

チタン板の表面改質により生成したチタニア薄膜の光触媒活性

日角 太亮, 錦織 広昌

信州大学大学院理工学系研究科環境機能工学専攻 (〒380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

Photocatalytic Activity of Titania Thin Film Prepared by Surface Modification of Titanium Metal Plate

Taisuke HIZUMI and Hiromasa NISHIKIORI

Department of Environmental Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.,
4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553

Abstract: A titanium metal surface was heated with an alkali metal chloride in order to produce a phase transition from amorphous titania to crystalline titania. The anatase-type titania phase was formed by heating the surface with KCl at 550°C for 3 h. The further heating and higher temperature caused a transition to the rutile-type titania. The amorphous titania layer on the surface of the titanium metal was reduced with assistance of the alkali metal chloride and re-oxidized to transform into the metastable anatase-type titania phase under certain conditions.

Key Words: Photocatalysis, Titania, Surface Modification, Titanium Metal

1. はじめに

金属チタン板上にチタニア光触媒を作製する方法として、アルカリ加熱処理、陽極酸化法、PVD、CVD法などがあげられる¹⁻⁵⁾。その中でも、アルカリ加熱処理は簡便な方法であり、チタン製インプラント材料の表面改質の際によく用いられる¹⁾。水酸化ナトリウム等を用いた金属チタンのアルカリ加熱処理により、その表面にアナターゼ型チタニアを作製することができる。本研究では、より安全で身近な物質で処理することを考え、チタン板に粉末のアルカリ金属塩を接触させ電気炉で焼成する方法とアルカリ金属塩の飽和水溶液を滴下させ電気炉で焼成する方法を用いて、表面のアモルファス酸化膜の改質によるアナターゼ型チタニアの作製を試みた。なお、本論文の内容は *Chemistry Letters* 誌に既報のものである⁶⁾。

2. 実験

基板としてチタン板（竹内金属箔粉工業）を用いた。また、反応させるアルカリ金属塩として KCl（和光純薬工業 試薬特級）と NaCl（和光純薬工業 試薬特級）を使用した。

ラマン分光分析では、標準試料として、粉末のアナターゼ型チタニア（関東化学 鹿 1 級）と粉末のルチル型チタニア（関東化学 特級）を用いた。

1 cm 角に切断したチタン板およびこれに KCl と NaCl の飽和水溶液をそれぞれ滴下後、乾燥した試料について、大気中で 450°C、500°C、550°C、

600°C でそれぞれ 3 時間焼成した。これらの試料について、XRD 分析およびラマン分光分析にて表面の結晶構造を特定した。

焼成後のチタン板試料に UV ランプ（ブラックランプ）を照射し、気相のアセトアルデヒドの光触媒分解を行った。ガスクロマトグラフ分析によりアセトアルデヒドの濃度変化を観測し、試料表面の活性を評価した。

3. 結果・考察

3.1 チタン板の表面改質

Fig. 1 は KCl 飽和水溶液を滴下したチタン板を各温度で焼成した試料の XRD パターンである⁶⁾。550°C で焼成した試料において 25.3° に回折ピークがみられ、チタン表面のアモルファスチタニア相（酸化膜）と KCl との反応によるアナターゼ相への転移を確認した。この段階では、27.4° にルチル相に帰属される回折ピークも現れており、さらに高温ではルチル相のピークのみがみられた。よって、550°C 付近でアモルファス相からアナターゼ相を経てルチル相に転移することがわかった。ラマンスペクトルからも同様の結果を確認した。チタン板をそのまま焼成した場合は、500°C 付近、NaCl 飽和水溶液を用いた場合には、550°C 付近でアナターゼ相を経由しないでルチル相に転移することがわかっている。

Cl⁻ が表面のアモルファスチタニアのチタンと結合し、チタンと酸素の結合が弱くなるため、酸素が脱離し金属表面の酸化膜を還元分解する。こ

のとき、TiO₂八面体構造は不安定になるためすぐに再酸化され、それに伴う表面層の再構築によってチタニア結晶相を生じる。温度が 550°C 程度の場合、準安定相であるアナターゼ相が生じたと考えられる。Cl⁻はチタニアのアモルファス相からアナターゼ相への転移を低温で促進するという報告もある⁷⁾。アルカリ金属塩化物はフラックス(融剤)のような作用をすることにより、チタニアまたは金属チタンの層を溶融させる働きがある^{8,9)}。ここでの反応は金属イオンの表面層での拡散速度にも依存するため、イオン半径の大きい K⁺のほうが反応が遅く、アナターゼ相として残る可能性が高いと考えられる⁶⁾。

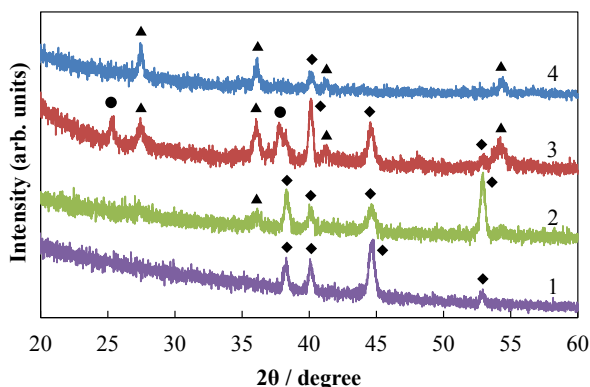


Fig. 1 XRD patterns of Ti plates heated at (1) 450°C, (2) 500°C, (3) 550°C, and (4) 600°C for 3 h with KCl. The peaks were assigned to the (♦) Ti metal, (●) anatase titania, and (▲) rutile titania⁶⁾.

3.2 表面の光触媒活性

Fig. 2 は KCl とともにチタン板を各温度で焼成した試料を用いてアセトアルデヒドを光触媒分解した際の、その相対濃度の時間変化を示している。表面の反応がほとんど進行していない 500°C 焼成試料を用い、24 時間照射後において、アセトアルデヒドは初期濃度の 90%程度にまで減少した。これに対して、アナターゼ相が確認された 550°C 焼成試料では、24 時間の照射後に初期濃度の 40%程度にまで減少し、最も高い活性を示した。ルチル相のみがみられた 600°C 焼成試料でも、初期濃度の 60%程度にまで減少した。

550°C 焼成試料では、SEM 観察により 10 nm 程度のアナターゼ型チタニアのナノ結晶が生成されていることがわかっている⁶⁾。気相の分子がアクセスできる試料表面近傍に、活性の高いチタニアナノ粒子が存在することが活性の原因になっていると考えられる。

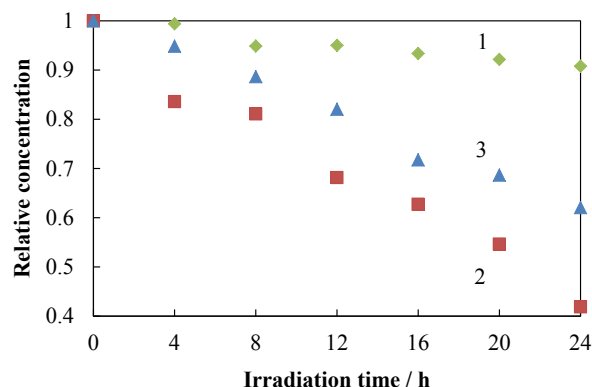


Fig. 2 Change in acetaldehyde concentration during UV irradiation in the presence of the Ti plates heated at (1) 500°C, (2) 550°C, and (3) 600°C for 3 h with KCl.

4. 結論

KCl を用いた金属チタン板の加熱表面処理により、アナターゼ型チタニアナノ粒子が生成した。KCl の飽和水溶液を滴下して 550°C で 3 時間焼成した試料において、Cl⁻が表面のアモルファスチタニアのチタンと反応し、還元と大気酸素による再酸化によって、準安定相であるアナターゼ型チタニア微粒子が生成することがわかった。この試料では最も高い光触媒活性が確認された。

参考文献

- 1) S. Fujibayashi, T. Nakamura, S. Nishiguchi, J. Tamura, M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo: *J. Biomedical Mater. Res.* **56** (2001) 562.
- 2) S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono: *Thin Solid Films* **392** (2001) 338.
- 3) 橋本 和仁: 光触媒応用技術 (東京図書, 2007) .
- 4) H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen, P. Schmuki: *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **77A** (2006) 534.
- 5) S. A. Fadl-Allah, R. M. El-Sherief, W. A. Badawy: *J Appl Electrochem.* **38** (2008) 1459.
- 6) H. Nishikiori, T. Akaozeki, T. Hizumi, N. Zetsu, K. Teshima: *Chem. Lett.* **45** (2016) 729.
- 7) R. F. de Farias: *J. Colloid Interface Sci.* **239** (2001) 584B.
- 8) T. H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda: *J. Alloys Compd.* **364** (2004) 156.
- 9) K. Teshima, S. Lee, S. Murakoshi, S. Suzuki, M. Kiyohara, K. Yubuta, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi: *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 2533.