

QCMによる金属上へのチタニア被膜生成反応の解析（第2報）

金属系チーム 塩見 昌平, 丸岡 智樹, 南 秀明

要 旨

チタン酸化物であるチタニアは、光触媒活性を示す機能性酸化物として広く知られており、実用化に向けて、単位体積あるいは単位質量あたりの反応面積が大きいチタニア電極の作製が求められている。我々は、チタニア電極の作製法として、特殊な装置等を必要とせず、液相中での化学反応を利用した簡便な手法であるゾル-ゲル法に着目し、ナノオーダーで表面形態を制御した金属構造体上にゾル-ゲル法を用いて薄層のチタニアを析出させることで大表面積のチタニア電極をきわめて簡便に作製することができると考えた。金属ナノ構造体上に薄層のチタニア被覆を施すためには、金属上へのゾル-ゲル法によるチタニアの析出反応を制御し、目的のチタニア膜を得るための条件を最適化することが非常に重要である。金属上へ所望のチタニア膜を析出させるための反応浴条件の最適化手法としては、これまでに、水晶振動子（QCM）を用いた評価手法を提案しており、本研究ではこれを用いて実際にチタニア析出挙動の評価を行うとともに、液相還元法により金属ナノ構造体であるNiナノワイヤーを作製し、ナノワイヤー上への薄層チタニア被膜形成について検討を行った。その結果、前駆体添加量を制御することでNi基板上へのチタニアの不均一核生成が促されることが分かり、液相還元法により作製したNiナノワイヤー上にチタニア膜を形成することができた。

1. はじめに

チタンの酸化物であるチタニア（ TiO_2 ）は、古くから白色顔料等の用途で用いられてきた材料であり、化粧品用紫外線遮蔽剤としても利用されている^{1,2)}。近年では、光照射による電子状態の変化に起因する光触媒効果を利用し、空気清浄、水浄化、抗菌、脱臭、防汚、防曇などへ用途展開が進んでいる³⁾。また、チタニア上に担持させた色素を介した酸化還元反応を利用する色素増感太陽電池としての応用も検討されている他、電極を接続して適切な回路を組むことで光によって水が分解され水素と酸素が発生する現象も本多-藤嶋効果として広く知られている^{4,5)}。

チタニア電極を作製する方法として広く用いられている手法としては、チタニア粉末を溶媒中に分散させスピンコートやスクリーン印刷等により電極上に塗布するものである⁶⁾。この手法では、微細なチタニア粉末を材料として用いることにより反応面積を大きくすることができるという長所を有しているが、一方で、一度作製したチタニア粉末を溶媒中に均一に分散させる工程が必要である点やバインダーの選択が必要である点において問題を抱えている。その他のチタニア電極の作製法としては、ゾル-ゲル法⁷⁾を利用したディップコーティング法がある。この方法は、コーティング液に基板を浸漬し引き揚げることにより膜を得る非常

に簡便な手法であるが⁸⁾、溶液の調製における前駆体、溶媒、触媒、安定化剤等の種類および濃度の最適化や、引き揚げ速度の適切なコントロール等が必要であり経験やノウハウが求められるだけでなく、析出する膜の形態や膜厚の制御が困難であるという課題を有している。

ゾル-ゲル法は、金属アルコキシド等を前駆体とし、溶液中での化学的な反応によりゾル、ゲルを経て酸化物を得る方法であり、蒸着やスパッタ等のように特殊な真空装置や環境を必要とせず非常にシンプルな手順で簡便に酸化物を作製することができ、生産性に優れている⁹⁾。ゾル-ゲル法による酸化物の生成反応は前駆体や触媒等の種類、濃度に大きく左右され、特にチタニアを析出させる反応は速度が非常に大きく制御が困難であるとされてきた¹⁰⁾。しかしこれまでの研究で我々は、チタンテトライソプロポキシドを前駆体として用いるゾル-ゲル法において浴組成を適切にコントロールすることにより、金属基板を浴中に浸漬しておくことで液中での均一核生成だけでなく金属基板上への不均一核生成が起こることを見出し、基板をチタニアで被覆できることを示した。さらに、このような均一核生成あるいは不均一核生成挙動について、水晶振動子（QCM）を用いたその場測定による評価を検討してきた¹¹⁾。

チタニア電極の実用化に向け、単位体積あるいは単位質量あたりの反応面積を大きくすることは非常に重要な検討課題であり、そのためには、大比表面積を有した基材上にチタニアを析出させることが求められる。そこで本研究では、チタニアを析出させる基材として、ナノ構造を有するため表面積が非常に大きく、かつ、導電性を兼ね備えた材料であるNiナノワイヤー¹²⁾に着目した。例えば、質量1gの立方体のNiと線径100nmのナノワイヤー状のNiの表面積とを比較すると、ワイヤーは立方体の約32000倍もの表面積を有している計算になり、反応面積が非常に大きい電極としての利用が期待できる材料であるといえる。Niナノワイヤーの作製については、これまで我々が行ってきた液相還元法による金属ナノ粒子の合成技術^{9,13)}を応用して達成することができる。具体的には、液相還元法によりNiナノ粒子を作製する際、反応浴に外部から磁場を印加することにより、Niが強磁性体であることを利用してNiナノ粒子を配列させ、ナノワイヤーを得るものである。こうして得られたNiナノワイヤーの大きな特徴として、ナノ構造を有し大きな比表面積を持ちながら、不織布のような形態で析出するためハンドリングが容易であることが挙げられ、新しい発想のLiイオン電池用電極としても応用が検討されている¹⁴⁾。このようなナノワイヤー上にチタニアを薄く均一に被覆することができれば、粉末の塗布といった煩雑かつ剥離等のエラーが生じ得る手法を用いることなく、大比表面積のチタニア電極を簡便に作製することができる。

本報では、既報¹¹⁾に倣ったQCMによるNi基板上へのチタニア析出挙動の評価を行い、これまで報告してきたAu基板上へのチタニア析出挙動との相違点を確認するとともに、液相還元法によるNiナノワイヤーの作製ならびにNiナノワイヤー上への薄層チタニア被膜の生成について検討する。

2. 実験方法

2.1 試薬、材料等

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%), 塩化ニッケル(II)六水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、くえん酸三ナトリウム二水和物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水酸化ナトリウム (NaOH)、ヒドラジン一水

和物 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、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。なお、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物はイオン交換水に溶解させ0.01M水溶液として、水酸化ナトリウムはイオン交換水に溶解させ4.0M水溶液として使用した。

2.2 QCMによるチタニア被膜析出挙動の解析

2-プロパノール40mlにチタニアの前駆体である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。反応中のチタニア析出挙動を評価するため、浴に最表面がNiスパッタされたQCM基板(QA-A9M-NI(M))を浸漬させ、セイコーEG&G社製QCM922Aを用いて周波数変化をモニタリングした。なお、QCMにより測定された周波数変化は、Sauerbrey式^{9,11,12)}を用いて基板上に析出した物質の質量変化に換算した。添加するTTIP/アンモニア水を2.0/1.0, 2.0/0.5, 2.0/0.1, 1.0/1.0, 0.5/1.0, 0.2/1.0, 0.2/0.1 (ml)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。反応時間は60分間とし、反応後のQCM基板をエタノールで洗浄した後、表面状態をレーザー顕微鏡(オリンパス株式会社製LEXT OLS4100)を用いて観察した。

2.3 Niナノワイヤーの作製とチタニア被覆

金属塩溶液として、0.1M塩化ニッケル、37.5mMくえん酸三ナトリウム、0.2mMヘキサクロロ白金(IV)酸を含んだ水溶液10mlを調製し、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを12.5とした。還元剤溶液として、1.0Mヒドラジン水溶液10mlを調製し、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを12.5とした。これらの溶液を混合し、外部から磁場を印加した状態で、温度353Kのもとで120分間反応させた。Niナノワイヤー析出反応の模式図を図1に示す。上記手法で作製したNiナノワイヤーおよそ0.06gを2-プロパノール40mlに浸漬させ、TTIPを0.2ml添加し、メカニカル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1.0mlを添加して60分反応させた。作製したNiナノワイヤーおよびチタニア被膜の形態は、電界放出型走査電子顕微鏡(日本電子製JSM-6700F, 以下SEM)および電界放出型透過電子顕

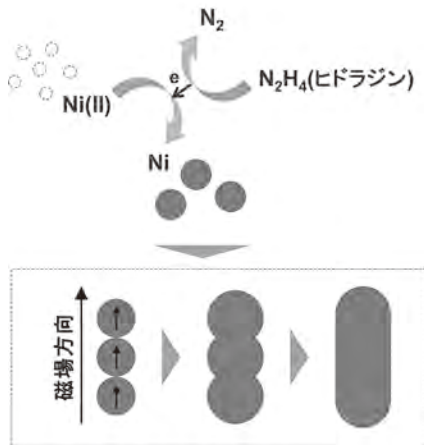


図1 Niナノワイヤー析出反応の概念図

微鏡（日本電子製JEM-2100F，以下TEM）を用いて観察した。また，被覆処理を施したNiナノワイヤーに対し773Kで60分間の熱処理を施し，X線回折装置（Rigaku製SmartLab，以下XRD）を用いて結晶構造解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 種々の浴組成におけるチタニア被膜析出挙動の変化

反応浴に添加したTTIP/アンモニア水を2.0/1.0, 2.0/0.5, 2.0/0.1 (ml)，すなわち，TTIP添加量を固定してアンモニア水添加量を減少させていったときのQCM測定結果を図2 aに，TTIP/アンモニア水を2.0/1.0, 1.0/1.0, 0.5/1.0, 0.2/1.0 (ml)，すなわち，アンモニア水添加量を固定してTTIP添加量を減少させていったときのQCM測定結果を図2 bに，TTIP/アンモニア水を2.0/0.1, 0.2/1.0, 0.2/0.1 (ml)とした際のQCM測定結果を図2 cに示す。

浴条件を変化させた際のNi基板上へのチタニア析出挙動は，既報¹¹⁾で得られたAu基板上への析出挙動とほぼ同様の傾向を示した。すなわち，TTIP/アンモニア水添加量2.0/1.0の条件からTTIP添加量を固定しアンモニア水添加量を減少させていくと（図2 a），60分間反応後のQCM基板上のチタニア析出量は減少していくこと，また，アンモニア水添加量を1.0mlで固定しTTIP添加量を減少させていくと（図2 b），1.0mlに半減させた場合は均一核生成が顕著に起こりQCM基板上への析出量はTTIP添加量とは比例せず大きく減少するが，0.5ml以下になれば均一核生成頻度の増加がそれ以上起こらず，むしろ不均一核生成が

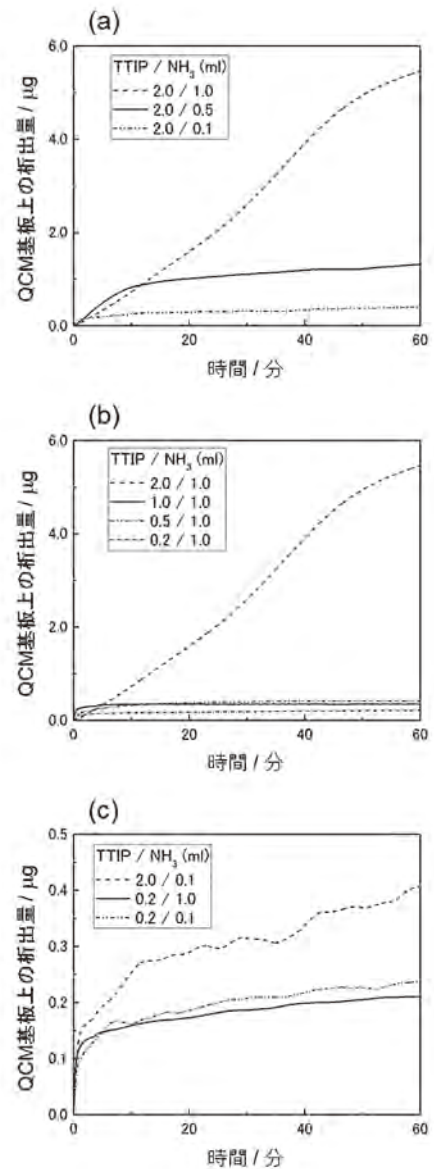


図2 TTIP/アンモニア水添加量を(a)2.0/1.0,2.0/0.5,2.0/0.1, (b)2.0/1.0,1.0/1.0,0.5/1.0,0.2/1.0, (c)2.0/0.1,0.2/1.0,0.2/0.1(ml)とした際のチタニア析出反応中のNi基板上における析出物の質量変化

促され，QCM基板上への析出が起こりやすくなるのが分かった。ただし，TTIP添加量が0.2mlのときは，アンモニア水の添加量によらずほぼ同様のチタニア析出挙動を示したことから（図2 c），TTIP添加量が少ないときは浴中に存在するTTIP量のみがチタニア膜の生成反応速度を決定づける因子であることが示唆された。この結果は，TTIP/アンモニア水添加量が0.2/0.1の場合に持続的に質量増加が観察されたAuのQCM基板を用いた際の結果とは少し異なるものであったが，TTIP添加量が0.2mlのQCM測定は，基板上への析出量が非常に小さい領域での議論であり，室

温や湿度など、微妙な環境の変化による影響を受けている可能性もあるため、今後、より精密な測定が必要であることが分かった。

各 TTIP, アンモニア水添加量で60分間反応させた後の QCM 基板のレーザー顕微鏡像を図 3 に示す。QCM 測定で最も析出量が多かった TTIP/アンモニア水添加量 2.0/1.0 の条件で60分間反応させたもの (図 3 a) については、厚い膜が基板上に不均一に形成されたことから、この条件では激しく反応が進行し、均質な薄膜を得るには制御が難しかったことが分かる。アンモニア水の添加量を 0.5ml, 0.1ml と減少させた場合、QCM 測定結果 (図 2 a) から予測された通り、確かにチタニアの析出量は減少しているように見えるが、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った (図 3 b, c)。一方、TTIP 添加量を 1.0ml, 0.5ml, 0.2ml と減少させると、基板上にはより均質かつ薄い膜が形成されることが確認できた (図 3 d-f)。すなわち、Ni 上への薄層チタニア被膜の形成を実現するためには、浴中に存在する前駆体の量の制御が重要であるといえる。また、TTIP/アンモニア水添加量が 0.2/1.0 のものからアンモニア水添加量を減少させた 0.2/0.1 の条件 (図 3 g) では少し斑が生じていたこと

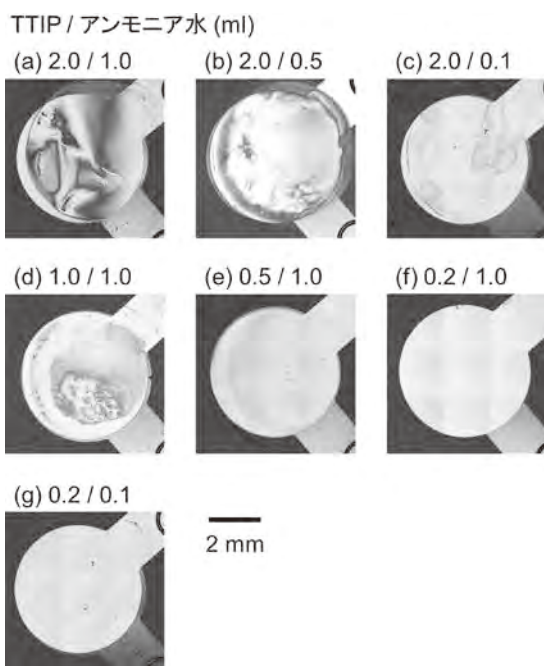


図 3 TTIP/アンモニア水添加量を (a)2.0/1.0,(b)2.0/0.5,(c) 2.0/0.1,(d)1.0/1.0,(e)0.5/1.0,(f)0.2/1.0,(g)0.2/0.1(ml) とした際の反応後の QCM 基板のレーザー顕微鏡像

から、本実験では、最も均質かつ薄層のチタニア被膜を生成可能な条件としては、TTIP/アンモニア水添加量が 0.2/1.0 のものであった。

3.2 Ni ナノワイヤーのチタニア被覆

作製した Ni ナノワイヤーの SEM 像を図 4 に示す。線径数 10nm から 200nm 程度かつ長さ方向にきわめて長いナノワイヤーが作製されたことがわかる。本実験で析出した Ni の質量はおよそ 0.06g であった。

本実験において最も均質かつ薄層のチタニア被膜が生成した TTIP/アンモニア水添加量 0.2/1.0 の条件で 60 分間チタニア被覆処理を施した Ni ナノワイヤーの SEM 像ならびに TEM 像を図 5 に示す。QCM で確認されたように、確かにチタニアが Ni 上に析出し、Ni ナノワイヤーがチタニア薄膜によって被覆された構造を作製できた。ただし、場所によっては 1 本ずつのナノワイヤーが個別に被覆されず束になったナノワイヤーを纏めて被覆するようにチタニアが生成した箇所が見られ、被覆層の厚さにも微視的にはばらつきがあった。

ゾル-ゲル法により生成したチタニアは作製直後の

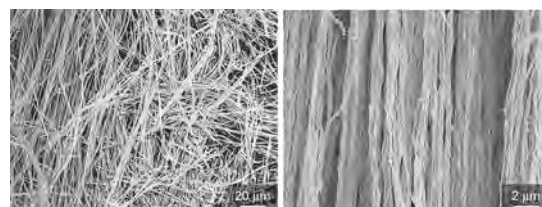


図 4 液相還元法により作製した Ni ナノワイヤーの SEM 像 (右は拡大図)

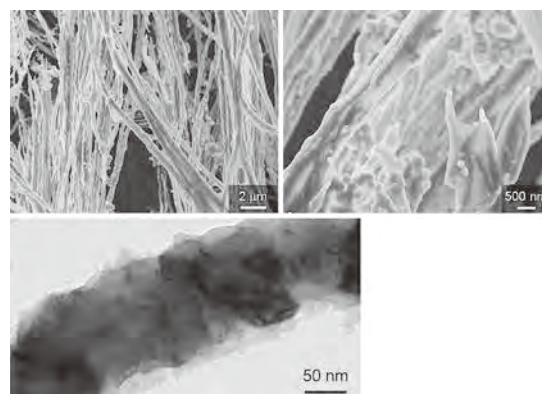


図 5 TTIP/アンモニア水添加量 0.2/1.0ml の条件でチタニア被覆した Ni ナノワイヤーの SEM 像 (上) および TEM 像 (下)

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結晶化が起こることが分かっている¹⁵⁾。そこで、チタニア被覆されたNiナノワイヤーに773Kで60分間熱処理を施した。熱処理後のチタニア被覆NiナノワイヤーのXRDプロファイルを図6に示す。Niナノワイヤーに由来するFCCのピークが大きく検出されたが、アナターゼ型のチタニアに由来するピークも僅かではあるが検出されたことから、Niナノワイヤー上に形成された被膜は確かにチタニア膜であり、昨年度までの報告と同様773Kの熱処理でアナターゼへと結晶化することが確認できた。

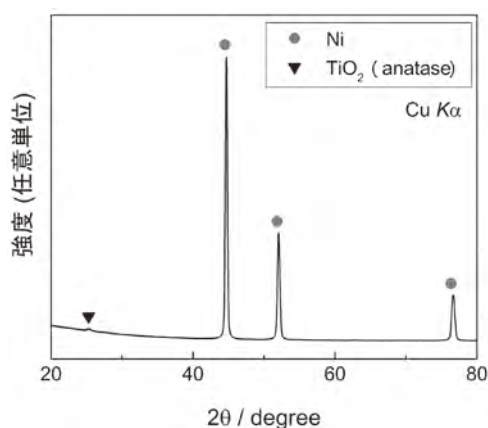


図6 TTIP/アンモニア水添加量0.2/1.0mlの条件でチタニア被覆したNiナノワイヤーの熱処理後のXRDプロファイル

4. まとめ

大表面積を有したチタニア電極の作製を目指し、本研究では、ゾル-ゲル法におけるNi上へのチタニアの析出挙動の解析を行い浴条件の最適化を行うとともに、実際に大表面積を有した金属基材であるNiナノワイヤー上へのチタニア被膜の形成を試み、以下の知見を得た。

1. TTIPを用いたゾル-ゲル法によるチタニア析出プロセスをQCM測定により解析するにあたり、QCM基板としてNiを用いた場合の測定結果は、Au基板を用いた場合の結果と同様の傾向を示し、TTIP添加量のある一定量よりも減少させることで基板上への不均一核生成が促されることを確認した。
2. 磁場中での液相還元法により、水溶液中でNi

ナノワイヤーを作製できた。また、QCM測定に基づき最適化した、不均一核生成が促されかつ薄い膜が形成されるような浴条件を採用し、Niナノワイヤーのチタニア被覆を試みたところ、ナノスケールでは膜厚や被覆状態にばらつきはあるものの、Niナノワイヤー上にチタニア膜を形成することができた。

3. 作製したチタニア被覆Niナノワイヤーを773Kで熱処理したところ、チタニアが結晶化し、アナターゼ型の結晶構造をとることがXRDによって確認された。

付 記

本研究で使用した電界放出型走査電子顕微鏡、電界放出型透過電子顕微鏡はそれぞれ平成15年度、平成28年度日本自転車振興会JKA設備補助事業により設置された装置であり、付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 福井寛：色材，72, 633 (1999).
- 2) 作花濟夫：“ゾル-ゲル法応用の展開”，シーエムシー出版 (2000).
- 3) 藤嶋昭：表面技術，55, 310 (2004).
- 4) B. O'regan, M. Gratzel：Nature, 353, 737 (1991).
- 5) A. Fujishima, K.Honda：Nature, 238, 37 (1972).
- 6) S. Ito, 他：Chem.Mater., 15, 2824 (2003).
- 7) 作花濟夫：“ゾル-ゲル法の科学”，アグネ承風社 (1988).
- 8) P. C. Innocenzi, 他：J. Eur. Ceram. Soc., 10, 431 (1992).
- 9) S. Shiomi, 他：J. ColloidInterf.Sci., 460, 47 (2015).
- 10) 土岐元幸：表面技術，50, 161 (1999).
- 11) 塩見昌平，他：京都市産業技術研究所研究報告 No.6, 7 (2016).
- 12) M. Kawamori, 他：J. Electrochem. Soc., 158, E79 (2011).
- 13) 塩見昌平，他：京都市産業技術研究所研究報告 No.4, 28 (2014).
- 14) M. Kawamori, 他：NanoLett., 14, 1932 (2014).
- 15) 塩見昌平，他：京都市産業技術研究所研究報告 No.5, 28 (2015).