

## 皺構造を有する多孔質光触媒ガラス基材の作製

木幡 進\*, 川口 寿奈

熊本高等専門学校 生物化学システム工学科

(〒866-8501 八代市平山新町 2627)

\*kohata@kumamoto-nct.ac.jp

## Preparation of Porous Glass Substrates with Wrinkled Surface for Use as Photocatalyst Supports

Susumu KOHATA\* and Juna KAWAGUCHI

Department of Biological and Chemical Systems Engineering

Kumamoto National College of Technology, Hirayama-shinmachi 2627,

Yatsushiro-city, Kumamoto 866-8501, Japan

(Received November 6, 2013; Accepted December 4, 2013)

### Abstract

Porous glass substrates for use as efficient photocatalyst supports were fabricated using recycled glass powder and a foaming agent. The substrates were given a wrinkled surface structure using the following procedure. First, a wrinkled clay template was used to form an impression in a plate made from a material composed mostly of alginate salts, which is often used to produce dental impressions. The alginate plate was subsequently placed at the bottom of a graphite formwork, which was then packed with a mixture of powdered glass and  $\text{CaCO}_3$ , and sintering was carried out at  $775^\circ\text{C}$  to form a porous glass substrate with a wrinkled surface. To produce the final photocatalyst structure, a  $\text{TiO}_2$  sol was spread over the substrate surface and further sintering was performed at  $550^\circ\text{C}$ . The photocatalytic activity of the final structure was evaluated based on the photodegradation of methylene blue under ultraviolet exposure. The wrinkled porous surface was found to enhance the efficiency of the photocatalyst by increasing the contact area with the target.

**Key words:** Recycled glass, Wrinkled surface, Porous glass substrate, Sintering, Photocatalyst

### 1. 諸言

リサイクルガラスは、カレットとしての原材料へのリサイクルをはじめ、道路舗装材などへ再利用されているが、新たな利用法が望まれている。リサイクルガラスは、環境への負荷が小さい(有害物質の溶出が少ない)、軽量であり成形加工が容易である、腐食しにくい、循環再生加工が可能などの特徴を有し

ている。これまでに、筆者らは海藻養殖用の発泡ガラス基材を試作し、実証試験も踏まえたリサイクルガラスの利用法を報告した[1]。

一方、酸化チタン光触媒( $\text{TiO}_2$ )は紫外光の照射によって触媒作用(酸化)を示すことが知られており、水質浄化・大気浄化・抗菌・防汚・脱臭などの環境浄化機能を発現する[2]。筆

者らは、市販の光触媒三次元セラミックフィルターを用いて試作した小型循環水処理システムにより、工場が発生している洗浄液の臭気の改善[3]や稚籠の養殖システムにおける排水浄化処理[4]についての実証試験結果を報告した。

本報では、リサイクルガラス粉末を利用して、光触媒基材を試作した結果について報告する。光触媒作用の効率を高めるには、処理対象となるターゲットと光触媒との接触時間を増やすために、表面積を増大させることが必要である。そこで、本研究では、軽量で光触媒効率の高い多孔質発泡ガラス基材を試作することを目的に、基材の表面に「皺構造」および光触媒能を付与した多孔質な光触媒ガラス基材の作製法を検討した。さらに、その光触媒能についての評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 皺表面を有する光触媒基材の作製

基材の作製では、まず、原型となる粘土板（約10×10cm、伊藤寛文氏より恵与）[5]の皺構造を、歯科用印象材（アルギン酸塩、硫酸カルシウム、および硫酸カリウムまたは硫酸ナトリウムを含有）[6]へ転写した。次に、その転写体を用いて、発泡剤を混合したリサイクルガラス粉末を焼成する方法により、皺を転写したガラス基材を作製した。本研究での転写工程の流れを図1に示し、以下に記述する。

なお、原型となる皺構造粘土板または原型粘土板の皺を石膏で転写した板を用いて、ガラス基材へ皺構造を付与できないか予備的に検討したが、前者では重量が重すぎる、後者では石膏が焼成で脆くなる理由で発泡ガラスへの皺転写はできなかった。

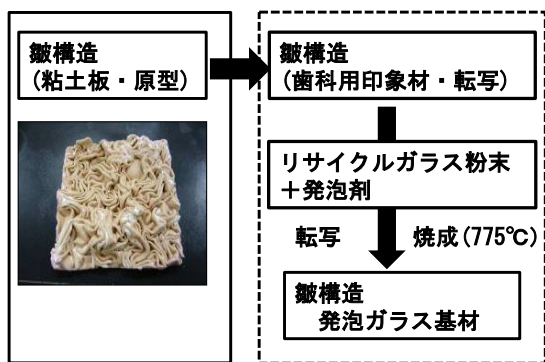


図1 皺構造の転写工程

#### (1) 歯科用印象材への皺構造の転写

①市販の歯科用アルギン酸塩印象材（AROMA FINE DF III NOMAL SET, 株式会社ジーシー製、以下、アルギン酸塩と略）の所定量および水をビーカーに入れ、ガラス棒で20～30秒間素

早く混ぜ合わせた。

- ②石鹼水を塗布した原型粘土板の皺部分に、図2に示すように、①で調製したアルギン酸塩を皺の隙間まで入り込ませるよう塗布し、1～2分静置した後原型を外した。作製した皺を有するアルギン酸塩（以下、「皺アルギン酸塩」と略）を、転写するガラス基材（型枠）の大きさに応じて切断した。
- ③これとは別に、1mm程度の厚さのアルギン酸塩の平板（以下、「アルギン酸塩平板」と略）も作製した（図3）。



図2 粘土板からのアルギン酸塩への皺構造の転写工程



図3 アルギン酸塩平板

#### (2) ガラス基材への皺構造の転写（焼成）

- ①リサイクルガラス粉末50gに、発泡剤として炭酸カルシウム1.5g（全体の3%）を混合した[1]（以下、混合粉末と略）。
- ②図4に示す黒鉛の型枠（1基の成形型の大きさ90mm×35mm×10mm）に「アルギン酸塩平板」および「皺アルギン酸塩」を設置した。なお、黒鉛型枠を用いると、ステンレス容器やセラミック容器を使用した際に焼成体の底部が上部に向かって反り返った形状となることを避けることができた。これは、黒鉛型枠では熱伝導が比較的均一に保たれることによるものと推察した。



図4 黒鉛型枠（2基分）

③以下に示す二つの方法で、「皴アルギン酸塩」を黒鉛型枠に設置した(図5)。

<方法Ⅰ>

型枠の側面に「アルギン酸塩平板」を置き、混合粉末を型枠に充填した後に「皴アルギン酸塩」を皴面が下向きとなるように被せ、上部面を押しつけた。

<方法Ⅱ>

作製した「皴アルギン酸塩」を、皴面が上向きとなるように型枠の底に置いた。「アルギン酸塩平板」を型枠の四つの側面に置いた。混合粉末を少しずつ型枠に入れ、上方から押し詰めながら、混合粉末の表面を平らにした。「アルギン酸塩平板」二枚を上方から被せ、軽く押しつけた。



(a)



(b)



(c)

図5 焼成前工程(左:方法Ⅰ, 右:方法Ⅱ)

(a), (b), (c)の順に設置

④一晩静置したのち、黒鉛型枠をマッフル炉に入れ、775℃で焼成した。なお、焼成後に基材から「皴アルギン酸塩」および「アルギン酸平板」を取り外しやすくすることを目的に、あらかじめ、剥離用の窒化ボロンをスプレー塗布しておいた。

## 2.2 光触媒の担持および光触媒機能の評価

2.1で作製した皴構造を表面に有するリサイクルガラス基材(以下、「皴ガラス基材」と略す)に光触媒機能を付与し、その効果を検証するために、以下のような実験を行った。

〈使用した基材の略語〉: 「皴ガラス基材」, 「光触媒担持なし皴ガラス基材」, 「光触媒担持皴ガラス基材」, 「光触媒担持なしガラス基材」

### 2.2.1 光触媒の担持および予備実験

#### (1) 光触媒の担持

「皴ガラス基材」表面に、液状の光触媒(株)光触媒研究所製、PSO-306、酸化チタン含有量3.5%)を適量塗布し、マッフル炉中550℃で焼成した。

#### (2) 光触媒機能の評価(予備実験)

(1)で焼成した「光触媒担持皴ガラス基材」の光触媒機能を検証するため、その基材にメチレンブルー溶液(以下、MB溶液と略す)を数滴滴下し、紫外線を照射して変化を観察した。また、コントロールとして、「光触媒担持なし皴ガラス基材」でも同様の実験を行った。

### 2.2.2 光触媒機能の評価

自作した循環式光触媒処理装置(W50cm, D20cm, H90cm)[4]の3段の光触媒槽に、「光触媒担持皴ガラス基材」を各段に2枚ずつ設置した。光源には8Wの紫外線ランプ2本/段(254nm, 75μW/cm<sup>2</sup>)を用いた(図6)。

濃度 $2 \times 10^{-5}$ mol/lのMB溶液400をターゲットとして96時間循環処理を行った。実験では、「光触媒担持皴ガラス基材」へのMB(メチレンブルー色素)の吸着による濃度減少の影響を除くために、循環開始1時間後に紫外線の照射を開始した。24時間ごとにサンプリングを行い、吸光度(665nm)を測定し、残存率(分解率)を調べた。

また、皴を有していないガラス基材に光触媒を担持した「光触媒担持なしガラス基材」を装置の光触媒槽に設置して、対照実験を行った。なお、再現性を調べるために、それぞれ2回ずつ実験を行った。

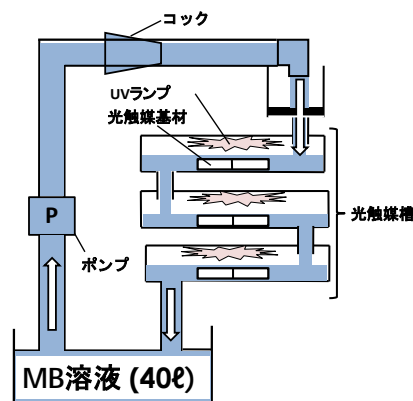


図6 循環式触媒処理装置の概略図

### 3. 結果および考察

#### 3.1 無皺表面を有する光触媒基材の試作

##### (1) アルギン酸塩印象剤への皺構造の転写結果

図7に示すように、原型粘土板の皺構造が良好に転写されていた。



図7 アルギン酸印象剤への皺の転写結果

##### (2) 焼成結果

図8に「方法I」および「方法II」で焼成した結果を示す。



図8 焼成結果（左：方法I，右：方法II）

方法Iでは、アルギン酸塩の皺構造が発泡ガラス基材へほとんど転写されないのに対して、方法IIでは細かな皺構造が得られていた。これは、方法IIでは、型に充填した混合粉末を「皺アルギン酸塩」で押しつけながら置くため、方法Iよりも、皺と皺の間の細かいところまでガラス粉末を入りこませることが可能であることを反映していると考えられる。

なお、焼成前に塗布した窒化ボロンの剥離効果は十分ではなく、焼成後の基材からアルギン酸塩を取り外す際に、皺と皺の間にアルギン酸塩が残った状態になる部分が認められたことから、水洗により除去した。また、基材の密度は約 0.6 g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 3.2 光触媒の担持および光触媒機能の評価

##### 3.2.1 光触媒能の発現の確認（予備実験）

方法IIで焼成した基材へ光触媒を担持した。「光触媒担持皺ガラス基材」へ紫外線を約90分照射すると、基材表面のメチレンブルー（MB）の青色は退色し、分解された。これに対して、「光触媒担持なし皺ガラス基材」へ紫外線を約120分照射しても、色素は退色しなかった。これらの結果から、光触媒が担持

され、その機能が発現していることを定性的に確認した。

##### 3.2.2 光触媒機能の評価

「光触媒担持皺ガラス基材」のMB溶液分解実験（初発濃度を100%とする）における、皺構造の有無に伴う、MB残存率の経時変化を図9（循環処理1回目）および図10（同2回目）に示した。

1回目のMBの循環処理では、「光触媒担持皺ガラス基材」を用いて処理した場合、処理24時間でMBは55.1%（分解率44.9%）残存していた。その後、残存率はなだらかに減少し、処理96時間で28.6%（分解率71.4%）まで減少した。これに対して、「光触媒担持皺なしガラス基材」では、処理96時間まで徐々に減少し、処理96時間でのMB残存率は69.8%（分解率30.2%）であった。

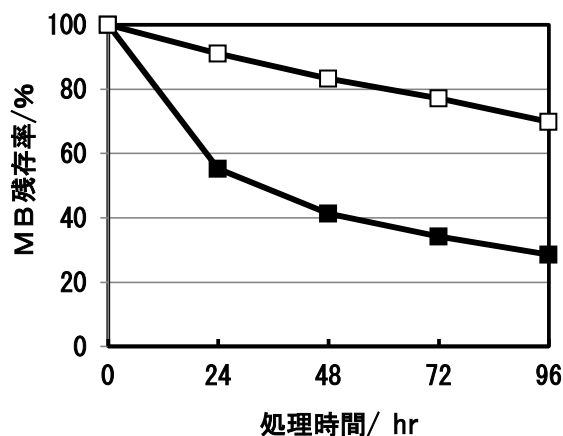


図9 MB分解実験におけるMB残存率の経時変化（1回目：■皺あり，□皺なし）

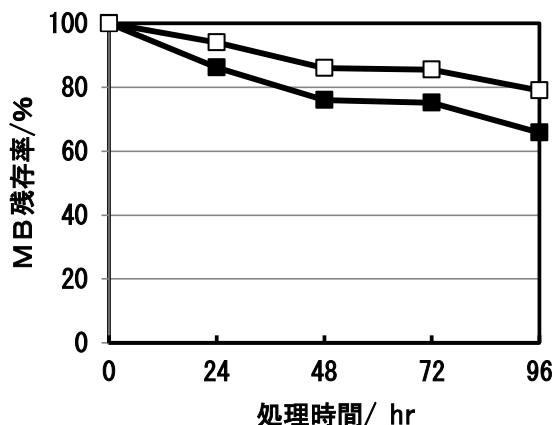


図10 MB分解実験におけるMB残存率の経時変化（2回目：■皺あり，□皺なし）

1回目の実験後の基材を用いた2回目の循環処理では、「光触媒担持皺ガラス基材」を用いた場合、24時間処理で86.1%（分

解率13.9%)残存しており,処理96時間でも65.8%(分解率34.2%)の残存率であった. 1回目と2回目とを分解率で比較すると, 2回目の処理では分解率が約37%低下していた. その分解率は, 「光触媒担持無しガラス基材」の1回目とほぼ同程度の分解率であった. 一方, 「光触媒担持無しガラス基材」の2回目の処理でも, 処理96時間での残存率は79.0%(分解率21.0%)であり, 2回目の分解率は1回目よりも約9%低下する結果が得られた.

いずれの基材においても, 2回目の処理実験で分解率が低下した理由については, 1回目で使用した基材をそのまま使用したために, 基材にMBが吸着残存していることが原因ではないかと考えた. そこで, 残存MBを分解するために, 「光触媒担持無しガラス基材」および「光触媒担持有しガラス基材」に紫外線を直接48時間照射した後, 循環処理実験を行ったが, 上述した2回目の実験結果と同程度の低い分解率に留まっていた. よって, ガラス基材の光触媒表層に色素が沈着し, 光触媒能の発現を妨げていると推察した.

色素MBを用いた本実験条件(初発色素濃度 $2 \times 10^{-5}$ mol/l)では, 「光触媒担持有しガラス基材」を繰り返し使用するうえで難点があり, 光触媒能力を高める(触媒の担持量を増大するなど)などの改善がさらに必要であることが分かった.

しかしながら, 本実験結果では, 「光触媒担持有しガラス基材」で処理した場合に, 色素を分解する処理能力は明らかに高い傾向を示していたことから, 凹凸構造による表面積の増大は光触媒の担持率を増大させ, 光触媒能の発現効率の増大に寄与することが確認できた. よって, 多孔性ガラス基材の凹凸構造を活かした新規な用途開発も可能と考えられる.

## 謝辞

研究の遂行に際し, 株式会社田中商店の田中利和様よりリサイクルガラス粉末を, また, 伊藤寛文様より凹凸構造・粘土板(原版)を提供していただいた. 記して謝意を表する.

## 引用文献

- [1] 木幡進, 種村公平, 墨利久, 坂本卓, 田中利和, 長山公紀, 齋藤剛, 森下惟一, 生地暢, 大和田絃一: リサイクルガラスを用いた海藻養殖基質の試作, 日本海水学会誌, Vol. 62(1), pp. 42-48(2008).
- [2] 橋本仁, 藤嶋昭(監): 図解 光触媒のすべて, 工業調査会(2003).
- [3] 木幡進, 川口寿奈, TRUONG CAO TUE, 本村朋子, 種村公平, 弓原多代: 金属切削油洗浄液から発生する不快臭気的光触媒処理による低減, *J. Technology and Education*, Vol. 16(2), pp. 63-67(2009).
- [4] 木幡進, 工藤加奈, 種村公平, 井山裕文, 吉田修二, 下田誠, 服部守男: 光触媒装置と炭素繊維を用いた稚鰯養殖排水の処理, *J. Technology and Education*, Vol. 16(1), pp. 9-15(2009).
- [5] 伊藤満子, 伊藤寛文: 凹凸寄せ板材の製造方法及び製造装置, 特公開 2004-261964.
- [6] 藤田武敏, 大八木薫博, 太田敏之: 歯科用アルギン酸塩印象材組成物, 特許第 4592295 号.