X線照射処理による酸化チタンの光触媒活性の向上

飯村 修志, 手塚 秀夫, 中川 玲, 吉原佐知雄*, 白樫 高史

宇都宮大学大学院工学研究科 (〒321-8585 宇都宮市陽東 7-1-2)

Improvement of the Photocatalytic Activity of Titanium Oxide by X-ray Irradiation

Shuji IIMURA, Hideo TEDUKA, Akira NAKAGAWA, Sachio YOSHIHARA,* and Takashi SHIRAKASHI

Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan)

Received August 18, 2000 ; Accepted February 5, 2001

Titanium (IV) oxide (TiO_2) was colored with brownish yellow by X-ray irradiation processing and the photocatalytic activity of thus treated TiO_2 was improved under the light with longer wavelength, *e.g.* Xenon lamp, *etc.* Also, the photoelectrochemical characteristics of thus processed titanium oxide were evaluated for the investigation of the photocatalytic sensitization. It was found that the active wavelength region of thus treated TiO_2 was shifted to longer wavelength which was attributed to the decrease in band gap of TiO_2 by X-ray irradiation.

Key Words : Titanium Oxide, Photocatalyst, X-ray Irradiation, Visible Light Activity

1 緒 言

酸化チタンは、光の照射によって様々な機能を発現する光触媒として、近年、多彩な分野に活用されている材料である¹⁾。しかしながら、その光触媒としての機能は、波長約 400 nm 以下の紫外光領域の光に対してのみ活性を示すことが知られている。これらの領域の光は、太陽光や蛍光灯などの日常的な光源の中に、非常にわずかしき含まれていない。このため、酸化チタンに高い光触媒活性を必要とする場合にはブラックライト等の特殊光源を使用する必要がある。ところが、より広範に光触媒の用途を拡げていくに当たっては、当然ながら先のような日常的な光源に対する光触媒活性の向上が求められる。

そのような観点から、色素増感法²⁻⁴⁾やイオン注入法^{5, 6)}などによる光触媒の可視光活性化手法が盛んに研究されている。本報においては、処理の簡便性、処理時間、そして処理設備のコスト等を考慮した上で、実生産可能な酸化チタンの可視光活性化手法として、X線照射処理による酸化チタンの改質を試みた。

2 試験方法

2.1 酸化チタン薄膜の作製

実験に用いた酸化チタンの試料は、ガラス基板（松波ガラス工業、MICRO SLIDE GLASS S-111）上にスパッタリング装置（ANELVA, SPF-430H）を用いて、アルゴンガス流量 30 sccm、印加電圧 150 mV、基板温度 20℃ の条件で、ターゲットに 99.9% の酸化チタンを使って RF スパッタにより 90 分間スパッタリングして作製した。この条件で作製した酸化チタン皮膜の厚さは、約 1.4 μm であり、その結晶構造は、X線回折装置（理学電気（株）、Rotaflex RU-200）に

より一部ルチル型の混ざったアナターゼ型酸化チタンであることを確認した。

2.2 光触媒活性の評価

酸化チタンの光触媒活性は、光照射時のアセトアルデヒドガスの分解性から評価した。光触媒活性試験は、Fig. 1 のような石英ガラス製の光学窓を有するガラスセルを使用し、初期濃度が約 50 ppm になるようにアセトアルデヒドガスを注入した後、光照射を開始し、一定時間ごとにマイクロシリンジでサンプリングし、セル内の残留アセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-14B）により定量した。この時の光源には、ブラックライト（松下電器産業、10 W ブラックライトブルー蛍光灯 [FL10BL-B] 5 本、光照射

Fig. 1 Apparatus for evaluating the photocatalytic activity.

Fig. 2 Apparatus for measuring the photoelectrochemical characteristics.

強度 1.83 mW/cm^2 ）及びXeランプ（ウシオ電機, XS-10201 AA-A, 光照射強度 17.4 mW/cm^2 ）を使用した。

光触媒活性のアクションスペクトルは、Xeランプの光をモノクロメーター（リッー応用化学, MC-20L）により分光して測定した。また、使用した光源の各波長における光量は、パワーメーター（Newport Power Meter, Model 1815-c）を用いて測定した。

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 0.5 cm^2 ）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取り、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、Fig.2のような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 0.05 mol/dm^3 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ostat（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、 $+1 \text{ V vs SCE}$ 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、 0.05 mol/dm^3 の硫酸ナトリウム水溶液（pH 5.46）において、周波数 1 kHz 、印加交流電圧 10 mV で得られたインピーダンス測定の結果より算出した。

2.4 X線照射処理法

X線照射処理には、蛍光X線分析装置（島津製作所, XRF-1250）より発生するX線を使用した。X線の発生源にはロジウムターゲットを使用し、 40 kV 、 95 mA の条件で、30分間照射した。

3 結果及び考察

3.1 X線照射処理を施した酸化チタンの光触媒活性

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⁷⁾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

Fig. 3 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the chamber under illumination of Black Light with or without X-ray irradiation processing.

Fig. 4 Time dependence of the concentration of the acetaldehyde gas remaining in the chamber under illumination of Xenon lamp with or without X-ray irradiation processing.

る酸化チタンの着色については、高温での還元処理によって得られることが報告されており⁸⁾、酸素の脱離にともなって生じた3個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。

X線照射処理によりこのような着色を示した酸化チタンの光触媒活性を評価するため、ブラックライト及びXeランプを光源として、アセトアルデヒドガスの分解活性を測定した結果をFig.3及びFig.4に示した。いずれも、ガス注入後、暗所において一定時間保持した後、光照射を開始したときの結果である。なお、暗所における保持時間中の濃度変化は、X線照射有り、無しの試料ともに見られなかった。

ブラックライトは、約 350 nm 付近の比較的狭い領域の出力波長を持つ光源であり、その光のほとんどが酸化チタンを励起可能である。Fig.3に示したようにこのブラックライトを照射した時の酸化チタンによるアセトアルデヒドガスの分解活性は、X線照射によってほとんど変化しなかった。

一方で、太陽光の波長分布に近く、紫外光から可視光までの比較的広い波長分布を持つ光源であるXeランプを照射した時の光触媒活性を測定したFig.4の結果では、X線照射処理によって酸化チタンの光触媒活性が大きく向上しているこ

Fig. 5 Action spectra of photocatalytic activity for the titanium oxide with or without X-ray irradiation processing.

Fig. 6 Current-potential curves of the titanium oxide electrode with or without X-ray irradiation processing.

とがわかった。紫外光の照射下で違いの無かった光触媒能が、Xe ランプの照射下で違いを生じるということは、Xe ランプに含まれる長波長側の光が影響していると考えられる。

一般に、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⁹⁾。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は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。安部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⁶⁾。

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¹⁰⁾。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¹⁰⁾、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

Fig. 7 Action spectra of photocurrent for the titanium oxide electrode with or without X-ray irradiation processing. The spectra was measured at a bias potential of +1000 mV vs. SCE.

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¹¹⁾。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⁹⁾。これによれば、高温の加熱等をとまなわなく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。しかしながら、この手法はプラズマ処理としては比較的低温であるものの、その処理温度が約 500℃ 程度になるため、有機物等の基板上に施した酸化チタン皮膜には適用できない。それに対し X 線照射処理では、このような加熱処理を要しないため、比較的適用範囲が広い手法であると言える。

X 線照射処理を施した二酸化チタンの光触媒活性の波長依存性を評価した結果を Fig. 5 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 nm 付近に最大値を示した。一方、X 線照射処理を施した酸化チタンは、400 nm 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 nm 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 nm 付近で活性の最大値を示した。

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、光電気化学的特性を評価した。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。Xe ランプを光源としたときの X 線照射処理による酸化チタンの光電流の変化を Fig. 6 に示した。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。

さらに、アノード光電流のアクションスペクトルを Fig. 7 に示した。このスペクトルは、各波長において測定された光電流の値を、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ものである。未処理の酸化チタンは、

Fig. 8 Gartner's plots of titanium oxide calculated from action spectra with or without X-ray irradiation processing.

約 400 nm 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た。それに対して、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 12 nm 程であることがわかる。また、このアクションスペクトルにおいては、一般的な増感法²⁻⁴⁾に見られる様な長波長側でのピークが存在せず、酸化チタンのバンドそのものが変化していることを示唆する結果となった。このアノード光電流のアクションスペクトルは、Fig. 5 に示した光触媒活性のアクションスペクトルと同様に X 線照射処理によって酸化チタンがより長波長側の光に対する感応性が増すことを示唆する結果となったが、それらの変化は正確に一致するものではなかった。光電流と光触媒活性を直接対応させることはできないが、これらの結果の違いの理由についてはわかっておらず、現在検討中である。

Fig. 7 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 ($E = hc/\lambda$)、Y 軸を $(\eta h\nu)^{2/n}$ (ここで、 η = 量子効率) として Gartner's プロットを行った結果を Fig. 8 に示した。 η の値は、以下の式より算出した。

$$\eta = J/q \cdot \phi$$

ここで J は電流密度、 q は電気素量、 ϕ は光量である。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¹²⁾。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 2.94 eV 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 2.84 eV 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 0.10 eV であり、波長に換算してほぼ 12 nm 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 Fig. 9 に示した。Mott-Schottky プロットは、その傾きからキャリア密度を推定でき、また X 軸切片からフラットバンド電位

Fig. 9 Mott-Schottky plots of titanium oxide with or without X-ray irradiation processing.

を評価することができる¹³⁾。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 0.1 V 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。

これらの結果をもとに、X 線照射処理による高活性化のメカニズムは以下のようなものであると考えられる。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、それにとま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考えられる。

4 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。

文 献

- 1) 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, “光クリーン革命”, CMC

- (1997).
- 2) G. Zhao, H. Kozuka, and T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 164 (1996).
 - 3) B. A. Parkinson and M. T. Spitler, *Electrochim. Acta*, **37**, 943 (1992).
 - 4) B. O'Regan and M. Graetzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
 - 5) M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, and H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 143 (1998).
 - 6) 安保正一, 竹内雅人, 工業材料, **48(6)**, 32 (2000).
 - 7) 白水春雄, 青木義和, “宝石のはなし”, 技報堂 (1989).
 - 8) 清野 学, “酸化チタン”, 技報堂 (1993).
 - 9) 杉原真一, 井原辰彦, 竹内浩士, 工業材料, **48(6)**, 26 (2000).
 - 10) 日本化学会編, 「光が関わる触媒化学」, 学会出版センター (1994).
 - 11) D. C. Cronmeyer, *Physical Review*, **113**, 222 (1959).
 - 12) L. Kavav, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996).
 - 13) R. van de Krol, A. Goossens, and J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1723 (1997).