## T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

### 論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題(和文)	可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒による太陽光照射下での水からの 水素と酸素の分離生成および光電気化学特性
Title(English)	
著者(和文)	北野政明, 飯屋谷和志, 福本章平, 竹内雅人, 松岡雅也, 植嶌陸男, 安保正 一
Authors(English)	Masaaki Kitano, Kazushi Iyatani, Shohei Fukumoto, Masato Takeuchi, Masaya Matsuoka, Michio Ueshima, Masakazu Anpo
出典(和文)	触媒, Vol. 49, No. 2, pp. 90-92
Citation(English)	, Vol. 49, No. 2, pp. 90-92
発行日 / Pub. date	2007, 9

# <sup>1A06</sup> 可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒による太陽 <sup>(B1\*)</sup> 光照射下での水からの水素と酸素の分離生成および光電気化学特性

北野政明\*1,飯屋谷和志\*2,福本章平\*2,竹内雅人\*2,松岡雅也\*2,植嶌陸男\*1,安保正一\*2 \*1大阪府立大学産学官連携機構 〒599-8570 大阪府堺市中区学園町 1-2 \*2大阪府立大学大学院工学研究科 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1

マグネトロンスパッタ法を用い,可視光応答型酸化チタン(Vis-TiO<sub>2</sub>)薄膜を作製し,HF 水溶液を用いたエ ッチング処理を行うことで,紫外光および可視光照射下で光触媒活性が著しく向上することを見いだした. また,Ar/N<sub>2</sub>ガス雰囲気下でのマグネトロンスパッタ法により,吸収端そのものが可視光領域に大きくシフ トした窒素置換型酸化チタン(N-TiO<sub>2</sub>)薄膜が作製できた.これらの薄膜光触媒のうち,HF 処理した Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜が太陽光照射下での水からの水素と酸素の分離生成反応に最も高い活性を示し,約 0.85%の太陽光エ ネルギー変換効率で水を分解できることが明らかとなった.

[主張したい事項](1)太陽光照射下での水素と酸素の分離生成,(2)HF水溶液によるエッチング処理の効果,(3)粉末光触媒と薄膜光触媒の相違点

#### 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的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について数 多くの研究がなされており,近年可視光照射下においても水の 分解が達成されている<sup>1-3</sup>.しかし,粉末状の光触媒を用いると,

一つの微粒子表面上で水の酸化と還元が起こるため、逆反応が 進行したり、利用するには混合気体から水素と酸素分離しなけ ればならないという問題点がある<sup>4)</sup>.一方、可視光照射下で機 能する薄膜状光触媒は、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<sup>5,6)</sup>. 我々の研究 室では、マグネトロンスパッタ法を用いて可視光応答型酸化チ タン(Vis-TiO<sub>2</sub>)薄膜を作製し、それを用いて太陽光照射下で水か らの水素と酸素の分離生成の検討を行ってきた<sup>7-10</sup>.

本研究では、太陽光照射下での水の分解反応の効率向上を目 的として、Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜の各種化学的修飾効果について検討した. その結果、Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜をHF 水溶液で処理することで、著しく 光触媒活性を向上させることに成功した.さらに、Ar/N<sub>2</sub>ガス雰 囲気下でのマグネトロンスパッタ法により可視光領域を大きく 吸収できる窒素置換型酸化チタン(N-TiO<sub>2</sub>)薄膜が作製できた <sup>12,13)</sup>.これらの薄膜光触媒による水からの水素と酸素の分離生成 の検討と、その光電気化学特性について報告する.

#### 2. 実験

各種酸化チタン薄膜は、酸化チタンターゲットを用いマグネ トロンスパッタ法により作製した. Vis-TiO2薄膜はAr ガスのみ、 N-TiO2薄膜はAr/N2ガス雰囲気下でそれぞれ作製した.また、 比較のため紫外光のみ吸収する酸化チタン(UV-TiO2)薄膜も作製 した.HF水溶液によるエッチング処理は、0.045 vol.%のHF水 溶液中に薄膜を一定時間浸漬することにより行った.HF処理時 間(X)は0-180分行った(以下HF(X)-Vis-TiO2と表記).光電気化学 特性は、導電性基板上に作製した酸化チタン薄膜を作用極、Pt を対極に用い、Arパージ条件で測定した.光触媒のキャラクタ リゼーションは UV-Vis, XRD, SEM, BET, ESCA 測定により行った.

#### 3. 結果と考察

3.1. Vis-TiO2 薄膜の光電気化学特性に及ぼす HF 処理の影響

Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜の活性向上のために H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中での光エッ チングや HF 水溶液によるエッチング処理等の様々な表面修飾 法を検討した結果, HF 水溶液によるエッチング処理が最も効 果的であったため,本発表では, HF 処理について詳細に検討



Fig. 1 Current-potential curves of Vis-TiO<sub>2</sub> and HF(180)-Vis-TiO<sub>2</sub> electrodes under chopped UV (upper) or visible (lower) light irradiation.

#### Vol. 49 No. 2 2007

#### した.

Fig. 1 に HF 水溶液によるエッチング処理前後の Vis-TiO2薄 膜の電流電位曲線を示す. HF 処理を行うことで,紫外光および 可視光照射下で水の酸化によるアノード光電流値が著しく増大 することが明らかとなった. さらに, HF 処理時間依存性につい て検討した結果, HF 処理時間の増大とともに光電流値は向上し,約 60 分の処理で最大の活性を示すことが明らかとなった. Fig. 2 に各種薄膜光触媒のアノード光電流値の波長依存性の結果を示す. UV-TiO2薄膜は,約 400nm 以下の紫外光領域でのみ光電流 応答性を示すが, Vis-TiO2, HF(60)-Vis-TiO2薄膜は,約 520nm 付近の可視光領域においても光電流応答性を示した. さらに, いずれの波長領域においても HF(60)-Vis-TiO2薄膜が最も高いア ノード光電流値を示し,光電変換効率(IPCE)は,360nm で 66%,



Fig. 2 The relative photocurrent as a function of the cut-off wavelength of incident light for (O) UV-TiO<sub>2</sub>,  $(\blacktriangle)$  Vis-TiO<sub>2</sub> and  $(\blacksquare)$  HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub> measured in 0.1 M HClO<sub>4</sub> aqueous solution at +1.0 V vs SCE. Inset shows the expanded plots in visible regions.



Fig. 3 SEM images of (a) Vis-TiO<sub>2</sub> and (b) HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub> prepared on Ti foil.

#### 420nm で 9.4%であった.

HF 処理が薄膜の表面構造に与える影響について検討するために、処理前後における Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜表面の SEM 観察を行った (Fig. 3). その結果, HF 処理により, TiO<sub>2</sub>粒子の表面のラフネス 性が顕著になるとともに、薄膜を構成する柱状 TiO<sub>2</sub>結晶間の空 隙が大きくなった.実際, Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜の表面積が増大すること が BET 測定により明らかになった.

さらに、電気化学測定により見積もった Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜と HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜のドナー濃度は、それぞれ 1.05×10<sup>17</sup>, 1.86× 10<sup>17</sup>であった. HF 処理により Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜のドナー濃度の増大 が観測されることから、HF 処理による触媒表面積の増大に伴う 活性サイトの増加とドナー濃度の増大による薄膜導電率の増加 により光電流値の向上が見られたものと考えられる.

金属 Ti 基板上に作製した HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜の裏側に白金 を担持した薄膜光触媒(HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub>/Ti/Pt)を隔壁とし,TiO<sub>2</sub> 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(Fig. 4),太陽光照射下での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,水素と酸素がほぼ化学量 論的に分離して生成することがわかった.水素生成に使われた 電子数を電流(*j*)に換算し,太陽光エネルギー変換効率(η)を以下 の式を用いて計算した<sup>14)</sup>.

 $\eta(\%) = 100 \times j \times (1.23 - E_{app}) / I_0$ 

ここで、 $E_{app}$ は印加したケミカルバイアス( $E_{app}$ =0.826 V)、 $I_0$ は照射した太陽光強度( $I_0$ =125 mW/cm<sup>2</sup>)である. その結果、 $\eta$ は約



Fig. 4 H-type glass container for the separate evolution of  $H_2$  and  $O_2$  using a TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst device. (TiO<sub>2</sub> side: 1.0 M NaOH aq, Pt side: 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq)



Fig. 5 Separate evolution of  $H_2$  and  $O_2$  on HF-Vis-TiO<sub>2</sub> under irradiation by light beams from a sunlight gathering sysytem using an H-type glass container. (TiO<sub>2</sub> side: 1.0 M NaOH aq, Pt side: 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq)

0.3%と見積もられた.本実験における光照射は、太陽光に含まれる紫外光の大部分を除去する可視光照射型の太陽光集光装置を用いて行ったため、自然太陽光を用いればさらに効率が向上すると考えられる.

#### 3.2. N-TiO2薄膜の作製とその光電気化学特性

Fig. 6 に Ar/N<sub>2</sub> ガス雰囲気下でのマグネトロンスパッタ法に より成膜した N-TiO<sub>2</sub>薄膜の UV-Vis 拡散反射スペクトルを示す. 成膜時の雰囲気ガス中の窒素濃度が増加するにつれて,吸収端 が可視光領域に大きくシフトすることがわかる. N-TiO<sub>2</sub> 薄膜 の XPS 測定の結果, 396 eV 付近に Ti-N に由来する N 2p のピ ークが確認され,窒素導入量の増加ともにピーク強度も増大し た.また,ピークエリアから見積もった窒素ドープ量は 2.0~ 16.5%であることがわかった.窒素ドープ量が異なる N-TiO<sub>2</sub> 薄膜を導電性ガラス基板上に作製し,その光電気化学特性を調 べた結果,紫外光および可視光照射下で,水の酸化によるアノ ード光電流が観測でき,窒素ドープ量が増加するにつれて光電 流値は向上し,窒素ドープ量 6%の N-TiO<sub>2</sub>薄膜が最も高い光 電流応答性を示した.Fig.7 に,窒素ドープ量 6%の N-TiO<sub>2</sub>薄 膜において観測されるアノード光電流の波長依存性を示す.約



Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of  $N\text{-}TiO_2$  thin films prepared on quartz substrates by an RF-MS method in  $N_2/Ar$  gas mixture.

N (%): (a) 2, (b) 4, (c) 10, (d) 40



Fig. 7 The relative photocurrent as a function of the cutoff wavelength of incident light for N-TiO<sub>2</sub> prepared on ITO measured in 0.25 M  $K_2SO_4$  aqueous solution at +1.0 V vs SCE.

550 nm までの光照射下においてアノード光電流が観測され, その波長依存性は UV-Vis 吸収スペクトルとよく一致した. こ の条件下での量子収率(APCE)は 360 nm で 25.2%,420 nm で 22.4%であることがわかった.一方,N-TiO<sub>2</sub> 薄膜の場合, HF 処理によるアノード光電流の増加および光触媒活性の向上 は観測されないことがわかった.

HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜と N-TiO<sub>2</sub>薄膜光触媒を用いて,自然太陽 光照射下で光電気化学特性を調べた結果,HF(60)-Vis-TiO<sub>2</sub>薄膜 がもっとも高いアノード光電流値を示し,印加電圧が 0.4~0.5 V 付近で太陽光エネルギー変換効率が最大( $\eta = 0.85\%$ )となること が明らかになった.一方,N-TiO<sub>2</sub>薄膜は可視光を効率よく吸収 できるものの,印加電圧が小さい場合にあまり光電流が流れな いため,高い太陽光エネルギー変換効率が得られない( $\eta = 0.1\%$ ) ことがわかった.

#### 4. 結論

太陽光照射下での水の分解反応の効率向上を目的として, Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜の各種化学的修飾効果について検討した結果,HF 処理した Vis-TiO<sub>2</sub> 薄膜が太陽光照射下での水からの水素と酸素 の分離生成反応に最も高い活性を示し,約 0.85%の太陽光エネ ルギー変換効率で水を分解できることが明らかとなった.

#### 5. 文献

- 1) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Nature, 414 625 (2001).
- R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, Chem. Commun., 3829 (2005).
- K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Nature, 295, 440 (2006).
- S.C. Moon, Y. Matsumura, M. Kitano, M. Matsuoka, M. Anpo, Res. Chem. Intermed., 29, 233 (2003).
- 5) M. Anpo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 1 (2004).
- M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka, Annu. Rev. Mater. Res., 35, 1 (2005).
- M. Takeuchi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, Surf. Sci. Jpn., 22, 561 (2001).
- M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J.M. Thomas, M. Anpo, Chem. Lett., 34, 616 (2005).
- H. Kikuchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B, 110, 5537 (2006).
- M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, Appl. Catal. A: General, 314, 179 (2006).
- M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J.M. Thomas, M. Anpo, Catal. Today 120, 133 (2007).
- 12) M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, J. Phys. Chem. B, 110, 25266 (2007).
- M. Kitano, T. Kudo, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Mater. Sci. Forum, 544-545, 107 (2007).
- S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Jr., Science, 297, 2243 (2002).