

(9) 多孔質な二酸化チタン薄膜の作製とその物性に関する研究

研究代表者 理学部 山崎 鈴子

研究目的

二酸化チタンによる光電極反応や光触媒反応は、実用面を視野に入れて広く研究されている。特に最近では、脱臭、殺菌、防汚などの環境浄化に関連した研究が注目されている。これらの応用的研究においては、粉末触媒（市販の二酸化チタンは微粉末である）は利用が困難であるため、触媒の固定化技術の開発が重要な課題の1つとなっている。

本研究室では、ゾルーゲル法を基本にして比表面積の大きい多孔質な二酸化チタンの塊（ペレット）を合成する方法を確立し、種々の反応系において、その光触媒作用について研究している。この光触媒はトリクロロエチレンなどの環境汚染物質を高効率で無害化する能力をもつ。しかしながら、光触媒反応は表面だけで進行し、ペレット内部は単なるサポートとして働いていることがわかった。そこで本研究では、ペレット作製時のゾルを用いてガラス基盤上に二酸化チタンの多孔質薄膜を作製し、その物性と光電極活性、光触媒活性について調べることにした。

研究成果

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ を硝酸酸性下 ($\text{pH} < 1$) で3日間ペプチゼーションし、均一に分散したゾルを得た。レーザー回折法を用いて、このゾルの粒度分布を測定 (Shimadzu, SALD-1100) したところ、平均粒径は $19\mu\text{m}$ と求められた。市販の二酸化チタン (Degussa P-25, 日本アエロジル) 粉末を水に懸濁し超音波処理して求めた平均粒径は、 $3.5\mu\text{m}$ であり、従って、本研究で用いているゾルの粒径がかなり大きいことがわかった。このゾルを $\text{pH} 4$ になるまで透析し、ガラスあるいは酸化インジウムスズ (ITO) 被覆ガラスを浸し、一定速度で引き上げる操作を繰り返すことにより、薄膜を作製した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によると、成膜後、未焼結で放置しておくとも表面に亀裂が生じるが、 200°C で焼結することにより、平滑な表面が得られることがわかった。この二酸化チタン薄膜を用いて電極を作製した。 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中でブラックライト (360nm) に対して光応答が見られ、 -0.3V vs. SCE において飽和光電流 ($11\mu\text{A}/\text{cm}^2$) に達した。

ガラスおよびITO上に作製した二酸化チタン薄膜を $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で焼結し、その表面状態を原子間力顕微鏡 (NanoScope III, Tapping Mode AFM, 東陽テクニカ) を用いて観察した。ITO上では、ITO自身による凸凹が大きいために、焼結温度による違いを見ることは難しいが、ガラス上では、明らかに焼結温度とともに、粒塊が大きく成長することが観察できた。今後は、種々の焼結温度で作製した二酸化チタン薄膜を光化学センサーへ応用することを考えている。

この薄膜を環境浄化を目的とした光触媒膜として、利用することを試みた。最近では、窓ガラスやタイル、あるいはその他の壁材に二酸化チタンをコーティングして生活空間の中の環境汚染防止に役立てようとする研究が多い。これらは汚染物質が低濃度の場合を対象とするものである。工場排水や廃ガスのように比較的高濃度の汚染物質が存在する場合には、薄膜としての利用は適していない。たとえば、硫酸銅 (51ppm) を含む 0.1M ギ酸ナトリウム水溶液に、二酸化チタン薄膜の付いたガラスを入れ、窒素雰囲気下で光を照射すると、銅イオンは還元されて薄膜上に析出 (捕集) される。さらに、実験後ガラスをとりだし、水溶液に入れて空気を通じることにより、銅イオンが回収できる。しかし、実験後のSEM観察によると、大きく穴があいており、薄膜が剥離していることがわかった。

本研究室で合成している二酸化チタンのペレット

では内部まで光が到達しないので、内層は二酸化チタンである必要はない。そこで、ガラスビーズに上述のゾルを用いて薄膜を作成したが、今のところ、膜厚を均一に制御できていない。これらの点から、比較的高濃度の汚染物質の浄化に光触媒作用を利用するには、支持体を必要とせず、また再現性よく均質なものが合成できるペレットの方が適していると言える。

産業技術への貢献

従来の二酸化チタンの研究の殆どは、粉末状の市販品を用いるものであり、ろ過による回収の不便さから自動化が難しいなどの問題点がある。それに対して、本研究室で作製している二酸化チタンのペレットおよび薄膜では、回収、再利用が容易となり、種々の汚染物質の浄化技術として自動化できる可能性が高い。

しかし、薄膜の場合、比較的高濃度の汚染物質を処理する場合には、支持体と膜との間の結合の安定性が問題である。二酸化チタンのペレットは、内部は単なる支持体として働いているだけであるが、薄膜のような剥離がなく、多孔質度などの組成も均質であるという特長がある。

たとえば、二酸化チタンのペレットをガラス管に詰めて、そこに汚染物質を含むガスや排水を通すことにより、無害化できる装置を作製することができる。この技術を使うことにより、空気清浄装置や、排水処理装置を開発することが可能である。また、触媒が劣化した場合は、触媒相だけをユニットごと交換すれば良く、従来のろ過・回収の問題はない。

研究発表

- 1) S. Yamazaki, S. Tanaka, K. Hori :
「Photocatalytic Degradation of Ethylene and Trichloroethylene in the Gas Phase Using Titanium Dioxide Pellets」; 7th Asian Chemical Congress, p.179, 1997.5.
- 2) 山崎鈴子、塚本英和、堀憲次 : 「二酸化チタン光触媒表面でのトリクロロエチレンおよびエチ

レンの分解反応機構」; 第16回固体表面光化学討論会、p.50, 1997.11

- 3) 山崎鈴子、松長砂織、堀憲次 : 「非経験的分子軌道計算を用いた二酸化チタン表面でのトリクロロエチレンの分解反応機構」; 第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、p.128, 1997.12
- 4) 松長砂織、山崎鈴子 : 「多孔質な二酸化チタン光触媒を用いた水溶液中でのトリクロロエチレンの分解反応」; 日本化学会第74春季年会、1PB105, 1998.3
- 5) 塚本英和、堀憲次、山崎鈴子 : 「二酸化チタン光触媒によるエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、およびトリクロロエタンの分解反応」; 日本化学会第74春季年会、1PB104, 1998.3

グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
山崎 鈴子	理・化学・地球科学	助教授
塚本 英和	理・化学・地球科学	M1
松長 砂織	理・化学・地球科学	M1

連絡先

TEL/FAX : 0839-33-5763

E-mail : yamazaki@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp