

放電プラズマ焼結法を用いた安価な金属と二酸化チタンによる複合光触媒の開発

材料技術室 石川 宏美
プロジェクト推進室 大谷 大輔

Fabrication of Ti/TiO₂ Composite Photocatalyst by Spark Plasma Sintering and Investigation of its Characteristics

Hiromi ISHIKAWA and Daisuke OTANI

本研究では放電プラズマ焼結法(以下SPSと記す)により,Ti/TiO₂複合光触媒を作製した。原料粉末に,平均粒径7nmのTiO₂粉末(ST-01, 石原産業株式会社)と純度99.8%で平均粒径35 μm のTi粉末を用いた。焼結は圧力30MPa,加熱速度100K/minで973Kまで昇温させ,3min保持の条件で行った。作製した複合光触媒については,SEMにより複合状況を調べるとともにXRDを用いて結晶構造を調べた。また光触媒機能の評価は,メチレンブルー(以下MBと記す)水溶液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。本研究の結果,複合光触媒の外観色はTiを添加していないTiO₂光触媒は白色であったのに対し,Tiの添加量の増加に伴って,暗い金属光沢のある色へと変化した。また,0~5wt%Ti添加の複合光触媒はアナターゼが支配的な結晶構造であったのに対し,10wt%Ti添加の複合光触媒はルチル・アナターゼ混合型であった。さらに光触媒機能は,1wt%Ti添加した複合光触媒が最も高い機能を発現した。

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¹⁻⁵⁾。複合化による高機能化においては,PtやAgなどの金属との複合光触媒が多岐に渡って報告されているが,大変高価な金属が使用されており広範な使用は難しい^{6,7)}。本研究では,実用的な観点からTiO₂ナノ粉末を出発原料として,より安価な複合光触媒の作製を行った。複合には,放電プラズマ焼結(以下SPSと記す)法を用いて複合光触媒を作製し,その結晶構造,表面形状および光触媒機能を解析するとともに,Ti粉末の添加量による光触媒機能への影響について検討した。

2. 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粉末とTi粉末(純度99.8%, 平均粒径35 μm)を用

いた。Ti粉末の添加量を0, 1, 3, 5および10wt%にして粉末を秤量しロータリーミキサーにて混合した。混合粉末を,内径φ20mmのグラファイトダイに3g充填し,圧力30MPa,焼結温度973K,保持時間3minの条件でSPS装置(住友石炭鉱業株, SPA-1030)によりTi/TiO₂複合光触媒焼結体を作製した。この装置の特徴は,圧粉粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し,火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電解拡散など効果的に応用することで,従来よりも短時間,低温度で焼結が可能とする新しい焼結法である^{8,9)}。

2.2 複合光触媒の評価

作製した複合光触媒についてSEMにより複合状況を調べるとともに,XRDを用いて結晶構造を

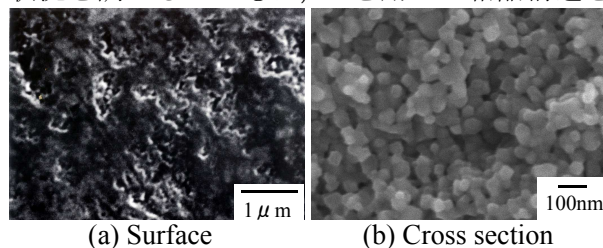


Fig.1 SEM micrographs of 0wt%Ti compact. (Secondary electron images)

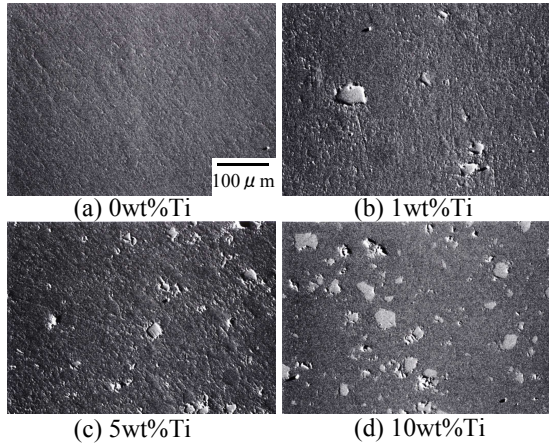


Fig.2 SEM micrographs of the composite compacts.
(Backscattered electron images)

調べた。光触媒機能の評価として、光触媒製品フォーラム「光触媒製品における湿式分解性能試験方法¹⁰⁾」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)内に洗浄された複合光触媒焼結体を置き、吸着用MB水溶液(20ppm, 3ml)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、試験用MB水溶液(10ppm, 7ml)に入れ替え、ブラックライト蛍光灯(20W×2本)にて、強度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 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¹¹⁾、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. 結果および考察

3.1 表面観察

Fig. 1は、0wt%Tiの光触媒焼結体の表面写真と、断面写真を示したものである。同図(a)の表面写真から表面には凹凸があり、空孔が多数存在していることがわかる。また同図(b)の破断面写真から、粒子径は数十nm程度であり、急激な粒

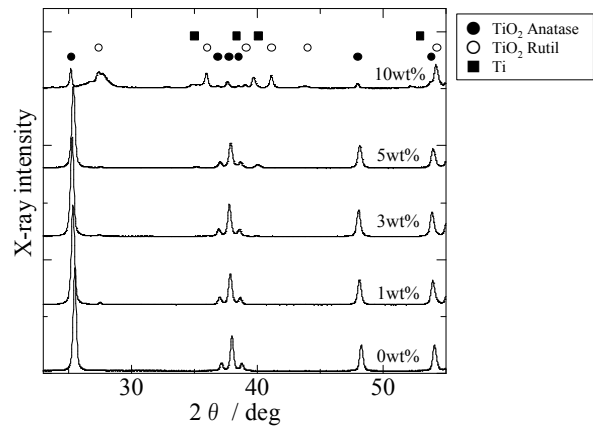


Fig.3 XRD patterns of the composite compacts

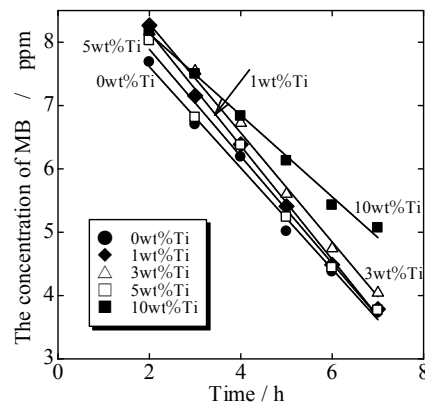


Fig.4 Changes of MB solution concentration with UV irradiation.

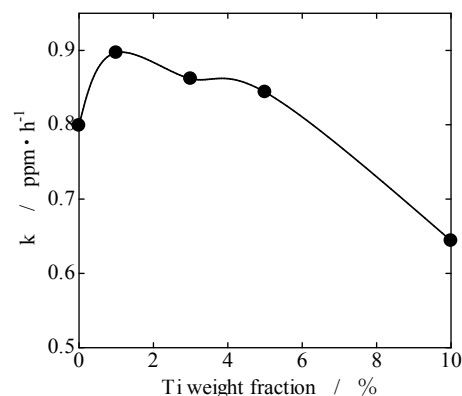


Fig.5 Relationship between Ti weight fraction and decomposition speed coefficient.

成長は進んでおらず小さな粒子状態で焼結していることを確認した。また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とがわかった。

Fig. 2に複合光触媒焼結体の組織を示す。Tiを添加したのものには、白色のTi粒子が分散された状態で点在しており、これにより本作製プロセスで良好な分散状態のTi/TiO₂複合光触媒焼結体が作製できたことを確認した。

3. 2 結晶構造

Fig. 3は、焼結した複合光触媒のXRD結果を示したものである。0~5wt%Tiを添加した複合光触媒は、アナターゼが支配的な結晶構造であることがわかる。10wt%Tiを添加した複合光触媒はルチル・アナターゼ混合型となっている。Tiの添加量の増加にともなって、回折ピークはブロードになるとともに、それぞれ低角側にシフトしている。これは不均一歪みを受けることでピーク幅が広がり、格子面間隔が広がることでピーク位置がシフトしているものと考えられる¹²⁾。このことについてTiの一部が影響していることは疑いないが、Tiの添加によりアナターゼからルチルへの変態を促進させているのか、アナターゼの酸素原子と添加したTiとの反応によりルチルが現れたものなのかは今後の課題として残されている。

3. 3 光触媒機能

Fig. 4に複合光触媒の光触媒機能評価結果を示す。いずれの試料も、光触媒活性を発現していることがわかる。10wt%Tiを添加した複合光触媒は、XRD結果からアナターゼ単相ではなく、ルチルとの混合となり、またFig. 3の結果から結晶化度が低下していることが、光触媒活性の低下の原因となったのではないかと考えられる。

Fig. 4の光触媒機能評価の結果から求めた分解速度係数 k とTiの添加量との関係をFig. 5に示す。光触媒機能は1wt%Ti添加した複合光触媒が最も高い活性を示していることがわかる。Tiの添加量が1wt%以上となると、その増加量に伴って光触媒活性は低下している。これらの現象は、TiO₂より仕事関数の大きなTiとの複合で、励起された電子が金属側へ移動することによって電荷分離¹³⁾が起これ、機能の向上が図れたと考えられる。またTiの添加量の増加に伴い、焼結体表面での光触媒活性のあるTiO₂が相対的に減じ、

機能の低下につながったと推測される。

4. 結言

本研究では放電プラズマ焼結法により、Ti/TiO₂複合光触媒を作製し、特性評価を行なった。その結果は以下とおりである。

- (1) SPS法を用いて、Tiを添加しTi/TiO₂複合光触媒焼結体を作製するプロセスを確立した。
- (2) 0~5wt%Ti添加の複合光触媒はアナターゼが支配的な結晶構造であったのに対し、10wt%Ti添加の複合光触媒はルチル・アナターゼ混合型のものとなった。
- (3) 光触媒機能について、1wt%Ti添加した複合光触媒が最も高い機能を発現した。

参考文献

- 1) A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *C. R. Chimie*, 6, 2006, pp. 750-760.
- 2) B. Ohtani, "Photocatalysis as an Environmentally Benign Technology", *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 57, 12, 2006, pp. 66-71.
- 3) R. Acosta, A. I. Martinez, A. A. Lopez and C. R. Magana., "Titanium dioxide thin films: the effect of the preparation method in their photocatalytic properties", *Journal of Molecular Catalysis A*, Chemical 228, 2005, pp. 183-188.
- 4) A. Nakajima, N Hayashi, Y. Taniguchi, Y. Kameshima and K. Okada, "Effect of vacuum ultraviolet light illumination on the crystallization of sol-gel-derived titanium dioxide precursor films", *Surface and Coatings Technology*, Chemical 192, 2005, pp. 112-116.
- 5) T. Docters, J. M. Chovelon, J. M. Herrmann, J. P. Deloume, "Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron", *Applied Catalysis B*, Environmental 50, 2004, pp. 219-226.
- 6) C. Young, T. M. Lim, K. Chiang, J. Scott, R. Amala, "Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide", *Applied Catalysis B*, Environmental 78, 2008, pp. 1-10.

- 7) C. H. Li, Y. H. Hsieh, W. T. Chiu, C. C. Liu, C. L. Kao, "Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts", *Separation and Purification Technology*, 58, 2007, pp. 148-151.
- 8) R.S. Dohedoe, G.D. West, M.H.Lewis "Spark Plasma Sintering of Ceramics" , *Bulletin of E CerS*, 1, 2003, pp. 19-24
- 9) M. Tokita "Development of Hardware and Software for Spark Plasma Sintering (SPS) Technology" , *Journal of high temperature society*, 31, 4, 2005, pp.215-224.
- 10) 光触媒製品フォーラム技術部会 規格化委員「光触媒製品における湿式分解性能試験法」, 光触媒製品フォーラム発行, pp.1-18.
- 11) 松飛浩樹, 「光触媒のセルフクリーニングの評価法」工業材料(日刊工業新聞社), 51, 7, 2003, pp. 26-27
- 12) 早稲田嘉夫, 松原英一郎, 「X線構造解析」(内田老鶴圃), 1998, pp.123.
- 13) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama "The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts" *Chemical Physics Letters*, 106, 1984, pp.128-131.