

チタニアによる環境調和型新機能性材料の開発 ～ 焼結温度による光触媒活性への影響～

素材開発室 吉田 浩之, 石川 宏美
化学環境室 小高 健二

Development of Advanced Environmentally Conscious Materials Using Titania ～ Effect of Sintering Temperature on Photocatalyst Activity ～

Hiroyuki YOSHIDA, Hiromi ISHIKAWA and Kenji ODAKA

チタニアを放電プラズマ焼結法により焼結し, 分光光度計によるバンドギャップ, SEMによる断面組織観察, 硬度計によるビッカース硬さ, メチレンブルーによる脱色特性について調査・検討した。その結果, 焼結温度973Kの条件で作製した焼結体が最も高い脱色特性を示した。

1. はじめに

近年, 急激に危機感と問題意識の高まっている生活環境問題に対し環境の保全, また環境浄化の技術が求められている。このため, 空気浄化, 水浄化, 抗菌, 防汚等の機能を備えるTiO₂光触媒が注目されており, 多孔質, ナノ化および複合化などによる高機能光触媒の研究・開発が盛んに進められている。一般にTiO₂は微粉末であるため実用的な観点から, 担体(基材)等への固定化が望まれる。TiO₂を接着剤により担体に固定することが多いが, 接着性の問題, 担持した光触媒によって担体や接着剤が分解劣化するといった問題, また薄膜であれば, 風化による剥離・脱落などの耐久性の問題などがある。フィルターなどへの応用が行われているが, アルミナ担体に担持するような方法が取られている。

本研究では, TiO₂粉末を出発原料として接着剤を使用せず, アルミナ担体を使用せずにTiO₂自身をバルク化するため, 放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: 以下SPSと記す)法を用いて, 光触媒機能を有する焼結体を作製し, 焼結温度による光触媒機能への影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料粉末および焼結装置

原料粉末に, 平均粒径7nmのアナターゼ型TiO₂粉末(石原産業㈱, ST-01)を用いて, 内径20mmのグラファイトダイに3g充填し, 圧力30MPa, 焼結温度773K~1173K, 保持時間3minの条件でSPS装置

(住友石炭鉱業㈱, SPA-1030)によりTiO₂光触媒焼結体を作製した。

2.2 TiO₂光触媒の評価

作製したTiO₂光触媒について, 目視およびSEMにより外観や構造を観察するとともに, XRDを用いて, Cu-K α , 30mA, 30kVの条件にて結晶構造を調べた。分光光度計を用いてバンドギャップの測定を行った。また機械的強度の評価としてビッカース硬さの測定を行った。

光触媒機能の評価として, JIS R 1703-2「光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法」を参考にして, 色素を光触媒表面に吸着させ, その脱色速度を測定する色素分解法を用いた。その際, 色素としてメチレンブルー(以下MBと記す)水溶液を用いた。評価試験に先立って, 底付円筒状の試験セル(内径20mm, 高さ50mm)内に洗浄されたTiO₂光触媒を置き, 3mlの吸着用MB水溶液53.4mM(=20ppm, ここでmM=mmol/l)をその上に注ぎ, 12時間暗所にて吸着を行った。その後評価試験を行うため, 7mlの試験用MB水溶液26.7mM(=10ppm)に入れ替え, ブラックライト蛍光灯(20W \times 2本)にて, 強度1mW/cm²

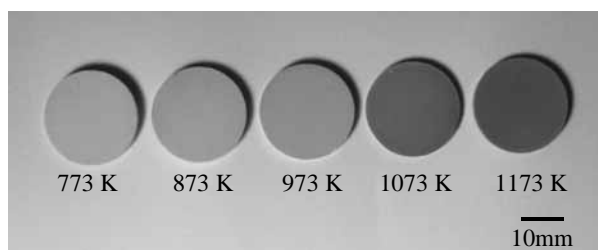


図1 TiO₂光触媒焼結体の外観写真

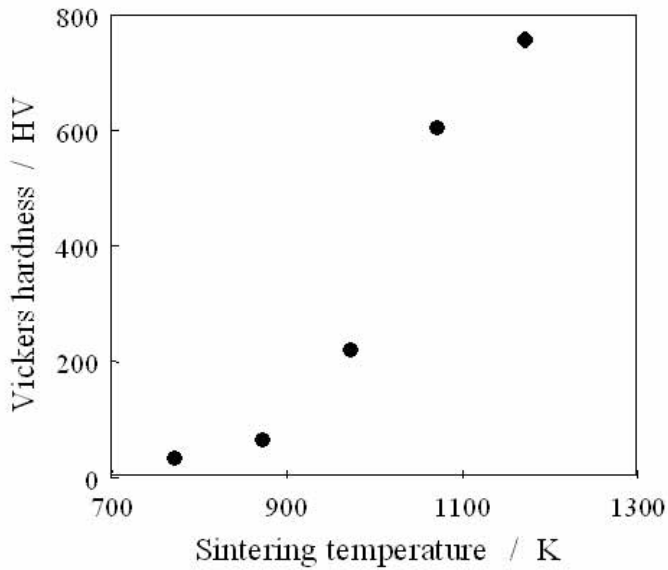


図2 焼結温度と硬さの関係

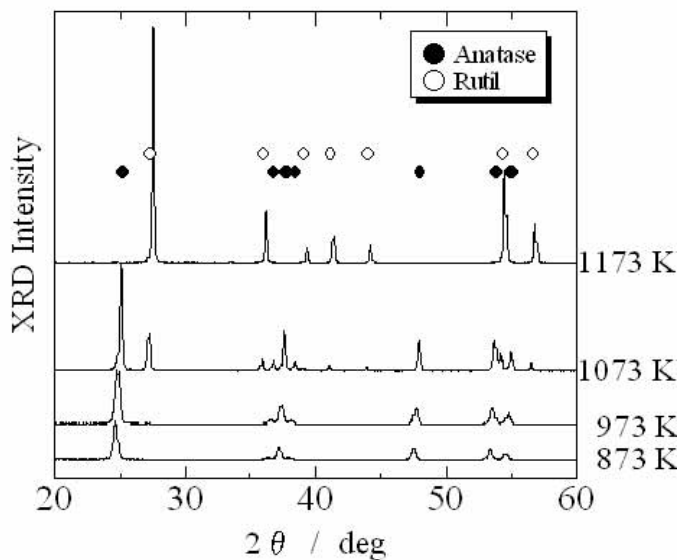


図3 焼結温度によるXRDパターン

の紫外線を照射し，1時間ごとに試験セルからMB水溶液を取り出し，分光光度計(株島津製作所,UV-240)により，波長660nmにおけるMB水溶液の吸光度を測定し，Beerの法則よりMB水溶液の濃度を算出した。また，その測定結果より，MBの拡散を無視できる反応律速となる直線領域で算出するため，評価試験開始後1時間までのデータを除き最小二乗法で時間 - MB濃度線図から求めた傾き k を分解速度係数とした。

3. 結果及び考察

3.1 外観観察

図1に焼結したTiO₂光触媒の外観写真を示す。773Kで焼結したTiO₂光触媒は白色であるのに対し，焼結温度の上昇に伴って，暗い色へと変化した。これは高温および真空雰囲気での焼結による還元の影響と思われる。

3.2 硬さ

図2はTiO₂光触媒の焼結温度に対するビッカース硬さの変化を示したものである。焼結温度の上昇とともに硬さ値も上昇する。873K以下の焼結温度では，十分に焼結されていないことがわかる。

3.3 結晶構造

図3は焼結温度ごとのXRD結果を示す。焼結温度873Kおよび973Kでは，アナターゼ単相であったのに対し，1073Kではアナターゼとルチルとの混合型，1173Kではルチルに相転移した。また焼結温度の上昇とともに，ピークがシャープになり結晶性が高くなっている。

3.4 組織観察

図4は，TiO₂光触媒の断面のSEM写真を示したものである。焼結温度873Kおよび973Kでは，留粒子径が数十nm程度であり，粉末粒子間にナノオーダーの微細孔が多数存在している。これに対

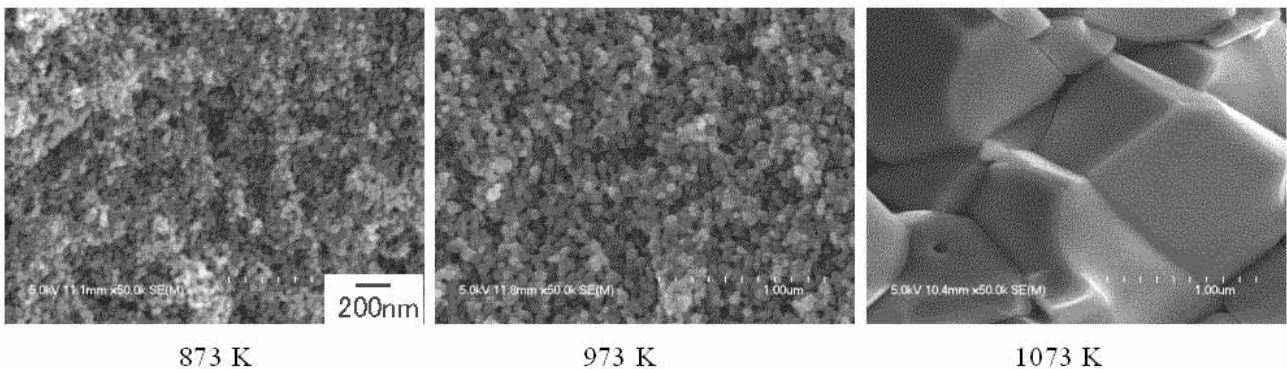


図4 TiO₂光触媒焼結体のSEM像

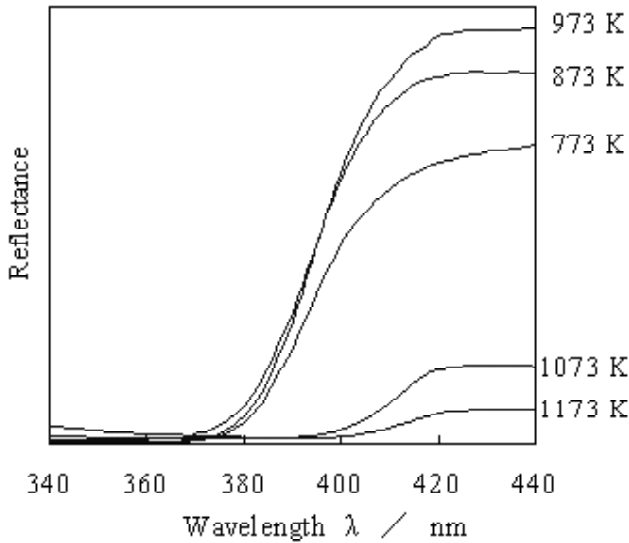


図5 焼結温度による反射率の変化

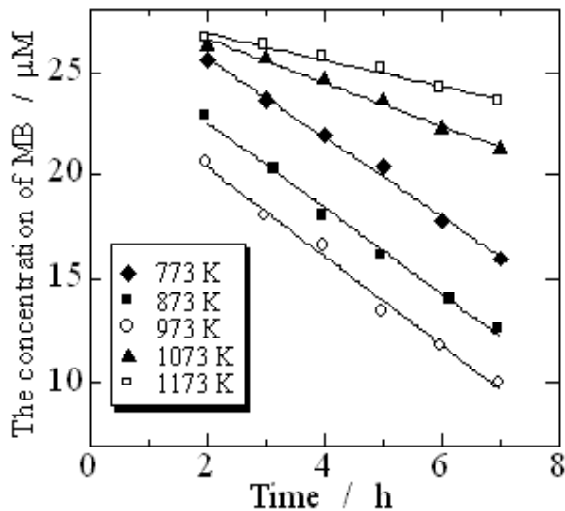


図6 UV照射によるMB水溶液濃度の変化

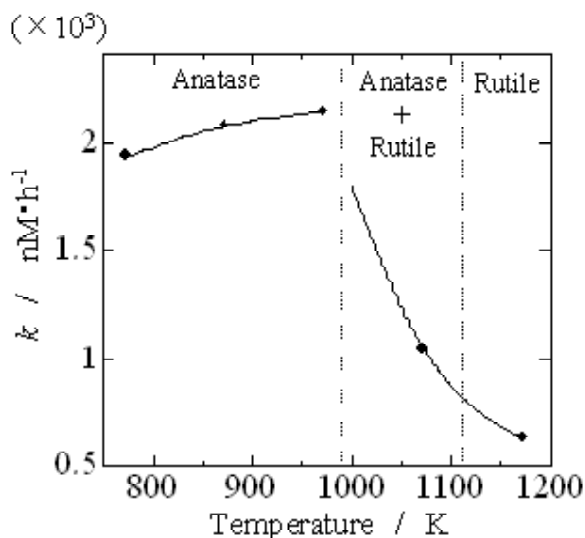


図7 焼結温度と分解速度係数との関係

し、1073Kになると一気に粒成長が進み1μm以上の粒子となった。

3.5 バンドギャップ

図5に分光光度計により相対拡散反射測定を行った結果を示す。973K以下の焼結温度では、バンドギャップがおおよそ380nm(=3.2eV)程度であるのに対し、1073Kおよび1173Kでは、おおよそ410nm(=3.0eV)となっている。このことから、アナターゼからルチルへ相転移したことがわかる。

3.6 光触媒機能

図6に、TiO₂光触媒の光触媒機能評価の結果を示す。どの試料も光触媒機能を発現した。焼結温度の高い1073K、1173KのTiO₂光触媒は、高い活性を示さなかったのに対し、973K以下で焼結した試料は、比較的高い触媒活性を示した。これはルチル・アナターゼ混合型およびルチル型に相転移したために1073K、1173Kの光触媒焼結体は973K以下での焼結に対し、光触媒活性が低くなったと考えられる。

図7に焼結温度と分解速度係数の関係を示す。この焼結温度773Kから973Kまでは単調に活性が高くなる傾向にあり、973K付近で極大値を持つ。その後、相転移した1073Kおよび1173Kでは活性が低下した。これは焼結温度の上昇とともに粒径の粗大化および表面積の減少が起こるのに対し、結晶性が高くなっているためその最適値として分解速度係数の極値が出現したものと考えられる。

4. まとめ

本研究ではSPS法によりTiO₂光触媒を作製しその特性評価を行った。その結果以下の結言が得られた。

- 1) SPS法により光触媒活性を持つ焼結体を作製できた。
- 2) SPS法による焼結においてTiO₂は焼結温度973Kから1173Kの間においてルチルへ相転移するとともに粒子が著しく粗大化する。
- 3) 焼結温度973K付近で活性の極大値を持ち、それを超える温度では活性が低下する。