

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01752

研究課題名(和文)陽極酸化において発現する貴金属元素の合金化・ナノ粒子担持挙動の解明と制御・応用

研究課題名(英文) Investigation on the formation behavior of noble metal alloy nanoparticles during anodization and its control and applications

研究代表者

土谷 博昭 (Hiroaki, Tsuchiya)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50432513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：電解液中で電極間に電圧を印加して金属を酸化させるアノード酸化では電解液組成や電圧の最適化により様々な金属表面に多孔質酸化被膜が形成する。本研究では水の光分解による水素生成効率向上に必要とされる、酸化チタン多孔質被膜への貴金属ナノ粒子担持を、貴金属を含むチタン合金のアノード酸化により多孔質被膜形成と同時に実現するための条件を明らかにすることを目的とした。添加量が多い場合、均一な多孔質被膜が形成しない一方、少ない場合には均一な被膜が形成するが、電圧が小さいとナノ粒子担持は見られなかった。電圧を大きくするとナノ粒子が担持した多孔質被膜が形成したことから貴金属量と電圧には最適値があることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は水の光分解による水素生成に用いる、貴金属ナノ粒子が担持した光触媒をチタン合金のアノード酸化によりナノ構造を有するTiO₂担体の形成とナノ粒子担持を同時に実現するための条件を見出したことは学術的に意義があるといえる。また研究代表者らが行ってきた一連のチタン合金の成果と併せると、チタンのアノード酸化における合金元素の役割を系統的に理解することができ、この点も当該分野の深化に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Anodization, the electrochemical oxidation of metal by applying voltage in electrolyte, forms porous oxide layers under the optimized electrolyte and voltage. This work aims at revealing the optimized anodization which can simultaneously realize the porous TiO₂ layer formation and the deposition of noble metal nanoparticles on the layer by anodizing Ti alloys containing noble metals as such structures are found to enhance the hydrogen evolution through the water splitting. When the amount of alloying elements is large, homogeneous porous layer was not grown. Although homogeneous porous layer was obtained when the amount is small, on the other hand, the deposition of nanoparticles was not confirmed at low applied voltage. However, the anodization of the Ti alloys at higher voltage led to the formation of homogeneous porous layer where nanoparticles were highly dispersed. These imply that the optimized amount of alloying element and anodization voltage are desired to achieve the process.

研究分野：材料電気化学

キーワード：アノード酸化 チタニア ナノチューブ 貴金属 ナノ粒子 自己組織化 チタン合金

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フッ化物を含む電解液中でのアノード酸化によりチタン、ジルコニウムやタングステンなど、アルミニウム以外のバルブ金属表面にも自己規則化多孔質酸化被膜が形成できる。なかでも酸化チタンが様々な応用が期待される機能性材料であることから特に注目を集めている。チタン表面に形成する多孔質酸化被膜は細孔間にギャップがあり、カーボンナノチューブが集積したような形態であることから、チタニア(TiO_2)ナノチューブと呼ばれる。チタニアナノチューブ研究の黎明期には形態制御に関する研究が大部分であったが、近年では水の光分解による水素生成や電池などエネルギー分野での応用が盛んに検討されている。このようなエネルギー関連分野での応用では反応効率を向上させるためチタニア表面に貴金属ナノ粒子の担持が行われる。チタニアナノチューブ表面にも光還元法や含浸法などが適用されているが、粒子が凝集するなど貴金属ナノ粒子を高分散担持することが困難であった。研究代表者らは貴金属ナノ粒子をチタニアナノチューブへ分散担持する手法として、貴金属元素を含むチタン合金のアノード酸化を考案し、金および白金を含むチタン合金のアノード酸化により金と白金が合金化したナノ粒子担持に成功したが、その形成条件の詳細については明らかではなかった。

2. 研究の目的

本研究では貴金属元素を共添加したチタン合金のアノード酸化により、チタニアナノチューブ形成と貴金属合金ナノ粒子担持を同時に実現するアノード酸化条件を明らかにすることを目的とした。またフッ化物を含むアノード酸化において課題として報告されることがある被膜の密着性についても、その改善法としてフッ化物を用いないアノード酸化による多孔質被膜形成条件を見出すことも目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合金試料の作製・準備

本研究では貴金属元素を含むチタン合金をアーク溶解もしくはマグネトロンスパッタリング法により作製した。アーク溶解では所定の組成になるようにチタンと貴金属元素を秤量し、アーク溶解装置を用いてチタン合金を得た。溶解・凝固を最低 8 回繰り返す、組成の均一化を図った。検討した貴金属元素は白金、金およびパラジウムであり、これらから 2 種類の元素をチタンに添加した。作製したチタン合金インゴットからマイクロカッターを用いて試験片を切り出した。一方、マグネトロンスパッタリング法ではチタンのターゲットを 150 W でスパッタリングして成膜した。貴金属元素添加はスパッタリングの際に上述した貴金属元素チップをチタンターゲット上に設置することによって行った。これまでの研究により、スパッタリングにより作製したチタンおよびチタン合金のアノード酸化において、試料に固溶した酸素がアノード酸化挙動に強く影響し、従来のナノチューブ状酸化被膜を形成しないことが明らかとなっており、その改善法としてスパッタリングによる成膜を行う前にプレスパッタリングを行うことを見出している。よって本研究においても、成膜前にプレスパッタリングを行った。

スパッタリング法により作製したチタン合金については、成膜ままの状態のアノード酸化実験に供した。一方、アーク溶解により溶製したチタン合金については、チタン合金インゴットからマイクロカッターにてディスク状に切り出し、表面をシリコンカーバイド耐水研磨紙、ダイヤモンドペースト、コロイダル懸濁液を用いて研磨を行い鏡面仕上げにした。その後、アセトン、メタノール、脱イオン水を用いて超音波洗浄を行った。

(2) アノード酸化実験

本研究ではアノード酸化に白金板を対極とした 2 電極電気化学セルを用いた。試料を設置した電気化学セルに 0.06M フッ化アンモニウムおよび 1.5 wt.% 水を含むエチレングリコール溶液を注ぎ入れ、印加電圧を 0 V から所定のアノード酸化電圧まで 1 V/s の掃引速度で増加させ、その後、その電圧で所定の時間保持した。これまでのアノード酸化によるチタニアナノチューブ形成において、酸化被膜/基板界面にフッ化物が濃縮して被膜の密着性を低下させるとの報告があるため、フッ化物を用いない新しいアノード酸化法の模索として濃硫酸中でのアノード酸化についても検討した。アノード酸化プロセスは上述したものと同様である。アノード酸化後には、試料を蒸留水またはエタノールで洗浄した。

(3) 酸化被膜の評価

形成したアノード酸化被膜の形態評価は FE-SEM による酸化被膜の表面、断面および底面観察により実施した。また一部の試料では AFM のコンタクトモードでの評価も行った。本研究ではアノード酸化被膜の特性評価として電気抵抗測定を行った。測定には直流四端子による極性反転法を採用し、反転回数は 20 回、印加電流は 100 μA とした。測定される値には試料の電気抵抗に加えてリード線やクリップなどの電気抵抗も含まれる。本測定系において、これらの抵抗は無視できる大きさではないため、研磨まま試料の抵抗値をアノード酸化被膜の測定値から差し引

いて評価した。

4. 研究成果

図1は貴金属元素を共添加したチタン合金を0.06Mフッ化アンモニウムおよび1.5 wt.%水を含むエチレングリコール溶液中でアノード酸化を行った際に得られた電流挙動を示している。図には比較のため、純チタンおよび1種類の貴金属元素を含むチタン合金の結果も併せて示している。図から明らかなように、アノード酸化中の電流は電圧掃引時には電圧の増加とともに単調に増大し、定電圧保持に切り替わった直後は急速に減少し、その後保持時間の経過とともに徐々に減衰する、チタニアナノチューブ形成時の典型的な挙動を示した。チタン合金への貴金属相添加量が0.2%までは添加した貴金属の種類や量によらず電流値はほぼ同程度であったが、それ以上の添加量では電流値は極端に大きな値を示した。

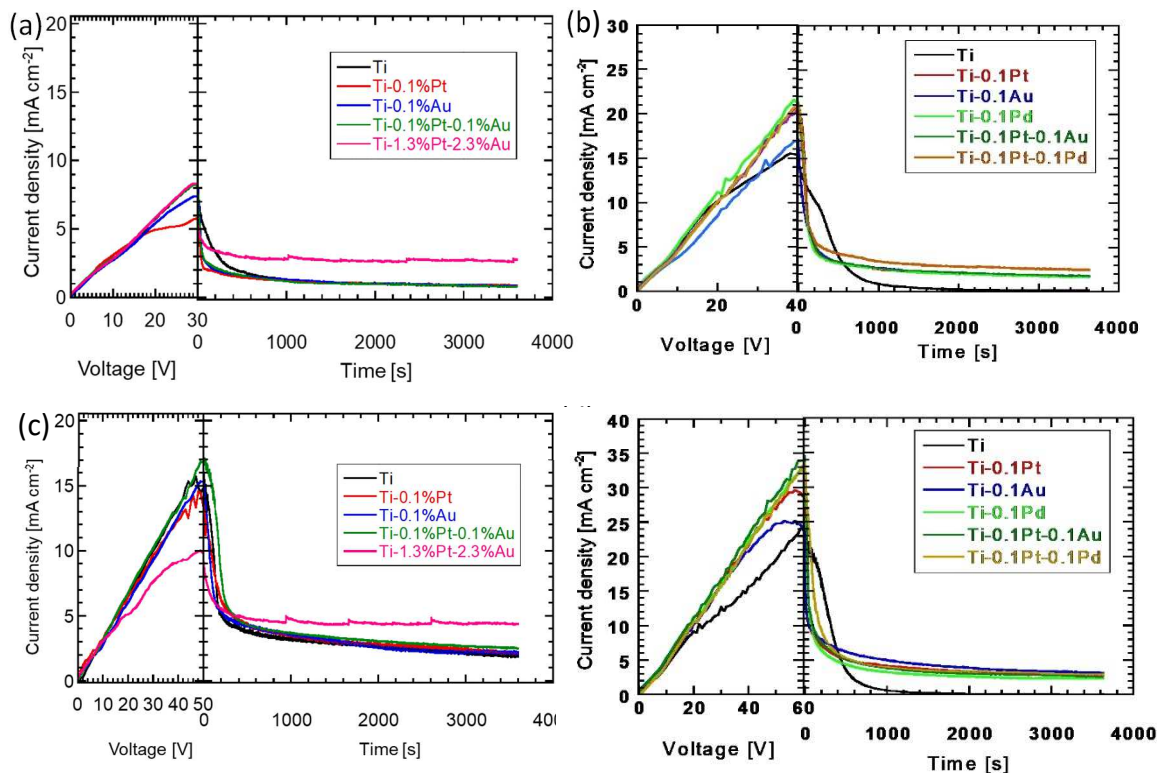


図1 フッ化物および水を含むエチレングリコール溶液中でのチタン合金のアノード酸化挙動; (a) 30 V, (b) 40 V, (c) 50 V, (d) 60 V.

図2にTi-1.3Pt-2.3Au合金を30Vでアノード酸化することにより形成した酸化被膜の表面像を示す。図から明らかなようにアノード酸化により形成した被膜上に貴金属元素からなるとされるナノ粒子の担持が確認できたが、形成した酸化被膜の形状はナノチューブ状ではなかった。一方、Ti-1.3Pt-2.3Au合金より貴金属添加量の少ないTi-0.1Pt-0.1Au合金では図3に示すようにナノチューブ状の酸化被膜は形成したが、ナノ粒子担持は見られなかった。すなわちTi-1.3Pt-2.3Au合金においてナノチューブ状酸化被膜が形成しなかった理由として、貴金属元素の添加量が多すぎたためナノ粒子上で酸素発生などの酸化反応が生じることにより安定なナノチューブ成長に至らなかったと考えられる。Ti-1.3Pt-2.3Au合金以外の、貴金属元素の添加量が少ない合金ではナノ粒子の担持が生じるほどの速度で酸化が進行しなかったと考えられる。アノード酸化電圧が40Vでは30Vの時と同様にチタニアナノチューブの形成は見られたが、ナノ粒子の担持は起こらなかった。アノード酸化電圧が50V、60Vでは貴金属元素を単独添加したチタン合金ではナノ粒子の担持は見られなかったが、共添加したTi-0.1Pt-0.1Au合金やTi-0.1Pt-0.1Pd合金において図4に示した断面像から分かるようにナノ粒子の担持が見られた。しかしながら形成したナノチューブ状被膜の形態は

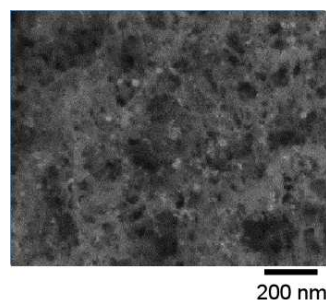


図2 Ti-1.3Pt-2.3Au合金を30Vで形成した酸化被膜の表面像。

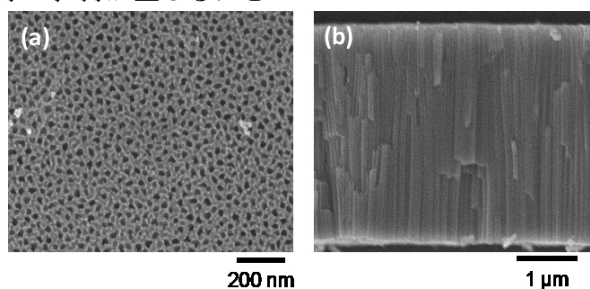


図3 Ti-0.1Pt-0.1Au合金を30Vで形成した酸化被膜。

図3に示したTi-0.1Pt-0.1Au合金に見られるような、典型的なチタニアナノチューブ被膜とは異なり、ナノチューブがwavyな構造となっていた。純チタンを用いたアノード酸化では基板性状が形成するアノード酸化被膜の形態に影響することを見出していることから、チタン合金の熱処理を行った。しかしながら、このような乱れたナノチューブ被膜が見られたことから貴金属ナノ粒子上での酸化反応の影響であると考えられる。

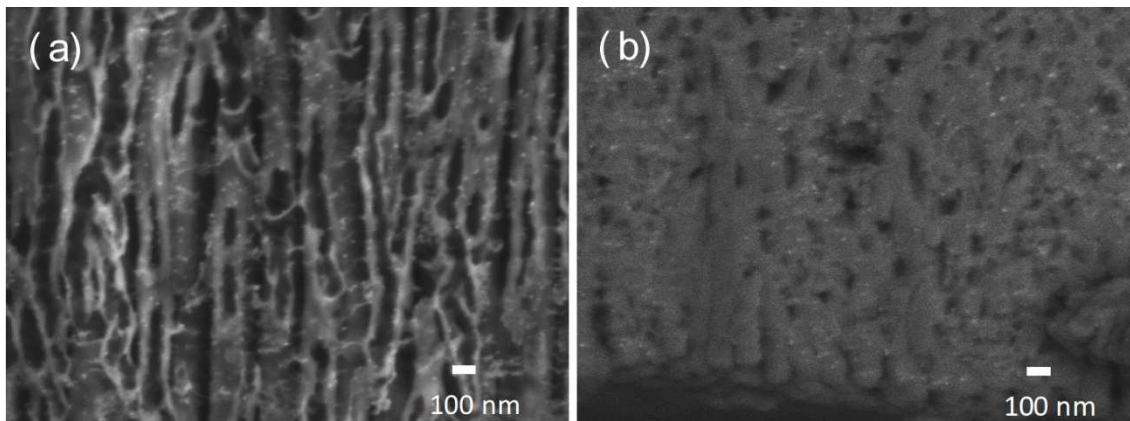


図4 (a)Ti-0.1Pt-0.1Au合金および(b)Ti-0.1Pt-0.1Pd合金を60 Vで形成した酸化被膜。

本研究ではフッ化物を用いない電解液でのアノード酸化についても検討した。図5(a)には290 Kの濃硫酸中で行ったアノード酸化の際に得られた電流-時間曲線を示している。図から分かるように、アノード酸化電圧によらず電流は定電圧保持後に急激に減少し、その後、若干増加したのちに定常値に収束した。20 Vでのアノード酸化の表面像を図5(b)および5(c)に示す。5(b)は溶液浸漬部であり、5(c)は溶液に未浸漬部の結果である。図から明らかなように浸漬部と未浸漬部において被膜形態が異なり、浸漬部ではバリア型、未浸漬部ではポーラス型となった。一方、50 Vではポーラス構造は確認できなかった。溶液の温度がアノード酸化に及ぼす影響を検討するため溶液温度を383 Kに挙げてアノード酸化を実施した。その結果、未浸漬部では図5(d)に示すように290 Kの時よりも明瞭なポーラス構造が確認できる。このように見浸漬部にポーラス構造が形成した要因として、液面上方に形成されるメニスカス部では皮膜成長に十分な酸素源が確保されるため、酸化被膜の形成・成長と溶解のバランスが取れポーラス構造が形成したと考えられる。この結果より、本研究でメニスカス部に形成された状況を模擬することで浸漬部でもポーラス構造を形成できることが示唆された。

アノード酸化被膜の基本的な物性である電気抵抗について評価した結果、チタンを硫酸ナトリウム水溶液中でアノード酸化するとアノード酸化電圧の増加に伴ってアノード酸化被膜は非晶質から結晶質へと変化する傾向があり、電気抵抗は減少した。シュウ酸水溶液中で形成したアノード酸化被膜も同様に結晶化が見られたが、硫酸ナトリウム水溶液被膜と比較して電気抵抗が大きかったことから、電解液に由来するアノード酸化被膜構造の違いが電気抵抗に影響することが明らかとなった。

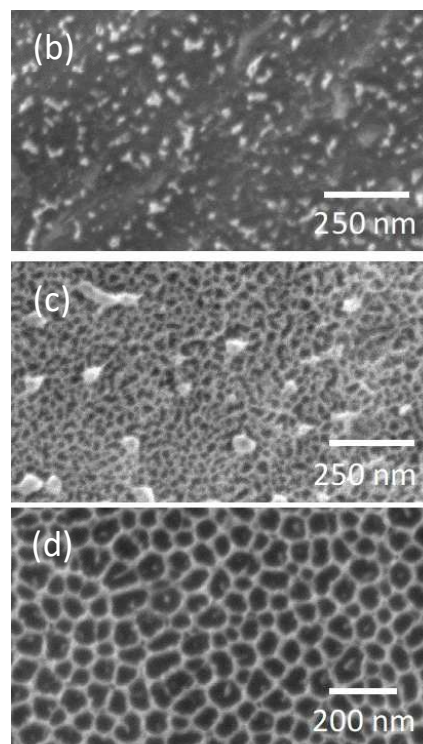
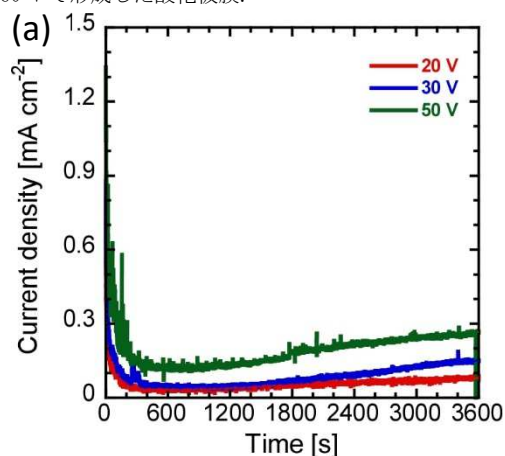


図5 290 Kの濃硫酸中で純Tiを20 Vでアノード酸化；(a)電流挙動、(b)浸漬部表面、(c)未浸漬部表面、(d)383 K、20 Vでアノード酸化した表面。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 土谷博昭 | 4. 巻 68 |
| 2. 論文標題 チタン・チタン合金のアノード酸化によるTiO ₂ ナノチューブ形成 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 チタン | 6. 最初と最後の頁 226-232 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 6件/うち国際学会 3件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 土谷博昭 |
| 2. 発表標題 アノード酸化 - 被膜形態・成長に及ぼす基板性状の影響 - |
| 3. 学会等名 腐食防食学会 関西支部 新進気鋭セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 土谷博昭 |
| 2. 発表標題 チタン合金のアノード酸化を基軸とした チタニアナノチューブ光触媒 |
| 3. 学会等名 第36回ARS富山コンファレンス（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 土谷博昭、大谷優紀、西山康之、藤本慎司 |
| 2. 発表標題 Ti合金のアノード酸化に基づく 貴金属担持チタニアナノチューブ創成 |
| 3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroaki Tsuchiya, Yuka Kamimura, Junji Nakata, Shinji Fujimoto |
| 2. 発表標題 Growth of TiO ₂ nanotubes on heat-treated Ti substrates |
| 3. 学会等名 3rd International Symposium on Anodizing Science and Technology (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroaki Tsuchiya, Patrik Schmuki, Ning Liu, Marco Altomare |
| 2. 発表標題 TiO ₂ Nanotube Arrays: Photoelectrochemical and Photocatalytical Applications |
| 3. 学会等名 235th Annual Meeting of the Electrochemical Society (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 土谷博昭 |
| 2. 発表標題 チタンのアノード酸化の基礎 |
| 3. 学会等名 (一社)表面技術協会・ARS第102回チュートリアル例会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 土谷博昭、林田将汰、大谷優紀、藤本慎司 |
| 2. 発表標題 スパッタリングにより作製したチタンおよびチタン合金薄膜のアノード酸化挙動と被膜形態 |
| 3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期(第163回)講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 H. Tsuchiya, S. Fujimoto |
| 2. 発表標題 Growth of Anodic Nanotubular Oxides:The Influence of Substrate |
| 3. 学会等名 AiMES 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|--------------------------------------|----|
| 研究分担者 | 藤本 慎司 (Fujimoto Shinji) (70199371) | 大阪大学・工学研究科・教授 (14401) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|