

O₂ プラズマ照射による Ti 箔の酸化

日大生産工（院） ○小田 竜一
日大生産工 新妻 清純・中西 哲也

1.はじめに

酸化チタンは白色顔料や紫外線吸収材として化粧品やペンキなどの原料に広く利用され、安価で安全な材料である。1967年に本多健一博士および藤嶋昭博士によって、酸化チタンにおいて光触媒作用のあることが発見された。

一般的に光触媒作用には、酸化分解反応ならびに超親水化現象という二つの機能を有することが知られている。酸化分解反応とは、表面に付着した有機物を反応により生じた活性酸素で最終的に CO₂ および H₂O に分解する反応である。また超親水化現象は、光の照射下においての表面に水滴を付着させると、水滴がほぼ一様な膜を形成する現象である。これらの特性を生かした主な用途としては、脱臭・抗菌・防汚・防曇ならびに水中・大気中の有害物質の除去などが考えられ、すでに環境浄化および住宅分野の外壁などへの実用化が進んでいる¹⁾²⁾。

そこで本研究では、薄膜もしくは粉末でピュアな TiO₂ を箔帯で作製することで、さらに様々な用途で用いることが考えられることから、Ti 箔に O₂ プラズマ照射を行い TiO₂ を生成し、得られた試料の結晶構造の観点から検討を行った³⁾。

2.実験方法

2.1 作製方法

試料の作製には、供試料として、5×30×厚さ 0.02[mm]の直方体、純度 99.5[%]の多結晶 Ti 箔を用いた。処理条件として、チャンバー内の圧力を 10.0×10⁻⁴[Pa]以下まで高真空排気した後、箔表面温度を 473~973[K]とし、O₂ ガスを導入し、ガス圧を 8.0[Pa]、処理時

間を 60[sec.]一定としプラズマ照射を施し、その後チャンバー内で自然冷却を行った。冷却速度は約 0.26[K/sec.]である。

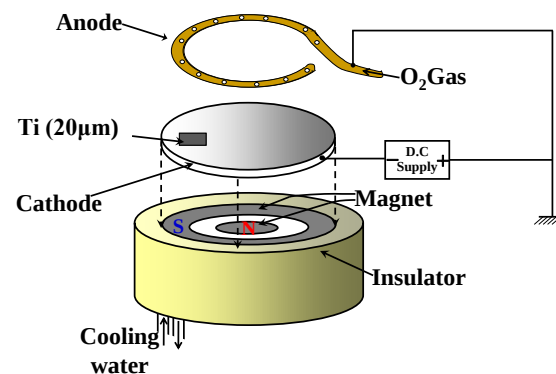


図 1 酸化チタンの生成装置
(チャンバー内概要図)

2.2 物性評価方法

試料の評価方法として結晶解析には Cu-Kα(λ=0.154nm)を線源とする X 線回折装置(XRD)、状態観察にはデジタルカメラをそれぞれ用いた。

3.実験結果

3.1 結晶構造に及ぼす箔表面温度依存性

O₂ プラズマ照射時の箔表面温度の影響を検討するために、箔表面温度を 473~973[K]まで変化させ得られた試料の X 線回折結果を図 2 及び図 3 に示す。なお、比較のため処理前の Ti 箔の結果も併記した。

図より、作製試料全てにおいて回折線が認められた。箔表面温度 573[K]までの試料で、2θ=38°, 40°, 53°, 63°, 71°, 76°付近において Ti である(002), (101), (102), (110),

Oxidation of Ti Foils Irradiated with O₂ Plasma

Ryuichi ODA, Kiyozumi NIIZUMA and Tetsuya NAKANISHI

(103), (112)面の回折線のみが認められ, TiO_2 からの回折線は認められなかった。また, 箔表面温度 $673[\text{K}]$ 以上で $2\theta=40^\circ, 53^\circ, 71^\circ$ 付近において Ti である(101), (102), (103)面の回折線が認められ, $2\theta=27^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 70^\circ$ 付近においてルチル型 TiO_2 である(110), (101), (211), (220), (112)面の回折線が認められた。なお, 箔表面温度の上昇に伴い TiO_2 の X 線回折強度は強くなる傾向にある。

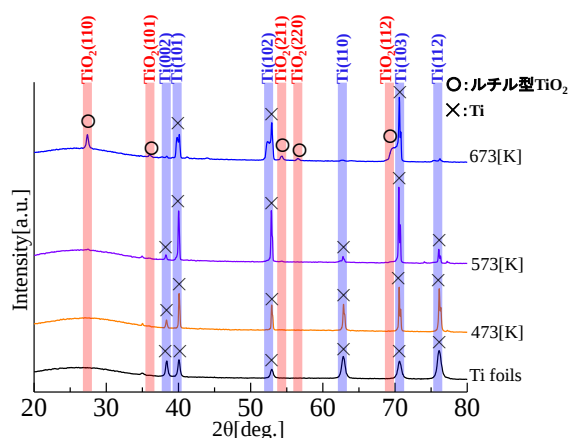


図 2 X 線回折図形(473~673[K])

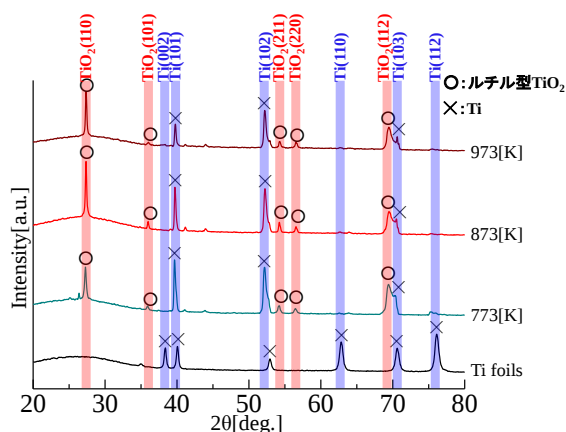


図 3 X 線回折図形(773~973[K])

3.2 生成された粉末の結晶構造解析

箔表面温度 $673[\text{K}]$ 以上で作製した試料の表面には粉末が生成され, 箔表面温度の上昇に伴い, 生成量は増加している傾向が認められた。

生成された粉末の同定を行うために, 箔表面温度 $773[\text{K}]$ で作製した試料と生成した粉末を除去した後の試料の X 線回折結果を図 4

に示す。

図より, $2\theta=40^\circ, 53^\circ, 71^\circ, 76^\circ$ 付近において Ti である(101), (102), (103), (112)面の回折線が認められ, $2\theta=27^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 70^\circ$ 付近においてルチル型 TiO_2 である(110), (101), (211), (220), (112)面の回折線が認められた。粉末除去前と除去後を比較すると, 粉末を除去した試料はルチル型 TiO_2 の強度が弱くなっていることが分かった。

特に(110)面のルチル型 TiO_2 の強度が粉末除去前に比べ除去後は著しく弱くなっている。

よって生成した粉末はルチル型 TiO_2 であると考えられる。

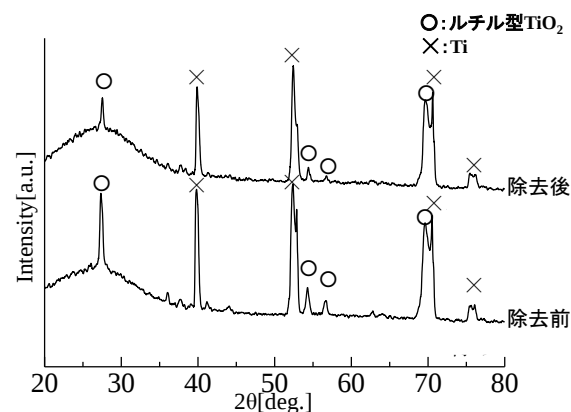


図 4 粉末除去前後の X 線回折図形(773[K])

3.3 処理方法における結晶構造

結晶構造に及ぼす処理方法の影響を検討するために, 箔表面温度 $873[\text{K}]$ でプラズマ処理した試料と同温度で熱処理により作製した試料の X 線回折結果を図 5 に示す。

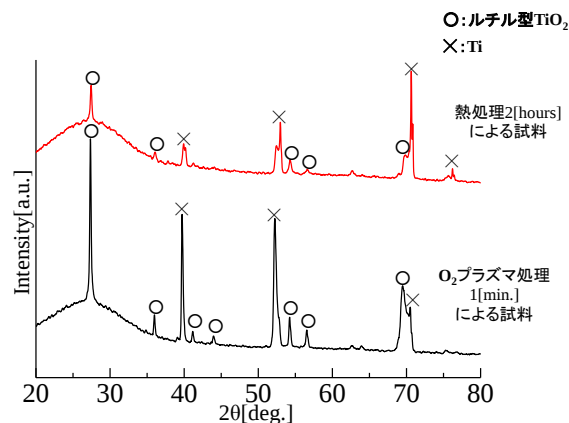


図 5 熱処理とプラズマ処理した試料の X 線回折図形(873[K])

熱処理には、卓上マッフル炉を用いた。炉内に O_2 ガスを 1000[cc/min.]で導入して陽圧にし、昇温速度を 1.0[K/min.]とし、 O_2 雰囲気中処理温度 873[K]で 2[hr.]保持した後に、自然冷却を行った。

また、表 1 に一般的な焼成温度と生成される結晶構造との関係を示す。

表 1 焼成温度と生成される結晶構造との関係

処理温度	生成される結晶構造
873[K]付近	アナターゼ型
873[K]～1273[K]未満	アナターゼとルチルの混在型
1273[K]以上	ルチル型

図より、873[K]で 2[hr.]の熱処理により作製した試料では、 $2\theta=27^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 70^\circ$ 付近においてルチル型 TiO_2 である(110), (101), (211), (220), (112)面の回折線が認められたが、アナターゼ型 TiO_2 の回折線は認められなかった。

O_2 プラズマで 1[min.]処理した試料では同様に $2\theta=27^\circ, 36^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 70^\circ$ 付近においてルチル型 TiO_2 である(110), (101), (211), (220), (112)面の回折線が認められた。熱処理の試料と比較すると、処理時間が 1[min.]と短いにもかかわらず、ルチル型 TiO_2 の回折線強度が強いことが分かった。

ルチル型 TiO_2 の生成割合を検討するため X 線回折図形より、処理側箔表面から 3～4[μm]の深さまでの積分強度計算結果を図 6 に示す。

図 6 より、処理側箔表面から 3～4[μm]の深さにおいてのルチル型 TiO_2 の生成割合は熱処理を 2[hours]行った試料では 28.07[%]で、 O_2 プラズマ処理 1[min.]の試料では 59.08[%]であり、ルチル型 TiO_2 の生成割合は約 31[%]上がっていることが分かった。これは O_2 プラズマが高エネルギーを有していることから、熱処理より Ti の酸化が進み生

成割合が増加したと考えられる。

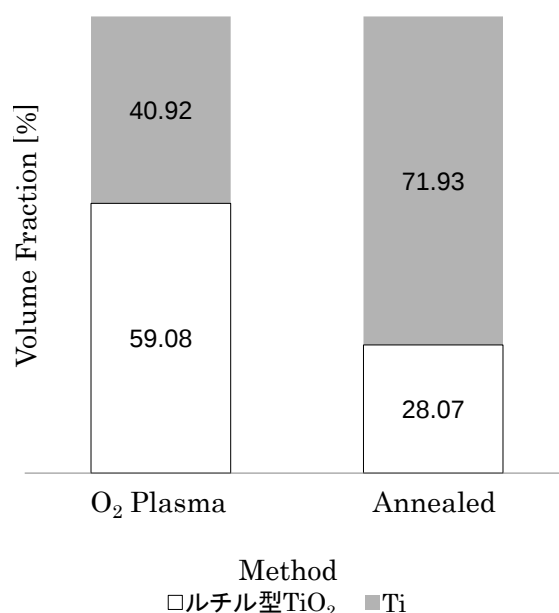


図 6 熱処理とプラズマ処理した試料の積分強度計算による生成割合

3.4 積分強度計算による生成割合

図 2 及び図 3 の X 線回折図形より、積分強度計算で、処理側箔表面から 3～4[μm]までの生成割合を求めた結果を図 7 に示す。

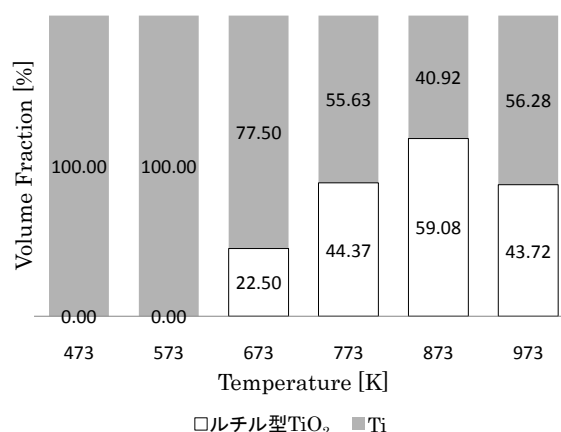


図 7 積分強度計算による生成割合 (箔表面温度比較)

箔表面温度 473～573[K]の試料では、ルチル型 TiO_2 の回折線が認められないことから、ルチル型 TiO_2 は 0%であるが、箔表面温度 673～973[K]の試料では TiO_2 の生成が認められた。ルチル型 TiO_2 の生成割合は箔表面

温度 873[K]において最大 59.08%を示した。

箔表面温度 673～973[K]までは、温度上昇に伴い生成割合は増加傾向を示すが、箔表面温度 973[K]では脆性が増加し、割れなどが起こってしまうことがあり、それにより生成された粉末が飛散してしまい、生成割合が減少したと考えられる。

4.まとめ

本研究では、Ti 箔を用いて、O₂ プラズマ照射を施し、箔表面温度を変化させて試料を作製し、得られた試料について結晶構造及び状態観察の観点から検討をした。本実験結果をまとめると以下の通りである。

- 1) 箔表面温度 473～573[K]ではTiO₂は生成されず、箔表面温度 673[K]以上でルチル型 TiO₂が生成した。
- 2) 箔表面温度 673[K]以上の温度で粉末が生成され、X 線回折からルチル型 TiO₂であることが分かった。
- 3) 箔表面温度 873[K]での O₂ プラズマ処理と O₂ 雰囲気中 873[K]での熱処理を施した試料を比較すると、ルチル型 TiO₂の生成割合はプラズマ処理した方が約 31[%]多くなることが分かった。

- 4) ルチル型 TiO₂は箔表面温度 873[K]において最大 59.08%生成した。

以上のことから、箔表面最適温度は 873[K]であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 山下弘巳,田中庸裕:「触媒・光触媒の化学入門」,講談社,(2006),30
- 2) 大谷文章:「イラスト・図解 光触媒の仕組みがわかる本」,技術評論社,(2003),pp2-12
- 3)小田竜一,新妻清純:「Ti 箔への O₂ プラズマ照射による TiO₂の生成」2012 年電気学会基礎・材料・共通部門大会
- 4) 橋本和仁,藤島昭監修:「図解光触媒のすべて」,工業調査会,(2003),pp8-23
- 5) 橋本和仁,大谷文章,工藤昭彦:「光触媒基礎・材料開発・応用」エヌ・ティー6 エス,(2005),114
- 6) 浅野誠,谷口正:「アナターゼ型 TiO₂ 焼結体の作製とその光触媒効果」奈良県工業技術センター研究報告 ,26, pp27-31,(2000)
- 7) カリティ著,松村源太郎訳:「X 線回折要論」アグネ,(1969)269