

機関番号：17102

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560654

研究課題名 (和文) 高機能超親水性酸化チタン薄膜の作製とその応用に関する研究

研究課題名 (英文) Formation of high performance hydrophilic titanium oxide thin films

研究代表者

有田 誠 (ARITA Makoto)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30284540

研究成果の概要 (和文)：

スパッタリング法により形成された酸化チタン薄膜における光誘起親水性・光触媒活性の支配因子を探るために、様々な酸化膜を作製しその諸特性を調べた。二層構造膜の特性より、スパッタリング圧力が活性に強く影響することがわかり、光電気化学的測定から光電流密度と光触媒活性の対応が示された。表面付近におけるバンド傾斜の大きさが光誘起親水性・光触媒活性および光電流密度と良い一致を示すことが判明し、これらが酸化チタン薄膜の光誘起親水性・光触媒活性を支配する要因になっていることが示唆された。

研究成果の概要 (英文)：

We have investigated the photo-induced activities of titanium dioxide thin films obtained by reactive RF magnetron sputtering under various growth conditions. The growth pressure during the film deposition affected the photo-induced hydrophilic / catalytic activity. We showed that the photocurrent under ultraviolet light illumination well corresponded to the photo-induced activity of the films. It is suggested that the band bending near the surface is one of the most crucial factors determines the activity of photo-induced behavior of the titanium dioxide thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2600000	780000	3380000
2009 年度	500000	150000	650000
2010 年度	300000	90000	390000
総計	3400000	1020000	4420000

研究分野：表面・薄膜工学

科研費の分科・細目：

キーワード：酸化チタン 光触媒 超親水性

1. 研究開始当初の背景

酸化物半導体である酸化チタン(TiO_2)はその安全性・化学的安定性・比較的安価であるという点から光触媒材料として最も利用されている。酸化チタンはバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を吸収して電子正孔対を生成し、これらが酸化還元反応を起こすこ

とで表面に接触する有機物を分解するとともに表面に接触した水滴が広く濡れ広がる超親水性を発現する。近年、この光誘起触媒活性・超親水性を利用した光触媒技術の用途拡大の動きに伴い、光触媒材料の高活性化が強く求められている。

2. 研究の目的

スパッタリング法によって作製された TiO₂ 薄膜の光誘起親水性・光触媒活性は、その成膜条件に大きく左右されることがわかっているが、その詳細および原因については未だ不明な点が多い。そこで本研究では、スパッタリング法によって異なる成膜条件下および構造にて TiO₂ 薄膜試料を作製し、薄膜内の電子状態等についての情報を得る一つの方法として光電気化学特性を調査し光誘起親水性・光触媒活性との関係を検討した。

3. 研究の方法

(1) ガラス基板上および表面を研磨した Ti 基板上に反応性 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて TiO₂ 膜を作製し試料とした。Ti ターゲットを用い、RF 電力を 200 [W]

(2. 55 [W/cm²]) とし、導入ガスをアルゴン、酸素 (Ar:O₂=1:9) とし、圧力 0.3~4.0 [Pa] において成膜を行った。膜の堆積過程においてガス圧力を変化させ条件の異なる酸化チタンから構成する二層構造の形成も試みた。

(2) 光触媒活性は、メチレンブルー (MB) 溶液に試料を浸水させ、ブラックライト (500 [μW/cm²], 中心波長 350 [nm]) を照射した際の MB 分解速度の大きさを評価した。分光光度計を用いて得られた MB 吸収ピークの吸光度から MB 溶液の濃度を算出し、横軸を照射時間、縦軸を MB 溶液濃度として得られたグラフの直線領域の変化率の大きさを MB 分解速度とした。

(3) 光誘起親水性を、ブラックライト照射下における滴水の接触角変化により評価した。

(4) また、表面形状を AFM、結晶構造を XRD を用いて測定した。

(5) 光電気化学測定にはホウ酸緩衝溶液 (H₃BO₄:0.3M, Na₂B₄O₇・10H₂O:0.075M) を用い、試料を作用電極、Pt 線を対極、銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を参照電極とした 3 電極法により、光電流の励起光スペクトル測定、光起電力測定を行った。光電流の励起光スペクトル測定は、印加電圧を 1.5 [V vs. Ag/AgCl] とし、掃引波長範囲を 700~200 [nm] として行った。光起電力測定は、測定回路を開回路として電極に波長 325 [nm] の光を照射し、電極電位安定後照射を遮断し経過時間と電極電位の関係を調査した。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン被覆材料の光誘起機能と皮膜構造の関連を明らかにする一つの手法として、二層型酸化チタン薄膜の光誘起親水性・光触媒活性へ与える成膜条件の影響を調査した。反応性 RF マグネトロンスパッタリ

ング法により、ルチル型を下層とし上層に様々な成膜条件下で成膜を行うことで、二層膜を作製した。また下層と上層の膜厚もそれぞれ変化させた。上層がルチル型の二層型薄膜は低圧で得られるルチル型よりも高い光誘起親水性・光触媒活性を示した。ルチル型が成長しにくい成膜圧力と基板温度があることも確認され、下地のルチル型の薄膜の配向性は膜厚に依存し、上層でのアナターゼ型の成長は下層の配向性に依存することがわかった。上層の膜厚が大きいほど下層の影響が薄れ、アナターゼ型の割合がルチル型の割合よりも大きくなった。

(2) 酸化チタン薄膜の電子構造に関する知見を得るための、チタン金属上に成膜した酸化チタン薄膜電極の光電気化学測定を試みた。暗中でサイクリック・ボルタモグラムにおいて、アノード分極時に電流はほとんど流れず、カソード分極時に電流が観察され、典型的な n 型半導体の挙動を示した。また、波長がおよそ 400nm 以下の照射によりアノード電流が観察され、アノード電位にて照射光波長 350nm 付近で測定された光電流密度はより高活性な光触媒性を示した試料ほど大きくなった。薄膜の光触媒性能と光電流密度に相関がみられたことから、光電気化学測定が薄膜の評価法として有用であることが確認できた。

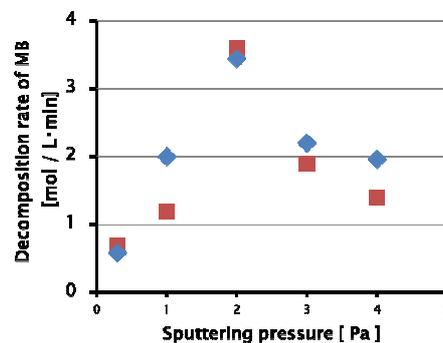


図1 光触媒活性(青)と光電流密度(赤)

光起電力測定、および酸化物電極のインピーダンス測定から照射下における各酸化物のフラットバンド電位および空間電荷層の厚さを計算し、酸化物内部のバンドの曲がり調べたところ、表面付近におけるバンド傾斜の大きさが光誘起親水性・光触媒活性および光電流密度と良い一致を示すことが判明した。空間電荷層におけるバンド傾斜は照射により生成された電子・正孔対を空間的に分離し、それらの再結合頻度を減少させると考えられる。表面形状および結晶構造に関する調査も実施したが、本研究で作製した酸化チタン薄膜においてはこれらの結果と光誘起親水性・光触媒活性には直接的な相関は見られなかった。酸化物薄膜表面付近にお

るバンドの傾斜は空間電荷層領域におけるドナー密度に大きく依存するため、これらのファクターが酸化チタン薄膜の光誘起親水性・光触媒活性を支配する要因になっていることが示唆された。

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 3 件)

M. Arita, H. Sakamoto, Y. Tabata, Y. Ikoma, M. Masuda.

Photo-electrochemical properties of photocatalytic titanium dioxide films prepared by RF magnetron sputtering, Proceedings of International colloquium on “Recent progress in nanofabrications of MEMS and NEMS: Science and innovation technologies”, 査読無し 2011 年 03 月 pp32-35

M. Arita, H. Sakamoto, Y. Tabata, Y. Ikoma, M. Masuda.

Photo-electrochemical properties and photo-catalytic activities of titanium dioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method, Proceedings of the 12th international symposium on material science and engineering between Kyushu University and Chonbuk National University, 査読無し 2010 年 10 月 pp31-37

高尾弘毅, 宮島秀和, 毛利健吾, 三好徹, 有田誠, 増田正孝

スパッタ成膜法により準整合成長させたルチル型酸化チタン薄膜の光触媒性
日本金属学会誌 査読有り 72 2008
211-215

[学会発表] (計 8 件)

M. Arita, H. Sakamoto, Y. Tabata, Y. Ikoma, and M. Masuda.

Photo-electrochemical properties of photocatalytic titanium dioxide films prepared by RF magnetron sputtering, International colloquium on “Recent progress in nanofabrications of MEMS and NEMS: Science and innovation technologies”, 2011 年 03 月 23 日

M. Arita, H. Sakamoto, Y. Tabata, Y. Ikoma, and M. Masuda.

Photo-electrochemical properties and

photo-catalytic activities of titanium dioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method, The 12th international symposium on material science and engineering between Kyushu University and Chonbuk National University, 2010 年 10 月 28 日

坂本博紀 田端 悠 有田 誠 増田正孝.
スパッタリング法により作製した酸化チタン薄膜の光電気化学特性と光触媒活性～活性への影響因子の解明に向けて～, 日本金属学会 2010 年秋期(第 147 回)大会, 2010 年 09 月 25 日

田端 悠 坂本博紀 有田 誠 増田正孝.
スパッタリング法により作製した酸化チタン薄膜の光電気化学特性と光触媒活性, 平成 22 年度金属学会九州支部合同学術講演会, 2010 年 06 月 05 日

坂本博紀 田端 悠 宮嶋 秀和 有田 誠 増田正孝.

スパッタリング法により作製した酸化チタン薄膜の光触媒活性と光電気化学特性, 平成 21 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2009 年 11 月 22 日

宮嶋秀和 坂本博紀 有田 誠 増田 正孝.
二層型酸化チタン薄膜の光触媒活性に及ぼす成膜条件の影響, 日本金属学会 2009 年度秋期講演大会, 2009 年 09 月 15 日

毛利健吾, 宮嶋秀和, 坂本博紀, 有田誠, 増田正孝.

酸化チタン光触媒薄膜の活性に及ぼすポストアニールの影響, 平成 20 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2008 年 11 月 30 日

宮嶋秀和 毛利健吾 高尾弘毅 有田 誠 増田 正孝.

反応性 RF マグネトロンスパッタリング法による準整合成長を用いたルチル型酸化チタン二層膜の作製及び評価, 日本金属学会平成 20 年度合同学術講演会, 2008 年 06 月 07 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 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 0 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

増田 正孝 (MASUDA MASATAKA)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号：40165725
有田 誠 (ARTIA MAKOTO)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：30284540
(H20-H21 研究分担者)

(2) 研究分担者

生駒 嘉史 (IKOMA YOSHIFUMI)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：90315119

(3) 連携研究者

()

研究者番号：