

TiO₂をベースとした積層薄膜の光触媒特性の検討Investigation of photocatalytic properties of TiO₂-based multilayer thin films伊藤龍斗¹⁾指導教員 鷹野一朗¹⁾¹⁾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

キーワード：光触媒薄膜，酸化チタン，銅，反応性スパッタリング

1. 緒言

私たちの地球とその環境を維持するため、太陽光を利用した水素発生や人工光合成を目的とした光触媒の研究が盛んである。主に製品化されている光触媒の機能として挙げられるのは、抗菌，脱臭，防曇，防汚，そして，空気清浄，水清浄の6つである⁽¹⁾。これらすべての機能は光触媒の強い酸化力と超親水性という二つの特徴で説明できる。

本研究室では酸化チタンを主体とした光触媒の高効率化について検討しており，先行研究ではCu層を酸化チタン層の下層に挿入することで光触媒効果の向上を確認した⁽²⁾。しかしながら，そのメカニズムについては解明できておらず，Cu層の効果調べるために光エネルギーの吸収や反射などの面から光触媒効率を調査した。

2. 実験方法

2-1. 成膜方法

試料基板として無アルカリガラス EAGLE XG を用い，エタノールにより 10 分間超音波洗浄した。洗浄した基板は，マルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC Corp.) の試料導入室のストッカーにセットし真空排気した。その後，中間室に移動し，真空中での基板洗浄のため Ar による逆スパッタリングを 10 分間行った。さらに，基板を成膜室に移動し，赤外線ランプによる基板加熱温度を 430℃とした。酸化物の成膜は，反応性スパッタリングにより表 1 の条件で行い，表 2 のような薄膜

表 1 成膜条件

	TiO ₂		Cu
	100	200	30
膜厚 [nm]	100	200	30
入力電力 [W]	100		30
成膜速度 [nm/s]	0.023		0.057
成膜時間 [s]	4347.8	8695.7	526.3
Ar 流量 [sccm]	20		15
O ₂ 流量 [sccm]	1.5		0

表 2 作製した試料の種類

	薄膜構成	膜厚 [nm]
①	TiO ₂ 単体	200
②	TiO ₂ /Cu	200/30
③	Cu/TiO ₂	30/200
④	TiO ₂ /Cu/TiO ₂	100/30/100
⑤	TiO ₂ /Cu/TiO ₂	200/30/100

構成から成る 5 つの試料を作製した。

2-2. 評価方法

光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, 株式会社島津製作所) を用いて，波長 300~1000 nm の吸光度を測定した。

結晶構造は薄膜 X 線回折装置 (XRD: Rigaku Co.Ltd. SmartLab) を用いて入射角 0.4° で測定した。

光触媒特性はメチレンブルー浸漬試験により評価した。メチレンブルー浸漬試験は，濃度 10 ppm，3 ml のメチレンブルー溶液を石英セルに満たし，試料を浸漬して行った。浸漬した試料に人工太陽灯を照射し，メチレンブルーの透過率を分光光度

計で測定することで、光触媒効果の評価とした。

3. 実験結果

光学特性は図1に示す。横軸は波長、縦軸は吸光度である。波長400nm以下には、TiO₂に起因する光吸収が確認でき、Cu層を含む試料は可視光全域で透明性が低下(吸光度は上昇)していることが分かる。800~900nmにおいては、100nmのTiO₂層でCu層を挟んだ試料④を除き、Cu薄膜特有の光吸収が確認できた。

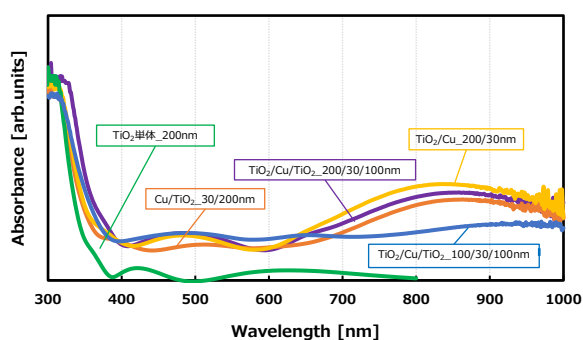


図1 各薄膜の吸光度特性

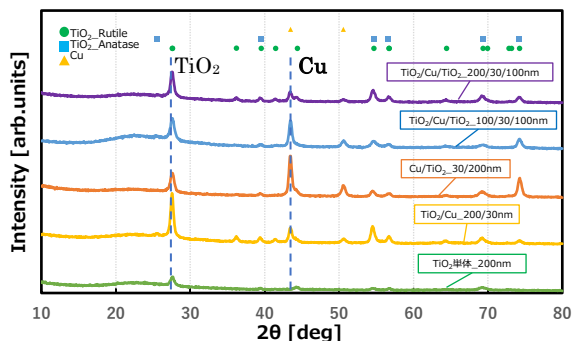


図2 各薄膜の結晶構造

図2には、XRD測定による薄膜の結晶構造を示す。Cuを成膜した全ての試料において、ルチル型の結晶構造を持つTiO₂とCuのピークが確認できた。試料④においてもCuピークを確認できたが、吸光度に現れなかった理由は不明である。

最も重要な光触媒特性は図3に示した。単位時間当たりのメチレンブルー透過率の変化を縦軸に表した。Glassはメチレンブルー溶液の照射による分解速度を示している。Cu層が表面にある場合は、当然のことながら、光触媒効果は大きく低下す

る。一方、下層にCu層が含まれると単体のTiO₂よりも高い値となり、TiO₂/Cu層の組み合わせが最も高い値を示した。

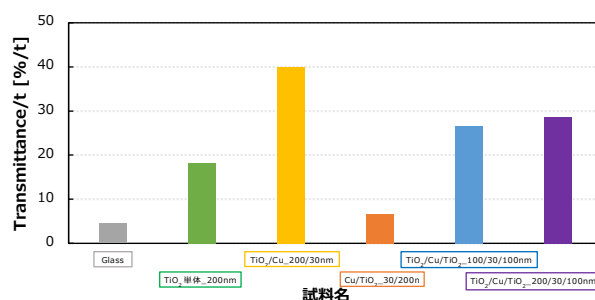


図3 各試料におけるメチレンブルーの透過率

4. 考察及びまとめ

本研究では、光触媒反応はTiO₂表面で生じており、Cuの役割はTiO₂の機能を高める助触媒であることが再確認できた。すなわち、TiO₂の下層にCuを配置した3つの試料は、いずれも単体のTiO₂よりも透過率は高くなった。一方、同じように下層にCuを配置しているものの、さらに下層にTiO₂を配置した試料TiO₂/Cu/TiO₂は、TiO₂/Cuより光触媒効果が低下した。中間層にCu層が位置すると、Cu層が捉えた可視光エネルギーが上層と下層のTiO₂層に分散されるためと推測できる。Cu層の効果としては、プラズモン共鳴とホットエレクトロンが関わっているとされており、Cu層におけるメカニズムが推測できた⁽³⁾。今後は、プラズモン共鳴の効果を利用し、さらなる光触媒効果の向上を目指す。

参考文献

- 1) 藤島昭:「第一人者が明かす光触媒のすべて—基本から最新事例まで完全図解」ダイヤモンド社(2017)
- 2) 武田克行:「Cu及びその酸化物上に形成されたTiO₂薄膜の光触媒特性」工学院大学大学院修士論文(2022)
- 3) Guo-Ying Yao, Zong-Yan Zhao, Qing-Lu Liu, Xu-Dong Dong, Qing-Meng Zhao: Theoretical calculations for localized surface plasmon resonance effects of Cu/TiO₂ nanosphere: Generation, modulation, and application in photocatalysis, Solar Energy Materials & Solar Cells. 208 (2020) 110385.