

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

二酸化チタン電極の特性改善を目的とした皮膜形成
プロセスの検討

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-05-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 渡辺, ふみ メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/1428

修士学位論文

二酸化チタン電極の特性改善を目的とした 皮膜形成プロセスの検討

平成 28 年度
(2017 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
海洋システム工学専攻

渡辺 ふみ

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 バイオフィルムと微生物燃料電池	3
1.1.1 バイオフィルム	3
1.1.2 微生物燃料電池の発電原理	5
1.2 光触媒とその機構	7
1.2.1 二酸化チタンの光触媒効果	7
1.2.2 半導体と溶液のエネルギー準位とバンド曲り	10
1.3 二酸化チタン電極の特性を改善する手法	12
1.4 本研究の目的	15
第 2 章 実験方法	16
2.1 二酸化チタン被覆ステンレス鋼電極の作製	16
2.2 二酸化チタンの塗布法	18
2.2.1 スキージ法	18
2.2.2 スクリーン印刷法	19
2.3 色素担持	21
2.3.1 色素溶液の合成	21
2.3.2 ディップコーティング法	22
2.3.3 浸漬法	23
2.4 二酸化チタン電極の作製条件	24
2.5 二酸化チタン電極の光電位特性の測定	26
2.5.1 研究室環境での二酸化チタン電極の光電位特性の測定	26
2.5.2 実環境での二酸化チタン電極の光電位特性の測定	27
2.6 二酸化チタン皮膜厚さの測定	28
2.7 二酸化チタン皮膜の RGB 評価	29
2.8 二酸化チタン皮膜の O/Ti 測定	31

第 3 章 実験結果	32
3.1 塗布法と光電位特性	32
3.1.1 スキージ法を用いて作製した電極の光電位特性	32
3.1.2 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の光電位特性	33
3.2 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の長期光電位特性	34
3.2.1 研究室環境での長期光電位特性(1day,1week)	34
3.2.2 実環境での長期電極電位特性(1day,1week,1month)	36
3.3 色素担持法と光電位特性	40
3.3.1 ディップコーティング法を用いて色素担持した電極の光電位特性 ..	40
3.3.2 浸漬法を用いて色素担持した電極の光電位特性	43
3.4 熱処理と光電位特性	45
3.4.1 皮膜形成後に熱処理を施した電極の光電位特性	45
3.4.2 二層目の焼成温度を変えて作製した電極の光電位特性	46
第 4 章 考察	51
4.1 塗布法の違いが光電位特性に与える影響	51
4.2 二酸化チタン電極の耐久性と実環境への適応性	54
4.3 Ru 色素の担持法の違いが光電位特性に与える影響	57
4.4 熱処理条件と O/Ti の関係	62
4.5 O/Ti が電位に与える影響	63
4.6 二酸化チタン電極の皮膜形成プロセス	65
第 5 章 結論	66
参考文献	67
謝辞	71

第1章 緒論

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇危機といった問題から地球環境にやさしいエネルギー開発の要求が高まっている。バイオマス、地熱、風力、太陽光などを使用した新しい再生エネルギーの開発がなされてきたが、これらの中で地球の表面積の7割を占めている海洋に関連した発電形態はあまりない。そこで、海洋環境と太陽光を利用したエネルギー発生システムとして微生物燃料電池の1つであるバイオフィルムバッテリーの構築をすることで、世界が抱えている環境問題に貢献する。

バイオフィルムバッテリーとは、海水中で金属にバイオフィルムが付着することによって起こる電位貴化現象と、二酸化チタンが有する光触媒効果による電位卑化現象を採用したバッテリーのことである。通常、金属を海水などに浸漬させると電気化学列に応じた電位を示し、これを金属の自然電位という。しかし、浸漬させた後、時間経過と共にバクテリア・微細藻類を主要構成物とするスライムと呼ばれる微生物皮膜(以下、バイオフィルム)が金属表面に付着する¹⁾²⁾。バイオフィルムの付着によって自然電位が貴化し電流値も増加する事例が報告されている。ステンレス鋼の場合、自然電位は浸漬後の0mV(SCE)付近から始まり、バイオフィルム形成に伴って上昇し局部腐食の臨界電位を超える。腐食が生じると、電位は腐食部分のアノード反応により急降下し、低い電位のまま急速に局部的に腐食が進行する。従って、ステンレス鋼などの耐食性を示す金属において、腐食が起こらなければ貴電位が維持される³⁾。一方、酸化チタンが持つ光触媒効果は様々な方面で利用されている。酸化チタンは高い酸化力と還元力を発揮し、汚染大気・汚染水の浄化などのグローバルな環境浄化や消臭・防汚・抗菌などの生活環境浄化に至るまで、様々な分野で実用化に向けて開発研究が進められている^{4)~12)}。このような利用方法以外にも、光を照射した酸化チタンの励起準位(光電位)よりも腐食電位の貴な金属に酸化チタンを被覆することで、被覆された金属を防食する技術も活用されている。近年、酸化チタン皮膜と異種半導体皮膜の積層化^{13)~17)}や、酸化チタン皮膜中へFeやNi元素のドーピング¹⁸⁾により、防蝕性能や光触媒性能が向上すると報告されている。

バイオフィルム付着による電位貴化現象と光触媒効果は各分野において一般的なものとし個別に研究されており、組み合わせてバッテリーに応用させた例は少ない^{19)~22)}。本研究室ではバイオフィルムの付着による金属の電位貴化現象を用いたアノード電極と光触媒効果による酸化チタン被覆金属の電位卑化現象を用いたカソード電極とで海洋微生物燃料電池(Marine Microbial Fuel Cell, MFC)を構築し、実用化させることで、近年のエネルギー問題の解決に貢献することを目的としている。この燃料電池は、電位貴化がバイオフィルムの付着に伴って金属表面で起こるため、非塗装ステンレス鋼構造物の海中没水面全体が

電極として利用でき、二酸化チタン皮膜の溶出が起きないため、アノード電極は半永久的な使用が可能である。さらに、有害な副産物を生み出さないためゼロソース・ゼロエミッションになる。しかし、従来型二酸化チタン電極のハンドリングの困難性や光触媒の性能不足といった問題から未だに実用化には至っていない。また、他研究機関による高出力微生物電池の台頭により、本電池の出力改善が課題となっている。そこで、本研究室では高い光触媒効果を有する二酸化チタン電極を開発し、海洋微生物燃料電池のアノード電極として適応させ、電池の高出力化を目指している。

1.1 バイオフィームと微生物燃料電池

1.1.1 バイオフィーム

“バイオフィーム”は、「物体表面への微生物の蓄積で、一般には細胞と結合している微生物起源の多量の高分子化合物とその他の共存ないしは基盤に付着している有機物、無機物によって特徴づけられる」²³⁾と定義されている。

“バイオフィーム”内には、一般に細胞外分泌物のマトリックスが張り巡らされており、水環境において“バイオフィーム”の90%程度は水であり、微生物と細胞外分泌物以外には水環境に由来する懸濁物質と生物由来の有機物粒子から成る²⁴⁾。歯垢と呼ばれる歯につく垢、川岸に転がる石の表面に見られるぬるぬるとしたものの、これらもバイオフィームの1つである。海水へ試料を浸漬させた場合、糸状微生物は現れないが0.3m/sというような流速があると糸状微生物が現れた後、一連の過程を経てバイオフィームを形成する²⁵⁾。

金属が殺菌していない自然水に接した場合、その表面には多糖類からなる細胞外ポリマーが沈着し、微生物が付着し始める。そして、コロニーが成長し、バイオフィームが形成される。このバイオフィームは一様な膜ではなく、微生物の集合体であるクラスターが不均一に分布した状態のもので、水はそこを自由に通り抜けることができる。微小電極を使ってバイオフィームの溶存酸素も計られており、クラスターの中やその下の金属表面では完全に酸素がなくなり、容易に酸素濃淡電池が形成される²⁶⁾。

バイオフィームが付着すると金属の電位が異常に上昇することが知られている^{27)・30)}。1990年代になってヨーロッパの5研究所がステンレス鋼の共通試験片を用いてラウンドロビン試験を行った。その結果、6~26℃の地中海、大西洋、北海で場所の違いもなく電位貴化現象が観察された³¹⁾。本学付属の清水臨海実験実習所にて行ったステンレス鋼試料の海水中への浸漬試験では、浸漬2日後からステンレス鋼の電位は貴化し始め、浸漬後16日で350mV(SCE)に到達した。付着微生物のたんぱく質量・炭水化物量と電位の関係が検証され、ほぼ比例関係にあった。電位貴化現象が付着微生物に関連することは明らかである。さらに、特定の微生物というよりは一般的なスライム生成微生物の総量に関係する。電位が高くなると孔食、隙間腐食などの局部腐食が起こる。人工海水中では腐食しないステンレス鋼が、天然海水で簡単に腐食するのはこのためである。

電位貴化現象のメカニズムは、藻類の出す酸素による溶存酸素濃度の上昇や微生物の出す有機酸によるpHの低下だけでは説明ができない。酸素消費過程で出る過酸化水素などの活性酸素類の影響³²⁾、二酸化マンガン、鉄酸化物などの酸化物の影響³³⁾、あるいは硫化水素の酸化したチオ硫酸イオンの影響³⁴⁾などの有力な説も出ているが、まだ完全に定量的な話にはなっていない。二酸化マンガンであればマンガン酸化細菌、鉄酸化物であれば鉄酸化細菌、チオ硫酸

イオンであれば硫酸塩還元細菌に注目すればよいが、活性酸素ならば一般的なスライム生成細菌類を調べる必要がある。最近の研究では、一般的な細菌類も検討されるようになった。

1.1.2 微生物燃料電池の発電原理 ³⁵⁾⁻³⁸⁾

世界に供給されているエネルギー源は古くは石炭、近代では石油や原子力エネルギーなどがある。しかし、これらエネルギー源は、原料の枯渇という問題のほかに、近年高まっている環境保全の点から見て有害な副産物排出といった問題をも抱えている。それらの問題に対する対策として代替エネルギーの開発及び見直しが挙げられる。太陽光や風力といった枯渇しないと考えられるものを原料にしたエネルギー供給形態の再考や、バイオエタノールを用いたエネルギー供給の方法の開発、燃料電池の開発・改良などが考えられている。それらのエネルギー供給形態の中に、微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell)がある。微生物燃料電池は、微生物が分解する際のエネルギーで発電する電池のことである。バイオマス発電がバイオマス(再生可能な生物由来の有機資源。石油などの化石資源は除き、畜産廃棄物や間伐材、わら・籾殻、作物、生ゴミなどの有機物などのこと)から得たガスを電気エネルギーに変換するのに対し、この微生物燃料電池はバイオマスから電気エネルギーを直接回収するためエネルギー効率が低いと期待される ³⁹⁾。そして、前節までに述べた効果を利用して作られる微生物燃料電池の一つにバイオフィルムバッテリーがある。

図 1.1 は、バイオフィルムバッテリーの模式図である。酸化チタンを溶射させた金属(アノード電極)とバイオフィルムを付着させた金属(カソード電極)が、電氣的につながるようにした状態で、海に浮かべる。カソード電極は、海水中に 1 ヶ月ほど浸漬させておけばバイオフィルムが金属表面に付着し、 $+X(\text{mV})$ まで貴化する。日の出とともに、海面に浮かぶアノードに太陽光が当たると、光触媒効果によりアノード電極電位が $-Y(\text{mV})$ まで卑化する。このようにして、 $(X-Y)(\text{mV})$ の起電力を生み出すことができる。アノードに用いられる金属は、耐食性の高い材料を使用する必要があるが、カソードに用いられる金属は、特別に用意する必要がなく、材料加工時などに出るスクラップ鉄のようなものでも運用が可能である。また、二酸化チタン被覆電極は、二酸化チタン皮膜が溶出しないため、半永久的な使用が可能であるという利点もある。

このように、エネルギー供給源が太陽光であるという点と、有害な副産物を生み出さないという点から、このバイオフィルムバッテリーは、ゼロソース・ゼロエミッションとなりうることが分かる。これらは装置全体を拡大すると、海洋構造物全体を利用した発電用電池の構築が可能になる。

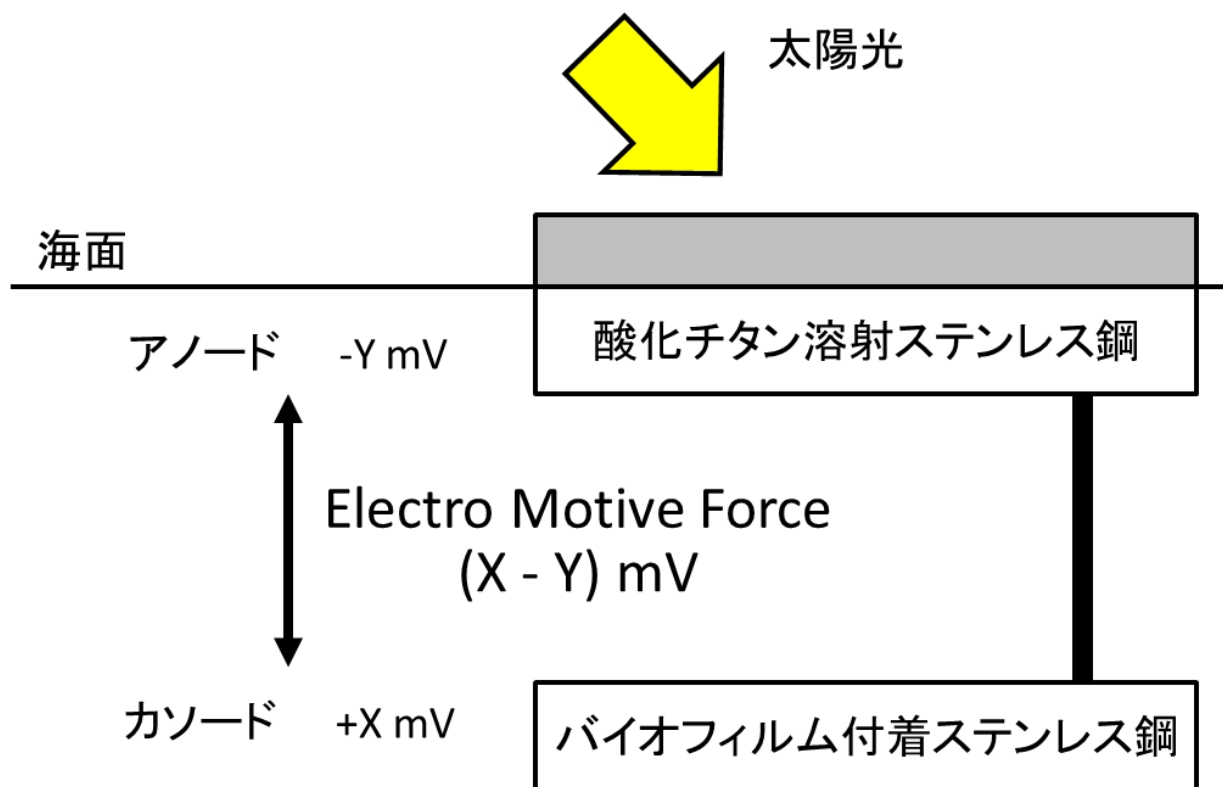


図 1.1 バイオフィルムバッテリーの概要図

1.2 光触媒とその機構

1.2.1 二酸化チタンの光触媒効果

タイルやガラスなどの各種基材の上に酸化チタンをコーティングし、その酸化チタンに光が当たると有機物の汚れなどが分解して除去されるのが典型的な光触媒反応の一つである。ここで使われる酸化チタンは、白い塗料の主成分や繊維などへの添加剤などとして使われている一般的な材料である。

酸化チタンには、ブルッカイト、アナタース、ルチルの3つの結晶系がある。最も安定している結晶系はルチルであるが、光触媒としてはアナタースが用いられることが多い。太陽光や蛍光灯からの光でルチル(バンドギャップ: $3.0\text{eV}=413\text{nm}$)に 3.0eV 、アナタース(バンドギャップ: $3.2\text{eV}=388\text{nm}$)に 3.2eV に相当する波長の光が当たると、結晶中の電子が励起され価電子帯を通して酸化反応が起こり、伝導帯の電子を使って還元反応が起こる(図 1.2)。この酸化反応が最も重要な反応であり、紫外光を当てると酸化チタン表面に $+3.00\text{V}$ の酸化力が出る。酸化チタン以外の半導体の場合、この酸化力で半導体自体が分解されてしまうが、酸化チタンは化学的に非常に安定であるため、表面に付着した有機物などを酸化する。この $+3.00\text{V}$ の力が利用されているのである。水を分解するのに必要な電位は 1.23V 、塩素生成は 1.36V 、そしてオゾン生成では 2.07V である。紫外光を当てただけで $+3.00\text{V}$ というより強力な酸化力が出て、有機物のベンゼン環も分解することができる。これが光触媒の酸化力である。

このことを半導体(光)電気化学的に説明すると以下ようになる。

半導体は一般に固体結晶でできており、その電子エネルギー準位は価電子帯、伝導帯といった電子帯(エネルギーバンド、あるいは単にバンドとも呼ばれる)を形成している⁴⁰⁾。価電子帯は基本的に電子で占有されており、伝導帯は電子が空になった状態である。また、これらの間にはバンドギャップ(E_g)と呼ばれるエネルギー領域がある。バンドギャップには電子準位が存在しない。

半導体には n 型、i 型(真性)、p 型の3種類がある。n 型とは電子供与性の元素(ドナー)が少量ドーピングされたもので、このドナーの熱的イオン化(電子放出)により伝導帯に可動性の電子が生じ、これによって伝導性が生じる。一方、p 型とは電子吸引性の元素(アクセプタ)が少量ドーピングされたもので、アクセプタの熱的イオン化により価電子帯に可動性の正孔が生じ、これによって伝導性が生じる。例えば n 型シリコン(n-Si)ではリンがドナーとしてドーピングされ、p 型 Si(p-Si)ではホウ素がアクセプタとしてドーピングされている。i 型とは何もドーピングされていないもので、価電子帯の電子が伝導帯に熱励起されることにより伝導性が生じる。これから分かるように、n 型や p 型では E_g の大きい物質でも半導体になるが、i 型では E_g が小さい物質のみ半導体となる。

半導体を電極にした場合、上で述べたような伝導帯の電子や価電子帯の正孔

が電荷キャリアとなって電気化学反応が生じる。また、半導体に光を当てると価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯に正孔が伝導帯に(励起)電子が生成する。これらも電気化学反応に寄与する。

これらが半導体(光)電気化学の基礎となる過程であり、半導体電極表面で起こる電気化学反応自身は金属電極の場合と本質的に同じである。しかし、半導体電極の場合には以下の点で金属電極の場合とは大きく異なり⁴¹⁾、半導体電極の重要な特徴となっている。

- ① 半導体電極は、半導体／溶液界面近傍に **Schottky** 型のポテンシャル障壁(あるいはバンドの曲がり)が生じ、電流－電位曲線に整流作用が現れる。
また、光照射下で光起電力が発生する。
- ② 金属電極は、電解質濃度が高い場合、外部から印加した電圧のほとんどは金属／溶液界面の電気二重層(**Helmholtz** 層)の電位降下の変化として現れる。しかし、半導体電極は、**Schottky** 障壁が存在する場合、外部印加の電圧はほとんどバンドの曲がりにより費やされ、**Helmholtz** 層の電位降下は変化しない。半導体電極における **Helmholtz** 層の電位降下は、イオンの吸着などの別の因子によって決定される。
- ③ 金属電極でも光照射により励起電子などが生じるが、この寿命は極めて短い。このため、光効果はほとんど現れない。これに対し、半導体電極では光照射で生じた励起電子と正孔の寿命が長く、大きな効果が現れる。

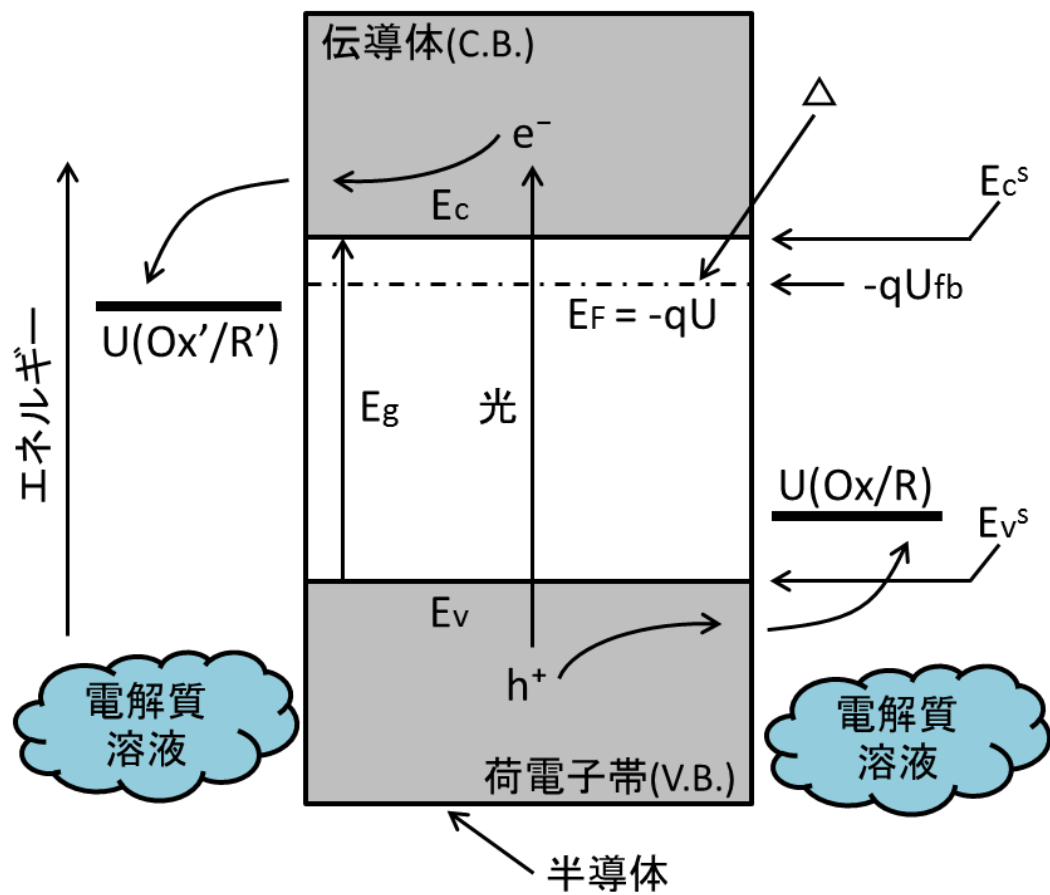
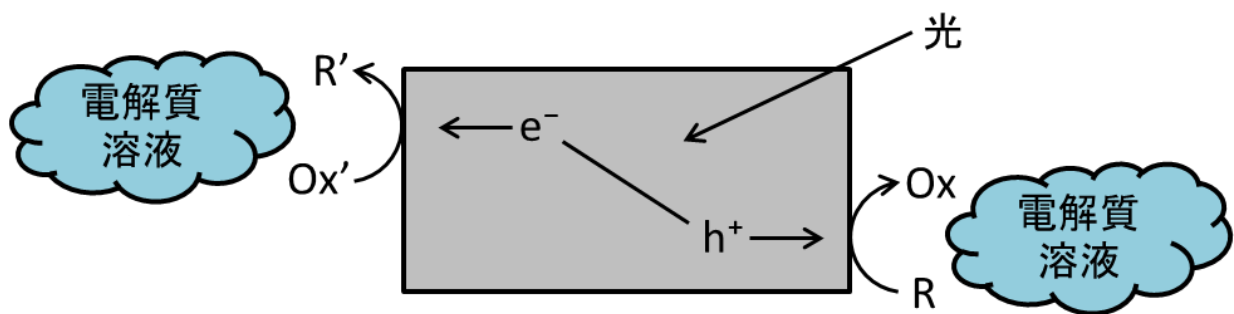


図 1.2 光による励起の模式図 ⁴²⁾

1.2.2 半導体と溶液のエネルギー準位とバンド曲がり 43)

先に述べた特徴から分かるように、半導体(光)電気化学では、半導体と溶液のエネルギー準位の相互関係ならびにバンドの曲がりキーワードとなっている。図 1.3 では、フラットバンド状態にある n 型半導体と溶液の系におけるエネルギー準位といくつかの過程を示した。

E_c と E_v は、それぞれ半導体内部における伝導帯(C.B.)の下端及び価電子帯(V.B.)の上端のエネルギーを指す。 E_c^s と E_v^s は、半導体表面における E_c と E_v を指す(ただし、フラットバンド状態では E_c^s と E_c および E_v^s と E_v は等しい)。 E_F はフェルミエネルギーで、n 型では一般に E_c のすぐ下にある(p 型では E_F は E_v のすぐ上にある)。 Δ は E_c と E_F の差、 $U(Ox/R)$ は溶液中の酸化還元系(redox couple, Ox 酸化体, R 還元体)の酸化還元電位である。U は半導体を電極にした場合の電極電位を指す。また、 e^- は電子、 h^+ は正孔を表す。

図 1.3 は、n 型半導体電極の電位 U(あるいは E_F)を変えた場合のバンドの曲がりの変化の様子を示す。(a)蓄積層領域、(b)フラットバンド状態、(c)空乏層領域、(d)反転層領域の 4 つの領域に分けられる。(a)の蓄積層は U がフラットバンド電位(U_{fb})より負になったときに生じるもので、一般に非常に薄く 1~10nm の厚さである。(c)の空乏層は U が U_{fb} より正になったときに生じるもので、通常 100~1000nm の厚さをもつ。(d)の反転層は U がさらに正になったときに生じるもので、表面付近で伝導性が反転する(n 型半導体の場合、表面付近で E_F が E_v に近づく、つまり表面付近が p 型になる)。

図 1.3 において特筆すべきことは、(c)と(d)の場合、半導体表面近傍でバンドが曲がることによって、伝導帯の電子が溶液中に移動できなくなることである。一般に、同じことは溶液中の電子の伝導帯への移動についても言える。つまり、半導体/溶液界面にポテンシャル障壁(Schottky 型のポテンシャル障壁)が形成される。また、もう一つの特筆すべき点は、(c)と(d)の場合、先に特徴②として述べたように、 E_c と E_v は U の変化に比例して変化するのに対して、 E_c^s と E_v^s は U の変化によってほとんど変化しないことである。つまり、U の変化はおもにバンドの曲がりの変化に費やされる。

(c)と(d)の場合、外部から電圧を印加し半導体の電位 U が正にシフトすると、半導体/溶液界面で半導体が正に、溶液が負に帯電し、電気二重層が形成され、外部印加の電圧はこの二重層にかかる。n 型半導体では、一般にドナーの密度が低いため、(イオン化したドナーによる二重層形成のための)正電荷が半導体の表面から内部に渡って広く分布し、空間電荷層(space charge layer)が形成される。このような空間電荷層を伴う電気二重層では、静電気学の定理(Poisson の式)により、空間電荷層内に 2 次曲線形の電位分布が生じ、外部印加の電圧は主に、この電位分布の変化に費やされる。また、この電位分布によりバンドが曲がる。これから分かるように、空間電荷層(バンドの曲がり)の幅は、半導体のドナー密度が低くなるほど広がる。金属電極では、(可動)電子(電荷キャリア)の

密度が高いために空間電荷層が生じず、バンドの曲がりもポテンシャル障壁も生じない。

金属を基材に用いた n 型半導体電極のバンドの曲がりとポテンシャル障壁を考える。金属と n 型半導体、n 型半導体と溶液のそれぞれの界面で図 1.3(c)のようにバンドの曲がり形成され、ポテンシャル障壁を生じる。この時、フェルミ準位(E_F)を同じにしながらバンドの曲がりが生じる。金属の伝導帯の電子は n 型半導体へ、n 型半導体の伝導帯の電子は溶液中へ移動できなくなる。しかし、n 型半導体電極をアノード電極として使用するとき、電子は溶液から n 型半導体を通して金属へ移動する。電極の各界面でポテンシャル障壁が生じていたとしても、電子の移動の抵抗とはならない。

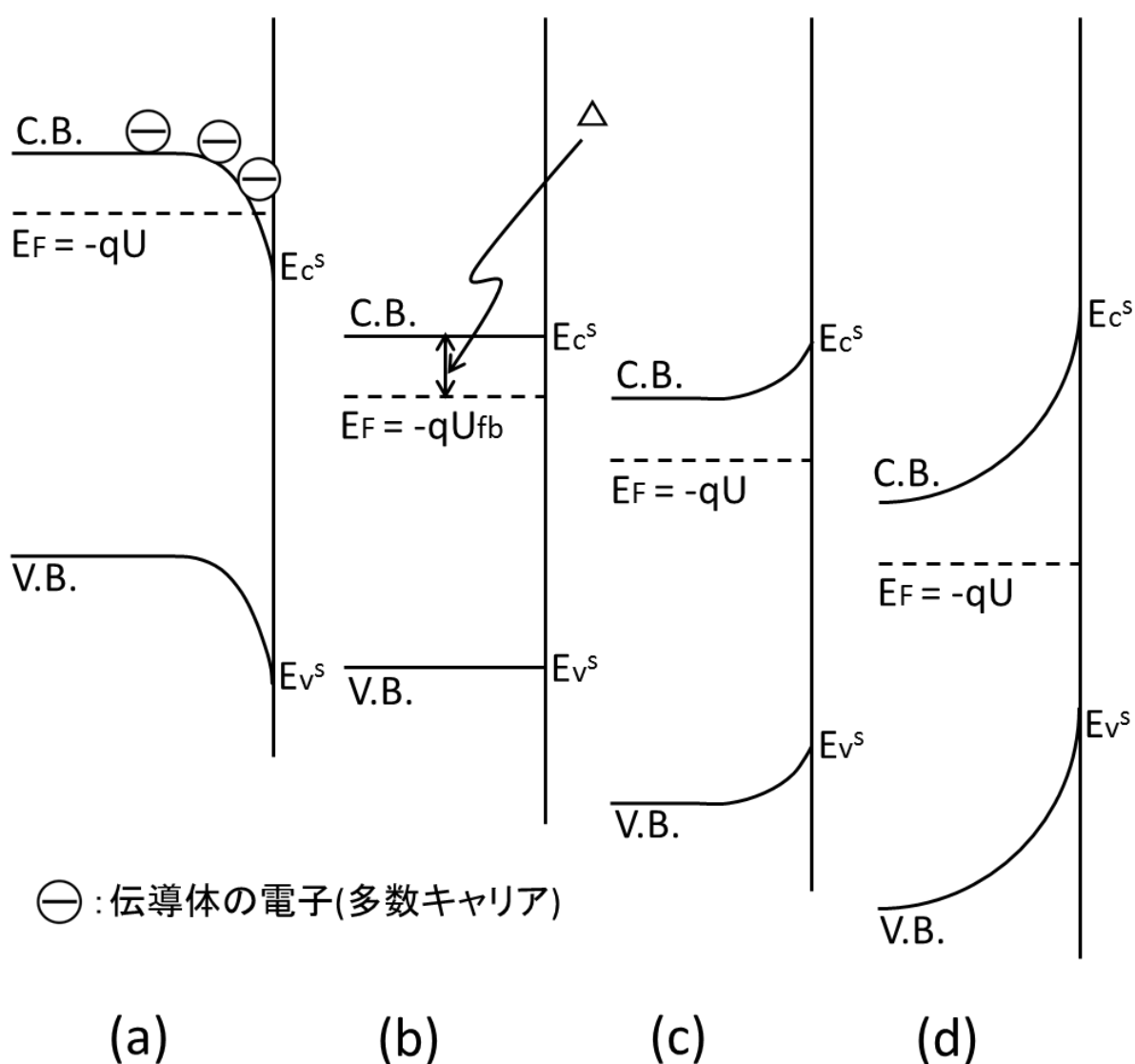


図 1.3 n 型半導体(左側)/電解質溶液(右側)界面におけるバンドの曲がりの U (あるいは E_F)に対する依存性⁴³⁾

1.3 二酸化チタン電極の特性を改善する手法

海洋微生物燃料電池の電力密度を高めるためには、二酸化チタンアノード電極の特性を改善する必要がある。電極の特性改善には酸化チタンの光触媒特性を向上させる必要があり、向上のために重要な要素は、酸化チタンの結晶構造や粒径、酸素欠陥、結合水などがある。そして、酸化チタンの特性を改善するための様々な手法が研究されている。例えば、色素増感やアニオンドープ、酸化チタンの酸素欠陥の制御などである^{44)・46)}。また、スクリーン印刷やスピンのコーティング、ゾル-ゲル法などの成膜方法についても研究されている⁴⁷⁾⁴⁸⁾。

酸化チタンの成膜方法として、PVD・CVD やプラズマ溶射法、ゾル-ゲル法、スピンコート法、ディップコーティング法、スキージ法あるいはスクリーン印刷法などが挙げられる。

プラズマ溶射法は、10,000℃を超える高温のプラズマを利用してプラズマ中に投入した金属、セラミックスなど高融点材料の粒体を瞬時に溶解し、溶解粒子を基板に衝突させることにより皮膜を形成させる技術として広く用いられてきた。この方法により溶射された二酸化チタンはプラズマ飛翔中に高温にさらされることにより酸素欠陥が生じ、絶縁体である TiO_2 から半導体 $\text{TiO}_{(2-x)}$ となる。溶射により基材上に形成された二酸化チタン皮膜の構造は、溶解粒子を基板に衝突させて成膜しているため、凹凸が生じている。基材表面の溶射粒子を電子顕微鏡で観察すると、粒体が十分に熔融して基板に衝突し皮膜を形成しているのが見て取れる。二酸化チタン皮膜の気孔率は 5%程度⁴⁹⁾と言われる。しかし、プラズマジェットの高温部分が基材に直接触れるまで近づくと、皮膜の表面は著しく高温になり、大きな引張り応力が残留する。この応力が緩和する方向に皮膜が変形し、皮膜を貫通するような微細なクラックが生じる。このような被覆欠陥は、緻密な皮膜と比べて同じ膜厚でも、実質的な膜厚が薄くなるため破壊電圧を低下、電流が貫通気孔の内面に沿って流れて絶縁抵抗を低下させ⁵⁰⁾、基材の腐食を引き起こす。

ゾル-ゲル法は、溶液中で加水分解と重合反応を起こさせることで、溶液をゾルに変え、さらに反応を進めゲルに変える方法である。この生成されたゲルをスピンコート法あるいはディップコーティング法で基材上に皮膜を形成させる。スピンコート法は、回転する基板の上に溶液を供給し、遠心力により溶液を基板全体に広げて皮膜を形成させる方法である(図 1.4)。特長として、回転速度が速いほど形成される皮膜は薄くなる、均一な皮膜形成ができるなどが挙げられる。しかし、クリーンルームの様な清浄で温度と湿度が一定の空間以外では、皮膜の均一性や膜厚の再現性を損なう可能性がある。また、基板や溶液の温度なども皮膜の形成に影響し、基板の回転により吹き飛ばされた液が舞い上がり塗布面へ付着し欠陥になることもある。ディップコーティング法は、垂直あるいは一定の角度を持たせて基板を溶液中に挿入し、任意の一定速度で引き上げて皮膜を形成させる方法である(図 1.5)。特長として、薄膜形成に適している、

同時に両面へコーティングできる、凹凸のある基板にもコーティングできる、高価な設備が不要であるなどが挙げられる。しかし、引き上げがなめらかでないと均一な皮膜が形成されない。 $1\mu\text{m}$ の膜厚を得るために20回以上のコーティングが必要となり、1回のコーティングで厚膜を形成させると剥離やクラックが発生しやすくなる。

スキージ法は、テープで基材を固定し、基材上へ滴下した溶液をガラス棒やスライドガラス等で掃引する方法である。塗布法の中で最も手軽で安価にでき、酸化チタンの塗布によく用いられる。

スキージ法やゾル-ゲル法のディップコーティングにより得られる皮膜は、高い気孔率を持つことが知られている。二酸化チタン皮膜の場合には、 400°C の焼成で60～80%の高い気孔率を持つ⁵¹⁾。スキージ法やゾル-ゲル法による二酸化チタン被覆304鋼は、欠陥面積率が90%を超えると光電位の急激な貴化が起こり、すきま腐食が発生する⁵²⁾。スパッタリング法による二酸化チタン被覆304鋼は、光電流がゾル-ゲル法と比べ約1桁小さく、欠陥率が約10%を超えるとカソード防食への影響が無視できなくなる⁵³⁾。

スクリーン印刷法は、気体や液体以外のほとんどの素材への印刷適性があり、エレクトロニクス分野や工業分野、グラフィック分野で使われている⁵³⁾⁵⁴⁾。特長として、設備コストが廉価である、印刷厚みの制御が容易である、均一な膜厚形成が可能である、積層印刷が得意であるなどが挙げられる⁵⁵⁾。近年では色素増感太陽電池の電極形成や酸化チタンペーストの印刷にも利用されている⁵⁵⁾⁵⁶⁾。

色素増感とは、可視光応答性のない半導体などの表面に色素を吸着・担持させ、半導体に光電流の発生などの可視光応答を生じさせることである。色素増感に使用される色素は、金属を含む有機金属色素と金属を含まない有機色素の2種類である。有機金属系の色素では、Cu, Pt, Zn, Fe, Ruなどの検討が行われている⁵⁷⁾⁶⁰⁾。中でもRuターピリジン色素を用いた場合、光変換効率が11%に到達したと報告されており⁶¹⁾、Ru色素よりも優れた色素の報告はない。有機色素は安価であり、種類が豊富である。また、吸光係数が大きいといった特徴を持っているが、性能は低いものだった。しかし、Grätzel cellの開発以降は、高表面積の多孔質電極を用いた有機色素太陽電池の研究も盛んになった⁶²⁾⁶³⁾。

近年、酸化チタンの酸素欠損に関する研究は注目されている。酸化チタン単結晶は酸素及び水素雰囲気下で熱処理を施すことで酸素欠陥量を自在に制御出来ることが知られている。また、酸素欠陥濃度は、熱平衡状態に依存することも知られている。酸素欠損は点欠陥であり、点欠陥は熱平衡状態で結晶中に存在する。材料の温度が変化すると、材料の熱平衡状態も変化する。そして、平衡状態に応じて欠陥量が変化する。これはアレニウスの方程式で説明できる。金属酸化物中の酸素欠陥については多くの報告があり、酸素欠陥サイトがサブバンドギャップを形成する⁶⁴⁾⁶⁵⁾、酸素欠陥が低エネルギーパスとして働く⁶⁶⁾と報告されている。そして、酸素欠損を含む二酸化チタンが可視光活性を示す

という報告もある⁶⁷⁾⁶⁸⁾。しかし、酸素欠陥の研究では高温($900^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$)での熱処理⁶⁹⁾が検討されているが、低温(800°C 以下)の報告はない。上記の酸素欠陥の研究は、材料開発のための性能向上に基づいておりこの技術を電極に適用することは行われていない。



図 1.4 スピンコーター⁷⁰⁾

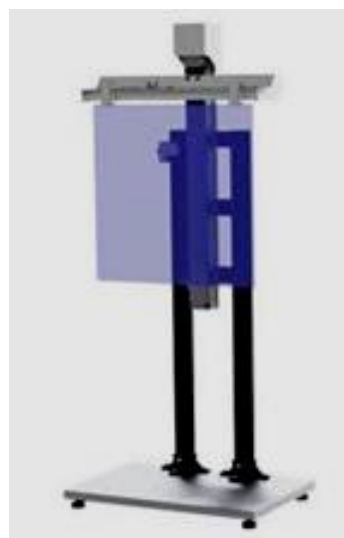


図 1.5 ディップコーター⁷¹⁾

1.4 本研究の目的

本研究室での従来研究ではバイオフィルムの付着による金属の電位貴化現象をカソード電極に、光触媒効果による酸化チタン被覆金属の電位卑化現象をアノード電極に利用した海洋微生物燃料電池を検討して来た。しかし、プラズマガスアーク溶射法により二酸化チタンを成膜したアノード電極のハンドリング難や光触媒の性能不足といった問題から未だ実用化には至っていない。そこで本研究では、高い光触媒効果を有する二酸化チタン電極を開発するため、特性改善を可能にする電極作製方法を検討することを目的として、以下の検討を行った。

本研究室の従来電極は、スキージ法を用いて1つ1つ手作業で作製していたため、作業の熟練度や作製者の違いによって皮膜形成に差異が出ていた。二酸化チタンの塗布に機械を導入することで再現性良く作製できるようにする。機械を用いた塗布法には、スピncコート法やディップコーティング法、スクリーン印刷法などがある。本研究では、膜厚をウェットの状態で60 μm を想定しているため、ディップコーティング法は適切ではない。そこで、スピncコート法のように大掛かりな設備を必要としない、スクリーン印刷機械を導入した。

さらに、二酸化チタンの成膜プロセスに着目した。二酸化チタンの光触媒特性を向上させるために、色素担持または、酸素欠陥を制御した電極の検討をした。色素担持では、本研究室での使用実績のあるRu色素を使用した。担持方法には、ディップコーティング法と浸漬法を用いた。そして、酸素欠陥の制御には、皮膜形成後のサンプルに熱処理を施す方法と、積層した二層目皮膜の焼成温度を変える方法を用いた。それぞれの電極の特性を把握し、最適な皮膜形成プロセスを検討した。

第 2 章 実験方法

2.1 二酸化チタン被覆ステンレス鋼電極の作製

(1)電極基材の表面処理

電極の基材には二相系ステンレス鋼(オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼)SUS329J4L($t=1\text{mm}$)を用いた。その化学組成を表 2.1 に示す。

40mm×40mm に切り出した試料を、#60 の研磨紙で乾式研磨し格子状の溝を付ける。その後、超音波洗浄器(本多電子(株), W-113)を用いてアセトン洗浄を 10 分間(28Hz, 45Hz, 100Hz をそれぞれ 20 秒ずつ繰り返し)施し、その後、不動態化処理を行ったステンレス鋼を電極基材として用いた。

不動態化処理とは、ステンレス鋼等の不動態皮膜の安定化を図るもので、これにより耐食性の向上を図る表面処理法である。この処理は、光電極の光触媒活性を高めるためにも使われる。例えば、不動態化処理を施した SUS304 鋼にゾルゲル・ディップコーティング法により二酸化チタン皮膜を成膜した場合、そのサンプルの光電位は、不動態化処理を施していない未処理サンプルに比べて 200mV 卑化した。これは、二酸化チタン被覆前に酸化皮膜中のクロム濃度を高めることにより、二酸化チタン被覆過程における基材元素の二酸化チタン皮膜中への侵入を抑制したためと報告されている⁷²⁾。

純水((有)大和商店製)と硝酸(和光製薬(株)製)を重量比 9:1 の割合で混合した硝酸水溶液(10wt%)を、恒温水槽内で 60℃に保温した。その水溶液中にステンレス鋼を浸漬して不動態化処理を 30 分間施した。その装置の概要を図 2.1 に示す。

表 2.1 電極基材(SUS329J4L)の化学組成 (mass.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N	Co
0.024	0.47	0.71	0.031	0.001	6.45	24.71	3.25	0.12	0.17	0.13

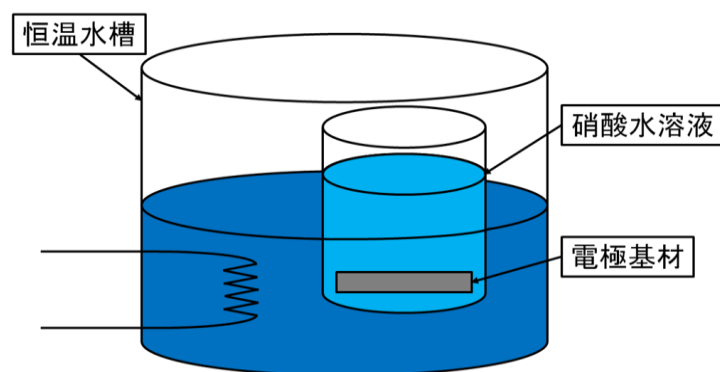


図 2.1 不動態化処理装置の概要図

(2)二酸化チタン皮膜の成膜

二酸化チタンペースト(昭和電工(株)製, SP-100 化学組成 TiO_2 : 16wt%, 増粘剤: 1~10wt%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 5~15wt%, CH_3OH : 0~1%, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$: 0~2wt%, 水: 残)をスキージ法または、スクリーン印刷法を用いて基材上に塗布する。

二酸化チタン塗布サンプルを室温で 15 分間乾燥させた後、ドライオーブン((株)いすゞ製作所, 2-2070)を用いて 150°C で 1 時間焼成し、炉冷により冷却した。この方法により成膜した皮膜を一層目とする。

上記の工程により、一層目の二酸化チタン皮膜を成膜したサンプルに、スキージ法または、スクリーン印刷法用いて二酸化チタンペーストを塗布した。室温でサンプルを 15 分間乾燥させた後、マッフル炉(ヤマト科学(株), F0610)を用いて 550°C で 30 分間焼成し、空冷により冷却した。この方法により成膜した皮膜を二層目とする。

(3)電極の保護

二酸化チタン皮膜成膜後は、二酸化チタン被覆面の裏側に銅線をはんだ付けし、全体をエポキシ樹脂系接着剤(コニシ(株), MOS8)で保護した。

作製した二酸化チタン電極の外観写真を図 2.2 に示す。

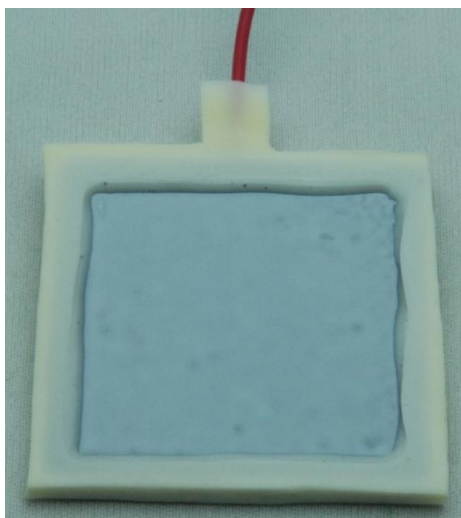


図 2.2 二酸化チタン電極の外観写真

(4)電極表面の光洗浄

作製した二酸化チタン電極の洗浄は後述の「2.5.1 研究室環境での二酸化チタン電極の光電位特性の測定」と同じ実験装置を使用した。洗浄開始 10 秒間は暗状態を保持し、その後、キセノンランプ光を二酸化チタン電極に照射して明状態を 30 分間保持した。

2.2 二酸化チタンの塗布法

2.2.1 スキージ法

スキージ法は、スライドガラスでペーストを引き延ばす方法である。

図 2.3(a)のように、基材両端の 2mm に厚さ 60 μ m のメンディングテープ(住友スリーエム(株), 810-3-15S)を貼付し、二酸化チタンペースト塗布面のストッパーを作る。図 2.3(b)のように基材の端面に二酸化チタンペーストを適量滴下する。スライドガラスをメンディングテープに押さえつけながら移動させることで、図 2.3(c)のように基材上に二酸化チタンペーストを塗布した。掃引は単方向とした。

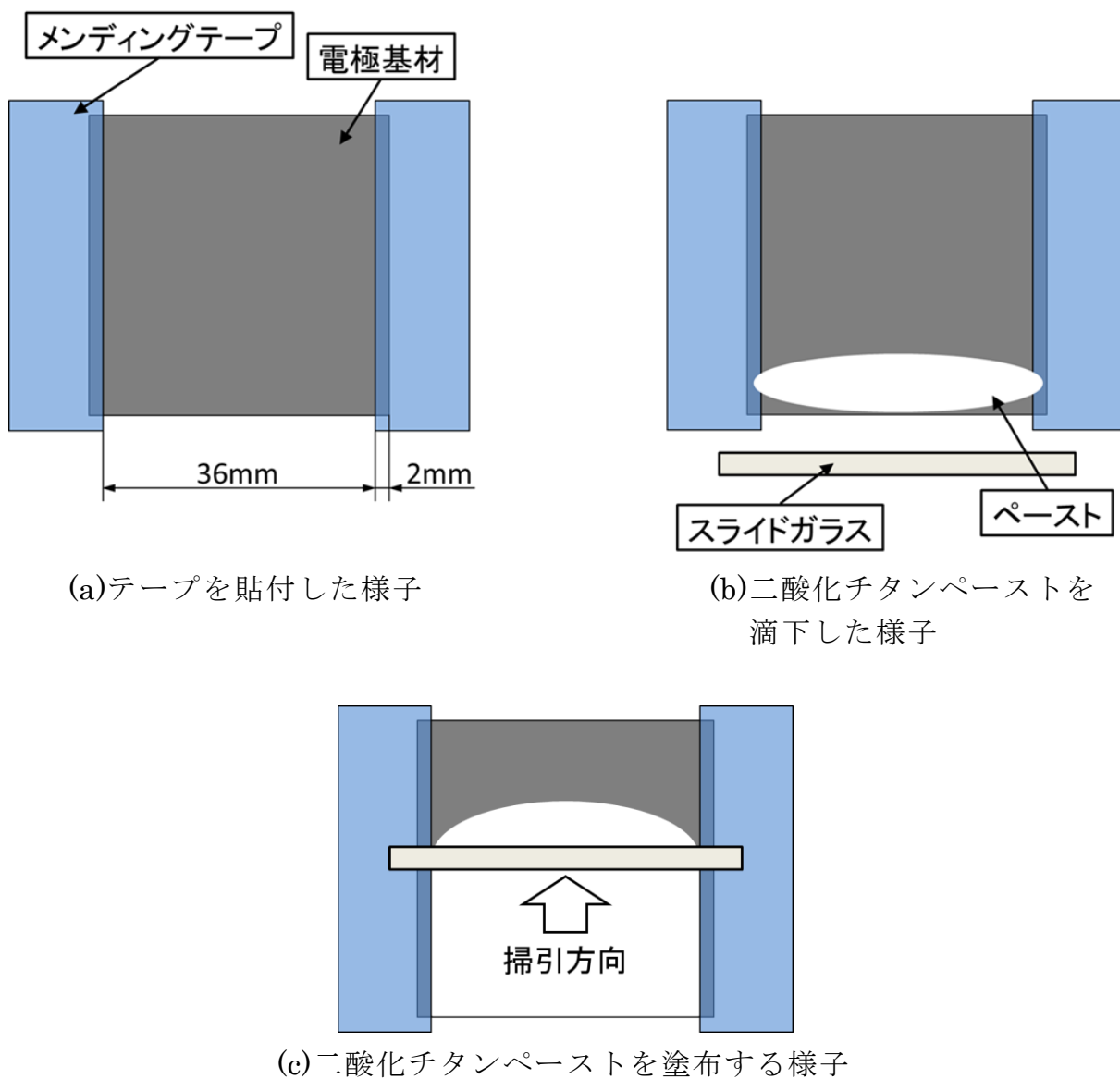


図 2.3 スキージ法を用いた二酸化チタンペースト塗布の様子

2.2.2 スクリーン印刷法

スクリーン印刷法とは、スクリーン印刷機を用い、スキージの移動によりペーストをマスクのパターンにしたがって吐出し、基材へ転写させる方法である(図 2.4)。

本研究では、厚膜スクリーン印刷機(C.W.プライス社, MC810C)とポリエステル製マスク(東京プロセスサービス(株))を用いた(図 2.5)。マスクは塗布膜厚をウェットの状態で $60\mu\text{m}$ になるように設計し、その詳細を表 2.2 に示す。また、印刷方向は双方向とする。図 2.6 は基板-マスク間のギャップ(以下マスクギャップという)、 δ を示している。一層目の塗布時のマスクギャップを $\delta_1=0.030\text{mm}$ 、二層目の塗布時のマスクギャップを $\delta_2=0.030\text{mm}$ に設定して印刷を行った。

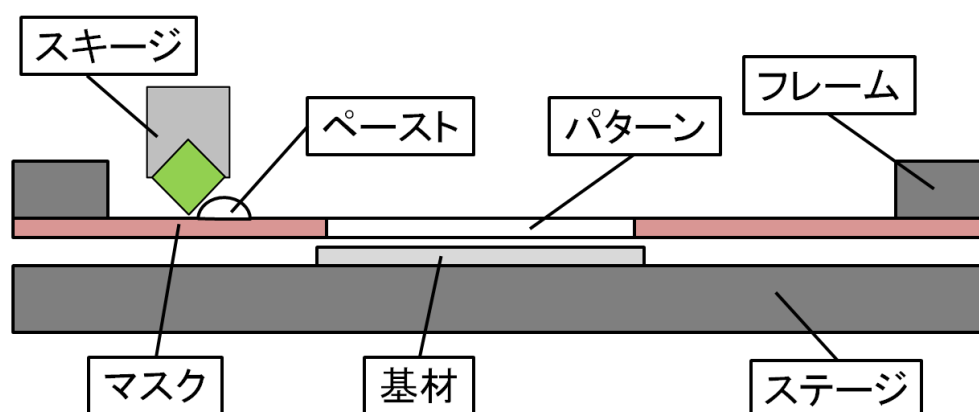
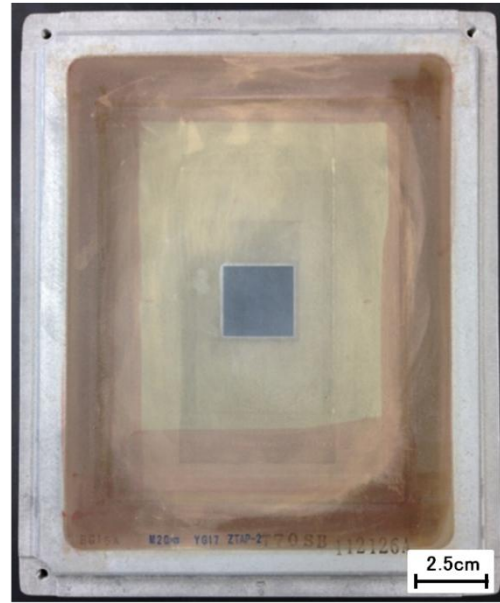


図 2.4 スクリーン印刷法の模式図



(a)厚膜スクリーン印刷機



(b)マスク

図 2.5 スクリーン印刷機とマスク

表 2.2 マスク仕様

線径	71 μ m	メッシュ	70
総厚	145 μ m	バイアス	30°
紗厚	121 μ m	テンション(X)	0.32
乳剤厚	24 μ m	テンション(Y)	0.32

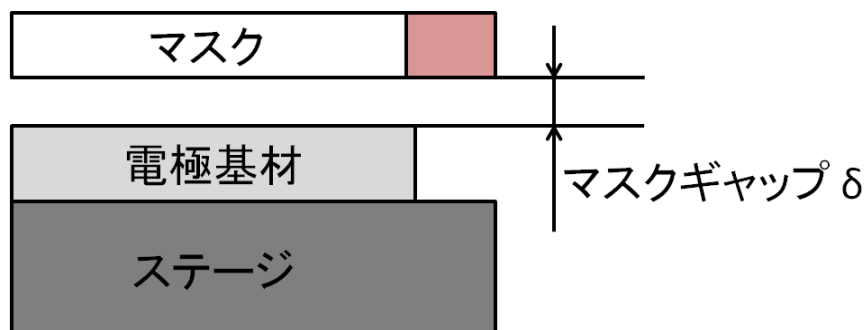


図 2.6 印刷部断面図

2.3 色素担持

2.3.1 色素溶液の合成

色素担持には Ru 色素溶液を使用する。色素溶液は 2 種のアルコールの混合液を溶媒とし、Ru 色素を溶質として 0.2mM に調整した。

溶媒は 40℃に加熱した t-ブチルアルコール(和光製薬(株)製)と室温のアセトニトリル(和光製薬(株)製)を体積比 1:1 の割合で混合した。この溶液へ Ru 色素 (ALDRICH, N-719)を加え攪拌し、超音波洗浄器(本多電子(株)製, W-113)を用いてさらに 10 分間(28Hz, 45Hz, 100Hz をそれぞれ 20 秒ずつ繰り返し)分散させた。調整した色素溶液を図 2.7 に示す。

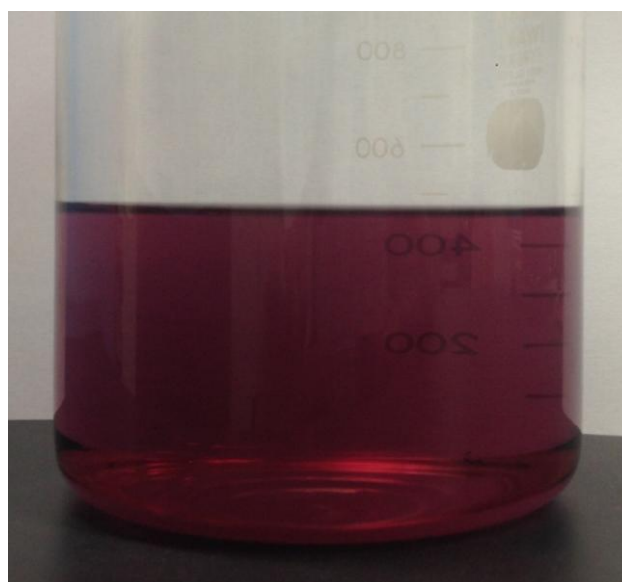


図 2.7 0.2mM の Ru 色素溶液

2.3.2 ディップコーティング法

ディップコーティング法とは、ディップコーターを用いて、溶液中に試料を繰返し浸漬させ皮膜を形成する方法である。試料を一定速度で溶液に浸漬させ、一定速度で引き上げることで毛細管現象と溶媒の蒸発により色素を均一に整列させることが出来る(図 2.8)。

本研究では皮膜形成後のサンプルをディップコーター(あすみ技研, F100S)へ固定する。サンプルを色素溶液中に繰返し浸漬させることで Ru 色素を担持させた。浸漬速度を 10.0mm/sec、浸漬時間を 10.0 秒、引上速度を 10.0mm/sec、引上後の保持時間を 0.1 秒とした。また、浸漬から引上までを 1 サイクルとし、浸漬回数は 5,10,15,20,25,30,35,40,45,50 サイクルとした。

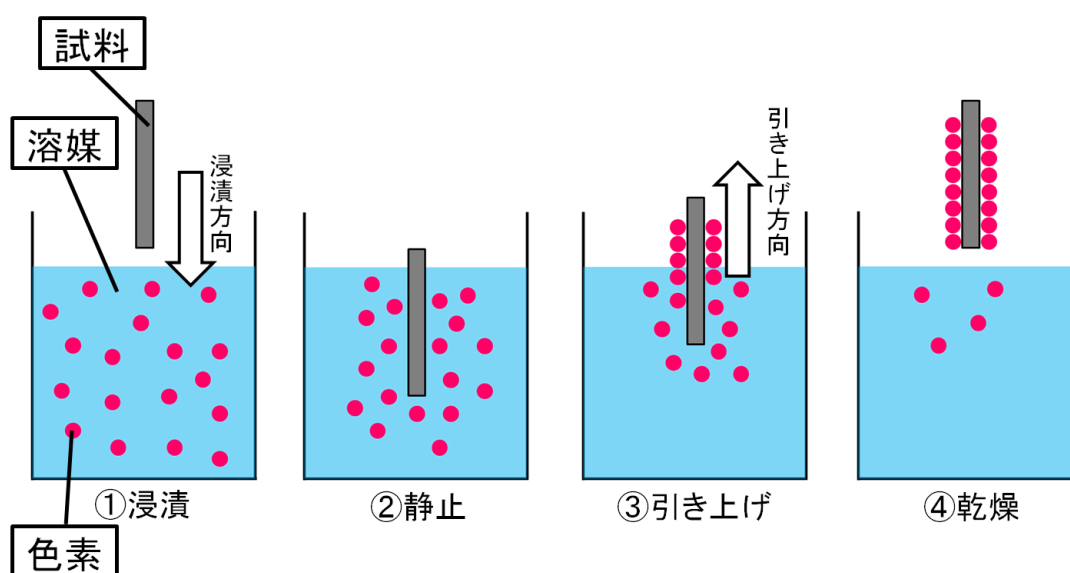


図 2.8 ディップコーティング法の模式図

2.3.3 浸漬法

浸漬法とは、色素溶液中に試料を浸漬させることで、試料に色素を担持する方法である(図 2.9)。

Ru 色素を酸化チタンへ担持させる場合、酸化チタン表面の水分が色素吸着を阻害することが知られている。この阻害を抑制するためには、焼成後の皮膜の温度が 80℃から 100℃になった時点で溶液へ浸漬させる方法が一般的である。

本研究では、温度制御を容易にするために、皮膜形成後のサンプルに熱処理を施した。熱処理には、マッフル炉(林電工, NEW-1C)を用いた。炉から出すと同時に 500mL の色素溶液中に浸漬させ、20 時間静置し Ru 色素を担持させた。この時の熱処理は 80,140,200℃の各温度で 30 分間行った。

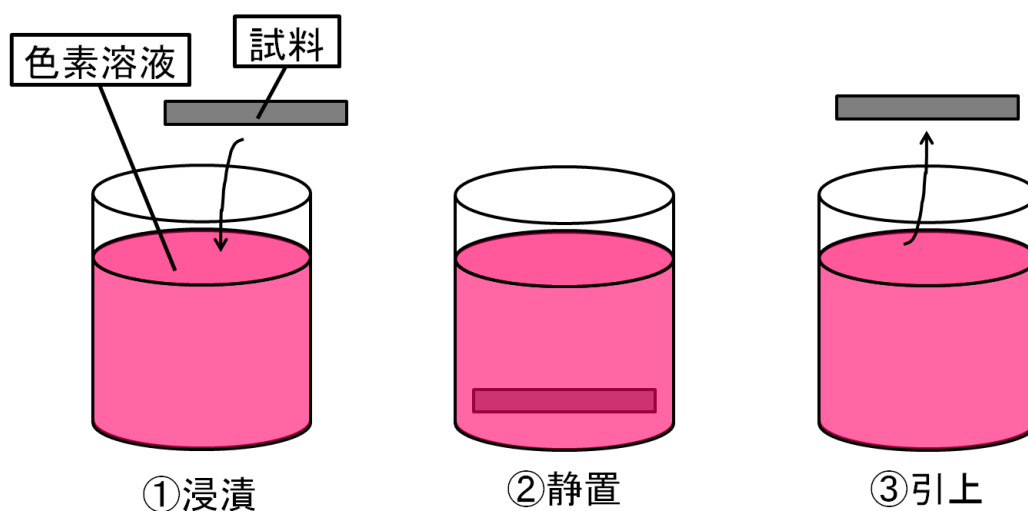


図 2.9 浸漬法の概要図

2.4 二酸化チタン電極の作製条件

従来検討していた電極は、スキージ法を用いて作製したものである。本研究では、スクリーン印刷法の導入に伴い新たな作製プロセスの検討をした。1つ目は、ディップコーティング法や浸漬法による色素担持プロセスである。2つ目は、皮膜形成後の熱処理や二層目の二酸化チタン皮膜の焼成温度の変更による酸素欠陥を制御するプロセスである。本研究で使用した電極の作製条件を表 2.3、作製工程を図 2.10 にまとめた。スクリーン印刷法と新たな二種の作製プロセスの導入により、6 パターンの作製方法の検討をした。

表 2.3 電極の作製条件

	塗布法	焼成温度 (°C)		熱処理温度 (°C)	色素担持法
		一層目	二層目		
1	スキージ法	150	550	—	—
2	スクリーン印刷法	150	550	—	—
3	スクリーン印刷法	150	550	—	ディップコーティング法
4	スクリーン印刷法	150	550	80,140,200	浸漬法
5	スクリーン印刷法	150	550	100,150,250	—
6	スクリーン印刷法	150	50,150,250,350,450,550,650	—	—

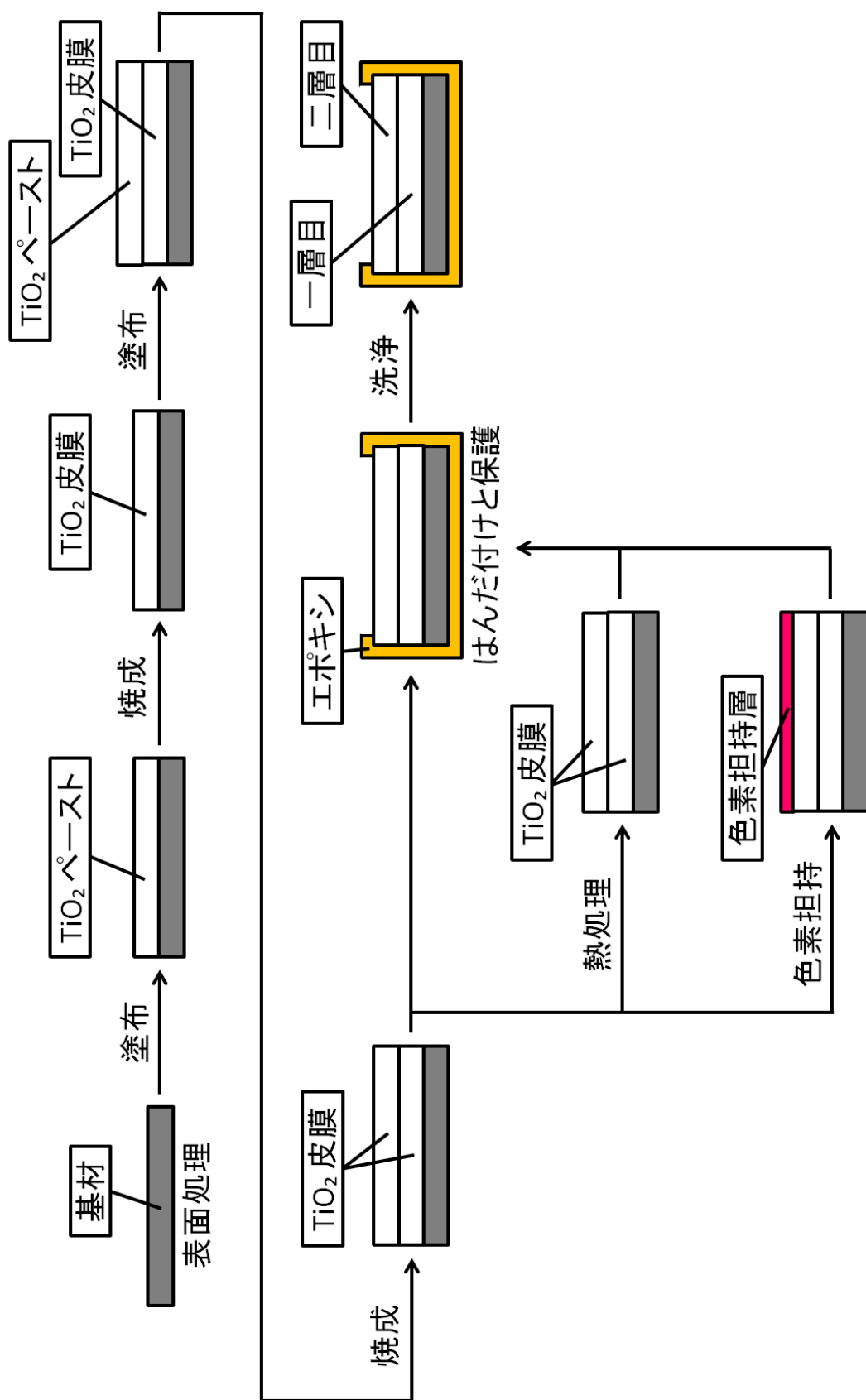


図 2.10 二酸化チタン電極の作製工程

2.5 二酸化チタン電極の光電位特性の測定

2.5.1 研究室環境での二酸化チタン電極の光電位特性の測定

二酸化チタン電極の光電位の特性を調べる実験に用いた実験装置の概略図を図 2.11 に示す。本実験にはアクリル製の水槽を使用した。この水槽には 100mm 四方の石英ガラスの窓がはめ込まれており、この窓を通して常用標準光源としてのキセノンランプ(浜松ホトニクス(株), L7810)により波長範囲 250~800nm、ランプ定格 150W の光が水槽内に入射するようにした。これは石英窓を通すことで、光の屈折率などの変化による光電位への影響を防ぐためである。基材表面に照射する光量は $10.5\text{mW}/\text{cm}^2$ に調整した。光量の計測は、光量計(浜松ホトニクス(株), C9536-01/H9958)を用いた。

水槽内に人工海水(八洲薬品(株)製、アクアマリン 20L 用)を 1L 入れ、二酸化チタン被覆電極および参照電極(SCE)(東亜ディーケーケー(株), HS-205C)を水槽内に固定し、両電極をポテンショメーター(シュリンクス(株))に接続した。計測開始 3 分間は暗状態を保持し、その後、キセノンランプ光を二酸化チタン電極に照射して光電位の測定を 120 分間または、1 週間行った。

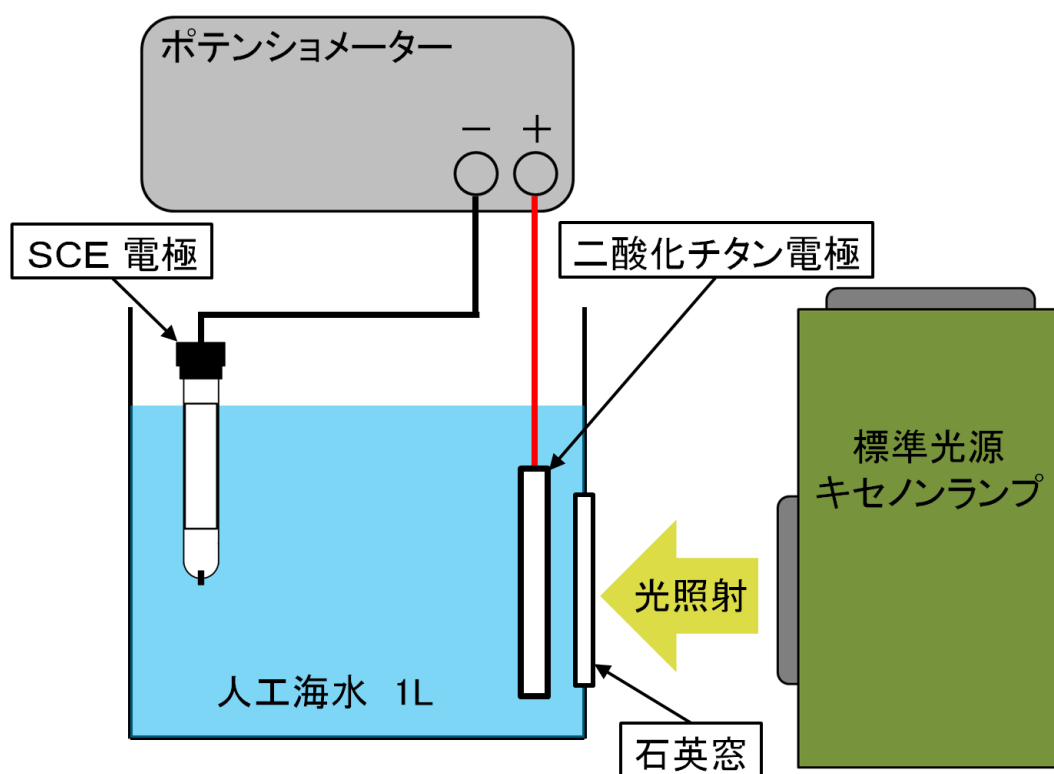


図 2.11 光電位測定試験の概要図

2.5.2 実環境での二酸化チタン電極の光電位特性の測定

二酸化チタン電極の長期の光電位特性を調べる実験に用いた実験装置の概略図を図 2.12 に示す。本実験は静岡県静岡市清水区に位置する本学付属の清水臨海実験場にて行った。折戸湾から海水を汲み上げ、5L/min で供給、排水が行われる流動水槽を使用した。二酸化チタン電極および参照電極(SCE)(東亜ディーケーケー(株), HS-205C)の両電極をポテンシオメーター(シュリンクス(株))に接続した。二酸化チタン電極は支持台を用いて水面と並行になるように配置し、太陽光導光装置(スカイライトチューブ社, スカイライトチューブ)を通して電極の直上に太陽光が照射されるようにした。導光される太陽光は自然光よりも照射光量を増大させた。

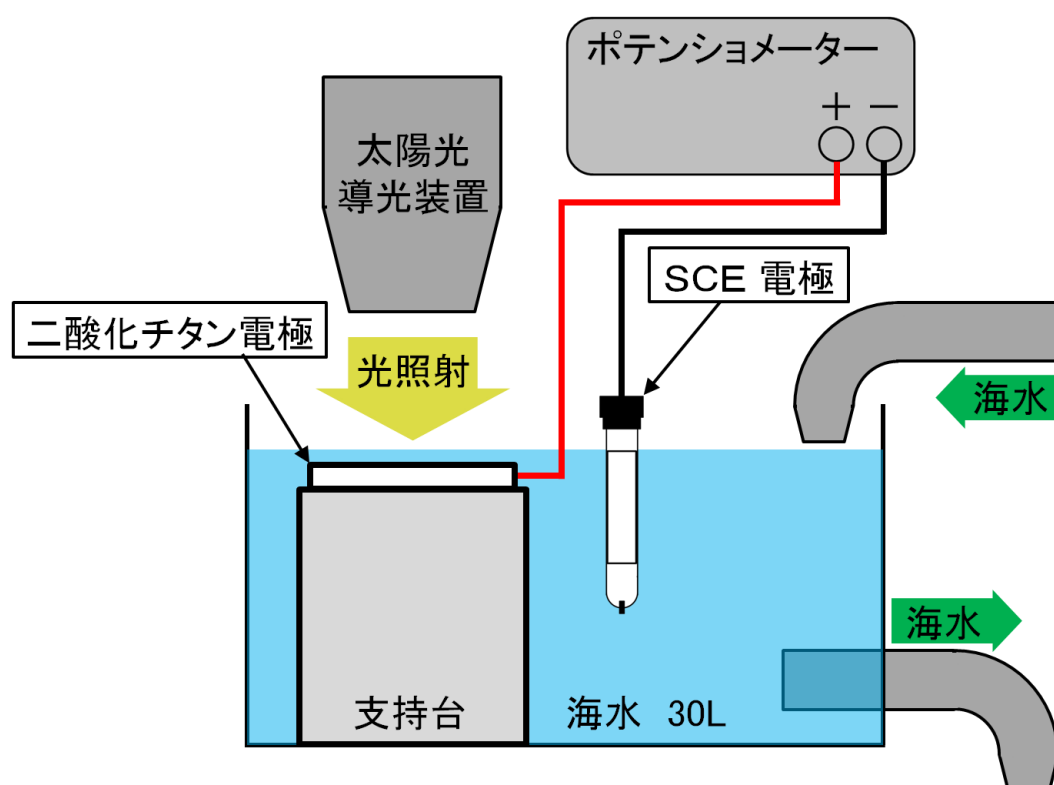


図 2.12 流動環境での光電位測定試験の概要図

2.6 二酸化チタン皮膜厚さの測定

スキージ法とスクリーン印刷法を用いて作製した電極の二酸化チタン被膜の膜厚の計測を行った。

電極を図 2.13 のように 9 つのセクションに分割し、図 2.14 に示した A, B, C の断面を取り、膜厚を計測した。電極の分割には、ファインカッター(平和テクニカ(株), HS-25A)を用いた。分割した電極を樹脂埋め(丸本ストルアス(株), エポフィックス)し、樹脂ごと電極を切ることによって電極中心部の断面を出す(図 2.15)。観察面を自動研磨・琢磨装置(丸本工業(株), 5627-56 型)と耐水研磨紙(丸本ストルアス(株))を用いて、#320, #600, #800, #1200 の順で研磨する。

断面観察には光学顕微鏡(Nikon, LV150)を用い、セクション毎に任意の 3 点を計測し、その値を平均した。

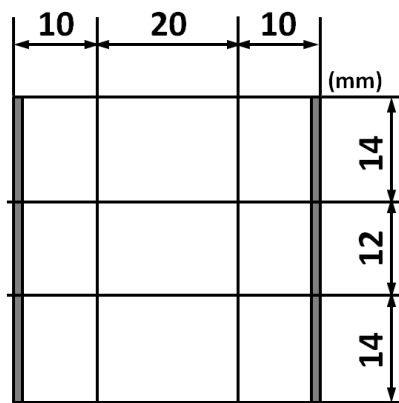


図 2.13 電極分割の様子

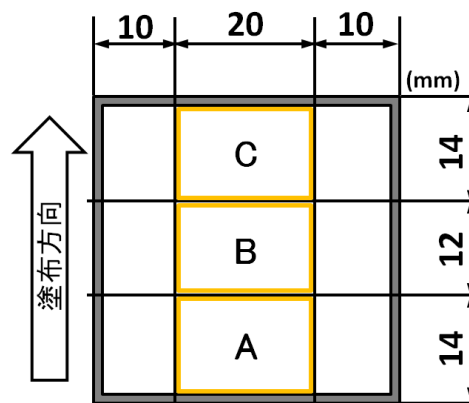


図 2.14 膜厚の計測セクション

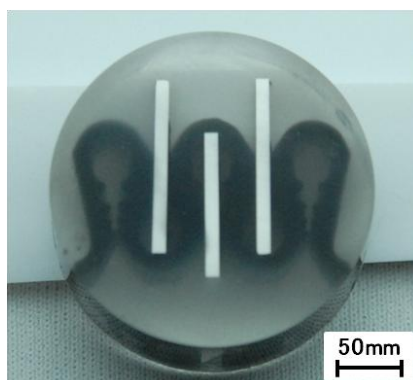


図 2.15 樹脂埋め後カット、研磨した電極の様子

2.7 二酸化チタン皮膜の RGB 評価

RGB 値とは、ある色が赤(R)・緑(G)・青(B)の各要素がどの程度含まれているかを数値で表現する方法である。R・G・B のそれぞれの値は 0~255 までの 256 個の数字で表現され、色合い・明るさ・鮮やかさは R・G・B のバランスによって決まる(図 2.16)。例えば、 $(R,G,B)=(255,255,255)$ は明るさが最大の白、 $(R,G,B)=(0,0,0)$ は明るさが最小の黒を表す。R の値が大きくなれば赤、G の値が大きくなれば緑、B の値が大きくなれば青の色相であることを表す。また、R と B の値が大きくなると赤や紫の色相を示す。

本研究では、Ru 色素の担持量を二酸化チタン電極の RGB 値の変化で評価した。電極の写真を図 2.17 に示す環境で撮影し、その写真を用いて解析を行う。写真の撮影にはフレックスタイプデジタルカメラ(Nikon, D200)とウェブミニスタジオボックス((株)LPL, WB-50)を使用した。また、カメラレンズは MODEL A09(TAMRON, SP AF28-75mm F/2.8)を使用した。撮影した電極を図 2.18 のように 9 つのセクションに分割し、図 2.19 に示した A,B,C,D,E の RGB 値を測定した。セクション毎に任意の 1 点を測定し、5 つの RGB 値を平均した。この RGB 値を電極の RGB 値とした。解析には画像解析ソフト(ImageJ)を用いた。

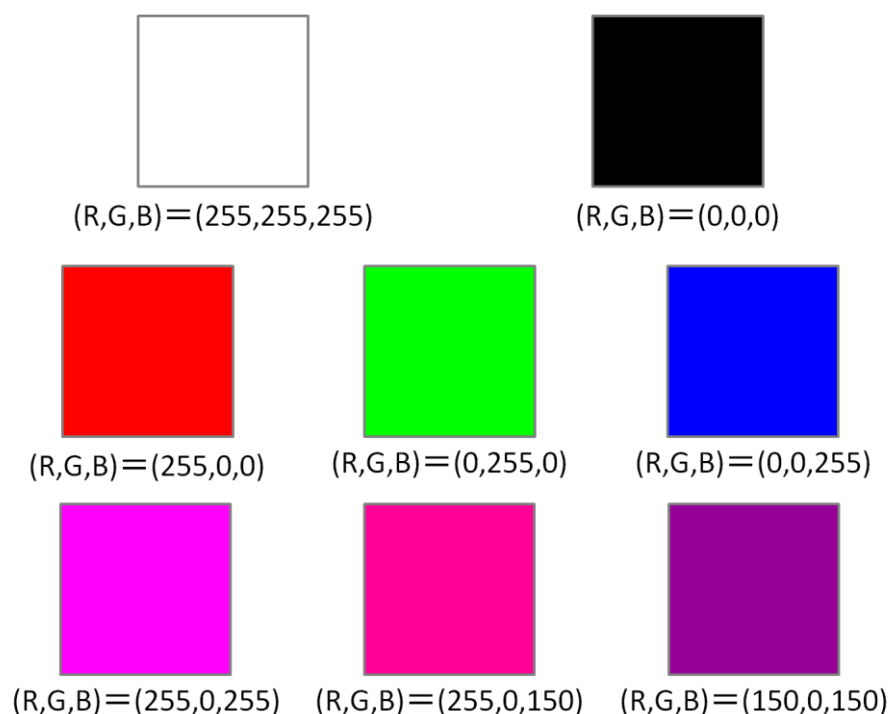


図 2.16 RGB の変化と色相の変化

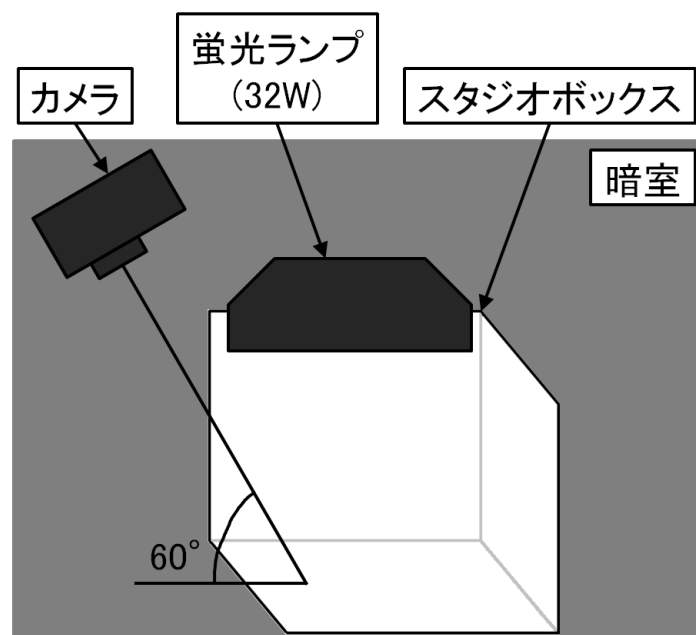


図 2.17 写真撮影環境の模式図

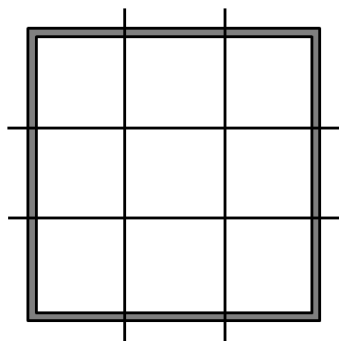


図 2.18 電極分割の様子

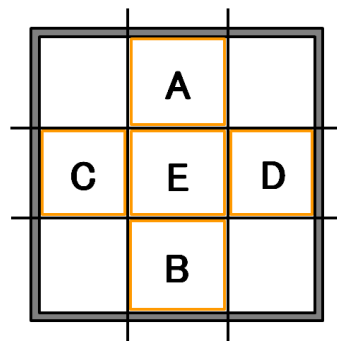


図 2.19 RGB 値の測定セクション

2.8 二酸化チタン皮膜の O/Ti 測定

O/Ti とは、O の原子パーセントと Ti の原子パーセントの比である。この比から、二酸化チタン膜中の酸素欠陥の増減が分かる。

二酸化チタン皮膜の O/Ti 測定を SEM(HITACHI, N-3500N)と EDX(EDAX, アナライザーEDAM : Genesis/TEAM, EDS 検出器型式 : Octane Pro SDD)を用いて行った。本研究で使用した TiO_2 ペーストの解析結果の例を図 2.20 に示す。1つのサンプルに対して、任意の5点を解析し、各解析点で O/Ti を算出した。5点分の O/Ti を平均しその値を解析したサンプルの O/Ti とした。

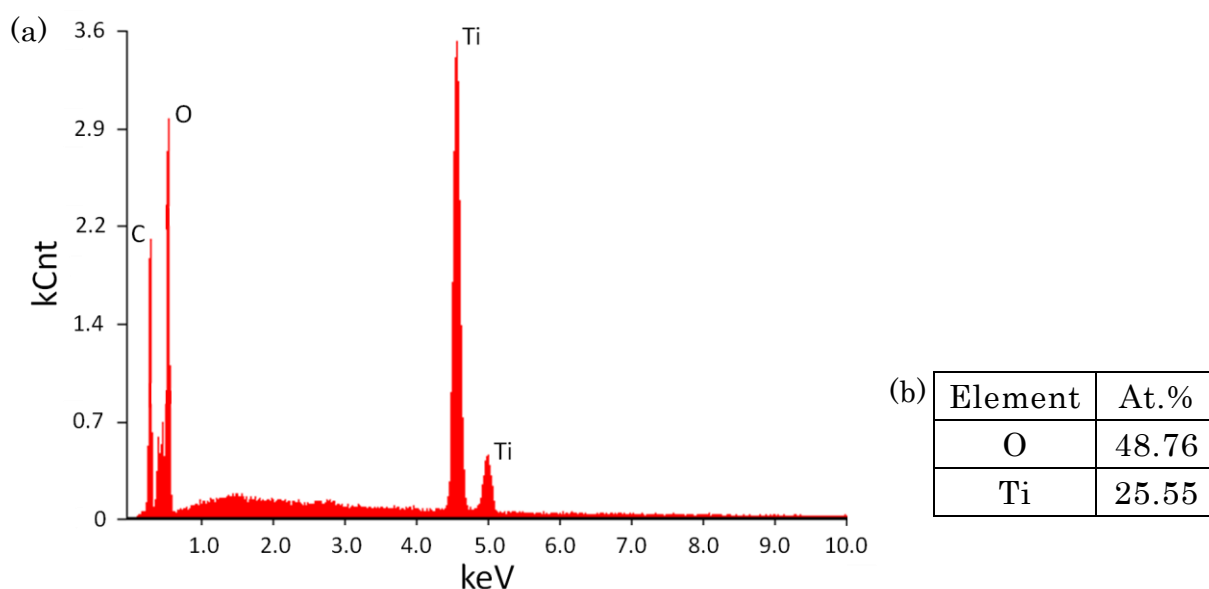


図 2.20 (a) TiO_2 ペーストの EDX 解析結果と(b)O と Ti の化学組成

第 3 章 実験結果

3.1 塗布法と光電位特性

3.1.1 スキージ法を用いて作製した電極の光電位特性

スキージ法を用いて作製した二酸化チタン電極の光電位計測を連続して 3 回繰り返し行った結果を図 3.1 に示す。

本図より、電極の電位変化は 1 回目が最も安定で、2 回目以降は時間の経過と共に変化し続けた。

計測開始後 120 分時の光電位は、1 回目で $-548\text{mV}(\text{SCE})$ 、2 回目で $-510\text{mV}(\text{SCE})$ 、3 回目で $-515\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

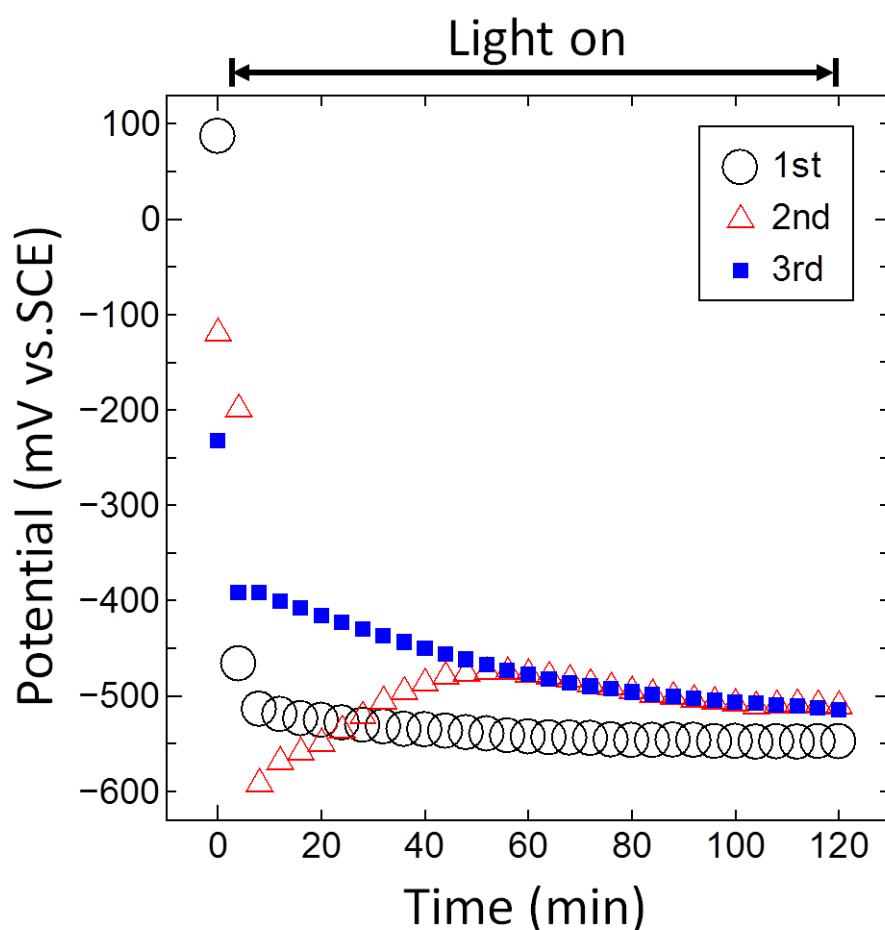


図 3.1 スキージ法を用いて作製した電極の光電位の経時変化

3.1.2 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の光電位特性

スクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極の光電位計測を連続して3回繰り返し行った結果を図 3.2 に示す。

3回の計測において、電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始20分で安定した。

計測開始後 120 分時の光電位は、1 回目で -546mV(SCE) 、2 回目で -545mV(SCE) 、3 回目で -545mV(SCE) であった。

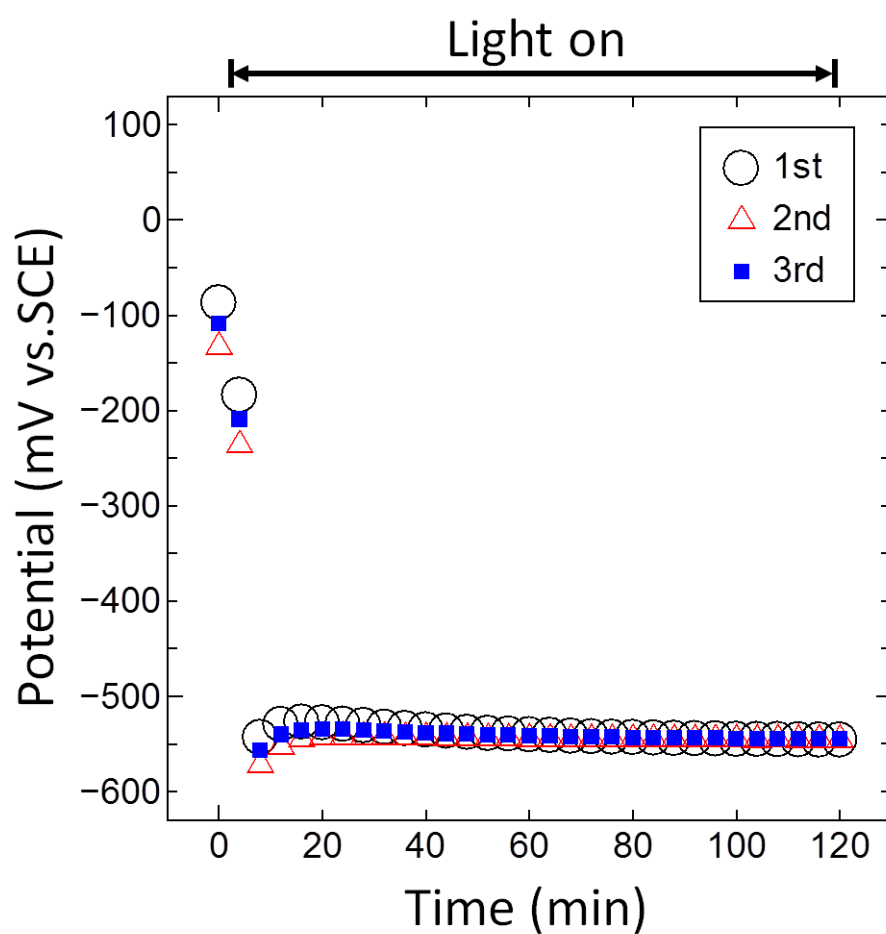


図 3.2 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の光電位の経時変化

3.2 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の 長期光電位特性

3.2.1 研究室環境での長期光電位特性(1day, 1week)

スクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極を $n=3$ として、図 2.11 の装置を用いて研究室環境での 1 週間の光電位を計測した。計測開始 3 分間は暗状態にし、3 分以降から計測終了までは光を照射し続けた。図 3.3 は 1 日目の光電位の経時変化、図 3.4 は 1 週間の光電位の経日変化を示す。

図 3.3 より、1 日の計測において、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 2 時間で安定した。計測開始後 1 日時の光電位は、No.1 で $-541\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-532\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-539\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.4 より、1 週間の計測において、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 1 日目で安定した。計測開始後 1 週間時の光電位は、No.1 で $-529\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-525\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-538\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

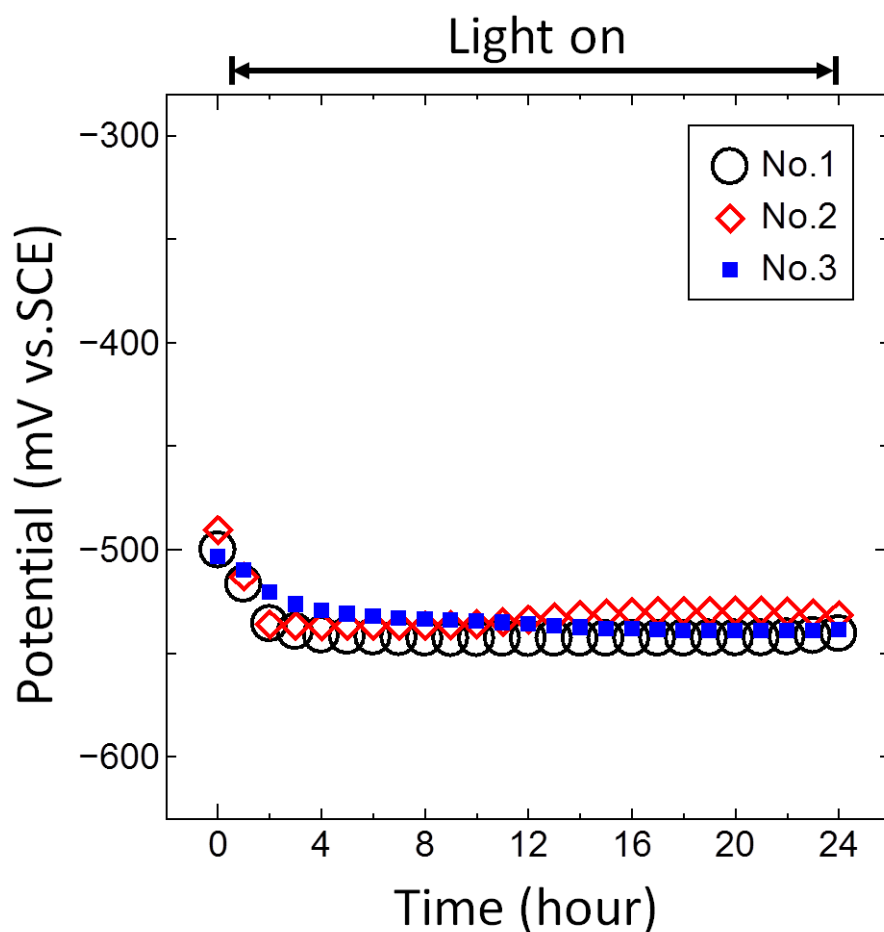


図 3.3 研究室環境での電極の光電位の経時変化(1day)

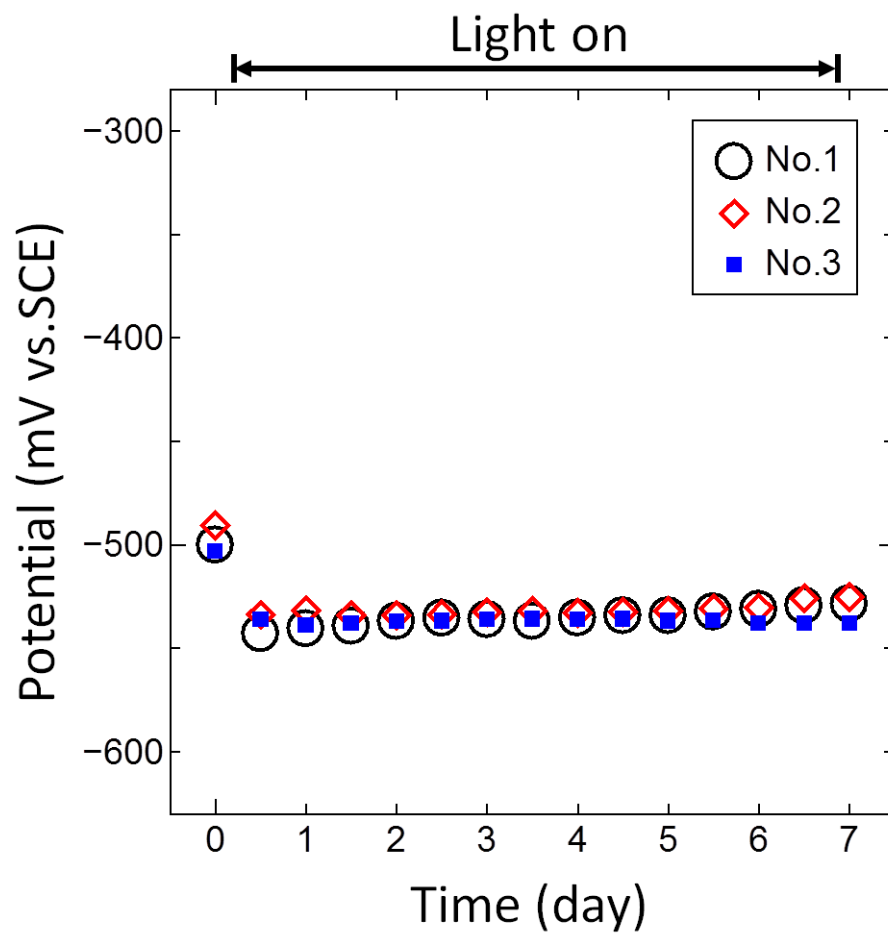


図 3.4 研究室環境での電極の光電位の経日変化(1week)

3.2.2 実環境での長期電極電位特性(1day, 1week, 1month)

スクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極を $n=3$ として、図 2.12 の装置を用いて実環境での 1 ヶ月間の電位を計測した。本実験は静岡県静岡市清水区に位置する本学付属の清水臨海実験場にて 2015 年 11 月 1 日 00:00 から 11 月 30 日 24:00 まで行った。図 3.5 は 1 日目の電極電位の経時変化、図 3.6 は 1 週間の電極電位の経日変化、図 3.7 は 1 ヶ月間の電極電位の経日変化を示す。図 3.6 と図 3.7 は 00:00 と 12:00 の電極電位を示している。また、静岡県静岡市清水区 11 月の 1 ヶ月間の天候を表 3.1⁷³⁾にまとめた。

図 3.5 より、1 日の計測において、3 つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致し、12:00 に最卑の電位となった。この日の日出と日没のそれぞれの時刻は 06:07⁷⁴⁾と 16:53⁷⁴⁾であった。06:00 から 16:53 までの日中の最卑電位は、No.1 で -258mV(SCE) 、No.2 で -281mV(SCE) 、No.3 で -270mV(SCE) であった。また、夜間と日中の電位差の最大値は、No.1 で 252mV 、No.2 で 276mV 、No.3 で 240mV であった。

図 3.6 より、1 週間の計測において、3 つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致した。1 週間での日中最卑電位は計測開始から 2.5 日経過した時(11 月 3 日)の No.1 で -262mV(SCE) 、No.2 で -307mV(SCE) 、No.3 で -297mV(SCE) であった。日中の電位が最も卑化しなかった時の電位は、計測開始から 1.5 日経過した時(11 月 2 日)の No.1 で -164mV(SCE) 、No.2 で -169mV(SCE) 、No.3 で -157mV(SCE) であった。また、11 月 2 日と 3 日の天気は表 3.1 より、雨のち曇りと晴れであった。

図 3.7 より、1 ヶ月間の計測において、3 つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致した。1 ヶ月間での日中最卑電位は計測開始から 2.5 日経過した時(11 月 3 日)の No.1 で -262mV(SCE) 、No.2 で -307mV(SCE) 、No.3 で -297mV(SCE) であった。日中の電位が最も卑化しなかった時の電位は、計測開始から 13.5 日経過した時(11 月 14 日)の No.1 で -100mV(SCE) 、No.2 で -95mV(SCE) 、No.3 で -111mV(SCE) であった。また、11 月 3 日と 14 日の天気は表 3.1 より、晴れと雨であった。

図 3.7 と表 3.1 を比較すると雨または曇りの日は電極電位が -100mV(SCE) から -150mV(SCE) となり、晴れの日には電極電位が -200mV(SCE) から -300mV(SCE) となった。

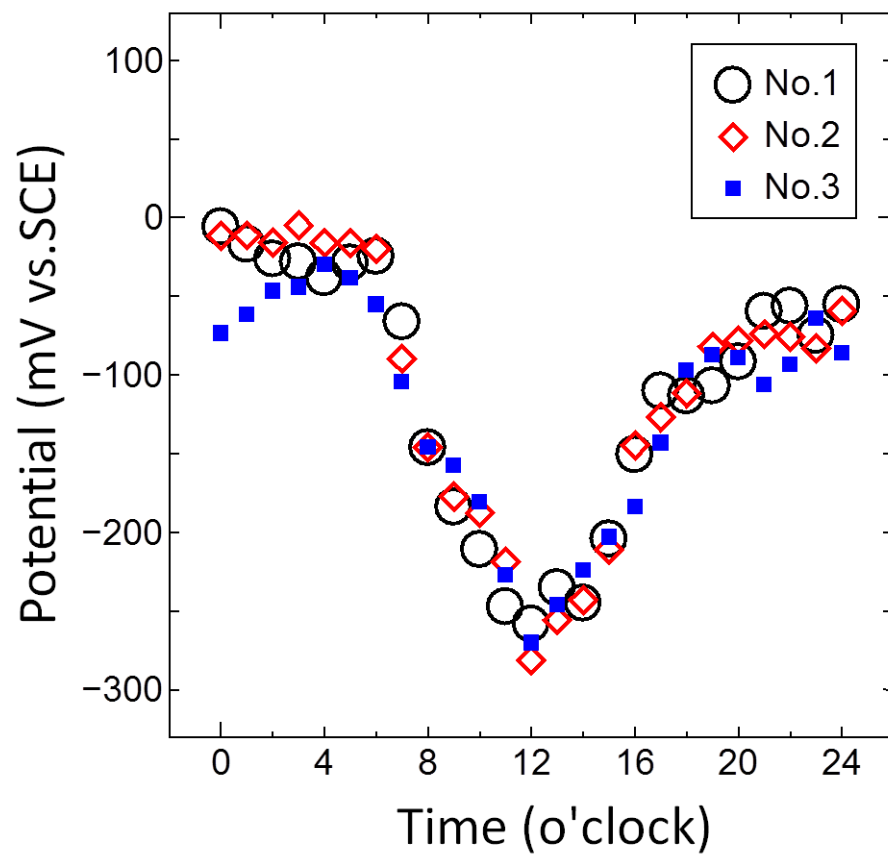


図 3.5 実環境での電極の光電位の経時変化(1day)

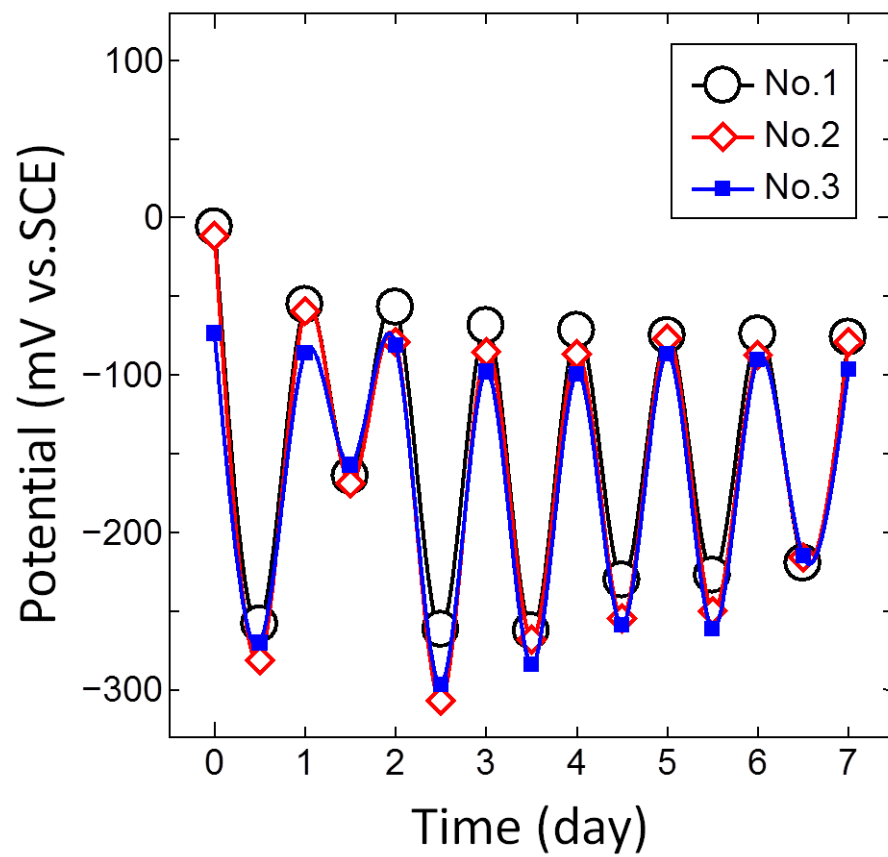


図 3.6 実環境での電極の光電位の経日変化(1week)

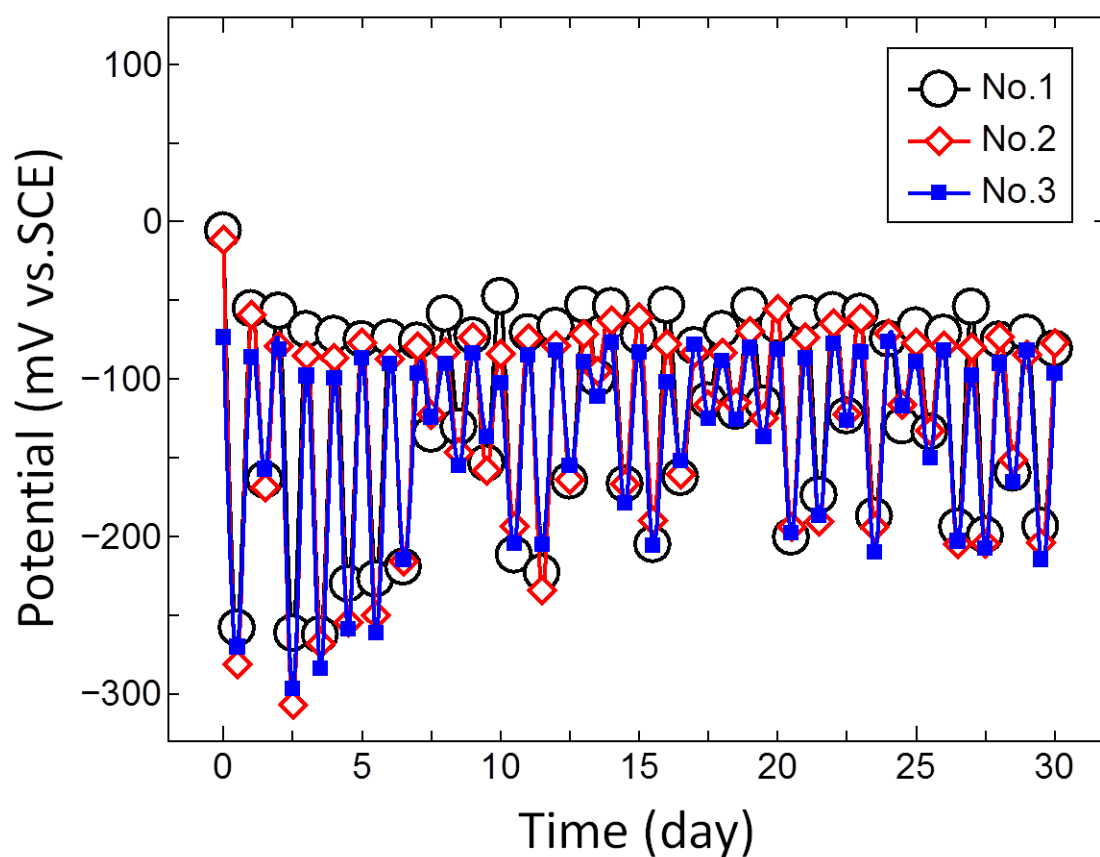


図 3.7 実環境での電極の光電位の経日変化(1month)

表 3.1 静岡県静岡市清水区の 2015 年 11 月の天気 ⁷³⁾

日付	天候	日付	天候
1	曇り	16	晴れのち曇り
2	雨のち曇り	17	曇りのち雨
3	晴れ	18	曇りのち雨
4	晴れ	19	雨
5	晴れ	20	雨のち晴れ
6	晴れ	21	晴れのち曇り
7	曇り	22	曇り
8	雨	23	曇りのち雨
9	曇りのち雨	24	雨のち晴れ
10	曇りのち雨	25	曇りのち雨
11	曇り一時雨	26	雨のち晴れ
12	晴れ	27	晴れ
13	曇り	28	晴れ
14	雨	29	曇り
15	雨のち晴れ	30	曇りのち晴れ

3.3 色素担持法と光電位特性

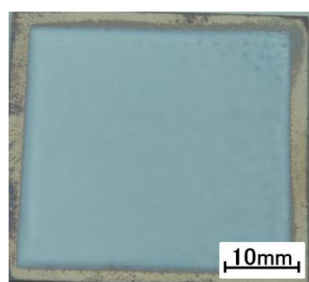
3.3.1 ディップコーティング法を用いて色素担持した電極の光電位特性

スクリーン印刷法を用いて二酸化チタン皮膜を作製したサンプルにディップコーティング法を用いて Ru 色素を担持させた。図 3.8 は色素担持させたサンプルの表面写真を、表 3.2 はこの写真を用いて RGB 値を解析した結果を示している。また、図 3.9 は色素担持をさせたサンプルのうち、浸漬回数 40, 45, 50 サイクルのサンプルを電極にし、光電位の計測を行った結果を示す。

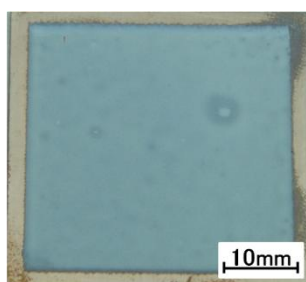
図 3.8 と表 3.2 より、浸漬回数が増加するとサンプルの色相は白から赤へ変化していった。これは色素が担持されたことを示している。

図 3.9 より、3つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致した。電極電位は照射後から計測開始後 40 分までは貴化し続け、40 分から 120 分までは卑化し続けた。計測開始後 120 分時の光電位は、40 サイクルで -458mV(SCE) 、45 サイクルで -469mV(SCE) 、50 サイクルで -451mV(SCE) であった。

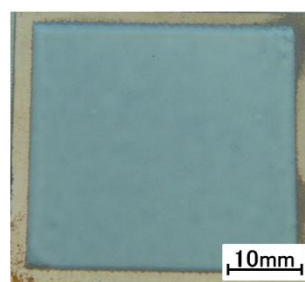
これらの結果から、40 サイクルから 50 サイクルにおいては電極の電位変化の傾向と光電位の差異はなかった。



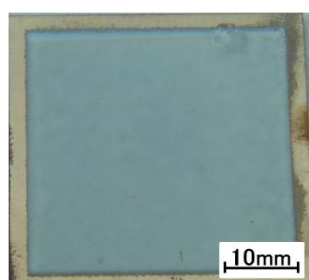
(a)0 サイクル



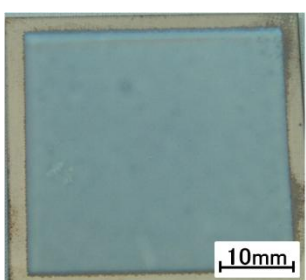
(b)5 サイクル



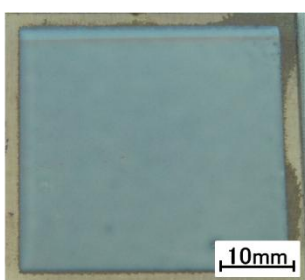
(c)10 サイクル



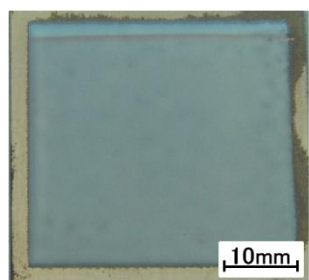
(d)15 サイクル



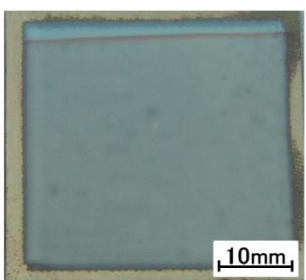
(e)20 サイクル



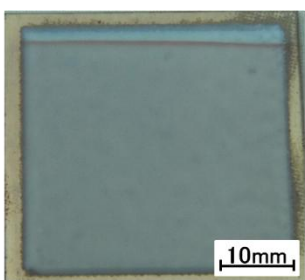
(f)25 サイクル



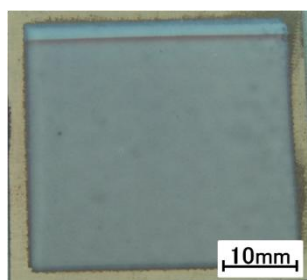
(g)30 サイクル



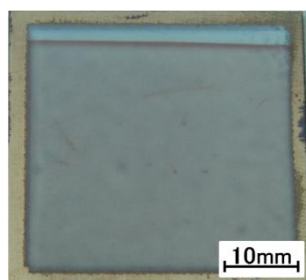
(h)35 サイクル



(i)40 サイクル



(j)45 サイクル



(k)50 サイクル

図 3.8 ディップコーティング法を用いて Ru 色素を担持したサンプルの浸漬回数とサンプルの色相の変化

表 3.2 ディップコーティング法を用いて Ru 色素を担持した
サンプルの浸漬回数と RGB 値の解析結果

浸漬回数	R	G	B
0	133	166	172
5	119	156	161
10	117	152	154
15	118	148	150
20	118	149	149
25	120	148	147
30	118	142	140
35	116	138	136
40	111	131	129
45	118	133	133
50	114	130	129

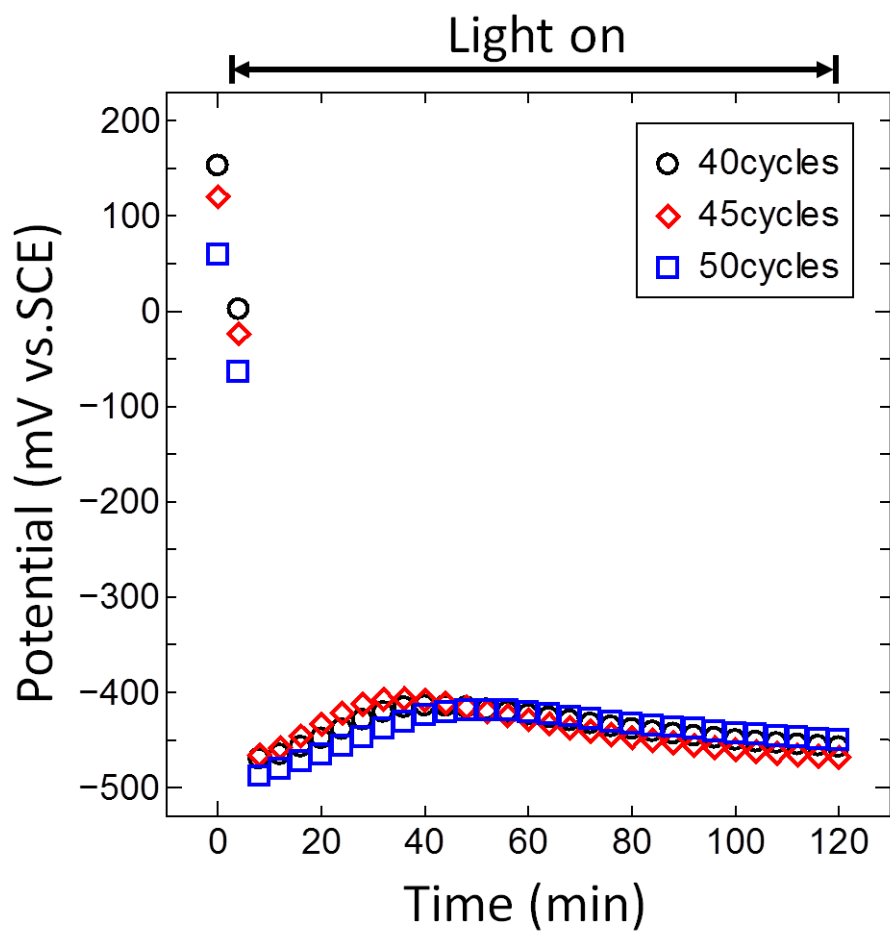


図 3.9 ディップコーティング法を用いて Ru 色素を担持した
電極の各サイクルでの光電位の経時変化

3.3.2 浸漬法を用いて色素担持した電極の光電位特性

スクリーン印刷法を用いて二酸化チタン皮膜を作製したサンプルに浸漬法を用いて Ru 色素を担持させた。図 3.10 は色素担持させたサンプルの表面写真を、表 3.3 はこの写真を用いて RGB 値を解析した結果を示している。また、図 3.11 は色素担持をさせたサンプルを電極にし、光電位の計測を行った結果を示す。

図 3.11 より、3 つの電極の電位変化の傾向は一致しなかった。

熱処理温度が 80℃ の時、電極電位は光照射後から計測開始 10 分までは卑化、10 分から 60 分までは貴化し、60 分以降は安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、 -442mV(SCE) であった。

熱処理温度が 140℃ の時、電極電位は光照射後から計測開始 10 分までは卑化、10 分から 40 分までは貴化し、40 分以降は卑化し続けた。計測開始後 120 分時の光電位は、 -381mV(SCE) であった。

熱処理温度が 200℃ の時、電極電位は光照射後直後に卑化したものの、計測開始後 80 分までは貴化し、80 分以降は安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、 -304mV(SCE) であった。

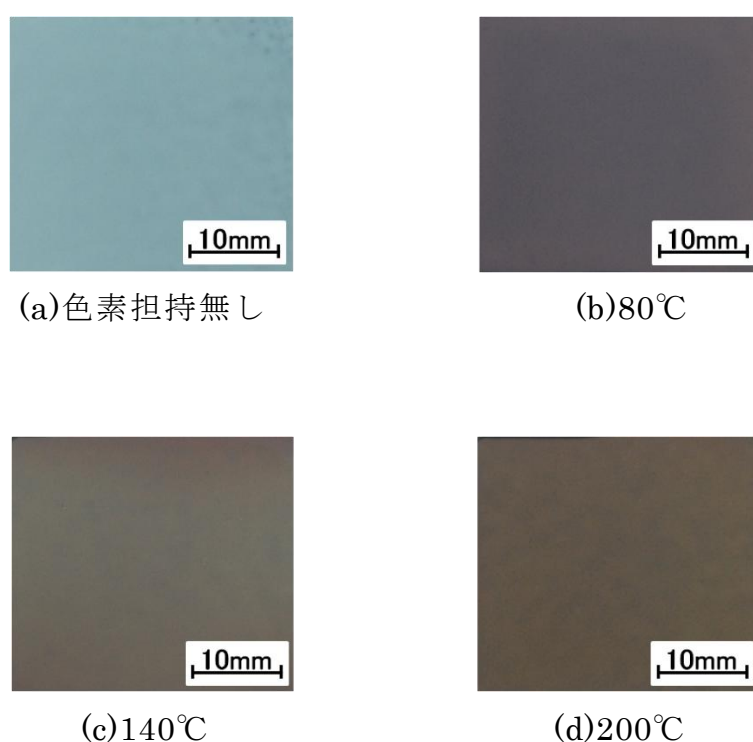


図 3.10 浸漬法を用いて Ru 色素を担持した
サンプルの熱処理温度とサンプルの色相の変化

表 3.3 浸漬法を用いて Ru 色素を担持した
サンプルの熱処理温度と RGB 値の解析結果

熱処理温度	R	G	B
(色素担持無し)	133	166	172
80℃	93	88	93
140℃	95	84	71
200℃	108	103	94

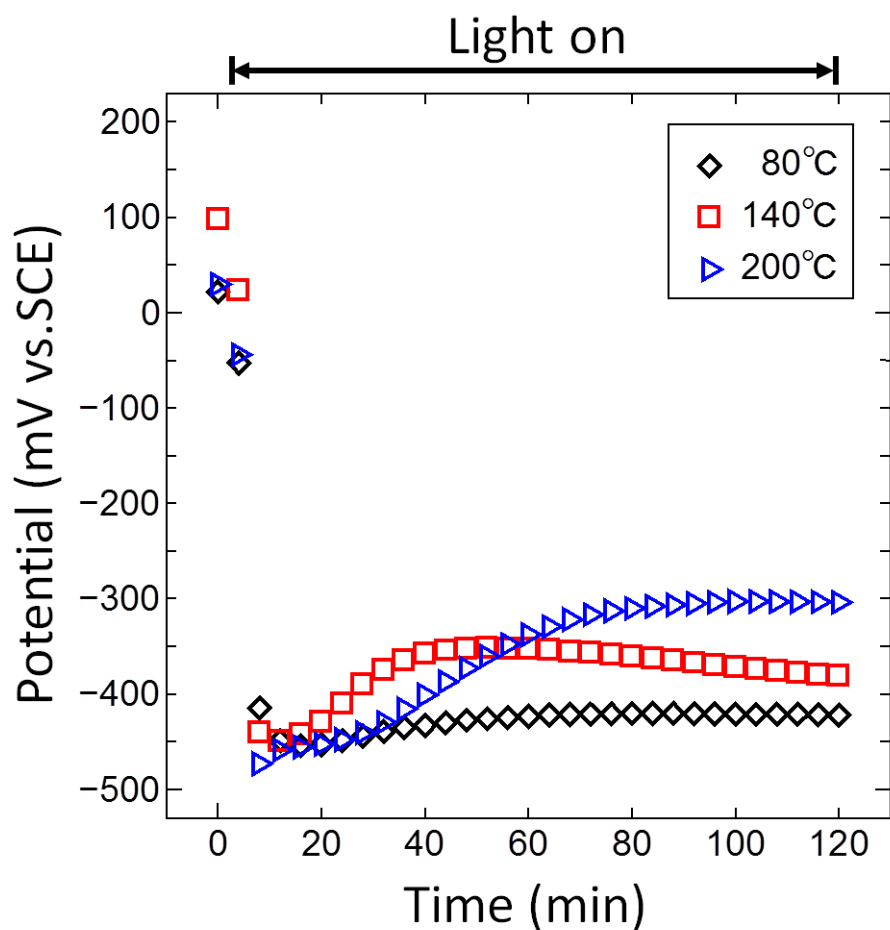


図 3.11 浸漬法を用いて Ru 色素を担持した
電極の各温度での光電位の経時変化

3.4 熱処理と光電位特性

3.4.1 皮膜形成後に熱処理を施した電極の光電位特性

スクリーン印刷法を用いて二酸化チタン皮膜を作製したサンプルに熱処理を施した。図 3.12 は熱処理を施したサンプルを電極にし、光電位の計測を行った結果を示す。また、O/Ti の測定結果を表 3.4 に示している。

3つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 10 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、熱処理温度 100℃で -558mV(SCE) 、150℃で -598mV(SCE) 、200℃で -595mV(SCE) であった。

前述した 3つの処理温度以外の温度も検討した。50℃で熱処理を施した場合、光電位の変化傾向は図 3.12 の 100℃の挙動、O/Ti は表 3.4 の 100℃の値と一致した。350℃で熱処理を施した場合、光電位の変化傾向は図 3.12 の 200℃の挙動、O/Ti は表 3.4 の 200℃の値と一致した。

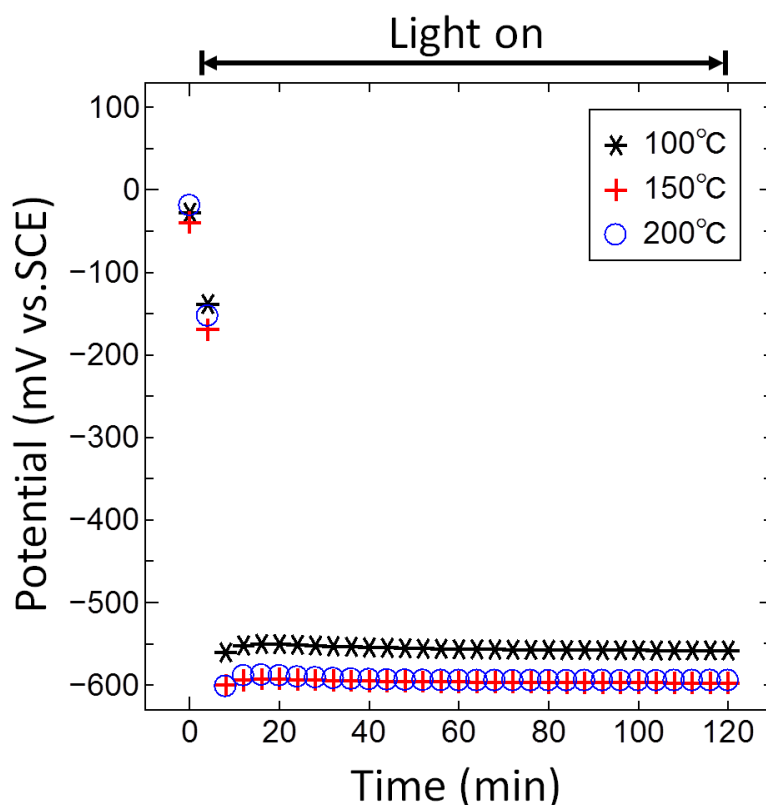


図 3.12 皮膜形成後に熱処理を施した電極の各温度での光電位の経時変化

表 3.4 熱処理温度(℃)と O/Ti

熱処理温度	O/Ti
100	1.444
150	1.442
200	1.398

3.4.2 二層目の焼成温度を変えて作製した電極の光電位特性

スクリーン印刷法を用いて二酸化チタンペーストを塗布し、積層した二層目の焼成温度を変えたサンプルを作製した。図 3.13 から図 3.19 は焼成温度を変えて作製したサンプルを電極にし、 $n=3$ として光電位の計測を行った結果を示す。また、O/Ti の測定結果を表 3.5 に示している。

図 3.13 より焼成温度が 50°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 80 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-155\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-125\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-145\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.14 より焼成温度が 150°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 80 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-200\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-203\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-195\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.15 より焼成温度が 250°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は光照射後から計測開始後 10 分まで卑化し、10 分以降は貴化し続けた。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-245\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-277\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-214\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.16 より焼成温度が 350°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致し、電極電位は計測開始 60 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-324\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-314\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-328\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.17 より焼成温度が 450°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致し、電極電位は計測開始 60 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-462\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-448\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-429\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.18 より焼成温度が 550°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向は一致し、電極電位は計測開始 20 分で安定した。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-546\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-560\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-550\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

図 3.19 より焼成温度が 650°C の時、3 つの電極の電位変化の傾向は No.2 と No.3 は一致した。No.1 の電極電位は光照射後から計測開始後 10 分までは卑化、10 分から 20 分までは貴化し、20 分以降は安定した。No.2 と No.3 は光照射後から計測終了まで卑化し続けた。計測開始後 120 分時の光電位は、No.1 で $-365\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.2 で $-354\text{mV}(\text{SCE})$ 、No.3 で $-350\text{mV}(\text{SCE})$ であった。

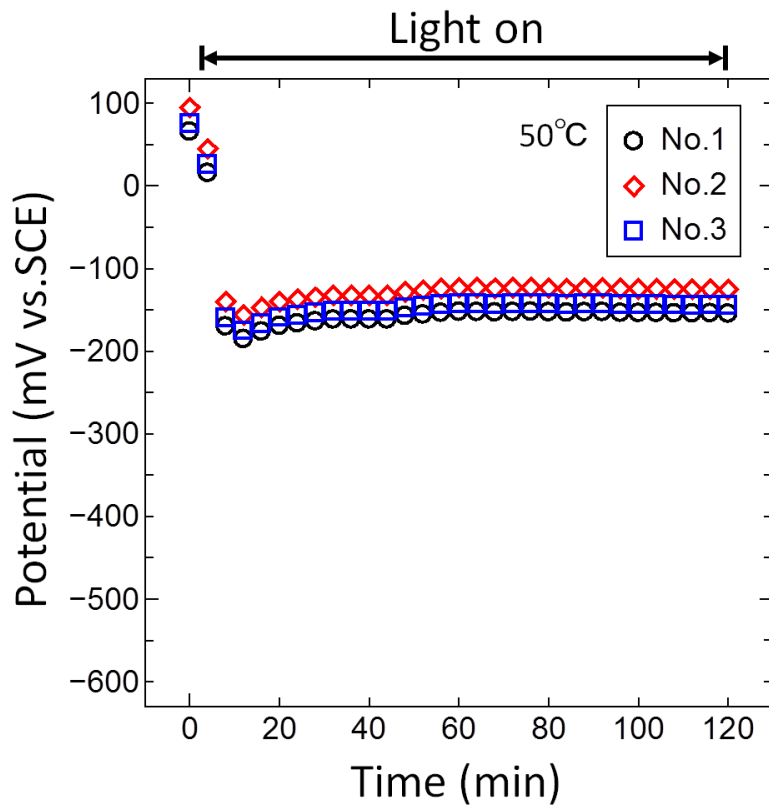


図 3.13 二層目を 50°C で焼成した電極の光電位の経時変化

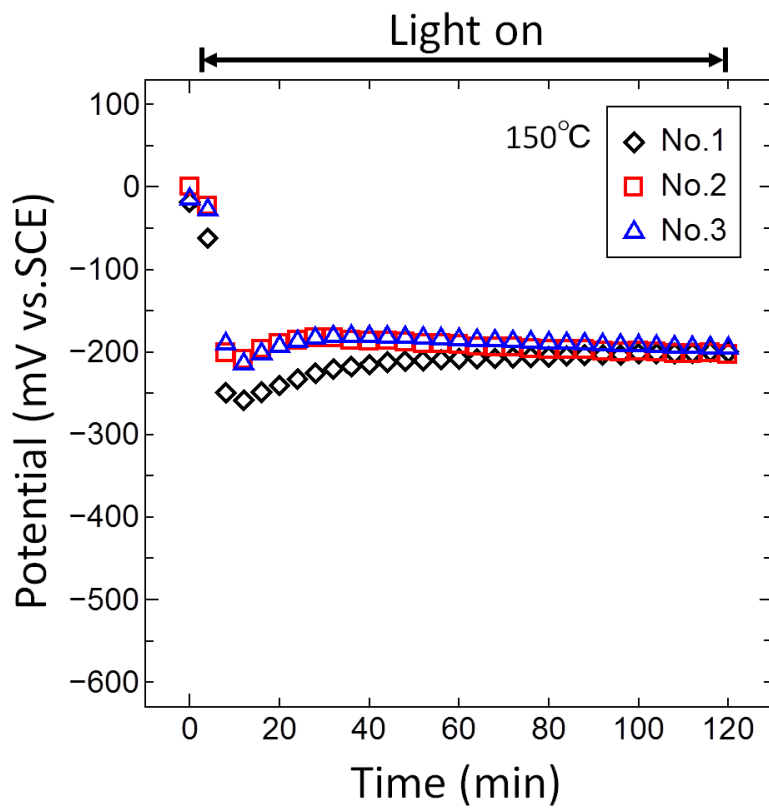


図 3.14 二層目を 150°C で焼成した電極の光電位の経時変化

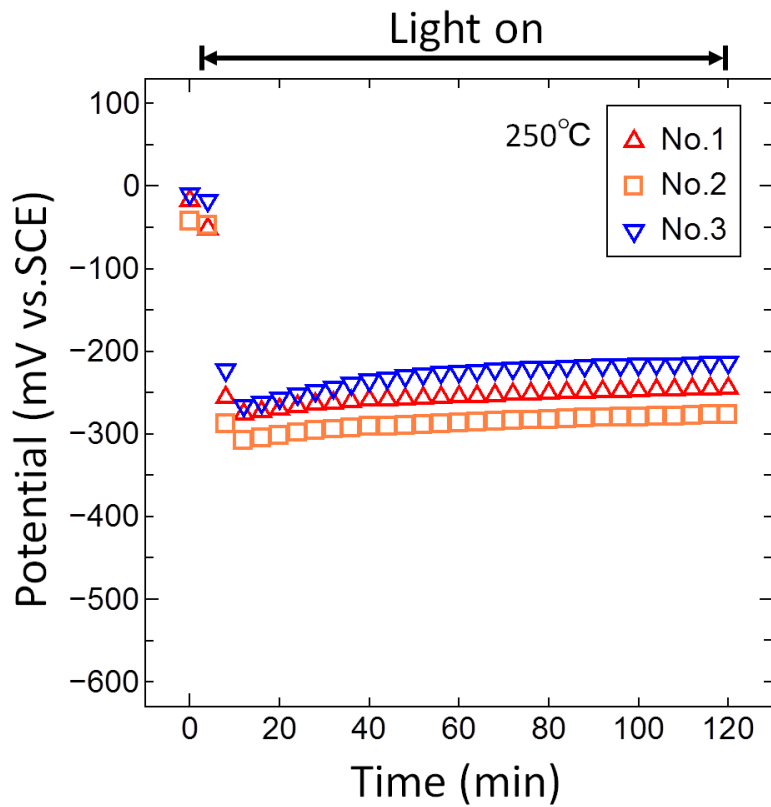


図 3.15 二層目を 250°Cで焼成した電極の光電位の経時変化

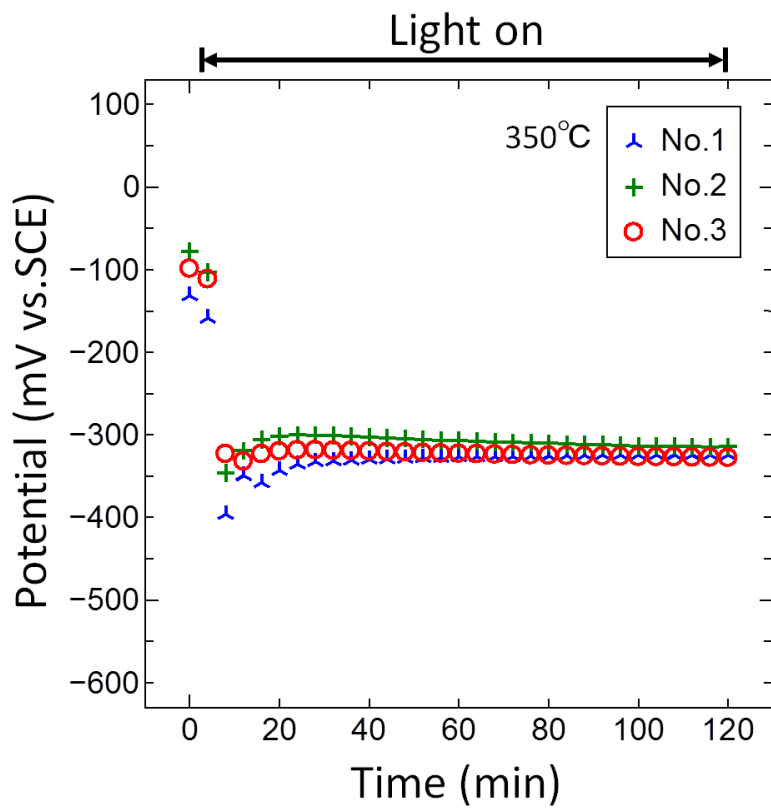


図 3.16 二層目を 350°Cで焼成した電極の光電位の経時変化

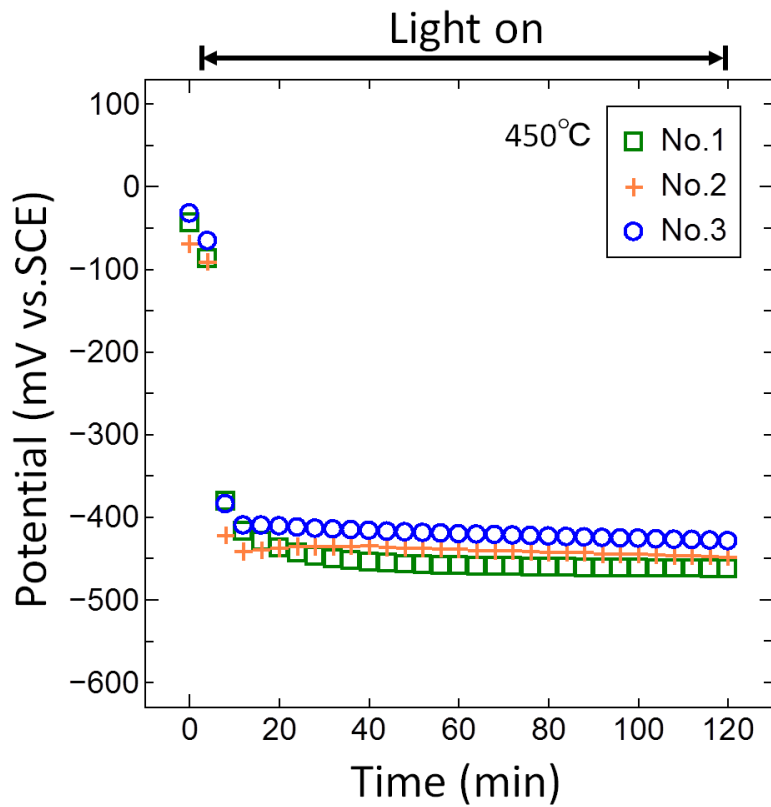


図 3.17 二層目を 450°Cで焼成した電極の光電位の経時変化

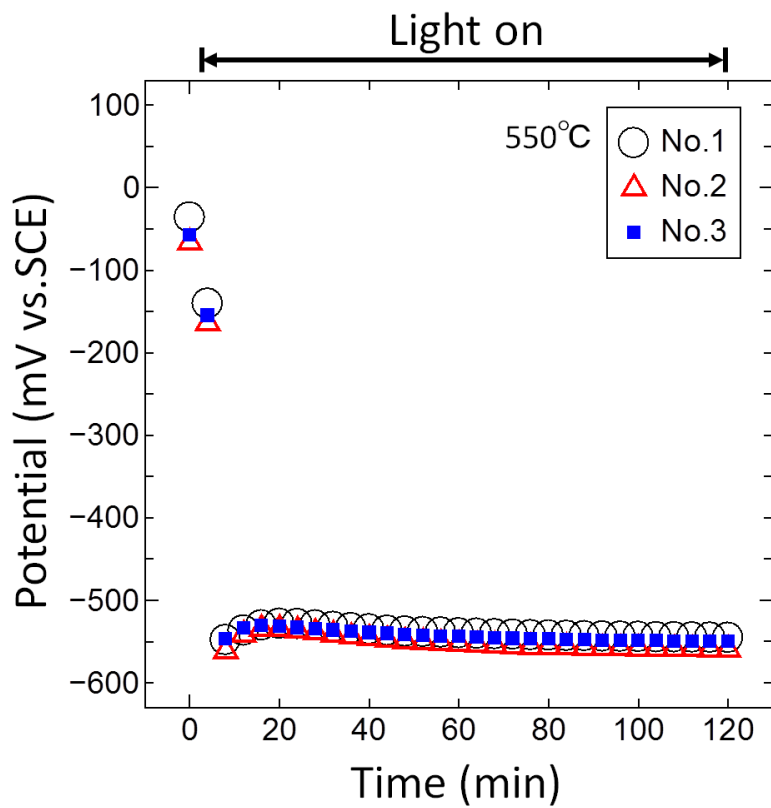


図 3.18 二層目を 550°Cで焼成した電極の光電位の経時変化

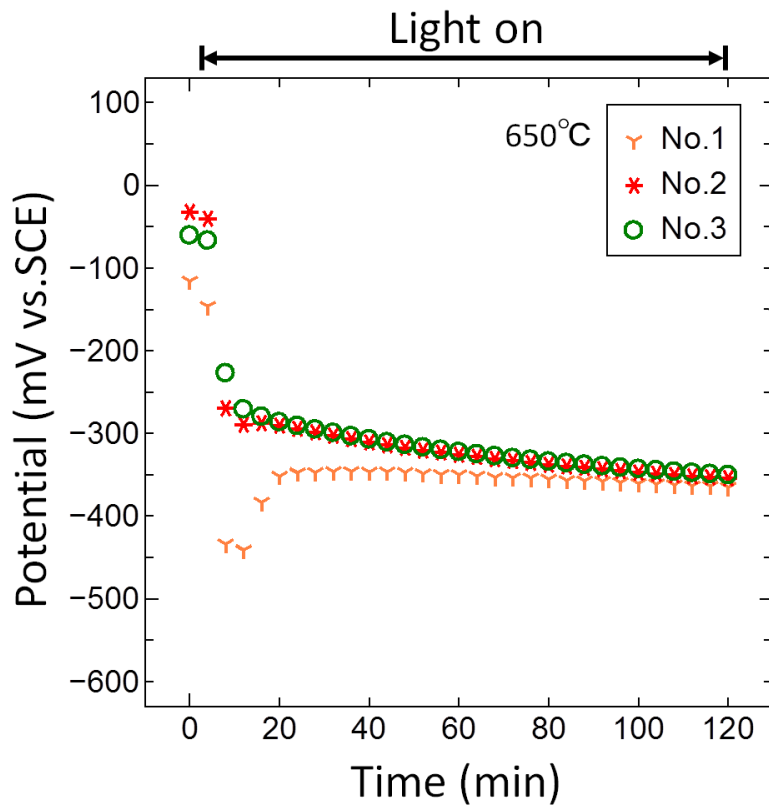


図 3.19 二層目を 650°Cで焼成した電極の光電位の経時変化

表 3.5 焼成温度(°C)と O/Ti

焼成温度	O/Ti
50	1.750
150	1.558
250	1.483
350	1.420
450	1.418
550	1.402
650	1.398

第 4 章 考察

4.1 塗布法の違いが光電位特性に与える影響

3.1 において、スキージ法とスクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極の光電位計測の結果を比較する(図 3.1, 図 3.2)。

スキージ法を用いて作製した電極の電位変化は 1 回目の光照射において安定であった。2 回目以降の光照射において電位は時間の経過とともに変化し続け、光電位は 1 回目に比べ貴化した。電極の表面と断面を観察した結果を図 4.1、皮膜厚さの計測結果を図 4.2 に示す。図 4.1 (a)より、写真下部にムラが見られ、電極表面は均一ではないことが分かる。また、図 4.1 (b)より、皮膜には目視では確認できない微細なクラックがあった。このクラックは基材まで到達しておらず、二酸化チタン皮膜中で横方向への伝播が観察された。同様なクラックは 1 つの電極に数箇所確認された。この複数存在するクラックは二層目の成膜時に生じたものと推察する。また、図 4.2 より、皮膜厚さはセクションによって異なり、1 つの電極内で $3.8\mu\text{m}$ から $12.2\mu\text{m}$ となり、各セクションの差異と標準偏差それぞれの最大値は $8.4\mu\text{m}$ と $5.3\mu\text{m}$ となった。これらのことから、2 回目以降の光照射における電位貴化は、二層目皮膜の焼結時に生じた微細なクラックによる基材の腐食が発生したためと推察する。

スクリーン印刷法を用いて作製した電極の電位は全ての光照射において安定であった。電極の表面と断面を観察した結果を図 4.3、皮膜厚さの計測結果を図 4.4 に示す。図 4.3 より、電極表面は均一であり、皮膜にクラックはなかった。また、図 4.4 より、皮膜厚さは $11\mu\text{m}$ 程度となり、各セクションの差異と標準偏差それぞれの最大値は $1.0\mu\text{m}$ と $0.9\mu\text{m}$ となった。これらのことから、光電位が安定した要因は、均一な皮膜を形成することで基材の腐食を抑制されたためと推察する。

スクリーン印刷法を用いて成膜した二酸化チタン皮膜は、スキージ法を用いて成膜した皮膜に比べ皮膜全体の膜厚は厚くなるものの、欠陥のない均一な皮膜となった。また、均一な皮膜は電極基材の腐食を抑制した。これらのことから、スクリーン印刷法の導入により二酸化チタン電極の光電位の安定性が向上した。

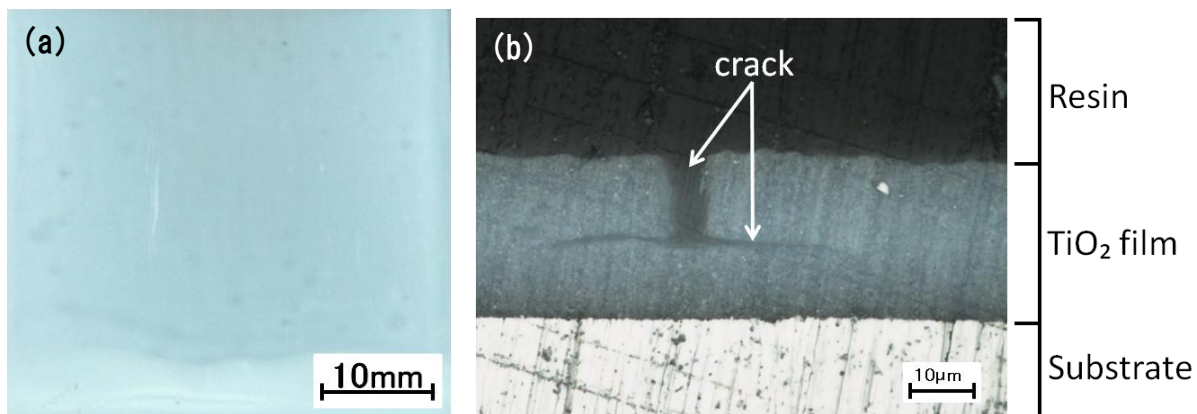


図 4.1 スキージ法を用いて作製した電極の(a)表面写真と
(b)光学顕微鏡による断面写真

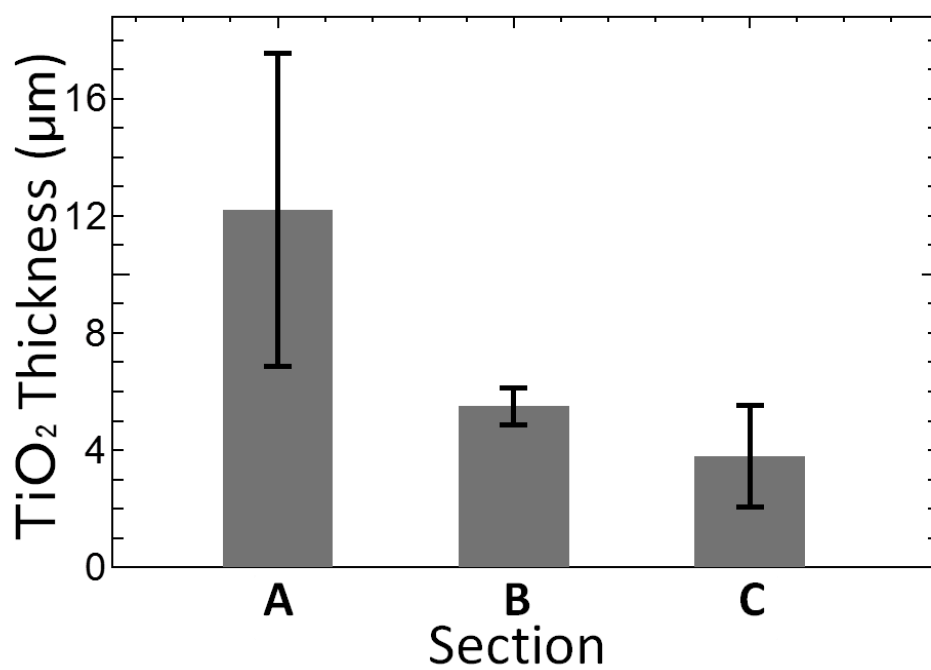


図 4.2 スキージ法を用いて作製した電極の各セクションの皮膜厚さ

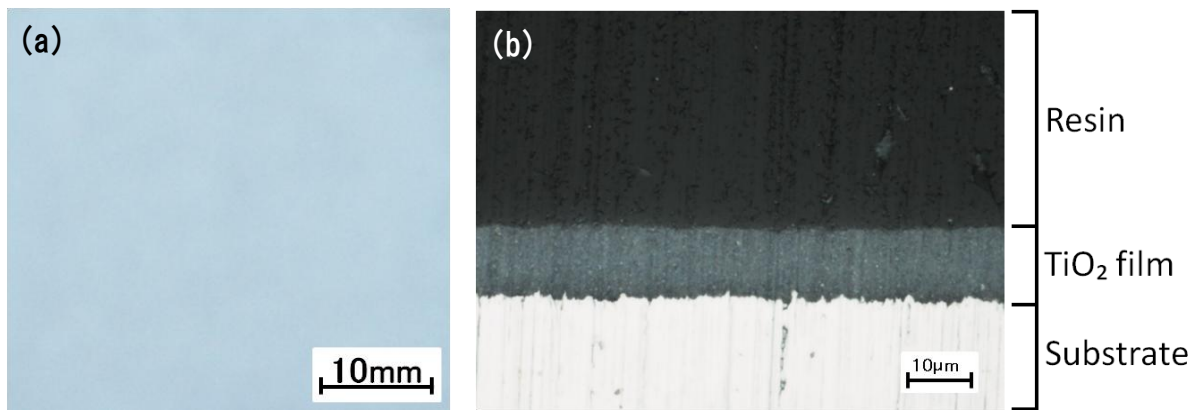


図 4.3 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の(a)表面写真と
(b)光学顕微鏡による断面写真

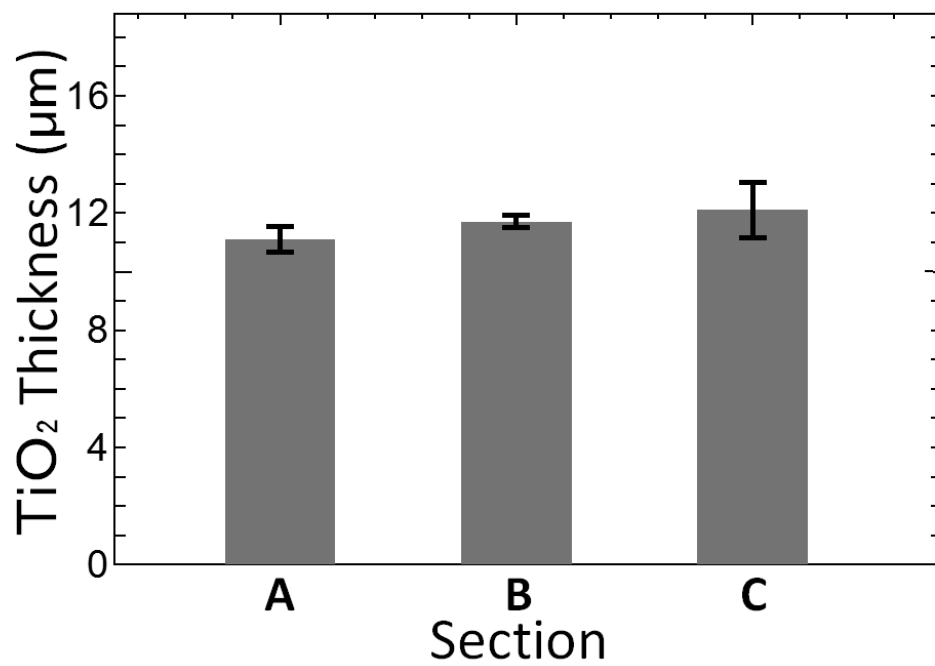


図 4.4 スクリーン印刷法を用いて作製した電極の各セクションの皮膜厚さ

4.2 二酸化チタン電極の耐久性と実環境への適応性

3.2 において、スクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極の研究室環境と実環境での計測結果を比較する(図 3.3～図 3.7, 表 3.1)。

研究室環境での計測において、光照射を 1 週間連続して行い、3 つの電極の光電位は -540mV(SCE) 程度で一定となった。また、計測前後での電極表面を比較したが違いはなかった(図 4.5)。これらのことから、実験室の環境であれば 1 週間の連続した使用に耐えることが出来ると推察する。

実環境での計測において、図 3.5 より、日出と日没に合わせて 3 つの電極の電極電位は変化した。電極電位の最卑値は -270mV(SCE) 程度となった。研究室環境と実環境での照射光量はそれぞれ 10.5mW/cm^2 と最大で 3.7mW/cm^2 であった。実環境での電極電位が研究室環境で計測された値に到達しなかった要因は、照射光量が不足したためと推察する。

図 3.6 と図 3.7 より、1 週間と 1 ヶ月間の計測において 3 つの電極の夜間の電極電位に差異はなかった。日中の電極電位は 3 つの電極間の差異はないものの、天候により電極電位は変化した。電極電位が天候により変化した要因は、雨や曇りの日には雲が障害物となり太陽光の照射を妨げたためと推察する。

また、1 週間の計測前後と 1 ヶ月間の計測前後での電極表面を比較した(図 4.6, 図 4.7)。図 4.6 と図 4.7 より、1 週間の計測後の電極表面には一部分に付着物が見られ、1 ヶ月の計測後には全面に見られた。しかし、電極基材の腐食は確認されなかった。図 4.8 は計測前後の電極表面を観察した結果を表す。観察には光学顕微鏡を用い、図 4.8 (b)より付着物は珪藻類の特徴が観察された。1 ヶ月間の計測において計測開始後 15 日以降で電位が卑化しなかった要因の 1 つに、電極表面の汚損が考えられる。計測開始後 7 日目付近から珪藻などの微生物の付着が始まった。計測開始後 8 日目から 10 日目までは雲に遮られ十分な光が得られず、電極表面はセルフクリーニングが十分に行われなかった。その間に一部の微生物はセルフクリーニング効果により取り除かれるものの、珪藻の成長は進み電極表面が汚損された。これらのことから、珪藻は二酸化チタン皮膜上での成長が容易であり、二酸化チタン皮膜表面への付着は電極表面に照射される光を妨害し、二酸化チタンの活性を妨げたと推察する。

研究室環境と実環境の両方でスクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極の耐久性と適応性を検討する。研究室環境では 1 週間、実環境では 1 ヶ月間の実験後でも腐食が生じなかった。しかし、実環境では天候の変化や珪藻類の付着により、安定した電位が 1 ヶ月間十分に得られなかった。これらのことから、スクリーン印刷法を用いて作製した二酸化チタン電極は実環境での使用に 1 ヶ月間は耐えうるものの、使用環境によっては十分な二酸化チタンの光触媒活性を得ることは困難である。実用化には使用環境についての検討が必要になると推察する。

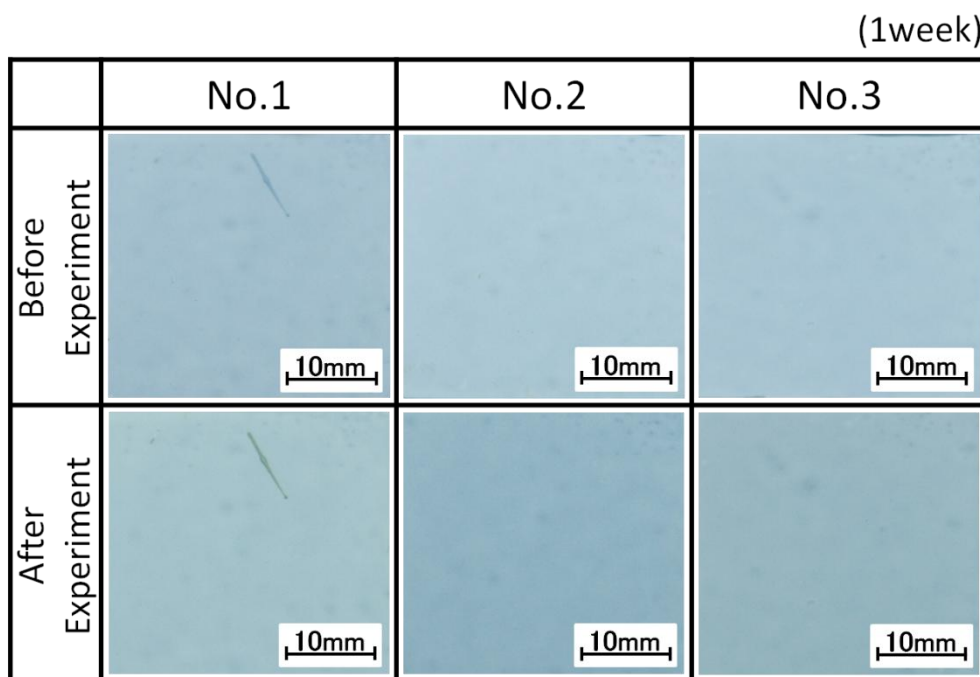


図 4.5 スクリーン印刷法を用いて作製した電極へ
1 週間光照射した前後の電極表面写真(研究室環境)

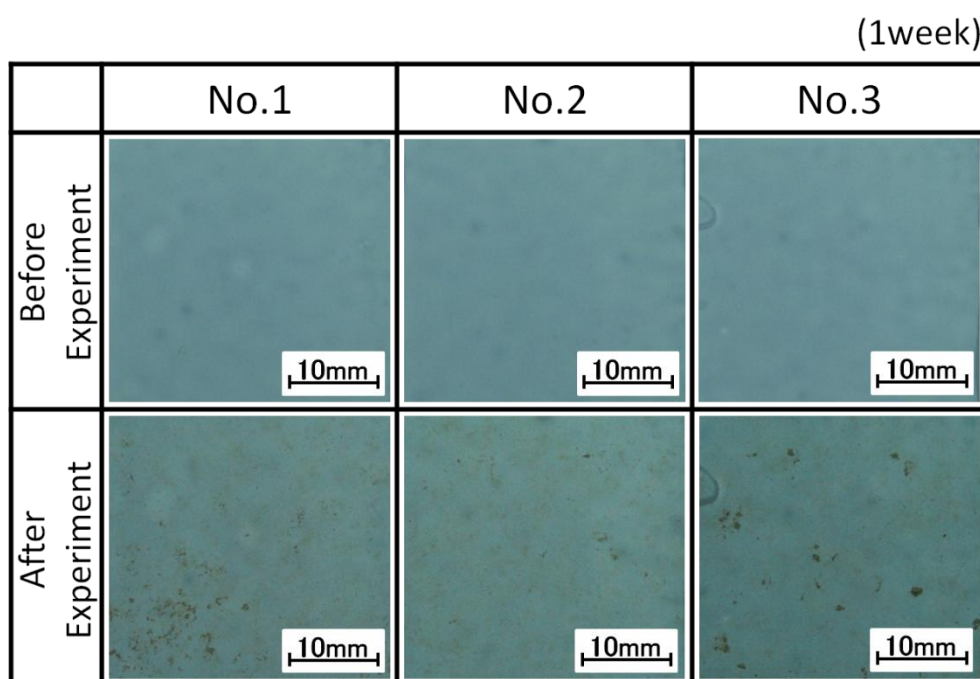


図 4.6 スクリーン印刷法を用いて作製した電極を
実環境で 1 週間実験した前後の電極表面写真

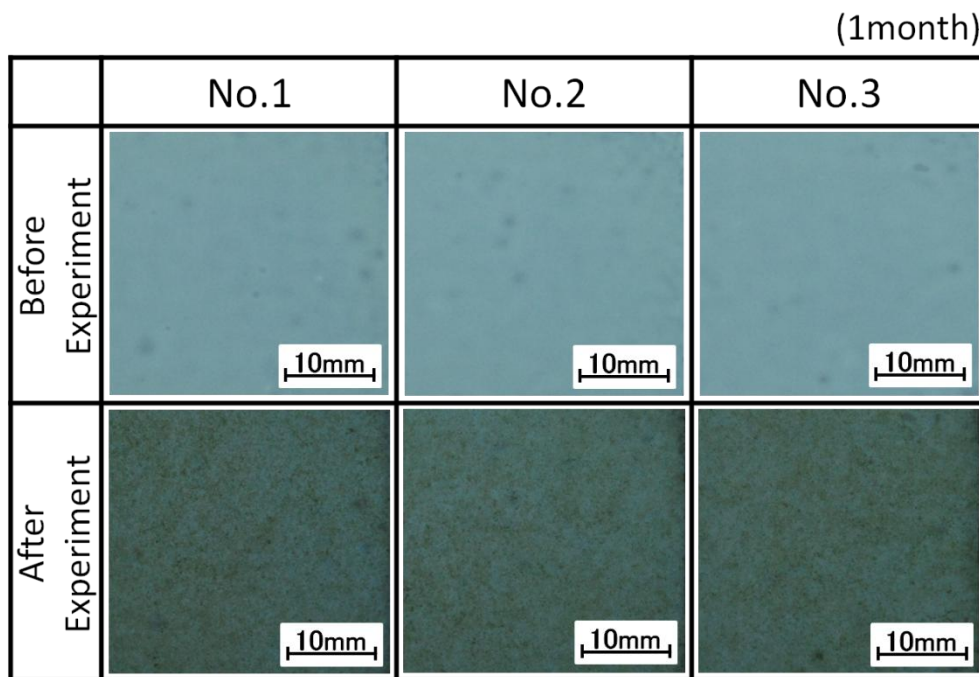
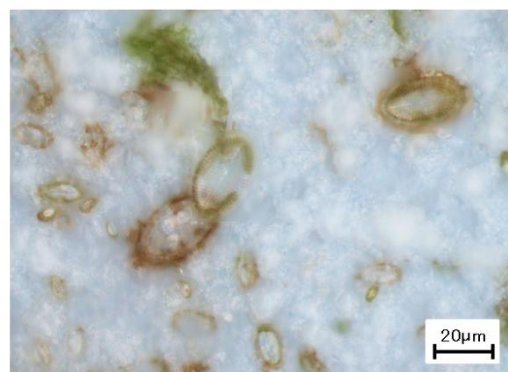


図 4.7 スクリーン印刷法を用いて作製した電極を
実環境で 1 ヶ月間実験した前後の電極表面写真



(a)実験前



(b)実験後

図 4.8 スクリーン印刷法を用いて作製した電極を
実環境で 1 ヶ月間実験した前後の光学顕微鏡写真

4.3 Ru 色素の担持法の違いが光電位特性に与える影響

3.3 において、ディップコーティング法と浸漬法を用いて色素担持させた二酸化チタン電極の計測結果を比較する(図 3.8～図 3.11, 表 3.2, 表 3.3)

表 3.2 より、浸漬回数と RGB 値の関係を図 4.9 に示す。図 3.8 と図 4.9 より、浸漬回数が増加するとサンプルの色相は白から赤へ変化し色素が担持されたことが分かる。サンプルの色相の赤が濃くなる、つまり R の値が増えるまたは、G と B の値が減ると色素が多く担持されていることを示唆している。また、浸漬回数が 40cycles から 50cycles のとき RGB 値の変化が小さく、R の値が大きいことから、色素の担持量は飽和したと推察する。

図 3.9 より、3つの電極の電位変化の傾向はほぼ一致したが、光電位は光照射後から計測終了まで変化し続けた。光照射後の電極表面を観察し、RGB 解析を行った。光照射前後の電極表面写真を図 4.10、RGB 解析の結果を図 4.11 に示す。図 4.10 の電極表面の色相の変化と図 4.11 の G と B の値の増加より、光照射前後で電極表面の色相は赤から白に変化していることが分かる。この色相の変化は、担持された色素の脱離が起きたことを示している。これらのことから、ディップコーティング法を用いて色素担持させた二酸化チタン電極の光電位が変化し続けた要因は、色素の脱離であると推察する。

表 3.3 より、熱処理温度と RGB 値の関係を図 4.12 に示す。図 3.10 と図 4.12 より、全ての温度でサンプルの色相は白から変化したことが分かる。また、RGB 値の各要素が近い値を示していることから、電極の色相は赤よりも黒や灰色に近い色相を示している。

図 3.11 より、3つの電極の電位変化の傾向は一致せず、光電位は光照射後から計測終了まで変化し続けた。光照射後の電極表面を観察し、RGB 解析を行った。光照射前後の電極表面写真を図 4.13、RGB 解析の結果を図 4.14 に示す。図 4.13 の電極表面の色相の変化と図 4.14 の G と B の値の増加より、光照射前後で電極表面の色相は赤から白に変化していることが分かる。この色相の変化は、担持された色素の脱離が起きたことを示している。しかし、電極保護部近傍には色相の違いが確認された。これらのことから、浸漬法を用いて色素担持させた二酸化チタン電極の光電位が変化し続けた要因は、一部の色素の脱離であると推察する。

スクリーン印刷法を用いて二酸化チタン皮膜を作製したサンプルにディップコーティング法と浸漬法のそれぞれの方法を用いて色素を担持させた電極の表面観察と RGB 評価を行った。ディップコーティング法と浸漬法の両方法で色素を担持することができたものの、120 分間の光照射中に色素の脱離が起きた。また、色素担持した全ての電極において、電位が向上しなかったことより、Ru 色素が二酸化チタンの光触媒活性を妨害している可能性がある。

今後、二酸化チタン電極へ色素を担持させるためにはいくつかの課題がある。1つ目は色素が脱離しない色素担持法を検討することである。2つ目は色素が二酸化チタンの光触媒活性を妨害しないようにすることである。これらの課題を解決するためには、他の色素の使用や色素を担持しやすい素材を検討することが有効であると推察する。また、担持量を適切に評価するために、定量的な測定方法を導入する必要がある。

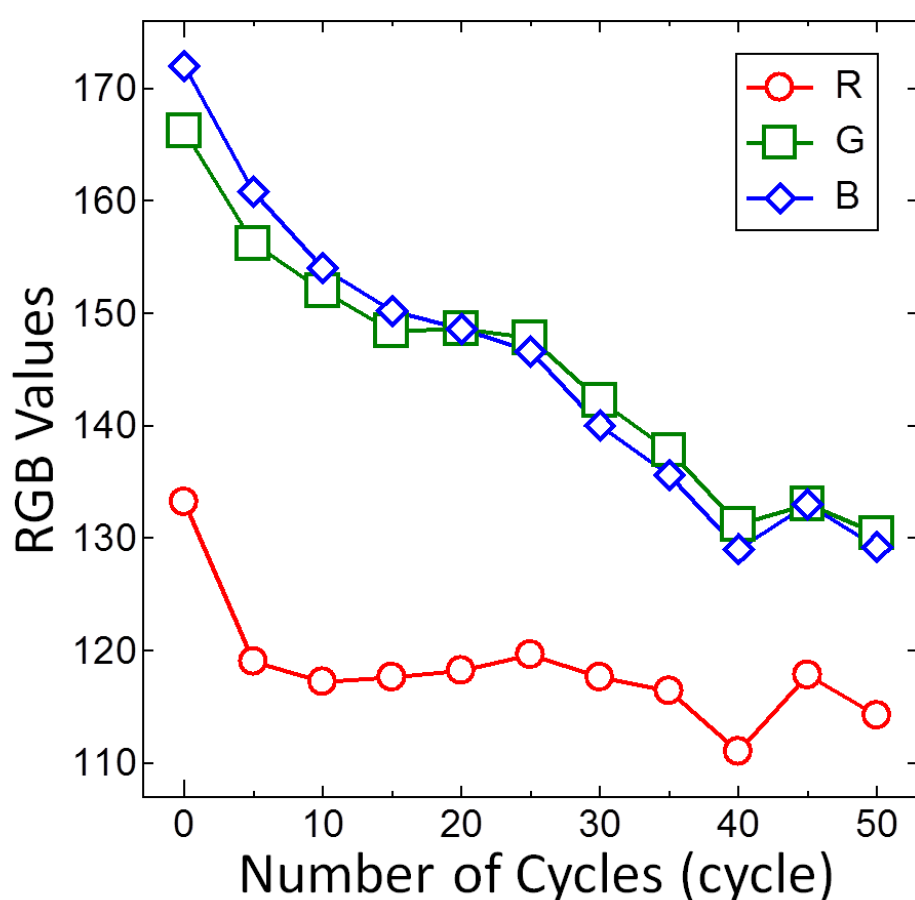


図 4.9 浸漬回数と RGB 値の変化

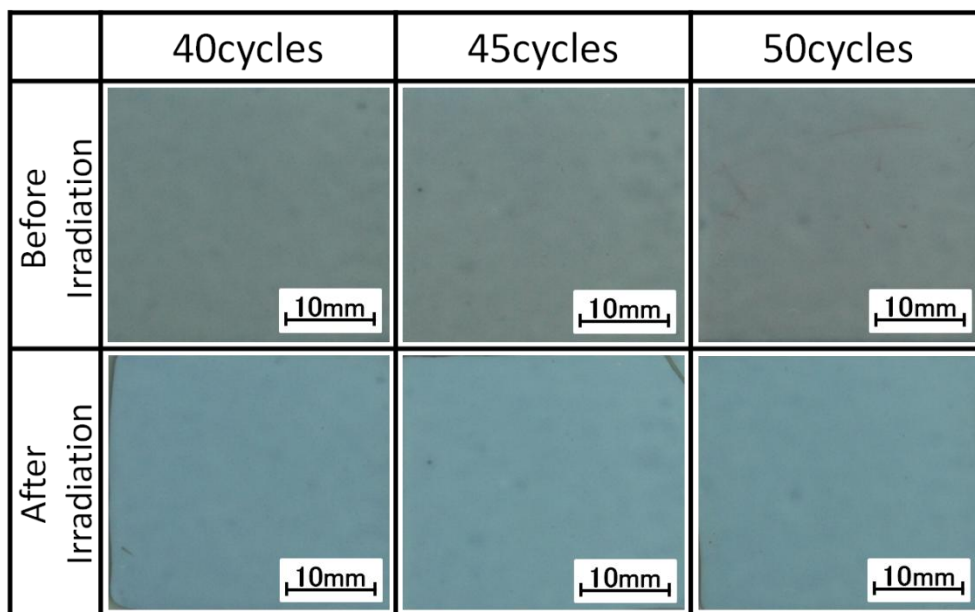


図 4.10 ディップコーティング法を用いて色素担持した電極の光照射前後の電極表面写真

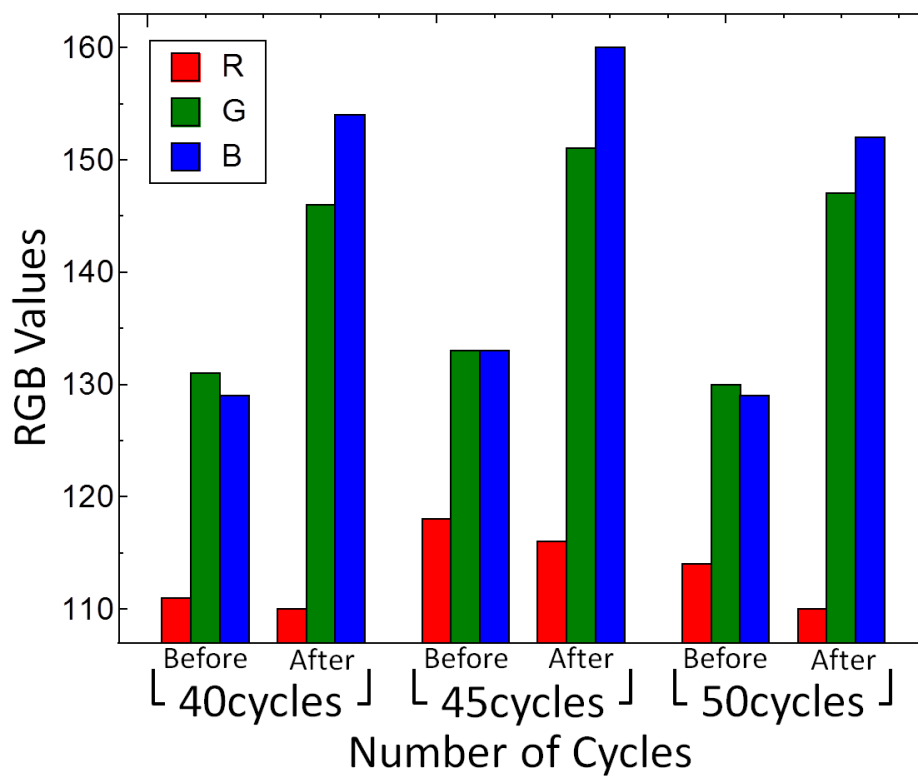


図 4.11 ディップコーティング法を用いて色素担持した電極の光照射前後での RGB 値の変化

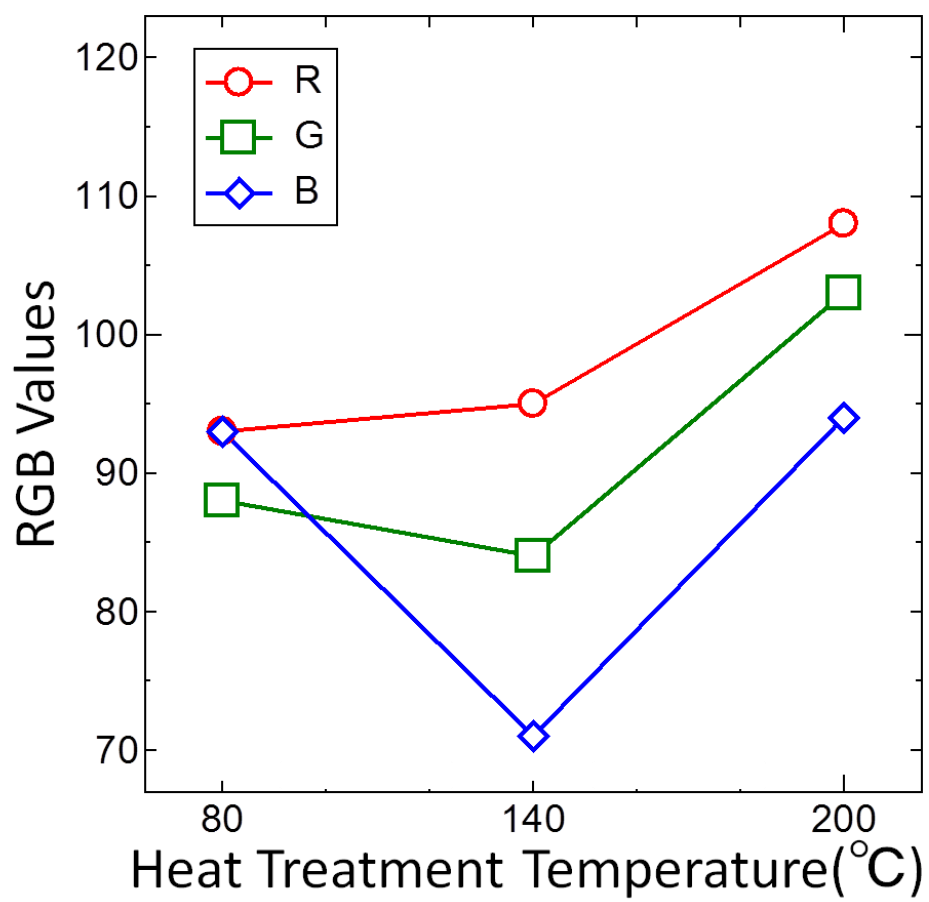


図 4.12 熱処理温度と RGB 値の変化

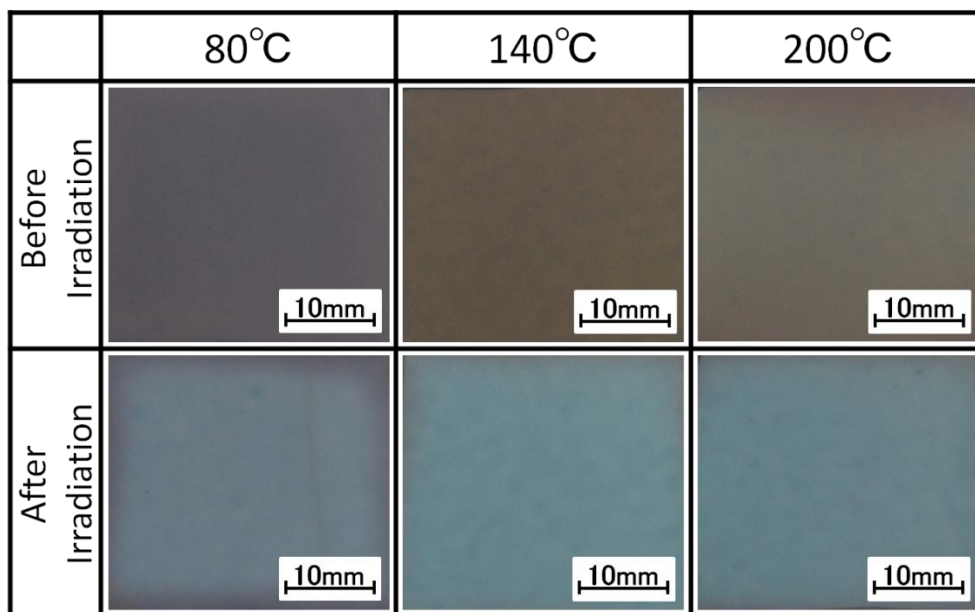


図 4.13 浸漬法を用いて色素担持した電極の光照射前後の電極表面写真

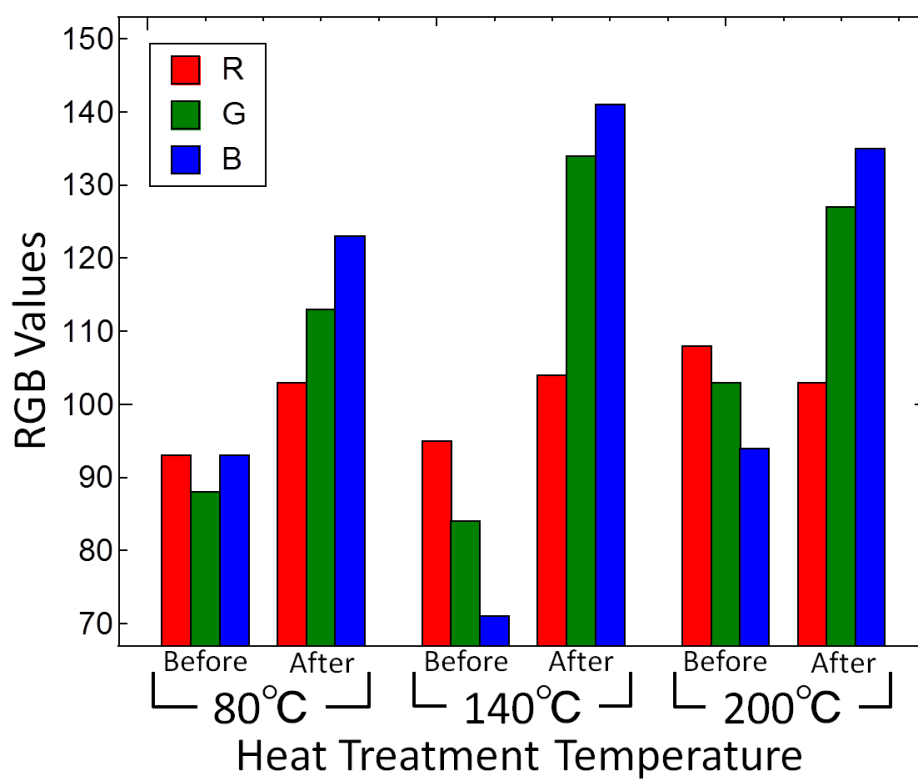


図 4.14 浸漬法を用いて色素担持した電極の光照射前後での RGB 値の変化

4.4 熱処理条件と O/Ti の関係

3.4 において、皮膜形成後の熱処理温度と積層した二層目の焼成温度を変えて作製した二酸化チタン電極の O/Ti 測定の結果を比較する(表 3.4, 表 3.5)。

O/Ti は酸化チタン中に存在する酸素欠陥の指標である。Ihara らは、O/Ti が 1.70 未満では、酸素欠陥の存在が示唆される⁷⁵⁾と報告している。表 3.4 と表 3.5 より、熱処理を施したサンプルと二層目の皮膜を 150℃以上の温度で焼成したサンプルには酸素欠陥を含んでいる可能性がある。

熱処理条件と O/Ti の関係を図 4.15 に示す。図 4.15 より、熱処理を施した皮膜の O/Ti の差異は小さかった。また、熱処理を施した皮膜の O/Ti は 550℃で二層目を焼成した値に等しかった。二層目の焼成温度を変えて作製したサンプルの O/Ti は、処理温度を上昇させるにつれて低下した。これらのことから、熱処理を施した皮膜の O/Ti は、550℃での焼成の影響が皮膜に残っているため O/Ti の値が変化しなかったと推察する。また、二酸化チタン皮膜の O/Ti は焼成温度によって制御される。

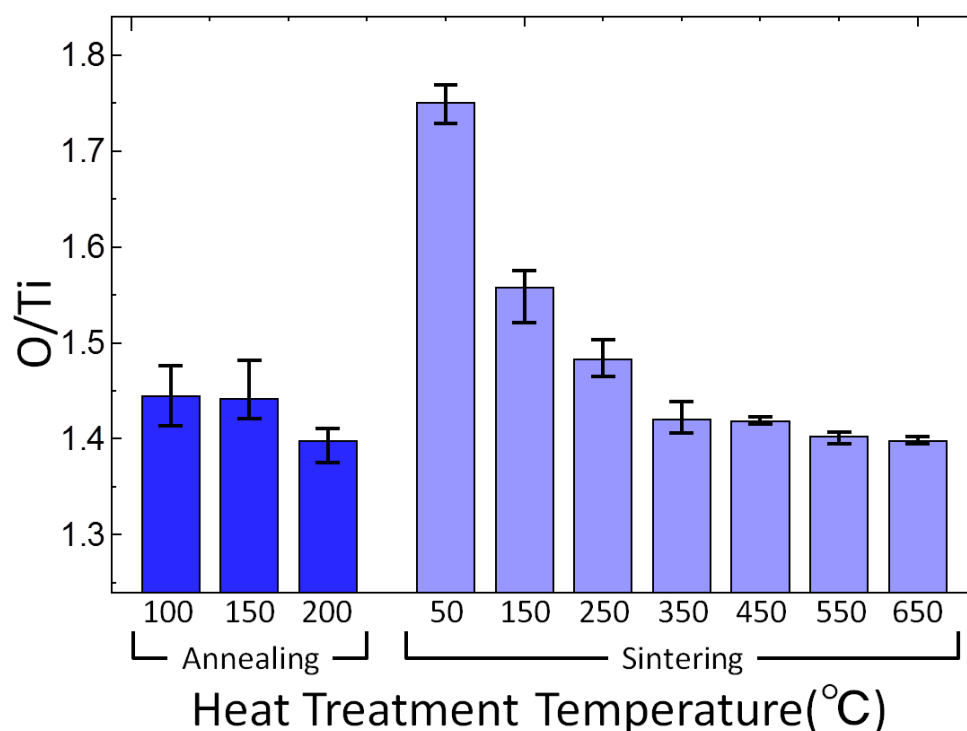


図 4.15 熱処理条件と O/Ti の解析結果

4.5 O/Ti が電位に与える影響

3.4 において、皮膜形成後の熱処理温度と積層した二層目の焼成温度を変えて作製した二酸化チタン電極の光電位の結果を比較する(図 3.12～図 3.19)。

図 3.12 より、熱処理を 150℃で施した電極の光電位は、熱処理を施していない電極に比べ 50mV 卑化した。

図 3.13 から図 3.19 より、二層目の焼成温度を変えて作製した電極の光電位は、焼成温度 50℃から 550℃までは温度の上昇に伴い卑化した。しかし、焼成温度 650℃では、550℃に比べ貴化した。この貴化は、二酸化チタン皮膜が健全でなかったためと推察する。焼成温度 650℃の場合、処理温度が高く焼成時に皮膜には大きな熱応力が発生し、目視では確認できない微細なクラックを発生させた可能性がある。

焼成温度 50℃から 550℃までの光電位と O/Ti の関係を図 4.16 に示す。光電位は 120 分間の計測終了時点での光電位を定常電位として取り扱った。光電位は O/Ti が減少するにつれて卑化した。O/Ti の減少は酸素欠陥の増加を表している。焼成温度 50℃から 550℃までの電極は、二酸化チタン皮膜に酸素欠陥を含有するため、皮膜中にサブバンドギャップを形成することができる⁶⁶⁾⁶⁷⁾。酸素欠陥がサブバンドギャップを形成したことで、光電位を卑化させた可能性がある。

また、光電位の卑化と O/Ti の減少には関係があるように見える。しかし、焼成温度 350℃から 550℃、つまり O/Ti が 1.420 から 1.402 の範囲では、光電位が O/Ti に対して急激に低下した。この急激な光電位の卑化は O/Ti の減少では説明はできない。

酸化チタン表面に酸素欠陥が存在する場合、水分子は酸素欠陥サイトで解離吸着することが知られている⁷⁶⁾。解離吸着の際、水分子は H^+ (水素イオン)と OH^- (表面水酸基)に解離する。水素イオンは酸素欠陥の隣の酸素イオンに引き抜かれて表面水酸基を形成し、残ったもう 1 つの表面水酸基は、酸素欠陥上に吸着し、2 つの表面水酸基が形成される。この表面水酸基は表面の反応性に大きく関与すると考えられている⁷⁷⁾。したがって、今後は酸化還元反応に影響する二酸化チタン表面に吸着・結合する水の影響を考慮する必要がある。

これらのことから、酸素欠陥や結合水といった複数の要素を考慮し、光電位と O/Ti の関係を理解することで二酸化チタン電極の光電位特性の向上が見込めると考えられる。

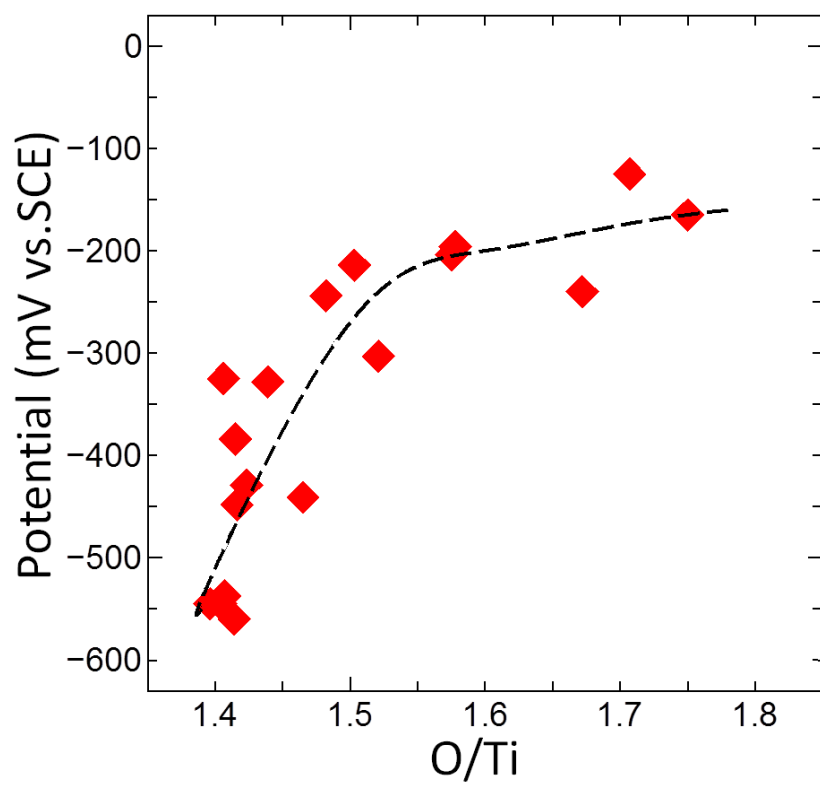


図 4.16 二酸化チタン電極の光電位と酸素欠陥の指標である O/Ti の関係

4.6 二酸化チタン電極の皮膜形成プロセス

第 3 章と 4.1 から 4.5 より、二酸化チタン電極の最適な皮膜形成プロセスについて検討する。

4.1 と 4.2 より、スクリーン印刷法を用いて二酸化チタン皮膜を形成する場合、電極の耐久性と光電位の安定性の向上が可能である。図 3.2 より、この時の光電位は $-550\text{mV}(\text{SCE})$ 程度となる。

4.3 より、スクリーン印刷法を用いて形成した二酸化チタン皮膜へ、ディップコーティング法や浸漬法を用いて色素担持をする場合、これらの担持法では色素の脱離が生じ、色素が二酸化チタンの光触媒活性を妨害した可能性がある。色素担持による電極の特性向上には色素が脱離しない手法を検討する必要がある。

4.4 と 4.5 より、二酸化チタン皮膜の酸素欠陥を制御する場合、二層目の焼成時の温度を制御することで、酸素欠陥の増減が可能である。また、皮膜焼成後の熱処理は O/Ti の大きな変化は見られないものの、光電位を卑化させることが可能である。

以上のことから、本研究で検討した二酸化チタン電極の作製において、「スクリーン印刷法を用いて二酸化チタンペーストを塗布し、一層目を 150°C 、二層目を 550°C で焼成したあとの皮膜に 150°C で熱処理を施す」ことが最適なプロセスである。図 3.12 より、この二酸化チタン電極の光電位は $-600\text{mV}(\text{SCE})$ 程度となる。また、この二酸化チタン電極を電池に組み込むことで、出力向上が見込める。

第 5 章 結論

海洋微生物燃料電池用アノード電極の開発を目的とし、特性改善のための電極作製方法を検討した。スクリーン印刷法を導入し、スキージ法とスクリーン印刷法の 2 種の塗布法を用いて二酸化チタン電極を作製した。さらに、二酸化チタンの成膜プロセスに着目し、色素を担持した電極と、酸素欠陥を制御した電極を作製した。作製した全ての電極を用いて、光電位の計測を行った。色素を担持した電極は RGB 評価、酸素欠陥を制御した電極は O/Ti 測定を行った。

得られた結果は以下の通りである。

(1)スクリーン印刷法を用いて成膜した二酸化チタン皮膜は、スキージ法を用いて成膜した皮膜に比べ皮膜全体の膜厚は厚くなるものの、欠陥のない均一な皮膜となった。また、均一な皮膜は電極基材の腐食を抑制し、二酸化チタン電極の光電位の安定性を向上させた。

(2)スクリーン印刷法を用いて作製した電極の長期電位特性を把握するために研究室環境では 1 週間、実環境では 1 ヶ月間の計測を行った。実環境での使用は 1 ヶ月間であれば二酸化チタン電極は腐食を起こさない。しかし、使用環境によって性能が左右される可能性がある。

(3)ディップコーティング法と浸漬法の両方法で色素を担持することができたものの、120 分間の光照射中に色素の脱離が起きた。また、色素担持した全ての電極において光照射直後と 2 時間の計測終了時点の光電位は向上しなかった。今後は、他の色素の使用や、色素を担持しやすい素材を検討する必要がある。

(4)二層皮膜を成膜後のサンプルに対し、100℃～200℃で熱処理を施したとき、皮膜の O/Ti は変化しなかった。一方、光電位は熱処理を施していないものに比べ 50mV 卑化した。この光電位の卑化は O/Ti 以外の要因が考えられる。

(5)二層に積層した二酸化チタン皮膜の二層目(最表層)を 50℃～650℃の温度範囲で焼成したとき、O/Ti は 1.750～1.398 となった。この温度範囲において、焼成温度 50℃～250℃では、光電位の O/Ti に対する依存性が小さかった。一方、焼成温度 350℃～650℃では、光電位の O/Ti に対する依存性が大きかった。今後、他の因子の影響も検討することで、さらなる電極の特性改善が見込める。

参考文献

- 1) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa:
The Effect of Marine Fouling on the Ennoblement of Electrode Potential for Stainless Steels, *Corrosion Science*, 31, pp.515-520 (1990).
- 2) 石原, 元田, 鈴木, 辻川: 自然海水中で貴化したステンレス鋼自然電位に及ぼす環境条件の影響, *材料と環境* Vol.40, pp.355-363 (1995).
- 3) エンジニアのための微生物腐食入門, 腐食防食協会, 丸善株式会社, pp.12 (2003).
- 4) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和共編: 光触媒, 朝倉書店 (1998).
- 5) 酸化チタン光触媒の開発と環境・エネルギー分野への応用展開: 技術情報協会 (1997).
- 6) 安田源, 安保正一: 機能性材料科学, 朝倉書店 (1998).
- 7) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光触媒のしくみ, 日本実業出版 (2000).
- 8) 竹内浩士, 指宿堯嗣: 光触媒ビジネス最前線, 工業調査会 (2001).
- 9) H. Yamashita, J. Zhang, M. Matsuoka and M. Anpo:
Photofunction Zeolites, ed., M.Anpo, (NOVA Science, London), pp.129 (2000).
- 10) 山下弘己, 安保正一: ケミカルエンジニアリング, 18, 930 (1999).
- 11) 松岡雅也, 山下弘己, 安保正一: 表面, 33, 773 (1995).
- 12) 市橋祐一, 張樹国, 山下弘己, 安保正一: 表面, 34, 16 (1996).
- 13) Raghavan Subasri, Tadashi shinohara:
Electrochemical Communications5, pp.897-902 (2003).
- 14) Tetsu Tatsuma, Shuichi Saitoh, Yoshihisa Ohko, and Akira Fujishima:
Chem.Master.13, pp.2838-2842 (2001).
- 15) P. Evan, T. English, D. Hammond, M. E. Pemble, D. W. Sheel:
Applied Catalysis.321, pp.140-146 (2007).
- 16) M. Atik, J. Zarzycki: Jourbal of materials science letters13, pp.1301-1304 (1994).
- 17) H. Vaghari, Z. Sadeghian, M. Shahmiri: Surface and Coatings Technology 205, pp.5414-5421 (2011).
- 18) 篠原正: 材料と環境 Vol.50, pp.170-176 (2001).
- 19) C. Dumas, A. Mollica, D. Feron, R. Basseguy, L. Etcheverry, A. Bergel:
Electrochimica Acta 53, pp.468-473 (2007).
- 20) G. Salvago and L. Magagnin: NACE international, 57, No.8 (2001).
- 21) S. C. Dexter, K. Xu and G. L. Luther III: Biofouling, 19, 139 (2003).
- 22) N. Washizu, T. Shinohara, S. Motoda and J. Sakai:
Corrsion Engineering of Japan, 56, 10, 472 (2007).

- 23) W. G. Characklis and P. A. Wilderer: Structure and Function of Biofilms, John Wiley & Sons, pp.369 (1989).
- 24) エンジニアのための微生物腐食入門, 腐食防食協会, 丸善株式会社, pp.172 (2003)
- 25) エンジニアのための微生物腐食入門, 腐食防食協会, 丸善株式会社, pp.179 (2003)
- 26) Z. Lewandowski: Corrosion 98 Paper No.296, NACE (1998).
- 27) R. Johnsen and E. Bardal: CORROSION, 41,296 (1985).
- 28) S. C. Dexter, proc. Condenser Biofouling Control –Safe of the Art Symp., Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, pp2 (1985)
- 29) V. Scotto, R. Di and G. Marcenaro: Corrosion Science, 25, pp.185 (1985).
- 30) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: Corrosion Science, 31, pp.515-520 (1992).
- 31) V. Scotto and M. E. Lai: EFC No.22 "Aspects of Microbially Influenced Corrosion", pp.41-49 (1997).
- 32) P. Chandrasekaran and S. C. Dexter: Corrosion/93 Paper No. 493 NACE (1993).
- 33) R. Linhardt: Werkstoffe und Korrosion, 45, 79 (1994).
- 34) J. F. D. Stott: Corrosion Science, 35, pp.667 (1993).
- 35) L. M. Tender, C. E. Reimers, H. A. Stecher III, D. E. Homes, D. R. Bond, D. A. Lowy, K. Piobello, S. J. Fertig and D. R. Lovley: Nature bio technology, 20, 815 (2002).
- 36) C. E. Reimers, P. Girguis, H. A. Stecher III, L. M. Tender and N. Rycklynck and P. Whaling: Geobiology, 4, 123 (2006).
- 37) F. Mansfeld: Electrochimica Acta 52, 7670 (2007).
- 38) K. Scott and C. Murano, J. of Chem. Tech. and Biotech. 82, 809 (2007).
- 39) http://www.nikkan.co.jp/html/search_word/index.htm
日刊工業新聞「産業用語集モノづくり新語」
- 40) S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, 2nd Ed., John Wiley & Sons, NY (1981).
- 41) Y. Nakato: Photoelectrochemical Cells, in Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering Online, John Wiley & Sons, Inc. (www.interscience.wiley.com), Dec. (2000).
- 42) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦: 光触媒, pp.2-4 (2005)
- 43) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦: 光触媒, pp.32-33 (2005)
- 44) M. Grätzel: Journal of Photochemistry and Photobiology C, 4, pp.145-153 (2003).
- 45) T. Iwamoto, and S. Furukawa: IEICE technical Report (2007).
- 46) T. Nishikawa: Sikizai, 77(10), pp.446-450 (2004).

- 47) S. Utsumi, H. Kozuka, and T. Yoko : J. Mat. Sci, 33, pp.3655-3659 (1998).
- 48) S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchi, and M. Grätzel : Progress in Photovoltaics, 15(7), pp.603-612 (2007).
- 49) <http://www.ykc.co.jp/jigyoku/kakou/hyoumen/surface/surface4.htm>
(株)吉川工業
- 50) Yasuhiro Kataoka and Kazuo Amano : 愛知工業技術センター研究報 (1993).
- 51) Tomoyoshi Konishi and Shigeo Tsujikawa: Corrosion Engineering Vol.46, pp.709-716 (1997).
- 52) 篠原正 : 腐食防食シンポジウム資料, pp.28-41 (2001).
- 53) 熊沢嘉孝 : グラフィックにおけるスクリーン印刷, 日本印刷学会誌 Vol.33, pp.21-28 (1996)
- 54) スクリーン印刷システム, 日本印刷学会誌 Vol.45, pp.414 (2008)
- 55) スクリーン印刷システム, 日本印刷学会誌 Vol.45, pp.428-430 (2008)
- 56) 加藤祐樹, 伊藤瑛基, 鹿又健作, 有馬ボシールアハマンド, 久保田繁 : ADL を用いた色素増感太陽電池用微粒子電極の TiO_2 被覆効果, 平成 26 年度電気関係学会東北支部連合大会講演論文集 (2014)
- 57) T. Bessho, E. C. Constable, M. Gratzel, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, Md. K. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner : Chem. Commun., pp.3717-3719 (2008).
- 58) E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I.D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson : Inorg. Chem., 44, pp.242-250 (2005).
- 59) Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel : J. Phys. Chem. B, 109, pp.15397-15409 (2005).
- 60) S. Ferrere, B. A. Gregg : J. Am. Chem. Soc., 120, pp.843-844 (1998).
- 61) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han : Jpn. J. Appl. Phys., 45, pp.638-640 (2006).
- 62) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa : J. Phys. Chem. B, 107, pp.597-606 (2003).
- 63) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida : J. Am. Chem. Soc., 126, pp.12218-12219 (2004).
- 64) P. Salvador : Surf. Sci., 192(1), pp.36-46 (1987).
- 65) Y. Sakaki, and S. Ehara : Jpn. J. Appl. Phys., 40(2), 773 (2001).
- 66) S. A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez, and N. M. Victoria : J. Phys. Chem. B, 104(42), pp.9851-9858 (2000).

- 67) M. Takeuchi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, and N. Iwamoto :
Surf. Sci., 22(9), pp.561-565 (2001).
- 68) M. Miyoshi, T. Ihara, Y. Iriyama, and S. Sugihara : *Sikizai*, 75(11),
pp.519-524 (2002).
- 69) P. Kofstad : *J. Less Common Metals*, 13(6) ,pp.635-638 (1967).
- 70) <http://www.mikasa-inc.jp/index.html>
ミカサ株式会社
- 71) <http://www.dip-coater.com/>
株式会社あすみ技研
- 72) 篠原正 : 酸化チタンの光触媒作用を用いた光カソード防食
- 73) <http://www.tenki.jp/>
日本気象協会
- 74) <http://www.nao.ac.jp/>
国立天文台(NAOJ)
- 75) T. Ihara, M. Miyoshi, O. Matsumoto, Y. Iriyama, and S. Sugihara :
Appl. Catal. B, 42(4) ,pp.403-409 (2003).
- 76) Y. Namai and O. Matsuoka : *Surf. Sci.*, 28(10), pp.548-55 (2007).
- 77) H. H. Kung : *Transition Metal Oxides* (1989).

謝辞

本論文は東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋システム工学専攻に在籍する著者が、機械材料研究室において、元田慎一教授のご指導の下に研究を行い、その結果をまとめたものである。

はじめに、本研究に関する全てをご指導いただきました、元田慎一教授に対して心から御礼申し上げます。ハワイで行われた **PRIME 2016** においては、大変貴重な経験をさせていただきました。

また、研究を進めるにあたりお忙しい中ご指導をいただきました、当研究室の盛田元彰助教に深く御礼申し上げます。

本論文を作成するにあたり、副査を引き受けていただきました本学修士論文審査委員の大貫等教授に深く御礼申し上げます。

実験装置の整備や修復のご指導をいただきました、当研究室の橋高勇助手に厚く御礼申し上げます。

研究テーマは異なりましたが、博士 2 年の長谷川嘉代さんには研究の相談に多く応じていただき、ご指導いただきました。深く御礼申し上げます。

同じ研究室で共に過ごした、修士 1 年の鈴木彰悟さん、Htoo Nay Wunn さん、研究生の山口歩さん、学部 4 年の大村優紀美さん、佐藤呂信さん、稲葉慎英さん、熊谷淳史さん、佐藤華子さん、竹場准也さんにも御礼申し上げます。

最後に、著者のこれまでの学生生活を支えてくれた両親、祖父母に深く感謝致します。