

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810132

研究課題名(和文) 熱処理を必要としないアノード酸化法による高結晶性TiO₂メソポーラス薄膜の創製研究課題名(英文) Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Mesoporous Films by Anodizing without Post-annealing

研究代表者

辻 悦司(Tsuji, Etsushi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80610443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、450℃以上の高温での熱処理を必要としない高結晶性酸化チタンメソポーラス薄膜を、リン酸塩含有グリセリン電解液中160℃でのアノード酸化という電気化学プロセスにより合成することを目的とした。アノード酸化の際に二電極系から三電極系にすることで、より精密に印加電圧の制御を行った。また動電位で合成することで、電解液の塩基性度が高いほど成膜速度が向上し、薄膜中に少量含まれるリン酸種が結晶化に寄与していることが明らかとなった。これらの知見をもとに、弱塩基性電解液中において20 V以上の高電位アノード酸化を行うことによって、結晶性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Highly crystalline TiO₂ mesoporous films were prepared by anodizing in a hot glycerol electrolyte containing phosphates without post-annealing at more than 450℃. Applied potential during anodizing became more precise by using the three electrode system. The formation rate of the anodic film was increased by increasing basicity of the electrolyte. The small amount of phosphate species containing the anodic films induced crystallization of the film during the anodizing. In addition, highly crystalline anodic films can be obtained by anodizing in the lower basic electrolyte containing phosphates at high applied voltage more than 20 V.

研究分野：光電気化学、材料化学

キーワード：アノード酸化 酸化チタン メソポーラス 熱処理不要 結晶化

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンはその優れた光触媒性能、超親水性、半導体特性、化学的安定性から、防汚・浄化技術や、防曇技術、色素増感太陽電池、化学センサーなど様々な分野に応用されている。その性能は、表面積、及び結晶性に大きく左右され、如何にして高表面積、高結晶性を達成するかが重要となる。

これに対し、研究代表者らは最近、リン酸塩と微量の水を含むグリセリン溶液中 160 でチタン板に電圧を印加するアノード酸化法により、細孔径 10 nm 程度の酸化チタンメソポーラス薄膜が合成できることを報告してきた。これは、従来のフッ化物を用いたアノード酸化法により得られる酸化チタンのチューブ薄膜の 3 倍以上もの高表面積を有し、さらに 20 V で成膜することでアノード酸化後の 450 程度の高温熱処理なしに結晶粒子を含む薄膜を合成できる手法である。そのため、従来の熱処理プロセスを含む酸化チタン薄膜合成では困難であった、プラスチックフィルムなどの熱に弱い基板上への成膜も可能であり、これまで以上に広い範囲での応用展開が期待できる。しかしながら、この薄膜は結晶粒子に加え、アモルファスも多く含んでおり、実用化するには更なる結晶化が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、アノード酸化という簡便な電気化学手法により得られる酸化チタンメソポーラス薄膜について、高温での熱処理なしに結晶性を向上させることを目的とした。このリン酸塩含有高温グリセリン溶液を用いたチタンのアノード酸化では、従来法であるフッ化物含有常温有機電解液を用いたアノード酸化とは大きく異なり、アノード酸化のみで、得られる薄膜の一部が結晶化することが分かっていた。しかし、なぜ結晶化するかについては、未だ明らかになっていなかった。一方、ごく最近、研究代表者らは新たに炭酸塩を含む同様の系においても酸化チタンメソポーラス薄膜の合成に成功し、その結晶性がリン酸系のものに比べると大きく劣ることを見出ししていた。そこで、本研究ではこれらリン酸系と炭酸系の塩の違いが結晶性に関連していると考え、結晶化を支配する要因を明らかにし、それらの知見をもとに高結晶性酸化チタンメソポーラス薄膜の合成を行った。

3. 研究の方法

リン酸塩含有高温グリセリン電解液を用いたアノード酸化では、フッ化物を用いる従来法に比べ、得られる薄膜の特性が電解液中の微量な含水量や印加電圧に大きく影響を受ける。そのため、より精密な条件でのアノード酸化を実現するために、これまで行ってきた二電極でのアノード酸化から、Pt 線を参照電極とした三電極でのアノード酸化に改

良した。これにより、二電極の際には考慮できていなかった溶液抵抗を補正することができ、より正確に印加電圧を評価できるようになった。また、電解質の違いと結晶性の関係をより明確に評価できるようになった。この三電極を用いた系において動電位でのアノード酸化を行うことで、酸化チタン薄膜の生成挙動を評価した。一方、研究開始当初は、リン酸塩を用いた場合に比べ結晶性の低い薄膜が得られる炭酸塩と比較、検討する予定であったが、新たに水酸化カリウムを用いることでアモルファス酸化チタンメソポーラス薄膜が得られることを見出したため、これらを比較検討することで、結晶化を支配する要因を検討した。得られた酸化チタンメソポーラス薄膜の構造や組成は、SEM、EDS、GDOES などを用いて評価した。最後に得られた知見をもとに、より結晶性の高い酸化チタンメソポーラス薄膜の合成を行った。

4. 研究成果

(1) 生成挙動の解明

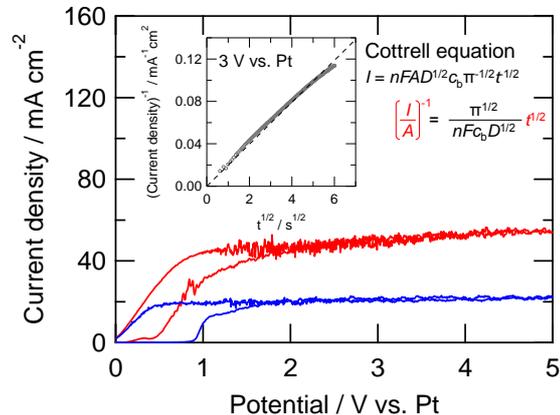


Fig. 1 (a) 強塩基性、(b) 弱塩基性リン酸塩含有高温グリセリン溶液中でのチタン板の動電位アノード酸化における電流-電位曲線 (挿入図は(a)の電解液でのコットレルプロットを示す)

まずは、三電極系での動電位測定を行うことで、リン酸塩含有高温グリセリン溶液中でのアノード酸化における、酸化チタンメソポーラス薄膜の生成挙動について検討した。動電位アノード酸化を行うことで、1 V vs. Pt 付近より高電位側で電流密度がほぼ一定となった (Fig.1)。また、負の方向に電位を掃引している間にも同様の定電流が観測されたことから、アノード酸化薄膜のバリアー層内の高電場下でのイオン輸送は律速段階ではないということが示唆された。3 V vs. Pt での定電位アノード酸化におけるコットレルプロット (Fig.1 挿入図) では、電流密度の逆数とアノード酸化時間の平方根との間に比例関係が見られ、アノード酸化過程は水や水酸化物イオンなどの酸素源の拡散律速支配であることが分かった。また、塩基性度の高い電解液 (Fig.1a) を用いる方が、限界電流が高く、成膜速度も速かったことから、水酸化

物イオンなどの塩基が酸化チタンメソポーラス薄膜の生成反応に関与していることが予想された。

(2) 結晶化支配因子の解明

(1)の生成挙動の結果より、水酸化物イオンが酸化チタンメソポーラス薄膜の生成に大きく関与していると考えられた。そこで、水酸化カリウムを電解質として用いることでも、リン酸塩を用いた場合と同様に、酸化チタンメソポーラス薄膜が得られるのではないかと考え、20 Vでのアノード酸化を行った。その結果、リン酸塩を用いた場合と類似のメソポーラス薄膜が合成できることを見出した。またEDSによる組成分析から、不純物がほとんど含まれていない酸化チタン薄膜であることが分かった。

一方、この水酸化カリウムを用いることで得られた酸化チタンメソポーラス薄膜は、XRD測定によりリン酸塩を用いた場合とは異なり、アナターゼ型酸化チタンのピークは一切見られず、基板のチタンのピークしか確認できなかったことから、アモルファスであることが明らかとなった (Fig.2)。これに対し、リン酸塩を用いた場合に得られる結晶性薄膜には、2%程度のリン酸種が薄膜中に含有していることが分かった。以上のことより、酸化チタン薄膜中に微量に含まれるリン酸種が、本系におけるアノード酸化での結晶化に関与していることが明らかとなった。

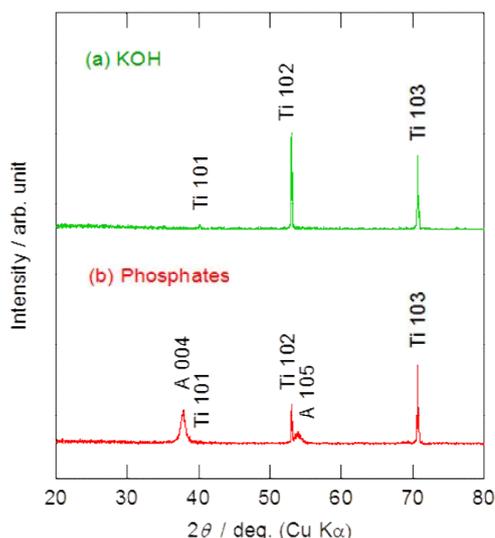


Fig.2 (a)水酸化カリウム、(b)リン酸塩を用いた場合に得られる酸化チタンメソポーラス薄膜の結晶性

(3) 高結晶性薄膜の合成

(2)で得られた知見をもとに、印加電圧を上げることにより、よりアノード酸化薄膜中のリン酸種の取り込み量を増やし、結晶性が向上できないかを評価した。一方、アノード酸化時において、大電流がチタン基板に流れると、試料表面に焼けが生じ、均一な酸化チタンメソポーラス薄膜を得ることができ

ないと考えられた。そこで、(1)よりアノード酸化に用いる電解液の塩基性を下げることで、電流を抑制できることが分かったため、弱塩基性のリン酸塩含有高温グリセリン電解液を用いた高電位でのアノード酸化を行った。

この結果、アノード酸化時の印加電圧を20 Vから上げていくことで、アナターゼ型結晶由来のピークがシャープになり、結晶性の向上も確認され、高結晶性酸化チタンメソポーラス薄膜の合成に成功した。またこれに伴い薄膜中のリン酸種の含有量も、3%程度まで増加することが分かった。80 V以上の高電位でのアノード酸化では、結晶性は向上するものの、アノード酸化中に絶縁破壊が起こり、酸化チタン薄膜が割れてしまうことが確認され、実際に使用することのできる高結晶性酸化チタンメソポーラス薄膜を得るには、80 V未満の印加電圧でアノード酸化することが重要であることを明らかにした。

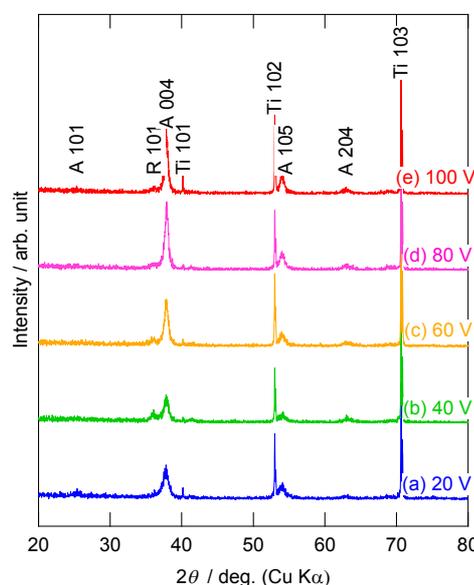


Fig. 3 高電位アノード酸化における結晶性の向上

以上のように、本研究により、リン酸塩含有高温グリセリン電解液中でのアノード酸化による結晶性酸化チタンメソポーラス薄膜の合成において、生成挙動、結晶化を支配する因子を明らかにし、高結晶性薄膜を合成することができた。これらはアノード酸化後に450以上の高温焼成をすることなく、高表面積で高結晶性であるため、今後、プラスチックフィルムなどのフレキシブル基板上への成膜といった応用も期待できる。

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)

〔雑誌論文(査読あり)〕(計 2 件)

辻悦司、幅崎浩樹、陽極酸化ナノポーラス膜のエネルギーデバイスへの応用、静

電気学会誌、38 巻、2014、254-259

E. Tsuji, Y. Taguchi, Y. Aoki, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson and H. Habazaki, morphological Control of Anodic Crystalline TiO₂ Nanochannel Films for Use in Size-selective Photocatalytic Decomposition of Organic Molecules, Appl. Surf. Sci. 2014, 301, 500-507

〔学会発表〕(計 15 件)

岡崎 有杜、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、高温塩基性有機電解液中でのチタンのアノード酸化に与える無機塩添加の影響、2015 年電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15-17 日、横浜国立大学(神奈川県・横浜)

辻 悦司、アノード酸化による多孔質酸化物薄膜の合成とエネルギー変換材料への応用”、第 48 回サイエンスカフェ講演会、2015 年 3 月 6 日、山梨大学(山梨県、甲府市)

岡崎 有杜、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、高温アルカリ性有機電解液中でのチタンのアノード酸化に及ぼす無機塩添加の影響、化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会、2015 年 1 月 27-28 日、北海道大学(北海道・札幌)

松浦 志紀、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、アノード酸化メソポーラス TiO₂ 膜の特異な成長挙動、第 31 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会、2014 年 11 月 20-21 日、いこいの村あしがら(神奈川県・足柄)

Etsushi Tsuji, Yoshiaki Taguchi, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki, Nanostructural Control and Photocatalytic Application of Anodic TiO₂ Nanochannel Films, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, 5-8 November, 2014, Okinawa Convention Center, Okinawa (Japan)

Etsushi Tsuji, Photoelectrochemical Applications of Crystalline TiO₂ Nanochannel Films Anodized in Fluoride-free Electrolytes, International Conference of Smart Systems Engineering 2014, 15-17 October, 2014, Denkokuno-mori, Yonezawa (Japan)

Etsushi Tsuji, Formation and Applications of Anodic Crystalline TiO₂ Mesoporous Films, Academic exchange, 13 October, 2014, Harbin Engineering University, Harbin (China)

松浦 志紀、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、サイクリックボルタンメトリーによる結晶性アノード参加知多に膜の生成挙動の解明、2014 年電気化学会秋季大会、2014 年 9 月 27-28 日、北海道大学(北海道・札幌)

辻 悦司、衡田 直人、青木 芳尚、永田 晋二、幅崎 浩樹“結晶性多孔質アノード酸化 TiO₂ 薄膜におけるスパッタチタン薄膜構

造の影響と色素増感太陽電池特性”、表面技術協会 第 130 回公演大会、2014 年 9 月 22-23 日、京都大学吉田キャンパス(京都府・京都市)

Etsushi Tsuji, Yoshiaki Taguchi, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki, Size-selective Photocatalytic Decomposition of Organic Molecules Using Anodic Crystalline TiO₂ Mesoporous Films, 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 27 July-1 August, 2014, Maritim Hotel Berlin, Berlin (Germany)

松浦 志紀、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、Cyclic Voltammometric Study of the Formation of Crystalline TiO₂ Mesoporous Anodic Films in Hot Phosphate/glycerol Electrolytes、第 30 回ライラックセミナー・第 20 回若手研究者交流会、2014 年 6 月 28-29 日、小樽自然の村おこばち山荘(北海道・小樽)

Shiki Matsuura, Etsushi Tsuji, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki, Cyclic Voltammometric Study of the Formation of Crystalline TiO₂ Mesoporous Anodic Films in Hot Phosphate/glycerol Electrolytes, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology, 4-6 June, 2014, Gateaux Kingdom Sapporo, Sapporo (Japan)

松浦 志紀、辻 悦司、青木 芳尚、幅崎 浩樹、リン酸塩含有高温有機電解液中における結晶性アノード合酸化チタニア膜の生成機構、化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会、2014 年 1 月 28-29 日、北海道大学学術交流会館(北海道・札幌)

辻 悦司、幅崎 浩樹、陽極酸化による結晶性メソポーラス TiO₂ 皮膜の生成とその応用、第 86 回 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会例会-機能性陽極酸化 TiO₂ 膜の生成と応用-、2014 年 1 月 31 日、東京ビッグサイト(東京都・江東区)

Etsushi Tsuji, Yoshiaki Taguchi, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki, Structure Control of Mesoporous Anodic Crystalline TiO₂ Films by Changing Basicity of Hot Phosphate/glycerol Electrolytes, The 224th Electrochemical Society Meeting, 27 October – 1 November, 2013, San Francisco (USA)

〔その他〕

ホームページ等

北海道大学 界面電子化学研究室

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 悦司 (TSUJI, Etsushi)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80610443