

窒素イオン注入による酸化ニオブの光触媒効果の改善

Improvement of photocatalytic effects on niobium oxide films by nitrogen ion implantation

工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

池谷 優之

指導教員: 鷹野 一郎

キーワード: 光触媒, ニオブ, 陽極酸化, イオン注入

1. 緒言

水と二酸化炭素から有機物を生成する人工光合成は、地球温暖化対策の一つの目標であり、数多くの研究が行われている。日本はこの分野でリードしており、その発端となったのが酸化チタンを用いて水素発生を確認した本田-藤嶋効果である¹⁾²⁾。その後、遷移金属の酸化物を中心に様々な材料が研究対象となっているが、酸化ニオブの光触媒関係についての研究は少なく、その可能性は未知数である。また、ニオブの埋蔵量は銅の1/5(クラーク数)であり比較的多く、水の分解に適したバンド構造を持っていることから十分に検討に値する。しかし、吸収波長領域が紫外光領域と限られているため可視光領域では十分な効果が発揮されないため改善が必要とされている。

本研究では、ウエットプロセスとドライプロセスの融合技術の一つとして、陽極酸化法により作製した酸化ニオブ薄膜に窒素イオンを照射することで、窒素添加を行い酸化ニオブの光触媒効果の改善を試みた。

2. 実験方法

試料基板には、20×20 mmに切断した厚さ0.3 mmのニオブ箔(純度 99.9%)を用いた。純水とアセトンでそれぞれ3分間超音波洗浄した後、電解液として溶液濃度0.01 mol dm⁻³のリン酸溶液を用い、電圧60 V、電界温度20 °Cで10分間通電し、酸化ニオブアノード被膜を作製した。作製条件を表1に示す。

酸化ニオブ薄膜へのイオン注入には、マルチプロセスコーティング装置を用いた。窒素イオンはフリーマン型と呼ばれるイオン源でN₂ガスをイオン化し、電極でイオンを引き出し加速した後、90度の質量分析器でN₂⁺

表1 アノード酸化被膜の作製条件

基板	Nb (純度 99.9%)
時間 [sec]	600
溶液	リン酸溶液
溶液濃度 [mol dm ⁻³]	0.01
生成電圧 [V]	60
電界温度 [°C]	20

表2 イオン注入条件

ターゲット	酸化ニオブ
ガス種	N ₂
イオン種	N ₂ ⁺
到達圧力 [Pa]	<8.0×10 ⁻⁶
ガス導入圧力 [Pa]	3.0×10 ⁻⁵
入射角度 [°]	90
加速電圧 [kV]	10
照射電流密度 [μA cm ⁻²]	15.9
照射時間 [sec]	1800

イオンのみを選別し照射ビームとした。イオン注入条件を表2に示す。チャンバー内を8.0×10⁻⁶ Paまで排気後、加速電圧10 kVでN₂⁺イオンビームを1800秒間照射した。なお、電流密度は15.9 μA cm⁻²とした。

3. 評価方法

結晶構造はX線回折法(XRD: Rigaku Co.Ltd. Smart Lab.)を用いて、入射角0.4°として測定した。元素組成・化学結合状態の確認には、X線光電子分光法(XPS: JPS-9030, 日本電子(株), KRATOS ULTRA 2, (株)島津製作所)を用いた。光触媒特性は、石英セルを10 ppmのメチレンブルー溶液3 mlで満たし、試料を浸漬し人工太陽灯(紫外+可視光)を照射する浸漬試験で測定した。経時変化は、1時間ごとに紫外可視分光光度計(UV-2550, (株)島津製作所)を用いてメチレンブルーに起因する波長(667nm)の強度を測定した。

4. 実験結果

4.1 結晶構造

XRD 測定による結晶構造を図 1 に示す。いずれも金属ニオブのピークが観測され、酸化ニオブのピークは現れなかったことから、陽極酸化で作製された薄膜はアモルファス構造であることが推測された。

4.2 化学状態

XPS 測定による Nb 3d 軌道のナローズペクトルを図 2 に、スペクトルから算出した元素組成を表 3 に示す。XRD 測定では観測できなかった酸化ニオブのスペクトルが XPS 測定で確認されたことから、酸化ニオブはアモルファスであることがわかった。さらに、酸化ニオブは五酸化ニオブ(Nb_2O_5)であり、 N_2^+ イオン注入後は、酸素が欠損した一酸化ニオブ(NbO)も現れることがわかった。

また、XPS 測定のワイドスペクトルからは、リン酸処理後には P が検出されたものの、表面だけに存在したため、イオン注入によって除去されたことがわかる。今回の 1800 s という照射時間では、22 %の N ドープが認められたが、予想以上に多かった。

4.3 光触媒特性

図 3 に光触媒特性を示す。未注入試料と N_2^+ イオン注入をした試料は、未処理の Nb 基板と比べて透過率は約 10 ポイント高くなった。本実験条件では、照射時間が長すぎたため、N濃度が高くイオン注入効果が得られなかった。

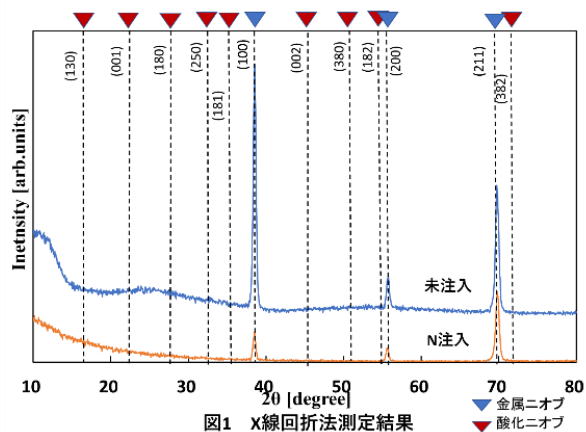


図1 X線回折法測定結果

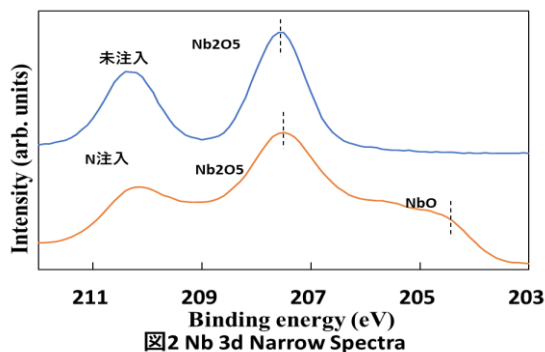


図2 Nb 3d Narrow Spectra

表 3 イオン注入前後の元素組成

Element	Un-implantation		Implantation	
	B.E. [eV]	Concen. [%]	B.E. [eV]	Concen. [%]
P	133.2	5.6	0	0
Nb	208.2	23.5	208.2	22.2
O	531.2	71.0	531.2	44.9
N	0	0-	397.6	22.2

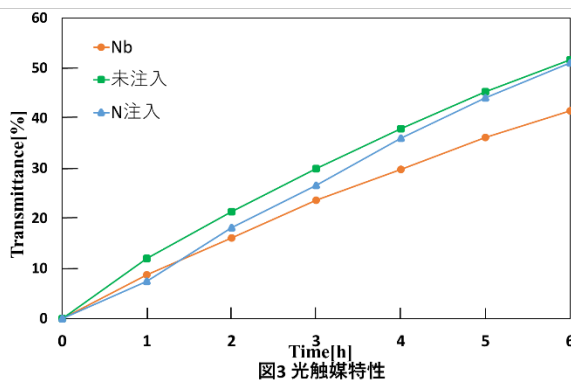


図3 光触媒特性

5. まとめ

陽極酸化で作製された Nb_2O_5 への N_2^+ イオン注入による明確な触媒効果を得られなかった。しかし、XPS 測定からは Nb_2O_5 の組成の変化と N の注入が確認された。酸化チタンなどへの N ドープは数%であるため今後実験条件を精査する。

謝辞

本研究を進めるにあたり、陽極酸化法に関する実験とアドバイスをいただいた工学院大学先進工学部応用化学科 阿相英孝教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一; 工業化学雑誌, 72, 108(1969).
- 2) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238(5358), 37(1977)