

令和元年6月14日現在

機関番号：35406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06780

研究課題名(和文)チタンのマイクロ・ナノ微細突起物を利用した光触媒電極による水素生成の効率化

研究課題名(英文) Enhancement of hydrogen generation by using photo-catalytic-electrode of titanium oxide formed on micro- and nano-protrusions

研究代表者

中佐 啓治郎 (NAKASA, Keijiro)

広島国際学院大学・工学部・研究員

研究者番号：80034370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：各種のチタンおよびチタン合金をアルゴンイオンによりスパッタエッチングし、表面に微細な突起物を形成させた。これらの試料を、高温大気中あるいは酸素プラズマ中で酸化させ、突起物表面に酸化チタン層を形成させた。これらの突起物試料を陽極、白金板を陰極として純水中に置き、人工太陽光を照射し突起物試料の光触媒反応を調べた。その結果、工業用純チタンのスパッタエッチングにより作製した微細突起物試料は、突起物のない平坦試料に比べて、水素生成電流はやや大きい程度であるが、可視光線に対する水素生成電流がかなり大きいことが分かった。この理由は、主として、微細突起物試料の可視光線吸収率が大きいと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー・環境問題を解決するため、クリーンで枯渇しない太陽エネルギーの利用が期待されているが、その手段の一つに、光触媒を用いた水からの水素の製造がある。本研究では、耐海水性に優れたチタン・チタン合金の上に、ミクロン・ナノサイズの酸化チタン微細突起物を形成した。実験の結果、それらの微細突起物は太陽光の大部分を吸収し、光触媒反応により水あるいは海水を水素と酸素に分離できること、とくに可視光領域での水素生成効率が高いことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Argon ion sputter etching was applied to titanium and titanium alloys to form fine protrusions. These samples were heated in air or exposed in oxygen plasma to form titanium oxide on the protrusions. The photo-catalytic reaction was investigated on the protrusion samples in pure water and in 3% saline water using a counter electrode of platinum plate under the irradiation of artificial sunlight. The titanium oxide formed on fine protrusions of the commercially pure titanium showed a little larger hydrogen generation current density than that of the flat specimen without protrusions, and showed much larger hydrogen current density under visible light irradiation. The reason will be attributed mainly to a higher visible light absorptance of fine protrusions than that of the flat surface.

研究分野：機能・構造材料

キーワード：光触媒電極 水素 ナノ材料 酸化チタン 突起物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー・環境問題解決の観点から、クリーンで枯渇しない太陽エネルギーを有効に利用するための試みが数多くなされている。太陽光発電がその主なものであるが、光触媒を用いて地球上に豊富に存在する海水、河川水を分解して水素を製造し、これを貯蔵あるいは運搬することもその一つである。申請者はすでに、金属のスパッタエッチングで形成される微細突起物が、可視光線・近赤外線を効率よく吸収することを明らかにしており、光触媒に優れた酸化チタン微細突起物を光触媒電極に応用し、水素製造効率を高めることができれば、その意義は大きいと考えた。

### 2. 研究の目的

(1) 耐海水性に優れたチタン・チタン合金の表面に、太陽光吸収特性を高めるためのミクロン・ナノサイズの微細突起物を形成し、その上に優れた光触媒特性を示す酸化チタン層を形成する。突起物の形成は、光触媒面積の増大をはかるためにも有効と思われる。これらの目的を実現するため、種々のチタン系材料について、微細突起物を得るためのスパッタエッチング方法を検討し、突起物への酸化チタン層の形成および酸化チタン薄膜のコーティングを試みる。

(2) 作製した種々の微細突起物について、人工太陽光を照射したときの光触媒による水素生成能力を評価し、微細突起物の形状・成分の改善をはかる。

### 3. 研究の方法

(1) 微細突起物の形状・寸法・分布に及ぼす合金元素・不純物の影響を明らかにするため、まず、工業用純チタン (JIS: TP340、TP550) および各種のチタン合金 (Ti-0.2Pd、Ti-6Al-4V、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-45Nb、Ti-5Nb、Ti-15Mo、Ti-7.5Mo 合金など) の試料 (20mm×20mm、厚さ 1mm) をステンレス鋼 (SUS304) のカソード円板上に置き、アルゴンプラズマを用いてスパッタエッチングを行った。また、工業用純チタン試料をタングステン (W)、バナジウム (V)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo) のカソード円板上に置いてスパッタエッチングを行い、どのような形状・寸法のナノ突起物が形成されるかを調べた。

(2) つぎの方法により、突起物試料の表面に酸化チタン層を形成させた。大気中高温加熱、酸素プラズマ中でのスパッタエッチング、酸化チタン薄膜のスパッタコーティング、プラズマ窒化により窒素を固溶させたのちの大気中酸化、である。

(3) 突起物試料を陽極 (酸素発生側)、白金あるいは酸化第一銅板を陰極 (水素発生側) とする電気回路を作製し、これらを純水あるいは 3% 食塩水中に置いて人工太陽光を照射し、電流 (単位時間当たりの水素発生量に相当する) を測定した。

### 4. 研究成果

(1) 図 1(a) は、工業用純チタン TP340 を SUS304 円板上に置いて、250W で 7.2ks スパッタエッチングしたときの走査電子顕微鏡 (SEM) 観察像である。この図に示すように、直径が 3 $\mu$ m 以下の突起物の集合体が形成される。本研究の結果、突起物形成の原因は、スパッタエッチングによって発生する高温と高い空孔密度および高い温度勾配・空孔密度勾配のもとで試料中に 0.11% 含まれている酸素が試料表面に移動し、素地のチタンと結合して酸化チタンとしてピラー状に析出し、これらが突起物形成の起点となるためであることが明らかになった。なお、酸素を 0.031% しか含まない 99.9% 高純度純チタンでは突起物ができないが、これは突起物を形成する起点がないことに対応する。つぎに、TP340 試料を W 板上に置いて 250W で 7.2ks スパッタエッチングしたときの SEM 像を図 1(b) に示す。非常に微細なリッジ状のナノ突起物が形成されている。これは、W 板から純チタン試料上に飛来して付着した W 粒子がクラスタを形成し、マスクの役割をはたすためである。なお、試料を、Nb および Mo 板上に置いてスパッタエッチングしても、同様の微細突起物が形成される。

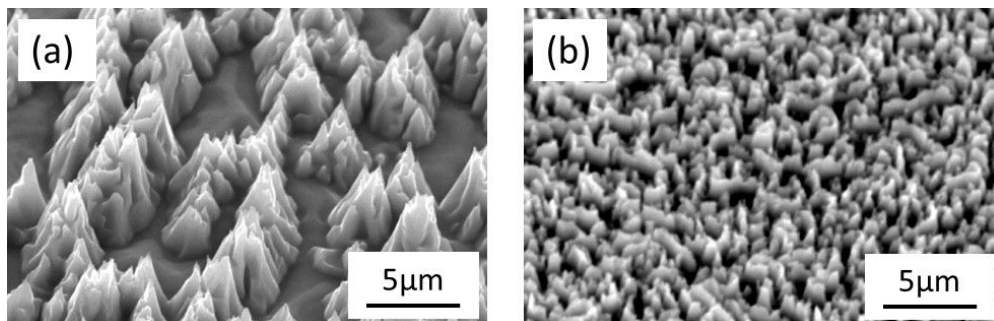


図 1 工業用純チタン試験片を SUS304 板上に置いてスパッタエッチングしたとき (a) および W 板上に置いてスパッタエッチングしたとき (b) に形成される微細突起物

(2) 図2は、各種の突起物試料の可視光線吸収率を測定した結果である。この図によると、まず、突起物のない受入れのままのTP340試料の光吸収率は75~81%である。TP340試料をSUS304円板上でスパッタエッチングした試料(図1(a)参照:円錐状突起物が形成)の光吸収率は82~86%と増えているが、増加の量は多くない。また、試料を923Kの大気中で加熱酸化させると、突起物試料および平坦試料ともに、光吸収率が增加する。たとえば3.6ksの加熱では、平坦試料で平均83%、突起物試料で平均88%となるが、酸化時間が3.6ks以上になると、平坦試料の光吸収率は突起物試料のそれに近くなる。これは、長時間の酸化によって、突起物の形状が変化すると同時に、平坦試料の表面の粗さが増すためであると考えられる。X線回折ピークの分析結果によると、973Kの大気中加熱により、表面に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)のルチルが形成される。

つぎに、TP340試料をW板上に置いてスパッタエッチングした試料(図1(b)参照)の光吸収率は非常に大きく、97%以上になっている。また、この試料を大気中で酸化させると光吸収率はさらに増加する。

(3) 大気中で加熱酸化した種々のチタン系突起物試料または平坦試料を純水中に置き、酸化試料を陽極、白金板を陰極として、人工太陽光を照射して光触媒反応による純水の分解実験を行った。図3は、973Kで3.6ks大気中加熱酸化したTP340試料の照射時間と陰極電流密度(水素発生量に対応する)の関係を示すものである。両試料ともに、太陽光の照射直後は電流密度が大きいですが、短時間のうちに急速に減少して一定の値に飽和する。これは、表面の光触媒反応によって発生した酸素が試料表面に吸着して有効表面積を減少させるためと思われる。この飽和電流密度の大きさは、平坦試料よりも突起物試料のほうが大きい。しかし、その増加量は大幅なものではない。その理由は、平坦試料でも長時間の大気中酸化により表面が粗くなり、光吸収効果が大きくなることに対応していると考えられる。

なお、この図には、電流が一定の値に飽和したのち、紫外線透過防止フィルム(400nm以下の波長の紫外線を99%カット)を用いて紫外線を遮断し、可視光線に対する水素生成電流密度を比べた結果も示してある。それによると、突起物試料のほうが平坦試料よりも電流密度がかなり大きい。酸化時間を3.6ks以上に増加させた場合でも同じであり、突起物試料と平坦試料の光吸収率があまり変わらない場合にも、突起物試料の可視光線による電流密度が大きい。この原因は現在検討中であるが、スパッタエッチングの過程で、大きな温度勾配および空孔密度勾配のもとで、内部から不純物が表面近傍に移動してきて酸化チタン中に固溶し、バンドギャップを減少させたことが考えられる。

つぎに、図4は、973Kで4.8ks大気中加熱酸化させた突起物試料について、人工太陽光を3回繰返し照射したときの電流密度の変化を示す結果である。照射を繰返すと、最大電流密度は

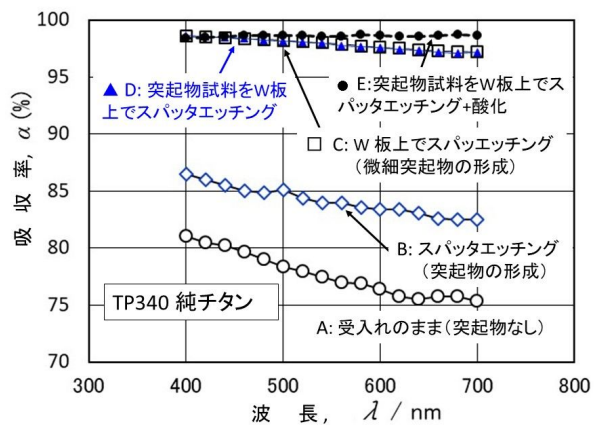


図2 各種突起物の光吸収率

平坦試料の表面の粗さが増すためであると考えられる。X線回折ピークの分析結果によると、973Kの大気中加熱により、表面に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)のルチルが形成される。

つぎに、TP340試料をW板上に置いてスパッタエッチングした試料(図1(b)参照)の光吸収率は非常に大きく、97%以上になっている。また、この試料を大気中で酸化させると光吸収率はさらに増加する。

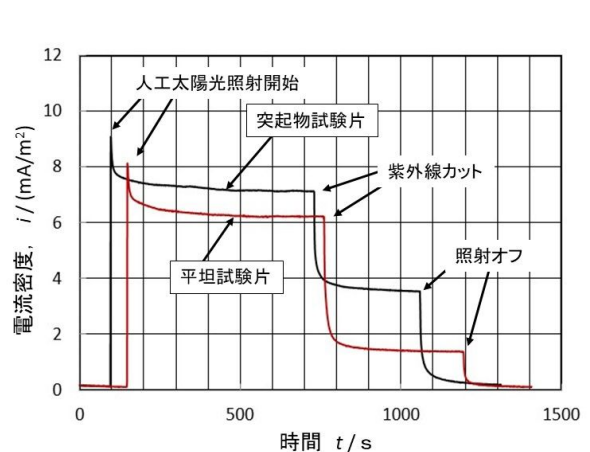


図3 照射時間と電流密度の関係

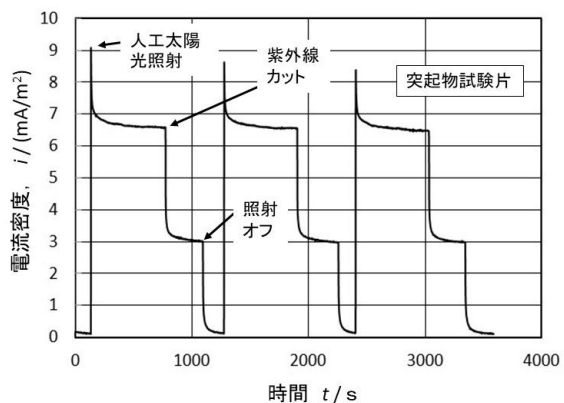


図4 繰返し照射による電流密度の変化

やや低下するが、飽和電流密度および可視光線に対する電流密度はほぼ同じである。このように、繰返し照射によって水素生成能力は劣化しない。

なお、詳細は省略するが、Ti-0.2Pd、Ti-6Al-4V、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn、Ti-Nb、Ti-Mo 合金などのスパッタエッチングと大気中加熱酸化、純チタン試料をW、V、Ta、Nb、Mo 円板上に置いてスパッタエッチングすることにより形成したナノ突起物の大気中加熱酸化、TP340 試料の酸素プラズマ中でのスパッタエッチング、SUS316 ステンレス鋼のスパッタエッチングにより形成した微細突起物への酸化チタン薄膜のスパッタコーティング、プラズマ窒化により窒素を固溶させたTP340 チタン突起物の大気中酸化、を行ったのちの光触媒電流密度は、実験の範囲内では、いずれもTP340 およびTP550 微細突起物の大気中加熱酸化ののちの電流密度(図3 など)を上回ることはなかった。これは、Al、V、Nb などの合金元素あるいはW、V などの付着原子の酸化物が光触媒反応を阻害したか、酸化チタン中に含まれる合金元素が電子のトラップサイトとなったためと思われる。

(4) 高価な白金電極の代わりに、無酸素銅の大気中加熱により作製した酸化第一銅電極(p型半導体)を用いて水素生成実験を行った。その結果、p-n 接合により、白金電極を用いた場合の1/4 程度の水素生成電流が得られた。また、純水ではなく3%食塩水(海水を模擬)を用いると、同じ人工太陽光照射条件でも、電流密度が約5 倍に増えることが分かった。しかし、本研究で得られた突起物試料の水素生成能力は、これまでに報告されているような複雑で高価なプロセスを用いて製造される多層ナノチューブ光触媒あるいは助触媒担持ナノ粒子光触媒などの水素生成能力に比べ、かなり小さい。スパッタエッチングにより製造した微細突起物を用いる光触媒は、安価で酸素と水素の分離が容易であるという特徴があるが、今後、いかにして純チタン突起物をさらに微細化し、成分制御により電流密度を大きくするかが課題である。

なお、本研究の結果、微細突起物の酸化チタン層は、可視光線に対する光触媒効果が大きいことが分かったが、この微細突起物は超親水性をもち、グリップ特性にも優れている。これらの特性は、紫外線の少ない室内において汚染防止、殺菌を必要とするグリップ器具などの表面に利用できる可能性がある。

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計2件)

Keiji Nakasa, Akihiro Yamamoto, Takashi Kubo, Rongguang Wang, Tsunetaka Sumomogi, Formation of Multiscale Protrusions on Commercially Pure Titanium and Stainless Steel by Two-Stage Sputter Etching Using Different Cathode Disks, Materials Transactions, 査読有, Vol. 59, 2018, 1198-1205.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2018025>

中佐啓治郎、山本旭宏、久保 隆、王 栄光、李木経孝、工業用純チタンのスパッタエッチングによる微細突起物の形成、日本金属学会誌、査読有、81 巻、2017、211-220.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2320/jinstmet.J2016064>

### 〔その他〕

ホームページ等 URL: <http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名: 久保 隆

ローマ字氏名: (KUBO, takashi)

所属研究機関名: 広島国際学院大学

部局名: 工学部

職名: 講師

研究者番号(8桁): 60309622

### (2)研究協力者

研究協力者氏名: 山本 旭宏

ローマ字氏名: (YAMAMOTO, akihiro)