

# 陽極酸化法で成膜したTiO<sub>2</sub>の光誘起機能

東北大学金属材料研究所 正橋直哉、水越克彰（現：京大大学生存圏研究所）、千星聡、花田修治



東北大学

## 光触媒の発見とそのメカニズム

→ 1967年水溶液中のTiO<sub>2</sub>電極へのUV照射により、理論電圧より低電圧で水の分解が起こることが発見される

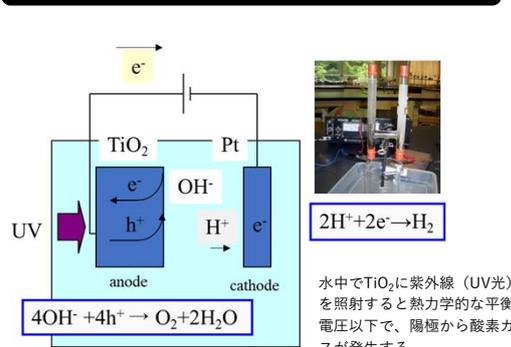


図1 水の光分解で用いられた電気化学セルの模式図

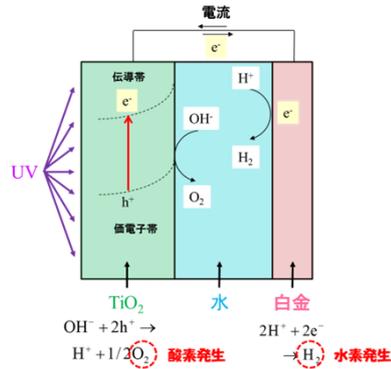


図2 TiO<sub>2</sub>による水分解のメカニズム

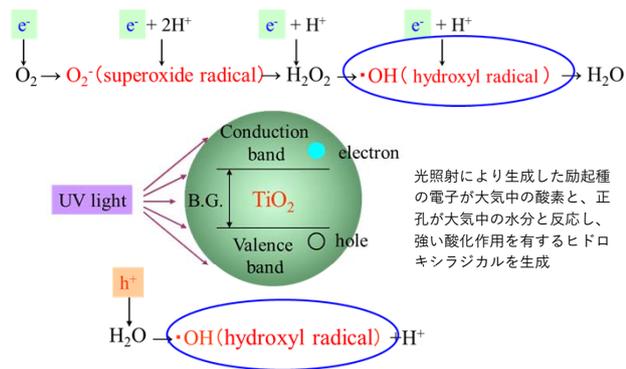


図3 光触媒効果メカニズム：光照射生成活性酸素が物質を分解

## 陽極酸化法

→ 簡便な方法で、基板密着性に優れ電解質成分の酸化膜への添加が可能だが、大型基板への成膜に大型電解槽が必要でH<sub>2</sub>が大量発生

製造方法	方法の概要	基板	基板のサイズと形状	膜質
陽極酸化	基板を陽極として電気化学反応により陽極酸化して成膜	チタンとその合金	大型で複雑な形状でも可能	均一性 密着性
CVD	TiF <sub>4</sub> やTiCl <sub>4</sub> を原料ガスに、などのキャリアガスに溶解し、基板で成膜	耐熱性のある基板	大型で複雑な形状に制限あり	○ ○
スパッタリング	Alプラズマよりターゲット表面をスパッタしTi <sup>+</sup> およびTi <sup>3+</sup> の基質イオンを基質上に輸送して成膜	耐熱性のある基板	基材は小型で複雑なもの不可	○ ○
プラズマ溶射	不活性ガスを透過して作ったプラズマジェット中に粉末状のTiを投入し成膜	耐熱性のある基板	基材は大型でも可だが、複雑な形状は不可	△ ×
ディップコーティング	チタニア溶液に基板を浸漬し、引き上げ、乾燥により成膜	耐熱性のある基板	複雑な形状にも適用可能だが、大型基板への適用は困難	○ △
スピンコーティング	高速回転する基板にチタニア溶液などの溶液を滴下後、乾燥により成膜	耐熱性のある基板	大型・複雑な形状には適用不可	○ △
スプレー法	TiO <sub>2</sub> 超微粒子、有機バインダー、親水、アルコール等の成分を溶剤に分散し噴霧して成膜	あらゆる基板	大型で複雑な形状でも適用可能	× △

表1 TiO<sub>2</sub>の成膜技術の長所と短所

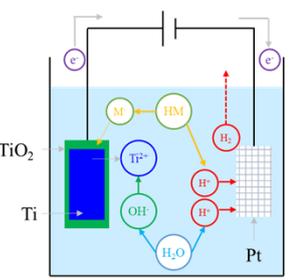


図4 陽極酸化によるTiO<sub>2</sub>形成の電極反応

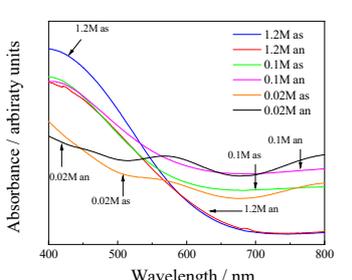
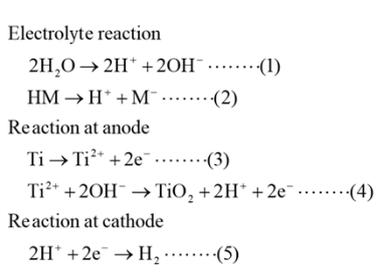


図5 種々の硫酸濃度の電解浴で成膜した陽極酸化TiO<sub>2</sub>の拡散反射スペクトル

## 基板密着性

→陽極酸化TiO<sub>2</sub>は基板と高い密着強度を有する

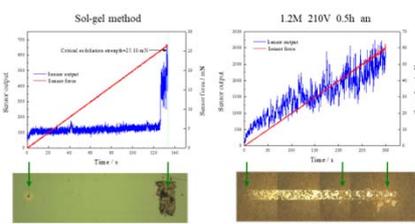


図6 ゼルゲル法(a)と陽極酸化法(b)で成膜したTiO<sub>2</sub>の基板剥離試験

方法	条件	膜厚/μm	主相	密着強度/mN
陽極酸化	0.02M 210V 0.5h	0.33	anatase	26.60
	0.1M 210V 0.5h	0.85	anatase	28.63
	0.2M 210V 0.5h	1.25	rutile	32.10
	0.4M 210V 0.5h	2.52	rutile	> 34.20
	1.2M 210V 0.5h	7.20	rutile	> 40.50
ゾルゲル		0.20	anatase	24.53
CVD		50	anatase	14.87

表2 各種方法で成膜したTiO<sub>2</sub>の基板との密着強度

## 組織と構造

→組織や構造は電解浴の酸濃度に依存して変化

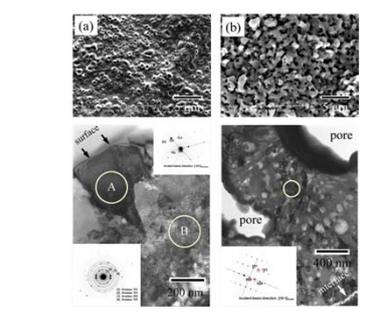


図7 0.1M(a), 1.2M(b)電解浴で成膜したTiO<sub>2</sub>のSEM像と断面TEM像

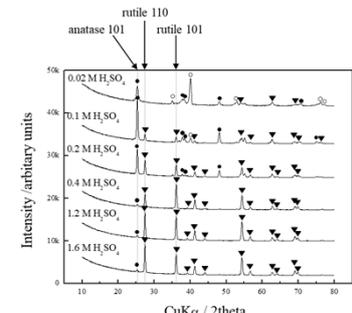


図8 種々の硫酸濃度の電解浴で成膜した陽極酸化TiO<sub>2</sub>の薄膜X線プロファイル

## 光誘起機能

→ 硫酸電解浴で成膜したTiO<sub>2</sub>は電解浴中の硫酸濃度が高いとルチル型TiO<sub>2</sub>が形成され、MBの分解性能と超親水性が向上する

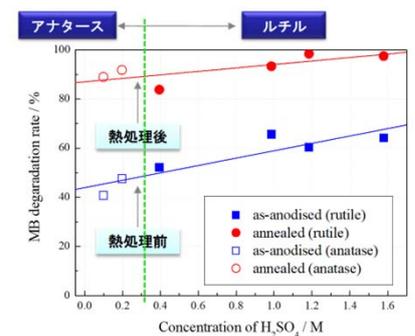


図9 陽極酸化TiのMB脱色試験の電解浴硫酸濃度依存性 (左)、石英セル (右上)、MB吸収スペクトルのUV変化依存性 (右下)

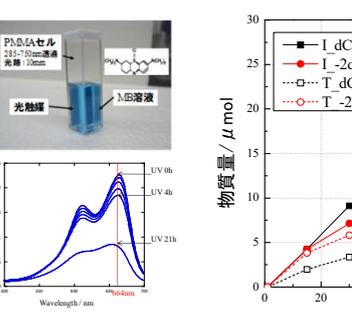


図10 光照射により発生したエチレンガス分解生成したCO<sub>2</sub>の照射時間依存性

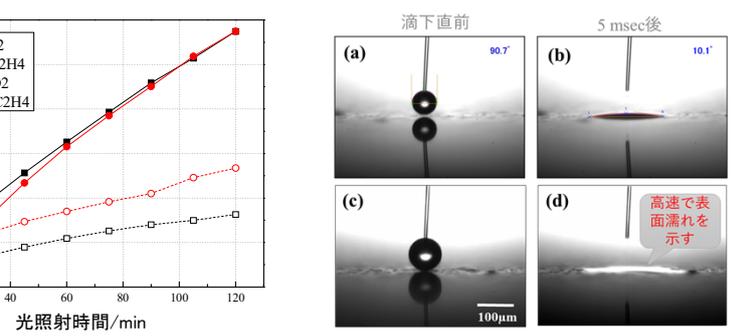


図11 アナタース型TiO<sub>2</sub> (a-b)とルチル型TiO<sub>2</sub> (c-d)の水滴滴下前(a, c)と滴下5ms後(b, d)の水滴画像

## 謝辞

本研究のうち高速度カメラを用いた濡れ性の観察は(株)協和界面科学の協力のもとに遂行されました。研究の実施にあたり、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同利用プログラム(課題番号: 15G0415, 16G0414)、(独)日本学術振興会科学研究費助成(課題番号: 17206070)に感謝いたします。