

放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いた新機能性材料の開発 ～ 二酸化チタン焼結体の作製と評価～

素材開発室 吉田 浩之, 石川 宏美

Development of Advanced Materials by Spark Plasma Sintering ～ Fabrication and Evaluation of TiO₂ Sintered Compacts ～

Hiroyuki YOSHIDA and Hiromi ISHIKAWA

出発原料にアナターゼ型二酸化チタンを用いて、放電プラズマ焼結法により焼結を試みた。作製した焼結体について、作製した焼結体について色素分解法により光触媒特性評価を行なった。その結果、放電プラズマ焼結法においてルチル型に相転移しない焼結温度範囲を明らかにするとともに焼結プロセスを確立した。

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地球環境問題に対し環境の保全、また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、防汚等の機能等を備えている光触媒が注目されている。

光触媒材料として、多くの材料開発と検討が行われているが、性能の安全性及び安定性の点から二酸化チタンが多く用いられている。この二酸化チタンを光触媒として使用する場合、粉末状のまま、使用することあまりない。光触媒のほとんどの応用例では二酸化チタンの固定化が必須である。

固定化手法には、バインダーを用いて基材に固定する手法や、ゾルーゲル法などにより薄膜状に固定したりする。しかしながら、前者の場合、TiO₂の光触媒作用が強力であるため、長期的には基材との中間層が、分解・劣化され剥離・脱落が起こる。後者の場合、耐久性に問題がある。

そこで本研究では、TiO₂粉末を出発原料として、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : 以下SPSと記す) 法を用いて、バインダーを使用しない光触媒機能を有する焼結体を作製し光触媒機能の評価を行なった。

2. 実験方法

2.1 原料粉末とSPS装置

焼結の原料粉末に、平均粒径7nmのアナターゼ型TiO₂粉末(ST-01, 石原産業(株))を用いた。また焼結に、住友石炭鉱業(株)のSPS装置 (SPA-1030)

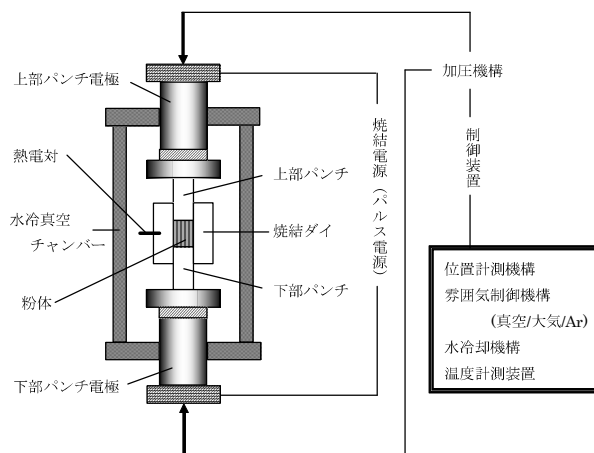


図1 SPS装置

を用いた。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。セラミックスや傾斜機能材料、熱電半導体材料など先進新材料合成の分野で最近注目されてい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。また、焼結ダイには、グラファイト製の内径20.4mm、高さ40mmのものを使用し、ダイと粉末の剥離に厚さ0.2mmのカーボンシートを用いた。

2.2 焼結

TiO₂のアナターゼ型からルチル型への相転移温度は、673K～1273Kであるといわれている¹⁾。一般にルチル型結晶構造よりも、アナターゼ型結晶構

造の方が、光触媒機能が高いとされているが、アナターゼ型は高温で不可逆に相転移を起こしてしまう。そこで、焼結ダイに3gのTiO₂粉末を充填し、圧力80MPa、焼結温度873K~1173Kに設定し、50K間隔の条件で、焼結を行なった。昇温速度は、焼結温度100K手前まで100K/min、50K手前まで50K/min、焼結温度まで25K/min、保持時間を5minとした。

2.3 評価方法

(1) 結晶構造

焼結体の結晶構造を、XRD(マックサイエンスMP X-3A)により、Cu管球、40mA-45KVのもとで同定し、相転移温度を調べた。

(2) 硬さ

焼結体の機械的特性に関し、ビッカース硬さ計(MHT-1, 松沢精機(株))にて任意箇所を測定した。

(3) 光触媒機能

作製した焼結体の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」²⁾を参考にし、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、色素として濃度10ppmのメチレンブルー(以下MBと記す)溶液を用いた。

円盤状の焼結体の片面に、円筒状の試験セル(内径18mm、高さ40mm)をシリコングリスで固定し、そのセル内に7cm³のMB溶液を入れた。その後、ブラックライト蛍光灯(20W×2本)にて、紫外線(紫外線強度1mW/cm²)を照射し、1時間ごとに試験セルからMB溶液を取り出し、分光光度計(島津製作所, UV-240)により、波長660nmにおけるMB溶液の吸光度を測定し、Beerの法則から、MBの濃度を算出した。また、比較のために表面に何も塗布されていない、ガラス基板における脱色の評価も行なった。

3. 結果及び考察

3.1 結晶構造

図2に、焼結温度973K、1023K及び1073Kで行なった焼結体のXRD結果を示す。973K以下の焼結温度では、アナターゼ型結晶構造、1023Kでは、アナターゼ型とルチル型が混在しているもの、1073Kではルチル型結晶構造となった。従って、本研究の条件において、光触媒機能の優れたアナターゼ型の焼結体を作製するためには、973K以下で焼

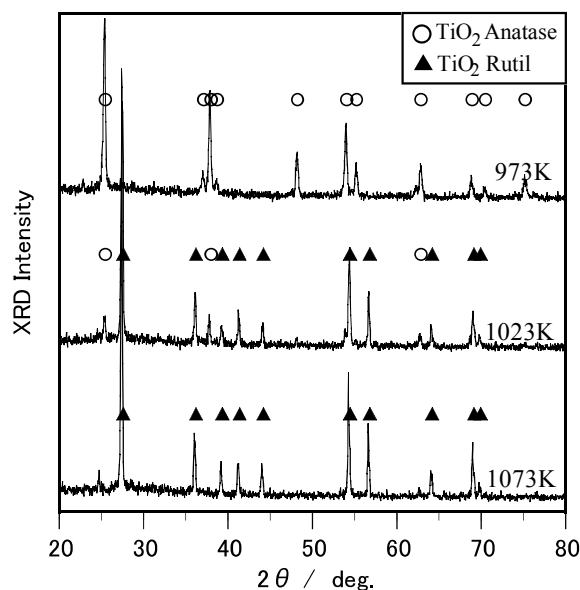


図2 焼結温度によるXRDパターン

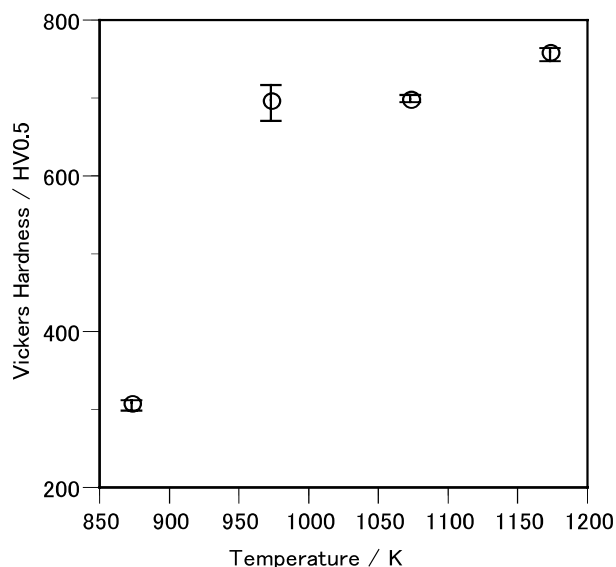


図3 焼結温度によるビッカース硬さの変化

結する必要がある。

3.2 硬さ

図3に、機械的特性として、ビッカース硬さ測定の結果を示す。焼結温度973K以上においては、700HV0.5以上であり、良好な硬さを示した。しかしながら焼結温度873Kでは硬さは低い。

3.3 光触媒機能

図4は、MBの濃度変化を時間とともに示したものである。1073Kで焼結したものよりも、973Kで焼結したものの方が、より速いMBの分解を示した。これは、TiO₂の結晶構造において、ルチル型よりも、アナターゼ型の方が光触媒機能は高活性であ

るということに一致する。比較のために、表面に何も塗布されていないガラス上の特性評価も行なったが、全く光触媒作用は見られず、MBの分解は、TiO₂焼結体によるものであることがわかる。

4. まとめ

本研究では、放電プラズマ焼結法により、TiO₂焼結体を作製し光触媒評価を行なった。その結果、以下の結言が得られた。

- 1) 放電プラズマ焼結法による焼結においてTiO₂は焼結温度973Kから1073Kの間においてアナターゼ型からルチル型への相転移を起こす。光触媒機能の高いアナターゼ型の結晶構造をもつ焼結体を作製するためには、973K以下で焼結することが望ましい。
- 2) 焼結温度973K未満では、十分な硬さを得ることができない。
- 3) TiO₂光触媒は結晶構造により、光触媒機能に影響を及ぼす。

参考文献

- 1) ファインセラミックス事典編集委員会，ファイ

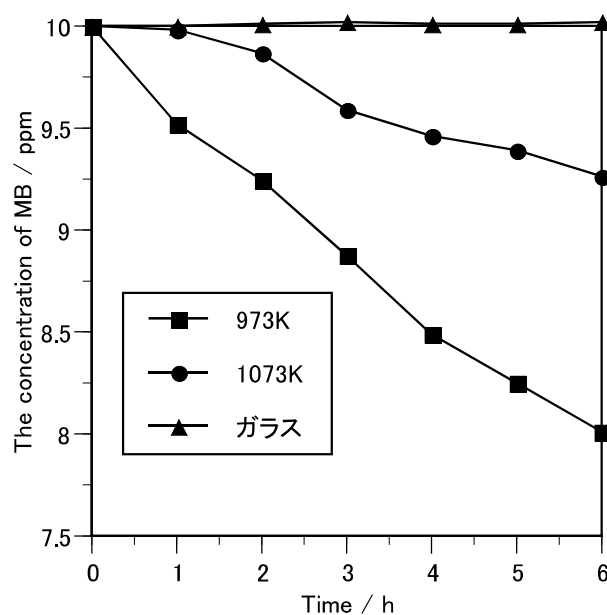


図4 UV照射による光触媒特性

ンセラミックス事典，技報堂出版(株)，309(1987)。

- 2) 光触媒製品フォーラム 技術部会 規格化委員，光触媒製品フォーラム発行，1-18(2002)。