

## 04

## アノード酸化ポーラスアルミナを基板とした $\text{TiO}_2$ の キャラクターゼーションと光触媒活性

(近畿大理工) ○服部 貴則 藤野 隆由

キーワード[アルミニウム, ポーラスアルミナ, 光触媒, 酸化チタン, 電析]

## 1. 緒言

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を始めとする光触媒は、バンドギャップに相当するエネルギーを持つ光を照射されると電子-正孔対を生成し、それぞれが強力な酸化・還元能力をもって水の分解やあらゆる有機化合物、 $\text{NO}_x$  などの無害化など、実に多種多様な機能を発現することから、環境、エネルギー問題を緩和するキーマテリアルとして期待されている。実用化の際には基板上に固定化することが不可欠であり、密着性やコスト面など、無視できない問題も多い。

また、光触媒を板上に固定化すると、粉体の場合に比べて表面積の低下は免れないので大表面積を持つ基板の開発は不可欠である。従って本研究では、低コストかつ高活性な光触媒膜の作製を目的として基材の特徴を活かし、多孔質で大表面積を有するアルミニウムのアノード酸化皮膜、およびそのナノオーダーの細孔中に  $\text{TiO}_2$  を直接電析させる方法を検討した。

## 2. 実験方法

2.1  $\text{TiO}_2$  電析アノード酸化ポーラスアルミナ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )の作製

母材には、アルミニウム板(A1085材,  $50 \times 30 \times 0.4$  mm)を使用し、水酸化ナトリウム水溶液と硝酸によりエッチングおよびデスマットを行った。電解浴に  $1.5 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  硫酸アルミニウムを加えた  $1.5$  mol  $\text{dm}^{-3}$  硫酸水溶液を用い、電解条件を浴温度 283 K 一定、電流密度  $2$  A  $\text{dm}^{-2}$ 、電解時間 30 分の下で対極を白金板として直流定電流電解を行い、膜厚  $15 \sim 20$   $\mu\text{m}$  の皮膜を作製した。作製したアノード酸化皮膜に、二次電解法により  $\text{TiO}_2$  を電析させた。 $0.02$  mol  $\text{dm}^{-3}$  硫酸チタニルと  $0.3$  mol  $\text{dm}^{-3}$  蔞酸を約 323 K において溶解させ、アンモニア水で pH を 5 に調整した溶液中で電解電圧  $6 \sim 15$  V、電解時間  $1 \sim 5$  分、浴温度 283 K の下で交流定電圧電解を行い、アノード酸化皮膜の細孔中に  $\text{TiO}_2$  を電析させた。得られた皮膜は 723 K の温度で熱処理を行った。

## 2.2 UV/vis 吸収スペクトル測定

紫外可視分光光度計に薄膜アタッチメントを装着し、作製した  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の UV/vis スペクトルを測定波長  $250 \sim 500$  nm の領域で測定した。リファレンスとして、アノード酸化皮膜および粉末 (ルチル型およびアナターゼ型)  $\text{TiO}_2$  の測定も行った。

2.3  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の光触媒活性

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の光触媒活性は、メチレンブルーの光触媒的還元反応による脱色で評価を行った。 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を浸漬した 10 ppm のメチレンブルー水溶液にブラックライト( $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm, 紫外線強度  $0.3$  mW  $\cdot$  cm $^{-2}$ )を照射し、測定波長 663 nm の下、30 分間隔で合計 120 分間の測定を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 UV/vis 吸収スペクトル

Fig.1 に、TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の UV/vis 吸収スペクトル測定結果を示す。その結果、TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸収端は約 330~340 nm であり、アノード酸化皮膜と比較すると明らかにレッドシフトしている。従って、この吸収スペクトルは電析した TiO<sub>2</sub> に依存するものと考えられる。一方、バルクの酸化チタンと比較すると、その吸収波長は短いことが確認できた。例えば、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の場合、通常は約 380 nm に吸収端を持つが、それと比較しても 40~50 nm 程度ブルーシフトしている。TiO<sub>2</sub> をナノ多孔質材料中に担持すると、量子サイズ効果により吸収波長が短波長側にシフトすることが知られており、アノード酸化皮膜中に析出した TiO<sub>2</sub> も同様に量子サイズ効果によってブルーシフトしたと考えられる。

#### 3.2 光触媒活性

Fig.2 にメチレンブルー濃度の経時変化を示す。AC6 V で電解した TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Blank と比較してほとんど濃度の減少が無かったが、8 V、9 V ではメチレンブルーの濃度勾配に変化が見られた。9 V で電解した TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、特に高い光触媒特性を示し、10 ppm のメチレンブルーを約 1 時間半で完全に分解した。

各サンプルにおけるメチレンブルーの分解速度定数を Table に示す。9 V で電解した TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、アノード酸化皮膜上にゾルゲル法で固定化した TiO<sub>2</sub> と比べて約 12 倍の分解速度であった。これは、ゾルゲル法では、アノード酸化皮膜表面を全て覆うため細孔が塞がれ、表面積を有効に活用できないためと思われる。しかしアノード酸化皮膜中に電析させた場合は孔が塞がれることがなく、さらに皮膜が吸着剤の役割を果たすため、より分解効率が向上したと考えられる。

### 4. 結言

二次電解浴を硫酸チタニルと蔘酸の混合浴とすることで、アノード酸化皮膜の細孔中に TiO<sub>2</sub> として電析させることに成功した。また、その皮膜は高い光触媒活性を有することがわかった。このことから、従来困難であった TiO<sub>2</sub> の固定化を簡便かつ低コストで実用化でき、しかも板上固定化における弱点であった表面積の低下を補うことができることから、本法は TiO<sub>2</sub> の固定化法として非常に効果的であると考えられる。

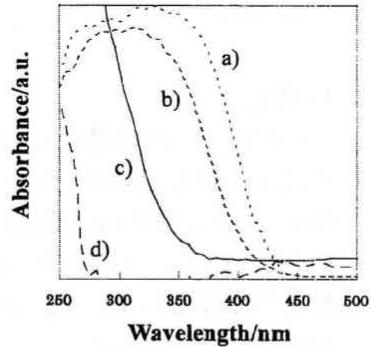


Fig.1 UV/vis absorption spectra of a) rutile-type TiO<sub>2</sub>; b) anatase-type TiO<sub>2</sub>; c) TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and d) anodic porous alumina.

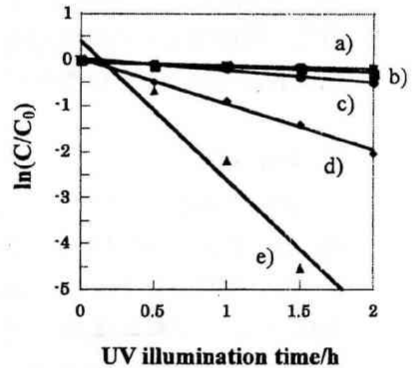


Fig.2 Time course of concentration of methylene blue under black light illumination ( $\lambda_{max}=254$  nm) for 120 min: a) Blank; b) AC 6 V-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) sol-gel TiO<sub>2</sub> on anodic porous alumina; d) AC 8 V-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AC 9 V-TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table Rate constant of MB degradation  
 $\ln(C/C_0) = kt$

Sample	$k / h^{-1}$
Blank	0.113
Sol-gel TiO <sub>2</sub>	0.249
AC 6 V	0.131
AC 8 V	0.940
AC 9 V	3.016