X線照射高活性化酸化チタンの電気化学的特性の評価

1.緒 言

酸化チタン光触媒の用途拡大を目的に,一般的な光源 下における光触媒活性を向上させるため,酸化チタンの活 性波長領域を長波長側に拡大させるX線照射処理を考案 した。既報¹⁾において,この手法が長波長光を含む光源 下での光触媒活性を向上させるのに,有効な手法である ことを報告した。また,この手法によって酸化チタンの活 性波長領域が長波長側にシフトしていることを報告した。 本報においては,この手法による活性向上のメカニズ

ムを,電気化学的手法により解析した結果を報告する。

2.試験方法

2.1 酸化チタン薄膜の作製及び光触媒活性の評価 酸化チタン試料の作製は,既報¹⁾と同様にスパッタリ ングにより行った。光触媒活性の評価についても,同様 にアセトアルデヒドガスのガスクロマトグラフによる定 量評価によって行った。

2.3 光電気化学的特性の評価

試験に用いた酸化チタン電極(約0.5cm²)は,上述した 酸化チタン皮膜の表面側からIn-Ga合金を使って銅リー ドをとり,その部分をエポキシ樹脂により被覆して作製 した。

光電気化学的特性の評価は,石英ガラス製の光学窓を 有するガラスセルを用い,電解液に0.05mol/dm³の硫 酸ナトリウム水溶液,対極に白金線,光源にXeランプ を使用して測定した。また,測定はポテンショスタッフ (北斗電工,HA-301),ファンクションジェネレーター (北斗電工,HB-104)を用いて電位制御により行った。 光電流アクションスペクトルは,+1V vs SCEの電位を印 加して測定した。

酸化チタン電極の電気容量は,周波数特性分析器(NF ELECTRONIC INSTRUMENTS,S-5720C)を用い,0.05mol/dm³ の硫酸ナトリウム水溶液(pH5.46)において,周波数 1kHz,印加交流電圧10mVで得られたインピーダンス測定 の結果より算出した。

3.結果

3.1 X線照射処理を施した酸化チタンの光触媒活性

×線照射を施した酸化チタンの光触媒活性は,既報¹⁾ において報告したように,Xeランプ等長波長光を含む 光源下で大きな光触媒活性を示すようになることがわかった。ここでは,単波長光を光源として光触媒活性を評 価し,X線照射処理を施した酸化チタンの光触媒能につい て,その波長依存性を検討した。その結果を図1に示した。 図には,Xeランプ光をモノクロメーターで分光し,波 長を変えた光を照射したときの60分後におけるアセトア ルデヒドガスの分解量を照射光の単位時間当たりの光子 密度で規格化補正した値をプロットした。

未処理の酸化チタンは,400 n m付近にアセトアルデ ヒド分解反応の最大値を示した。一方,X線照射処理を 施した酸化チタンは,400 n m以下の短波長側では,未 処理の酸化チタンと全く同じ光触媒活性を示している が,400 n m以上の波長において未処理の酸化チタンに 比べ光触媒活性が向上し,約412 n m付近で活性の最大 値を示した。



図1 X線照射処理による光触媒活性の波長依存性の変化

3.2 X線照射処理を施した酸化チタンの光電気化学的特性 先のような光触媒活性を示したX線照射処理を施した 酸化チタンについて,そのバンド構造等の変化をより詳 細に検討するために,光電気化学的特性の評価を行った。 一般に酸化チタンは,n型半導体であるので光照射に よってアノード光電流が発生する。既報¹⁾において報告

飯村 修志*

したように,Xeランプを光源としたときのX線照射処理を施した酸化チタンのアノード光電流は,未処理の酸化チタンのものよりも大きな値を示していることがわかった。

また,アノード光電流のアクションスペクトルを測定 した結果では,未処理の酸化チタンは,約400 n m付近 の波長の光照射で,光電流を生じ始め,照射光の波長が 短波長になるに従って光電流の値が大きくなっているの に対して,X線照射処理を施した酸化チタンは,より長 波長側の照射光に対して光電流の発生が認められ,活性 波長領域が可視光側にシフトしていることがわかった。 そのシフト量は,約12nm程であることを報告した。

このアクションスペクトルをもとに,X軸を光子エネ ルギー(E=hc/),Y軸を(h)^{2/n}(ここで, = 量子効率)としてGärtner'sプロットを行った結果を図2 に示した。の値は,以下の式より算出した。



ここで」は電流密度,qは電気素量, は光量である。



図2 X線照射処理による酸化チタンのGartner'sプロットの変化

Gartner'sプロットは,Y軸の指数から遷移状態を推定でき,またX軸切片からバンドギャップを評価できる手法として使われている²⁾。一般に酸化チタンの遷移過程は間接遷移(n=4)であるといわれており,本研究においてもn=4において直線的な結果が得られ,そのときのバンドギャップの値は約2.94eVであった。また,X線照射処理を施した酸化チタンについては,遷移過程に変化は見られないものの,直線が低エネルギー側にシ

フトする形となり,得られたバンドギャップエネルギーの値は,約2.84eVであった。X線照射処理によるバンド ギャップエネルギーの低下は約0.10eVであり,波長に換 算して約12nmと先のアクションスペクトルのシフトと ほぼ一致することがわかった。

さらに,X線照射処理前後の二酸化チタン電極のイン ピーダンス測定から得られたMott-Schottkyプロットを 図3に示した。



図3 X線照射処理による酸化チタンのGartner'sプロットの変化

Mott-Schottkyプロットは、その傾きからキャリアー密度 を推定でき、またX軸切片からフラットバンド電位を評 価することができる³⁾。X線照射を施した酸化チタンの プロットの傾きは、未処理の酸化チタンのものとほぼ同 じだが、フラットバンドの電位は約0.1V貴の電位にシフ トしている。一般に酸化チタンなどのn型半導体のフラ ットバンド電位は、伝導帯の準位のすぐ下側に位置して おり、フラットバンド電位の変化は、ほぼ伝導帯電位の 変化と考えることができる。これらのことから、 Gartner'sプロットにより得られたバンドギャップの減 少の値とMott-Schottkyプロットにより得られたフラッ トバンド電位の変化がほぼ一致していることがわかり、 X線照射処理によるバンドギャップの減少は、伝導帯下 端が貴側にシフトすることによると考えられる。

4.考 察

以上のような結果をもとに,X線照射処理による高活 性化のメカニズムを推定すると以下のようなものである と考えられる。

酸化チタンは,X線を照射することによりブラウン系 の着色を示した。この着色現象は,宝石の加飾に使われ るカラーセンター⁴⁾と同様に,照射したX線が酸化チタ ンの結晶中から酸素を脱離せしめることにより,酸化チ タンの結晶が酸素欠陥を生じた状態になるためと考えら れる。酸素欠陥による酸化チタンの着色については,高 温度での還元処理によって得られることが報告されてお り⁵⁾,酸素の脱離にともなって生じた3価のチタン原子 によるものと考えられている。また,X線照射処理前後 の酸化チタンの結晶状態をXRDにより解析した結果,X線 照射処理後も元の酸化チタンの結晶型を維持しているこ とがわかった。

-般に,酸素欠陥を含む酸化チタンは,その欠陥サイ トが光照射によって生成した電子との再結合サイトにな るため,量子効率が著しく低下すると考えられている⁶⁾。 これに対して,X線照射処理によって酸素欠陥を生じた 酸化チタンは、紫外光照射下において未処理のものとほ ぼ同じ光触媒能が得られており,X線照射処理によって 生じた酸素欠陥に何らかの違いがあることを示唆してい る。還元処理では、比較的高温の処理が必要とされるた めに酸素欠陥をつくるとともに結晶型の変化が生じると 考えられる。それに対し,X線照射処理の場合には,前 述したように未処理の状態の結晶型が維持されている。 このような構造的な違いが,酸素欠陥そのものの性質を 変化させているのではないかと考えられる。安保らによ ればイオン注入法で酸化チタンの原子を他の金属原子で 置換した場合にも結晶構造が崩れずに可視光に対する活 性が向上すると報告されている⁷⁾。

酸化チタンのような金属酸化物は,結晶が完全であれば ほとんど絶縁体に近いが,酸素欠陥を作るとn型半導体 になることが知られている⁸⁾。粉体の場合には無処理でも 光触媒活性を示すが,粒径が大きいものは水素還元によっ て活性が高くなることが報告されており⁸⁾,半導体とし ての性質が関係していると考えられる。D.C.Cronemeyer は,水素還元による導電性の向上が,酸素欠陥によって 禁制帯中に新たに形成された不純物バンドの電子によっ てもたらされているとしている⁹⁾。また,本報のような 酸素欠陥に着目して酸化チタンの光触媒活性をより長波 長側で向上させる試みは他にも行われており,強い還元 力を示す低温水素プラズマ処理を酸化チタンの表面に施 すことによる可視光活性化の試みがなされている⁶⁾。こ れによれば,高温の加熱等をともなわないごく表層付近 での還元処理が活性向上に有効であると報告されてお り,同手法により短波長側の活性を減じることなく,長 波長側での活性が向上することを示しており,これらは 本報で示したX線照射処理と同様な傾向を示している。

以上をまとめると、酸化チタンに対するX線照射処理 によって、結晶構造を維持したままの酸素欠損が形成さ れ、それらは酸化チタンのバンドギャップ中の広い領域 に渡って不純物準位を形成し、それにともなってブラウ ン系の着色が生じる。しかし、この着色と光触媒活性お よび光電流のアクションスペクトルは必ずしも良い対応 を示しておらず、この準位が光触媒活性の向上に重要な 役割を果たしているとは考えられない。X線照射処理で はこのような準位の形成とともに、Cronemeyerらが提案 しているように酸化チタン表面近くに高密度の酸素欠陥 が生じていると考えられる。これらの準位は伝導帯の下 端近くに存在しており、その一部は伝導帯と重なった不 純物バンドを形成しているものと予想される。このこと がX線照射処理によって酸化チタンの実質的なバンドギ ャップ低下をもたらしたと原因と考えられる。

5.結 論

酸化チタンは,X線照射処理を施すことにより,その 実質的なバンドギャップが減少し,よりエネルギーの小 さい長波長側の光で電子励起が可能となることがわかっ た。これによって,長波長光を含むXeランプ照射下に おいて,アノード光電流の増加や光触媒活性の向上が確 認できた。これらのことから,X線照射処理が,酸化チ タンを用いた光触媒や電極の感光波長領域を長波長へ拡 大する有効な手法となる可能性があることがわかった。

6.参考文献

- 1) 飯村修志,茨城県工業技術センター研究報告,28, 73 (2000)
- 2) L.Kavav, J.Am.Chem.Soc., 118,6716(1996)
- 3) R.van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, J. Electrochem.Soc., 144,1723(1997)
- 4) 白水春雄,青木義和, "宝石のはなし", 技報堂(1989)
- 5) 清野 学,酸化チタン",技報堂(1993)
- 6) 杉原真一,井原辰彦,竹内浩士,工業材料,48(6),26 (2000)
- 7) 安保正一, 竹内雅人, 工業材料, 48(6), 32(2000)
- 8)日本化学会編、「光が関わる触媒化学」、学会出版セン ター(1994)
- 9) D.C.Cronemeyer, Physical Review, 113,1222(1959)