

称号及び氏名 博士（工学） 北野 政明

学位授与の日付 平成18年3月31日

論文名 「Preparation TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts by an RF Magnetron Sputtering Deposition Method and their Photocatalytic Reactivity for the Decomposition of Water (RF マグネトロンスパッタ法による酸化チタン薄膜光触媒の創製と水分解反応における光触媒活性に関する研究)」

論文審査委員 主査 安保 正一  
副査 井上 博史  
副査 辰巳砂 昌弘

#### 論文要旨

環境に優しいクリーンで持続可能なエネルギー源として太陽光エネルギーの有効利用が求められている。太陽光を用いて水を水素と酸素に分解する光触媒反応は太陽光エネルギーを化学的エネルギーに変換貯蓄できる最も注目すべき反応である。近年、紫外～可視光照射下で水を分解できる光触媒の開発がなされているが、ほとんどは粉末状光触媒が用いられている。

粉末状光触媒では、1つの微粒子表面で電子と正孔が生成し、そのため再結合が起こりやすく、また酸化と還元反応が同時に同一表面上で進行するため、水の分解反応では生成した水素と酸素の逆反応が起こり水が再生して、結果としての水の分解の効率が低くなり、高効率で水を分解することが難しい。また、生成した水素と酸素が混合気体として生成するため、分離しないと利用できない点も問題となる。

さらに、光触媒の実用化には、低コストで化学的に安定な環境に調和した光触媒の開発が重要となる。これらの観点から、酸化チタンは注目できる材料であるが、太陽光エネルギーの大部分を占める可視光を有効利用できないという問題点がある。

本研究では、これら困難な背景を踏まえ、これを克服する目的で、イオン工学的成膜法の一つである RF マグネトロンスパッタ法を用いて成膜条件の最適化を図ることで可視光領域の光を吸収し高効率に稼働する薄膜状の酸化チタン光触媒の開発を試みるとともに、それらと太陽光により水を水素と酸素に分離して完全分解する研究を行った。特に、可視光応答型の酸化チタン薄膜光触媒の成膜条件を検討するとともに、それを光触媒として水の完全分解反応を行い、水素と酸素を分離して発生することを試みた。さらには、各種分光学的手法を用いて、原子・分子レベルのキャラクタリゼーションを行うことで、可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒の光触媒反応性や光誘起電気化学特性を明らかにす

るとともに、可視光応答性発現機構を解明することを試みた。本論文は、それらの結果をまとめたもので、6章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、RF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薄膜を創製し、可視光照射下での水の水素と酸素への完全分解反応について検討するとともに、可視光応答性の発現機構について、各種分子光法で得た結果に基づいて考察した。

RFマグネトロンスパッタ法を用い、酸化チタンターゲットをArガスのみでスパッタリングすると、基板温度の上昇に伴い酸化チタン薄膜の可視光吸収が増大することがわかった。成膜時のArガス圧やターゲット-基板間距離を変化させることで、スパッタ粒子の運動エネルギーが変化し、成膜される酸化チタン薄膜の結晶性、表面構造、可視光応答性に影響を与えることを明らかにした。このように作製した可視光応答型酸化チタン薄膜は、可視光照射下でメタノール水溶液から水素生成反応および硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に高い反応性を示すことがわかり、可視光照射下で水を完全に水素と酸素に分解できるポテンシャルを有していることを明らかにした。

視光応答型酸化チタン薄膜は、薄膜表面から内部にかけてO/Ti比が傾斜的に減少した組成を有しており、このような傾斜組成を有する異方性構造が可視光応答性に寄与していることを明らかにした。また、表面の化学量論的な酸化チタン層が、薄膜内部の異方性構造を保護する役割をなしていることも明らかにした。

第3章では、RFマグネトロンスパッタ法を用い、導電性基板上に酸化チタン薄膜を作製し、その光電気化学特性及び光電池特性を調べるとともに、太陽光照射下での水の分解による水素と酸素の分離生成反応について検討した結果について述べた。

導電性基板上に可視光応答型酸化チタン薄膜を作製し、光電気化学特性を調べた。可視光応答型酸化チタン薄膜は、500nm付近の可視光照射下でも光電流応答性を示すことを見いだした。バンドギャップエネルギーは約2.5eVであり、フラットバンド位置の測定の結果、伝導帯および価電子帯位置が可視光照射下で水を水素と酸素に完全に分解できる化学ポテンシャルを有していることを明らかにした。可視光応答型酸化チタン薄膜を金属Ti板上に作製し、基板裏側に白金を担持した光触媒素子を用い、可視光および太陽光照射下でpHの異なる2つの水槽から、水を分解してそれぞれ水素と酸素を分離して生成できることを見いだした。また、Arと少量のO<sub>2</sub>を共存させたガス雰囲気中で導電性ガラス基板上に酸化チタン薄膜を成膜すると、紫外光および可視光両照射下で最も高い光電池特性を示し、薄膜状光電池としての応用が期待できる酸化チタン薄膜が成膜できることを明らかにした。

第4章では、RFマグネトロンスパッタ法を用い、成膜ガス雰囲気に窒素を導入し作製した窒素ドーピング型酸化チタン薄膜の光触媒活性および光電気化学特性について検討した結果について述べた。

窒素ドーピング型酸化チタン薄膜は、RFマグネトロンスパッタにより基板温度を

873Kに設定し、Ar/N<sub>2</sub>ガス雰囲気中、TiO<sub>2</sub>をターゲットとして用いて成膜することで創製した。UV-Vis吸収スペクトル測定の結果から、窒素ドーパ量の増加に伴い、吸収端が550nm付近まで大きくシフトすることを見いだした。また、XRD測定から、窒素ドーパ型酸化チタン薄膜はアナターズ結晶構造を有し、窒素ドーパ量の増加とともにピーク位置が低角度側にシフトすることがわかった。窒素ドーパ型酸化チタン薄膜に白金を担持した薄膜光触媒素子は、可視光照射下(λ ≥ 450nm)で水溶液中の2-プロパノールをCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに光触媒的に完全酸化分解する反応性を有することがわかった。窒素ドーパ型酸化チタン薄膜を電極とする光電気化学特性について検討した結果、550nmの光照射下においてもアノード光電流が観測でき、そのアクションスペクトルはUV-Vis吸収スペクトルとよく一致し、光電流がバンドギャップ励起に起因することを示した。XPSの結果も考慮すると、これらの結果は、ドーパした窒素が酸化チタンの格子酸素と置換することで酸化チタンの電子構造に摂動が生じバンドギャップが小さくなり可視光応答性が発現していることを示した。窒素ドーパ型酸化チタン薄膜を大気中で焼成すると、焼成前の窒素ドーパ型酸化チタン薄膜に見られる500~800nmのTi<sup>3+</sup>の不純物準位に基づく吸収が、焼成温度の上昇とともに減少し、光電流値が向上することも明らかにした。

第5章では、高表面積で光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を作製する目的で、酸化チタン薄膜に種々の表面処理を施し、表面構造の変化と光触媒活性との相関について検討した結果について述べた。

金属Ti板を600°Cで焼成すると、平滑な表面を持つ酸化チタン薄膜が作製できるが、これを10M NaOH水溶液中に入れ、393Kで水熱処理すると、ナノワイヤー構造を有する酸化チタン薄膜が作製できることを見いだした。元の酸化チタン薄膜と比べ、表面積は15倍に、水分解によるアノード光電流値も大幅に向上することを見いだした。また、ナノワイヤー酸化チタン薄膜を光触媒として水からの水素と酸素の分離生成反応を行うと、元の酸化チタン薄膜よりも高い光触媒活性を示すことを見いだした。

さらに、可視光応答型酸化チタン薄膜の光触媒活性のさらなる向上のために、HF水溶液による表面エッチング処理を施した。この処理により、紫外光と可視光と可視光両照射下において、可視光応答型酸化チタン薄膜の光電流特性が大幅に向上することを見いだした。SEM像観察等の結果から、エッチング処理後の薄膜は、表面のラフネス性が高くなり柱上結晶の隙間も大きくなっていることがわかった。これらの結果から、エッチング処理後の可視光応答型酸化チタン薄膜では、光照射によって生じる電子と正孔の移動距離は短くなり、その結果、再結合効率も低くなり光触媒活性の向上が起こることを明らかにした。実際、水の分解による水素と酸素の分離生成反応において可視光応答型酸化チタン薄膜の光触媒活性は、エッチング処理によって著しく向上することを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、RFマグネトロンスパッタ法を用い、可視光応答TiO<sub>2</sub>薄膜光触媒の開発を試みるとともに、それらと太陽光により水を水素と酸素に完全分解し、分離して発生させる研究を行っている。さらには、可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒反応性や光誘起電気化学特性を明らかにするとともに、可視光応答性発現の機構を解明することを目的として行った研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) RFマグネトロンスパッタ法を用い、TiO<sub>2</sub>ターゲットをArガスのみでスパッタリングすると、基板上にTiO<sub>2</sub>薄膜が形成されるが、成膜中の条件（基板温度、Arガス圧など）を変えることで、可視光応答型のTiO<sub>2</sub>薄膜が創製できることを見いだしている。また、各種の分光分析法を駆使し、可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜は、薄膜表面から内部にかけてO/Ti比が傾斜的に減少した組成を有していることを明らかにするとともに、可視光照射下で水を完全に水素と酸素に分解する光触媒活性を有していることを明らかにしている。

(2) 可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜光触媒を可視光および太陽光照射すると、水が水素と酸素に完全分解し、分離して生成することを見いだしている。また、可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜は、紫外光と可視光の照射下で光誘起電池特性を示すことも明らかにしている。

(3) RFマグネトロンスパッタ法を用い、550nm付近までの可視光を吸収する窒素置換型のTiO<sub>2</sub>薄膜の創製に成功している。窒素置換型TiO<sub>2</sub>薄膜光触媒により可視光照射下（ $\lambda \geq 450\text{nm}$ ）で水溶液中の2-プロパノールを完全酸化分解できることを明らかにしている。

(4) 可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜をHF水溶液で表面を化学的にエッチング処理を行うことで、紫外光と可視光の両照射下において、薄膜の光誘起電流特性が大幅に向上するとともに、水の完全分解による水素と酸素の分離生成収率も著しく増大することを明らかにしている。

以上の結果は、高効率に機能する可視光応答型TiO<sub>2</sub>薄膜光触媒の創製および太陽光照射下での水の完全分解による水素と酸素の分離生成の実現に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。