

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	マグネトロンスパッタ法による可視光応答型TiO ₂ 薄膜光触媒の創製とそれによる水からの水素と酸素の分離生成
Title(English)	
著者(和文)	北野政明, 菊池尚, 竹内雅人, 松岡雅也, 江浦隆, 安保重一
Authors(English)	Masaaki Kitano, Masato Takeuchi, Masaya Matsuoka, Masakazu Anpo
出典(和文)	触媒, Vol. 46, No. 6, pp. 501-503
Citation(English)	, Vol. 46, No. 6, pp. 501-503
発行日 / Pub. date	2004, 9

2 A 13 マグネトロンスパッタ法による可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒の創製とそれによる水からの 水素と酸素の分離生成

北野政明*・菊池尚*・竹内雅人*・松岡雅也*・江浦隆**・安保正一*

*大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1

**イオン工学研究所 〒573-0128 大阪府枚方市津田山手 8-1

マグネトロンスパッタ法を用い、各種成膜パラメータ（基板温度、成膜圧、基板ターゲット間距離）の最適条件下で成膜した可視光応答型 TiO₂ 薄膜は主にルチル構造を有し、薄膜表面から内部にかけて O/Ti 比が傾斜的に減少する組成の異方性構造を有することがわかった。このような可視光応答型 TiO₂ 薄膜は可視光照射下での犠牲剤を含む水からの水素および酸素生成反応に活性を有し、特に、酸素生成反応に関しては 550nm 付近の可視光照射下において活性を有することが明らかになった。また、Ti 基板上に成膜した可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒を 2 槽型セルに適用し、太陽光の照射で水素と酸素の分離生成が確認できた。

[主張したい事項] (1) 可視光照射下での水素および酸素の生成能、(2) TiO₂ 薄膜の可視光応答性に及ぼす成膜条件の影響、(3) 可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒を用いた水素と酸素の分離生成

1. 緒言

太陽光を用いた水の光触媒分解による水素と酸素の製造は、太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換貯蓄の観点から重要である。粉末状光触媒を用いた水の分解反応について数多くの研究がなされているが¹⁻³⁾、そこでは、水素と酸素は混合気体として生成するという問題点がある⁴⁾。一方、可視光照射下で機能する薄膜状の光触媒は、太陽光を利用して水を水素と酸素に分離して生成できる理想的な光触媒系を提供する^{5,6)}。

本研究では、マグネトロンスパッタ法を用い、各種成膜条件（基板温度、成膜圧、基板ターゲット間距離）を制御することで紫外～可視光に反応する TiO₂ 薄膜を調製し、それによる水の光触媒分解反応について検討した。また、Ti 基板上に成膜した可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒を 2 槽型セルに適用し水を分解し、水素と酸素に分離生成することについても検討した。

2. 実験

TiO₂ 薄膜はマグネトロンスパッタ法により石英および Ti 基板 (10 x 20mm²) 上に成膜圧 (1.0~3.0Pa)、基板温度 (473K, 673K, 873K) および基板ターゲット間距離 (70 ~ 90mm) を変化させて成膜した。これら TiO₂ 薄膜上に助触媒として Pt をマグネトロンスパッタ法により蒸着担持した。水の分解反応は石英セル中に Pt 担持 TiO₂ 薄膜光触媒を 1 枚入れ、500W Xe ランプを用

い、各種フィルターを通してセルの上部から光照射を行った。また、太陽光追尾型集光器を用いて、太陽光を光源とする反応も行った。水素と酸素の分析はガスクロを用いた。光電気化学特性は、Ti 基板上に作製した TiO₂ 薄膜を作用極、Pt gauze を対極に用い、150W Xe ランプの光を TiO₂ 薄膜側から照射して N₂ パージ条件で測定した。電解質として 0.05M NaOH 水溶液を用いた。光触媒のキャラクタリゼーションは UV-Vis, XRD, SEM, TEM, ESR, ESCA, SIMS 測定により行った。

3. 結果と考察

3.1 TiO₂ 薄膜の可視光応答性に及ぼす成膜条件の影響

Fig. 1 に、石英基板上に異なる基板温度で作製した TiO₂ 薄膜の吸収スペクトルを示す。473K で作製した TiO₂ 薄膜（紫外光応答型 TiO₂ 薄膜）は無色透明で紫外光のみを吸収するのに対し、基板温度 673K 以上で成膜すると、可視光領域 ($\lambda \leq 600\text{nm}$) の光を吸収できる TiO₂ 薄膜（可視光応答型 TiO₂ 薄膜）が創製できることがわかる^{7,8)}。これら薄膜の XRD 測定により、473K と 673K で成膜した TiO₂ 薄膜はアナタース構造を、873K で成膜した TiO₂ 薄膜は主としてルチル相からなる結晶構造を示すことがわかった。

これら TiO₂ 薄膜光触媒を用いてメタノール水溶液からの水素生成および硝酸銀水溶液からの酸素生成反応について検討した。紫外光照射下では水素生成、酸素生成ともに可視光応答型 TiO₂ 薄膜の方が高い光触媒活性を示した。一方、可視光照射下では紫外光応答型 TiO₂ 薄膜では反応は進行せず、可視光を吸収でき

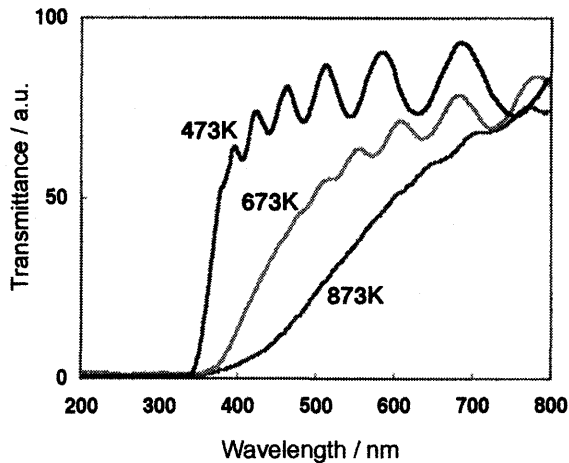


Fig. 1 UV-Vis spectra of TiO₂ thin films prepared on quartz substrates by a RF-magnetron sputtering deposition method at different substrate temperatures.

る 673K 以上の温度で成膜した TiO₂ 薄膜では水素および酸素が生成し、873K で成膜した TiO₂ 薄膜において最も高い活性が得られた⁹⁾.

Fig. 2 に基板温度を 873K に設定し、基板-ターゲット間距離を変化させて成膜した TiO₂ 薄膜の ESR スペクトルを示す。基板-ターゲット間距離が小さくなるにつれ、Ti³⁺によるピーク ($g_{\perp} = 1.975$, $g_{\parallel} = 1.940$)¹⁰⁾ 強度が増大し薄膜の色も薄黄色、黄色、緑、深緑へと変化した。これは、成膜中に酸化チタン薄膜が高エネルギーの Ar⁺プラズマにより一部還元されるためであると考えられる。

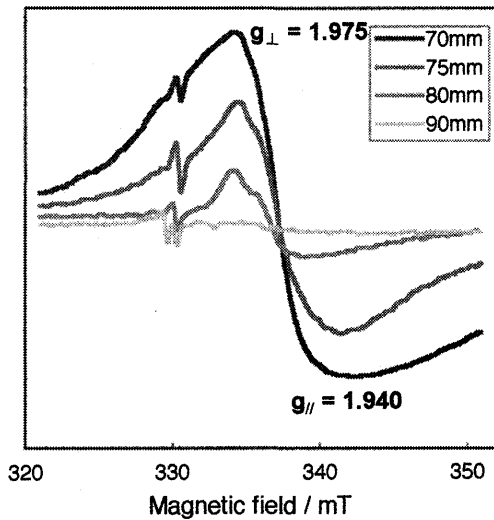


Fig. 2 ESR spectra of TiO₂ thin films prepared at various target-to-substrate distance.

これら TiO₂ 薄膜の可視光 ($\lambda \geq 420\text{nm}$) 照射下でのメタノール水溶液からの水素生成および硝酸銀水溶液からの酸素生成反応を調べた結果、基板-ターゲット間距離 80mm で成膜した触媒が最も高い反応活性を示した (Table 1)。また、反応前後での薄膜の吸収スペクトルに変化はなく、酸素雰囲気中で ESR 測定を行っても Ti³⁺に帰属されるピーク強度や形状に変化が見られないことから Ti³⁺種は薄膜内部に存在していることが示唆された¹⁰⁾。基板-ターゲット間距離が短い場合に触媒活性が低下するのは、薄

膜中に過剰に生じた Ti³⁺が電子・正孔の再結合サイトとして働くためであると考えられる。

Table 1 The photocatalytic activities of Pt-loaded TiO₂ thin films prepared at various target-to-substrate distance under visible light irradiation ($\lambda \geq 420\text{ nm}$).

Target-to-substrate distance (mm)	rate of gas evolution / $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
70	0.07	0.33
75	0.11	0.92
80	0.28	1.21
90	0.09	0.26

基板温度 873K、ターゲット基板間距離 80mm の最適条件下で成膜した可視光応答型 TiO₂ 薄膜に白金を蒸着担持したものを光触媒として用いると、可視光 ($\lambda \geq 420\text{nm}$) 照射下で犠牲剤を含む水溶液からの水素および酸素の生成反応が進行した。特に、硝酸銀水溶液からの酸素発生反応は、550nm 付近の波長の光照射下でも進行し、UV-Vis スペクトルと良い対応が見られた (Fig. 3)。

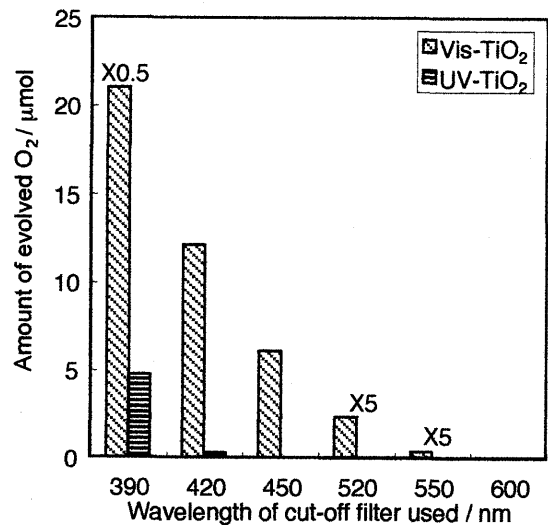


Fig. 3 The effect of the wavelengths of the irradiated light on the yields of the photocatalytic evolution of O₂ from 0.05M AgNO₃ aqueous solution using Pt-loaded Vis-TiO₂ thin film photocatalyst. (Irradiation time : 10h)

Fig. 4 の断面 TEM 像に見られるように、可視光応答型 TiO₂ 薄膜は柱状結晶が基板に垂直方向に並んだ構造をとることがわかる。また、薄膜表面は化学量論的な TiO₂ 層を形成するが、表面から内部への元素組成の変化は、Fig. 3 に示すように、O/Ti 比が薄膜表面から内部にかけて傾斜的に徐々に減少する異方性構造をとることがわかった。これらの傾斜組成による異方性が TiO₂ の電子状態に擾動を生じさせ、可視光の吸収が可能になったものと考えられる。特に、柱状結晶の表面は化学量論的な TiO₂ 層を形成し、これが不動態として内部を保護することで安定な薄膜が形成されているものと考えられる。可視光応答型 TiO₂ 薄膜光触媒は多孔性であり、電子と正孔が溶液界面まで容易に移

動できる特徴を持つ。このことも可視光応答型 TiO_2 薄膜の高い光触媒活性に寄与していると考えられる。

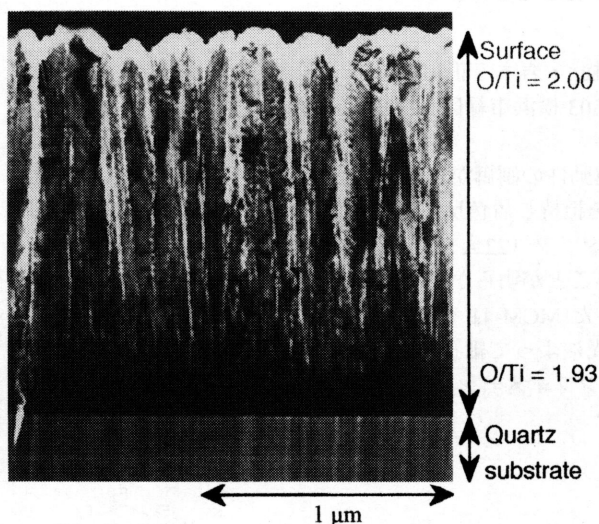


Fig. 4 Cross-sectional TEM image of the Vis- TiO_2 thin film photocatalyst prepared on a quartz substrate.

3.2 TiO_2 薄膜光触媒を用いた水素と酸素の分離生成

紫外光応答型と可視光応答型 TiO_2 薄膜を金属 Ti 基板上に成膜し調製した電極の IPCE を調べると、可視光応答型 TiO_2 薄膜ではバイアスをかけずに 500nm 付近の可視光照射した場合でも酸化電流が観測できることがわかった。これら金属 Ti 基板の表面に TiO_2 薄膜を、裏面に Pt を担持した薄膜光触媒を隔壁とし、 TiO_2 薄膜側をアルカリ性、Pt 側を酸性の水溶液で満たした 2 槽型セルを用い、水素と酸素の分離生成について検討した。Fig. 5 に示すように、 $\lambda \geq 390\text{nm}$ の光を TiO_2 薄膜側から照射すると水素と酸素の分離生成が確認され、紫外光応答型 TiO_2 薄膜より可視光応答型 TiO_2 薄膜の方が水の分解による水素と酸素の分離生成に高い活性を有することが明らかとなった。また、太陽光照射下で同様の反応を行っても反応が進行することが確認できた^{12,13)}。

4. まとめ

TiO_2 をターゲットとして用いたマグネトロンスパッタ法において、基板温度を 873K、基板-ターゲット間距離を 80mm に設定することで可視光を吸収し、550nm 付近の可視光照射下でも機能する TiO_2 薄膜の成膜が可能となることがわかった。このように成膜した TiO_2 薄膜は基板に垂直方向に成長した柱状のルチル結晶からなり、光触媒反応に望ましい多孔質構造をとることがわかった。また、可視光応答型 TiO_2 薄膜の内部は O/Ti 比が 2 以下のやや還元された組成を有するが、結晶表面が化学量論的な TiO_2 層に覆われているため、酸素生成反応に対して安定な活性を示すことがわかった。このような可視光応答型 TiO_2 薄膜光触媒を用いた水素と酸素の分離生成反応を試みた結果、化学的

バイアスの存在下ではあるが、より広い波長領域の光照射下で反応が進行することが確認できた。

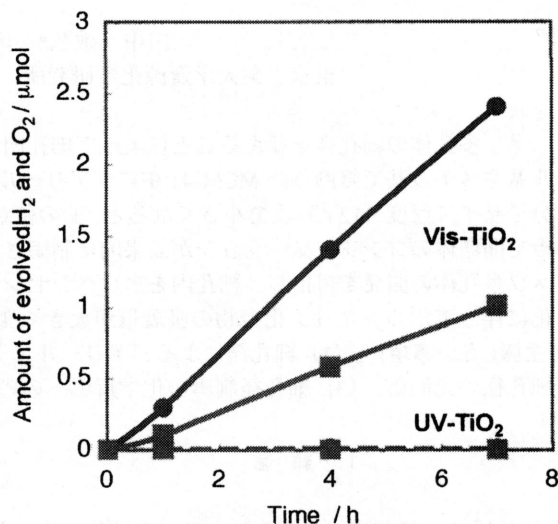


Fig. 5 The separate evolution of H_2 and O_2 under irradiation of light longer than 390 nm of the Pt-loaded Vis- TiO_2 thin film photocatalyst prepared on a Ti-substrate applying an H-type cell with two aqueous phase having different pH.

(TiO_2 side : 1N NaOH aq, Pt side : 0.5N H_2SO_4)

5. 参考文献

- 1) S. Tabata, N. Nishida, Y. Masaki, K. Tabata, *Catal. Lett.*, **34**, 245 (1995).
- 2) A. Kudo, H. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 373, (2000).
- 3) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature*, **414**, 625 (2001).
- 4) S. C. Moon, Y. Matsumura, M. Kitano, M. Matsuoka, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 233 (2003).
- 5) H. Yamashita, M. Anpo, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 35, (2004).
- 6) M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1, (2004).
- 7) M. Takeuchi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *Surf. Sci. Jpn.*, **22**, 561 (2001).
- 8) M. Takeuchi, M. Kitano, M. Matsuoka, M. Anpo, (Submitted to).
- 9) M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Anpo, *Top. Catal.* in press (2004).
- 10) D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4545 (2003).
- 11) Y. Nakaoka, Y. Nosaka, *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, **110**, 299 (1997).
- 12) M. Kitano, H. Kikuchi, M. Takeuchi, M. Matsuoka, P. V. Kamat, M. Anpo, (Submitted to).
- 13) M. Anpo, M. Kitano, H. Kikuchi, T. Hosoda, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas, *13th ICC (Paris)*, O4-013, (2004).