

QCMによる金属上へのチタニア被膜生成反応の解析

金属系チーム 塩見 昌平, 丸岡 智樹, 南 秀明
研究部長 菊内 康正

要 旨

チタニアは光触媒活性を示す機能性酸化物として注目を集め、水や大気浄化、脱臭、防汚などの用途の他、近年では人工光合成や色素増感太陽電池の電極として応用が検討されている。本研究では、ゾル-ゲル法を用いた簡便なチタニア電極の作製を検討するとともに、QCMによる解析を用いてゾル-ゲル法による金属基板上へのチタニア被膜生成反応速度や析出量を定量的に評価できることを示した。基板上へ均一なチタニア薄膜を生成させるためには、TTIP添加量を少なくするだけでなく、ゾル-ゲル反応を進行させる際の触媒として働くアンモニア水の添加量を制御することが重要であり、これにより均一核生成を抑制し、より基板上にチタニアを不均一核生成させることが可能となることがわかった。また、ゾル-ゲル法により金属基板上にチタニア被覆処理を施し773 Kで熱処理することで、アナターゼ型の結晶構造を持ったチタニア被膜が形成されることをX線構造解析により確認した。

1. はじめに

チタン酸化物であるチタニア (TiO_2) は、光触媒能を有した材料として広く知られており、水や大気浄化、脱臭、防汚などの用途で利用が進められてきた¹⁾。また、チタニア電極とPt電極を用いて適切な回路を形成し、光を照射することで水が分解され、水素と酸素が発生する現象も報告されている²⁾。これは本多・藤嶋効果と呼ばれており、太陽光からエネルギーを生み出す、いわゆる人工光合成として脚光を浴びた。近年では、チタニア上に吸着させた増感色素と溶液との酸化還元反応を利用する、色素増感太陽電池(グレッツェルセル)用の電極としても注目が集まっている³⁾。これらに用いられているチタニア電極は多くの場合、反応面積を大きくするために、微細なチタニア粉末を透明電極上に塗布することによって作製されている⁴⁾。しかしこのような方法では、一度作製したチタニア粉末を改めて溶媒中に均一に分散させスピンコートやスクリーン印刷等の手法を用いて基板上に塗布する工程を経る必要があり、非常に手間がかかる上、基板とチタニア粉末の密着性などの検討も必要となる。チタニア電極作製の別の手法としては、金属アルコキシドの溶液から化学反応により酸化物を作製するゾル-ゲル法を利用し、ディップコーティングなどの方法を用いてチタニア被膜を形成した例がある^{5,6)}。この場合は特殊な装置や煩雑なプロセスは必要とはしないものの、板状の基材表面を覆うようにチタニアが析出するため反応面積を大きくすることが難しいだけでなく、反応

浴や基板表面の状態、あるいはディップコーティング時の浸漬速度や引き上げ速度等を適切にコントロールしないと求める膜が得られないことから、膜の形態や厚さの制御にノウハウを要するという問題点を抱えている。

ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドの溶液から加水分解、縮重合といった化学反応を経て、液相中で酸化物を作製することのできる手法である⁷⁾。加水分解反応を開始させるためには水分子が必要であるが、一般的には、より反応を誘起するために触媒として酸や塩基を加える。ゾル-ゲル法は、他の酸化物の製造法に比べて低温で合成が可能であることから基材への熱的ダメージが少ないため、容易に酸化、凝集してしまうような微細構造を有した材料の被覆処理にも最適な手法であるといえる⁸⁾。また、蒸着やスパッタ等のように特殊な真空装置を必要とせず、非常にシンプルな手順で簡便に酸化物を生成することができ、生産性に優れる。ゾル-ゲル法のように、溶液などの母相から酸化物の固体である新しい相が析出する際の析出機構には、母相中のすべての場所において平等に核生成が起こる均一核生成と、ある特定の場所でのみ核生成が起こる不均一核生成があり、本研究の目的は、金属基板上への不均一核生成を促し、酸化物被膜を形成することである。そのためには、溶液からの酸化物の析出反応速度や金属基板上への析出量などの析出挙動の評価が欠かせない。しかし、ゾル-ゲル法により酸化物が生成する反応は基本的に準安定な状態を経由して進行するこ

とから熱力学的な考察が難しく、理論的な反応条件や浴組成の最適化は非常に困難である。そこで本研究では、水晶振動子^{8,9,10)}(Quartz Crystal Microbalance : QCM)による解析を用いて、チタンテトライソプロポキシドを前駆体とするゾル-ゲル法による金属基板上へのチタニア被膜生成反応速度や析出量を定量的に評価した。これにより、従来、視覚的に捉えることが困難であった溶液からの酸化物の核生成挙動を、QCM基板上への析出物の質量として理解することができるようになり、QCMによる解析がゾル-ゲル法を用いた均一な酸化物被膜形成のための条件の最適化に向けた重要な指標となることを示した。

2. 実験方法

本実験に使用した試薬は、和光純薬工業株式会社製特級 2-プロパノール($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、アンモニア水(NH_3 , 28%)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、一級チタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 以降TTIPと表記)であり、精製は行わずそのまま使用した。

2-プロパノール40mlにTTIPを添加し、マグネチックスターラーを用いて十分攪拌し均一な溶液とした後、攪拌を続けながらアンモニア水を添加してゾル-ゲル反応を開始させた。このとき、基材上へのチタニアの析出を確認するため、反応開始と同時に、浴に金属基板を浸漬した。反応浴に浸漬する金属基板としては、15mm×80mmに切り出した株式会社ニラコ製99%Ni板(板厚1.0mm)を用いた。また、反応中のチタニア析出挙動を評価するため、セイコーEG&G社製QCM922Aを用いて、浴に浸漬させたQCM基板(QA-A9M-AU)上に析出する物質の質量変化をモニタリングした。添加するTTIP / アンモニア水を2.0ml / 1.0mlを基準として、2.0ml / 0.5ml, 2.0ml / 0.1ml, 1.0ml / 1.0ml, 0.5ml / 1.0ml, 0.2ml / 1.0ml, 0.2ml / 0.1mlとさまざまに変化させ、これらの添加量がチタニア生成に及ぼす影響を調べた。アンモニア水を添加して反応を開始してから60分後にNi板を取り出し、エタノールによって洗浄した。その後、デジタルマイクロスコープ(キーエンス製VHX-2000)を用いて、生成した膜のマクロ的な表面状態を観察した。また、TTIP / アンモニア水添加量が2.0ml / 1.0mlと0.2ml / 1.0mlの浴で処理したNi板について、既報¹¹⁾を参考に773Kで60分の熱処理を施し、X線回折装置(Rigaku製SmartLab, 以下XRD)を用いて、薄膜法により膜の結晶構造解析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 QCMを用いたチタニア被膜生成反応の解析

TTIPを用いたゾル-ゲル法によるチタニアの生成について、反応浴に添加したTTIP / アンモニア水を2.0ml / 1.0ml, 2.0ml / 0.5ml, 2.0ml / 0.1mlとしたときのQCM測定結果を図1 aに、2.0ml / 1.0ml, 1.0ml / 1.0ml, 0.5ml / 1.0ml, 0.2ml / 1.0ml, 0.2ml / 0.1mlとしたときのQCM測定結果を図1 bに示す。また、図1 bから0.5ml / 1.0ml, 0.2ml / 1.0ml, 0.2ml / 0.1mlの条件のグラフのみを抽出した結果を図1 cに示す。60分の反応の後取り出したそれぞれのNi板表面の写真とデジタルマイクロスコープ像を図2に示す。図1 a, bに示したQCM測定結果より、TTIP / アンモニア水添加量が2.0ml / 1.0mlの場合、急激に質量グラフが増加し、さらに最終的な析出量も他の条件に比べて多いことがわかる。また、図2より、析出したチタニア膜はNi上にまばらに形成されていることから、この条件では反応が非常に急激であり制御が難しく、均一な薄膜を得る条件としては不適切であることがわかる。これに対し、図1 aのようにアンモニア水の添加量を0.5ml, 0.1mlと減少させた場合は2.0ml / 1.0mlに比べてQCM測定結果における質量増加が緩やかであることから、反応が比較的穏やかに進むといえるが、析出したチタニア膜は依然としてNi上にまばらに形成されており、膜の形態制御は困難である。一方、図1 bに示したように、アンモニア水添加量を1.0mlに固定し、TTIP添加量を2.0mlから1.0ml, 0.5ml, 0.2mlと減少させていくと、QCMグラフの飽和量すなわちQCM基板上の最終析出量が減少していき、またそれに伴って飽和までに要する時間も減少する。TTIP添加量を2.0mlから1.0mlに半減させたところ、QCM基板に最終的に析出する物質の量はTTIPの添加量と比例せず、およそ15%以下まで減少しているが、TTIP添加量が1.0mlより少ない場合の0.5ml, 0.2mlの最終析出量は、それぞれ1.0mlのおよそ50%, 20%であり、QCM基板に最終的に析出する物質の質量はTTIP添加量と同程度の割合で減少していることがわかる。QCMにより測定される値は、QCM基板上に析出した析出物のみの質量をモニタリングしているものであり、この測定値が小さいということは、基板上に析出する物質が少なく、溶液中で平等に析出が起こる、均一核生成が顕著であるということを示している。つまり、TTIP添加量が1.0mlの場合はTTIP添加量2.0mlの場合に比べて、均一核生成が起こりやすい浴条件であ

る。これは、TTIP添加量の減少に伴い、相対的に浴中に存在するアンモニア水が増加することで、よりTTIPの加水分解、縮重合が誘起されやすくなるため、核生成が促進されたためであると考えられる。一方、TTIP添加量が1.0ml以下になると、それ以上不均一核生成に対する均一核生成頻度の増加は見られず、QCM基板上への析出量はTTIP添加量に比例する傾向を示すことから、TTIPに対するアンモニア水添加量の増加による均一核生成頻度の増加には限界があることがわかる。また、図2に示したように、TTIP添加量を減少させるにつれて、Ni板上にはより均一かつ薄い膜が形成されていたことから、浴中での均一核生成は活発に起こっていたものの、QCMの測定結果からも推測された通りNi基板上への不均一核生成が促され、TTIP添加量に依存した膜厚の薄膜を形成できた可能性が高い。一方、TTIP / アンモニア水添加量を0.2ml / 0.1mlとした場合は、60分の反応時間中QCM基板上に徐々に析出が起こり、持続的に質量増加が観察された。また、図1cからもわかるように、60分後のQCM基板上の析出量はTTIP / アンモニア水添加量が0.5ml / 1.0mlの場合よりも多くなっている。これより、浴中に存在するアンモニア水の量が少ないと析出反応速度が小さくなり、不均一核生成がより促され、基板上への析出が起こりやすいことが推察される。

以上の結果について、均一核生成と不均一核生成における核生成の活性化エネルギーの違いという観点から考察する。図3aのように、液相中に半径 r の球状の固相の核が析出する場合の自由エネルギー変化 ΔG_{homo} は、

$$\Delta G_{\text{homo}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

と表せる。ここで、 ΔG_V は核が生成することによる単位体積あたりの自由エネルギー変化、 σ は単位面積あたりの界面エネルギーであり、析出した固相の半径 r がある一定の大きさ以上になると析出物が安定に存在できるようになるための活性化エネルギーを上回り、核生成が起こる。一方、図3bのように平面の基板上に析出が起こる場合、自由エネルギー変化 ΔG_{hetero} は、基板と析出する固相との濡れ角を θ として

$$\Delta G_{\text{hetero}} = \frac{2-3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \right) \quad (2)$$

と表せる。これらの自由エネルギー変化を比較すると、平面上への不均一核生成による自由エネルギー変化は、

均一核生成の自由エネルギー変化の $(2-3\cos\theta + \cos^3\theta) / 4$ 倍であり不均一核生成の方が小さい値となることから、核生成のための活性化エネルギーは不均一核生成の方がより小さい。言い換えれば、析出が活発に起こ

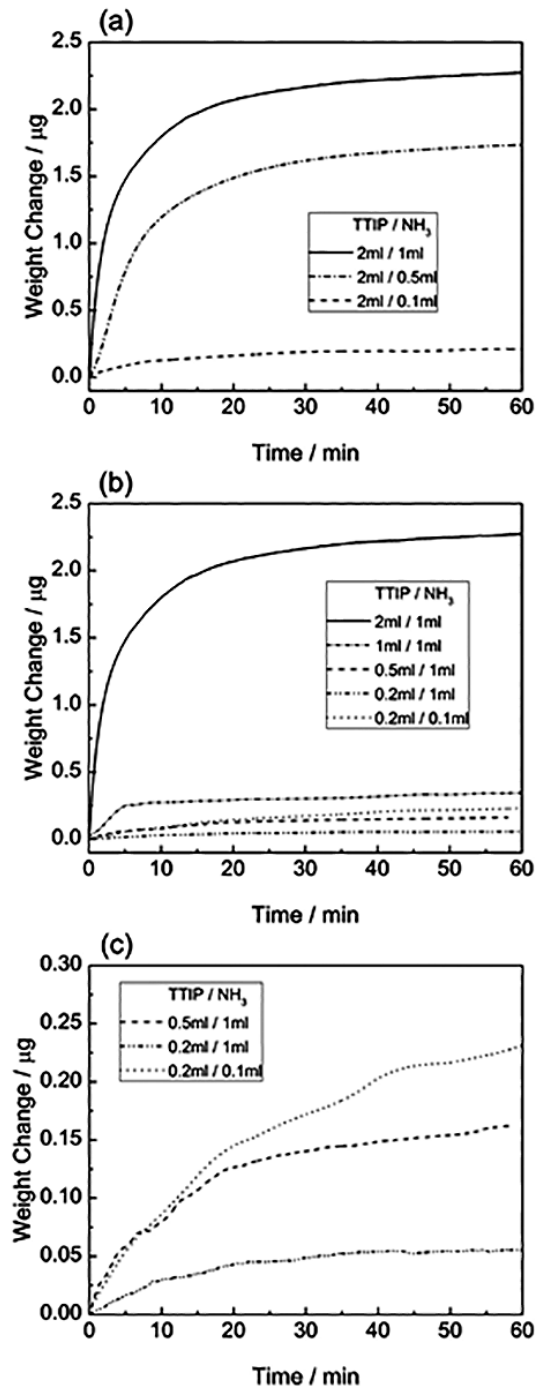


図1. TTIP / アンモニア水添加量を変化させた際のチタニア析出反応中のQCM基板上の質量変化 (TTIP / アンモニア水 = (a) 2 ml / 1 ml, 2 ml / 0.5 ml, 2 ml / 0.1 ml, (b) 2 ml / 1 ml, 1 ml / 1 ml, 0.5 ml / 1 ml, 0.2 ml / 1 ml, 0.2 ml / 0.1 ml, (c) 0.5 ml / 1 ml, 0.2 ml / 1 ml, 0.2 ml / 0.1 ml)

るような反応条件の場合は不均一核生成だけでなく均一核生成が母相全体で起こるが、穏やかに析出反応を進行させれば不均一核生成が顕著に起こり、基板上への選択的な析出が可能になると考えられる。本実験では、TTIP添加量を減少させることで析出するチタニアの薄膜化が可能になるとともに、TTIPに対するアンモニアの添加量を減少させることで、穏やかに反応が進行し、不均一核生成が促されることが示唆された。すなわち、金属基板上にチタニア薄膜を形成するためには、TTIP添加量を少なくするだけでなく、ゾル-ゲル反応を進行させる際の触媒として働くアンモニア水の添加量を制御することが重要であり、これによりチタニアの浴中での均一核生成を抑制し基板上への不均一核生成を促進させることで、効率的なチタニア被覆が可能となる。

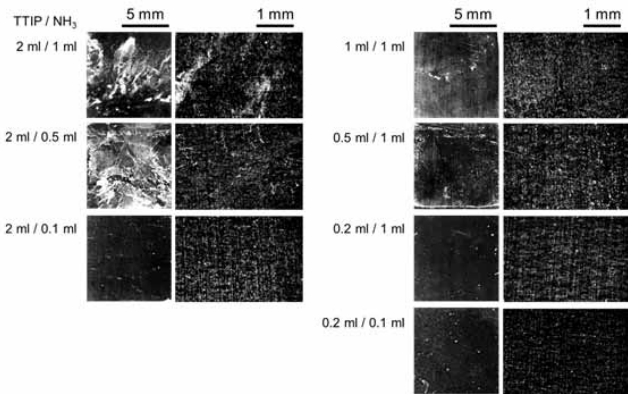


図2 TTIP / アンモニア水添加量を変化させた際のチタニア被覆Ni板の外観及びデジタルマイクロスコープ像

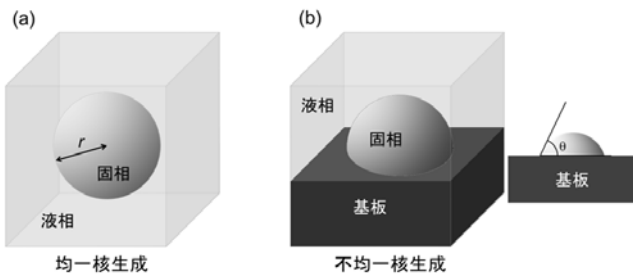


図3 (a)均一核生成及び(b)不均一核生成の模式図

3. 2 熱処理によるチタニア膜の結晶化

ゾル-ゲル法で作製したチタニアは作製直後の段階ではアモルファスの状態であり、適切な熱処理を施すことにより光触媒として一般的に利用されるアナターゼ型の結晶構造をとる。前報では、ゾル-ゲル法で作製

したチタニアの熱処理による結晶構造変化に関する実験を行い、アモルファスのチタニアから安定相であるルチル型、準安定相であるアナターゼ型結晶への相変態挙動と熱処理温度の関係について調べた¹¹⁾。その中で、Na等の不純物元素を含んでいない系では、873Kの熱処理でアナターゼに加えてルチルが生成することがわかったため、今回はアナターゼ単相を得るための熱処理条件として、773Kを選択した。QCM基板上への析出量が最も多かったTTIP / アンモニア水添加量2.0 ml / 1.0mlの条件と、最も少なかった0.2ml / 1.0mlの条件でチタニア被覆処理を施したNi板を773Kで熱処理し、XRDを用いて薄膜法による結晶構造解析を行った。図4にそれぞれの試料のXRDプロファイルを示す。いずれの試料もNi基板からの回折の他に、チタニア膜に由来するアナターゼを示すピークが検出されたことから、ゾル-ゲル法による被覆処理および773Kでの熱処理により、確かにアナターゼ型の結晶構造を有したチタニア膜がNi上に形成されたといえる。また、TTIP / アンモニア水添加量2.0ml / 1.0mlの方が0.2ml / 1.0mlの場合に比べてアナターゼのピークが大きく検出されたことから、より厚い膜が形成されたことを示唆しており、QCM測定における析出量の結果と一致している。

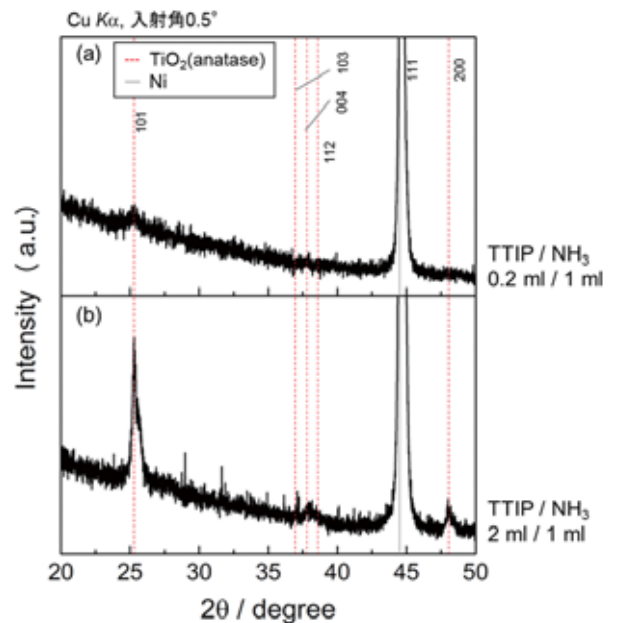


図4 Ni板上に作製したチタニア被膜のXRDプロファイル(TTIP / アンモニア水 = (a) 0.2ml / 1.0ml, (b) 2.0ml / 1.0ml)

今後、Ni板以外の材料へチタニア被覆を試みる際も、

本報と同様の条件で熱処理を施すことによりアナターゼ型の結晶構造を作製することができると考えられ、良好な光触媒活性を有した大表面積のチタニア電極の実用に向けて、アナターゼへの選択的な相変態のための熱処理に関する知見を得た。

4. まとめ

ゾル-ゲル法を用いた基材上への均一かつ薄層のチタニア被覆条件の確立を目指し、TTIPを用いたゾル-ゲル法による金属Ni板上へのチタニア被覆を検討した。その中で、QCM測定により、ゾル-ゲル法によるチタニア生成プロセスを定量的に評価できることを示し、反応開始のための触媒として添加するアンモニア水をTTIPに対して減少させていくと反応が緩やかに進行するようになること、また、浴中のアンモニア水がTTIPに対して過剰になると均一核生成が促されるようになることで、基板上に析出するチタニアの量がTTIP添加量から予測されるよりも少なくなることを示した。これらの結果より、ゾル-ゲル法により基板上へ均一なチタニア薄膜を生成させるためには、TTIP添加量を少なくするだけでなく、ゾル-ゲル反応を進行させる際の触媒として働くアンモニア水の添加量を制御することが重要であり、これにより均一核生成を抑制し、基板上にチタニアを不均一核生成させることが可能となることがわかった。また、チタニア被覆処理を施したNi板を773 Kで熱処理することで、アナターゼ型の結晶構造を持ったチタニア被膜を形成できた。XRDプロファイルにおけるアナターゼ型チタニアのピーク強度は、QCM測定結果から読み取ったチタニアの膜厚が大きいものほど大きく、QCM測定が実際に基板上に析出する膜厚を評価する上で有意義なデータを与えることが示された。

以上のように、本研究では、適切な条件での被覆処理により、金属Niを機能性酸化物であるアナターゼ型チタニアで被覆できることが実験的に示された。今後、板状のバルク材料だけでなく、ナノ構造の表面を有した材料へのチタニア被覆の検討を行い、大表面積を有した電極構造の設計に向けた検討を進めるとともに、金属ナノ粒子との複合化等の工夫により、さらなる光触媒効率の向上を目指す。また、本研究で得られたゾル-ゲル法による酸化物被覆に関する基礎的な知見は、チタニアのみにとどまらず、他の酸化物材料被膜の設計においても適用が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 藤嶋昭：表面技術, 55, 310 (2004).
- 2) A. Fujishima, K. Honda：Nature, 238, 37 (1972).
- 3) B. O'regan, M. Gratzel：Nature, 353, 737 (1991).
- 4) S. Ito, 他：Prog. Photovoltaics, 15, 603 (2007).
- 5) 横尾俊信, 他：窯業協会誌, 95, 150 (1987).
- 6) R.S. Sonawane, 他：Mater. Chem. Phys., 77, 744 (2002).
- 7) 作花済夫：“ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988).
- 8) S. Shiomi, 他：J. Colloid Interf. Sci., 460, 47 (2015).
- 9) S. Yagi, 他：J. Electrochem. Soc., 155, D474 (2008).
- 10) M. Kawamori, 他：J. Electrochem. Soc., 159, E37 (2012).
- 11) 塩見昌平, 他：京都市産業技術研究所研究報告 No. 5, 12 (2015).