

大学名	北海道大学		
University	Hokkaido University		
外国人研究者	シーラチャンデレン		
Foreign Researcher	Sheela Chandren		
受入研究者	大谷文章	職名	教授
Research Advisor	Bunsho Ohtani	Position	Professor
受入学部/研究科	触媒科学研究所		
Faculty/Department	Institute for Catalysis		

<外国人研究者プロフィール/Profile>

国 籍	マレーシア
Nationality	Malaysian
所属機関	マレーシア工科大学
Affiliation	Universiti Teknologi Malaysia
現在の職名	90 days
Position	Postdoctoral Fellow
研究期間	2015年9月1日～11月29日
Period of Stay	September 1-November 29, 2015
専攻分野	光触媒反応
Major Field	Photocatalysis



シーラチャンデレン/Sheela CHANDREN

<外国人研究者からの報告/Foreign Researcher Report>

①研究課題 / Theme of Research
(Described on a separate sheet)
②研究概要 / Outline of Research
(Described on a separate sheet)
③研究成果 / Results of Research
(Described on a separate sheet)
④今後の計画 / Further Research Plan
(Described on a separate sheet)

<受入研究者からの報告/Research Advisor Report>

①研究課題 / Theme of Research

別紙に記載

②研究概要 / Outline of Research

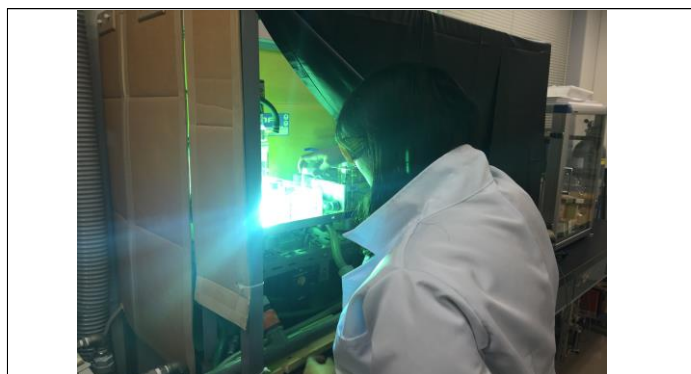
別紙に記載

③研究成果 / Results of Research

別紙に記載

④今後の計画 / Further Research Plan

別紙に記載



水銀灯による光触媒活性試験/Photocatalytic activity test  
using a mercury-arc irradiation system



走査型電子顕微鏡(SEM)による試料表面形状観察  
/Surface-morphology observation by scanning electron  
microscopy (SEM)

## **Final report**

Sheela CHANDREN

### **Theme of Research**

Photocatalytic degradation of air pollutants on stainless steel functionalized by titania prepared by Spray-ILGAR technique

### **Outline of Research**

Malaysia, being a developing country, has been trying to keep up with the technologically advanced nations in the world, such as Japan, USA, India, South Korea, Germany and China. As a consequence, road transportation, industrial activities, industrial biomass and others activities have been growing tremendously these few decades. These developments have resulted in a lot of environmental issues. In particular, the air quality in Malaysia has dropped significantly and this phenomenon has greatly influenced human health, especially the elderly and those with respiratory problems. The main causes of air pollution are fuel burning, factories, forest fires, slash and burn practice by farmer, peat fires, and so on. These factors have resulted in high carbon content in the air. Herein, an approach to functionalize metal surfaces (e.g. street light, pole, vehicles, door, gate, dustbin, *etc.*) with metal oxide composite by spray ion layer gas reaction (spray-ILGAR) and high voltage powder spray coating, in order to degrade and adsorb  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, VOC and other particulate matter, is proposed. These functionalization methods are not only simple but also highly durable.

Spray-ILGAR is an extension of the ion layer gas reaction (ILGAR) technique, which was developed and patented by the group of Professor Dr. Christian-Herbert Fischer at the Helmholtz-Zentrum Berlin for Materials and Energy in Berlin, Germany. ILGAR is a non-vacuum, thin-film deposition technique, which involves a sequential and cyclic process that enables the deposition of semiconductor thin films, mainly for (although not restricted to) photovoltaic applications, specially chalcopyrite absorber layers and buffer layers. This chemical process allows deposition of layers in a homogenous, adherent and mechanically stable form without using vacuum or high temperatures. It is a sequential and cyclic process which can be automated and scaled up.

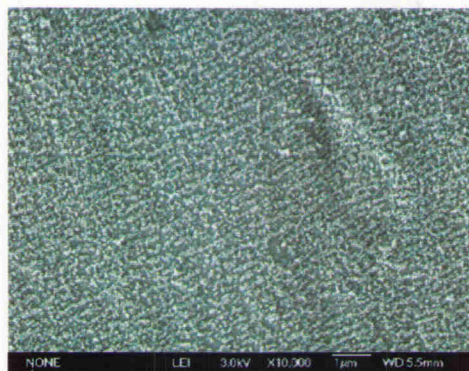
This method mentioned above have been utilized to prepare titania-based photocatalysts on stainless steel. The photocatalysts' preparation has already been carried out beforehand. However, due to the lack of facilities, certain characterizations and the photocatalytic testing could not be done. In Ohtani laboratory in Institute of Catalysis, Hokkaido University, the morphology of the prepared sample was determined using scanning electron microscopy (SEM) and also the photocatalytic activity in the photocatalytic decomposition of acetaldehyde has also been successfully carried out.

### **Results of Research**

For titania prepared on stainless steel using the Spray-ILGAR technique, the standard procedure is to use titania ( $\text{TiO}_2$ ) precursor of titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) in ethanol with the concentration of 6.83 mM, sprayed for 12 minutes with the temperature of  $460^\circ\text{C}$ . However, these samples were usually used for the preparation of solar cells and not as a photocatalyst. So in order to determine the best condition to prepare a sample with the best photocatalytic activity in the photocatalytic decomposition of air pollutants, the  $\text{TiO}_2$  on stainless steel was prepared with different concentrations of  $\text{TiO}_2$ -precursor, different temperatures and different duration of spraying time.

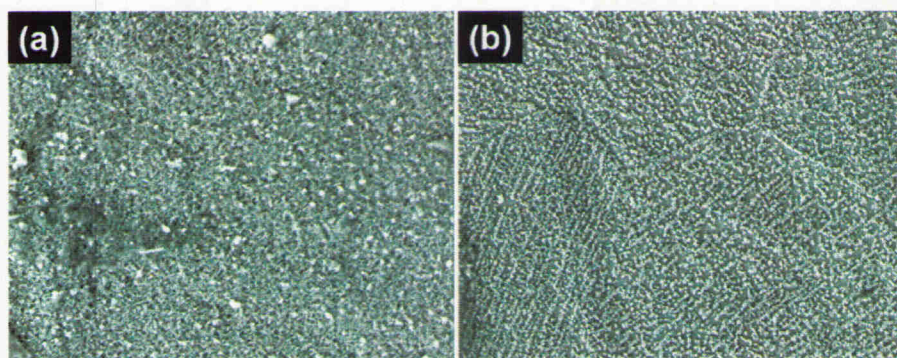


The SEM image in Figure 1 shows that the  $\text{TiO}_2$  was dispersed uniformly on top of the stainless steel. The layer of  $\text{TiO}_2$  was also very durable, as the attachment was very strong.



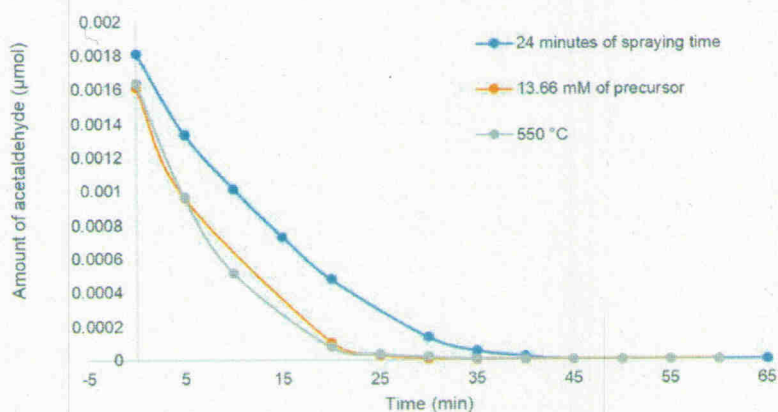
**Figure 1:** SEM image of  $\text{TiO}_2$  on stainless steel by Spray-ILGAR technique.

The concentration of the  $\text{TiO}_2$  on the stainless steel can easily be changed by changing the concentration of the  $\text{TiO}_2$ -precursor solution (titanium diisopropoxide bis (acetylacetone) solution). Higher concentrations will result in a more compact and dense layer (Fig. 2 (a)), while lowering the concentration of the precursor solution produces a less dense layer of  $\text{TiO}_2$  (Fig. 2 (b)). Some spaces can be seen in between the  $\text{TiO}_2$  particles when lower concentrations of  $\text{TiO}_2$  precursor was used (Fig. 2 (b)). Using different temperature did not change the distribution of the samples much.



**Figure 2:** SEM images of  $\text{TiO}_2$  on stainless steel using (a) higher concentration and (b) lower concentration of titanium diisopropoxide bis (acetylacetone) alcoholic solution.

The photocatalytic results of the samples with the highest photocatalytic activity are shown in Figure 3. The results showed that the samples can completely degrade acetaldehyde under UV irradiation. It was found that samples prepared with concentration of  $\text{TiO}_2$ -precursor of 13.66 mM, temperature of 550 °C and spraying time of 24 minutes showed the best results, requiring only 40 minutes to fully degrade 500 ppm of acetaldehyde.



**Figure 3:** Photocatalytic decomposition of acetaldehyde by using  $\text{TiO}_2$  on stainless steel prepared by Spray-ILGAR technique.

### Further Research Plan

The set-up of the photocatalytic decomposition of acetaldehyde will be attempted in the laboratory back in Malaysia. This set up can be used to carry out various gas phase reactions. Since the efficiency of this technique has been proven by the photocatalytic testing, this spray method will be attempted on a larger scale in order to be utilized on metal surfaces that can be used for the decomposition of air pollutants. Apart from that, it is also targeted that a journal publication will be made based on the results obtained from this attachment.



## 研究報告書

受入研究者： 大谷文章（北海道大学触媒科学研究所）

外国人研究者： Sheela CHANDREN

### 研究課題

スプレーILGAR法によりステンレス上に成膜した酸化チタンを用いる空气中汚染物質の光触媒分解（Photocatalytic degradation of air pollutants on stainless steel functionalized by titania prepared by Spray-ILGAR technique）

### 研究概要

マレーシアは発展途上国であり、日本やアメリカ、インド、韓国、ドイツ、中国などの国に技術的な遅れがないように努力している。このため過去数十年にわたって、自動車交通、工業生産、バイオマス利用をはじめとする活動が爆発的に成長してきた。このため、環境汚染が起こり、とくにマレーシアでは大気汚染が健康問題が深刻化して、健康に対する影響もでてきている。おもな原因は燃料消費、森林火災、焼き畑農業などであり、結果として大気中の炭素濃度が上昇してきた。

ひとつの対応策として、スプレーILGAR（spray ion layer gas reaction）法や高圧粉末スプレー法によって街路灯、自動車、ドア、門などの金属表面を金属酸化物複合体でコーティングし、大気中のSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、COやVOCなどを吸着して分解する方法がある。これらの方法は簡便でかつ耐久性が高いコーティングを得ることができる。

スプレーILGAR法はILGAR（spray ion layer gas reaction）法をもとに発展させた手法で、ドイツベルリンのHelmholtz-Zentrum Berlin for Materials and EnergyのChristian-Herbert Fischer教授のグループで特許化されている。ILGAR法は、真空を使うことなく、薄膜を調製できる手法で、太陽光発電素子に応用されてカルコパイライト層とバッファ層などの半導体薄膜の作製におもに利用されている。この化学プロセスをつかうと、均一で付着力が高く、機械的強度が高い薄膜を真空や高温を用いることなく調製可能である。また、連続工程で繰り返し処理が可能であるため、自動化やスケールアップもできる。

このスプレーILGAR法を使って酸化チタン系光触媒をステンレス上に成膜することを検討し、すでにこの光触媒の成膜ができています。しかし、外国人研究員が所属する大学においては装置が不足しており、薄膜の特性評価や光触媒活性試験ができなため、北海道大学触媒科学研究所の大谷教授の研究室において、走査型電子顕微鏡（SEM）による薄膜の表面形状観察とアセトアルデヒドを光触媒分解のモデル化合物とする光触媒活性試験を行うことを目的とする。

### 研究成果

光触媒活性が予測できないため、さまざまな条件のスプレーILGAR法によって酸化チタン薄膜を表面に成膜したステンレス板を調製したものをを用いた。

図1のSEM像に示すように、酸化チタン薄膜はいずれも均一にコーティングされていた。実際に、薄膜は非常に強固で付着力も高いことが確認された。



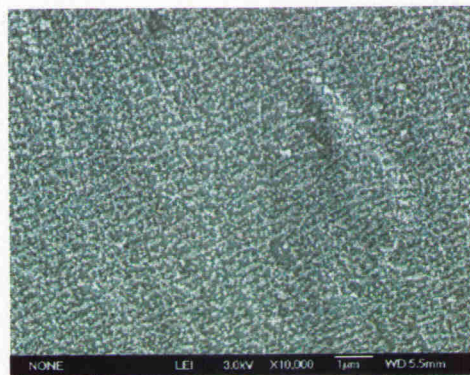


図1 スプレーILGAR法によってステンレス上に成膜した酸化チタン薄膜のSEM像

コーティングされた酸化チタン層の密度はスプレーILGAR法による酸化チタン前駆体 (titanium(IV) diisopropoxide bis(acetylacetonate) 溶液) の濃度を変化させることによって制御でき、高い濃度のものをつかうと緻密なものが (図2a) , 低濃度のものをつかうと粒子間に空隙があるやや低密度のものが得られる (図2b) ことがわかった。反応温度は表面形状にはほとんど影響をあたえなかった。

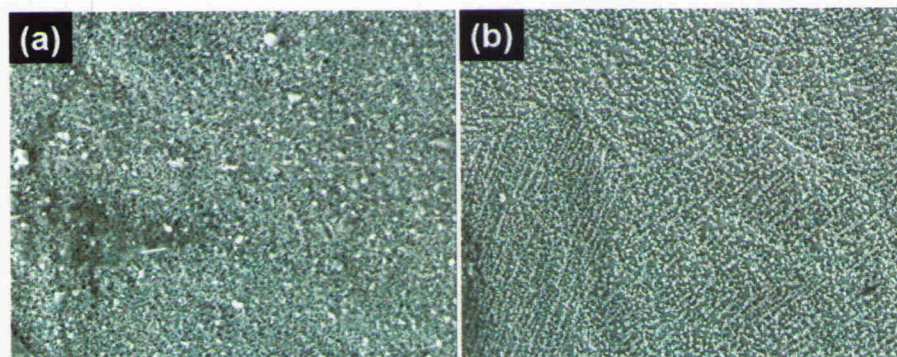


図2 高濃度 (a) および低濃度 (b) 前駆体 (titanium(IV) diisopropoxide bis(acetylacetonate)) のアルコール溶液を用いて調製した酸化チタン薄膜のSEM像

測定した結果、もっとも光触媒活性が高かった試料の測定結果を図3に示す。この試料を用いると最大40分程度の紫外光照射によってアセトアルデヒドを完全に分解できることがわかった。すなわち、酸化チタンの前駆体の濃度を13.66 mmol L<sup>-1</sup>, 反応温度550℃でスプレー時間を24分として調製したものは、500ppmのアセトアルデヒドを40分で完全に分解した。

外国人研究員のSheela CHANDREN氏は測定方法の習熟だけでなく、測定結果の解析についても高い能力を有しているが、今回の研究によって能力をさらに向上させ、広い知識を身につけたといえる。

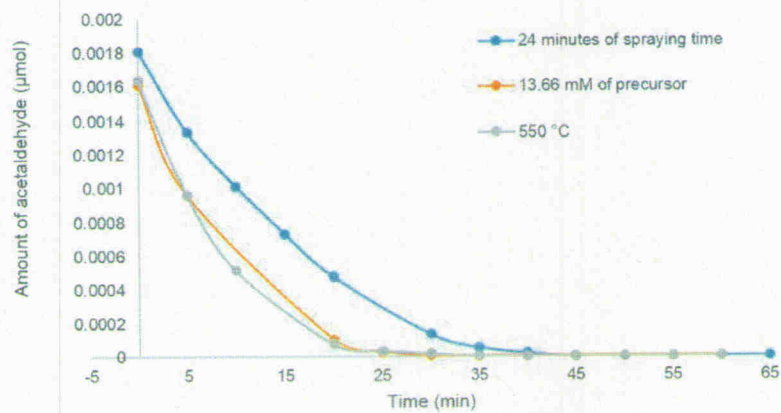


図3 スプレーILGAR法により調製した酸化チタン薄膜コートステンレスによるアセトアルデヒドの光触媒分解

#### 今後の計画

外国人研究者がマレーシアに帰国後、マレーシア工科大学において北海道大学で使用した光触媒試験装置を立ち上げ、アセトアルデヒド以外の大気汚染物質に対する活性試験を行う。この目的のために、受入研究室の技術的支援やマレーシア工科大学を訪問しての指導も計画している。また、今回の成果は論文として投稿することを予定している。