

論文の内容の要旨

論文題目：半導体光触媒による環境浄化機能材料とその製造プロセスの開発

氏名： 河原 哲郎

1. 緒言

半導体光触媒、特に酸化チタンを利用した環境浄化機能材料の応用が様々な分野で進められている。ソーダ石灰ガラスを基板とする空気清浄窓ガラスは、太陽光や室内照明光を利用してシックハウスや悪臭の原因となる有機揮発性物質を分解できることから実用化への期待が大きい。通常のガラス並みの硬度が要求されることから、酸化チタン膜の厚みや気孔率を上げずに光触媒活性を向上させることが必要となる。本論文では異種酸化物の接合によって高活性な光触媒を開発すること、ならびにその工業的な製造プロセスを開発することを目的とした。

2. パターニング・積層薄膜光触媒

化学蒸着 (CVD) 法によって F ドープされた SnO_2 膜をコートしたガラス基板上に、チタンアルコキシド溶液をディップコートし、フォトマスクを介して紫外線 (UV) を照射後エタノールでリーチングすることでゲル膜をストライプ状にパターニングし、 500°C で 1 時間焼成して $\text{pat-TiO}_2/\text{SnO}_2$ 薄膜光触媒 (TiO_2 膜厚 70 nm) を作製した。また方向を 90° 回転させて TiO_2 ストライプ成膜プロセスを繰り返して $\text{cross pat-TiO}_2/\text{SnO}_2$ 薄膜光触媒 (TiO_2 ストライプの重なり部分は膜厚 130 nm) を作製した。X 線回折 (XRD) 測定により、 TiO_2 層はアナターゼ型であることを確認した。

作製した試料 (1.6 cm^2) を 1 M のメタノール水溶液 10 mL 中に浸漬し、高圧水銀灯により UV (14.3 mW/cm^2) を照射し、 H_2 の発生量を測定した結果を図 1 に示す。 TiO_2 サンプルと単純な $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 積層サンプルの比較では、後者の H_2 発生量が約 $1/3$ と少なく、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 接合の結果 TiO_2 中で励起された電

子が下地の SnO₂ 層へ移動し、H⁺の還元反応が抑制されたと考えられた。上層の TiO₂ をパターンニングして SnO₂ を一部露出させた pat-TiO₂/SnO₂ サンプルでは、TiO₂ サンプルよりも H₂ 発生量は約5倍と大きく、TiO₂ 中で励起された電子が SnO₂ 表面での反応に預かることによってメタノールからの脱水素反応速度が向上したと考察された。

次にスパッタ法によって TiO₂ (ルチル型) をコートしたガラス基板に、前記と同様にゾルゲル法で TiO₂ (アナターゼ型) をストライプ状にパターンニングして、pat-TiO₂(A)/TiO₂(R)薄膜光触媒 (TiO₂(A)膜厚 65 nm) を作製した。

作製した試料 (4 cm²) を容積 0.64 L の Pyrex ガラス製容器に入れ、Xe ランプにより UV (4.8 mW/cm²) を照射して、アセトアルデヒドの気相分解反応を観測した結果を図2に示す。ルチル下地のない pat-TiO₂(A)サンプルと pat-TiO₂(A)/TiO₂(R)サンプルの比較では、後者のアセトアルデヒド分解速度が同じ TiO₂ 面積当たりで約2から2.5倍大きく、半導体接合構造によってアセトアルデヒド分解に対する光触媒活性が向上したことが分かった。

3. 溶解・再析出法によるアナターゼルチル接合微粒子光触媒

微粒子形態の TiO₂ 光触媒では、ひとつの微粒子中にルチル型とアナターゼ型が混在するものがしばしば高活性を示すことが報告されている。そこで、市販のルチル型微粒子 (平均粒径約 150 nm) 7.2 g を硫酸水溶液 200 mL 中で加熱・溶解した後、14%アンモニア水を pH が約 10.5 になるまで加えて Ti 分を再析出させ、固形分を遠心分離、洗浄、乾燥、焼成してアナターゼルチル接合微粒子を作製した。XRD 測定により焼成温度が 500~800 °C では再析出した TiO₂ はアナ

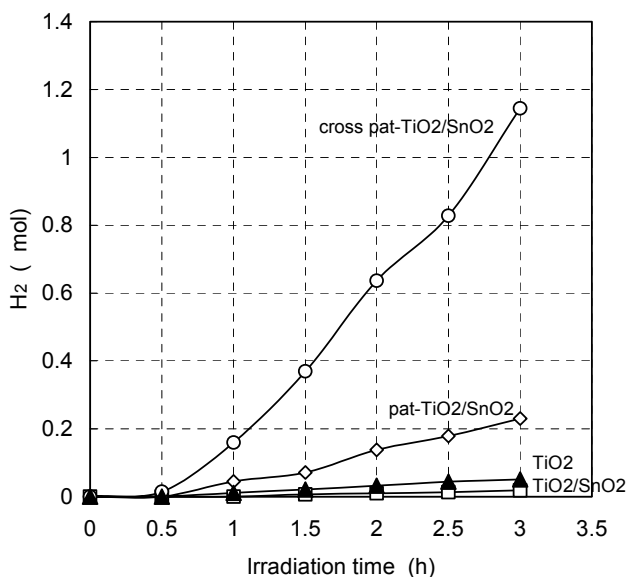


図1 メタノールからの脱水素量

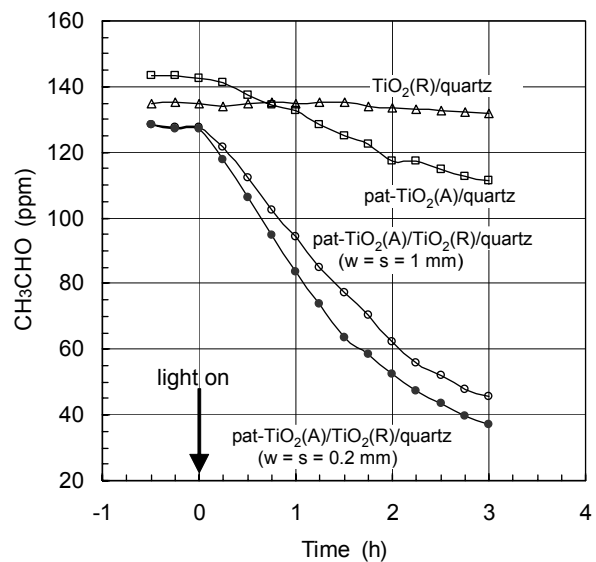


図2 アセトアルデヒドの分解量

ターゼ型と考えられ、硫酸濃度を変えることで両結晶型の混在割合を変化させることができた。また TEM 観察と電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 測定からアナターゼルチル相が接合しているものが存在することを確認した。

作製した試料 (約 0.1 g) を容積 0.64 L の Pyrex ガラス製容器に入れ、Xe ランプにより UV (1.8 mW/cm²) を照射して、アセトアルデヒドの気相分解反応を行った。分解速度がアセトアルデヒド濃度に比例するとして求めた見かけの反応速度定数 k'を図3に示す。同

様の方法で作製したアナターゼ微粒子とルチル微粒子を物理的に混合したサンプルとの比較から、アナターゼルチルが接合することによってアセトアルデヒド分解速度が大きくなっていること、アナターゼ比率が約0.5%のところにピークが観測された。

4. グラビア印刷法によるパターンニング・積層型光触媒の作製

窓ガラスを利用した環境浄化機能材料を工業的に生産するためには、安価に大面積の製品を製造可能なプロセスの開発が必要である。そこで、建築用に市販されている

CVD 法による SnO_2 膜付ソーダライムガラス上に、自動車用ガラスのコーティングに利用されているグラビア印刷法でチタンアルコキシド溶液をストライプ状にパターン印刷し、 500°C で焼成して $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ サイズで $\text{pat-TiO}_2/\text{SnO}_2$ サンプルを作製した (図4)。作製した試料 (25 cm^2) に、容積 0.8 L の石英ガラス容器中でブラックライトにより UV (3 mW/cm^2) を照射した時のアセトアルデヒド気相分解実験結果を図5に示す。 $\text{pat-TiO}_2/\text{SnO}_2$ サンプルは標準的な TiO_2 サンプルよりもアセトアルデヒド分解速度が大きく、工業的なプロセスによって高活性な光触媒材料が製造できることが確認できた。

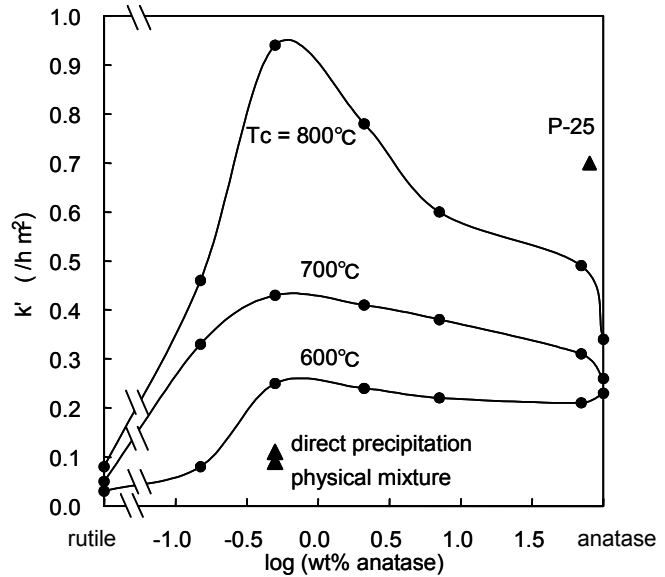


図3 アナターゼ比率とアセトアルデヒド分解速度の関係

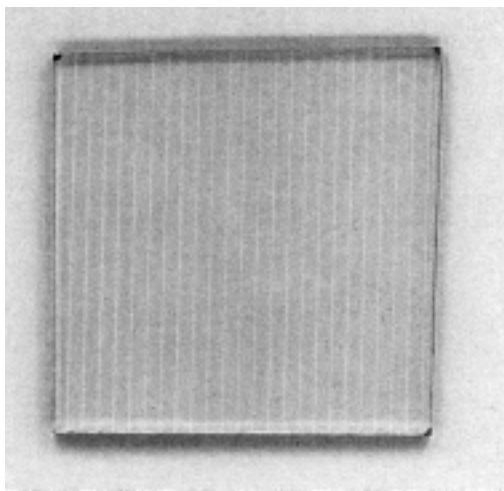


図4 作製したサンプルの外観

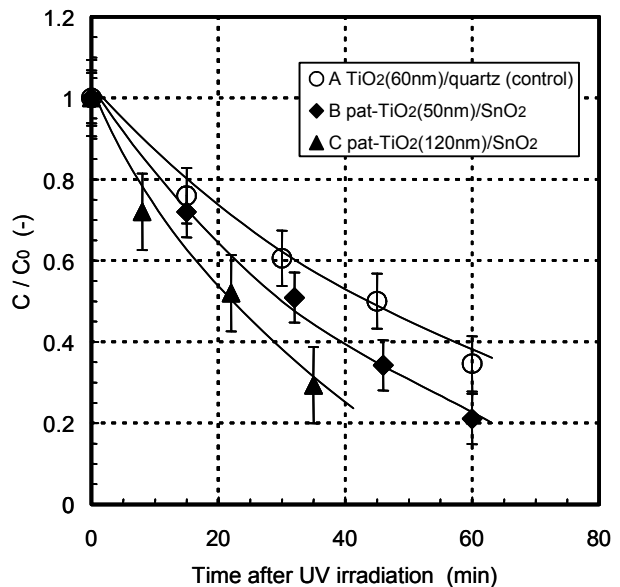


図5 アセトアルデヒドの分解量

5. 結論

本研究では、ゾルゲル法を用いて SnO_2 、 TiO_2 (ルチル型) 上に TiO_2 (アナターゼ型) をパターンニング

したパターンニング・積層構造薄膜光触媒を作製し、液相メタノールからの脱水素反応、アセトアルデヒドの気相酸化分解反応に対して光触媒活性が向上することを確認した。また溶解・再析出法によりアナターゼ比率を変化させてアナターゼ-ルチル接合 TiO₂ 微粒子光触媒を作製することに成功し、両相を接合することによってアセトアルデヒドの気相酸化分解反応に対する活性が向上することを確認した。さらに市販の SnO₂ 膜付ソーダライムガラスを基板としてグラビア印刷法により、工業的にパターンニング・積層構造の薄膜光触媒製造プロセスを開発した。これにより窓ガラスなどに使用できる半導体接合構造を持つ高活性な環境浄化機能材料の実用化の可能性を開いた。

6. 発表状況

- (1) "A Patterned TiO₂/SnO₂ Bilayer Type Photocatalyst 2. Efficient Photocatalytic Dehydrogenation of Methanol", T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, *Langmuir*, 17, pp.7442-7445 (2001)
- (2) "A Patterned-TiO₂(Anatase)/TiO₂(Rutile) Bilayer Type Photocatalyst: Effect of Anatase-Rutile Junction on the Photocatalytic Activity", T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, pp.2811-2813 (2002)
- (3) "Positive-Type Patterned ZnO Films by a Chemically Modified Sol-Gel Method", T. Kawahara, T. Ishida, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, *J. Mat. Sci. Lett.*, 21, pp.1423-1425 (2002)
- (4) "Photoreaction of a ZnO Gel Film Chemically Modified with β -Diketones", T. Kawahara, T. Ishida, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, *J. Mat. Sci.*, 38, pp.1703-1707, (2003)
- (5) "A Large-Area Patterned TiO₂/SnO₂ Bilayer Type Photocatalyst Prepared by Gravure Printing", T. Kawahara, K. Doushita, H. Tada, *J. Sol-Gel Sci. & Techn.*, 27, pp.301-308, (2003)
- (6) "Photocatalytic Activity of Rutile-Anatase Coupled TiO₂ Particles Prepared by a Dissolution-Reprecipitation Method", T. Kawahara, T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* 投稿中