火花放電現象を活用したチタンのアノード酸化と 光触媒材料への応用

伊 藤 征司郎*

*近畿大学 理工学部 (〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium and Its Application to Photocatalytic Materials

Seishiro ITO*

*School of Science and Engineering, Kinki University (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502)

Key Words : Titanium, Plasma Electrolytic Oxidation, Photocatalysis

1. はじめに

近年の環境問題の顕在化にともない、光エネルギーを化学エネルギーや電気エネルギーに変換するクリーンな物質として光触媒材料が注目されている。なかでも、アナタース型 TiO_2 の光触媒への応用は、数多く報告されており、その用途は、水質や大気浄化材、抗菌・抗かび材、防汚材、太陽電池への利用など多岐にわたっている¹⁾。

われわれは、 H_3PO_4 - H_2SO_4 浴およびこれに H_2O_2 を添加した浴からなる 2 成分または 3 成分系の混合浴中で、チタンを火花放電発生電圧以上の電圧でアノード酸化すると、数 μm 以上の厚さを有する硬い灰色系の厚膜型アノード酸化皮膜が形成され、この皮膜の主成分はアナタース型の TiO_2 であることを報告している²⁾。しかし、この皮膜は、アナタース型 TiO_2 を主成分としているにもかかわらず、光触媒活性を示さない。チタンのアノード酸化時には、通常、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n は正の整数) で示される、 Ti_2O_3 や TiO などの低次酸化チタンが副生することが知られており³⁾、また、Fox らは TiO_2 微粒子中に生成した Ti^{3+} イオンが量子効率を低下させる働きがあることを報告している⁴⁾。この量子効率の低下は光触媒活性の低下を意味しており、この低次酸化チタンの存在が厚膜型皮膜の光触媒活性の発現を阻害する原因となっていると考えられる。したがって、アノード酸化時に副生する低次酸化チタンを選択的に除去することができれば、この皮膜に光触媒活性の発現が期待できる。

そこで、われわれは、 $1.5\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ - $0.3\text{ M-H}_3\text{PO}_4$ - $0.3\text{ M-H}_2\text{O}_2$ 系電解浴から形成させたチタンアノード酸化皮膜材を、低次酸化チタンを選択的に溶解しやすい NH_4HF_2 - H_2O_2 系電解浴中で再アノード酸化する方法について検討し、高い光触媒活性を有する高耐久性の厚膜型皮膜を得ることに成功した⁵⁾。しかし、この方法は、厚膜型皮膜を再アノード酸化する必要があることと、 NH_4HF_2 を使用する必要があるため、工業化に際してはこの点が大きな欠点となった。

そこで、再度、アノード酸化浴の濃度等を見直し、一度のアノード酸化で高活性なチタンアノード酸化皮膜を形成させる方法の開発を試み、これに成功した⁶⁾。この方法は、基本的には、 $1.5\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ - $0.3\text{ M-H}_2\text{O}_2$ を基本浴として、これに H_3PO_4 と光触媒用 TiO_2 微粉末を添加した浴を用いて、火花放電下でチタンをアノード酸化する方法である。アノード酸化条件は、特に断らない限り、電流密度 3.0 Adm^{-2} 、電解時間 80 分、浴温度 $290\sim 303\text{ K}$ (火花放電下であるため、温度を一定に保つことは難しい) である。本稿ではこの方法について説明する。

2. アノード酸化

$1.5\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ と $0.3\text{ M-H}_2\text{O}_2$ との混合溶液を基本浴として、これに H_3PO_4 (濃度 Ca) を添加した浴中、 $\text{D.C. } 3\text{ Adm}^{-2}$ の電流密度で Ti をアノード酸化すると、数分間で絶縁皮膜が形成されて電圧が急上昇し、10 分程度で 200 V 前後に達する。このとき、 100 V あたりから絶縁皮膜の破壊に基づく火花放電が目視によっても観察できるようになる。

一定の電位上昇速度 (6.0 mVs^{-1}) で 200 V までアノード酸化したときの電流-電位曲線を図 1 に示す。(d) は、(a) の基本浴に $\text{Ca}=0.03\text{ M}$ の H_3PO_4 を添加した浴 (1 L) に、さらに光触媒用アナタース型 TiO_2 (テイカ㈱製, AMT-600 , 粒子径 30 nm , 比表面積 $50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 微粉末を 20 g 添加した浴である。すべての電解浴で 15 V あたりに明確なピークがみられるが、これは、薄い nm レベルの絶縁皮膜の生成に基づくものと思われる。その後、約 80 V まで電流値は安定を保っているが、この付近になると電流値が不安定となっている。これは、先の絶縁皮膜が破壊することに基づくものと思われ、 90 V 過ぎからは、電流値の振幅が大きくなり、このころから目視によって火花放電が認められるようになる。さらに、電位が上昇すると、それにとまって電流値の振幅も顕著に増大し、火花放電がよりいっそう激しくなっているのがわかる。電解浴中の Ca を大きく ($\text{Ca}=0.3\text{ M}$) すると、

電流値の振幅が小さくなり、火花放電が小規模化している。また、 $Ca=0.3\text{ M}$ 添加浴以外では、電流値が 1.2 A 付近で装置の限界に達して頭打ちになり、 200 V まで到達していないが、実際には、この電位以降も、さらに電流値が上昇し、激しく火花が発生している。 TiO_2 微粉末を添加しても電流-電位曲線は無添加(b)のものとほとんど変わらない。

3. アノード酸化皮膜

基本浴に Ca の異なる H_3PO_4 を添加した電解浴から作製したアノード酸化皮膜材の XRD パターンを図 2 に示す。基本浴から得られた皮膜の結晶相は、ルチル単独相であるが、 H_3PO_4 を添加するとアナタース相が出現し、 Ca が大きくなるとアナタースの割合が多くなり、 $Ca=0.3\text{ M}$ では、アナタース単独皮膜となった。アナタースからルチルへの転移は火花放電による局部的発熱によって起こると考えられるので、ルチル相が認められた皮膜では、火花放電が激しく起こっていたことが示唆され、このことは、図 1 の電流-電位曲線において、基本浴に H_3PO_4 ($Ca=0.3\text{ M}$) を添加すると火花放電が小規模化するという結果とも一致する。

アノード酸化皮膜の表面 SEM 写真を図 3 に、断面 SEM 写真を図 4 に示す。基本浴から得られた皮膜の表面は、凹凸が著しく、直径約 $0.5\mu\text{m}$ の孔が数多くみられ、 H_3PO_4 を添加すると、孔径が大きくなり、孔の数は少なくなり、 $Ca=0.3\text{ M}$ では、孔径は約 $1.5\mu\text{m}$ で、表面の形状も穏やかであるのがわかる(図 3)。また、 TiO_2 微粉末を添加したもの(d)は、

表面に微粉末がぎっしりと固着しているのがわかる。この微粉末は強固に付着しており、脱離はしない。

基本浴や $Ca=0.03\text{ M}$ 添加浴から得られた皮膜の膜中はスポンジ状であるが、 $Ca=0.3\text{ M}$ 添加浴から得られた皮膜には、膜中に空隙は見られず、基板と皮膜の境界もはっきりとしていないのがわかる(図 4)。一般に、チタンのアノード酸化による厚膜型皮膜の形成は、火花放電による絶縁皮膜の破壊と生成の繰り返しにより成長していくと考えられるので、凹凸が激しく、空隙の多いものは、火花放電が激しく起きて

図2 Ca を変化させて得た皮膜の XRD パターン

図1 アノード酸化時の電流-電位曲線

- (a) $1.5\text{ M}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 - 0.3\text{ M}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ 浴 ($Ca=0\text{ M}$, 基本浴)
 (b)~(d) は (a) に H_3PO_4 を添加した浴で、(b) は $Ca=0.03\text{ M}$,
 (c) は $Ca=0.3\text{ M}$, (d) は $Ca=0.03\text{ M}$ と TiO_2 を 20 g 添加した浴

いたといえる。

アノード酸化皮膜表面の電子吸収スペクトルを図5に示す。得られたアノード酸化皮膜材は、チタンの金属光沢が失われ、表面全体が均一な灰色～灰白色の皮膜で覆われていた。基本浴および $\text{Ca} \leq 0.09 \text{ M}$ 添加浴では、全体の吸収が低く、灰色をおびた白色の皮膜であり、 L^* 値も 73 付近であった。これよりも H_3PO_4 の添加量を多くすると全体の吸収が高くなり、 $\text{Ca} = 0.3 \text{ M}$ では、 L^* 値も約 50 となり、かなり濃い灰色の皮膜となった。このことは、白色の TiO_2 と黒色の低次酸化チタンが混在していることを示唆している。

図4 図3の(b)と(c)の断面SEM写真
(b) $\text{Ca} = 0.03 \text{ M}$, (c) $\text{Ca} = 0.3 \text{ M}$

Ca および電流密度を変化させて作製した皮膜の XPS の測定結果を基に、 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ のピークをデコンポリューションして Ti^{3+} と Ti^{4+} に分割し、全 $\text{Ti}(\text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+})$ に対する Ti^{3+} の面積比を求めたものと、ESR の測定結果を基にラジカル数を算出したものとのそれぞれを、 L^* 値に対してプロットしたものを図6に示す。 Ti^{3+} およびラジカル数が多いものほど、皮膜の L^* 値が低下している。これらのことから、 H_3PO_4 の添加量が多くなると、火花放電が小規模化して、 Ti^{3+} およびラジカル数が多くなるといえる。これらの結果は、アノード酸化時に副生した低次酸化チタンが後で述べる皮膜の光触媒活性を阻害していると結論づけるものであり、 H_3PO_4 の濃度も含めて適当な電解条件下でアノード酸化することにより、低次酸化チタンの生成量を減少させることができることを示すものである。

図5 Ca を変化させて得た皮膜の電子吸収スペクトル

図3 Ca を変化させて得た皮膜の表面SEM写真
(a) $\text{Ca} = 0 \text{ M}$ (基本浴)
(b)～(d)は(a)に H_3PO_4 を添加した浴で、(b)は $\text{Ca} = 0.03 \text{ M}$, (c)は $\text{Ca} = 0.3 \text{ M}$, (d)は $\text{Ca} = 0.03 \text{ M}$ と TiO_2 を 20 g 添加した浴

4. 光触媒能

作製したアノード酸化皮膜材のアセトアルデヒドに対する気相光酸化分解試験の結果と、その結果を一次の反応速度式によって整理して見かけの分解速度定数 $k^7)$ を求めたものとを図 7 に示す。基本浴から得られた皮膜の k 値は 0.16 h^{-1} 程度と低いのに対し、 $\text{Ca}=0.03\sim0.09\text{ M}$ として得られた皮膜の k 値は約 0.4 h^{-1} となっている。さらに、 Ca が大きくなると、 k 値は低下し、 $\text{Ca}=0.3\text{ M}$ として得られた皮膜では、その成分がアナタースであるにもかかわらず、ほとんど光触媒活性を示していない。このことは、黒色の低次酸化チタンが量子効率の低下を招く⁴⁾ ことにあることを支持するものである。また、 TiO_2 微粉末を添加すると、 k 値は一段と向上している。これは、皮膜自身の活性と皮膜に固着した TiO_2 微粉末による活性との複合効果によるものと思われる。

基本浴に $\text{Ca}=0.03\text{ M}$ の H_3PO_4 と TiO_2 微粉末を添加した浴中、 3.0 Adm^{-2} の電流密度で作製したアノード酸化皮膜材の抗菌性試験結果を表 1 に示す。これらの結果からわか

るように、このアノード酸化皮膜材は、優れた殺菌作用を有するのがわかる。なお、大腸菌に対しては、暗下でも殺菌効果を示しているが、これは、アノード酸化時に SO_4^{2-} や PO_4^{3-} が皮膜中に取り込まれることがすでにわかっており⁸⁾、これらの効果によるものと思われる。

さらに、このアノード酸化皮膜材は、アンモニアやオリーブオイルの分解、およびカビ(クロコウジカビ)の殺菌に対しても優れた効果を発揮することがわかっている。

以上の結果からわかるように、基本浴に $\text{Ca}=0.03\sim0.09\text{ M}$ の H_3PO_4 を添加した浴に、さらに光触媒用 TiO_2 微粉末を添加し、 3.0 Adm^{-2} の電流密度で Ti をアノード酸化することによって、極めて高い光触媒活性を有する材料を作製することができた。

このような、高活性な光触媒作用を有する材料が作製できた主な要因は、 $\text{Ca}=0.03\sim0.09\text{ M}$ とし、 3.0 Adm^{-2} の電流密度でアノード酸化することによって、火花放電が活発に起こり、その際に発生する局所的発熱も大きくなることにある。

図 6 皮膜の L^* 値に対する Ti^{3+}/Ti とラジカル数
 I_d は電流密度(Adm^{-2})、○ Ti^{3+}/Ti 、●ラジカル数

図 7 アセトアルデヒドの気相光酸化分解速度(A)と分解速度定数(B)
△： $\text{Ca}=0\text{ M}$ (基本浴)，○： $\text{Ca}=0.03\text{ M}$ ，●： $\text{Ca}=0.03\text{ M}$ と TiO_2 20 g，□： $\text{Ca}=0.3\text{ M}$ ，×： Ti 基板

表 1 各種抗菌性試験結果

試験菌	測定	試料	生菌数
大腸菌	接種直後	ブランク	1.5×10^5
	遮光, 24 時間後	アノード酸化皮膜	検出せず
		チタン基板 ブランク	6.4×10^5 5.4×10^5
黄色ブドウ球菌	接種直後	ブランク	2.7×10^6
	遮光, 24 時間後	アノード酸化皮膜	3.2×10^2
		チタン基板 ブランク	3.0×10^3 2.7×10^5
レジオネラ菌	接種直後	ブランク	2.7×10^6
	遮光, 24 時間後	アノード酸化皮膜	検出せず
		チタン基板 ブランク	7.0×10^2 1.3×10^5
大腸菌	接種直後	ブランク	1.5×10^5
	遮光, 24 時間後	アノード酸化皮膜	検出せず
		チタン基板 ブランク	8.4×10^5 2.3×10^5

試験機関：日本食品分析センター

図8 pat-TiO₂/SnO₂/SL-glass 系光触媒反応のエネルギーダイアグラム

これによって、アノード酸化皮膜の比表面積の増大をもたらすと同時に、低次酸化チタンの生成が抑制されて高結晶性アナタースとルチルの混合皮膜となり、さらに、アノード酸化時にあらかじめ TiO₂ 微粉末を共存させておくと、局部的発熱によって、TiO₂ 微粉末も強固に固着し、これらの複合効果によって高い活性を示したものと考えられる。また、アナタースとルチルが混在することも半導体の接合という意味で高い活性を示すことに寄与しているものと考えている。このことは、われわれの別の研究からわかっている。たとえば、SnO₂ 膜付きガラス(ネサガラス)上にアナタースの薄膜をパターンニングしたものは、アナタース単独膜よりもはるかに高い活性を示すことを見いだしている⁹⁾。また、この原因は、図8に示すように、SnO₂(バンドギャップ $E_g = 3.8 \text{ eV}$)上にアナタース($E_g = 3.2 \text{ eV}$)を積層すると(pat-TiO₂/SnO₂/SL-glass)、SnO₂の伝導帯(CB)の下端のポテンシャル($E_{CB} = +0.07 \text{ eV vs. SHE}$)がTiO₂のそれ($E_{CB} = -0.34 \text{ eV}$)より低い。ため、TiO₂中で励起された電子はSnO₂上へ、正孔はTiO₂表面へ分離することにあると考えた。つまり、異種半導体同士を強固に接合させることにより、光誘起界面電子移動がスムーズとなり、電荷分離効率が向上することにある。このことは、Ag⁺イオンの光還元析出反応¹⁰⁾を利用して確認している。このような異種半導体同士の接合効果は、石英基板上にルチルを成膜し、この上にアナタースをパターンニングしたもの¹¹⁾や、粉末系のアナタース-ルチル系やアナタース-ブルッカイト系¹²⁾でも認めている。

5. おわりにかえて

この H₂SO₄-H₂O₂-H₃PO₄ 系浴に金属塩を添加した浴中、火花放電下で Ti をアノード酸化すると、添加金属イオンが

熱加水分解されて金属酸化物となってアノード酸化皮膜中に混入し、皮膜を金属酸化物の色に着色させることができる¹³⁾。この現象を活用し、浴中に有彩色顔料や金属イオンを添加しておくと、皮膜に色彩的意匠性を付与することも可能となる。この場合、光触媒活性が多少低下する傾向がみられるが、それでも十分な活性を保ち、問題になるほどではない。

ここで紹介した Ti アノード酸化皮膜材は、性能的にも、耐久性的にも十分で、長期にわたる耐久性が要求されるような光触媒の用途には打ってつけの材料といえる。

(2005-8-9 受理)

文 献

- 1) M. Kaneko and I. Okura (Eds.); Photocatalysis Science and Technology, p. 109, (Kodansha, Springer, Tokyo, 2002), A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe; TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, (BKC, Tokyo, 1999)
- 2) 伊藤征司郎, 羽田忠義, 肥塚浩一; 材料技術, **10**, 152 (1992)
- 3) T. Shibata and Y. C. Zhu; *Denki Kagaku*, **61**, 853 (1993), Y. Kaneko and H. Kojima; *Solid State Ionics*, **49**, 167 (1991)
- 4) T. Torimoto, R. J. Fox and M. A. Fox; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3712 (1996)
- 5) S. Ito, J. Kuraki, H. Tada and M. Iwasaki; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **50**, 1171 (1999), 倉木 淳, 渡辺伸男, 岩崎光伸, 多田弘明, 伊藤征司郎; 軽金属, **50**, 603 (2000), 色材, **73**, 587 (2000), J. Kuraki, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **74**, 332 (2001)
- 6) M. Iwasaki, Y. Iwasaki, H. Tada and S. Ito; *Mater. Trans.*, **45**, 1607 (2004)
- 7) A. Hattori, K. Shimoda, H. Tada and S. Ito; *Langmuir*, **15**, 5422 (1999)
- 8) 大中 隆, 伊藤征司郎, 塩川二郎; 色材, **64**, 305 (1991)
- 9) H. Tada, A. Hattori, Y. Tokihisa, K. Imai, N. Tohge and S. Ito; *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4585 (2000), A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada and S. Ito; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2279 (2000), A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge and S. Ito; *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **22**, 53 (2001), T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge and S. Ito; *Langmuir*, **17**, 7442 (2001)
- 10) S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra and T. Kagiya; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **19**, 2685 (1983)
- 11) T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii and S. Ito; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2811 (2002)
- 12) T. Kawahara, T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito; *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 377 (2003), T. Ozawa, M. Iwasaki, H. Tada, T. Akita, K. Tanaka and S. Ito; *J. Colloid Interface Sci.*, **281**, 510 (2005)
- 13) T. Onaka and S. Ito; Proc. Int. Conf. Rec. Adv. Sci. Eng. Light Met., p. 395 (Tokyo, 1991)