

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 ～Ti/TiO₂およびCu/TiO₂光触媒焼結体の作製とその特性評価～

材料技術室 石川 宏美,
プロジェクト推進室 大谷 大輔, 吉田 浩之

Development of Low Price Metal and TiO₂ Composite photocatalyst by using Spark Plasma Sintering

～ Fabrication of Ti/TiO₂ and Cu/TiO₂ Composite Photocatalyst and Investigation of its Characteristics ～

Hiromi ISHIKAWA, Daisuke OTANI and Hiroyuki YOSHIDA

放電プラズマ焼結法により、Ti/TiO₂及び複合光触媒を作製し光触媒評価を行い、Tiの添加量による光触媒活性への影響について検討を行った。その結果、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、TiO₂に関する研究・開発は光触媒、ガスセンサー、太陽電池など¹⁻⁹⁾幅広く行われている。その中、TiO₂光触媒については、多孔質、ナノ化および複合化などによる高機能化光触媒の研究・開発が盛んに進められている。一般に微粉末であるTiO₂は実用的に使用するためには、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、接着性や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。フィルターなど製品への応用では、アルミナ担体に担持するような方法が取られている^{10,11)}。一方、更なる高機能化のために、複合効果を利用した研究が進められている。例えば、吸着材をTiO₂と複合することにより、大気中または液体中において有機物質の高い分解率が得られている^{12,13)}。また、より広い波長領域を利用するため、TiO₂/CdS、またはTiO₂/WO₃のように半導体を複合することによる可視光に対する応答化が報告されている^{14,15)}。PtやAgのような貴金属をTiO₂に担持することによる高機能化が進められている^{16,17)}。これらの手法による高機能化のメカニズムは、担持した金属が励起電子のシンクとして作用し、電子と正孔との再結合を起りにくくなるためであるとされている¹⁸⁾。しかしながら、非常に高価な金属が使用され

ておりコスト面から考えた場合、広範な使用は難しいという問題点がある。本研究では、TiO₂ナノ粉末を出発原料として接着剤やアルミナ担体を使用せずにTiO₂のみでバルク化するため、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering, 以下SPSと記す)法を用いて、TiO₂光触媒を作製し、焼結温度による光触媒機能への影響に検討した。その最適な焼結温度条件をもとに、実用的な観点からより安価な複合光触媒の作製を目的に、Ti/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒を作製し、その結晶構造、表面形態および光触媒機能を解析することによりTiまたはCu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. 実験方法

2.1 原料粉末とSPS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), 平均粒径35μm, 純度99.8%のTi粉末および平均粒径30μm, 純度99.9%のCu粉末を用いた。TiまたはCu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約10rpm, 24hの条件で混合した。混合粉末を内径φ20mmのグラファイトダイに3g充填し、焼結温度973K, 圧力30MPa, 保持時間3minの条件でSPS装置(住友石炭鉱業㈱, SPA-1030)によりTi/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒を作製した。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。図1に、SPS焼結のプロセス基本構成図を示す。

2.2 複合光触媒の評価

作製したTiO₂光触媒は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 株式会社日立製作所S-4700) により構造を観察するとともに、X線回折装置 (XRD, JEOL, JDX-3530) を用いて、Cu-K α , 30mA, 30kVの条件にて結晶構造の解析を行った。光触媒機能の評価として、JIS R 1703-2¹⁹⁾ を参考に、色素を光触媒表面に吸

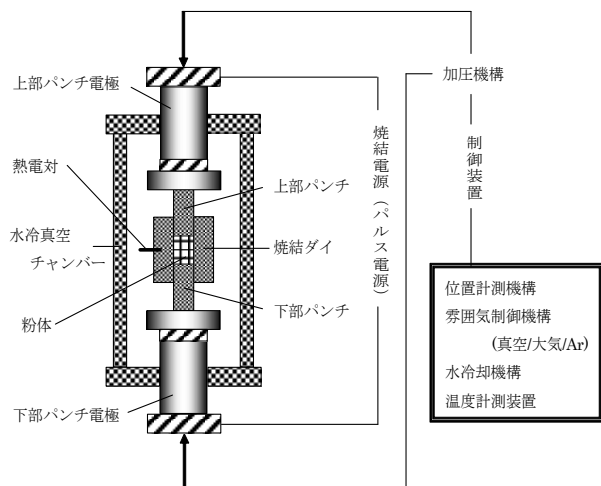
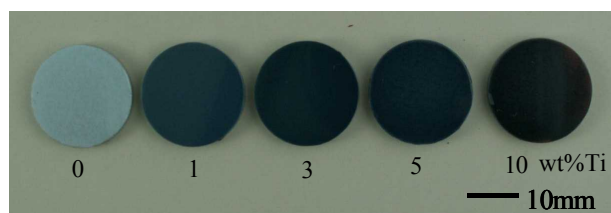
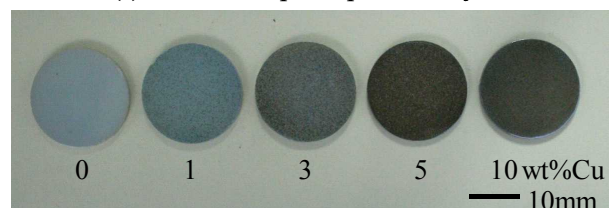


図1 SPSの構成図



(a) Ti/TiO₂ composite photocatalyst.



(b) Cu/TiO₂ composite photocatalyst.

図2 複合光触媒の外観写真 (焼結温度973K)

着させ、その脱色速度(分解速度)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)内に洗浄したTiO₂光触媒(円板状焼結体)を置き、53.4mM(=20ppm, ここでmM=mmol \cdot I⁻¹)の吸着用MB水溶液を3mI注ぎ、12h暗所にて吸着を行った。その後評価試験を行うため、26.7mM(=10ppm)の試験用MB水溶液(7mI)に入れ替え、ブラックライト蛍光灯(20W \times 2本)にて、サンプル表面において強度1mW/cm²の紫外線を照射し、1hごとに試験セルからMB水溶液を取り出し、分光光度計(株式会社島津製作所, 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²⁰⁾、評価試験開始後1hまでのデータを除き最小二乗法で求めた傾きkを分解速度係数とした。

3 実験結果および考察

3.1 Ti/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒

図2(a)はTi/TiO₂複合光触媒の外観写真を、図2(b)はCu/TiO₂複合光触媒の外観写真をそれぞれ示したものである。TiまたはCuを添加していないTiO₂光触媒は白色に近い色であるのに対し、複合光触媒の外側の色はTiまたはCuの添加量を増やすにつれて、白から均一に暗い金属光沢のある色へ変化した。いずれも一様な色調をしておりロータリーミキサーにより均一に混合および焼結したことを確認した。

3.2 複合光触媒の組織と結晶構造

図3は複合光触媒の組織を示したものである。TiまたはCuを添加したものには、白色のTi粒子またはCu粒子が分散した状態で点在しており、これにより本作製プロセスにより一様に分散したTi/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒が作製できた。図4はTi/TiO₂複合光触媒におけるTiO₂マトリックスとTi粒子との界面のSEM像を示したものである。TiO₂とTi粒子が結合していることがわかる。また界面において、およそ1 μ mの厚さの界面層が形成されている。図5は界面部分のEPMAによる面分析の結果で、同図(a), (b)および(c)にそれぞれ組成

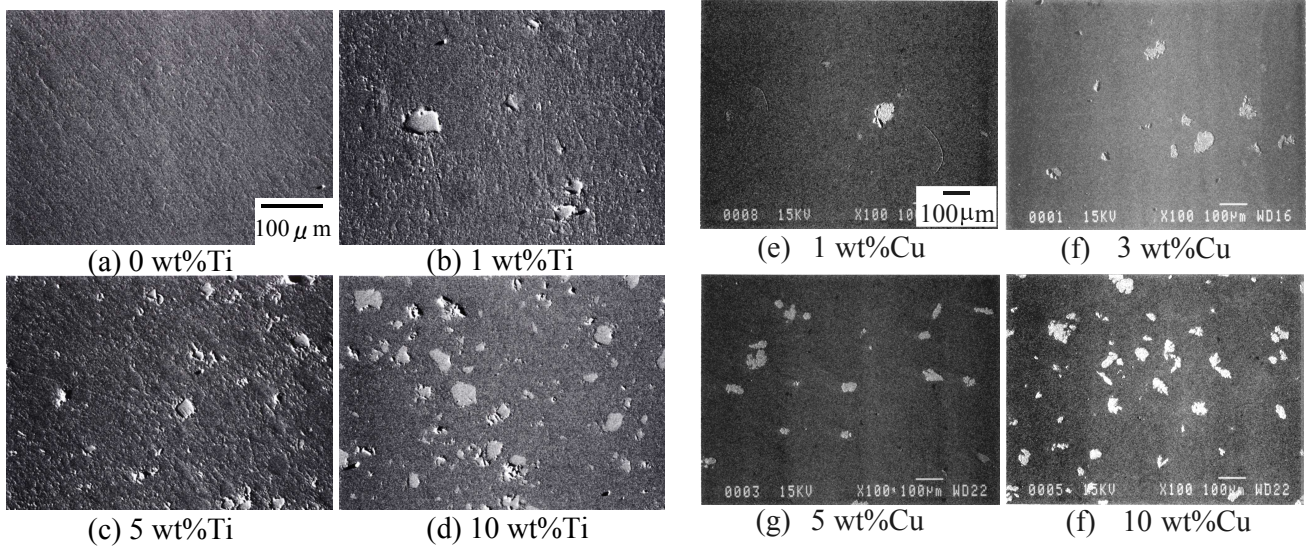


図3 複合光触媒の組織 (SEM)

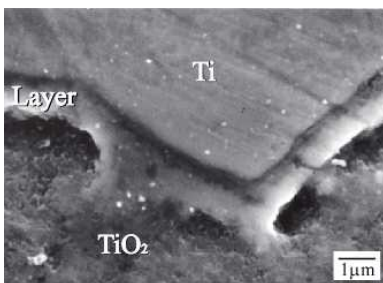


図4 3wt%Ti複合光触媒の界面部拡大写真 (SEM)

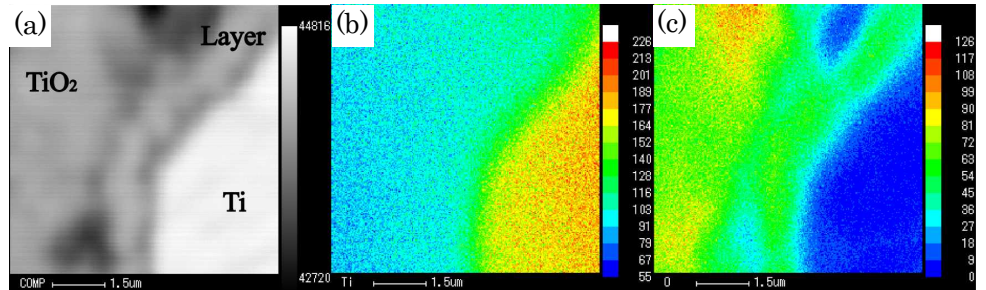


図5 1wt%Ti複合光触媒のEPMA分析結果
(a)組成像 (b)Tiの分布 (c)Oの分布

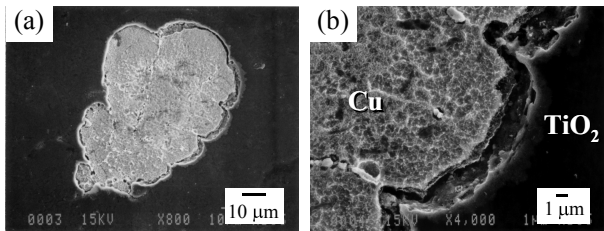


図6 3wt%Cu複合光触媒の界面部拡大写真

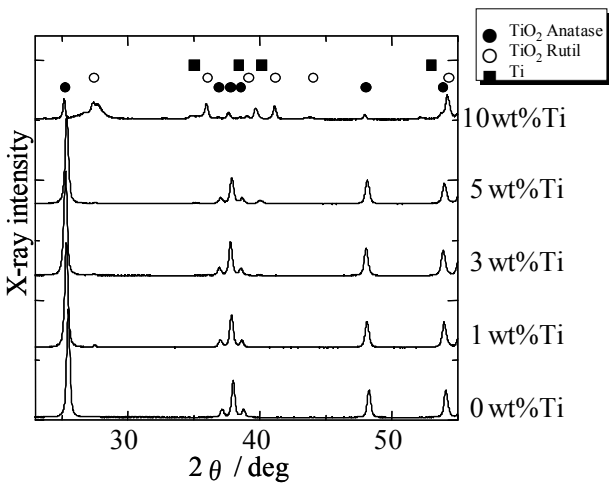


図7 Ti/TiO₂複合光触媒のXRDパターン

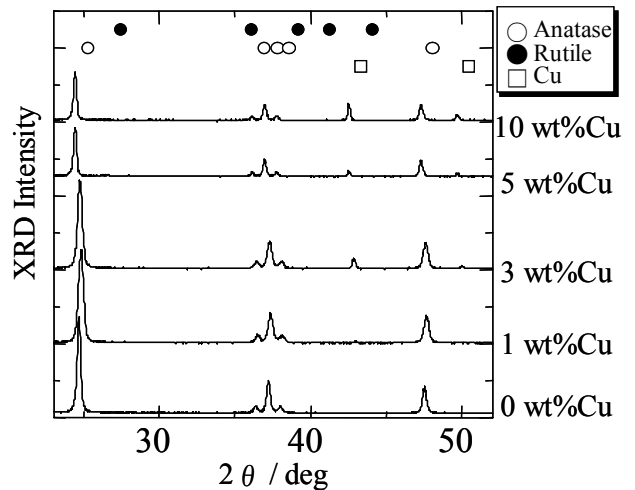


図8 Cu/TiO₂複合光触媒のXRDパターン

像, Tiの分布およびOの分布を示したものである。同図(c)よりTi粒子の周囲を取り囲む界面層と対応してOが分布している。このことから界面層は、Tiの酸化層であると推測される。図6はCu/TiO₂複合光触媒におけるTiO₂マトリックスとCu粒子との界面のSEM像を示したものである。TiO₂とCu粒

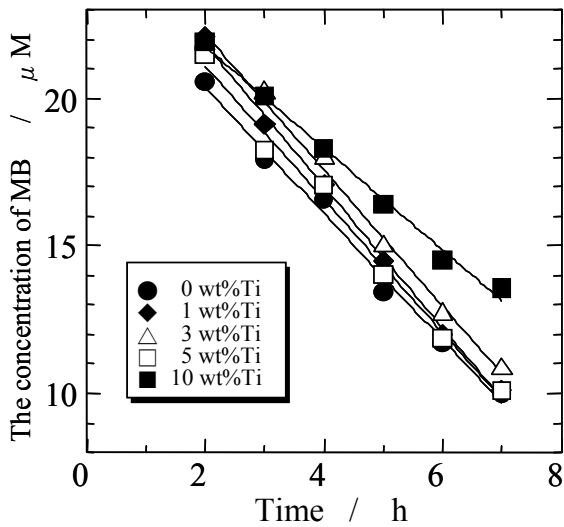


図9 Ti/TiO₂複合光触媒の UV照射によるMB水溶液濃度の変化

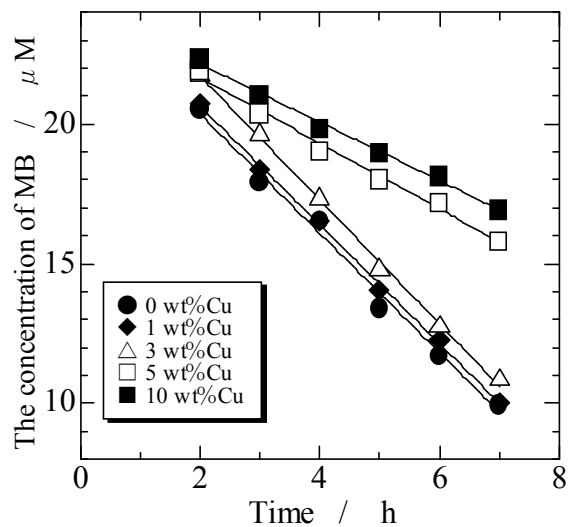


図10 Cu/TiO₂複合光触媒の UV照射によるMB水溶液濃度の変化

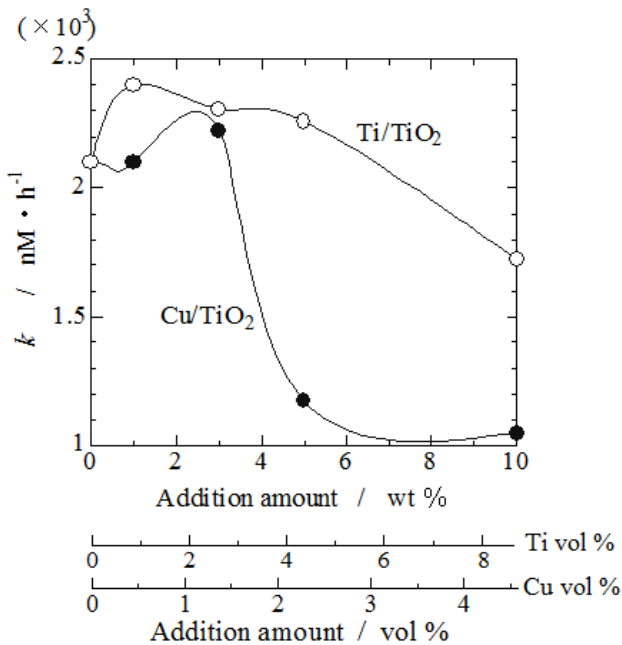


図11 Ti, Cuの添加量と分解速度係数の関係

子との界面で完全に複合しておらず間隙が存在することがわかる。これは熱膨張率が顕著に異なるために間隙ができたと考えられる。

図7および図8は、それぞれTi/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒のXRD結果を示したものである。図7から、0~5wt%Tiを添加した複合光触媒の結晶構造はアナターゼ型を示しているのに対し、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。図5および図6の結果を総合するとTi粒子の周囲に観察された層がTiO₂ルチル型ではないかと思われる。Tiの添加量の増加に伴って、相対的にルチルの面積が増加しXRDでピークが現れたのではないかと考えられる。一方、

Cu/TiO₂複合光触媒では、図6に示したように界面層を形成していないため、ルチル型や銅の酸化物の結晶構造は現れない。

3.3 複合光触媒の光触媒機能

図9および図10はそれぞれTi/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒のMB水溶液濃度とUV照射時間との関係を示したものである。図9から、いずれのTi/TiO₂複合光触媒においてMB水溶液の脱色があり、光触媒活性が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図7のXRD結果から結晶性が悪くなっており、これにより光触媒活性が低下したのではないかと考えられる。また、図10から、同様にいずれのCu/TiO₂複合光触媒において光触媒活性が発現している。5wt%Cuおよび10wt%Cuを添加した複合光触媒は、それ以下の添加量の複合光触媒と比較して、活性が低いものであった。この場合も、前述したTi/TiO₂複合光触媒と同様に図8のXRD結果からアナターゼの結晶性が悪くなっている。このことに起因したのではないかと考えられる。

図11は、図9および図10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およびCuの添加量との関係を示したものである。Ti/TiO₂複合光触媒の場合では、光触媒機能は1wt%Ti(≒1vol%Ti)が最も高い活性を示している。Tiの添加量が1wt%以上になると、その添加量に伴って光触媒活性は低下する。1~5wt%Tiを添加した複合光触媒は、Tiを添加しないものに比べて活性が高いが、10wt%Tiを添加した複合光触媒は、添加なしのものに比べて活性が低い。Cu/TiO₂複合光触媒

について、光触媒活性は3wt%Cu(≒1vol%Cu)までCuの添加量の増加に伴って高くなるが、それ以上の添加では低下した。1~3wt%Cuを添加した複合光触媒は、Cuを添加していないものに比べて活性が高いが、5~10wt%Cuを添加した複合光触媒は、添加していないのものに比べて活性が低くなっている。これらの減少はTiO₂より仕事関数の大きなTiおよびCuとの複合により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²¹⁾が起これ、機能の向上が図れたと考えられる。一方、金属の添加量の増加に伴い、表面での光触媒活性のあるTiO₂の面積が相対的に減じ、機能の低下につながったと推察される。

また、添加金属の仕事関数が大きくなるほど活性が向上するという²¹⁾報告がある。Tiの仕事関数(4.33eV)はCuの仕事関数(4.65eV)より小さいにも関わらず本研究では高い活性を示した。これは、図6から、CuとTiO₂との界面は十分に結合しておらず、電荷の分離が良好に発生しなかったためと考えられる。このため、相対的にTi/TiO₂複合光触媒が良好な光触媒活性を実現したと考察される。

このことから、極めて高価なPtやAgといった貴金属を使用せずとも光触媒活性を向上可能であることが示された。

4 まとめ

本研究では、放電プラズマ焼結法により、TiO₂光触媒、Ti/TiO₂およびCu/TiO₂複合光触媒の作製し、その特性評価を行った。その結果は以下の通りである。

- 1) Tiを添加した複合光触媒のTiO₂の結晶構造について、0~5wt%Ti添加の複合光触媒はアナターゼ型であったのに対し、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。一方、Cuを添加した複合光触媒におけるTiO₂の結晶構造は、添加量によらずアナターゼ型となった。
- 2) 複合光触媒の光触媒機能について、Ti/TiO₂とCu/TiO₂複合光触媒ともに、金属の添加量に従って活性が高くなりおよそ1vol%で最大値を示し、それ以上の添加では活性は低下する。

文 献

- 1) A. Fujishima, X. Zhang : "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches",

C. R. Chimie , 6 (2006) 750-760.

- 2) B. Ohtani : "Photocatalysis as an Environmentally Benign Technology", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 57, 12 (2006) 872-877.

- 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) 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) 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) 219-226.

- 6) Ibrahim A. Al-Homoudi, J.S. Thakur, R. Naik, G. W. Auner and G. Newaz : "Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: Film thickness, substrate and temperature effects", Applied Surface Science, 253 (2007) 8607-8614.

- 7) M. Rusop, X. M. Tian, S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno : "Photoelectrical properties of pulsed laser deposited boron doped p-carbon/n-silicon and phosphorus doped n-carbon/p-silicon heterojunction solar cells", Solar Energy, 78 (2005) 406-415.

- 8) J. S. Wainright, R. F. Savinell, C. C. Liu and M. Litt : "Microfabricated fuel cells", Electrochimica Acta, 48 (2003) 2869-2877.

- 9) W. P. Tai, J. G. Kim, J. H. Oh and Y. S. Kim : "Preparation and humidity sensing behaviors of nanostructured potassium tantalate: titania films", Sensors and Actuators B, 105 (2005) 199-203.

- 10) Shinji Kato, Yuji Hirano, Misao Iwata, Taizo Sano and Koji Takeuchi : "Effect of Ag-deposition on TiO₂ on photocatalytic decomposition of sulfide chemicals", J. Soc. Mat. Sci., Japan, 52, 6 (2003) 560-565.

- 11) Kazumi Kato : "Photocatalytic property of TiO₂ anchored on porous alumina ceramic support by the alkoxide method", Journal of the Ceramic Society of Japan 101, 3 (1993) 245-249

- 12) Hiroshi Yoneyama, Tsukasa Torimoto : “Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photo destruction of organic substances of dilute concentrations”, *Catalysis Today*, 58 (2000) 133-140.
- 13) Chihiro Ooka, Hisao Yoshida, Kenzi Suzuki, Tadashi Hattori : “Role and effect of supercritical fluid extraction of template on the Ti(IV) active sites of Ti-MCM-41”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67 (2004) 143-150.
- 14) Juliana C. Tristão, Fabiano Magalhães, Paola Corio, Maria Terezinha C. Sansiviero : “Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 152-157.
- 15) Hiroshi Irie, Hisashi Mori, Kazuhito Hashimoto : “Interfacial structure dependence of layered TiO₂/WO₃ thin films on the photoinduced hydrophilic property”, *Vacuum*, 74 (2004) 625-629.
- 16) Gonghu Li, Kimberly A. Gray : “The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials”, *Chemical Physics*, 339 (2007) 173-187.
- 17) 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) 1-10.
- 18) 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) 148-151.
- 19) Japanese Industrial Standards JIS R 1703-2, “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for self-cleaning performance of photocatalytic materials -- Part 2: Decomposition of wet methylene blue”
- 20) Hiroki Tobimatsu : 「Test method for self-cleaning performance of photocatalyst」, *Kogyozairyo*, 51, 7, (2003) 26-27.
- 21) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, *Chemical Physics Letters*, 106, (1984) 128-131.