

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：82704

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24310063

研究課題名(和文) 新陳代謝機能を付与した光触媒による高効率環境浄化材料の創成

研究課題名(英文) Creation of Highly Efficient Environmental Remediation Materials using Metabolic-functional Photocatalysts

研究代表者

高木 克彦 (Takagi, Katsuhiko)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・イノベーションセンター、高度計測センター・研究顧問兼プロジェクトリーダー

研究者番号：60023264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：銅担持、窒素ドーブTiO<sub>2</sub>モノリス構造体を作製し光触媒機能の活性評価を行った。その際、TiO<sub>2</sub>モノリス骨格表面はソルボサーマル法によりナノチューブ(TNT)化した。作成試料の光触媒機能の活性の改善を確認した。一方、TNT化しないモノリス構造は、光散乱により白濁するので、セルフクリーニング膜として利用するため、モノリス構造制御による透明な有機膜の作製方法を確立した。作成試料の透明化は、色素吸着膜の機能確認・耐候試験による新陳代謝機能の発現を観察した。さらに、TiO<sub>2</sub>表面上のモノリス構造は中性子解析を用いて詳細な探求を試みた。その他、透明な自己エッチング型モノリス膜の作製も検討した。

研究成果の概要(英文)：Copper or Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> powder samples with a monolith structure were synthesized and evaluated for their photocatalytic activities. The samples were modified into a nanotube structure (TNT) by a solvo-thermal method, leading to an improvement in their photocatalytic properties. Without TNT modification, light scattering caused the TiO<sub>2</sub> powder samples to become opaque so that a preparation method for a monolith-structured, transparent organic membrane was established for use as a self-cleaning membrane. Sustainability of their transparency was confirmed by weathering tests of the metabolic function and durability of the adsorbed dyes. Moreover, the monolith structure of the TiO<sub>2</sub> powder surfaces was investigated in detail by neutron scattering spectroscopic analysis. Transparent and self-etching monolith TiO<sub>2</sub> membranes were also prepared by the optimal addition of PEG.

研究分野：有機-無機ハイブリッド光化学反応の研究、有機系太陽電池の性能評価法の確立

キーワード：モノリス型チタニア光触媒 新陳代謝性光触媒 銅、窒素ドーブ型チタニア ソルボサーマル法 ナノチューブチタニア 自己エッチング PEG添加効果

## 1. 研究開始当初の背景

光触媒は光照射下において酸化分解力と超親水性をしめし、有機物等の汚れに対して分解・除去性能を有する。そのため、空気浄化や光触媒表面が長期間にわたり清浄に保たれるセルフクリーニング等を目的とした環境浄化材料として幅広く実用化されてきた。中でも光触媒の代表例である TiO<sub>2</sub> は強力な酸化分解力を有し、安定でかつ太陽光エネルギーを利用出来るため、実用化に向けた研究が数多くなされてきた (J. photochem. Photobiol. C, 1, 1, 2000)。しかし一方で、TiO<sub>2</sub> を用いたとしても未だに光触媒は反応効率が低く、既存の環境浄化材料の処理速度で対応できる用途は限られている。そのため、光触媒の更なる高効率化が求められているのが現状である。

我々のグループでは、モノリス構造 (3 次元共連続構造) を有する TiO<sub>2</sub> 膜に関する研究を行ってきた。モノリス TiO<sub>2</sub> 膜は三次元的なポラス構造を有し、膜表面が削れても常に新しいポラス構造が膜表面に現れる特徴をもつ。例えば、TiO<sub>2</sub> と高分子からなるモノリス構造を有する複合膜に関する研究を行ってきた (特願 2010-27404)。この複合膜は、光照射下では TiO<sub>2</sub> が酸化分解力により高分子を分解するため、膜表面が徐々に脱離し、あたかも新陳代謝を起こすように自ら新しい表面が現れる。

一般的に、TiO<sub>2</sub> 膜は長期間にわたり空気浄化およびセルフクリーニング性能をしめすものの、大量の汚れが膜表面に付着した場合には、酸化分解力や超親水性だけではそれを除去できない。そこで、モノリス TiO<sub>2</sub> 膜を用いることで酸化分解力および超親水性に加えて新陳代謝機能が加われば、高い環境浄化能が期待できるのではないかと考えた。モノリス構造を有する光触媒は環境浄化材料としての利点を有しているものの、その報告は極めて少ない。また、既報のモノリス構造を有する TiO<sub>2</sub> はバルク (粉末) としてしか得られておらず (J. Chromatography A, 2009, 1216, 7375)、薄膜の報告がない。しかし、TiO<sub>2</sub> 膜の実用化を果たすためには、透過性やコスト、密着性の点で TiO<sub>2</sub> 膜の薄膜化が必須である。

さらに、モノリス TiO<sub>2</sub> 膜は使用する環境によって求められる性能が異なるだろう。例えば、通常的环境下では、光触媒能と上記新陳代謝機能との組み合わせによって十分な清浄能力が得られると期待される。この場合、上述のようにモノリス TiO<sub>2</sub> 膜は自らがその表面を削る能力が必要となる (自己エッチング型)。一方、物理的な摩耗の多い環境では、上記自己エッチングがなくとも膜表面が削り取られる。そのため、高分子を複合する必要がなく、TiO<sub>2</sub> のみでモノリス構造を形成させたほうが機械的強度やコストの面で良い (骨格直接形成型)。

以上から、使用環境を想定し、薄膜化したモノリス TiO<sub>2</sub> 膜を開発することで、実用性に

富む新しいセルフクリーニング材料が得られるのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、モノリス構造を用いて新陳代謝機能を付与し、実用性に富んだ高効率環境浄化材料 (空気浄化、セルフクリーニング) を開発することを目的とする。これは、膜表面を「光触媒による自己エッチング」や「物理的摩耗」で徐々に脱離させ、あたかも新陳代謝を起こすように自ら新しい表面が現れようとする。本研究課題においては、実用化を想定した環境浄化実証試験 (屋内、屋外暴露試験等) から、様々な環境下における飛躍的な浄化能力向上を達成する。

## 3. 研究の方法

本申請研究では、以下に示す内容について研究を進めた。

### 1. モノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製

[1] 分相法によるモノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製と最適化 (目標: 数 μm ~ 数 100 μm の薄膜形成条件の探索を目指す)

・自己エッチング型モノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製 (各種形状の光触媒ナノ粒子のバインディングによるモノリス構造形成)

・骨格直接形成型モノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製 (TiO<sub>2</sub> 骨格のみからなるモノリス構造形成)

・焼成条件の最適化、各種基板へのコーティング法の検討

### [2] モノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の性能評価

・新陳代謝速度の測定

・細孔径、空隙率、結晶性およびセルフクリーニング性能の評価 (JIS 法に基づく)

### 2. モノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜の機能性向上の検討

#### [1] 可視光応答性付与方法の検討

・1. で得られたモノリス TiO<sub>2</sub> 薄膜への金属イオンのドーピング、金属微粒子担持

・波長感度の測定 (吸収スペクトル、アクションスペクトル) セルフクリーニング性能評価

#### [2] 比表面積の増大方法の検討

・水熱法による微細構造付与と構造および性能評価 (SEM、BET 等)

### 3. 実用化を想定した耐久性および防汚性実証試験

・耐候性促進試験による長期間耐久性試験の実施 (JIS K 7350-2)

・耐摩耗性試験

## 4. 研究成果

銅の担持や窒素がドーブされた TiO<sub>2</sub> モノリス構造体を各種作製し、光触媒機能の活性評価を行った。その際、500°C と 700°C で焼成した TiO<sub>2</sub> モノリスの骨格表面をソルボサーマル法によりナノチューブ (TNT) 化させた。TNT 化させた試料は、比表面積が 408 m<sup>2</sup>/g まで増加したことから、光触媒機能の活性向上につなげることができた。一方、一般的なモノリス構造 (細孔径がサブミクロンスケー

ル)は光散乱によって膜が白色化することから、セルフクリーニング膜としてそれを利用する際には白色の壁面などへの用途に限られた。それ故、モノリス構造の構造制御によって透明な有機モノリス膜の作製方法を確立し、色素を用いた膜構造の確認試験、および促進耐候性試験による新陳代謝機能の評価を行った。さらに、TiO<sub>2</sub>表面上で発現した光誘起超親水性の水分子の構造化の詳細な探求のため、中性子解析を用いて分子配列を捉えることを試みた。

透明な自己エッチング型モノリス膜の作製を試みた。膜を作製後、目視観察により膜が透明化した事を確認した。また、乾燥温度、膜厚(スピンコート回転数)、PEG添加量の3つの要素を最適化することによって膜が透明化する事を確認した。空隙の大きさが可視光の波長よりも小さくなり、光散乱が抑えられたために膜が透明化したと推測される。オイルレッドを用いた構造確認試験を行った結果、モノリス構造ではない膜に比べ、今回作製した透明モノリス膜は赤く着色した事を確認した。これは透明モノリス膜の内部に空隙をつたってプロパノールに溶解した色素が入り込み、膜の内部で定着化した事によると考えられる。このことから、作製した透明膜は多孔構造をもっていることが推測された。透明モノリス膜に対する促進耐候性試験を行った。その結果、試料の暴露面は、アルミホイルで被覆していた面に比べて、表面の酸化鉄が除去されている事を確認した。これは新陳代謝機能によりUV照射で膜表面が分解し、酸化鉄が膜表面と共に取り除かれたためと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

K. Katsumata, X. Hou, M. Sakai, A. Nakajima, A. Fujishima, N. Matsushita, K. J. MacKenzie, K. Okada, Visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas catalyzed by aluminosilicate nanotubes and Cu (II)-grafted TiO<sub>2</sub> composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 査読有 138, 2013, 243-252

DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03.004

A. Nakajima, T. Miyamoto, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, Comparative study of the impact and sliding behavior of water droplets on two different hydrophobic silane coatings, *Applied Surface Science*, 査読有 292, 2014, 990-996

DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.097

A. Nakajima, Y. Nakagawa, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, Sliding of water droplets on smooth hydrophobic silane coatings with regular triangle hydrophilic regions, *Langmuir*, 査読有 29, 2013, 9269-9275

DOI: 10.1021/la401517v

A. V. Emeline, A. V. Rudakova, M. Sakai, T. Murakami, A. Fujishima, Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of a TiO<sub>2</sub> surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有 117, 2013, 12086-12092

DOI: 10.1021/jp400421v

K. Nakata, T. Kagawa, M. Sakai, S. Liu, T. Ochiai, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, A. Fujishima, Preparation and Photocatalytic Activity of Robust Titania Monoliths for Water Remediation, *ACS Applied Mater. Interfaces*, 査読有 5, 2013, 500-504

DOI: 10.1021/am302654r

〔学会発表〕(計9件)

酒井宗寿、加藤智也、林美緒、中嶋章、藤嶋昭、有機モノリス構造体を利用した高液滴転落性を有する撥水性表面、第20回記念シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」2013年12月13日、東京大学(東京)

山本桃子、勝又健一、岡田清、松下伸広、モノリス構造を有するTiO<sub>2</sub>の作製と光触媒活性評価、第12回無機材料合同研究会、2013年08月30日、山梨大学 甲府キャンパス

吉川弘大、中田一弥、酒井宗寿、寺島千晶、酒井秀樹、阿部正彦、藤嶋昭、新陳代謝機能を有する透明セルフクリーニング膜の開発、第20回記念シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」2013年12月13日、東京大学(東京)

山本桃子、勝又健一、竹井寛子、酒井宗寿、中田一弥、松下伸広、高木克彦、岡田清、ゾルゲル法により合成した酸化チタンモノリスの光触媒活性評価、第3回JACI/GSCシンポジウム、2014年05月22日~2014年05月23日、東京国際フォーラム

Momoko Yamamoto, Ken-ichi Katsumata, Hiroko Takei, Munetoshi Sakai, Kazuya Nakata, Nobuhiro Matsushita, Katsuhiko Takagi, Kiyoshi Okada, Synthesis and Photocatalytic Activity of Porous TiO<sub>2</sub> Monoliths, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014年08月24日~2014年08月30日、Fukuoka University, Fukuoka, Japan

中田一弥、機能性材料を用いたエネルギー・物質変換、次世代産業カレッジ、2014年10月24日、東京理科大学森戸記念館(東京)

中田一弥、光機能性材料の開発と光エネルギー変換への応用、2014年光化学討論会、2014年10月13日、北海道大学(札幌)

中田一弥、Design and Application of Functional Materials for Energy and Material Conversion, 日本化学会第95春季年会、2015年3月28日、日本大学理工学部 船橋キャンパス/薬学部(千葉)

Ken-ichi Katsumata, Momoko Yamamoto, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada, Synthesis of TiO<sub>2</sub> monolith structure modified nanotubes, Pacific Rim Symposium on Surface, Coating and

Interfaces, 2014年12月07日~2014年12月  
11日, Hpuna Beach Prince Hotel, Kohala Coast

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高木克彦 (TAKAGI, Katsuhiko)  
公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・イ  
ノベーションセンター、高度計測センター・  
研究顧問兼有機系太陽電池評価プロジェクト  
リーダー

研究者番号：60023264

### (2) 研究分担者

酒井宗寿 (SAKAI, Munetoshi)  
現：山口東京理科大学・工学部・助教  
前：神奈川科学技術アカデミー・常勤研究員  
(2014.6)

研究者番号：00392928

中田一弥 (NAKATA, Kazuya)  
東京理科大学・理工学部・准教授  
研究者番号：70514115

勝又健一 (KATSUMATA, Kenichi)  
東京理科大学・研究推進機構・准教授  
研究者番号：70550242