

表面処理酸化チタンナノ粒子の特性評価

川端浩二・藤井英司・藤井伸昌*・斉藤 忠*

Koji KAWABATA, Eiji FUJII, Nobumasa FUJII* and Tadashi SAITOH*

キーワード 酸化チタン / ジルコニア / コーティング
KEY WORDS Titania / Zirconia / Coating

1 はじめに

酸化チタンナノ粒子は、n 型半導体の性質を有しており、バンドギャップに相当する光の照射により、価電子帯の電子は励起されて伝導帯に移る。この励起された電子及び価電子帯のホールが酸化・還元作用を示すため、光触媒作用として広く研究開発が行われており、近年、実用化も活発に進んでいる。本研究では、太陽電池等への応用が期待される酸化チタン膜電極の開発を目的として、酸化チタンナノ粒子に表面処理を行い、その性質について調べた。

2 実験方法

酸化チタンナノ粒子は、エコデバイス製 BA-PW25 (アナターゼ型) を用い、以下の調製方法により、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、炭酸カルシウムを酸化チタンナノ粒子に被覆した。アルミナ原料にはエチルアセトアセートアルミニウムジイソプロポキシド、シリカ原料にはオルトけい酸テトラエチル、ジルコニア原料にはジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、チタニア原料にはチタンテトライソプロポキシド及び炭酸カルシウム原料には乳酸カルシウム五水和物を用いた。ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドを 2-プロパノールに溶かした溶液を酸化チタンナノ粒子に加え、混合した。混合物を 50 °C 及び 100 °C で乾燥後、350 °C ~ 400 °C で 2h 熱処理してジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子試料を得た。同様の方法で、シリカ、アルミナ、チタニア及び炭酸カルシウムを酸化チタン粉末に被覆した試料を作製した。得られた酸化チタンナノ粒子の比表面積測定、X 線回折測定、TEM 観察 (EDX 分析)、アンモニア TPD (昇温脱離) 測定を行った。

3 結果

酸化チタンナノ粒子に各種金属酸化物 (アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、炭酸カルシウム) 成分を表面処理により被覆した試料 (熱処理温度 350 °C, 表面被覆量 5mass%) の表面処理成分の影響を、可視光 (蛍光灯) 照射下でのメチレンブルーの分解性能評価装置 (アルバック理工製, PCC-1) により調べた。この装置は、メチレンブルーの分解性を赤色レーザーの反射により評価しており、値が大きい方が、防汚活性が高い事を示す。その結果、酸化チタンナノ粒子への表面処理成分により、可視光 (蛍光灯) 照射下でのメチレンブルーの分解性能は異なっており、酸化チタンナノ粒子と比較して、ジルコニア及びチタニア成分を被覆した試料は、より高い防汚活性性能を示していた。次に、高い防汚活性を示したジルコニア及びチタニア成分の中で、ジルコニア成分に着目して、ジルコニア原料の影響を、可視光 (蛍光灯) 照射下でのメチレンブルーの分解性能評価により調べた。試料作製条件は、熱処理温度 300

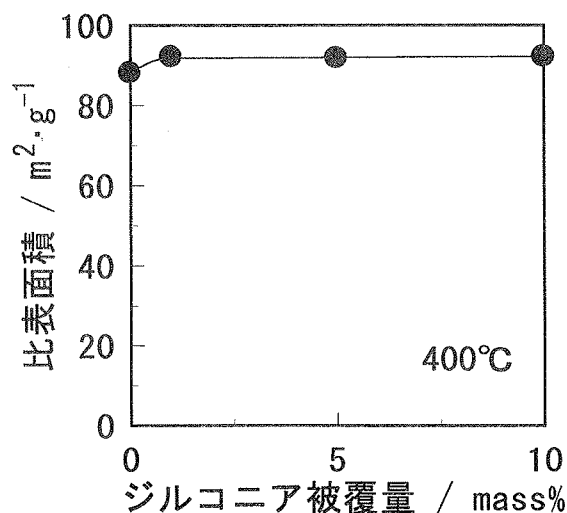


図 1 ジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子の比表面積

*ナガオ株式会社

℃、表面被覆量 1mass%とした。その結果、酢酸ジルコニル及び硝酸ジルコニルと比較して、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドをジルコニア原料とした場合が、最も高い防汚活性性能を示した。以上の結果より、表面被覆成分としては、ジルコニア成分で、その原料としては、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドの場合に、表面被覆成分により、酸化チタンナノ粒子は、防汚活性性能が向上することが分かった。図1にジルコニウムテトラ-n-ブトキシドをジルコニア原料として、400℃で熱処理したジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子のジルコニア被覆量と比表面積の関係を示す。酸化チタンナノ粒子原料の比表面積は $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。ジルコニア被覆量が 0mass%のナノ粒子試料が $88\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であるのに対して、ジルコニア被覆量が 1, 5 及び 10mass%のナノ粒子試料では、すべて $92\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。以上の結果より、ジルコニア被覆処理により、比表面積が大きくなることが分かった。図1に示す試料のX線回折測定を行った結果、すべての試料でアナターゼのみの結晶相が確認された。このことから、ジルコニア被覆処理を行った場合でも、酸化チタンナノ粒子は、アナターゼ型の結晶相を示すことが分かった。酸化チタンナノ粒子の表面酸性度を調べるために、アンモニアTPD測定を行った。その結果、酸化チタンナノ粒子原料の固体酸量は $0.02\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。ジルコニア被覆量が 0mass%のナノ粒子試料が $0\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であるのに対して、ジルコニア被覆量が 1mass%のナノ粒子試料では $0.09\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。この結果より、ジルコニア被覆処理によって、固体酸量が増加することが分かった。酸化チタンナノ粒子の一次粒子表面において、被覆しているジルコニア成分と酸化チタンナノ粒子の界面で、ヘテロ結合が形成され、その結果、固体酸量が増加したと推察される。図2に 5mass%ジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子のTEM

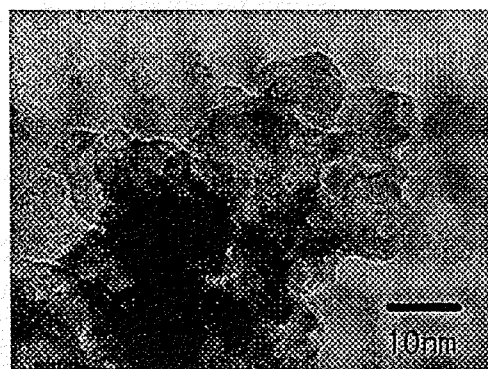


図2 ジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子のTEM写真

EM写真を示す。酸化チタンナノ粒子の一次粒子は、ほぼ、同じ大きさを示しており、約 10nm 程度の直径の一次粒子であることが分かった。また、TEM写真から、被覆しているジルコニア成分は形態からは、どこに存在するのか分からなかった。酸化チタンナノ粒子のEDX分析を行った結果、Ti と Zr が検出された。一次粒子の形態は酸化チタンナノ粒子原料の形態を維持していることから、表面処理したジルコニア成分は酸化チタンナノ粒子の一次粒子表面を被覆した状態で存在していると推察される。

4 まとめ

太陽電池等への応用が期待される酸化チタン膜電極の開発を目的として、酸化チタンナノ粒子に表面処理を行い、その性質について調べた。その結果、ジルコニア被覆処理により、酸化チタンナノ粒子の光触媒性能が向上することが分かった。ジルコニア被覆酸化チタンナノ粒子を用いた積層膜は、太陽電池や光触媒等への応用が期待される。