研 究

ソル・ゲルプロセスによる各種可視光応答型 TiO_2 積層膜の調製とその光触媒性能高島 進義^{☆1}, 中村 静夫^{☆2}, 大橋憲太郎^{☆3}^{☆1} 石川県立工業高等学校, 〒920-0964 金沢市本多町 2-3-6.^{☆2} 石川県工業試験場, 〒920-8203 金沢市鞍月 2 丁目 1 番地.^{☆3} 金沢工業大学, 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1.Preparation of Various Laminated TiO_2 Films Acting Under Visible Light Irradiation by Sol-Gel Processing and Their Photocatalytic PropertiesNobuyoshi Takabatake^{☆1}, Shizuo Nakamura^{☆2}, Kentaro Ohhashi^{☆3}^{☆1} Ishikawa Technical High School, 2-3-6 Honda-machi, Kanazawa 920-0964.^{☆2} Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1 Kuratsuki, Kanazawa 920-8203.^{☆3} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921-8501.

Received January 17, 2005

SYNOPSIS

Laminated $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$ films acting under visible light irradiation were prepared by sol-gel processing as well as $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{ITO}$ or $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{ITO}$ films. Under Xenon lamp irradiation, the rate of bleaching of Methylene Blue (M.B.) on $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ or $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{ITO}$ was found to become greater than that of the original $\text{TiO}_2/\text{glass}$ which was the best under black light irradiation. The $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{glass}$, whose Fe_2O_3 was confirmed to be formed as α -hematite by using Mossbauer measurement, seems to be applicable because of its photocatalytic ability.

KEY WORDS

titanium oxide, photocatalyst, laminated films vis-light active, ITO (indium tin oxide) films

1 緒 言

光触媒として最も一般的に用いられている材料は, 化学的安定性, 安全性およびコスト面から酸化チタンであろう。しかし現在使用されている酸化チタンは, 紫外光照射下でしか機能しないため, 雨天時や屋内などの紫外光線量の少ない空間では十分な光触媒活性を示すことは困難である。そのため, 可視光線の照射でも機能する光触媒材料の開発が望まれている¹⁾。現在, 可視光応答型酸化チタン光触媒の一つに積層膜^{2,3)}が挙げられる。

前々回の報告では, チタンのアルコキシドに V, Cr, Mn, Co, Ni および Cu などの遷移金属イオンをドーピングすることにより, 着色された塗布溶液を得た。この塗布溶液を用いてガラス基板等にディップコートし, 乾燥および焼成を繰り返すことにより, 基板に着色化されたセラミック膜を得た。この膜は紫外光吸収型から可視光吸収型にシフトしたが, ホールと電子の再結合により, 光触媒性能を向上することは出来なかった⁴⁾。前回の報告では, ガラス基板, 石英基板, ITO 塗布ガラス基板および ITO 塗布石英基板に, まず V アルコキシド溶液をディップコートし, 乾燥および焼成を繰り返すことにより,

V_2O_5 の着色膜を得た。この上面にチタンアルコキシドをディップコートし, 乾燥, 熱分解および焼成を繰り返すことにより, 積層型 $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 膜を得た。このような積層化あるいは ITO 塗布膜使用は, ホールと電子の再結合を避けるためであった。この結果, ガラス基板にチタンのアルコキシドをディップコートし, 乾燥, 熱分解および焼成を繰り返しただけのオリジナルの TiO_2 膜に比べると光触媒機能が向上した⁵⁾。しかし, TiO_2 膜が時間の経過につれ V_2O_5 膜を劣化させ, 逆に光触媒機能を下げることが分かった。そこで今回は, V_2O_5 膜に加えて WO_3 膜および Fe_2O_3 膜を用い, TiO_2 膜で積層化した。このようにして得られた積層膜が, 可視光部に於いて, より一層の光触媒性能が向上すれば, 初期の目的が達せられたことになる。

2 実験方法

実験手順を Fig.1 に示す。基板は, ガラス基板および ITO 塗布ガラス基板 (旭硝子製, 抵抗値 15Ω) を用いた。膜の着色化は, ①エタノールにバナジウム・トリエトキシド ($\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; ㈱高純度化学研究所製) を溶解させ, 濃度を 5 vol% とした溶

Fig.1 Preparation scheme of various laminated TiO_2 films.

Fig.2 The method of bleaching test of M.B.

液, ②温アンモニア水(28wt%)にタングステン酸を溶解させ、濃度を5wt%とした溶液, ③エタノールに Fe_2O_3 (Fe_2O_3 : 高純度化学研究所製)を溶解させ、濃度を3wt%とした溶液を用いてディップコート(引き上げ速度10mm/min, 乾燥温度100°C, 30分)し、500~800°C(昇温速度3°C/min)で焼成して行った。この操作を2回繰り返した。

積層膜については、以下のように作製した。まず塗布溶液は、溶媒をエタノールに、溶質としてチタンイソプロポキシド($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)を溶解させ、濃度を0.4mol/Lとしたものに粘度増強剤として若干のジエタノールアミン($(HOCH_2CH_2)_2NH$)を加えて作製した(以下TTIPと呼ぶ)。次にTTIPをディップコート(引き上げ速度および乾燥温度は同上)し、500°C(昇温速度3°C/min)で焼成し、この操作を2回繰り返して積層型 $TiO_2/V_2O_5/ITO$ 膜、 $TiO_2/WO_3/ITO$ 膜、 $TiO_2/Fe_2O_3/ITO$ 膜および $TiO_2/Fe_2O_3/glass$ 膜を得た。ただし、 $TiO_2/V_2O_5/glass$ 膜および $TiO_2/WO_3/glass$ 膜は、文献5)に示すように、基板と複合酸化物を生成するので除外した。

これらの膜が、可視光照射下に於いて、オリジナルの $TiO_2/glass$ 膜および TiO_2/ITO 膜と比較して、光触媒機能が向上できるかどうか検討した。

この熱分解及び焼成温度の決定は、TG-DTA(理学電機製 TAS-200)を用いて行った。得られた膜の生成相の同定はXRD(マックスサイエンス, SRAM.18X.HF)を用い、膜厚および表面構造はSEM(トプコン製, ABT-60)で行った。また積層膜

Fig.3 SEM images of $TiO_2/Fe_2O_3/ITO$ film (cross section).

の着色の度合いは、分光光度計(UV)(日本分光製 uv/vis spectrophotometer Ubest-55)を用いた。

膜の光触媒性能は、Fig.2に示すようにメチレンブルー溶液の分解測定⁹⁾で判断した。この判定は、ブラックライト(照射強度: 1.0mW/cm²)下の評価に加えて、可視光のキセノンランプ(照射強度: 1.0mW/cm²)下でも行った。

さらに TiO_2/Fe_2O_3 膜についてはメスbauer効果についても検討した。

3 実験結果および考察

作製された膜の断面写真およびイメージ図(Fig.3)より、

TiO₂/Fe₂O₃/ITO 膜の膜厚はそれぞれ ITO=150 nm, Fe₂O₃=500 nm, TiO₂=1850 nm と見込んだ。

UVによる膜の着色の度合いの調査結果をFig.4に示す。これからいずれの積層膜も可視光領域で高い吸光度を示し、紫外光吸収型から可視光吸収型にシフトしたことが分かる。

Fig.5に、TiO₂/glass膜、TiO₂/ITO膜、TiO₂/V₂O₅/ITO膜、TiO₂/WO₃/ITO膜およびTiO₂/Fe₂O₃/ITO膜のXRDによる比較結果

Fig.4 UV curves of various laminated TiO₂ films.

を示す。これらより、TiO₂/glass膜ではTiO₂(アナターゼ)のピークが、TiO₂/ITO膜ではTiO₂(アナターゼ)およびITOのピークが、TiO₂/V₂O₅/ITO膜ではTiO₂(アナターゼ)およびV₂O₅のピークが、TiO₂/WO₃/ITO膜ではTiO₂(アナターゼ)およびWO₃のピークが、TiO₂/Fe₂O₃/ITO膜ではTiO₂(アナターゼ)およびFe₂O₃のピークが出現しており、良好な積層膜が得られたと判断した。

ただしFe₂O₃のピークが弱く不確定なので、Fig.6およびTable 1に示すようにメスbauer効果についても検討した。但し、①はFe₂O₃(4回)/TiO₂(2回)/glass, ②はモル比Ti:Fe=10:1の混合溶液で塗布、乾燥および500°Cで焼成した膜(原料チタン()イソプロポキシドと鉄(III)アセチルアセトナト)の室温メスbauer分光測定結果である。この結果①はヘマタイトであり、②はイ:TiO₂中のTiのサイトにFeが固溶した、ロ:TiO₂のマトリックス中にFe₂O₃の微粒子が析出し、超常磁性をとったかのいずれかに当てはまると考えられる。この結果積層膜では界面反応が起こっていないと結論できる。

Fig.7およびFig.8に、それぞれブラックライトおよびキセノンランプ下での反応時間によるメチレンブルー溶液の分解結果を示す。これらからブラックライト下では、TiO₂/glass膜で十分メチレンブルーを分解しており積層化は必要ないが、

Fig.5 XRD patterns of various laminated TiO₂ films.

Fig.6 Mossbauer spectroscopy data of ①TiO₂/Fe₂O₃/ITO film and ②film starting from a mixed solution (Ti:Fe=10:1).

Table 1 Mossbauer spectroscopy data of ①TiO₂/Fe₂O₃/ITO film and ②film starting from a mixed solution (Ti:Fe=10:1).

	IS/mm/s	HF/kOe	EQQ/mm/s	Γ/mm/s
①	0.372	517.81	-0.185	0.3030
②	0.353	0	0.725	0.5053

キセノンランプ下では、TiO₂/WO₃/ITO 膜および TiO₂/Fe₂O₃/ITO 膜がメチレンブルーを最も分解した。またこれらの積層膜は、上記で述べたブラックライト下で優れていたTiO₂/glass 膜の分解力を凌ぐものとなった。この理由として、Fig.9に示すように、同積層膜は、下層のWO₃およびFe₂O₃膜に於いてTiO₂層では吸収できなかった可視光を吸収しているためと考えられる。なぜならば、WO₃およびFe₂O₃のバンドギャップはTiO₂のそれよりも狭く、TiO₂では吸収できない波長として400~460 nmの範囲の可視光により励起が可能であるからである。

さらにFig.10に、オリジナルのTiO₂/glass 膜とTiO₂/Fe₂O₃/glass 膜のメチレンブルー溶液の分解結果を示す。この実験の目的は、高価なITO塗布ガラス基板に比べて安価なガラス基板で上記の結果が達成されれば、限りなく実用化が可能であると考えたからである。これよりTiO₂/Fe₂O₃/glass 膜の分解力は、TiO₂/glass 膜のそれ以上であるが、TiO₂/Fe₂O₃/ITO 膜のそれには及ばないことが分かった。

Fig.7 Bleaching result of M.B. of various laminated TiO₂ films under black light irradiation.

Fig.8 Bleaching result of M.B. of various laminated TiO₂ films under Xenon lamp irradiation.

Fig.9 Structure of laminated TiO₂/Fe₂O₃/ITO film.

4 ま と め

ブラックライト下では、TiO₂/glass 膜でも十分メチレンブルーを分解しており積層化は必要ないが、キセノンランプ下では、TiO₂/WO₃/ITO 膜及び TiO₂/Fe₂O₃/ITO 膜がメチレンブルーを最も良く分解した。またこれらの積層膜は、上記で述べたブラックライト下で優れていた TiO₂/glass 膜の分解力を凌ぐものとなった。

さらに、TiO₂/Fe₂O₃/glass 膜の分解力は、TiO₂/glass 膜のそれ以上であった。このことから本研究の TiO₂/Fe₂O₃/glass 膜はITO 塗布膜には及ばないものの、光触媒の可視光下での実用化が可能であることを示した。

謝 辞

本研究の遂行に当たって、京都大学大学院 人間環境科学研究所 林直顕博士には、メスバウアーの測定を引き受けて下さいました。また関西ペイント(株)AT研究所 室長 瓦家正英氏には、高価なITO基板およびFTO基板を提供して頂きました。両氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) K.Takeuchi, S.Murasawa and T.Ibusuki: Hikari-shokubai no Sekai, Kogyo-chosakai, (1998)121-126.
- 2) K.Hashimoto: Saishin Hikari-Shokubai Gijutsu no Jitsuyokasenryaku B.K.C., (2002)9-17.
- 3) A.Hattori, Y.Tokihisa, H.Tada and S.Ito: "Acceleration of

Fig.10 Bleaching result of M.B. of TiO₂/glass, TiO₂/Fe₂O₃/ITO & TiO₂/Fe₂O₃/glass films.

Oxidations and Retardation of Reductions in Photocatalysis of a TiO₂/SnO₂ Bilayer-Type Catalyst", Journal of The Electrochemical Society, 147(2000)2279-2283.

- 4) N.Takabatake, S.Nakamura, M.Kojima and K.Ohhashi: "Preparation of TiO₂ Films with Doping Transition Metals by Sol-Gel Processing and Their Photocatalytic Properties", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)439-443.
- 5) N.Takabatake, S.Nakamura, M.Kojima and K.Ohhashi: "Preparation of Laminated TiO₂/V₂O₅/ITO Films Acting under Visible Light Irradiation by Sol-Gel Processing and Their Photocatalytic Properties", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004)226-229.
- 6) A.Ono, K.Tano, N.Ichikawa, H.Sakama: 17th Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan, (2004)52.