

－ 経常研究 －

傾斜機能材料技術を利用した光触媒製品の開発

研究開発科 狩野伸自・山口典男

要 約

傾斜構造を有する光触媒成形体を得る為に、チタニア被覆シリカ粉末と各種異種原料粉末（ソーダガラス、SUS304、ポリイミド、Al合金）を混合したスラリーを遠心分離機にかけた。特にステンレス粉末を使用した場合、なだらかな濃度分布を示した。常圧焼結法や放電プラズマ焼結法で、光触媒焼結体試料を作製した。放電プラズマ焼結法では、チタニア被覆シリカ粉末とソーダガラス粉末を混合した試料で亀裂の無い焼結体（100mm×100mm）を作製することが出来た。その焼結体断面をEPMAで観察した結果、連続した傾斜組成分布を持つ組織を確認できた。傾斜構造を有する光触媒焼結体の表面に油を滴下し紫外線照射を行うと、照射時間の経過に伴い油重量が減少した。光触媒焼結体は、恒温循環水中に3ヶ月間放置しても初期形状とほぼ同じ状態を維持した。

キーワード：光触媒、傾斜構造、チタニア被覆シリカ粉末、焼結体

1. はじめに

酸化チタンを用いた光触媒による酸化反応は、触媒表面で反応が起こるため、通常、基材へコーティング処理して使用されている。酸化チタンの応用範囲は広く、環境浄化材料として注目を浴びている。現在、光触媒製品の市場のほとんどは、ガス浄化分野であり、水質浄化分野は極端に少ない状況である。この理由としては、液相中での表面反応速度が気相中の表面反応速度に比べて遅いことと、水環境中で酸化チタンを使用した場合、酸化チタン膜の剥離により、経時安定性に欠け、長期間安定して使用できないためである。今後は、水環境中で使用する光触媒製品の開発が進むものと予想される。

当センターでは、平成15年度より産業廃棄物のシリカ粉末を利用して、チタニア被覆シリカ粉末の開発を行った¹⁾。この粉末は、高温焼成しても光触媒機能の高い結晶相（アナタース）を維持することを確認しており²⁾、色素分解能や有害ガスの減少効果を持った光触媒材料である。

本研究では、開発したチタニア被覆シリカ粉末（以下、複合型光触媒）とセラミックスや金属材料などの異種材料と傾斜構造を構築し、焼結体にする

ことで複合型光触媒の接着強度を高め、耐剥離性に富む光触媒部材の開発を目的として行った。

昨年度までは、複合型光触媒と異種材料の比重差を利用した傾斜構造体の構築を主に検討した³⁾。今年度は、特に放電プラズマ焼結法を用いて、複合型光触媒粉末とソーダガラス粉末の傾斜構造を有した焼結体（100mm×100mm）を作製し、この焼結体について、光学顕微鏡観察、電子線マイクロアナリシス（EPMA）、光触媒能評価を行うとともに、水中放置による状態変化を確認した。

2. 実験方法

2.1 遠心成形法による傾斜構造の構築

複合型光触媒と異種材料（ソーダガラス、SUS304、ポリイミド、Al合金）粉末をそれぞれ所定量秤量し、蒸留水を添加してポットミルで1h混合した。調製したスラリーを遠沈管（30mmφ）又は角形ポリ容器（100mm×100mm）に移し3000rpm 25minの遠心処理を行い、傾斜構造を構築した。遠心成形後の試料の上澄み液を除去し、大気乾燥と凍結乾燥を行った。

2.2 放電プラズマ焼結法による焼結体の作製

放電プラズマ焼結装置（エス・エス・アロイ社製：CSP-IV-40S）の内部と焼結装置の構造をそれぞれ図1と図2に示す。黒鉛製の型枠に凍結乾燥した100mm角の試料を入れ、20MPaの仮成形を行った。仮成形後、5MPaで加圧した。雰囲気圧力が200Paに到達した後、25℃/minの昇温速度で加熱し935℃で焼結を行った。

また、比較のために普通の電気炉を用いて常圧焼結を行った。常圧焼結法では、大気中、5℃/minの昇温速度で加熱し1000℃で焼結を行った。

2.3 特性評価

放電プラズマ焼結法で作製した複合型光触媒とソーダガラス焼結体の傾斜構造を確認するため、デジタルマイクロスコブ観察（KEYENCE社製：VHX-100）とEPMA観察（日本電子社製：JXA-840A）を行った。また、光触媒活性を調べるため、室温25℃一定で図3のような評価装置（主波長365nm：紫外線強度2.5mW/cm²）を組み、焼結体表面に菜種油を滴下し、紫外線照射時間の変化にともなう油重量の変化を調べた。また、ブランクとして透明ガラス板にも同様に菜種油を滴下して評価を行った。

水中で使用した場合の破損やクラック発生の有無を確認するため、恒温循環水（10L/minの流速）中

に3ヶ月間光触媒焼結体を静置した。

3. 結果及び考察

3.1 各種スラリーの傾斜構造の構築と乾燥結果

各種スラリーを遠沈管に入れ、遠心処理後の外観を図4に示す。図に示すように、ポリイミドとSUS304を用いた場合、なだらかな濃度分布を示した。特に、SUS304と複合型光触媒のスラリーにおいてなだらかな傾斜構造を示した。この原因は、SUS304と複合型光触媒の比重がそれぞれ7.80、2.28と離れているため、沈降速度に大きな差が生じた結果と考えられる。また、図5にSUS304と複合型光触媒の乾燥方法の違いによる乾燥状態の結果を示す。凍結乾燥では、亀裂のない試料を得ることがで

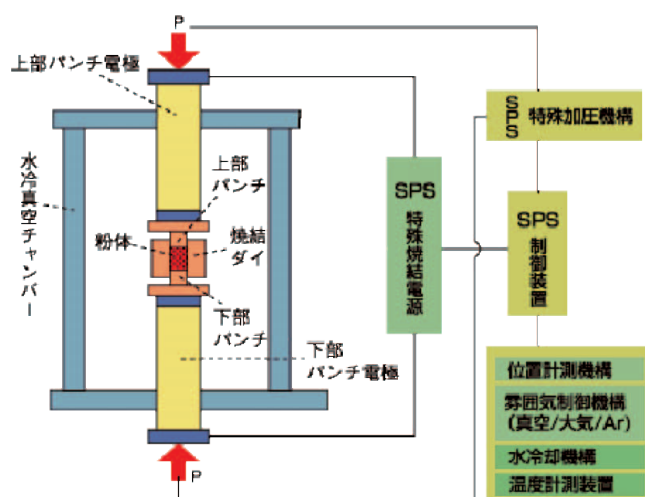


図2 放電プラズマ焼結装置の構造



図1 放電プラズマ焼結装置内部



図3 光触媒活性の評価状況（紫外線照射）

きたが、大気乾燥では、乾燥途中で試料表面に大きな亀裂が入った。多量の水分を含んだ試料を乾燥させるには凍結乾燥が有効であった。

3.2 常圧焼結法と放電プラズマ焼結法による焼結体の作製

常圧焼結法で作製したSUS304とソーダガラスの焼結体を図6と図7に示す。どちらの試料も焼結後は、試料表面に亀裂が入っており、試料強度が不十分であった。これは、焼成温度が低く緻密化が進まなかったためと考えられた。次に放電プラズマ焼結法で作製したソーダガラスの焼結体を図8に示す。焼結後は、亀裂の無い焼結体を得られた。亀裂が入らなかった試料は、ソーダガラスと複合型光触媒の焼結体のみであった。



図4 各試料の遠心処理後の傾斜組織



図5 乾燥方法の違いによる試料表面
(上段：凍結乾燥、下段：大気乾燥)

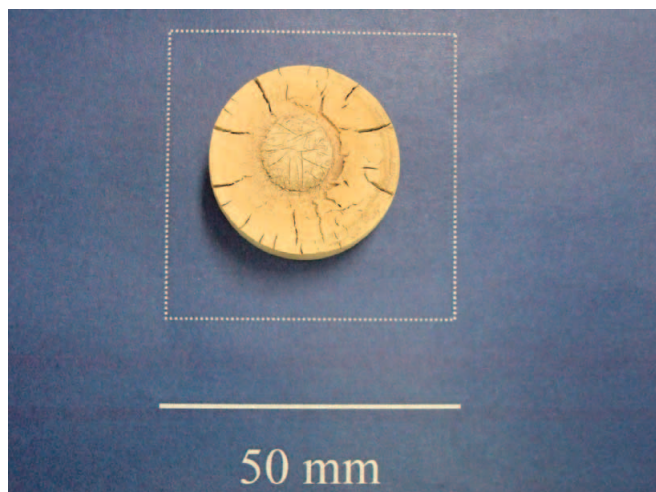


図6 常圧焼結後のSUS304－複合型光触媒系傾斜試料の状態（1000℃）



図7 常圧焼結後のソーダガラス－複合型光触媒系傾斜試料の状態（1000℃）

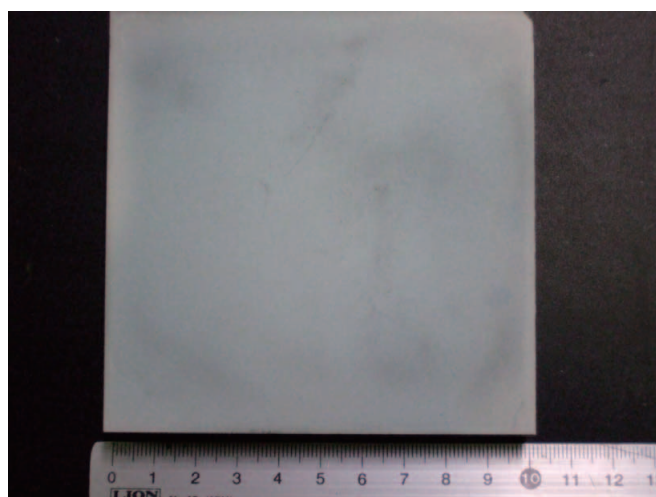


図8 放電プラズマ焼結後のソーダガラス－複合型光触媒系傾斜試料（935℃）

3.3 焼結体のデジタルマイクロスコブ観察と電子顕微鏡観察

ソーダガラス-複合型光触媒系試料の焼結体における傾斜組成分布を調べるため、焼結体試料断面の光学顕微鏡観察を行った。その結果を図9に示す。ソーダガラスと複合型光触媒がともに白色であったので傾斜組成分布を確認することができなかった。そこで、その試料を使って EPMA による Si と Ti の分析を行った。その結果を図10から図12に示す。Si はいずれの部分でも約 7000 counts/sec のX線強度を示したが、Ti は上段域が約 1800 counts/sec、中段域が約 1000 counts/sec、また下段域が約 500 counts/sec であった。このように、上段から下段にかけて Ti の傾斜組成分布を確認することができた。

3.4 焼結体の光触媒活性性能

焼結体の光触媒能を調べるため、菜種油の重量減少を調べた。その結果を図13に示す。焼結体試料では紫外線照射時間の増加に伴い、油の重量減少が確認できた。一方、透明板ガラスの場合は、紫外線を4h照射しても油重量に変化は見られなかった。この結果から、傾斜構造を有した焼結体でも光触媒能を発現することが確認できた。

3.5 水中における焼結体の状態変化

恒温循環水中に沈めた焼結体の外観を図14に示す。投入初期に比べて目視で確認できる損傷は無く、初期と同様な状態を維持することが出来た。

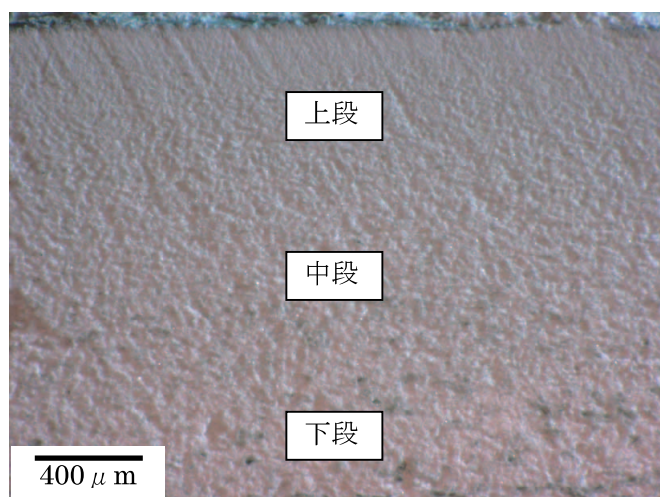


図9 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の光学顕微鏡写真

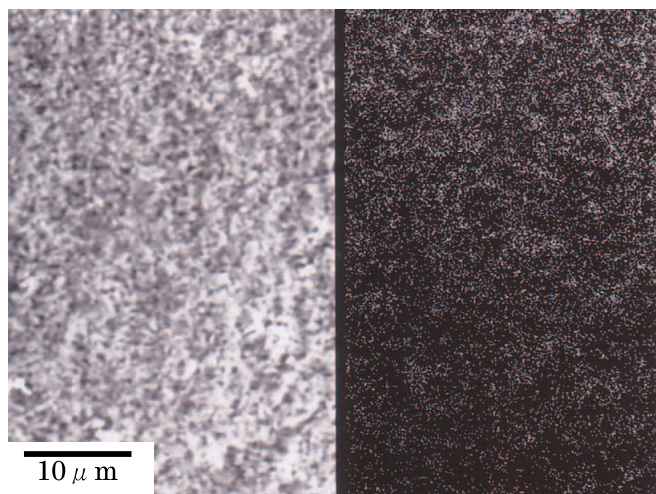


図10 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（上段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

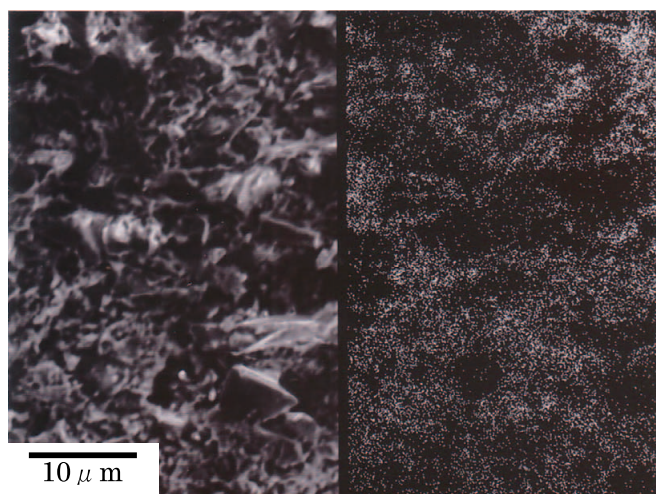


図11 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（中段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

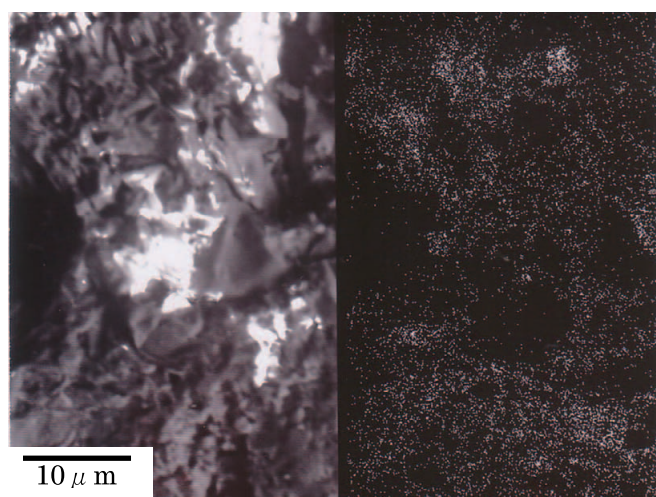


図12 ソーダガラスと複合型光触媒焼結体断面の電子顕微鏡写真（下段域）
左）二次電子像、右）Tiの特性X線像

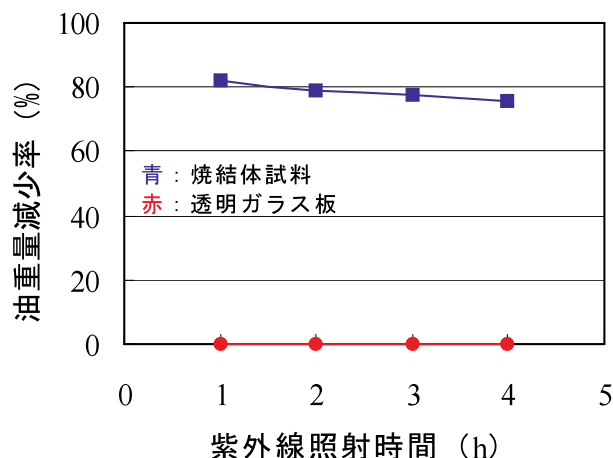


図13 紫外線照射時間と油重量減少の関係

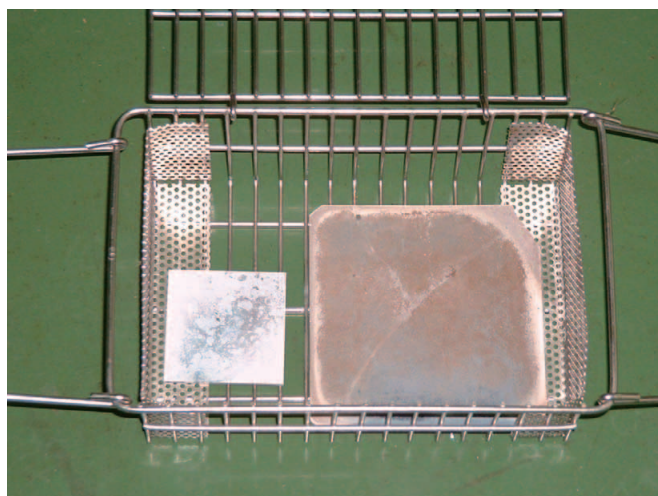


図14 焼結体の経時変化（3ヶ月後）
左：50mm×50mm 右：100mm×100mm

4. ま と め

複合型光触媒粉末と異種材料粉末の比重差を利用して傾斜構造を構築し、これを焼結体にする事で耐剥離性に富んだ光触媒部材を作製した。以下に本研究で得られた知見を示す。

(1) 放電プラズマ焼結法でソーダガラス粉末と複合型光触媒粉末の焼結体（100mm×100mm）を作製することが出来た。

(2) 焼結体断面を EPMA 観察した結果、連続した傾斜組成分布を持つ組織が観察された。

(3) 焼結体試料では、紫外線の照射時間の経過とともに、油の重量減少を確認した。

(4) 焼結体を3ヶ月間恒温循環水中に放置しても、新たなクラックの発生は無く、初期形状とほぼ同じ形状を維持した。

文 献

- 1) 狩野伸自、阿部久雄、長崎県窯業技術センター平成15年度研究報告, No. 51、pp. 45-46 (2003).
- 2) 狩野伸自、阿部久雄、北條純一、長崎県窯業技術センター平成16年度研究報告, No. 52、pp. 7-10(2004).
- 3) 狩野伸自、長崎県窯業技術センター平成17年度研究報告, No. 53、pp. 50-51 (2005).