

Title	Fabrication of Advanced Photocatalytic TiO <sub>2</sub> Coatings by Plasma Spraying Technique
Author(s)	Ye, Fuxing
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/27605">http://hdl.handle.net/11094/27605</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	叶 福 興
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 7 0 4 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 <sub>2</sub> Coatings by Plasma Spraying Technique (プラズマ溶射法を用いた高機能 TiO <sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 光触媒皮膜の創製に関する研究で、アナターゼ型及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub>-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 皮膜より TiO<sub>2</sub>-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶射皮膜はアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>-12.7%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>-22.5%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>-32.6%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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、溶射粉末の熔融状況を明らかにしている。

第 5 章では、FeTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-30%FeTiO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub>-50%FeTiO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  の存在率が 7-15% である。造粒したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  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 ( $\tau$  値) は一番良いが、粉末の付着効率が約  $5 \mu\text{m/pass}$  と低い値であるため、高活性アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  溶射皮膜の形成は難しいことが示される。
- (2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加物はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ -ルチル型  $\text{TiO}_2$  への相変態を促進する役割があることが認められるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加物の影響は観察されていない。 $\text{TiO}_2$  粉末と比べ  $\text{TiO}_2$ -10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$  複合粉末の付着効率が 2.6 倍になる。 $\text{TiO}_2$ -10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶射皮膜中にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  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。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加物は  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  光触媒特性が大きく変化することが認識できる。
- (3)  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ -ルチル型  $\text{TiO}_2$  への相変態温度が 973 K~1123 K の範囲にあり、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  粉末より 50 K 以上低下するのが示される。 $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶射皮膜中のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の存在率が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量の増加に伴い減少する。 $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  溶射皮膜の光触媒特性は  $\text{FeTiO}_3$  存在量の増加に伴い増えることが認められる。それは  $\text{FeTiO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  レドックス電位はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の伝導帯より下方にあるため、 $\text{Fe}^{2+}$  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、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  を多く含む溶射皮膜は光吸収量の増加にも関わらず、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  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  $\text{TiO}_2$ -30% $\text{FeTiO}_3$  溶射皮膜はアナターゼ  $\text{TiO}_2$ 、ルチル  $\text{TiO}_2$  と  $\text{FeTiO}_3$  から構成されており、光触媒特性を示さない  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  が含まれておらず、皮膜の光触媒特性が最も良い。 $\text{FeTiO}_3$  は光触媒性能が示されないが、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  と共存する場合、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  において励起された電子は  $\text{FeTiO}_3$  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  $\text{TiO}_2$ -30% $\text{FeTiO}_3$  溶射粉末の付着効率が約  $4 \mu\text{m/pass}$  であり低い値である。
- (5)  $\text{TiO}_2$  溶射皮膜の光応答特性は  $\text{TiO}_2$  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。 $\text{TiO}_2$  溶射皮膜の短路電流密度は  $1.05 \text{ mA/cm}^2$  であり、 $\text{TiO}_2$ -10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$  皮膜より 15 倍であることが認められる。P 型  $\text{FeTiO}_3$ -N 型  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{FeTiO}_3$  は  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$ -10% $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。