

中空粒子を利用した高機能光触媒シートの開発

藤原健成^{*1} 大橋俊平Fabrication of photocatalytic paper using TiO₂ nanoparticles confined in hollow silica capsules
FUJIWARA Kensei and OHASHI Syunpei

酸化チタンを内包したシリカ中空粒子は紫外光照射下において高い光触媒効率を発揮しつつ、有機基材の光触媒分解を抑制する効果があることが知られている。本研究では水中油型マイクロエマルジョン^{1,2)}を利用した酸化チタン内包シリカ中空粒子の調製と光機能性紙材料への応用を行った。調製した粒子はシリカシェル³⁾の吸着・濃縮効果により 2-プロパノールの分解反応において高い光触媒効率を発揮した。中空粒子を含有した光触媒機能紙はシリカシェルの防護効果により紫外光照射下において光触媒作用を発揮しつつも強度が低下しなかった。

キーワード：酸化チタン光触媒、光触媒紙、VOC 除去、ナノ構造触媒、Yolk-Shell 構造

はじめに

室内の空気汚染によるシックハウス症候群が 1990 年代頃より問題になっている。家具や建築材料から発生する VOC（揮発性有機化合物）等が主な原因であり、継続的に吸引することで健康に害を及ぼすため、室内の VOC 濃度を低減する技術が望まれている。そこで、光を照射するだけで有機物に対する分解能を示す光触媒の利用がこの問題の解決策として有望視されている。また、形や大きさを自在に変えられる紙を担体とすることで、室内での効率的な利用が可能となると考えられる。しかし、光触媒は紙に用いられる有機繊維も分解してしまうため紙自体も徐々に劣化してしまうという問題点があった。そこで、本研究では光触媒材料である酸化チタンをシリカ中空粒子(HSS:Hollow Silica Sphere)に内包することで、高機能かつ高耐久性の光触媒紙を開発した。

実験方法

1. 実験試料

オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)、オレイン酸、メタノールはナカライテスク(株)製を用いた。TEMPO 酸化パルプの調製にはセルロース繊維として、針葉樹化学パルプ(NBKP)を用いた。2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxy radical(TEMPO)は ACROS ORGANICS 製を、PDADMAC は Aldrich 製を、A-PAM はハイモ(株)製を用いた。トルエン、臭化ナトリウム(NaBr)、次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaClO)、塩酸(HCl)、水酸化ナトリウム(NaOH)及びエタノール(EtOH)は和光純薬工業(株)製を用いた。酸化チタンは Evonik 製の P25 を用いた。

2. 酸化チタン内包シリカ中空粒子の調製

シリカ中空粒子は水中油型マイクロエマルジョンを利用し図 1 に示す手順にて調製した^{1,2,3)}。メタノール中にオレイン酸、酸化チタン粒子を分散させ 80℃で 2 時間攪拌した。これにより、酸化チタン粒子がオレイン酸中に均一に分散された。その後、蒸留水を加え超音波洗浄器にて分散処理を行うことで酸化チタンを含むエマルジョンを形成した。エマルジョン分散液にシリカ源となる TEOS、APTES を添加し、2 時間攪拌することでエマルジョン表面にシリカシェルを形成した。ろ過、洗浄により回収した粉末を 650℃にて焼成し、コアとなっているオレイン酸を除去することで酸化チタン粒子を内包したシリカ中空粒子(TiO₂@HSS)を調製した。また得られた粒子 1.0g をトルエン 50mL、APTES2.0mL 中で 10 時間還流させることにより粒子表面をアミノ基で修飾した NH₂-TiO₂@HSS を得た。

※1(現)東予地方局環境保全課

この研究は、「中空粒子を利用した高機能光触媒シートの開発」の予算で実施した。

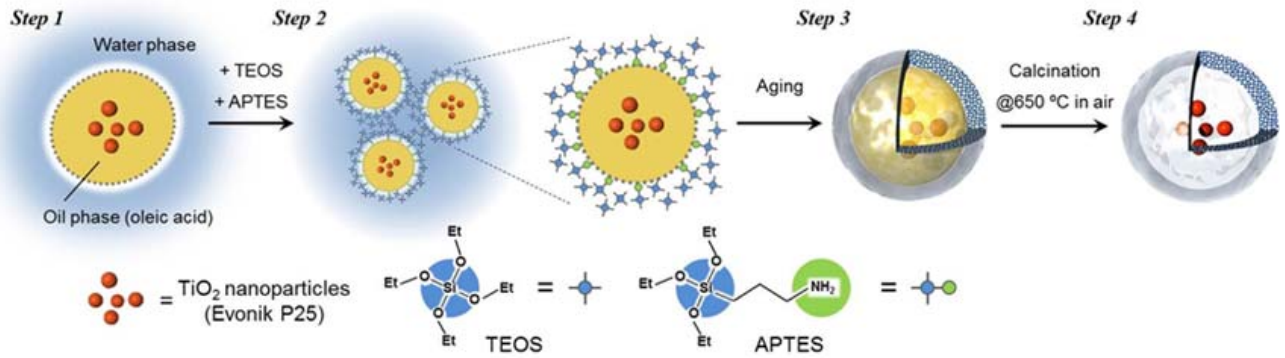


図1 シリカ中空粒子の調製手順

3. セルロースの TEMPO 酸化

NBKP を純水にて標準離解機（熊谷理機工業㈱製）を用いて離解後、NBKP10g を分取し、TEMPO 0.15g(1mmol)、NaBr1.0g(10mmol)を溶解させた純水中に分散させた。分散液に 12%NaClO 水溶液 25mL を滴下し、0.1mol/L の HCl にて pH を 9.8 に調整することで TEMPO 触媒酸化反応を開始した。酸化反応中は pH 制御装置(㈱イワキ製 PH-70P)を用いて 0.5mol/L の NaOH で pH を 9.8 に維持しながら反応を進めた。pH の変化がなくなった時点で EtOH を加え NaClO を完全に消費させた後、ろ過、洗浄を行うことで TEMPO 酸化セルロース(TOC)を得た。

4. シリカ中空粒子内添紙の調製

内添紙は図 2 に示すように表面修飾基を用いた化学結合による手法と凝集剤を用いた手法により調製した。化学結合を用いた手法では TOC、 $\text{NH}_2\text{-TiO}_2\text{@HSS}$ を水中で 30 秒間攪拌した後にシートマシン抄紙機にて抄紙を行い $\text{TiO}_2\text{@HSS/paper(c)}$ を得た。凝集剤を用いた手法ではパルプ繊維と $\text{TiO}_2\text{@HSS}$ を水中で攪拌させ、カチオン性凝集剤(PDADMAC)、アニオン性凝集剤(A-PAM)を添加した後に同様にシートマシンで抄紙を行い $\text{TiO}_2\text{@HSS/paper(p)}$ を得た。また、凝集剤を用いて酸化チタン粒子を直接内添させた $\text{TiO}_2\text{/paper}$ も合わせて調製した⁴⁾。

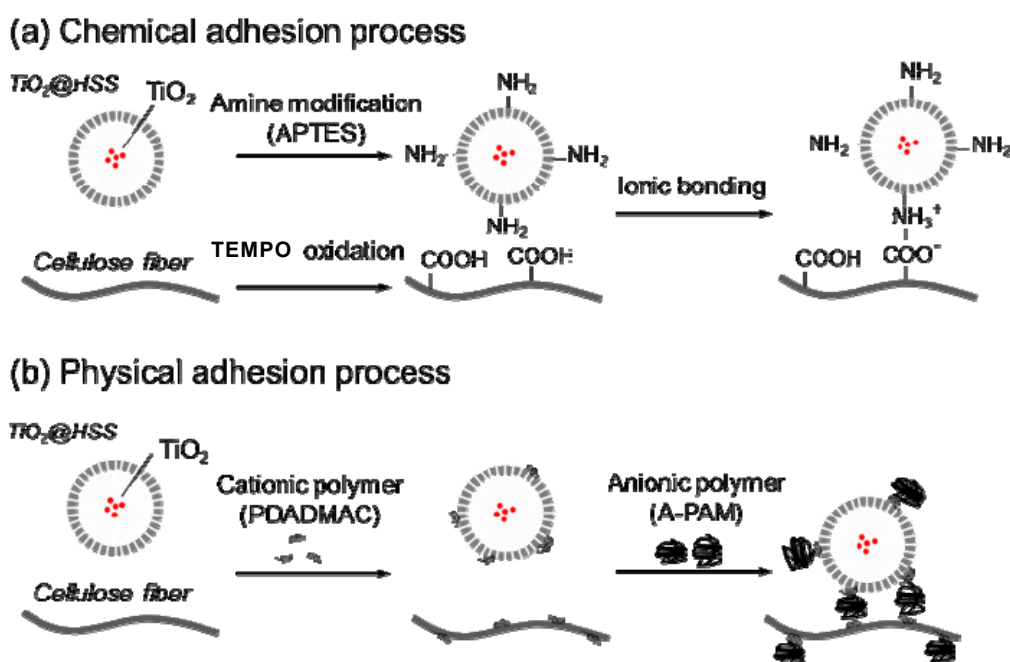


図2 シリカ中空粒子内添紙の調製手順

5. 光触媒分解反応

得られた試料について2-プロパノールの光触媒分解反応を行った。150mLの容器底面に光触媒紙料(TiO_2 あたり5mg)を静置し、密閉した後に気体の2-プロパノール100 μmol を注入した。2時間、暗所にて静置した後に容器上部より20 mW/cm^2 の紫外光を照射し、光触媒分解反応を行った。

6. 光触媒作用による強度劣化試験

TiO_2 @HSS/paper、パルプのみで調製したブランク紙(CF paper)、 TiO_2 を直接紙に内添した TiO_2 /CFに関して4 mW/cm^2 の紫外光を照射し、照射前後の引張破断強度を測定した。また照射前後の紙表面の観察も合わせて行った。

結果と考察

1. シリカ中空粒子内添紙の調製

図3に調製したシリカ中空粒子及びその内添紙のSEM(IT-300 日本電子(株)製)、TEM(HF-200 株式会社日立ハイテクノロジーズ製)画像を示す。SEM画像(図3(a))から調製した TiO_2 @HSSは100~500nmの球状であること、TEM画像(図3(b))から中空構造を有しており酸化チタンナノ粒子を内包していることが確認できた。また、ブランク紙のSEM画像(図3(c))から紙(CF paper)がセルロース繊維の交絡から形成されている様子が観察され、内添紙においては TiO_2 @HSS/paper(c)(図3(d))、 TiO_2 @HSS/paper(p)(図3(e))ともにセルロース繊維間に TiO_2 @HSSが固定化されている様子が明確に観察された。

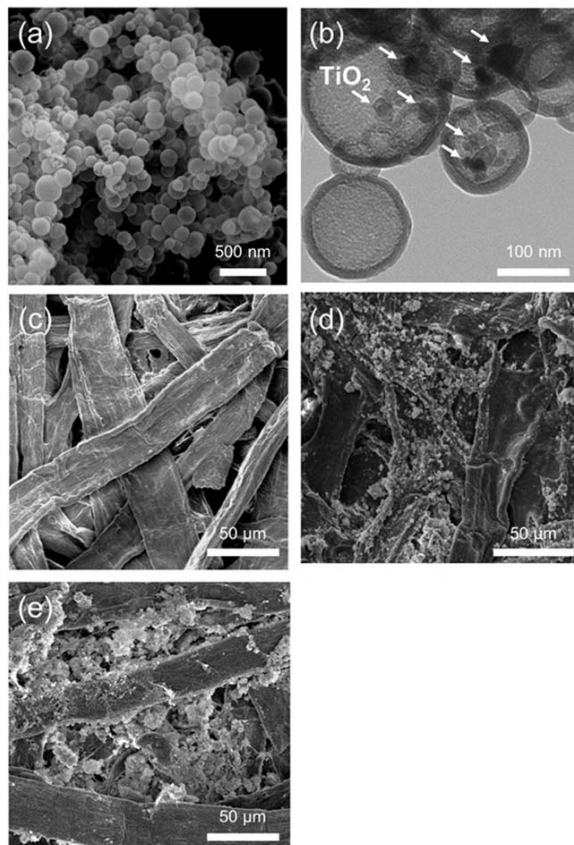


図3 調製した試料の電子顕微鏡画像

- (a) TiO_2 @HSS (SEM)、(b) TiO_2 @HSS (TEM)、(c) CF paper (SEM)、
(d) TiO_2 @HSS/paper(c) (SEM)、(e) TiO_2 @HSS/paper(p) (SEM)

2. 2-プロパノールの光触媒分解反応

光触媒分解反応の結果を図4に示す。酸化チタン粉末と $\text{TiO}_2/\text{paper}$ の分解反応を比較したところ、紙に内添することで光触媒効率が明確に向上している様子が確認できた(図4(a))。 $\text{TiO}_2@\text{HSS}$ においても $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$ はシリカシェル由来の吸着機能を維持しつつも非常に高い光触媒効率を発揮した。しかしながら $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(c)}$ の光触媒機能は粉末状の $\text{TiO}_2@\text{HSS}$ と同等であった。

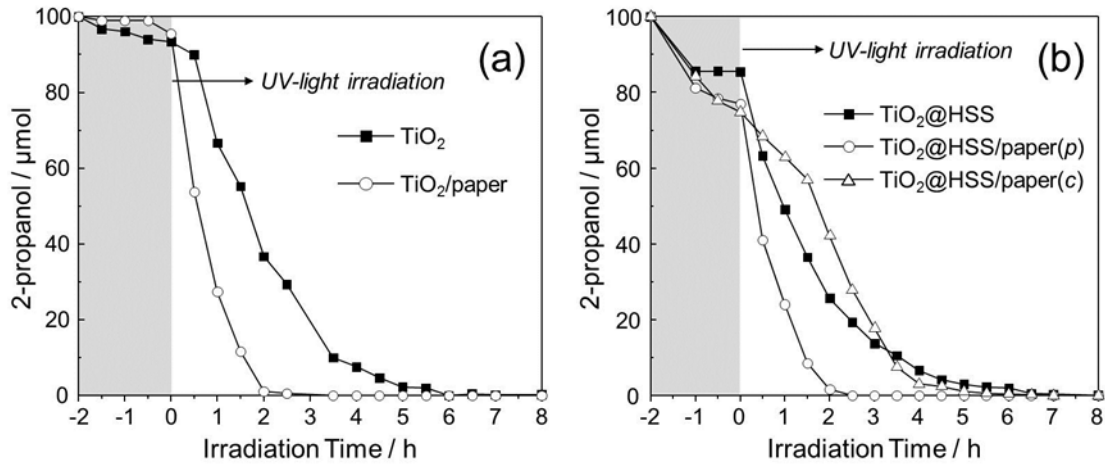


図4 調製した試料による2-プロパノール光触媒分解反応
(a) TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{paper}$ 、(b) $\text{TiO}_2@\text{HSS}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(c)}$ 、 $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$

紙に内添させることで光触媒機能に変化が生じるのは紙の通気性の高さに関係があると考えられる。そこで $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$ において坪量の異なる紙を作製し、透気度と光触媒活性を測定した。その結果、 $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$ においては坪量が大きくなるほど透気度、光触媒活性がともに低下しており、TEMPO酸化パルプを用いた $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(c)}$ はパルプ繊維を用いた紙に比べて透気度が著しく低下していることが確認できた(図5)。

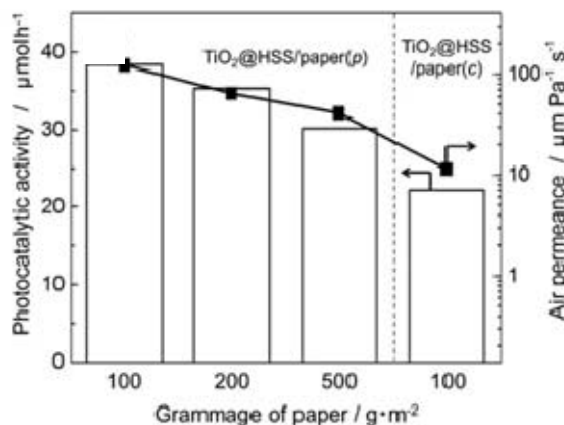


図5 調製した試料による2-プロパノール光触媒分解反応

3. 光触媒作用による強度劣化試験

紫外光照射前後における試作紙の引張破断強度を測定したところ、 $\text{TiO}_2/\text{paper}$ は紫外光照射後に著しく強度が低下していた。これに対し $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$ は紫外光照射後もほとんど強度が低下せずブランクの紙と同等であった(図6)。また、紫外光照射前後の試作紙において電子顕微鏡による表面観察を行ったところ、 $\text{TiO}_2/\text{paper}$ においては紫外光照射によりセルロース繊維表面に虫食い状の欠陥が多数見られた(図7(a))。それに対し、 $\text{TiO}_2@\text{HSS}/\text{paper(p)}$ は紫外光照射後も繊維の表面状態に変化が見られなかった(図7(b))。これらの結果から、直接接触を防ぐことで光触媒作用による有機繊維の劣化を抑制できていることが確認できた。

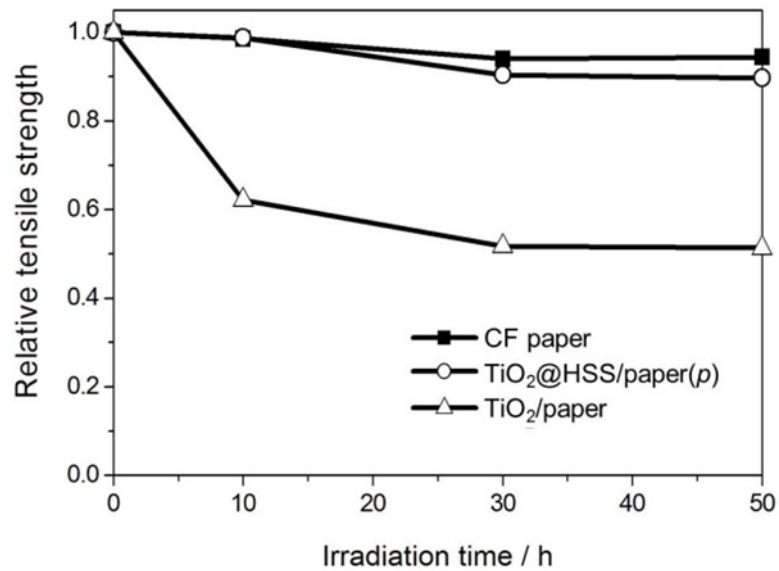


図6 紫外光照射前後の試作紙の引張破断強度

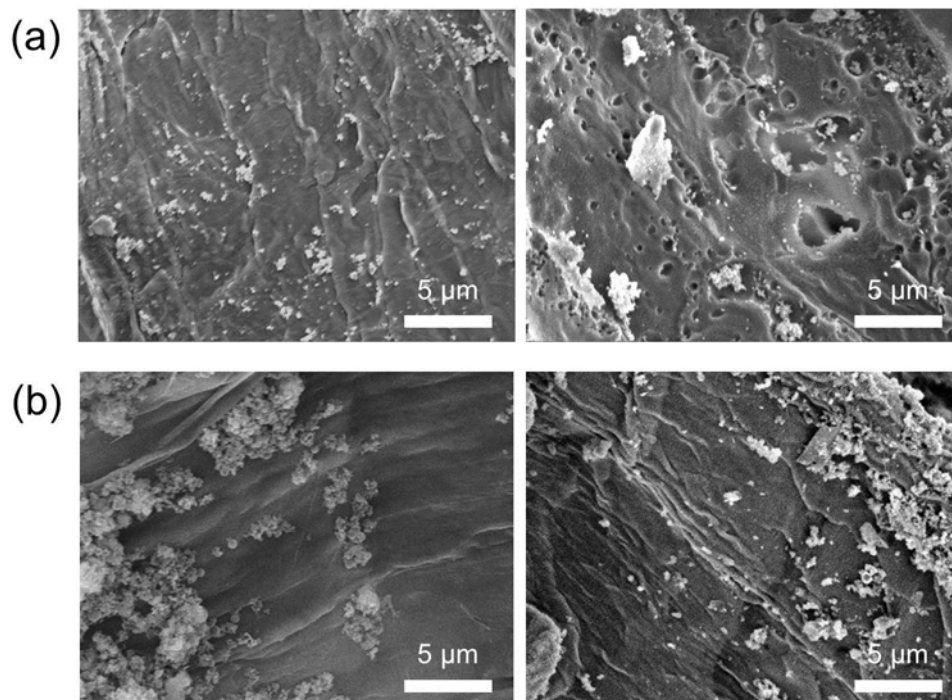


図7 紫外光照射前後の試作紙の表面画像
(a) TiO₂/paper、(b) TiO₂@HSS/paper(p)

ま と め

中空粒子を利用した高機能光触媒シートの開発を行い、以下の結果を得た。

1. 水中油型マイクロエマルジョンを利用することで酸化チタンを内包したシリカ中空粒子が調製できた。
2. 官能基修飾、凝集剤の利用により粒子含有シートが調製できた。
3. 調製した中空粒子含有シートは高い光触媒機能と耐久性を示した。

文 献

- 1) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita: Facile Synthesis of Yolk–Shell Nanostructured Photocatalyst with Improved Adsorption Properties and Molecular-Sieving Properties, *ChemCatChem*, **17**, 2781-2788 (2016)
- 2) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita: Synthesis of Ag nanoparticles encapsulated in hollow silica spheres for efficient and selective removal of low-concentrated sulfur compounds, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 25431-25437 (2017)
- 3) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita: Controlling Photocatalytic Activity and Size Selectivity of TiO₂ Encapsulated in Hollow Silica Spheres by Tuning Silica Shell Structures Using Sacrificial Biomolecules, *Langmuir*, **33**, 6314-6321 (2017)
- 4) K. Fujiwara, Y. Kuwahara, Y. Sumida, H. Yamashita: Fabrication of Photocatalytic paper Using TiO₂ Nanoparticles Confined in Hollow Silica Capsules, *Langmuir*, **33**, 288-295 (2017)