

アパタイト被覆二酸化チタンの開発と NO_xガス光分解性能に関する研究

松本奈緒美*, 埤田博史**, 深谷光春**, 野浪亨**

Studies of Production of Apatite Coated Titanium Oxide and Removal of NO_x gas by Photocatalyst

by Naomi MATSUMOTO, Hiroshi TAODA, Mitsuharu FUKAYA
and Toru NONAMI

〔要 旨〕

二酸化チタン光触媒に吸着機能を付与するために、バイオミメティック材料プロセスを利用してアパタイト被覆二酸化チタンの開発を行った。得られたアパタイト被覆二酸化チタンと二酸化チタン光触媒単体のNO分解特性を検知管とFT-IRを用いて比較検討した。その結果、二酸化チタンにアパタイトを被覆することにより暗条件におけるNOガスの吸着性能が改善され、また、紫外線照射を行うことによりすべて分解することが可能であることがわかった。

1 はじめに

地球規模での環境汚染を浄化するため、二酸化チタン光触媒の応用技術の開発が盛んに行われている。二酸化チタンは、白色顔料としても広く使用されており、歯磨き粉、化粧品に使われているように、安全無害で耐久性に優れている。また、光を照射するだけで有害化学物質を分解し、無害化することが可能である。しかしながら、光触媒反応は表面反応であるので、対象物質が光触媒に接触していなければならず、しかもそのときに光があたっていなければ効果がないという欠点がある。また、有害化学物質の分解反応速度が遅く、高濃度物質の分解が難しいことから、最近では、水処理、大気浄化、防汚、抗菌、悪臭分解に使用の際は、複合することにより高機能化を図る研究が多くなされている¹⁾。この中の一例として、二酸化チタンの欠点を補うため、アパタイトなどの吸着能力を有する物質との複合化の研究が進められている。二酸化チタン光触媒の表面をアパ

タイトで覆うことにより細菌や有機物質を吸着し、それを二酸化チタンが分解する。このアパタイトの被覆方法には、焼結法、水溶液法が考えられているが、これらは高温が必要であること、作製に時間がかかるというような欠点があった。名古屋工業技術研究所では、環境浄化材料を作ることを目的として、環境に優しい製造法であり、最近人工骨の合成法として応用され始めているバイオミメティック材料プロセスを選択し、擬似体液に浸せきして被覆する方法を試みている。このような材料開発にあたっては、光触媒環境浄化材料における対象物質の吸着・分解挙動を知ることは重要である。今までに、このアパタイト被覆二酸化チタンについて、菌吸着については検討されているが、NO_xガス吸着については十分検討されていない。

そこで、本研究では、光触媒環境浄化材料におけるガス吸着・分解挙動について、従来から評価法の一つとして使用されている赤外分光分析装置(FT-IR)と検知管を応用して検討を行った。今回は対象物質としてNOガスを用いた。

* 化学グループ

** 名古屋工業技術研究所

2 実験方法

2.1 試料の調製

測定試料には、アナターゼ型二酸化チタン粉末（石原産業製ST-01）と、これに本研究室でアパタイト被覆した二酸化チタンを用いた。アパタイト被覆二酸化チタン調製フローチャートを図1に示す。表1の組成で擬似体液を調製したのち、二酸化チタン粉末を添加し37℃で1時間攪拌した^{2) 3)}。なお、アパタイトの被覆回数は1回、3回、及び6回とし、それぞれ試料名としてApT 1, ApT 3, 及びApT 6と表記した。

表1 擬似体液組成 (mM)

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
擬似体液	145.0	4.2	0.9	141.0	9.5

2.2 SEM観察とX線回折測定

アパタイト被覆二酸化チタンを37℃で乾燥し、二酸化チタン表面のアパタイト性状をFE-SEMにて観察した。

アパタイト被覆二酸化チタン、被覆回数1, 3, 6回について粉末X線回折測定を行った。X線源にはCuK α ($\lambda=0.154178\text{nm}$) 線を用いた。

2.3 ガス吸着・分解挙動の評価法

評価には検知管とFT-IRを用い、対象物質はNO 4%ガスとした。検知管はガステック製を用い、約200ppmまで測定可能なものを使用した。比較用サンプルとしてAldrich製二酸化チタンを用いた。検知管用サンプルは直径60mmのシャーレに二酸化チタンまたはアパタイト被覆二酸化チタンを0.1g入れ、水で懸濁させ、全体的に広げ、これを37℃のオープンで乾燥させて測定用サンプルとした。作製した検知管用サンプルをテドラバッグに入れ、4% NOガスを空気を用いて調製した所定濃度のガスを圧入し、暗所に所定時間放置し吸着させた後、紫外線照射を行った。FT-IRは加熱しながら、紫外線照射が可能で、連続的にガス状化学物質が測定できるように改良したもので、スキャン回数128, 分解能, 4cm^{-1} , サンプルゲイン8.0, ミラー速度1.8988cm/sec, ガス流量20ml/minの測定条件で行った。FT-IR用サンプルは5mm×8mmのスライドガラスにペースト状にした二酸化チタンまたはアパタイト被覆二酸化チタンを固定し、オープンで乾燥させ

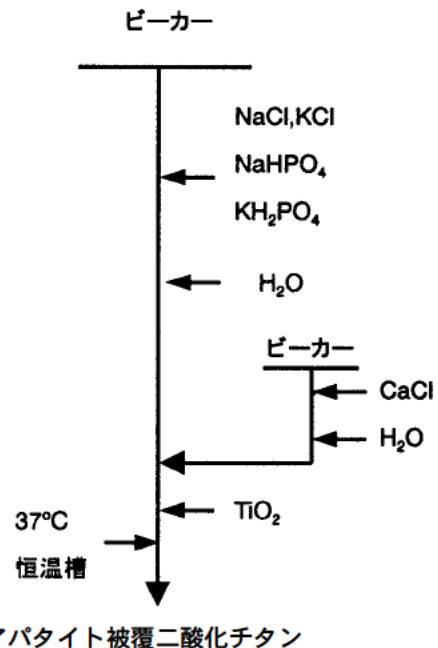


図1 アパタイト被覆二酸化チタン作製フローチャート

たものを使用した。

3 結果と考察

3.1 試料の調製

被覆前の二酸化チタン(a)とアパタイトを6回コーティングして作製したアパタイト被覆二酸化チタン(b) (ApT 6) のSEM観察写真を図2に示す。

アパタイト被覆二酸化チタン(b)では、二酸化チタン上にアパタイトが析出しているのと同時にアパタイトが生成する際に前駆体として現れるOCP ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 結晶系Triclinic, 板状)も観察された。アパタイト被覆二酸化チタンのX線回折結果を図3に示す。アパタイトのコーティングを1回, 3回, 6回行った。1回コーティングでは hidroksiapatit (HAp) の生成はXRDにおいて検出できなかった。3回コーティングと6回コーティングでは hidroksiapatit の生成が認められた。6回コーティングではOCPも観察された。

3.2 検知管による吸着・分解挙動の検討

検知管により測定したNOガスの吸着率結果を図4に示す。初めに、アパタイト被覆二酸化チタン (ApT6) の吸着能を評価するために、吸着能の低いAldrich製二酸化チタンを用いて試験を行った。その結果、アパタイト被覆二酸化チタンにおいては、二酸化チタンのみの場合と比較する



(a)二酸化チタン (アナターゼ)



(b)アパタイト被覆二酸化チタン (ApT6)

図2 二酸化チタンとアパタイト被覆二酸化チタンのSEM観察

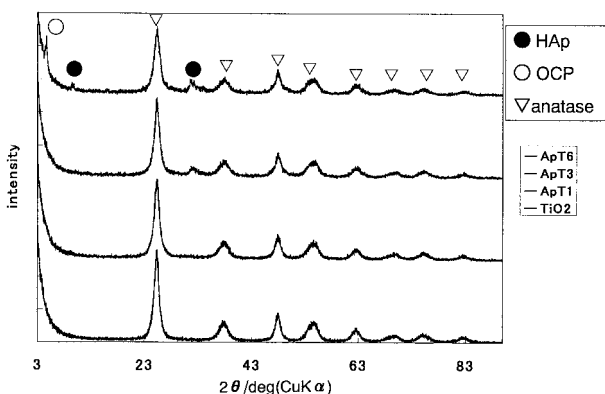


図3 アパタイト被覆二酸化チタンのX線回折パターン

と、暗条件でも60%程度高い吸着性能を有することが分かった。この結果から、アパタイト被覆二酸化チタンでは、光を照射しなくてもNOガスを吸着し、濃度が減少することが分かった。

次に吸着能の高い二酸化チタン (ST-01) につ

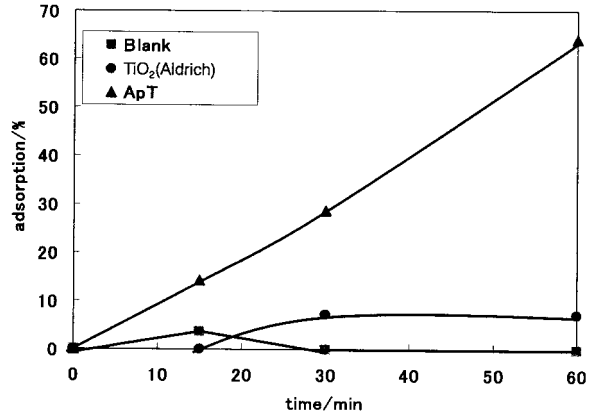


図4 アパタイト被覆二酸化チタン (aldrich製) におけるNOガスの吸着率の変化

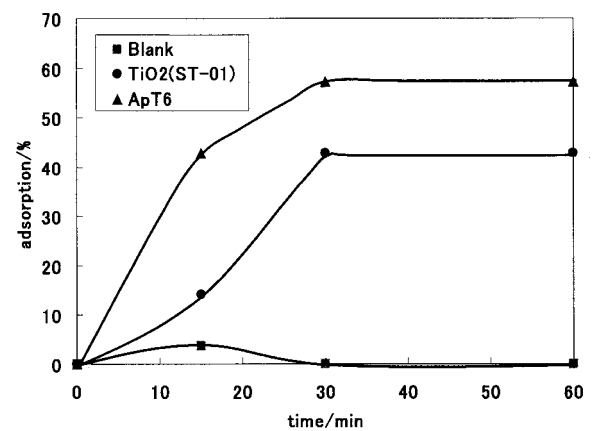


図5 アパタイト被覆二酸化チタン (石原産業製TiO₂) におけるNOガスの吸着率の変化

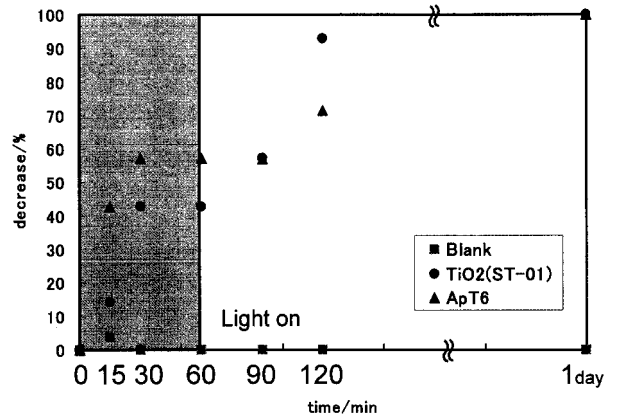


図6 紫外線照射によるNOガスの除去率の変化

いての吸着率結果を図5に示す。アパタイトを被覆した二酸化チタン (ApT 6) は、二酸化チタン (ST-01) のみの場合と比較すると、暗条件において20%程度吸着能が高く、アパタイト被覆の効果が現れている。暗条件で吸着させた後、紫外線照射を行った結果を図6に示す。二酸化チタン (ST-01) のみの場合、照射を始めてから60分後には約90%分解しており、一日後には全て分解され

ていた。また、アパタイト被覆二酸化チタンについては、分解速度は減少するが、一日後には全て分解されており、光触媒としての性能があることが確認された。この評価には希釈に空気を用いていることから、酸素や水蒸気が共存している。このような環境下でのNOの光触媒反応は、NO₂を生成してからさらにNO³⁻にまで酸化される4)。

アパタイトのような吸着剤を被覆した場合は、はじめに生成されるNO₂が吸着し、気相中に拡散されにくいいため、分解速度が低下したと考えられる。

3. 3 FT-IRによる吸着・分解挙動の検討

FT-IRの測定結果を図7に示す。アナターゼ型二酸化チタンにNOを吸着させたところ、1600cm⁻¹、1625cm⁻¹、1740cm⁻¹付近にピークが認められた。紫外線照射を行うと、これらのピークは減少した。また、分解反応による副生成物のピークは認められなかった。今回の測定方法では、副生成物は確認できなかったが、反応機構を解明するためには、N₂、N₂O、O₂などの生成を確認する方法を検討する必要がある。

次にアパタイト被覆二酸化チタンとの比較を行った結果を図8に示す。サンプルにNOガスを十分吸着させ、所定時間後に測定を行ったが、二酸化チタンのみとアパタイト被覆二酸化チタンの両方のサンプルにおいて、紫外線照射を行うと、1600cm⁻¹、1625cm⁻¹、1740cm⁻¹付近のピークが小さくなっていることから、早く減少することが分かる。また、アパタイト被覆二酸化チタンは、二酸化チタンのみの場合に比べ、減少速度が遅いことが分かった。

NOガスなどの吸着・分解挙動については不明確な点もあるが、これらの結果より、吸着剤と複合化を行った場合、夜間や光のないところではNOガスを吸着剤に吸着させておき、その後光を照射することで分解するというように、新しい材料としての使用が期待される。

4 まとめ

二酸化チタン光触媒とアパタイト被覆二酸化チタンのNO_x分解特性を検知管とFT-IRを用いて検討した。その結果、バイオミメティック材料プロセスによりアパタイトを被覆した二酸化チタンの作製に成功した。二酸化チタンにアパタイト被覆することにより暗条件においてのNOガスの吸着

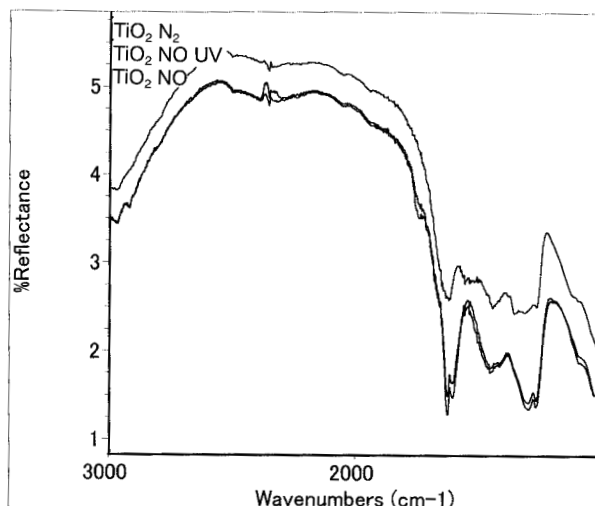


図7 二酸化チタンにおけるNOガスの変化

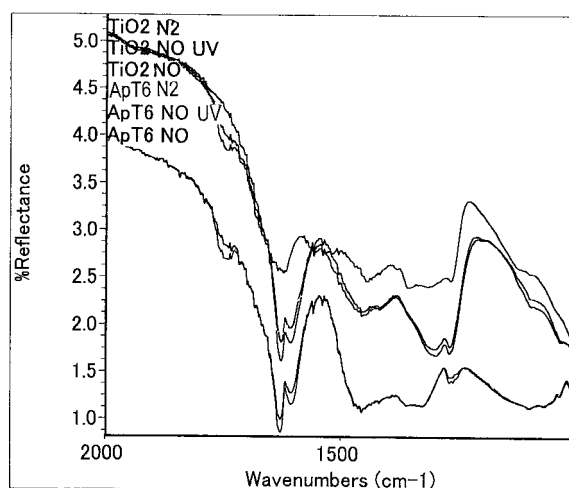


図8 二酸化チタンとアパタイト被覆二酸化チタンのFT-IRスペクトルの比較

性能が改善され、また、紫外線照射を行うことによりすべて分解することが可能であることがわかった。

参考文献

- 1) 埴田博史：太陽エネルギー，26，2，13-21 (2000)
- 2) Toru Nonami, Shinji Kato, Hiroshi Taoda：Mater. Res. Soc. symposium Proc, 549, (1998)
- 3) Toru Nonami, Hiroshi Taoda, Nguen Thi Hue, Eiji Watanabe, Kozo Iseda, Masato Tazawa, and Mitsuharu Fukaya：Mater. Res. B, 3, p.125-131 (1998)
- 4) 安保重一，竹内雅人：“季刊化学総説” No.41 (1999)