

活性炭を用いたTiO₂光触媒の製造技術および それを使用した農作物鮮度保持多層フィルムの開発

高温高圧流体技術研究所
湯 衛平

【緒 言】

光触媒とは、光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を起こさせる物質である。光触媒は光を吸収すると価電子帯に正孔ができ、電子と反応を起こす。正孔は水や溶存酸素と反応しOHラジカルなどを生成する。このOHラジカルは消毒や殺菌に主に使われている塩素やオゾンなどより強い酸化力を持っているため、有害物質を分解できる。特にTiO₂は、安全で無害なため、光触媒としてさまざまな分野で実用化している。

現在更なる高性能化を目指した研究開発が進められている。

当所は地元産業の振興と支援を目的に地元企業と多数の共同研究プロジェクトを進んでいる。本研究では、当所が独自開発したTiO₂光触媒の製造技術を利用してカナック(株)と工業レベルでの生産技術の共同開発を行っている。また、製造したTiO₂光触媒を用いて吉田樹脂化学(株)と共同で農作物鮮度保持膜を開発している。

【活性炭を用いたTiO₂光触媒の製造技術の開発】

平成15、16年度では、当所が独自に開発した炭素剤を用いるTiO₂などのナノサイズ金属酸化物結晶の製造技術を報告した。比表面積の大きいアセチレンブラックを熱分解性の金属化合物の濃厚溶液や有機金属化合物と混合して加熱すると、金属化合物がアセチレンブラックの表面で分解結晶化し、ナノサイズ結晶が形成される。その後アセチレンブラックを高温で焼失するとナノ金属酸化物結晶のみが得られる。現在工業生産に使用しているゾルゲル法と比べると、この技術の特徴は工程が極めて簡便であり、製造周期が短く、また有機溶媒を使わないので環境にやさしいことにある。

本研究では、アセチレンブラックの代わりに活性炭を出発原料に用い、光触媒活性の高いTiO₂の作製を目指す。TiO₂の合成はこれまで報告した方法を用いて行った。N₂充満したクローブボックス中でチタンテトライソプロポキシド(Ti[OCH(CH₃)₂]₄、12.45 g)と活性炭(1.0 g)とをビーカーでよく混合し後、大気中に取り出し、攪拌し続けた。チタンテトライソプロポキシドが空気中の水分を吸収して加水分解反応が進行するために、混合物が次第に乾き、粉体になった。この粉体を500 - 750℃で8時間加熱することによってTiO₂ナノ結晶を作製した。活性炭は味の素ファインテクノ(株)とカナック(株)の製品を用いて、炭素の種類に及ぼすTiO₂触媒の生成への影響を調べた。得られたTiO₂の結晶相や構造分析はXRD、形状観察はSEMを用いた。また所定量の生成物を800℃で加熱し、その焼失量をアセチレンブラックの残存量として算出した。TiO₂の光触媒特性はメチレンブルーの分解(褪色)試験で評価した。所定量濃度

のメチレンブルー溶液に0.1gのTiO₂を添加し、300Wの白熱灯で照射した。照射前後のメチレンブルーの濃度はUV分光光度計で調べた。

カナック(株)と味の素ファインテクノ(株)製の活性炭を用いて作製したTiO₂はそれぞれ黄色とクリーム色であり、また温度の上昇に伴い色が濃くなる。アセチレンブラックを原料に用いて得られたTiO₂は白色であることから、活性炭の使用がTiO₂を着色した原因になることが分かった。アセチレンブラック

(300m²/g)と比べると、活性炭の比表面積はカナック(株)製が1800m²/gと味の素ファインテクノ(株)製が800m²/gと大きく、またその熱分解温度はそれぞれ536、612°Cとアセチレンブラック(674°C)より低い。より低温で焼失する活性炭がTiO₂の結晶過程を影響し、TiO₂の結晶構造に欠陥をもたらす可能性がある。この結晶構造の欠陥がTiO₂の吸収端を変化し、着色させたと考えている。

得られたサンプルのメチレンブルー試験の結果からカナック(株)製の活性炭を用いて作製したTiO₂が最も高い活性を示した。カナック(株)製活性炭を用いて作製したTiO₂は黄色着色しており、これは可視光波長の吸収を示す。白熱灯の波長はほとんど可視光領域にあることから、得られたTiO₂光触媒には可視光活性である可能性が大きいと考えられる。

なお、農作物鮮度保持膜に用いるTiO₂はカナック(株)のマイクロ波ハイブリッド加熱炉を用いて作製した。一回で5kgを作製することができる。マイクロ波ハイブリッド加熱炉により生産したTiO₂は実験室で作製したサンプルと同様な物性と光触媒活性を有した。

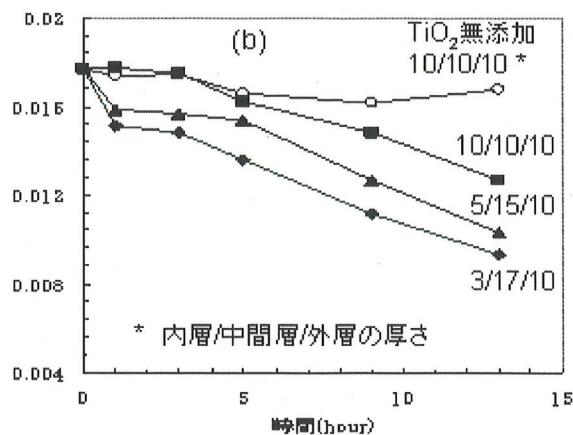
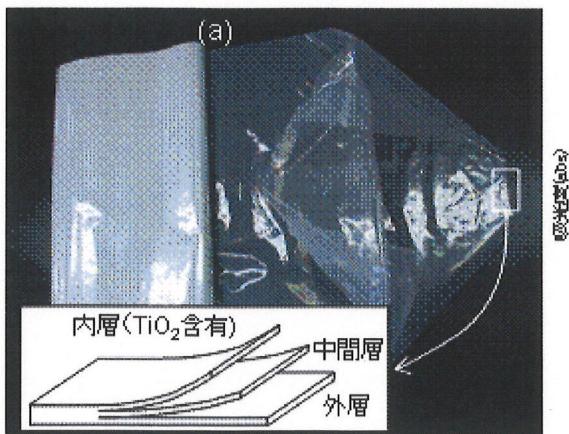
【農作物鮮度保持多層フィルムの開発】

店頭に袋詰めた野菜や果物などの農作物が保存過程でエチレンガスなどが放出し、これが農作物の腐敗を促進する。従って、放出されたこれらのガスを分解除去することは農作物の鮮度を長持ちすることにつながる。本研究では、TiO₂を添加した農作物包装用袋を考えし、自然光の照射で農作物から放出する

エチレンガスなどを分解し、農作物の鮮度保持を図る。

鮮度保持膜の写真とその構造は図1aに示し、膜は三層構造により構成し、内層にTiO₂光触媒を含有させた。写真に示した膜は内層/中間層/外層=10/10/10μm、内層に5wt%TiO₂を含有したものであり、膜の透明度が良好であることが分かる。

得られた鮮度保持膜の光触媒特性について、メチレンブルー分解試験を行った。実験は鮮度保持フィルムをビーカーに内張りして、メチレンブルー溶液を注いで、250Wのブラックライトで照射した。鮮度保持膜の内層に5wt%のTiO₂を含ませて3、5、10μmの厚さにして作製した三層フィルムのメチレンブルー褪色結果を図2bに示す。内層の最も薄い3μmの三層フィルムのメチレンブルー褪色性能が最も良いことが分かった。発表の際にはカットネギを用いた鮮度保持の実験結果をも報告する。



【結論】

活性炭を出発原料に用いて作製したTiO₂ナノ結晶は黄色着色し、優れる光触媒活性を示す。この作製方法を用いて工業生産レベルでの製造に成功した。また、得られたTiO₂光触媒を用いて開発した農作物鮮度保持膜は光触媒活性を示し、農作物に鮮度保持効果があることを確認した。