研 究

ゾル・ゲルプロセスによる遷移金属イオンドーピング TiO₂ 膜の調製とその光触媒性能高畠 進義^{☆1}, 中村 静夫^{☆2}, 児島 雅之^{☆3}, 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 TiO₂ Films with Doping Transition Metals by Sol-Gel Processing and Their Photocatalytic PropertiesNobuyoshi Takabatake^{☆1}, Shizuo Nakamura^{☆2}, Masayuki Kojima^{☆3} and Kentaro Ohhashi^{☆3}^{☆1} Ishikawa Technical High School, 2-3-6 Honda-machi, Kanazawa 920-0964.^{☆2} Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1 Kuratuki, Kanazawa 920-8203.^{☆3} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoiti-machi, Ishikawa 921-8501.

Received February 4, 2003

SYNOPSIS

TiO₂ films with doping transition metals were prepared by sol-gel processing. The absorbance of the TiO₂ films in the range of 500–700 nm was increased by doping V, Mn or Cu ions. Their photocatalytic ability for decomposing methylene blue was less than that of the original TiO₂ films under illumination of both uv-and vis-light. Upon the heat treatment above 650 °C, a new compound V₂TiO₆ showed up leading to formation of non-transparent films and thus its photocatalytic ability for decomposing methylene blue was not determined. The method for testing of photocatalysis was developed in a semi-quantitative manner.

KEY WORDS

vis-light-active, titanium oxide, photocatalyst, transition metal doping, sol-gel processing

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。この光触媒には、環境浄化、防曇、医療への応用など様々な機能がある。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。

現在、可視光応答型酸化チタン光触媒としては、金属イオンドーピング法、イオン注入法、プラズマ処理法及び酸化チタン骨格 N 原子置換法などがある²⁾。

今回、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る。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る³⁾。この着色化した膜が紫外光応答型から可視光応答型にシフトすることにより、紫外光照射時よりはむしろ、可視光照射時に於いて光触媒作

用を発揮すれば、製品として非常に応用力が強くなり、当初の実験目的が達成されたことになる。

2 実験方法

実験手順を Fig.1 に示す。まず塗布溶液は、溶媒をエタノール (C₂H₅OH 純度 99.5%) として、溶質のチタンイソプロポキシド ((OCH(CH₃)₂)₂Ti 純度 99%) を溶解させ、濃度 0.4 mol/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を加えて作製した (以下 TTIP と呼ぶ)。この溶液をスタンダードとし、比較溶液は、① Ti:V=10:1 (VO(OC₂H₅)₃) ② Ti:Cr=5:1 ③ Ti:Mn=5:1 ④ Ti:Co=5:1 ⑤ Ti:Ni=5:1 ⑥ Ti:Cu=5:1 (いずれもモル%比, Cr~Cu: 硝酸塩) をドーピングしたものを用いた。

基板は、ガラス基板および石英基板を用いた。ガラス基板は、焼成中に Na 成分を析出するので、TTIP を塗布する前に、テトラエチレンオルトシリケート ((C₂H₅O)₄Si: TEOS) 溶液 (溶媒としてエタノールを使用。濃度 0.5 mol/l) をディップコート (引き上げ速度 10 mm/min, 乾燥温度 100 °C, 30 分) し、300 °C (昇温速度 3 °C/min) で焼成した。この操作を 2 回繰り返した。

TiO₂ 膜および遷移金属イオンドーピング TiO₂ 膜は以下のよ

Fig.1 Preparation scheme of TiO₂ films.

うに作製した。TTIPをディップコートし(引き上げ速度, 乾燥時間: 同上), 500°Cで熱分解した(昇温速度: 同上)。この操作を5回繰り返した後, 550°Cで焼成し膜を得た。なお, 石英基板上の膜については, TEOSによる前処理は省き, 550°Cに加えて, 650°Cおよび750°Cでも焼成を行った。この熱分解及び焼成温度の決定は, TG-DTA(理学電機(株)製 TAS-200)を用いて行った。以下, 比較溶液①~⑥を用いた膜も全く同様に作製した。得られた膜の生成相の同定はXRD(マックスイエンス, SRAM.18.HF)を用い, 膜厚および表面構造はSEM(トプコン(株)製, ABT-60)で行った。また遷移金属イオンドーピング酸化チタン膜の着色の度合いは, 分光光度計(UV)(日本分光(株) uv/vis spectrophotometer Ubest-55)を用いて行った。

さらに, 遷移金属イオンの基板上での散らばり具合を調べるために, EPMA(日本電子(株), JXA-8100)のマッピングを行った。

最後に, 膜の光触媒性能は, 光触媒製品技術協議会が制定した2001年度版液層フィルム密着法(Fig.2)を用いて評価した。

この測定方法によると, メチレンブルー溶液(M.B)の濃度を10ppmとし, 蒸発を防ぐように透明フィルムを載せた試料をプラスチック容器に入れ, 紫外線強度を1.0mW/cm²としたブラックライトボックスで1時間経過した後, メチレンブルー溶液の青色が目視で完全に消えたら, 光触媒製品として見なすとされている。しかしながら, 膜がM.Bの濃度10ppm

Fig.2 The method for testing of photocatalyst (Liquid phase film method established by the Society of Industrial Technology for Photocatalytic Articles in 2001).

Fig.3 TG-DTA curves (TEOS).

以上の分解性能を有している場合については触れていないので, 独自に同溶液の濃度を10~50ppmとし, ブラックライトボックス中の評価に加えて, 可視光で行うべく太陽光線下でも行った。

3 実験結果および考察

3.1 遷移金属イオンドーピングTiO₂膜の調製結果

塗布液TEOSおよびTTIPのTG-DTA曲線をFig.3およびFig.4に示す。これからTEOSおよびTTIPがそれぞれ150°C, 500°Cで分解すると考えられる。

作製された膜の断面写真(Fig.5)より1回の塗布で0.2μmの膜厚となる。各遷移金属イオンドーピングTiO₂膜のデジタル写真をFig.6に示す。さらにUVによる膜の着色の度合いをFig.7に示す。これから, 可視光(500~700nm)で高い吸光度

Fig.4 TG-DTA curves (TTIP).

Coating times=3

Fig.5 SEM images of TiO₂ films (close).

Fig.6 Digital photographs.

を示したのは、V, MnおよびCuをドーピングしたTiO₂膜であった。

EPMAによる遷移金属イオンの基板上での散らばり具合をVイオンドーピングTiO₂膜に対してFig.8に示す。これより、Vイオンが良く散らばっていることが分かる。

作製された膜のXRD結果をFig.9～Fig.12に示す。スタンダード溶液および遷移金属イオン添加溶液を用いて作製され

Fig.7 UV visible absorption curves (TiO₂, V, Cr, Mn, Co, Ni and Cu ion doping films). Fig.8 EPMA images (V ion doping TiO₂ films).

た膜のXRD結果については、全ての試料に於いて、アナターゼ型酸化チタンのピークが出ている。

まずFig.9は、焼成温度550°Cに固定したときのTiO₂膜のガラス基板vs石英基板の比較である。石英基板上のTiO₂膜 anatase (101)のXRD強度が大きいことから、石英基板上膜の方が結晶性が良好であることが分かる。Fig.10は、ガラス基板上かつ焼成温度550°Cに固定したときのTiO₂膜および可視光(500～700nm)で高い吸光度を示したVイオンをドーピングした膜との比較である。TiO₂膜 anatase (101)のピークの2θが、Vイオンをドーピングした場合でもシフトしていないので、固溶して

Fig.9 XRD patterns of TiO_2 films (glass v.s. quartz). Fig.11 XRD patterns of TiO_2 films (550 v.s. 650 v.s. 750°C). Fig.10 XRD patterns of TiO_2 v.s. V ion doping TiO_2 films. Fig.12 XRD patterns of V-ion doping TiO_2 films (550 v.s. 650 v.s. 750°C).

いないものと考えられる。

Fig.11は、石英基板上の TiO_2 膜の焼成温度を、550°C、650°Cおよび750°Cに変化させたときの比較である。焼成温度が上昇すると共に、 TiO_2 膜 anatase (101) anatase のXRD強度が大きいことから、高温で焼成した膜の方が、結晶性が良好であることが分かる。

Fig.12は、石英基板上のVイオンをドーピングした TiO_2 膜の焼成温度を550°C、650°Cおよび750°Cに変化させたときの比較である。焼成温度が、650°C以上で V_2TiO_6 のピークが出現し、新化合物ができたと考えられる。

3.2 遷移金属イオンドーピング TiO_2 膜の光触媒性能評価結果

M.B分解結果を、Table 1およびTable 2に示す。まず焼成温度を550°Cに固定したガラス基板上膜では、Table 1に示すように TiO_2 膜が最高で、V, Cr, Mn, Co, NiおよびCu等の遷移金属イオンドーピング TiO_2 膜は、紫外光中では勿論で可視光中でも、

TiO_2 膜以上には分解効力を発揮しなかった。これは、遷移金属イオンを混ぜたことにより、可視光を吸収する役割を果たすものの、混合した異種金属イオンが、 TiO_2 膜の中で島状に凝集するか或いは表面に偏析してしまうため、バンド構造に不純物エネルギー準位を形成する。この不純物エネルギー準位は、 TiO_2 膜光触媒内に生成する電子と正孔の再結合中心として働き、紫外光照射下に於ける TiO_2 膜光触媒の分解効果を低下させてしまうことによる⁹⁾。このことから見ればドーピングの効果はなかったことになる。しかしその中でも、Cuイオンドーピング TiO_2 膜は、比較的分解効力を発揮した方であった。

つぎに、石英基板上の TiO_2 膜で焼成温度を550°C、650°Cおよび750°Cに変化させたときの比較では、Table 2に示すように焼成温度を上げると分解効力も下がった。これは結晶性が良好になるにつれて、逆に汚染物質の分解効率が下がることを示している。

Table 1 Bleaching results of Methylene Blue (M.B.) Tests for the films prepared on the glass substrate at 550 °C.

○ : Bleaching of M.B. , × : Non bleaching of M.B.

	M.B.Conc.	TiO ₂	TiO ₂ +V	TiO ₂ +Cr	TiO ₂ +Mn	TiO ₂ +Co	TiO ₂ +Ni	TiO ₂ +Cu
Black.L	50ppm	×						
	40ppm	○						×
	30ppm	○	×	×	×	×	×	○
	20ppm	○	○	○	○	○	○	○
Visual.L	40ppm	×						×
	30ppm	○	×		×	×	×	○
	20ppm	○	○	×	○	○	○	○

Table 2 Bleaching results of Methylene Blue (M.B.) Tests for the films prepared on the quartz substrate.

○ : Bleaching of M.B. , × : Non bleaching of M.B.

	M.B.Conc	TiO ₂ (550°C)	TiO ₂ +V(550°C)	TiO ₂ (650°C)	TiO ₂ (750°C)
Black.L	50ppm	×			
	40ppm	○	×	×	×
	30ppm	○	○	○	○
	20ppm	○	○	○	○
Visual.L	40ppm	×	×	×	×
	30ppm	○	○	○	○
	20ppm	○	○	○	○

さらに、可視光(500~700nm)で高い吸光度を示したVイオンドーピングした石英基板上のTiO₂膜は、焼成温度550°Cでは分解効力が低下し、650°C以上では半透明となり、M.B分解試験自体不可能となった。これは、650°C以上の高温焼成では、膜の結晶性が良くなり、かつ新物質のV₂TiO₆ができるが、膜自体が半透明となるので、実験の目的を果たしていないことになる。

ちなみに、青系統に着色した基板に於けるM.B色素分解の可否は、この液層フィルム密着法では非常に判断しにくい。

4 ま と め

- (1) V, MnおよびCuイオンをドーピングしたTiO₂膜は、可視光(500~700nm)で高い吸光度を示すようになった。しかしこれらの遷移金属イオンドーピングTiO₂膜はいずれも、紫外光中は勿論で可視光中でも、TiO₂膜以上に分解効力を発揮しなかった。これから見ればドーピングの効果はなかったことになる。しかしその中でも、CuイオンドーピングTiO₂膜は、比較的分解効力を発揮した方であった。
- (2) 焼成温度を高温にしたTiO₂膜では、分解効力が下がった。これは結晶性が良好になるにつれて、逆に汚染物質の分解効力が下がることを示している。
- (3) Vイオンをドーピングした石英基板上TiO₂膜では、焼成温度550°Cでは、分解効力が低下し、650°C以上では半透明と

なり、M.B分解試験自体不可能となった。

- (4) 膜の光触媒性能検査では新評価方法を取り入れたが、膜がM.Bの濃度10ppm以上の分解性能を有している場合については触れていないので、独自に同溶液の濃度を10~50ppmとし、分解性能評価判定の拡張を試みた。しかしCrイオンなどの青系統に着色した基板に於けるM.B色素分解の可否は、非常に判断しにくい。

謝 辞

本研究の遂行に当たって、(財)産業教育振興中央会平成14年度産業教育改善に関する特別研究助成補助金および(社)空気調和・衛生工学会 北信越支部平成14年度工業高等学校研究助成金を頂きました。深く感謝致します。

文 献

- 1) 竹内浩士, 村沢貞夫, 指宿堯嗣: "光触媒の世界", 工業調査会, (1998)121-126.
- 2) 奥迫顕迫 et al: "可視光型光触媒の現状と今後の展開", 石川県産業大学講座, (2002)1-7.
- 3) 田中義身, 黒沢和芳: "ゾルゲル法で作製したTiO₂およびZrO₂薄膜の着色", 愛知県工業技術センター報告, (1995)1-4.
- 4) 安保正一 et al: "酸化チタン光触媒の開発と環境・エネルギー分野への応用展開", 技術情報協会, 31(1997).