

## チタン板表面に作製した酸化膜の光触媒活性

錦織広昌<sup>1</sup>, 武井雅斗<sup>1</sup>, 沖 恭一<sup>2</sup>, 鷹野昇太<sup>1</sup>, 田中伸明<sup>1</sup>, 藤井恒男<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 信州大学工学部環境機能工学科

<sup>2</sup> ミヤマ株式会社

<sup>3</sup> 長野県工科短期大学校

Photocatalytic activity of titania layer prepared on titanium plate surface

Hiromasa Nishikiori<sup>1</sup>, Masato Takei<sup>1</sup>, Kyoichi Oki<sup>2</sup>, Syouta Takano<sup>1</sup>, Nobuaki Tanaka<sup>1</sup>,  
Tsuneo Fujii<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Science and Technology, Faculty of engineering,  
Shinshu University

<sup>2</sup>Miyama Co., Ltd

<sup>3</sup>Nagano Prefectural Institute of Technology,

---

キーワード：チタニア，光触媒，チタン板，酸化，窒化チタン，

Keywords: Titania, Photocatalysis, Titanium plate, Oxidation, Titanium nitride

---

### 1. はじめに

壁材などの材料の表面に光触媒を固定化すると、光照射下で有機物の分解作用および超親水化作用が発現し、有害物質の除去や防汚が可能となる<sup>1)</sup>。これを水中で行えば水質浄化が可能となるが、その場合には光触媒層の剥離などの耐久性に問題がある。金属材料表面に強固に結合した光触媒膜を作製すればこの問題は解決できる。チタン板表面の酸化膜の形態を制御することにより、光触媒活性の高い微粒子の結晶相を得ることができるためである<sup>2-4)</sup>。チタンは様々な金属材料表面にめっきが可能であるため、チタン板表面に光触媒特性を付与することは、電極等への応用も可能となるなど大きな意義がある<sup>5)</sup>。しかし、チタン板表面はアモルファスの酸化膜で覆われており、単純な酸化焼成処理では光触媒活性を得ることができない<sup>6,7)</sup>。アモルファス相は加熱により比較的大きな結晶粒子を形成するためである。一方で、金属表面の硬化や装飾性を目的とした窒化チタン膜の形成技術が確立している。また、窒化チタンの酸化により光触媒活性の高いアナターゼ結晶微粒子を生成できることがわかっている<sup>8)</sup>。

本研究では、チタン板表面に形成した窒化チタン膜の焼成により、高活性な光触媒層を得ることを目的として、焼成温度が酸化膜の表面構造と光触媒活性に与える影響を調べた。

### 2. 実験

#### (1) 試薬

光触媒層を作製する基板には、チタン板(竹内金属箔粉工業製)を用いた。また、このチタン板の表面にアモルファスの窒化チタン(TiN-a)および結晶性窒化チタン(TiN-c)層を形成した試料(北熱製)を用いた。TiN-aはチタン板にアンモニアと窒素ガス雰囲気中でグロー放電処理を施して作製し、TiN-cはチタン板に窒素ガス雰囲気中でアーク放電処理を施して作製したものである。

ラマン分光分析では、比較の試料として粉末のアナターゼ型チタニア(関東化学, 鹿一級)と粉末のルチル型チタニア(関東化学, 特級)を用いて測定を行った。また、光触媒活性評価では、アセトアルデヒド(和光純薬工業, 試薬一級)を用いた。

#### (2) 酸化焼成処理

光触媒の基板は1 cm角に切断し、エタノールに浸漬した状態で超音波洗浄器(Yamato 2510J-MT)を用いて5分間洗浄し、自然乾燥させた。これを管状炉(Isuzu EPKRO-11K)を用いて、大気中で450°C, 500°C, 550°C, または600°Cで20時間焼成した。すべての試料の焼成時の昇温速度は、3°C min<sup>-1</sup>とし、焼成後には100°Cまで-3°C min<sup>-1</sup>の速度で除冷した。

#### (3) 特性評価

X線回折装置(Rigaku RINT-2200V)を用いて、各

試料の CuK $\alpha$  線による XRD 分析を行い、結晶構造を解析した。XRD 薄膜法を用い、入射 X 線と基板表面とのなす角は 0.5°に固定した。また、Sherrer の式( $D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta$ )により、X 線波長  $\lambda = 0.154$  nm, 各結晶の最強回折ピークの位置  $2\theta$  および半値幅  $\beta$  を用いて結晶子径  $D$  を算出した。

光触媒活性評価の前に、4W のブラックライト (Toshiba FL4BLB) を用いて、試料を 24 時間紫外線照射し、試料表面に吸着している有機物を分解した。試料を反応器(69 mL)に入れセプタム付きのふたで密封し、アセトアルデヒドガス 0.50 mL を反応器へ注入した。この時、反応器のアセトアルデヒド濃度は 84 ppm であった。試料表面へのアセトアルデヒドの吸着を平衡状態にするために暗所で 1 時間静置し、その後光触媒活性実験を開始した。光触媒活性は、ガスクロマトグラフ分析装置(HNU systems GC-311)を用いて、アセトアルデヒドの分解による濃度変化を測定することにより評価した。

### 3. 結果と考察

#### (1) XRD 分析

図 1 にチタン板の焼成前と各温度で 20 時間焼成後に測定した XRD パターンを示す。焼成前と 450°C, 500°C で焼成した試料では、Ti の結晶面 (002), (101), (200), (102) に帰属される 38.4°, 40.2°, 44.6°, 53.0° の回折ピークのみがみられた。550°C, 600°C の試料では、Ti に加えてルチル型チタニアの結晶面(110), (101), (111), (211)に帰属される 27.4°, 36.1°, 41.2°, 54.3° の回折ピークが観測された。結晶子径は 36.1° のピークから 550°C, 600°C 焼成の試料とともに 11 nm と算出された。チタン板表面には焼成前からアモルファスの酸化膜が存在するが、550°C 以上での焼成によりルチル相に転移した。しかしアナターゼ型チタニア相の生成はみられなかった。

図 2 は TiN-a の焼成前と各温度で 20 時間焼成後の XRD パターンである。焼成前と 450°C 焼成の試料では、チタン板と同様に Ti のピークのみ観測された。このことから、焼成前の試料表面の TiN 相はアモルファスであることを確認した。500°C, 550°C, および 600°C 焼成の試料では、ルチル相のピークが観測された。結晶子径は、500°C, 550°C, および 600°C 焼成の試料について、それぞれ 9.7, 9.7, 21 nm と算出された。チタン板の

場合より低温の 500°C からルチル相の生成がみられ、600°C 焼成ではチタン板に比べて結晶成長が顕著にみられた。チタン板表面のアモルファスチタニア層よりも厚い TiN の層が存在するためと考えられる。しかし、TiN-a の焼成でも、アナターゼ相の生成は確認できなかった。

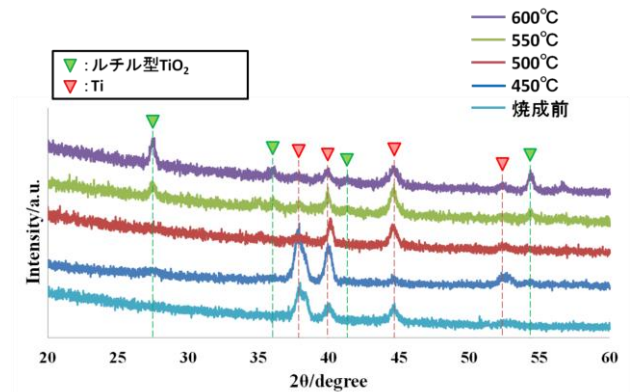


図 1 チタン板の焼成前と各温度で 20 時間焼成後の XRD パターン

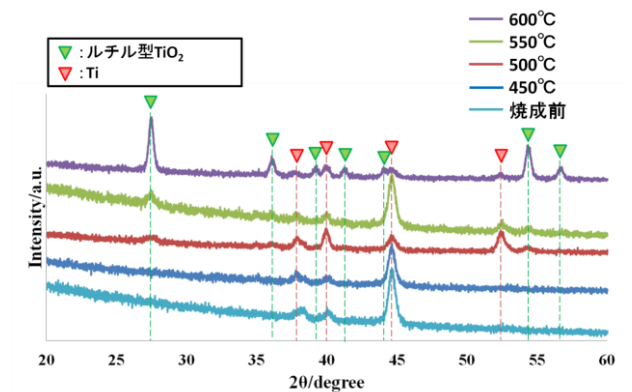


図 2 TiN-a の焼成前と各温度で 20 時間焼成後の XRD パターン

TiN-c についても、焼成前と各温度で 20 時間焼成した後に XRD パターンを測定した。この結果を図 3 に示す。焼成前の試料では、Ti の回折ピークに加えて、食塩構造の TiN の結晶面(111), (200)に帰属される 36.7°, 42.6° のピークが観測された。450°C 焼成の試料では、これらに加えてアナターゼ相のピークが観測された。500°C と 550°C 焼成の試料では、さらにルチル相のピークが観測された。600°C 焼成の試料では、アナターゼ相は消失し、Ti, TiN, ルチル相のピークが観測された。各温度で焼成した試料の結晶子径を表 1 にまとめた。アナターゼ型, ルチル型, 食塩型 TiN の結晶子径はそれぞれ 25.3°, 36.1°, 42.6° のピークから算出した。TiN-c の試料では、アナタ

ーゼ相の生成とアナターゼ相からルチル相への相転移の過程をみる事ができた。アナターゼ相、ルチル相ともに 10~20 nm 程度の結晶子が生成し、アナターゼ相の生成には TiN-c 微粒子の存在が重要であることがわかった。

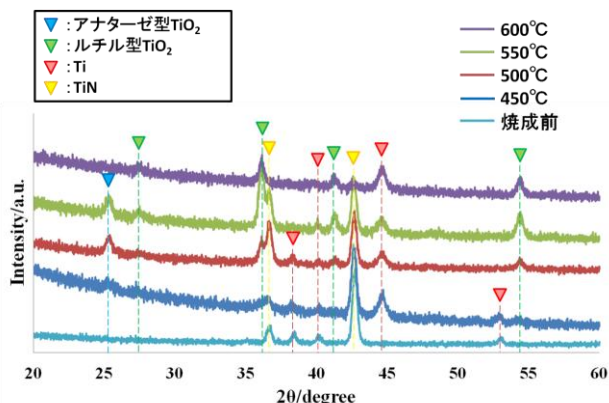


図3 TiN-c の焼成前と各温度で 20 時間焼成後の XRD パターン

表1 TiN-c の焼成前と各温度で 20 時間焼成後の XRD パターンから求めた結晶子径

	アナターゼ型	ルチル型	TiN / nm
	TiO <sub>2</sub> / nm	TiO <sub>2</sub> / nm	
焼成前	—	—	21
450°C	11	—	21
500°C	10	10	20
550°C	11	19	22
600°C	—	14	14

アモルファスのチタニアは加熱によりアナターゼ相を生成しても非常に速くルチル相へと転移すると考えられる。アモルファス相には多くの酸素欠陥が存在し、アナターゼ構造の TiO 結合の切断を促進する。これにより格子の体積が収縮し、より高密度なルチル構造が生成するためである<sup>9,10)</sup>。

TiN-c の結晶構造はアナターゼ型チタニアに類似した食塩型である。チタニアは 1 原子の Ti に 6 個の O 原子が配位した正八面体を基本単位とした構造をしている。この正八面体を隙間なく埋めることで食塩型と同じ構造になるが、そうすると Ti の数が過剰になるため、Ti を食塩構造の 1 つおきに配置したものがアナターゼ型である。よって TiN-c を焼成し N を O で置換するとアナターゼ型チタニアが生成しやすいと考えられる。

## (2) ラマン分光分析

図4にチタン板の焼成前と各温度で 20 時間焼成後に測定したラマンスペクトルを示す。また、比較のために粉末状のアナターゼ型とルチル型チタニアのラマンスペクトルも示した。アナターゼ型チタニアは 141, 391, 512, 634 cm<sup>-1</sup> に<sup>11-13)</sup>、ルチル型チタニアは 239, 445, 608 cm<sup>-1</sup> にピークを示した<sup>13)</sup>。

焼成前の試料では、200-400 cm<sup>-1</sup> と 600 cm<sup>-1</sup> 付近にアモルファスチタニアに帰属されるブロードなピークが観測された<sup>14-16)</sup>。これは表面酸化膜のピークである。450°C の試料では、ルチル型チタニアに類似したピークが観測された。高温になるにしたがって、はっきりとしたルチル型のピークに変化した。チタン板の焼成では XRD の結果と同様にアナターゼ相の生成はみられなかった。

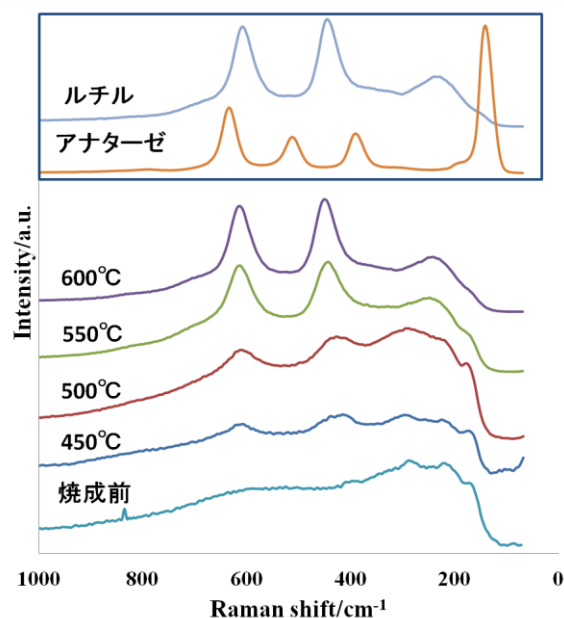


図4 チタン板の焼成前と各温度で 20 時間焼成後のラマンスペクトル

図5は TiN-a の焼成前と各温度で 20 時間焼成後のラマンスペクトルである。焼成前の試料は、チタン板の焼成前に類似したラマンスペクトルを示した。このことから、焼成前の試料表面は、アモルファスの TiN または TiN が酸化されてアモルファスのチタニアになっていると予想される。450°C 焼成の試料では、ルチル型チタニアに類似したピークが観測され、温度上昇とともにはっきりとしたルチル型チタニアのピークに変化した。TiN-a でもチタン板と同様にアナターゼ相の生成はみられなかった。

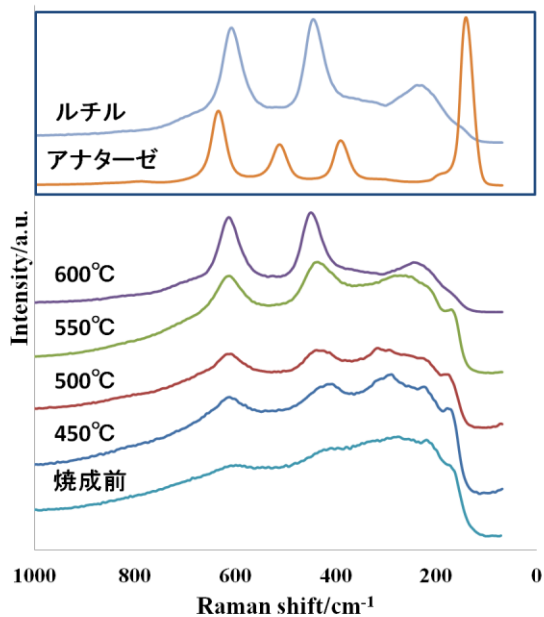


図5 TiN-a 焼成前と各温度で 20 時間焼成後のラマンスペクトル

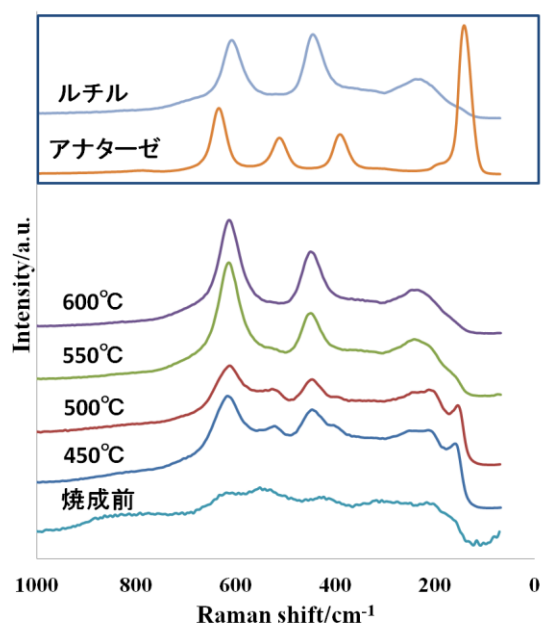


図6 TiN-c 焼成前と各温度で 20 時間焼成後のラマンスペクトル

図6にTiN-cの焼成前と各温度で20時間焼成後のラマンスペクトルを示す。焼成前の試料では、 $227, 314, 560\text{ cm}^{-1}$ に食塩構造をもつTiN結晶に由来するブロードなピークが観測された。450°Cと500°C焼成の試料では、アナターゼ型とルチル型チタニアの両者のピークが観測された。550°Cと600°C焼成の試料からは、ルチル相のピークが観測された。この2つの試料に関しては、XRD

分析の結果に比ルチル相のピークが顕著にあらわれた。ラマン分光分析は試料のより浅い表面を測定していることから、試料表面にはルチル型チタニアが生成していることがわかった。XRDの結果と同様に、TiN-cの焼成ではアナターゼ型チタニア相の生成が確認できた。

### (3) 光触媒活性評価

図7に500°Cで20時間焼成した試料の光触媒活性評価の結果を示した。チタン板、TiN-a、TiN-cの試料に関しては、24時間照射後においてそれぞれ30%、25%、35%程度のアセトアルデヒドが分解し、光触媒活性を示した。焼成前にはどの試料もほとんど活性はなかった。XRD分析およびラマン分光分析の結果より、チタン板およびTiN-aではルチル相、TiN-cではアナターゼ相とルチル相が生成している。各試料の活性の差はわずかであるが、アナターゼ相を有するTiN-cが最も高い活性を示した。

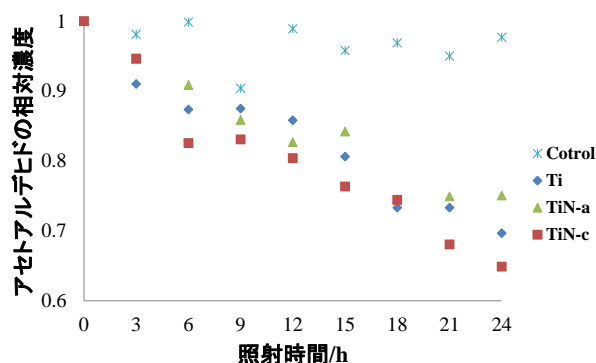


図7 500°Cで20時間焼成した各試料の紫外線照射時間に伴うアセトアルデヒド濃度変化

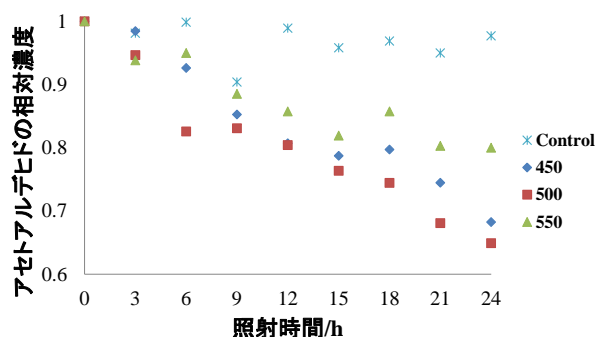


図8 450°C、500°C、550°Cで20時間焼成したTiN-cの紫外線照射時間に伴うアセトアルデヒド濃度変化

図8は450°C, 500°C, 550°Cで20時間焼成したTiN-cの紫外線照射時間に伴うアセトアルデヒド濃度変化である。450°Cと500°C焼成の試料は, 24時間の紫外線照射で30~35%程度のアセトアルデヒドの分解を示した。550°C焼成の試料は, 20%程度の分解を示した。この結果も, アナターゼ相の相対量による違いであると考えられる。XRDパターンからは, 450~550°Cでは焼成温度の上昇とともにアナターゼ相の相対量が増加していることがわかる。ラマンスペクトルは, 450°C, 500°C焼成の試料において, 光触媒反応に有効な膜の表面にアナターゼ相が比較的多く生成していることを示している。このため550°C焼成の試料に比べ450°C, 500°C焼成の試料が高い活性を示したと考えられる。これに加えて, 光触媒活性にはチタニア粒子の比表面積などの他の要因もかわる<sup>17)</sup>。550°C焼成の試料では, 450°C, 500°C焼成の試料に比べ結晶子径が大きく, 比表面積が小さいために活性が低いことも考えられる。

#### 4. まとめ

XRD分析とラマン分光分析の結果から, チタン板とTiN-aの焼成ではアナターゼ相は生成せず, 温度上昇に伴いルチル相が成長することがわかった。TiN-cの焼成ではアナターゼ相が生成し, 温度上昇に伴いルチル相へ相転移した。食塩型の結晶構造をもつTiN-cは, その構造がアナターゼ型に類似していることから, 比較的低温の焼成においてアナターゼ相を生成したと考えられる。

光触媒活性評価では, ルチル相のみを有するチタン板とTiN-aに比べアナターゼ相を有するTiN-cが高い活性を示した。また, 450°Cと500°Cで焼成したTiN-cは, 550°C焼成の試料より高い活性を示した。光触媒試料表面に生成したアナターゼ型のナノ結晶が高い活性をもつためであると考えられる。光触媒活性には結晶構造だけでなくチタニア粒子の比表面積もかわるため, 高活性を得るには, 結晶の品質を下げることなく結晶粒子を小さく保つことが望ましい。

#### 【参考文献】

- 1) 橋本和仁, 光触媒応用技術, 東京図書 (2007).
- 2) K. J. Hartig, N. Getoff, *Int. J. Hydrogen Energy* 11 (1986) 773-781.
- 3) H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Corrosion Sci.* 45 (2003) 2063-2073.
- 4) S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, *Thin Solid Films* 392 (2001) 338-344.
- 5) M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. A. Thomas, M. Anpo, *Catal. Today* 120 (2007) 133-138.
- 6) G. Rådegran, J. Lausmaa, L. Mattsson, U. Rolander, B. Kasemo, *J. Electron Microsc. Technol.* 19 (1991) 99-106.
- 7) E. Charles H. Sykes, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7290-7294.
- 8) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L561-L563.
- 9) F. D. Hardcastle, H. Ishihara, R. Sharma, A. S. Biris, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 6337-6345.
- 10) R. D. Shannon, J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 391-398.
- 11) T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321-324.
- 12) H. Berber, H. Tang, F. Lévy, *J. Crystal Growth* 130 (1993) 108-112.
- 13) U. Balachandran, N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 276-282.
- 14) P. J. Huang, H. Chang, C. T. Yeh, C. W. Tsai, *Thermochimica Acta* 297 (1997) 85-92.
- 15) A. Niilisk, M. Moppel, M. Pärs, I. Sildos, T. Jantson, T. Avarmaa, R. Jaaniso, J. Aarik, *Central Eur. J. Phys.* 4 (2006) 105-116.
- 16) L. Escobar-Alarcon, V. Medina, Enrique Camps, S. Romero, M. Fernandez, D. Solis-Casados, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9033-9037.
- 17) B. Ohtani, O. O. P. Mahaney, F. Amano, N. Murakami, R. Abe, *J. Adv. Oxidation Technol.* 13 (2010) 247-261.

(原稿受付 2013. 3. 11)