

## 静電噴霧沈着法で作成した光触媒層の表面構造解析

日大生産工(院)  
日大生産工

○矢澤翔大 田村智明  
工藤祐輔 中西哲也

### 1. はじめに

現在、我々が抱えている問題の一つとして環境問題がある。その対応策として光のみを必要とし、非常にクリーンで半永久的に使用することが出来る光触媒<sup>1)</sup>という材料がある。光触媒は塩素やオゾンなどによる浄化方法では分解できない有害物質を分解することが出来る強い酸化分解作用<sup>1)</sup>があり、浄水や空気浄化に役立つため環境浄化に貢献できると考えられている。さらに、防汚や防曇に役立つ超親水性作用<sup>1)</sup>も持っていることから、ほとんど清掃作業などのメンテナンスをする必要がなくなり節水や洗剤の使用量を減らすことが出来、環境保全を可能にしている。光触媒は酸化分解作用と超親水性作用を持っていることから環境に非常に優しいと言える。光触媒層は使用用途によって最適とされている表面構造は異なる<sup>1)</sup>。よって、光触媒層を作成する際には、使用用途に合わせて表面構造を作り変える必要がある。本研究では静電噴霧沈着法<sup>2)3)</sup>という作成方法の光触媒層の表面構造の作りわけに着目し、印加電圧と電極間隔を変化させた場合の光触媒層の作成を行った。また、作成した光触媒層の酸化分解作用及び、超親水性作用の測定を行った。そして、作成条件ごとの表面構造解析と使用用途に合わせた最適条件の検討を行った。

### 2. 光触媒層作成

#### 2.1 光触媒層作成装置および作成方法

静電噴霧を発生させ光触媒層を作成するための装置をFig. 1に示す。光触媒を作成するための溶液はエタノールを溶媒、チタニウムテトライソプロポキシドを溶質として混合したもので、濃度は0.036 mol/lである。その溶液を注射器の中に入れ、シリンジポンプを用いて注射器のシリンダーを押し出し、単位時間あたり一定の流

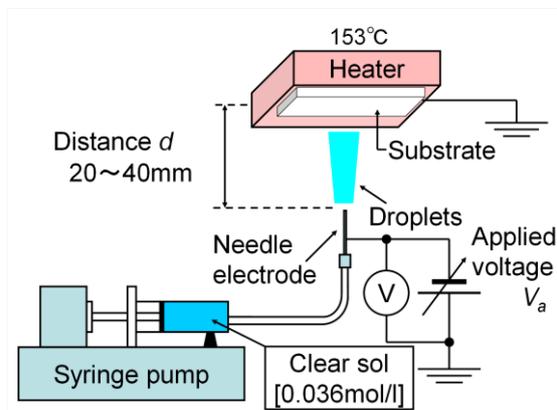


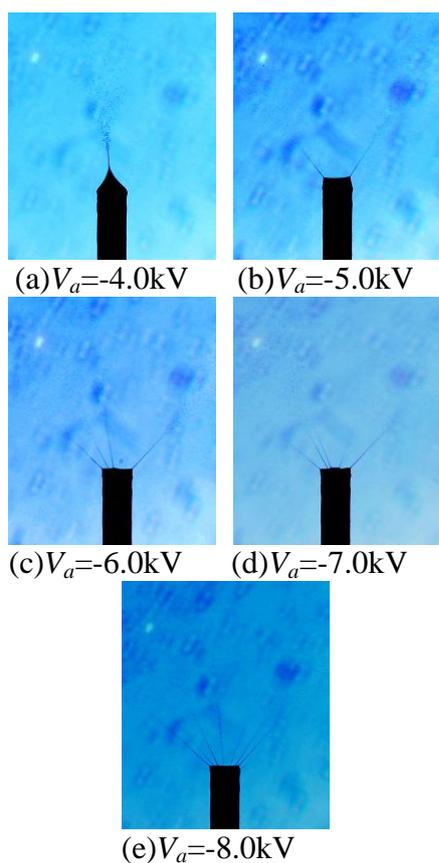
Fig.1 Experimental setup.

量の溶液を流れさせた。注射器の先にはシリコンチューブを接続し、その先端に外径0.8 mm、内径0.5 mmの注射針を鉛直上向きに取り付けた。また、針電極先端から20 ~ 40 mmの距離に接地基板を配置し、基板温度はセラミックヒーターで153 °C一定に保った。注射針に負極性直流高電圧を印加することにより基板電極との間に直流電界を形成し、静電噴霧を発生させ、超微細液滴を基板に堆積させた。一定時間堆積させた基板を室温にて冷却し、その後600 °Cに熱した電気炉の中で120分の焼成を行い、光触媒層を完成させた。

溶液の流量を3.0 ml/h、堆積時間を20分とし、印加電圧 $V_a$ を-4.0 ~ -8.0 kVの範囲で1.0 kV刻みで上昇させ、噴霧状態のみを変化させて光触媒層を作成した。また、針電極の先端と接地電極までの電極間隔 $d$ を20, 30, 40mmと変化させた。

#### 2.2 光触媒の作成時の噴霧状態観測

基板を作成しているときの噴霧状態を短パルス光発生装置(Nano Twin Flash, High-Speed Photo-System)とデジタルカメラを用いて撮影した。電極間隔 $d$ が30 mm、印加電圧 $V_a$ =-4.0 ~ -8.0 kVのときの噴霧状態をFig. 2に示す。 $V_a$  = -4.0 kVの時はコーンジェットモード、 $V_a$  = -6.0、-7.0、-8.0 kVの時マルチジェットモードになっている。画像には写っていないが、電極

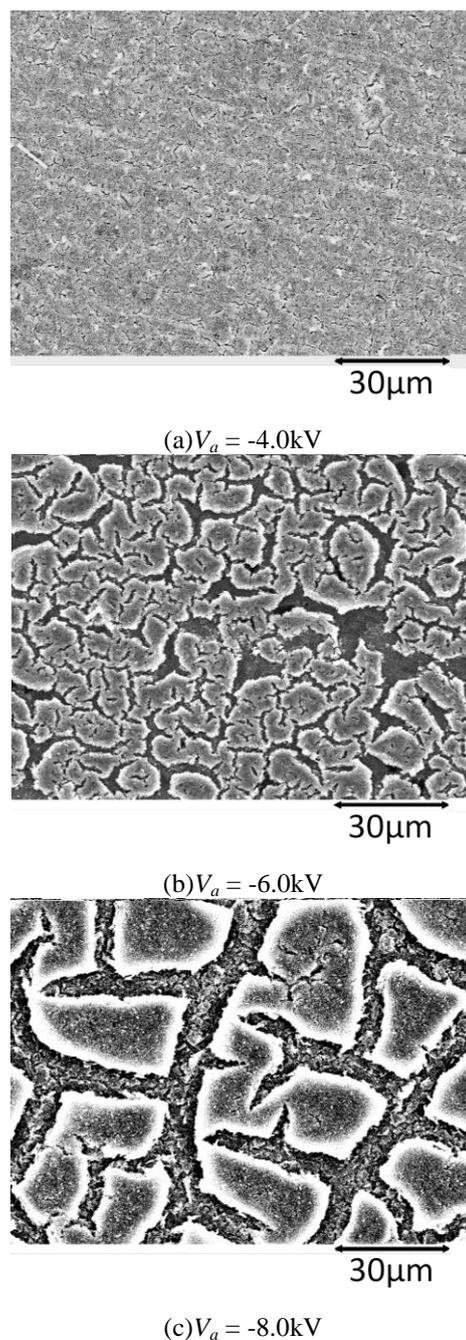


**Fig.2** Electrostatic atomization mode when the applied voltage  $V_a$  was changed. (Electrode distance  $d = 30\text{mm}$ )

間隔  $d = 20\text{mm}$  の  $V_a = -6.0 \sim -8.0 \text{ kV}$ 、 $d = 30\text{mm}$  の  $V_a = -8.0 \text{ kV}$ 、 $d = 40 \text{ mm}$  の  $V_a = -8.0 \text{ kV}$  のとき、注射針先端でコロナ放電が発生していることが確認できた。

### 3. 作成した光触媒層の表面構造

作成した光触媒層の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて撮影を行い表面構造の確認を行った。電極間隔  $d = 30 \text{ mm}$ 、印加電圧  $V_a = -4.0$ 、 $-6.0$ 、 $-8.0 \text{ kV}$  の条件で作成した光触媒層をSEMにて撮影したものをFig. 3に示す。拡大倍率は1000倍である。表面構造を見てみると  $V_a = -4.0 \text{ kV}$  のときは表面にほとんどひび割れがなく緻密で平滑な表面になっており、均一に光触媒が塗布されていることがわかる。印加電圧を大きくしていくとひび割れが大きくなっている。 $V_a = -8.0 \text{ kV}$  のときの表面はひび割れが多く確認でき一つ一つの島のような形状になって、凹凸がある表面であることが観測できた。



**Fig.3** SEM image of the photocatalyst when the applied voltage  $V_a$  was changed. (Electrode distance  $d = 30 \text{ mm}$ )

### 4. 光触媒基板性能評価

#### 4.1 酸化分解作用の測定

メチレンブルー溶液の脱色実験により、作製した光触媒層の酸化分解作用を測定した。メチレンブルーの脱色実験の様子を示したものをFig. 4に示す。シャーレの中に作成した光触媒基板を入れたシャーレを5個用意した。その中に純

水で2 ppmに希釈したメチレンブルー溶液を10 mlずつ入れた。メチレンブルー溶液の蒸発を防ぐために蓋をし、その上からブラックライト (FL20S BLB-A, 東芝)の光を24時間照射した。その後、メチレンブルー溶液の透過率を紫外可視分光光度計 (UV-2450, 島津製作所) にて測定した。

#### 4.2 超親水性作用の測定

液滴の濡れ面積測定により作成した光触媒層の超親水性作用の測定を行った。液滴の濡れ面積測定の実験の様子を示したものをFig. 5に示す。作成した基板に1時間紫外線を照射した後、基板上にマイクロピペットを用いて精製水を2  $\mu$  l滴下し、水滴の濡れた面をデジタルカメラにて撮影し面積を測定した。

### 5. 実験結果

#### 5.1 酸化分解作用の測定結果

印加電圧を変化させて作成した光触媒層を入れて酸化分解を行ったメチレンブルー溶液の透過率をFig. 6に示す。このグラフはメチレンブルー溶液の吸光ピーク波長である664 nmの部分の結果のみを抜きだしている。このグラフの縦軸の透過率とはメチレンブルー溶液が光触媒によって色素が分解され、664nmの光を透過させたことを示しており、この透過率が高いほど光触媒の酸化分解作用が高いことを示している。電極間隔  $d = 20$  mmのときの酸化分解作用は他の電極間隔と比較すると酸化分解作用が低いことがわかる。 $d = 30$  mmのときは印加電圧が高くなるにしたがって透過率が上がっていき、 $V_a = -6.0$  kVの時透過率が最高値を示した。 $d = 40$  mmのときは印加電圧を大きくしていくと  $V_a = -6.0$  kVで最高値になり、その後一旦減少し再び透過率が上昇した。極大値は-6.0 kV、-8.0 kVとなった。

#### 5.2 超親水性作用の測定結果

印加電圧を変化させた時の液滴の広がりの変化をFig. 7に示す。このグラフは液滴の広がり面積が大きいほど超親水性作用が高いことを示している。 $d = 20$  mm、 $d = 30$  mmのときは印加電圧が大きくなるほど親水性が高くなり、 $V_a =$

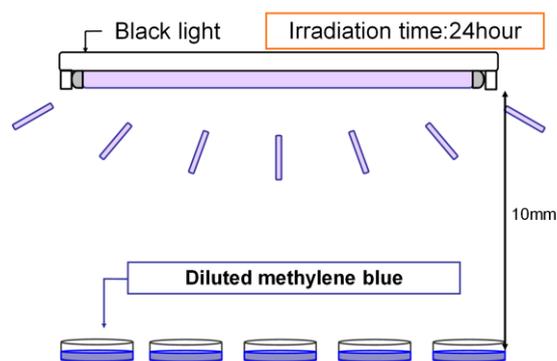


Fig.4 Experiment of oxidative decomposition effect of the methylene blue solution.

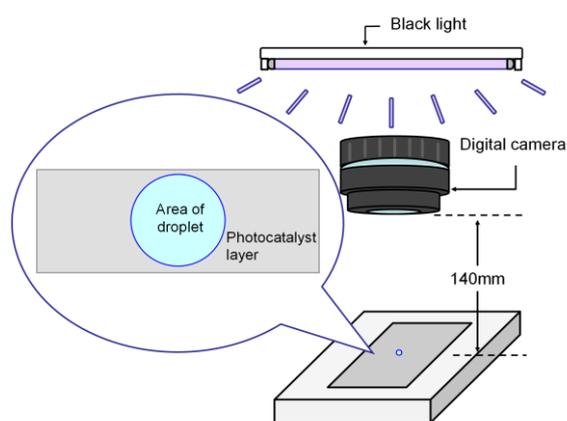


Fig.5 Experiment of super-hydrophilic effect.

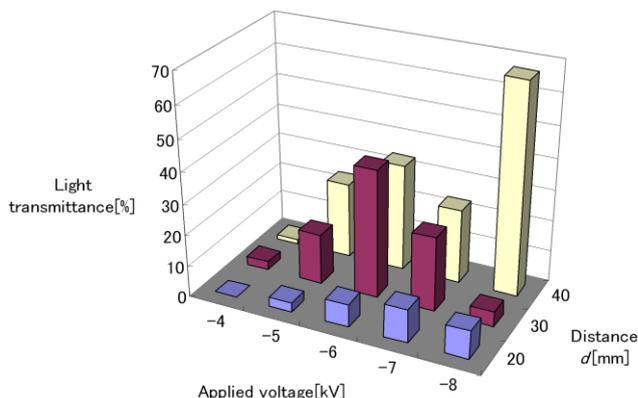


Fig.6 Evaluation of oxidative decomposition effect.

-6.0 kVのとき最高値を示し、その後印加電圧を大きくしていくと親水性は低くなっていった。 $d = 40$  mmのときは印加電圧を大きくしていくと親水性は高くなっていき、その後一旦低下するが、再び高くなった。印加電圧の極大値は  $V_a = -6.0$  kV、-8.0 kVであった。

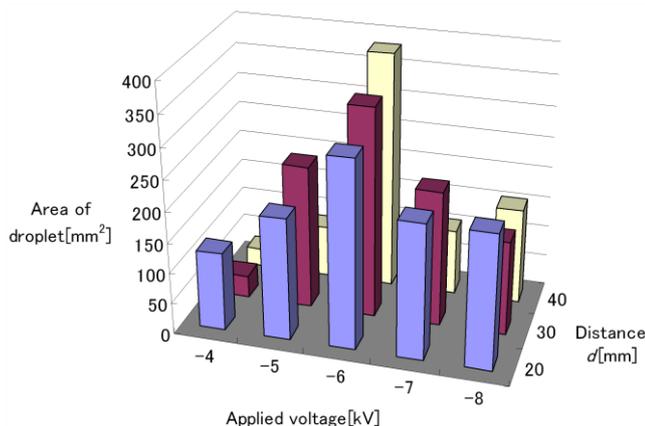


Fig.7 Evaluation of super-hydrophilic effect.

## 6. 考察

Fig. 7より電極間隔  $d = 20$  mmの印加電圧  $V_a = -6.0$  kVのとき、超親水性作用が高いことがわかる。一方、酸化分解作用は他の電極間隔と比べて低くなっている。電極間隔  $d = 20$  mm、印加電圧  $V_a = -6.0$  kVのときは光触媒表面に大きなひびが入っており光触媒の超親水性作用が発揮された訳ではなく、毛細管現象が起きてしまったために液滴の広がりが大きくなったと考えられる。

電極間隔  $d = 40$  mmの印加電圧  $V_a = -6.0$  kV、印加電圧  $V_a = -8.0$  kVのとき酸化分解作用と超親水性作用のピーク値を示している。印加電圧  $V_a = -6.0$  kVのときは超親水性作用に適しており、印加電圧  $V_a = -8.0$  kVのとき酸化分解作用に適していた。表面に適度なひび割れが入っている反応面積が大きい光触媒層は酸化分解作用と超親水性作用の特性が高いと考えられる。この表面構造を作り出せた要因として噴霧状態が不均一性の高いマルチジェットモードであったことが関係していると推察できる。電極間隔  $d = 40$  mm、印加電圧  $V_a = -6.0$  kVと  $V_a = -8.0$  kVとの比較より  $V_a = -8.0$  kVの方が酸化分解作用が高くなった原因は  $V_a = -8.0$  kVの表面にははっきり確認できるひび割れの他に、細かいひび割れが入っていることで、表面積が増えているので、酸化分解作用が高くなったのだと考えられ、この原因として、噴霧状態がマルチジェットモードであるということの他に、噴霧時にコロナ放電が起こっていたことにより、噴霧状態がさらに不安定になっていたことが関係あると考えられる。

## 7. まとめ

本研究では静電噴霧沈着法を用いて、電極間隔、印加電圧を変化させた場合の光触媒層の作成を行い、各条件の光触媒層の表面構造の解析を行った。

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 超親水性作用を発揮させる場合は適度なひび割れが必要である。
- (2) 超親水性作用の高い光触媒を作成条件は電極間隔  $d = 40$  mm、印加電圧  $V_a = -6.0$  kVである。
- (3) 酸化分解作用を高くする場合は、細かいひび割れがあり、表面積が大きいと良いと考えられる。
- (4) 酸化分解作用の高い光触媒を作成する場合、電極間隔  $d = 40$  mm、印加電圧  $V_a = -8.0$  kVの条件がよい。

以上の結果より印加電圧と電極間隔を変化させることにより、光触媒層の作りわけをすることができた。超親水性を発揮するには光触媒の活性化が必要であり、適度なひび割れが必要である。そして、酸化分解作用の高い表面にしたい場合には、大きなひび割れではなく、細かいひび割れがあり、表面積が大きいと良いと考えられる。

大気浄化や浄水などに効果のある酸化分解作用が高い光触媒は電極間隔  $d = 40$  mm、印加電圧  $V_a = -8.0$  kVの条件で作成すればよい。防汚や坊曇などに適している超親水性作用が高い光触媒を作成する条件は電極間隔  $d = 40$  mm、印加電圧  $V_a = -6.0$  kVである。

### 「参考文献」

- 1) 藤島昭, 橋本和仁, 渡部俊也; “入門ビジュアルサイエンス 光触媒のしくみ”, 日本実業出版社 (2000)
- 2) C. H. Chen, E. M. Kelder, J. Schoonman; “Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterization of nanostructured  $\text{TiO}_2$  thin films”, *Thin Solid Films* 342, (1999) pp35-41
- 3) M. Cloupeau, B. Prunet-Foch; “Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes”, *Journal of Electrostatics* 25, (1999) pp165-184