \quad (10)$$

$w_0 = 6.23 \text{ wt}\%$ (ICP による分析結果), $s = 11.15 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (表-1 より) を上式に代入して今回実験に用いた $\text{SiO}_2/\text{TOM-A}$ 微粒子における SiO_2 膜厚を計算すると, $45 \text{\AA}$ なる非常に小さな値が得られた。(9) 式は f の増加にともなって微粒子の光触媒活性が指数関数的に減少することを示唆している。

結果③はアタナーゼの CB のレベルがルチルのそれよりも約 0.2 eV 卑 (一) に位置すること (還元力が大きいことを意味する) から¹¹⁾, 素反応 (iv) の活性化エネルギーがより小さくなり水素発生速度がより大きくなることに起因するものと考えることができる。

結果④を説明するには (iv) 以外の e^- の消費反応を考慮する必要がある。もし, それを考えない場合には, h^+ と e^- は等モル生成する (素反応 (i)) から, 生成する CO_2 と H_2 発生量は等しくなるはずである。 e^- の

消費反応の 1 つの有力な候補は吸着酸素の還元反応 (vi) である。ここで, $k_6 \gg k_4$ を仮定することによって結果④を説明することが可能である。ただし, (vi) の後続反応については現在のところ不明である。

最後に結果⑤について考察する。 CO_2 発生速度は前述の通り (8) 式で与えられる。ここで, h^+ に対して定常状態法を適用すると,

$$dh^+/dt = 0 = k_1 I - k_2 h^{+2} - k_3 h^+ [\text{HCOOH}] \quad (11)$$

光強度が十分大きい場合には, $k_2 h^{+2} \gg k_3 h^+ [\text{HCOOH}]$ が成立するから,

$$h^+ = (k_1 I / k_2)^{1/2} \quad (12)$$

(12) 式を (8) 式に代入すると, SiO_2 膜がない場合には

$$R(\text{TOM}) = k_3 (k_1 I / k_2)^{1/2} [\text{HCOOH}] \quad (13)$$

また, SiO_2 膜が存在する場合には (8) 式の h^+ を h_s^+ に置き換えることにより次式

$$\begin{aligned} R(\text{TOM}/\text{SiO}_2) &= k_3 (k_1 I / k_2)^{1/2} \exp\{-f(D_h \tau_h)^{1/2}\} [\text{HCOOH}] \\ &\quad (14) \end{aligned}$$

が得られる。今回の実験において CO_2 発生量から, 光照射による HCOOH の減少量を算出するといずれも 1% 以下である。したがって, 本実験条件下においては $[\text{HCOOH}]$ を一定とみなすことができる。すなわち, (13), (14) 式の右辺は定数とみなすことができる。以上のことから, SiO_2 膜の有無にかかわらず次式が成立する。

$$[\text{CO}_2] = \text{const} \times t \quad (15)$$

上式は CO_2 発生量が時間に比例することを示しており, 実験結果と合致している。一方, H_2 発生量が時間に対して何故指数関数的に増大するかについては現在のところ明らかではないが, 吸着酸素量は限られていることから, 素反応 (iv) と (vi) の反応速度の経時変化の差異が反映されているものと考えている。

参考文献

- 1) 藤島 昭: 化学総説, No. 39, 無機光化学, 日本化学会編, p. 97, 学会出版センター (1983); 坂田忠良: *ibid.*, p. 118
- 2) G. Hodes, S. J. Honash, A. Heller, B. Miller: *Adv. Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 13, ed by H. Gerischer and C. W. Tobias, p. 113, Wiley-Interscience (1984)
- 3) Y. V. Pleskov: *Prog. Surf. Sci.*, 15, 401 (1984)
- 4) 中戸義禮, 坪村 宏: 化学, 36, 412 (1981); 松村道雄, 坪村 宏: *ibid.*, 38, 218 (1982); 津村顕, 中戸義禮, 坪村 宏: *ibid.*, 39, 208 (1983); 松村道雄, 坪村 宏: *ibid.*, 40, 346 (1985); 中

- 戸義禮, 坪村 宏: *ibid.*, 41, 406 (1986)
- 5) T. Kawai, T. Sakata: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15, 694 (1980)
- 6) S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya: *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7180 (1983)
- 7) 浅輪達治, 荒川 孝: 材料科学, 24 [1], 28 (1987)
- 8) 大藪権昭: 色材, 60, 643 (1987); 信岡聡一郎: *ibid.*, 60, 653 (1987); 田中宗男, 永島信次: *ibid.*, 60, 704 (1987)
- 9) H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara: *Amer. Ceram. Soc.*, 87 th Annual Meeting (1985)
- 10) 特開昭 58-161944
- 11) B. Kraeutler, A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7729 (1977)
- 12) 坪村宏著: 光電気化学とエネルギー変換, p.171 東京化学同人 (1980)

Photocatalytic Activity of Silica-coated Titania Particles

Hiroaki TADA*, Kunio MIYATA*, Harunobu YOSHIDA*
and Hideo KAWAHARA*

* Central Research Laboratory Nippon Sheet Glass Co., Ltd.,
1, Kaidoshita, Kounoike, Itami, Hyogo

Abstract

The photocatalytic activities of SiO_2 -coated TiO_2 particles were investigated in the formic acid suspension system. The SiO_2 films were precipitated onto TiO_2 particles from an silica gel-saturated solution of H_2SiF_6 . It was found that the SiO_2 -coating effectively decreased the photocatalytic activity of the TiO_2 particles, especially anatase. The results were discussed on the basis of the mechanism of the reaction proposed.