OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Fabrication of Advanced Photocatalytic TiO_2 Coatings by Plasma Spraying Technique
Author(s)	Ye, Fuxing
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27605
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	叶（イェ） 福興（フシン）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 18704 号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生産科学専攻
学位論文名	Fabrication of Advanced Photocatalytic TiO_2 Coatings by Plasma Spraying Technique （プラズマ溶射法を用いた高機能 TiO_2 光触媒皮膜の創製）
論文審査委員	（主査） 教授 大森 明 （副査） 教授 桑畑 進　教授 中田 一博

論文内容の要旨

本論文はプラズマ溶射法を用いた高機能 TiO_2 光触媒皮膜の創製に関する研究で、アナターゼ型及び Fe_3O_4、Y_2O_3、Al_2O_3 添加 TiO_2 溶射粉末を用いてステンレス鋼板（JIS SUS304）上にプラズマ溶射法により皮膜を形成し、その添加物による皮膜形成プロセスと皮膜の組織、結晶構造、光触媒性能に及ぼす影響を検討し、TiO_2 と TiO_2-10%Fe_3O_4 の光電極特性と複合溶射皮膜の光触媒反応挙動を明らかにするものである。本論文の各章の主な内容は、以下に示すとおりである。

第1章では、緒論であり、本論文の背景と目的及び論文の構成について述べている。

第2章では、プラズマ溶射法を用いて TiO_2 皮膜を形成し、皮膜形成プロセスと皮膜の組織、結晶構造及び光触媒性能に及ぼす影響について検討している。また、アナターゼ型 TiO_2 溶射粉末についてはルチル型への相変態温度を明らかにしている。

第3章では、TiO_2 光触媒性能を増加させるために、バンドギャップの違う半導体を複合し、複合 TiO_2-10%Fe_3O_4、TiO_2-10%Al_2O_3、TiO_2-10%Y_2O_3 溶射皮膜をプラズマ溶射法により作製し、添加物の影響について述べている。

第4章では、TiO_2 皮膜より TiO_2-10%Fe_3O_4 溶射皮膜はアナターゼ型 TiO_2 の存在率が低いにも関わらず、光触媒性能が優れていることを詳しく調べるために、TiO_2-5%Fe_3O_4、TiO_2-12.7%Fe_3O_4、TiO_2-22.5%Fe_3O_4、TiO_2-32.6%Fe_3O_4 複合溶射粉末を用いて複合溶射皮膜を作製している。作製した溶射皮膜の光吸収率、光触媒特性及び光触媒反応挙動を明らかにし、電子の二段階移動モデルを提案している。また、飛翔溶射粒子の速度・温度を測定し、溶射粉末の溶融状況を明らかにしている。

第5章では、$FeTiO_3$、TiO_2-30%$FeTiO_3$ と TiO_2-50%$FeTiO_3$ 粉末を用いて、プラズマ溶射により形成した皮膜の組織、結晶構造及び光触媒特性の相関性を明らかにしている。

第6章では、溶射扁平粒子の鳥瞰図、三次元図と元素の分布を調べている。また、TiO_2 と TiO_2-Fe_3O_4 溶射皮膜の組成、皮膜の光電極特性を調べた結果及び溶射皮膜の積層機構から P-N ジャンクション形成モデルを提案し、電子の二段階移動モデルとの関係を示している。以上の結果によって、プラズマ溶射法は高機能複合光触媒皮膜の創製に有望な方法であることが示されている。

第7章では結論であり、本研究で得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は高い成膜速度により大面積化が容易で、比表面積の大きな多孔性酸化物皮膜の成膜に適し、準安定層生成も可能であるプラズマ溶射法によりステンレス鋼板（JIS SUS304）上に光触媒皮膜を形成し、皮膜の組織、結晶構造、光触媒性能を評価し、光触媒反応挙動を調べ、その相関性を明らかにしている。本研究の主な知見は以下のとおり要約される。

(1) アナターゼ型 TiO_2 粉末を用い、アーク電流が 400 A の時、未溶融一次粒子が皮膜に存在し、アーク電流の増加に伴い未溶融粒子が少なくなる。粉末への入熱量をコントロールし作製した皮膜中にアナターゼ型 TiO_2 の存在率が 7-15%である。造粒したアナターゼ型 TiO_2 粉末はルチル型への相変態温度が 1173 K であることが認められる。また、アーク電流 400 A で作製した皮膜のアセトアルデヒド分解性能（τ 値）は一番良いが、粉末の付着効率が約 5 μ m/pass と低い値であるため、高活性アナターゼ型 TiO_2 溶射皮膜の形成は難しいことが示される。

(2) Fe_3O_4 添加物はアナターゼ型 TiO_2-ルチル型 TiO_2 への相変態を促進する役割があることが認められるが、Al_2O_3 と Y_2O_3 添加物の影響は観察されていない。TiO_2 粉末と比べ TiO_2-10%Fe_3O_4 複合粉末の付着効率が 2.6 倍になる。TiO_2-10%Fe_3O_4 溶射皮膜中にアナターゼ型 TiO_2 の存在率が 5 %以下と低い値を示すが、光触媒性能が優れていることが認められる。Al_2O_3 と Y_2O_3 添加物は TiO_2 溶射皮膜の光触媒性能の増加が認められない。それらによって、TiO_2 粉末への添加物の種類や皮膜の作製プロセスなどによって TiO_2 光触媒特性が大きく変化することが認識できる。

(3) TiO_2-Fe_3O_4 粉末はアナターゼ型 TiO_2-ルチル型 TiO_2 への相変態温度が 973 K～1123 K の範囲にあり、アナターゼ型 TiO_2 粉末より 50 K 以上低下するのが示される。TiO_2-Fe_3O_4 溶射皮膜中のアナターゼ型 TiO_2 の存在率が Fe_3O_4 添加量の増加に伴い減少する。TiO_2-Fe_3O_4 溶射皮膜の光触媒特性は $FeTiO_3$ 存在量の増加に伴い増えることが認められる。それは $FeTiO_3$ と TiO_2 相が緊密に接触する場合、提案した電子の二段階移動が作用していると考えられる。さらに、Fe^{2+}/Fe^{3+} レドックス電位はアナターゼ型 TiO_2 の伝導帯より下方にあるため、Fe^{2+} は励起された電子のトラップになるため励起された電子と生成した正孔の再結合の抑制が可能である。しかし、Fe_2TiO_5 を多く含む溶射皮膜は光吸収量の増加にも関わらず、Fe_2TiO_5 相に励起された電子と生成した正孔が容易に再結合するため、光触媒性能が低下する。

(4) アーク電流 400 A、溶射距離 70 mm で作製した TiO_2-30%$FeTiO_3$ 溶射皮膜はアナターゼ TiO_2、ルチル TiO_2 と $FeTiO_3$ から構成されており、光触媒特性を示さない Fe_2TiO_5 が含まれておらず、皮膜の光触媒特性が最も良い。$FeTiO_3$ は光触媒性能が示されないが、アナターゼ TiO_2 と共存する場合、アナターゼ型 TiO_2 において励起された電子は $FeTiO_3$ の伝導帯に容易に移動でき、生成した正孔との再結合の抑制が可能となる。これは提案している電子の二段階移動モデルによっていると考えられる。しかし、アーク電流 400 A、溶射距離 70 mm の時 TiO_2-30%$FeTiO_3$ 溶射粉末の付着効率が約 4 μ m/pass であり低い値である。

(5) TiO_2 溶射皮膜の光応答特性は TiO_2 単結晶と良く一致しているが、光電流の崩壊電位は 0.5 V（vs. SCE）である。TiO_2 溶射皮膜の短路電流密度は 1.05 mA/cm^2 であり、TiO_2-10%Fe_3O_4 皮膜より 15 倍であることが認められる。P 型 $FeTiO_3$-N 型 TiO_2 は P-N ジャンクションが構成され、励起された電子と生成した正孔は空間的に分離でき、電子と正孔の再結合が抑制されるため、$FeTiO_3$ は TiO_2 溶射皮膜の光触媒特性の促進には有効であると考えられる。そのため、プラズマ溶射法は高機能複合 TiO_2 光触媒の作製に有望な方法と考えられる。溶射の粒子の扁平形成から、P-N ジャンクション形成モデルを提案している。

以上のように本論文はプラズマ溶射法を用いて高機能光触媒溶射皮膜を創製し、皮膜形成プロセスは皮膜の組織、結晶構造及び光触媒性能に及ぼす影響を検討し、TiO_2 と TiO_2-10%Fe_3O_4 の光電極特性と複合溶射皮膜の光触媒反応挙動を明らかにしている。これらの成果は光触媒皮膜の作製に対して重要な示唆を与え、溶射技術の応用の拡大が期待され、生産科学特に溶射工学の発展に寄与するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。