

アナターゼ型TiO₂焼結体の作製とその光触媒効果

Photocatalytic Effect of Anatase-TiO₂ Polycrystalline Prepared by Normal Sintering

浅野 誠*、谷口 正*

Makoto ASANO and Tadashi TANIGUCHI

ガラス系フリット(FJ-801P)を結合剤として、0mass%~50mass%添加したアナターゼ型酸化チタンを大気雰囲気中、873K、保持時間3.6ksの条件で常圧焼結し、得られた焼結体の機械的性質、微細構造および光触媒効果に及ぼす結合剤の添加量の影響について検討した。その結果、いずれの場合もFJ-801Pの添加量が増すにつれて、焼結体のかさ比重、3点曲げ破壊強度およびビッカース硬さは増加する関係が得られた。また、作製した焼結体はいずれもアナターゼ型単相であり、光触媒効果が認められた。また、焼結体の光触媒活性は、結合剤の添加量の増加にともなって低下する傾向が認められたが、酸化チタン単独焼結体よりも結合剤を10mass%添加した焼結体のほうが高い活性を示した。この焼結体の酸化チタンの結晶子径はFJ-801P無添加の焼結体に比べ著しく小さく、このことが光触媒活性に大きな影響を及ぼしていると考えられた。

1. 緒言

近年、光触媒反応を利用した環境汚染物質の浄化機能を有する材料として酸化チタンの研究が盛んに行われている¹⁾。この酸化チタンを利用する方法としては、酸化チタンを基材表面に被覆(担持)する表面固定化法が主流となっている。しかし、この方法の欠点は、熱的あるいは機械的な衝撃、応力および摩耗などによって酸化チタン皮膜が剥離した場合にはその部分の光触媒効果が完全に失効することである。

そこで、本研究では酸化チタンを基材表面に固定するのではなく、光触媒効果のより高いアナターゼ型酸化チタンを出発原料として、常圧焼結法によるアナターゼ単相型の多結晶体の作製を試み、得られた焼結体の機械的諸性質、微細構造および光触媒効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 酸化チタン原料粉末の相転移温度の検討

アナターゼ型酸化チタン原料粉末には石原産業(株)製のST-01を使用し、磁性るつばに所定量を秤量したのち、電気炉を用いて、大気雰囲気中、温度673K~1173K、保持時間3.6ksの条件で熱処理した。

2.2 酸化チタン多結晶体の作製手順

Fig.1は酸化チタン多結晶体の作製手順を示したものである。後述する3.1項の結果からアナターゼ型の多結晶体を得るためには923K以下の温度で焼成する必要があること、および酸化チタンの融点が約2131Kであり、酸化チタン単独で、しかも923K以下の焼成温度では十分に焼結しないと予想されることから、原料粉末に結合剤を添加する

ことにした。用いる結合剤は融点が少なくとも973K以下であること、および酸化チタンの光触媒効果を低下させることが知られているNaやFeの含有量が少ない²⁾ことこの条件から、結合剤として日本フェロー(株)製のガラス系フリットFJ-801P(以下FJ-801Pと記す)を使用した。なお、FJ-801Pの添加量は酸化チタンに対し0mass%~50mass%とした。

Fig.1に示すように、原料粉末とFJ-801Pの混合粉末を乾式ボールミル混合したのち、バインダーとして共栄社化

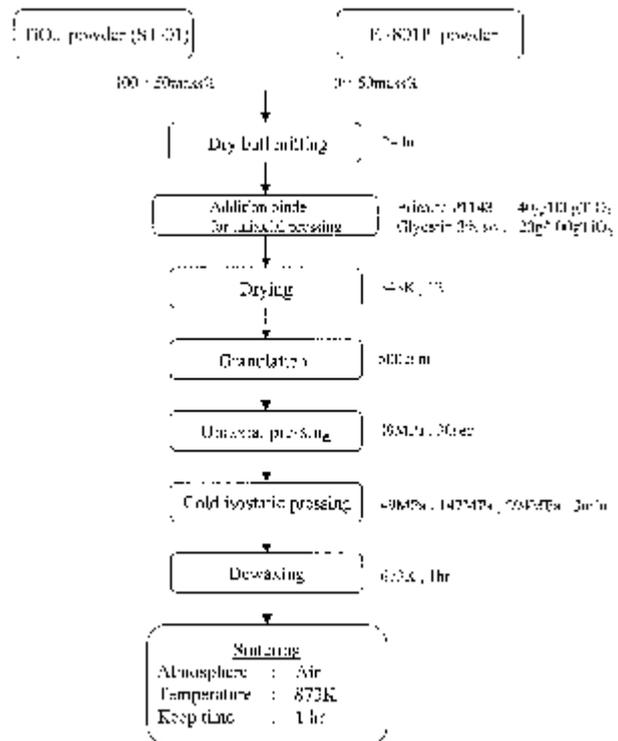


Fig.1 Flow sheet for pressing of TiO₂ polycrystalline.

*工業材料技術チーム

学株製のメタクリル酸イソブチルエステル系のエリカルター #1143およびグリセリン3%水溶液を添加、混練し、乾燥、整粒して一軸加圧成形した。得られた試料をさらに所定の圧力、保持時間で冷間静水圧プレス(以下CIPと記す)処理を行ったのち、脱バインダー処理して、大気雰囲気中、温度873K、保持時間3.6ksの条件で焼結を行った。

2.3 焼結体の同定およびAnatase-TiO₂相の結晶子径の算出
焼結体の同定には、(株)マックサイエンス製のM18X-CE型X線回折装置を用いてディフラクトメータ(-2)法によって行った。また、焼結体の結晶子径はAnatase-TiO₂(101)回折ピークの半値幅からScherrerの式³⁾を用いて算出した。なお、ピークの広がりには装置固有のものと、格子ひずみによるものとがあるが、本研究では装置固有のピークの広がりをJonesの補正曲線⁴⁾によって補正した。また、標準試料にはSi(321)を用いた。

2.4 焼結体の機械的諸性質の測定

焼結体のかさ比重および見かけ気孔率は、JIS R 2205に準じて測定し、ビッカース硬さは荷重9.8N、保持時間15sの条件で試験を行い、1試料につき5点の平均値とした。また、破壊強度はJIS R 1601に準拠した3点曲げ破壊試験法で測定した。

2.5 光触媒活性の評価

焼結体の光触媒活性は、焼結体表面に滴下した食用油(花王(株)製エコナ、トウモロコシ油)の重量変化で評価した。すなわち、研削加工した焼結体を383Kで7.2ks乾燥し、室温で43.2ks放置し、その表面に食用油を約1ml滴下して光を照射し、焼結体重量の経時変化を測定した。なお、光源には主波長352nm、波長域300nm~420nmの近紫外線を発する松下電器産業(株)製FJ408.BL-B型ブラックライトを使用し、焼結体の受光面における波長365nmの光強度が3.5mW/cm²となるように焼結体を配置した。また、比較のためにアルミナ焼結体およびガラス板についても同様の試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化チタン原料粉末の相転移温度

得られた試料のX線回折試験の結果から、処理温度が923K以下ではアナターゼ型の単相、973Kから1073Kまではアナターゼ型とルチル型の2相が混在し、1123Kではルチル型の単相となることがわかった。このことから、アナターゼ型の酸化チタン多結晶体を作製するには少なくとも923K以下の温度で焼結する必要があることがわかった。

3.2 焼結体の結晶相の同定

Fig.2は294MPaでCIP処理したのち、温度873K、保持時間3.6ksの条件で処理した焼結体のX線回折図形を示したものである。Fig.2から明らかなように、FJ-801Pの添加量にかかわらずいずれの焼結体もアナターゼ型の酸化チタンであることがわかる。しかも、FJ-801Pの添加量の増

加にともなう酸化チタンのピークシフトがほとんど認められないことから、FJ-801Pの構成成分の酸化チタンへの固溶はないと考えられる。また、FJ-801Pの添加量の増加にともない酸化チタン以外によるピークが出現するが、これらのピークの同定はできなかったもののすべてFJ-801Pの単独焼成体のピークと一致したことから、得られた焼結体はすべてアナターゼ型の酸化チタンであることがわかった。なお、49MPaおよび147MPaでCIP処理したいずれの焼結体のX線回折図形も同様であった。

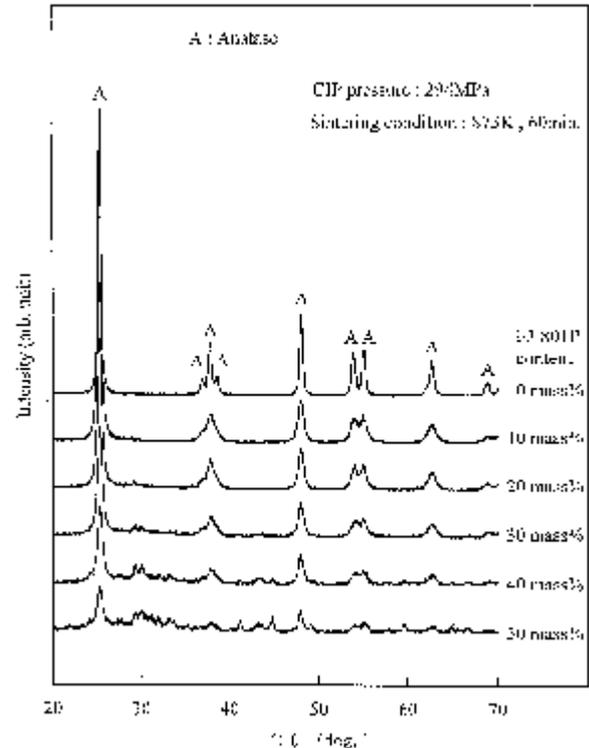


Fig.2 X-Ray diffraction patterns of sintered TiO₂ with 0-50mass% FJ-801P additives.

3.3 焼結体のかさ比重と微細構造

Fig.3は得られた焼結体のかさ比重および見かけ気孔率とFJ-801Pの添加量との関係を示したものである。Fig.3から、いずれの圧力でCIP処理した焼結体も、FJ-801Pを10mass%添加した場合は、無添加の場合よりもかさ比重は減少し、さらにFJ-801Pの添加量を増すとかさ比重は増加に転ずることがわかる。また、かさ比重に及ぼすCIP処理圧力の影響は、FJ-801Pの添加の有無および添加量にかかわらず、いずれの場合でも処理圧力が大きいほど緻密化する傾向が認められる。これらの関係は、見かけ気孔率とFJ-801Pの添加量との間では逆になっており、これらの関係から、かさ比重は見かけ気孔率に支配されていると考えられる。このことは、FJ-801Pの添加の有無によって酸化チタンの焼結機構が異なるかと推察される。

ところで、焼成温度が873Kと低いにもかかわらずFJ-801P無添加の焼結体のかさ比重は、CIP処理圧力を49

MPa、147MPaおよび294MPaとした場合ではそれぞれ約1.6、約1.8および約2.1である。これらの値をアナターゼ型酸化チタンの理論密度4.2Mg/m³から相対密度に換算した値は約38%、約43%および約50%であり、比較的緻密化している。このことは原料粉末の平均粒子径が30nmと微細であるために、その融点(約2131K)よりもはるかに低い温度でも表面拡散などの焼結過程が進行し易いことに起因すると考えられる。

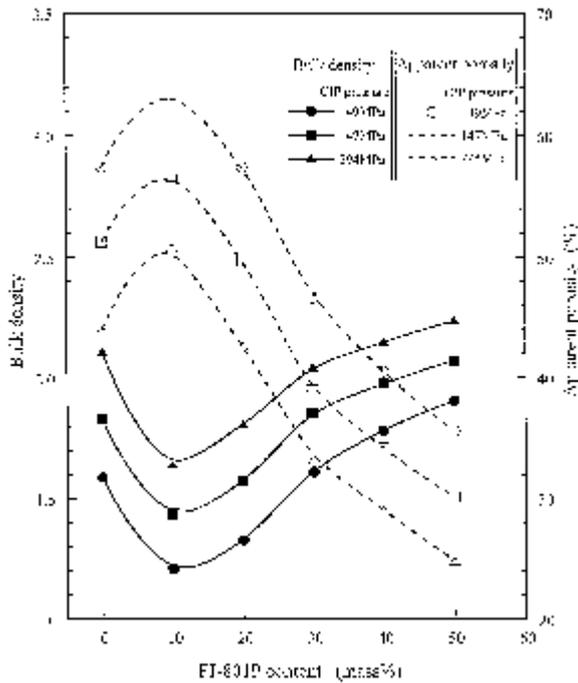


Fig.3 Bulk density and apparent porosity of sintered TiO₂ with FJ-801P additives, as a function of FJ-801P content.

一方、FJ-801Pを添加した場合は、原料粉末の平均粒子径がFJ-801Pのその値(5.1μm)に比べて極めて小さいことから、焼結体中ではFJ-801Pの粒界に酸化チタンの粒子が存在する微細構造を形成すると考えられる。それゆえ、FJ-801Pを10mass%添加した場合は、酸化チタン粉末がFJ-801P粒子間に分布することによってFJ-801P粒子同士の接触面積が減少し、その焼結性が阻害されるためかさ比重が低下したと推察される。また、同様にFJ-801Pの添加量の増加にともなうかさ比重の上昇傾向は、FJ-801P粒子間に存在する酸化チタン量の減少によってFJ-801Pの焼結性が向上するためであると思われる。

また、CIP処理圧力の上昇ともなう焼結体のかさ比重の増加については、一般的な粉末の焼結過程における粒子間距離の近接および粒子間接触面積の増大によるものと考えられる。

3.4 FJ-801Pの添加量と破壊強度との関係

Fig.4は焼結体の3点曲げ破壊強度とFJ-801Pの添加量

との関係を示したものである。Fig.4から、FJ-801Pの添加量の増加にともなう3点曲げ破壊強度の変化は、Fig.3に示したかさ比重の変化と同様の傾向を示していることから、焼結体の破壊強度は主として焼結体の気孔率が支配していることに加え、FJ-801Pの焼結体そのものの強度も影響していると考えられる。なお、FJ-801Pの添加量と焼結体のビッカース硬さとの間にもFig.4と同様の傾向が認められた。

ここで、本研究の目的はアナターゼ単相の高い光触媒効果を有する多結晶体の作製のみならず、それ自体、機械構造用材料としての機械的性質を有することがねらいであったが、Fig.4に示したように最も高い3点曲げ破壊強度でも約27MPa、ビッカース硬さの最も高い値でも約1.6GPaであった。それらの値は一般的なアルミナ焼結体の値よりも1桁小さく、本焼結体を過酷な環境下で使用するためには、さらに機械的強度の向上を図る必要がある。

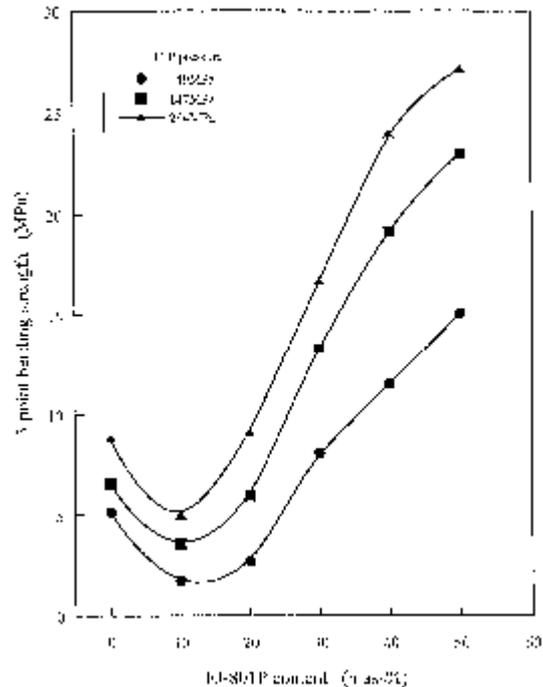


Fig.4 3-point bending strength of sintered TiO₂ with FJ-801P additives, as a function of FJ-801P content.

3.5 焼結体の光触媒活性

Fig.5は圧力294MPaでCIP処理した酸化チタン焼結体の表面に滴下した食用油の光照射時間ともなう重量の経時変化を示したものであり、Fig.5における横軸のマイナス側は暗所保管の時間を示す。なお、Fig.5には比較のためにアルミナ焼結体およびガラス板で同様に試験した結果もあわせて示した。Fig.5からわかるように、比較試料であるアルミナ焼結体およびガラス板の場合は、光の照射時間の経過とともに食用油の残存率はわずかながら増加してい

る。このことは、光源の発熱(試料表面における温度は約317K)によって食用油が酸化され、重量が増加したためと考えられる。このことから、アルミナ焼結体やガラス板に

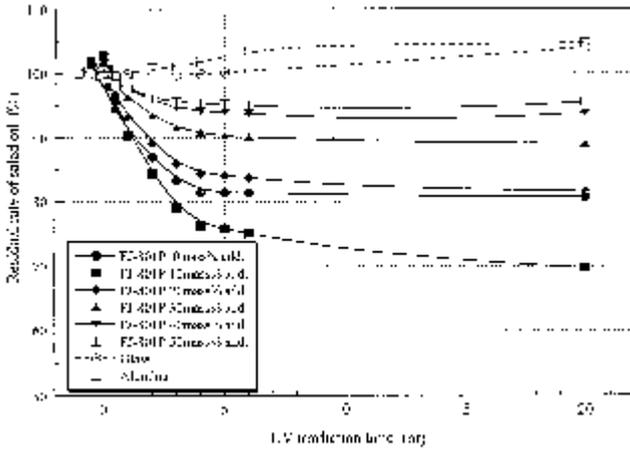


Fig.5 Relationship between residual rate of salad oil and UV ; radiation time.

は光触媒活性はないことが確認できる。

一方、作製した酸化チタン焼結体の場合は、暗所保管ではわずかながら食用油の残存率の微増が認められる。これは焼結体の吸湿による重量の増加と考えられる。しかし、光の照射開始とともにいずれの焼結体においても食用油の残存率の低下、すなわち酸化チタンの光触媒作用による食用油の酸化分解反応が確認できる。

ところで、光触媒活性の大きさは単位面積当たりの酸化チタン量に依存することは容易に推察できる。しかしながら、Fig.5に示すように最も光触媒活性が大きかったのはFJ-801Pを10mass%添加した焼結体であり、次いでFJ-801P無添加の焼結体であり、その他の焼結体ではFJ-801Pの添加量が増すにつれてその光触媒活性が低下していることがわかる。また、いずれの酸化チタン焼結体も光の照射後、一定時間が経過すると食用油の残存率に大きな変化が見られなくなる。言い換えれば、酸化チタンの光触媒作用による食用油の酸化分解反応が見かけ上停止する現象が認められる。これはFig.3に示したようにいずれの酸化チタン焼結体も気孔率が約20%～約50%であり、しかも連続した開気孔であるため、食用油の一部が焼結体内部に浸透し、光触媒作用による酸化分解反応の対象となる焼結体表面の食用油の量が減少したことによるものと考えられる。

ところで、窪川ら⁵⁾は酸化チタンの光触媒活性には結晶型、結晶性および結晶子径などが影響を及ぼすことを報告している。しかし、本研究で得られた焼結体の結晶相はFig.2に示したようにいずれもアナターゼ型である。そこで、さらに得られた焼結体の結晶性および結晶子径について検討した。

Fig.6は得られた焼結体中の酸化チタンの結晶子径とFJ-801Pの添加量との関係を示したものである。なお、Fig.6には原料粉末の結晶子径もあわせて示した。Fig.6から、FJ-801Pの添加量にかかわらず、またいずれの圧力でCIP処理した焼結体の結晶子径もFJ-801P無添加の焼結体の結晶子径よりも小さいことがわかる。このことから、酸化チタン単独で焼結した場合は、酸化チタンの含有量が最も多いものの焼結によってその結晶子径が増大するために光触媒活性が低下するが、FJ-801Pを添加した場合は、添加量分だけ酸化チタンの含有量が低下するものの焼結による結晶子径の成長が抑制されると考えられる。つまり、酸化チタンの含有量と結晶子径による光触媒活性度とのバランスから、FJ-801Pを10mass%添加した焼結体の光触媒活性が結合剤無添加の焼結体よりも大きくなったものと推察される。

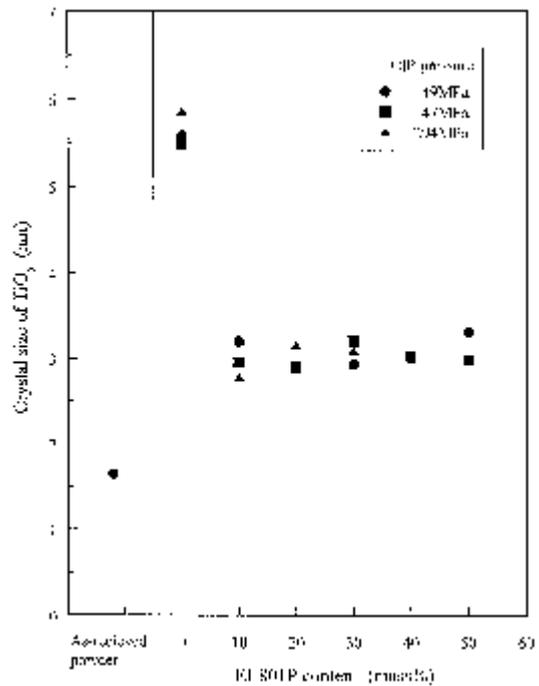


Fig.6 Crystal size of TiO₂ in the condition of as-recieved powder and crystal size of sintered bodies.

4. 結 言

常圧焼結法によるアナターゼ単相型の多結晶体の作製を試み、得られた焼結体の機械的諸性質、微細構造および光触媒効果について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 本研究で使用したアナターゼ型酸化チタンのルチル型への相転移温度は約923Kと見積もられ、アナターゼ型酸化チタン多結晶体を作製するには923K以下の温度で焼結する必要がある。
- (2) ガラス系フリット(FJ-801P)結合剤の添加量と焼結体のかさ比重、3点曲げ破壊強度およびピッカース硬さとの

間には、いずれの場合も添加量の増加にともなって増加する傾向が認められた。

(3) 作製した焼結体はいずれもアナターゼ型単相であり、光触媒効果が認められた。

(4) 焼結体の光触媒活性は、結合剤の添加量の増加にともなって低下する傾向が認められた。しかし、結合剤を10 mass% 添加した焼結体のほうが無添加の焼結体よりも高い光触媒活性を示した。このことは、酸化チタン単独で焼結した場合は、酸化チタンの含有量が最も多いものの焼結によってその結晶子径が増大するために光触媒活性が低下するが、結合剤を添加した場合は、添加量分だけ酸化チタンの含有量が低下するものの焼結による結晶子径の成長が抑制されるためであると考えられた。つまり、酸化チタンの含有量と結晶子径の大きさによる光触媒活性度とのバランスから、結合剤を10mass% 添加した焼結体の光触媒活性が結合剤無添加の焼結体よりも大きくなったものと推察された。

本研究を行うにあたり、ご協力いただいた大阪産業大学工学部生平井宏昌君に感謝の意を表します。

なお、本研究で使用した装置は、日本自転車振興会から競輪収益の一部である機械振興資金の補助金および中小企業総合事業団から委託されたものづくり試作開発支援センター事業により設置したものである。

参考文献

- 1) たとえば、橋本和仁、藤島 昭：セラミックス，31,815-820(1996)。
- 2) 深山重道、河村 潔、斉藤徳良、弥田智一、橋本和仁、藤島 昭：第1回光触媒反応の最近の展開シンポジウム(東京)要旨集，12(1994)。
- 3) カリティ著，松村源太郎訳：X線回折要論，アグネ，269(1969)。
- 4) H.P.Klug and L.E.Alexander：X-Ray Diffraction Procedures, Jhon Wiley & Sons, 635(1974)。
- 5) 窪川 裕、本多健一、斉藤泰和 編著：光触媒，朝倉書店，57-58(1988)。