

## 2. 酸化チタン光触媒概論

### 2-1 粉末・ゾル

#### 2-1-1 粉末

##### 2-1-1-1 酸化チタンとは

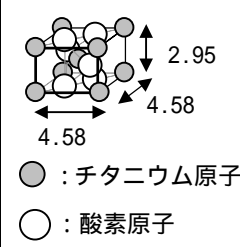
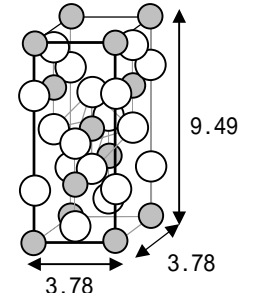
酸化チタンは、非常に高い屈折率を特徴とした物質で、化学的に安定で無害であることから幅広い用途に使用されている。顔料用としては、粒子径を可視光散乱に最も有利な  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$  に調整することで高い白色度を発現し、“チタン白”の名称で現在最も多く使用されている。また、粒子径を小さくして、表面積を大きく光触媒用酸化チタンとして利用されている。

##### 2-1-1-2 結晶形<sup>1)</sup>

酸化チタンには、アナターズ(Anatase：鋭錘石)，ルチル(Rutile：金紅石)，ブルカイト(Brookite：板チタン石)の3種類の結晶形態がある。このうち工業的に利用されているのはルチルとアナターズである。

結晶の単位ユニットセルは、表1に示すように、ルチルとアナターズは正方晶系で、ブルカイトは斜方晶系である。1モルあたりの体積はルチル，ブルカイト，アナターズの順に大きくなる。

表1 ユニットセルの比較

結晶形	アナターズ	ルチル
結晶系	正方晶系	正方晶系
ユニットセルの原子配列	 <p>●：チタニウム原子 ○：酸素原子</p>	

##### 2-1-1-3 物性<sup>1)</sup>

表2に示すように屈折率はダイヤモンド(2.42)より高く、隠蔽力，着色力に優れている。酸化チタンの3結晶形態の中、ルチルが最も安定で、アナターズ，ブルカイトは加熱によりルチルに転位する。この反応は不可逆でルチルからアナターズ，ブルカイトに転位することはない。バンドギャップはアナターズが  $3.0\text{eV}$ ，ルチルが  $3.2\text{eV}$  とアナターズの方が高い。酸化チタンはアナターズ，ルチルともに、フッ酸，熱濃硫酸及び溶融アルカリ塩に溶解するが、それ以外の酸，アルカリ，水，有機溶媒などに溶解しないしきわめて安定な物質である。

表 2 酸化チタンの物性

結晶形	アナターズ	ルチル	ブルカイト
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.90	4.27	4.13
屈折率	2.52	2.72	2.63
融点 ( )	ルチルに転位	1825	ルチルに転位
モース硬度	5.5 ~ 6.0	7.0 ~ 7.5	5.5 ~ 6.0
バンドギャップ (eV)	3.0	3.2	
等電点	6.1	5.6	
溶解性			
フッ酸, 熱濃硫酸	可溶	可溶	
塩酸, 苛性ソーダ	不溶	不溶	
有機溶剤	不溶	不溶	

#### 2-1-1-4 粉末の作成方法

酸化チタン粉末の作成方法として、硫酸法と塩素法のほかにフッ酸法、塩化チタンカリ法、四塩化チタン水溶液法、アルコキシド加水分解法など多数の製法が提案されているが、一部の微粒子酸化チタンを除き工業的に実用化されているのは硫酸法と塩素法のみである。<sup>1)</sup>光触媒用酸化チタンとして主に利用されているアナターズ形酸化チタンの製造は硫酸法が主である。

硫酸法の製造プロセスについて少し詳しく解説する。硫酸法は、図 1 に示すようにFeO・TiO<sub>2</sub>が主成分であるイルメナイト鉱石を硫酸と反応させ、Ti, Fe等をTiOSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>の水溶性の硫酸塩に変えた後、静置, 脱晶, ろ過, 濃縮で多くの不純物を除去する。その後、加水分解して不溶性の白色含水酸化チタンとし沈澱させ、中和洗浄した後、乾燥または乾燥, 焼成した後粉碎する。銘柄によっては乾燥前に表面処理などの加工を行うこともある。乾燥状態においては含水酸化チタン(メタチタン酸)であり、弱いアナターズ性を示す。また、硫酸チタニルをアルカリで中和加水分解した含水酸化チタン(オルソチタン酸)は結晶性を示さない。

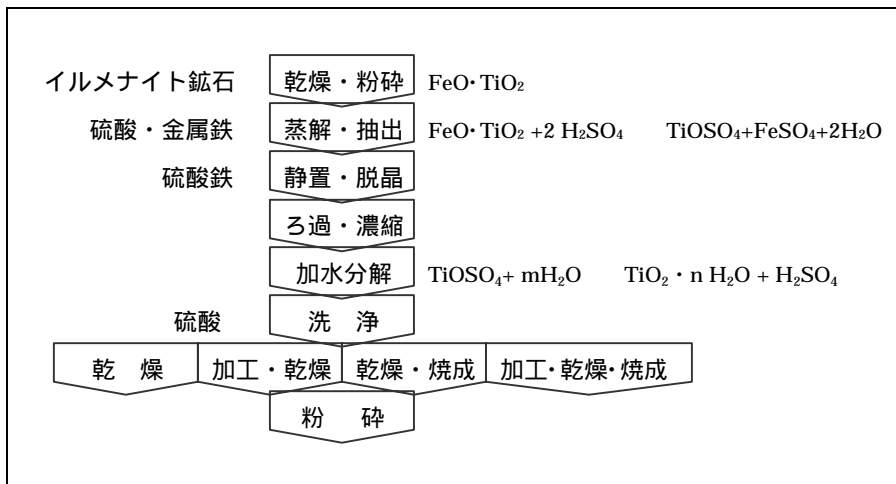


図 1 硫酸法の製造フロー

・光触媒としての利用方法

粉体はバインダーと混合して白色塗料として使用したり、単体に担持して使用する。具体的な使用例を表 3 に示す。

表 3 粉体の具体的使用例

加工方法	使用形態
塗料化 塗布	<ul style="list-style-type: none"> <li>・内外壁</li> <li>・道路（防音壁，中央分離帯，ガードレール，料金所）</li> <li>・内装材（壁紙，ブラインド）</li> <li>・フィルター（空気清浄機，脱臭機，エアコン）</li> </ul>
抄紙	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ハニカムフィルター（空気清浄機，脱臭機，エアコン）</li> <li>・内装材（カレンダー，ブラインド，壁紙）</li> </ul>
コンクリートへの練り込み	<ul style="list-style-type: none"> <li>・壁，床</li> <li>・ブロック（壁，床）</li> <li>・タイル目地</li> </ul>
セラミックへの練り込み	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ハニカムフィルター（脱臭機）</li> </ul>

2-1-2 ゾル

2-1-2-1 チタニヤゾルとは

ゾルとは、液体を分散液としコロイド粒子(直径が 1 ~ 500nm)が分散した懸濁液である。チタニヤゾルとは、酸化チタンのゾルであるが、一般的には溶媒が水で前述の含水酸化チタンを塩酸，硝酸などの強酸で解膠した酸性水系分散ゾルであり、製造方法は図 2 の通りである。一部、塩基性及び中性水系分散ゾル、及び溶媒が水以外の分散ゾルも上市されている。

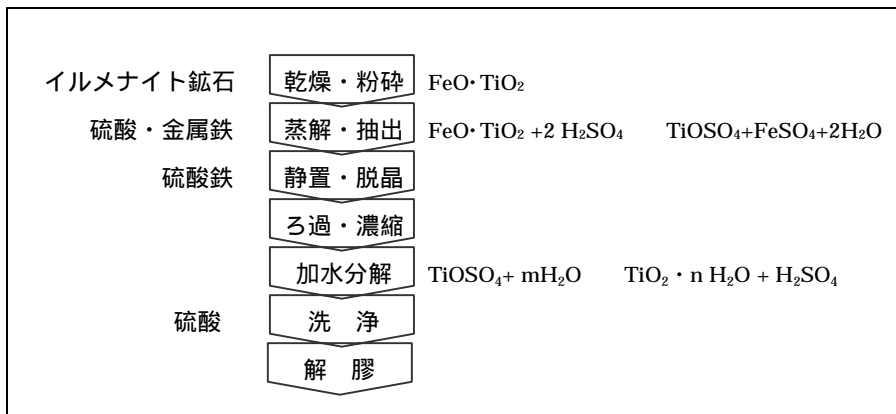


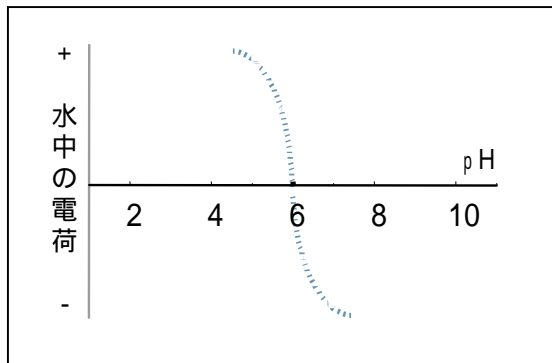
図2 チタニヤゾルの製造フロー

### 2-1-2-2 なぜ解膠するのか

粒子の水中における荷電すなわち界面電位は水系のpHによって大きく変化する。酸化チタンの界面電位は図3の様に変化する。1)界面電位が0となる点のpHが等電点であり、酸化チタンの等電点は中性である。塩酸，硝酸などの強酸性では界面電位はプラスとなり互いに反発しあい解膠しチタニヤゾルとなる。塩基性においてはマイナスとなり反発しあう。

中性水系分散ゾルは、過酸化水素と反応させ表面をペルオキシ基に修飾したものや、酸化チタンに表面処理をおこない中性で解膠したものなどがある。

図3 pHによる界面電位の変化



### 2-1-2-3 光触媒としての利用方法

チタニヤゾルは液状であるが、それ自体造膜性はなく、バインダーと混合して透明塗料として使用したり、焼成をおこない多孔質の基材等に担持して使用する。塗料とした場合は粉体とは異なり透明性が高いため基材の意匠性を損なうことなく光触媒を担持できる。しかし、添加するバインダーによっては凝集する可能性があるためバインダーの選定には注意が必要である。

表 4 チタニヤゾルの具体的使用例

加工方法	使用形態
塗料化 塗布	<ul style="list-style-type: none"><li>・内外壁</li><li>・道路（防音壁，中央分離帯，ガードレール，料金所）</li><li>・内装材（壁紙，ブラインド）</li><li>・フィルター（空気清浄機，脱臭機，エアコン）</li></ul>
セラミックへ担持 焼成	<ul style="list-style-type: none"><li>・フィルター</li></ul>

1) 酸化チタン 物性と応用技術 清野学著 技報堂出版