

平成22年5月10日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760493
 研究課題名 (和文) 溶液プロセスによる可視光応答型酸化チタンナノチューブ層の創製と評価
 研究課題名 (英文) Fabrication of visible-light active TiO₂ nanotubular layers by electrochemical processes and their characterization
 研究代表者
 土谷 博昭 (TSUCHIYA HIROAKI)
 大阪大学・工学研究科・助教
 研究者番号：50432513

研究成果の概要 (和文)：

本研究では酸化チタンナノチューブ層の結晶化と窒素ドーピングの新規プロセスの探索と作製した酸化チタン層の特性評価を行った。2段階アノード酸化では、結晶化酸化チタンナノチューブ層は形成しなかったが、有機溶媒中で60℃において形成する酸化チタンナノチューブ層は結晶化することが明らかとなった。窒素含有チタン合金のアノード酸化により窒素ドーピング酸化チタンナノチューブ層が形成し、可視光応答することを確認した。

研究成果の概要 (英文)：

The present work explores new processes for the crystallization of anodic TiO₂ nanotube layers and the nitrogen-doping into TiO₂ nanotube layers. TiO₂ nanotube layers prepared are also characterized. After the two-step anodization no crystallization takes place within nanotube layers whereas anodization in organic electrolytes at elevated temperatures leads to the partial crystallization of anodic TiO₂ nanotubes. Nitrogen-doped TiO₂ nanotube layers formed by anodization of nitrogen containing Ti alloys exhibit visible light photocatalytic activities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：酸化チタン、ナノチューブ、アノード酸化、可視光応答化、結晶化

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らはフッ化物を含む溶液中でアノード酸化を行うことによりアルミニウム以外の様々なバルブ金属表面にも酸化物

ナノチューブ層を形成することができ、アノード酸化条件を制御することによってナノチューブの径や長さを変化させることができることを世界に先駆けて報告してきた。な

かでも酸化チタンは各方面で期待される機能性材料であることから国内外の多くの研究者によってアノード酸化による酸化チタンナノチューブ層の作製やその応用に関する追従研究がなされるようになってきている。アノード酸化により形成した酸化チタンナノチューブ層には 1)酸化チタンの大きなバンドギャップエネルギーのため可視光応答性がない、2)アノード酸化直後の酸化チタンナノチューブはアモルファス構造であるため光電流変換効率が低いという、光電極として使用する際の問題点があった。酸化チタンに可視光応答性を付与する方法として窒素やクロムなどの元素をドーピングする手法が良く知られ、アノード酸化により作製した酸化チタンナノチューブへもイオン注入やアンモニアガス中での焼鈍により窒素やクロムのドーピングが検討され、ある程度成果を挙げている。また酸化チタンの結晶化にはアノード酸化後に焼鈍が行われ、ナノチューブ構造を維持したままアナターゼ構造へ変態させることができることも報告されている。しかしながら、いずれの手法も高価な装置を必要とする、またアノード酸化後に非常に長いプロセス時間を要する処理を施すなどの問題点があった。

2. 研究の目的

近年、研究代表者は生体用チタン合金上にもフッ化物を含む溶液中でのアノード酸化により酸化物ナノチューブ層が形成し、その酸化物の組成はチタン合金組成を大きく反映することを見出している。この結果よりアノード酸化に使用する基板から効率的に窒素などがドーピングされた酸化チタンナノチューブ層を形成することを着想した。またフッ化物を含まない溶液中でのアノード酸化では平らな酸化チタン層が形成し、その結晶構造はアノード酸化電圧に依存して変化し、アノード酸化電位が低い場合はアモルファス構造であるが、より大きな電圧では結晶化することが知られている。フッ化物を含む溶液中でのアノード酸化初期においても平らな酸化チタンが形成し、その平らな酸化チタン層はアモルファス構造を有する。酸化チタンナノチューブ層は平らな酸化チタン層の下部で成長しアモルファス構造となることから、アノード酸化初期に平らなアナターゼ型もしくはルチル型酸化チタン層を形成することができればアノード酸化のみで結晶化酸化チタンナノチューブ層を形成できるものと考えられる。またアノード酸化に用いる電解液の温度を高くすることによっても結晶化することが期待される。以上の背景、着想を踏まえ、本研究課題では酸化チタンナノチューブの結晶化と可視光応答性発現に向けた元素ドーピングを1回のアノード酸化

プロセスで実現するため、新規アノード酸化プロセスおよび新規ドーピング手法の探索を行うとともに、作製した酸化チタンナノチューブ層の特性評価を行う。

3. 研究の方法

3.1 結晶化酸化チタン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超音波洗浄し、アノード酸化実験に供した。アノード酸化手順としては、特に断りがない場合、0V から所定のアノード酸化電圧まで 1V/s の速度で電圧を増加させ、アノード酸化電圧に達するとすぐに定電圧分極に切り替えてアノード酸化を行った。アノード酸化終了後、直ちに脱イオン水にて洗浄した。結晶化に関する評価は XRD を用いて行った。

3.1.1 アノード酸化による結晶化酸化チタンナノチューブの作製

第1段階目のアノード酸化としてフッ化物イオンを含まない溶液で平らな結晶化(アナターゼ型)酸化チタンを形成し、その後、フッ化物を含む溶液中でアノード酸化するという2段階アノード酸化という新しい手法により結晶化 TiO₂ ナノチューブ層の創成を検討した。

3.1.2 溶液温度制御による酸化チタンナノチューブの結晶化

本研究では酸化チタンナノチューブ層の結晶化のため、フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液もしくは有機溶媒であるジメチルスルホキシドにごく微量のフッ化水素を加えた溶液中でチタンのアノード酸化を行った。溶液温度は 40~70°C に制御した。

3.2 窒素含有チタン合金のアノード酸化による窒素ドーピング酸化チタンナノチューブの作製

本研究では窒素含有チタン合金をアノード酸化することにより窒素がドーピングされた酸化チタンナノチューブの創製を検討した。窒素含有量が 1~10at.% を目標組成として、純チタンと窒化チタンを秤量・圧粉し、圧粉成型体をアーク溶解することにより窒素含有チタン合金を作製した。溶製した窒素含有チタン合金を必要に応じて、熱処理を行い、均質化した。形成した窒素含有チタン合金をフッ化ナトリウムを含む硫酸酸性水溶液、フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム中性水溶液もしくはフッ化アンモニウム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。作製した酸化チタンナノチューブ層の光触媒特性評価として、メチレンブルーの分解反応ならびに光電気化学応答を

行った。

4. 研究成果

4.1 酸化チタンナノチューブ層の結晶化

4.1.1 アノード酸化による結晶化酸化チタンナノチューブの形成

本研究では2段階アノード酸化により結晶化した酸化チタンナノチューブの形成を検討した。1段階目のアノード酸化ではフッ化物を含まない溶液中でアノード酸化を行った。検討したアノード酸化電圧は20~100Vである。アノード酸化溶液には硫酸アンモニウム水溶液を用いた。電流は指数関数的に減衰し、ほぼ一定となった。電流値はアノード酸化電圧が高いほど、大きくなることが分かった。アノード酸化後はいずれにおいても干渉色を呈し、アノード酸化電圧とともに膜厚も増加するため干渉色も変化した。またSEM観察により、アノード酸化電圧が60V以下では試料表面には凹凸がほとんど見られず、緻密な皮膜が形成していることが確認できた。一方、70V以上では皮膜は局所的に溶解し、不均一な表面となった。XRD測定の結果より、検討した全てのアノード酸化電圧にてアナターゼに由来するピークを確認することができ、アノード酸化電圧の増加とともにアナターゼに由来するピーク強度も大きくなった。2段階目のアノード酸化には、平らで結晶化した酸化チタンを用いることとし、1段階目のアノード酸化電圧は、平らで、結晶化した酸化チタン層が形成すると考えられる60Vとすることにした。よって、硫酸アンモニウム水溶液中、60Vでこのアナターゼ型酸化チタン皮膜を作製後、引き続きフッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中でアノード酸化を行い、形成した皮膜の形態観察や結晶性の評価を行った。本研究では2段階目を開始するまでの方法を様々変化させて行った。いずれの方法においても、アノード酸化時の電流は減衰後、増加し、再度減衰し一定値に達する、ポーラス・チューブ構造形成時に特徴的な挙動を示した。よって、2段階目のアノード酸化後、試料の形態はナノチューブ構造であった。チューブ径、長さはそれぞれ約100nm、1.5 μ mとなり、フッ化アンモニウム/硫酸アンモニウム水溶液を用いた1段階陽極酸化により形成する酸化チタンナノチューブ層のそれらと同等であった。各条件で作製した酸化チタンナノチューブ層のXRD測定を行った結果、いずれの条件で作製した場合でも、アノード酸化に用いたチタン基板に由来するピークのみが検出され、結晶化することはできなかった。チタンのアノード酸化において低電圧ではアモルファスの酸化チタンが生成し、ある電圧以上ではアナターゼ型の酸化チタンが生成する

ことが知られており、本研究においても硫酸アンモニウム中では、20V以上のアノード酸化電圧において酸化チタンの結晶化が確認された。一方、2段階目のフッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中でのアノード酸化後は1段階目で結晶化した酸化チタンが形成されているにも関わらずアモルファスであった。フッ化物を含む水溶液中でのアノード酸化では酸化チタン層内で酸素イオンとともにフッ化物イオンも拡散により皮膜内へ取り込まれる。フッ化物イオンのイオン半径は酸素イオンのものよりも小さいため、より電場によって皮膜内を拡散しやすいと考えられる。よってフッ化物を含む水溶液中でアノード酸化することにより形成した酸化チタンナノチューブ層内には多量のフッ化物イオンが含まれることが示唆され、表面分析からも確認されている。ところで、アルミニウムのアノード酸化において、電解質アニオンが皮膜へ取り込まれることによって結晶化が抑制されたという報告もあることから、1段階目のアノード酸化により結晶化した酸化チタンを表面に形成しているも、2段階目のアノード酸化の際に皮膜内にフッ化物イオンが取り込まれることにより結晶化が抑制されたと考えられる。

4.1.2 溶液温度制御による酸化チタンナノチューブの結晶化

通常、陽極酸化による酸化チタンナノチューブの形成は室温で行われるが、本項目では溶液温度が形成する酸化チタンナノチューブの結晶性に及ぼす影響を検討する。溶液には数 μ mの酸化チタンナノチューブが形成するフッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液および数十 μ mのナノチューブを形成できるジメチルスルホキシドにフッ化水素を加えた溶液を用いた。

60 $^{\circ}$ Cまたは70 $^{\circ}$ Cに設定したフッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中でチタンのアノード酸化を行った場合、室温中と同様に、酸化チタンナノチューブ層を形成するが、溶液温度上昇により酸化チタンのエッチング速度が増加するため、形成したナノチューブの長さは室温中と比較して短くなることが分かった。またXRD測定により、形成した酸化チタンナノチューブ層はアモルファスであることが明らかとなった。

ジメチルスルホキシドにフッ化水素を加えた溶液を用いたアノード酸化においても酸化皮膜が形成するが、その形態は溶液温度により変化することが分かった。溶液温度が40 $^{\circ}$ Cおよび50 $^{\circ}$ Cにおいては、酸化皮膜の表面は隆が多数存在し、谷になった箇所では孔が無数に存在するナノチューブ構造となった。一方アノード酸化を60 $^{\circ}$ Cで行った場合では、表面の隆起は見られず、試料全体がナノチュ

ープ構造となった。各温度にて形成した酸化チタンナノチューブ層をXRD測定を行った結果、40°Cおよび50°Cにて形成した酸化チタンナノチューブ層ではチタン基板のピークのみが検出されアモルファスであることが示唆され、溶液温度が60°Cの場合、チタン基板以外にも酸化チタンに由来するピークが幾つか検出され、この条件では結晶化した酸化チタンナノチューブが形成することが分かった。しかしながら、ピーク強度は小さくピークもブロードであるため結晶化はナノチューブ内で部分的に起こっていると考えられる。アノード酸化を60°C以上の温度あるいは6V以上の電圧で行った際に結晶化が進行することが報告され、皮膜生成時の高い電場による電歪と皮膜内の高い圧縮応力により酸化チタンの結晶化が促進すると考えられている。しかしながら、60~70°Cに保持した水溶液中でのアノード酸化では形成した酸化チタンナノチューブ層はアモルファスであった。この原因としてフッ化物を含む水溶液中でのアノード酸化の場合、溶液温度を上昇させてもバリア層内に混入する多量のフッ化物によって結晶核の生成が抑制されたと考えられる。一方、ジメチルスルホキシドを用いた場合に結晶化したのは、ジメチルスルホキシドの粘性が高いためにフッ化物イオンの酸化物内への侵入が抑制されたためであると思われる。

4.2 窒素含有チタン合金のアノード酸化による窒素ドーピング酸化チタンナノチューブの作製

アーク溶解により作製した窒素含有チタン合金はXRD測定および光学顕微鏡観察によりTi₂Nが析出していることが明らかとなった。よって、アーク溶解後に熱処理により窒素含有チタン合金の均質化を行った。熱処理後はα-チタンのピークのみが見られ、均質化したことを確認した。この均質化した窒素含有チタン合金を用いてアノード酸化実験を行った。アノード酸化の溶液にはフッ化ナトリウムを含む硫酸酸性水溶液、フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム中性水溶液もしくはフッ化水素を添加したエチレングリコール溶液を用いた。合金中の窒素含有量、陽極酸化に使用する溶液によらず、陽極酸化時に計測される電流値は電圧上昇開始直後に急激に増加し、その後も電圧の増加とともに増加した。定電位分極に切り替わると、電流は指数関数的に減少し、その後増大し再度減少する、ポーラス・チューブ状のバルブ金属酸化物形成時に見られる典型的な電流挙動を示した。1~3at.%窒素含有合金では、フッ化ナトリウムを含む硫酸酸性水溶液、フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム中性水溶液ではアノード酸化によりナノチ

ューブ構造の酸化皮膜が形成した。しかしながら、基板となるチタン合金の窒素含有量の増加とともにチューブ径、ナノチューブ層厚さは減少した。さらに窒素含有量が5at.%以上の場合、合金上にはポーラス状の酸化皮膜が形成した。合金中の窒素含有量が高いほど、形成した酸化物層中の窒素量も高くなり、そのことにより形成した酸化皮膜の溶解速度が高くなり酸化物層の形態も変化したと考えられる。一方、有機溶媒中でアノード酸化を行った際には、合金中の窒素含有量によらず、チューブ状の酸化物層が形成した。それらのチューブ径、長さは窒素含有量によらずほぼ一定であった。基板の窒素含有量と酸化皮膜の形態との相関は見られなかったことは、有機溶媒中では酸化物の溶液への溶解速度が比較的遅いことが要因であると考えられる。この結果より、有機溶媒中でのアノード酸化では基板の窒素含有量は酸化物成長速度にほとんど影響しないことが明らかとなった。以上の結果より、窒素含有チタン合金をアノード酸化することにより、形成する酸化物の組成を制御することができ、その結果、同条件でアノード酸化を行ったとしても酸化物の形態を変化させることができることが明らかとなった。また酸化皮膜の厚さはフッ化ナトリウム/硫酸水溶液の場合は数十~数百nm、フッ化アンモニウム/硫酸アンモニウム水溶液では数百nm~数μm、フッ化水素/エチレングリコールでは十数μmとなり、酸性水溶液、中性水溶液、有機溶媒の順で長くなることが分かった。

以上で述べた試料を用いて、可視光応答性評価を行った。いずれの溶液で作製した試料においても、窒素含有量が1~3at.%であるチタン合金上に形成した酸化物層は可視光応答を示したが、5at.%窒素含有チタン合金では、可視光応答を示さなかった。またアノード酸化に用いる溶液を酸性から中性へ変えることによって皮膜の厚さは増加し、その結果、表面積が増加するため可視光応答も増加したが、有機溶媒を用いることにより酸化皮膜厚さはさらに増加させても可視光応答性は向上せず、逆に低下することが明らかとなった。窒素ドーピングによる可視光応答化は価電子帯近傍にバンド間準位が形成されることに起因する。しかしながら、酸化チタン中の窒素含有量が増加するとともに欠陥が増加し、その欠陥が励起電子・正孔対の再結合サイトとして働くため、酸化皮膜中の窒素含有量がある濃度以上になると光応答性が減少すると考えられる。また光応答が酸化皮膜の厚さとともに一旦増加するが、それ以上膜厚が増加すると光応答性が減少するのは、窒素含有チタン合金上に生成する酸化チタン層の厚さが増加すると表面積の増加により光応答は向上するが、ある長さ以上にな

ると励起電子の基板までの拡散距離が長くなるため再結合割合が増加することに起因すると考えられる。また上述したように、本研究では比較として、フッ化ナトリウムを含む硫酸酸性水溶液、フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム中性水溶液およびフッ化水素を含むエチレングリコール溶液を用いて純チタンを陽極酸化した試料の可視光応答性も評価した。皮膜の組成分析から、いずれの溶液を用いて酸化チタン層を形成した場合でも、皮膜内にはフッ化物などがドーピングされていることが確認されていたが、可視光応答は示さなかった。このことから溶液からのドーピングでは酸化チタンナノチューブを可視光応答化することは困難であることが分かった。以上のように、窒素含有チタン合金をアノード酸化することにより窒素ドーピング酸化チタンナノチューブ層が形成し可視光応答を示すことが明らかとなった。その活性は合金中の窒素含有量、アノード酸化溶液に依存することが分かった。

本研究で使用した窒素含有チタン合金は、溶製直後は窒化チタン層が析出し、その組織はラメラ組織であった。上述したように、陽極酸化により形成する酸化チタン層の形態は下地合金組成に依存する。そのため、陽極酸化により形成する酸化層はラメラ組織を反映した構造となる。よって、材料組織をテンプレートとした高次規則化ナノ構造表面の創製のための基礎的検討も加えた。特にラメラ層の幅と形成する酸化物の形態に着目した。本研究では、ラメラ組織を有し、さらにそのラメラ層の幅を比較的容易に制御できるTi-Al合金を試料として用いた。その結果、各相上に形成する酸化物のポア径がラメラ層の幅よりも小さな場合、そこにはポーラス層が形成するが、ポア径がラメラ層の幅よりも大きな場合はそこにはポーラス層は形成しないことが分かった。このことは、材料組織を制御することにより、それをテンプレートとしてポア形成箇所をコントロールすることが可能であることを示唆しており、新しいポア配列制御法として期待される。上述の結果は、合金組成が異なる系においても適応可能である、すなわち窒素含有チタン合金のラメラ組織にも応用可能であると考えられ、可視光応答型酸化チタン電極の性能向上にも繋がることが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 17 件)

[1] 清水康智, 土谷博昭, 藤本慎司

“有機溶媒中での陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ層形成プロセスの検討”

電気化学会春季大会、平成 22 年 3 月 31 日、富山大学(富山)。

[2] 清水康智, 土谷博昭, 藤本慎司

“有機溶媒中における陽極酸化 TiO₂ ナノチューブの形成”

日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会合同研究会、平成 21 年 11 月 30 日、京都大学(京都)。

[3] 本田真司, 土谷博昭, 藤本慎司

“窒素含有チタン合金を用いた可視光応答型 TiO₂ ナノチューブの創製”

日本金属学会・日本鉄鋼協会関西支部材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会合同研究会、平成 21 年 11 月 30 日、京都大学(京都)。

[4] H. Tsuchiya, T. Akaki, A. Sugihara, Y. Koizumi, Y. Minamino, S. Fujimoto

“Formation of Self-organized Lamellar Nanostructured Oxide Layers on Ti-Al Alloy”

216th Meeting of the Electrochemical Society、平成 21 年 10 月 7 日、Austria Center Vienna (Vienna, Austria)。

[5] 本田真司, 土谷博昭, 藤本慎司

“N 含有チタン合金を用いた陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ層への N ドーピング”

日本金属学会秋期(第 145 回)大会、平成 21 年 9 月 17 日、京都大学(京都)。

[6] 清水康智, 土谷博昭, 藤本慎司

“陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ層の形成に及ぼす電解液組成の影響”

電気化学秋季大会、平成 21 年 9 月 11 日、東京農工大(小金井市)。

[7] H. Tsuchiya, T. Akaki, Y. Koizumi, Y. Minamino, S. Fujimoto

“Self-organized Lamellar Nanostructures by Anodization of Ti-Al Alloy”

5th Kurt Schwabe Symposium、May 25 2009、University of Erlangen-Nuremberg (Erlangen, Germany)。

[8] 土谷博昭

“電気化学プロセスを用いた自己組織化ポーラス酸化物の創製”

第 2 回鉄鋼プロセス研究会・第 3 回材料化学研究会合同研究会、平成 20 年 12 月 19 日、大阪大学(大阪)。

[9] 土谷博昭

“電気化学プロセスを用いた機能性ポーラス酸化物の創成とその応用”

第 1 回触媒材料研究会、平成 20 年 11 月 13 日、瑞泉閣(一関)。

[10] H. Tsuchiya

“Tailoring Morphology of Anodic Oxide Layers”

International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008、平成 20 年 11 月 11 日、Hotel Hankyu Expo Park (Osaka).

- [11] 土谷博昭
“アノード酸化によりバルブ金属合金上に形成する酸化物ナノポーラス・ナノチューブ層”
第 25 回 ARS 軽井沢コンファレンス、平成 20 年 10 月 31 日、エキシブ軽井沢(軽井沢).
- [12] H. Tsuchiya
“Anodic Porous and Tubular Oxide Layers on Ti Alloys”
214th Meeting of the Electrochemical Society、平成 20 年 10 月 15 日、Hawaii (Honolulu).
- [13] 土谷博昭
“アノード酸化による金属・合金上への酸化物ナノ構造体作製とその評価”
平成 20 年度第 2 回関西電気化学研究会、平成 20 年 9 月 28 日、関西大学(大阪).
- [14] 土谷博昭
“電気化学プロセスを用いたポーラス酸化物の創製と応用”
第 2 回機能性ポーラス材料研究会、平成 20 年 9 月 24 日、熊本大学(熊本).
- [15] 土谷博昭
“チタン合金を利用した N ドープ TiO₂ ナノチューブの創製”
日本金属学会秋期(第 143 回)講演大会、平成 20 年 9 月 23 日、熊本大学(熊本).
- [16] H. Tsuchiya
“Metallurgical aspects on the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers”
59th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry、平成 20 年 9 月 11 日、Seville (Spain)
- [17] 土谷博昭
“アノード酸化により形成する酸化物層の形態・構造に及ぼす基板組成の影響”
表面技術協会第 118 回講演大会、平成 20 年 9 月 1 日、近畿大学(大阪).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土谷 博昭 (TSUCHIYA HIROAKI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：50432513