

## チタン陽極酸化皮膜の構造制御と光触媒活性 (I)

Structural control and photocatalytic activity  
of the anodized titanium oxide film (I)藤野 隆由, 山崎 龍<sup>2)</sup>  
Takayoshi FUJINO, Ryu YAMASAKI

## 1. 諸言

光触媒は、大気や水質などの環境汚染問題が大きく取り上げられるに連れて、光のエネルギーのみで水質・空気等の浄化などを行うクリーンな物質であり、グリーンケミストリーとして注目されてきた<sup>1)~4)</sup>。Fujishimaらが本多-藤嶋効果を発見したことにより<sup>5)</sup>、水素エネルギーが代替エネルギーとして期待された。

光触媒の中でも、代表的な光触媒である酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、他の光触媒に比べて、光触媒活性に優れている。光触媒は、酸化分解力による殺菌・消臭効果を有しており<sup>6)7)</sup>、病院の手術台等に使用されている。また、防汚や防曇材料として、ビルの外壁や高層マンションの窓、自動車のミラー等に使用されるなど、様々な機能を有している<sup>6), 8)-11)</sup>。空気浄化材料として、空気清浄器やエアコンのフィルター、またカーテンにも使用されている<sup>11)12)</sup>。水浄化材料として、有害物質の分解や内分泌攪乱物質の分解が期待されており、実際の浄水装置に利用されている<sup>13)</sup>。

Kimらのように、窒素ドープによる可視光応答型光触媒の開発や<sup>14)</sup>、白金等の貴金属を担持させて活性を向上させる研究<sup>15)</sup>、また、光触媒の用途として、光触媒を用いた選択的物質変換反応などの研究も行われている<sup>16)</sup>。

酸化チタン光触媒の反応は、TiO<sub>2</sub> がそのバンドギャップに相当する紫外光を吸収することにより、電子が価電子帯から伝導帯に励起し、価電子帯に正孔 (h<sup>+</sup>)、伝導帯に電子 (e<sup>-</sup>) が生成する (式 (1.1))<sup>17)18)</sup>。両者は、表面に吸着している物質と反応し、その結果酸化還元反応が進行する。

反応系内に酸素が存在している場合、伝導帯に励起した電子は酸素と反応し、酸素はスーパーオキシドアニオンラジカル (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) に還元される (式 (1.2))。励起した電子によって反応がさらに進むと、<sup>•</sup>OOH から過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) が生成する (式 (1.3) (1.4))。生じたスーパーオキシドアニオンラジカルや過酸化水素が、周囲の基質 (有機酸等) を攻撃し、これらを分解するとされている<sup>17)</sup>。



同時に正孔では、表面に吸着されている水から電子を奪取してヒドロキシラジカル (<sup>•</sup>OH) を生

2) 近畿大学 理工学部 (Kinki University, School of Science & Engineering)

## —論文—

じる (式 (1.5))。これは非常に高活性なラジカルで、酸化チタン表面付近の基質を酸化・分解すると考えられている。一方で正孔の反応に関しては、正孔が有機物に直接関与して、これを分解する経路も考えられている<sup>18)</sup> (式 (1.6))。



しかし、このように研究されてきた酸化チタンの多くは粉末状であり、用途開発のためには、球、板および繊維上に固定化することが望まれる。光触媒の固定化、または、成膜の研究としては、バインダー法、PVD法やCVD法、ゾルゲル法、また複合メッキ法などが研究されている<sup>19)20)</sup>。しかし、バインダー法などで酸化チタンを固定化させると、酸化チタン粒子がバインダーに覆われてしまい、外表面積が低下し、光触媒活性が極端に低下するという問題がある。

本研究では、光触媒の固定化法の1つとして、陽極酸化法を用いた成膜方法を検討した。陽極酸化は、Cu や Fe などの金属を用いると金属が溶解するが、Ti や Al などのバルブメタルを用いることにより、不動態が形成し溶解せず、表面に陽極酸化皮膜が形成される<sup>21)</sup>。さらに、電解時に火花放電が起こることによって、絶縁破壊が起こり、結晶性の有する皮膜が形成される。<sup>22)</sup>

しかし、作製した皮膜には非晶質の酸化チタンや TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の低次酸化チタンが多く含まれていることもあり、光触媒活性はあまり高くないことが指摘されている<sup>22)</sup>。ここでは、陽極酸化する前に窒素雰囲気下で窒化処理したチタン基板を用いることにより、高活性な光触媒を作製することを目的とした。窒化処理を行うことにより、結晶性の変化や結晶速度等の変化を比較した。陽極酸化時の電解浴の組成を変更することにより、陽極酸化皮膜のアナタースの結晶性を向上させ、光触媒活性をさらに向上させることを目的とした。また、作製した陽極酸化皮膜光触媒を用いて、アセトアルデヒド気相酸化分解より評価した。さらに、完全分解を確認するために、その最終分解物である二酸化炭素の生成量を測定することで、各々の光触媒活性を評価した。また、各種分析機器を用いて皮膜のキャラクタリゼーションを行った。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

チタン板 (TP340C)

硫酸 (和光純薬工業(株)製、特級)

りん酸 (和光純薬工業(株)製、特級)

過酸化水素 (シグマアルドリッチジャパン(株)製、特級)

ヘキサン (和光純薬工業(株)製、1級)

アセトアルデヒドガス (近畿エア・ウォーター(株)製)

人工空気 (近畿エア・ウォーター(株)製)

### 2.2 装 置

蒸留水製造装置 (アドバンテック(株)製、RFD240NA 型)

直流安定化電源 (KENWOOD 製、PU300-5)

投げ込みクーラー (東京理化学機械(株)製、ECS-30 型)

投げ込み式恒温水槽 (東京理化学機械(株)製、NTT-2100 型)

超音波洗浄機 (アズワン(株)、ASU-3D)

## —論文—

デスクトップ型 X 線構造回折装置 (リガク株製、Mini Flex II 型)  
 薄膜測定粉末 X 線回折装置 (株マックサイエンス製、M18XCE 型)  
 電界放射線走査 X 線分析装置 (株日立製作所製、S-4800 型)  
 オスミウムプラズマコータ (日本電子株製、LN-OPC80N 型)  
 電界放射型走査電子顕微鏡 (断面 SEM 用、日本電子株製、JEM-7500F)  
 透過型電子顕微鏡 (日本電子株製、JEM-4000EX)  
 ガスクロマトグラフ (株島津製作所製、GC-2014)  
 ガスクロマトパック (株島津製作所製、C-R8A)  
 メタナイザー (株島津製作所製、MTN-1)  
 ブラックライト (東芝ライテック株、FL405-BLB-A)  
 光度計 (コニカミノルタ製)  
 テスターロガー  
 温度ロガー (大阪マイクロコンピュータ株製、LS-450T(K))  
 GD-OES (堀場製作所株製、GD-Profiler2)  
 粗さ計 (株ミツトヨ製)  
 SIMS (アルバック・ファイ社製、ADEPT-1010)  
 色差計 (コニカミノルタ製)

**2.3 実験方法****2.3.1 試験片および前処理**

試験片は、純チタン板 [50×100×1(mm) 2種 TP340C] を用いた。前処理として、ヘキサン中で超音波洗浄を 15 分間行って脱脂処理を行った。

**2.3.2 チタン基板の窒化処理**

脱脂処理を施した検体に窒化処理を行った。電気炉内を窒素ガスにより置換し、窒素雰囲気下 950 °C で熱処理を行い、炉冷により常温まで冷却した。

**2.3.3 陽極酸化**

脱脂処理を行った金属チタン板(以降金属チタンと表記)、または窒化処理を施したチタン板(以降窒化処理チタンと表記)を用いて陽極酸化を行った。蒸留水は、蒸留水製造装置(アドバンテック株製、RFD240NA 型)で作製したものを使用した。電解浴の硫酸、過酸化水素の濃度をそれぞれ 1.5 M、0.3 M と固定し、りん酸濃度を変化させた電解浴を用いた。(以下、硫酸、過酸化水素の濃度は固定し、りん酸濃度のみを表記。)

りん酸の濃度は、りん酸を添加しないもの (0.0 M)、0.03 M、0.05 M、0.08 M、0.1 M、0.3 M とした。電解浴は、調製した全量 2 L の電解浴で陽極酸化を行った。電流密度は各りん酸濃度において 1、2、4、10  $\text{Adm}^{-2}$  とし、電解浴初期温度は 20°C で一定とした。また電解時間は、それぞれ 1、3、5、10、20、30 分間行った皮膜を作製した。

この際使用した直流電源装置は株 KENWOOD 製 (PU300-5) を用いた。電解浴初期温度を 20 °C とし、対極に炭素板を用いて、定電流電解を行い、陽極酸化皮膜を作製した。この際、投げ込みクーラー (東京理化学機械株製、ECS-30 型)、投げ込み式恒温水槽 (東京理化学機械株製、NTT-2100 型) を設置した水槽内で電解浴を冷却しながら陽極酸化を行った。

陽極酸化後、陽極酸化皮膜孔内に残った電解浴を洗浄するため、作製した皮膜を蒸留水中で 15 分間超音波洗浄を行った。

## —論文—

### 2.3.4 電解時間電圧曲線

2.3.3 の皮膜作製時に、テスターロガーを用いて電解時間に対する電圧の推移を測定した。テスターロガーの本体ダイヤルを電圧に設定し、端子を陽極、陰極につなぎ電圧の推移を測定した。また同時に、温度ロガー（大阪マイクロコンピュータ㈱製、LS-450T(K)）を用いて電解浴の温度推移も測定した。

### 2.3.5 X線構造回析法（XRD 集中法）

2.3.3 で作製した皮膜の結晶性を測定するためにデスクトップ型 X 線構造回折装置（リガク㈱製、Mini Flex II 型）にて、管球 CuK $\alpha$  線、30 kV、15 mA、操作アングル範囲を 10° ~ 90°、サンプリング幅 0.02°、スキャンスピード 4.00° / min の測定条件で集中法による分析を行った。

### 2.3.6 薄膜 X 線構造回析法（薄膜 XRD）

2.3.3 で作製した皮膜の表面の結晶性を測定するために X 線回折装置（㈱マックサイエンス製、M18XCE 型）にて、管球 CuK $\alpha$  線、40 kV、100 mA、X 線侵入角度を 5° とし、操作アングル範囲を 10° ~ 90° の測定条件で薄膜 XRD 分析を行った。

### 2.3.7 電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による表面観察

陽極酸化皮膜の表面状態を観察するために 2.3.3 で作製した皮膜の表面観察を行った。表面観察には電界放射線走査 X 線分析装置（日立製作所㈱製、S-4800 型）を用いて行った。

酸化チタン皮膜には、導電性を付与する目的でオスミウム蒸着を SEM による表面観察前に行った。蒸着には、オスミウムプラズマコータ（日本電子㈱製、LN-OPC80N 型）を用い、オスミウム蒸着後にサンプルを観察した。

### 2.3.8 断面 SEM 測定

陽極酸化皮膜の生成状態と、皮膜の膜厚を測定するために電界放射型走査電子顕微鏡（日本電子㈱製、JEM-7500F）にて断面 SEM 測定を行った。

サンプルは FIB 加工を施して、薄片化して測定を行った。

### 2.3.9 断面 TEM 測定

皮膜の結晶粒子状態を測定するために、2.3.3 で作製した皮膜の断面を透過型電子顕微鏡（日本電子㈱製、JEM-4000EX）にて測定を行った。電子エネルギーは 400 kV で測定を行った。サンプルは、断面 SEM 観察のサンプルと同様に、FIB 加工を行い、薄片化して測定を行った。

また、同時に電子線回折分析も行った。観察点としては、皮膜表面の表面層から、バルクにかけて、結晶性を順に深さ方向に分析を行った。

### 2.3.10 L\* 値（明度）の測定

2.3.3 で作製した皮膜の L\* 値を測定した。測定には色差計（コニカミノルタ㈱）を用いて測定し、L\* 値が大きくなれば、皮膜はより白色であることを示している。また、L\* 値が低くなれば作製した皮膜の色が黒くなり、低次酸化チタンが生成していることが示唆される。このことは Iwasaki らによって報告されている<sup>22)</sup>。この黒色は、Ti<sup>3+</sup> の色が呈色することが原因であり、低次酸化チタンが多くなり L\* 値が低ければ、形成された酸化チタン皮膜中に酸素欠陥が数多く存在している。この結果、酸化チタンの光触媒活性が低下することも同時に報告されている<sup>22)</sup>。

### 2.3.11 グロー放電による深さ方向分析測定

2.3.3 で作製した皮膜を高周波グロー放電発光表面分析装置（GD-OES；堀場製作所㈱製、GD-Profiler2）にて、深さ方向に対して皮膜の元素組成を測定した。

スパッタイオンには Ar、モジュール 7 W、フェーズ 7 W、チタンと酸素の測定感度をそれぞれ

## —論文—

20 倍、5 倍の条件で深さ方向の分析を行った。分析時間はその皮膜に応じた任意の時間行った。また、分析方法は表面分析で行った。

GD-OES 深さ方向分析において、測定時に生じる削痕から、膜厚の測定を行った。膜厚の測定には、粗さ計（株ミットヨ製）を用いて測定を行った。

### 2.3.12 二次イオン質量分析（SIMS）による皮膜の深さ方向分析

2.3.3 で作製した皮膜を二次イオン質量分析装置（アルバック・ファイ社製、ADEPT-1010）にて、深さ方向分析を行った。同時に皮膜の膜厚も測定した。測定条件は、1 次イオン  $\text{Cs}^+$ 、加速電圧 4 kV、電子銃を使用して測定を行った。

### 2.3.13 光触媒活性評価

#### 2.3.13.1 アセトアルデヒド分解量

2.3.3 で作製した陽極酸化皮膜の光触媒活性評価を行った。評価方法として、アセトアルデヒドの気相酸化分解反応によりアセトアルデヒドの分解量を測定し、評価した。測定条件として、試験片（50 mm × 100 mm）を 2 枚用いて 100 cm<sup>2</sup> と一定にした。真空ポンプで減圧した 5 L テドラーバッグに、1000 ppm のアセトアルデヒド基準ガスを 300 mL と送風ポンプを用いて 2700 mL の空気を入れ、100 ppm のアセトアルデヒド混合ガスを 3 L 用意した。その後、別の 5 L テドラーバッグに試験片を入れて真空密封し、調製した 100 ppm、3 L のアセトアルデヒド混合ガスの全量を試験片の入ったテドラーバッグに移し入れた。近紫外線を放射するブラックライト（東芝ライテック株製）を用いて、光度計（コニカミノルタ株製で光触媒表面が強度 2 mW / cm<sup>2</sup> となるように調整して 60 分間光照射し、アセトアルデヒドの濃度変化をガスクロマトグラフ（株島津製作所製、GC-2014）により測定した。

#### 2.3.13.2 アセトアルデヒド分解による二酸化炭素生成量

次いで、アセトアルデヒドの分解量と二酸化炭素の生成量を測定するためにガラス反応容器を用いた光触媒活性試験を行った。ガラス反応容器（420 cm<sup>3</sup>）に人工空気を充填させた後、CO<sub>2</sub> が容器内に残存していないことをガスクロマトグラフィーにて測定した。シリンジを用いて容器内の人工空気を 42 cm<sup>3</sup> 抜き取り、1000 ppm アセトアルデヒドを 42 cm<sup>3</sup> 注入し、100 ppm のアセトアルデヒドガスを調製した。近紫外線を放射するブラックライト（東芝ライテック株製、）を用いて、光度計で光触媒表面が強度 2 mW / cm<sup>2</sup> となるように調整して 90 分間光照射し、アセトアルデヒドの濃度変化をガスクロマトグラフ（株島津製作所製、GC-2014）により測定した。また、アセトアルデヒドの分解に伴って生成する二酸化炭素は、メタナイザー（株島津製作所製、MTN-1）を用いてガスクロマトグラフにて測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 チタン陽極酸化時の電解電圧と電解浴温度の推移

金属チタン基板と窒化処理チタン基板の電解時の電圧と浴温度を確認した。りん酸濃度 0.1 M の電解浴、電流密度 4 Adm<sup>-2</sup> で陽極酸化を行った際の電解時間と電解電圧の関係を Fig. 1 に示した。陽極酸化では火花放電が起こることで結晶性を有する酸化チタン皮膜が形成されることが報告されている<sup>22)</sup>。火花放電は電解電圧が 125 V 程度で起こることを実験から目視にて確認した。Fig. 1 の電圧曲線を確認すると、金属チタン基板に比べて窒化処理チタン基板は、陽極酸化時における電解電圧の上昇速度が速く、125 V 付近まで 1 分程度で到達していた。一方で、金属チタ

—論文—

ンは3分程度の時間を要している。このことから、窒化処理を行った後に陽極酸化することにより、電圧の上昇が速くなり、酸化チタン皮膜の形成が速くなることが考えられる。

また Fig. 2 には、同条件における電解浴温度と電解時間の推移を示した。窒化処理チタン基板に陽極酸化を行うことにより、金属チタンに陽極酸化を行うよりも電解浴温度が上昇した。このことは、電圧の上昇が速いため温度上昇も速くなったと考えられる。

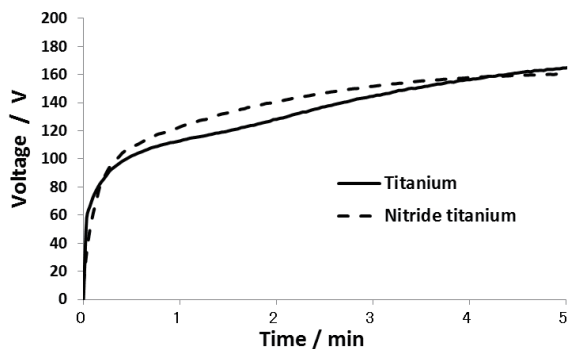


Fig.1 Electrolysis voltage - time curves during anodic oxidation of titanium and nitride titanium.

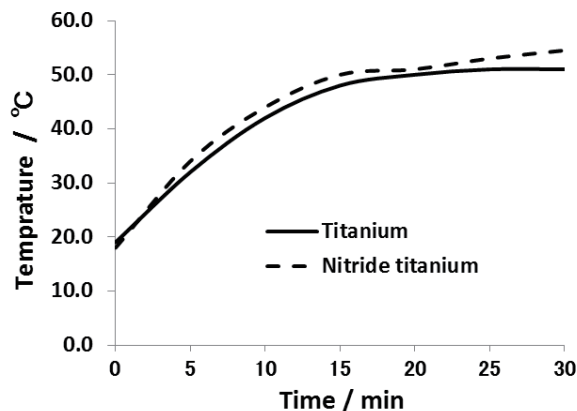


Fig.2 Temperature of electrolyte - time curves during anodic oxidation of titanium and nitride titanium.

3.2 XRD (集中法) 測定結果

XRD (集中法) では、基板の表面からバルクまでの皮膜全体の結晶性の確認を行った。基板を窒化処理したことによる陽極酸化皮膜の結晶性を確認するために、金属チタン基板と窒化処理チタン基板をそれぞれ陽極酸化した結果を Fig. 3 に示した。電解浴のりん酸濃度を 0.1 M とし、電流密度  $4 \text{ Adm}^{-2}$  で30分間電解した皮膜を用いた。窒化処理チタン基板を陽極酸化処理したものは、金属チタン基板を陽極酸化処理した皮膜に比べて、皮膜のアナターズ型酸化チタンの結晶性が向上していた。皮膜の結晶性が向上しているということは、皮膜自体の成長も窒化処理チタンを陽極酸化した皮膜のほうが、金属チタンを陽極酸化した皮膜に比べて促進していると考えられる。

窒化処理することによる反応性の向上は、窒化処理することによって皮膜の表面状態が変化したことによる格子構造の優位性によるものと考えられる。このことについて以下に示す。

窒化処理することによって、皮膜表面に窒化層が形成し、窒化チタンが生成する。窒化チタンの結晶構造は体心立方格子構造であり、金属チタンの六方最密充填構造に比べて、格子間距離が大きくなるとされている<sup>23)</sup>。

窒化処理チタンにおける酸化チタンの形成は、格子構造の中心にある窒素と酸素が入れ替わる形で酸化チタンが形成する。金属チタンから酸化チタンを形成させるよりも、窒化チタンの窒素を酸素に置き換えて酸化チタンを形成させる方が、結晶構造から考えてはるかに反応の進行が容易であるからと考えられる。

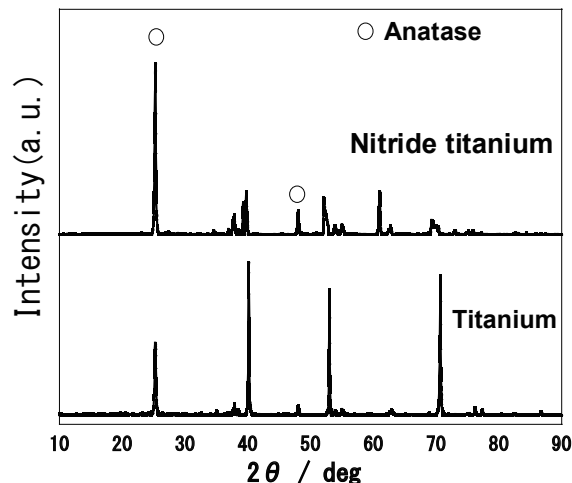


Fig.3 XRD patterns of anodized  $\text{TiO}_2$  films prepared with nitride titanium and titanium.

—論文—

窒化処理基板を用いて、電流密度 4 Adm<sup>-2</sup> で 30 分間陽極酸化を行い得られた皮膜の結晶性を XRD (集中法) で測定した結果を Fig. 4 に示した。りん酸濃度を 0.0 M ~ 0.3 M に変更した電解浴中にて陽極酸化を行った際に得られた皮膜をそれぞれ比較したものである。また、Table 1 に、電流密度、りん酸濃度をそれぞれ変更した電解浴で、窒化処理チタンを陽極酸化して得られた皮膜の XRD 結果より算出した、アナタース型酸化チタンの最もピーク強度の高い面指数 (1 0 1) の積分強度と、ルチル型酸化チタンの最もピーク強度の高い面指数 (1 1 0) の積分強度をそれぞれの皮膜に対して示した。

Fig. 4 の結果より、りん酸濃度を上げることによって、アナタースのピークが大きくなりルチルのピークが小さくなっていった。このことについては、Onoda らが述べているように<sup>23)24)</sup>、りん酸が皮膜の形成反応を抑制するように働き、相転移エネルギーが抑えられてルチルに転移せずに、アナタース型の酸化チタンが多く生成すると考えられる。

また Table1 では、皮膜の形成に関する電流密度とりん酸濃度の影響について示している。電流密度 1 Adm<sup>-2</sup> においては、エネルギーが小さいため相転移が起こらず、いずれのりん酸濃度でもルチル型の結晶性が低くなったと考えられる。

電流密度を上げると、いずれのりん酸濃度においても、ルチル型の結晶性が向上する結果となった。これは、電流密度の上昇により発熱するため、準安定相のアナタースからルチルへの相転移が起こり、ルチル型の結晶性が向上したと考えられる。

また、各電流密度におけるりん酸濃度の影響については、りん酸濃度を高くすることによって、ルチルの結晶性が低下した。これは、先に述べたようにりん酸が電流の流れを抑制するように働くことから、相転移エネルギーが抑えられ、アナタース型の酸化チタンが多く生成すると考えられる。

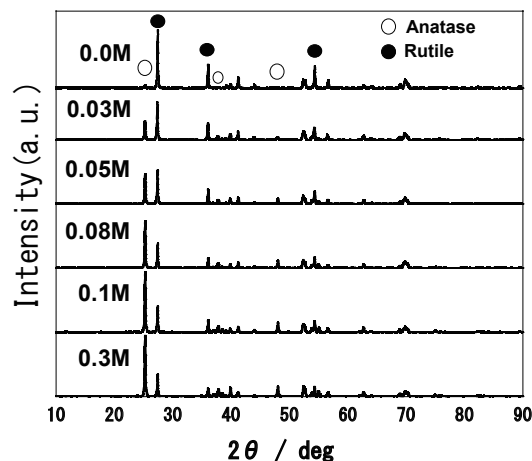


Fig.4 XRD patterns of anodized TiO<sub>2</sub> films by anodization with nitride titanium prepared in various concentrations of phosphoric acid.

Table1 XRD integrated intensity of anodized TiO<sub>2</sub> films after nitridation by varying concentration of phosphoric acid and current density.

(a) Anatase-type TiO<sub>2</sub> (101)  
 (b) Rutile-type TiO<sub>2</sub> (110)

(a)	AnataseTiO <sub>2</sub> (1 0 1)			
	current density / dm <sup>-2</sup>			
	1 A	2 A	4 A	10 A
0.0 M	264.4	105.9	32.6	0.0
0.03 M	342.6	253.8	177.3	125.4
0.05 M	380.8	373.6	285.9	289.1
0.08 M	407.7	433.7	422.4	457.8
0.1 M	415.7	565.8	550.9	636.7
0.3 M	372.8	511.6	551.0	-

(b)	RutileTiO <sub>2</sub> (1 1 0)			
	current density / dm <sup>-2</sup>			
	1 A	2 A	4 A	10 A
0.0 M	78.6	319.7	483.8	540
0.03 M	41.8	220.5	349.9	438
0.05 M	42.1	191.6	301.4	358.9
0.08 M	26.3	140.5	224.8	255.7
0.1 M	0.0	154.0	240.6	276.0
0.3 M	0.0	0.0	197.6	-

—論文—

そこで、りん酸濃度 0.1 M、電解時の電流密度を  $4 \text{ Adm}^{-2}$  と一定にし、電解時間を 30 分から短縮することによって、陽極酸化皮膜自体の皮膜成長を調べることにした。電解時間を 1～30 分の間で変更して、窒化処理チタン基板でサンプルを作製した。電解時間の違うサンプルを XRD (集中法) にて比較した結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 の結果より、5 分までは、アナターズのピークしか確認できなかった。電解時間 10 分程度を境とし、ルチルのピークが見られるようになった。このことは、陽極酸化時の電解時間が長くなるにつれて電圧が上昇 (Fig. 6) しているため、相転移エネルギーが大きくなり、ルチルのピークが確認できるようになったと考えられる。

また、Fig. 7 には、りん酸濃度 0.1 M、電解時の電流密度を  $4 \text{ A dm}^{-2}$  と一定にし、窒化処理チタンと金属チタンを 1～5 分間陽極酸化した皮膜の XRD (集中法) 測定結果を示した。

本結果から、窒化処理チタンの陽極酸化皮膜のほうが、アナターズの結晶性が良く、皮膜の成長が促進されていることが考えられる。このことは、Fig. 1 に示した電圧曲線の結果でから、電解電圧の上昇速度が速かったことで、皮膜の成長が速くなったと考えられる。

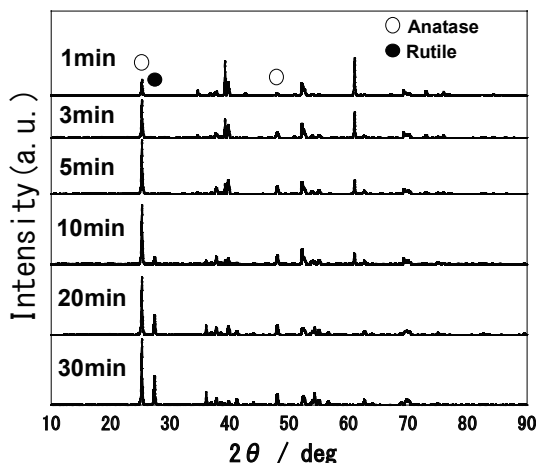


Fig.5 XRD patterns of anodized  $\text{TiO}_2$  films with nitride titanium for 1, 3, 5, 10, 20, 30 min, respectively.

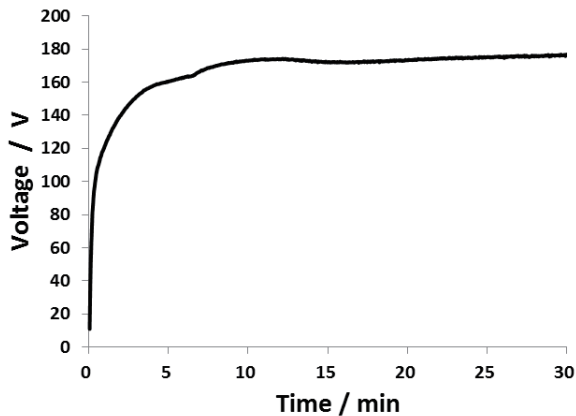


Fig.6 Electrolysis voltage - time curves during anodic oxidation of nitride titanium.

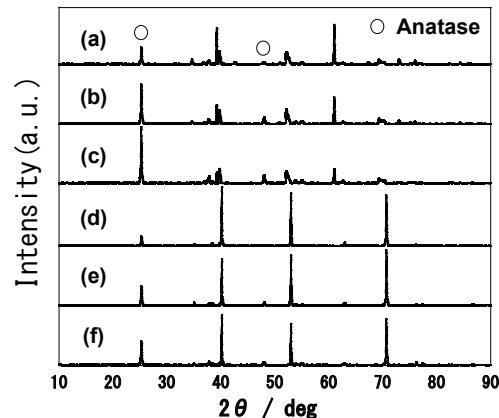


Fig.7 XRD patterns of anodized  $\text{TiO}_2$  films with nitride titanium (a)(b)(c) and titanium (d)(e)(f) for 1, 3, 5 min, respectively.

(a)1 min (b)3 min (c)5 min  
(d)1 min (e)3 min (f)5 min

3.3 薄膜 XRD 測定結果

薄膜 XRD 測定では、皮膜の表面の結晶性を確認するために測定を行った。窒化処理基板を用いて、電流密度  $4 \text{ Adm}^{-2}$  で 30 分間陽極酸化を行い得られた皮膜の結晶性を薄膜 XRD で測定した結果を Fig. 8 に示した。りん酸濃度を 0.0 M～0.3 M に変更した電解浴中にて、各電流密度で陽極酸化を行った際に得られた皮膜をそれぞれ比較したものである。

上記の XRD (集中法) と同様に、Table 2 にはアナターズ型酸化チタンの、最もピーク強度の



—論文—

高い面指数 (1 0 1) の積分強度と、ルチル型酸化チタンの最もピーク強度の高い面指数 (1 1 0) の積分強度をそれぞれの条件で作製した皮膜に対して示した。

Fig. 8の結果から、りん酸濃度 0.05 M 以上の電解浴で陽極酸化して得られた皮膜の皮膜表面は、アナターズ型の酸化チタンのみが形成していた。皮膜表面を測定している薄膜 XRD に対して、皮膜表面からバルク層を測定している Fig. 5 の XRD (集中法) 結果では、ルチルのピークも確認された。この 2 つの結果から、皮膜表面層にはアナターズ型酸化チタンが形成し、バルク層には、ルチル型の酸化チタンが存在していると考えた。また、りん酸濃度 0.08M の皮膜が、皮膜表面のアナターズの結晶性が最も高い結果となった。

Table2 と合わせて考えると、りん酸濃度が低い電解浴で陽極酸化した場合、ルチル型酸化チタンのピークが確認された。特に、りん酸を添加していない電解浴 (0.0 M) では、アナターズ型酸化チタンのピークが小さく、皮膜表面ではほとんどがルチル型酸化チタンであることが確認された。りん酸を添加していないものに関しては、電流密度を大きくすると、ルチル型酸化チタンの結晶性が向上した。

一方で、りん酸濃度 0.05 M より濃度の高いものでは、皮膜表面ではルチル型酸化チタンのピークが検出されなかった。

これは、りん酸を皮膜表面は電解浴により冷却されているため、相転移が起こらず、準安定相であるアナターズ型酸化チタンが形成していると考えられる。また、りん酸を添加していない電解浴で陽極酸化を行った皮膜は、りん酸が皮膜の形成を抑制するように働く効果が見込めないため、皮膜表面にかかるエネルギーが大きくなり、ルチル型酸化チタンが形成していると考えられる<sup>24)</sup>。

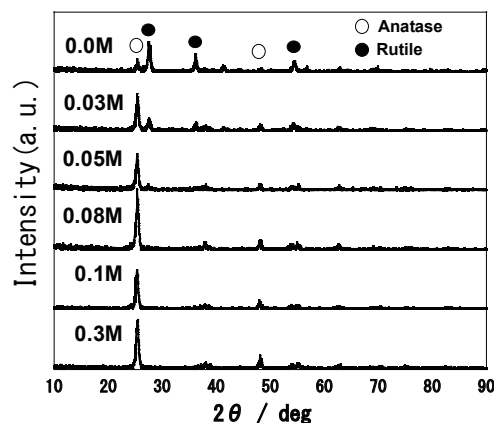


Fig.8 Thin-film XRD patterns of anodized TiO<sub>2</sub> films with nitride titanium by varying H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentration.

Table 2 Thin-film XRD integrated intensity of anodized TiO<sub>2</sub> films with nitride titanium.

Anodized films are prepared by varying current density and concentrations of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

(a) Anatase-type TiO<sub>2</sub> (101)

(b) Rutile-type TiO<sub>2</sub> (110)

AnataseTiO <sub>2</sub> (1 0 1)					RutileTiO <sub>2</sub> (1 1 0)				
(a)	current density / dm <sup>-2</sup>				(b)	current density / dm <sup>-2</sup>			
	1 A	2 A	4 A	10 A		1 A	2 A	4 A	10 A
0.0 M	1604	1061	300	9	0.0 M	342	977	1216	1642
0.03 M	2078	1618	1346	980	0.03 M	N.D.	170	454	670
0.05 M	2193	2056	1509	1445	0.05 M	N.D.	N.D.	N.D.	256
0.08 M	2054	2162	2289	2142	0.08 M	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
0.1 M	1278	1440	1617	1166	0.1 M	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
0.3 M	861	1586	2181	-	0.3 M	N.D.	N.D.	N.D.	-

## —論文—

## 3.4 FE-SEMによる表面観察

次に、金属チタン基板と窒化処理チタン基板をりん酸濃度 0.1 M の電解浴で電流密度  $4 \text{ Adm}^{-2}$ 、電解時間 30 分で陽極酸化して作製した皮膜の FE-SEM 写真を Fig. 9 に示した。

金属チタン基板を陽極酸化した皮膜は、皮膜の孔の大きさが直径  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  程度なのに対して、窒化チタン基板を陽極酸化したものは、孔の大きさが直径  $0.5 \mu\text{m}$  以下の孔が多数生じている。孔の数も金属チタンの陽極酸化皮膜に比べて多くなっていることが確認できた。また、皮膜表面の状態は、金属チタン陽極酸化皮膜は比較的平滑な面をしているのに対して、窒化処理チタン陽極酸化皮膜の皮膜表面は凹凸が激しく粗くなった。このことから、金属チタンを陽極酸化した皮膜に比べて、窒化処理チタンを陽極酸化した皮膜のほうが、表面積が増大していることが考えられる。

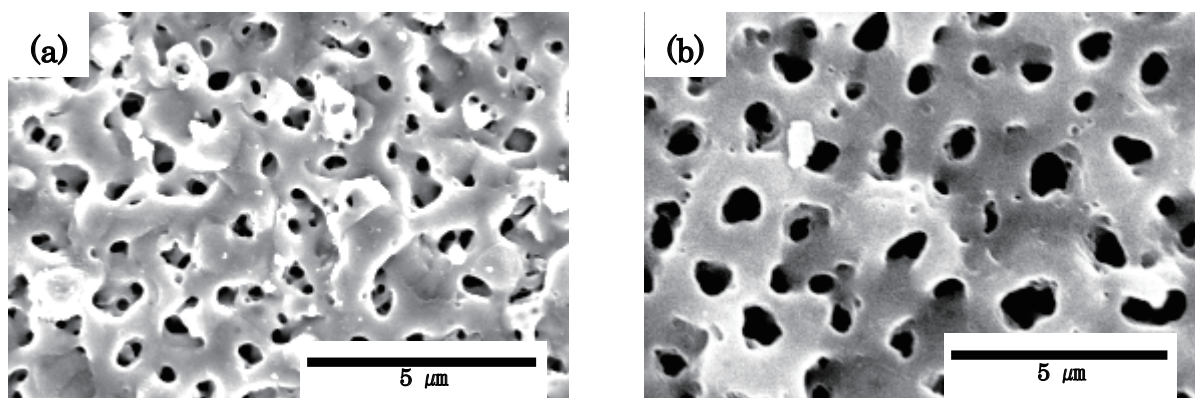


Fig.9 SEM images of anodized films with nitride titanium and titanium.

(a) Nitride titanium

(b) Titanium

次に、りん酸濃度 0.1 M となる電解浴は変更せず、電解時間を 30 分から 1 分に短縮して、金属チタン基板と窒化処理チタン基板を陽極酸化した皮膜を比較した結果を Fig. 10 に示した。

金属チタン基板を陽極酸化処理したサンプルは、電解時間 1 分では皮膜表面に孔がほとんど形成されていなかったのに対して、窒化処理基板は皮膜表面に多数の孔が見られ、皮膜が形成していた。Fig. 7 の XRD の結果と関連させると、窒化処理チタンを陽極酸化したものは、金属チタンを陽極酸化させたものよりも皮膜の成長（反応）が速く進行していることが考えられる。

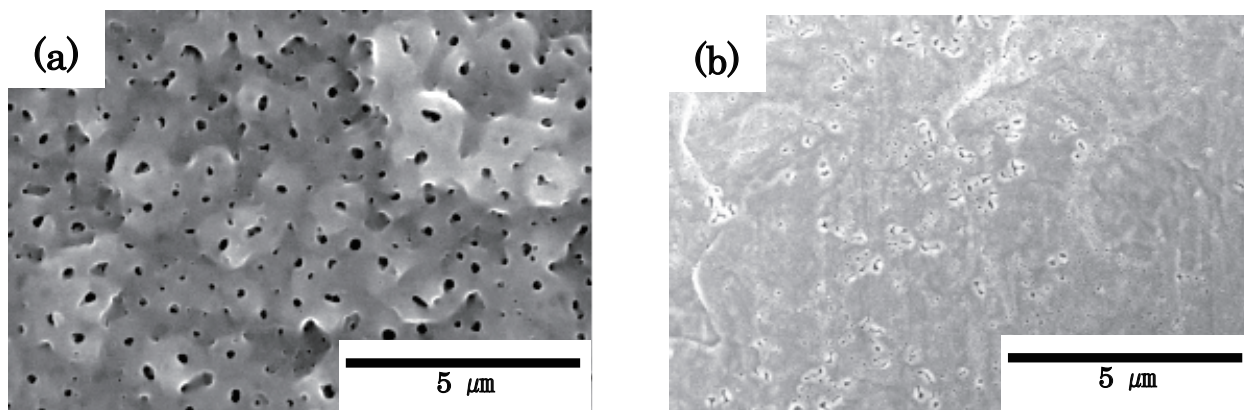


Fig.10 SEM images of anodized  $\text{TiO}_2$  films with nitride titanium and titanium. Electrolyte is composed of 1.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at current density of  $4 \text{ Adm}^{-2}$  for 1 min.

(a) Nitride titanium

(b) Titanium

## —論文—

### 3.5 断面 SEM 観察

りん酸濃度 0.1M の電解浴、電流密度  $4 \text{ A dm}^{-2}$ 、電解時間 30 分の条件で窒化処理基板を陽極酸化して作製した皮膜を FIB 加工により作製したサンプルの断面 SEM 画像を Fig. 11 に示す。Ti 基板上に多孔質状の  $\text{TiO}_2$  膜が確認でき、最上層の黒いコントラストは FIB によるダメージ防止のためのカーボン保護層となる。観察した陽極酸化皮膜の膜厚は  $10 \mu\text{m}$  から最大で  $15.6 \mu\text{m}$  となった。また、皮膜と基板の界面に剥離が見られず、密着性の良い皮膜が形成されていることが確認できた。

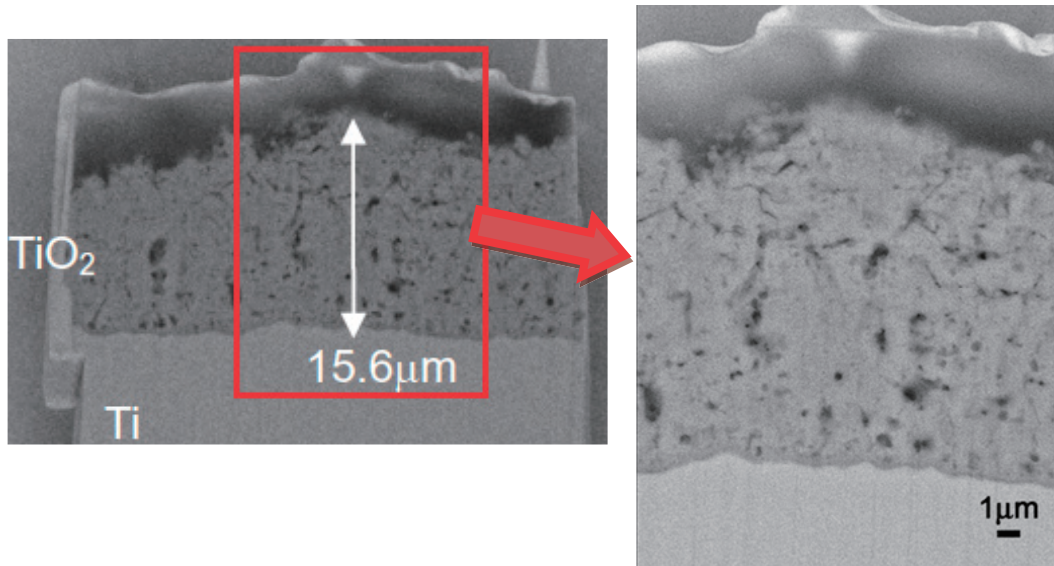


Fig.11 Cross-section SEM image of anodized film with nitride titanium.

次号へ続く。