

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月30日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510082

研究課題名（和文） 二つの電荷分離方式を取り入れた新しい可視光応答光触媒の開発

研究課題名（英文） Preparation of new visible-light sensitive photocatalyst activated with different hole-electron charge separations

研究代表者

高橋 隆一（TAKAHASHI TAKAKAZU）

富山大学・大学院理工学研究部・准教授

研究者番号：80019223

研究成果の概要（和文）：

TiO₂/WO₃二層光触媒とPt超微粒子-WO₃系光触媒の光活性を利用した異なる電子・正孔電荷分離方式を取り入れた新しい複合光触媒セルの開発を行なった。さらに、WO₃の代わりに可視光吸収効率の良い、かつ安価なα-Fe₂O₃を用いたセルも作製した。α-Fe₂O₃膜の場合、WO₃膜よりは、メタノールの分解速度はやや劣るが、これは分解過程で中間生成物が異なるため、分解メカニズムに違いがあることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

We prepared new visible-light sensitive photocatalytic cells composed of both TiO₂/WO₃ and Pt nano-particles/WO₃ films. The cells were activated two different hole-electron charge separations. In this study, we also prepared another cell used α-Fe₂O₃ instead of WO₃ because Fe is very cheap and lies under the ground in large quantities. The α-Fe₂O₃ type cells is little inferior to the WO₃ type ones in the rate of the methanol decomposition. This is mainly due to the different decomposition mechanism because the intermediate products are different at both cases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料（2004）

キーワード：光触媒、二層膜、可視光、スパッタ、電荷分離

1. 研究開始当初の背景

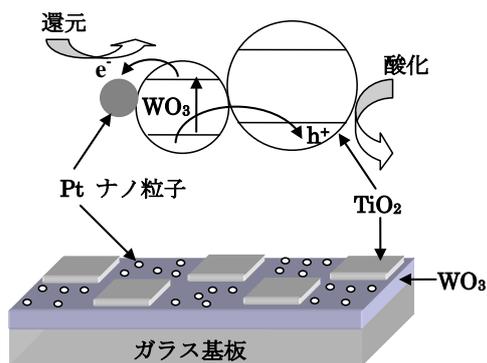
人間が新たに作り出した地球上に存在する有害有機物の除去・低減が急務となってきた中、太陽の自然エネルギーを用いて、これらの物質を水と二酸化炭素に分解する研究が活発となってきた。そこで、藤嶋、橋本らによって見出された光触媒が注目され、

多くの研究者が光触媒の研究を始めたが、その最大の欠点は多量の有害有機物を短時間に分解できないことであり、特に、環境技術修復の研究では、この点が最大のネックとなり、高分解効率な可視光応答光触媒の開発が必要となってきた。

2. 研究の目的

現在、人間が新たに作り出した地球上に存在する有害有機物の除去・低減が急務となってきた。光触媒の最大の欠点は多量の有害有機物を短時間に分解できないことであり、特に、環境技術修復の研究では、この点が最大のネックとなる。本研究の全体構想は、太陽光に反応する新しい光触媒を開発し、多量の有害有機物を短時間で除去・低減させることで、地球環境の修復技術を確認する。最終的には、酸化チタン(TiO_2)をベースとした太陽光応答光触媒と色素増感薄膜太陽電池とを一体化させたハイブリッド薄膜セルの作製技術を構築することにより、有害有機物の分解のみならず、温室効果ガスである二酸化炭素の削減にも寄与させ、人類の生存基盤を確保することを目的とする。

具体的には、光触媒の欠点を解消するために、図1のような二つの電荷分離方式を取り入れた新しい可視光応答光触媒を提案する。我々が研究している TiO_2/WO_3 二層光触媒と最近発見された Pt 超微粒子- WO_3 系光触媒の光活性を利用し、2つの異なる電子・正孔電荷分離方式を取り入れた新しい複合光触媒セルを提案し、大量の有害有機物の分解速度を大幅に改善することを目的とする。また、 WO_3 の代わりに可視光吸収効率の良い、かつ安価な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ についても検討する。新しい高活性光触媒セルを反応性スパッタ法により形成し、すでに多くのデータ蓄積があるメタノールの分解実験から、 TiO_2/WO_3 二層膜、Pt/ WO_3 膜およびPt/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜単体の場合と分解速度を比較し、高分解のメカニズムを調べる。



3. 研究の方法

(1) 反応性スパッタ法により図2に示すような方法で、新しい可視光応答光触媒セルを作

製する。対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、Ar と O_2 の高純度混合ガス雰囲気中で W ターゲットを反応スパッタすることでガラス基板上に 500nm 程度の厚みをもつ WO_3 膜を形成する(a)。 WO_3 形成膜を酸素雰囲気中でアニール処理を行なう(b)。その表面を、正方形の穴がモザイク状に多数開いている薄いステンレスマスクで覆い、同じ装置を用いて、Ar と O_2 の高純度混合ガス雰囲気中で Ti ターゲットを反応スパッタすることで厚さ 50nm の TiO_2 層を形成する(d)。 WO_3 膜表面の露出部分のみに短時間スパッタ法(1分以下)で Pt の超微粒子を担持させ(c)、新しい可視光応答光触媒セルを作製する(e)。

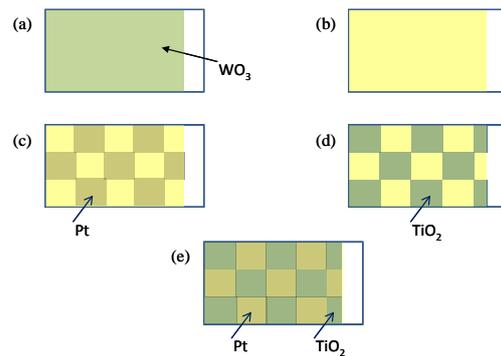


図2. (a) WO_3 形成膜, (b) アニール WO_3 膜, (c) Pt 極薄膜担持, (d) TiO_2 膜担持

(2) 上記で形成された薄膜並びに二層膜の構造・特性評価を本学工学部所有の X 線回折法・電子線回折法(結晶性)、AES(膜厚方の組成分析)、EPMA(組成分析)、ESCA(元素の結合状態)、当方所有のフーリエ変換赤外分光光度計(膜の吸収スペクトル)等を用いて行う。

(3) 光触媒の有機ガス分解特性が膜の結晶・微細構造や光透過・反射特性に依存することが明らかにされているので、形成された高活性光触媒の表面微細構造を FE-SEM、AFM で観察し、その分光特性を紫外・可視分光光度計を用いて測定する。膜表面の粗さと光透過・反射特性の関係を調べる。

(4) 形成された光触媒セルを 5 μl のメタノールが封入されたガスセル内に固定、保持し、それが十分酸化した後、可視光($\lambda > 420 \text{ nm}$)を照射しながらメタノールガスの分解実験を行い、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、光触媒セルの光触媒活性を評価する。分解の度合を波数 2360 cm^{-1} 付近に現れる二酸化炭素の最大ピークの大きさから評価する

(5) Ar と O_2 の混合ガス雰囲気中で Fe ターゲットを反応スパッタすることで、ガラス基板上に 500nm 程度の厚みをもつ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を形成させ、(1)と同様な方法で、 WO_3 の代わりに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いた可視光応答光触媒セルを作

製する。 α - Fe_2O_3 形成膜を酸素雰囲気中でアニール処理を行なう α - Fe_2O_3 はこれまで、光触媒としての利用は少なく、その物性と光触媒活性との相関関係に関しては未知の部分が多く、より詳細な検討を行い、 WO_3 の場合と比較する。

4. 研究成果

(1) 対向ターゲット式スパッタ装置を用いて、 Ar と O_2 の高純度混合ガス雰囲気中で W ターゲットを反応スパッタすることでガラス基板上に500nm程度の厚みをもつ WO_3 膜を形成した。 WO_3 形成膜はアモルファスに近い状態を示したので、結晶性を改善する目的で、アニール処理（酸素雰囲気中、 400°C 、2時間）を行った。その結果、 WO_3 膜はアニールにより結晶性が著しく改善されることが明らかにされた。次に、 Ti ターゲットを反応スパッタすることでモザイク状厚さ50nmのアナターゼの結晶構造を示す TiO_2 層を上記 WO_3 下地層の表面に形成させ、二層膜を作製した。

(2) TiO_2/WO_3 二層膜の透過率の吸収端は下地 WO_3 層が担持されたため、可視光の長波長側へシフトし、可視光応答が改善された。 TiO_2/WO_3 膜の露出表面積比と可視光照射時のメタノールの分解量の関係を調べた結果、面積比 $\text{TiO}_2:\text{WO}_3=70\%:30\%$ の二層膜が、分解効率が一番良いことが分かった。このことにより、下地の WO_3 膜が太陽光中の可視光を有効に吸収しており、これによって TiO_2 単層膜の光活性が改善されている。また、 WO_3 膜の表面が、ある程度（ $\sim 30\%$ ）露出し、空気に触れた方が分解特性は向上する。これは膜表面における電子-正孔の再結合が減少するためであると考えている。

(3) 本研究では、 WO_3 単層膜のみでは光活性は観測されなかったが、 WO_3 膜表面に短時間スパッタ法（1分以下）で Pt の超微粒子を担持させた $\text{Pt}-\text{WO}_3$ 膜では、メタノールの分解量が約30倍増大することが分かった。これらの結果をもとに、図3から明らかのように、 WO_3 膜表面の露出部分のみに短時間スパッタ法（1分以下）で Pt の超微粒子を担持させた $\text{TiO}_2/\text{Pt}-\text{WO}_3$ 二層膜の新しい可視光応答光触媒セルでは、 TiO_2/WO_3 二層膜および、 $\text{Pt}-\text{WO}_3$ 膜の場合よりもメタノールの分解量は最も多くなることが明らかにされた。

(4) Fe_2O_3 形成膜はアモルファスに近い状態を示したので、結晶性を改善する目的で、アニール処理（酸素雰囲気中、 400°C 、2時間）を行った。その結果、 Fe_2O_3 膜はアニールにより結晶性が著しく改善され、 α - Fe_2O_3 の結

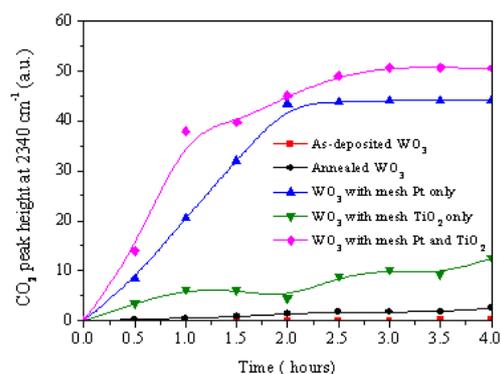


図3. Pt 極薄膜担持 TiO_2/WO_3 薄膜のメタノール分解量の時間変化

晶構造を示すことが明らかにされた。 TiO_2/α - Fe_2O_3 二層膜の透過率の吸収端は下地 α - Fe_2O_3 層が担持されたため、可視光の長波長側へシフトし、可視光応答が改善された。 TiO_2/α - Fe_2O_3 膜の露出表面積比と可視光照射時のメタノールの分解量の関係を調べた結果、面積比 $\text{TiO}_2:\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3=75\%:25\%$ の二層膜が、分解効率が一番良いことが分かった。このことにより、下地の α - Fe_2O_3 膜が太陽光中の可視光を有効に吸収しており、これによって TiO_2 単層膜の光活性が改善されている。また、 α - Fe_2O_3 膜の表面が、ある程度（ $\sim 25\%$ ）露出し、空気に触れた方が分解特性は向上し、 TiO_2/WO_3 膜の場合と類似な結果となった。これは膜表面における電子-正孔の再結合が減少するためであると考えている。

(5) 本研究では、 α - Fe_2O_3 単層膜のみでは光活性は観測されなかったが、 α - Fe_2O_3 膜表面に短時間スパッタ法（1分以下）で Pt の超微粒子を担持させた $\text{Pt}-\alpha$ - Fe_2O_3 膜では、メタノールの分解量が約20倍増大することが分かった。これらの結果をもとに、 α - Fe_2O_3 膜表面の露出部分のみに短時間スパッタ法（1分以下）で Pt の超微粒子を担持させた $\text{TiO}_2/\text{Pt}-\alpha$ - Fe_2O_3 二層膜の新しい可視光応答光触媒セルでは、 TiO_2/α - Fe_2O_3 二層膜および、 $\text{Pt}-\alpha$ - Fe_2O_3 膜の場合よりもメタノールの分解量は最も多くなることが明らかにされ、図3の TiO_2/WO_3 膜の場合と類似の傾向を示した。

(6) α - Fe_2O_3 膜の最適な形成条件を見出すために、 α - Fe_2O_3 層の膜厚を200nm \sim 500nm、 Pt 超微粒子のスパッタ時間を10秒 \sim 60秒、等を変化させながら上記の新しい可視光応答光触媒セルを製作した。また、成膜後、酸素雰囲気中で 200°C \sim 400°C 、1時間 \sim 3時間のアニール処理を行い、結晶性、表面構造の変化を調べた。 TiO_2/α - Fe_2O_3 膜の面積比は $\text{TiO}_2:\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3=75\%:25\%$ 、 TiO_2 膜厚は50nm一定とした。 α - Fe_2O_3 膜厚が200nmから400nm

まで厚くなると、メタノールの分解量(光活性)が比例して増大し、それ以上の 500nm ではほぼ飽和した。Pt 超微粒子のスパッタ時間を 10 秒から 20 秒まで長くすると光活性が急激に増大するが 30 秒以上では逆に急激に減少した。また、アニール温度、時間はともに高く、長い方が、光活性が一番良好であった。 α -Fe₂O₃ 薄膜の最適な形成条件は膜厚:400nm、Pt 超薄膜(2nm 膜厚)のスパッタ時間:20 秒、アニール温度:400°C、アニール時間:3 時間であることが明らかにされた。

(7) α -Fe₂O₃ 膜の場合、WO₃ 膜よりは、メタノールの分解速度に関する光活性はやや劣るが、これは分解過程で中間生成物が異なるため、分解メカニズムに違いがあり、Pt 極薄膜の還元作用が時間の経過とともに弱くなると考えている

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 11 件)

- ① S. Biswas, M. F. Hossain, M. Shahjahan, K. Takahashi, T. Takahashi, A. Fujishima, Investigation of photocatalytic activity of TiO₂/WO₃ bilayered thin films with various amounts of WO₃ exposed surface, J. Vac. Sci. Technol. A, 査読有, Vol.27, 2009, 880-884.
- ② M. Shahjahan, K. R. Khan, M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO:Al nano-wall structure deposited on glass substrate by spray pyrolysis, J. Vac. Sci. Technol. A, 査読有, Vol.27, 2009, 885-888.
- ③ M.F. Hossain, T. Takahashi, Microstructured ZnO photoelectrode grown on the sputter-deposited ZnO passivating-layer for improving the photovoltaic performances, Materials Chemistry and Physics, 査読有, Vol.124, 2010, 940-945.
- ④ S. Biswas, M. Shahjahan, M. F. Faruk and T. Takahashi, Synthesis of thick TiO₂ nanotube arrays on transparent substrate, Electrochemistry Communications, 査読有, Vol.12, 2010, 668-671.
- ⑤ Z. H. Zhang, M.F. Hossain and T. Takahashi, Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application, Materials Letters, 査読有, Vol.64, 2010, 435-438.
- ⑥ Zhonghai Zhang, Md. Faruk Hossain, Takakazu Takahashi, Facing targets sputtering deposition of ZnO films with Pt ultra-thin layers for gas phase photocatalytic

application, Journal of Hazardous Materials, 査読有, Vol.176, 2010, 973-978.

- ⑦ Z.H. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有, Vol.95, 2010, 423-429.
 - ⑧ Z.H. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol.35, 2010, 8528-8535.
 - ⑨ Z.H. Zhang, M.F. Hossain, Takayuki Miyazaki, T. Takahashi, Gas phase photocatalytic activity of ultrathin Pt layer coated on α -Fe₂O₃ films under visible light illumination, Environmental Science and Technology, 査読有, Vol.44, 2010, 4741-4746.
 - ⑩ M.F. Hossain, S. Biswas, Z.H. Zhang, T. Takahashi, Bubble-like CdSe nanoclusters sensitized TiO₂ nanotube arrays for improvement in solar cell, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 査読有, Vol. 217, 2011, 68-75.
 - ⑪ M.F. Hossain, T. Takahashi, The effect of substrate temperature on the spray-deposited TiO₂ nanostructured films for dye-sensitized solar cells, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読有, Vol. 11, 2011, 3222-3228.
- [学会発表] (計 4 件)
- ① T. Takahashi, T. Miyazaki, Coating effect of platinum ultra-thin layer on iron oxide films for visible light photocatalyst, the E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg (France), June 8-12, 2009.
 - ② T. Takahashi, T. Arakawa, Photocatalytic activity of the sputter-deposited ZnO films with Pt ultra-thin layers, the E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg (France), June 8-12, 2009.
 - ③ T. Takahashi, T. Miyazaki, Sputter-deposition of iron oxide films with platinum ultra-thin layer for visible light photocatalyst, The 10th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes, Kanazawa (Japan), July 8-10, 2009.
 - ④ T. Takahashi, T. Arakawa, Study of photocatalytic activity in the ZnO film with Pt ultra-thin layer prepared by sputtering technique, The 10th International Symposium

on Sputtering and Plasma Processes,
Kanazawa (Japan), July 8-10, 2009.

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計◇件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋隆一 (Takahashi Takakazu)
富山大学・大学院理工学研究部・准教授
研究者番号：80019223

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：