

2.2 シリカゲル光触媒作製方法・評価方法の検討

2.2.1 評価方法の検討

(1) 目的

光触媒として知られる TiO_2 は粉末状物質であることから、取り扱いや回収が難しいといった欠点がある。また、光触媒反応は表面反応であるので、光触媒材料の作製では大きな表面積を保持しつつ、取り扱いやすい基板に TiO_2 を固定することが必要不可欠である。そこで、本研究では、基材としてシリカゲルを用い、 TiO_2 光触媒のコーティングを行った。

コーティング方法としては、ゾルーゲル法を用いたが、チタンアルコキシドに触媒、溶媒を加えた方法（ゾルーゲル法）と、Q-3、Q-6 のシリカゲル基材へのコーティングに適用されたチタンアルコキシドのみを用いた方法（簡易ゾルーゲル法）のどちらが Q-50 のコーティングに適しているかを決定するとともに、シリカゲル光触媒の評価方法を確立することを目的としている。

また、コーティングを施していないシリカゲル基材の吸着試験の結果と比較し、コーティングによる吸着力の変化の調査も併せて行った。

(2) 光触媒の作製

1) 基材について

シリカゲル光触媒の作製に用いた基材は、富士シリシア化学株式会社製の、細孔径が 50nm のシリカゲル (CARiACT Q-50) である。本研究において Q-50 を選択した理由としては、耐水強度が高く、ゾルの含浸でも割れないこと、熱的に安定で焼成ができること、触媒の担持に適していること等である。使用したシリカゲル基材の条件を表 4.1 に、またその外観を図 2.1 に示す。

表 2.1 シリカゲル基材の条件

平均細孔径 nm	50
細孔容積 mL/g	1.0
表面積 m^2/g	80
粒径 mm	1.70~4.00

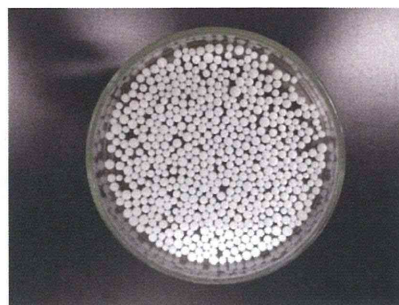


図 2.1 シリカゲル基材の外観

2) 薄膜について¹⁾²⁾³⁾

薄膜の作製方法は、薄膜形成に直接関与する原料の形態、つまり気体、液体、固体に従ってそれぞれ気相法、液相法、固相法に大別され、とりわけ気相法は実用的にも広範囲に

用いられる。しかし、光触媒における薄膜作製では、融点の比較的低い基板へのコーティングが求められるほか、操作や装置が簡便であることが求められるため、本研究では液相法の1つで低温合成が可能なゾルーゲル法を用いた。表 2.2 に薄膜の作製法を示す。

表 2.2 薄膜の作製法

方法	原料気体の性質	薄膜作製法
気相法	PVD	真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング
	CVD	熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD
液相法		ゾルーゲル法、めっき法、塗布法
固相法		LB 法、再結晶法

(3) 実験方法

ゾルーゲル法、簡易ゾルーゲル法を用い、シリカゲル光触媒を作製し、性能評価を行った。まず、図 2.2 に示すように、ディップコーティング法により、基材であるシリカゲルにゾルのコーティングを行い、焼成、放冷を経て、シリカゲル光触媒を作製する。その後、分解実験により分解性能を評価する。

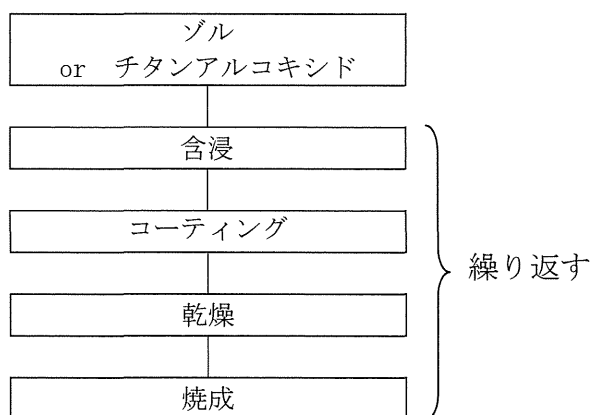


図 2.2 シリカゲル光触媒作製の流れ

1) ゾルの調製

ゾルーゲル法の出発溶液であるゾルを以下の手順で作製した。作製の流れを図 2.3 に示す。

- ①チタニウムテトライソプロポキシド $Ti(OC_3H_7)_4$ をホールピペット、メスピペットを用いてトールビーカーに分取し、スターラーを用いて攪拌する。そこに半量のエタノール C_2H_5OH を、ビュレットを用いて 15 分間で滴下する。
- ②残りの半量の C_2H_5OH に触媒としての塩酸 HCl と加水分解に用いる水 H_2O を加え、ガラス棒で攪拌して混合溶液とする。

③②で調製した溶液を、スターラーを用いて氷浴中で攪拌する。これに②で調製した混合溶液を、ビュレットを用いて60分間で滴下する。

④調製した溶液をスターラーで24時間攪拌する。

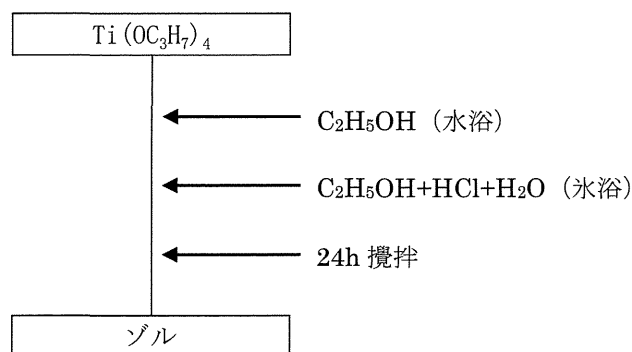


図 2.3 ゾルの調製

2) ゾルのコーティング

1) で調製したゾルの中に、一度攪拌をとめてシリカゲルを1時間いれて含浸させ、ディップコーティング法でコーティングした。2回以上のコーティングを行う場合は、コーティングから放冷までの操作を繰り返す。また、コーティング後は室温で10分間乾燥させ、電気炉で焼成する。

3) トルエン吸着実験 (バッチ式)

バッチ式トルエン吸着実験の手順を以下に示す。なお、作製したシリカゲル光触媒と併せて、シリカゲル基材を用いた実験も行った。

- ①パーミエーターからトルエンを発生させ、バッチ式反応容器に約10分通気させる。
- ②バッチ式反応容器のふたを開け、すぐさまシリカゲル光触媒を充填する。
- ③反応容器の両端のふたを閉めて密閉する。
- ④すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを0.3 mL採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を0分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。
- ⑤ブラックライトのスイッチを入れる。
- ⑥測定時間ごとにガスを採取し、60分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。

なお、ブランク試験である容器吸着・漏洩試験では②を、UV 耐性試験では⑤を省いて実験を行う。

4) トルエン分解実験 (バッチ式)

トルエン分解実験では、トルエン吸着の前処理を行った後に分解実験を行うことで、分解の性能のみを評価することとした。

①パーミエーターからトルエンを発生させ、シリカゲル光触媒を充填したバッチ式反応容器に約 24 時間通気させる。

②反応容器の両端のふたを閉めて密閉する。

③すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を 0 分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。

④測定時間ごとにガスを採取し、60 分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。(吸着ブランク試験)

⑤④で、濃度低下が見られないことを確認した後、ブラックライトのスイッチを入れる。

⑥すぐさま反応容器中心のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを 0.3 mL 採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010) にて分析を行う。このときの測定時間を 0 分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。

⑦測定時間ごとにガスを採取し、60 分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。(分解実験)
バッチ式分解実験の概要図を図 2.4 に示す。

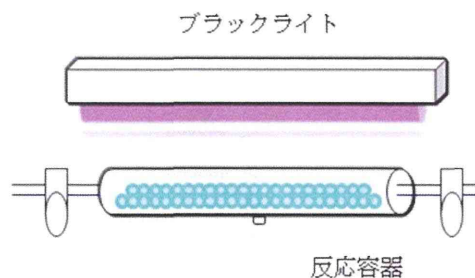


図 2.4 バッチ式分解実験概要図

(4) 実験条件

分解実験の条件、GC-2010 の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表 2.3～2.5 に示す。

表 2.3 分解実験の条件

トルエン初期濃度	100 ppm
UV 強度	1.66 mW/cm ²

表 2.5 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

表 2.4 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	150°C
試料導入部温度	180°C
検出器温度	180°C

(5) 評価方法

ブランク試験、吸着試験、分解実験の結果考察においては、トルエンの濃度変化を示すために、トルエン残存率(%)を用いた。この値を算出する方法を式(2.1)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのトルエン濃度}}{\text{トルエン初期濃度}} \times 100 \quad (2.1)$$

(6) トルエン検量線の作成

検量線作成に用いた濃度とピーク面積の関係を表 2.6 に示す。また、トルエンの検量線を図 2.5、定量下限を表 2.7 に示す。

表 2.6 トルエン濃度とピーク面積の関係

濃度 ppm	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1	1200.3
10	10804.0
50	45670.9
100	93491.4
200	185896.3
400	375037.9
600	560019.4

表 2.7 トルエン定量下限算出結果

回数	ピーク面積 $\mu V \cdot s$
1	1200.3
2	1221.4
3	1231.1
4	1258.2
5	1278.3
標準偏差 (σ)	30.7
定量下限濃度	0.329 ppm

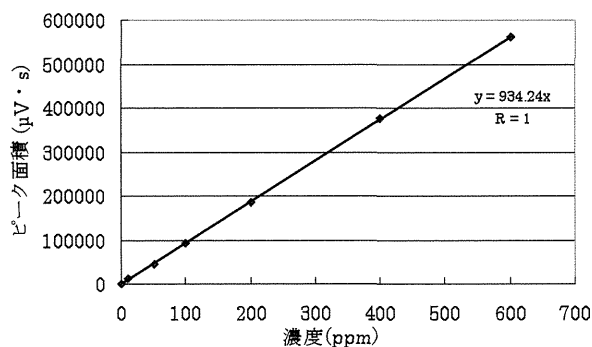


図 2.5 トルエン検量線

(7) 実験結果

1) ブランク試験

ブランク試験の結果を図 2.6 に示す。

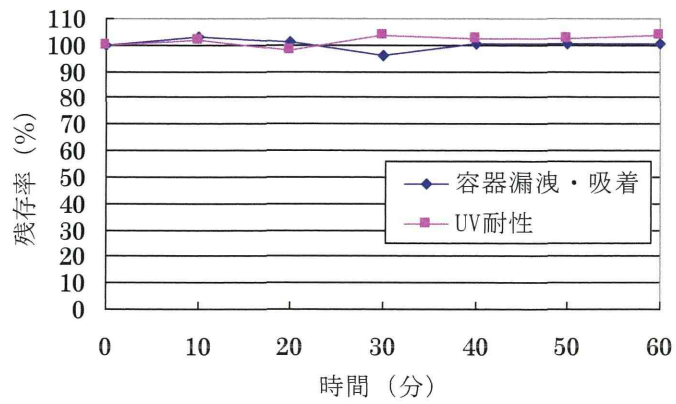


図 2.6 ブランク試験結果

2) トルエン吸着試験

ゾルーゲル法及び簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒のトルエンに対する吸着試験の結果を図 2.7 に示す。

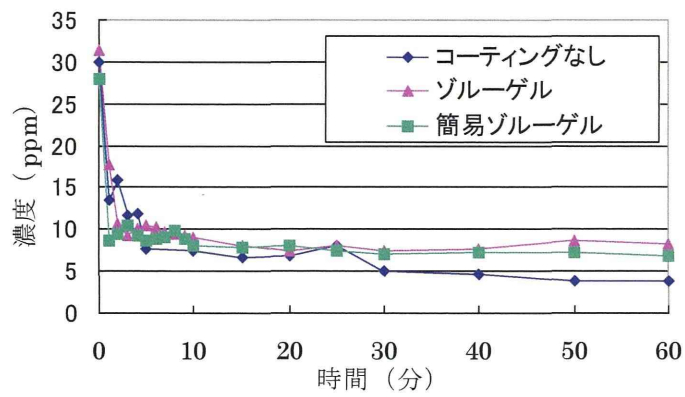


図 2.7 トルエン吸着試験

3) トルエン吸着ブランク試験

吸着ブランク試験の結果を図 2.8 に示す。

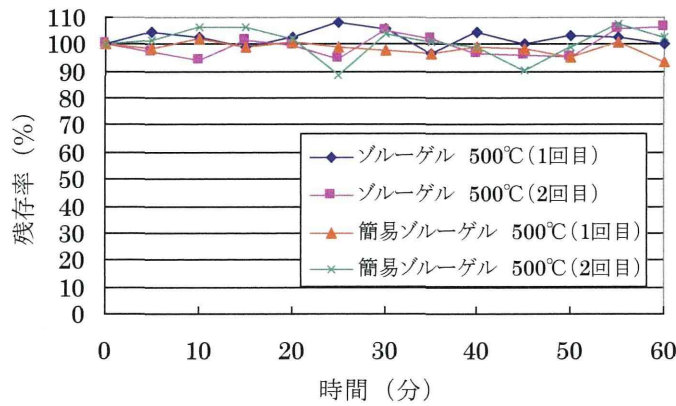


図 2.8 トルエン吸着ブランク試験

3) トルエン分解実験

トルエン分解実験の結果を図 2.9 に示す。

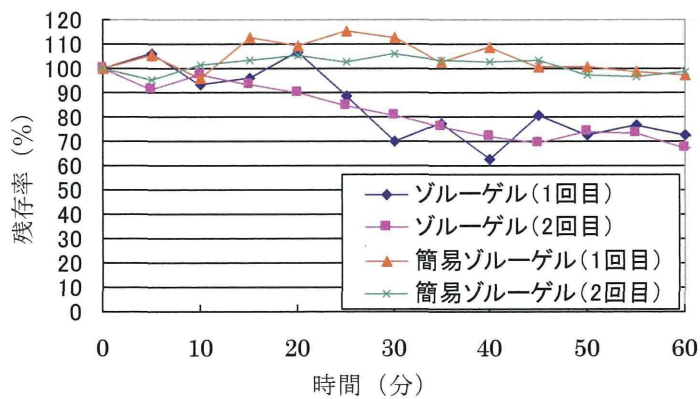


図 2.9 トルエン分解実験

(8) 考察

図 2.6 より、バッチ式の実験系における漏洩・吸着、また UV によるトルエンの分解はないと判断できる。次に、トルエン吸着試験の結果から、全ての条件のシリカゲルについて、トルエンの濃度減少がみられ、吸着現象が起こっていることがわかる。また、共通の傾向として、初めに急激な濃度低下が起こり、次第に低下率が小さくなり、実験開始 20 分以降は大きな濃度減少はみられなかった。このことから、遅くとも 20 分の時点で吸着飽和の状態になっていたと考えられる。最終的な飽和濃度は、コーティングなし、簡易ゾルーゲル、ゾルーゲルの順に大きくなっていったことから、吸着力の大小関係も同じだと考えられる。これは、シリカゲルの表面に二酸化チタン粒子のコーティングが施されることで、細孔が

ふさがれて吸着サイトが減少したことに起因していると推測される。この結果から、コーティングをすることによる表面形状及び表面積の変化を調査する必要があると思われる。

(2.2.6 参照)

トルエン吸着ブランク試験の結果より、24 時間のトルエン通気により、シリカゲル光触媒の吸着が飽和している状態にすることができたことが示された。この状態を初期状態として始めた分解実験の結果から、ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒ではトルエンの濃度減少が見られ、60 分で 30%が分解されていたが、簡易ゾルーゲル法で作製したものについては濃度減少がおこらず光触媒活性が見られなかった。これは、簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒には図 2.10 に示すように多量のすすが付着しており、光触媒の酸化分解反応を促す紫外線の透過率が著しく減少したことが原因だと考えられる。そこで、2.2.2 で紫外線の透過の度合いを調査した。簡易ゾルーゲル法ですすが生じた原因としては、エタノールの溶媒を加える操作を省略しているため、反応熱が吸収されず、熱により炭化がおこってしまったと思われる。細孔径がより小さい Q-3、Q-6 基材については、簡易アルコキシド法ですすが生じることはなかったが、Q-50 はより細孔径が大きく、コーティングされるゾルの量も多くなるため、反応熱もより大きくなってしまったのだと考えられる。



(a)ゾルーゲル法

(b)簡易ゾルーゲル法

図 2.10 作製したシリカゲル光触媒

今回のバッチ式の実験において、吸着ブランク試験を行う際、実験室外からの日光の照射による温度の変化、シリンジで反応容器からガスを採取する際のわずかな振動で、気相濃度が大きく変動してしまうことがあり、実験の成功率が非常に低い実験方法であった。同時に、吸着飽和をさせた状態を初期状態として分解実験を行うことで、図 2.11(a)に示すように、気相中に存在するトルエン分子、シリカゲル表面（界面）に存在するトルエン分

子の両方を同時に分解し始めていることになる。実際に光触媒の性能を評価する際には、気相中の濃度が管理濃度ラインまで達成できるかどうかで判断するため、初期状態で界面にトルエン分子が存在していることは望ましくない。図 2.11 (b) で示すように、気相中のみにトルエン分子が存在している状態を初期状態として実験を開始するためには、バッチ式分解実験ではなく、循環式分解実験を行う必要があると考える。

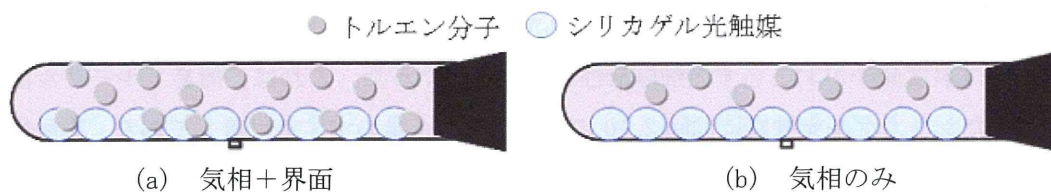


図 2.11 トルエン分子の存在状態

2.2.2 UV 透過度測定試験

(1) 実験目的

簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒は、トルエンを分解することができず、その原因としてすすの付着による紫外線透過率の低下が考えられた。そこで、UV 透過度を測定し、簡易ゾルーゲル法を用いた場合の光触媒活性低下の原因を特定することを目的としている。

(2) 実験方法

図 2.12 のように、ゾルーゲル法及び簡易ゾルーゲル法で作製したシリカゲル光触媒、そして比較のためにコーティングを施していないシリカゲル基材、ガラスビーズを基材とした粒状光触媒の 4 試料をそれぞれ、シャーレ上にピンセットで単層になるようにしきつめ、シャーレの下部で、UV 強度測定器を用いて紫外線の強度を測定した。

なお、ブランクとして、シャーレのみを置いた場合も測定を行った。

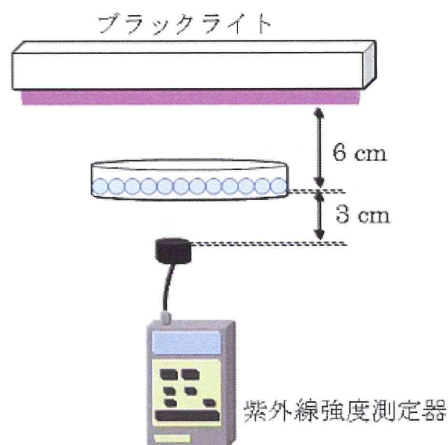


図 2.12 紫外線透過度測定方法

(3) 実験結果

紫外線強度の測定結果を表 2.8、図 2.13 に示す。

表 2.8 紫外線強度測定結果

試料	UV 強度 mW/cm^2
ブランク	0.49
①粒状光触媒	0.13
②シリカゲル基材	0.08
③ゾルーゲル法	0.05
④簡易ゾルーゲル法	0.04

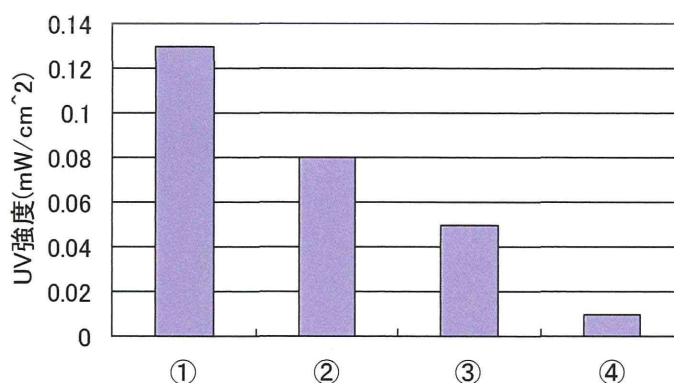


図 2.13 紫外線強度測定結果

(4) 考察

紫外線強度測定結果より、コーティングを施していないシリカゲル基材自体の紫外線透過度が、粒状光触媒の透過度に劣ってしまうということが示された。粒状光触媒の基材はガラスビーズであるため、透明であるが、シリカゲルの場合は見た目も透明ではなく白っぽくなっていることから、表面に存在する多数の細孔で光が乱反射していると考えられる。本研究では、シリカゲルの細孔の吸着能力を利用することを前提としているため、紫外線透過度の低下は避けられないと考える。そのため、粒状光触媒よりも透過率は劣るが、よりシリカゲルの吸着作用を活かすことができるような触媒の充填方法を調査する必要があると思われる。

また、ゾルーゲル法によるコーティングにより、シリカゲル基材よりもさらに透過度は減少していたことから、二酸化チタン粒子が表面に担持されたことにより、透過紫外線が低下していることがわかった。簡易ゾルーゲル法で作製したものは、やはりゾルーゲル法のものよりも透過紫外線強度が低く、焼成時に付着したすすにより紫外線が遮られてしまっていたと考えられる。

2.2.1、2.2.2の結果より、Q-50 シリカゲル基材について簡易ゾルーゲル法を適用すると、すすが付着し、著しく紫外線透過率が減少し、光触媒活性が低下してしまうことがわかつ

た。ゆえに、Q-50 シリカゲル基材については、今後ゾルーゲル法を適用し、焼成温度の詳細検討に移ることとした。

2.2.3 シリカゲル光触媒評価項目の検討

(1) 実験目的

循環式分解実験によりシリカゲル光触媒の性能評価を行う際、トルエン濃度のみの測定では、吸着現象と分解現象を区別できないという問題が生じた。

そこで、分解の度合いを表す評価項目として、二酸化炭素濃度の測定を導入し、これらを2つの現象を区別できるかどうかを調査した。

なお、分解対象物質としては、吸着が多くなると予想されるアセトンを用いて実験を行った。

(2) 実験方法

実験方法は、2.2.3(2)と同様である。ただし、ガスの採取は2回行い、GC-2010 で有機溶剤濃度を、GC-2014 で二酸化炭素濃度を測定する。

(3) 実験条件

分解実験の条件、GC-2010、GC-2014の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表2.9~2.12に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度(500 ppm)の2倍の1000 ppmとした。

表 2.9 分解実験の条件

アセトン初期濃度	1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.66 mW/cm ²

表 2.10 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	150°C
試料導入部温度	180°C
検出器温度	180°C

表 2.11 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	70°C
試料導入部温度	80°C
検出器温度	150°C

表 2.12 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2回
UV 前処理時間	24 時間

(4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、アセトンの濃度変化を示すアセトン残存率(%)、分解の度合いを示すCO₂転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法をそれぞれ式(2.2)、(2.3)

に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのアセトン濃度}}{\text{アセトン初期濃度}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{CO}_2\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2\text{実測値}}{\text{CO}_2\text{理論値}} \times 100 \quad (2.3)$$

ただし、CO₂理論値は、気相中で減少したアセトンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.4)で算出することとする。

$$\text{CO}_2\text{理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 3 \quad (2.4)$$

(5) アセトン検量線の作成

検量線作成に用いた濃度とピーク面積の関係を表 2.13 に示す。また、トルエンの検量線を図 2.14、定量下限を表 2.14 に示す。

表 2.13 アセトン濃度とピーク面積の関係

濃度 ppm	ピーク面積 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$
10	4065.3
100	37986.5
500	200437.4
1000	402075.2
1500	605258.6

表 2.14 アセトン定量下限算出結果

回数	ピーク面積 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$
1	3927.0
2	4008.5
3	4065.3
4	4281.1
5	4399.9
標準偏差 (σ)	197.3
定量下限濃度	4.90 ppm

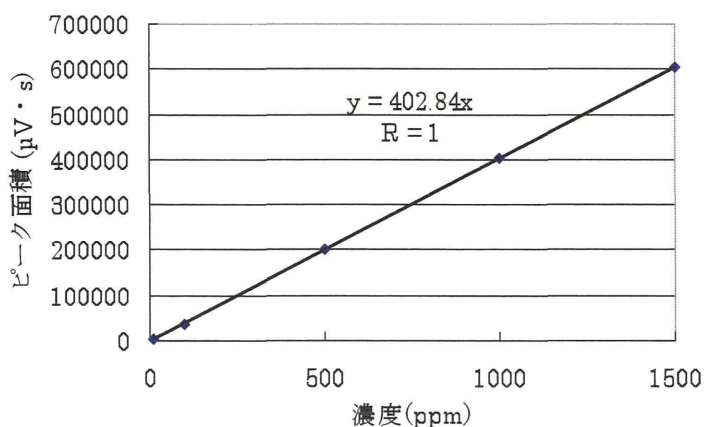


図 2.14 アセトン検量線

(6) 実験結果

吸着、分解実験におけるアセトン残存率及び CO₂ 転化率の結果をそれぞれ図 2.15、2.16 に示す。

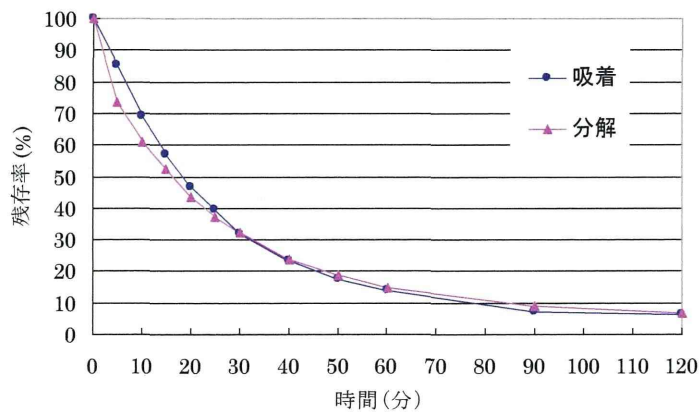


図 2.15 アセトン残存率

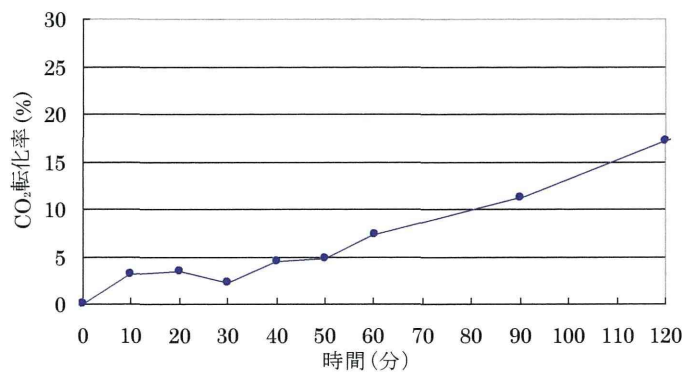


図 2.16 CO₂ 転化率

(7) 考察

図 2.15 より、吸着のみの場合と、吸着と分解の 2 つの現象が起こる場合とで、アセトン残存率の推移の差異がほとんどなかった。しかし、図 2.16 からわかるように、CO₂ 転化率は安定的に増加していることから、分解は明らかに起こっていると考えられる。この結果から、分解実験の結果と吸着実験の差が、分解の量に一致するというわけではないことを示唆している。

これは、分解実験における吸着現象が、UV 照射を行っていない吸着試験における吸着現象と一致しないことに起因していると考えられる。吸着試験では、図 2.17(a) のように、気相中のアセトン分子がシリカゲル界面に移動していき、時間がたつと吸着速度と脱離速度が一致する吸着平衡の状態に達する。一方、分解実験では、図 2.17(b) のように、吸着されたアセトンが二酸化チタンにより絶えず分解され、さらに吸着が起こるといように、吸着と分解が連鎖的に起こっていると推測される。さらに、UV 照射を行うと、励起した電子が基底状態に戻る際に熱の発生もあり、吸着量は減少すると思われる。

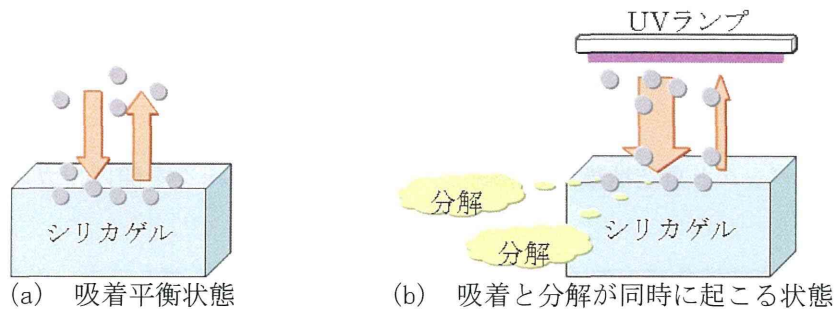


図 2.17 吸着現象の違い

ゆえに、シリカゲル光触媒の吸着、分解の現象を区別して評価する際には、UV 照射を行った状態で、有機溶剤の濃度と CO_2 の濃度を同時測定する方法を採用することとする。

2.2.4 吸着等温線の作成

(1) 実験目的

シリカゲル光触媒は、シリカゲルの吸着力と光触媒の分解力をあわせもつ触媒であり、吸着形態を把握することは、シリカゲル光触媒の性能を調査していく上で重要である。例えば、図 2.18(a)のように単層吸着である場合と(b)のように多層吸着である場合とでは、接触効率は分解反応の進みやすさに差異が生じる可能性がある。



図 2.18 吸着形態の模式図

吸着の形態の種類は、吸着剤と吸着質の組み合わせによって変わり、光触媒をコーティングすることで吸着形態の種類も変わりうる可能性がある。

そこで、シリカゲル基材、及びシリカゲル光触媒の吸着等温線を作成し、吸着形態の種類を調査した。

(2) 実験方法

吸着等温線作成の手順を以下に示す。吸着等温線作成実験の概要図を図 2.19 に示す。

①パーミエーターからトルエンを発生させ、テドラーバッグにためる。この時のテドラーバック内

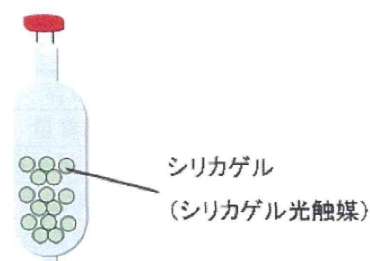


図 2.19 吸着等温線作成実験概要図

のトルエン濃度を初期濃度とする。

②シリカゲル（あるいはシリカゲル光触媒）を真空捕集瓶に入れ、吸引ポンプで真空にする。

③テドラーバッグと真空捕集瓶を接続し、真空捕集瓶のコックを開け、ガスを内部にためる。

④3時間後、真空捕集瓶下部のセプタムにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを0.3 mL採取し、ガスクロマトグラフ（GC-2010）にて分析を行う。

(3) 実験条件

GC-2010の実験条件、シリカゲル光触媒の条件をそれぞれ表2.15、2.16に示す。

表 2.15 GC-2010の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	150°C
試料導入部温度	180°C
検出器温度	180°C

表 2.16 シリカゲル光触媒の条件

コーティング回数	2回
UV前処理時間	24時間

なお、シリカゲル基材及びシリカゲル光触媒の重量は、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0、7.0の8条件で実験を行う。

(4) 評価方法

吸着量の計算は式(2.6)を用いて算出した。

$$W = \frac{PV(C_0 - C) \times 10^{-3}}{RTW_0} \quad (2.5)$$

なお、定数・変数の値を表2.24に示す。

表 2.24 定数・変数の値

表記	内容	単位	値
W	吸着量	mmol/g-silica	式(2.6)より算出
W ₀	シリカゲル重量	g-silica	0~7
C ₀	平衡濃度	ppm	200
C	平衡濃度	ppm	計測値
P	空気の圧力	Pa	1.013×10 ⁵
V	空気の体積	m ³	1.0

吸着形態の評価では、平衡濃度を横軸に、式(2.6)で算出した吸着量 W を縦軸にとり、吸着等温線を作成する。

(5) 実験結果

作成した吸着等温線を図 2.20 に示す。

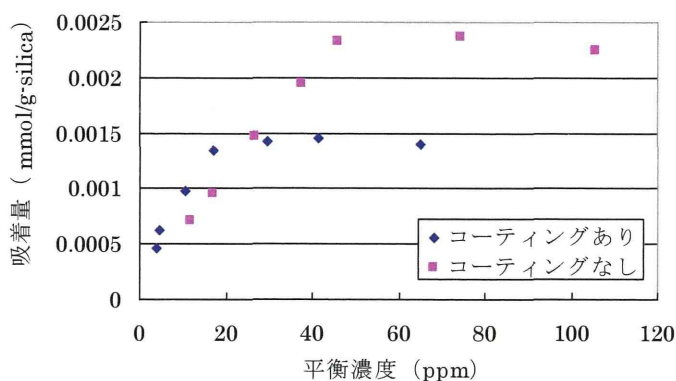


図 2.20 吸着等温線

(6) 考察¹⁾

図 2.20 の結果を吸着等温線の分類と照らし合わせると、コーティングあり、なしのどちらも I 型 (Langmuir 型) と一致することがわかる。このことから、シリカゲル基材、シリカゲル光触媒共に、単層吸着の形態をとることが示された。

また、コーティングを施していないシリカゲル基材と比べて、シリカゲル光触媒の方が吸着量は全体的に小さくなっていった。これは、二酸化チタン粒子の担持により、吸着サイトが減少し、結果として吸着量の低下に繋がったと考えられる。

シリカゲル光触媒は単層吸着の形態をとることから、表面に有機溶剤分子が多層吸着し、高濃度の有機溶剤の存在による光触媒反応の低下は起こりにくくなるのではないかと思われる。ゆえに、決定したシリカゲル光触媒の作製方法で、吸着と分解の連鎖の起こりやすい光触媒の開発に成功していると考えられる。

2.2.5 レーザー顕微鏡による表面積測定

(1) 実験目的

2.2.1、2.2.5 の実験より、光触媒のコーティングにより有機溶剤の吸着性能が下がっているという結果が得られ、その原因としてシリカゲル表面上に生成される二酸化チタン粒子により、活性サイトであるシラノール基が減少し、吸着力が下がったのではないかと考えた。そこで、光触媒コーティングによりシリカゲルの表面積が変化しているかどうかの

調査を行った。

(2) 実験方法

レーザー顕微鏡を用い、コーティングを施していないシリカゲル基材と、シリカゲル光触媒を、それぞれ5試料ずつレーザー顕微鏡を用いて測定及び表面積の解析、3D画像解析を行う。

(3) 実験条件

実験を行った測定倍率での測定条件を表 2.25 に示す。

表 2.25 測定条件

対物レンズ		×150
15インチモニター上の倍率		約3000倍
観察測定範囲	横	90 μm
	縦	67 μm
作動距離		0.2 μm
開口数 (N.A.)		0.95
高さ測定	測定範囲	7 mm
	表示分解能	0.01 μm
幅測定	表示分解能	0.01 μm
水平解像度		0.14 μm
試料最大高さ		28 mm
ピッチ		0.01 μm
1視野での測定時間		約5分

(4) 実験結果

表面積の解析結果を表 2.26、図 2.21 に、シリカゲル基材、シリカゲル光触媒の3D画像解析結果をそれぞれ図 2.22 に示す。

表 2.26 表面積解析結果

サンプル	表面積 μm ²	
	シリカゲル 基材	シリカゲル 光触媒
1	25364.47	12635.81
2	25406.23	13712.62
3	32383.27	17454.24
4	34971.29	22298.14
5	54311.17	24335.61
平均	3.45×10^4	1.81×10^4
RSD (%)	34.4	28.5

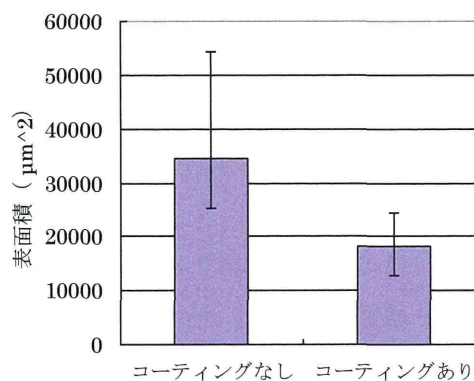


図 2.21 表面積解析結果

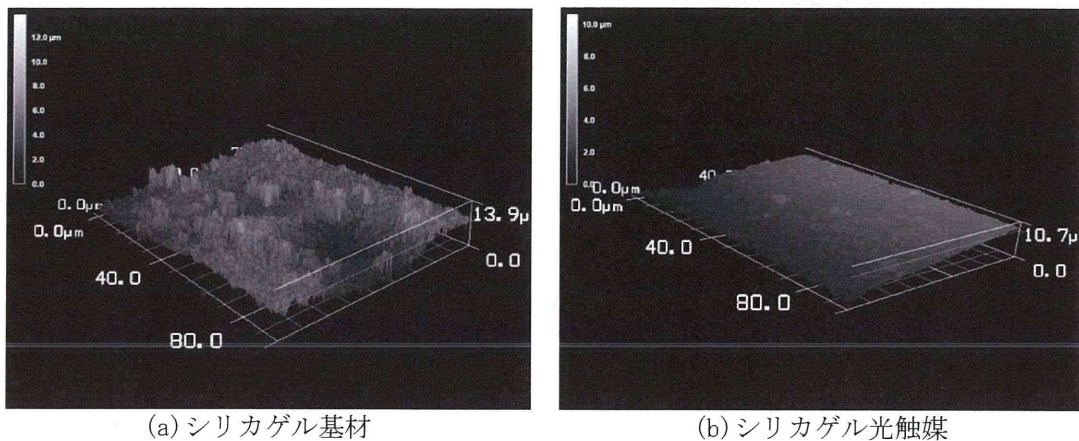


図 2.22 3D 解析結果

(5) 考察

表面積解析結果より、光触媒のコーティングにより表面積は約半分程度にまで下がっていた。また、3D 解析結果から、コーティング前のシリカゲル基材では表面の凹凸や細孔の存在が明確に確認できたが、二酸化チタンコーティング後には凹凸が滑らかになっていた。

これらの結果から、コーティング後の吸着力低下の原因は、二酸化チタン粒子の生成によるシリカゲル表面積の低下だと考えられる。シリカゲルの表面積が減ると、表面に露出するシラノール基の数も減少し、吸着サイトが減少するのだと思われる。

今回、コーティングによる表面積の低下を確認したが、有機溶剤の代表格であるトルエン、アセトンに対して十分な吸着力を持っていると考える。

参考文献

- 1) 橋本和仁、藤島昭：酸化チタン光触媒の研究動向 1991-1997、シーエムシー出版、2005
- 2) <http://www.jpo.go.jp/shiryoku/pdf/gidou-houkoku/hakumaku.pdf>：特許庁
- 3) http://www.jpo.go.jp/shiryoku/s_sonota/map/kagaku16/4/4-3.htm：特許庁
- 4) 作花済夫：ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社、1988
- 5) 作花済夫：ゾルーゲル法の応用、アグネ承風社、1987
- 6) 藤嶋昭：実力養成化学スクール 光触媒、丸善株式会社、2005
- 7) 橋本和仁、坂井伸行、入江寛、高見和之、砂田香矢乃：光触媒応用技術、東京図書株式会社、2007
- 8) 近藤精一、石川達雄、阿部郁夫：吸着の科学、1995

2.3 シリカゲル光触媒の性能評価

2.3.1 アセトン処理実験

(1) 実験目的

2.2では、シリカゲル光触媒の作製方法、評価方法を決定した。これらに基づき、シリカゲル光触媒が実際に有機溶剤を処理できるのかどうかを調査するとともに、その反応機構を明らかにするため、実際に処理実験を行った。

本実験では、有機溶剤の中でも、使用頻度が高く、光触媒による分解が達成しやすいとされるアセトンを選定して処理実験を行った。

(2) 実験方法

循環式アセトン処理実験の手順を以下に示す。

- ①パーミエーターからアセトンを発生させテドラーバック内にためる。
- ②循環式反応容器に乾燥前処理を施したシリカゲル光触媒を充填する。
- ③テドラーバック、循環式反応容器、ポンプを接続し、ポンプのスイッチを入れる。
- ④UVランプのスイッチを入れる。
- ⑤すぐさまテドラーバッグの出口チューブにマイクロシリンジを差し込み、内部のガスを2回、0.3 mL採取し、ガスクロマトグラフ (GC-2010、GC-2014) にて分析を行う。このときの測定時間を0分とし、測定されたガスの濃度を初期濃度とする。
- ④測定時間ごとにガスを採取し、360分間ガスクロマトグラフによる分析を行う。

なお、ブランク試験である容器吸着・漏洩試験では②を省いて実験を行う。

循環式分解実験の概要図を図 2.23 に示す。

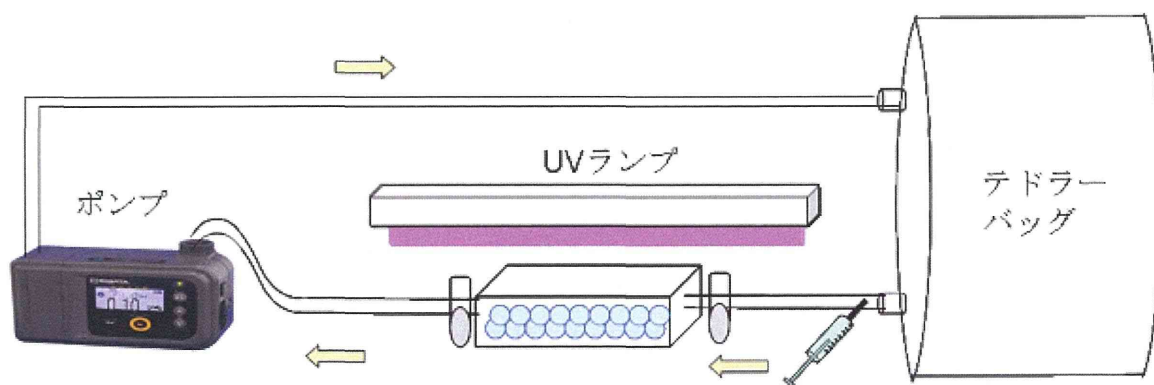


図 2.23 循環式分解実験の概要図

(3) 実験条件

分解実験の条件、シリカゲル光触媒の条件、GC-2010、GC-2014の実験条件をそれぞれ

表 2.27～2.30 に示す。なお、アセトンの初期濃度は管理濃度(500 ppm)の 2 倍の 1000 ppm とした。

表 2.27 分解実験の条件

アセトン初期濃度	1000 ppm
処理量	8 L
UV 強度	1.75 mW/cm ²

表 2.28 シリカゲル光触媒の条件

触媒量	10 g
コーティング回数	2 回
UV 前処理時間	24 時間

表 2.29 GC-2010 の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	150℃
試料導入部温度	180℃
検出器温度	180℃

2.30 GC-2014 の実験条件

キャリアーガス	N ₂
カラム温度	70℃
試料導入部温度	80℃
検出器温度	150℃

(4) 評価方法

分解実験の結果考察においては、アセトンの濃度変化を示すアセトン残存率(%)、分解の度合いを示す CO₂ 転化率(%)を用いた。これらの値を算出する方法を式(2.7)、(2.8)に示す。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{各測定時間でのアセトン濃度}}{\text{アセトン初期濃度}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 実測値}}{\text{CO}_2 \text{ 理論値}} \times 100 \quad (2.8)$$

ただし、CO₂ 理論値は、気相中で減少したアセトンが全て二酸化炭素に完全分解された場合を想定し、式(2.9)で算出することとする。

$$\text{CO}_2 \text{ 理論値} = (\text{各測定時間での濃度} - \text{初期濃度}) \times 3 \quad (2.9)$$

(5) 実験結果

ブランク試験の結果を図 2.24 に示す。