

環境調和材料への取り組み—新機能性酸化チタンの開発—

入戸野 修

要約：本研究は、二酸化チタンを母材として、異種物質を複合した材料中に出現する異種物質（金属や半導体）の界面上で起こる電子状態を光（含紫外線）照射により刺激して電子授受を変化させて、新機能性の発現を目指すものである。マクロ的混合とミクロ的混合を試みている。マクロ的混合では、二酸化チタンと電気石（水浄化能を有するトルマリンとして知られる物質）の混合粉末を高温焼結することで界面状態を制御して、光触媒能と他の機能性の複合化を目指す。一方、ミクロ的混合では、高周波スパッタ膜に磁性鉄微粒子を孤立分散させて包含させ、光照射により異相界面での伝導電子を過剰供給して磁性微粒子間のトンネル電流の増大を図り、その結果として磁気抵抗効果を増大させること（光誘起磁気抵抗効果）を目指し、複合合成膜をセンサー機能を付加するものである。また、二酸化チタンの合成法により光触媒能が大きく変化する事実に注目し、ゾル・ゲル法による母材の二酸化チタンの合成法と複合方法の改良をも視野に入れて機能性の複合化を図ることを目指して取り組んでいる。

Key Words: 二酸化チタン, 機能複合化, 光触媒能, センサー, 光伝導性, 磁気抵抗効果

1. 研究の背景とねらい

物質の性質（物性）は、構成する原子・分子の固有の電子状態に左右される。電気伝導性、磁性、誘電性は物質中の電子による最も基本的な機能であり、社会や産業を根底から支える物性になっている。最近では異なる相（金属、無機、有機）をナノレベルで混合することで、電子状態が混成したハイブリッドナノ結晶が出現するとの報告があり、1988年には巨大磁気抵抗効果（GMR）、1995年にはトンネル磁気抵抗（TMR）が発現し、応用化されている。

本研究の目的は、二酸化チタンを母材し、他の物質（金属と半導体）を複合した材料を合成し、外部から光（含紫外線）照射で刺激して異種物質の界面での電子状態を制御（光誘起効果）して、機能性材料の発現に結びつけることを目指すものである。二酸化チタン（半導体）は光触媒として知られ、光学的にも安定性が高く、表面での光

励起により d 電子の授受を利用して酸化分解による抗菌効果、セルフクリーニング効果が発現し、それらの機能は紫外線 UV 照射で活性化することが知られている。したがって、合成材料はこの光触媒能の他に新機能性（磁気抵抗効果など）を付与することが期待される。ここでは、上述した目的で実施した予備実験結果を中間報告する。

2. マクロ的混合による複合機能化

異なる物質を粉末状態で混合し、その後高温焼結することで、異種粉体間の接合界面の構造が変化し、電子状態や電子の電荷自由度の変化も期待できる。特に、二酸化チタンの光触媒能は光照射による表面での電荷分布と電子状態が関与しているので、光照射で誘起された電子授受の効果が、異相界面の界面状態に作用し電氣的障壁を大きく変化することが期待される。

今回は水浄化作用が期待されるトルマリ

ン tourmaline $AB_3C_6[(OH,F,O)_4](BO_3)_3Si_6O_{18}$ (ただし, $A=Na,Ca$; $B=Mg,Fe II, Mn II, Al_{0.5}$; $C=Al, Fe III, Cr III, V III$) を混合物質とした。トルマリンは上記化学式で表記される電気石系鉱物の総称である。単結晶では、顕著な焦電性、圧電性を示す誘電体である。今回使用したのは、鉄電気石 (schrol) [$B=Fe II$; $C=Al$], アルカリ電気石 (elbaite) [$B=Li, Al$; $C=Al$], マグネシウム電気石 (dravite) [$B=Mg$; $C=Al$] である。この物質は二酸化チタンを変態温度以下の $800^{\circ}C$ での焼結体の生成にも適していた。

水浄化能を対象としたので、光照射による光触媒能の評価はメチレンブルーの脱色反応を利用した。30mmol/l 濃度中暗所で 30h 以上吸着処理後の試料片に光照射 (ハロゲンランプとキセノンランプ) してメチレンブルー濃度減少 (吸光光度定量法) と照射時間との関係から光照射による分解活性指数 ($nmol/l \cdot min$) を算出し評価した。

対象物質	分解活性示数
anatase	37
rutile	26
anatase + N2	36
rutile + N2	23
schrol	26
anatase : schrol=5:5	26
anatase:schrol+ SrFe12O19 = 5:5	39
anatase:elbaite =5:5	28
anatase:schrol + dravite = 5:5	26
吸着のみ (anatase)	26
吸着のみ (rutile)	12

Fig. 1 ハロゲンランプ照射の光触媒能

対象物質	分解活性示数
anatase	125
rutile	90
anatase + N2	127
rutile + N2	77
schrol	55
elbaite	57
anatase : schrol =5:5	94
anatase:schrol+ SrFe12O19 =5:5	81
anatase : elbaite =5:5	128
anatase:schrol+ dravite=5:5	85
紫外光 MB の脱色	68

Fig. 2 キセノンランプ照射の光触媒能

以上の結果 (Fig. 1, Fig. 2) は、(1) 吸着のみでは市販の anatase は rutile の約 2 倍も触媒能が大きい。(2) 可視光下では両者に大きな違いはない。(3) キセノンランプ下では短波長照射の効果か anatase の方が大きな光触媒能を発揮する。(4) N2 中での焼結では、anatase の方が効果が現れる。これらの結果は、従来から言われている結果と同様である。(5) 複合焼結体では、anatase : elbaite =5:5 が anatase 単体と同等あるいは僅かに上回る光触媒能を示す。この結果は、異種粉体の形態・サイズの相違による接合部での比表面積の増大によるものであることが分かった。したがって、複合化の場合には、混合粉体の形状・サイズ等にも注意を払って材料合成すべきことを示唆する。今後は、

いくつかの機能性を有する異なる混合物質を対象に、具体的に回収可能な水浄化能を有する複合焼結体を合成して調べる。

3. ミクロ的複合による複合機能化

二酸化チタンは光触媒能を示す半導体で、光照射で光伝導性を示す(Fig. 3)。本研究

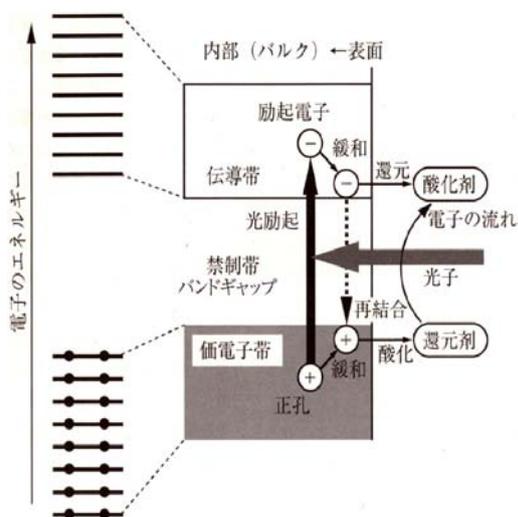


Fig.3 二酸化チタンの光照射による挙動

では、二酸化チタンにミクロ的に他種元素(磁性鉄微粒子)を複合したスパッタ膜を合成し、光照射により発現する物性を電気磁氣的に検出することでセンサー機能を付加することを目指した材料設計を試みた。

今回は、二酸化チタンと純鉄をターゲットとした二源スパッタリング装置で、二酸化チタン膜に孤立分散した鉄微粒子を堆積・包含した薄膜を合成し、光照射による光伝導性の特徴を調べた。薄膜の材料評価としてX線回折法 XRD, 顕微ラマン分光光度法を用いた。また、原子間顕微鏡 AFM を活用して膜厚を測定し、スパッタリング堆積速度 (TiO₂:1.8nm/min, Fe:7nm/min) を推定し、堆積時間から平均膜厚を算出し

た。合成膜の磁気測定には試料振動型磁力計 VSM を用いた。電気的特性(電気抵抗および光電流)の測定では、高抵抗試料の場合、二端子法を採用し、定電圧源とピコアンメーターで電流を測定した。ノイズ軽減のため、アルミ製シールドボックス内に試料測定台を配置し、測定用の配線には BNC ケーブルを使用した。(Fig. 4)

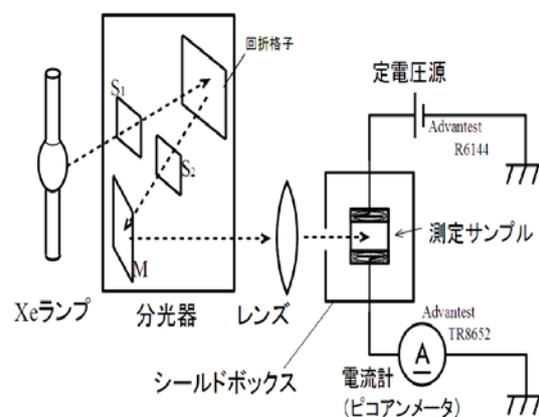


Fig.4 光照射と光伝導性の二端子測定法

合成膜は、堆積したままでは一部アモルファスを含むもの、微粒子集合の薄膜であるためX線で明瞭な回折線を示さなかった。そこで、ラマン分光法で確認したところ、rutile 型と anatase 型の微粒子が混在した膜であることがわかった。VSM の結果は、TiO₂ は反磁性的な特徴、TiO₂ 膜上に堆積した Fe 薄膜は、極薄の場合は、微粒子磁性体の特徴を示すヒステリシス曲線を、また、膜が厚くなると強磁性の様相を呈した。堆積 Fe 膜が厚いと浸透する光強度の減衰が著しいので、今回は極薄膜あるいは孤立分散膜を測定対象試料とした。

純二酸化チタン膜では、堆積ままの膜では、3.9eV(320nm)付近に、また、焼鈍後は

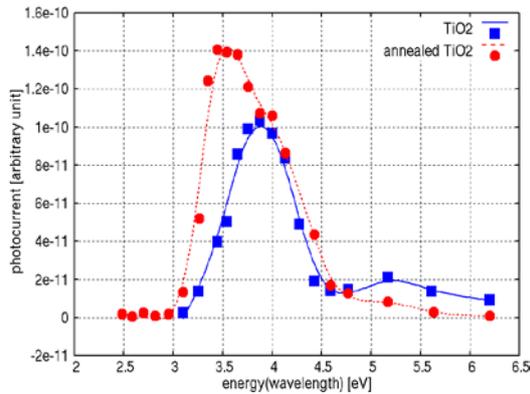


Fig. 5 TiO₂ 薄膜の光電流の波長依存性

3.5eV (350nm) 付近に最大値を示す光電流が検出された. 光電流が検出され始める波長 (385~410nm) はバンドギャップに相当する 3.0~3.2eV であった. (Fig.5)

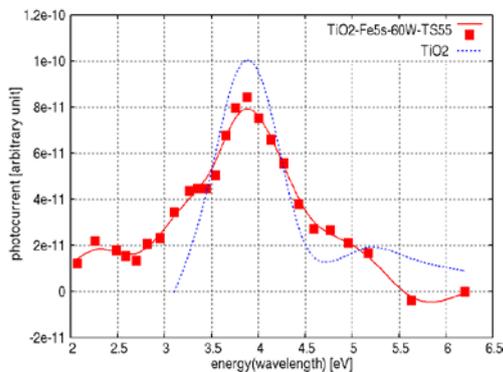
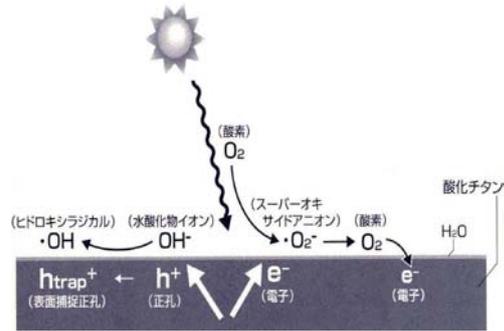


Fig. 6 TiO₂-Fe 複合膜の光電流の特徴

一方, 二酸化チタン膜上に極く薄く Fe 微粒子を堆積した膜では, Fig.6 のような特徴を示した. ピークは焼鈍前の TiO₂ 膜と同様である. しかし, 光照射のために広い波長域で光電流の増加が検出された. これは, 堆積した Fe 微粒子による二次的な電流増加と解釈される. この結果は, 孤立分散した Fe 微粒子の密度を増加すると増大することが期待されるので, この電流を検出機

能として活用, すなわち光触媒反応を電流により検知することに活用できることを示唆する. (Fig. 7) 今後はこの光電流の増大機構の解明と, 磁場を印加した時に発現が期待される巨大磁気抵抗効果を活用した磁気センターの試作研究を実施する.



* 電子-正孔の反応

- ① $TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$
- ② $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$
- ③ $\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2 \cdot$
- ④ $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$
- ⑤ $h^+ \rightarrow h_{trap}^+$

Fig. 7 光触媒能を発揮する挙動

最後に, 二酸化チタンの合成法の観点から探索した結果を報告する. 製造工程で材料に他元素の添加したり, 熱処理過程での性能改善が期待できるゾル・ゲル法に注目した. 前駆体は Titanium (VI) Butoxide を H₂O₂ 重合法で合成したゾルとし, それを乾燥し加熱処理して粉体を合成した. 加熱処理温度を制御することで, brookite 単相粉体が合成でき, 同一方法で合成した anatase 粉体よりも分解活性係数が大きいことがわかった. この点はさらに検証する必要があるが, 応用面で重要な結果である.

【謝辞】 本実験は, 主に卒論生, 鈴木聡, 関谷雄史, 寶輝之, 近廣弓恵によって行われたものである. 記して謝意を表します.