

メカニカルコーティングによる光触媒の成膜に関する研究 ～Ti膜の酸化処理条件による光触媒機能への影響～

材料技術室 吉田 浩之, 西村 祐二
生産技術室 大谷 大輔
千葉大学大学院融合理工学府 魯 云

Study of the deposition of photocatalyst films by Mechanical Coating Technique
～ Influence of oxidation temperature of Ti film on the photocatalytic activity ～

Hiroyuki YOSHIDA, Yuji NISHIMURA, Daisuke OTANI and Yun LU

本報では、メカニカルコーティング法(MCT)及び酸化処理を用いて、光触媒薄膜を作製し、酸化処理温度条件による光触媒機能への影響を調査した。光触媒機能の評価はメチレンブルー(MB)水溶液を用いた色素分解法により評価を行った。その結果、薄膜表面は平坦ではなく、微細凹凸構造を持つルチル型TiO₂とチタンを含む複合微細構造を有し、光触媒機能は、酸化処理温度の上昇とともに単調に活性の向上が図れ、723Kで最大値となった。それ以上の酸化処理温度では、光触媒活性は低下した。即ち、TiO₂/Ti複合膜の光触媒が最も活性となった。

1. はじめに

TiO₂に代表される光触媒は、紫外光を吸収することにより、その表面に吸着している物質が酸化、還元されることが光触媒反応としてよく知られており¹⁾、幅広く研究・開発が行われている²⁾⁻⁶⁾。一般にTiO₂は微粉末であるため、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。

薄膜の作製手段として、物理的蒸着法(PVD)や化学的気相析出法(CVD)に代表されるような気相合成法や、溶射法、コールドスプレー法(CS)やエアロゾルデポジション法(AD)などの粒子体積法がある。上述したPVD法やCVD法による作製方法は煩雑なプロセスであり、また比較的大きな装置を必要とするものである。溶射法による作製方法では、粉末に熱を加え半熔融状態にして堆積するため、相変態などの問題が発生するおそれがある。コールドスプレー法やエアロゾルデポジション法では、熱的影響はないが、複雑形状を有する担体(例えば、ボールや円板)上へのコーティングは容易ではない。

本研究では、TiO₂薄膜作製の前段階として、簡便で大型装置が必要のないメカニカルコーティング法(Mechanical Coating Technique, 以下MCTと略記)を用いてアルミナボール上にTi薄膜を作製し、その後、熱処理による酸化プロセスにより、TiO₂膜を作製した。その膜について表面観察、結晶構造解析及

び色素分解法による光触媒機能の特性評価を行い、酸化処理温度による光触媒機能への影響について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 メカニカルコーティング法⁷⁾(MCT)

粉末冶金において、金属粉末を混合するため、または粉砕するために、セラミックボールを導入することがある。その際、機械摩耗固着によってセラミックボールに金属粉末が付着してしまい、洗浄で除去することが非常に困難である。MCTはこの現象を利用してセラミックボールなどの複



図1 遊星型ボールミル

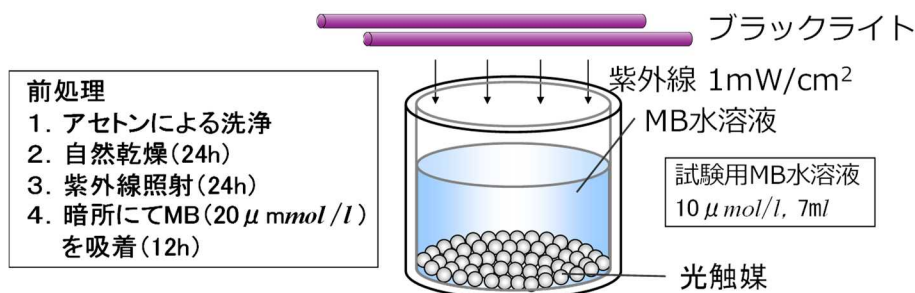


図2 光触媒機能の評価方法

雑形状の表面に金属を成膜する手法で、粉末冶金における粉末混合からの逆発想である。本研究では、図1の様な遊星型ボールミルを用いてアルミナのボールやボタンにTi薄膜の成膜を試みた。

2.2 Ti薄膜の作製

TiO₂薄膜の作製の前段階として、まず金属Ti薄膜の作製を行った。成膜の出発金属として純度99.9%、平均粒径35 μmのTi粉末(住友金属工業(株))を使用し、担体として、直径1mmのアルミナボール(ニッカトール(株),HD型)を用いた。MCTには、遊星型ボールミル(P5/4,FRITSCH)を使用した⁸⁾。

アルミナ製ポット内にTi粉末を40g及びアルミナボールを60g入れ、蓋をして、回転速度300rpm、回転時間10hで、大気雰囲気中、乾式にてTi薄膜を作製した。その際、ポットの内部の温度上昇を抑えるため、10min回転させた後、2min間、回転を止め冷却し、ポットのトータル回転時間が10hとなるように間欠運転を行った。

2.3 TiO₂薄膜の作製及び解析方法

2.2節で作製した試料を、電気炉にて大気雰囲気中で、572, 673, 723, 773, 873及び973Kの各温度で、20h酸化処理を行った。

薄膜の解析には、マクロ観察、走査型電子顕微鏡(JEOL,JSM-6100型)による表面観察、及びX線回折装置(JEOL,JDX-3530型)による結晶構造解析を行った。

2.4 光触媒機能の評価方法

光触媒機能の評価として、JIS R 1703-2を参考に⁹⁾、図2のような実験装置を試作した。その実験手順は、色素を光触媒表面に吸着させ、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と略記)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)内に洗浄した試料をボールが重ならないように一層分敷き詰め、20mMの吸着用MB水溶液を3ml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、10mMの試験用MB水溶液(7ml)に入れ替え、ブラックライト蛍光灯(20W×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(株島津製作所,UV-240型)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¹⁰⁾、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. 結果及び考察

3.1 作製したTiO₂薄膜

図3は、作製したTiO₂光触媒の外観写真を示したものである。酸化処理温度の上昇とともに試料表面から金属光沢が消え、色も変化したことから酸化が起こっ



図3 作製した光触媒ボール

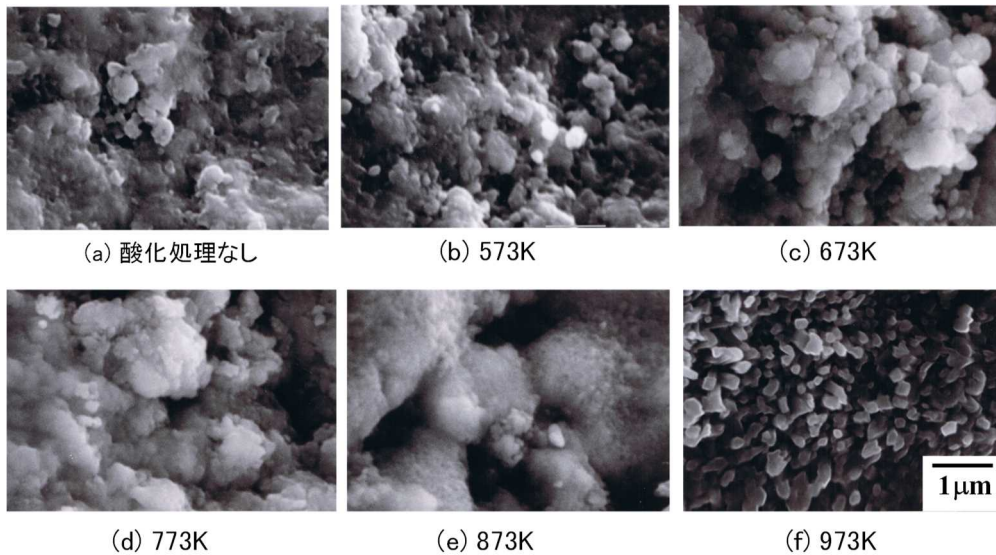


図4 各酸化処理温度による試料の表面形態

たとえられる。673,723,773及び873Kでは、酸化処理温度が高くなるのに伴い、全体的に光沢のない灰色となった。これは、酸化処理温度が上昇するにつれTiO₂の粒径が大きくなり、また膜厚が厚くなったためと考えられる。973Kの試料は淡い黄色になり、Ti膜が酸化され、ほぼTiO₂に変化したことが示唆される。

3.2 組織および結晶構造

図4は酸化皮膜表面のSEM像を示したものである。CVDやPVDで作製された平坦な薄膜とは異なり、表面に凹凸があり、立体的な微細構造を有している。酸化処理温度が高くなるにつれて、表面の凹凸が増し、薄膜表面の粒子が成長している(図4(b)-(e))。この粒子は873K酸化処理の試料で最大となり、973K酸化処理の試料では逆に細かな300nm程度の粒子が観察された。これは、Ti粒子表面にTiO₂粒子が成長し、973K酸化処理の試料においてTi粒子が全てTiO₂粒子に変化したため、この様に表面組織・形状が大きく変化したと考えられる。

図5は、各試料のXRDパターンを示したものである。酸化処理温度の上昇にもなって、41°付近のTiのピーク(1 0 1̄ 1)面は、徐々にブロードになり973Kになると消失している。逆に、ルチル型TiO₂のピークが現れ、酸化処理温度の上昇にもなって、ピークが強くなっている。これらの結果から、ルチル型TiO₂とTiの複合膜が673~773Kの酸化処理温度で得られることがわかった。

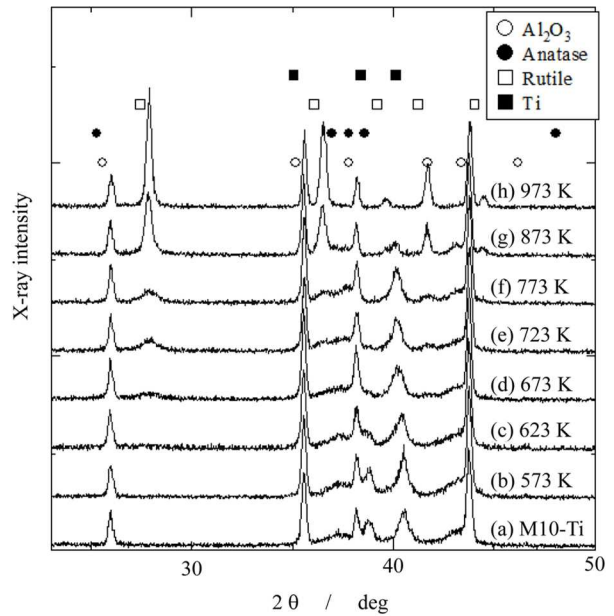


図5 酸化処理温度によるXRD パターンの変化

3.3 光触媒機能

図6は、照射短時間側で紫外線照射時間とMB水溶液の濃度変化を示したものである。酸化処理なしの試料および573Kの試料は、吸着による影響と思われる濃度上昇が見られる。そのほかの試料では、濃度の単調減少が認められ、このことから光触媒

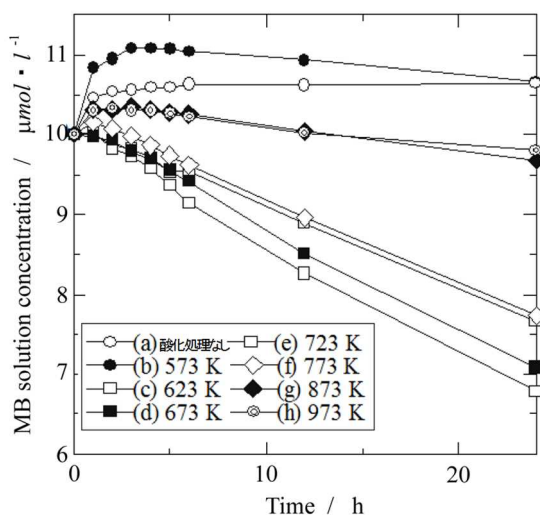


図6 紫外線照射時間によるMB水溶液濃度の変化

機能が発現したことがわかる。

図7は、この照射時間—MB水溶液濃度線図の傾きから分解速度係数 k を算出し、酸化処理温度—分解速度係数 k の関係を示したものである。酸化処理温度の上昇とともに、分解速度係数 k は単調に増加し723Kで最大値をとる。

図5及び図7から酸化処理温度により3つのケースに分けて考えることができる。まず、酸化処理温度623K以下の場合では、酸化が不十分であるため低い光触媒活性となる。これに対して873K以上の高い酸化処理温度の場合では、Tiの量が少なくなってしまうために低い光触媒活性となったと考えられる。その中間の酸化処理温度が623~873Kの場合では、ルチル型TiO₂とTiの複合薄膜となっており、高い光触媒活性が得られている。これについては、ルチル型TiO₂と金属Tiとの間で、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が起こり¹¹⁻¹²⁾、機能の向上が図れたと考えられる。

一般的に、ルチル型TiO₂は光触媒機能が低いとされている¹³⁾が、本結果ではルチル型TiO₂とTiの複合薄膜のために、高い光触媒機能が発現した。

4. まとめ

本報では、メカニカルコーティング (MCT) 法によりアルミナボール表面に皮膜した純Ti、及びその後工程での酸化処理によりTiO₂薄膜を作製するプロセスで得た光触媒を対象に、その特性評価を

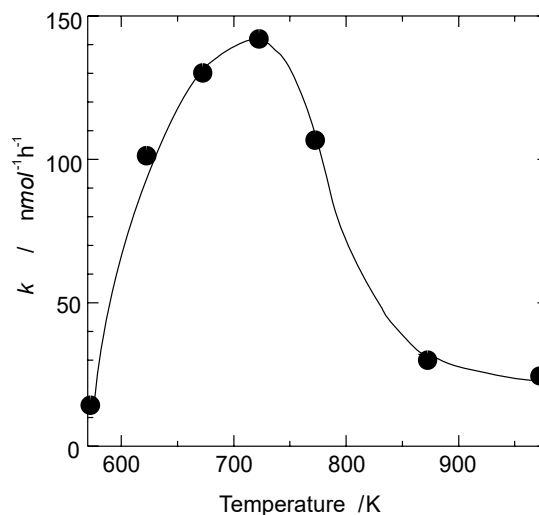


図7 酸化処理温度による分解速度係数の変化

行った。その結果、以下の結論を得た。

- 1) MCTおよび熱酸化処理により、アルミナボールの表面に平坦ではない微細凹凸構造をもつTiO₂薄膜を作製するプロセスを確立した。
- 2) 酸化処理温度により、高温ではTiO₂酸化物となるが、673~773K間の温度領域では、ルチル型TiO₂とTiの複合薄膜が得られる。
- 3) 光触媒機能について、酸化処理温度の上昇とともに、単調に活性の向上が図れ723Kで最大値をとる。それ以上の酸化処理温度では、光触媒活性は低下する。すなわち、TiO₂/Ti複合膜の光触媒が最も活性になる。

参考文献

- 1) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京書籍 (2004)
- 2) A. Fujishima, X. Zhang, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II Fascicule C: Chimie 6 (2006) 750-760.
- 3) B. Ohtani, Journal of the Surface Finishing Society of Japan 57 (12) (2006) 872-877.
- 4) R. Acosta, A.I. Martinez, A.A. Lopez, C.R. Magana, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228 (2005) 183-188.
- 5) A. Nakajima, N. Hayashi, Y. Taniguchi, Y. Kameshima, K. Okada, Surface and Coatings Technology: Chemical 192 (2005) 112-116.

- 6) T. Docters, J.M. Chovelon, J.M. Herrmann, J.P. Deloume, *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 219-226.
- 7) 魯云, 吉田浩之, 廣橋光治: *化学工業*, 60, 2 (2009), pp.55-61.
- 8) H. Mio, J. Kano and F. Saito: *Chemical Engineering Science*, 59 (2004), pp.5909-5916.
- 9) 日本工業規格 JIS R 1703-2, Part 2: *Decomposition of wet methylene blue*"(2007).
- 10) Hiroki Tobimatsu: *工業材料*, 51, 7, (2003), pp.26-27.
- 11) Gonghu Li, Kimberly A. Gray: *Chemical Physics*, 339 (2007), pp.173-187.
- 12) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama: *Chemical Physics Letters*, 106, (1984), pp.128-131.
- 13) 野坂芳雄, 野坂篤子: 「入門光触媒」(2004), pp.116, 東京図書(株).