

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 5 日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21760535

研究課題名（和文）アルミナ-ITO-チタニア系膜の電気化学的合成と光触媒特性の評価

研究課題名（英文）Electrochemical synthesis and photocatalytic properties of Al₂O₃-ITO-TiO₂ system film

研究代表者

松永 直樹 (MATSUNAGA NAOKI)

鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40405543

研究成果の概要（和文）：0-0.1 mol/l TiCl₄ 水溶液中での電解は緻密アルミナ/スズドープインジウム酸化物(ITO)カソードと炭素アノード間で 10 V/cm の電場で行われた。複合体カソードは水溶液中に溶解し、その後、電極表面に TiO₂ を析出させた。SEM、XRD、EPMA、ラマンスペクトル、UV-vis スペクトル及び XPS は析出した膜の構造解析に使用した。膜表面上に形成した TiO₂ の構造は加熱温度の増加にともなってアモルファスからルチルに変化した。TiO₂ を有する析出膜は 200-800 nm の広域波長で光エネルギーを効率的に吸収した。光電流は pH 5.8 のシュウ酸溶液中の TiO₂ を有する析出膜と Pt 線間に流れ、両電極でシュウ酸の分解を促進した (C₂O₄²⁻ + 2h⁺ → 2CO₂, 2H⁺ + 2e⁻ → H₂)。

研究成果の概要（英文）：Electrolysis of TiCl₄ aqueous solutions of 0-0.1 mol/l was carried out at 10 V/cm of electric field strength between dense alumina/tin-doped indium oxide (ITO) cathode and carbon anode. The composite cathode dissolved in the solution and was precipitated with TiO₂ on the surface of the electrode. SEM, XRD, EPMA, Raman spectra, UV-vis spectra and XPS were used to analyze the structure of the deposited film. The structure of TiO₂ formed on the surface of the film changed from amorphous to rutile with an increase in heating temperature. The deposited film with TiO₂ absorbed efficiently the photon energy in the wide wavelength range from 200 to 800 nm. The photocurrent flowed between the deposited film with TiO₂ and Pt wire in oxalic acid solutions at pH 5.8 and accelerated the decomposition of oxalic acid at both the electrodes (C₂O₄²⁻ + 2h⁺ → 2CO₂, 2H⁺ + 2e⁻ → H₂).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：アルミナ、インジウム固溶体、酸化スズ、電析、XRD、XPS、ラマン分光、紫外可視光、セラミックス、光吸収材料、光分解特性、センシング機能

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン (TiO₂) は特徴である光触媒機能 (強い酸化力と超親水性) を活かし、ビル

の外壁ガラス、歯磨きペースト、除菌剤や化粧品など多方面で利用されている。ただし、高い光触媒機能を示すアナターゼ型 TiO₂ (正

方晶、700-900 °C) は高温焼成で支持体や基板上へ強固に接着させる必要がある。そのため、光触媒機能触が低いルチル型 (正方晶、1000-1640 °C) に相転移を起こす。また、TiO₂ は太陽光に数パーセントしか含まれない紫外光で高い光触媒機能を示すが、太陽光全体の利用効率が低い。本申請者らは、光の利用効率を高めるために光吸収率の高い材料による光触媒機能の検証を行った。また、この材料に電圧変化を利用したセンシング機能の付与を検討した。

2. 研究の目的

これまでの研究成果より、導電性を有するアルミナ-ITO 焼結体上の電気分解 (電解液と電極界面での電子の授受 (酸化還元反応)) およびその後の溶解金属イオンからの酸化物膜の析出を利用した薄膜合成法による TiO₂ 製膜を検討し、得られた膜の微構造観察および紫外可視光の吸収能の評価を行った。その結果、200-800 nm の広い波長域に高い光吸収率を示す Al₂O₃-ITO 焼結体、Al₂O₃-ITO 焼結体の電気分解で生成する Al₂O₃-ITO 膜及び Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜の 3 種類の存在がわかった。原料粉体のアルミナ粉体には、紫外可視光の吸収能は認められない。ITO 粉体は波長 350 nm 以下の光を効率的に吸収する。また、これにアルミナ粉体を混合しても、その特性に変化は生じない。しかしながら、Al₂O₃-ITO 混合粉体を緻密に焼結すると 200-800 nm の光の反射率は 5-19 % と著しく小さくなることがわかった。すなわち、吸収率は 81-95 % と高い。この焼結体を空气中 200-800 °C で加熱しても、その光吸収能は低下しない。また、Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜については電析により正極上に約 1 mm の Al₂O₃-ITO 膜が生成し、膜の最表面に Ti が含まれていることを EPMA で確認している。波長 200-800 nm での電析膜の吸収率は約 90-95 % である。この膜を空气中、300 °C 以下で加熱すると吸収率はさらに高くなる。また、900 °C 加熱後にも 45-70 % の高い吸収率を示すことが明らかとなった。同様に、電気分解浴中の TiCl₄ 濃度を 0.00-0.05 mol/l に変化させた電析膜も 300 °C 以下の加熱で高い吸収能を示した。以上の結果より、Al₂O₃-ITO 焼結体、これの電気分解で生じる Al₂O₃-ITO 電析膜及び Al₂O₃-ITO-TiO₂ 電析膜は、紫外可視光域の光を効率良く吸収することがわかった。含有する TiO₂ 量が増すと、加熱後にもその吸収能は低下しないことが明らかとなった。電析法による TiO₂ 製膜は他の研究者らも行っているが、本研究グループで見出したような 200-800 nm の広い波長域の可視光の光吸収特性は得られていない。この広い可視光吸収特性は本研究グループだけの特徴である。

本研究グループでは 200-800 nm の広い波

長域の光を高効率で吸収する材料として Al₂O₃-ITO 焼結体、Al₂O₃-ITO 焼結体の電気分解で生成する Al₂O₃-ITO 膜及び Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜の 3 種類の作製に成功した。これらの材料は通常の可視光で光触媒機能を発現する可能性が非常に高い。本研究では、光吸収材料によるガス状物質と水溶液中の有機物の分解に対する光触媒機能の評価する。また、外部から電圧を印加し、ガス状物質や有機物が存在するときの電流や電圧の微小変化を測定する。これにより、光吸収材料にセンシング機能を付与し、ガス状物質や有機物の濃度またはそれらの分解時間をモニタリングする。

3. 研究の方法

(1) Al₂O₃-ITO 焼結体、Al₂O₃-ITO 電析膜および Al₂O₃-ITO-TiO₂ 電析膜の合成法と評価法

電気分解の正陽極材料には、 α -アルミナ粉体 (平均粒径 150 nm) および ITO 粉体 (90 mass% In₂O₃-10 mass% SnO₂, 平均粒径 200 nm) の緻密焼結体を使用する。ITO は、使用前に直径 3 mm のジルコニアボールを用いて 24 h の解砕を行う。アルミナと ITO は体積比 60:40 で混合し、エタノール中で 1 h 攪拌した後、6 h 乾燥させる。乾燥粉体は 60 MPa で一軸成形した後、200 MPa でラバープレスを行う。得られた成形体は 99.7 % の酸素雰囲気中、1500 °C で 4 h 焼結させる。酸素雰囲気では、ITO 中の SnO₂ の蒸発が抑制され、緻密焼結体が作製しやすい。陰極には内径 30 mm, 外径 50 mm, 高さ 35 mm の黒鉛型を使用する。電解液には 0, 0.01, 0.05 または 0.10 M の四塩化チタン (TiCl₄) 溶液 100 ml を硫酸アンモニウム粉体 ((NH₄)₂SO₄) 2.64 g と混合した溶液を使用する (0.2 M (NH₄)₂SO₄, pH 0.5)。電解液中に浸した電極間には定電圧源および基準抵抗 1 Ω を直列に配列する。この回路に 10 V を印加した際に生じる電極間の電流値と電位を 24 h 連続的に記録する。基準電極には Ag/AgCl を用いる。電析後のアルミナ-ITO 電極は 100 °C で 24 h 乾燥させた後、200-900 °C で焼成する。得られた Al₂O₃-ITO 焼結体、Al₂O₃-ITO 電析膜および Al₂O₃-ITO-TiO₂ 電析膜はガスや有機溶液が存在する雰囲気中に設置し、特定の紫外可視光を照射して、その光分解特性を評価する。また、各試料は反応前後での X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線マイクロアナライザ (EPMA)、ラマン分光光度計および紫外可視分光光度計で測定し、反応メカニズムの解析を行う。

4. 研究成果

図 1 は Al₂O₃-ITO 複合体の断面図(A)および 0.05 M TiCl₄ 水溶液中で 24 h 電解後の析出層内の Al, In, Sn および Ti の元素分布(B)を示す。

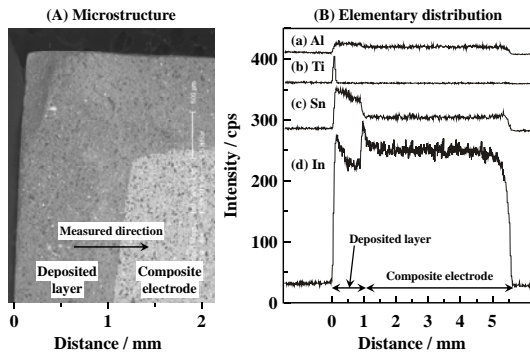


図1 Al₂O₃-ITO 複合体の 0.05 M TiCl₄ 水溶液中で 24 h 電解後の断面図(A)と析出層中の Al, In, Sn および Ti の元素分布(B)。

1.12 mm 厚さの析出層は Al, In および Sn 元素を含んでいる。析出層の Al または In の濃度は電極内部の Al または In と同等である。析出層において、Sn 濃度は内部濃度よりも高くなった。一方、Ti 元素は電極内部でほとんど観察されていない。高い Ti 元素は析出層の表面上で計測された。すなわち、Ti は析出層の内部に共沈殿しない。

図 2 は 0.05 M TiCl₄ 水溶液中で電解後、700–900 °C で加熱した Al₂O₃-ITO 複合体表面の X 線回折パターンを示す。α-Al₂O₃, In₂O₃ 固溶体(ITO)および SnO₂ は出発粉末と加熱複合体で測定された。ルチルは 800–900 °C で加熱した複合体に含まれていた。加えて、ペロブスカイト構造化合物 InAlO₃ が Al₂O₃ と ITO の反応で加熱焼結体中に形成していた。InAlO₃ の回折ピークは InFeO₃ (JCPDS カード, No. 41-0038)に基づいて帰属できる。詳細な電気化学反応は以前の論文で報告されている [4]。複合体表面に析出した Ti(OH)₄ は 700 °C 以下でアモルファスに変化し、高温でルチルに結晶化する。

図 3 は TiCl₄ 水溶液中での電解前後の Al₂O₃-ITO 複合体のラマンスペクトルを示す。

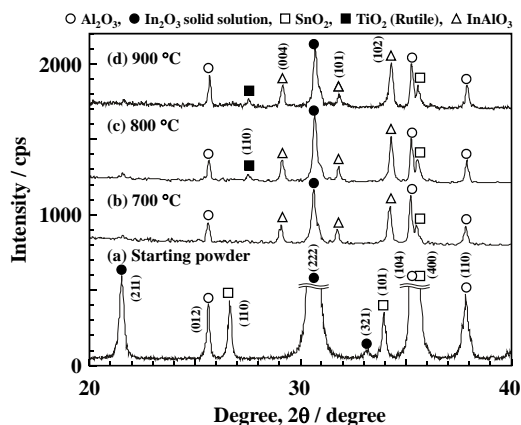


図2 原料混合粉末および 0.05 M TiCl₄ 水溶液中で電解後、700-900 °C 焼成した Al₂O₃-ITO 複合体の X 線回折パターン

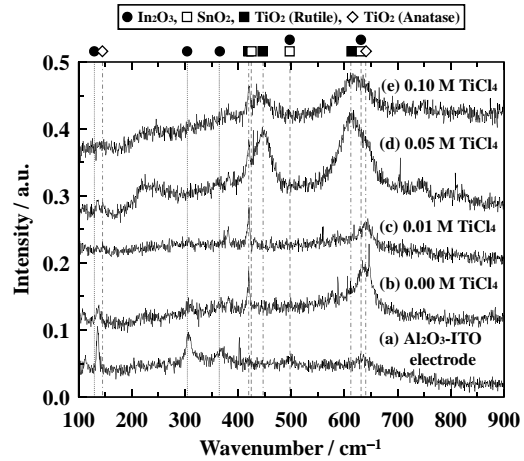


図 3 (a) 電解前の Al₂O₃-ITO 複合体および (b-e) TiCl₄ 水溶液中で電解後、900 °C 焼成した Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜のラマンスペクトル

電解後、サンプルは空气中、900 °C で加熱した。131, 305, 364, 495 および 630 cm⁻¹ での吸収ピークは In₂O₃ の δ(InO₆) または ν(InO₆) モードに対応する。426, 498 および 632 cm⁻¹ での吸収ピークはそれぞれ SnO₂ の A_{2g}, TO-A_{2u} および A_{1g} モードを表す。一方、422, 448 および 613 cm⁻¹ のピークはルチル TiO₂ の E_g または A_{1g} モードに対応する。アナターセ TiO₂ の E_g(ν₆) と E_g(ν₁) モードはそれぞれ 146 と 641 cm⁻¹ で現れる。観察ピークは上記の情報より解釈される。電解前の Al₂O₃-ITO 電極(サンプル a)において、In₂O₃ に関連するピークが観察された。Al₂O₃ に関連する波数 100–900 cm⁻¹ のピークは同定されなかった。電解後(サンプル b)、In₂O₃ に関連するピーク強度は減少し、SnO₂ に関連するピーク強度は 436 cm⁻¹ で強くなった。この結果は図 1 で測定された濃度プロファイルと一致する。サンプル b の 630 cm⁻¹ でのピーク強度の増加は Al₂O₃-ITO 電極上での SnO₂ の析出を反映している(図 1)。サンプル d と e において、450 と 610 cm⁻¹ で 2 つの強いピークが現れ、ルチル TiO₂ の形成に関連している。146 cm⁻¹ のピークが現れないため、アナターセ TiO₂ の形成は否定される。サンプル c において、630 cm⁻¹ での弱い吸収ピークが測定され、希薄 TiCl₄ 水溶液中にわずかな TiO₂ の形成を示唆する。

図 4 は TiCl₄ 水溶液中での電解後、900 °C で加熱した Al₂O₃-ITO 複合体の結合エネルギー 450–470 eV での XPS スペクトルを示す。In 3d_{3/2}, Ti 2p_{3/2} および Ti 2p_{1/2} に対するピークは 451.2, 458.5 および 464.2 eV にそれぞれ現れる [13]。図 4 において、対応するピークはそれぞれ 451–455 eV (In 3d_{3/2}), 458–462 eV (Ti 2p_{3/2}) および 463–467 eV (Ti 2p_{1/2}) である。Ti 2p_{3/2} と Ti 2p_{1/2} のピークは作製直後の電極では観察されなかった。サンプル d と e において、Ti に関連するピークは明らかに現れた。

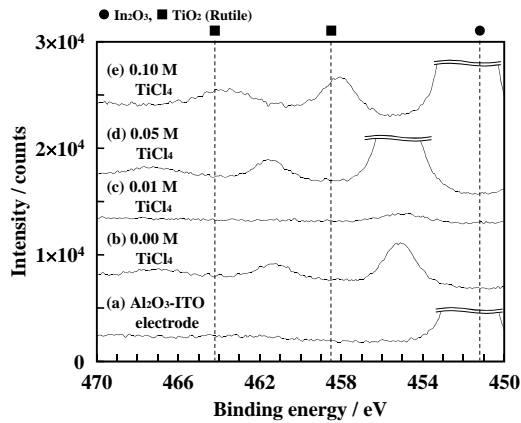


図4 TiCl₄水溶液中で電解後、900 °C 焼成した Al₂O₃-ITO-TiO₂ 複合体の XPS スペクトル

しかしながら、わずかな TiO₂ はサンプル c で見付き、この結果は図3のラマンスペクトルでの観察と一致する。サンプル b での Ti のわずかな検知はサンプル e の電解実験直後の炭素電極からの不純物と考えられる。同様に、Al, Sn および O に関連する XPS ピークはサンプル(a)-(e)で測定された。

表1に電解後 900 °C で加熱した Al₂O₃-ITO-TiO₂ 複合体に対する XRD、EPMA、ラマンおよび XPS の結果をまとめている。調製直後の Al₂O₃-ITO 電極は DC 10 V で電解することで溶解し、電極上で SnO₂ リッチ Al₂O₃-In₂O₃ 膜を形成する。TiCl₄ 濃度を 0.05–0.10 mol/l に増加した場合、Al₂O₃-In₂O₃-SnO₂ 膜表面は Ti(OH)₄ またはアモルファス TiO₂ 層で覆われる。電極の伝導度は主に In₂O₃-SnO₂ 化合物の連続接続によって生じる。形成した TiO₂ 層は 800 °C 以上で加熱処理することでルチルに結晶化する。

図5は Al₂O₃-ITO-TiO₂ 複合体の波長 600 nm での反射率を焼成温度の関数として示す。TiO₂ 膜が析出した複合体の反射率は 300 °C 以下でとても小さく、400 °C 以上で増加する。Al₂O₃ 粉末の反射率は波長 200–800 nm でほぼ 100% である。ITO 粉末の反射率は 350 nm より短い波長領域で小さく、長波長領域で増加する。しかしながら、1500 °C で焼成した

表1 TiCl₄水溶液中で電解後、900 °C 焼成した Al₂O₃-ITO-TiO₂ 複合体の微構造情報

Method (detection depth)	Sample (a) As-sintered electrode	Sample (b) 0.00 M TiCl ₄	Sample (c) 0.01 M TiCl ₄	Sample (d) 0.05 M TiCl ₄	Sample (e) 0.10 M TiCl ₄
XRD (< 0.2 nm)	Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃ s.s. SnO ₂ InAlO ₃	Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃ s.s. SnO ₂ InAlO ₃	Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃ s.s. SnO ₂ InAlO ₃	Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃ s.s. SnO ₂ InAlO ₃ TiO ₂ (rutile)	Al ₂ O ₃ In ₂ O ₃ s.s. SnO ₂ InAlO ₃ TiO ₂ (rutile)
EPMA (0.1 μm -1 mm)				Al (Al ₂ O ₃) In (In ₂ O ₃ s.s.) Sn (SnO ₂) Ti (TiO ₂)	
Raman (100 -1000 nm)	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃ SnO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂ TiO ₂ (rutile)	In ₂ O ₃ SnO ₂ TiO ₂ (rutile)
XPS (1-10 nm)	Al In Sn O	Al In Sn O	Al Sn O	Al In Sn Ti O	Al In Sn Ti O

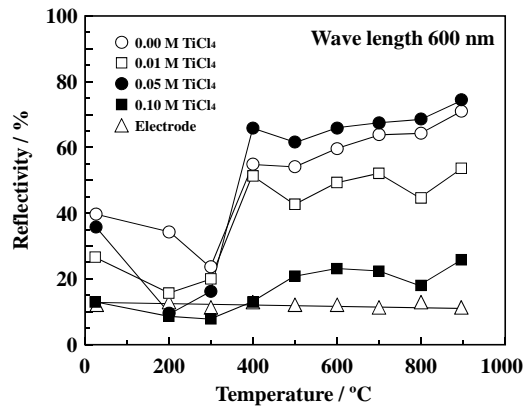


図5 電解後の Al₂O₃-ITO-TiO₂ 複合体の波長 600 nm での反射率の焼成温度依存性

Al₂O₃-ITO 複合体は波長 200–800 nm で光子エネルギーを吸収する。0.1 mol/l TiCl₄ での電解後、形成した Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜は可視光の低い反射率を示した。

図6は Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜のシュウ酸水溶液中での光電流を照射時間の関数として示す。光電流は暗室中での電流(I₀)の比として表す。緩衝液(フタル酸水素カリウム)とシュウ酸水溶液の最初の pH はそれぞれ 4.4 および 5.8 である。Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜は 0.1 mol/l TiCl₄ 水溶液中の電極上に析出し、空气中 200 °C で加熱した。Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜と光子間の相互作用は TiO₂ 中に電子(伝導帯)とホール(価電子帯)を生成するかもしれない。伝導キャリアの増加数は増加した光電流として検知される。シュウ酸水溶液中において、形成したホールと電子はそれぞれシュウ酸(H₂C₂O₄)の C₂O₄²⁻ と H⁺ イオンと反応する: アノード (Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜) C₂O₄²⁻ + 2h⁺ → 2CO₂, カソード (Pt 線) 2H⁺ + 2e⁻ → H₂. 光子との相互作用によってアノード膜で形成した電子は外部回路に運ばれる。その結果として、溶液の pH は H₂ の形成のため増加する。図6は緩衝液中で紫外可視光の照射に対して光電流の

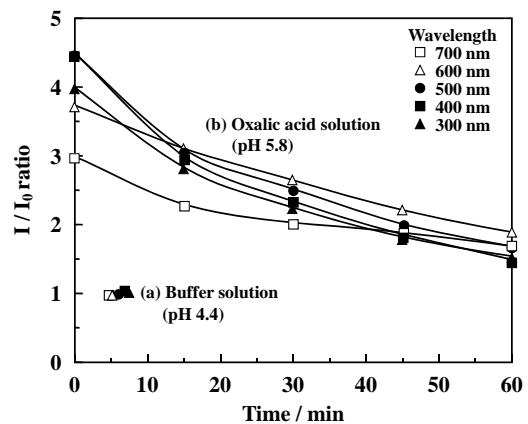


図6 Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜と Pt 線間の光電流の照射時間依存性。I と I₀ はそれぞれ暗室と照射溶液中での電流値を示す。

変化がないことを示し、溶液の pH が 50 分の連続実験 (700 nm → 300 nm) 後、一定であった。緩衝液中において、カソード反応は緩衝溶液の働きによって抑制され、暗室と比較して電流の変化がないことを生じる。図 6 に見られるように、pH 5.8 のシュウ酸水溶液中での電気伝導は波長 300–700 nm の紫外可視光が照射された場合、増加し、照射時間の増加に伴って次第に減少した。結果は Al₂O₃-ITO-TiO₂ 膜と光子の相互作用によって説明される。出発溶液の pH (5.8) は 60–120 分の照射後 pH 7–8 に増加した。シュウ酸との反応に加えて、水溶液中の OH⁻イオンはホールと反応し、O₂ を形成する $2\text{OH}^- + 2h \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① Y.Hirata, T.Hanada, N.Matsuanga, S.Sameshima, Synthesis of Nanometer-sized Ceria Particles by Alternating Current Electrolysis of Aqueous Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 102-108 (2011), 査読有.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.078
 - ② N.Matsunaga, K.Oshiro, Y.Hirata, Y.Fukuda, S.Sameshima, T.Yoshidome, T.Ishigaki, Structure and Photochemical Property of TiO₂-In₂O₃-SnO₂-Al₂O₃ Film Prepared by Electrolysis of Aqueous Solution, *Ceramic Transactions*, 219, 337-343 (2010), 査読有.
- 〔学会発表〕 (計 12 件)
- ① H.Shirasaka, T.Kisanuki, Y.Hirata, N.Matsunaga, Synthesis of Gadolinium-doped Ceria Nanoparticles by Electrolysis of Aqueous Solutions, The 28th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月 24 日、岡山コンベンションセンター
 - ② T.Sameshima, Y.Hirata, N.Matsunaga, S.Sameshima, Factors Affecting Formation of Ceria Nanoparticles by Alternating Current Electrolysis of Aqueous Solutions, The 28th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月 24 日、岡山コンベンションセンター
 - ③ 平田好洋、日置千代美、松永直樹、鮫島宗一郎、セリアナノ粒子の電解合成に及ぼす有機溶媒の影響、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2011 年 9 月 9 日、北海道大学
 - ④ 平田好洋、松永直樹、鮫島宗一郎、水溶液交流電解法による酸化ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会 2010 年セラミックス総合研究会、2010 年 9 月 3 日、北海道大学

- ⑤ Y.Hirata, D.Sugimoto, N.Matsunaga, S.Sameshima, Preparation of Metal Oxide Films on ITO Glass by Electrolysis of Aqueous Solutions, China-Japan-Korea 2010 Strategic Seminar on New Materials, 2010 年 8 月 26 日、Pinnacle Hotel, Huhhot, China
- ⑥ 平田好洋、花田貴明、松永直樹、鮫島宗一郎、水溶液の交流電解によるセリアナノ粒子の合成、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 24 日、東京農工大学
- ⑦ 大城啓悟、平田好洋、松永直樹、鮫島宗一郎、電解法で合成したアルミナ-ITO-チタニア系膜の光化学特性、第 48 回セラミックス基礎科学討論会、2010 年 1 月 12 日、沖縄コンベンションセンター。
- ⑧ T.Hanada, Y.Hirata, N.Matsuanga, S.Sameshima, Synthesis of Nanometer-sized Ceria Particles by Electrolysis of Aqueous Solution, The 26th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2009 年 11 月 24 日、つくば国際会議場
- ⑨ N.Matsunaga, K.Oshiro, Y.Hirata, Y.Fukuda, S.Sameshima, T.Ishigaki, Structure and Photochemical Property of TiO₂-In₂O₃-SnO₂-Al₂O₃ Film Prepared by Electrolysis of Aqueous Solution, The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials, 2009 年 9 月 7 日、Hotel Nikko Kurashiki
- ⑩ 平田好洋、松永直樹、村尾優、水溶液電解によるガドリニウム固溶セリア粉末の合成、第 16 回九州夏期セラミックス研究会、2009 年 8 月 26 日、宮崎観光ホテル
- ⑪ 大城啓悟、平田好洋、松永直樹、鮫島宗一郎、電解法で合成したアルミナ-ITO-チタニア系膜の光化学特性、第 16 回九州夏期セラミックス研究会、2009 年 8 月 26 日、宮崎観光ホテル
- ⑫ 花田貴明、平田好洋、松永直樹、鮫島宗一郎、交流場電解法を利用したセリアナノ粒子の合成、第 16 回九州夏期セラミックス研究会、2009 年 8 月 26 日、宮崎観光ホテル

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松永 直樹 (MATSUNAGA NAOKI)
鹿児島大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：40405543