

原著論文

安息香酸添加アルコキシド溶液の還流を用いた超微細酸化チタン結晶薄膜の作製と光触媒特性

錦織広昌*, 加藤陽太郎

信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Preparation of Ultrafine Titanium Dioxide Crystalline Film via Refluxing of Benzoic Acid-Added Alkoxide Solution and its Photocatalytic Properties

Hiromasa NISHIKIORI*, Yotaro KATO

Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received March 31, 2011; E-mail: nishiki@shinshu-u.ac.jp

Titanium dioxide nanocrystalline films were prepared via refluxing of titanium alkoxide precursor solutions. The effects of benzoic acid addition to the precursor solution on the crystallization process and photocatalytic properties of the titanium dioxide film were investigated by surface and electrochemical analyses. Benzoic acid tended to decelerate the crystallization during the refluxing. Consequently, smaller sized crystallites were obtained. The benzoic acid did not remain in the titanium dioxide film after the refluxing. The higher photocatalytic activity and photoelectric conversion efficiency were observed in the ultrafine film prepared from the benzoic acid-containing precursor due to its higher specific surface area and density.

Key Words: *Titanium Dioxide, Refluxing, Alkoxide, Benzoic Acid, Photocatalysis*

1. 緒言

酸化チタンなどの光触媒を利用した色素増感太陽電池が次世代の光発電デバイスとして近年注目を集めている[1-3]。色素増感太陽電池は、プラスチック透明電極上に作製すれば、様々な色の電池や、フレキシブルな電池など用途を広げることができる。酸化チタンの代表的な作製法の1つにゾルーゲル法があるが、通常、酸化チタンの薄膜電極を作製するためには400~500℃程の加熱処理が必要となる[4]。しかし、プラスチック電極を用いる場合は、それが融解しない程度の低温での作製が求められる。

ゾルーゲル法により、できるだけ低温で酸化チタンを作製するには、水を比較的多く含む前駆体ゾルを還流する方法がある[5-11]。溶媒の沸点以下の温度で、加水分解と重縮合を効率よく進行させることができる有効な方法である。この場合、通常のゾルーゲル反応に比べて多量の水を添加する。これは重縮合反応が進行する前に優先的に加水分解を進行させるためである。多量の水はアルコキシドの水和を促進し、触媒として加えた酸が陰電荷を帯びたアルコキシ基にプロトンが付加する働きをし、よい脱離基をつくることにより加水分解を容易にする。重縮合はペプチゼーション効果、すなわちプロトン化し加水分解する粒子の間の静電反発作用により一部抑制される。この場合、水と酸化チタン $\text{TiO}_x(\text{OH})_y$ がつくられるが、徐々に重合して純粋な酸化チタンクラスターを形成し、酸化チタンナノ結晶生成のための核となる[5]。

このようなゾルーゲル反応の制御のために、金属アルコキシドを構成する金属の配位子となる化合物を添加する方法がある。カルボン酸はチタンに容易に配位し、加水分解を抑制することが知られている[12-14]。最も簡単な構造の芳香族カ

ルボン酸である安息香酸は、その存在がIRスペクトルで確認しやすく、酸化チタンの酸化チタンネットワークの形成への立体的影響も小さい。

本研究では、還流したチタンアルコキシドゾルから酸化チタンナノ結晶薄膜を作製する際の結晶成長に及ぼす安息香酸の添加効果について調べた。作製した薄膜の特性をSEM観察、XRD測定、UV-Vis吸収スペクトル測定により評価した。また、酸化チタンナノ結晶薄膜の光触媒特性をメチレンブルーの分解により、光電変換特性を、電流-電圧測定により評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

チタンテトライソプロポキシド(TTIP)は、和光純薬工業の一级試薬をそのまま研究に用いた。エタノール、硝酸(60~70%)、安息香酸、ジエチレングリコール、ヨウ素、ヨウ化リチウムは和光純薬工業の特級試薬をそのまま用いた。メチレンブルー三水和物は、和光純薬工業の試薬特級をそのまま用いた。水は純粋製造装置(Yamato, WG23)によりイオン交換および蒸留を行って精製したものをを用いた。

作用電極の下地として酸化チタン結晶薄膜を作製するために、アルコキシド溶液を調製した。エタノール 25.0 cm³、硝酸 0.21 cm³、水 0.21 cm³を空气中で十分に混合し、窒素中でTTIP 5.0 cm³を滴下後10分以上攪拌し、前駆体ゾルを調製した。これをゾルAとする。

酸化チタンナノ結晶薄膜の作製のためのアルコキシド溶液を調製した。エタノール 2.5 cm³、硝酸 1.0 cm³、水 90.0 cm³を空气中で十分に混合し、窒素中でTTIP 15.0 cm³を滴下後

10分以上攪拌した。これをゾル N とする。ゾル N に安息香酸 0.13 mg を混合し、20 °C で 2 時間攪拌することにより透明のゾルを調製した。これをゾル N-BA とする。ゾル N および N-BA を 80 °C で 24 時間還流し、乳白色の懸濁液を得た。これらをそれぞれゾル R, R-BA とする。

ゾル R, R-BA を室温で乾燥して得た粉末をそれぞれ粉末試料 R, R-BA とする。比較のためにゾル A を室温で乾燥し、500 °C で 30 分間焼成して得られた酸化チタン結晶を粉末試料 A とする。

XRD 測定, IR 測定および光触媒特性評価のために、ガラス基板上にゾル N, N-BA, R, R-BA をそれぞれ引き上げ速度 $160 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ でディップコーティングし、室温で乾燥させた。これらをそれぞれ薄膜 N, N-BA, R, R-BA とする。同様にゾル A から薄膜を作製し、500 °C で 30 分間焼成し酸化チタン結晶薄膜 A を作製した。光電流測定のために、ITO 膜付きガラス基板にゾル A を 3 回ディップコーティングし、室温で乾燥後、500 °C で 30 分間焼成することにより作用電極の下地となる酸化チタン結晶薄膜を作製した。これを作用電極 A とする。この上にゾル R, R-BA をそれぞれ 3 回ディップコーティングし、作用電極 R-BA, R とした。光電変換測定においては、酸化チタンナノ結晶薄膜のみでは光電流が非常に低く、評価が困難であるため、下地層に酸化チタン結晶薄膜を作製した。

2.2 測定

電子顕微鏡観察のために、作用電極の断片をカーボン粘着テープで試料ホルダーに固定し、白金蒸着を行った。電界放射型走査電子顕微鏡 (Hitachi, S-4100) を用いて、電子の加速電圧 20 kV で試料表面の構造を観察した。

X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2200V) を用いて、各薄膜試料の Cu K α 線による XRD 分析を行い、結晶構造を解析した。XRD 薄膜法を用い、X 線の入射角は 0.5 ° に固定した。また、Sherrer の式 ($D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta$) により、酸化チタンのアナターゼ型結晶の最強回折線である $2\theta = 25.3$ ° における各試料の回折ピークの半値幅 β , X 線波長 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ を用いて平均結晶子径 D を算出した。

各粉末試料について、自動比表面積/細孔分布測定装置 (Bel Japan, BELSORP-mini) を用いて窒素吸脱着等温線を測定し、BET 法により比表面積、BJH 法により細孔サイズ分布を求めた。

各薄膜試料から削り取った断片を KBr 結晶粉末で希釈し、ペレット状に加圧成形した。この試料について、フーリエ変換赤外分光光度計 (Shimadzu, FTIR-8300) を用いて分解能 4 cm^{-1} , 積算回数 128 回の条件で透過光観測により赤外吸収スペクトルを測定した。

各作用電極について、白金を対極として、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のヨウ素ジエチレングリコール溶液 10.0 cm^3 と $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のヨウ化リチウムジエチレングリコール溶液 10.0 cm^3 とを混合した電解質溶液を用いて、光電流スペクトルおよび光照射下での電流-電圧 ($I-V$) 特性を測定した。蛍光分光光度計 (Shimadzu, RF-5300) を用いてキセノン光を照射し、スタンダードボルタンメトリツール (Hokuto Denko, HSV-100) により $I-V$ 曲線を測定した。

酸化チタンナノ結晶薄膜を 5.0 cm^3 の $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のメチレンブルー水溶液に浸漬し、暗条件で 12 時間保持した後、10 W のブラックライト (Yazawa, BL-10) を用いて紫外光 (300~350 nm) を 18 時間照射した。紫外可視分光光度計 (Shimadzu, UV-3150) を用いて紫外可視吸収スペクトルの時間変化を測定し、メチレンブルーの吸着量および光触媒分解速度を調べた。

3. 結果と考察

3.1 酸化チタン薄膜の形態および結晶構造

Fig.1 に作用電極 R および R-BA 表面の SEM 像を示す。酸化チタン粒子の大きさは、安息香酸の添加の有無にかかわらず 20~30 nm 程度であり、本研究と同様の方法で調製した既報の酸化チタン粒子と同程度であった [15]。ただし、安息香酸無添加の試料のほうが大きく成長した粒子がみられる傾向がある。薄膜の断面の SEM 観察より膜厚は両者とも $150 \pm 10 \text{ nm}$ であり、酸化チタンの量は同等とみなした。

Fig.2 は薄膜 N, N-BA, R, R-BA, A の XRD パターンを示している。還流を施していない N, N-BA は回折ピークが現れずアモルファスであった。ゾルの還流を行った R, R-BA では、結晶薄膜 A と同様に $2\theta = 25.3$ ° にアナターゼ型酸化チタン結晶に帰属されるピークがみられた。平均結晶子径は R, R-BA, A でそれぞれ 5.3, 2.5, 19 nm であった。通常酸化チタンの前駆体は 400~500 °C での焼成によって高い結晶性を得ることができるが、R, R-BA では 80 °C の還流でもある程度の結晶化が進行した [5-11]。還流では比較的低温でも水による水和酸化物の結晶核生成のため、結晶成長が促進されることがわかった。また、安息香酸を混合することにより、酸化チタンの結晶成長が抑制された [15]。ゾルゲル法により無機マトリックス中にドーブした有機分子は、ほとんど凝集することなく固体中に分散することがわかっている [16,17]。しかしゾルの還流による酸化チタンの結晶化に伴い、安息香酸は徐々に分離されたことを示唆している。

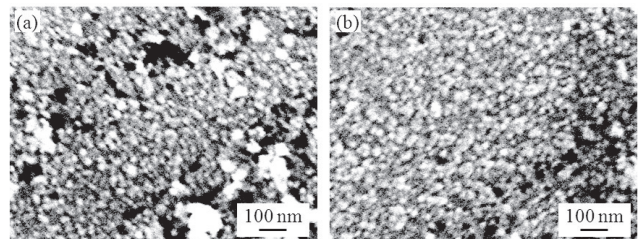


Fig.1 SEM images of electrodes (a) R and (b) R-BA.

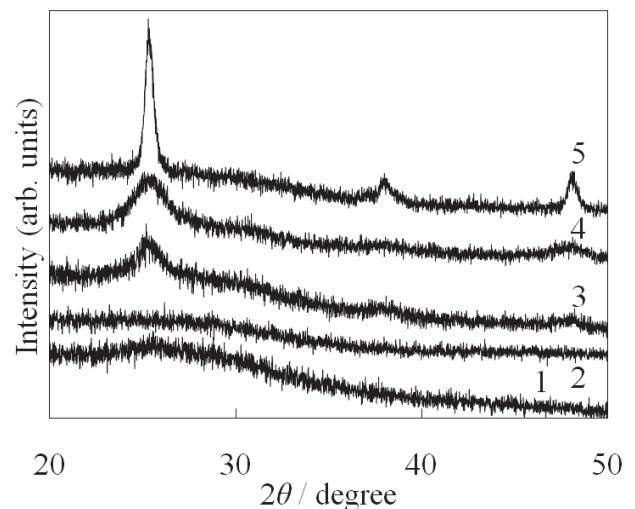


Fig.2 XRD patterns of films (1) N, (2) N-BA, (3) R, (4) R-BA and (5) A.

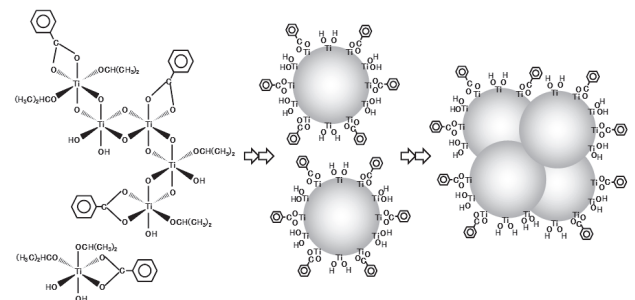
粉末試料 R, R-BA, A について, 窒素吸脱着等温線より求めた比表面積, 全細孔容積, 平均細孔径を XRD 分析より求めた結晶子径とともに Table 1 に示す。薄膜 R と R-BA の SEM 像からはこれらの粒子径は同等に見えるが, R-BA のほうが明らかに結晶子径が小さく, 比表面積と全細孔容積は大きい。これらに比べ結晶粉末 A は比表面積, 全細孔容積が非常に小さい。アルコキシド溶液の還流を用いる方法では, 焼成する方法に比べ多孔質な薄膜を形成することができる。さらに安息香酸添加により, 多孔性がより高くなることがわかった。

Fig.3 は薄膜 N, N-BA, R, R-BA の IR スペクトルである。どの試料も 1620 cm^{-1} に吸着水の O-H 変角振動, 1380 cm^{-1} に硝酸イオンの N-O 伸縮振動, $1000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ あたりに酸化チタンの Ti-O の伸縮振動に帰属されるピークが観測された[18-21]。安息香酸を添加した N-BA では 1520 と 1420 cm^{-1} に安息香酸アニオンの COO^- の対称と対称伸縮振動, 1600 cm^{-1} にベンゼン環の骨格振動, $1120, 1080, 1020\text{ cm}^{-1}$ にベンゼン環の C-H 面内変角振動が観測され, 酸化チタン前駆体ゲルへの安息香酸のドーブが確認された。R-BA では添加した安息香酸に起因するピークは観測されなかった。安息香酸はチタンアルコキシドの重合反応を抑制し, 粒子成長の速度を低下させるために, 結晶子径は小さくになると考えられる。結晶成長とともに安息香酸分子は酸化チタン相からは分離され凝集・沈殿をおこすため, 酸化チタンナノ結晶薄膜中にはほとんど混入しないことがわかった。

環流による結晶成長は, 還流を行わない通常のゾルーゲル反応とはアルコキシドの重合反応の機構が異なる。以前の色素増感太陽電池電極に関する研究において, 色素を混合したアルコキシド溶液の還流の有無による, 作製した酸化チタンナノ結晶薄膜中の色素の分散性の違いを調べた[11]。未処理のアルコキシド溶液から作製したゲル薄膜を水熱処理により

結晶化させた場合は, 高い色素の分散性を保っていた。これに対して, アルコキシドを還流した場合は, 前者と同程度の結晶性の薄膜であっても, 色素の分散性の低下がみられた。還流を行わないでゾルーゲル法により酸化チタンを作製する場合は, ゼル中の有機分子を取り込みながら徐々に氧化物ネットワークの形成が進行するため, 有機分子を分散した酸化チタンの前駆体ゲルが生成する。これを水熱処理等により結晶化させても, 有機分子の分散性をある程度保っている。還流を行うと, チタンの水和酸化物が急速に生成し結晶成長が進行するため, 有機分子はその中には取り込まれず排除される。この際に, チタンに配位する有機分子は結晶成長を制御することができる。

Scheme 1 に安息香酸を添加したアルコキシド溶液の還流にともなう酸化チタン粒子成長の概念図を示した。安息香酸はアルコキシドに配位し, 重合反応および粒子成長を遅らせ, 還流により徐々にアルコキシドが反応して結晶成長がおこる。結晶成長および粒子の凝集にともない安息香酸は凝集体の表面へ, そして外部へ排除されていく。安息香酸の存在により結晶成長速度が低下し, 微細な結晶子が生成したと考えられる。



Scheme 1 Illustration of particle growth of TiO_2 during refluxing of benzoic acid-added alkoxide solution.

Table 1 Physicochemical properties of powders R, R-BA and A.

Sample	Crystallite size / nm	Specific surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Total pore volume / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Average pore size / nm
R	5.3	160	0.12	3.0
R-BA	2.5	360	0.26	2.9
A	19	36	0.055	6.2

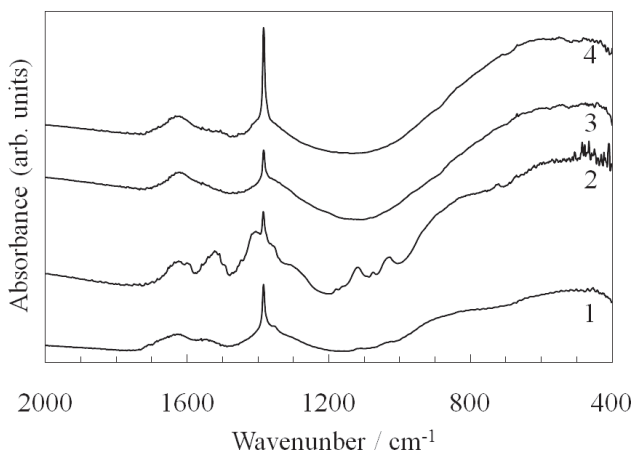


Fig.3 IR spectra of films (1) N, (2) N-BA, (3) R and (4) R-BA.

3.2 酸化チタンの光触媒活性

Fig.4 は薄膜 R, R-BA, A をメチレンブルー水溶液に浸漬した際のメチレンブルーの濃度変化を示している。最初の 12 時間は暗条件, その後の 18 時間は紫外光照射条件である。

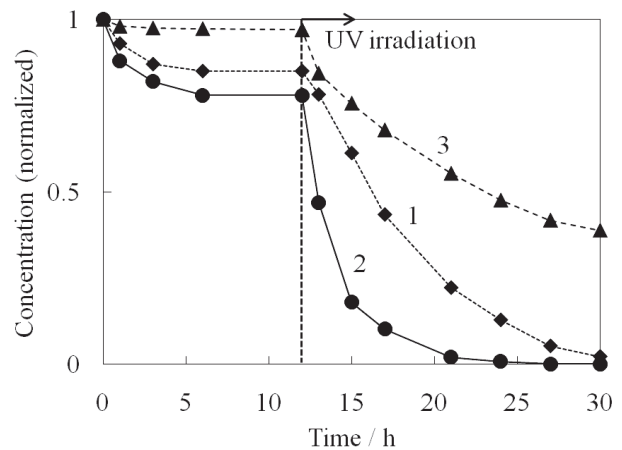


Fig.4 Time course of relative concentrations of methylene blue in water with films (1) R, (2) R-BA and (3) A in the dark and during UV irradiation.

暗条件では R, R-BA, A でそれぞれ 85 %, 78 %, 97 %まで減少した。R, R-BA は A よりメチレンブルーの吸着による濃度減少が顕著に大きい。さらに R-BA のほうが R に比べメチレンブルーの吸着量が大きいことがわかる。これは比表面積が大きさを反映している。光照射条件においても、R-BA, R, A の順にメチレンブルーの濃度の減少速度が大きく、R-BA は吸着性能だけでなく、光触媒活性も高いことがわかった。なお、Fig.3 の IR スペクトルより薄膜 R, R-BA には硝酸イオンが含まれていることが示されたが、そのほかに有機成分は含まれていないことを確認した。また、光照射の前後で薄膜の IR スペクトルに変化はなく、酸化チタン以外の物質による反応がないことも確認している。

Fig.5 は作用電極 R, R-BA, A の光照射条件下における $I-V$ 曲線である。これらの光電変換特性を Table 2 にまとめた。短絡電流密度 (I_{sc}), 開放電圧 (V_{oc}), 最大出力 (P_{max}) の値はすべて R-BA, R, A の順に高かった。開放電圧の値は本作製法による酸化チタンナノ結晶薄膜特有の値が得られた [15]。曲線因子 (FF) は電極の抵抗が高いほど低下するため、構造が単純な A が最も高い値を示した。R-BA では、結晶性は R より低いにもかかわらず、安息香酸の添加による光電変換性能の向上が確認された。光電変換特性は酸化チタンの半導体としての電気化学的特性を示している。R-BA の結晶子は、より状態密度の高い伝導帯を形成していると考えられる。

光触媒活性を決定する 1 つの要素として、電荷分離した電子と正孔の酸化チタン粒子表面への到達の容易さが挙げられる。結晶子径および粒子径が小さいと、結晶内部で生成した

電子と正孔の表面への到達が速く、反応には有利である [22]。R-BA は多孔質構造により基質がより内部まで浸透することができ、効率的に結晶子から電子と正孔を受け取ることができる。これに加えて、安息香酸の添加により、結晶子径は小さいが、半導体としての特性に優れた緻密な結晶子が生成したと考えられる。

4. まとめ

ゾルーゲル法により酸化チタンを低温で作製する方法としてアルコキシド溶液の還流が効果的である。その反応制御のために安息香酸を添加し、結晶成長に及ぼす効果について研究した。作製した薄膜の特性を SEM 観察, XRD 測定, UV-Vis 吸収スペクトル測定により評価した。また、酸化チタンナノ結晶薄膜の光触媒特性をメチレンブルーの分解により、光電変換特性を電流-電圧測定により評価した。安息香酸を添加した前駆体から作製した酸化チタンナノ結晶薄膜は、安息香酸による結晶成長の抑制効果によって結晶子径が小さくなり、超微細結晶構造を確認した。安息香酸添加により、光電変換特性、光触媒分解特性はともに向上した。結晶成長反応の減速効果により、粒子の比表面積が増大するとともに、緻密で半導体性能が高い結晶が生成したと考えられる。アルコキシド溶液の還流では、アルコキシドの重合反応およびその重合体の再配向の速度が生成する結晶の性質を支配するため、チタンへの配位子となるカルボン酸の添加による反応制御は有効である。

References

- 1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737.
- 2) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Hamphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382.
- 3) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 145.
- 4) Y. Li, T. J. White, S. H. Lim, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 1372.
- 5) Y. J. Yun, J. S. Chung, S. Kim, S. H. Hahn, E. J. Kim, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 3703.
- 6) Y. Hu, C. Yuan, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 274, 563.
- 7) L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, 38, 47.
- 8) S. Liu, N. Jaffrezic, C. Guillard, *Appl. Surface Sci.*, **2008**, 255, 2704.
- 9) S. Zhang, Z. Chen, Y. Li, Q. Wang, L. Wan, Y. You, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 107, 1.
- 10) S. Priya, J. Robichaud, M. C. Méthot, S. Balaji, J. M. Ehrman, B. L. Su, Y. Djaued, *J. Mater. Sci.*, **2009**, 44, 6470.
- 11) H. Nishikiori, Y. Uesugi, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**, 207, 204.
- 12) D. D. Dunuwila, C. D. Gagliardi, K. A. Berglund, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1556.
- 13) P. A. Venz, J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Langmuir*, **2000**, 16, 4962.
- 14) R. Parra, M. S. Góes, M. S. Castro, E. Longo, P. R. Bueno, J. A. Varela, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 143.
- 15) T. Kitsui, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, 192, 220.
- 16) H. Nishikiori, T. Fujii, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3680.
- 17) H. Nishikiori, N. Tanaka, Y. Minami, A. Katsuki, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2010**, 212, 62.
- 18) P. Tarte, *Physics of Non-Crystalline Solids*, North Holland, **1965**, p.549.

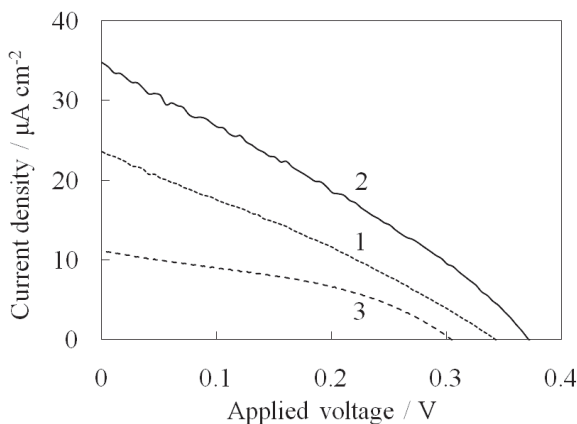


Fig.5 $I-V$ curves of electrodes (1) R, (2) R-BA and (3) A during UV irradiation.

Table 2 Photoelectric conversion properties of electrodes R, R-BA and A.

Sample	I_{sc} / $\mu A \cdot cm^{-2}$	V_{oc} / V	FF	P_{max} / $\mu W \cdot cm^{-2}$
R	23.6	0.34	0.29	2.3
R-BA	34.8	0.37	0.30	3.8
A	11.2	0.30	0.39	1.3

I_{sc} : short circuit photocurrent density

V_{oc} : open circuit voltage

FF : fill factor

P_{max} : maximum power

- 19) M. L. Galzada, L. Delolmo, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 413.
- 20) S. Ben Amor, G. Baud, J. P. Besse, M. Jacquet, *Mater. Sci. Eng. B*, **1997**, 47, 110.
- 21) L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos, *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, 77, 938.
- 22) A. J. Maira, K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coronado, C. Belver, C. Y. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**, 29, 327.