

第 I 章 「可視光応答型光触媒機能資材に関する研究」

安保 正一・松岡 雅也・竹内 雅人 (大阪府立大学大学院工学研究科)

目的

この研究では、可視光応答型という新しいタイプの酸化チタンを用いることによって、太陽光を利用した省エネ型の浸出水浄化処理技術の確立をめざし、処分場における安全・安心処理システム構築に寄与する。

・・・・・・可視光応答型と紫外光応答型との積層構造構築による処理効率の向上検討 (1)・・・・・・

方法

大課題 I 「可視光応答型光触媒機能資材に関する研究」において、液相反応に適したコーティング法や基材の選択について検討し、浸出水処理に適した光触媒機能資材を光電流および太陽光利用効率の精密測定により評価し、選定・改質する。本節は、マグネトロンスパッタ法を用い Ti 基板上に可視光応答型光触媒を構築し、さらに Ti 基板と可視光応答型酸化チタン薄膜の間に緻密な紫外光応答型薄膜をはさみこむことで光触媒活性の向上を試みた。また、可視光応答型光触媒を用いた有機化合物 (バイオマス誘導体) の分解反応に伴う水素の分離生成反応について検討した。

結果と考察

1. 積層型可視光応答型光触媒の構築とその光触媒特性

マグネトロンスパッタ法を用い、Ti 基板の温度を 873 K に制御することで Ti 基板上に可視光応答型薄膜を成膜できた

(Vis-TiO₂)。一方、Ti 基板の温度を 473 K に制御することで、Ti 基板上に紫外光応答型薄膜を成膜できた (UV-TiO₂)。図 1 に示すように、UV-TiO₂ は 400 nm 以下の紫外光のみを吸収するが、Vis-TiO₂ は 600 nm 付近までの可視光を吸収することがわかる。また、図 2 には、Vis-TiO₂ および UV-TiO₂ の断面 SEM 像を示す。Vis-TiO₂ は柱状の酸化チタン結晶が基板に垂直方向に成長した形態をとっているが、UV-TiO₂ は緻密な薄膜構造をとっていることがわかる。

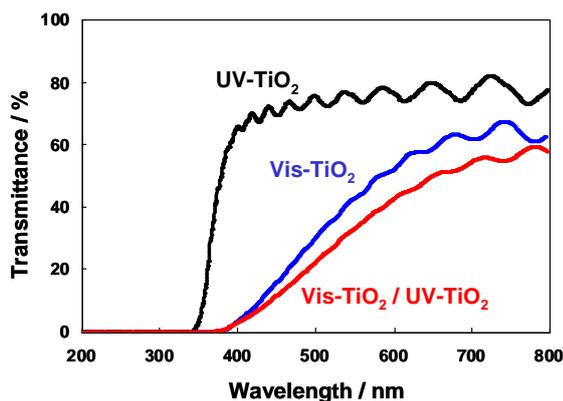


図 1. マグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタン薄膜光触媒の UV-Vis スペクトル

本研究では、Vis-TiO₂(膜厚 3 μm)と Ti 基板との間に、緻密な薄膜構造を有する紫外光応答型酸化チタン薄膜(UV-TiO₂: 膜厚 0.1 μm)をはさみこんだ Vis-TiO₂/UV-TiO₂を構築し、光触媒反応効率の向上を図った(図3)。図1に示すように、積層構造にした Vis-TiO₂/UV-TiO₂ においても酸化チタン薄膜の光吸収は 600 nm 以上の領域にまで伸びており、可視光吸収効率の低下は観測されないことがわかった。

次に、各種酸化チタン薄膜光触媒の電流・電位特性について検討した。光照射は太陽光シミュレーターからの擬似太陽光を照射して行った。図4に示すように、

Vis-TiO₂/UV-TiO₂は Vis-TiO₂に比較して高い光電流値を示した。観測された電流は、酸化チタン薄膜上における水からの酸素発生反応に対応することから、酸化チタン薄膜の積層により光触媒効率が大幅に向上することが示唆された。これは、緻密な酸化チタン層が Ti 金属上に成長することにより、金属 Ti 基板と水溶液の接触が抑制され、Ti 金属から水溶液への逆電子移動が減少したためと考えられる。次に、各種酸化チタン薄膜光触媒を用いて、水からの水素と酸素の分離生成反応について検討した。光照射は太陽光シミュレーターからの擬似太陽光を照射して行い、反応セルとして H 型セルを用いて反応を行った。図5に示すように、Vis-TiO₂は擬似太陽光の照射で水からの水素と酸素の分離生成反応に活性を示し、さらに Vis-TiO₂を積層化することで水素および酸素の生成効率が大きく向上することが明らかとなった。これは、緻密な酸化チタン層が Ti 金属上に成長することにより、金属 Ti 基板と水溶液の接触が抑制され、Ti 金属から水溶液への逆電子移動が減少し光触媒効率が向上したものと考えられる。

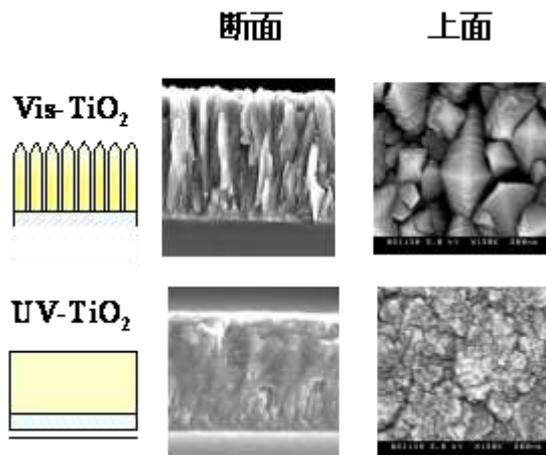


図2. 各種酸化チタン薄膜光触媒の断面からと上面からの SEM 写真

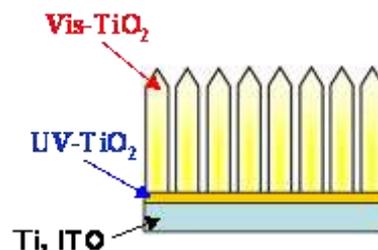


図3. 積層構造を有する Vis-TiO₂/UV-TiO₂ 薄膜

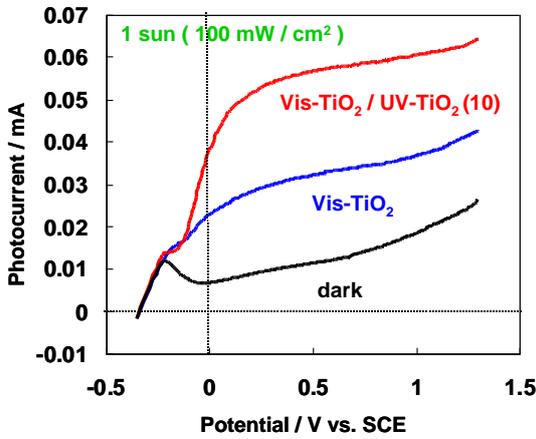


図4. 各種酸化チタン薄膜光触媒の電流・電位特性
(光源: Solar Simulator, 100 mW/cm²)

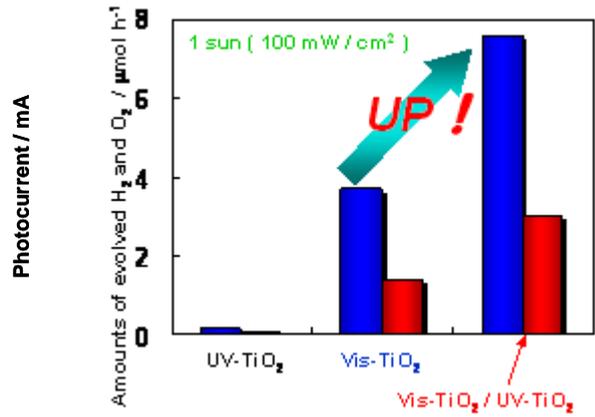
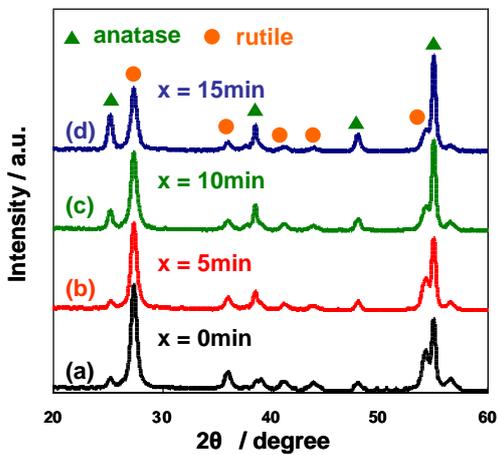


図5. 各種酸化チタン薄膜光触媒による水からの水素と酸素の発生速度の比較
(光源: Solar Simulator, 100 mW/cm²)

次に、中間層である UV-TiO₂ の膜厚が Vis-TiO₂ の結晶構造や触媒活性に与える影響について詳細に検討した。図6は UV-TiO₂ 薄膜の成膜時間を5分、10分、15分と変化させて作製した積層型薄膜光触媒の XRD パターンを示す。下地として UV-TiO₂ 薄膜を作製した後も、Vis-TiO₂ は主として



	UV-TiO ₂ 成膜時間	Anatase含有率(%)
(a)	0 min	9.0
(b)	5 min	9.1
(c)	10 min	17.9
(d)	15 min	31.8

図6. 種々の時間で UV-TiO₂ を成膜した積層型の酸化チタン薄膜光触媒(Vis-TiO₂ / UV-TiO₂ (x) / Ti) の XRD パターンと薄膜のアナターゼ含有率

ルチルに基づく結晶構造を有していることがわかる。しかし、UV-TiO₂ の成膜時間が長くなるにつれ、アナターゼ含有率が高くなることが明らかとなった。図7は、Vis-TiO₂ 薄膜で構築した積層型光触媒の光電流値に及ぼす UV-TiO₂ 成膜時間の影響を調べた結果である。ソーラーシミュレーター照射下において、いずれの成膜時間においても成

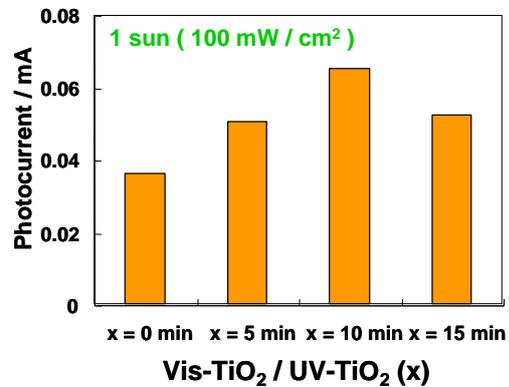


図7. UV-TiO₂ の成膜時間(x)と光電流値の関係(光源: Solar Simulator, 100 mW/cm²) 印加電圧: 1.0 V vs. SCE

表1. 各種TiO₂薄膜の見かけの量子効率(IPCE)

Sample	IPCE(%)	
	360nm	420nm
UV-TiO ₂	18	0
Vis-TiO ₂	40	4.4
Vis-TiO ₂ / UV-TiO ₂ (10)	58	6.1

膜構造を構築する以前に値する x=0min のときに比べて光電流値は増大し、UV-TiO₂成膜時間が 10min のときにおいて、光電流値が最も高くなることがわかった。また、360nm および420nm における TiO₂ 薄膜の IPCE を測定した結果、表1 のようになり、UV-TiO₂ と

の積層構造の構築によって光の利用効率が大きく向上することが明らかとなった。

2. 可視光応答型光触媒を用いた有機物（バイオマス誘導体）の分解反応に伴う水素生成反応

Vis-TiO₂ 薄膜の光電気化学特性に及ぼすバイオマス誘導体（エタノール）添加の影響について検討した。CV 法により、作用電極の電位をアノード側に走査していくと水またはアルコールの酸化によるアノード光電流が観測される。したがって、アノード光電流値は正孔の反応効率を反映したものとなる。図8には紫外光照射下におけるエタノール添加前後の Vis-TiO₂ 薄膜の光電流特性を示す。光照射の ON と OFF を一定間隔で繰り返し行うことによって得られるチョッピング電流を測定した結果、エタノールを添加することでアノード光電

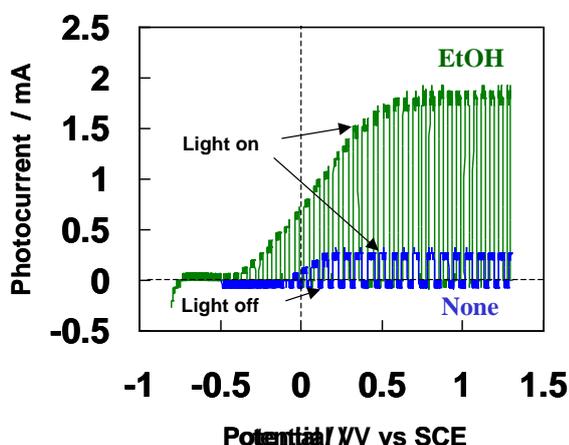


図8. エタノール添加前後の Vis-TiO₂ 薄膜の電流・電位特性

(電解液：0.1 M HClO₄ aq, 光源：Xe lamp full arc)

流値が著しく増大し、ある一定の電位で飽和することがわかった。電流に飽和状態が生じるのは、アノード分極が進むにつれて正孔の反応効率が高くなり、光電流が飽和する領域では、光励起によって生じた正孔はすべて何らかの反応に消費され、量子収率が 100 %に達するためであると考えられる。エタノールなどの有機物は酸化されやすいため正孔捕捉剤として働き、光生成した正孔が効率よく消費され、反応活性が向上することが知られている。したがって、エタノールを添加することで正孔によるエタノールの酸化反応が優先的に起こり、TiO₂ 薄膜のバルク内再結合が抑制されたためにアノード光電流値が増大したと考えられる。

また、光電流の立ち上がり位置に注目すると、エタノールを添加することで開回路電圧が負にシフトしていることがわかる。この光電流の立ち上がり位置はフラットバンド電位(FBP)に対応している。半導体電極系の FBP は、電極界面の緻密電荷層（ヘルムホルツ層）の半導体側表面準位における電荷蓄積によって移動する。n 型半導体において、光励起した正孔が表面準位へ捕捉される

と、ヘルムホルツ層の正電荷が蓄積されFBPが正方向へ移動する。これに対して、表面準位からの正孔移転（アノード酸化反応）がスムーズに起これば表面準位に正孔の蓄積は起こらず、FBPはほとんど変化しない。水と比較して、エタノールは酸化されやすいため表面準位に正孔の蓄積は起こりにくいと考えられる。また前述のようにエタノールを添加することで、バルク内再結合が抑制され、伝導帯(C.B.)電子濃度が增大すると考えられる。これにより、FBPが負方向へ移動したものと考えられる。

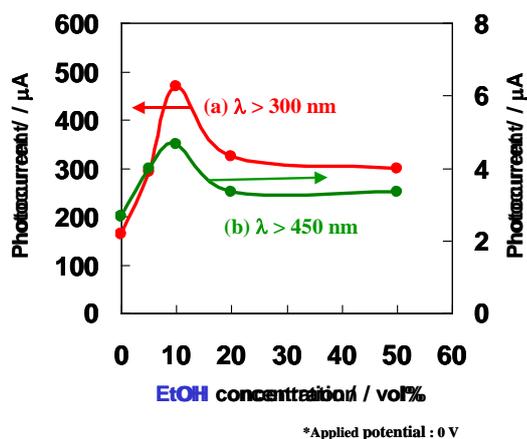


図 9. Vis-TiO₂ 薄膜の光電流値に及ぼすエタノール濃度の影響

(a) 全光照射下 (b) 可視光照射下 ($\lambda \geq 450$ nm)
(電解液: 0.1 M HClO₄ aq, 光源: 500 W Xe lamp, 印加電圧: 0 V)

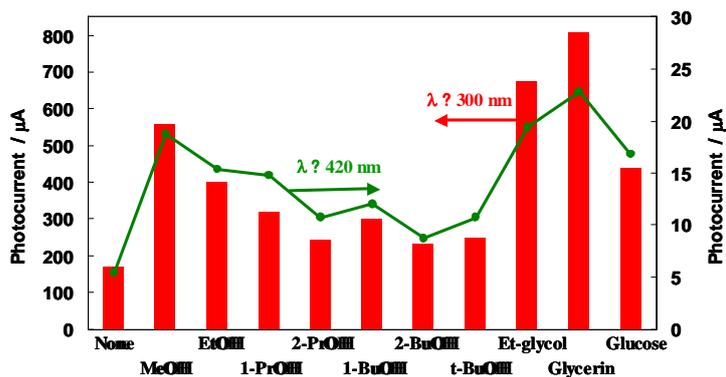


図 10. Vis-TiO₂ 薄膜の光電流値に及ぼすバイオマス誘導体の種類の影響

(a) 全光照射下 (b) 可視光照射下 ($\lambda \geq 420$ nm)

(電解液: 0.1 M HClO₄ aq, 光源: 500 W Xe lamp, 印加電圧: 0 V)

図9は、ノーバイアス（印加電圧0 V）における光電流値を、エタノール濃度を横軸にとってプロットしたものである。(a)は全光照射下、(b)は $\lambda \geq 450$ nm以上の可視光照射下の測定結果である。エタノールを添加すると、いずれの濃度においてもアノード光電流の値が向上し、またエタノール濃度には最適値が存在することがわかった。アルコール濃度の増加とともに、TiO₂薄膜表面上に吸着するエタノール分子の数が増加し、光励起により生じた正孔の反応効率を向上させる一方で、

それにともない、TiO₂ 薄膜表面上に吸着する水分子の数は減少する。エタノールの還元的分解は、水の還元的分解よりも熱力学的に不利な反応であるため、TiO₂ 薄膜の還元サイトがアルコールで過剰になると光触媒反応全体として効率が低下することが知られている。また、水と比較して、アルコール(16~31)の誘電率は小さいため、エタノール濃度の増加とともに溶液の電気伝導度が低下することも考えられる。したがって、エタノールの酸化反応に、本実験で照射した 542.5 mW / cm² の強度の光により生成した正孔が全て消費され、上記のようなエタノール添加による正の効果と負の効果のバランスがとれたところで最適濃度となっていると考えられる。以降は、紫外光、可視光照射下で最も高い電流値を示したエタノール濃度 10 vol% の条件に反応条件を統一した。

図 10 は、ノーバイアス (印加電圧 0 V) における光電流値を、電解液に添加したバイオマス誘導体の種類を横軸にとってプロットしたものである。ここでは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、グリセリン、グルコースの 10 種類のバイオマス誘導体を添加した。(a) は全光照射下、

(b) は $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ 以上の可視光照射下の測定結果である。いずれのバイオマス誘導

体を添加しても、アノード光電流値は増大し、バイオマス誘導体の分子サイズが小さく、ヒドロキシル基の数が多いほど効率よく酸化されていることがわかった。バイオマス誘導体の分子サイズが小さくなると、TiO₂ 薄膜表面上に容易に吸着することおよび、TiO₂ 薄膜内への分子の拡散が容易になるため、光励起により生じた正孔の反応効率が向上すると考えられる。また、アルコールの酸化はヒドロキシル基を持つ炭素上の水素が引き抜かれることによって起こる。よって、水素引き抜きを経由した酸化反応が効率よく進行すると考えられる。このような理由から、アルコールの酸化反応において、上記のようなアルコール分子の性質に応じて、反応速度に違いが生じたと考えられる。

続いて、Vis-TiO₂ 薄膜光触媒のメタノールを含む水溶液からの水素の分離生成反応を、UV カットタイプ太陽光集光装置を用いて屋外の太陽光照射下で行った。図 11 に結果を示す。太陽光照射下においても、Vis-TiO₂ 薄膜を用いて水からの水素の分離生成反応が進行し、メタノールを添加することで、水素の分離生成量が著しく増大することがわかった。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

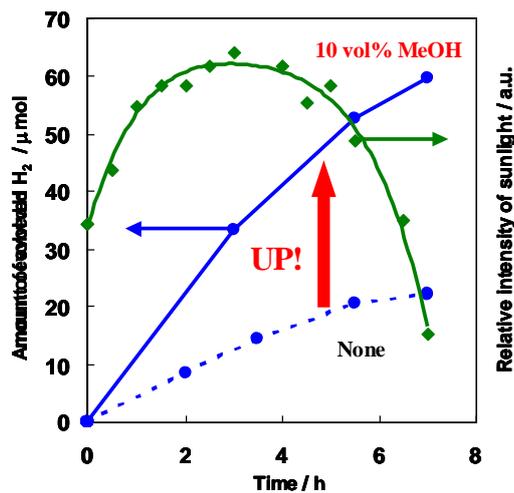


図 11. Vis-TiO₂ 薄膜によるメタノール添加前後の水からの水素の分離生成量

(光源: 500 W Xe lamp)

陽光を用いればさらに反応活性が向上すると考えられる。このように、H型セルを用いることで、有機化合物であるバイオマス誘導体を太陽光照射下で分解すると同時に、燃料である水素を取り出せるエネルギー創製システムを構築できることがわかった。

結論

マグネトロンスパッタ法を用いTi基板上に可視光応答型光触媒(Vis-TiO₂)を構築し、さらにTi基板とVis-TiO₂の間に緻密な紫外光応答型薄膜をはさみこむことで(Vis-TiO₂/UV-TiO₂)、光触媒活性の向上を試みた。Vis-TiO₂/UV-TiO₂の光電気化学的特性および水からの水素と酸素の分離生成反応効率はVis-TiO₂に比べて大幅に向上することがわかった。これは、緻密な酸化チタン層がTi金属上に成長することにより、金属Ti基板と水溶液の接触が抑制され、Ti金属から水溶液への逆電子移動が減ったためと考えられる。また、H型セルを用いることで、有機化合物であるバイオマス誘導体を太陽光照射下で分解すると同時に、燃料である水素を取り出せるエネルギー創製システムを構築できることがわかった。今後、本触媒系を廃棄物埋立処分場の浸出水の浄化に応用展開する予定である。

・・・・・・可視光応答型と紫外光応答型との積層構造構築による処理効率の向上検討 (2)・・・・・・

本節では、マグネトロンスパッタ法を用いTi 基板上に可視光応答型光触媒を構築し、アンモニアや酸素など各種ガス雰囲気中での焼成処理により光触媒活性の向上を試みた。

結果と考察

1. 各種ガス雰囲気中での焼成処理による可視光応答型光触媒活性の向上

本項では、マグネトロンスパッタ法を用いTi 基板上に可視光応答型光触媒を構築し、アンモニアや酸素など各種ガス雰囲気中での焼成処理により光触媒活性の向上を試みた。

図1に示すように、マグネトロンスパッタ法で創製した可視光応答型 TiO₂ 薄膜をアンモニア雰囲気中で焼成すると、可視光、紫外光照射下においてアノード光電流値が増大することがわかった。

また、アンモニア雰囲気中における焼成処理温度には最適値が存在し、400℃における焼成処理で最も高い光電流値が観測された。

アンモニア雰囲気中での焼成処理が可視光応答型 TiO₂ 薄膜の電極特性に与える影響について考察するため、各種分光法や電気化学的手法によるキャラクタリゼーションを行った。UV-vis 拡散反射スペクトル測定の結果 (図2)、

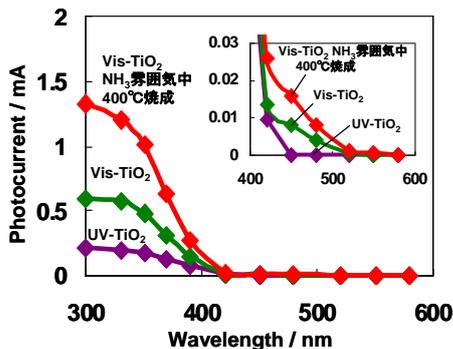


図1. 光電流の照射波長依存性に及ぼす NH₃ 雰囲気中での焼成処理の影響
(+1.0V vs SCE, 光源 : Xe ランプ)

表1. Vis-TiO₂ 薄膜の表面積に及ぼす焼成処理の影響

焼成処理条件		表面積 / cm ²
未処理		415
NH ₃ 雰囲気中	200℃	332
	300℃	292
	400℃	275
	500℃	251
空气中 400℃		193

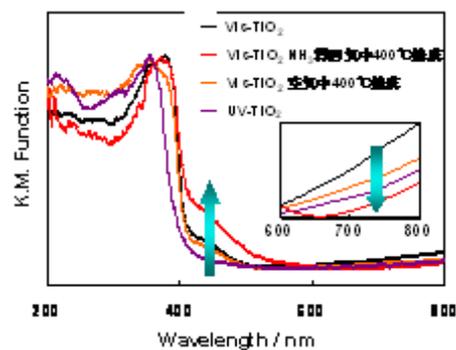


図2. Vis-TiO₂ 薄膜の UV-vis 吸収スペクトルに及ぼす各種焼成処理の影響

アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、焼成前の薄膜に比較して可視光領域の吸収が増大しており、効率よい可視光吸収が可能となることがわかった。さらに、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、 TiO 中に含まれる Ti^{3+} 種に基づくブロードな吸収帯($\lambda \geq 600 \text{ nm}$)の強度が減少することがわかった。これらの結果は、焼成処理により、電子と正孔の再結合中心となる Ti^{3+} 種が減少することを示唆しており、これが 400°C 以下の焼成温度領域における光電流値向上の要因であることが示唆された。一方、

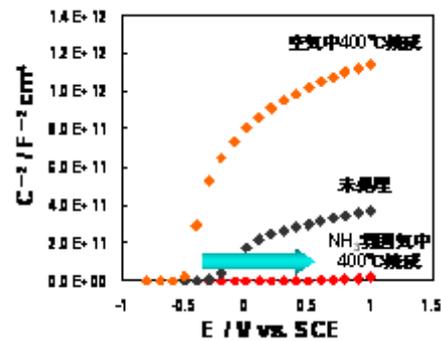


図3. Vis- TiO_2 薄膜の Mott-Schottky プロットに及ぼす焼成処理の影響 (1000 Hz)

焼成処理温度の上昇により薄膜の表面積が減少し、高温での焼成処理が光電流値を低下させる要因となることが BET 表面積測定の結果明らかとなった (表 1)。実際、 400°C 以上での焼成処理で光電流値は低下することが明らかとなった。対照的に、空气中 400°C で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、その表面積の減少が顕著であり、光電流値が大幅に低下することが明らかとなった。また、図 3 に示すように、Mott-Schottky プロットの測定の結果、空气中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜で

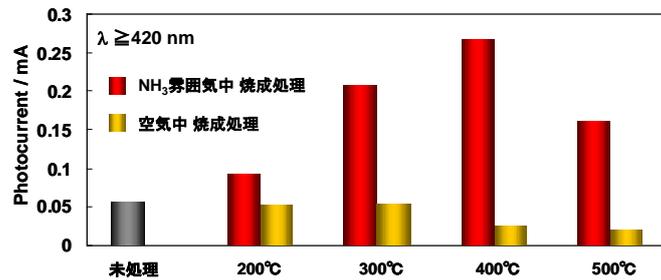


図4. Vis- TiO_2 薄膜の焼成処理温度と光電流値の関係 (+1.0 V vs. SCE, 光源 Xe ランプ, $\lambda \geq 420 \text{ nm}$)

は、Mott-Schottky 直線の勾配が大きくなったのに対して、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、Mott-Schottky 直線の勾配が小さくなり、ドナー濃度の増大が示唆された。この結果は、アンモニア雰囲気中での焼成処理による光電流値の向上が、薄膜の導電性の向上に起因することを示す。

さらに、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜を二槽セルに適用し、水からの水素と酸素の分離生成反応について検討した。図 4 に示すように、アンモニア雰囲気中での焼成処理により、その反応効率が大きく向上することが明らかとなった。以上、可視光応答型 TiO_2 薄膜をアンモニア雰囲気中で焼成し、焼成温度の最適化を図ることにより、薄膜の表面積および導電性を精密制御でき、光触媒活性の

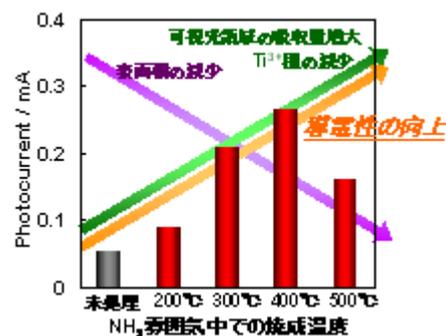


図5. 各種 Vis- TiO_2 薄膜の物性に及ぼす NH_3 焼成の影響

向上が可能となることを明らかにした。

結論

マグネトロンスパッタ法を用いTi基板上に可視光応答型光触媒 (Vis-TiO₂) を構築し、さらに各種ガス雰囲気下 (NH₃ や O₂) での、光触媒活性の向上を試みた。その結果、NH₃ 焼成により Vis-TiO₂ の光触媒活性が向上することが明らかとなった。特に、図5に示すように、NH₃ 中での焼成処理により、N₂ ドープによる可視光吸収効率が増加し、ドナー濃度の増大に伴う導電性が向上するため光触媒活性が向上するが、400°C以上の焼成では Vis-TiO₂ 膜の表面積の減少が顕著となり、これらの結果、400°Cでの NH₃ 焼成により活性が最大となることを明らかとした。

・・・・・・可視光応答型と紫外光応答型との積層構造構築による処理効率の向上検討 (3)・・・・・・

本節は、マグネトロンスパッタ法を用いTi基板上に可視光応答型光触媒を構築し、さらにTi基板と可視光応答型酸化チタン薄膜の間に緻密な紫外光応答型薄膜をはさみこむことで光触媒活性の向上を試みた。また、活性向上を目的として積層型光触媒にHF処理を行った。さらに、水素生成効率の向上を目指し、正孔捕捉剤であるメタノール存在下での水分解反応を試みた。

方法

酸化チタン薄膜光触媒は、RFマグネトロンスパッタ法により調製した。これはAr⁺イオンをTiO₂ターゲットに衝突させることにより叩き出されたTi原子とO原子を基板に付着させることで成膜を行う方法である。TiO₂ターゲットを用いた場合、およそ10Å/minの速度で成膜される。マグネトロンスパッタ法を用い、Ti基板の温度を873Kに制御することでTi基板上に可視光応答型薄膜を成膜できる(Vis-TiO₂)。積層型酸化チタン薄膜光触媒は、TiまたはITO基板上にインナーレイヤー酸化チタン薄膜(IL(X)、X:インナーレイヤー成膜時の基板温度)をスパッタリング膜厚が約100nmになるようにマグネトロンスパッタ法により成膜した上に、Vis-TiO₂薄膜をマグネトロンスパッタ法により積層させることによって調製した。この積層型酸化チタン薄膜光触媒を、Vis-TiO₂/IL(X)と表記する。二槽セルを用いた水からの水素と酸素の生成反応を行う際には、Vis-TiO₂/IL(X)薄膜を成膜したTi基板の裏面にPtをマグネトロンスパッタ法により成膜した。IL(X)薄膜、Vis-TiO₂薄膜、Pt薄膜の成膜条件は、それぞれ以下に示す通りである。

(1) IL(X)薄膜の成膜条件

ターゲット材	: TiO ₂
基板温度	: 298, 473, 673, 873 K
スパッタガス	: Ar (99.995 %) : 2.0 Pa
成膜時間	: 10 min (IL(298)薄膜の成膜時) : 10 min (IL(473)薄膜の成膜時) : 9 min (IL(673)薄膜の成膜時) : 8 min (IL(873)薄膜の成膜時)

(2) Vis-TiO₂ 薄膜の成膜条件

ターゲット材	: TiO ₂
基板温度	: 873 K
スパッタガス	: Ar (99.995 %) : 2.0 Pa
成膜時間	: 300 min

(3) Pt 薄膜の成膜条件

ターゲット材	: Pt
基板温度	: 298 K
スパッタガス	: Ar (99.995 %) : 1.0 Pa
成膜時間	: 30 min

二槽セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応は、薄膜試料とイオン交換膜により溶液を仕切った二層セルを用いて、水からの水素と酸素の分離生成反応を行った。薄膜試料としては、金属 Ti 板上の一方に Vis-TiO₂ 薄膜を、他方に Pt をマグネトロンスパッタ法で成膜したものを用いた。イオン交換膜としては Aldrich 社製 Nafion 膜を用いた。薄膜試料を左右のセルの間の上部に、Nafion 膜を下部に挟み、TiO₂ 側に 0.5 M NaOH 水溶液 130 ml を、Pt 側に 1.0 M H₂SO₄ 水溶液 130 ml を入れた化学的バイアスの存在下、反応を行った。HF 水溶液による Vis-TiO₂ / IL(X) 薄膜の化学的エッチングは以下のように行った。すなわち、Vis-TiO₂ / IL(X) 薄膜を 0.045 vol% HF 水溶液に 60 分間浸漬後、自然乾燥させることにより、TiO₂ 表面の一部を溶解させる化学的エッチングを行った。作製した試料を HF-Vis-TiO₂ / IL(X) 薄膜と表記した。正孔補足剤であるメタノール添加の効果については、光電気化学的に評価するとともに、二槽セルを用いた水素の分離生成反応を試みた。光電気化学測定は、溶液として 10 vol% メタノールを含む 0.25 M K₂SO₄ 水溶液中で、メタノールを加えない時と同様の方法で行った。二槽セルを用いた水素の分離生成反応は、TiO₂ 側に 1.0 M NaOH + 10 vol% MeOH 水溶液、Pt 側に 0.5 M H₂SO₄ 水溶液を入れ、メタノールを加えない時と同様の方法で行った。

結果と考察

Vis-TiO₂ / IL(X) 薄膜の光触媒活性に対するインナーレイヤー成膜時の基板温度の影響について、電気化学的バイアスをかけたアノード光電流として評価した。

図 1 は、各種 Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 電極について、電極電位が +1.0 V vs SCE の時の光電流値を示す。光源としてはソーラーシミュレータ (100 mW/cm²) を用いた。インナーレイヤー成膜時の基板温度が 298 K、473 K、673 K の時にアノード光電流の値が Vis-TiO₂ / Ti 電極より向上することがわかった。さらに、インナーレイヤー成膜時の基板温度が 473 K の時にアノード光電流値が最も高まることがわかった。以降は Vis-TiO₂ / IL(473) 薄膜について議論する。図 2 は、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の暗電流・光電流のサイクリックボルタモグラムを示す。IL(473) の導入により、あらゆる電極電位においてアノード光電流が向上することがわかった。

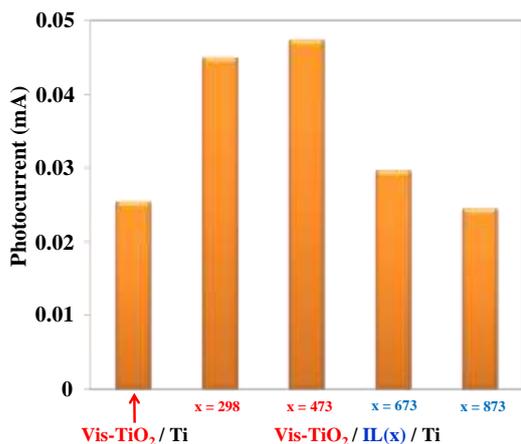


図1. 各種 Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 電極の光電流値
光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)
印加電圧 : +1.0 V vs. SCE

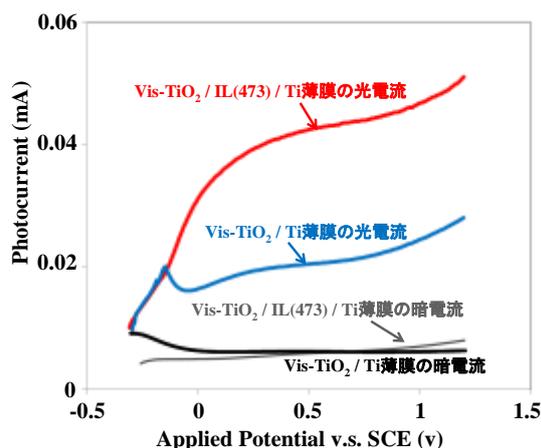


図2. 各種 TiO₂ 薄膜光触媒の電流電位特性
光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)

図3は2槽セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応を行った結果である。この反応においては、Ti 基板の裏側に Pt 助触媒をスパッタリング法により担持させた Vis-TiO₂ / Ti / Pt 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜を用いた。光源としてはソーラーシミュレータ (100 mW/cm²) を用いた。Vis-TiO₂ / Ti / Pt 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜はともに反応時間に比例して、Pt 助触媒側からの水素と TiO₂ 側からの酸素をほぼ 2:1 の化学量論比で生成した。さらに、インナーレイヤーの導入によって、それらの生成量が約 2.1 倍に向上し、(1)式より算出した太陽光変換効率が 0.095 % から 0.196 % に向上した。

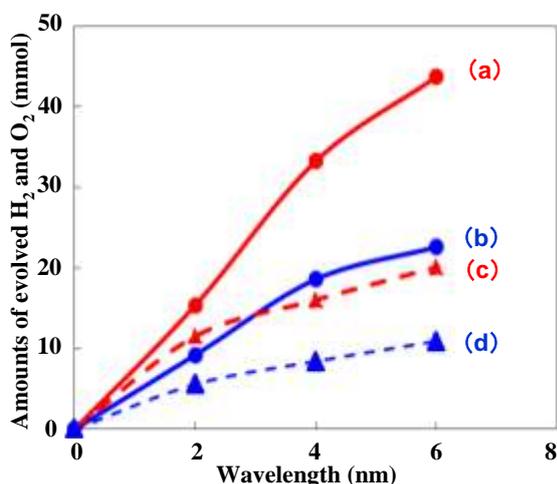


図3. 二層セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応
(a) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt からの水素生成量
(b) Vis-TiO₂ / Ti / Pt からの水素生成量
(c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt からの酸素生成量
(d) Vis-TiO₂ / Ti / Pt からの酸素生成量
光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)

$$\eta(\%) = \frac{j_p(1.23 - |E_{app}|)}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

j_p : 水素生成量から算出した電流密度、 E_{app} : 化学的バイアス (0.826 V)、 I_0 : 照射光の強度 (100 mW/cm²)

図4は、Vis-TiO₂/Ti/Pt 薄膜および Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜の光電流値に及ぼす照射波長の影響を検討したものである。光源としては500 W Xe ランプ(950.1 mW/cm²)を用いた。その結果、Vis-TiO₂/Ti 薄膜より、Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜の方が全波長領域において、より大きな光電流値を示すことがわかった。

360 nm および420 nm の単色光を照射した際の光電変換効率(IPCE)を(2)式により計算した。

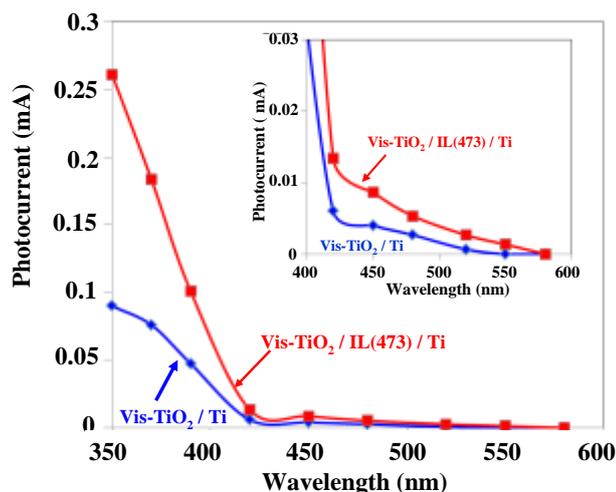


図4. 積層型の Vis-TiO₂ 薄膜光触媒の光電流値の照射波長依存性 (挿入図は可視光領域の光電流値の拡大図)
印加電圧 : +1.0 V vs. SCE
光源 : 500 W Xe lamp

$$IPCE = \frac{1240[eV \cdot nm] \times \text{photocurrent density}[A/cm^2]}{\text{wavelength}[\text{nm}] \times \text{photonflux}[W/cm^2]} \quad (2)$$

これらの結果を表1にまとめた。インナーレイヤーの導入により、360 nm、420 nm の単色光照射下での IPCE が、それぞれ 1.45 倍、1.37 倍に向上することがわかった。

表1. 各種酸化チタン薄膜の見かけの量子収率(IPCE)

Sample	IPCE(%)	
	360nm	420nm
Vis-TiO ₂ /Ti	40.2	4.4
Vis-TiO ₂ /IL(473)/Ti	57.9	6.1

以下、インナーレイヤー導入により、水分解効率が向上した要因を、(1)インナーレイヤー導入による結晶構造の改質、(2)インナーレイヤーの導入による副反応の抑制の観点から考察する。

図5および図6は、各種 IL(X)/Ti 薄膜および Vis-TiO₂/IL(X)/Ti 薄膜の XRD パターンである。Vis-TiO₂ はアナタース相とルチル相が混合した結晶構造を持つが、その混合比はインナーレイヤー成膜時の基板温度により変化することがわかった。図7は(3)式より算出した Vis-TiO₂/IL(X)/Ti 薄膜のアナタース含有率である。

$$\text{アナタース含有率(\%)} = \frac{100}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (3)$$

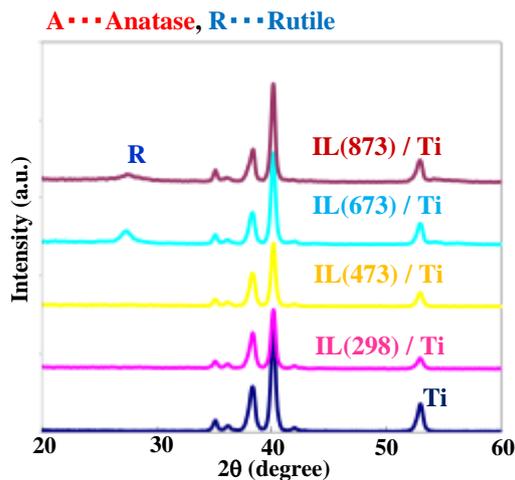


図5. 各種 IL (X) / Ti 薄膜の XRD パターン

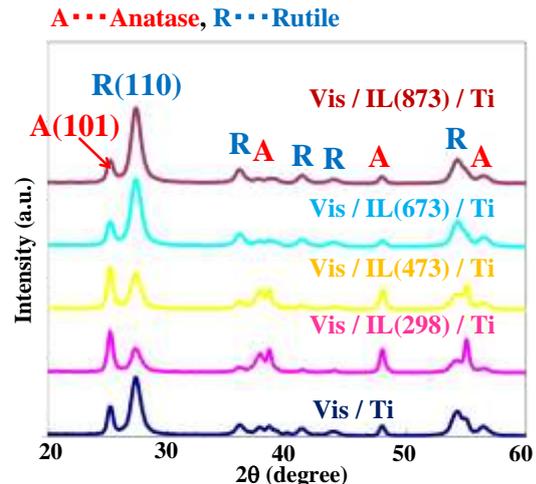


図6. 各種 Vis-TiO₂ / IL (X) / Ti 薄膜の XRD パターン

ここで、 I_R は $2\theta = 27.6^\circ$ のルチル (110) 面のピーク強度、 I_A は $2\theta = 25.4^\circ$ のアナタース (101) 面のピーク強度である。XRD 測定の結果から、インナーレイヤーの結晶構造が、その上に積層した Vis-TiO₂ の結晶構造に影響を及ぼし、特にインナーレイヤーと同じ結晶構造の成長が促されることがわかった。以下に詳細を示す。

IL(673)/Ti 薄膜および IL(873)/Ti 薄膜では、ルチル構造由来のピークが観測された。これらのインナーレイヤーの上に Vis-TiO₂ を積層した Vis-TiO₂ / IL(673) / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(873) / Ti 薄膜では、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜よりもルチル構造由来のピークが大きくなり、アナタース含有率が減少した。インナーレイヤーの導入により結晶性が高くなったことが示唆される。

一方で、IL(298) / Ti 薄膜および IL (473) / Ti 薄膜においては、膜厚が非常に薄いため TiO₂ の結晶構造由来のピークは観測されなかったが、IL(473) / Ti 薄膜についてはアナタースの結晶構造を持つと考えられる。なぜなら、基板温度 298 K で成膜したより膜厚のより厚い薄膜では、アナタース構造由来のピークを観測できるためである。これらのインナーレイヤーの上に Vis-TiO₂ を積層した Vis-TiO₂ / IL(298) / Ti 薄膜や Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜では、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜よりもアナタース構造由来のピークが大きくなり、アナタース含有率が増大した。

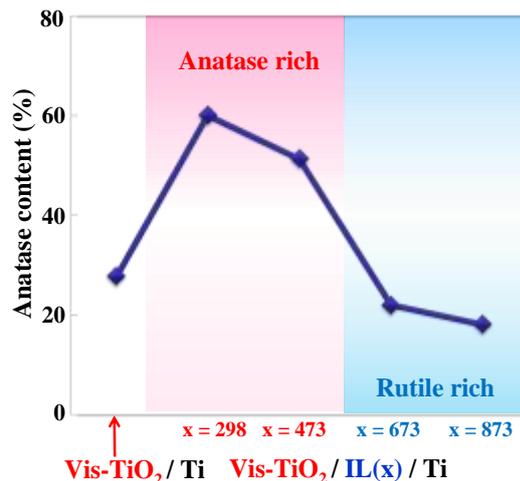


図7. 各種 Vis-TiO₂ / IL (X) / Ti 薄膜のアナタース含有率

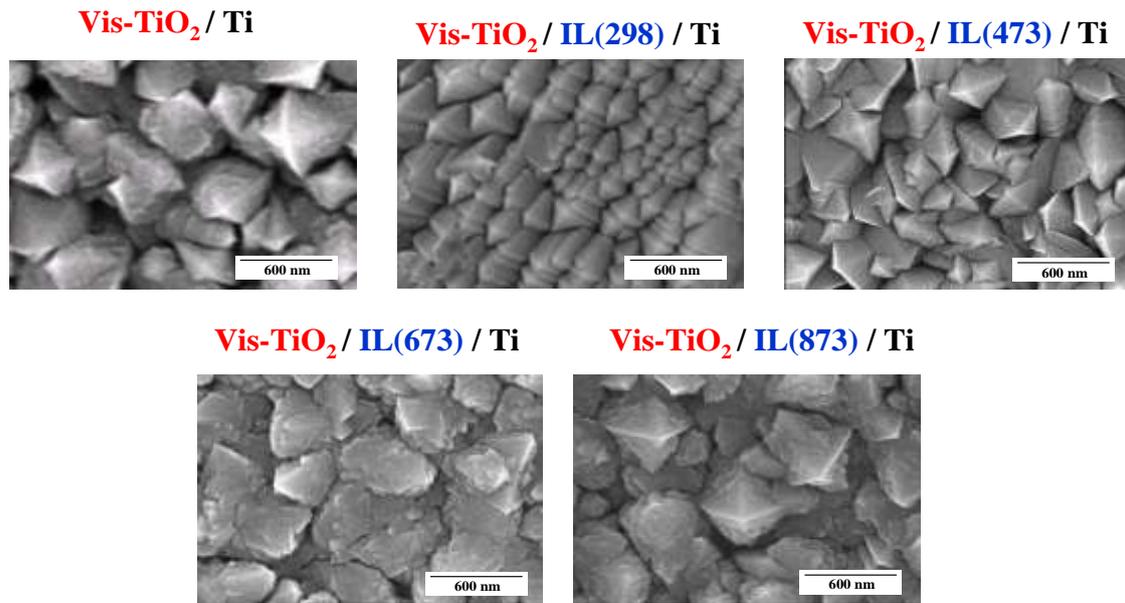


図8. 各種Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜のSEM画像

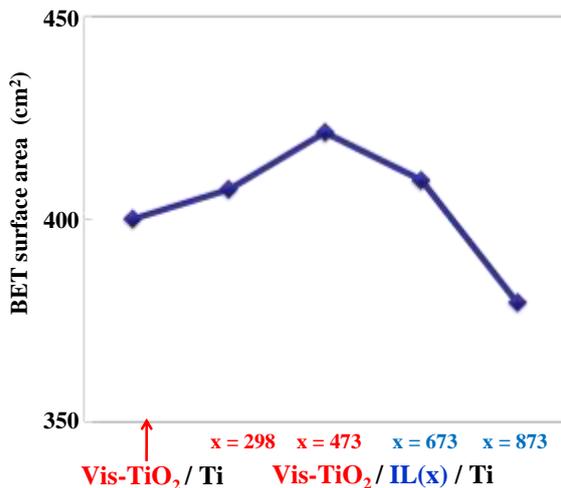


図9. 各種Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜のBET表面積

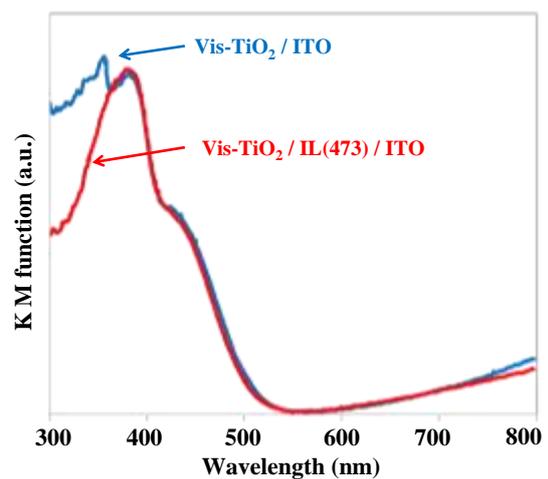


図10. Vis-TiO₂ / ITO 薄膜とVis-TiO₂ / IL(473) / ITO 薄膜のUV-Vis 拡散反射スペクトル

図8は各種 Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜表面の SEM 画像である。アナタース含有率が増大した Vis-TiO₂ / IL(298) / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜では、Vis-TiO₂ の柱状構造を構築する二次粒子径が小さくなることがわかった。一方で、アナタース含有率が減少する Vis-TiO₂ / IL(673) / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(873) / Ti 薄膜では、Vis-TiO₂ の柱状構造を構築する二次粒子径が大きくなることがわかった。図9は各種 Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の BET 表面積測定の結果である。アナタース含有率が増大する Vis-TiO₂ / IL(298) / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜では、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜よりも BET 表面積が大きくなることがわかった。一方で、アナタース含有率が減少する Vis-TiO₂ / IL(673) / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(873) / Ti 薄膜では、BET 表面積が小さくなることがわかった。また、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti において、その表面積が最も大きくなることがわかった。

光電流測定、XRD 測定、SEM 画像、BET 表面積測定の結果を総合すると、以下のような考察が可能である。インナーレイヤー成膜時の基板温度が 298 K および 473 K である時には、インナーレ

ィヤーはそれぞれアモルファス、アナタースの構造を持つので、これらのインナーレイヤーの上に

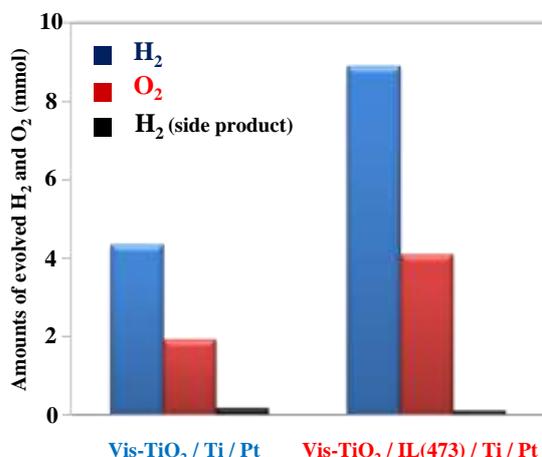


図 1 1. 二層セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応
光源：Solar Simulator (100 mW/cm²)

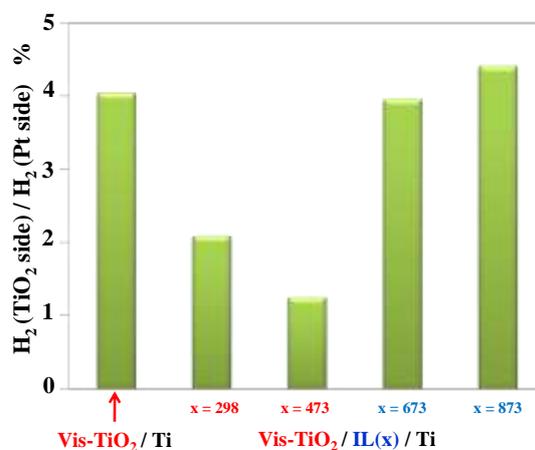


図 1 2. 副反応として TiO₂ 側から生じる水素の割合

Vis-TiO₂ を積層するとアナタース相の成長が促され、Vis-TiO₂ の柱状構造を構築する二次粒子径が低下するとともに表面積が増加し、結果として高い光触媒活性を示したと考えられる。一方で、インナーレイヤー成膜時の基板温度が 673 K および 873 K である時には、インナーレイヤーはルチル構造を持ち、これらのインナーレイヤーの上に Vis-TiO₂ を積層するとルチルの結晶成長が促されることによって結晶性が高くなるものの、Vis-TiO₂ の柱状構造を構築する二次粒子径が増大するとともに表面積が低下し、結果として光電流値の有意な向上には至らなかったと考えられる。

図 10 は Vis-TiO₂ / IL(298) / ITO 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / ITO 薄膜の UV-Vis 拡散反射スペクトルである。インナーレイヤー導入後も Vis-TiO₂ 薄膜の吸収端は変化しないことが確認できた。Vis-TiO₂ の可視光応答性の起源は、薄膜内部において酸素濃度が化学量論的組成より小さくなることに基づくが、インナーレイヤー導入によって結晶構造が変化しても、同様の薄膜組成を維持していると考えられる。つまり、一般に高活性であると言われるアナタース構造を保持しながら、可視光応答性を併せ持つ TiO₂ 薄膜の調製に成功したと言える。以前に、Vis-TiO₂ 薄膜を成膜後に種々の焼成を行っても、その結晶構造はほとんど変化しないことを見いだしているが、マグネトロンスパッタ法で成膜する薄膜については、成膜後の焼成などの処理を行うよりも、成膜前にインナーレイヤーを導入するなどの処理を行うことによって、結晶構造が自在にコントロール出来ることがわかった。マグネトロンスパッタ法を用いた今後の新材料の開発への応用が期待できる。

図 11 は二槽セルを用いて水分解反応を行った際に、Pt 側から生じる水素、TiO₂ 側から生じる酸素、さらに TiO₂ 側から副生成物として生じる水素の 1 時間あたりの生成量を示す。副反応として TiO₂ 側から生じる水素の生成量は Pt 側から生じる水素の生成量に比べて十分小さいこと、Pt 側からは副生成物の生成が検出されなかったことから、かなり高い精度で水素と酸素の分離生成が起こったことが示唆される。さらに、インナーレイヤーの導入によって主反応による生成物の生成量が増大するにも関わらず、副反応として TiO₂ 側から生じる水素の生成量が減少することがわかった。イ

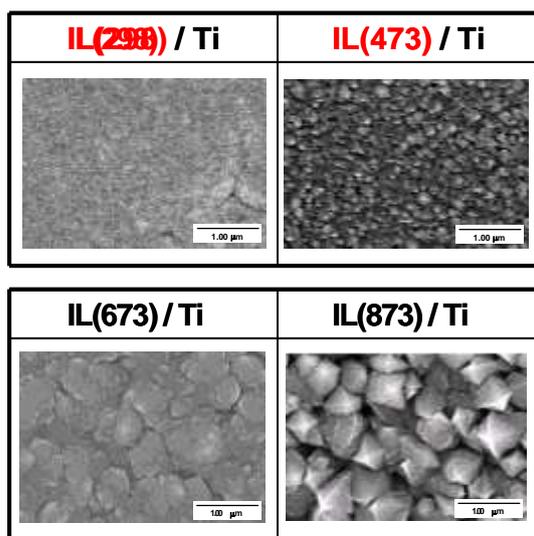


図 1 3. 各種 IL (X) / Ti 薄膜の SEM 画像

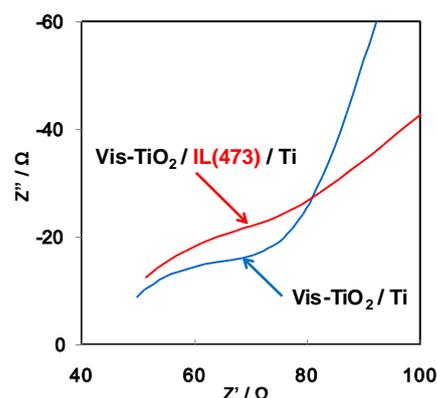


図 1 4. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜と Vis-TiO₂ / IL (473) / Ti 薄膜の Cole-Cole plot
 電解液 : 0.5 M LiI, 0.025 M I₂ in CH₃CN
 測定面積 : 0.2 cm²

インナーレイヤーが副反応の抑制の働きをしたことが示唆される。図 12 は副反応として TiO₂ 側から生じる水素の生成量の主反応として Pt 側から生じる水素の生成量に対する割合を示したものである。副生成物の生成反応の抑制はインナーレイヤー成膜時の基板温度が 298 K、473 K の時のみに見られ、インナーレイヤー成膜時の基板温度が 673 K、873 K の時には見られないことがわかった。インナーレイヤーの成膜時の基板温度によって、副反応抑制の効果に違いが現れることがわかった。以下、その理由について考察する。図 13 は各種 IL(X) / Ti 薄膜表面の SEM 画像である。IL(298)および IL(473)は、Vis-TiO₂ よりも緻密な構造を持つことがわかった。一方、IL(673)および IL(873)においては、上記 IL(298)および IL(473)ほどの緻密性は持たないことがわかった。図 14 は Vis-TiO₂ / IL(298) / ITO 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / ITO 薄膜のインピーダンス測定によって得られた Cole-Cole plot である。高周波数領域における半円の半径からは、基板から電解液への電荷移動抵抗について議論出来る。インナーレイヤーの導入後には Cole-Cole plot の高周波領域の半円の半径がより大きくなったことから、インナーレイヤーの導入により基板から電解液への電荷移動抵抗が大きくなることがわかった。水分解反応における副反応の生成量、インナーレイヤー表面の SEM 画像、インピーダンス測定の結果を総合すると、以下のような考察が出来る。つまり、緻密な構造を持つ IL(298)および IL(473)は Ti 基板表面を被覆することによって、基板から溶液への電荷移動を抑制し、基板表面における副反応を抑制したと考えられる。この副反応の抑制の効果は、水からの水素と酸素の分離性反応の活性向上に貢献していると言える。実際、図 15 で示した通り、TiO₂ 側での電子の漏洩による還元反応の抑制により、より多くの電子を Pt 側での水素生成反応に利用することが出来ると考えられる。しかしながらこの副反応抑制が水の分解反応効率に及ぼす影響は、先に述べた結晶構造の改質の効果に比べると十分に小さいと考えられる。実際、図 12 に示すように、副生成物の正生成物に対する割合は 1 ~ 4 % 程度である。

次に、インナーレイヤー導入後の Vis-TiO₂ 薄膜に対する HF 処理の影響について詳細な検討を行った。Vis-TiO₂ 薄膜を 0.045 vol% HF 水溶液に 60 分間浸漬させることによって 化学的エッチングを

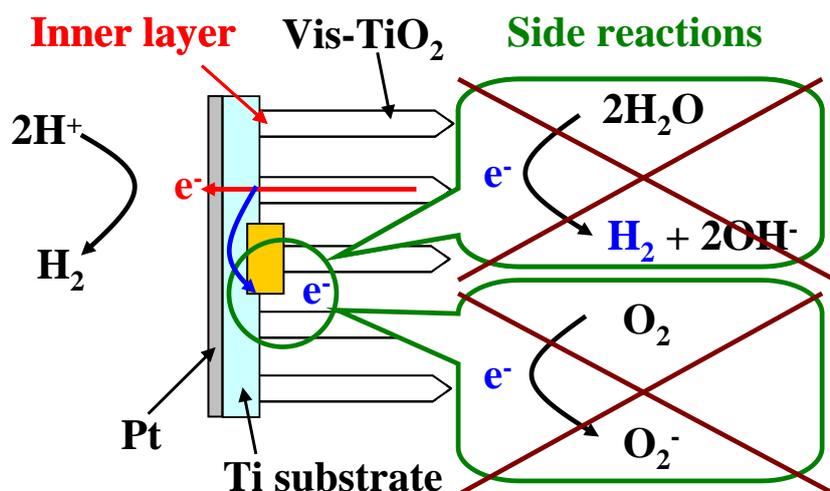


図 15. Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti / Pt 薄膜による水分解反応の模式図

行った。HF 水溶液にはルチル構造よりもアナタース構造の方が溶解しやすいことが報告されている。従って、インナーレイヤーの導入よりアナタース含有率を増大させた Vis-TiO₂ / IL(473) 薄膜においては、Vis-TiO₂ 薄膜よりも顕著に HF 処理の効果が現れることが期待できる。以下、Vis-TiO₂ 薄膜、Vis-TiO₂ / IL(473) 薄膜に対して HF 処理したサンプルを、HF-Vis-TiO₂ 薄膜、HF-Vis-TiO₂ / IL(473) 薄膜とそれぞれ表記する。図 16 は、電極電位が +1.0 V vs SCE の時の光電流値を示す。光源としてソーラーシミュレータ (100 mW/cm²) を用いた。Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜に HF 処理を行うと、ともに光電流値が向上した。さらに、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜に対して HF 処理を行った方が Vis-TiO₂ / Ti 薄膜に HF 処理を行うよりも、より顕著に光電流値が向上することがわかった。図 17 は、2 槽セルを用いて水からの水素と酸素の分離生成反応を行った結果である。この反応においては、Ti 基板の反対側に Pt 助触媒をスパッタリング法により担持させた Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜および HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜を用いた。光源としてはソーラーシミュレータ (100 mW/cm²) を用いた。Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜および HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜はともに反応時間に比例して、Pt 助触媒側からの水素と TiO₂ 側からの酸素を生成した。さらに、HF 処理を行うことによって、これらの生成量が増大し、(1) 式より算出される太陽光変換効率が 0.29% に向上することがわかった。しかしながら、HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜においては酸素の生成量が化学量論比よりも少なくなり、代わりに副生成物として TiO₂ 側から生じる水素の生成量が増大した。詳細は後述するが、HF 処理により Vis-TiO₂ を構成する柱状構造間の空隙の広がることによって、電解液が薄膜内部に侵入しやすくなり、結果として Ti 基板表面での副反応が促進されたからであると考えられる。図 18 は、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の HF 処理前後の光電流値に及ぼす照射波長の影響を検討したものである。その結果、HF 処理により全波長領域において光電流値が向上することがわかった。

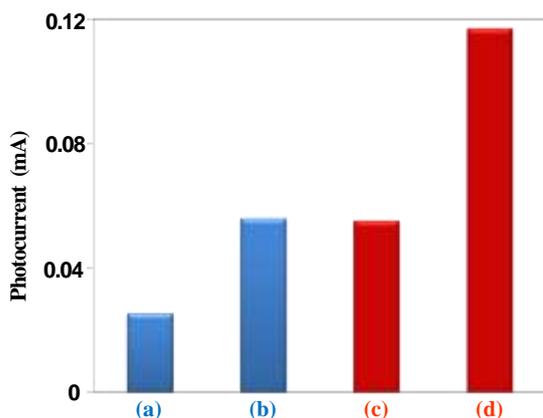


図 16. 各種 Vis-TiO₂ / IL(∞) / Ti 電極の光電流値
 光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)
 印加電圧 : +1.0 V vs. SCE
 (a) Vis-TiO₂ / Ti
 (b) HF-Vis-TiO₂ / Ti
 (c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti
 (d) HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

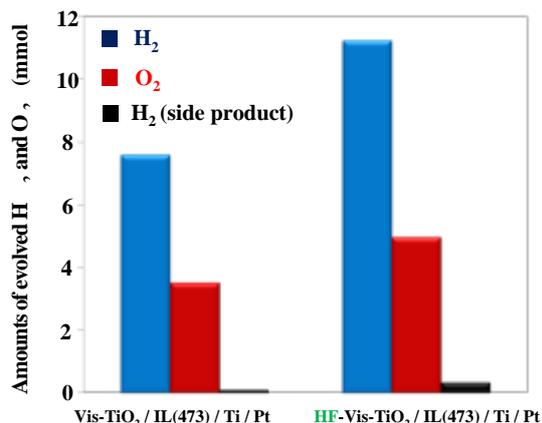


図 17. 二層セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応
 光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)

表 2 に 360 nm と 420 nm の波長の単色光を照射した際の光電変換効率(IPCE)を示した。HF 処理によって 360 nm の単色光の ICPE の値が 57.9 % から 87.8 % に、420 nm の単色光の ICPE の値が 6.1 % から 8.2 % にそれぞれ向上することがわかった。図 19 は Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の HF 処理前後の XRD パターンである。さらに、図 20 は (3)式より算出したアナタース含有率である。Vis-TiO₂ / Ti 薄膜におい

ては HF 処理後に僅かにアナタース含有率が增大した。Vis-TiO₂ / Ti 薄膜の表面のほとんどはルチル構造によって構成されるので、アナタース相よりもルチル相が優先的に溶解したことが、HF 処理後にアナタース含有率が僅かに減少した原因であると考えられる。一方で、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜においては、HF 処理後に大幅にアナタース含有率が減少した。HF 処理においては、ルチル相よりもアナタース相の方が溶解しやすいので、インナーレイヤー導入によりアナタース含有率を増大させた Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜においては HF 処理後に大幅にアナタース含有率が減少したものと考えられる。

図 21 は Mott-Schottky プロットを測定した結果を示す。(4)式より Mott-Schottky 直線の傾きが小さくなることはドナー濃度の向上を意味する。Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜について、ともに HF 処理後に Mott-Schottky 直線の傾きが小さくなることがわかったが、この直線の傾きの低下は Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜において、より顕著に見られることがわかった。この結果

表 2. 各種酸化チタン薄膜の見かけの量子収率(IPCE)

Sample	IPCE(%)	
	360 nm	420 nm
Vis-TiO ₂ / Ti	40.2	4.5
HF-Vis-TiO ₂ / Ti	62.6	6.7
Vis-TiO ₂ / IL(473) / Ti	57.9	6.1
HF-Vis-TiO ₂ / IL(473) / Ti	87.8	8.2

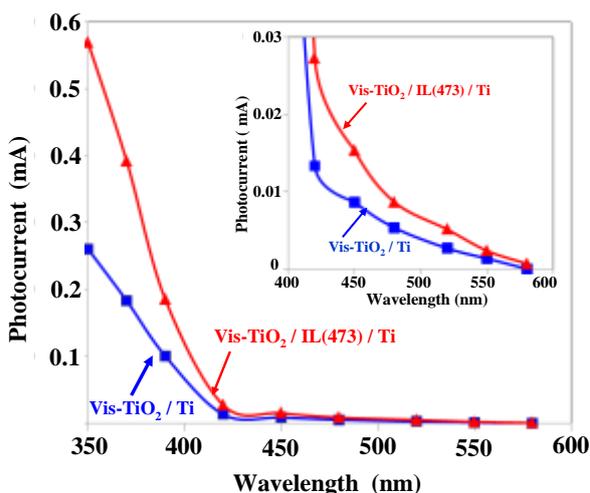


図 18. 積層型の HF-Vis-TiO₂ 薄膜光触媒の光電流値の照射波長依存性 (挿入図は可視光領域の光電流値の拡大図) 印加電圧 : +1.0 V vs. SCE 光源 : 500 W Xe lamp

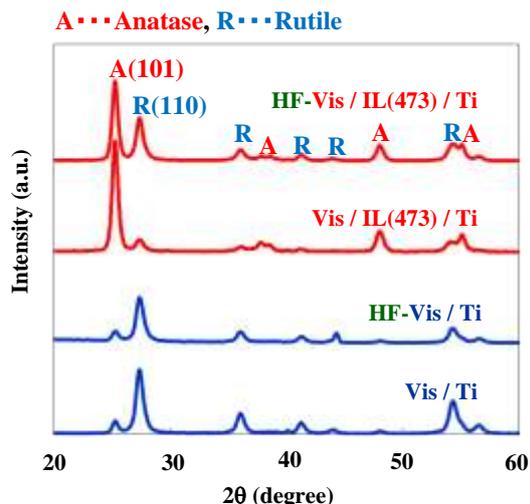


図 19. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後の XRD パターン

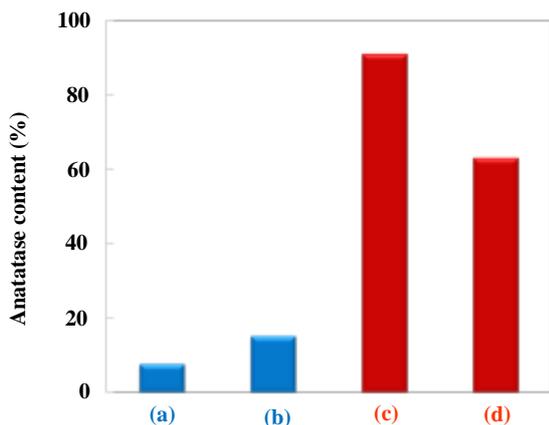


図 20. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後のアナターズ含有率 (a) Vis-TiO₂ / Ti (b) HF-Vis-TiO₂ / Ti (c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti (d) HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

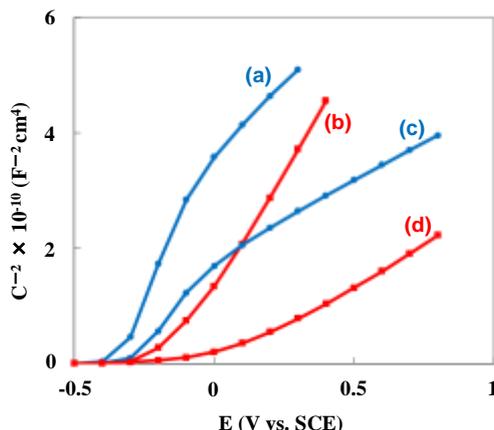


図 21. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後の Mott-Schottky プロット 周波数 : 1000 Hz (a) Vis-TiO₂ / Ti (b) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti (c) HF-Vis-TiO₂ / Ti (d) HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

は、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の方がより顕著に HF 溶液への溶解が起こり、より顕著にドナー濃度が向上したことを示唆する。図 22 は、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の HF 処理前後の SEM 画像および BET 表面積測定の結果である。HF 処理により柱状構造が崩れるとともに、柱状構造間の空隙が広がり、BET 表面積が大きくなることがわかった。さらに Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜において、Vis-TiO₂ / Ti 薄膜よりも顕著に柱状構造間の空隙が広がることがわかった。これが、水分解反応において酸素の生成量が化学量論よりも少なくなり、代わりに TiO₂ 側から生じる副生成物としての水素の生成量が増大した原因であると考えられる。つまり、HF 処理により Vis-TiO₂

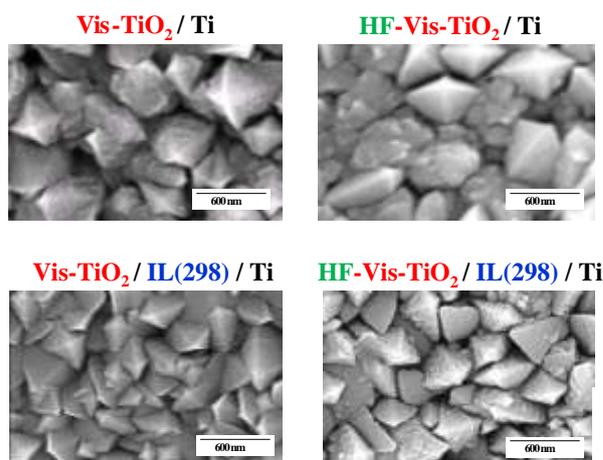


図 2 2. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後の SEM 画像

の柱状構造間の空隙が広がることによって、薄膜内部に溶液が侵入し、それが基板表面に達することによって、Ti 基板表面での副反応が促進されたのだと考えられる。図 23 は Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の HF 処理前後のインピーダンス測定によって得られた Cole-Cole plot を示す。図 24 はそこから算出した基板から電解液への電荷移動抵抗値を示したものである。両者の電荷移動抵抗値は HF 処理後に低下したが、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti 薄膜の方がその低下が著しかった。この結果は、HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti / Pt 薄膜では Vis-TiO₂ 薄膜の柱状の粒子間の空隙の広がりにより、水分解反応での副反応が生じやすくなったという上記の考察と矛盾しない。

次に、メタノールを含む水溶液からの水素の分離生成反応について検討した。メタノールの酸化還元電位は水よりも負に位置するので、光生成した正孔が水よりも効率よく消費される。従って、メタノールの添加により活性が向上するならば、TiO₂ 表面への助触媒の担持によって活性が向上する余地があることを示唆する。図 25 および図 26 は、Vis-TiO₂ / Ti、Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti、HF-Vis-TiO₂ / Ti、および HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti のアノード光電流を、メタノールを含まない 0.25 M K₂SO₄ 水溶液中と、10 vol% メタノールを含む 0.25 M K₂SO₄ 水溶液中で、それぞれ測定した結果を比較したものである。

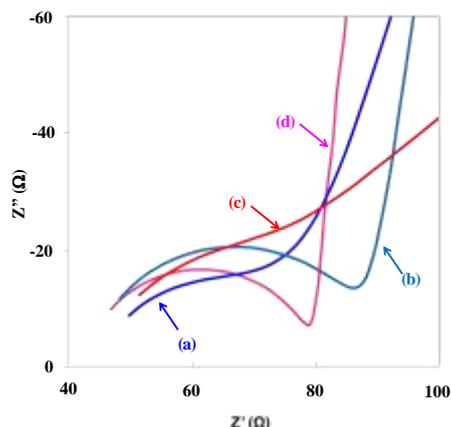


図 2 3. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後の Cole-Cole plot
電解液 : 0.5 M LiI, 0.025 M I₂ in CH₃CN
測定面積 : 0.2 cm²

- (a) Vis-TiO₂ / Ti (b) HF-Vis-TiO₂ / Ti
(c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti
(d) HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

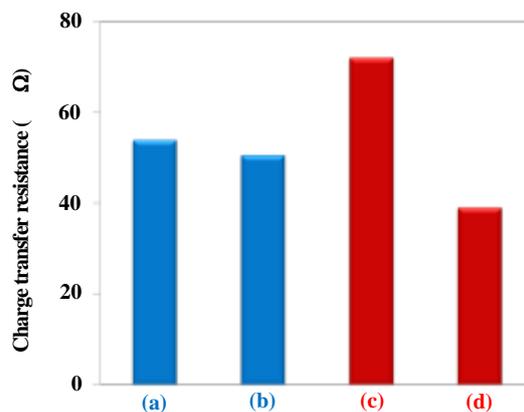


図 2 4. Vis-TiO₂ / Ti 薄膜および Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 薄膜の HF エッチング前後の電荷移動抵抗
電解液 : 0.5 M LiI, 0.025 M I₂ in CH₃CN
測定面積 : 0.2 cm²

- (a) Vis-TiO₂ / Ti
(b) HF-Vis-TiO₂ / Ti
(c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti
(d) HF-Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

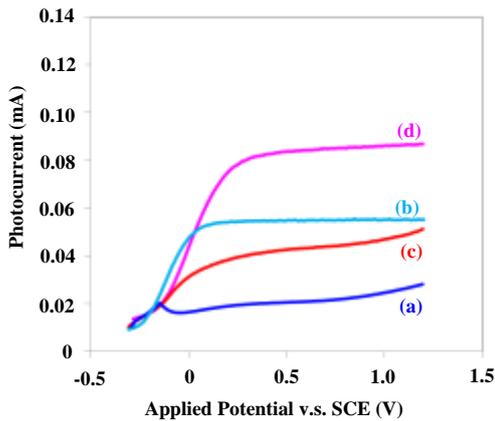


図 25. Vis-TiO₂/Ti 薄膜および Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜へのアノード光電流値へのメタノールの添加の効身
 (a) Vis-TiO₂/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq)
 (b) Vis-TiO₂/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq +10 vol% MeOH)
 (c) Vis-TiO₂/IL(473)/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq)
 (d) Vis-TiO₂/IL(473)/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq +10 vol% MeOH)

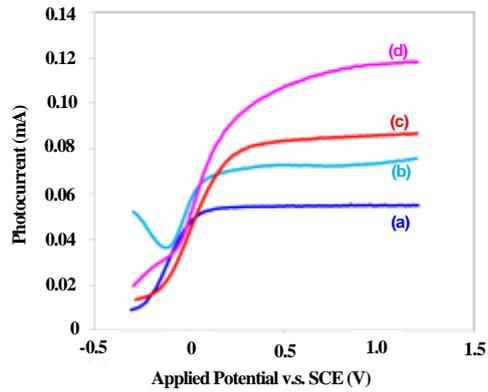


図 26. HF-Vis-TiO₂/Ti 薄膜および HF-Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜へのアノード光電流値へのメタノールの添加の効果
 (a) HF-Vis-TiO₂/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq)
 (b) HF-Vis-TiO₂/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq +10 vol% MeOH)
 (c) HF-Vis-TiO₂/IL(473)/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq)
 (d) HF-Vis-TiO₂/IL(473)/Ti (電解液: 0.25 M K₂SO₄ aq +10 vol% MeOH)

光源としてソーラーシミュレータ(100 mW/cm²)を用いた。いずれの薄膜においても、メタノールを添加することによりアノード光電流が向上することが確認できた。図 27 は Vis-TiO₂/IL(473)/Ti/Pt 薄膜を用いた水からの水素の分離生成反応について 10 vol%のメタノール添加を影響を示したものである。光源としてソーラーシミュレータ(100 mW/cm²)を用いた。メタノールの添加により水素の生成量が大きく増大することが確認できた。また、(1)式に従って水素生成量から算出した太陽光変換効率が 0.36% に達することがわかった。

以上の結果より、インナーレイヤー導入後に HF 処理を行った薄膜においても、Vis-TiO₂ 表面での水の酸化反応においては改善の余地が残されていることが確認できた。そこで、種々の方法での Ru 系および Ir 系助触媒の担持を試みた。しかしながら、Vis-TiO₂ への有効な助触媒は未だ発見されていない。これらは、今後検討されるべき課題である。

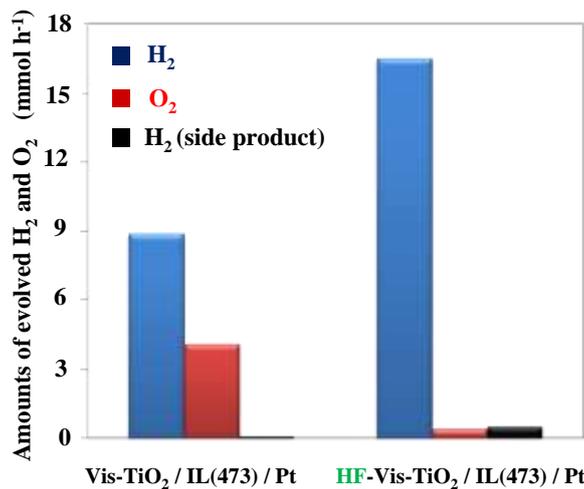


図 27. 二層セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応
 光源: Solar Simulator (100 mW/cm²)

結論

マグネトロンスパッタ法で作製した緻密な表面構造を持つインナーレイヤーと、可視光領域の光を光触媒反応に利用することが出来る Vis-TiO₂ 薄膜とを積層させた、積層型の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒を作製した。インナーレイヤーの導入により、Vis-TiO₂ 薄膜の可視光応答性を維持しながら、ソーラーシミュレータによる白色光照射下での水分解活性を向上させることに成功した。さらに、これらの活性はインナーレイヤー成膜時の基板温度に依存し、インナーレイヤー成膜時の基板温度が 473 K の時に最大となることを見出した。

活性向上の第一の要因は、インナーレイヤー導入による Vis-TiO₂ 薄膜の結晶構造の改質である。473 K の基板温度で成膜したインナーレイヤーはアナタース構造を有するため、その上に積層する Vis-TiO₂ ではアナタース相の結晶成長が促される。これに伴い、Vis-TiO₂ を形成する TiO₂ 結晶の二次粒子径が減少するとともに、薄膜の表面積が増大し、結果として水分解活性が向上したと考えられる。活性向上の第二の要因は、インナーレイヤーの導入による副反応の抑制であると考えられる。Vis-TiO₂ は特異的な柱状構造を持ち、薄膜を形成する柱状の粒子間に空隙を持つ。この空隙に電解液が浸入し基板表面で副反応が生じることが、活性低下の原因として問題視されていた。しかし、緻密な構造を持つインナーレイヤーで基板表面を被覆することにより、副反応が抑制され、結果として水分解反応の活性が向上したものと考えられる。

さらなる活性向上を目的として Vis-TiO₂ に HF 処理を行った。HF 処理は、酸化チタン表面の一部を溶解させ、その表面積とドナー濃度を高められる手法として知られている。インナーレイヤーの有無を問わず、HF 処理により、その水分解活性が高まった。さらに、積層後の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒において、HF 処理による活性向上がより顕著に見られることがわかった。HF 処理においては、ルチル相よりもアナタース相が選択的に溶解される。このため、インナーレイヤーの導入によりアナタース含有率が高くなる積層型の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒において、酸化チタン表面の溶解がより効率よく進行し、活性向上の度合も顕著になったものと考えられる。さらに、酸化チタン薄膜の活性向上の試みとして、正孔捕捉剤であるメタノール存在下での水分解反応を試みた。積層後に HF 処理を行った Vis-TiO₂ 薄膜において、メタノールの添加による H₂ 生成速度の向上が見られた。適切な助触媒を担持させるなどの方法により、水からの水素と酸素の分離生成反応の効率が向上する余地が残されていることが確認された。IrO₂ や RuO₂ など、水の酸化を触媒する助触媒を探索することが、今後検討されるべき課題である。

研究発表等

1. 安保重一 (2008) 「高機能な酸化チタン光触媒による環境浄化とクリーンエネルギー創製」, 第 143 回フィルター研究会 (大阪)
2. 松岡雅也, 竹内雅人, 安保重一 (2008) 「マグネトロンスパッタ法により調製した可視光応答型酸化チタン薄膜による光エネルギー変換」, 表面技術 118 回講演大会 (大阪)
3. 松岡雅也, 福本章平, 飯屋谷和志, 北野政明, 竹内雅人, 安保重一 (2008) 「マグネトロンスパッタ法により成膜した可視光応答型酸化チタン薄膜の光触媒活性に及ぼす HF 処理の影響」, 第 27 回固体・表面光化学討論会 (徳島), 79-80
4. 戸出良平, 竹内雅人, 松岡雅也, 安保重一 (2009) 「積層型の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒を用いた水の分解反応」, 日本化学会第 89 回春季年会 (東京), 2PB-061
5. S. Fukumoto, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo (2009), Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Alcohol as Model Compounds of Biomass Using Visible Light-responsive TiO₂ Thin Films, Catal. Lett., 127, 39-43.
6. R. Tode, A. Ebrahimi, S. Fukumoto, K. Iyatani, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo (2010). 「Photocatalytic Decomposition of Water on Double-Layered Visible Light-Responsive TiO₂ Thin Films Prepared by a Magnetron Sputtering Deposition Method」 Catal. Lett., 135, 10-15.
7. M. Takeuchi, S. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo (2009). 「Preparation of the visible light responsive TiO₂ thin film photocatalysts by the RF magnetron sputtering deposition method」 Res. Chem. Intermed., 35, 973-983.
8. M. Matsuoka, A. Ebrahimi, M. Nakagawa, T.H. Kim, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Anpo (2009). 「Separate Evolution of H₂ and O₂ from H₂O on Visible Light-responsive TiO₂ thin Film Photocatalysts Prepared by an RF Magnetron Sputtering Method」 Res. Chem. Intermed., 35, 997-1004.
9. C.W Huang, C-H Liaoa, J.C.S. Wua, Y-C Liub, C-L Changb, C-H Wub, M Anpo, M Matsuoka, M Takeuchi (2010). 「Hydrogen Generation from Photocatalytic Water Splitting over TiO₂ Thin film prepared by electron beam-induced deposition」 Int. J. Hydrogen Energy, 35, 12005-12010.
10. PF Ji, M Takeuchi, T-M Cuong, JL Zhang, M Matsuoka, M Anpo (2010). 「Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts」 Res. Chem. Intermed., 36, 327-347.

11. T-H Kim, M Matsuoka, M Kitano, T Kamegawa, Y Itoh, M Takeuchi, M Anpo (2010).
「Photocatalytic activity of visible light-responsive TiO₂ thin films deposited on various anodized Ti-metal substrates by a RF magnetron sputtering method」 Res. Chem. Intermed., 36, 319-326.