

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360366

研究課題名(和文) 太陽光と新規な酸化チタン薄膜素子による水からの水素と酸素の分離生成とその高効率化

研究課題名(英文) Development of Efficient Water Splitting System Enabling Separate Evolution of H₂ and O₂ from Water Using an Unique Titanium Oxide Thin Film and Solar Light

研究代表者

安保 正一 (ANPO MASAKAZU)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70094498

研究成果の概要(和文)：

基板温度を制御したマグネトロンスパッタ法により、Ti 箔上に可視光応答型酸化チタン薄膜(Vis-TiO₂/Ti)を成膜した。H 型セル中に設置した Vis-TiO₂/Ti は、擬似太陽光照射下で水から水素と酸素を分離生成する触媒として機能した。Vis-TiO₂/Ti をアンモニア中で焼成すると、その活性が向上し、Vis-TiO₂ と Ti の間に UV-TiO₂ を成膜することでも活性が向上した。また、N719 で増感した Vis-TiO₂ を用いて色素増感太陽電池が構築できた。

研究成果の概要(英文)：

Visible light-responsive TiO₂ thin films have been prepared on Ti foil substrate (Vis-TiO₂/Ti) by controlling the substrate temperatures during magnetron sputtering deposition process. Vis-TiO₂/Ti within H-type cell can decompose H₂O separately into H₂ and O₂ under light irradiation from solar simulator, while their activity being increased by calcination treatment in NH₃. The introduction of UV-TiO₂ inner layer between Vis-TiO₂ and Ti foil also increases the photocatalytic activity. Moreover, dye-sensitized solar cells were fabricated using a Vis-TiO₂ electrode sensitized by a N719 dye.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：ものづくり技術(共通基礎研究)

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス、水素、新エネルギー、太陽光エネルギー変換、酸化チタン、光触媒、色素増感太陽電池

1. 研究開始当初の背景

日本のエネルギー事情は、大部分が外国に依存しており、環境に調和したクリーンエネルギー創製技術の確立が急務である。このため、無尽蔵な太陽光を化学エネルギーや電気エネルギーに高効率に変換するシステムの構築が望まれている。一方、研究代表者らは、マグネトロンスパッタ成膜装置を用いて基板温度を精密制御することで、可視光を吸収

し可視光で機能する酸化チタン光触媒薄膜(Vis-TiO₂)の創製に成功している。本研究では、太陽光エネルギー変換の観点から、Vis-TiO₂を用いて、擬似太陽光の照射下で水から水素と酸素を分離生成できる光触媒系の構築と、Vis-TiO₂の高効率化について検討した。また、また、N719で増感したVis-TiO₂を用いた色素増感太陽電池の構築についても検討した。

2. 研究の目的

本研究では、Ti 金属基板上に成膜した Vis-TiO₂(Vis-TiO₂/Ti)を用いた擬似太陽光照射下での水からの水素と酸素の分離生成反応の高効率化を図るために、以下の2つの手法について検討した。

- (1) 空気中もしくはアンモニア中での焼成処理による Vis-TiO₂/Ti の高活性化
- (2) Cr-Sb 含有 TiO₂ ターゲットを用いた Cr-Sb 共ドーパ Vis-TiO₂/Ti (Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti)の創製

また、Vis-TiO₂を用いて高効率な光電変換系を構築する試みについて、以下を検討した。

- (3) N719 で増感した Vis-TiO₂を用いた色素増感太陽電池の構築

3. 研究の方法

以下、研究目的で述べた(1)~(3)に関する研究方法をのべる。

- (1) 空気中もしくはアンモニア中での焼成処理による Vis-TiO₂/Ti の高活性化

TiO₂をターゲット材とする RF マグネトロンスパッタ法により、金属 Ti 板上に TiO₂ 薄膜を成膜した。基板温度を 873K および 473K に設定し、それぞれ、Vis-TiO₂/Ti および UV-TiO₂/Ti を調製した。これら薄膜触媒を、大気中もしくは NH₃ 中(1.0 × 10⁴ Pa)で各種温度にて 2 時間焼成処理を行った。その後、Ti 基板の裏面に助触媒として Pt 蒸着した。水の分解反応は、H 型セルを用い、ケミカルバイアスの存在下、ソーラーシミュレーターからの擬似太陽光の照射下にて行った。

- (2) Cr-Sb 含有 TiO₂ ターゲットを用いた Cr-Sb 共ドーパ Vis-TiO₂/Ti (Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti)の創製

Kudo らは、Cr および Sb を共ドーパした TiO₂ が可視光応答性を示すことを報告している[1]。本研究では、Cr-Sb イオンを含有した TiO₂ (Ti 比 Sb:3.45 mol%、Cr:2.3 mol%) をターゲット材とする RF マグネトロンスパッタ法により、基板温度 873K にて Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti を成膜した。

[1] H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 106, 5029 (2002).

- (3) N719 で増感した Vis-TiO₂を用いた色素増感太陽電池の構築

ITO ガラス基板上に Vis-TiO₂ 薄膜を作製した。その後、Vis-TiO₂ 薄膜を 0.5M × 10⁻³M N719 色素 (Ruthenium535-bisTBA) (Solaronix)を含む 95%エタノール溶液に一晚浸漬させることにより Ru 色素を吸着させた。色素の吸着後、バキュームドライオーブ

ンで 5 分間 353 K で乾燥させ、作用電極として使用した。対極には ITO 基板上に 30 分間スパッタした Pt 電極を用いた。作用電極と対極をクリップで挟み、その間に 0.5M TBP(t-butyl pyridine)、0.5M LiI / 0.25M I₂ のアセトニトリル溶液を流し込んで、サンドイッチセルを構築して測定した。TBP を加えることによって TiO₂ 薄膜表面に塩基性のバリアが形成され、Ru 色素から注入された電子と、酸化された Ru 色素や電解質溶液中の I₃⁻との再結合反応が抑制されると考えられる。

4. 研究成果

- (1) 空気中もしくはアンモニア中での焼成処理による Vis-TiO₂/Ti の高活性化

Vis-TiO₂/Ti の光電気化学特性に及ぼす焼成処理の影響について検討した。Vis-TiO₂/Ti をアンモニア雰囲気中において焼成するとアノード光電流値が増加するが、673K で焼成した Vis-TiO₂/Ti が最も高い光電流値を示すことがわかった。一方、空気中 673K で焼成した Vis-TiO₂/Ti では、アノード光電流の減少が観測された。アンモニア雰囲気中 673K で焼成処理した Vis-TiO₂/Ti 光触媒を用い、水からの水素と酸素の分離生成反応をソーラーシミュレーター照射下にて行った。H 型セル(図1)を用いた水からの水素と酸素の分離生成反応は薄膜光触媒のみに適用できる反応系である。

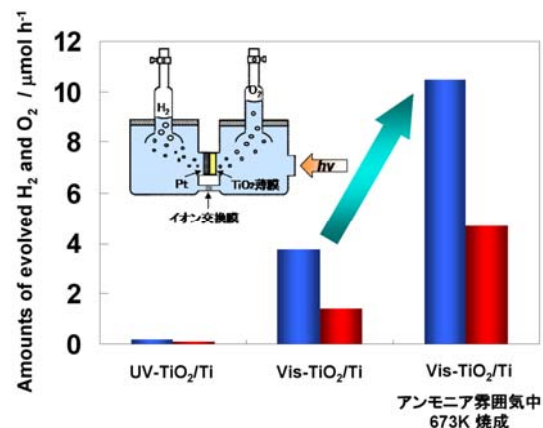


図1. 各種 TiO₂ 薄膜光触媒上における水からの水素と酸素の分離生成反応 (光源 : ソーラーシミュレーター)

図1に示すように、焼成を行っていない UV-TiO₂/Ti 触媒上では水からの水素と酸素の分離生成反応はほとんど進行しなかった。一方、焼成を行っていない Vis-TiO₂/Ti 上では、ソーラーシミュレーター照射下において水からの水素と酸素の分離生成反応が進行するが、アンモニア雰囲気中 673K で焼成処理した Vis-TiO₂/Ti では水素、酸素の生成量が大幅に増大することがわかる。本反応系で

の太陽光変換効率は、約 0.23%に達することがわかった。また、図 2 に示すように、長時間の擬似太陽光照射下においても、水素と酸素が化学量論的に安定して分離生成することが確認できた。さらに、光電流測定により、HF エッチング効果が光触媒活性に及ぼす影響について検討した。

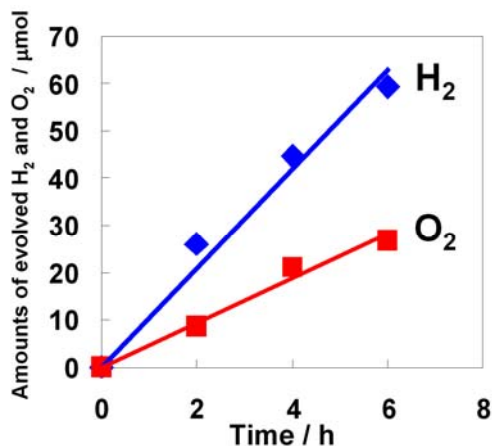


図 2. Vis-TiO₂/Ti 上における水からの水素と酸素の分離生成反応の経時変化 (光源 : ソーラーシミュレーター)

図 3 に示すように、Vis-TiO₂/Ti の可視光照射下におけるアノード光電流値は、Vis-TiO₂/Ti を希薄な HF 水溶液に 1 時間浸漬することで増加するが、その後アンモニア雰囲気中 673K で焼成処理することで光電流値のさらなる向上が観測され、HF エッチング後のアンモニア焼成により触媒活性のさらなる向上が達成できることを見いだした。

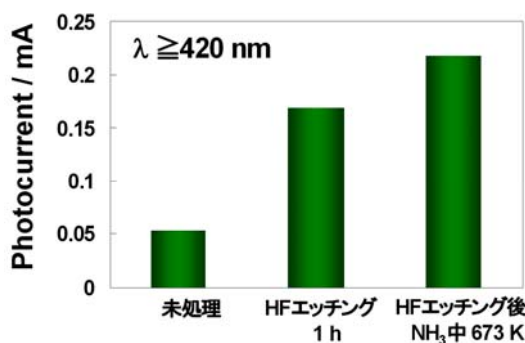


図 3. Vis-TiO₂/Ti の光電流に及ぼす HF エッチングおよびその後のアンモニア焼成の効果

以上、Vis-TiO₂/Ti に HF エッチング処理や簡便なアンモニア焼成処理を施すことで、Vis-TiO₂/Ti の香典変換効率、およびその上での水素と酸素の分離生成反応の効率の向上が達成できることを明らかにした。

(2) Cr-Sb 含有 TiO₂ ターゲットを用いた Cr-Sb 共ドープ Vis-TiO₂/Ti (Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti) の創製

Kudo らは、Cr および Sb を共ドープした TiO₂ が可視光応答性を示すことを報告している[1]。本研究では、Cr-Sb イオンを含有した TiO₂ (Ti 比 Sb:3.45 mol%、Cr:2.3 mol%) をターゲット材とする RF マグネトロンスパッタ法により、純 Ar 中もしくは酸素を含む Ar 中にて、各種基板温度にて Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti を成膜した。

XRD 測定の結果、Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti 薄膜は、成膜温度が 673K 以下の場合には主としてアナタース構造をとるが、成膜温度が 873 K の場合、主としてルチル構造をとることが明らかとなった。図 4 に、各種薄膜のスパッタ基板温度と光電流値の関係を示す。スパッタ時の雰囲気 (純 Ar 中、もしくは酸素を含む Ar 中) にかかわらず、基板温度の上昇とともに光電流値が増大することがわかった。また、成膜温度が 673K 以上の場では、可視光照射下において、Cr-Sb-Vis-TiO₂/Ti 薄膜は Vis-TiO₂ を超える光電流値を示すことがわかった。このように、Vis-TiO₂/Ti に Cr および Sb を共ドープすることで、可視光応答性の高い光触媒系の構築が可能となることを明らかにした。

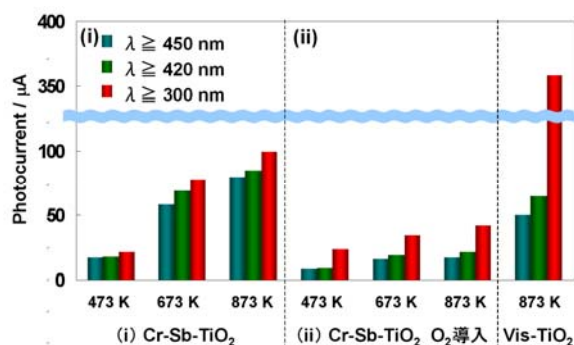


図 4. 各種 TiO₂ 系薄膜の光電流値に及ぼす基板温度の影響 (+1.0 V vs. SCE)

[1] H. Kato and A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 106, 5029 (2002).

(3) N719 で増感した Vis-TiO₂ を用いた色素増感太陽電池 (DSSC) の構築

ITO 上に Vis-TiO₂ および UV-TiO₂ 薄膜を成膜する際の成膜時間を長くすると、薄膜表面積が著しく増大することがわかった。これは、TiO₂ 薄膜表面がプラズマに長時間暴露され、薄膜表面のラフネスが増大することに起因すると考えられる。一方、Vis-TiO₂ および UV-TiO₂ 薄膜は、それぞれ主としてルチル、

およびアナターズ層からなるが、これら結晶構造は成膜時間に依存しないことが XRD 測定により明らかとなった。

N719 色素で増感した N719-Vis-TiO₂ 薄膜、および N719-UV-TiO₂ 薄膜を作用極とする色素増感太陽電池 (DSSC_{vis} および DSSC_{uv}) を構築し、その特性について検討した。IPCE 測定の結果、全ての波長域において、DSSC_{vis} の方が DSSC_{uv} より高い光電変換効率を示すことがわかった。また、紫外および可視光の照射下における DSSC_{vis} の短絡電流値は成膜時間の増大と共に著しく増大し、成膜時間が 700 分の場合に最大となることがわかった。このように最適化した Vis-TiO₂ 薄膜を作用極に用いると、UV-TiO₂ 薄膜を用いた場合に比較して光電変換効率が 2 倍程度向上することが明らかとなった (図 5)。

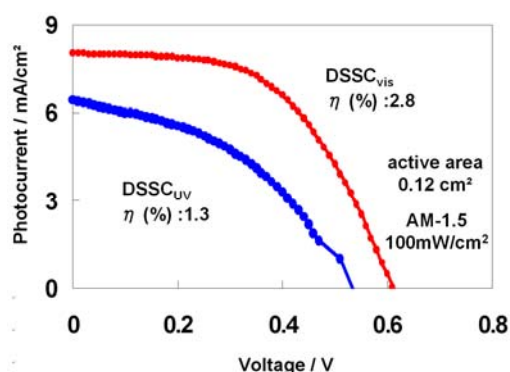


図 5. DSSC_{vis} と DSSC_{uv} の I-V 曲線 (成膜時間:700 分)

これは、Vis-TiO₂ 薄膜の Fermi 準位が UV-TiO₂ 薄膜に比較して正にシフトしているため、励起色素から Vis-TiO₂ 薄膜への電子注入効率が高くなったことに起因すると考えられる。以上、DSSC の作用極材料として TiO₂ 薄膜を適用し、成膜温度や成膜時間の最適化を図ることで DSSC の光電変換効率の向上が可能となることを明らかにした。

以上、マグネトロンスパッタ法を用い、ターゲット材組成や基板温度などの各種スパッタ条件を精密制御することで、TiO₂ 光触媒の可視光応答性を大幅に向上できることを世界に先駆けて明らかにするとともに、このように調製した触媒が、擬似太陽光照射下において水を水素と酸素に分離生成できることを明らかにした。また、本研究で創製した可視光応答型 TiO₂ 薄膜を作用極基板として、効率よい色素増感太陽電池が構築できることを見出した。これら成果は、今後の光エネルギーおよび太陽光エネルギー変換技術の発展に大きく寄与するものである。今後、成膜条件のさらなる最適化により、可視光応答型 TiO₂ 薄膜の可視光応答効率の向上が期待

できる。これら、高効率で可視光を利用できる酸化チタン薄膜光触媒を利用することに、高効率な光エネルギーおよび太陽光エネルギー変換システムの構築が可能となると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

- (1) P. Ji, M. Takeuchi, T-M. Cuong, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, "Recent advances in visible light-responsive titanium oxide-based photocatalysts", *Res. Chem. Intermed.*, 36, 327-347 (2010). 査読有
- (2) S. Fukumoto, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, "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 (2009). 査読有
- (3) M. Matsuoka, A. Ebrahimi, M. Nakagawa, T-H. Kim, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Anpo, "Separate Evolution of H₂ and O₂ from H₂O on Visible Light-responsive TiO₂ Thin Film Photocatalyst Prepared by a RF Magnetron Sputtering Method", *Res. Chem. Intermed.*, 35, 997-1004 (2009). 査読有
- (4) R. Tode, A. Ebrahimi, S. Fukumoto, K. Iyatani, M. Takeuchi, M. Matsuoka, C.H. Lee, C.S. Jiang, M. Anpo, "Photocatalytic Decomposition of Water on Double-layered Visible Light-responsive TiO₂ Thin Films Prepared by a Magnetron Sputtering Deposition Method", *Catal. Lett.*, 135, 314-318 (2009). 査読有
- (5) M. Kitano, M. Matsuoka, T. Hosoda, M. Ueshima, M. Anpo, "Effect of HF Treatment on the Activity of TiO₂ Thin Films for Photocatalytic Water Splitting", *Res. Chem. Intermed.*, 34, 577-585(2008). 査読有

[学会発表] (計 44 件)

- (1) M. Matsuoka, "Development of Visible-light Responsive TiO₂ Thin Film Photocatalysts by Magnetron Sputtering Method and Their Applications as Green Chemistry

- Materials”, Spring Meeting of the Materials Research Society of Korea, 2010年5月10日, Samcheok, Korea (Invited lecture).
- (2) M. Anpo, “New Approaches in the Development of Highly Active TiO₂ Thin Film Photocatalysts and Their Functionality and Reactivity”, 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications: Environmental Applications, 2010年6月12日, Prague, Czech Republic (Invited lecture).
- (3) M. Matsuoka, “Newly Developed Visible - Light - Responsive Titanium Oxide Photocatalysts as an Environmentally - Friendly Material”, International 3-Day Symposium -Catalysis: A Major Key to Sustainability-, 2009年4月16日, Sydney, Australia (Invited lecture).
- (4) M. Matsuoka, “Application of Photocatalysis for Green Chemistry”, Conjugated with the Workshop of China-Japan-Korea (CJK) A3 Foresight International Cooperation Key Project, 2009年6月16日, Jeju, Korea (Invited lecture).
- (5) 松岡雅也、竹内雅人、安保正一、” マグネトロンスパッタ法による可視光応答型 TiO₂ 薄膜材料の創製とその応用”、健康環境科学フロンティア、2009年7月14日、大阪（招待講演）
- Anastas, 59-80 (2009).
- (4) “Nanoscale Materials in Chemistry (2nd ed.)”, M. Anpo, M. Matsuoka, M. Takeuchi, ”Photofunctional Zeolites and Mesoporous Materials Incorporating Single-site Heterogeneous Catalysts”, John Wiley & Sons, Inc., Eds. K.J. Klabunde, R.M. Richards, 605-627 (2009).
- (5) ”Advanced Catalysis”, M. Anpo, S. Dzwigaj, M. Che, “Applications of Photoluminescence Spectroscopy to the Investigation of Oxide-Containing Catalysts in the Working State”, Elsevier, Eds., B. Gates, H. Knozinger, F.C. Jentoft., 52, 1-42 (2009).

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
安保 正一 (ANPO MASAKAZU)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70094498
- (2) 研究分担者
松岡 雅也 (MATSUOKA MASAYA)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80305648
竹内 雅人 (TAKEUCHI MASATO)
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90382233

[図書] (計6件)

- (1) “Environmentally Benign Photocatalysts” M. Takeuchi, M. Anpo, ”Preparation of Highly Transparent TiO₂-based Thin Film Photocatalysts by an Ion Engineering Method: Ionized Cluster Beam Deposition”, Springer, New York, Eds. M. Anpo and P.V. Kamat, 133-151 (2010).
- (2) “Environmentally Harmonious Chemistry for the 21st Century”, M. Matsuoka, M. Anpo, “Development of Environmentally-friendly Artificial Photosynthetic Catalysts Using Clean and Abundant Solar Energy” Nova Science Publishers, Inc., New York, Eds. M. Anpo and K. Mizuno, 49-73 (2010).
- (3) ”Green Catalysis”, M. Matsuoka, M. Anpo, “Applications of Environmentally Friendly TiO₂ Photocatalysts in Green Chemistry” WILEY-VCH, Weinheim, Ed. P.T.