酸化チタニウム-銀-Ag複合粒子中における銀の分散状態の評価

Characterization of TiO₂-Ag Nanocomposite Particles Prepared by Spray Pyrolysis Process using Transmission Electron Microscopy and Three-dimensional Electron Tomography

04129

研究者 九州大学 金子賢治 Kenji Kaneko

TiO₂-Ag nanocomposite particles were prepared by spray pyrolysis of TiO₂ (7 nm) dispersed AgNO₃ solution. The structures and morphologies of powders were carefully characterized by combination of transmission electron microscopy (TEM) and three-dimensional electron tomography (3D-ET). It was clearly demonstrated by 3D-ET that the TiO₂-Ag nanocomposite particle was consisted of well-dispersed Ag nanoparticles within TiO₂ matrix. Furthermore, it was shown by high-resolution TEM that the spray pyrolysis was capable of fabricating Ag particles with a few nm in size.

研究目的

材料の微細組織を評価するためにTEMが用いられるようになってから数十年が経過し、様々な解析手法が開発され試みられている。その中でも電子線回折法と回折コントラストによる明視野法や暗視野法は傑出しており、材料解析にはこれらの手法を用いることがひろく一般的であり、多くの微細構造解析に関する論文で回折パターンと明視野像や暗視野像がセットで掲載されている。また、欠陥や界面等における原子配列の観察が高い空間分解能を持つTEMを用いることにより行われている。更には組成情報や結合状態の情報を把握するために、エネルギー分散型X線分光法、エネルギー損失分光法、高角環状暗視野法が利用されている^{1,2)}。最近では、ナノスケールの3次元情報を得ることが可能な3D-ET法が材料の特性評価に用いられつつある。3D-ET法は、TEMで取得した一連の二次元投影像から三次元の物体を再構築する手法である³⁾。本研究では酸化チタニウム中と銀の複合粒子を生成し、銀の分散状態を解明することを目的とした。最近のTEMでは、様々な機能がデジタル化され自動

化されており、傾斜角度、試料高さやフォーカス量など各パラメータが正確に記録され、取得画像からの三次元像の再構築にこれらのデータを反映することが可能となった。また特殊な試料ホルダーの開発や試料作製法により、より高い角度まで試料を傾斜することが可能となり、三次元再構築像の空間分解能が向上している^{4,5)}。更に細かい角度ステップで傾斜像を取得する事で、空間分解能の向上が図られている。

1.1 光触媒

この十年、二酸化チタン(TiO₂)は紫外線下で有機、無機の汚れを分解するという固有の光触媒機能によって大きな注目を浴びている。微粒子に光をあてると、水を酸素と水素に分解したり、有機物を分解する光触媒機能があることが、東京大学の本多教授と藤嶋教授により1972年に発見された⁴⁾。水中でTiO₂を陽極とし、陰極に白金を使い閉回路を作り、陽極に紫外線を照射すると自動的に水の分解反応が進行することを発見した。つまり、TiO₂により水を酸素と水素に分解する回路が形成され、光エネルギーによる発電が可能になることが見出されたのである。これは「本多・藤嶋効果」として世界的に知られ、光触媒の基本原理に

なっている。TiO₂に光（紫外線）があたると、水中の水酸化イオンから電子が奪われ、ヒドロキシラジカル（・OH）が生成する。この・OHが有機物の化学結合を切断し、有機物を分解する。TiO₂の微粒子は、太陽光や蛍光灯などの光をあてるだけで光触媒機能を発現し、無色透明であるから様々なものに塗布・混在させることが可能である。既に、黴菌や汚れを寄せつけず、悪臭を除去するトイレやタイル、建材、空気清浄機、大気中のNO_xを分解する道路ブロック、消臭・抗菌効果を持つ建材や衣服をはじめ、多彩な製品への応用が検討されている。また、使用後にも不要な有害物質を出さず、浄化・防汚・脱臭・抗菌・殺菌といった機能を持つ等、環境触媒として優れた特性を備えている。

1.2 本多・藤嶋効果

本多と藤嶋はこの反応メカニズムを次のように説明している。

酸化チタンの表面に紫外線を照射すると価電子帯の電子が励起され、価電子帯に正孔が生じる。

この正孔は酸化チタン表面で水を酸化し、酸素を発生する。

一方電子は回路を経て、白金表面へ移動し水素を発生する。

次に、TiO₂薄膜で起こる光触媒反応について考えてみる。TiO₂に紫外線（ルチル型：λ<400nm、アナターゼ型：λ<380nm）を照射したときに発生する正孔（h⁺）が触媒表面にある吸着水を酸化し、酸化力の高い・OHを生成する。この・OHが有機物と反応する。一方、電子は空気中の酸素を還元してスーパーオキシドアニオン（・O₂⁻）を生成し、過酸化物を形成したり過酸化水素を経て水になると考えられている（図1）。

この・OHには強い酸化力があり、表1に示すように有機物を構成する分子中のC-C、C-H、C-N、C-O、

図1 酸化チタン表面の酸化・還元反応

表1 有機物を構成する分子中の結合エネルギーと・OHのエネルギー

結合種	結合エネルギー (kcal/mol)
C-C	83
C-H	99
C-N	73
C-O	84
O-H	111
N-N	93
・OH	120

O-H、N-H等の結合エネルギーよりはるかに大きいため、これらの結合を切断し分解することが可能となる。

したがって、酸化チタンを持っていれば、強い酸化力により環境汚染の原因となる化学物質等の分解を光だけでクリーンに行うことが可能であり、環境浄化の有力な手段となりうる。最大の特徴は酸化チタン自身を消耗したり、その性質を変化させたりすることなく、永続的に反応が進むという点である。

酸化チタンの光触媒機能はその微粒子の内部に異種の金属を導入（ハイブリット化）することで機能向上が図られることも報告されている^{5,6)}。紫外線照射で生じた化学物質等の分解作用も、紫外線照射を止めると次第に弱まってしまうが、銅や銀などの抗菌金属（遷移金属）を光触媒に担持することで、分解作用の向上と維持が可能となる。銀はイオン化することで抗菌化作用を示すことは良く知られている。菌を不活性化するメカニズムとして、細胞表面の細胞膜と細胞壁の間に存在する呼吸鎖酵素の内、チオール基(SH基)が銀イオンと反応するため、酵素活性が失われ細菌が不活性化されると言われている。

酸化チタンは表面の-OHが優れた親水性機能を発現するため、光親水化という機能も有することになる。酸化チタンを被膜した材料に紫外線を照射すると、水

は水滴にならずにほぼ完全に広がる。このため、酸化チタンを被膜すると水滴が付着しなくなり、水がかかると汚れが簡単に洗い流されてしまう（セルフクリーニング作用）。

噴霧熱分解法は酸化チタン母相中に異種金属粒子を導入できる容易な手法の一つであり、球形で均一なTiO₂-金属ナノ複合粒子を生成することができる。この手法を用いることで、特性が異なるナノ複合材を作製することが可能となる⁷⁻⁹⁾。本章では噴霧熱分解法によって作製されたTiO₂-Agナノ複合粒子の微細組織と形状、Ag粒子の大きさや分布状態についてTEM観察と3D-ET法を組み合わせることで評価した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

TiO₂ゾル(石原産業製, STS-01, 平均粒子径; 7 nm)と純度99%以上の窒化銀(AgNO₃; 高純度化学研究所)を初期材として使用した。これらの材料を蒸留水中に溶解し0.1mol/Lの溶媒を得た。溶液中のTiO₂とAgのモル比は3:1に維持した。この溶液を1.7MHzの超音波により霧状にし、搬送ガスにArを用いて横型の反応炉に導入した。噴霧熱分解の装置は超音波バイブレータ、反応炉、フィルターなどから構成されており、図2に概略を示す。窒素ガスを流すことで(0.6l/min)導入した初期材を373K(ゾーン1)、473K(ゾーン2)、723K(ゾーン3)の温度を有する反応炉へ導入し、粒子を反応炉端にあるフィルターで捕集した¹⁰⁾。なおAgNO₃は式(7)に従って673-733Kで熱分解しAg粒子が得られる。

捕集されたAg粒子はエタノールに入れ十分攪拌混合し、TEM観察用のアモルファスカーボンフィルムの

上に載せた。

2.2 TEM観察および3D-ET法

ナノ複合粒子の構造と形状は高分解能TEM(JEM-4000EX)を加速電圧400kVで調べた。3D-ETには高傾斜ホルダー(Fischione社製)を備えたデジタルTEM(Tecnai20)を用い加速電圧200kVで観察した。連続傾斜像の取得には冷却CCDを用い、デフォーカス、ビームシフト、ビームティルト、イメージシフト、試料傾斜、試料高さを制御した。特に傾斜像は-60°から+60°まで1°刻みで総数121枚の画像を取得した。

各傾斜像撮影に要する露光時間はTiO₂-Agナノ複合粒子へのダメージを低減するために2秒以下に設定した。TEMによる傾斜像取得は自動的に調整されるため、全撮影時間は1時間以下で終了した。全画像撮影後も試料に損傷がないことを確認した。

画像データはワークステーションへ転送し、画像位置調整を行い三次元の再構築を行った。画像位置調整はIMODソフトウェアを用いて画像相関法により行い、再構築はフィルター逆投影法を用いて行った¹¹⁾。

3. 結果および考察

3.1 TEM観察

TiO₂-Agの球形ナノ複合粒子のTEM観察結果を図3aに示す。均一に分散した弱いコントラストのTiO₂粒子と強いコントラストのAg粒子から構成される高密度の粒子であることが判る。加えて、微細なAg粒子(10nm以下)が直径約150nmの球形のナノ複合粒子中に直径10-20nmのTiO₂粒子と共に分散していることが確認出来る。図3bのTiO₂の制限視野電子線回折(SAED)から示されるように、これらのAgとTiO₂の粒子(結晶相はアナターゼ)は混合していることが判る。なおバックグラウンド上の弱いハローパターンは試料保持に用いたアモルファスカーボングリッドから

図2 噴霧熱分解装置の模式図

図3 (a) 非晶質支持膜上のTiO₂-Agナノコンポジット粒子の明視野TEM像
(b) 制限視野回折像を指数付けすることにより、生成された複合粒子の組成は銀とアナターゼからなることが判る

のものである。また図3bに示されるようにこれらの回折リングは銀の面心立方構造($a=0.409\text{nm}$)とアナターゼ($a=0.377\text{nm}$ と $c=0.951\text{nm}$)であり、それ以外の相については存在しないことがわかった。

3.2 3D-ET法によるナノ複合粒子分散状態の観察

TiO₂-Agナノ複合粒子の微細組織の評価は図3a,bに示すように二次元観察と制限視野電子線回折法により通常のTEM観察で行うことが可能であるが、Ag粒子の分布や内部構造の情報もナノ複合粒子を理解するために必要である。TiO₂とAg双方とも結晶性を有しているが、微粒子が任意の結晶方位を有しており傾斜に伴う回折コントラストは平均化されるためAgとTiO₂の質量差によるコントラストのみを取り出すことが可能になる。そのため本研究では三次元への再構築において回折コントラストの影響を無視する事が出来る。このような金属と酸化物のナノ複合粒子の内部構造をTEMを用いて観察する場合、一般にはミクロームで試料を薄切することが考えられる。しかし、この方法は粒子にひずみを与えたり、応力に対して弱い部分の剥離や変形を発生させたりする可能性があり最適な解析法とは言いがたい¹²⁾。図4aにはTiO₂-Agナノ複合粒子をTEMにより撮影した連続傾斜像から一部抜粋して示す。図4bの三次元再構築像よりTiO₂-Agナノ複

合粒子にAgナノ結晶が均一に内部まで分散している様子が判る。なお図4bではAgナノ粒子を見易くするためにコントラストを反転させている。Ag粒子の大きさは数nm~10nm程度で、TiO₂母相中にランダムな方位を持って分散している。このように非破壊的にナノスケールで構造を明らかにすることができ、材料の物理的特性を理解するには極めて有用である。

3.3 高分解能観察

球形のナノ複合粒子粉末の直径は150nm程度であることから、TiO₂中の個々のAg粒子を高分解能TEM像で観察する事はTiO₂とAgの情報が重なり合うために困難になる。高分解能TEM観察には非常に薄い試料が必要なため、これらのAg粒子は別途市販の支持膜に載せ高分解能TEM観察を行った。高分解能TEM観察によって噴霧熱分解法により2nm以下のAg粒子が得られていることが判明した。図5aとbに示すように高分解能TEM像を定性的に評価することにより、Ag粒子の結晶性とファセットの構造が判った。

4. 小括

TiO₂溶媒とAgNO₃から噴霧熱分解法によりTiO₂-Agナノ複合材を合成し、TEM、3D-ET法および高

図4 TiO_2 -Agナノコンポジットの連続傾斜像(a), およびこれから得られた再構築像(b)。連続傾斜像(a)から, TiO_2 -Agナノコンポジットが球形であることが判る。また再構築像(b)からAg粒子のコントラストのみを抽出して表示している。Ag粒子は数nmから10nmの大きさを有していることが判る。

(a) 直径約 3 nmの微粒子

(b) 直径 2 nm以下の微粒子。分解能の限界からこれより小さい粒子の識別は困難

図5 生成されたAg微粒子の高分解能TEM像

分解能TEMでAg粒子の大きさや分散状態を調べた。

SAED法によりTiO₂はアナターゼ型で存在し、3D-ET法によりTiO₂-Agナノ複合粒子は直径150nm程度の球形のTiO₂母相中に直径約10nmのAgナノ粒子が均一にかつ微細に分散している状態で有ることが判明した。

高分解能TEM観察によって最小のAg粒子は噴霧熱分解法によって2 nm以下であることが確認出来、個々の粒子はファセットを有していた。

参考文献

- 1) P. Stadelmann, K. Leifer, and C. Verdon, *Ultramicroscopy*, **58**(1995), 35-41.
- 2) J. Liu and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, **37**, Issues 1-4, (1991), 50-71.
- 3) Klug, D. J. DeRosier, *Nature* **212** (57) (1966), 29-32.
- 4) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238** (1972), 37-38.
- 5) Y. Ohko, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, **B 102** (1998), 1724.
- 6) C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.*, **200** (2002), 239.
- 7) G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), 2707.
- 8) T. Suzuki, K. Itatani, M. Aizawa, F. S. Howell, A. Kishioka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** (1996), 1171.
- 9) T. C. Pluym, T. T. Kodas, L. M. Wang, H. D. Glicksman, *J. Mater. Res.*, **10** (1995), 1661.
- 10) T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara, S. Ohara, K. Kodaera, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997), 261.
- 11) J. R. Kermer, D. N. Mastronarde, J. R. McIntosh, *J. Struct. Bio.*, **116** (1996), 71.
- 12) M. Matsumoto, K. Kaneko, Y. Yasutomi, S. Oohara, T. Fukui, Y. Ozawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110** (2002), 60.