

ゾルゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン皮膜の光触媒活性

飯村 修志*

1. 緒言

セラミックスの電気泳動法は、溶媒中にセラミックスの粒子を帯電・分散させたものや酸化物等のゾル溶液に電極を浸漬させ電場を印加することにより、セラミックス粒子を電極基板上に直接堆積させる手法である¹⁾。この手法は、緻密な薄膜からバルクまで厚さの制御された堆積層の作製が容易であること、異なる数種の懸濁液を用い交互に堆積させることで積層セラミックスを合成できること、懸濁液の組成を変化させることにより傾斜組成材料の作製が可能であることなどの特徴を持ち、様々な機能または構造セラミックスのプロセッシングに応用できる手法として期待されている²⁾。光触媒の薄膜作製にこの手法を用いた例としては、酸化チタンのゾル溶液から酸化チタン薄膜を作製すると、酸化チタンの微粒子が析出し光触媒活性が向上することが報告されている³⁾。

酸化チタンは、化学的に安定な物質であるため化学反応を用いて製膜する事は困難であるが、チタンのアルコキシドを加水分解させることで、ゾル化した溶液を作製することができる。この溶液中に電極を入れて通電させると陰極に酸化チタン前駆体が生成する。これを約400程度で焼成すると酸化チタンの皮膜を作製することができる。

本研究では、電気泳動法の利点を生かして、酸化チタンの皮膜を作製するとともに、そのゾル溶液にチタンとは異なる元素のイオンを添加して、電極上に電析させることにより酸化チタンの皮膜中に微量の異物を混入させる、それらが酸化チタンの光触媒活性に与える影響を評価した。

2. 実験方法

試験に用いたゾル溶液は、チタンテトラプロポキシド 17g、イソプロピルアルコール 3gの割合で混合した溶

液を、水80gに対し20gの割合で加えた後、混合水溶液 100gに対し、濃硝酸を 3gの割合で加えて加水分解させて作製した。

試験では、このゾル溶液を原液として水を加えて5倍、10倍に希釈し溶液濃度の影響を評価した。

また、電解条件は、対極（陽極）に白金板を用い、作用極（陰極）にステンレス板（4cm²）を使用して、定電流電解した。電解は、電流密度を10mA/cm²及び60mA/cm²とし、通電電気量、溶液濃度を変えて試験を行った。

ステンレス板上に析出させた酸化チタンの皮膜は、電気炉を用いて温度を1時間に100℃ずつ升温させて、400℃で1時間保持して焼成した。

酸化チタン皮膜中に微量の元素を混入させる試験では、添加剤として、塩化亜鉛（ ） 炭酸リチウム、塩化マンガン（ ） 4水和物、塩化バリウム 2水和物、塩化鉄（ ） 6水和物、塩化クロム（ ） 6水和物、塩化コバルト（ ） 6水和物、塩化ニッケル（ ） 6水和物、塩化銅（ ） 2水和物、塩化ストロンチウム、塩化アルミニウム、ホウ酸、リン酸を用い、それらを0.03mol/Lの水溶液とした後、上記ゾル溶液作製法に従ってチタンテトライソプロポキシドとイソプロパノールの混合溶液及び濃硝酸を加えて微量元素混入酸化チタンゾル溶液を作製した。試験では、この溶液を水で5倍に希釈して電解液とした。

3. 結果及び考察

3.1 電解条件を変えて作製した酸化チタン皮膜の光触媒活性

電解条件として、電流密度、通電電気量、溶液濃度を変えて酸化チタン皮膜を作製し、その光触媒活性を評価した。

その結果を図1および図2に示した。

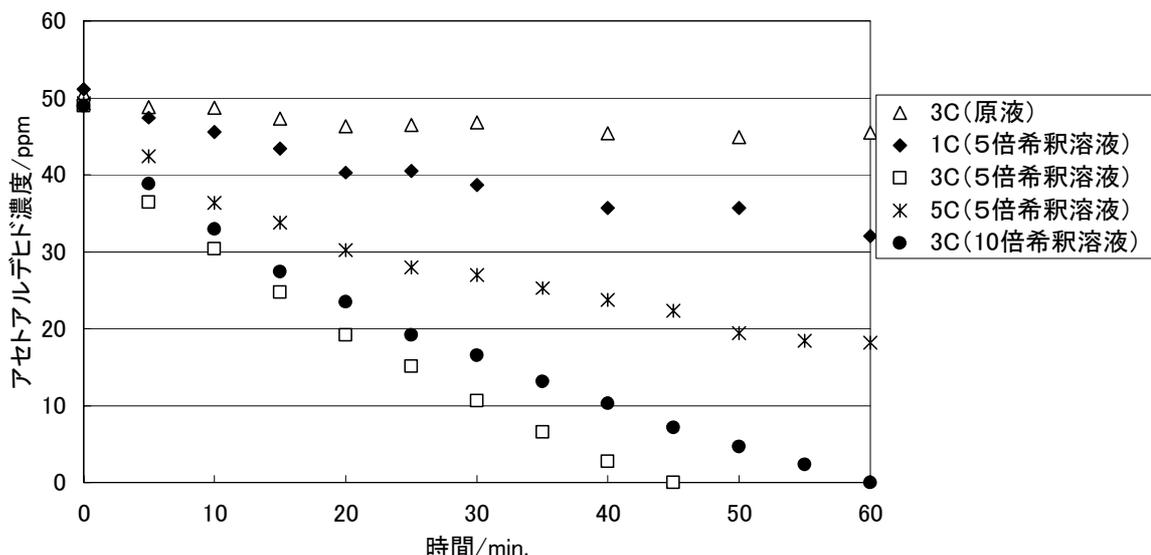


図1 低電流密度において通電電気量及び溶液温度を変えて作製した酸化チタン皮膜のXeランプ照射下における光触媒活性の比較

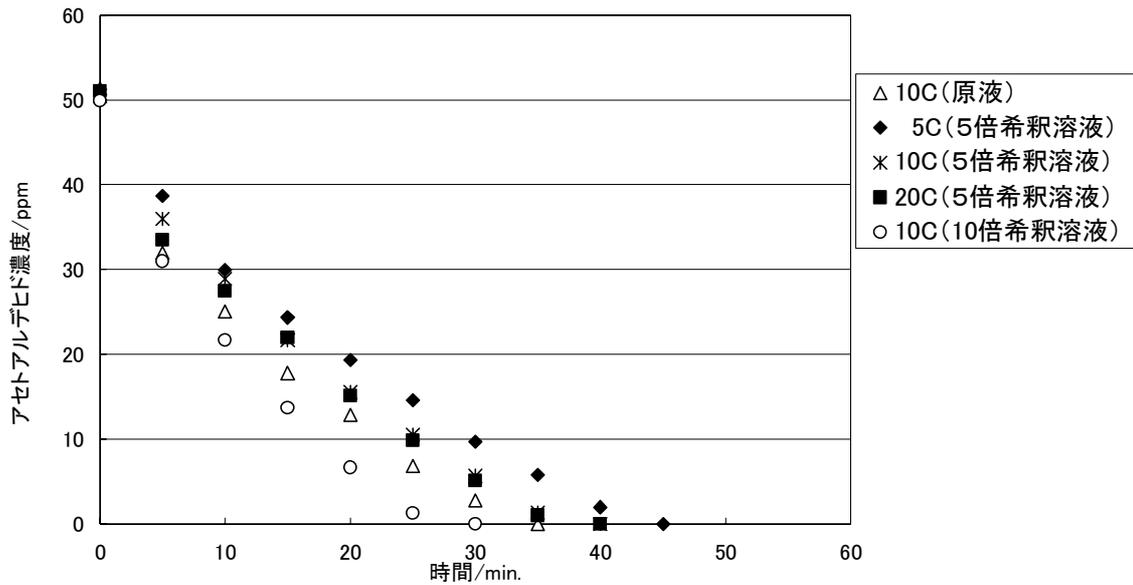


図2 高電流密度において通電電気量及び溶液温度を変えて作製した酸化チタン皮膜のXeランプ照射下における光触媒活性の比較

低電流密度で作製した皮膜は、通電電気量および溶液濃度によって光触媒活性が大きく変化していることがわかった。通電電気量についてみると、3C、5C、1Cの順で活性が高いという結果になった。基本的に、通電電気量の増加によって膜厚が増加していると考えられるため、それに伴って光触媒活性が向上するが、さらに析出量を多くすると、剥離等によって酸化チタンそのものが欠落しているのではないかと考えられる。

また溶液濃度について着目すると、低濃度で作製した

皮膜ほど活性が高くなる傾向が見られた。これは、ゾルゲル電気泳動電着の析出メカニズムに起因していると考えられる。

ゾルゲル電気泳動電着の析出機構は、図3に示したモデル図のように、初期において酸化チタンのゾルが陰極近傍に集積し還元反応を介して皮膜化するが、陰極で水の電気分解や硝酸の還元反応等が進行すると、陰極近傍で水酸化物イオンが生成するためpHが高くなり、ゼリー状の酸化チタンが凝集して固化すると考えられる。

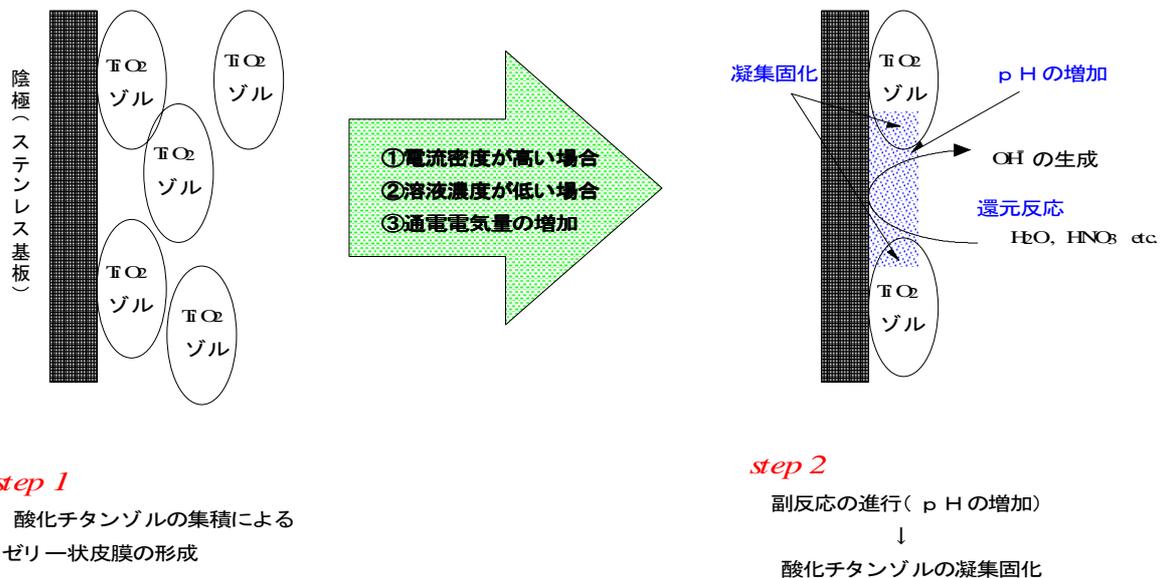


図3 ゾルゲル電気泳動電着法による酸化チタンの析出メカニズムの提案モデル

高濃度溶液では、ゼリー状の酸化チタンが多量に集積するため、他の還元反応が阻害されるため、ゼリー状酸化チタンに起因した皮膜形成が進行すると考えられる。よって作製された皮膜は、ゾルゲル法によって得られる皮膜の比較的厚いものと考えることができ、ゾルゲル法

によって得られる皮膜が透明で平坦な皮膜であることとよく合致する。

一方で薄い溶液から作製した場合には、ゼリー状の酸化チタンの集積に加え、副反応の進行によって生じるpHの増加にともなって、一部のゼリー状酸化チタンが

凝集し高密度化されると考えられる。この考え方は、酸化亜鉛等に適用できる陰極析出法と類似している。これらの反応を介した酸化チタン皮膜は光触媒活性が高く、この凝集反応がゾルの集積よりも多くの酸化チタンを電極上に固定化できると予想される。

また高電流密度で作製した皮膜については、全体的に低電流密度において作製したものに比べ、ばらつきが少なく類似した活性を得ることができていることがわかった。このことは、先の2段階の反応を持つ析出メカニズムと合致するものであり、活性の大きな変異点が副反応の進行にあることを示唆していると考えられる。

3.2 微量元素混入による酸化チタン皮膜の性状変化

5倍に希釈した酸化チタンのゾル溶液中に、微量の異種元素を混入させて電解を行うことにより、酸化チタン

の光触媒能の改質を試みた。混入した元素は、先の実験条件に示したとおりである。電解条件は、電流密度 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 、通電電気量 10C の定電流電解を行った。このようにして作製した微量元素混入酸化チタン皮膜のブラックライト及びXeランプ照射時の光触媒活性を評価した結果をもとに、これらの皮膜の光触媒能を比較するため、光触媒反応によって分解されるアセトアルデヒドの濃度変化から、一次の分解速度定数を求めて比較した結果を図4に示した。

遷移金属塩の添加は、酸化チタンの光触媒活性を大きく低下させていることがわかった。また、リチウムやストロンチウム等のアルカリ系金属も活性を低下させ、ホウ素や亜鉛はやや活性を向上させている程度で、大きな影響を与えていないことがわかった。一方、リンの添加は光触媒活性を著しく向上させていることがわかった。

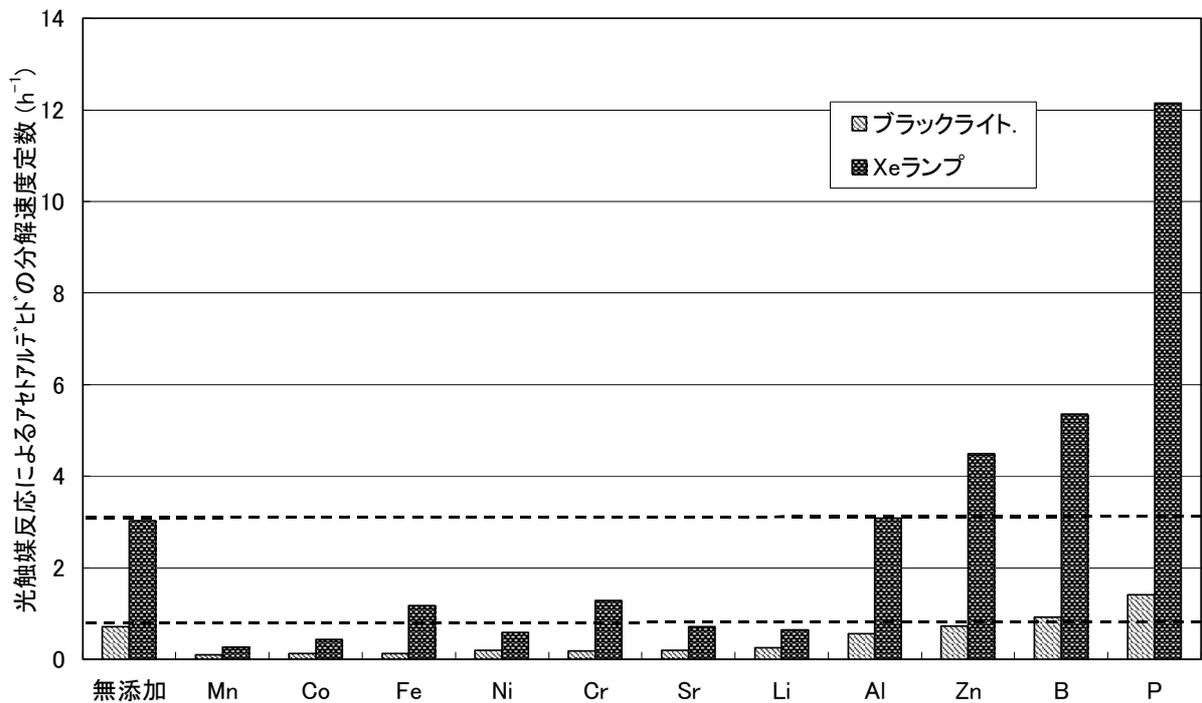


図4 微量元素を添加してゾルゲル電気泳動電着法により作製した酸化チタン皮膜の各光源下での光触媒反応によるアセトアルデヒド分解速度定数の比較

また図5には、無添加の酸化チタン皮膜の光触媒反応の速度定数を基準に、主な微量元素を混入した酸化チタン皮膜の分解率を比較した結果を示した。この結果を見ると、リン添加時の分解率は、無添加時に比べてブラックライト照射下で1.9倍、Xeランプ照射下で4.0倍と非常に大きな値であることがわかった。また、亜鉛、ホウ素及びリンを添加した皮膜は、ともに長波長光を含むXeランプ照射下で特に活性が高いことから、作製された皮膜が可視光活性を有する可能性が考えられる。

これらの皮膜について、SEMにより観察した結果では、無添加の酸化チタンの場合はそれらの表面が比較的平坦であるのに対して、リン等を混入することでその表面に凹凸が生じていることがわかった。また、EDXによる測定の結果では、これらの皮膜中に添加した微量元素が混入していることが確認できた。

さらに、光触媒活性に大きな影響を与えると思われる酸化チタンの析出量の影響を検討するため、X線膜厚計

による測定を行った。測定では、基板であるステンレス中に含まれる鉄の測定ピークの減衰値によって析出物の厚みを評価し、また皮膜中に含まれるチタンの測定ピークから酸化チタンの析出量を評価した。マンガンを添加した場合は、鉄の減衰ピーク、チタンのピークともに小さく、陰極反応によって電極に析出する物質が少なくなっていることがわかった。また、コバルトを添加した場合は、鉄の減衰ピーク、チタンの減衰ピークともに比較的大きな値を示しており、電解によって比較的厚い酸化チタン皮膜が生成していることがわかった。しかしながら、この酸化チタン皮膜は光触媒活性が小さく、混入したコバルトが不純物準位を形成し励起電子の再結合サイトとして作用していることが予想される。また、若干の光触媒活性向上を示したホウ素、亜鉛を添加した場合には、鉄の減衰ピーク、チタンのピークともに無添加に比べて大きく、これらの元素の混入によって酸化チタンの析出量が増加し光触媒活性の向上に寄与していると考え

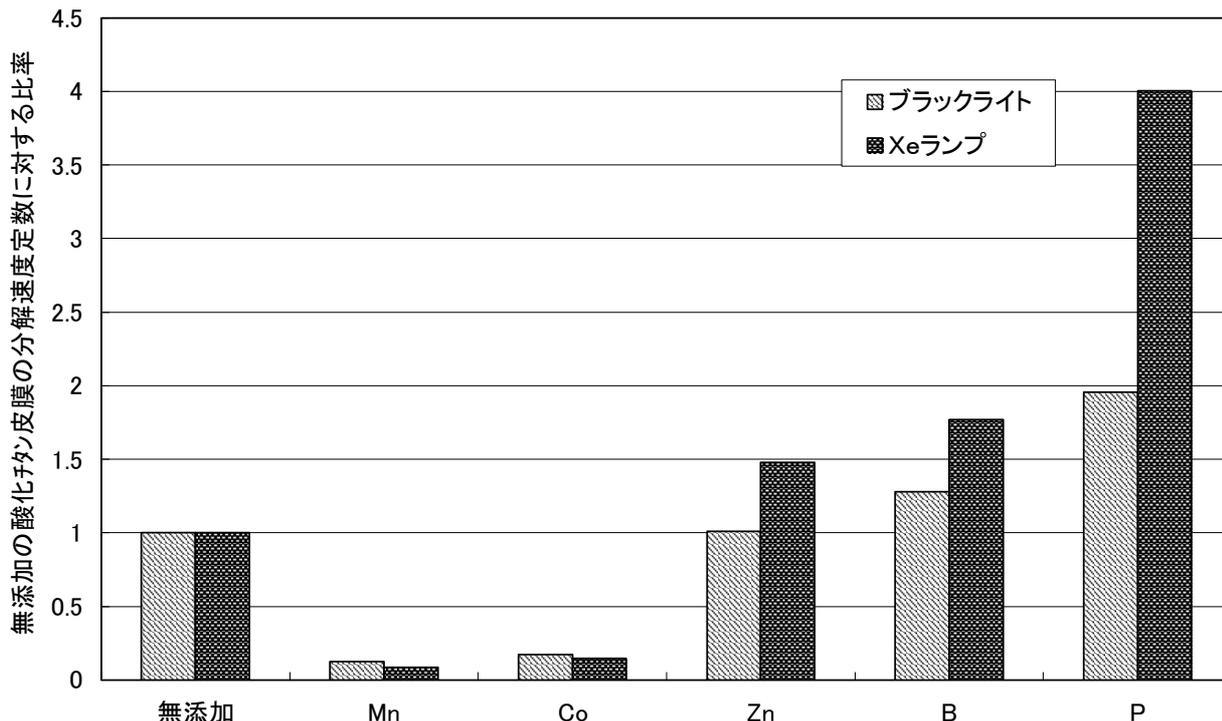


図5 各試料の光触媒反応によるアセトアルデヒド分解速度定数の無添加試料に対する比率

られる。一方リンを添加した場合には、鉄の減衰ピーク、チタンのピークともにそれほど大きな増加は見られていないことがわかった。このことは、リン添加時の著しい光触媒活性向上が酸化チタンの析出量の向上によるものではなく、皮膜そのものの性状の変化によるものであることを示唆すると考えられる。

リンを添加したゾル溶液は、チタンアルコキシドの加水分解前の段階で水溶液中にリン酸を混入して半透明のゾル溶液を調製しているが、無添加のゾル溶液調製後に先と同量のリン酸を加えると、前者とは異なり白濁後沈殿を生じることがわかった。ゾル溶液の白濁沈殿は、凝集等によって酸化チタンゾルの分子量が増大することによって生じると考えられることから、リンが酸化チタンの構造中に結合し取り込まれる性質を有していると考えられる。この性質によって、前者では加水分解過程で酸化チタンゾル中に取り込まれ安定化するのに対して、後者では適度に成長した酸化チタンゾル同士を結びつけ沈殿させると考えられる。また、リンはシリコン等の不純物半導体を作製するドナーとして用いられており、これらの物質の添加は、半導体の導電性を向上させることから、光照射過程に生じた電子および正孔の電荷分離効率の向上に寄与することが考えられる。これらのことから、リンを添加したゾル溶液から作製した酸化チタン皮膜は、結晶構造中に取り込まれたリンの作用によって光触媒活性が向上していると考えられる。

4. 結 言

ゾルゲル電気泳動電着法は、従来の酸化チタン固定化法の抱えていた厚膜の作製やコストといった欠点を補うことができると同時に、微量元素の混入等によって光触媒活性が大きく向上することが確認でき高活性化の課題に対処できる画期的な固定化法であることがわかった。

5. 参考文献

- 1) P. Sarkar and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 79, 1987 (1996)
- 2) 打越哲朗, 目義雄, セラミックス, 35, 521 (2000)
- 3) 米山宏, 平尾茂樹, 桑畑進, 電気化学会 第60回大会講演要旨集, p.302 (1993)