

機能性材料の作製手法の効率化

～ 遊星型ボールミルによる TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の作製 ～

材料技術室 吉田 浩之, 中村 昌彦
 千葉大学大学院融合理工学府 魯 云
 千葉大学大学院工学研究院総合工学講座 糸井 貴臣

Improved Efficiency of Functional Material Preparation Methods

～ Preparation of TiO₂/Ti Composite Photocatalytic Coatings by Planetary Ball Mill ～

Hiroyuki YOSHIDA, Masahiko NAKAMURA, Lu YUN and Takaomi ITOI

遊星型ボールミルを用いて、ポット内にアルミナボールと Ti 粉末を入れ、回転混合させることにより、アルミナボール表面に Ti をコーティングする手法(メカニカルコーティング)を確立してきた。この手法によりコーティングした Ti コートアルミナボールを TiO₂ 粉末とともにポット内に入れ、更に、遊星型ボールミルにて回転混合し、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜を作製した。作製した TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜は、Ti 膜表面に TiO₂ が島状に堆積した構造を有している。また色素分解法による光触媒機能評価の結果、高活性化のためには TiO₂ の複合量を増加させることが有用である。

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、還元されることが知られており^{1),2)}、幅広く研究・開発が行われている³⁾⁻⁸⁾。一般に微粉末である TiO₂ を実用的に使用するためには、担体(基材)等への固定化が必須である。例えばフィルターなどの製品への応用には、アルミナ担体に担持するような方法がとられている。担体への固定化の際、多くの場合バインダー(接着剤)により担体に固定するが、接着性の問題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⁹⁾。

我々は、ボールミルを用いた簡便な金属薄膜作製方法であるメカニカルコーティング(以下 MCT)により、これまでアルミナボール表面に Ti をコーティングし、その作製した Ti コートボールを酸化雰囲気中で熱処理することにより接着剤等を用いずに、TiO₂ 光触媒薄膜を作製してきた¹⁰⁾。しかしながら、この手法で作製される TiO₂ 薄膜の結晶構造はルチル型となっていた。

本研究では、更なる光触媒活性の向上のため、アナターゼ型 TiO₂ を有し¹¹⁾⁻¹²⁾、また安価で容易な作製プロセスの確立のため熱処理を使用しない方法

での複合光触媒の作製手法を試みた。具体的には、遊星型ボールミルを用いて、ポット内にアルミナボールと Ti 粉末を入れ、回転混合させることにより、アルミナボール表面に Ti をコーティングし、この Ti コートアルミナボールを TiO₂ 粉末とともにポット内に入れ、更に、遊星型ボールミルにて回転混合し、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜を作製した。

作製した TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜は結晶構造の解析及び組織観察し、その成膜プロセスによる光触媒機能への影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材料

Ti 薄膜の作製には成膜用粉末として純度 99.1%、平均粒径 30 μm の Ti 粉末(TMP-350 型、大阪チタニウムテクノロジー(株))を用いた。また薄膜担体には直径 1mm のアルミナボール(HD 型、ニッカトー(株))を用いた。

TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の作製には成膜用粉末として平均粒径 7nm(ST-01 型、石原産業(株))のアナターゼ型 TiO₂ 粉末を用いた。

2.2 Ti のコーティング

Ti 粉末 40g をアルミナ製ポット内に密封し、遊星型ボールミル(フリッチュ(株)製、P5/4 型)を用い

て、先行研究結果¹⁰⁾より、回転速度を 300rpm にて 10h 回転してアルミナボール上に Ti を成膜した。

2.3 TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の作製

次にこの Ti 膜上に TiO₂/Ti 複合光触媒を成膜するため、Ti 成膜アルミナボール 15g 及び平均粒径 7nm のアナターゼ型 TiO₂ 粉末(ST-01 型, 石原産業(株))13g をアルミナ製ポット内に入れて密封し、遊星型ボールミルを用いて回転速度 300rpm にて 1, 3, 6 及び 10h の 4 条件で回転混練し、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜を作製した。

2.4 作製試料の評価

作製した TiO₂ 複合光触媒薄膜は外観を観察し、また、結晶構造の解析は、X 線回折にて Cu-K α 線を用いて XRD パターンの測定を行った。TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の表面観察及び断面観察は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株), JSM-6100S)にて行った。なお、断面観察については、試料を樹脂に包埋しボールの直径の約半分まで研磨で追い、平滑な面をえるため乾式で 1000 番まで研磨した。

2.5 光触媒機能の評価

光触媒機能の評価は、JIS R 1703-2¹³⁾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。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重ねないように一層分敷き詰め、10 μ M(ここで μ M = μ mol \cdot L⁻¹)の MB 水溶液 7mL 中に浸漬し、ブラックライト蛍光灯(20W \times 2 本)を用いて、サンプル表面の紫外線強度が 1mW/cm² となるように距離を調整して紫外線を照射した。その後 1h 毎に試験セルから MB 水溶液を取り出して、分光光度計により波長 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 TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の外観

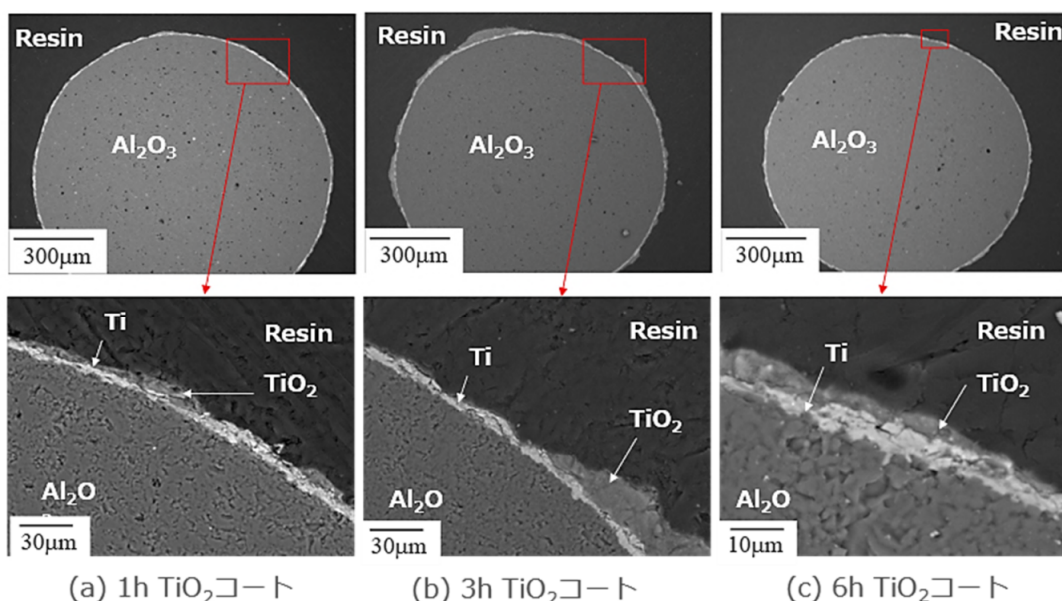
TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の外観写真を図 1 に示す。



図 1 Ti/TiO₂ コーティングしたアルミナボールの外観

	Ti コーティングのみ (0h TiO ₂ コート)	Ti コート + 3h TiO ₂ コート	Ti コート + 6h TiO ₂ コート
反射電子像			
2 次電子像			

図 2 Ti/TiO₂ コーティングしたアルミナボールの表面 (SEM 像)

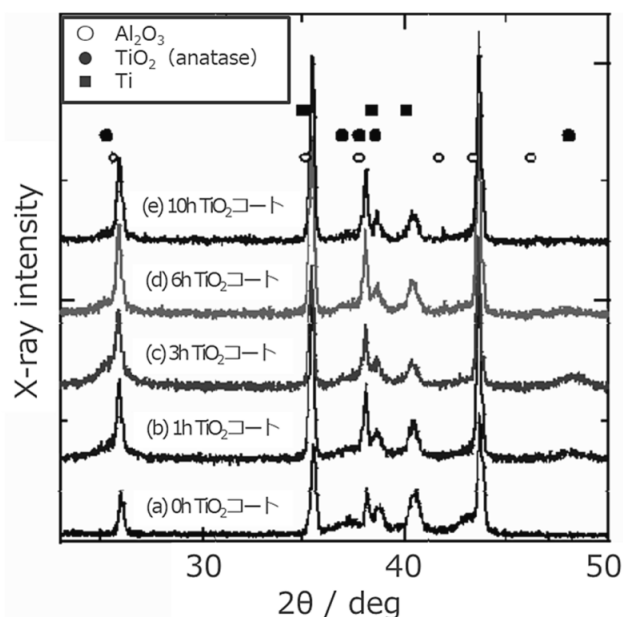
図3 Ti/TiO₂ コーティングしたアルミナボールの断面 (SEM 像)

いずれの試料も表面から Ti コーティングのみの試料が持つ金属光沢が消え、色が青白くなった。これは Ti 薄膜への TiO₂ の複合化によるものと考えられる。また回転混練 1h の TiO₂ コーティング試料では表面にわずかに塊の様な白い部分があり、複合化が薄膜表面で均一ではなかった可能性が考えられる。回転混練 3h の試料はこの傾向が顕著であり、全体的に色も不均一であったが、更に回転混練時間が長くなると斑な状態は見られなくなった。

3.2 TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の組織

図2は、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の表面の SEM 像を示したものである。Ti コーティングのみの試料表面の反射電子像は一樣な明るさであるが、その Ti 薄膜上に TiO₂ をコーティングした試料では、はっきりとしたコントラストが確認できる。反射電子像において、原子番号が大きく高密度の材料では放出信号強度が強い(明るく観察される)ため¹⁴⁾、明るい部分が Ti、暗い部分が複合化した TiO₂ であると考えられる。従って、TiO₂ は Ti 薄膜表面上に一樣に複合化しているのではなく、島状に分布して複合化している。また、TiO₂ 6h コート試料と比較し、3h コートの方が複合化している TiO₂ の量が多いように見える。

2次電子像を見ると、いずれの TiO₂ コート試料も Ti コーティングのみの試料と比べ、凹凸を有していた表面形状が平滑となり、また微細な孔が多数形成していることが分かる。これは TiO₂ の複合化と脱落が繰り返されることにより形成されたので

図4 TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の XRD パターン

はないかと推察される。

図3は、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の断面の SEM 像を示したものである。いずれの試料も Ti 薄膜の表面に TiO₂ 層が堆積した構造となっている。3h TiO₂ コート試料は、TiO₂ の複合量が多いことが確認できる。

3.3 TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の結晶構造

図4は、TiO₂/Ti 複合光触媒薄膜の XRD パターンを示したものである。(b)~(e)の TiO₂ コート試料には、(a)Ti コーティングのみの試料には見られなかった、26°付近および 48°付近のわずかな回折ピークが

現れていることがわかる。これらの回折ピークは複合化に用いたアナターゼ型 TiO_2 の回折ピークとよく一致している。また、(c)3h TiO_2 コートの試料で、 TiO_2 のピークが最も強く観測されているが、更にポットの回転時間が長くなると TiO_2 の回折ピークは弱まり、(e)10h TiO_2 コートの試料ではほとんど TiO_2 のピークが現れていない。このことから複合化された TiO_2 量は3h TiO_2 コートで最大となり、その後減少すると考えられる。これは、前述の組織観察の結果とも一致する。この理由としては、ポットの回転時間が3h程度までは、ポットの回転時間の増加に伴いTi薄膜表面への TiO_2 の複合量が増加していくが、ポットの回転時間が更に長くなるとTi薄膜表面に複合化した TiO_2 量が平衡状態に達し、今度はポットの回転時間の増加に伴い TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜表面が磨耗し複合化した TiO_2 が減少するためではないかと推察される。

3.4 光触媒機能の評価

図5は、MB水溶液の濃度曲線を示したものである。いずれの TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜においてもMBの分解が確認でき、作製した TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜は光触媒機能を発現している。測定開始からしばらくの間は、一部の TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜で濃度の増加が見られる。しかしながら紫外線照射開始1hから2h後には直線的にMB水溶液の濃度が減少している。これらは本試験前の吸着処理によって TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜に吸着していたMBが脱離を起し、それにより一時的に濃度が上昇したと考えられる。

図6は、 TiO_2 のコーティング時間と図5のグラフの傾きから算出した分解速度係数 k との関係を示したものである。 TiO_2 のコーティング時間が3hで光触媒活性は最大となり、それ以上のコーティング時間では、逆に活性が低下している。光触媒機能は複合化した TiO_2 量に関係すると示唆される。

4. まとめ

安価で容易なメカニカルコーティング法(MCT)によりアルミナボール上に成膜したTi薄膜表面上に、再びMCTによってアナターゼ型 TiO_2 を複合化する方法で TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜を作製するプロセスを確立した。

作製した TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜の結晶構造の解析や組織の観察を行い、その成膜過程や構造の検討を行った。更に TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜の光触媒機

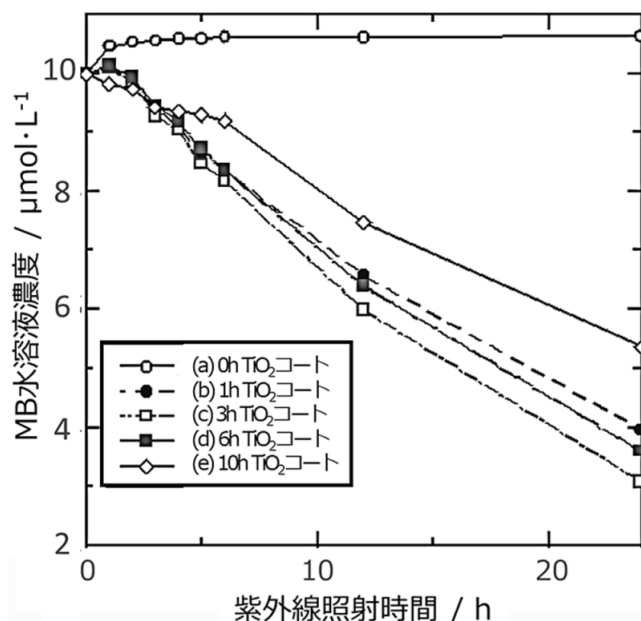


図5 紫外線照射時間によるMB水溶液濃度の変化

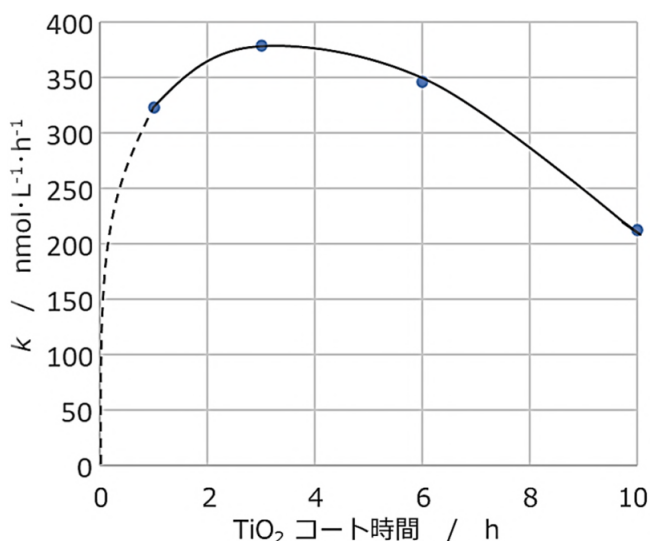


図6 TiO_2 コート時間による分解速度への影響

能を評価した。その結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 安価で容易な2段階メカニカルコーティング法(MCT)により、アナターゼ型 TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜を作製するプロセスを確立した。
- 2) アナターゼ型 TiO_2 光触媒薄膜がTi薄膜表面に部分的に堆積していることを明らかにした。
- 3) 作製した TiO_2/Ti 複合光触媒薄膜は優れた光触媒機能が発現した。
- 4) 高活性化のためには TiO_2 の複合量をより増加させることが有効であった。

参考文献

- 1) 北條純一ら：“セラミックスの化学的機能”，セラミックス材料化学，(公社)日本化学会編，初版，丸善株，第5章，(2005)。
- 2) 大古善久：“光触媒の基礎と応用”，身近なナノテク 酸化チタン・酸化亜鉛を知る，石橋賢一編，初版，日経BP社，第1章，(2007)。
- 3) Akira Fujishima, Xintong Zhang: “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches”, *Comptes Rendus Chimie*, **Vol.9, No. 5-6**, pp.750-760, (2005).
- 4) 藤嶋昭ら：“製品例”，光触媒実験法，第2版，北野書店，第9章，(2021)。
- 5) Yoshio Nosaka, Atsuko Nosaka: “Future Applications of Photocatalysis”, *Introduction to Photocatalysis: From Basic Science to Applications*, 1st edition, Royal Society of Chemistry, Chapter 10. (2016).
- 6) 吉田浩之，西村祐二，大谷大輔，魯云：“Ti膜の酸化処理条件による光触媒機能への影響”，月刊JETI, **Vol. 66, No. 10**, pp. 65 - 68, (2018)。
- 7) 大谷文章：“環境浄化/環境調和技術としての光触媒”，表面技術，**Vol. 57, No. 12**, pp. 87 - 87, (2006)。
- 8) 落合剛：“光触媒とオゾン処理等を組み合わせた有機物分解と環境浄化への応用”，光機能材料研究会会報光触媒 第68号, pp. 55 - 64, (2022)。
- 9) 橋本和仁ら：“光触媒コーティング”，光触媒応用技術，初版，東京書籍，第4章，(2007)。
- 10) 吉田浩之，西村祐二，大谷大輔，魯云：“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”，千葉県産業支援技術研究所研究報告 (2015)，**No. 13**, pp. 22 - 24, (2016)。
- 11) 藤嶋昭ら：“酸化チタンの結晶構造と光触媒活性”，光触媒実験法，第2版，北野書店，pp. 2, (2021)。
- 12) 山下弘巳ら：“光触媒性能を左右する因子”，触媒・光触媒の科学入門，初版，講談社サイエンティフィック，pp. 28 - 38, (2006)。
- 13) JIS R 1703-2, “ファインセラミックス—光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第2部：湿式分解性能”，(2014)。
- 14) 小野昭成，柴田昌照：“各種SEMにおける電子の検出法と像の見え方の違い”，(顕微鏡学会) 顕微鏡, **Vol. 43, No. 3**, pp. 162 - 165, (2008)。