

放電プラズマ焼結法を用いた多孔質機能材料の作製に関する研究*

宮城 雄二^{*1}, 銘 苺 春 榮^{*2}Manufacturing of Functionally Porous Material
by Spark Plasma SinteringYuji MIYAGI^{*3} and Shunei MEKARU^{**}Okinawa Industrial Technology Center,
12-2 Suzaki, Gushikuwa-shi, Okinawa, 904-2234 Japan

Porous material with photocatalytic characteristics was developed and tested for air clarification and water purification application by using the spark plasma sintering process. In this paper, the aggregate type porous material is made by using titanium oxide which also has photocatalyst function. The sintered material has porous structure with the volumetric porosity of about 56~70%. The titanium oxide crystal structure of the sintered material changes from the anatase type to the rutile type according to the temperature range from 1173 to 1223 K, respectively. Also, the decolorization test for the methylene blue solution is performed by using the sintered porous material. It has been confirmed that in the anatase type new material photocatalyst functioning is better accomplished than the rutile type.

Key Words: Sintered Materials, Ceramics, Spark Plasma Sintering, Molding Methods, Porous Material, Titanium oxide, Photocatalytic, Methylene Blue Solution, Absorbance

1. 緒 言

複合材料や多孔質材料、傾斜機能材料等の材料開発分野において、従来の焼結法に比べ材料の試作・開発を容易に行える放電プラズマ焼結法に大きな期待が寄せられている。適用できる材料の種類が多く、短時間焼結・組成制御・異種材料接合などに大きな威力を発揮する。本焼結法による材料開発では色々な機能性材料の開発が試みられている⁽¹⁾⁽²⁾。他方、近年の環境問題のクローズアップにより環境保全・浄化についての関心が高まり、周辺の自然環境と調和し健康で快適に生活できるようにする環境共生の考え方も進捗している。このような中、有機物を分解する光触媒機能が大きな注目を集め、防汚・防臭・水や空気の汚染物質の分解・曇り止めまで幅広い効果を持つと言われる光触媒の環境保全・浄化、環境共生等への活用が期待されている⁽³⁾。多くの光触媒材料は材料に光触媒を固定させる方法としてコーティングやバインダー材に混入する方法が用いられている。しかし、コーティングが剥がれたり、光触媒作用によりバインダー材が分

解劣化されてしまうなどの課題がある⁽⁴⁾。

本研究では放電プラズマ焼結法を用いてコーティング法やバインダー材を使用しない光触媒機能を備えた多孔質材料または複合材料等の新材料開発を試みた。光触媒機能を有する材料は空気浄化・水浄化等の分野への活用を目標とする。今回は、酸化チタン粉末を用いて放電プラズマ焼結法により無機系多孔質材料に多く用いられているアグリゲート型多孔質焼結体をバインダー材を使用せずに作製した^{(5)~(7)}。

2. 実験方法

2.1 供試材料 無機系多孔質材料に多く用いられているアグリゲート型多孔質材料は、固体粒子が相互に接点で焼結固化してできている多孔質材料である⁽⁸⁾。アグリゲート型を作製するために先ず粒状酸化チタンを作製した。アナターゼ型酸化チタン粉末(平均粒径 0.45 μm)に PVA 5%水溶液を 8wt%加えて皿型造粒機(東武製作所 TB-G-6)を用いて回転数 12 rpm, 傾斜角度 40° で造粒した。自然乾燥後、1073 K で焼成した造粒体を篩い分けして 2~1.4 mm, 1.4~1 mm, 1~0.3 mm の 3 粒径の粒状酸化チタンを作製し、供試材料とした。

* 原稿受付 2002年8月12日。

^{*1} 正員, 沖縄県工業技術センター(☎904-2234 具志川市宇字崎12-2)。^{*2} 正員, 琉球大学工学部(☎903-0213 沖縄県西原町字千原1)。
E-mail: miyagyuj@pref.okinawa.jp

2.2 多孔質焼結体の作製 粒径別に供試材料 55 ml を、外径 70 mm、内径 30 mm (内径は型を貫通)、高さ 30 mm のグラファイト製の型に図 1 のように充填した。その際、上部パンチ (上下パンチ各々高さ 27mm) が型より 2mm 程度出るようにし、放電プラズマ焼結機 (住友石炭鋳業(株) SPS-1050) を用いて表 1 に示す実験条件により多孔質焼結体を作製した。

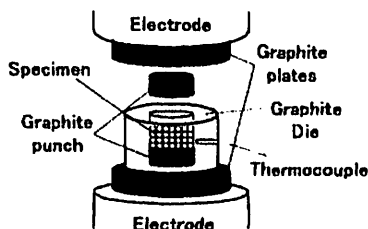


Fig. 1 General view of manufacturing functionally porous material

Table 1 Experimental conditions for spark plasma sintering tests

Temperature (K)	1173	1223	1273
Pressure (MPa)	4.24	4.24	4.24
Chamber vacuum (Pa)	6	6	6
Holding time (min)	5	5	5

2.3 多孔質焼結体の評価

2.3.1 結晶構造 酸化チタンはアナターゼ型結晶構造の方がルチル型結晶構造よりも高い光触媒機能を発揮するといわれている。ところが、アナターゼ型は不安定で、1073 K ないし 1273 K でルチル型に相転移してしまうといわれている⁽⁹⁾。そこで、作製した多孔質焼結体の結晶構造型を X 線回折装置 (島津製作所 XD-D1) を用いて (Cu 管球, 20 mA・30 kV, アルミ板粉末試料法にて測定した。

2.3.2 細孔構造に関する物性 作製した多孔質焼結体の細孔構造について下記の測定を行った。

(1) 組織観察

走査型電子顕微鏡 (日本電子 JSM-6301F) により組織観察を行った。

(2) 見掛け気孔率, かさ比重

393 K における乾燥重量を測定後、水置換法により焼結体の水中比重と飽水重量を測定し、見掛け気孔率, かさ比重を算出した。

(3) 細孔分布

全細孔容積及び細孔メディアン径を水銀注入式分布測定装置 (島津製作所 ポアサイザー 9310) により測定した。

(4) 比表面積

比表面積測定装置 (島津製作所 フローソープ II 2X0) により測定した。

2.3.3 機械的性質 作製した多孔質焼結体の機械的性質に関して曲げ強さの測定を行い評価した。オートグラフ (島津製作所 ACS-5KNG) を用いて 3 点曲げ法によりスパン 18mm、試験速度 1.0mm/min の条件で最大荷重を測定後、最大曲げ応力を算出した。

2.3.4 光触媒機能 作製した多孔質焼結体の光触媒機能に関する評価として光触媒製品技術協議会の「光触媒製品の光触媒性能評価試験法 I (暫定版) 液相ガラス容器法」を参考にして、深型シャーレ (外径 90mm、高さ 40mm、バイレックス製) にメチレンブルー水溶液 (濃度 10ppm、100ml) と焼結体 3 個を入れ、攪拌しながら紫外線 (紫外線強度約 1mW/cm²) を 24hr 照射し、水溶液の脱色の有無を調べた。同様に遮光時の測定も行った。図 2 に測定装置の概要を示す。脱色の有無は写真観察及び分光光度計 (日本分光工業 UVIDEC-650) による波長 650 nm 吸光度測定により評価した。

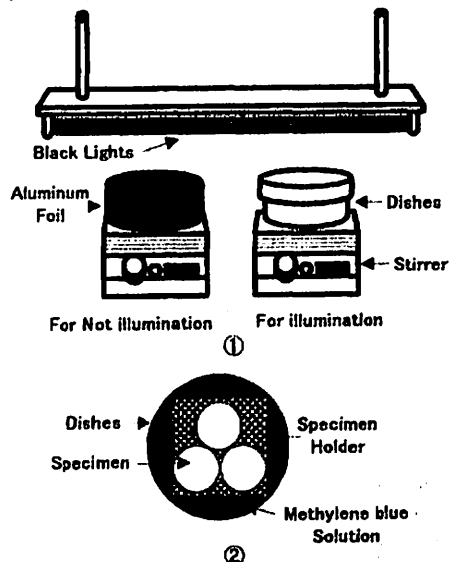


Fig. 2 The method of the methylene blue solution decolorization test

- ①: Schematic illustration of experimental device
- ②: The inside of dishes

3. 実験結果および考察

3・1 多孔質焼結体の作製 図3に放電プラズマ焼結機を用いて作製した酸化チタン多孔質焼結体を示す。直径約30mm、厚さ5~6mmの円盤状の焼結体が得られた。供試材料である粒状酸化チタンが相互に接点で焼結固化した状態の焼結体であり、目的としたアグリゲート型多孔質焼結体を作製することができた。又、焼結体は加熱温度上昇に伴い収縮を起こしている。加熱温度1173Kでは直径約2%、厚さ約1%、加熱温度1223K及び1273Kでは直径約12%、厚さ約7%の収縮率となった。

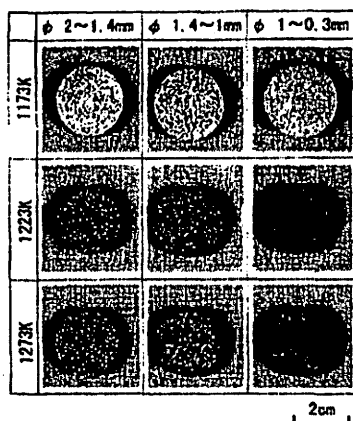


Fig 3 Shape of porous materials used plasma sintering equipment at different temperatures

3・2 結晶構造 図4に供試材料及び各加熱温度焼結体のX線回折測定結果を示す。a) 酸化チタン粉末、b) 1073K焼結粒状酸化チタン及びc) 加熱温度1173K焼結体ではアナターゼ型の結晶構造である。d) 加熱温度1223K焼結体になるとルチル型の結晶構造への転移が見られ、アナターゼ型とルチル型が混在した状態になっている。e) 加熱温度1273K焼結体では若干アナターゼ型結晶構造も残っているが、ほぼルチル型の結晶構造へと転移している。このことから放電プラズマ焼結機において、酸化チタンは加熱温度1173Kと1223Kの間でアナターゼ型からルチル型への結晶構造の転移が始まること明らかとなった。

3・3 細孔構造に関する物性 図5に多孔質焼結体を構成する粒状酸化チタンの各加熱温度におけるSEM組織写真を示す。加熱温度1173Kでは酸化チタン粉末粒子が相互に接点で焼結固化した状態で、粉末粒子間に空孔が多数存在する構造になっている。加熱温度1223Kでは粉末粒子の粒成長が始まり、成長

粒と未成長粒が混在した構造になっている。加熱温度1273Kになると粒成長が更に進み、成長した粒子が相互に接点で焼結固化した構造になっている。それ故に、加熱温度1173Kに比べて粒子間の空孔が大きくなった状態である。これらのことより、作製した多孔質焼結体は、粒状酸化チタン相互間の空孔の他に、その粒状酸化チタン内部にも図5に示すような空孔がある2元空孔構造になっていることが判った。

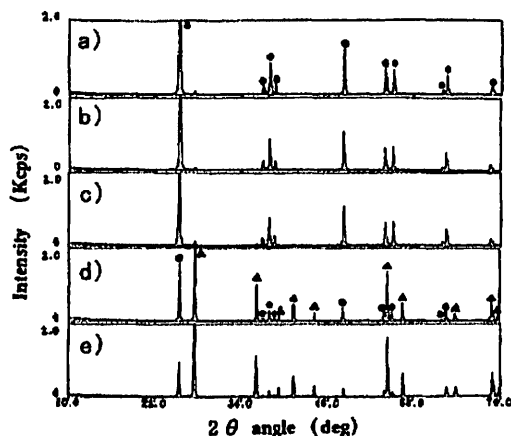


Fig 4 XRD patterns of porous material used plasma sintering equipment

- Anatase/Titanium oxide ▲ Rutile/Titanium oxide
- a) Titanium oxide powder
- b) Grain shaped titanium oxide sintered at 1073K
- c) Porous materials sintered at 1173K
- d) Porous materials sintered at 1223K
- e) Porous materials sintered at 1273K

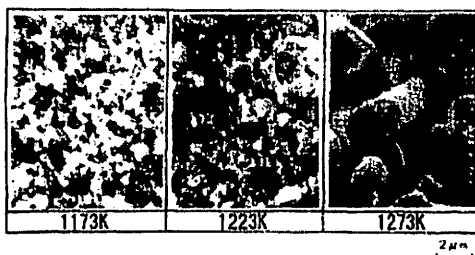


Fig 5 SEM micrographs of grain shape in the sintered

表2に多孔質焼結体の細孔構造に関する物性値を示す。なお、見かけ気孔率及びかさ比重は焼結体全体について測定したものであり、全細孔容積、細孔メディ

アン径及び比表面積は、焼結体を構成する粒状酸化チタン内部の空孔について測定したものである。見掛け気孔率は加熱温度 1173 K の場合約 70 % あり、加熱温度 1223 K では約 57 %、加熱温度 1273 K では約 56 % と加熱温度の上昇に伴い減少の傾向を示している。かさ比重は加熱温度 1173 K では 1.10~1.16 であり、加熱温度 1223 K では 1.64~1.74、加熱温度 1273 K では 1.71~1.95 と加熱温度の上昇に伴い増加の傾向を示す。このことより、焼結体は加熱温度の上昇に伴い焼き締まり、空孔が減少していくことがわかる。全細孔容積は加熱温度の上昇に伴い、0.56~0.64、0.29~0.36、0.21~0.38 (cc/g) と減少の傾向を示す。逆に、細孔メディアン径は加熱温度の上昇に伴い、0.49~0.64、0.77~1.61、0.95~1.88 (μm) と大きくなる。比表面積は加熱温度 1173 K では 5.80~6.12 (m^2/g) だが、加熱温度 1223 K では 0.9~1.62 (m^2/g)、加熱温度 1273 K では 1.20~1.51 (m^2/g) と加熱温度の上昇に伴い小さくなる。このことは、粒状酸化チタンの SEM 組織写真から明らかなように、加熱温度の上昇に伴い

酸化チタン粉末粒子が粒成長をすることから、粒子間の空隙径は大きくなるが空隙容積は減少し、それに伴い比表面積を減少させていると考えられる。

3.4 機械的性質 図6に多孔質焼結体の最大曲げ強さの結果を示す。粒状酸化チタンの粒径が小さくなるに伴い最大曲げ応力は大きくなる。また、加熱温度の上昇に伴い最大曲げ応力は大きくなる。多孔質焼結体の最大曲げ応力には、加熱温度と粒状酸化チタンの粒径が影響を与えることが判った。また、光触媒機能が高いといわれているアナターゼ型結晶構造を持つ加熱温度 1173 K 焼結体の最大曲げ応力は他の2つの加熱温度に比べて小さい。これは加熱温度 1173 K では粒子間の焼結固相が比較的弱い状態であるためと考えられる。アナターゼ型結晶構造を維持しつつ曲げ応力を向上させる改善策として、焼結時の保持時間や異種材料との複合化等を検討する必要がある。

Table 2 Physical properties of porous materials for the sintering conditions

Temperature (K)		Volumetric porosity (%)	Bulk specific gravity	Specific surface area (m^2/g)
1173	①	69.3	1.15	5.84
	②	69.8	1.16	5.8
	③	70.1	1.1	6.12
1223	①	55.2	1.74	0.9
	②	56.1	1.73	1.62
	③	59.3	1.84	1.4
1273	①	53.6	1.95	1.51
	②	56.7	1.81	1.36
	③	58.9	1.71	1.2

Temperature (K)		Pore volume (cc/g)	Median pore diameter (μm)
1173	①	0.57	0.49
	②	0.56	0.52
	③	0.64	0.64
1223	①	0.29	1.61
	②	0.31	0.77
	③	0.36	1.38
1273	①	0.21	0.95
	②	0.31	1.3
	③	0.38	1.88

- ①: Grain diameter of pre-sintered material 2~1.4 mm
- ②: // 1.4~1 mm
- ③: // 1~0.3 mm

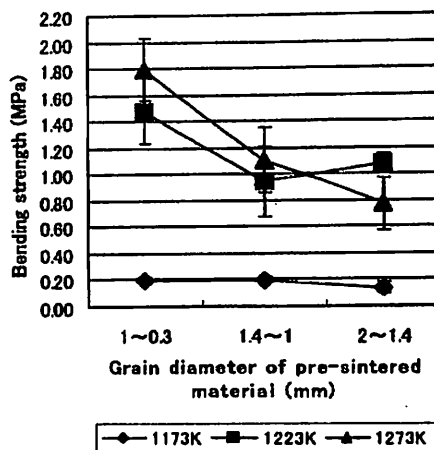


Fig. 6 Bending strength of porous materials used plasma sintering equipment at different temperatures

Note: sintering pressure is 4.24 MPa

Error bar: standard deviation

3.5 光触媒機能 作製した酸化チタン多孔質焼結体を用いたメチレンブルー水溶液脱色試験の評価として行った波長 650 nm メチレンブルー水溶液の吸光度測定結果を表3に示す。加熱温度 1173 K 焼結体の場合、紫外線照射前のメチレンブルー水溶液の吸光度は 1.44~1.49 であるが、24 hr 照射後は 0.003~0.015 と吸光度が減少している。加熱温度 1223 K 焼結体の場合、照射前の吸光度は 1.41~1.49 で、24 hr 照射後は 0.012~0.015、加熱温度 1273 K 焼結体の場合、照射前

の吸光度は 1.29~1.69 であるが、24 hr 照射後は 0.014~0.015 と吸光度が減少している。このことはいずれの焼結体においても、メチレンブルー水溶液が脱色していることを示している。他方、同時に試験した遮光状態のメチレンブルー水溶液の吸光度においても加熱温度 1173 K では 0.25~0.31, 加熱温度 1223 K では 0.53~1.05, 加熱温度 1273 K では 1.06~1.40 と照射状態と比べると低下の割合は小さいが減少している。これは、多孔質焼結体の細孔によってメチレンブルーの色素が吸着され脱色されたものと考えられる。表 2 に示した多孔質焼結体の細孔構造に関する物性値において、加熱温度の上昇に伴い見かけ気孔率や比表面積などが減少していく傾向が見られるが、それと連動して遮光状態での吸光度の減少幅が小さくなる。それ故に、遮光状態の吸光度の減少には、焼結体の細孔による色素の吸着が関わっていると考えられる。これらのことから、紫外線照射状態では酸化チタンの光触媒機能と焼結体の細孔による吸着によりメチレンブルー水溶液の脱色が行われたと考えられる。

Table 3 650nm light absorption of the methylene blue solution

Temperature (K)		Before	After 24hr	After 24hr
		illumination	illumination	not illumination
1173	①	1.489	0.003	0.25
	②	1.444	0.007	0.305
	③	1.455	0.015	0.31
1223	①	1.495	0.012	0.871
	②	1.487	0.013	0.534
	③	1.412	0.015	1.053
1273	①	1.292	0.014	1.085
	②	1.587	0.015	1.334
	③	1.689	0.014	1.404

①: Grain diameter of pre-sintered material 2~14 μm

②: " " 14~1 μm

③: " " 1~0.3 μm

ところで、酸化チタンはアナターゼ型結晶構造の方がルチル型結晶構造よりも高い光触媒機能を発揮するといわれている⁽⁹⁾。図 4 において、加熱温度 1173 K 焼結体では結晶構造はアナターゼ型であり、加熱温度 1223 K 焼結体では結晶構造がルチル型に転移し始め、加熱温度 1273 K 焼結体では結晶構造はほぼルチル型になることを確認した。しかし、表 3 においては結晶

構造転移による光触媒機能の特性変化が明らかでない。そこで、24hr 照射後の吸光度が同じ値を示している

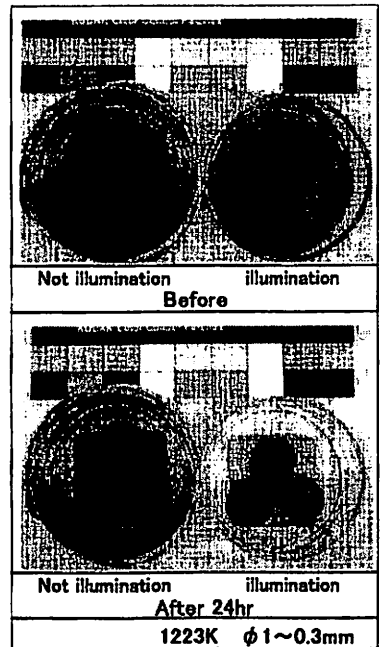
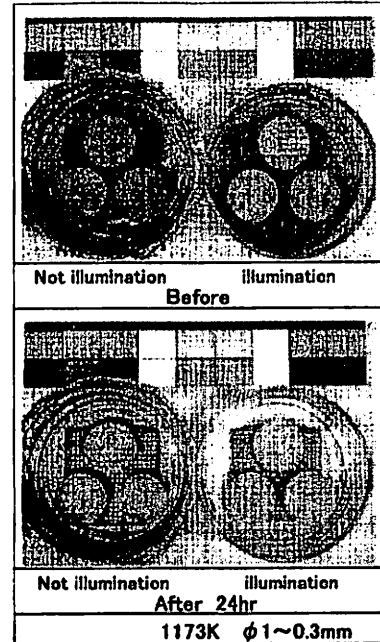


Fig. 7 Observation of decolorization conditions for methylene blue solution (1)

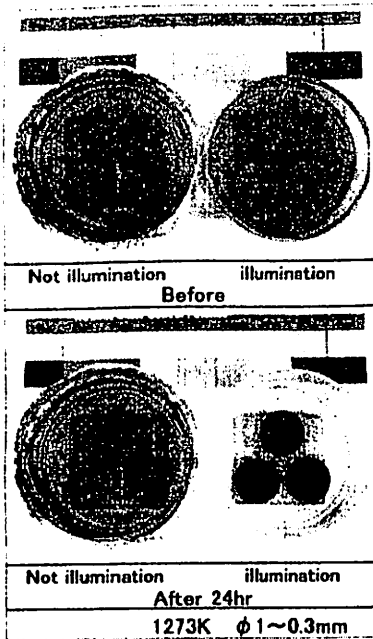


Fig. 8 Observation of decolorization conditions for methylene blue solution (2)

粒状酸化チタン粒径 1~0.3 mm 焼結体の紫外線照射前と 24 hr 照射後の状況を図 7, 8 に示す。両図の 24 hr 後照射状態の焼結体を比較する。図 7 のルチル型結晶構造への転移が始まる加熱温度 1223 K 焼結体, 図 8 のルチル型結晶構造を持つ加熱温度 1273 K 焼結体は濃紺色になっており, メチレンブルーの色素が分解されずに残っているのが観察できる。しかし, 図 7 に示すアナターゼ型結晶構造をもつ加熱温度 1173 K 焼結体は薄い灰色であり, メチレンブルーの色素は分解されて観察することはできない。このことより, 吸光度値からは明確な判定はできなかったが, アナターゼ型の結晶構造がルチル型よりも光触媒機能をより発揮するということが確認できた。

4. 結 言

光触媒機能を持つ酸化チタンを空気清浄・水浄化等の分野へ活用するため, 放電プラズマ焼結法で多孔質焼結体を作製し以下の結果を得た。

(1) 造粒した粒状酸化チタンを用いて, 放電プラズマ焼結法によりバインダー材を用いずにアグリゲート型多孔質焼結体を作製することができた。

- (2) 放電プラズマ焼結法による焼結において, 酸化チタンは加熱温度 1173 K と 1223 K の間でアナターゼ型からルチル型への結晶構造の転移が確認された。光触媒機能が低いアナターゼ型結晶構造を維持するには加熱温度 1173 K での焼結条件が良好である。
- (3) 作製したアグリゲート型多孔質焼結体は, 粒状酸化チタン相互間の空隙と, 粒状酸化チタン内部空隙による 2 元空隙構造を持つ。
- (4) 多孔質焼結体の細孔構造に関する物性値は加熱温度の影響を受ける傾向にある。加熱温度 1173 K において, 焼結体の見掛け気孔率約 70%, かさ比重約 1.2, 粒状酸化チタンの全細孔容積約 0.6 cc/g, 比表面積約 6 m²/g と他の加熱温度に比較してより多孔質構造を示した。
- (5) 最大曲げ強さにおいては, 加熱温度と粒状酸化チタンの粒径の影響を受ける。加熱温度 1273 K, 粒径 1~0.3 mm で最大曲げ応力 1.79 MPa の強度を示した。
- (6) 作製した酸化チタン多孔質焼結体は光触媒機能を有している。アナターゼ型結晶構造がルチル型結晶構造よりも光触媒機能を発揮することが確認できた。

文 献

- (1) 鍋田正雄, 放電プラズマ焼結 (SPS) システムの現状と将来性, 1-5, 住友炭鉱産業株式会社。
- (2) 銘河春榮・ほか 2 名, 日本機械学会第 72 期通常総会講演論文集(1), No. 96-1 (1995), 308-309。
- (3) 月刊地球環境, Vol. 30 (1999), 36-40, 日本工業新聞社。
- (4) 村田義彦, 光触媒による大気からの窒素氧化物除去技術, Journal of the Society of Inorganic Materials Japan, 7 (2000), 323-330。
- (5) 宮城雄二, 日本機械学会第 9 回機械材料・材料加工技術講演論文集, No. 01-26 (2001), 121-122。
- (6) 宮城雄二・中村英二郎, 沖縄県工業技術センター研究報告, 第 2 号 (2000), 85-91。
- (7) 宮城雄二・中村英二郎, 第 6 回 SPS 研究会講演要目集, (2001), A15-A16。
- (8) 神沢淳・架谷昌信, 多孔材料ハンドブック, (1988), 3-5, (株) アイピーシー。
- (9) 田部浩三・ほか 2 名, 金属酸化物と複合酸化物, (1978), 102-109, (株) 廣松社。