

ナノ複合化による光半導体の高機能化に関する研究

－粒径制御による酸化チタン光触媒へのリン添加効果の改善－

飯村修志*

佐藤 賢*

1. 緒言

近年の科学技術の高度化にともない、ナノレベルでの加工や材料開発が注目されている。当センターでは、平成 15 年度よりナノレベルでの材料開発技術の確立を目的に、本研究を進めている。昨年度は湿式法において酸化チタンの粒径をナノレベルで制御する技術を確認し報告した。本年度は、粒径を制御した酸化チタン粒子を用いてリン添加酸化チタン複合材料を作製し、粒径と複合状態が材料特性に与える影響について検討を行った。

2. 実験方法

湿式法による酸化チタン粒子は、チタンテトライソプロポキシドを加水分解する金属アルコキシド法によりゾル溶液として作製した。リン添加酸化チタン複合材料は、酸化チタン粒子作製過程においてリン酸を添加して作製した。

作製した酸化チタンゾル溶液は、石英ガラス基板上に塗布後、電気炉で 500℃ 焼成して薄膜試料に、またゾル溶液にアンモニア水を加えて酸化チタン粒子を沈殿させ、乾燥させた後、電気炉で 500℃ 焼成して粉末試料とした。

材料の特性については、酸化チタンの光触媒効果に着目し、光触媒反応によるアセトアルデヒドガスの分解効率をガスクロマトグラフを用いて評価した。

3. 結果

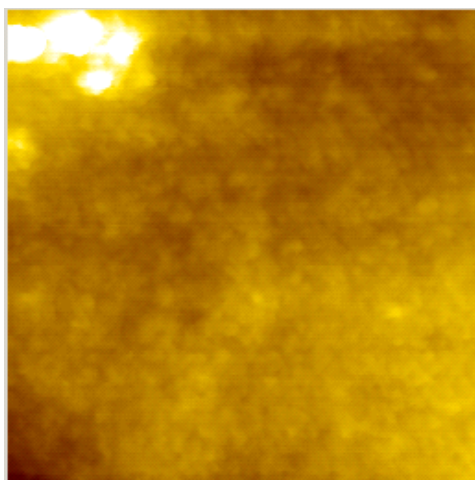
3. 1 薄膜構造に関する原料粒径の影響

昨年度報告したように、湿式法により粒径を制御して任意の粒径のゾル溶液を調整することが可能になった。また、それらの溶液から作製した薄膜は、吸光度測定の結果から、原料粒径を反映した構造になっていることがわかった。

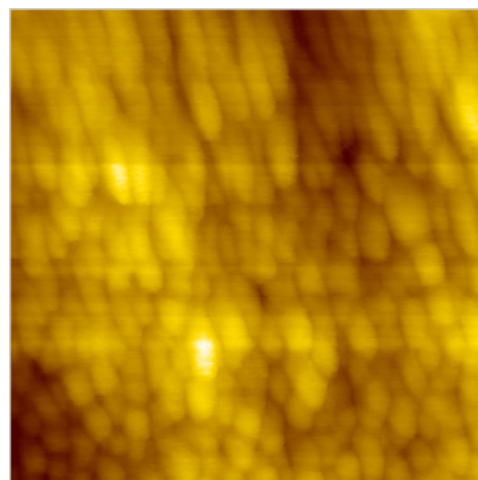
ここでは、原料となるゾル溶液を平均粒径が 15nm と 60nm になるように調整し、これらの溶液から作製した薄膜の表面形状を走査型プローブ顕微鏡（セイコーインスツルメンツ製、SPI-3800）を用いて評価した。表面形状を観察した結果を図 1 に示した。この薄膜は、ゾル溶液を石英ガラス基板上に塗布後 500℃ の焼成を行っている。しかしながら、2つの試料を比べると焼成過程を経ているにもかかわらず、初期の粒径の大きさを反映した構造となっていることがわかった。このことは、焼成過程である程度の粒成長が進行することを考慮しても、初期の原料粒径が膜構造を決定する大きな要因となっていることを示していると思われる。

3. 2 酸化チタンゾル溶液に対するリン添加効果の原料粒径による影響

酸化チタンに対するリンの添加は、光触媒活性を大きく向上させることを既に報告している。酸化チタンへのリンの添加方法は、金属アルコキシド法によるゾル溶液作製過程において、リン酸を添加することにより行っている。これまでのゾル溶液中の酸化チタン粒子は、特に粒径制御に着目した条件設定を行っておらず、一定条件下で作製していた。この条件で作製した酸化チタンゾルは、粒径が約 60nm であった。一方、リンの添加は、酸化チタン粒子の凝集を進行させる効果があるため、少量の添加でゾル溶液が沈殿を生じる現象が見られる。沈殿を生じた溶液からは良好な薄膜を作製することができず、透明で良好な薄膜を作製するためには、ゾル溶液を半透明な状態に保持する必要がある。そこで、リン添加時の酸化チタン粒子の凝集を考慮して、初期の酸化チタン粒子を小さくしたゾル溶液を用いて、リン添加量を増加させた際の沈殿生成を抑制することを試みた。



(a) 粒径 15nm の溶液から作製した薄膜



(b) 粒径 60nm の溶液から作製した薄膜

図 1. 石英基板にゾル溶液を塗布して作製した薄膜表面の走査型プローブ顕微鏡による観察結果

表 1 に、これまで作製していた粒径 60nm の酸化チタンゾル溶液と粒径を 15nm に調整した酸化チタンゾル溶液に、添加量を変えてリンを加えた際の溶液状態を示した。粒径 60nm の酸化チタンゾル溶液は、リン添加量が 5mol%を超えると沈殿の生成が起こり、良好な薄膜作製を行うことができなくなった。このため、粒径 60nm のゾル溶液を用いてリン添加による活性の高い酸化チタン光触媒薄膜を作製する際は、5mol%のリン添加が限界であることがわかる。それに対して、粒径を 15nm とした酸化チタンゾル溶液は、15mol%までリンを添加しても沈殿が生成せずに安定したゾル溶液の状態を保持できることがわかった。これらのことから、初期の粒径を小さくする条件でリン添加酸化チタンゾル溶液を作製することで、比較的高濃度のリンを添加した透明で良好な酸化チタン薄膜が作製可能となることがわかった。

表 1 .リン添加酸化チタンゾル溶液の状態

		リン添加濃度 (mol% vs TiO2)					
		3	5	7	10	12.5	15
粒子径	15nm	乳白	乳白	透明	透明	透明	乳白
	60nm	透明	乳白	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿

3 . 3 光触媒反応速度 (アセトアルデヒドガスの分解反応)

先に示したように、ゾル溶液の粒径を制御することで、比較的高濃度のリンを添加した酸化チタン薄膜を作製することができた。そこで、酸化チタンの光触媒反応速度に対するリン添加量の影響を評価し、最適なリン添加濃度を検討する試験を行った。

図 2 に、リン添加量を変えて作製した酸化チタン光触媒粉末試料を用いて、ブラックライト照射下におけるアセトアルデヒドガスの分解速度を評価した結果を示した。

リン未添加の 15nm 酸化チタンから作製した粉末試料では、波長 360nm のブラックライトを光源とした場合、ほとんど光触媒活性を示さなかった。この結果は、薄膜試料の吸光度測定でも確認することができたように、酸化チタンの粒径が小さくなることで吸収波長領域が短波長側にシフトするブルーシフトに起因していると考えられる。このため、ブラックライトの波長領域では光励起が起こらず光触媒反応が進行しないと思われる。一方、リンを添加して粒径 15nm のゾル溶液から作製した粉末試料は、ブラックライト照射下で光触媒活性を示しており、リンの添加が粒子の成長に関与していることが確認できた。

また、酸化チタンに対するリンの添加量については、粒径が 15nm、60nm に関わらず、7 mol %付近で最も高い光触媒反応速度を示すことがわかった。さらに、粒径の小さな 15nm で作製した試料では、60nm から作製した試料に比べて全体的に光触媒反応速度が高くなることがわかった。これは、表面積効果及び電荷分離効率の向上が起因しているのではないかと考えられる。

以上のことから、リンの最適添加量が 7mol%付近にあることがわかり、且つ粒径を小さくすることで反応速度を向上させることができるとともに安定なゾル

溶液を調製することが可能となり良好な薄膜を作製することができることがわかった。

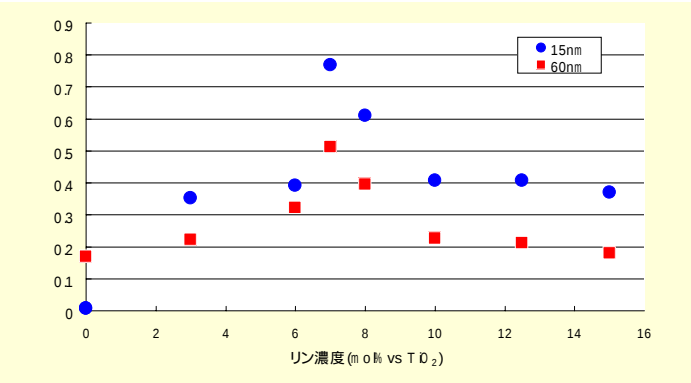


図 2 .リン添加酸化チタンの光触媒反応速度

4 . まとめ

リン添加酸化チタン光触媒にナノ複合化の手法を適用することで、添加効果の最も高い 7mol%付近で安定したゾル溶液を作製することができた。また、リン添加による光触媒反応速度も大きく向上し、最大で通常の 5 倍近い分解反応速度を達成することができた。