

可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒開発による太陽光の有効利用への挑戦

京都府中小企業特別技術指導員の安部 正一氏(大阪府立大学理事・副学長)に上記テーマで寄稿いただきました。

1. はじめに

二酸化チタン光触媒は、酸素と水が存在する大気中で紫外光を照射すると強い酸化力を示し有害有機物を二酸化炭素と水にまで完全に酸化分解除去できるとともに表面が超親水化状態となり水が広がる防曇効果を示すなど優れた光機能を発現することから、環境浄化やセルフクリーニング等に広く実用化されています。一方、酸素が存在せず水のみが存在する系で、二酸化チタン光触媒を紫外光で照射すると水が水素と酸素に完全分解し、エネルギー貯蓄型の反応をも誘起できます。これら優れた光機能をクリーンで無尽蔵の太陽光の照射下で利用するには、紫外光はもとより可視光の照射で効率良く機能する可視光応答型の二酸化チタン光触媒の開発が望まれます。ここでは、この要望に応える可視光応答型の新規な二酸化チタン薄膜光触媒の開発とその高い反応性を利用した太陽光の有効利用への挑戦の現状に関して述べます。

2. 新規な可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒の創製と太陽光の照射下での水からの水素と酸素の分離生成

RFマグネトロンスパッタ蒸着(RF-MS)法によりガラス、ITOや金属等の各種基板上に二酸化チタン薄膜を成膜する時、基板の温度を精密制御することで可視光応答型の二酸化チタン薄膜光触媒が創製できることを見いだしました。可視光($\lambda > 450 \text{ nm}$)の照射によってアセトアルデヒドの酸化分解反応等の各種の光触媒反応を効率よく誘起する薄膜光触媒の分子分光測定を行った結果、可視光照射下で高い反応性を示す可視光応答型の二酸化チタン薄膜は、柱状結晶の集合体で形成され柱状結晶の表面から内部にかけてOとTiの組成比(O/Ti)が化学量論比の2.0から1.93へと連続的にごく僅か小さくなる傾斜組成を有することを見いだしました。この異方的傾斜組成構造が二酸化チタンの可視光応答化に関連することが分かりました。表面組成が化学量論的に二酸化チタン組成であることが薄膜全体の熱的安定に関連していると考えられます。

この様な特異な構造を持つ可視光応答型の二酸化チタン薄膜を金属Ti基板の片面上に成膜し、裏面上に白金を微量担持した薄膜光触媒系素子を創製し、図に示す2つの水槽(pHの異なる水槽)の間に設置し、太陽光を照射しました。図に見られるように、太陽光の照射により、水から純粋な水素と酸素が照射時間に比例して生成しました。水素は白金側から、酸素は二酸化チタン側から生成し、その量は2:1の化学量論比で生成することが分かります。このように、新規に開発した可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒は太陽光を有効に利用し、水から純粋な水素と酸素を製造できる太陽光化学システムとしての応用展開が期待できます。

3. 新規な可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒を用いた固体薄膜太陽電池の構築

開発した新規な可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒は太陽光の紫外光のみでなく600nm付近の可視光も吸収できます。この様に、薄膜自身が太陽光を吸収するので、色素を用いない固体薄膜太陽電池の構築が可能であります。実際、色素増感剤を用いない可視光応答型二酸化チタン薄膜を用いた無機薄膜太陽電池によって太陽光の照射下でオルゴールを聞くことができました。また、色素増感剤を用いる太陽電池の構築においても、従来の紫外光型の二酸化チタンを用いる場合に比べ、可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒を用いる方が高い光電流値が得られます。これは、色素の励起状態から二酸化チタンの伝導体エネルギー準位への電子注入の過程において、紫外光型に比べ、伝導帯エネルギー準位が低い可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒への電子移動(電子注入)が高効率に起こるためと考えられます。

4. 今後への展望

無尽蔵でクリーンな太陽光エネルギーを有効に利用するクリーンな化学系を構築することは、人類の発展において極めて重要な課題であると考えられます。これまでの概念や方法論に囚われることなく、新規な発想で、21世紀の新しい環境調和型のクリーンで持続可能な科学技術の創造に進んで行くことを期待したいと思います。

太陽光照射下での水からの水素と酸素の分離生成

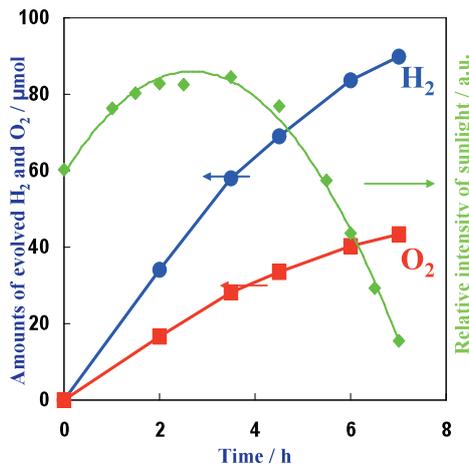


Fig. The separate evolution of H₂ and O₂ from H₂O using HF-treated Vis-TiO₂ thin film photocatalysts in a H-type reaction cell under sunlight irradiation. (TiO₂ side: 1N NaOH aq, Pt side: 0.5N H₂SO₄)

H₂ : 18 μmol h⁻¹, 322 μmol h⁻¹·m⁻², 14.3 mmol h⁻¹·g⁻¹;
η = 0.3% (total solar beam)

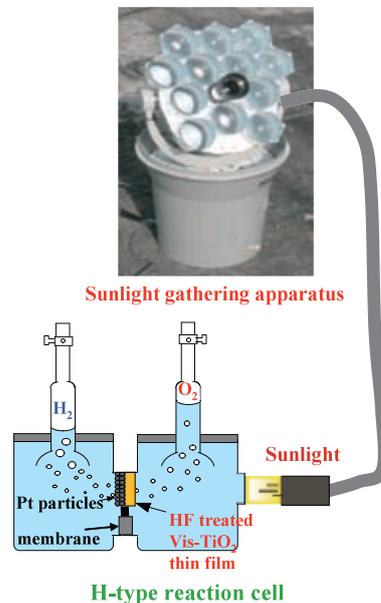


図. 可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒系素子と太陽光による水の完全分解反応による水素と酸素の分離生成とその収量の太陽光照射時間依存性(午前9:30から午後4:30まで)。

参考文献

- 1) Anpo, M, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1427(2004), and references therein.
- 2) 安保正一監修(2004)「高機能な酸化チタン光触媒」, NTS.
- 3) M. Anpo, et al.「*Annu. Review Mat. Research*」, Eds. J. M. Thomas, P. L. Gai(2005), 1-27.
- 4) 松岡雅也、安保正一、*応用物理*, **75**, 1000-10006(2006).
- 5) M. Kitano, M. Matsuoka, M. Anpo, et al., *Appl. Catal. A: General*, **325**, 1(2007).
- 6) M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, et al., *Catal. Today*, **120**, 133(2007).
- 7) M. Anpo, Proc. 5th Conf. Solar Chem. & Photocat. (Plenary Lecture) (Italy) (2008, Oct.)
- 8) M. Anpo, Proc. 6th Int. Conf. Thin Film (Invited Lecture) (Belgium) (2008, Nov.)
- 9) R. Tode, A. Ebrahimi, M. Anpo, et al., *Catal. Lett.*, (2010) (in press).

安保 正一 氏 プロフィール



所 属 大阪府立大学理事／副学長 工学博士

略 歴 1975年3月 大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了(学位取得)

1990年4月 大阪府立大学教授(工学部)

2007年4月 大阪府立大学大学院工学研究科長(工学部長)

2009年4月 現職

この間、国内外28大学の客員教授・非常勤講師を勤める。

専 門 化学(光触媒)

著 書 「光触媒」・「機能性材料科学」(朝倉書店)、「高機能な酸化チタン光触媒」(NTS)など編著書多数。

その他 文部科学省学術審議会専門委員、日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員・科学研究費委員会専門委員、国際触媒連合(IACS)日本代表理事、触媒学会理事、ヨーロッパ学士院会員など。

【お問い合わせ先】

京都府中小企業技術センター
応用技術課 表面・微細加工担当

TEL:075-315-8634 FAX:075-315-9497

E-mail:ouyou@mtc.pref.kyoto.lg.jp