

チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動と  
そのセルフクリーニング特性



平成 18 年度  
三重大学大学院工学研究科 博士前期課程  
分子素材工学専攻

泉 公洋

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1 ガラスの歴史 .....	3
1.2 チタノリン酸塩ガラス .....	4
1.3 結晶化ガラス .....	4
1.4 酸化チタンの光触媒機能性と光誘起親水性 .....	7
1.5 セルフクリーニングガラス .....	9
1.6 本研究の目的 .....	10
参考文献 .....	12

## 第 2 章 チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動

2.1 緒言 .....	16
2.2 実験	
2.2.1 母ガラスの作製 .....	18
2.2.2 示差熱分析 (DTA) 測定 .....	19
2.2.3 結晶化ガラスの作製 .....	19
2.2.4 X 線回折 (XRD) 測定 .....	20
2.2.5 光透過スペクトル測定 .....	21
2.3.6 SEM-EDX 測定 .....	21
2.3 結果	
2.3.1 母ガラスの結晶化挙動 .....	22
2.3.2 XRD パターン .....	23
2.3.3 光透過スペクトル .....	24
2.3.4 結晶化ガラスの表面組成分析 .....	24
2.4 考察	
チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動 .....	25
2.5 結言 .....	27
参考文献 .....	28

<b>第 3 章 結晶化したチタノリン酸塩ガラスの セルフクリーニング特性</b>	
3.1 緒言 .....	46
3.2 実験	
3.2.1 母ガラスの作製 .....	49
3.2.2 結晶化ガラスの作製 .....	50
3.2.3 X 線回折 (XRD) 測定 .....	50
3.2.4 光透過スペクトル測定 .....	50
3.2.5 光誘起親水性の評価 .....	51
3.2.6 光触媒機能性評価 .....	51
3.3 結果	
3.3.1 母ガラスの結晶化挙動 .....	53
3.3.2 XRD パターン .....	53
3.3.3 光透過スペクトル .....	54
3.3.4 光誘起親水性 .....	54
3.3.5 光触媒機能性 .....	55
3.4 考察	
3.4.1 光誘起親水性 .....	57
3.4.2 光触媒機能性 .....	58
3.4.3 セルフクリーニングガラスとしての評価 .....	59
3.5 結言 .....	61
参考文献 .....	62
<b>第 4 章 総括</b> .....	<b>82</b>
謝辞 .....	84

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 ガラスの歴史

ガラスの歴史は非常に古く、紀元前 3000 年頃にさかのぼる。そのころすでにエジプト、メソポタミアで不透明なガラス玉が装飾用に作られていたという記録が残っている。しかしガラスの工業的な生産が始まったのは、近世に入ってからで 20 世紀初頭に開発された連続製板法（フルコール法、コルバーン法）がその原点であるとされている。

ガラス産業は建築・自動車用の窓ガラス、レンズやメガネ用の光学ガラス、食器などの瓶ガラス、電球やブラウン管用の電気用ガラス、さらに断熱材として用いられるガラス繊維などに大別される [1]。

ガラスは透明性が高い、加工しやすい、硬度が高い、化学的に安定である、化学組成の自由度が高い、形成方法多様であるといった優れた利点を有するため時代を超え広い分野で用いられてきた。

今日、光学ガラスは可視や近赤外のスペクトル領域では理想的な材料として種々光学機器に利用されている。光学ガラスの特性としては、均質性に優れている、透過率が高い、種類が豊富などが挙げられる。特に高屈折率ガラスを作製するために、最近まで酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) や酸化ヒ素 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) が用いられてきた。しかし、世の中の環境に対する関心から製品物質の規制が始まり、鉛などの特定有害物質を含む光学ガラスは一部を除いて販売できなくなる。そのため、これらの物質を含まない高屈折高分散の環境対策光学ガラス（エコガラス）が求められている [2]。

そして、現在のガラスは上述したことをふまえ、従来のガラスにはない様々な機能を持ったニューガラスとしてガラスの開

発が行われている。光ファイバー、屈折率分布ガラス、選択吸収反射ガラス、レーザーガラス、IC フォトマスクなどが次々と現れ、ガラスの用途はますます広がってきている。

## 1.2 チタノリン酸塩ガラス

少量の  $\text{TiO}_2$  を含有しているチタノリン酸塩ガラスは古くから電気伝導性ガラスとして使用されていたが、多量の  $\text{TiO}_2$  を含有しているチタノリン酸塩ガラスは紫外光領域から可視光領域での透過率を低下させたり、結晶化を生じるため光学ガラスとしては使用されていなかった。しかし  $\text{PbO}$  や  $\text{As}_2\text{O}_3$  を含んでいる光学ガラスの代替材料としてこのチタノリン酸塩ガラスは期待される環境対策光学ガラスのひとつである [2]。しかしこのガラスは濃い紫色を呈しており光学ガラスとして利用されていなかった。これは高い熔融温度で作製しなければならないために、ガラス中の Ti イオンが低原子価側の  $\text{Ti}^{3+}$  になってしまい、この  $\text{Ti}^{3+}$  の  $3d^1$  電子の  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  の d-d 遷移による吸収のためである。しかし本研究室ではこのガラスをガラス転移温度付近で熱処理することにより無色透明なガラスを得ることに成功している [2, 3]。そしてこのガラスは高屈折 ( $n_d = 1.82\text{--}1.96$ )・高分散 (アッベ数  $\nu_d = 17.29\text{--}22.09$ )・軽量 ( $\rho = 2.83\text{--}3.03 \text{ g cm}^{-3}$ ) といった特徴を示している。そのためこのチタノリン酸塩ガラスに付加価値をつけることで更なる応用が期待される。

## 1.3 結晶化ガラス

結晶化ガラス (glass-ceramics) は、母ガラス (parent-glass) を制御された条件化で熱処理し、所望の結晶を析出させた結晶集合体と定義されている [4, 5]。母ガラスの形状を変えずに作製

するので、形状加工性に優れている、気孔が全くなく緻密であるなど材料として重要な特徴をもっており、ガラスの特徴を受け継いでいる。また、母ガラスの系や組成、熱処理条件を変えることで、析出する結晶相や結晶性（サイズと析出量）を変えることができ、種々の物理的、化学的特性を備えた材料を作製することができる。つまり、使用目的に応じて作り分けることができるため、応用範囲が非常に広い[6-8]。

母ガラスの結晶化は歴史が古く、1950年代にコーニング社のStookeyが開発したのが最初である。これをきっかけに、耐熱器具や高強度製品をはじめ、機械部品、絶縁材料、電子材料、建築材料、人工骨など幅広い分野へと展開した。

ここで、一般的な酸化物ガラスの結晶化について簡単に述べる。母ガラスに適当な熱を与えると、熱運動により分子が組成的、構造的に種々の“揺動”を起こし、その結果自由エネルギーの低い結晶へと変化する。揺動部分が小さいと、不安定になるためこの部分は消滅するが、揺動部分が大きくなると、この部分はさらに成長することが可能になる。このような熱力学的に安定で成長可能な領域は“核”と呼ばれており、母ガラスはまずこのような核を形成し、この核がさらに成長することで結晶へと変わっている[9]。言い方を変えると、温度が高くなるとイオンや構造単位の拡散や移動が顕著になり、結果として原子間の再配列が起こり“核形成”、“結晶成長”というプロセスを経て結晶相へと変わる[5]。

通常“核形成”速度が最大になる温度は“結晶成長”速度が最大になる温度よりも低温側にあることが知られている。核形成速度が大きい場合は、結晶化ガラスは小さな結晶粒から構成され、逆に核形成速度が小さい場合は、大きな結晶粒から構成されることになる。このことは、加熱する温度を制御することによって結晶粒のサイズを制御できる可能性があることを意味している。

核形成速度、結晶成長速度の温度依存性は母ガラスの系や組成によって異なっている。しかし、一般に、核形成速度が最大

になる温度は融解温度  $T_m$  より 50 -100 °C 低い温度として知られており、結晶化ガラスをつくる上での大まかな指針となっている[9]。

次に、透明な結晶化ガラスの作製について簡単に述べたい。一般に物質に入射した光は、内部での吸収や散乱、物質の表面での反射によりエネルギーを失っている。従って、対象とする波長範囲で透光性を得るためには、吸収や散乱、反射をできるだけ避けなければならない。吸収は、対象とする波長範囲で固有吸収のない母ガラスの系と組成を選択して作製することでほぼ回避できる。一方、散乱や反射は、気泡や析出物、粒界などを減少させることで透光性を得ることができ、“散乱中心”の大きさにより、Rayleigh 散乱、Mie 散乱、Fresnel の法則に基づく反射・屈折による散乱に区分されている[10]。

Rayleigh 散乱は入射光の波長に比べて非常に小さな散乱中心が引き起こす散乱である。母ガラスで見られる Rayleigh 散乱は作製時の熱力学的な“ゆらぎ”、微小な領域での密度や組成の“ゆらぎ”が凍結されることによって起きると言われている[11]。つまり母ガラスでは分相などが散乱中心となり、結晶化ガラスでは母ガラスの散乱中心に結晶粒が加えられることになる。また、Rayleigh 散乱は以下のように記述することができる。

$$I_{(\theta)} = \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} \right) \cdot \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot d^6 \cdot \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right| \cdot I_0 \quad (1)$$

ここで、 $I_{(\theta)}$  は散乱強度、 $\theta$  は散乱角度、 $r$  は散乱中心からの距離、 $\lambda$  は入射光の波長、 $d$  は粒子の半径、 $M$  は粒子とそれを取り囲む媒質との屈折率の比、 $I_0$  は入射光の強度である。従って、結晶化ガラスでは散乱中心となる分相や結晶粒の量が少なく、大きさが小さいほど、また結晶相と残存ガラス相との屈折率の差が小さいほど透光性は増大することが分かる[5, 10]。

Mie 散乱は入射光の波長に比べてほぼ同程度の散乱中心が引き起こす散乱である。散乱中心の大きさがこの領域にある場合、入射光の波長とほぼ等しくなったとき散乱が最大となる。結晶化ガラスでは、散乱中心となる気泡や結晶粒の量が少なく、大

きさが入射光の波長と異なるほど透光性が増大する[10, 11]。

Fresnel の法則に基づく反射・屈折による散乱は入射光の波長に比べて十分に大きい散乱中心が引き起こす散乱である。散乱中心の大きさがこの領域にある場合、結晶化ガラスでは散乱中心となる気泡や結晶粒の量が少なく、大きさが大きいほど透光性が増大する。また、析出させた結晶粒に光学的な異方性がある場合や結晶化ガラスの表面に凹凸がある場合でもこの散乱が起こる[10, 12]。

## 1.4 酸化チタンの光触媒機能性と光誘起親水性

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は白色の無機化合物で、無害かつ安定で、屈折率、誘電率、絶縁抵抗が極めて大きいという特徴がある。チタン (Ti) は地球上の元素の中でも存在率が9番目に大きく、比較的安価であるため、主に顔料として用いられてきた。

そして 1972 年に真空還元された酸化チタン電極へ紫外光を照射することにより、水が分解され水素と酸素が生成する Honda-Fujishima 効果が提案された[13]。以来、ここ数年の製品化に向けた進展は目覚ましく、国内市場で約 550 億円、世界市場で約 900 億円である。また、その応用は様々な分野に広がってきており、今後 20 年間で 3 兆円近くにまで達するものと見込まれている。

この光触媒として用いられるのは通常半導体や金属錯体などであるが標準水素電極 (NHE) の点からしても酸化チタンは高い酸化力と還元力をもっていることが分かっている[14]。

この酸化チタンに紫外線を照射すると電子とホールが生成し、水や溶存酸素などとの反応により OH ラジカルやスーパーオキシドアニオン ( $\text{O}_2^-$ ) などの活性酸素を生じる。この OH ラジカルは  $120 \text{ kcal mol}^{-1}$  相当の非常に大きなエネルギーを持っている。有機物を構成する分子中の C-C ( $83 \text{ kcal mol}^{-1}$ )、C-H ( $99 \text{ kcal mol}^{-1}$ )、O-H ( $111 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) などの結合エネルギーは OH



ラジカルのエネルギーと比べ、はるかに低いためこれらの結合を容易に切断して分解することができる。この光触媒機能性を利用することで有機物を完全に分解し、炭酸ガスや水などの無害な物質に変えることができる。

またこの OH ラジカルは、消毒や殺菌に広く使われている塩素や次亜塩素酸、過酸化水素、オゾンなどよりはるかに強い酸化力を持っており、その酸化力によって殺菌などを行うことができる。そのため水中に溶け込んでいる種々の有害な化学物質や悪臭のような空気中の化学物質の分解・無害化、抗菌、抗カビ、汚れの分解など、環境分野でのさまざまな応用が可能である。

しかしこの光触媒機能性は表面に吸着した有機物しか分解できないので一度に分解する量が制限されてしまう。そこで窒素をドーピングしたり、二つの半導体を組み合わせたりして、可視光領域の光でも反応したり、より効率の良い電荷分離、電荷キャリアーの寿命の増加、吸着物への電荷移動の向上を目指している [15-18]。

またこの光触媒機能性は粒子サイズ、比表面積、結晶構造などに依存している [19]。特にこの酸化チタンはルチル、アナターズ、ブルックイト型の三種類の多形が存在し結晶構造が異なっている。工業的には主にルチル、アナターズ型が用いられ、ブルックイトは入手が容易でないためあまり用いられていない。そのため光触媒媒体としてはルチル、アナターズ型が用いられている。そしてルチル、アナターズ型のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 3.0 eV、3.2 eV であり、そのためルチルでは 413 nm、アナターズでは 388 nm 以下の波長の光を照射することで、光触媒機能を発揮する [20]。しかしエネルギー構造の違い（酸化還元電位で見ると両者とも価電子帯の位置は同じだが、伝導帯の位置はアナターズ型の方が負である。そのためルチル型に比べると強い還元力を持つ。）でアナターズ型が用いられている。しかし近年ブルックイト型がより大きな光触媒機能性を持っていることが報告されている [21]。

一方、光触媒の酸化還元反応とは異なる反応として、酸化チタンに UV 光を照射すると酸化チタン表面が水との接触角が  $0^\circ$  となり光誘起親水性を示すことが報告されている [22]。この現象は上述の光励起することにより電子-ホール対ができるところまでは光触媒反応と同一であるが、吸着物質と反応するのではなく酸化チタンの表面の結晶格子と反応するスキームが考えられている [23-25]。つまり、UV 照射前の酸化チタン表面は一様に疎水性である。それが UV 照射をすることにより親水性の微小領域 (ドメイン) が形成されていき最終的には一様に親水性の表面になっていく。このことは酸化チタン表面を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察で確認でき、そのため光誘起親水化は酸化チタン表面の構造変化に起因するものと考えられている [26]。そして光照射前後における酸化チタン表面の構造変化について X 線光電子分光分析 (XPS) によって調べてみると、表面水酸基の増加量と接触角の逆数には強い正の相関があることも知られている。つまり表面水酸基の増大によって親水性が向上すると考えられている [27]。

## 1.5 セルフクリーニングガラス

$\text{TiO}_2$  は紫外線を照射すると前に述べたように活性化し、強い酸化力と還元力により有機物質を水と二酸化炭素に分解する光触媒機能性と、優れたぬれ性を示す超親水性を示すことが知られている。この酸化チタンをコーティングしたガラスは太陽光 (紫外線) が当たると、ガラスに付いた汚れ (有機物) を分解し、雨 (水) がかかると、その表面に親水性の膜を形成し分解した汚れを浮き上がらせ落としやすくする。つまり、水をかけるだけで簡単にガラスの汚れを洗い流すことができる。この二つの性質を利用したセルフクリーニングガラスは建材用ガラスとして屋外で使われることが多く、高い可視光透過性と光誘起親水性の両立が求められ、窓ガラス、自動車のフロントガラスなど

の応用が期待され、中部国際空港等で実用化され始めている。しかし、現在市販されているセルフクリーニングガラスは酸化チタンをコーティングしたもので、コーティングなしにセルフクリーニング特性を有するガラスはない。

## 1.6 本研究の目的

TiO<sub>2</sub> を高含有したチタノリン酸塩ガラスはその優れた特性(高屈折、高分散、軽量)のために魅力的な光学材料である。そして最近このガラスにセルフクリーニング特性を有することが報告された[28]。しかし、この特性は市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™(PPG-CI 社製)よりセルフクリーニング特性が低く、実用化するためには結晶化させるなどしてより高性能化する必要がある。また現在のセルフクリーニングガラスはコーティングプロセスを必要とする。

チタノリン酸塩ガラスは作製プロセスの中で長時間熱処理を行なっている。この熱処理は、アニールと着色の起源となる Ti<sup>3+</sup> を除去するために行っている。この熱処理プロセスで表面結晶化させることができれば、通常ガラスの作製プロセスの中に結晶化プロセス(表面コーティング膜形成プロセス)を組み込むことができ、市販のセルフクリーニングガラスのようにガラス作製後にコーティングをする必要がなくなるというメリットとなる。しかし、結晶化を十分に制御しないと極端に透過率が低下する可能性がある。さらに、結晶相に光触媒活性あるいは光誘起親水性がなければいけない。1.4、1.5 で述べたように結晶性の TiO<sub>2</sub> は光触媒機能性と光誘起親水性を示す。また、TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系結晶が光触媒機能性を有することが報告されている[29, 30]。

そこで本研究では、結晶性の TiO<sub>2</sub> または TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の結晶が析出する可能性のあるチタノリン酸塩ガラスを結晶化させ、コーティングプロセスフリーのセルフクリーニングガラスの作

製を目的とした。

第 2 章「チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動」では 2 成分チタノリン酸塩ガラスの( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )結晶化挙動と、透過率を落とさずに結晶相を析出させやすい  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$  を添加した 4 成分チタノリン酸塩ガラスの( $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )結晶化挙動について考察した。

第 3 章「結晶化したチタノリン酸塩ガラスのセルフクリーニング特性」では第 2 章で作製したサンプルに対してセルフクリーニング特性の評価を行った。

第 4 章「総括」では、各章で示した研究目的の成果を総括する。

## 参考文献

- [1] 川副博司、西澤紘一、「ニューガラス入門」、(1991) 5-6
- [2] 橋本忠範、“エコガラスとセルフクリーニングガラスの開発”、「機能性ガラス・ナノガラスの最新技術」、(2006)291-303
- [3] T. Hashimoto, S. Niijima, H. Nasu and K. Kamiya, “Ti<sup>3+</sup>-free titanophosphate glasses as eco-optical glasses”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112** [5] (2004) S1193-S1199
- [4] 川村励、“結晶化ガラス”、「ガラスハンドブック」、(1975)197-217
- [5] 小松高行、“結晶化ガラス”、「光機能材料マニュアル」、(1997) 145-151
- [6] 作花濟夫、“結晶化ガラス”、「新しいガラスとその物性」、(1987)81-120
- [7] 八田比佐雄、後藤直雪、岸和之、「結晶化ガラスの特長と基板としての応用」、*NEW GLASS*、**5**(1990)317-321
- [8] L.R.Pinckney、G.H.Beall、小野俊彦(訳)、「結晶化ガラスの開発と応用」、*NEW GLASS*、**15**(2000)51-57
- [9] 松下和正、“結晶化”、「ガラスハンドブック」、(1975)807-818
- [10] 一之瀬昇、平野眞一、“透光性セラミクス”、「ファインセラミクステクノロジーシリーズ⑤ 光機能材料セラミクス」、(1988)11-30
- [11] 柴田修一、“光散乱”、「セラミック工学ハンドブック」(第2版) [基礎・資料]、(2002)414-416
- [12] 早川惇二、“反射率”、「セラミック工学ハンドブック」(第2版) [基礎・資料]、(2002)410-411
- [13] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, **238** (1972) 37-38

- [14] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells”, *Nature*, **414** (2001) 338–344
- [15] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”, *Science*, **293** (2001) 269–271
- [16] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, “Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L561–L563
- [17] Jing Shang, Wenqing Yao, Yongfa Zhu, Nianzu Wu, “Structure and photocatalytic performances of Glass/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface composite film”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **257** (2004) 25–32
- [18] Arturo I. Martínez, Dwight R. Acosta, Gerardo Cedillo, “Effect of SnO<sub>2</sub> on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films”, *Thin Solid Films*, **490** (2005) 118–123
- [19] Q. Zhang, L. GaO and J. Guo, “Effects of calcinations on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis”, *Appl. Catal. B-Environ.*, **26** (2000) 207–215
- [20] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas and G.I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films”, *Appl. Surf. Sci.*, **156** (2000) 200–206
- [21] 橋本 和仁 編著 「最新光触媒技術と実用化戦略」 (2002) 196–199
- [22] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, “Light-induced amphiphilic surfaces”, *Nature*, **388** (1997) 431–432

- [23] Nobuyuki Sakai, Rong Wang, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto, "Enhancement of the photoinduced hydrophilic conversion rate of TiO<sub>2</sub> film electrode surfaces by anodic polarization", *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 3023-3026
- [24] Nobuyuki Sakai, Rong Wang, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, and Kazuhito Hashimoto, "Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces", *Langmuir* **14** (1998) 5918-5920
- [25] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass", *Thin Solid Films* **351** (1999) 260-263
- [26] Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, Toshiya Watanabe, "Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces", *Adv. Mater.*, **10** (1998) 135-138
- [27] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Studies of surface wettability conversion on TiO<sub>2</sub> single crystal surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 2188-2194
- [28] Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, and Kanichi Kamiya, "Ti<sup>3+</sup>-free multicomponent titanophosphate glasses as ecologically sustainable optical glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 2521-2527
- [29] Dipti Prakasini Das, Kulamani Parida, Bhudev Ranjan, "Photo-oxidation of phenol over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate", *J. Mol. Catal. A-Chem.* **240** (2005) 1-6

- [30] Akinori Muto, Kiyonobu Ida, Thallada Bhaskar, Md. Azhar Uddin, Seisuke Takasima, Takayuki Hirai, Yusaku Sakata, "Preparation of novel  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  carbon composite using ion-exchanged resin (C467) and evaluation for photocatalytic decomposition of 2-propanol", *Appl. Catal. A-Gen.* **260** (2004) 163-168



## 第 2 章

# チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動

### 2.1 緒言

近年、光触媒というものが注目されている。光が当たると触媒として働く。すなわち、光によって化学反応を促進する物質である。現在、市販されている光触媒は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )である。 $\text{TiO}_2$ は最も有名な光触媒材料であり、アナターズ結晶が良い特性を示すことが知られており、さらに微粒子の形態のときに最も優れた特性を示すことも良く知られている。しかし、 $\text{TiO}_2$ の比表面積は  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  と小さく、また、バクテリア、ウイルスなどのタンパク質に対する吸着力が小さい欠点を持っている。近年、これらの欠点を補うために炭素- $\text{TiP}_2\text{O}_7$  複合光触媒、チタンアパタイト光触媒などが開発されている [1, 2]。 $\text{TiO}_2$  はこのような光触媒特性に加えて、光誘起親水性を示すことが報告されている [3]。これらの光触媒特性と光誘起親水性を持つガラスをセルフクリーニングガラスといい、このガラスは、太陽光が当たるとガラスに付いた汚れを分解し、雨がかけるとその表面に親水性の膜を形成し分解した汚れを浮き上がらせ落としやすくする。そのため、外装タイルやガラスなどの種々の実用的な製品へ応用されている。

チタノリン酸塩ガラスは少量の  $\text{TiO}_2$  を含有している場合、古くから電気伝導性ガラスとして使用されていたが、多量の  $\text{TiO}_2$  を含有しているチタノリン酸塩ガラスは紫外光領域から可視光領域での透過率を低下させたり、結晶化を生じるため光学ガラスとしては使用されていなかった。しかし、本研究室ではガラス転移温度付近で熱処理をすることによって、チタノリン酸塩ガラスの無色透明化に成功している [4]。チタノリン酸塩ガラスは結晶化しやすいガラスであるため、ガラス転移温度付近で長

時間熱処理することによって結晶化する場合がある。そのため、二成分チタノリン酸塩ガラスは  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  系の結晶を析出する可能性がある。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$  を添加したチタノリン酸塩ガラスでは、二成分チタノリン酸塩ガラスに比べて短い透明化の熱処理を行なうことによって、ガラス表面に結晶を析出することを事前に確認している。そのため、 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスは透過率を落とさずに結晶化できる可能性がある。

以上のことから、チタノリン酸塩ガラスを結晶化させることでガラス自身にセルフクリーニング特性を持たせられる可能性があり、そのためにチタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動を知る必要がある。また、セルフクリーニングガラスは高い可視光透過性も必要となるため、結晶化を十分に制御する必要があり、そのための熱処理条件の探索が必要である。

そこで本研究では(1)二成分チタノリン酸塩ガラス( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )の結晶化挙動について調査した。さらに(2) $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスならびに  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスに対して高い可視光透過性を有するガラス作製のための熱処理条件の探索とその結晶化挙動について調査した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 母ガラスの作製

#### TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラス

$x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=50-74$  mol%) 二成分系ガラスを作製した。原料として、二酸化チタン (ルチル) (TiO<sub>2</sub>; 高純度化学研究所社製、99.9%)、リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; ナカライテスク社製、試薬特級) を用いた。

ガラスの組成及び熔融条件を表 2.1 に示す。ガラスのバッチ重量は 10 g とした。所定量秤量した原料を乳鉢でよく混合した後アルミナ坩堝に入れ、大型シリコニット熔融炉中 1000 °C で 1 時間脱気を行った。その後、坩堝にアルミナ蓋をして大型シリコニット熔融炉中 1300-1500 °C で 5 時間熔融した。融液を予め 100 °C に加熱しておいた鉄板上に流し出し、アイロンでプレスすることにより急冷してガラスを得た。得られたガラスサンプルを 600-650 °C で 1 時間保持した後、室温付近まで放冷することによりアニーリングを行った。以後、得られたサンプル名は表 2.1 のものを使用する。

#### Li<sub>2</sub>O-ZnO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラス

$3\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 68\text{TiO}_2 \cdot 26\text{P}_2\text{O}_5$  四成分系ガラスを作製した。原料として、二酸化チタン (ルチル) (TiO<sub>2</sub>; 高純度化学研究所社製、99.9%)、リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; ナカライテスク社製、試薬特級)、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; ナカライテスク社製、試薬特級)、酸化亜鉛 (ZnO; ナカライテスク社製、試薬特級) を用い、二成分系ガラスと同様の方法で作製した。ガラスの組成及び熔融条件、得られたサンプル名を表 2.1 に示す。

## ガラス試料の研磨

得られたガラスサンプルを、水道水と SiC 研磨剤を用いて 240、400、800、1000 番の順に約 1.1 mm の厚さに荒削りした後、約 1.0 mm の厚さまで光学研磨を行った。光学研磨には自動研磨装置（ムサシノ電子株式会社製 MA-150）を用いた。熱可塑性樹脂ホットマックスを用いて研磨機のサンプルホルダーにガラスサンプルを固定し、1000 番の研磨板で面取りした後、研磨布上で酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ；株式会社マルトー製）を用いて光学研磨を行った。

### 2.2.2 示差熱分析(DTA)測定

作製した母ガラスの一部を粉末にし、DTA 測定を行い、ガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化ピーク温度  $T_p$  を調べた。

測定は、TG-DTA 測定装置（SHIMADZU DTG-60AH）で行った。白金皿にアルミナ乳鉢で十分に粉砕した母ガラス 10 mg を秤量し、昇温速度  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  で室温から 1000  $^\circ\text{C}$  まで空気雰囲気中で測定した。標準物質として、酸化アルミニウム（SHIMADZU CORPORATION  $\alpha$ -Alumina powder）10 mg を用いた。

### 2.2.3 結晶化ガラスの作製

#### (1) 二成分チタノリン酸塩ガラスの結晶化

チタノリン酸塩ガラスを結晶化させるために、母ガラスをアルミナ板にのせ目的の温度まで  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  で昇温した後、所定の時間保持し電気炉内で室温まで冷却することによって行った。熱処理条件を表 2.2 に示す。

## (2) 高い可視光透過性を有する結晶化ガラスの作製

可視光透過性の高い結晶化ガラスを作製するためには、熱処理温度を可能な限り低くし、結晶化を抑える必要がある。TiO<sub>2</sub>高含有のチタノリン酸塩ガラス、Li<sub>2</sub>O、ZnOを添加したチタノリン酸塩ガラスは結晶化しやすいガラスである。また、これらのガラスは通常の透明化処理の時間が短い。以上のことから、これらのガラスはガラス転移温度( $T_g$ )より低い温度で熱処理を行なうことによって無色透明化を行うと同時に結晶化させることができるのではないかと考えられる。そこで、74TP、3Li3Zn68TPに対してガラス転移温度付近で結晶化を行った。熱処理条件を表 2.3 に示す。熱処理には電気炉 (株式会社 いすゞ製作所製 SSTR-11K)を用い空気雰囲気下で行った。

### 2.2.4 X 線回折(XRD)測定

ガラス中の結晶相を決定するために、X 線回折(XRD)測定を行った。装置には機器分析センター設置の X 線回折装置(理学電機株式会社製 RAD-RC)を用いた。バルクサンプルをアルミニウム製のホルダーに固定し、試料面とホルダーが同一面になるようにセットした。X線源として、CuK $\alpha$  線を使用し、管電圧を 40 kV、管電流を 100 mA とした。スリットは、発散スリットを 0.6°、空気散乱防止スリットを 1°、検出スリットを 0.3° とした。測定範囲を  $2\theta = 10 - 70^\circ$ 、 $15 - 40^\circ$ 、走査速度を  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ 、 $1^\circ \text{ min}^{-1}$ として、continuous scan モードで測定した。それぞれの測定によって得た X線回折ピークの同定には JCPDS カードを利用した。

### 2.2.5 光透過スペクトル測定

結晶化ガラスの  $\text{Ti}^{3+}$  の有無と透光性を調査するために光吸収スペクトル測定を行った。測定には自記分光光度計（島津製作所社製 UV-3100）を使用した。測定条件は波長範囲 300–800 nm、スリット幅 0.5 nm、波長走査速度 middle ( $200 \text{ nm min}^{-1}$ ) とした。

### 2.2.6 SEM-EDX 測定

結晶化した  $3\text{Li}3\text{Zn}68\text{TP}$  の表面結晶膜の元素分布とその結晶膜の厚さを測るために SEM-EDX 測定を行った。測定は三重県科学技術振興センター工業研究部窯業研究室の新島聖治さんに測定していただいた。

## 2.3 結果

### 2.3.1 母ガラスの結晶化挙動

#### (1) 二成分チタノリン酸塩ガラスの熱処理

表 2.2 に 50TP、62.5TP、74TP ガラスの熱処理条件を示す。熱処理条件は、チタノリン酸塩ガラスが温度に依存してどのような結晶相を析出するかを確認するために、それぞれの組成の結晶化ピーク温度 ( $T_p$ ) 前後に大きく温度を変化させ、結晶化挙動を比較した。50TP は熱処理した温度で軟化、変形が起こらず、結晶化ガラスを作製することができた。62.5TP を 730 °C 以上、74TP を 690 °C 以上熱処理したサンプルは軟化、変形が起こり、その後のサンプル評価を行うことができなかった。これらの温度以下では結晶化ガラスを作製することができた。

#### (2) 74TP、3Li3Zn68TP の熱処理

表 2.3 に 74TP、3Li3Zn68TP ガラスの熱処理条件を示す。熱処理条件は微粒子の結晶を得るために熱処理温度を低くした。74TP を 600 °C、850 h 熱処理したサンプルから表面に干渉の膜が見られたため、結晶化していることが分かった。3Li3Zn68TP を 550 °C、12 h 熱処理したサンプルから表面に干渉の膜が見られたため、結晶化していることがわかった。そのため、74TP より 3Li3Zn68TP の方がより結晶化しやすいことが分かった。

## 2.3.2 XRD パターン

### (1) 二成分チタノリン酸塩ガラス

図 2.1 に結晶化した 50TP の XRD パターンを示す。この XRD パターンの回折線ピークにより  $\text{TiP}_2\text{O}_7(50\text{TiO}_2 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5)$  相が主相として析出していることがわかる。図 2.2 に結晶化した 62.5TP の XRD パターンを示す。この XRD パターンの回折線ピークにより種々の温度で熱処理を行なうことによって  $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{23}(57\text{TiO}_2 \cdot 43\text{P}_2\text{O}_5)$ 、 $\text{TiO}_2$ (ルチル)、 $\text{TiO}_2$ (アナターズ)相が析出していることがわかる。図 2.3 に結晶化した 74TP の XRD パターンを示す。全ての温度で  $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}(71\text{TiO}_2 \cdot 29\text{P}_2\text{O}_5)$  相が析出し、660 °C 以上の温度で熱処理を行なうことによって  $\text{TiO}_2$ (ルチル)、 $\text{TiO}_2$ (アナターズ)相が析出していることがわかる。

### (2) 74TP、3Li3Zn68TP ガラス

図 2.4 に 74TP を 600 °C で種々の時間熱処理したサンプルの XRD パターンを示す。850 h 熱処理したサンプルから 27 ° 付近に  $\text{TiO}_2$ (ルチル)相に帰属できるピークを確認することができた。48 h、200 h 熱処理したサンプルからは結晶による回折ピークは確認できなかつたため、アモルファスであることが分かった。図 2.5 に 3Li3Zn68TP を 550 °C で種々の時間熱処理したサンプルの XRD パターンを示す。どのサンプルからも 20 - 30 ° 付近でピークを確認することができた。しかし、この回折パターンからは結晶を同定することができなかつたため、より詳細な条件で XRD 測定を行った。結果を図 2.6 に示す。この図から  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3(12.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 37.5\text{P}_2\text{O}_5)$ 、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3(17\text{Li}_2\text{O} \cdot 33\text{ZnO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5)$  相が析出していることが分かった。



### 2.3.3 光透過スペクトル

図 2.7 に 74TP を種々の時間熱処理した光透過スペクトルを示す。Ti<sup>3+</sup> は波長約 540 nm 付近に 3d<sup>1</sup> 電子の <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> → <sup>2</sup>E<sub>g</sub> 遷移に帰属される吸収バンドを持つ[5]。そのため、48 h 熱処理したサンプルでは透明化が不十分であるため、540 nm 付近に吸収が見られた。しかし、200 h 熱処理することによって、その吸収は見られなくなった。そのため、200 h 以上熱処理を行なうことによって Ti<sup>3+</sup> が Ti<sup>4+</sup> に酸化したといえる。850 h 熱処理をしたサンプルは 200 h 熱処理したサンプルより透過率が減少した。これは XRD 測定結果から見て取れるように、結晶化したことによって透過率が減少したといえる。

図 2.8 に 3Li3Zn68TP を種々の時間熱処理した光透過スペクトルを示す。熱処理時間を増やすことによって Ti<sup>3+</sup> による吸収が見られなくなっている。72 h 時間以上熱処理したサンプルは熱処理時間の増加とともに透過率が減少した。これも 74TP の場合同様に結晶の析出によって透過率が減少したといえる。

### 2.3.4 結晶化ガラスの表面組成分析

図 2.9 に 3Li3Zn68TP を 550 °C、24 h 熱処理した SEM 像を示す。この図から、結晶膜の厚さは約 100 nm であることがわかった。また、図 2.10、2.11 に EDX 分析の結果を示す。これらの図から、結晶表面上には結晶化ガラス内部より Zn が多く存在していることがわかる。

## 2.4 考察

### チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動

#### (1) 二成分チタノリン酸塩ガラス

図 2.1、2.2 から 50TP、62.5TP から析出する結晶は、種々の温度で熱処理することによって、それぞれ  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$ 、 $\text{TiO}_2$ (ルチル)、 $\text{TiO}_2$ (アナターズ)相が析出することがわかった。特に、62.5TP はどの温度からもルチル、アナターズ相が析出するため、高いセルフクリーニング特性を示すと考えられる。しかし、これらの組成のガラスは通常の透明化処理に長い時間を要する(60TP で~360 h、50TP で>360 h とされている[6])。そのため、可視光透過率の良い結晶化ガラスの作製にはさらに時間が必要となり、これらの組成のガラスで、透過率の良い結晶化ガラスを作製することは難しいことが分かった。

図 2.3 に 74TP を種々の温度で熱処理した XRD パターンを示す。650 °C までは 28、44 ° でピークを確認することができることから(240)、(451)面に配向している。熱処理温度が 660 °C 以上ではこれらの面がなくなり、25、27 ° にピークが確認できる。これは熱処理温度を上げることによってアナターズ、ルチル相が析出したために、 $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$  相が転移、または配向性が変化した可能性が考えられる。この結果から 74TP もアナターズ、ルチル相が析出するため、高いセルフクリーニング特性を示すと考えられる。また、74TP は、透明化時間は 48 h とされている[6]。そのため、熱処理条件を制御することによって、透過性の高い結晶化ガラスを作ることができると分かった。

#### (2) 74TP、3Li3Zn68TP ガラス

透過率を上げるために熱処理温度はできるだけ低くし、結晶化を抑える必要がある。そのため、熱処理温度を 600 °C とした。

図 2.4 に 74TP を 600 °C で種々の時間熱処理した XRD パターンを示す。この図から、850 h 熱処理をすることによって 27 ° 付近にルチル相の回折ピークを確認することができた。また、ピーク強度が小さいことから結晶化を抑えることができた。図 2.12 に熱処理時間に伴う波長 532 nm での透過率の変化を示す。この図から 200 h 熱処理したサンプルで透過率 70 %を示す。850 h 熱処理したサンプルは XRD パターンから結晶の析出を確認できるが、透過率は 69 %と高い値を示した。そのため、600 °C、850 h の熱処理条件は、Rayleigh 散乱、Mie 散乱、Fresnel の法則に基づく反射・屈折などによる透過率の低下が小さい結晶相を析出させることができたと考えられる。

図 2.5、2.6 に 3Li3Zn68TP を 550 °C で種々の時間熱処理した XRD パターンを示す。図 2.6 から 3Li3Zn68TP を 550 °C で熱処理することによって  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  が析出することが分かった。また、12、24 h 熱処理を行なったサンプルのピーク強度が小さいことから結晶化を抑えることができた。図 2.13 に熱処理時間に伴う波長 532 nm での透過率の変化を示す。この図から 24 h 熱処理したサンプルで高い透過率(70 %)を示した。そのため、この系での透過率の高い熱処理条件は 550 °C、24 h であることが分かった。

## 結言

本研究では(1) 二成分チタノリン酸塩ガラス( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )の結晶化挙動について調査と、(2) $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスならびに $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラスに対して高い可視光透過性を有するガラス作製のための熱処理条件の探索とその結晶化挙動を調査することにより以下の結論を得た。

(1)二成分チタノリン酸塩ガラスを結晶化することによって、 $\text{TiO}_2$ (アナターズ、ルチル)が析出するため、セルフクリーニング特性を有する結晶化ガラスの作製が可能であることが分かった。

(2)高い可視光透過性を有する熱処理条件は 74TP では  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、850 h、3Li3Zn68TP では  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、850 h であることが分かった。また、この条件で熱処理を行なうと 74TP から  $\text{TiO}_2$ (ルチル)が析出し、3Li3Zn68TP からは  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  が析出することが分かった。

## 参考文献

- [1] Akinori Muto, Kiyonobu Ida, Thallada Bhaskar, Md. Azhar Uddin, Seisuke Takasima, Takayuki Hirai, Yusaku Sakata, "Preparation of novel  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  carbon composite using ion-exchanged resin (C467) and evaluation for photocatalytic decomposition of 2-propanol", *Appl. Catal. A-Gen.* **260** (2004) 163-168
- [2] Akira Nakajima, Kaori Takakuwa, Yoshikazu Kameshima, Makoto Hagiwara, Shouhei Sato, Yuji Yamamoto, Naoya Yoshida, Toshiya Watanabe, and Kiyoshi Okada, "Preparation and properties of titania-apatite hybrid films", *J. Photoch. Photobio. A*, **177**(2006) 94-99
- [3] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, **388** (1997) 431-432
- [4] T. Hashimoto, S. Niijima, H. Nasu and K. Kamiya, "Ti<sup>3+</sup>-free titanophosphate glasses as eco-optical glasses", *J. Ceram. Soc. Japan*, **112** [5] (2004) S1193-S1199
- [5] X. Zhu, Q. Li, N. Ming, and Z. Meng, "Origin of optical nonlinearity for PbO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, and SiO<sub>2</sub> optical glasses", *Appl. Phys. Lett.*, **71** [7] (1997) 867-869
- [6] Tadanori Hashimoto, Hiroyuki Nasu, and Kanichi Kamiya, "Ti<sup>3+</sup>-free multicomponent titanophosphate glasses as ecologically sustainable optical glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 2521-2527

Table.2.1 Melting conditions of samples

Sample name	Glass composition	Melting temp. / °C	Melting time / h	Annealing temp. / °C
50TP	50TiO <sub>2</sub> ·50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1500	5	650
62.5TP	62.5TiO <sub>2</sub> ·37.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1400	5	650
74TP	74TiO <sub>2</sub> ·26P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1300	5	600
3Li3Zn68TP	3Li <sub>2</sub> O·3ZnO·68TiO <sub>2</sub> ·26P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1350	3	560

Table.2.2 The values of  $T_g$  and  $T_p$  and heat-treating conditions of samples

Sample name	$T_g$ / °C	$T_p$ / °C	Heat-treating temp. / °C	Heat-treating time / h
50TP	682 <sup>*1,*2</sup>	826 <sup>*1,*2</sup>	770, 870	12
62.5TP	657 <sup>*3</sup>	788 <sup>*3</sup>	680, 700, 710, 730, 830	12
74TP	644 <sup>*3</sup>	780 <sup>*3</sup>	640, 650, 660, 670, 690, 700	12

\* 1 : Niijima's data  
 \* 2 : Old DTA data  
 \* 3 : New DTA data

Table.2.3 The values of  $T_g$  and  $T_p$  and heat-treating conditions of samples

Sample name	$T_g$ / °C	$T_p$ / °C	Heat-treating temp. / °C	Heat-treating time / h
74TP	644* <sup>1</sup>	780* <sup>1</sup>	600	48
			600	200
			600	850
3Li3Zn68TP	605* <sup>1</sup>	704* <sup>1</sup>	550	12
			550	24
			550	72
			550	700

\* 1 : New DTA data



Table.2.4 Heat-treating conditions of 74TP

Sample name	Heat-treating temp. / °C	Heat-treating time / h
74TP	630	24
	630	48
	630	72
	660	24
	660	48

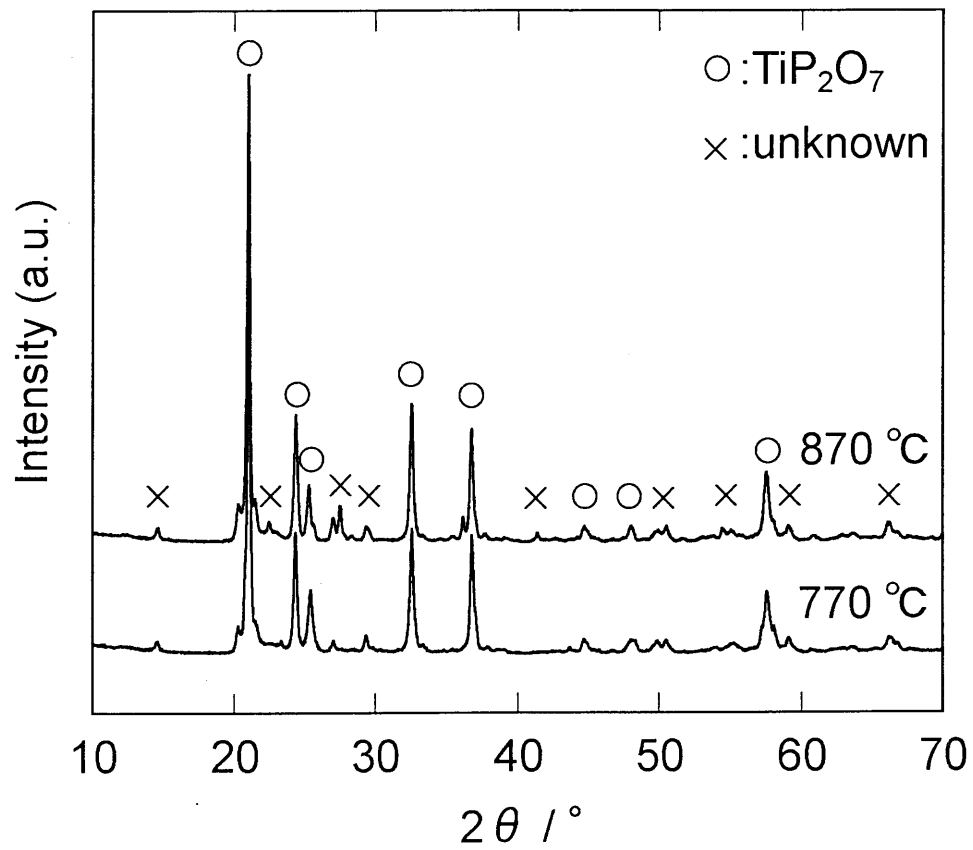


Fig.2.1. XRD patterns of 50TP heat-treated at different temperatures.

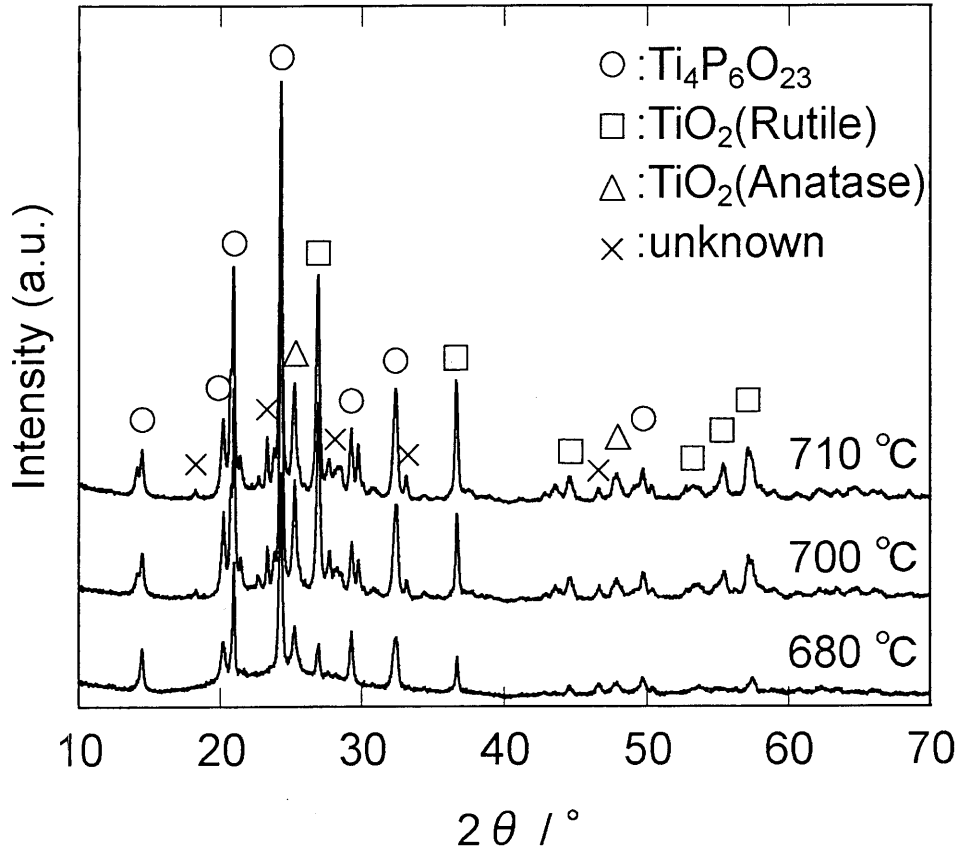


Fig.2.2. XRD patterns of 62.5TP heat-treated at different temperatures.

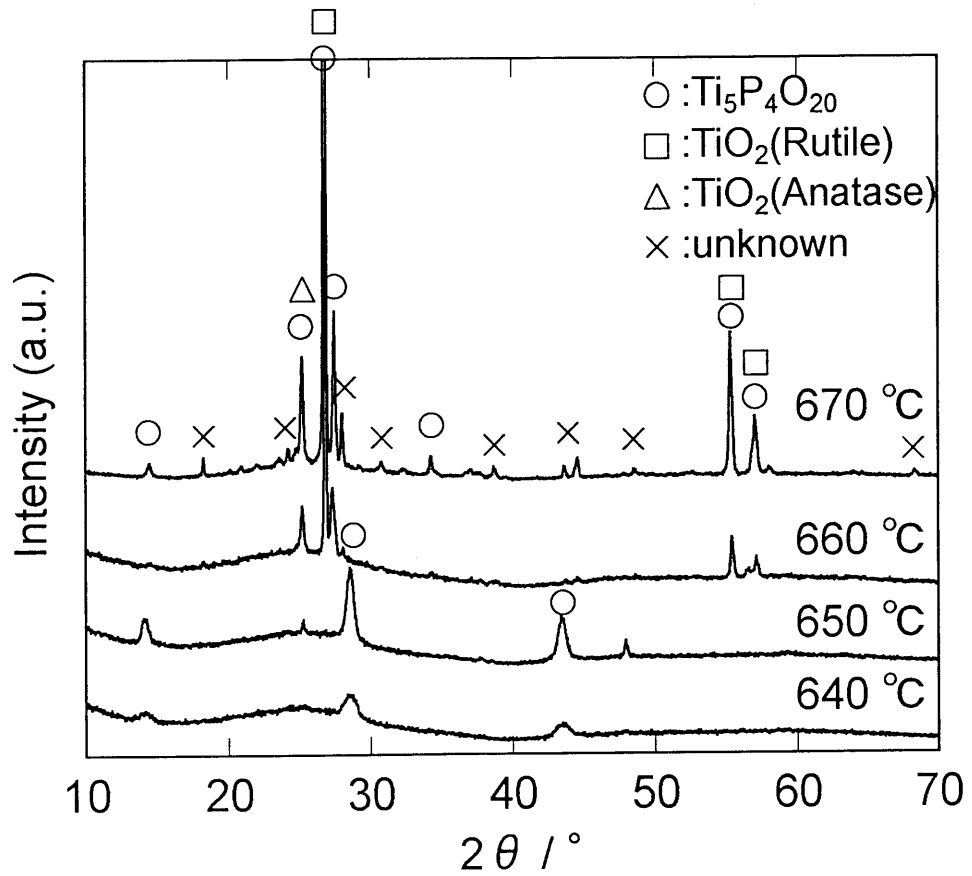


Fig.2.3. XRD patterns of 74TP heat-treated at different temperatures.

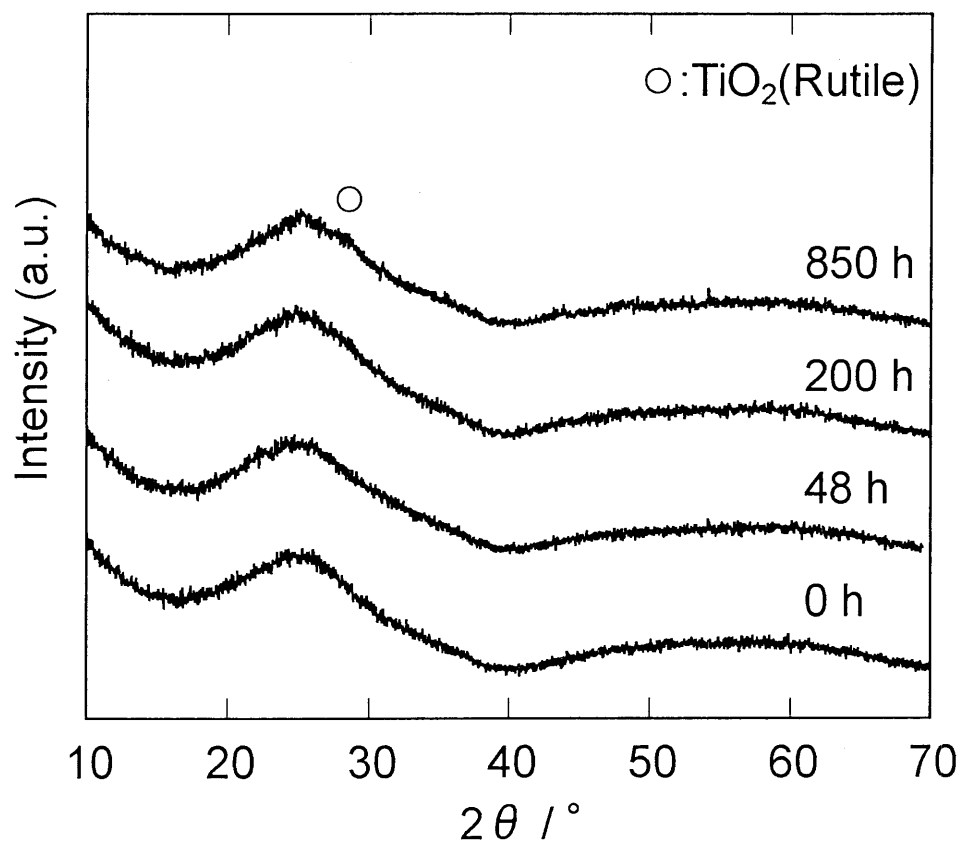


Fig.2.4. XRD patterns of 74TP heat-treated at 600 °C for different time.

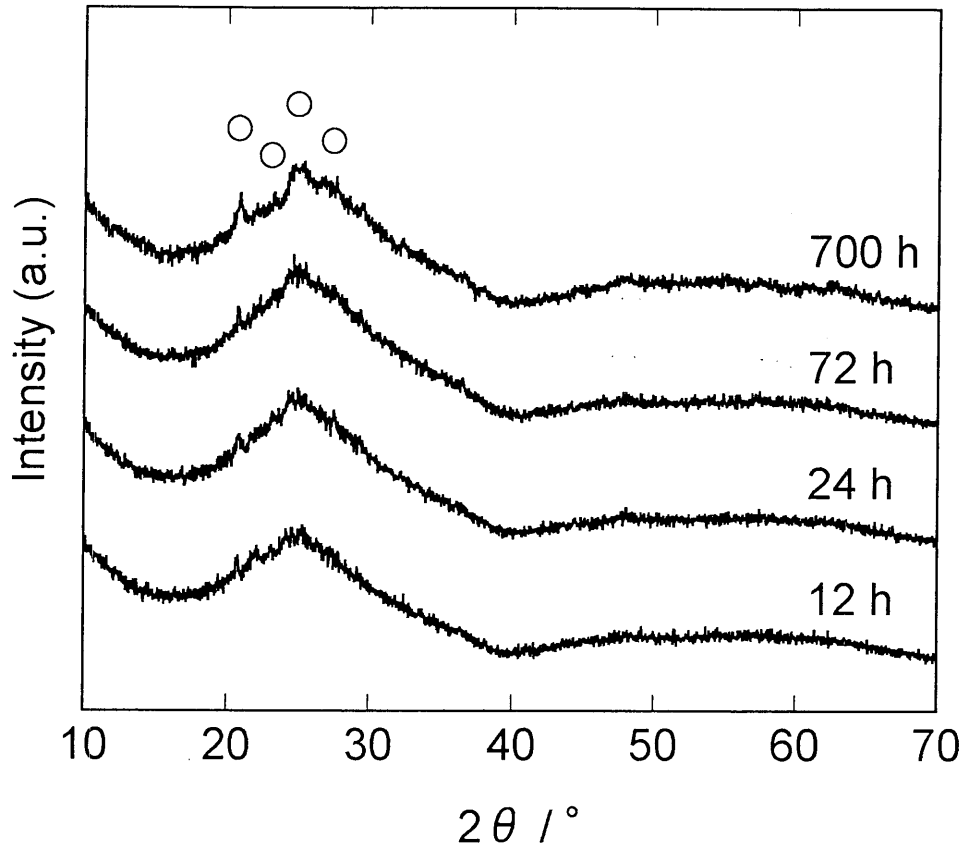


Fig.2.5. XRD patterns of 3Li<sub>3</sub>Zn<sub>68</sub>TP heat-treated at 550 °C for different time.

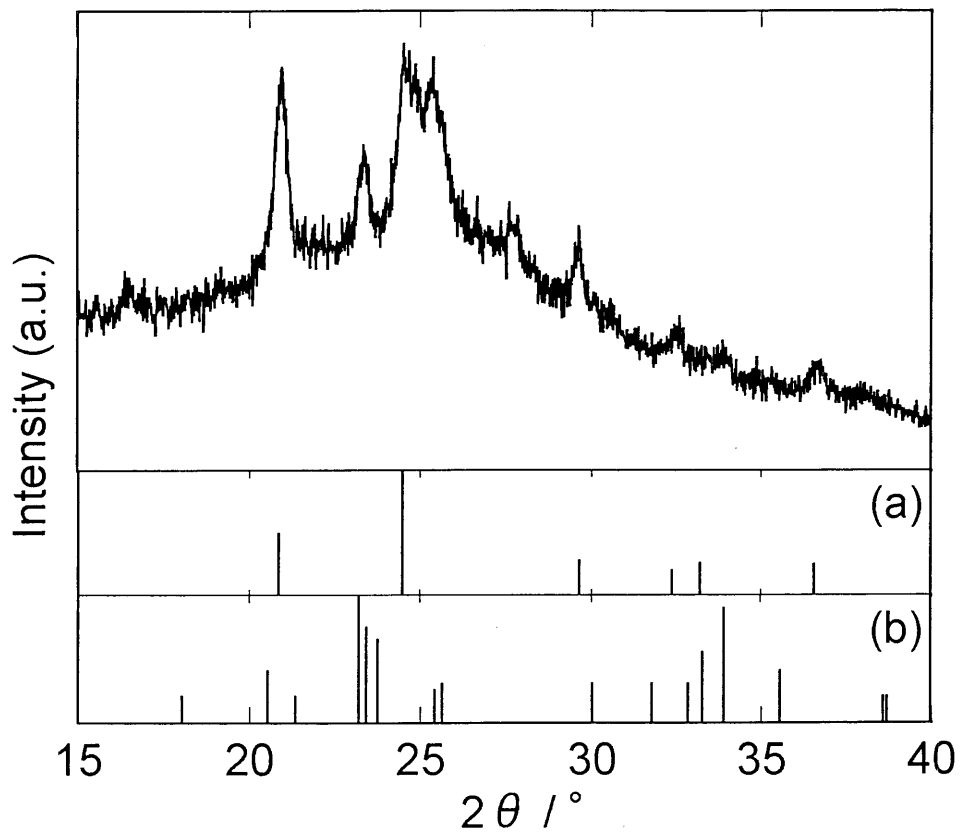


Fig.2.6. XRD pattern of 3Li<sub>3</sub>Zn<sub>68</sub>TP heat-treated at 550 °C for 700 h. (a)LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> JCPDS No. 35-0754, (b)LiZn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> JCPDS No. 40-0095.

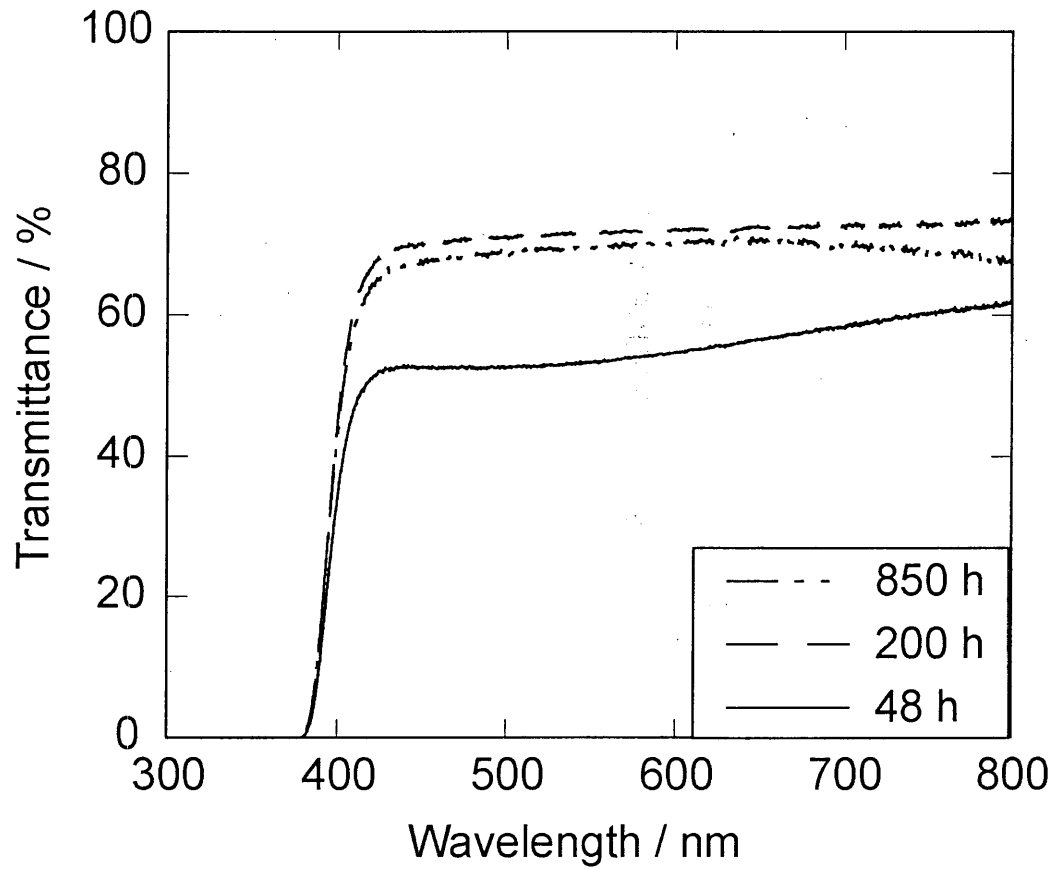


Fig2.7. Optical transmittance spectra of 74TP heat-treated at 600 °C for different time.



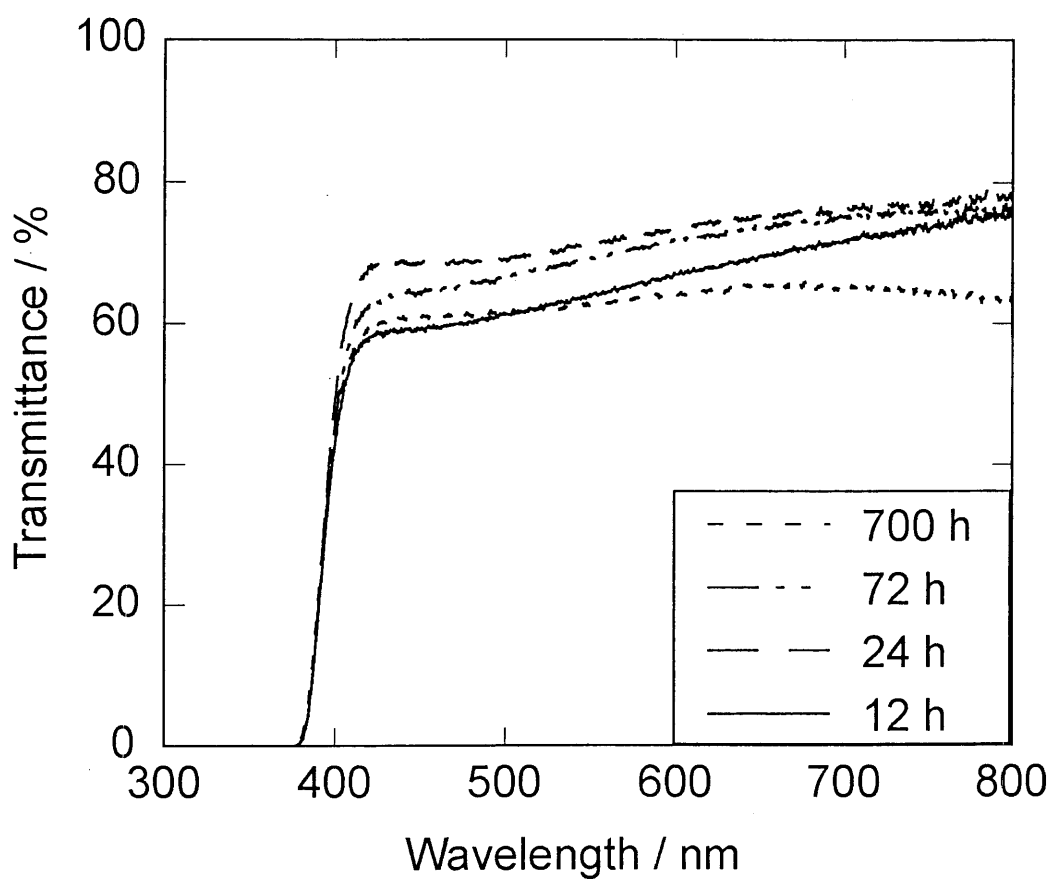


Fig2.8. Optical transmittance spectra of 3Li3Zn68TP heat-treated at 550 °C for different time.

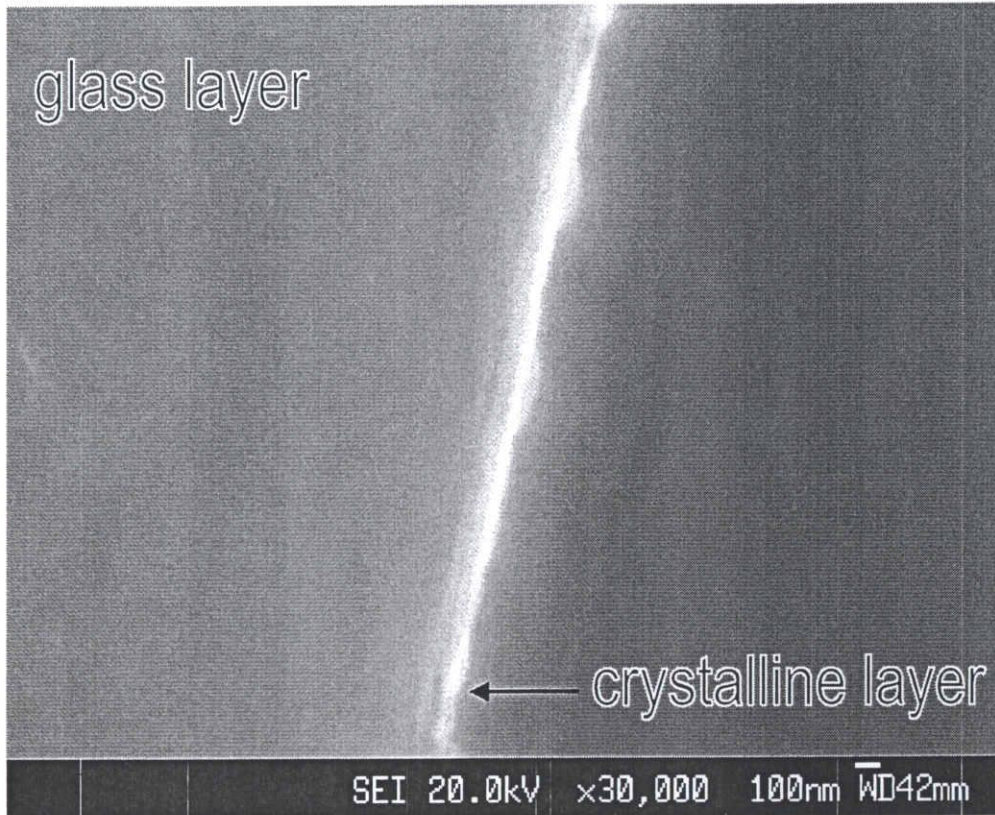


Fig.2.9. SEM image for the cross section of 3Li3Zn68TP heat-treated at 550 °C, 24 h.

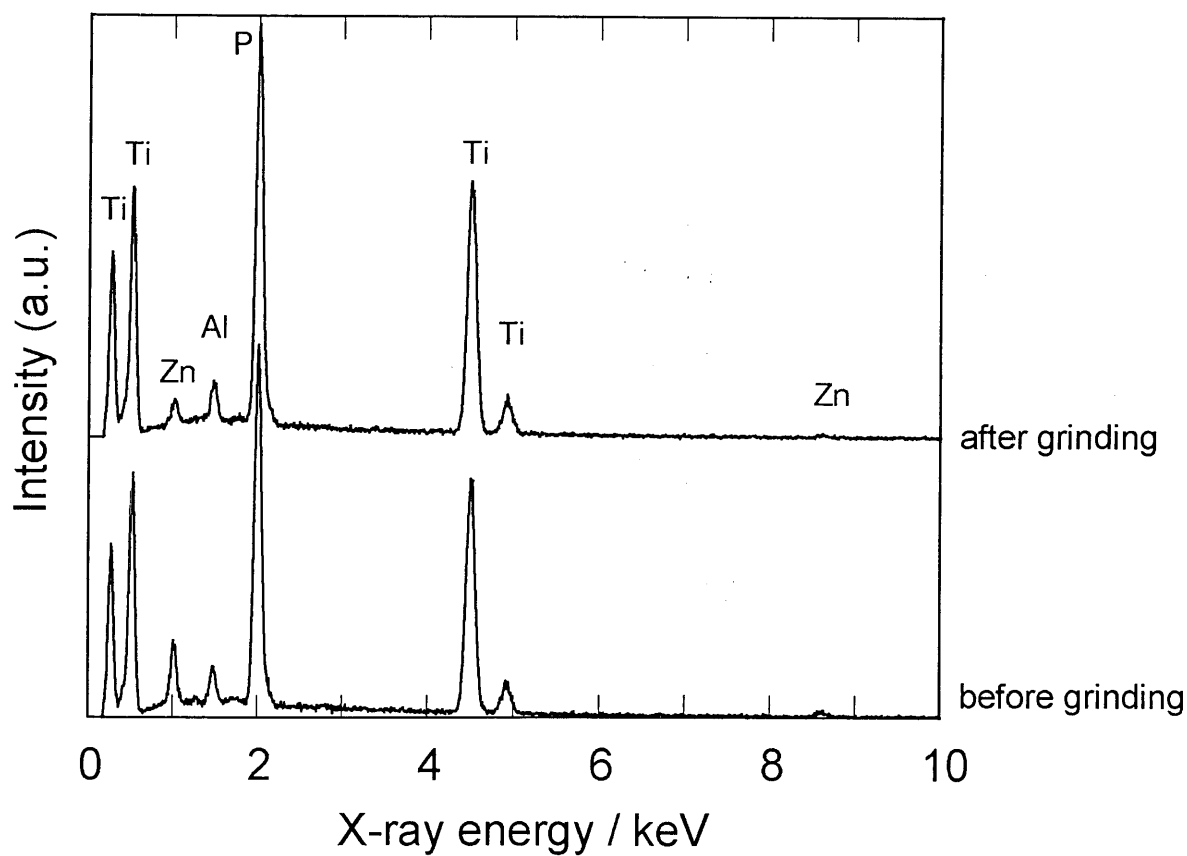


Fig.2.10. Result of EDX analysis for  $3\text{Li}_3\text{Zn}_{68}\text{TP}$  heat-treated at  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h before and after grinding crystalline phase.

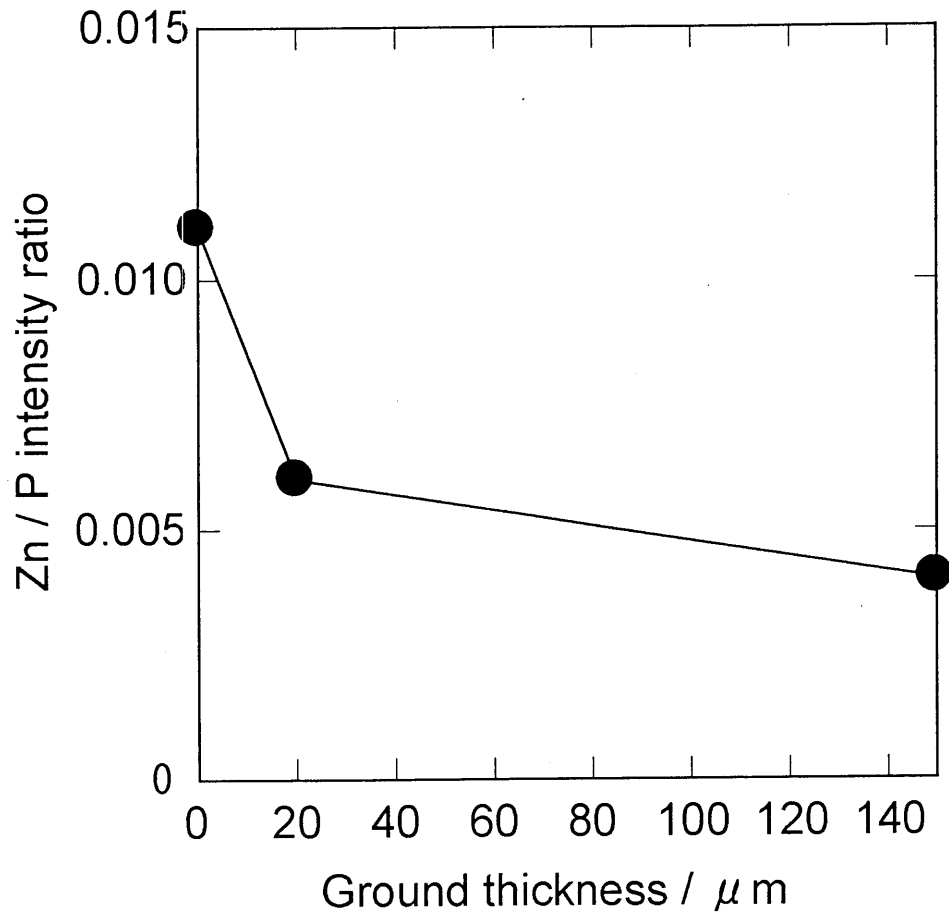


Fig.2.11. Change in Zn/P intensity ratio for ground thickness for 3Li<sub>3</sub>Zn<sub>68</sub>TP heat-treated at 550 °C, 24 h.

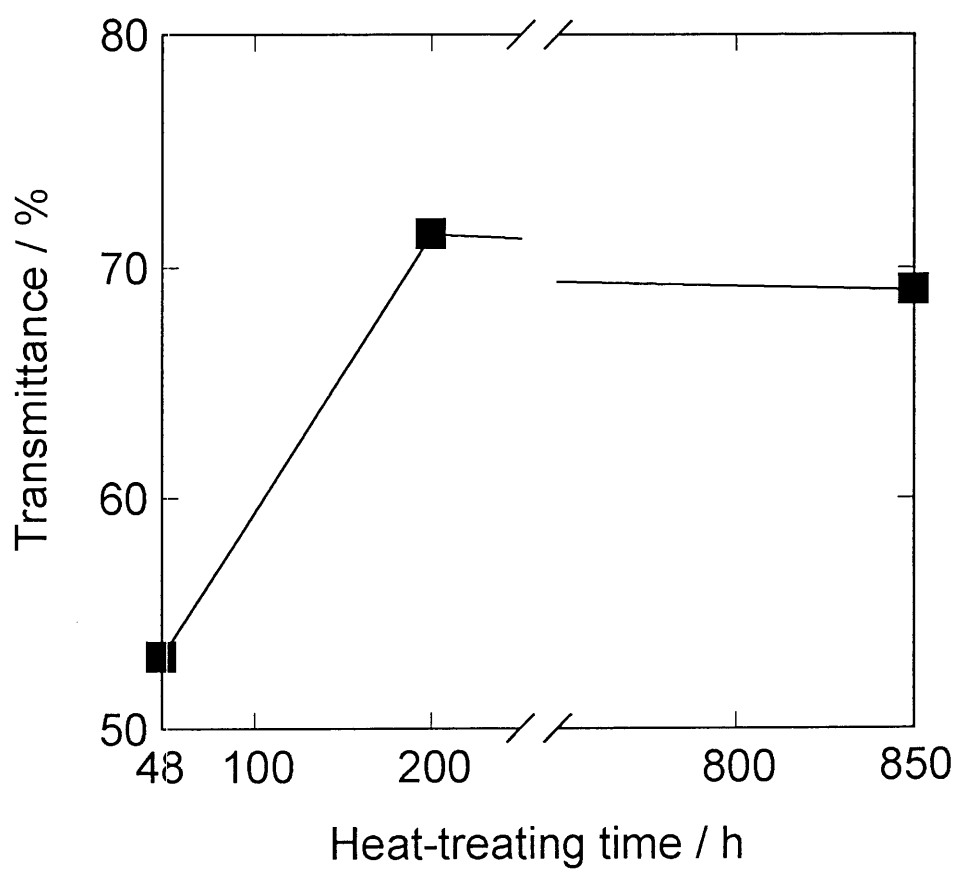


Fig2.12. Change in transmittance at 532 nm for 74TP with heat-treating time.

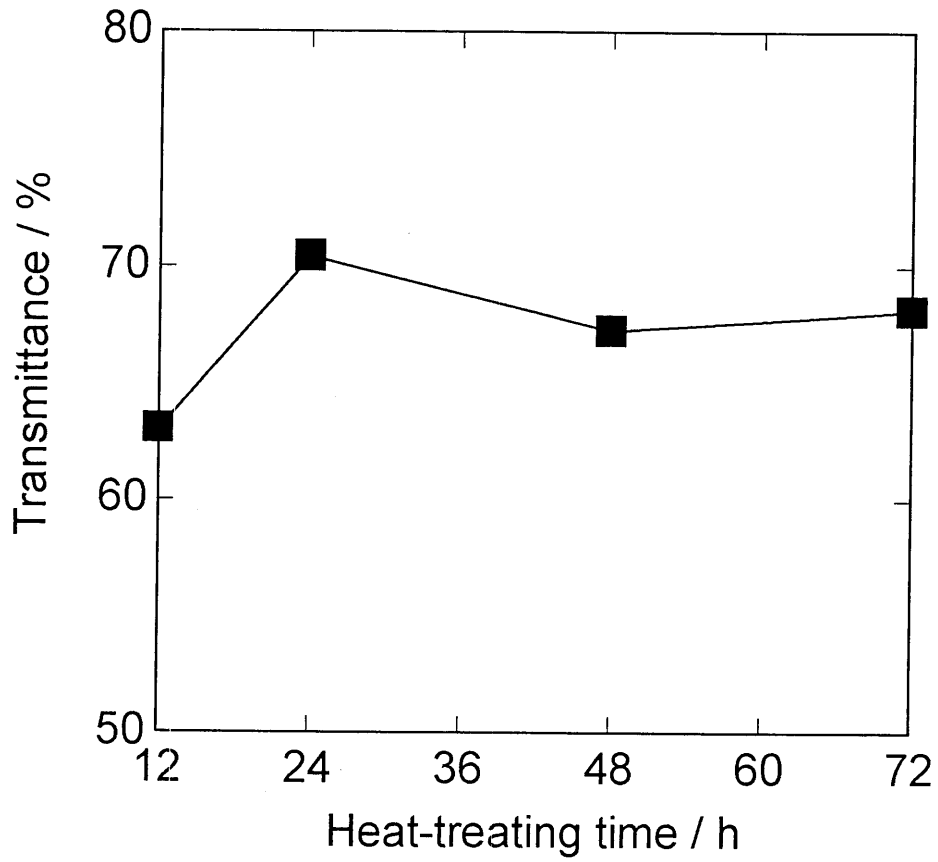


Fig2.13. Change in transmittance at 532 nm for 3Li<sub>3</sub>Zn<sub>68</sub>TP with heat-treating time.

## 第 3 章

# 結晶化したチタノリン酸塩ガラスの セルフクリーニング特性

### 3.1 緒言

1972 年に Honda-Fujishima 効果が提案されて以来、酸化チタン光触媒の環境浄化への応用とメカニズム解明のため多くの研究が行われてきた [1-3]。以来、ここ数年の製品化に向けた進展は目覚ましく、その応用は様々な分野に広がってきており、今後 20 年間で国内市場、海外市場あわせて 3 兆円近くにまで達するものと見込まれている。

そしてその中で 1997 年に Wang らによりもう一つの反応である光誘起親水性が報告された [4]。この報告から酸化チタンコート材料は、光触媒機能性による環境浄化、抗菌、除菌といった機能を主としていたが、それに加え光誘起親水性によるセルフクリーニング、防曇といった新たな機能を与えた。またそれまでの光触媒反応はすべて光が照射されているときのみ機能が発現するものであったが、光誘起親水性では一旦光照射により表面が親水化すると、光照射をやめてもその機能は数日から数週間持続する。このことは酸化チタン光触媒の適用範囲をより大きく広げた。その結果、外装タイルやガラスなどの種々の実用的な製品へ応用されている [5]。その中でもセルフクリーニングガラスは中部国際空港のターミナルビルで約 20000 m<sup>2</sup> 採用された点で注目をあびている。ここでこのガラスの特徴を整理すると以下のようなになる。

- ・ ガラス本来の透明性を維持しているため、きれいな視界と外観を保つことを可能にする。
- ・ セルフクリーニング機能を持っているため、ガラスクリーニングの回数と清掃費用の削減を可能にしている。

しかしこのガラスは光触媒をコートしたガラスであり、コーティングなしのセルフクリーニングガラスはない。

本研究室では Takeda によって 2 成分チタノリン酸塩ガラスは光触媒機能性を有することが報告された [6]。しかし、このガラスは市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ (PPG-CI 社製) と比べるとそのセルフクリーニング特性は低く Xe ランプ照射後の水に対する接触角は 20 ° 以上であった。そこで電子-ホール対の寿命を長くするための電子トラップ剤として機能することを期待した銀を析出させたガラスでは、光触媒機能性が高くなり、光誘起親水性はほぼ同等の値 (UV を 2 h 照射することで水に対する接触角が約 10 °) を示した。しかし、銀の粒子サイズの制御が困難であり、銀コロイドが凝集してしまいバルク状の銀の特徴である金属光沢を呈した。そのため銀粒子が作る凹凸により表面積が大きくなり親水性に対しては効果的であったが、可視光領域での反射損失を生じてしまい、ガラス外観を悪くする結果となった。また、Katsuno によって 2 成分チタノリン酸塩ガラスに光触媒特性、光誘起親水性を有するとされる酸化タンゲステンを添加することによって、光触媒特性が大きく向上し、光誘起親水性に対しても UV を 2 h 照射することで水に対する接触角が 15 ° 以下になると報告されている [7]。しかし、これらの報告に使用した UV の照度は  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  と強いもの (晴れの日で  $2\text{-}3 \text{ mW cm}^{-2}$ ) である。

これらのことから、実用化するためには可視光領域での高い透過率を維持したまま、結晶化などを行うことによって、よりセルフクリーニング特性、特に光誘起親水性を高性能化する必要がある。



2.1 で述べたようにチタノリン酸塩ガラスは結晶化しやすいガラスである。また 2 章の実験結果から、結晶化した 74TP からは、 $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$  ( $71\text{TiO}_2 \cdot 29\text{P}_2\text{O}_5$ )、 $\text{TiO}_2$  (ルチル) 相が析出し、これらの結晶は光触媒特性を有すると報告されている [8,9]。しかし、高い可視光透過性を保つためには 74TP では  $600^\circ\text{C}$  で 850 h 熱処理する必要がある。熱処理時間を短縮化する必要がある。結晶化した 3Li3Zn68TP からは主に  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $12.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 37.5\text{P}_2\text{O}_5$ )、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  ( $17\text{Li}_2\text{O} \cdot 33\text{ZnO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ) 相の析出を確認することができた。しかし、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  相からのセルフクリーニング特性はまだ報告されていない。そのため、セルフクリーニング特性を示した場合に、どの結晶相が起源となるか追求する必要がある。

そこで本研究では 2 章で作製した (1) 結晶化した 74TP のセルフクリーニング特性の評価と熱処理温度を高くすることで熱処理時間を短くした 74TP のセルフクリーニング特性の評価 (2) 3Li3Zn68TP から析出する結晶がセルフクリーニング特性を有するかどうかの評価を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 母ガラスの作製

#### TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラス

2章と同様の方法で作製した。

#### Li<sub>2</sub>O-ZnO-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラス

2章と同様の方法で作製した。

#### Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラス

12.5Li<sub>2</sub>O·50TiO<sub>2</sub>·37.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを作製した。原料として、二酸化チタン (ルチル) (TiO<sub>2</sub> ; 高純度化学研究所社製、99.9%)、リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ; ナカライテスク社製、試薬特級)、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; ナカライテスク社製、試薬特級) を用いた。

ガラスの組成及び熔融条件を表 3.1 に示す。ガラスのバッチ重量は 10 g とした。所定量秤量した原料を乳鉢でよく混合した後アルミナ坩堝に入れ、大型シリコニット熔融炉中 1000 °C で 1 時間脱気を行った。その後、坩堝にアルミナ蓋をして大型シリコニット熔融炉中 1450 °C で 3 時間熔融した。融液を予め 100 °C に加熱しておいた鉄板上に流し出し、アイロンでプレスすることにより急冷してガラスを得た。得られたガラスサンプルを 580 °C で 1 時間保持した後、室温付近まで放冷することによりアニーリングを行った。以後、得られたサンプル名は表 3.1 のものを使用する。

## ガラス試料の研磨

2章と同様の方法で光学研磨を行った。

### 3.2.2 結晶化ガラスの作製

#### (1) 74TP ガラス

2章の結果より 74TP は 640 °C、12 h 熱処理することによって結晶化が起こることが分かったため、より結晶化を抑えるために 630 °C で種々の時間熱処理した。熱処理条件を表 3.2 に示す。

#### (2) 12.5Li50TP ガラス

結晶化した 3Li3Zn68TP から析出する結晶の中でセルフクリーニング特性を有する結晶を特定するために  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  の化学量論組成である  $12.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 37.5\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスを作製し、結晶化させた。この系のガラスも 3Li3Zn68TP と同様にガラス転移温度付近で結晶化するため、2.2.3 の(2)と同様の方法で結晶化を行った。結晶化条件を表 3.2 に示す。

### 3.2.3 X 線回折 (XRD) 測定

2章と同様の方法で XRD 測定を行った。

### 3.2.4 光透過スペクトル測定

2章と同様の方法で光吸収スペクトル測定を行った。

### 3.2.5 光誘起親水性の評価

光誘起親水性は水の接触角により評価した。測定には携帯式接触角計 (PG-3 : 株式会社マツボー製) を用いた。

光誘起親水性を調べるために、Xe ランプ (ASAHI SPECTRA LAX-102) からの光を照度  $1-8 \text{ mW cm}^{-2}$ 、波長領域 200-400 nm の条件でガラスに 0-90 分間照射し、各照射時間後の接触角を測定した。

### 3.2.6 光触媒機能性の評価

作製したサンプルの光触媒機能を調べるために、図 3.1 に示す装置で Xe ランプ (ASAHI SPECTRA LAX-102) により光照射した。今回、市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ を  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の照度で光触媒機能の評価を行ったところ、メチレンブルー (MB) の分解率は 4% と低かったため、作製したサンプルに対しても照度  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件で評価を行った。石英セル ( $10 \times 10 \times 45 \text{ mm}^3$ ) に色素としてメチレンブルー水溶液 (10 ppm) を 3 mL 入れ、そこにサンプルを浸し、蓋をした。このセルに Xe ランプからの光を  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の照度で 0、30、60、90、120 分間照射し、メチレンブルーの退色を調べた。

ここで、光吸収スペクトルは、ファイバマルチチャンネル分光器 (オーシャンオプティクス社製) を用いた。条件は以下の通りである。

Integ. Time : 250 ms  
Average : 64  
Boxcar : 2

また、ブランクテストとして、光照射の際サンプルのない状態でメチレンブルーがどれだけ分解されるかを調べるため、サンプルを入れずに  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の照度で 0、30、60、90、120 分間光照射を行った。

## 3.3 結果

### 3.3.1 母ガラスの結晶化挙動

#### (1) 74TP の熱処理

表 3.2 に熱処理条件を示す。種々の時間熱処理したサンプル全て  $\text{Ti}^{3+}$  による着色、結晶による干渉を目視で確認することができなかった。そのため、結晶の有無を XRD 測定を行って確認した。

#### (2) 12.5Li50TP の熱処理

表 3.2 に熱処理条件を示す。630 °C 以上で熱処理を行なうとサンプルにクラックが生じ、バルクサンプルを得ることができなかった。580 °C、48 h 熱処理したサンプルは結晶による干渉を目視で確認することができた。

### 3.3.2 XRD パターン

#### (1) 74TP ガラス

図 3.2 に結晶化した 74TP の XRD パターンを示す。この図から 48 h 熱処理したサンプルからは結晶によるピークを確認することができずアモルファスであることが分かった。72 h 熱処理すると  $\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$  相が析出していることが分かった。

## (2) 12.5Li50TP ガラス

図 3.3 に 12.5Li50TP を 580 °C、48 h 熱処理したサンプルの XRD パターンを示す。12.5Li50TP を結晶化することによって主相として  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を析出させることができることを確認することができた。

### 3.3.3 光透過スペクトル

図 3.4 に 74TP を 630 °C で種々の時間熱処理した光透過スペクトル測定の結果を示す。図から 72 h 熱処理を行なったサンプルは可視光領域で透過率は 50 % と低く、結晶による散乱や干渉が強く起こっていることが分かる。

### 3.3.4 光誘起親水性

光誘起親水性の評価には UV 照射前後の水の接触角測定を行って評価した。図 3.5 に 74TP を 600 °C で種々の時間熱処理したサンプルの接触角測定の結果を示す。850 h 熱処理をしたサンプルは照度  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件で 60 min 後には  $10^\circ$  以下の低接触角を示し、光誘起親水性を有していることがわかった。また、図 3.6 に 3Li3Zn68TP を 550 °C で種々の時間熱処理したサンプルの接触角測定の結果を示す。どの時間のサンプルも照度  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件で 30 min 後には  $10^\circ$  以下の低接触角を示し、光誘起親水性を有していることがわかった。特に 24 h 熱処理を行なったサンプルは SunClean™ よりも早い応答を示すことがわかった。

表 3.3 に 74TP を 630 °C、72 h 熱処理したサンプル、12.5Li50TP を 580 °C、48 h 熱処理したサンプルの UV 照射前後の水の接触角を示す。74TP は UV の照度  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件

で 60 min 照射しても水の接触角に変化は生じなかった。そのため、照度を  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件に変えて接触角測定を行った。照度  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件では、90 min 照射することによって接触角は  $9.5^\circ$  となり、低接触角を示した。12.5Li50TP は UV の照度  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件で 60 min 照射することで接触角は  $8.6^\circ$  となり低接触角を示した。

### 3.3.5 光触媒機能性

#### MB 濃度

MB 水溶液の吸光度と濃度の関係を図 3.7 に示す。通常この関係には以下に示すランベルト-ベール則が成立する。

$$A = \epsilon bc, \quad \epsilon = a \times MW \quad (3.1)$$

ここで  $A$  は吸光度、 $\epsilon$  はモル吸光係数、 $b$  は光路長、 $c$  はモル濃度、 $a$  はモル吸光係数、 $MW$  は分子量である。

しかし実際の化学系ではモル吸光係数が一定でないため、ベールの法則から全濃度範囲にわたって直線にならず、濃度に左右されることが分かっている。図から分かるように今回用いた 10 ppm の MB 濃度は直線性が保たれ、ランベルト-ベール則が成立することが確認できた。

#### 光触媒機能性

通常光触媒機能性を評価するために用いられる照度は通常  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  であるが、サンプルがアモルファスであり、光触媒機能性が低いと予想されるため  $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の照度で行った。

サンプルの光触媒機能性を評価する際、光源からの光による MB 色素自体の退色を考慮しなければならない。そのため



ブランクテストとして、石英セルに MB 水溶液のみを入れ、 $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の光を 120 min 間照射した後の光吸収スペクトル測定を行った。そしてその結果を図 3.8 に示す。図から MB 色素は光照射によりある程度分解されることが分かった。また MB 色素の退色にはサンプルへの吸着も考えられるために石英セルにサンプルと MB 水溶液を入れ、暗所に保管した時の光吸収スペクトル測定も行った。そして一例として  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、24 h 熱処理を行なった 3Li3Zn68TP に対する吸着結果を図 3.9 に示す。この図から暗所に保管することによって吸光度が減少し、MB 色素を吸着していることが分かった。そのため、それぞれのサンプルに対して吸着測定を行った。

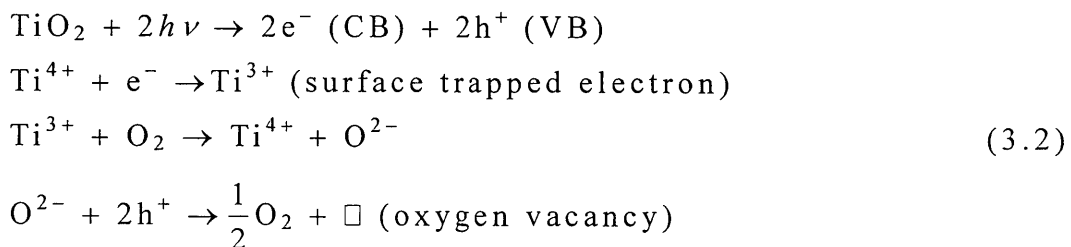
次に石英セルにサンプルと MB 水溶液を入れ、 $8 \text{ mW cm}^{-2}$  の光を 120 min 間照射した後の光吸収スペクトル測定を行った。一例として  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、72 h 熱処理を行なった 3Li3Zn68TP の結果を図 3.10 に示す。

そして得られた結果に対して MB スペクトルの極大ピーク波長  $665 \text{ nm}$  における吸光度の時間変化をそれぞれ図 3.11、3.12 に示す。これらの図からブランクを含め、全てのサンプルで時間にもなると吸光度が減少したことが分かる。このことは測定の際に、MB が退色していくことから確認できた。そしてこの結果を元に、サンプルを浸したときの MB 色素の分解率とブランク、吸着の分解率の差を  $\Delta$  とし、サンプルによる正味の分解率を算出した。このようにして得られた正味の MB 色素分解率  $\Delta$  の時間変化を図 3.13、3.14 に示す。図 3.13 から 74TP は SunClean<sup>TM</sup> と同等の分解率を示していることが分かる。図 3.14 から 3Li3Zn68TP は熱処理時間を長くすることによって分解率は大きくなることが分かった。また 72 h 熱処理したサンプルは SunClean<sup>TM</sup> より 2 倍以上高い分解率を示した。

## 3.4 考察

### 3.4.1 光誘起親水性

光誘起親水性は第 1 章にも述べたように光触媒機能性とは異なったプロセスで生じている。そのメカニズムは以下のように考えられている [10]。



このメカニズムは酸化チタン結晶のものであるが、このように光誘起親水性は光によって発生した表面欠陥サイト（酸素空孔）へ水分子が吸着し、表面 OH 基の増加で生じると考えられている。

2 章の結果から 600 °C、850 h 熱処理した 74TP はルチルが析出する。そのため、上で述べたように表面の OH 基の増加により光誘起親水性を発現したのではないかと考えられる。図 3.5 を見ると SunClean™ よりも親水化の応答が遅いことが分かる。この理由として、表面結晶化したルチル相の結晶性が悪いことが考えられる。これは図 2.4 の XRD パターンから説明できる。図を見るとルチル相に帰属できる 27 ° 付近のピークがブロードであり、このことから結晶性が低いと考えられる。

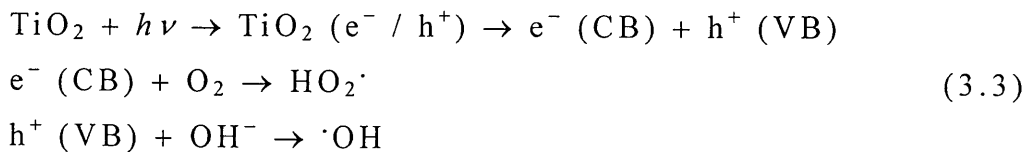
一方、表 3.3 から 74TP を 630 °C、72 h 熱処理したサンプルは照度 1 mW cm<sup>-2</sup> では光誘起親水性を示さず、8 mW cm<sup>-2</sup> で光誘起親水性を示すことから、光誘起親水性を示しにくいサンプルであることがわかる。これは、析出する結晶が

$\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$  ( $71\text{TiO}_2 \cdot 29\text{P}_2\text{O}_5$ )であるため、式(3.2)の反応が起こりにくく、表面 OH 基が増加しないのではないかと考えられる。

3Li3Zn68TP は 550 °C で種々の時間熱処理したサンプル全て応答の良い光誘起親水性を示した。3Li3Zn68TP は熱処理することによって  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $12.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{TiO}_2 \cdot 37.5\text{P}_2\text{O}_5$ )、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  ( $17\text{Li}_2\text{O} \cdot 33\text{ZnO} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ )相を析出する。そのため、どの結晶が光誘起親水性を示すかを追求する必要がある。そこで今回は、光触媒、光誘起親水性の両方に効果の高い酸化チタンを含有する  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  に着目した。この結晶の化学量論組成である 12.5Li50TP ガラスを作製し結晶化させると、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  相と不純物相が析出した。この結晶化ガラスに対して光誘起親水性の評価を行った結果、UV を照度  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  の条件で 60 min 照射することによって  $8.6^\circ$  の低接触角を得ることができた。以上のことから 3Li3Zn68TP、12.5Li50TP の両方から共通して析出する  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  相に光誘起親水性があるのではないかと考えられる。

### 3.4.2 光触媒機能性

酸化チタンの光触媒機能性は以下の反応が起きていると考えられている [11]。



この  $e^- (\text{CB})$  と  $h^+ (\text{VB})$  の再結合を防ぐ、これらの寿命を長くする、表面積を大きくすることができれば光触媒機能性が向上すると考えられている。

図 3.13 に 74TP と SunClean™ の MB 分解率を示す。図から分かるように 74TP と SunClean™ の MB 分解率はほぼ同じ値

をとる。これは、74TP からはルチル、と SunClean™ からはアナターズが析出しており両方酸化チタン結晶である。そのため、バンドギャップエネルギーの値が近い、結晶が粒子状でないため表面積の大きさが変わらないといったことから、同じような分解率を示したのではないかと考えられる。

図 3.14 に 3Li3Zn68TP と SunClean™ の MB 分解率を示す。図から分かるように 3Li3Zn68TP を結晶化させたサンプルでは、全てのサンプルが SunClean™ と同等以上の分解率を示した。特に 72 h 熱処理したサンプルでは分解率は 2 倍以上の 9% を示した。これは、2 章の XRD 測定結果から説明できる。図 2.5 を見ると熱処理時間を増やしていくと 20-30 ° 付近のピークが顕著になって表れてくる。そのため、結晶性が良くなり、MB 分解率が上昇したのではないかと考えられる。

### 3.4.3 セルフクリーニングガラスとしての評価

セルフクリーニングガラスとしての評価をするためには光触媒機能性と光誘起親水性の結果が必要である。2 章と 3 章の結果より、以下のことが分かった。

#### (1)74TP 系

600 °C、850 h 熱処理を行なったサンプルが光誘起親水性を示し、光触媒機能性も SunClean™ と同等の活性を持つことが分かった。また、図 3.15 より透過率も SunClean™ に近い 70% を持たせることができた。熱処理時間を短くする目的でより高温での熱処理(630 °C、72 h)を行ったサンプルは高い光誘起親水性を示さない、透過率が著しく低下するといった問題が生じた。現時点で、最も良い熱処理条件は 600 °C、850 h であることが分かった。

## (2) 3Li3Zn68TP 系

3Li3Zn68TP 系は全てのサンプルが高い光誘起親水性と高い光触媒特性を有することが分かった。特に、550 °C、24 h 熱処理を行なったサンプルは SunClean™ より早い親水化の応答を示し、光触媒機能性も 2 倍以上の分解率を示した。また、図 3.15 より透過率も SunClean™ に近い 70 % を持たせることができた。セルフクリーニング特性を有する結晶相の同定は 3.3.2 の結果より  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  の可能性が最も高いのではないかと考えられる。以上のことから、最も良い熱処理条件は 550 °C、72 h であることが分かった。

### 3.5 結言

本研究では結晶化したセルフクリーニングガラスの作製において 74TP、3Li3Zn68TP ガラスの諸物性を調べることにより以下の示す結論を得た。

- 1 74TP ガラスは熱処理時間が長いという欠点があるため今後さらなる改良が必要であるが、600 °C、850 h 熱処理したサンプルは、セルフクリーニング特性に関して、市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ とほぼ同等の性能を示した。また、可視光領域での透過率も SunClean™ に近い値をとることが分かった。
- 2 3Li3Zn68TP ガラスを 550 °C、24 h 熱処理することによって、セルフクリーニング特性に関して、市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ と同等の性能を示した。可視光領域での透過率も SunClean™ に近い値をとることが分かった。また、3Li3Zn68TP ガラスを結晶化させたときに析出する  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  相にセルフクリーニング特性を有することが確認できた。
- 3 1、2 より今回作製した中でセルフクリーニングガラスとして最も性能が高いものは 3Li3Zn68TP ガラスを 550 °C、24 h 熱処理したサンプルであることが分かった。

## 参考文献

- [1] Akira Fujishima, Tata N. Rao and Donald A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C*, **1** (2000) 1-21
- [2] Kaishu Guan, "Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films", *Surf. Coat. Tech.*, **191** (2005) 155-160
- [3] T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, and K. Hashimoto, "Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO<sub>2</sub> film", *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 3831-3833
- [4] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces", *Nature*, **388** (1997) 431-432
- [5] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Photoinduced hydrophilic conversion of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> layered thin films", *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4714-4720
- [6] 武田望、「チタノリン酸塩ガラスの光触媒機能性」、平成 17 年度三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程 分子素材工学専攻 修士論文
- [7] 勝野孝之、「チタノリン酸塩ガラスの熱光学特性とセルフクリーニング特性に関する研究」、平成 18 年度三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程 分子素材工学専攻 修士論文

- [8] Akinori Muto, Kiyonobu Ida, Thallada Bhaskar, Md. Azhar Uddin, Seisuke Takasima, Takayuki Hirai, Yusaku Sakata, "Preparation of novel  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  carbon composite using ion-exchanged resin (C467) and evaluation for photocatalytic decomposition of 2-propanol", *Appl. Catal. A-Gen.*, **260** (2004) 163-168
- [9] 野坂芳雄、野坂篤子、「入門光触媒」、(2004) 116-119
- [10] R. D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and  $\text{TiO}_2$  thin films", *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 145-157
- [11] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *Appl. Catal. B-Environ.*, **31** (2001) 145-157



Table.3.1 Melting conditions of samples

Sample name	Glass composition	Melting temp. / °C	Melting time / h	Annealing temp. / °C
12.5Li50TP	12.5Li <sub>2</sub> O·50TiO <sub>2</sub> ·37.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1450	3	580

Table.3.2 The values of  $T_g$  and  $T_p$  and heat-treating conditions of samples

Sample name	$T_g$ / °C	$T_p$ / °C	Heat-treating temp. / °C	Heat-treating time / h
74TP	644* <sup>1</sup>	780* <sup>1</sup>	630	48, 72
12.5Li50TP	590* <sup>1</sup>	667* <sup>1</sup>	580	48

\* 1: New DTA data

Table.3.3 Water contact angle and deposited crystalline phase of samples

Sample	Heat-treating condition		Illumination / $\text{mW cm}^{-2}$	Contact angle / °		Crystalline phase
	Temp. / °C	Time / h		Before irradiation	After irradiation	
74TP	600	850	1	64.7	7.0	$\text{TiO}_2(\text{Rutile})$
74TP	630	72	1	44.1	41.3	$\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$
74TP	630	72	8	41.3	9.5	$\text{Ti}_5\text{P}_4\text{O}_{20}$
3Li3Zn68TP	550	24	1	36.6	6.3	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$
12.5Li50TP	580	48	1	21.7	8.6	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

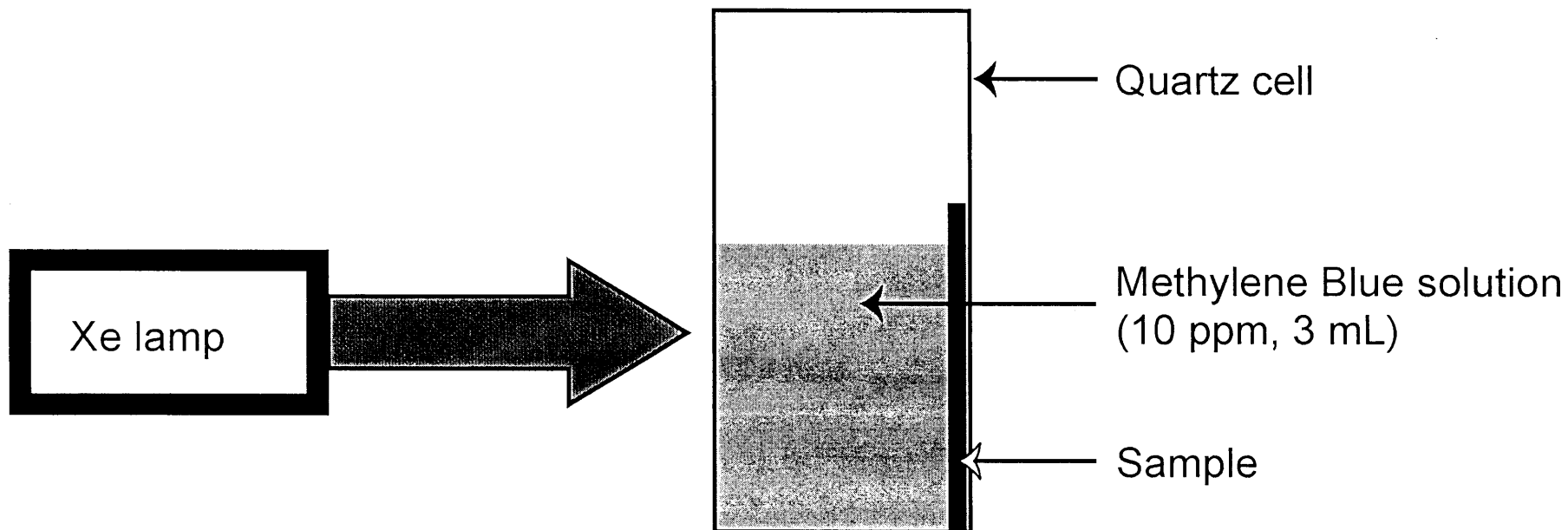


Fig. 3.1. Schematic illustration of experimental set-up.

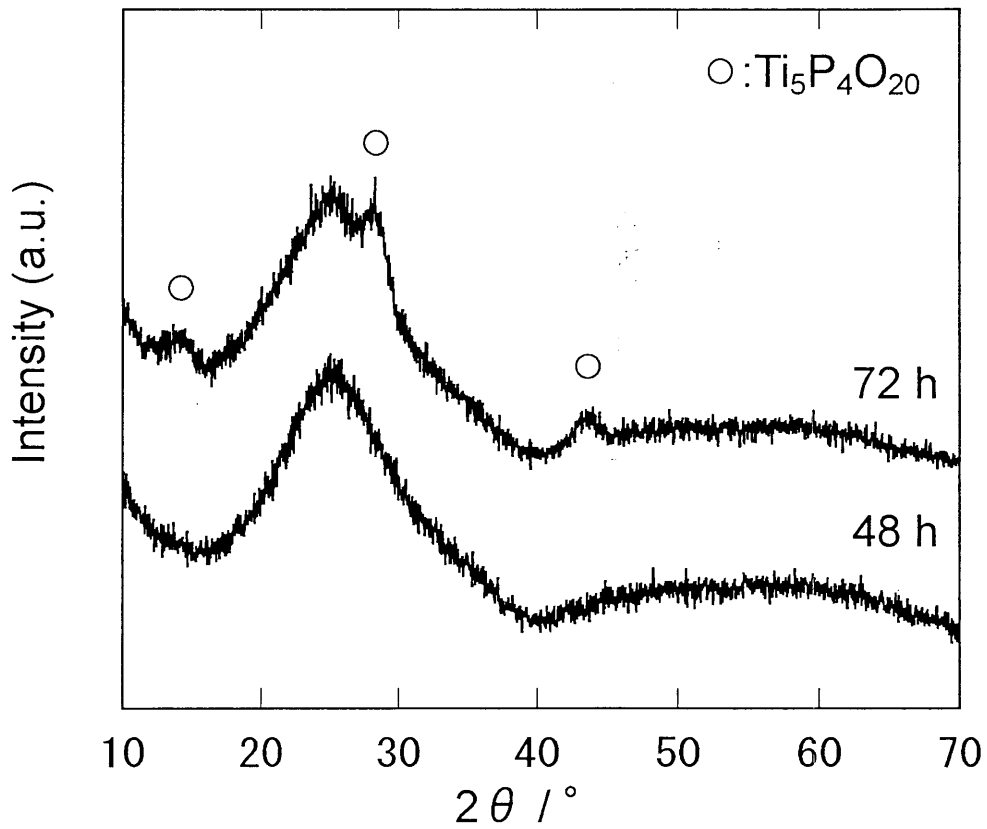


Fig.3.2. XRD patterns of 74TP heat-treated at 630 °C for different time.

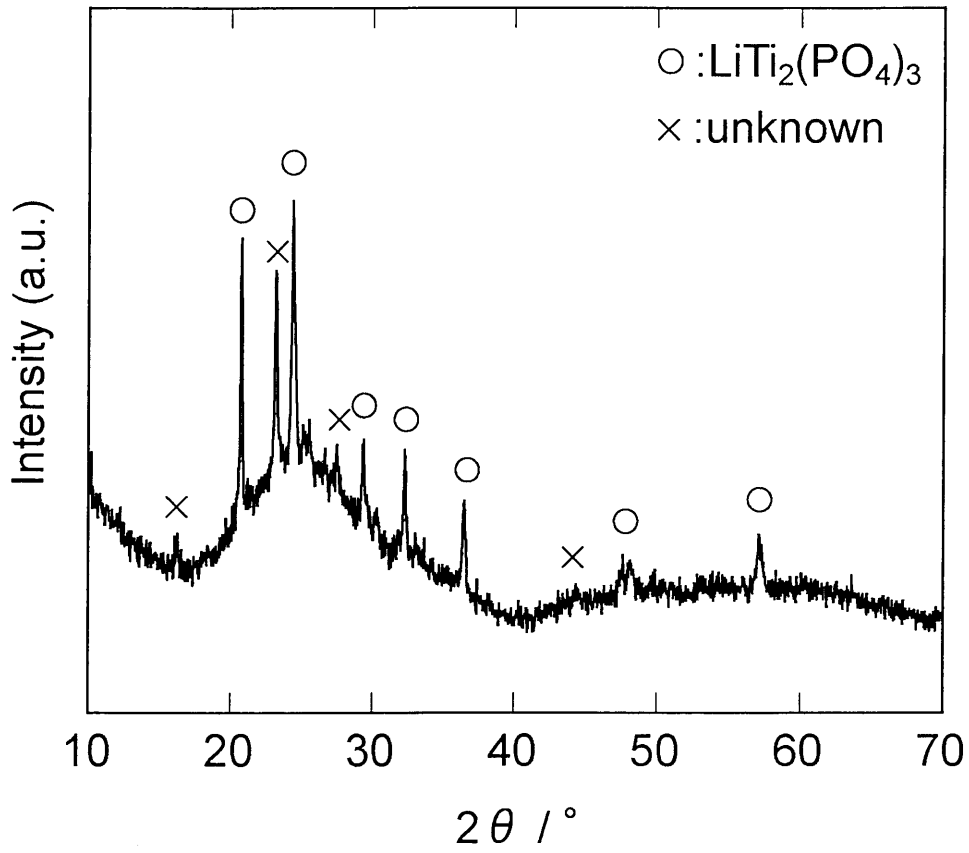


Fig.3.3. XRD pattern of 12.5Li50TP heat-treated at 580 °C for 48 h.

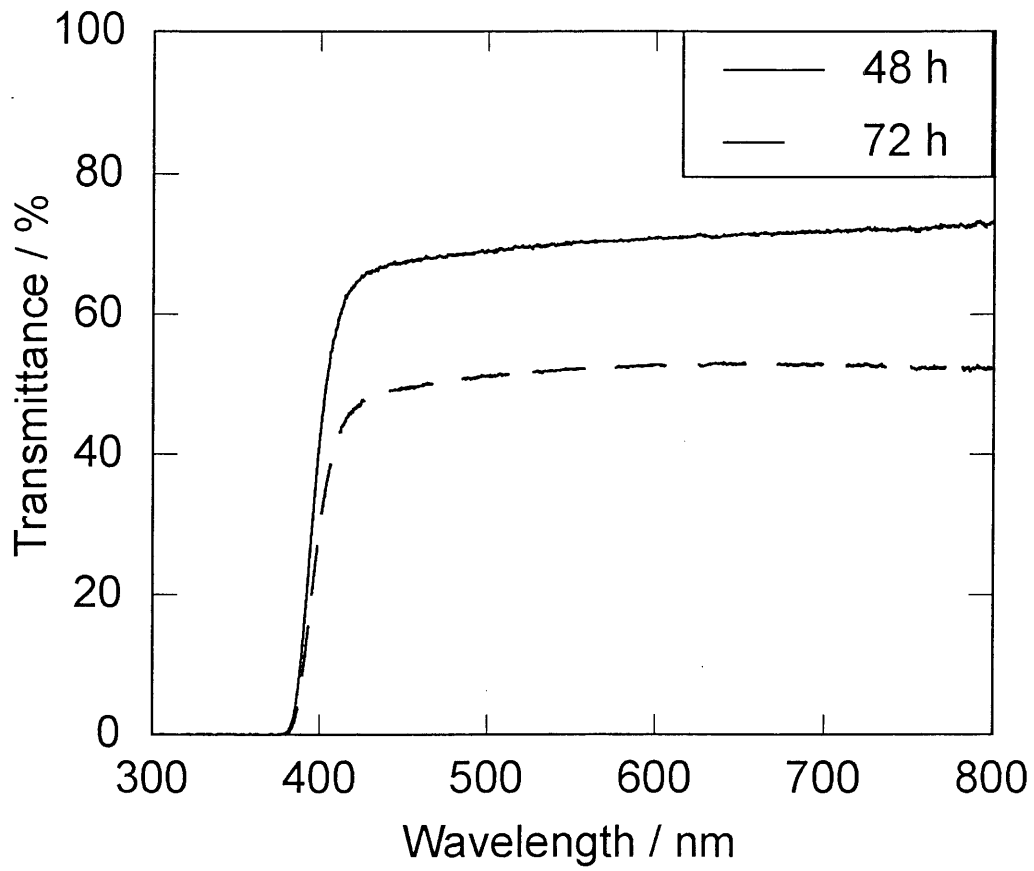


Fig.3.4. Optical transmittance spectra of 74TP heat-treated at 630 °C for different time.

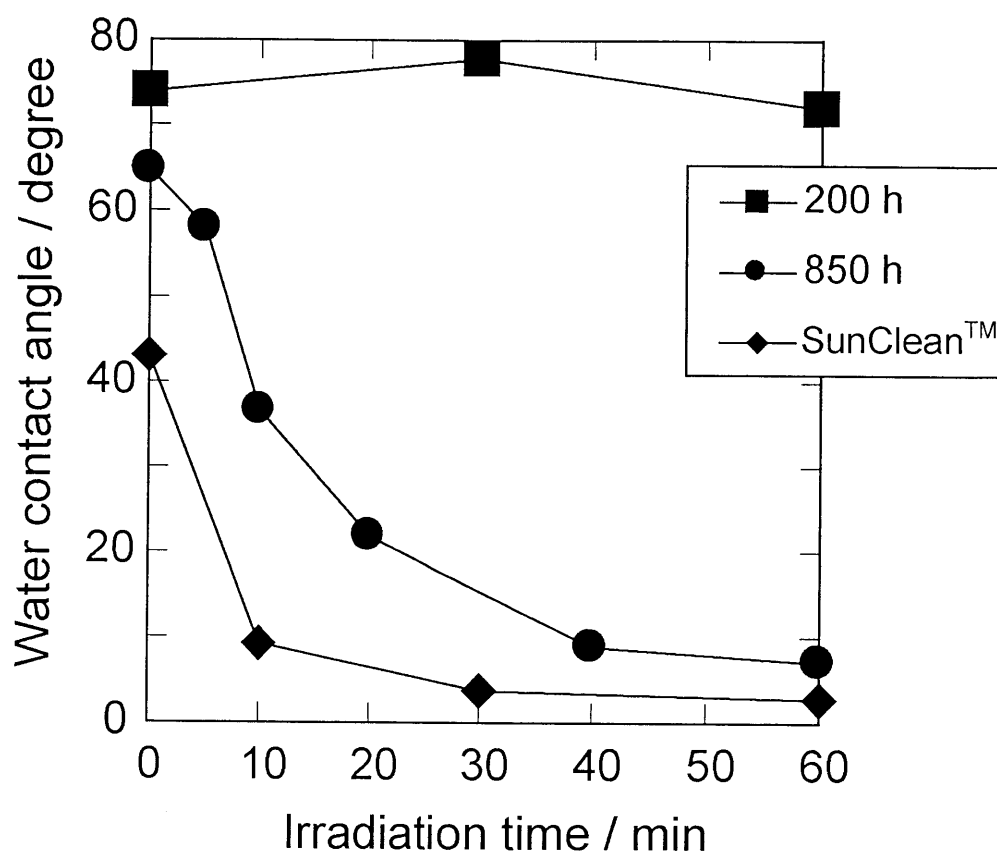


Fig.3.5. Change in contact angle of water with irradiation time for 74TP heat-treated at 600 °C.



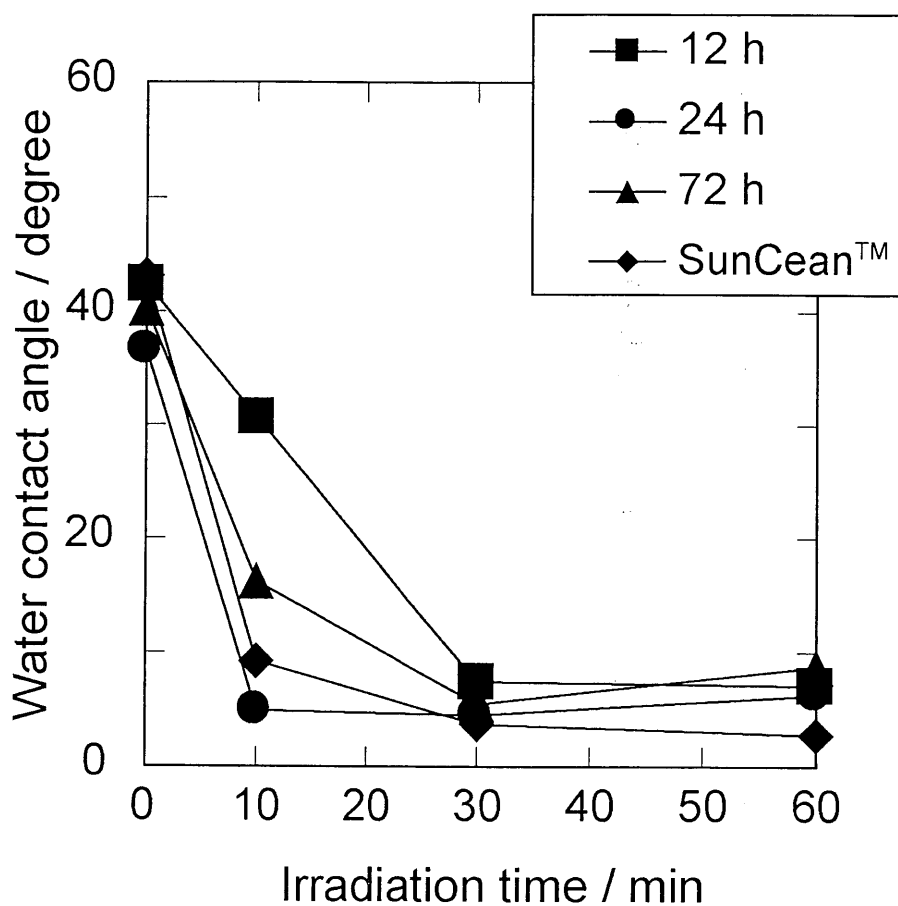


Fig.3.6. Change in contact angle of water with irradiation time for 3Li3Zn68TP heat-treated at 600 °C.

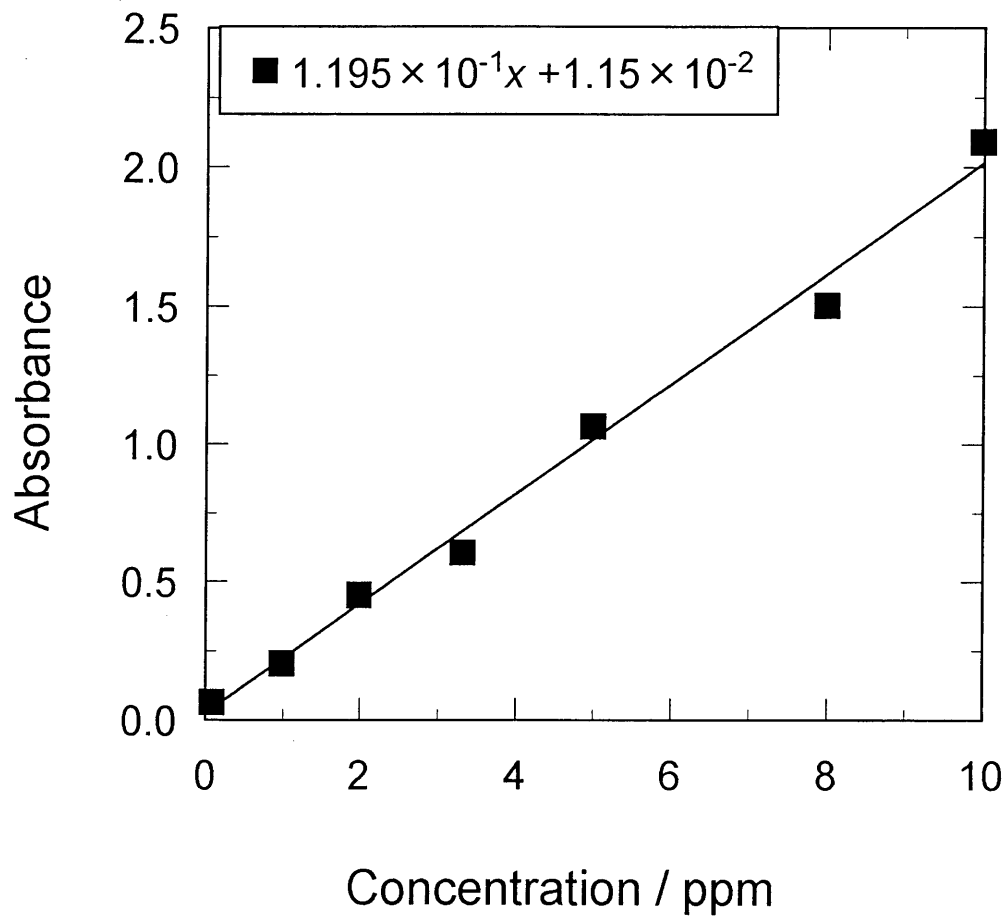


Fig. 3.7. Calibration curve for MB solution.

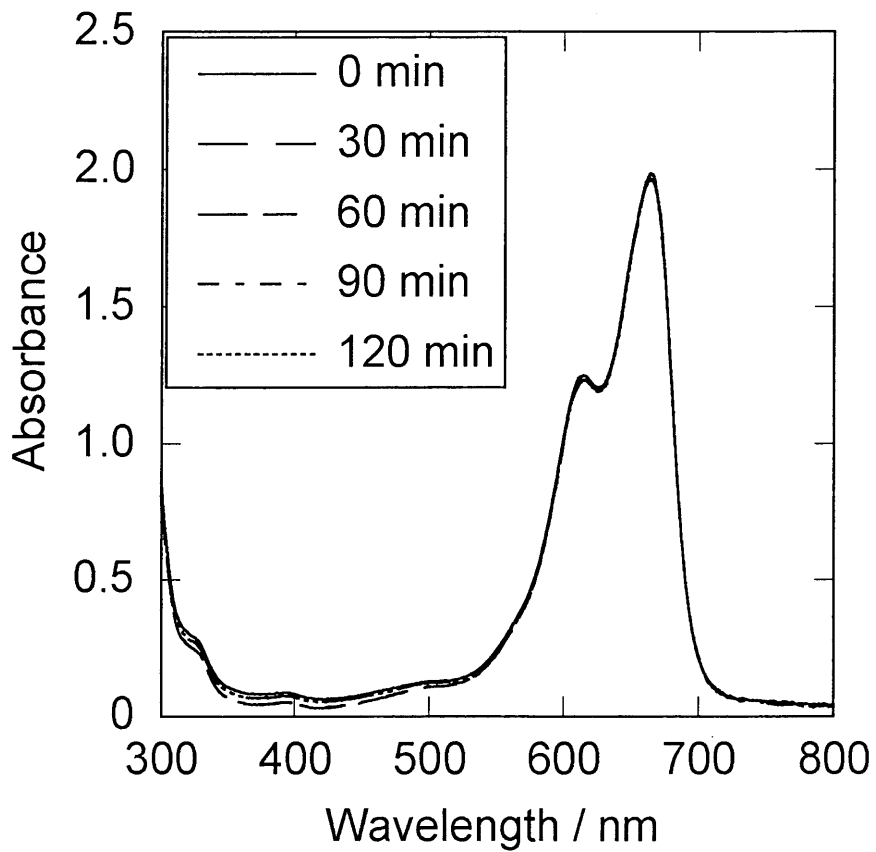


Fig.3.8. Change of optical absorption spectra with irradiation time for MB solution (blank test).

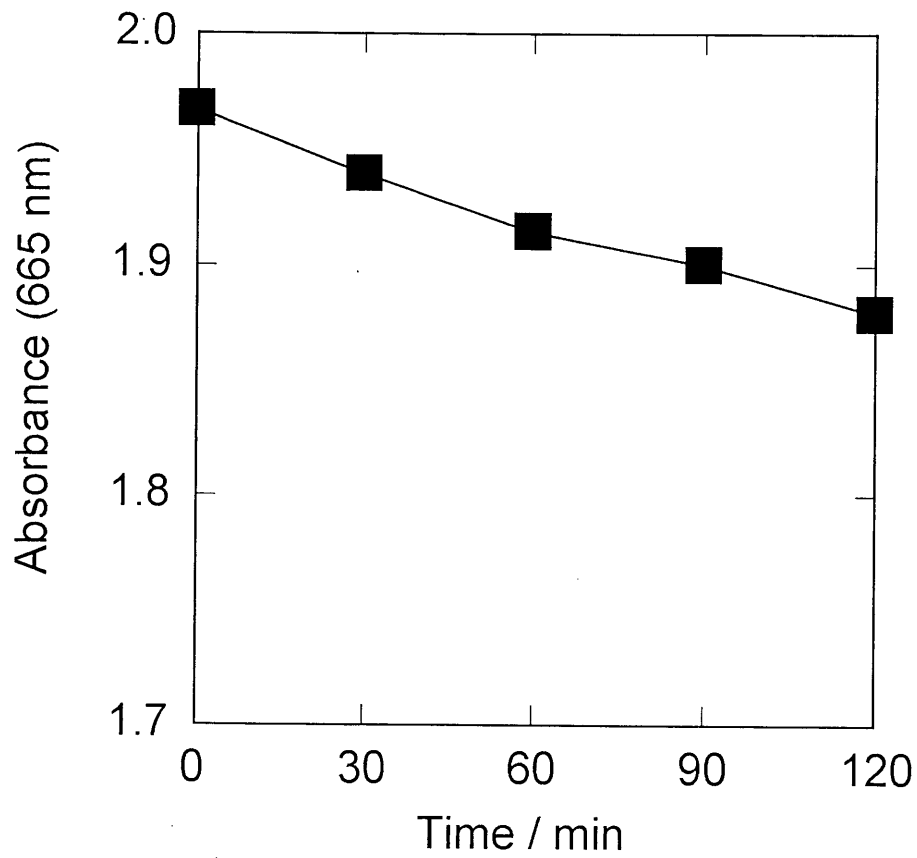


Fig. 3.9. Change in absorbance at 665 nm for MB solution immersed with  $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$  heat-treated at  $550\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h in the dark.

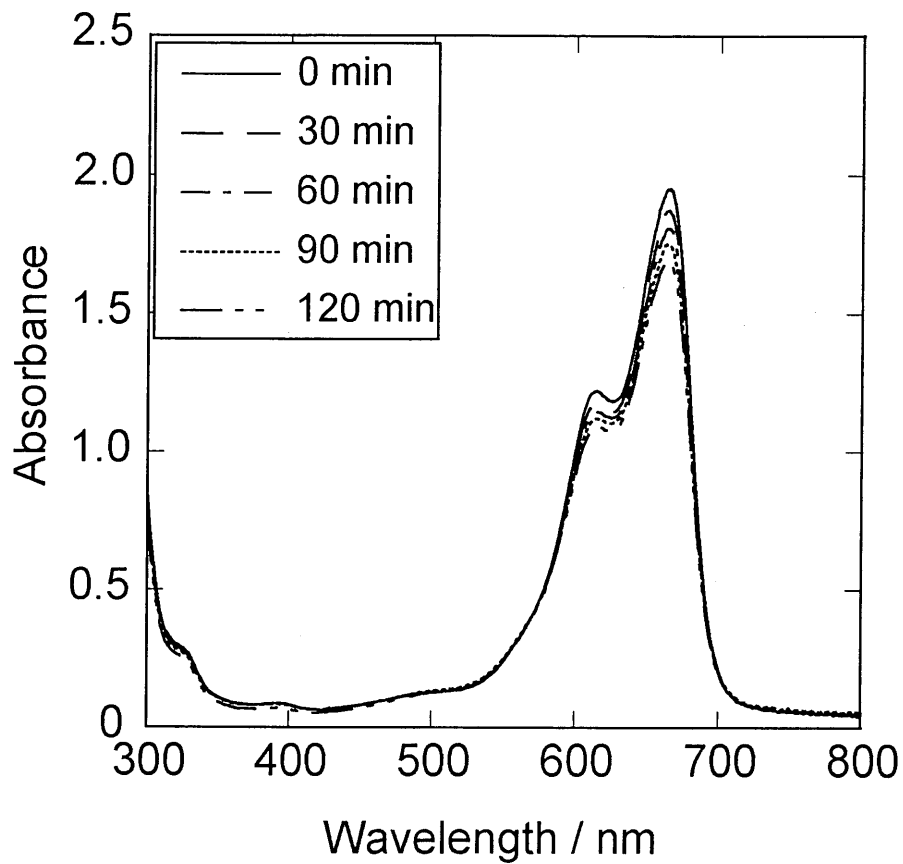


Fig.3.10. Irradiation time dependence of optical absorption spectra of MB solution immersed with  $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$  heat-treated  $550\text{ }^\circ\text{C}$  for 72 h.

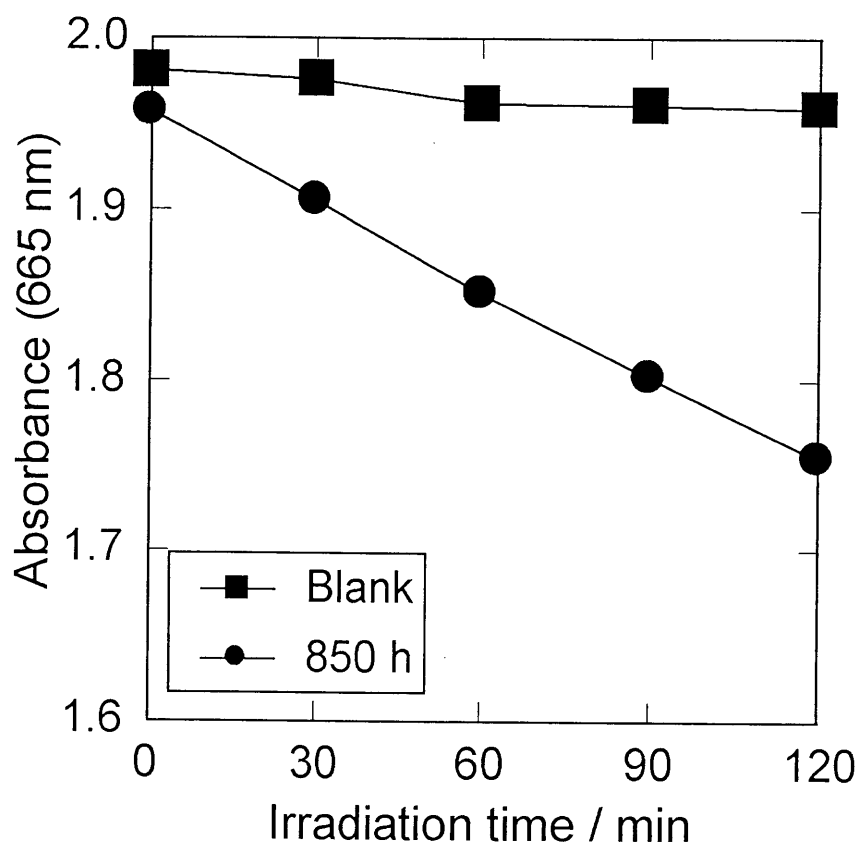


Fig.3.11. Irradiation time dependence of absorbance at 665 nm of MB solution immersed with and without 74TP.

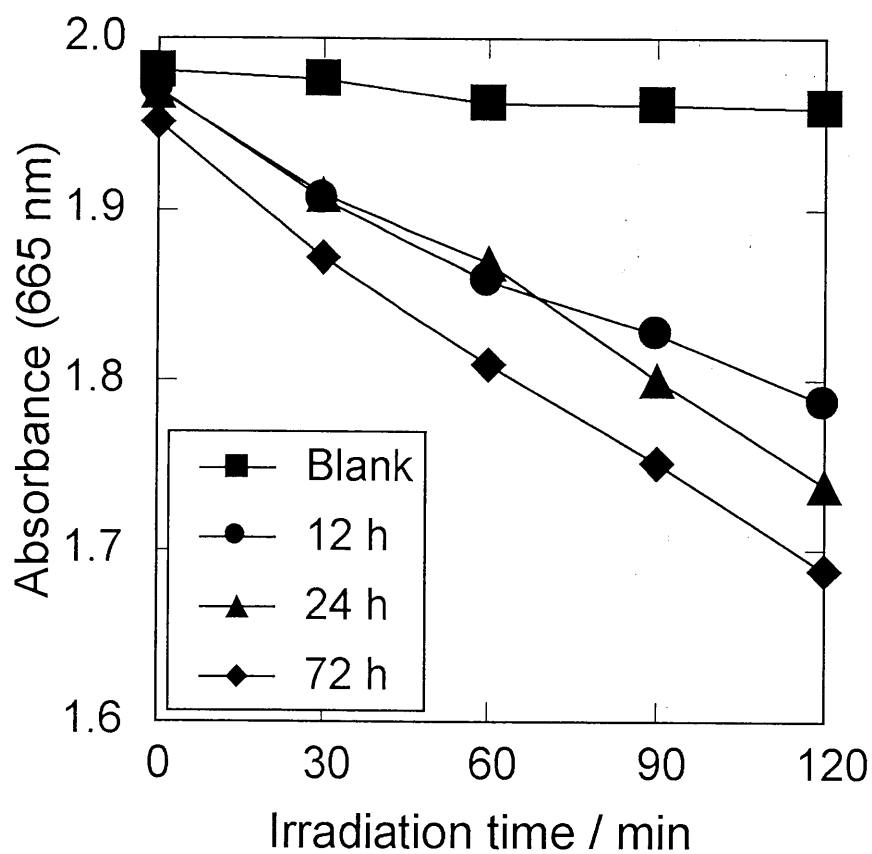


Fig.3.12. Irradiation time dependence of absorbance at 665 nm of MB solution immersed with and without  $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$ .

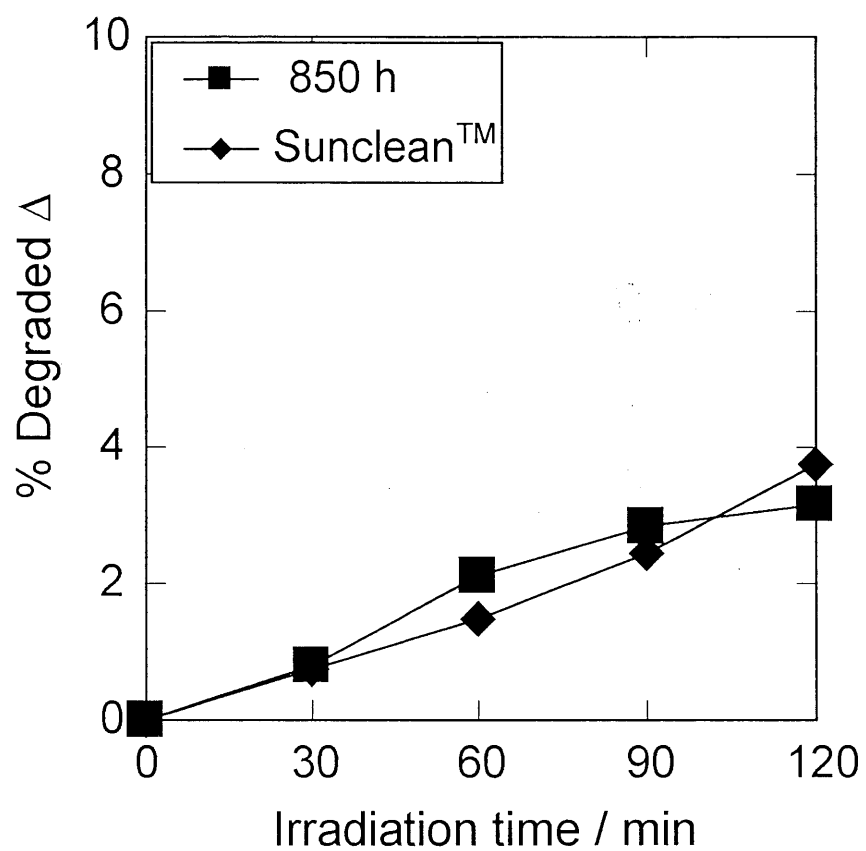


Fig.3.13. Effect of irradiation time of degradation of MB solution immersed with 74TP.



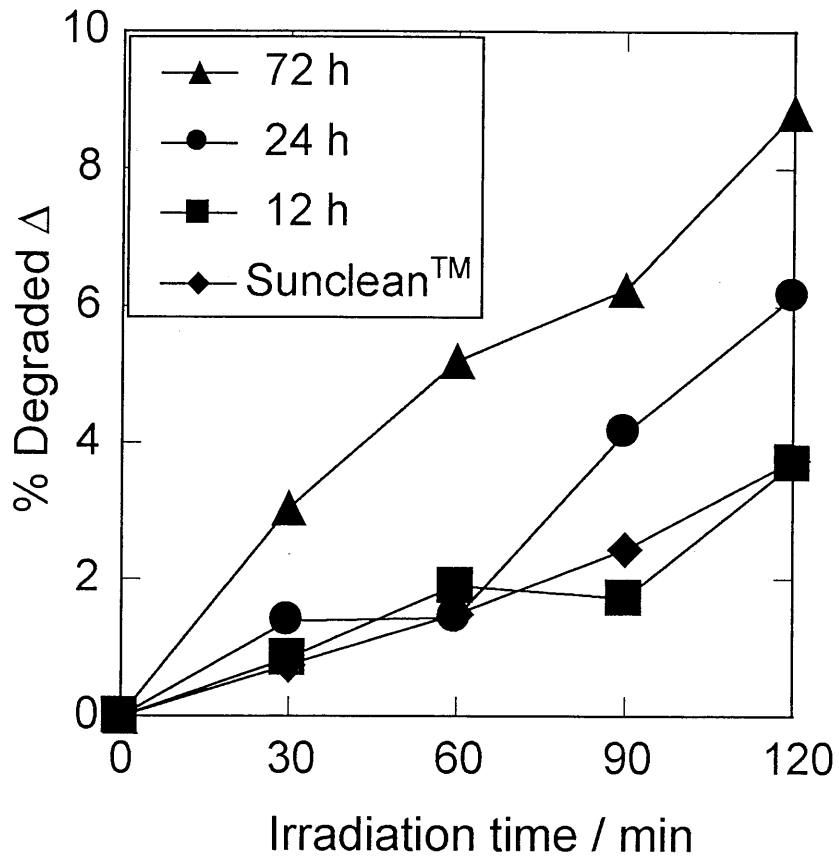


Fig.3.14. Effect of irradiation time of degradation of MB solution immersed with 3Li3Zn68TP.

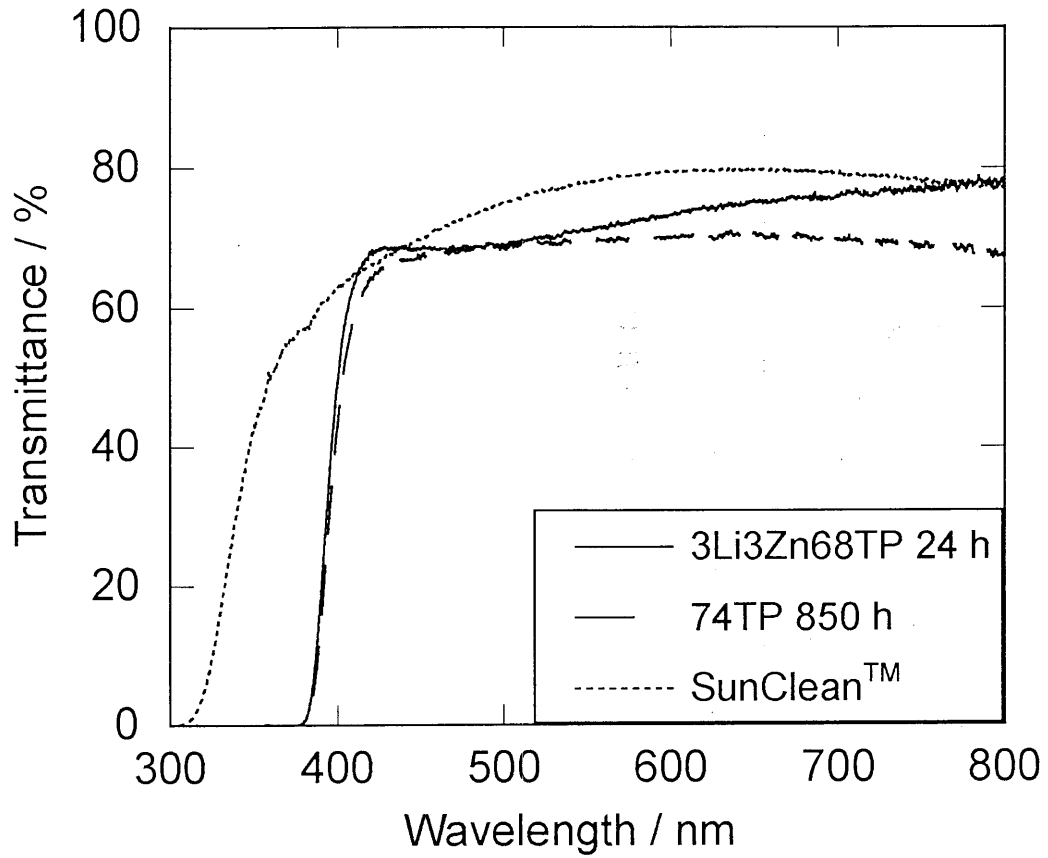


Fig.3.15. Optical transmittance spectra of 3Li3Zn68TP heat-treated at 550 °C for 24 h, 74TP heat-treated at 600 °C for 850 h and SunClean™.

## 第 4 章

### 総括

TiO<sub>2</sub> は紫外線を照射すると活性化し、強い酸化力と還元力により有機物質を水と二酸化炭素に分解する光触媒機能性と、優れたぬれ性を示す超親水性を示すことが知られている。この二つの性質を利用したセルフクリーニングガラスは建材用ガラスとして屋外で使われることが多く、窓ガラス、自動車のフロントガラスなどへの応用が期待されている。しかし、この特性を持たせるためにはガラスにコーティングをする必要がある。

本研究室では、酸化チタン高含有のチタノリン酸塩ガラスの透明化に成功し、高屈折率 ( $n_d = 1.82-1.96$ )、高分散 ( $\nu_d = 17.29-22.09$ )、軽量 ( $\rho = 2.83-3.03 \text{ g cm}^{-3}$ ) の環境調和型の光学ガラスであることが分かった。また、このガラスにセルフクリーニング特性を有することが分かった。しかし、市販のセルフクリーニングガラスに比べその特性は低く、更なる改良を必要であった。そこで本研究ではチタノリン酸塩ガラスを結晶化させることで、セルフクリーニング特性の向上とコーティングなしにセルフクリーニング特性を有するガラスの作製を目的とし、チタノリン酸塩ガラスの結晶化挙動の調査とセルフクリーニング特性の評価を行った。

第 2 章では(1)二成分チタノリン酸塩ガラスを結晶化させ、その結晶化挙動について考察した。(2)高い可視光透過性を有するガラス作製のための熱処理条件の探索とその結晶化挙動を調査し、次のような結論を得た。(1)二成分チタノリン酸塩ガラスを結晶化することによって、TiO<sub>2</sub>(アナターズ、ルチル)が析出するため、セルフクリーニング特性を有する結晶化ガラスの作製が可能であることが分かった。(2)高い可視光透過性を有する熱処理条件は 74TP では 600 °C、850 h、3Li3Zn68TP では 600 °C、850 h であることが分かった。また、この条件で熱処理を行なうと 74TP から TiO<sub>2</sub>(ルチル)が析出し、3Li3Zn68TP からは

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZn}(\text{PO}_3)_3$  が析出することが分かった。

第 3 章では第 2 章で作製した結晶化ガラスのセルフクリーニング特性の評価を行い、次のような結論を得た。(1) 74TP ガラスは熱処理時間が長い欠点があるため今後さらなる改良が必要であるが、600 °C、850 h 熱処理したサンプルは、セルフクリーニング特性に関して、市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ とほぼ同等の性能を示した。また、可視光領域での透過率も SunClean™ に近い値をとることができた。(2)  $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$  ガラスを 550 °C、24 h 熱処理することによって、セルフクリーニング特性に関して、市販のセルフクリーニングガラスである SunClean™ と同等の性能を示した。可視光領域での透過率も SunClean™ に近い値をとることができた。また、 $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$  ガラスを結晶化させたときに析出する  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  相にセルフクリーニング特性を有することが確認できた。(3) (1)、(2)より今回作製した中でセルフクリーニングガラスとして最も性能が高いものは  $3\text{Li}_3\text{Zn}_68\text{TP}$  ガラスを 550 °C、24 h 熱処理したサンプルであることが分かった。

## 謝辞

本研究を行うにあたり御指導、御教示をしていただきました三重大学大学院工学研究科の石原 篤教授、神谷 寛一名誉教授、那須 弘行助教授、橋本 忠範助手に深く感謝いたします。また XRD、SEM-EDX 測定を行うにあたり、快く御協力頂いた三重県科学技術振興センター工業研究部窯業研究室の新島 聖治氏に謝意を表します。また前年度まで事務をして頂いた宮嶋 景子さんに謝意を表します。最後に、本年度の事務をして頂いた鏡 佳苗さん、平成 16-18 年度までともに研究室に在籍した先輩方、後輩諸氏に感謝いたします。