

論文の内容の要旨

論文題目 Characterization of Photo-induced Phenomena
on Titanium Dioxide Surfaces
(酸化チタン表面光励起現象の特性評価)

氏 名 三 邊 敏 博

1. はじめに

酸化チタンの表面光励起現象には、光触媒分解反応および光誘起超親水化反応が知られ、すでにそれらの特性を利用した殺菌、防汚、浄化、防曇を目指した実用化が発展している。しかし、これらの反応機構の解明は不十分な状態にある。本研究では、酸化チタン表面光励起現象の基礎過程研究の一環として以下に示す (1) 光触媒反応による吸着種の分解過程、および (2) 光誘起超親水性反応の機構解明を課題とした。

1. 酸化チタン光触媒による液体および固体有機化合物の分解 (光触媒分解作用・防汚機能)

常温で液体または固体の高分子量の有機化合物を試料として、反応諸条件を変えた場合の反応速度および系全体の反応収支について検討を行った。

2. 酸化チタン表面の光誘起親水化現象に対する熱処理および排気処理効果 (セルフクリーニング・防曇機能)

表面吸着水の状態を変えた場合の親水性の変化および光誘起親水化速度の相違比較により、酸化チタン表面の吸着水と親水性の関係を考察した。

2. 実験

2-1. 試料

試料として、アナターズ型酸化チタン薄膜およびルチル型単結晶を用いた。アナターズ型酸化チタン薄膜 (酸化チタン膜厚: 0.4 μm) は、透明ガラス基板上にチタンテトライソプロポキシド溶液をディップコーティング法により塗布した。ガラス基板からの Na 拡散等による活性の低下を防ぐため、厚さ 0.2 μm のシリカプレコートを行い、その上に酸化チ

タンコートしたものを 500°C で焼成することにより活性の向上を施した。また、FT-IR 測定には、CaF₂ 基板上に、密着をよくするために水で希釈した溶液を厚さ 0.05 μm のブレコートし、さらにその上に酸化チタンをコートした膜 (酸化チタン膜厚: 0.4 μm) を用いた。ルチル型単結晶には、(110)および(001)面のものを使用した。親水性の膜として成膜直後のものを、低親水性の膜として暗所で長時間保持したものを使用した。

2-2. 励起光

波長 365 nm 付近の光を透過する干渉フィルターにより、ブラックライト (照射強度: 0.8-1.1 mW cm⁻²) または紫外線発生装置 (照射強度: 10-40 mW cm⁻²) からの光を分光することにより紫外線を得た。

2-3. 親水性の評価

表面の親水性は、水の接触角により評価した。

2-4. 酸化チタン光触媒による液相および固相有機化合物の分解

生活空間における汚れのモデル物質として直鎖のオクタデカン (C₁₈H₃₈)、ステアリン酸 (C₁₇H₃₅COOH)、トリオレインを用いた。官能基の相違による分解速度の変化を観察するため、FT-IR 測定を行った。それぞれの反応速度については、基板部は電子天秤 (精度: 10 μg) による重量により、そして、気相部はメタナイザーを付加したガスクロマトグラフ (GC) による CO₂ 濃度測定 (検出限界: アセトンに対して、~ 3.5 nmol cm⁻² h⁻¹、ホルムアルデヒドに対して、~ 1.2 nmol cm⁻² h⁻¹) により求めた。反応諸条件として、湿度および温度、紫外線強度、初期反応物質重量を変えた。生成物の分析として、GC を用いた。また、それらの結果を用いて、分解における物質の収支を求めた。

2-5. 酸化チタン表面の光誘起親水化現象に対する熱処理および排気処理効果

加熱処理 (100-200°C) および真空処理 (~5 × 10⁻⁶ Pa) により酸化チタン表面の吸着水状態を変化させた。処理前後における水接触角および、光誘起親水性の速度を測定した。

3. 結果および考察

3-1. 酸化チタン光触媒による液相および固相有機化合物の分解

オクタデカンのアナターズ型酸化チタン薄膜による光触媒分解において、25°C、1 atm、低湿度雰囲気 (< 10% RH、RH: 相対湿度) 下では、紫外線照射 (0.8 mW cm⁻²) 直後から一定の速度で分解し、反応収支としては、気相に二酸化炭素のみ発生してその他の有害物質は検出されなかった (図 1)。ステアリン酸 (図 2、紫外線強度: 0.8 mW cm⁻²) およびトリオレイン (紫外線強度: 1.1 mW cm⁻²) についても同様の傾向が見られた。オクタデカンおよびトリオレインは 25-50 h で完全に分解したが、ステアリン酸 (膜厚: 520 nm) の場合は、100 h 経過しても基盤に反応物質が分解しないで残留物が一部 (31%) 残った。それらを GC により解析を行ったところ、5 h 後も 20 h 後も中間体はそれぞれ、初期反応物の 0.48%、2.43%といずれもわずかであった。残存物が残る原因として、(1) 高分子化合物が生成した、(2) ラジカルカップリングにより枝別れた、(3) ステアリン酸と基板との物理的接触状態を考慮する必要があることのいずれかが考えられる。

ステアリン酸の場合、25°C では、湿度が < 10% RH から > 90% RH へ上昇すると、反応速度は 48 nmolC cm⁻² h⁻¹ から 20 nmolC cm⁻² h⁻¹ へ遅くなり、残存物の量は 54% から 31%へ増加した。

官能基の影響については、FT-IR 測定の結果、オクタデカンのメチル基 (2960 cm⁻²) およびメチレン基 (2925 および 2850 cm⁻²) の分解速度はほぼ同じであった (図 3) が、オレイン酸の二重結合 (3020 cm⁻²) の分解速度は、単結合 (2935 および 2850 cm⁻²) の分解と比較して速かった (図 4) (紫外線強度: 1.1 mW cm⁻²)。

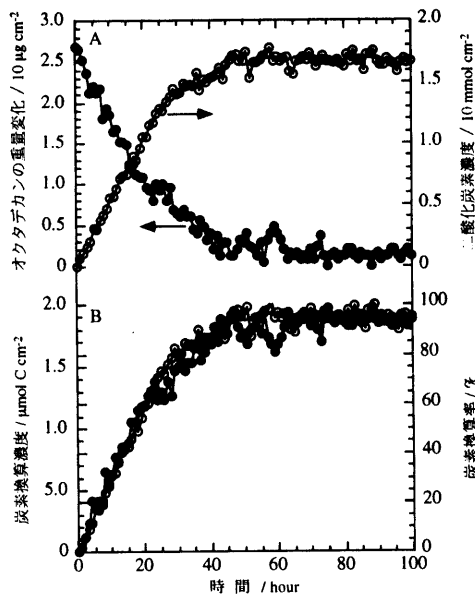


図1 25 °C、低湿度 (< 10% RH) 雰囲気下でのオクタデカンの (A) 重量変化 (●) および二酸化炭素濃度 (○) vs. 照射時間 (B) 消費重量 (●) および生成二酸化炭素濃度 (○) の炭素換算 (照射強度: 0.8 mW cm⁻²)。25時間後の重量変化および二酸化炭素生成の速度定数は、それぞれ、0.70および0.74 mg cm⁻² h⁻¹である。

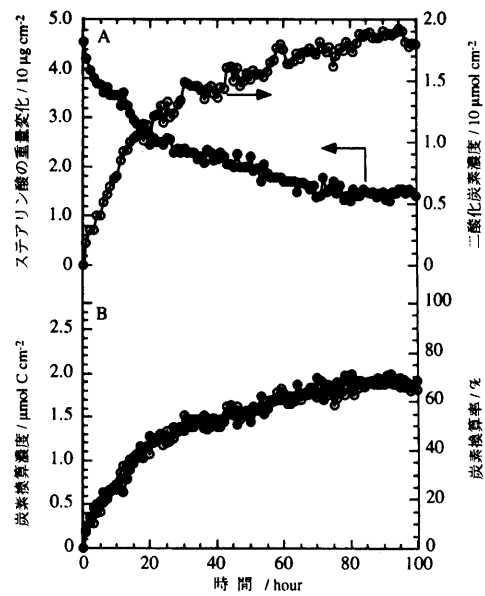


図2 25 °C、低湿度 (< 10% RH) 雰囲気下でのステアリン酸の (A) 重量変化 (●) および二酸化炭素濃度 (○) vs. 照射時間 (B) 消費重量 (●) および生成二酸化炭素濃度 (○) の炭素換算 (照射強度: 0.8 mW cm⁻²)。25時間後の重量変化および二酸化炭素生成の速度定数は、それぞれ、0.75および0.82 mg cm⁻² h⁻¹である。

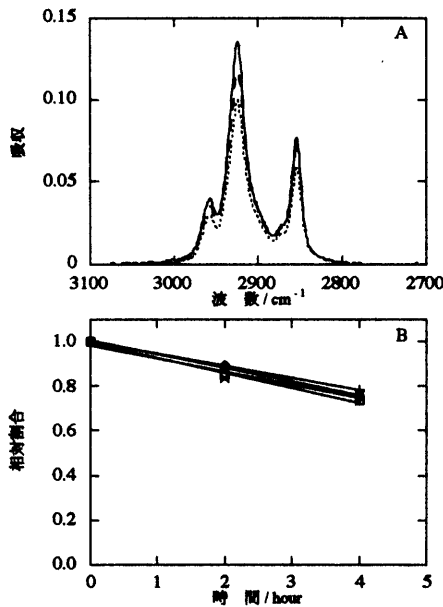


図3 (A) 0h (実線)、2h (破線)、4h (点線) のIRスペクトル、(B) 25 °Cのディップコーティング法により製膜した酸化チタン上のオクタデカンの重量変化 (○)、CH₂逆対称伸縮 2925 cm⁻¹ (□) およびCH₂対称伸縮 2850 cm⁻¹ (+)、およびCH₃逆対称伸縮 2960 cm⁻¹ (x) の吸収 vs. 照射時間 (照射強度: 1.1 mW cm⁻²)。2時間後の重量変化の速度定数は、0.84 mg cm⁻² h⁻¹である。

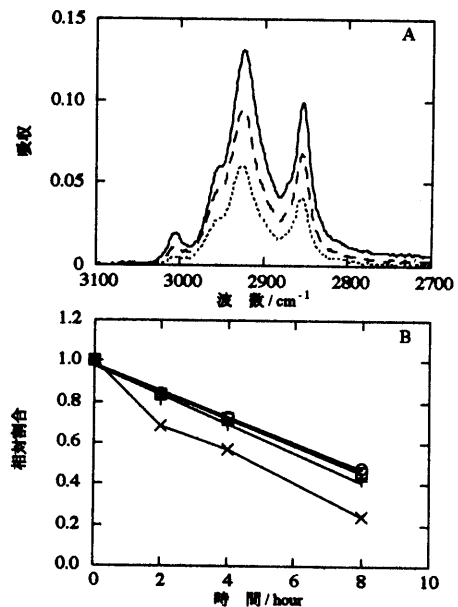


図4 (A) 0h (実線)、2h (破線)、4h (点線) のIRスペクトル、(B) 25 °Cのディップコーティング法により製膜した酸化チタン上のトリオレインの重量変化 (○)、CH₂逆対称伸縮 2925 cm⁻¹ (□) およびCH₂対称伸縮 2850 cm⁻¹ (+)、および=C-H伸縮 3020 cm⁻¹ (x) の吸収 vs. 照射時間 (照射強度: 1.1 mW cm⁻²)。2時間後の重量変化の速度定数は、6.6 mg cm⁻² h⁻¹である。

3-2. 酸化チタン表面の光誘起親水化現象に対する熱処理および排気処理効果

アナタース型酸化チタン薄膜に熱処理 (100–200°C) を行くと、室温では、表面の親水性が低いものは親水性が向上し、親水性が高いものはほとんどもとの親水性のままであった。一方、排気処理 ($\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa) を行った場合、室温では、初期接触角が小さい親水性のものは接触角が増加して ($24^\circ \pm 1^\circ$ から $67^\circ \pm 1^\circ$ へ) 酸化チタン表面の親水性は減少したが、初期接触角が大きい低親水性のものは接触角にほとんど変化が見られず ($78^\circ \pm 1^\circ$ から $82^\circ \pm 1^\circ$ へ)、親水性は変わらなかった。これらのことから、熱処理および排気処理ともに表面の吸着水が脱離する傾向があるが、両者の表面の特性は逆になることがわかった。アナタース型酸化チタン薄膜を 150°C で加熱処理を行うと、親水性の薄膜の光誘起親水化速度 (紫外線照射強度: 0.1 mW cm^{-2}) にほとんど変化が見られなかったが、低い親水性の膜については向上した (図5)。一方、 $\sim 5 \times 10^{-6}$ Pa の排気処理を施すと、親水性薄膜の光誘起親水化速度 (紫外線照射強度: 0.1 mW cm^{-2}) は低下したが、低親水性膜についてはほとんど変化が観察されなかった (図6)。これらの処理により吸着水の状態が変化したが、加熱処理により物理吸着水のみならず化学吸着水も脱離し、また、排気処理では物理吸着水のみが脱離していると思われる。FT-IR による 3655 cm^{-1} 付近に見られる酸性ブリッジ OH 基および 3420 cm^{-1} に見られる塩基性ターミナル OH 基のそれぞれの量が増加するに従い、親水性が向上した。このことから、表面の OH 基の量に応じて、親水性が変化することがわかった。

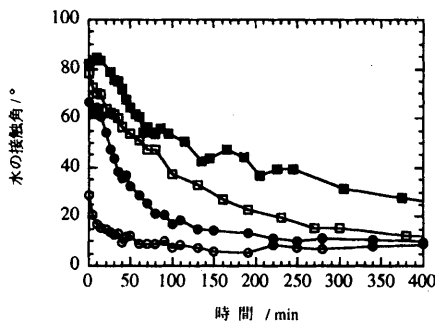


図5 親水性膜の排気処理 (5.0×10^{-6} Pa) 前 (○)、後 (●)、および低親水性膜の排気処理前 (□)、後 (■) の光誘起親水化曲線 (照射強度: 0.1 mW cm^{-2})。

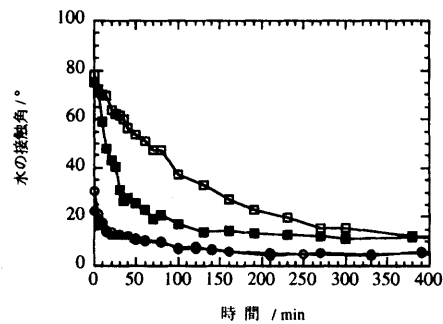


図6 親水性膜の加熱処理 (150 °C) 前 (○)、後 (●)、および低親水性膜の加熱処理前 (□)、後 (■) の光誘起親水化曲線 (照射強度: 0.1 mW cm^{-2})。

4. 結論

防汚で特に話題となるサラダオイル類似化合物であるオクタデカンやステアリン酸、トリオレインの酸化チタンによる光触媒分解では、気相には二酸化炭素のみが発生して、その他の有害な物質は見つからなかった。つまり、これらの反応は安全に進行することがわかった。ステアリン酸の場合は基板に残留物が残るが、表面に高分子化合物等の難分解性物質が生成したため反応が進まなくなったと考えられ、これらは、完全に分解することと思われる。この残留物も高温または低湿度では減少した。また、官能基の影響として、単結合より二重結合の方が分解しやすいことがわかった。酸化チタン表面の親水性および光誘起親水化速度では吸着水の状態に関係があり、特に親水性は、表面 OH 基の量に依存した。このように光誘起親水化反応の高感度化のためには表面水酸基の状態と量を制御することが必要となることが明らかになった。