

陽極酸化処理により合成した TiO₂ の光触媒効果と構造評価

千星 聡¹、正橋 直哉²、大津 直史²、水越 克彰²

1. 大阪府立大学・工学研究科、2. 東北大学・金属材料研究所

1. 緒言

Ti合金の表面にアナターゼ構造を有する酸化チタン (TiO₂) を皮膜させた部材は基板Ti合金の諸特性をそのまま維持すると同時に、その表面皮膜層TiO₂の光触媒効果に起因する有害化学物質の分解、抗菌性、超親水性などの特性を付与することができる。このような部材は環境浄化材料や生体用材料などとして広く応用が期待される。これまで、TiO₂皮膜のTi基板上への固定化法はゾル・ゲル法が中心であるが、種々の用途での利用を考慮した際、複雑形状の部材に対してはスラリーの塗布ムラに起因して、均質なTiO₂皮膜を作製することが困難とされる。このような背景から、我々はTi合金製品上への陽極酸化法によりTiO₂の皮膜を合成する手法を提案してきた。本手法は電気化学的に金属材料表面に酸化皮膜を形成することが可能であり、いかなる形状の部材においても均質に所望の膜厚の酸化皮膜を容易に形成させることができる。最近の研究では、陽極酸化処理における化成電圧を制御することにより、基板Ti表面に形成される皮膜TiO₂層の構造をアモルファス、アナターゼ型、ルチル型の結晶形態に選択できることも確認した。今後は、Ti合金の適切な陽極酸化条件の探索、および、その化成TiO₂皮膜の光触媒特性評価と構造評価を体系化することにより、卓越した光触媒機能をもつ多機能Ti合金部材の実現が可能と考える。よって、本研究では、種々の条件下で陽極酸化処理を施したTiO₂皮膜について、その光触媒効果と構造の評価を行うことを目的とした。

2. 研究経過

純Ti圧延板(純度99.99%)から約20 x 10 x 1 mm³の試料を切り出し、表面の自然酸化層を除去するため試料表面を鏡面仕上げした。試料を0.1 mass.%硫酸水溶液中にて化成電圧を80~220 Vと変化させ、処理時間を2 hとした陽極酸化処理に供した。さらに、陽極酸化した試料の一部を大気雰囲気中にて450 °C、5 hの熱処理に供した。以上の手順により、陽極酸化処理した試料(以下 as-anodized 材)と陽極酸化後に熱処理した試料(以下、annealed 材)の2種類を準備した。試料表面の陽極酸化皮膜の構造は薄膜X線回折と透過型電子顕微鏡(TEM)により調べた。また、成膜条件による超親水特性の評価のために、紫外線(UV)照射下において蒸留水を滴下し、その接触角を測定した。

3. 研究成果

Fig. 1(a)に化成電圧80~200 Vで処理した as-anodized 材の薄膜X線回折プロファイルを示す。すべての試料において、基板Tiからの回折ピークに加えて、アナターゼ型TiO₂に対応するピークが認められた。化成電圧200 Vで処理した試料ではルチル型TiO₂に対応するピークも検出された。アナターゼ型TiO₂からのピーク比強度は化成電圧が高くなるとともに増加し、半値幅は減少した。以上は、陽極酸化処理により、酸化皮膜中にはアナターゼ型TiO₂が存在し、その結晶性は化成電圧とともに増加することを示している。Fig. 1(b)に化成電圧80~200 Vで処理した annealed 材の薄膜X線回折プロファイルを示す。as-anodized 材と同様に、化成電圧に依存してアナターゼ型TiO₂のピーク比強度が増加した。また、as-anodized 材と比較して、annealed 材でのアナターゼ型TiO₂のピーク強度は高い。これは、450 °Cの熱処理によりアナターゼ型TiO₂の結晶性が向上することを示している。

Fig. 2に化成電圧220 Vで処理した as-anodized 材(a)と annealed 材(b)のTEMによる断面写真を示す。Fig. 2(a)は電子回折図形(図中左上)の矢印で示したDebye ringからの回折で撮影した暗視野像であり、Fig. 2(b)は明視野像と円形破線領域から撮影された制限視野回折図形である。陽極酸化皮膜の厚さは as-anodized 材で280~300 nm、annealed 材で300~330 nmであった。Fig. 2(a)の電子回折図形でみられるDebye ringはアナターゼ型TiO₂に対応しており、暗視野像では皮膜中にアナターゼ型TiO₂の微結晶(10 nm以下)が分布していた。Fig. 2(b)の明視野像では基板側の皮膜中に微結晶粒、表面側の皮膜中に粗大結晶(100 nm程度)の形成が認められた。それぞれの領域(円形破線領域A, B)で制限視野電子回折図形を撮影したところ、両者ともアナターゼ型TiO₂

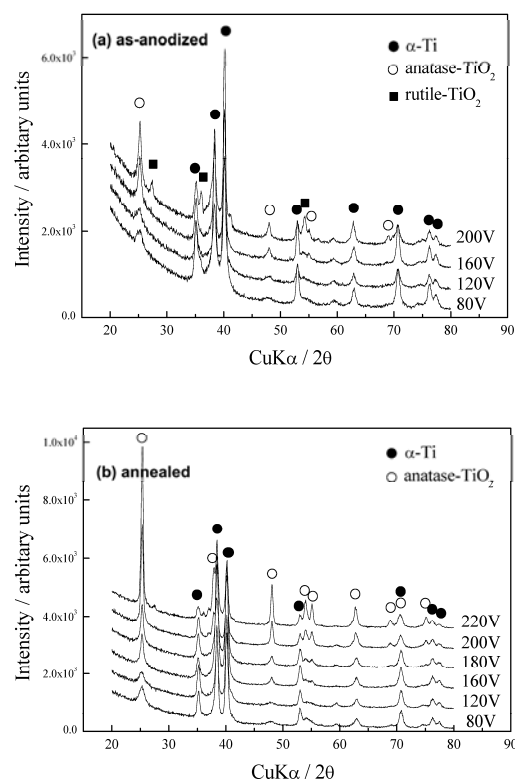


Fig. 1: X-ray diffraction profiles of (a) the as-anodized oxides prepared at 80–200V and (b) the annealed anodic oxides prepared at 80–220V.

に対応した回折が検出された。以上は、熱処理により酸化皮膜中のアナターゼ型 TiO_2 が粗大化することを示している。

Fig. 3 に化成電圧に対する as-anodized 材 (a) と annealed 材 (b) の接触角を示す。as-anodized 材の場合、化成電圧 220 V 以下の試料では UV 照射に関わらず接触角は比較的大きいが、化成電圧が 220 V の試料では UV 照射時間にもなって接触角は低減された。一方、annealed 材の場合、as-anodized 材と比較してどの化成電圧で作製した試料でも接触角は著しく低下し、UV 照射により接触角は 10° 以下となった。これらは、化成電圧の増加あるいは化成処理後の熱処理により、陽極酸化皮膜の超親水性が向上することを示すものである。

以上の結果は、酸化皮膜においてアナターゼ型 TiO_2 の結晶性が超親水性と相関があることを明示している。現在、アナターゼ型 TiO_2 の構造が超親水性に及ぼす効果は明確に解明されていないが、Sakai らはゾル・ゲル法で作製したアナターゼ型 TiO_2 では、光照射により表面に正孔が形成されるため、水の吸着が促進されて、親水性が発現すると報告している^[1]。また、Wang らは XPS 解析によりアナターゼ型とルチル型 TiO_2 の表面分析を行った結果、UV 照射により、Ti 2p の低エネルギー側と O 1s の高エネルギー側に水吸着に起因するスペクトル変化が起こることを示している^[2]。我々は XPS 解析による本試料の表面分析を進めており、化成電圧 220 V で陽極酸化後に熱処理した試料で、以上の報告と矛盾のない結果も得ている。

4. まとめ

本研究では、純 Ti の表面に形成される陽極酸化皮膜の組織・構造と超親水性について調べた。陽極酸化処理により形成される酸化皮膜は、主にアナターゼ型 TiO_2 から構成されており、その結晶性は化成電圧とともに増加する。陽極酸化処理後に 450°C の熱処理を施すと、アナターゼ型 TiO_2 の形成と結晶化が促進される。また、超親水性は、UV 照射時間に加えて、陽極酸化皮膜の化成電圧、熱処理の実施により改善される。これは、陽極酸化処理により形成されるアナターゼ型 TiO_2 が超親水性を有し、酸化皮膜の組織・構造を制御することにより超親水性が向上することを実証している。

参考文献

- [1] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3023.
 [2] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2188.

5. 学会発表

- (1) 正橋直哉, 水越克彰, 大津直史, 千星聡; 陽極酸化により作製した二酸化チタンの光触媒特性, 日本金属学会, 武蔵工業大学, 2008 / 3 / 26-28.
 (2) 大津直史, 水越克彰, 千星聡, 正橋直哉, 我妻和明; 陽極酸化 TiO_2 表面および UV 照射反応の XPS 分析, 日本金属学会, 武蔵工業大学, 2008 / 3 / 26-28.

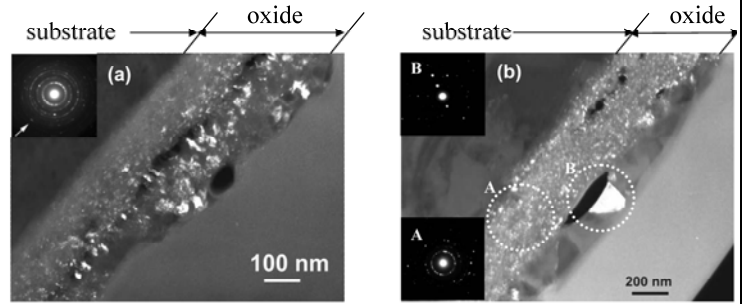


Fig. 2: Cross-sectional TEM micrographs of the as-anodized (a) and annealed (b) anodic oxides prepared at 220 V. The micrograph of (a) is a dark-field image obtained using the diffraction spot that is indicated by an arrow in the top-left diffraction pattern of the anatase form. The inserted bottom-left and top-left diffraction patterns in (b) are obtained from the areas indicated by circles (A) and (B), respectively.

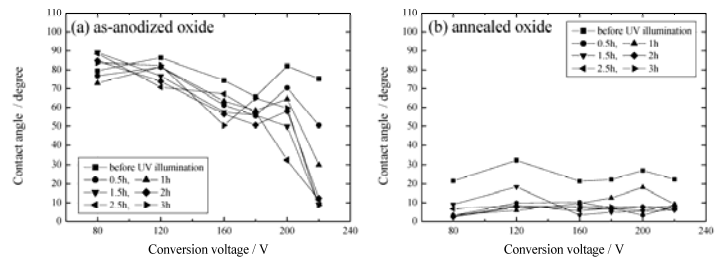


Fig. 3: Plots of the contact angle against the conversion voltage for the as-anodized (a) and annealed (b) oxides before and after UV illumination for 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 h.