

水素還元によるメソポーラスチタニア薄膜の特性に関する研究

Study on Hydrogen Reduced Mesoporous Titania Film Property

石井 颯¹⁾
指導教員 永吉 浩¹⁾

1) 東京工業高等専門学校 電子工学科 環境エネルギー研究室

キーワード：酸化チタン，メソポーラス構造，水素還元，光触媒

1. 背景

酸化チタンは透明な結晶で安価かつ安全であるため塗料の顔料として大量生産されており、さらに紫外線カット、光触媒としての機能を有するのでUVカット化粧品、色素増感型太陽電池、抗菌、防汚コーティングなど幅広い分野で用いられている。酸化チタンはバンドギャップ約 3.1eV~3.2eV をもつ半導体であり、光の波長に換算すると約 390nm~400nm となる。このため酸化チタンを光触媒として利用する場合ブラックライトのような紫外光源が必要になる。太陽光を利用する場合はその一部に含まれる紫外成分を利用するので効果が限られる。酸化チタンが可視光域にて光励起が可能となれば、太陽光を利用した高い光触媒効果が期待できるとともに、各種光デバイスへの応用が期待される。これまで酸化チタンパウダーが水素還元による酸素欠損より黒色化することが報告されており、還元処理によって可視光領域でも光触媒特性が現れることを示している。薄膜として可視光励起できるのであれば酸化チタンで太陽電池や光センサなどの光デバイスを実現できる可能性があるが、膜状態における黒色化の報告はない。本研究では酸化チタン薄膜の水素還元による黒色化を目指している。酸化チタン膜の水素ガスによる黒色化が報告されない原因として、酸化チタン薄膜を水素還元処理しても水素ガスが内部へ侵入できず膜全体を還元する事ができないためと推定される。そこで、本研究では酸化チタンナノ粒子から形成されるメソポーラス構造に着目した。酸化チタン

膜をメソポーラス構造にする事で、酸化チタン膜内部まで水素ガスが浸透し、酸化チタン膜全体の水素還元が可能になると考えられる。これにより、膜全体が黒色化され、可視光による光伝導特性の発現が期待される。

2. 実験

手始めに酸化チタンパウダーの水素還元による光吸収スペクトルの変化を調べた。

2-1 酸化チタン粉の水素還元処理

水素による酸化チタンの水素還元効果は温度等の処理条件によって大きく異なると考えられる。水素還元効果を目視による色変化及び反射スペクトルの変化で確認した。水素還元処理装置、実験条件をそれぞれ図 1、表 1 に示す。還元処理には直径 60mm の石英管タイプの一般的な電気炉を用いた。減圧下で水素ガスを流し、所定の温度で加熱処理を行う。処理温度は先行研究の結果を参考に 800℃とした。水素還元処理後、やや青味掛かった酸化チタン粉末が得られたが、空気に長時間曝すと徐々に酸化され酸化チタン粉末の青色は薄くなった。

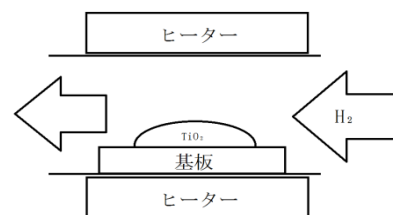


図 1 水素還元の実験装置

表 1 水素還元条件

| 水素ガスの流量 (sccm) | 圧力 (Torr) | 温度 (°C) | 加熱時間 (min) |
|-------------------|--------------|------------|---------------|
| 80 | 10 | 800 | 30 |

2-2 メソポーラス酸化チタン薄膜の形成

酸化チタンナノ粒子からなるペーストを塗布し加熱処理すると 500°C 程度の焼成温度で薄膜を得ることができる。得られた膜はナノレベルの多数の穴が開いたメソポーラス構造となる。構造制御のため粒径は 400nm と 18nm の 2 種類の酸化チタンペーストを表 3 に示す配合比で混合して用いた。

希釈したフッ化水素によって、シリコン基板上を洗浄後、シリコン基板上へテープでマスキングし、酸化チタンペーストを塗布し、スキージ法を用いて厚さ 0.06mm のメソポーラス構造の薄膜形成を行った。スキージ法の説明を図 4 に示す。

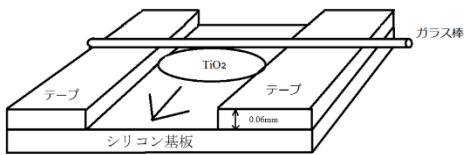


図 4 スキージ法

2-3 全反射率測定器の構築と反射率特性評価

パウダーの反射は拡散反射であるため、正確に反射率を測定するために、積分球を用いた全反射率測定が必要になる。このため古い分光光度計に使用されていた全反射率測定ユニット(島津 UV - 8000 用全反射ユニット)と最新のマイクロ分光器(浜松フォトニクスマイクロ分光ユニット C12880M)を組み合わせ全反射率測定システムを構築した。ハロゲンランプ光源の光を積分球に導き、積分球内の反射光を分光計測する。このデータはパソコンに送られ、Excel 上にて補正等の処理を行う。硫酸バリウムを反射率 100% の基準として用いた。

実際に計測した試料と測定結果を以下の表 2, 図 2, 表 3, 図 3 に示す。測定結果より、水素還元により、可視光域の全反射率の低下が確認された。また、酸

化チタン薄膜の測定結果として、700nm 以下の波長ではそれぞれの数値が大きく異なっている。メソポーラスチタニア表面の反射率が配合比によって、それぞれ異なった。もしくは異物の混入が考えられる。

表 2 試料

| 型番 | 粒径 | 製造元 |
|--------|---------|-----|
| JR | 0.27 μm | テイカ |
| JR600E | 0.27 μm | テイカ |

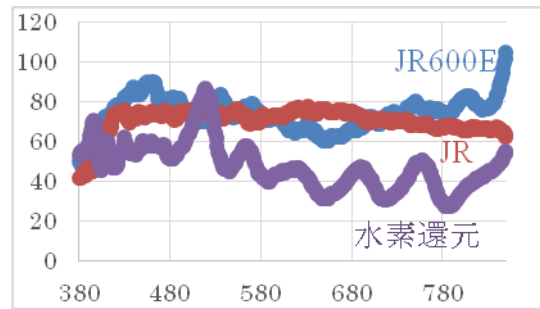


図 2 粉末酸化チタン全反射率測定結果

表 3 試料

| 配合比率(400nm:18nm) | 製造元 |
|------------------|------------|
| 3:1 | 日揮触媒化成株式会社 |
| 4:1 | 日揮触媒化成株式会社 |
| 5:1 | 日揮触媒化成株式会社 |
| 1:0 | 日揮触媒化成株式会社 |

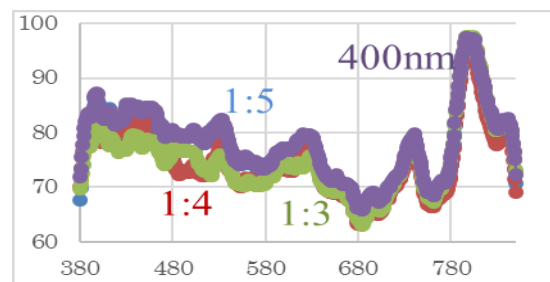


図 3 酸化チタン薄膜全反射率測定

3. まとめ

サンプルの全反射率測定から、水素処理後の酸化チタンの可視光領域における全反射率低下が確認できたため可視光励起が期待できる。今後は光導電率測定を中心に行う。