

# 放電プラズマ焼結 (SPS)法を用いた高付加価値材料の開発 ～カーボン粉末をスペーサー材とした多孔質TiO<sub>2</sub>光触媒の作製～

素材開発室 吉田 浩之, 石川 宏美

## Development of Advanced Materials by Spark Plasma Sintering ～ Fabrication of Porous TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Spacer Material ~

Hiroyuki YOSHIDA and Hiromi ISHIKAWA

本研究ではTiO<sub>2</sub>ナノ粉末を出発原料としてスペーサー材を用いて、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering)法を用いて、光触媒機能を有する多孔質焼結体を作製し光触媒特性評価を行なった。その結果、スペーサー材を添加し、焼結後加熱焼失させることにより多孔質な焼結体を作製するプロセスを確立し、多孔質化によって高機能を実現した。

### 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TiO<sub>2</sub>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。

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-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言い難い。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。

高機能化にあたっては、結晶構造の制御とともに多孔質化による固定化技術の確立が重要である。なぜなら多孔質化による高表面積化が、より高活性な光触媒を作製することが出来るからである。

さて、粉末冶金法における多孔質体の作製方法としては、粒径の揃った粒子を焼結し、粒子間に気孔を残す方法<sup>1)</sup>、スペーサー (造孔) 材を用いて焼結した後、スペーサー材の溶解により除去したり<sup>2)</sup>、或いは本報の様に加熱による焼失などの

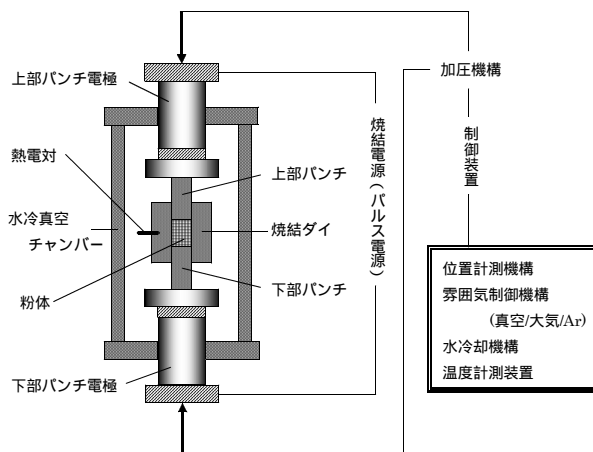


図1 SPS装置

方法がある。

本研究ではTiO<sub>2</sub>ナノ粉末を出発原料としてスペーサー材を用いて、放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: 以下SPSと記す)法を用いて、光触媒機能を有する多孔質焼結体を作製し光触媒機能の評価を行った。

### 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TiO<sub>2</sub>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)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・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 焼結における相転移温度の調査

TiO<sub>2</sub>の光触媒機能については，ルチル型よりもアナターゼ型の方が高いとされている。しかしながら，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ため，本研究条件での相転移温度を調査した。

焼結ダイに3gのTiO<sub>2</sub>粉末を充填し，圧力80MPa，焼結温度873K～1173K，50K間隔の条件で焼結を行った(以下，TiO<sub>2</sub> 焼結温度と記す)。昇温速度は，100K/min，保持時間は5minとした。これらの焼結体の結晶構造をXRD(株)マックサイエンス，MPX-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。

また，内部組織を確認するため，焼結試料の破断面をSEM(株)日立製作，S-4700)により観察した。

## 2.3 多孔質焼結体

### 2.3.1 焼結

多孔質焼結体を得るために，TiO<sub>2</sub>粉末にスペーサー材を20wt%添加し(以下，TiO<sub>2</sub>-平均粒径Cと記す)，混合した粉末を後述する3.1節で確定した焼結温度973K，圧力50MPa又は30MPa，昇温速度100K/min，及び保持時間5minの条件で焼結を行った。焼結後，大気中923Kで熱処理を行うことで，スペーサー材を焼失させ，多孔質焼結体を作製した。

### 2.3.2 焼結の評価

比表面積を比表面積測定装置(株)島津製作所，フローズン 2300)により測定し，表面構造の観察をSEM(日本電子(株)，JSM-6100S)により行なった。また，密度は，焼結体の乾燥重量を測定し，真空グリスを焼結体表面に塗布し水中重量を測定した後，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。

### 2.3.3 光触媒機能の評価

光触媒機能の評価として，JIS R 1703-2を参考に，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TiO<sub>2</sub>光触媒(円板状焼結体)を置き，20ppm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，10ppm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/cm<sup>2</sup>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)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。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 焼結温度

図2は，焼結温度973K，1023K及び1073Kで行なった焼結体のXRD結果を示したものである。973K以下の焼結温度では，アナターゼ型，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以下で焼結する必要がある。

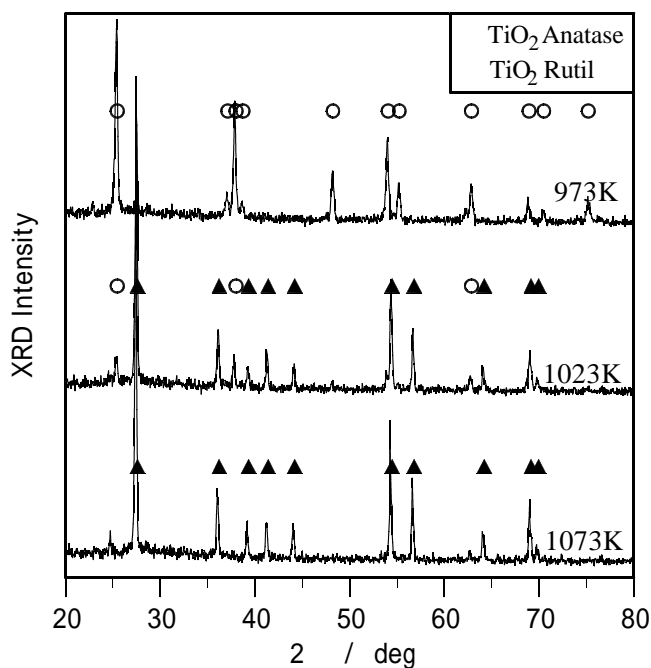


図2 焼結体のXRDパターン

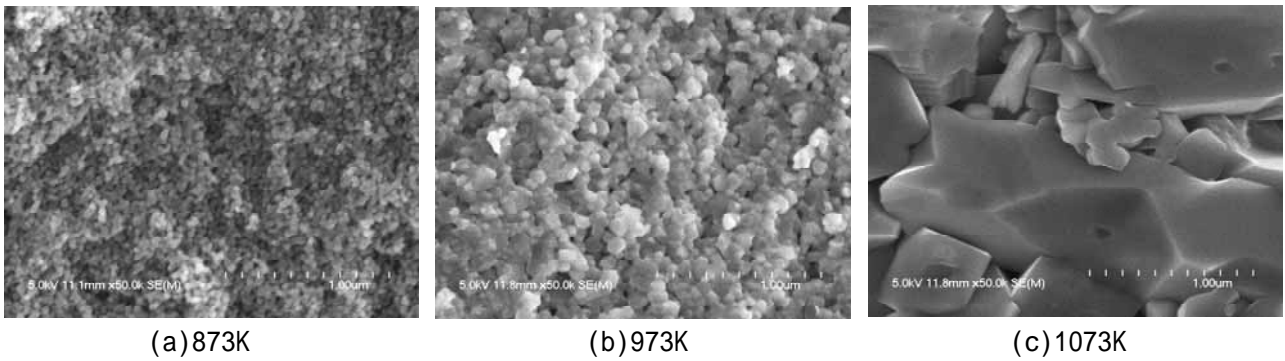


図3 焼結体の破断面写真 (SEM像)

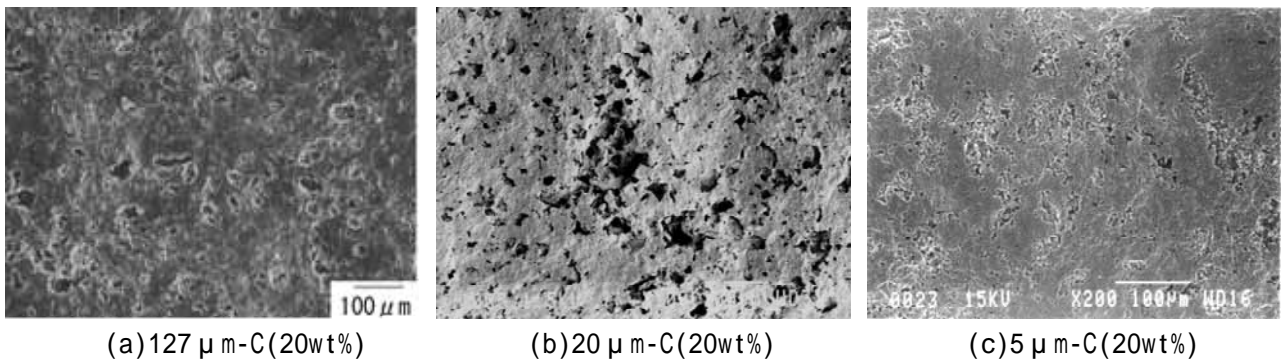


図4 焼結体の表面写真 (SEM像)

表1 焼結体の物理特性

TiO <sub>2</sub> (Sintering pressure)	Relative density[%]	Specific surface area[m <sup>2</sup> /g]	Open porosity [%]
TiO <sub>2</sub> -973K (80MPa)	94.9	0.71	2.2
5µm-C(20wt%) (30MPa)	58.0	1.51	41.7
20µm-C(20wt%) (30MPa)	46.9	13.8	47.4
127µm-C(20wt%) (50MPa)	54.0	5.70	43.7

図3は、焼結体の破断面のSEM写真である。焼結温度873Kのものでは、TiO<sub>2</sub>粉末粒子が相互に接点で焼結された状態であり、粉末粒子間に微細孔が多数存在していることがわかる。焼結温度973Kでは、粒成長し、873Kのものに比べ粒子がさらに結合していることが確認できる。焼結温度1073Kでは、急激に粒成長が進み、結晶粒サイズが1µm以上になったものもある。

### 3.2 多孔質焼結体

図4は、多孔質焼結体の表面写真である。表面に空孔が多数存在していることがわかった。表1は、相対密度、比表面積及び開気孔率の測定結果を示したものである。相対密度について、TiO<sub>2</sub>粉末のみで作製したTiO<sub>2</sub>-973Kの焼結体は約95%を示した。比表面積に関して、20µm-Cの焼結体は13.8 m<sup>2</sup>/gと、最も比表面積の大きな値を示した。

5  $\mu\text{m}$ -Cの焼結体は、20  $\mu\text{m}$ -Cのものに比べ、スペーサー材の粒径が小さいにもかかわらず20  $\mu\text{m}$ -Cの焼結体に比べ、極端に低い比表面積を示した。これは、内部における気孔同士が連結してしまったため、表面積の値が低くなったと推察される。

### 3.3 光触媒機能

#### 3.3.1 結晶構造の影響

図5は、MB水溶液濃度を時間とともに示したものである。TiO<sub>2</sub>-1073Kの焼結体と比べて、TiO<sub>2</sub>-973Kの焼結体の方が速いMB分解速度を示している。改めてルチル型に比べ、アナターゼ型の方が、光触媒機能について高活性であることがわかる。また前述のとおり、焼結温度1073Kにおける焼結では、結晶粒が粗大化した。このことも分解性能に差の出た起因の一つであると考えられる。

#### 3.3.2 表面構造の影響

スペーサー材を用いて多孔質にした焼結体は、いずれもスペーサー材を用いないTiO<sub>2</sub>-973Kの焼結体より、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、スペーサー材を使用して作製することにより比表面積が大きくなり、そのため、MBの分解速度が速くなったといえる。比表面積が一番大きい20  $\mu\text{m}$ -Cの焼結体は分解速度がもっとも速いことがわかった。スペーサー粒径が一番小さい15  $\mu\text{m}$ -Cの焼結体は20  $\mu\text{m}$ -Cのものに比べ、比表面積が小さくなったため、あまり、速度が速くならなかった。

## 4. まとめ

本研究では放電プラズマ焼結法により、多孔質TiO<sub>2</sub>焼結体を作製し光触媒機能の評価を行なった。その結果以下とおりである。

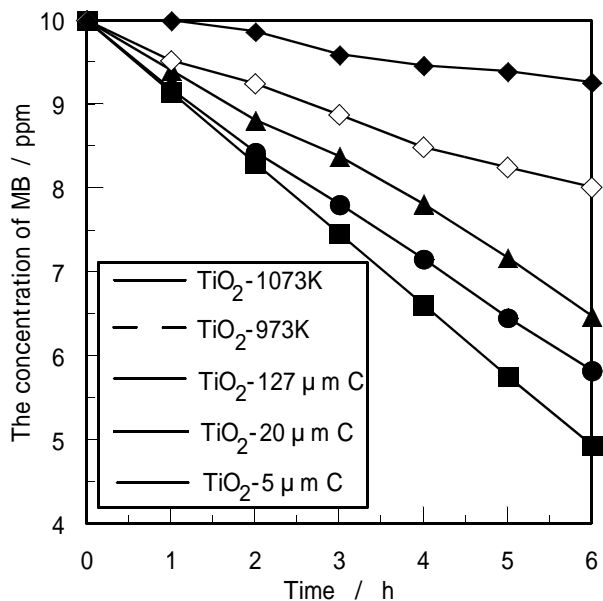


図5 UV照射によるMB水溶液濃度の変化

- (1) SPS法を用いて、アナターゼ型の焼結体を作製するためには973K以下で焼結する必要がある。
- (2) SPS法を用いて、スペーサー材を添加し、焼結後加熱焼失させることにより多孔質な焼結体を作製するプロセスを確立した。
- (3) TiO<sub>2</sub>光触媒の機能は結晶構造により異なることを確認した。また多孔質化によって高機能を実現した。

### 参考文献

- 1) 宮城雄二, 銘苅春榮; 日本機械学会論文集(A編), 69, 684, (2003), 68.
- 2) C.E.Wen, M.Mabuchi, Y.Yamada, K.Shimajima, Y.Chino, and T.Asahina; Scripta Materialia 45 (2001), 1147.