

阪府大 ○山本真矢 久保 敬 小野木伯薰 竹内雅人 松岡雅也 安保正一  
東北大 小野寺 宏、阪府大・東北大学金属材料研究所大阪センター 中平 敦

Structure and Characteristic of Novel  $\text{TiO}_2$  by Anodic Oxidation Process

○Shinya YAMAMOTO, Takashi KUBO, Takamasa ONOKI, Masato TAKEUCHI,  
Masaya MATSUOKA, Masakazu ANPO, Hiroshi ONODERA, Atsushi NAKAHIRA

## 1. 緒言

今日、光触媒材料が注目を浴びているが、中でも抗菌・大気洗浄などに対する酸化チタンの光触媒機能は、トイレや家屋の外壁に自己洗浄機能を持たせた塗料などに応用されている。しかしながら、その機能発現のための光吸収領域は紫外光領域であり、太陽光の一部のエネルギーしか利用されず、その効率化が求められている。その改善策として、種々の元素のドーピングや金属担持を行い、チタン元素近傍の構造変化や、OHラジカルの活性能を向上させることによって光吸収領域拡大を目指した研究が多数なされている<sup>1)</sup>。

陽極酸化法は電気化学を用いて金属の表面処理に用いられ、非常に簡便なプロセスで金属表面に酸化皮膜を製膜することができる。さらに、電解液の種類を変化させることにより、皮膜内に元素をドーピングすることが可能であり、当研究グループでも、十年来、陽極酸化法を用いてリン酸を電解液とし、皮膜生成と同時にチタン板表面に、各種イオンをドープした酸化チタンポーラス皮膜を得ることができ、光触媒能を有することを報告してきた<sup>2-5)</sup>。本研究では陽極酸化法で窒素元素のドーピングを行った。陽極酸化法で窒素元素ドープした酸化チタンの詳細な構造や特性を調査した。

## 2. 実験方法

陽極にチタン板、陰極に炭素棒を配し、直流電源を用いて電流値 100mA 固定の状態で通電処理を行った。電解液は 0.25M に調整した硝酸( $\text{HNO}_3$ )を用いた。反応により、金属の溶解と同時に粉体状の沈殿物が生成し、溶液内にはコロイド状の浮遊物が得られることから、コロイド状の浮遊物はアンモニア水( $\text{NH}_3\text{aq}$ )を用い、中和沈殿させた後に濾別、乾燥することにより回収した。回収した粉末は、200-400°Cで 2 時間の熱処理を行った。

得られた試料は粉末 X 線回折パターン (XRD)による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた表面の微細組織観察、電子スピン共鳴(ESR)による酸素欠陥や構造欠陥の有無、紫外-可視光反応性試験(UV-vis)による光反応領域、X 線吸収微細構造(XAFS)、高エネルギーX 線回折

(HEXRD)を用いた Ti 近傍の微細構造評価などを行った。

## 3. 結果

電解液温度を 50°C とし、陽極酸化法にて作製した酸化チタン粉末の XRD を Fig.1 に示す。液温 30°Cにおいて作製した場合には非晶質相、液温 50°C の場合にはルチル相がわずかに見られ、80°C にした場合にはアナターゼとルチルの混相で結晶質な粉末試料を得ることができた。また、これらの試料を熱処理することにより、さらに結晶性が向上することがわかった。

FE-SEM による表面の微細組織観察結果を Fig.2 に示す。沈殿試料に関しては陽極酸化の特長とも言えるナノポーラス構造を有しており、酸化皮膜が剥がれ落ちたと考えられる。しかしながら中和時の試料に関してはポーラス構造を有していないことから、高比表面積を有し、光触媒により適しているのは皮膜の沈殿部であると考えられる。

同様に作製した酸化チタン粉末の ESR による構造欠陥の評価を Fig.3 に示す。未処理試料に関しては、50°Cで 5 時間の前処理を行っても、320mT 付近に水に起因するピークが見られ、構造中に水分が含まれている様子が確認された。熱処理温度の上昇に伴って水に起因したピークは消失し、328-335mT 付近の構造中に存在した構造欠陥、及び酸素欠陥が減少している様子が確認された。XRD の結果とも併せると結晶性が高く、安定な構造に変化したと考えられる。

UV-vis による光吸収スペクトル測定結果を Fig.4 に示す。300°C 以上で熱処理を加えた場合には約 500nm まで吸収波長領域を拡大していた。陽極酸化の電解液温を 30~50°C にした場合には、光吸収領域の拡大を観測できたが、液温を 80°C にした際には、熱処理による光応答性の向上は極わずかしか見られなかったことから、光応答型の酸化チタン粉末合成には陽極酸化処理を低温で行う方が良いと考えられる。

また、XAFS による Ti 原子近傍の構造評価や HEXRD による中距離構造の変化を評価した結果より、Ti 原子の価数や原子間距離などの近傍構造に変化があり、結晶性の向上、酸素欠陥の消失と同時に硝酸中の N 元素を構造内に取り

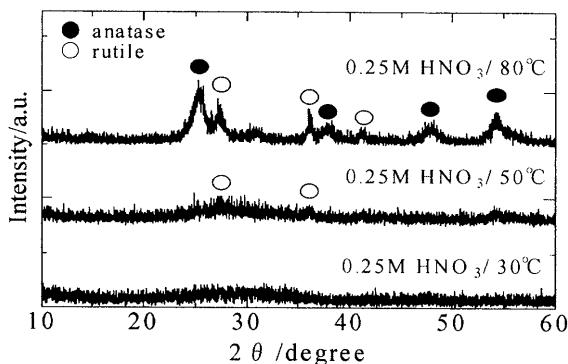


Fig.1 XRD patterns of the product prepared by the anodic oxidation in 0.25 M-HNO<sub>3</sub> at 30, 50, and 80°C.

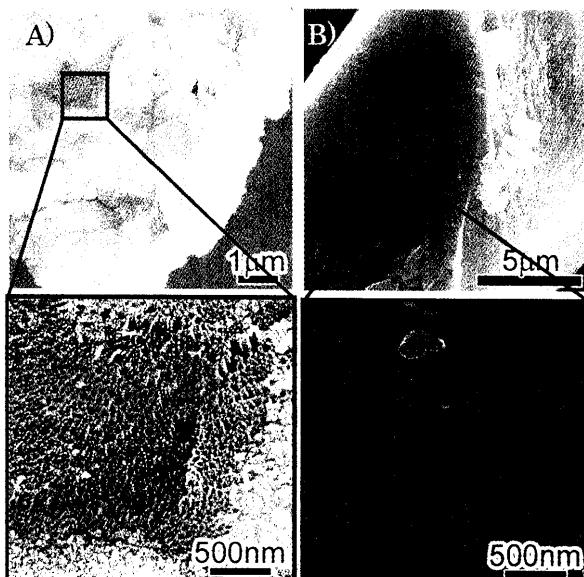


Fig.2 The SEM images of the product prepared by the anodic oxidation in 0.25 M-HNO<sub>3</sub> at 50°C. A) An oxidation film, B) The sediment by the neutralization.

込み、 $TiO_{2-x}N_x$  となることで可視光波長領域応答型の酸化チタン粉末を得ることができたと考えられる。

以上より、硝酸を電解液として陽極酸化を行い、300°C以上の熱処理を行うことにより、酸化チタン粉末を簡便なプロセスで作製できることができた。さらに、作製した試料を熱処理することにより、窒素元素を構造中に取り込み、光応答性が向上したと考えられる。

#### 4. 結言

陽極酸化法を用いることによって、非常に簡便に、短時間プロセスにおいて窒素元素をドープした酸化チタン粉末を合成することができた。さらに、定温での熱処理を加えることによってその光応答波長領域は約 500nm まで広がり、可視光応答型の光触媒として期待を持てると考えられる。

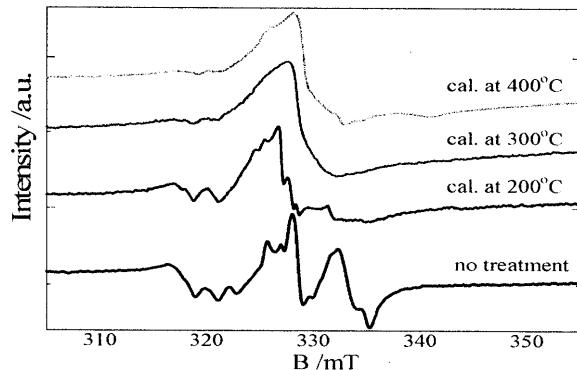


Fig.3 The ESR spectrum of the product prepared by heat treatment after the anodic oxidation in 0.25M-HNO<sub>3</sub> at 50°C.

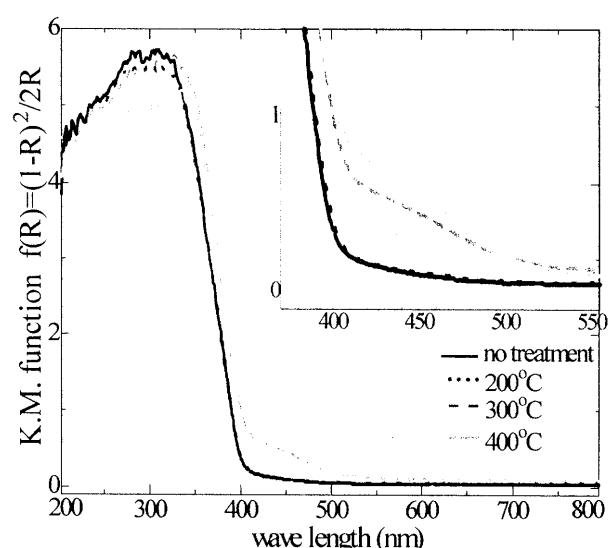


Fig.4 The UV-vis spectrum of the product prepared by heat treatment after the anodic oxidation in 50°C.

#### (参考文献)

- 1) T. Morikawa et.al., *R&D Review of Toyota CRDL* **40** No.3 45-50(2005)
- 2) A. Nakahira et al, *Water, Steam and Aqueous Solutions for Electric Power, Advances in Sci. and Tech.*, Maruzen, pp390-394, (2005).
- 3) A. Nakahira et. al., *J. Cera. Soc. J.* **114**, 46-50(2006)
- 4) A. Nakahira, et al, *Adv. Tech. Mater. Mater Processing J. (ATM)*, **9**, 41-44(2007).
- 5) A. Nakahira, Koji Yokota, T. Kubo, and M. Takahashi, *Chem. Let*, **11**, 1318-1319(2007).