

# チタニアゾルによる光触媒コーティング

材料技術部 ナノ材料チーム 上 元 好 仁  
吉 岡 謙  
藤 井 寿  
企画部 開発支援室 奥 田 徹 也  
化学技術部 深 澤 宜 行

チタニアゾルおよびバインダーとして飽和ケイ酸ナトリウム溶液を用いてガラス上に塗布、焼成を行いチタニアおよびケイ酸ナトリウムとの複合皮膜を形成した。これらの液をディップ法でスライドガラスに塗布し、大気中425～625℃で焼成した。アナターゼが形成される525℃の焼成では、チタニアゾル単体ではアナターゼのみ、複合液ではチタン酸ナトリウムと考えられるピークも認められた。625℃の焼成では、チタン酸ナトリウムのピークがより顕著となり、アナターゼ型のピーク強度の低下が認められた。

キーワード：ケイ酸ナトリウム、チタニア、顕微ラマンスペクトル、アナターゼ、チタン酸ナトリウム

## 1 はじめに

当所では、チタニアの担持に用いるバインダーとして二酸化ゲルマニウムを用いて、ゾル状の二酸化ゲルマニウム-チタニア複合コーティング液<sup>1)</sup>を開発した。このコーティング液は弱酸性を示し、525℃の焼成でアナターゼ型のチタニア皮膜を形成し、二酸化ゲルマニウムはチタニアと複合酸化物を形成することなく、単なるバインダーとして作用することで密着性に優れたチタニアコーティング皮膜を形成することができた。しかしながら、二酸化ゲルマニウムは水に可溶であり、水に接する状況下では長期的には溶解し、バインダーとしての機能を喪失する可能性があることから使用条件・環境が制限される問題があった。

アモルファス二酸化チタンを、過酸化水素水を含む水中で攪拌すると、アモルファス二酸化チタンが過酸化水素により溶解し、黄色に呈色するチタニアゾルを形成する。この色は酸化チタンの錯イオン<sup>2)</sup>によるものである。このゾルは、当初は未溶解のアモルファス酸化チタンが分散しており、不透明な液であるが、時間の経過に伴い未溶解成分、あるいはゲル状の水和物が沈殿し透明な液となる。この溶液は、二酸化ゲルマニウム-チタニア複合コーティング液と同様、弱酸性を示す。このゾルを主体としたコーティング皮膜について検討した。また、チタニアのみのコーティング皮膜では機械的強度の問題もあり、さらに中性のコーティング液とすることを目的として、水溶液が塩基性を示すケイ酸ナトリウム水溶液と混合したコーティング液も検討した。これらのコーティング液を珪ケイ酸ガラスのスライドガラス上にディップコートで塗布、焼成して、チタニア皮膜を形成、その物性を評価することとした。

## 2 実験

実験に用いた試薬は、関東化学製ケイ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)鹿1級および和光純薬製アモルファス二酸化チタン(純度99.9%)である。まず、チタニアゾルを作製するため、イオン交換水34mlに濃度30%の過酸化水素水6mlを加えた溶液にアモルファス二酸化チタン200mgを加えてスターラーで攪拌してチタニアゾルを作製した。この溶液には若干のアモルファス二酸化チタンの溶け残りが存在し、飽和溶液となっている。この溶液はpH=4前後の弱酸性を示し、酸化チタン錯体を含む黄色い溶液である。また、ケイ酸ナトリウム水溶液は、イオン交換水20mlにケイ酸ナトリウム100mgを加えてスターラーで攪拌して作製した。この水溶液も溶け残りが認められ飽和ケイ酸ナトリウム飽和水溶液である。この溶液はpH=11を示した。チタニアゾルとケイ酸ナトリウム混合液は、上記で用意したチタニアゾルを20mlに二分し、その一方にケイ酸ナトリウム水溶液を滴下し、pH=6～8の範囲で滴下を中止して作製した。

コーティング基材としては、松波製の珪ケイ酸ガラススライドガラスS-2441を用いた。このスライドガラスをコーティング液中に浸漬し、引き上げて塗布した。塗布後のスライドガラスは、大気中で焼成した。焼成温度はチタニアゾル単体の溶液に関してはアナターゼの形成温度とされる525℃で、ケイ酸ナトリウムとの混合液に関しては、425, 525, 625℃の温度で焼成し、結晶系の変化について調査した。

結晶系の評価は、日本電子製顕微ラマン分光装置SYSTEM-2000を用いた。評価条件は、レーザー:He-Ne

レーザ(波長: 633nm), 分解能:  $1\text{cm}^{-1}$ , 測定範囲:  $200\sim 1500\text{cm}^{-1}$ , 積分時間: 30sec, 積分回数: 16回である。

また, チタニアゾルおよび混合液についてシリコンウェハー上に塗布し,  $525^\circ\text{C}$ の焼成を行ってコーティング皮膜のSEM観察を行った。使用した機器は日本電子製JSM-6320Fである。

### 3 結果および考察

#### 3.1 顕微ラマンスペクトル分析結果

図1に, チタニアゾルを $525^\circ\text{C}$ で焼成した試料の顕微ラマンスペクトルおよびアナターゼ標準試料のラマンスペクトルを示す。この結果から, チタニアゾルの結晶系はアナターゼ単相であることが分かる。また, 図2にはケイ酸ナトリウム水溶液との混合液を $425$ ,  $525$ ,  $625^\circ\text{C}$ で焼成した複合皮膜の顕微ラマンスペクトルを示す。 $425^\circ\text{C}$ ではブロードなケイ酸ナトリウムの強いピークが認められる。 $525^\circ\text{C}$ 以上で一部アナターゼの形成が認められるが,  $625^\circ\text{C}$ の焼成ではアナターゼのラマン強度は低下しており, チタン酸ナトリウムの形成が促進されている可能性が示唆された(図3)。また,  $625^\circ\text{C}$ の焼成では, アナターゼ型のピーク位置が低端数側にシフトしていることも予測され, ルチル型結晶が形成されている可能性も考えられる。

#### 3.2 $525^\circ\text{C}$ 焼成皮膜のSEM像

写真1および2に,  $525^\circ\text{C}$ で焼成したチタニア皮膜およびケイ酸ナトリウム-チタニア皮膜のSEM像を示す。いずれも $20\sim 50\text{nm}$ の粒子からなる皮膜であり, 形態的な大きな差は認められず, 焼成温度のみが粒径に影響を与えることが予測される。

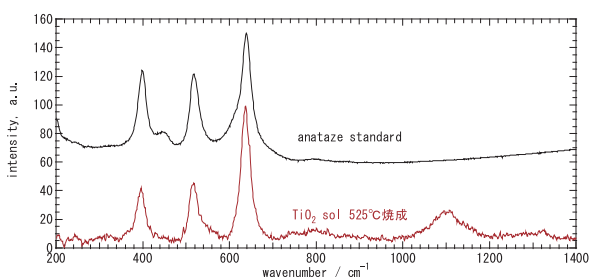


図1 チタニアゾル $525^\circ\text{C}$ 焼成のラマンスペクトル

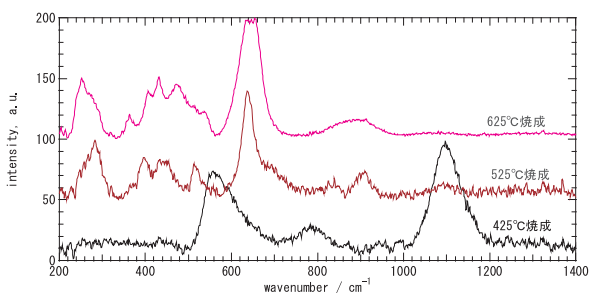


図2 チタニア-ケイ酸ナトリウム混合液の焼成に伴うラマンスペクトルの変化

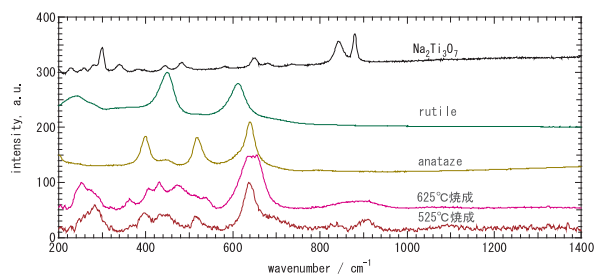


図3 ケイ酸ナトリウム-チタニア複合皮膜( $525$ ,  $625^\circ\text{C}$ 焼成)とチタン酸ナトリウム, アナターゼ, ルチル型結晶のラマンスペクトル

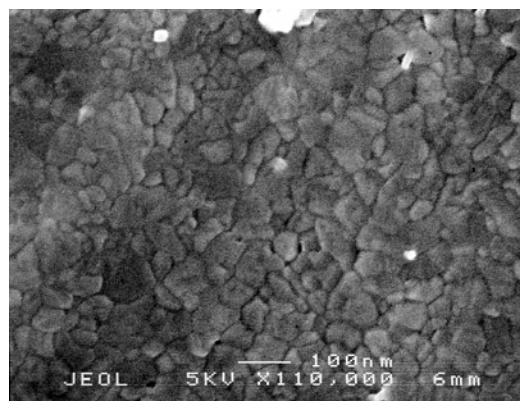


写真1 チタニア皮膜のSEM像

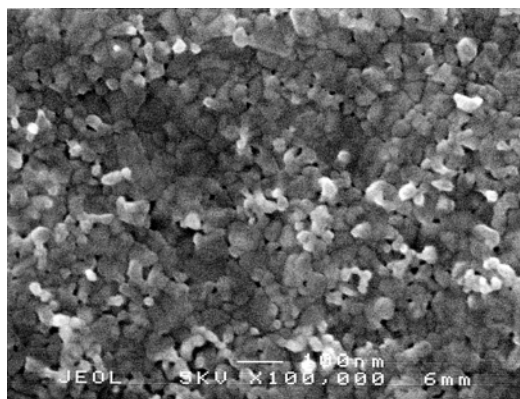


写真2 ケイ酸ナトリウム-チタニア皮膜のSEM像

### 4 まとめ

ケイ酸ナトリウムとチタニアゾルの中性の混合液は,  $425^\circ\text{C}$ 焼成ではチタニア相は認められず,  $525^\circ\text{C}$ 焼成でアナターゼ-チタン酸ナトリウムの混合相を形成するが,  $625^\circ\text{C}$ ではチタン酸ナトリウムの形成が顕著となり, アナターゼ相の比率は低下する傾向が得られた。

### 文献

- 1) 深澤宜行, 吉岡 謙, 藤井 寿, 奥田徹也, 上元好仁, 小野 勇; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **3**, 6(1997).
- 2) 一ノ瀬弘道, 勝木宏昭; セラミックス論文誌, **107**, 73(1999).