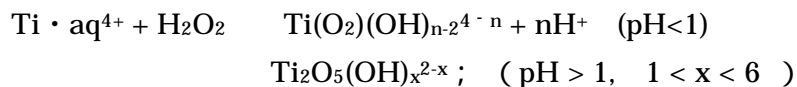


### 2 - 3 . 過酸化チタン

Ti( )とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は下記の反応によって、黄色ないし褐色のペルオキシチタン錯体と呼ばれる過酸化チタンを生成することが知られている<sup>1, 2)</sup>。



この錯体は強酸性下でカチオンとしてのみ安定なため、もっぱらTiやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の定量分析に利用されてきた。x>2では二核錯体アニオンTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>x<sup>(2-x)</sup></sub>になると言われるが(図1)黄色い不溶性物質ペルオキシチタン水和物Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>を徐々に析出する不安定な特性がある。また、その他の過酸化チタン化合物として、チタンペルオキシふっ化物<sup>3)</sup>、あるいはチタンペルオキシ有機酸塩<sup>4)</sup>なども合成されている。

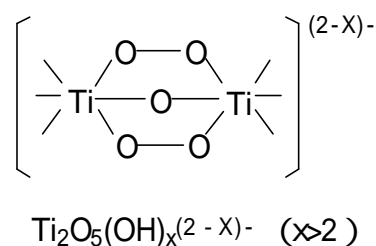


図1 .ペルオキシチタン二核錯体の基本構造<sup>2)</sup> .

これらの過酸化チタン化合物を光触媒用の低温コーティング剤として用いるためには、中性で不純物が少なく、溶媒に再溶解しない長期安定な均一溶液であるなどの条件が必要であるが、これらの条件を満足するものとしてペルオキシチタン酸水溶液と呼ばれる過酸化チタンの黄色透明液がある。ペルオキシチタン酸水溶液は、チタン塩水溶液から調製したチタン酸懸濁液あるいはペルオキシチタン水和物Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>懸濁液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を作用させて成分調製することにより合成できる<sup>5-9)</sup>。ペルオキシチタン酸水溶液には二核錯体アニオンTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>x<sup>(2-x)</sup></sub>やそのポリアニオン((Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>q</sub>(OH)<sub>y<sup>(y-2q)</sup></sub>, (2<q/y))等を含んでいると考えられ、低濃度の不純物イオンで安定化されているところに大きな特徴がある。このペルオキシチタン酸水溶液は、金属や酸化物などからも合成することができ、不用不純物フリーの高品質なものが得られる。

一方、このペルオキシチタン酸水溶液あるいはペルオキシチタン水和物懸濁液の成分を適正に調製し、数十度以上の加熱あるいはオートクレーブ処理を行うことにより、ペルオキシチタンを若干含むペルオキシ改質アナターゼゾルと呼ばれる光触媒用コーティング剤が得られる<sup>5-9)</sup>。このゾル中に存在するアナターゼ超微粒子の表面電位の絶対値は比較的大きく、弱塩基性にもかかわらずアナターゼ超微粒子が安定分散しているという特性をもっている。

ペルオキシチタン酸水溶液、ペルオキシ改質アナターゼゾル、それらの混合液および他の材料との複合液を総称してペルオキシチタン系コーティング剤<sup>8)</sup>と呼んでいる。これらのコーティング剤は中性ないし弱塩基性を示し、耐酸性のない金属などの材料にも適用可能である。さらに液の安定性と安全性が非常に高く取り扱いやすいという利点がある。また、ある程度の親水性基材であれば実用密着性を常温でも得られるという大きな特徴があり、耐熱性のない材料へのコーティングが可能である。その他、それらの薄膜はさまざまな

表 1 . ペルオキシチタン系コーティング剤の特性

| 項目     | ペルオキシチタン酸水溶液                  | ペルオキシ改質アナターゼゾル            | 混合液               |
|--------|-------------------------------|---------------------------|-------------------|
| 組成     | $Ti_2O_5(OH)_x$ ( $2-x$ ) - 他 | $Ti_2O_5(OH)_x - (TiO_2)$ | 混合組成              |
| pH安定性  | 中性、長期安定                       | 中性～弱塩基性、長期安定              | 中性～弱塩基性、長期安定      |
| 結晶子径   | 無定形 (>250 で結晶化)               | 5-30nm (異方性)              | 5-30nm (異方性)      |
| 比表面積   | -                             | 180-240m <sup>2</sup> /g  | -                 |
| 乾燥膜密着性 | >20MPa (100 )                 | 合成条件で異なる                  | >20MPa (100 )     |
| 乾燥膜硬度  | 2H ~ 5H (100 )                | 合成条件で異なる<br>6B ~ H (100 ) | 2H ~ 4H (100 )    |
| 可視光透過率 | 約 95%                         | 約 95%                     | 約 95%             |
| 塗布温度   | 常温 ~                          | 常温 ~                      | 常温 ~              |
| 光触媒特性  | (緻密なため)                       |                           |                   |
| 実用性    | 有機物上への中間層、バインダー、焼付け高密度膜       | 常温塗布で高活性                  | 両液の長所を持つ (密着性、活性) |

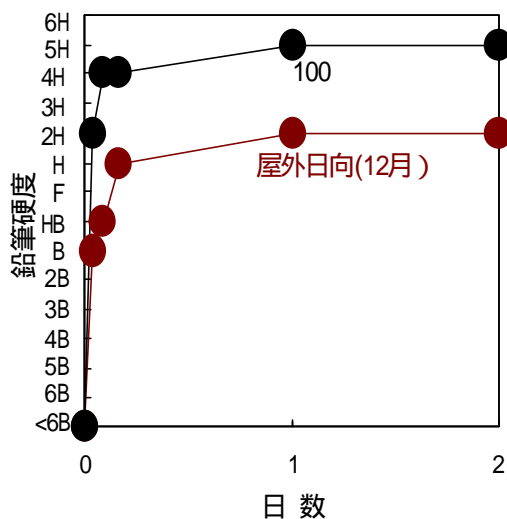


図 2 . 加熱と紫外線によるペルオキシチタン酸水溶液の常温乾燥膜の硬度経時変化 .

優れた特性を示す。(表 1)

ペルオキシチタン酸水溶液の乾燥膜は無定形のペルオキシチタン水和物  $Ti_2O_5(OH)_2$  であるが、250 以上でアナターゼへ結晶化する。また、ペルオキシチタン酸水溶液の基本構造であるペルオキシチタン二核錯体は平面的構造であるため、結晶化させると (101)面に強く配向する特徴がある。また、ペルオキシチタン酸水溶液の乾燥膜中のペルオキシ基は加熱や紫外線で分解され、膜の緻密化と無定形  $TiO_2$  への変化が徐々に起こるため、膜硬度が自ら向上していく特性を示す (図 2)。さらに、非常に平滑な膜を形成し

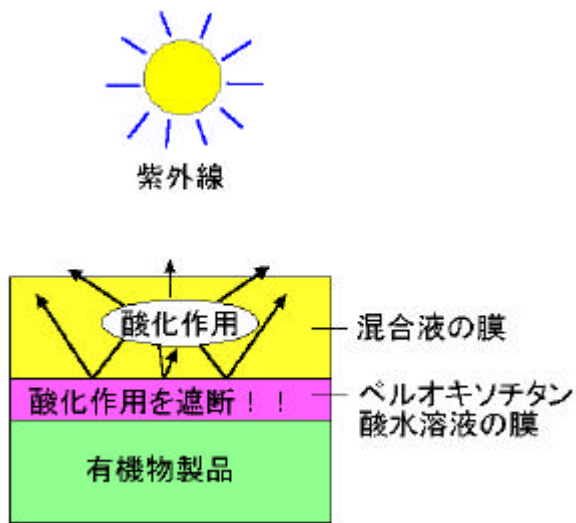


図3．二層コーティング法による有機物上への塗布．促進耐候試験機で2500時間以上をクリア．

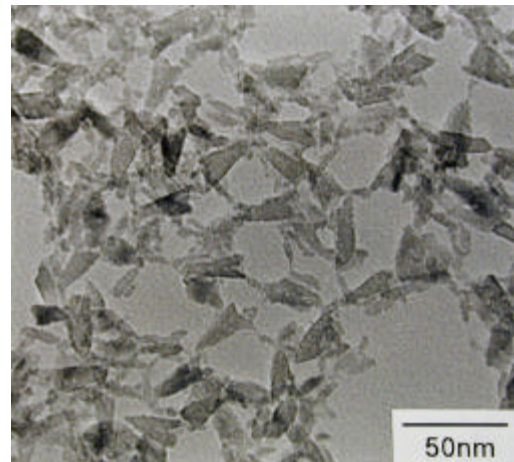


図4．ペルオキシ改質アナターゼゾルのTEM写真。

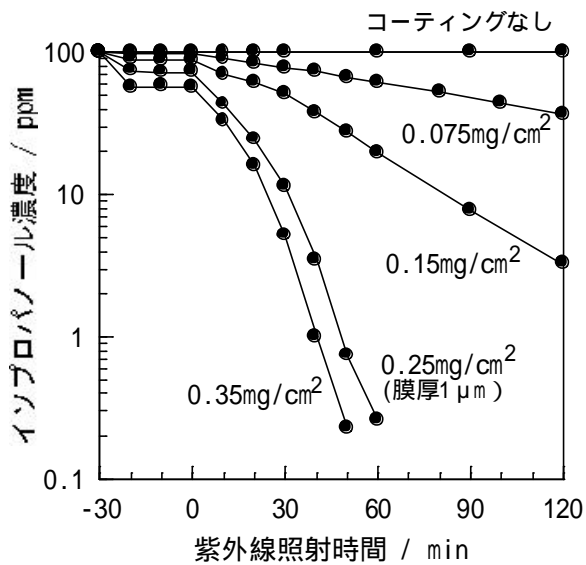


図5．塗布量とイソプロパノールガスの酸化速度の関係．紫外線強度：0.5mW/cm<sup>2</sup>、ガス容量：2.7L、膜面積：15cm<sup>2</sup>．

易く密着性に優れるので、粉体やゾルのバインダー、光触媒遮断中間層、焼成による高密度薄膜用として用いられる。とくに、光触媒作用の遮断中間層としては有用であり、光触媒層と基材の間にサンドイッチ状に積層することにより、有機物上へ高耐候性光触媒コーティング膜を形成することができる(図3)。

ペルオキシ改質アナターゼゾル中のアナターゼ超微粒子は扁平、紡錘状、あるいは矢尻状等の異方性を呈し、数nm～30nmの大きさである(図4)。このため、コーティング膜は(101)面に配向し、密着性や透明性等に優れた薄膜が低温で得られる。また、このゾルを用いた薄膜は高比

表面積(180m<sup>2</sup>/g以上)で高光触媒活性を示し、有機物を効率よく分解することができる。しかし、形成される薄膜は透明であるため、1μm以下の膜厚では膜厚によってその光触媒活性が大きく影響を受けるので(図5)、実用面では用途に応じた膜厚制御が必要である。膜厚が薄くても高光触媒活性のものを得るためには、他の光触媒用TiO<sub>2</sub>超微粒子と複合させた薄膜をコーティングすることによって達成できる<sup>10)</sup>。

一方、密着性と光触媒活性が高い膜を常温でも得るためには、ペルオキシ改質アナター

ゼゾルとペルオキシチタン酸水溶液あるいは他のバインダーとの混合が有効である。ペルオキシ改質アナターゼゾルとペルオキシチタン酸水溶液を任意の割合で混合すれば、用途に応じた常温用コーティング剤として用いることができる。現在、この混合タイプは光触媒膜のトップコーティングとして多用されている。

現在、ペルオキシチタン系コーティング剤は数社で生産されており、ペルオキシチタン酸水溶液、ペルオキシ改質アナターゼゾルおよび混合タイプを基本に数種類がラインアップされている。そのほとんどは防汚、抗菌、消臭、NO<sub>x</sub>・SO<sub>x</sub>固定化、水質浄化などの環境浄化を目的とした光触媒用コーティング剤として利用されている。とくに、低温乾燥膜の特性が優れているので、主にスプレー法などによる現場施工が行われており、ビル外壁、道路遮音版、ガードレール、電車や車のボデー、看板、住宅やホテルの室内などへの多くの実用試験例がある。また、二次製品への応用として大気浄化透水タイル、脱臭空気清浄機、脱臭金属フィルター、有田焼マウスパッド、有田焼抗菌水周り品、脱臭抗菌人工観葉植物、大気水浄化シリカゲルなど、数々の例がある。また、従来のコーティング剤では難しかった光触媒コーティング用スプレー缶の製品化にはじめて成功している。

#### 参考文献

- 1) G.Schönn, Z. Anal. Chem., **9**, 41 (1870).
- 2) J.Mühlebach, K.Müller and G.Schwarzenbach, Inorg. Chem., **9**, 2381 (1970).
- 3) A.Piccini, C. R. Acad. Sci., **97**, 1064 (1883).
- 4) M.Kakihana, M.Tada, M.Shiro, V.Petrykin, M.Osada and Y.Nakamura, Inorg. Chem., **40**, 891 (2001).
- 5) H.Ichinose, M.Terasaki and H.Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, **104**, 715 (1996).
- 6) H.Ichinose, A.Kawahara and H.Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, **104**, 914 (1996).
- 7) H.Ichinose and H.Katsuki, J. Ceram. Soc. Japan, **106**, 344 (1998).
- 8) 一ノ瀬弘道, セラミックス, **36**, 586 (2001).
- 9) H.Ichinose, M.Terasaki and H.Katsuki, J. Sol-Gel Sci. Tech., **22**, 33 (2001).
- 10) 一ノ瀬弘道, 勝木宏昭, J. Ceram. Soc. Japan, **107**, 73 (1999).

戻る