湿式光センサー用 TiO₂ 電極製作プロセスの最適化

中村信広・生田稔郎*

近畿大学大学院工学研究科機械工学専攻, 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

*近畿大学理工学部機械工学科, 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

Optimization of Manufacturing Processes of TiO₂ Electrodes for Wet-Type Optical Sensor

Nobuhiro NAKAMURA and Toshiro IKUTA*

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kinki University,
3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502

*Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502

The purpose of this study is to manufacture the electrode material for high efficiency wet-type optical sensor. As for the electrode material, TiO₂ was found to be suitable. From current experimental results, it is also clarified that TiO₂ electrode manufactured by the light beam melting process is better to be used for wet-type optical sensor which can measure turbidity, temperature, and flow velocity in the liquid. In the present study, the improvement of electrode characteristics is performed by using TiO₂ electrode which is manufactured with the baking and the light beam melting method. Especially, when the methanol is used for rapid cooling, we can manufacture the better TiO₂ electrode for absorbing the UV light. This TiO₂ electrode can be used wet-type optical sensor.

[Received February 3, 2000; Accepted September 20, 2000]

Key-words : TiO₂ electrodes, Light beam melting method, Wet-type optical sensor, Methanol rapid cooling

1. 緒 言

n 型半導体電極はバンドギャップエネルギーに相当する波長よりも短波長の光が照射されると、光励起され価電子帯に正孔が生じる。また、ZnO をはじめ多くの n 型半導体においては、光照射下のアノード反応により、正孔と半導体物質が反応して溶解することが知られている¹⁾。しかし、TiO₂ は光照射下のアノード反応において、溶解反応が起きないことから、湿式光電池をはじめとした水の光分解²⁾などの電極材料として注目されてきた。著者らは、TiO₂ 電極を用いた湿式光電池の原理を応用して、河川や海洋の濁度、温度及び流速が測定できる湿式光センサー用の TiO₂ 電極を各種加工方法を用いて製作し、その電極特性の評価を行ってきた³⁾。その結果、TiO₂ 電極の光アノード電流は、液中の pH 依存性が大きく、河川や海洋などにおいて、著しく出力密度値が小さくなることが明らかになった。よって、センサー構成のためには、高出力密度値が得られるような TiO₂ 電極の製作が必要である。著者らは、溶射加工法と熔融加工法を組み合わせた加工プロセスで TiO₂ 電極を製作した結果、他の加工方法で製作した TiO₂ 電極と比較して高い出力密度値が得られることを明らかにした⁴⁾。この結果から、Ti 板表面に溶射加工法などの表面処理により TiO₂ 皮膜を形成させた後に熔融加工を行う加工プロセスが出力密度値の向上に適しているものと判断した。本報では、Ti の高温酸化によって TiO₂ 皮膜を形成し、更にこれを熔融加工した場合の加工プロセスが出力密度値に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験装置及び方法

2.1 電極材料

高温酸化によって TiO₂ 皮膜を製作するための母金属として、寸法が10×10×2.0 mm の工業生産用 Ti 板（純度約99.7%）を使用した。

2.2 焼成電極及び熔融電極の製作

焼成電極は、Ti 板を急速昇温電気炉（中外エンジニアリン

グ社製、HT04/16E 型）を用いて、大気雰囲気中で常温から1000、1200、1400℃及び1600℃にそれぞれ上昇させた後、炉冷を行って製作した。また、熔融電極は、光ビーム熔融装置（Xe ランプ光を凹面鏡により一点に集光させて加工を行う非接触型熔融装置）を用いて、表 1 に示すような熔融条件で焼成電極を再加工して製作した。光ビーム照射中は、電極材料を熔融させやすくする目的で、圧縮空気を用いた空気ジェット雰囲気にした。また、熔融状態からの冷却は空気ジェットによる冷却及びメタノール溶液に急冷する 2 種類の方法で行った。なお、これらの電極は同表に示す略記号で以下表記する。

2.3 実験装置

焼成電極及び熔融電極における電極特性の測定は、図 1 に示す実験装置を構成して行った。この測定用容器には、光を取り入れるのに必要な薄い平面ガラス窓を取り付けた円筒ガラス容器を用いた。電解溶液には、1 mol/l の H₂SO₄ 水溶液及び 1 mol/l の NaOH 水溶液を用いた。電解溶液にこの 2 種類の水溶液を用いたのは、同一溶液中で測定した場合、TiO₂ 表面の空間電荷層の電位勾配が小さく、光励起で生じた正孔が、表面付近で電子と再結合される確率が大きくなる結果、光アノード電流値が著しく低下するからである⁵⁾。光源には比較的太陽光に類似した波長を有する 700 W の Xe ランプを使用し、スリットを介してレンズで集光させて電極表面に照射した。照射距離

Table 1. Manufacturing Processes of the Electrodes

Substrate	Ti plate		
Burning temperature	1000℃,1200℃,1400℃,1600℃		
Melting method	—	Light beam melting method	
Light beam irradiation time	—	30s	
Melting atmosphere	—	Air jet	
Cooling method	—	Air jet cooling	Methanol cooling
Symbol	DA	DA LA	DA LM

Fig. 1. Experimental apparatus for evaluating the power density of the TiO_2 electrodes.

は550 mmの一定とした。なお、使用したXeランプ光の光度は約968 cdである。電極特性の評価は、光照射下で測定した電流密度-出力密度曲線における出力密度値の最大値（この値を最大出力密度値と定義する）で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼成電極の電極特性

高温酸化して製作した焼成電極がそのまま湿式光センサー電極として利用できるか否かを検討した。図2に各焼成温度で製作した D_A 電極における最大出力密度値の変化を示す。焼成温度1000℃及び1200℃で製作した電極では、最大出力密度値がゼロに近い値であった。また、図3に示す電極断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から、焼成温度1200℃までの電極には、 TiO_2 層と基材間に隙間が生じていた。このような断面状態では、湿式光センサー電極に適さない。一方、焼成温度1400℃以上で製作した電極では、比較的大きな最大出力密度値が得られている。また、 TiO_2 層は基材と密着しており、湿式光センサー電極として利用が可能である。しかしながら、この電極における TiO_2 層の電気抵抗率は、直流四端針法で測定した結果、約 $1.05 \times 10^{10} \sim 1.15 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と大きな値であった。また、 TiO_2 層の厚さは酸素元素 (OKα) のEPMAによる線分析結果から、焼成温度1400℃の電極においては約500 μm程度 (片面) の厚さに、焼成温度1600℃の電極においては断面における酸素強度が一定していることから、約1000 μm程度 (片面) の厚さに達していた。このような高抵抗皮膜の増加は、その部分での大きな電圧降下を引き起こし、これが原因で測定される最大出力密度値が小さくなるものと考えられる。したがって、より高出力密度値が得られるような TiO_2 電極を製作するためには、 TiO_2 層の電気抵抗率を更に低下させる必要がある。

3.2 溶融加工法の影響

図4は、溶融加工法が最大出力密度値に及ぼす影響を焼成温度別に調べたものである。焼成温度1400℃以下の D_ALA 電極では、溶融加工することにより最大出力密度値が向上しているが、焼成温度1600℃の電極では、逆に最大出力密度値が低下している。このように溶融加工後の最大出力密度値が焼成温度

Fig. 2. Relation between the maximum power density of the D_A electrodes and the burning temperatures.

Electrode surface side

Fig. 3. SEM photograph of the cross section of D_A electrodes at various burning temperatures.

Fig. 4. The maximum power density of the D_A and D_ALA electrodes as a function of the burning temperatures.

Fig. 5. SEM photograph of the surface of D_A LA electrodes at various burning temperatures.

に大きく依存するのは、溶融加工法が電極表面及び内部の状態に影響を及ぼしているためであると考えられる。

図5に各焼成温度における D_A LA電極表面のSEM写真を示す。 D_A LA電極表面には電極製作時の焼成温度が高いほど、冷却時に発生したと思われる析出物が多く観察された。この析出物はEPMAによる定性・定量分析の結果、Ti/ O_2 モル比が約1.43であり、酸素濃度値が小さい $TiO_{1.40}$ の可能性が高い。酸素濃度値の減少は、導電性を担う酸素欠陥の増加を示しており、電気抵抗率の低下をもたらす⁶⁾。また、析出物の増加は電極表面における電子の授受面積を増加させるため、センサー電極設計のためには都合がよい。しかし、焼成温度1400°C以上の D_A LA電極においては、析出物が多く生じているにもかかわらず、最大出力密度値の向上がほとんど見られないことから、電極の内部状態が最大出力密度値に最も影響を及ぼしているものと考えられる。

図6に各焼成温度による電極断面のSEM写真を示す。焼成温度1000°C及び1200°Cの D_A LA電極では、 D_A 電極に生じていたTi板と TiO_2 層間の隙間が密着しており、電子の移行が可能になっている。また、電極内部に金色部分が観察されたため、X線回折法による定性分析を行った結果、TiNであることが判明した。このTiNは、溶融加工中にTi板と大気中の窒素が反応して生成したものと考えられる。TiNは金属伝導性を示し、その電気抵抗率は約 $21.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ ⁷⁾とTiの電気抵抗率である約 $42 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ ⁷⁾より小さい。また、TiNの仕事関数は2.92 eV⁸⁾であり、 TiO_2 の仕事関数3.87 eV⁸⁾より小さいことから、 TiO_2 -TiN界面近くでショットキー障壁は形成されない⁹⁾。このように、焼成温度1000°C及び1200°Cの D_A LA電極における最大出力密度値の向上は、Ti板と TiO_2 層間における隙間の密着及び電極内部に生成したTiNの影響が大きいものと考えられる。一方、焼成温度1400°C以上の電極では、電極表面付近に気孔が発生し、焼成温度が高くなるにつれて、気孔が大きくなっている。この気孔の発生は、 TiO_2 の熱伝導率が比較的小さいため¹⁰⁾、電極表面と内部における冷却速度の違いから生じる凝固収縮が原因であると考えられる¹¹⁾。この

Fig. 6. SEM photograph of the cross section of D_A LA electrodes at various burning temperatures.

Fig. 7. The maximum power density of the D_A LA and D_A LM electrodes as a function of the burning temperatures.

ような気孔は、電子移行の障害になるため、最大出力密度値は向上しない。したがって、溶融加工法は、焼成温度1200°Cまでの D_A 電極に対して効果があることが分かった。

3.3 冷却方法の影響

TiO_2 は還元剤を用いると容易に電気抵抗率を低下させることができる。これまで還元性ガスを用いた還元方法が主に用いられていたが⁵⁾、メタノール溶液で還元させる方法は行われていない。このメタノール急冷による還元方法が最大出力密度値に及ぼす影響を焼成温度別に調べた結果を図7に示す。この結果から、焼成温度1000°C及び1200°Cではメタノール急冷を施すことにより、最大出力密度値が更に向上することが分かった。これは、メタノール溶液により電極表面が還元され酸素欠陥を多く持つ還元ルチルに変化するためである¹⁰⁾。また、図8に示す D_A LM電極表面のSEM写真から、 D_A LA電極の場合と比べて電極表面における析出物の大きさがより小さく、かつ多く析出していることが観察され、表面積も増加していることが分かった。以上のことから、メタノール急冷は電極表面

Fig. 8. SEM photograph of the surface of D_A LM electrodes at various burning temperatures.

の物理的性質が改善できるとともに表面積も増加させることが可能であり、湿式光センサー用電極の製作において有効な冷却方法であることが分かった。しかし、メタノール急冷は電極表面の改善には効果があるが、電極内部までは影響を及ぼさないため、焼成温度 1400°C 以上の D_A LM電極においては、最大出力密度値がほとんど向上しないことが分かった。

4. 結 言

(1) 焼成温度 1200°C 以下の D_A 電極を溶融加工し、空気ジェット冷却により製作した D_A LA電極は、電極内部におけるTi板と TiO_2 層間に生じた隙間が密着するとともに電気抵抗率がTiより小さいTiNが生成するため、最大出力密度値は

向上することが分かった。

(2) 焼成温度 1400°C 以上の D_A 電極を溶融加工し、空気ジェット冷却により製作した場合では、析出物の増加による表面積の増大によって溶液中での電子授受効率には向上するものの、製作工程において電極内部に気孔が生じるため、最大出力密度値は低下することが分かった。

(3) メタノール急冷は、電極表面の電気抵抗率を低下させ、表面積を増加させる表面改質効果が得られるため、各焼成温度における最大出力密度値を更に向上させることができる。しかし、メタノール急冷は、電極内部まで影響を及ぼさないため、溶融加工により気孔が生じる焼成温度 1400°C 以上の電極では、最大出力密度値の向上に、ほとんど効果を示さなかった。

(4) 以上より、焼成温度 1200°C 以下で TiO_2 皮膜を形成し、更に溶融加工とメタノール急冷を組み合わせる加工プロセスが、湿式光センサー電極の製作に最適であることが分かった。

文 献

- 1) H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1174 (1966).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, 37-38 (1972).
- 3) N. Nakamura and T. Ikuta, *J. Japan Thermal Spraying Soc.*, 33, 255-63 (1996) [in Japanese].
- 4) N. Nakamura and T. Ikuta, *Trans. Japan Soc. Mech. Eng.*, 66, 1374-79 (2000) [in Japanese].
- 5) A. Fujishima, K. Honda and Z. Takehara, "Kagaku Sosetsu," No. 12 (1976) pp. 77-120 [in Japanese].
- 6) A. Suzuki, T. Matsuura, Y. Takamiya and R. Maeda, "Sinzozai-Sinzairyo no Subete —Dai 2 Han—," Nikkan Kogyo Shinbunsha (1989) pp. 128-29 [in Japanese].
- 7) Z. Hirota ed., "Kagakubinran Kisohen II," Maruzen (1984) p. II-491, II-493 [in Japanese].
- 8) Butsurigaku Editorial Committee ed., "Butsurigaku Jiten," Baihukan (1992) p. 2385 [in Japanese].
- 9) K. Takahashi, "Handotai Kogaku —Handotai Bussei no Kiso—," Morikita-Shuppan (1976) pp. 139-43 [in Japanese].
- 10) "Fine Ceramics Jiten," Ed. by M. Yoshimura and S. Sōmiya Gihodo-Shuppan (1987) pp. 303-25 [in Japanese].
- 11) Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers ed., "JSME Mechanical Engineers' Handbook," Trans. Japan Soc. Mech. Eng. (1987) p. B2-9 [in Japanese].