

Accounts of Materials & Surface Research

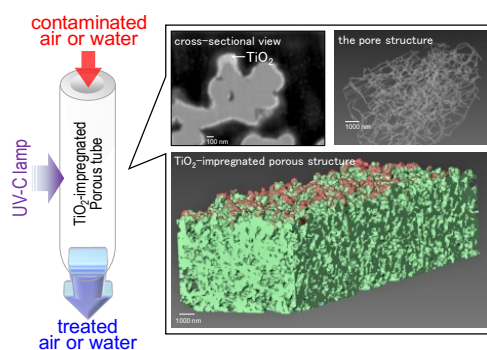
Fabrication of a TiO₂-impregnated Porous Silica Glass Tube and Its Possibility to an Environmental Application

Mio Hayashi,^{a*} Tsuyoshi Ochiai,^{a,b} Shoko Tago,^a and Akira Fujishima^{a,b}

^aLocal Independent Administrative Agency Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC), 407 East Wing, Innovation Center Building, KSP, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213-0012, Japan, ^bPhotocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan, pg-hayashi@newkast.or.jp

TiO₂-coated porous silica glass tubes containing macropores were fabricated and evaluated for their air- and water-purification capacity. The tubes showed a possibility for air and water purification. In particular, acetaldehyde decomposition property in high-concentrated condition was outstanding (78 % at 700 ppm). Moreover, the tube by outside vapor deposition (OVD) method with UV-C lamp showed the highest Q_β reduction efficiency. From the methylene blue decomposition tests, we concluded that the efficiency of photocatalytic decomposition of TiO₂ was influenced by multiple parameters, including the presence of anions and cations, as well as the solution pH.

Keyword: photocatalyst, porous silica glass tube, TiO₂, purification units



Mio Hayashi received her B.Sc. and M.Sc. from Saitama University. After having engaged in an environmental consultant company, she has worked for the Photocatalyst Group at the Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST, which merged into the Kanagawa Industrial Research Institute in April 2017 and renamed the KISTEC) since 2008.

Tsuyoshi Ochiai received his Ph.D. in Engineering at the Nagoya Institute of Technology in 2008. From 2005 to 2008, he worked for the Central Japan Railway Company as a research engineer in the Functional Materials Team. He has been a full-time researcher in the Photocatalyst Group at the KAST since 2008. He has also been a visiting associate professor of Tokyo University of Science since 2013.

Shoko Tago received her B.Sc. and M.Sc. from Nagasaki University. After having engaged in an electric components company, she has worked for the Photocatalyst Group at the KAST since 2012.

Akira Fujishima received his Ph.D. in Applied Chemistry at the University of Tokyo in 1971. He held the following posts: a Lecturer at the Kanagawa University, a Professor at the University of Tokyo, and a Chairman at the KAST. He has been a President of the Tokyo University of Science since 2010. He has received many awards for his research excellence from various societies such as the Japan Academy Prize and the Japan Prize for Science.



TiO₂担持多孔質シリカガラス管の創製と環境への応用可能性

林 美緒,^{a*} 落合 剛,^{a, b} 田子 祥子,^a 藤嶋 昭^{a, b}

^a(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)

^b東京理科大学 光触媒国際研究センター

1. はじめに

光触媒関連技術は我が国のオリジナルであり、酸化チタンに紫外光を照射すると水が酸素と水素に分解する本多・藤嶋効果の発見以来、実に40年以上にわたって研究開発が続けられている。建材や浄化機器、生活用品に至るまで幅広く応用されているが、光誘起超親水化メカニズムの解明や高効率な可視光応答光触媒の創出など、学術的な追究の余地も多く、現在最も魅力的な研究テーマのひとつといえる。

一方、光触媒による環境浄化はその低いコストと耐久性があることから近年注目を浴びているが、一般的に用いられる光触媒や光触媒フィルタは浄化効率が比較的低く、また粉末の取り扱い難さから、その応用が限られている。そのため、光触媒による環境浄化の研究は広範囲に行われているが、実用的な環境浄化装置の開発は難しくまだ発展段階にある。この問題を解決するために、筆者らはTiO₂光触媒の効果を最大限に引き出す手法と設計について以前から報告研究してきた[1,2]。その一つに、光触媒担持多孔質シリカガラス管と小型紫外線ランプを組み合わせた小型環境浄化ユニットが挙げられる。一端を封じた多孔質シリカガラス管を作製しそこへ酸化チタンを担持させTiO₂担持多孔質シリカガラス管を創製し[3]、その環境浄化性能を検証してきた。本稿では、このTiO₂担持多孔質シリカガラス管を用いた環境浄化の研究について概説する。

2. 光触媒担持多孔質シリカガラス管の作製

円形の断面を持つロッドに、気相堆積法(outside vapor deposition, OVD法)によってシ

リカ微粒子を生成・堆積させ、多孔質シリカガラス管を作製した(Fig. 1)。多孔質シリカガラス管の平均嵩密度と平均気孔率は、それぞれ0.84 g/cm³と0.62で、平均細孔径は0.40 μmである[4]。さらに、このガラス管に次の2通りの方法で光触媒を担持させた。OVD法:表面に酸化チタン微粒子をシリカガラス管の作製と同様に堆積させ、TiO₂担持多孔質シリカガラス管を作製した[3]。酸化チタン前駆体含浸法(TTIP含浸法):酸化チタン前駆体(チタンテトライソプロポキシド, TTIP)を多孔質シリカガラス管に含浸させ、焼成することでTiO₂担持多孔質シリカガラス管を作製した[4]。

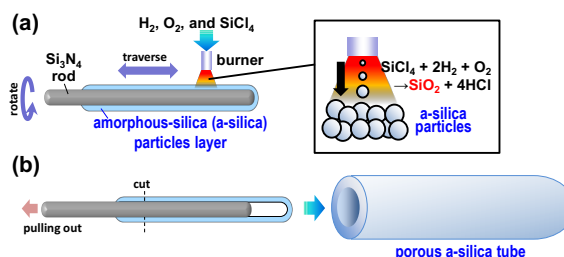


Figure 1. Schematic diagram of the fabrication method for porous silica glass tube by OVD method.

Fig. 2にTTIP含浸多孔質シリカガラス管とOVD法により酸化チタンを担持したシリカガラス管のラマンスペクトルを示す。OVD法によるTiO₂担持多孔質シリカガラス管は60 wt%アナターゼ型の酸化チタンナノ粒子と似たラマンスペクトルとなった[3,5]。OVD法では加熱を繰り返すので、酸化チタンがルチル型への相転移を起こす。これとは対照的に、TTIP含浸多孔質シリカガラス管はアナターゼ型のスペクトルとほぼ一致しており[6]、これよりTTIP含浸多孔質シリカガラス管の酸化チタンはアナターゼ型結晶から構成されていることが示された。アナターゼ型の結晶構造はその高い光触媒

活性のため非常に注目されている[7,8]。よって結晶相の観点から TTIP 含浸多孔質シリカガラス管の方が OVD 法で作製された TiO_2 担持多孔質シリカガラス管より高い光触媒活性を有することが予想された。

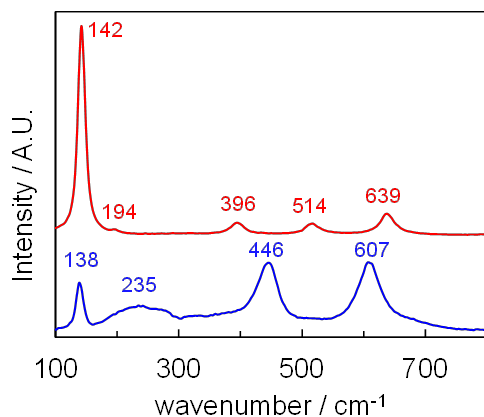


Figure 2. Raman spectra of the TiO_2 -impregnated silica tube (red) and the TiO_2 -coated silica tube by outside vapor deposition (OVD) method (blue).

OVD 法による TiO_2 担持多孔質シリカガラス管断面の SEM 像を Fig. 3 に、TTIP 含浸多孔質シリカガラス管断面の SEM 像と 3D モデルを Fig. 4 に、それぞれ示した。TTIP 含浸多孔質シリカガラス管の酸化チタンの粒径は数十 nm であり、OVD 法で作製されたサンプルの粒径 (数百 nm) より小さいことが確認されている[3]。Fig. 4 より TTIP 含浸多孔質シリカガラス管では TiO_2 粒子がシリカガラス管表面だけでなく内部まで担持され、分解試験後も剥離しないことが確認された。加えて、3D モデルよりシリカガラス管の細孔が三次元的に連続であることが確認された。

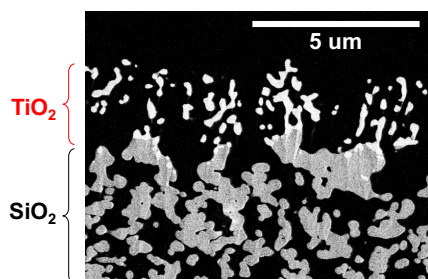


Figure 3. Secondary electron image of a cross-section of a porous TiO_2 -coated silica tube by OVD method.

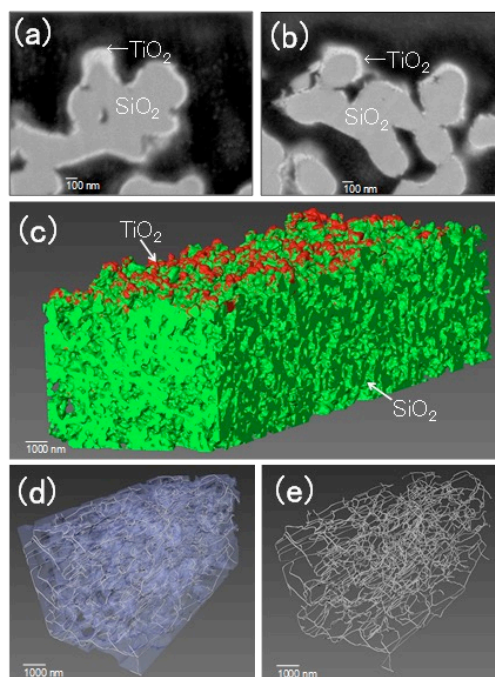


Figure 4. Back-scattered electron images of a cross-section of a porous TiO_2 -impregnated silica tube (a) before decomposition tests and (b) afterwards. (c) Focused Ion Beam/Scanning Electron Microscopy (FIB/SEM) Serial Sectioning Nanotomography images calculated and reconstructed from SEM images of cross-sections of porous TiO_2 -impregnated silica tubes. (d,e) are 3D-models of a small part of the structure shown in (c) that show (d) the porous structure of silica and (e) the pore structure.

3. 環境浄化試験の方法

TiO_2 担持多孔質シリカガラス管を用いて行ったアセトアルデヒドガスおよびメチレンブルー溶液の分解能試験の概要を Fig. 5 に示す。アセトアルデヒド分解能試験では連続的なワンプラス条件下で、既知濃度のアセトアルデヒドガスを流速 250 mL/min でシリカガラス管に通過させた (Fig. 5b)。TTIP 含浸多孔質シリカガラス管を石英ガラス管 (27 mm i.d. × 30 cm length) に入れ、UV-C を照射し、石英ガラス管内のアセトアルデヒドおよび分解生成物として発生する CO_2 濃度を同時に連続分析した。さらに比較するために、OVD 法によって作製されたサンプル、酸化チタン担持金属多孔体 [3,9] を巻回したサンプルでも評価を行った。

メチレンブルー分解能試験は、20 μM メチレンブルー水溶液 50 mL を流速 20 mL/min で

TTIP 含浸多孔質シリカガラス管に UV-C 照射下で通過させ行った (Fig. 5c)。通過後の水溶液はビーカーで保存し、663 nm における吸光度を紫外可視分光光度計で測定し、その吸光度の減少から残っているメチレンブルーの比率を計算した。その後、保存したメチレンブルー水溶液を再びガラス管に通過させた。反応速度係数(k_1)は通過数に対する残量比率から計算した。

OVD 法による TiO_2 担持多孔質シリカガラス管を用いて行った抗菌抗ウイルス試験の概要を Fig. 6 に示す。大腸菌 (6.6×10^6 CFU/mL) もしくはファージ懸濁液 (1.6×10^9 PFU/mL) 4 mL を TiO_2 担持多孔質シリカガラス管に 0.4 mL/min で 1 分間送液し、管を通過した液を培養して、コロニーまたはプラーク数をカウントした。さらに酸化チタンの有無、紫外線照射の有無について同様に試験し、光触媒による抗菌抗ウイルス効果を評価した [3]。

4. 空気浄化試験の結果

TTIP 含浸多孔質シリカガラス管に UV-C を照射しアセトアルデヒドの分解性能試験を行った結果を Figs. 7, 8 に示す [4]。流量 250 mL/min のワンパス条件で行った結果、100 ppm のアセトアルデヒドをほぼ完全に分解した。さらに同じ条件下で 300, 700, 1000 ppm のアセトアルデヒドを分解したところ、それぞれ 93, 78, 68% の除去率を示した (Fig. 8, 赤)。一方、OVD 法によって作製したシリカガラス管の場合、高濃度アセトアルデヒドは除去されなかった (Fig. 8, 青)。TTIP 含浸多孔質シリカガラス管と OVD 法による TiO_2 担持多孔質シリカガラス管の除去率の大きな違いは酸化チタンの粒径と結晶相の違いが要因と考えられる。TTIP 含浸多孔質シリカガラス管では、酸化チタンの粒径が小さいことで高い光触媒活性を有し、それがガス成分の分解に寄与していると言える [7,8]。さらに、同様にアンモニアでも分解試験を行った結果を Figs. 9, 10 に示す。これより、分解対象物質により分解効率や分解メカニズムが異なることが示唆された。

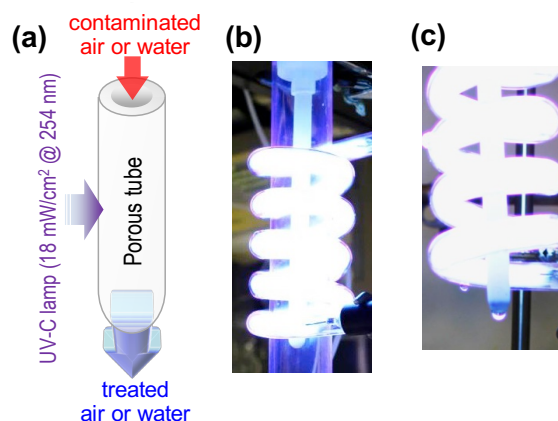


Figure 5. Schematic (a) and photographs of the air- (b) and water- (c) purification test for the TiO_2 -impregnated silica tube.

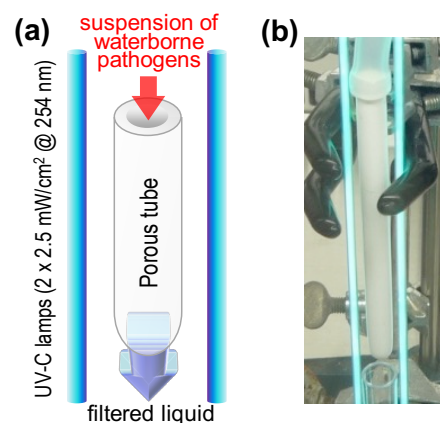


Figure 6. Schematic (a) and photographs (b) of the biological purification test for the TiO_2 -coated silica tube by OVD method.

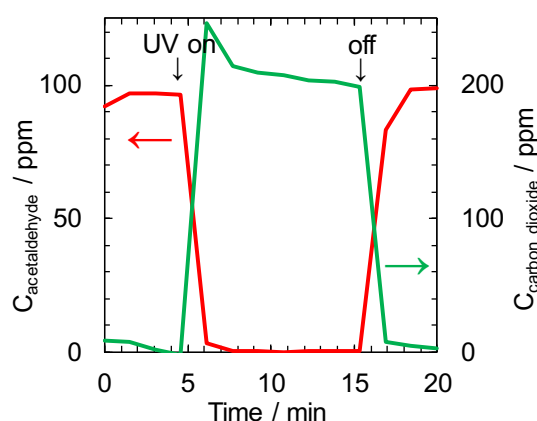


Figure 7. Typical data set of acetaldehyde removal (red) and CO_2 generation (green) by the TiO_2 -impregnated silica tube with UV-C irradiation.

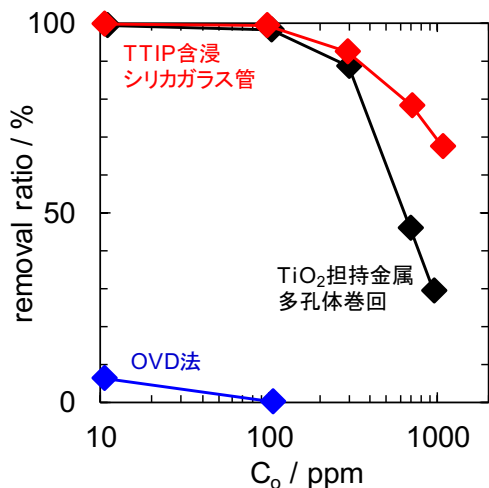


Figure 8. Removal ratio vs. initial concentration of acetaldehyde by the TiO₂-impregnated silica tube (red), silica tube covered with TiO₂/Ni-foam (black), TiO₂-coated silica tube by the OVD method (blue).

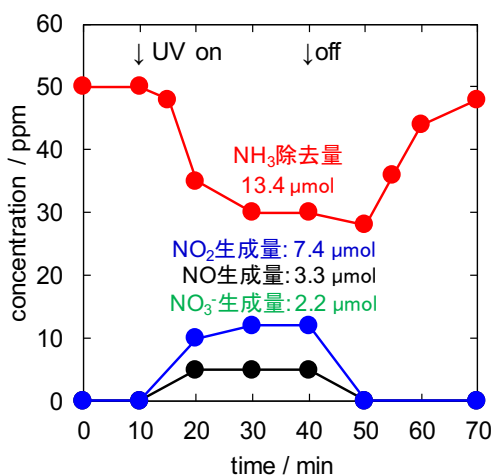


Figure 9. Typical data set of ammonia removal (red), NO₂ generation (blue) and NO generation (black) by the TiO₂-impregnated silica tube with UV-C irradiation.

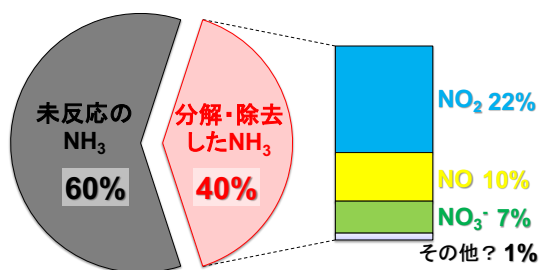


Figure 10. Ratio of removed ammonia and ratio of decomposition product of ammonia by the TiO₂-impregnated silica tube.

5. 抗菌抗ウイルス試験の結果

OVD 法により作製した TiO₂ 担持多孔質シリカガラス管に大腸菌懸濁液を送液した結果、大腸菌はこのガラス管を通過できず、UV-C 照射なしでもシリカガラス管のフィルタ効果により菌がすべて除去できていることが確認された。さらにファージ懸濁液を送液させた結果を Fig. 11 に示す。酸化チタン担持なし UV-C 照射なしの条件(TiO₂(-), UV(-))や酸化チタン担持あり UV-C 照射なしの条件(TiO₂(+), UV(-))と比較して、UV-C を照射することにより著しくファージが減少した。一般的な抗菌抗ウイルスの基準では、菌で 6-log、ウイルスで 4-log 以上の除去/不活化が必要とされる。Fig. 11 では酸化チタン担持あり UV-C 照射ありの条件(TiO₂(+), UV(+))でおよそ 6-log のファージが減少しており、その効果は十分と言える。これより UV-C の照射が光触媒作用を誘発することにより、光触媒担持多孔質シリカガラス管のファージ除去/不活化能力が大幅に上がったことが確認された[3]。

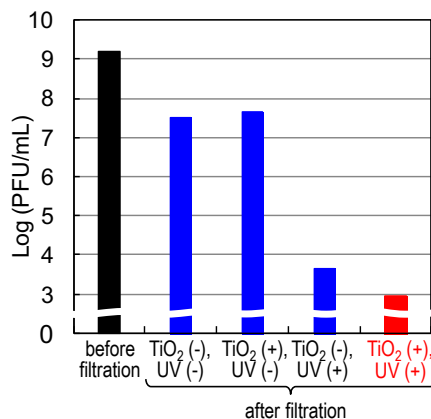


Figure 11. The Qβ reduction test result with the porous silica glass tube without TiO₂ layer under no UV-C irradiation (TiO₂(-), UV(-)), the porous TiO₂-coated silica glass tube under no UV-C irradiation (TiO₂(+), UV(-)), the porous silica glass tube without TiO₂ layer under UV-C irradiation (TiO₂(-), UV(+)), and the porous TiO₂-coated silica glass tube under UV-C irradiation (TiO₂(+), UV(+)).

6. 水浄化試験の結果

メチレンブルー水溶液をシリカガラス管に繰り返し通過させた結果、TTIP 含浸多孔質シリカガラス管のメチレンブルー分解能は、酸化チタン担持なしの条件と比較して大きいことが確認された[4]。しかしながら、このシリカガラス管を実環境に適用させるためには考慮すべきいくつかの重要な点がある。例えば、地下水には様々な無機イオンが含まれており、それらが光触媒の効果に影響を及ぼしているという報告がいくつかある[10-14]。そこで、硬水の中でもたくさんのイオンを含む Contrex を用いて TTIP 含浸多孔質シリカガラス管の水浄化性能を評価することで溶存イオンの影響を検証した。

Table 1 に分解試験で用いたメチレンブルー各溶媒の特徴を示す。硬水に分類される Contrex は多くのイオンを含み、これをイオン交換樹脂に通すことで、陽イオンや陰イオン、陽と陰の両イオンを除去し、それぞれ陽イオン除去 Contrex、陰イオン Contrex、両イオン除去 Contrex とした。陰イオン除去 Contrex で pH が高いのは陰イオン交換樹脂の選択性により OH⁻濃度が増加したためであり、同様に、陽イオン除去 Contrex では H⁺の増加により pH が低い。Milli-Q と Contrex を溶媒に用いた 20 μM メチレンブルー分解試験の結果を Fig. 12 に示す。ここで、時間 0 min におけるプロットは

メチレンブルー溶液が吸着平衡に達した際の吸光度を示す。メチレンブルーの吸着量は Milli-Q 溶媒よりも Contrex 溶媒の方が低く、さらに、分解効率も同じ pH7 下において Contrex が Milli-Q 溶媒と比べ大幅に低い。したがって、Contrex 中の溶存イオンがメチレンブルー分解除去効率に影響を及ぼすことが示唆された。中性及び塩基性下では無機イオンの添加による TiO₂ 光分解効率の減少は主に TiO₂ 表面に無機イオン層が形成されメチレンブルーの吸着を妨げるためであるという報告があり[10]、さらに、有機化合物の光分解に対する陰イオンの抑制効果は、触媒表面での反応物と陰イオンの競争吸着に起因することも報告されている[11]。従ってここでも似たようなメカニズムが起きていることが考えられる。

本研究において、光触媒による分解除去能力はメチレンブルーの吸着除去と光触媒分解除去を合わせたものと考えられる。そこで、吸着平衡に達した際の吸光度と分解反応速度定数(*k*)の比較を Fig. 13 に示した。これより、Milli-Q 溶媒は他の溶媒と比べ、吸着、分解共に高い値となることが確認された。加えて、Contrex から陰と陽の両イオンを除去することで分解能が上がり、イオン交換水溶媒の値に近づくことが確認された。さらに、同じ蒸留水でも Milli-Q とイオン交換水では違いが確認された。これは電気伝導率の差が影響している

Table 1. Properties of the solvents used to prepare the methylene blue solutions. The numbers in parentheses in the Contrex column represent the values quoted by the manufacturer. "n.d." indicates "not detected".

	Milli-Q	Contrex	Ion exchanged water	Anion-free Contrex	Cation-free Contrex	Ion-free Contrex
Dissolved ion [mg/L]						
Ca ²⁺	0.0960	486 (468)	0.232	95.2	0.262	0.0143
Mg ²⁺	n.d.	82.2 (74.5)	0.005	n.d.	0.040	0.0255
Na ⁺	0.0328	8.0 (9.4)	0.037	3.00	0.774	0.021
K ⁺	n.d.	2.95 (2.8)	0.021	1.08	n.d.	0.010
SO ₄ ²⁻	n.d.	1356 (1121)	n.d.	1.30	1406	0.115
NO ₄ ²⁻	n.d.	2.76 (2.9)	n.d.	n.d.	2.51	n.d.
HCO ₃ ⁻	Unmeasured	Unmeasured (327)	Unmeasured	Unmeasured	Unmeasured	Unmeasured
Cl ⁻	n.d.	9.17 (7.6)	n.d.	3.29	11.0	n.d.
Electrical conductivity [μS/cm]	0.91	1987	3.54	934	>1999	3.41
pH	7	7	7	11	2	7

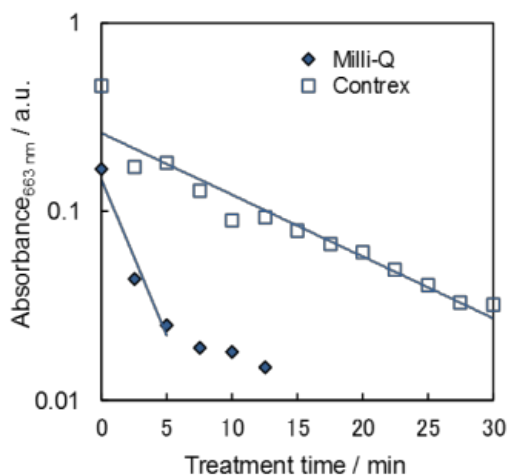


Figure 12. Photocatalytic degradation of methylene blue in Milli-Q and Contrex water.

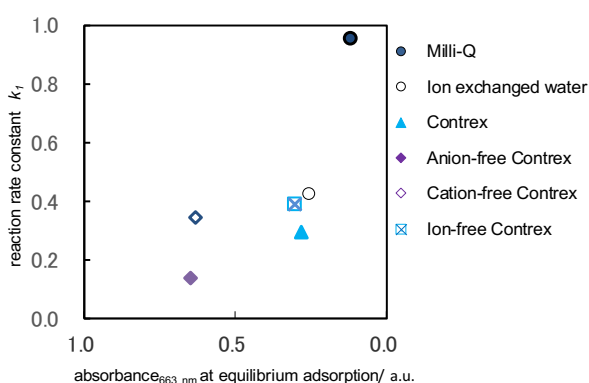


Figure 13. Comparison between the absorbances at adsorption equilibria and reaction rate constants (k_1).

と考えられ、このことはイオン交換水溶媒と Contrex 溶媒の傾向が似ていることから裏付けられる。

溶液の pH は有機化合物の吸着及び光触媒分解において重要なファクターであることが既に報告されており[13,15-17]、この実験でも陰イオン除去 Contrex と陽イオン除去 Contrex 間の pH の差(Table 1)が光触媒分解能に影響していることが考えられる。Shaban は、酸性下では $\text{OH}\cdot$ の形成が不利になり光触媒分解能の低下につながることを報告した。また、高い pH (>8) では、 $\text{OH}\cdot$ を除去する炭酸イオンがより形成され、その結果、光分解反応の効果を減少させるため、最適な pH は 8 であると報告した[16]。さらに、Guillard らは、塩基性下では TiO_2 触媒表面で TiO^- 部位が増加するため、

陽イオン性色素であるメチレンブルーをより引き付け、それにより TiO_2 光触媒能が増加することを報告した[10]。しかし本結果では、各種溶媒におけるメチレンブルーの光触媒分解は溶液の pH だけでなく、溶存する陰イオンや陽イオン等、複合的な要因が起因していることが示唆された。一方、Contrex から両イオンを除去することで光触媒分解能がわずかに上昇した。以上の結果から、光分解の前に水中のイオンは取り除かれるべきであり、これにより光触媒反応に適用される多くのサイトを残すことが示唆された[18]。

5. おわりに

TiO_2 担持多孔質シリカガラス管は構造が三次元的に連続しているという特徴を有し、そのフィルタ効果と光触媒効果により、空気浄化、水浄化ともに有用であることが示唆された。さらに、このシリカガラス管は 550°C の加熱や水洗浄が可能であり繰り返し使用できることから環境浄化ユニットとしてその機能に期待が持てる。しかしながら、ここで述べたように水浄化においては溶存イオンの影響が無視できないなど、実環境に適用させるには解決すべき課題が残っており、今後これらの課題を適切な前処理や他技術との組み合わせによりクリアにすることで、インライン型排気ガス浄化装置やストロー型水浄化ユニットとしての実用化が期待できる。

6. 謝辞

本稿で述べた内容は、住友電気株式会社との共同研究によるものであり、多大なご協力を頂いた俵山博匡博士、細谷俊史氏に感謝の意を表します。

なお、本稿 Fig. 4 の SEM 像および 3D モデルは、(地独)神奈川県立産業技術総合研究所の矢矧東穂氏のご協力、Fig. 11 の抗菌抗ウイルス試験結果は、(地独)神奈川県立産業技術総合研究所の石黒齊博士のご協力、それぞれ得られたものです。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Liu, B.; Nakata, K.; Sakai, M.; Saito, H.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Takagi, K.; Fujishima, *Catal. Sci. Technol*, **2012**, *2*, 1933-1939.
- 2) Reddy, K.R.; Nakata, K.; Ochiai, T.; Murakami, T.; Tryk, D.A.; Fujishima, *J. Nanosci. Nanotechnol*, **2011**, *11*, 3692-3695.
- 3) Ochiai, T.; Tago, S.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Ishiguro, H.; Fujishima, *Int. J. Photoenergy*, **2014**, Article ID 584921, 6 pages, DOI: 10.1155/2014/584921.
- 4) Ochiai, T.; Tago, S.; Hayashi, M.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Fujishima, *Catalysts*, **2015**, *5*, 1498-1506.
- 5) Oh, S.-M.; Ishigaki, T. *Thin Solid Films*, **2004**, *457*, 186-191.
- 6) Balachandran, U.; Eror, N.G. *J. Solid State Chem.*, **1982**, *42*, 276-282.
- 7) Liu, M.; Piao, L.; Zhao, L.; Ju, S.; Yan, Z.; He, T.; Zhou, C.; Wang, W. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1664-1666.
- 8) Zhu, J.; Wang, S.; Bian, Z.; Xie, S.; Cai, C.; Wang, J.; Yang, H.; Li, H. *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2219-2224.
- 9) Ochiai, T.; Fukuda, T.; Nakata, K.; Murakami, T.; Tryk, D.; Koide, Y.; Fujishima, A. *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, *40*, 1737-1742.
- 10) Guillard, C.; Puzenat, E.; Lachheb, H.; Houas, A.; Herrmann, J.-M. *Int. J. Photoenergy*, **2005**, *7*, 1-9.
- 11) Chen, H.Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *108*, 37-44.
- 12) Jiang, Y.; Luo, Y.; Lu, Z.; Huo, P.; Xing, W.; He, M.; Li, J.; Yan, Y. *Bull. Korean Chem. Soc*, **2014**, *35*, 76-82.
- 13) Wiszniowski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J.-V. *Int. J. Photoenergy*, **2003**, *5*, 69-74.
- 14) Gjipalaj, J.; Alessandri, I. *J. Environ. Chem. Eng*, **2017**, *5*, 1763-1770.
- 15) Zhang, J.; Cai, D.; Zhang, G.; Cai, C.; Zhang, C.; Qiu, G.; Zheng, K.; Wu, Z. *Appl. Clay Sci.*, **2013**, *83-84*, 137-143.
- 16) Shaban, Y.A. *Environ. Pollut*, **2013**, *3*, 41-50.
- 17) Nolan C. Tolosa; Lu, M.-C.; Mendoza, H.D.; Rollon, A.P. *Sustain. Environ. Res*, **2011**, *21*, 381-387
18. Hayashi, M.; Ochiai, T.; Tago, S.; Tawarayama, H.; Hosoya, T.; Yahagi, T.; Fujishima, A. *Catalysts*, **2017**, *7*, 158-167.