

電気化学的酸化法による酸化チタン基 複合アニオン化合物薄膜層の創成

Synthesis of Titanium Oxide-Based Mixed Anion Compound Layers by Electrochemical Oxidation Method

西岡 汰息
指導教員 高橋 昌男

東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル専攻

キーワード：電気化学，酸化チタン，複合アニオン化合物，光触媒

1. 序論

酸化チタン (TiO_2) は化学的に安定な光触媒の 1 つとして知られており、強い酸化力と超親水性によって有機物の汚れや有害物質を分解する作用がある。最近では TiO_2 光触媒の研究が進み、可視光応答型の TiO_2 光触媒が開発されている。

一般的に、 TiO_2 の合成には、電気炉による高温焼成、ゾルゲル法やスパッタ法による薄膜作製などの高温や高真空のプロセスが必要である。本研究では、より環境負荷の小さい電気化学的酸化法によって酸化チタン基の複合アニオン化合物層の創成を試み、化学組成および表面構造の変化と光触媒機能について検討した。

2. 実験

ヘキサフルオロチタン酸二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$) をメタノール (MeOH) に溶解して反応溶液を調製した。一部の溶液には H_2O を 500 μL 添加した。以下、この溶液を水分添加溶液、 H_2O 無添加の溶液を極低水分濃度溶液とする。洗浄・表面研磨を行ったチタン (Ti) 基板を作用極および対極とし、白金線を参照極として三極系を構築した。サイクリックボルタモグラムの測定結果から 8 V の電圧を 20 分間印加して電気化学的酸化を行った。20 分の反応後に、作用極を新しい Ti 基板に交換して酸化反応を行う操作を繰り返し、計 5 枚の Ti 基板の反応を行った。反応後の基板を水洗およびメタ

ノール洗浄後に、所定の大きさに切り出した。

反応前後の反応溶液の紫外可視吸光スペクトルを測定した。X 線回折 (XRD)、X 線光電子スペクトル (XPS) 測定から、作製した試料の結晶相と化学組成、結合性を調べた。試料をメチレンブルー水溶液に浸漬し、超高圧水銀ランプを用いて紫外線照射による色素分解実験から光触媒機能を評価した。

3. 結果

3. 1. 電流密度変化

図 1 に、電気化学的酸化反応時の電流密度の変化を示した。水分添加溶液では、反応開始からすぐ

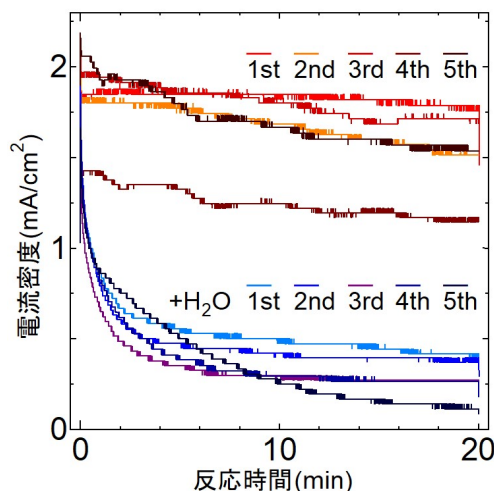


図 1. 電流密度の時間変化。+ H_2O は水分添加溶液、無印は極低水分濃度溶液。番号は繰り返し枚数。

に電流密度が大きく低下し、1～5 枚目すべての基板表面は淡褐色に変色した。一方、極低水分濃度溶液を用いると、電流密度変化は横ばいまたは緩やかな低下を示した。反応後の基板は黒色を呈し、繰り返すごとに表面層の色は淡くなった。

3. 2. 化学組成と結合性および結晶相の解析

XPS スペクトルの Ti2p 領域、01s 領域、N1s 領域、F1s 領域の解析から、酸化物、窒化物、オキシ窒化物、フッ化物を含んだ複合アニオン化学種が生成していると考えた。試料 1 枚目から 5 枚目になるにつれて、窒化物やフッ化物成分は少なくなった。極低水分濃度溶液で作製した試料では、 Ti_2O_3 類似の化学種や Ti^0 (金属) も観測された。また、3 枚目の試料では Ti^0 が、5 枚目では Ti^{4+} 成分の量が多かった。一方、XRD 図形からは Rutile 型 TiO_2 に帰属できる回折線は極めて弱く、繰り返しによる変化は観測されなかった。

3. 3. 反応溶液の吸光度

図 2 には反応後の反応溶液の吸収スペクトルを示した。反応を繰り返すごとに、反応前から存在する 220 nm 付近のピークと、新たに出現した 360 nm 付近のピークの強度が増加した。360 nm 付近のピーク ($[HO-TiF_4-OH]$ や $[-O-TiF_4-O-]_n$ 化学種) の増加量は、極低水分濃度溶液の方が大きかった。

3. 4. 光触媒特性の検討

図 3 に、色素分解実験の結果を示した。プロッ

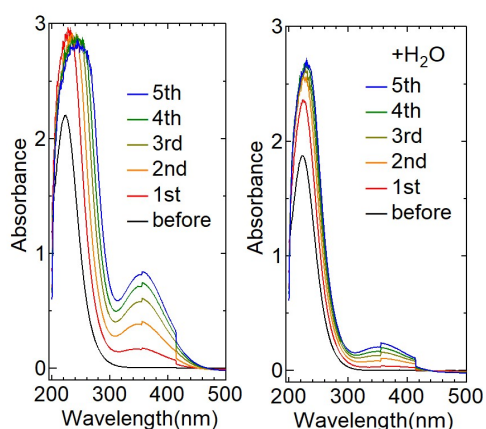


図 2. 反応溶液の吸収スペクトル。+H₂O は水分添加溶液、無印は極低水分濃度溶液。図の記号は図 1 と同じ。

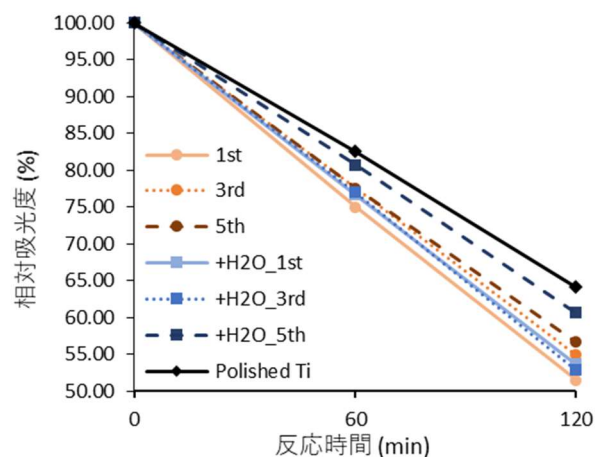


図 3. 光照射によるメチレンブルー水溶液の 660 nm 極大ピークにおける吸光度変化。光照射前の吸光度に対する相対値。+H₂O は水分添加溶液、無印は極低水分濃度溶液。図の記号は図 1 と同じ。

トは、複数回の実験の平均値である。10.5 mg/L のメチレンブルー水溶液に電気化学的酸化後の Ti 試料を浸漬し、光照射によるメチレンブルーの分解挙動を調べた。比較のために、研磨・洗浄の後に室温で自然酸化膜を形成した試料 (Polished Ti) も同じ条件で測定した。Polished Ti と比較して、電気化学的酸化を行った試料は色素分解量が多かった。また、光触媒機能は水分添加の有無で大きな差はみられず、1 枚目と 3 枚目の分解量が多いことが分かった。

4. 考察

電気化学酸化反応時の電流密度変化から、H₂O 濃度が高い溶液の場合は反応直後から急激に表面反応が進行し、絶縁性の化学種の生成により表面抵抗が増加する (電流密度の急激な減少)。極低水分濃度の溶液の場合は、基板表面の反応よりも溶質の反応が主となり、溶液中に錯イオンが生成する (電流密度のなだらかな減少と反応溶液の UV 吸収スペクトルで観測される 360 nm 付近の吸収強度の増加)。また、光触媒機能が高い生成膜は N や F を多く含む化学種が生成していた。以上の結果から、電気化学的酸化法により酸化チタン基複合アニオン化合物層が創成でき、生成層が光触媒機能を有することが分かった。