

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20613008

研究課題名 (和文) 貴金属使用削減に向けた電極構造デザインと反応特性評価

研究課題名 (英文) Design of functional electrode structures and their characterization towards reduction of supported noble metals

研究代表者

藤本 慎司 (FUJIMOTO SHINJI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：70199371

研究成果の概要 (和文)：

本研究ではフッ化物を含む溶液中での陽極酸化により様々な長さや径を有する TiO₂ ナノチューブ層を作製し、作製したナノチューブ層へ貴金属ナノ粒子を担持し特性評価を行った。その結果、ごく微量の白金ナノ粒子を酸化チタンナノチューブ層へ分散担持することによりメタノール電解酸化能が向上することが明らかとなった。また銀ナノ粒子を担持することにより酸化チタン層へのルテニウム色素の吸着量が少ない場合でも光電流を増加させることができることが分かった。

研究成果の概要 (英文)：

In the present work we fabricated TiO₂ nanotube arrays with a wide range of diameters and lengths by anodization in fluoride containing electrolytes, deposited nanoparticles of various noble metals on the TiO₂ nanotube arrays and characterized their properties. It becomes clear that the highly dispersed platinum nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays can improve the electro-oxidation of methanol. The dispersion of Ag nanoparticles enhances photo-induced current even in case the amount of ruthenium dye adsorbed on nanotube arrays is small.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：電極触媒、アノード酸化、ポーラス酸化物、電気化学、酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

白金、パラジウム、ルテニウムなどの白金族触媒は、各種触媒として様々な工業分野で不可欠な元素であり、その需要はますます増加しつつある。しかし、たとえば白金はその産出量が全世界で年間 200t 程度しかない希少元素で、さらに歴史的に投資・投機の対象

となっているために需給バランスが不安定で、さらに可採埋蔵量も必ずしも豊富でないため、近い将来における資源の枯渇が最も懸念されている元素のひとつである。一方、白金族金属・合金の需要は、従来からの宝飾品、各種化学工業における反応触媒、自動車排ガス処理触媒に加え、近年開発が急速に進んで

いる固体高分子型燃料電池の電極触媒として不可欠であり、今後その用途はますます増えると予想され、様々な分野での白金族元素の使用量削減、他元素への代替への取組みが急務となっている。

2. 研究の目的

陽極酸化による規則化ナノポーラス酸化物層形成に関する研究はアルミニウムとその合金を中心に古くから研究がなされているが、その他のバルブ金属では緻密で平らなバリア層が形成する、もしくは絶縁破壊によるランダムなマクロ孔が形成するのみであった。1999年にZwillingらがフッ化水素を含むクロム酸水溶液中でチタンおよびチタン合金を陽極酸化することによりポーラス酸化物層が形成することを報告した。研究代表者らを含む研究グループにおいてもフッ化物を含む溶液中で陽極酸化を行うことにより様々なバルブ金属・合金表面にもポーラス酸化物層・酸化物ナノチューブ層が形成することができることを報告してきた。特に酸化チタンに関しては、陽極酸化に用いる電解液のpH制御により電解液による酸化チタンの溶解を抑え高アスペクト比のTiO₂ナノチューブ層が、さらに電解液に有機溶媒を用いることによりチューブ内の拡散を制御しさらに高アスペクト比のTiO₂ナノチューブ層が形成することを世界に先駆けて見出してきた。上述の背景をふまえ、本研究では電気化学反応場における白金族触媒の使用量低減を目指し、触媒担体への微粒子分散、担体の触媒作用との相乗効果による反応効率の向上を目的とし、微細なポーラス構造を有するTiO₂上への白金族元素の分散技術の確立とその反応効率の評価を行う。

3. 研究の方法

3.1 陽極酸化によるTiO₂ナノチューブの作製

供試材には純チタン板(純度 99.5%)を用いた。鏡面仕上げを施した試料をアセトン、イソプロパノール、メタノールの順に超音波洗浄し、陽極酸化実験に供した。陽極酸化は、0Vから所定の陽極酸化電圧まで1V/sの速度で電圧を増加させ、陽極酸化電圧に達すると直ちに定電圧分極に切り替えて陽極酸化を行った。陽極酸化に用いた電解液は極微量のフッ化水素を含む硫酸水溶液、フッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液、ごく微量の水、フッ化アンモニウムを含むエチレングリコール溶液を用いた。陽極酸化後の試料表面は水溶液中で作製した試料に関しては脱イオン水で、エチレングリコール中で作製したものはエタノールを用いて洗浄した。作製した試料の観察には電界放射形走査電子顕微鏡を用いた。

3.2 陽極酸化TiO₂ナノチューブ層の熱処理による結晶化

陽極酸化により形成されるTiO₂ナノチューブ層はアモルファスであることが知られている。そのため本研究では、作製したTiO₂ナノチューブ層は450°Cで3時間熱処理を施すことによりアナターゼへと変態させたものも実験に用いた。なお熱処理により試料表面の形態は変化しないことは確認している。

3.3 TiO₂ナノチューブ層上への貴金属ナノ粒子担持

本研究では光析出法及び酸化還元法を用いて、銀、白金ならびにパラジウム・ナノ粒子の析出を検討した。

3.3.1 光析出法

試料には3.1で作製したものおよび3.2に示したようにその後熱処理を施したものをを用いた。パラジウム析出は塩化パラジウム、塩酸、メタノール混合溶液中に試料を浸漬し、所定の時間紫外光を試料表面に照射することにより行った。一方、銀ナノ粒子担持は、試料を硝酸銀水溶液に所定の時間浸漬した後、脱イオン水で洗浄し、大気中で乾燥させ、その後、試料表面に所定の時間紫外線を照射することにより行った。

3.3.2 還元析出法

Pd析出には希薄塩酸水溶液に塩化スズもしくは塩化パラジウムを加えたものをを用いた。3.1で作製した試料もしくは3.2で熱処理を施した試料を塩化スズを含む塩酸水溶液に浸漬させたのち、塩化パラジウムを含む塩酸水溶液に浸漬することによりパラジウム・ナノ粒子担持を行った。白金ナノ粒子担持も同様に行った。

3.4 増感色素を吸着したTiO₂ナノチューブ電極の光電流測定

3.3.1に示した手順にて銀ナノ粒子を担持した試料をN3色素(cis-dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II))溶液に所定時間浸漬させN3色素を吸着させた。なお化学吸着していないN3色素を取り除くために、浸漬終了後、試料を脱水エタノールで洗浄した。

光電流測定には3電極セルを使用し、対極には白金線、参照電極にはAg/AgCl(3.3M KCl)を、光源にはXeランプを用いた。3.4にて色素を吸着させた試料を3電極セルに取り付けた後にアセトニトリルを用いて調整したKI/I₂溶液をセルに入れ、500 mVに分極し波長500~800 nmの範囲で10 nmごとに光照射を行い、それによって生じる電流変化を光電流として測定した。

3. 5 電解酸化特性評価

TiO₂ ナノチューブ層の電極材料としての特性を評価するために、メタノールの電解酸化挙動をサイクリックボルタンメトリー法により検討した。パラジウムナノ粒子を担持した TiO₂ ナノチューブ層を脱気した硫酸・メタノール混合溶液に浸漬し、挿引速度 0.05 V/s で -0.1 V からアノード方向に 0.8 V まで挿引後、再びカソード方向に -0.1 V まで挿引した。その際に生じる電流変化を記録した。

4. 研究成果

4. 1 増感色素を吸着した TiO₂ ナノチューブ層の光電流挙動に及ぼす銀ナノ粒子担持

TiO₂ ナノチューブ層へ銀ナノ粒子を担持する条件を確立するために硝酸銀水溶液への浸漬時間とその後の紫外線照射時間について検討した。担持の担体としてフッ化水素を含む硫酸水溶液において 20 V で陽極酸化することにより形成する、径が約 100 nm、長さが約 500 nm の TiO₂ ナノチューブ層を用いた。熱処理を施さず、アモルファスのまま TiO₂ ナノチューブ層を用いた場合、30 分硝酸銀水溶液へ浸漬後、3 時間紫外線を照射することにより直径 10 nm 程度の銀ナノ粒子が担持した。浸漬時間を 1 時間、3 時間に変化した後に紫外線照射を行った場合、浸漬時間が 1 時間の場合には浸漬時間が 30 分の場合と同様に紫外線照射時間が 3 時間の場合にのみ銀ナノ粒子が分散担持した。一方、浸漬時間が 3 時間の場合には紫外線照射時間が 30 分でも銀ナノ粒子が担持した。また紫外線照射時間が長くなると、担持する銀ナノ粒子のサイズが増大した。担持に用いる TiO₂ ナノチューブ層を 450°C、または 550°C で 3 時間熱処理を行うことにより、アモルファスからアナターゼ、またはアナターゼとルチルが混在したものへ変態させ銀ナノ粒子担持を行った場合、担持する銀ナノ粒子のサイズはアモルファスの場合より増大した。また銀ナノ粒子担持を行った TiO₂ ナノチューブ層の断面 SEM・TEM 観察より担持した銀ナノ粒子はナノチューブ内部や外壁面にも銀ナノ粒子が担持していることが確認された。銀ナノ粒子担持に及ぼす TiO₂ ナノチューブ層の形態の影響について検討した。TiO₂ ナノチューブ層の径や長さは陽極電圧に依存して変化することが知られており、本研究では 5 V で陽極酸化をすることにより形成する、径が約 25 nm、長さが約 100 nm の TiO₂ ナノチューブ層上へ銀ナノ粒子担持を検討した。その結果、ナノチューブ径が小さい場合、ナノチューブ内部や外壁面に担持する銀ナノ粒子よりもナノチューブ層表面への担持が多く見られた。

次に、色素を吸着させた TiO₂ ナノチューブ層の光電流測定を行った。予備実験として様々な陽極酸化電圧にて作製した後熱処理を施した、様々な形態を有する TiO₂ ナノチューブ層に N3 色素を吸着させ光電流測定を行った。検討した陽極酸化電圧は 5 V から 20 V、N3 色素溶液への浸漬時間は 12 時間とした。得られた光電流値は作製した陽極酸化電圧の増加、すなわち TiO₂ ナノチューブ層の厚さとともに増大した。そこで陽極酸化電圧 20 V で作製した TiO₂ ナノチューブ層を用いて銀ナノ粒子担持の影響を調査した。銀ナノ粒子を担持した TiO₂ ナノチューブ層を担持なし試料と同様に N3 色素溶液に 12 時間浸漬し光電流測定を行った結果、TiO₂ ナノチューブ層へ銀ナノ粒子を担持することにより光電流値は増加した。しかしながら銀ナノ粒子担持の効果は大きくなかったため、試料を N3 色素溶液に浸漬中に担持した銀ナノ粒子が溶解したと考え、N3 色素溶液への浸漬時間の影響について検討した。銀ナノ粒子を担持した TiO₂ ナノチューブ層を N3 溶液に所定の時間浸漬し、その後光電流測定を行った。同様の実験を銀ナノ粒子を担持していない TiO₂ ナノチューブ層でも行い、銀ナノ粒子担持ありとなしの試料で測定される光電流値の差を求め、光電流値に及ぼす銀ナノ粒子担持効果を検討した。N3 色素溶液に 12 時間浸漬した試料が最も大きな光電流を示したが、1 時間 N3 色素溶液に浸漬した試料が最も銀ナノ粒子担持の効果が高かった。N3 色素溶液への浸漬時間が増加するとともに TiO₂ 表面に吸着する N3 色素量が増加することが知られている。従って、本研究の結果より、TiO₂ ナノチューブ層表面へ銀ナノ粒子を担持することにより色素増感太陽電池に使用する N3 色素の量を低減できる可能性が示唆された。

4.2 貴金属ナノ粒子を担持した TiO₂ ナノチューブ層によるメタノールの電解酸化挙動

本研究ではパラジウム・ナノ粒子を TiO₂ ナノチューブ層へ担持するために還元析出法および光析出法を検討した。還元析出法では塩化スズを含む希薄塩酸水溶液に陽極酸化により形成した TiO₂ ナノチューブ層を浸漬させた後に塩化パラジウムを含む希薄塩酸水溶液に浸漬させることによりパラジウム・ナノ粒子の担持を行った。フッ化物を含む硫酸水溶液において 20 V で陽極酸化することにより作製した径が約 100 nm、長さが約 500 nm の TiO₂ ナノチューブ層を用い、各溶液への浸漬時間、および溶液に含まれる塩化スズ、塩化パラジウムの濃度を変化させて実験を行った。塩化スズ濃度を 0.1M、塩化パラジウム濃度を 0.5mM にして担持を行った際には、各溶液への浸漬時間が短い場合には TiO₂ ナノチューブ層へのパラジウム・ナノ粒

子の担持は確認できなかったが、浸漬時間の増加により TiO_2 ナノチューブ層へのパラジウム・ナノ粒子が担持された。しかしながら、その担持量は少なかった。そこで塩化スズ、塩化パラジウム濃度を増加させて実験を行った。その際の塩化スズ水溶液、塩化パラジウム水溶液への浸漬時間はそれぞれ 10 分、60 分とした。塩化スズ、塩化パラジウムいずれか一方の濃度を高くしてもパラジウム・ナノ粒子は TiO_2 ナノチューブ層表面へ担持しなかったが、両濃度を高くすると TiO_2 ナノチューブ層表面へパラジウム・ナノ粒子の担持が確認された。またその担持量は塩化スズ濃度、塩化パラジウム濃度の増加とともに増大した。しかしながら、塩化スズ濃度が 1M の場合、パラジウム・ナノ粒子の担持とともに大きなパラジウムの沈殿も見られた。そのため塩化スズ濃度を 0.2M、塩化パラジウム濃度を 50mM とし、 TiO_2 ナノチューブ層の形態がパラジウム・ナノ粒子担持に及ぼす影響を調査した。形態制御としては、フッ化物を含むリン酸水溶液を用いて陽極酸化電圧を変化させチューブ径と長さを同時に変化させた試料、もしくはフッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム中性水溶液中で陽極酸化することによりチューブ径を約 100 nm と維持しつつチューブ長さ 2.5 μm まで変化させた試料を用いた。陽極酸化電圧を変化させた試料では、電圧が 20 V のときは上述の硫酸水溶液中、20 V で形成した TiO_2 ナノチューブ層で得られた結果と同様に、パラジウム・ナノ粒子の担持が確認され、その担持量は同程度であった。一方、陽極酸化電圧が 10 V や 15 V で作製した試料でもパラジウム・ナノ粒子の担持は確認されたが、担持量は 20 V で形成したナノチューブ層上でのものより少なかった。またフッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液中で形成する TiO_2 ナノチューブ層の場合、パラジウム・ナノ粒子の担持量は硫酸水溶液で作製したものより多くなった。パラジウム・ナノ粒子担持を行った TiO_2 ナノチューブ層の断面 SEM および TEM 観察結果より、チューブ外壁面にもパラジウム・ナノ粒子の担持が確認されたが、ナノ粒子の多くはナノチューブ内へ内包されていることが明らかとなった。光析出法ではメタノールを含む塩化パラジウム水溶液に試料を浸漬し、 TiO_2 ナノチューブ層表面に紫外線を照射した。陽極酸化したままのナノチューブ層はアモルファスであるため紫外線照射によりパラジウム・ナノ粒子の生成は確認できなかった。一方、450°C で 3 時間熱処理を施すことによりアナターゼ型に変態したナノチューブ層上では試料のほぼ全面に直径 約 2 μm 程度のパラジウム微粒子の担持が確認された。紫外線照射時間が長くなるとともにパラジウム微粒子は大きくなった。一方、紫外線照射時間

を短くした場合、パラジウム微粒子は小さくなり数百 nm 程度となった。

白金担持では NaBH_4 水溶液に TiO_2 ナノチューブ層を浸漬し、その後 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 水溶液に浸漬する方法で白金ナノ粒子担持を検討した。用いる TiO_2 ナノチューブ試料はフッ化物を含む硫酸水溶液中にて 20 V で陽極酸化することにより形成するものを使用した。 NaBH_4 水溶液に 60 分浸漬し、その後 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 水溶液に 60 分浸漬することにより白金析出物が形成した。しかしながら、形成した白金析出物の大きさは用いたナノチューブの径よりも大きく、チューブ内部へ担持することは出来なかった。そこで白金イオンがより還元されやすいように $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 水溶液および NaBH_4 水溶液にアンモニア水を加え、 NaBH_4 水溶液では NH_3 濃度が 0.1M、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 水溶液では $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 濃度と NH_3 濃度が 1:2 になるように調整して白金担持量の変化を検討した。上述したように、 $\text{NaBH}_4+\text{NH}_3$ 水溶液に 60 分浸漬後、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]+\text{NH}_3$ 水溶液に 60 分浸漬することにより、直径約 5~10 nm の白金ナノ粒子が TiO_2 ナノチューブ表面に担持することができた。

作製した貴金属ナノ粒子が担持した TiO_2 ナノチューブ電極上でのメタノール電解酸化挙動の評価を行った。その結果、貴金属ナノ粒子を担持した平らな TiO_2 層と TiO_2 ナノチューブ層とを比較した場合、ナノチューブ層において、より大きな電解酸化電流が計測され電解酸化速度が増加することが分かった。また TiO_2 ナノチューブ層が長くなるとともにナノチューブ表面に担持される貴金属ナノ粒子数が増加し電解酸化電流は増加するが、ナノ粒子ひとつあたりの活性は若干低下することが明らかとなった。また陽極酸化により形成した TiO_2 ナノチューブ層はアモルファスであるため、そのまま用いた場合には電解酸化電流は非常に小さいが、450°C で 3 時間熱処理を行うことにより形成するアナターゼ型のナノチューブ層ではアモルファス TiO_2 ナノチューブ層と比較して約 50 倍程度電解酸化速度が増加することが明らかとなった。高い活性を示した貴金属ナノ粒子担持 TiO_2 ナノチューブ層においても反応時間が長くなると、貴金属ナノ粒子が被毒され活性が低下することが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] 土谷博昭、藤本慎司

“バルブ金属・合金の陽極酸化によるポラス酸化物層の創製”
金属, 80 (2010) 743-750(査読なし).

[2] H. Tsuchiya, N. Tokuoka, S. Honda, Y. Shinkai, Y. Shimizu, S. Fujimoto

“ TiO_2 nanotube layers with metallic

nanoparticles”
Journal of Physics: Conference Series,
168 (2009) 012037-01-012037-6(査読有).

[学会発表] (計 15 件)

- [1] 土谷博昭、本田真司、黒住健太、藤本慎司
“陽極酸化によるポーラス酸化皮膜の創成と光触媒特性”
日本金属学会、2010年9月25日、北海道大学(札幌)
- [2] S. Fujimoto, H. Tsuchiya
“Hydrogen Entry into Zn coated Steel during Atmosphere Corrosion”
E-MRS 2010 Fall Meeting, 15 September 2010, Warsaw University of Technology (Poland)
- [3] 土谷博昭、藤本慎司
“陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ; 創成と触媒分野での応用”
触媒材料研究会、2010年8月30日、北見工業大学(北見)
- [4] 黒住健太、本田真司、土谷博昭、藤本慎司
“チタン合金の陽極酸化によるポーラス酸化皮膜の創成と光触媒特性評価”
触媒材料研究会、2010年8月30日、北見工業大学(北見)
- [5] 土谷博昭、藤本慎司
“陽極酸化による金属酸化皮膜ナノチューブの形成とその評価・応用”
第76回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)例会、2010年7月23日、近畿大学(東大阪)
- [6] 土谷博昭、新海裕司、藤本慎司
“酸化チタンナノチューブを用いた色素増感太陽電池の作製と評価”
日本金属学会、2010年3月28日、筑波大学(筑波)
- [7] 新海裕司、土谷博昭、藤本慎司
“酸化チタンナノチューブ電極を用いた色素増感太陽電池”
日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部材料物性工学談話会、2009年12月18日、大阪大学(大阪)
- [8] 土谷博昭、清水康智、藤本慎司
“電気化学的手法により形成する酸化チタンナノチューブ”
日本金属学会、2009年9月17日、京都大学(京都)
- [9] 新海裕司、土谷博昭、藤本慎司
“Ag 微粒子担持酸化チタンナノチューブの色素増感太陽電池への応用”
日本金属学会、2009年9月17日、京都大学(京都)
- [10] 新海裕司、土谷博昭、藤本慎司

“チタニア電極の面積化と貴金属担持による色素増感太陽電池の光エネルギー変換効率の向上”

日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部材料物性工学談話会、2008年12月9日、関西大学(大阪)

- [11] Y. Shinkai, H. Tsuchiya, S. Fujimoto
“Dye-sensitized TiO₂ nanotubes with Ag nanoparticles”
214th Meeting of the Electrochemical Society, 15 October 2008, Hawaii, Honolulu (USA)
- [12] S. Honda, H. Tsuchiya, N. Tokuoka, S. Fujimoto
“Towards Enhanced Photoactivity of TiO₂ Nanotube Layers”
214th Meeting of the Electrochemical Society, 14 October 2008, Hawaii, Honolulu (USA)
- [13] 赤木俊文、土谷博昭、寺田大将、辻伸泰、藤本慎司
“フッ化物溶液中で形成するアノード酸化皮膜の形態に及ぼす材料因子の影響”
日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)
- [14] 本田真司、徳岡望、土谷博昭、藤本慎司
“貴金属微粒子担持による TiO₂ ナノチューブ層の高機能化”
日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)
- [15] 新海裕司、土谷博昭、藤本慎司
“チタニア電極の面積化と Ag 微粒子担持による光エネルギー変換効率の向上”
日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学(熊本)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本 慎司 (FUJIMOTO SHINJI)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：70199371

(2) 研究分担者(平成22年度は辞退)

土谷 博昭 (TSUCHIYA HIROAKI)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：50432513