

放電プラズマ焼結(SPS)法を用いた新機能性材料の開発 ～二酸化チタン多孔質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 Porous Compacts ～

Hiroyuki YOSHIDA and Hiromi ISHIKAWA

昨年度の結果を踏襲し、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、カーボン粉末をスペーサー材として多孔質焼結体の作製を試みた。作製した焼結体について、比表面積測定、密度測定および色素分解法により光触媒特性評価を行った。その結果、より比表面積の大きい多孔質な焼結体の作製に成功した。また昨年度作製した焼結体に比較し良好な光触媒機能を示した。

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酸化チタンが多く用いられている。その酸化チタンを実用的な光触媒材料として用いるためには、固定化する必要がある。またその固定手法は、目的によって選択すべきである。例として、防汚性機能を有する、汚れにくい表面を得るためには平滑なものが、逆に、環境浄化等(汚染物質の分解等)を目的とするのであれば、比表面積の大きい多孔性の表面が望ましい。

固定化手法としては、ゾルーゲル法やディップコート法などがよく用いられているが、環境浄化を目的とする場合、必ずしも最善の固定法とはいえない。また、バインダーを用いてコーティングした場合、光触媒作用によりバインダーを分解劣化させてしまうなどの問題がある。

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した多孔質焼結体を作製し光触媒機能の評価を行った。

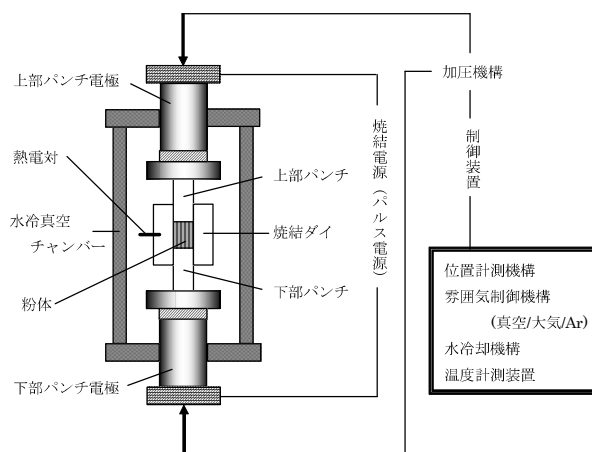


図1 SPS装置

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(ST-01,石原産業(株)), スペーサー(造孔)材に平均粒径127 μ mの黒鉛粉末を用いた。また、焼結に、住友石炭鉱業(株)のSPS装置(SPA-1030)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

多孔質焼結体を得るためにスパーサー法¹⁾を用いて、焼結体を作製した。TiO₂粉末にスパーサー材を20wt%添加し(以下、TiO₂-20%Cと記す)、混合した粉末を昨年度²⁾の結果を参考に、焼結温度973K、50MPa(TiO₂-20%C)、昇温速度100K/min、及び保持時間5minの条件で焼結を行なった。結したのについてスパーサー材とした黒鉛粉末は、大気中にて953Kで5h熱処理を行うことで、多孔質焼結体を作製した。

2.3 焼結体の評価

比表面積を比表面積測定装置(島津製作所 フローソープ II 2300)により測定し、表面構造の観察をSEM(日本電子 JSM-6100S)により行なった。また、密度は、アルキメデス法により見掛け密度及び相対密度を算出した。

2.3 光触媒機能の評価

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」³⁾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。

3. 結果及び考察

3.1 焼結体

図2に多孔質焼結体の表面写真を示す。表面に空孔が多数存在していることが確認できる。表1に見掛け密度、相対密度及び比表面積の測定結果を示す。相対密度について、TiO₂粉末のみで作製したTiO₂-973Kは約95%を示しているのに対し、TiO₂-20%Cは56%であった。密度が低下するに従って、比表面積が増加している。比表面積に関して、TiO₂-20%Cは5.7m²/gと大きな値を示している。

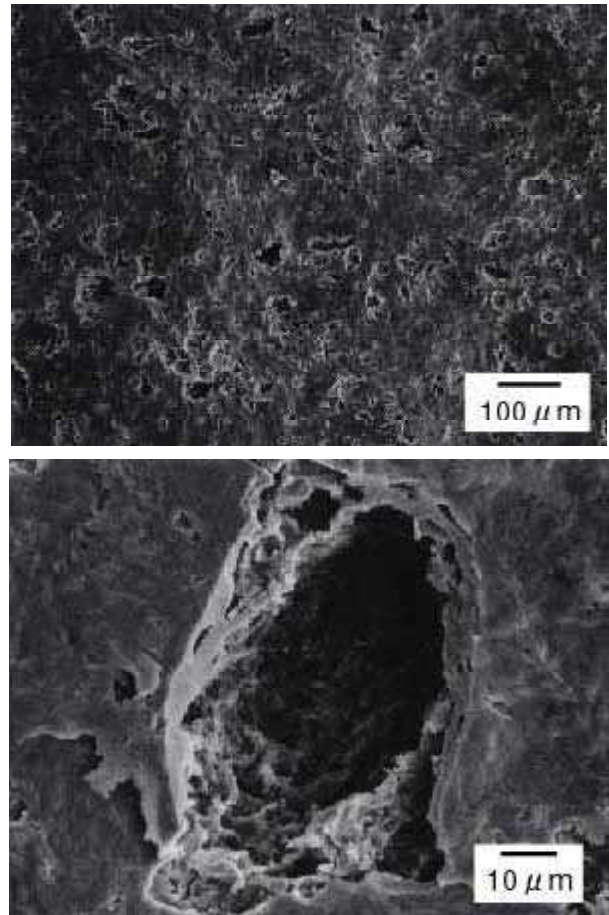


図2 焼結体表面 (SEM像)

表1 焼結体の物性

	Apparent density(g/cm ³)	Relative density(%)	Specific surface area (m ² /g)
TiO ₂ -973K	3.69	94.9	0.71
TiO ₂ -20%C	2.18	56.0	5.70

3.2 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。TiO₂-20%Cは、TiO₂-973Kよりも、MBの分解速度が速かった。これは、比表面積の結果と比較して、比表面積が大きいほど、MBの分解速度が速くなると考えられる。

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りスパーサー材を粉末に混合することで、多孔質な焼結体を作製す

るプロセスを確立した。

- 2) TiO_2 光触媒の機能は、表面構造が光触媒機能に影響を及ぼす。また、比表面積の大きいほど光触媒機能が高いことがわかった。

参考文献

- 1) Y. Y. Zhao and D. X. Sun, *Scripta mater.* **44**, 105-110 (2001).
- 2) 千葉県産業支援技術研究所, 研究報告 2005, No. 3, 56-58.
- 3) 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).

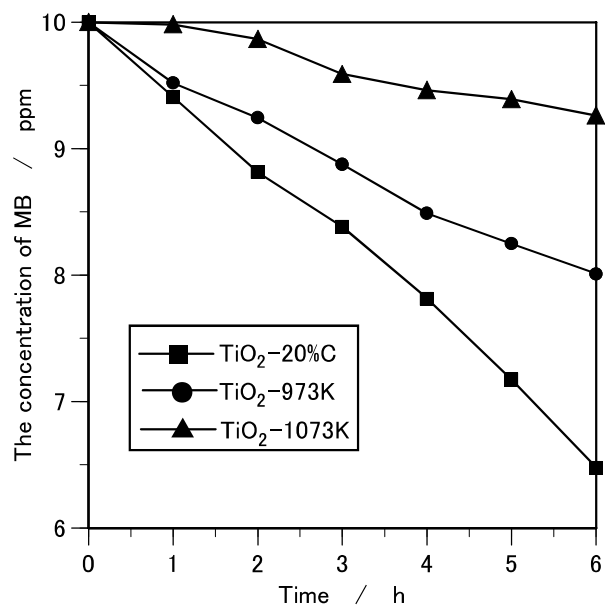


図4 UV照射による光触媒特性