

## 研究論文

プラズマ反応溶射法による  $\text{TiO}_2$  粉末の合成

山口短期大学	大崎 堅
山口大学大学院理工学研究科	藤本 聡
山口大学大学院理工学研究科	福政 修
大阪大学接合科学研究所	小林 明

### Synthesis of $\text{TiO}_2$ Particles by Using Plasma Reactive Spraying Method

Katashi OSAKI, Satoru FUJIMOTO\*, Osamu FUKUMASA\*  
and Akira KOBAYASHI\*\*

Yamaguchi Junior Collage

\*Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

\*\*Joining and Welding Research Institute, Osaka University

#### Abstract

The synthesis of  $\text{TiO}_2$  powders as photocatalytic material has been carried out by plasma reactive spraying method. Plasma spray gun was newly designed as dual anode type plasma spray gun, which could generate a stable and high power plasma jets for a long time at various operating conditions.  $\text{TiO}_2$  powder, which was composed of anatase and rutile types, was directly and effectively synthesized from the raw Ti powder by using a laminar plasma jet in the air. The composite ratio of anatase and rutile types in the synthesized  $\text{TiO}_2$  powder could be controlled by the local gas cooling for reactive field.

**Keywords:** Plasma reactive spraying, Laminar plasma jet, Thermal plasma processing,  $\text{TiO}_2$  fine particles.

#### 1. はじめに

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、優れた光機能を持つだけでなく、溶解せず安定であり、毒性もなく環境に優しい光触媒である。このため、人工光や太陽光による大気浄化、水浄化、防汚、脱臭、抗菌、防曇、送電線におけるコロナ雑音の低減等の分野で実用化研究が活発に行われている。これまでに紫外光で機能するアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  が実用<sup>1)</sup>に供されているが、可視光域で応答するルチル型  $\text{TiO}_2$  の実用化に関する研究も活発に行われている<sup>2,3)</sup>。

ところで、現在光触媒として用いられている  $\text{TiO}_2$  膜は、チタンアルコキシドやチタンクロライドから加水分解法あるいはゾル・ゲル法等に

より合成した  $\text{TiO}_2$  粉末をディップコート法、スピンコート法等を用いて基材表面上に固定化したものであり、製造に長い時間がかかる。このような化学的手法に対し、プラズマ反応溶射法を用いると、Ti 粉末から直接  $\text{TiO}_2$  微粉末の大量合成及び大面積  $\text{TiO}_2$  膜の作製が短時間でできる可能性があり、工業的に有利な点を有している。しかし、プラズマ反応溶射にはクリーンかつ安定なプラズマジェットを長時間発生でき、さらにジェットの温度、速度も精度良く制御できるプラズマジェット発生器が必要となる。

筆者らは、これまでにアークの閉じ込め方法、電極の形状や配置を改良した強制伸長アーク

型（絶縁集束型）、交差電極型、プラズマ電極型、ダイバージェンスノズル陽極型、デュアルノズル陽極型等のプラズマジェット発生器を開発し、それらの諸特性を明らかにするとともに材料プロセスへの適応性についても明らかにしてきた<sup>4-12)</sup>。それらの中で、デュアルノズル陽極型プラズマジェット発生器はジェットの温度や速度、さらにそれらの分布を作動条件（アーク電流、作動ガス流量）により広い範囲に渡って効果的に制御できる特徴を有しており、反応を伴うプロセス用熱源として有用であることが分かった。

そこで、このデュアルノズル陽極型プラズマジェット発生器を熱源とした溶射ガンを用い、大気中における反応溶射により Ti 粉末から TiO<sub>2</sub> 粉末を合成することを試みている<sup>13-17)</sup>。本研究では、作動ガス流量、ジェットパワー、反応場の局所ガス冷却等が合成された TiO<sub>2</sub> 粉末の組成（ルチル型とアナターゼ型の割合）と粒子サイズに及ぼす影響について述べる。

## 2. 実験装置及び方法

TiO<sub>2</sub> 合成のために用いた実験装置は Fig.1 に示しように、デュアルノズル陽極型プラズマ溶射ガン、Ti 粉末送給用フィーダ、ガス噴射型冷却器、吸引型粒子捕集器から構成されている。

デュアルノズル陽極型プラズマ溶射ガンは熱源であるデュアルノズル陽極型プラズマジェット発生器（第1段及び第2段ノズル陽極内径 6 mm）のノズル陽極出口に内径 1.8 mm の溶射材料送給用フィードパイプが設置されている。従って、本溶射ガンにおいては、フィードパイプから送給される材料はジェットに注入される、いわゆる外部送給方式の溶射ガンである。なお、デュアルノズル陽極型プラズマジェット発生器の詳細については文献 12) を参照されたい。

Ti 粉末送給用フィーダはサイクロン付きスクリュウ型フィーダであり、スクリュウの回転

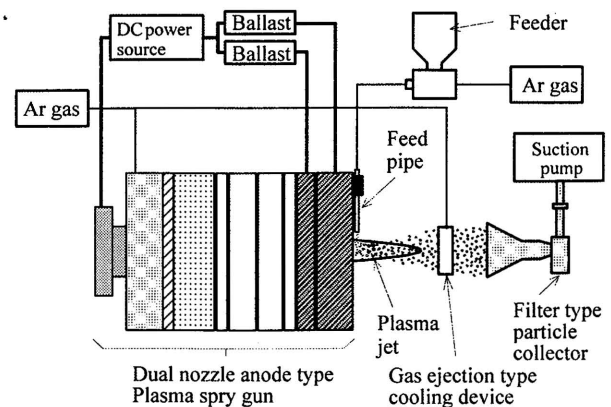


Fig.1 Experimental set-up.

数により送給量を制御することができる。

ガス噴射型冷却器は、軸長 35 mm、外径 100 mm、内径 50 mm のリング形であり、内壁面に幅 0.5 mm で壁面を 1 周したスリットを有している。なおこのスリットからの冷却ガスは冷却器中心軸に対し 45 度の角度で噴射される。また、冷却器はプラズマ流による加熱・溶融を防ぐために水冷されている。

吸引型粒子捕集器は溶射ガン出口から軸方向に 1,100 mm 離れた位置に設置してある。

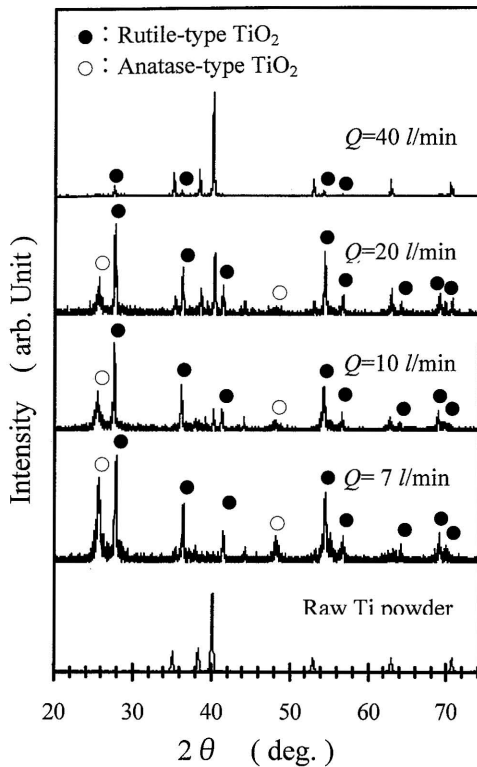
ジェット発生条件は作動ガス(アルゴン)流量  $Q=6\sim 40$  l/min、全アーク電流(第1陽極アーク電流と第2陽極アーク電流の合計) 50~220 A、アーク電流分担比(第2陽極アーク電流に対する第1陽極アーク電流の比) 1、ジェットパワー  $W_j=2.4\sim 10$  kW、大気中である。

原料 Ti 粉末はサイズ分布 53~75  $\mu\text{m}$  であり、搬送ガス(アルゴン)流量  $Q_f=2\sim 3$  l/min 中に  $M_f=2$  g/min 混入して送給した。

冷却ガスはアルゴンであり、流量  $Q_c=60$  l/min を供給した。また、冷却器の設定位置  $L$  すなわち、溶射ガン出口から冷却器までの距離は 50~200 mm である。

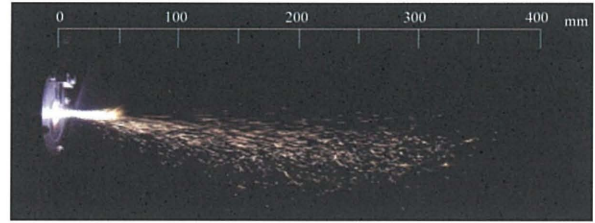
## 3. 実験結果と考察

ジェットパワー  $W_j=2.4$  kW 一定とし、作動ガス流量  $Q$  を変化した場合の捕集粉末の X 線回折パターンを Fig.2 に示す。ただし、反応場局



**Fig.2** X-ray diffraction patterns of a synthesized TiO<sub>2</sub> powders. Experimental conditions are as follows:  $W_j=2.4$  kW,  $Q_f=3$  l/min,  $M_f=2$  g/min and  $Q_c=0$  l/min.

所ガス冷却は行っていない。 $Q=7$  l/min での捕集粉末における回折パターンはルチル型結晶構造の TiO<sub>2</sub> (以降ルチル型 TiO<sub>2</sub> と称す) とアナターゼ型結晶構造の TiO<sub>2</sub> (以降アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> と称す) に対応するピークのみで構成されている。しかし、 $Q=10, 20$  l/min ではそれらに加えて原料粉末である Ti に対応するピークも認められ、さらに、 $Q=40$  l/min ではアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> に対応するピークは消失している。 $Q$  の増加につれてこのような傾向を示すのは次のように考えられる。 $Q$  の増加はジェット速度の増大およびジェット長の短縮をきたすため、送給された Ti 原料粉末のジェット内高温部への進入割合が低下すること、また、進入した Ti 粒子がアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 合成温度 (約 900 °C) 以上の温度を維持したままジェットおよびアルゴンガス流域から離脱し、大気中の酸素と反応すること等によるものである。

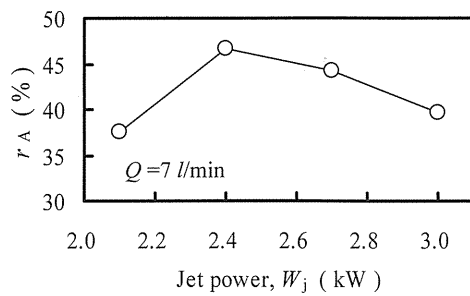


**Fig.3** Photograph of laminar plasma jet under synthesizing TiO<sub>2</sub> powders. Experimental conditions are as follows:  $Q=7$  l/min,  $I_a=140$  A,  $W_j=2.4$  kW,  $Q_f=2$  l/min,  $M_f=2$  g/min and  $Q_c=0$  l/min.

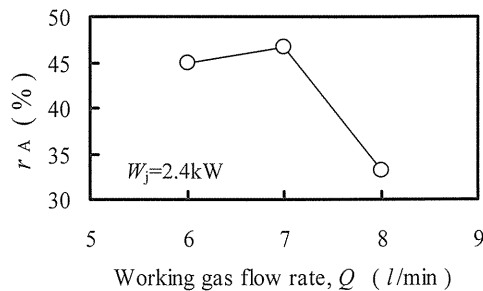
以上示したように、Ti 原料粉末から TiO<sub>2</sub> 粉末の合成には、低ガス流量下におけるジェット、特に 10 l/min 以下で生成される層流ジェットが適していること、合成された粉末はルチル型 TiO<sub>2</sub> とアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> によって構成されていることが明らかになった。従って、以下では層流ジェットによる TiO<sub>2</sub> 合成を行った結果について述べる。

**Fig.3** は層流ジェットによる TiO<sub>2</sub> 粉末合成時の状況の一例を示している。なお、この場合の撮影速度は 1/4,000 秒である。ノズル出口から 2 mm 離れた位置のジェットに注入された Ti 粉末は加熱・溶融・微細化されながらジェット中を飛行しており、加熱度に応じた熱放射に基づく発光をしながらジェット軸線から下方にずれて飛行していること、また、加熱された粒子はノズル出口からほぼ 30 mm 離れた位置よりジェットから離脱していることが分かる。この離脱した高温状態の Ti 微粉末が大気中の酸素と反応することで TiO<sub>2</sub> 粉末が合成されているものと推測される。

ここで、合成された TiO<sub>2</sub> の組成を数値的に表すために、Fig.2 に示す X 線回折パターンの回折角  $2\theta=25\sim 28$  度の範囲において顕著に現れているアナターゼ型 ( $2\theta=25.33$  度) 及びルチル型 ( $2\theta=27.44$  度) TiO<sub>2</sub> に対応するピーク強度 (ピーク値) をそれぞれ  $I_A, I_R$  としたとき、それらの和に対する  $I_A$  の割合  $r_A (=I_A / (I_A + I_R)) \times 100$  [%] を用いることとし、この  $r_A$  を本論文ではアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の見掛けの組成率と定



(a) Dependence on jet power.



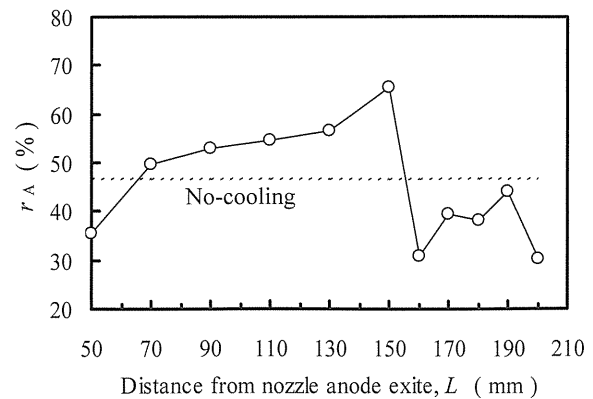
(b) Dependence on working gas flow rate.

**Fig.4** Dependence of apparent composite ratio of anatase type  $\text{TiO}_2$  on jet operating conditions. Experimental conditions are as follows:  $Q_f=3$  l/min,  $M_f=2$  g/min and  $Q_c=0$  l/min.

義する。

**Fig.4** は反応場局所ガス冷却なしの場合のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の見掛けの組成率  $r_A$  のジェット作動条件依存性を示しており、図(a)が作動ガス流量  $Q=7$  l/min 一定でのジェットパワー  $W_j$  依存性、図(b)が  $W_j=2.4$  kW 一定での  $Q$  依存性である。 $r_A$  は  $W_j$  が 2.1→2.4 kW に増大すと 9.2% 増の 46.7 % と最大に達し、 $W_j=2.4$  kW を越えると徐々に低下している。一方、 $Q$  の増加に対して  $r_A$  は  $Q=7$  l/min まではわずかに上昇して最大の 46.7 % に達し、それを越えると急激に低下しており、 $Q$  が  $r_A$  に及ぼす影響が大であることが分かる。

このような傾向を示すことから次のようなことが推測される。通常、層流ジェットは 5,000 ~ 10,000 K の温度を有するコア部と 3,000 K 以下の温度を有する外炎部から成っており、外炎部がジェット長の 80 % 以上を占めている。 $W_j$  が増加すると、ジェットの温度、速度および長



**Fig.5** Apparent composite ratio  $r_A$  of anatase type  $\text{TiO}_2$  vs. cooling position  $L$ . Experimental conditions are as follows:  $Q_f=3$  l/min,  $M_f=2$  g/min and  $Q_c=0$  l/min.

さは増大する。一方、 $Q$  が増加すると、温度は低下、速度は上昇、長さは最大長に達した後減少に転じる。このようなことを考慮すると、ジェットに注入された Ti 粉末粒子は飛行中に加熱・溶融・微細化され、微細化された粒子の温度がジェットを離脱する時点においてはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  合成温度を維持しており、反応後は合成温度以下となるような反応場を効果的に確立させる必要がある。

そこで、反応場を作動ガスと同種であるアルゴンガス（不活性ガス）によって局所的に冷却した場合、冷却位置  $L$  がアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の見掛けの組成率  $r_A$  に及ぼす影響を調べた。**Fig.5** にその一例を示している。 $r_A$  は  $L=50$  mm では冷却しない場合の 46.7% より 11 % 程度小であるが、 $L=70\sim 150$  mm の範囲では 50 % 以上となり、 $L=150$  mm で 68% と最大となり、それ以降は急激に低下する。反応場を局所ガス冷却することは、冷却器上流側では反応場のプラズマ流温度はほぼ一定であるが、反応中の飛行 Ti 微粒子の温度上昇（加熱）と速度低下をもたらし、冷却器下流側ではプラズマ流及び飛行 Ti 微粒子の温度低下（冷却）並びに速度上昇を生じさせることとなる。従って、組成率  $r_A$  が最大になる冷却位置  $L$  においては、局所ガス冷却によってジェット中の Ti 粒子の加熱度、空気中の酸

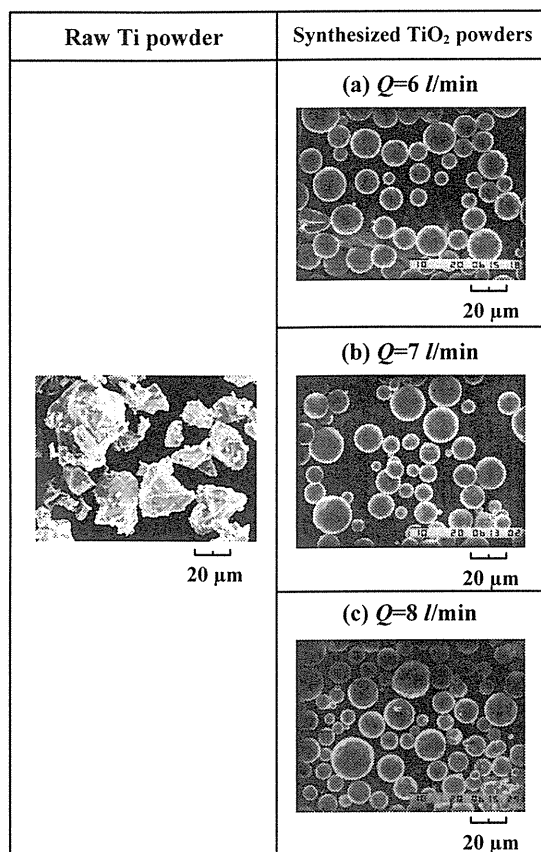


Fig.6 SEM images of the synthesized TiO<sub>2</sub> powders. Experimental condition is as follow:  $W_j=2.4$  kW.

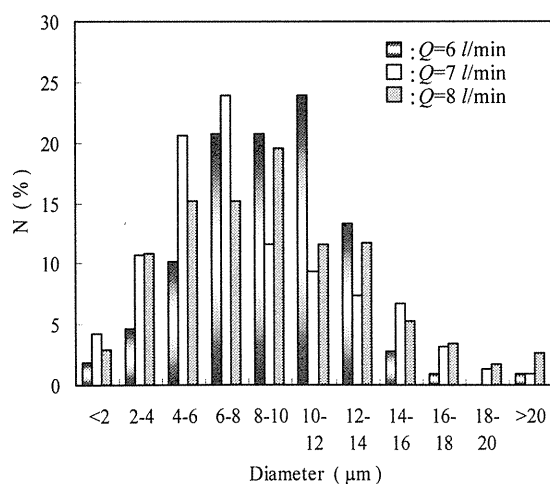


Fig.7 Statistical distributions of the size of the synthesized TiO<sub>2</sub> powders. Experimental condition is as follow:  $W_j=2.4$  kW.

素と遭遇したときの Ti 粒子温度、反応後の粒子、すなわち合成された TiO<sub>2</sub> 粒子が飛行する雰囲気温度等が効果的に制御されているものと推測される。

Fig.6 に合成された TiO<sub>2</sub> 粉末の SEM 写真の一

例を示す。原料 Ti 粉末粒子は同図に示すように不定形の角張った形状をしているが、合成された TiO<sub>2</sub> 粉末は同図(a)~(c)に示すように球状の粒子であることが分かる。これらより、粒径サイズを求め、その分布表示をすると Fig.7 のようになる。TiO<sub>2</sub> 粉末には粒径サイズ 20 μm 以上のものがわずかに含まれているが、ほとんどが 20 μm 以下、すなわち Ti 原料粉末の 1/3 以下のサイズの粒子で構成されている。また、粒子サイズの分布はいずれの作動ガス流量  $Q$  においてもほぼ正規分布しており、粒子の平均サイズ及び標準偏差は  $Q=6, 7, 8$  l/min に対しそれぞれ 9.2 μm 及び 3.2 μm、7.9 μm 及び 4.2 μm、8.7 μm 及び 4.2 μm である。これより、粒径サイズ及び分布幅は作動ガス流量に僅かではあるが依存していることを示唆しているものと思われるが、更なる実験検討が必要と考えている。また、1 μm 以下の合成 TiO<sub>2</sub> 粒子がほとんど捕集されていないことから、捕集器の改善も必要と考えている。

#### 4. まとめ

デュアルノズル陽極型プラズマ溶射ガンにより大気中で Ti 粉末から TiO<sub>2</sub> 粉末を直接合成するにあたり、ジェットパワー、作動ガス流量、反応場局所ガス冷却位置が合成 TiO<sub>2</sub> 粉末の組成と粒子サイズに及ぼす影響を調べた。結果を要約すると、以下となる。

- (1) 低作動ガス流量域において生成される層流ジェットにより、Ti 原料粉末からアナターゼ型とルチル型の混合した TiO<sub>2</sub> 粉末を即時に合成できる。
- (2) 合成 TiO<sub>2</sub> 粉末の組成は作動ガス流量、局所ガス冷却位置により制御でき、特に後者が制御範囲が広い。
- (3) ガス噴射型冷却器を用いると合成 TiO<sub>2</sub> 粉末の組成比を制御できる。
- (4) 合成 TiO<sub>2</sub> 粉末は球形を呈しており、また、そのサイズは 20 μm 以下と原料粉末の 1/3

以下である。

- (5) 合成 TiO<sub>2</sub> 粉末のサイズ及び分布は作動ガス流量により僅かではあるが制御できる。

### 謝辞

本研究の一部は平成 18 年度に大阪大学接合科学研究所において共同研究員として行ったものであり、ここに謝意を表する。

### References

- 1) NTS Hensyu kikakubu, "Kashikou otougata hikarisyokubai kaihatsu no saizensen", (2002) p.3, NTS. (in Japanese)
- 2) NTS Hensyu kikakubu, "Kashikou otougata hikarisyokubai kaihatsu no saizensen", (2002) p.191, NTS. (in Japanese)
- 3) K.Miyajima and K.Tanabe, *IEEJ Trans. PE*, 126 (2006)pp.415-420.(in Japanese)
- 4) K.Osaki, O.Fukumasa, A.Kobayashi and N.Tada, *Appl. Plasma Sci.*, 4(1966)pp.28-33.(in Japanese)
- 5) K.Osaki, O.Fukumasa, and A. Kobayashi, *Appl. Plasma Sci.*, 6(1998)pp.78-83.(in Japanese)
- 6) K.Osaki, O.Fukumasa and A. Kobayashi, *Vacuum*, 59(2000)pp.47-54.
- 7) K.Osaki, S.Fujimoto, O.Fukumasa and A. Kobayashi, *Vacuum*, 73(2004)pp.365-371.
- 8) O.Fukumasa, *Thin Solid Films*, 390(2001)pp. 51-56.
- 9) K.Osaki, T.Iiboshi, S. Fujimoto, O.Fukumasa and A.Kobayashi, *J. High Temperature*, 29- Supplement(2003)pp.235-240.(in Japanese)
- 10) K.Osaki, O.Fukumasa, S.Fujimoto and A.Kobayashi, *Vacuum*, 65(2002)pp.305-309.
- 11) K.Osaki, S.Fujimoto and O.Fukumasa, *Thin Solid Films*, 435(2003)pp.56-61.
- 12) K.Osaki, S.Fujimoto, O.Fukumasa and A.Kobayashi, *Appl. Plasma Sci.*, 12 (2004) pp.29-34. (in Japanese)
- 13) K.Osaki, *Plasma Application & Hybrid Functionally Materials*, 14 (2005) pp.61-62.(in Japanese)
- 14) K.Osaki, S.Fujimoto, and O.Fukumasa, *The Plasma Research Meeting in IEEJ*, PST-05-12 (2005) pp.63-66.(in Japanese)
- 15) K.Osaki, S.Fujimoto, O.Fukumasa and A.Kobayashi, *Proc. of ISAPS'05 Adv. in Applied Plasma Science*, 5 (2005) pp.325-328.
- 16) K.Osaki, N.Takei, S.Fujimoto, and O.Fukumasa, *The Plasma Research Meeting in IEEJ*, PST-05-78 (2005) pp.23-26.(in Japanese)
- 17) K.Osaki, *Plasma Application & Hybrid Functionally Materials*, 15 (2006) pp.59-60.(in Japanese)