T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech 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

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

1 A 06
(B 1*)

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

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_2)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_2 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_2)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_2 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[1-3]．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[4]．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[5,6]．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_2)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[7-11]．

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_2 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_2 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_2 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_2)薄膜が作製できた[12,13]．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-TiO_2 薄膜は Ar ガスのみ，N-TiO_2 薄膜は Ar/N_2 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-TiO_2)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-TiO_2 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-TiO_2 薄膜の光電気化学特性に及ぼす HF 処理の影響

Vis-TiO_2 薄膜の活性向上のために H_2SO_4 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

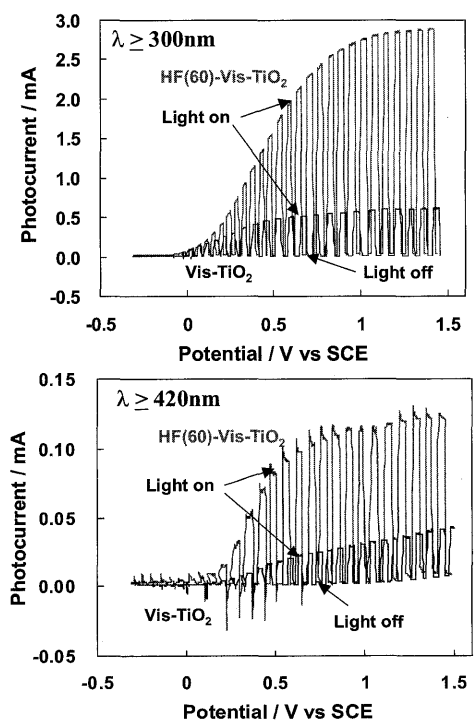

Fig. 1 Current-potential curves of Vis-TiO_2 and HF(180)-Vis-TiO_2 electrodes under chopped UV (upper) or visible (lower) light irradiation.

した.

Fig. 1 に HF 水溶液によるエッチング処理前後の Vis-TiO_2 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-TiO_2 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-TiO_2, HF(60)-Vis-TiO_2 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-TiO_2 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%, 420nm で 9.4%であった.

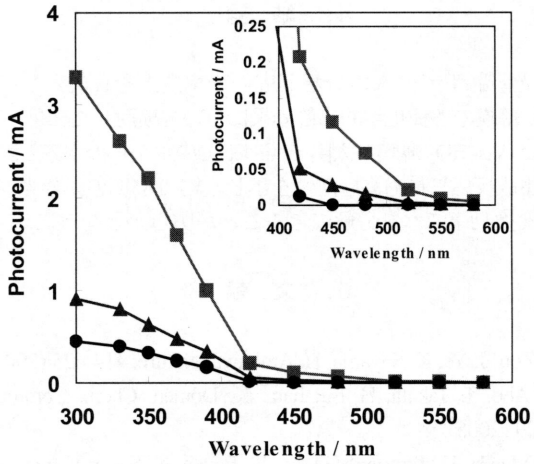

Fig. 2 The relative photocurrent as a function of the cut-off wavelength of incident light for (●) UV-TiO_2, (▲) Vis-TiO_2 and (■) HF(60)-Vis-TiO_2 measured in 0.1 M $HClO_4$ aqueous solution at +1.0 V vs SCE. Inset shows the expanded plots in visible regions.

Fig. 3 SEM images of (a) Vis-TiO_2 and (b) HF(60)-Vis-TiO_2 prepared on Ti foil.

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_2 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_2 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_2 結晶間の空隙が大きくなった. 実際, Vis-TiO_2 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_2 薄膜と HF(60)-Vis-TiO_2 薄膜のドナー濃度は, それぞれ 1.05×10^{17}, 1.86×10^{17} であった. HF 処理により Vis-TiO_2 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_2 薄膜の裏側に白金を担持した薄膜光触媒(HF(60)-Vis-TiO_2/Ti/Pt)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 (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 [14].

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

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^2)である. その結果, ηは約

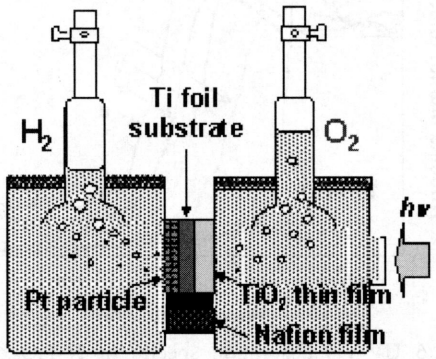

Fig. 4 H-type glass container for the separate evolution of H_2 and O_2 using a TiO_2 thin film photocatalyst device. (TiO_2 side: 1.0 M NaOH aq, Pt side: 0.5 M H_2SO_4 aq)

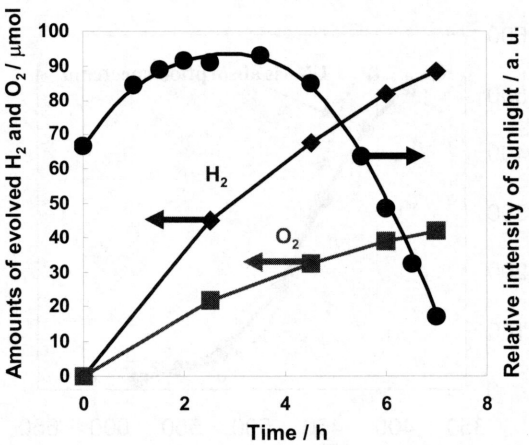

Fig. 5 Separate evolution of H_2 and O_2 on HF-Vis-TiO_2 under irradiation by light beams from a sunlight gathering sysytem using an H-type glass container. (TiO_2 side: 1.0 M NaOH aq, Pt side: 0.5 M H_2SO_4 aq)

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-TiO_2薄膜の作製とその光電気化学特性

Fig. 6 に Ar/N_2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_2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_2 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_2 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_2 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_2 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 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_2 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．

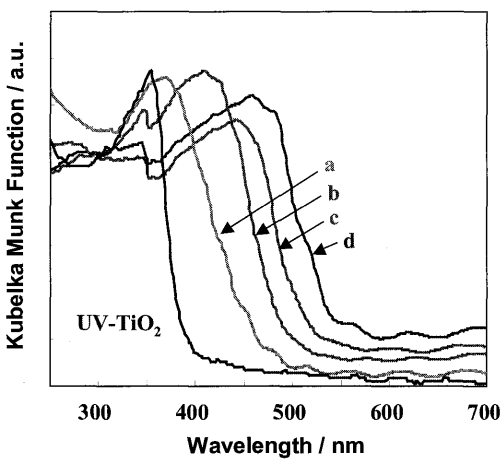

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of N-TiO_2 thin films prepared on quartz substrates by an RF-MS method in N_2/Ar gas mixture.
N (%): (a) 2, (b) 4, (c) 10, (d) 40

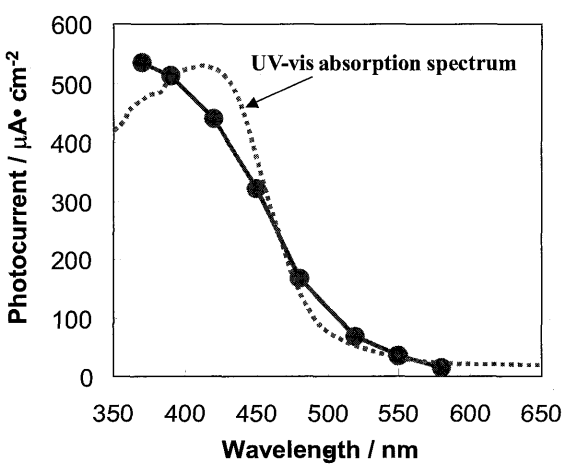

Fig. 7 The relative photocurrent as a function of the cutoff wavelength of incident light for N-TiO_2 prepared on ITO measured in 0.25 M K_2SO_4 aqueous solution at +1.0 V vs SCE.

HF(60)-Vis-TiO_2 薄膜と N-TiO_2 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_2 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(η = 0.85%)となることが明らかになった．一方，N-TiO_2 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(η = 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_2 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_2 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).
2) R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, Chem. Commun., 3829 (2005).
3) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Nature, 295, 440 (2006).
4) 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).
6) M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka, Annu. Rev. Mater. Res., 35, 1 (2005).
7) M. Takeuchi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, Surf. Sci. Jpn., 22, 561 (2001).
8) M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J.M. Thomas, M. Anpo, Chem. Lett., 34, 616 (2005).
9) H. Kikuchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, P.V. Kamat, J. Phys. Chem. B, 110, 5537 (2006).
10) M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, Appl. Catal. A: General, 314, 179 (2006).
11) 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).
13) M. Kitano, T. Kudo, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Mater. Sci. Forum, 544-545, 107 (2007).
14) S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Jr., Science, 297, 2243 (2002).