

Ti-Cu-O 層を下層に挿入した TiO₂ 薄膜の光触媒特性

Photocatalytic properties of TiO₂ thin films with Ti-Cu-O underlayers

柿澤立樹¹⁾

指導教員 鷹野一朗¹⁾

¹⁾工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：光触媒，酸化チタン，酸化銅，反応性スパッタリング

1. 諸言

近年，温室効果ガス排出量削減のためのエネルギー源として水素に注目が集まっている。従来の水素製造プロセスでは，原料に化石燃料を使うため温室効果ガスである二酸化炭素を排出する。このようにしてつくられた水素は，グレー水素と呼ばれ地球環境にとって大きな課題となっている。同様に化石燃料を用いるものの，排出した二酸化炭素を有効利用するプロセスでつくられた水素はブルー水素と呼ばれている。さらに，製造プロセスで二酸化炭素を排出しない場合，グリーン水素と呼び，このプロセスに関して多くの研究がなされている。これらの研究には，光触媒材料が用いられることが多く，人工光合成と並んで注目されている¹⁾。

光触媒作用は太陽光などのエネルギーを用いて酸化還元反応を行うもので，防汚，抗菌，親水性などの応用にも用いられている。光触媒材料は主に金属酸化物で，その中でも TiO₂ 自体の研究は多くなされているが，TiO₂ と他の材料を組み合わせた総合的な光触媒材料としては研究の余地が大きい。特に Cu や Ag などの金属を TiO₂ に担持した研究の報告が多くなされている²⁾³⁾。これまでに本研究室では，TiO₂ の下層に Cu₂O 層を挿入することで光触媒効率の向上を確認した。本研究では，TiO₂ の下層に TiO₂ と CuO の混合層 (Ti-Cu-O) を挿入することで，新たな光触媒材料として

の可能性を調査した。

2. 実験方法

2-1. 成膜方法

試料基板として，15×9 mm の無アルカリガラス (Eage XG) を用いた。基板をエタノールにより 10 分間超音波洗浄を行った後，マルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC Corp.) を用いて成膜を行った。試料基板を準備室に導入し，中間室に搬送後，基板クリーニングのため逆スパッタを行い成膜室に移動した。一般にスパッタプロセス圧力はおよそ 1.3 Pa 程度で使用されるが，マルチプロセスコーティング装置では 7×10^{-2} Pa の低圧力まで放電を維持できる誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンスパッタ源を備えている。成膜はスパッタガスを Ar，ターゲットを Ti (99.98%)，CuO (99.9%) とし，酸素を基板周辺に導入する反応性スパッタリング法により成膜を行った。成膜条件を表 1 に示す。基板加熱温度はいずれも 430 °C とし，Ti-Cu-O 層の膜厚を 10 nm，TiO₂ 単体の層を 200 nm とした。

表 1 成膜条件

各層	TiO ₂ 層	Ti-Cu-O 層
基板	Glass (Eagle XG)	
到達圧力 [Pa]	5.0×10^{-6}	
膜厚 [nm]	200	10
O ₂ 流量 [sccm]	1.5	
Ar 流量 [sccm]	20	
基板加熱温度 [°C]	430	

本実験では、Ti-Cu-O 層に含まれる CuO の割合を、CuO のスパッタ電力を変えることで 30、50、60%として試料を作製した。

2-3. 評価方法

結晶構造は薄膜 X 線回折法 (XRD: Rigaku Co.Ltd. SmartLab)により、入射角 0.3° として分析した。光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, (株)島津製作所)を用いて吸光度を測定した。光触媒特性はメチレンブルー浸漬試験により行った。メチレンブルー浸漬試験は石英セルを 10 ppm のメチレンブルー溶液 3 ml で満たし、人工太陽灯を 6 時間照射し、所定の時間に紫外可視分光光度計でメチレンブルーの色度 (660nm) を測定した。

3. 実験結果

図 1 に XRD 測定による結晶構造を示す。

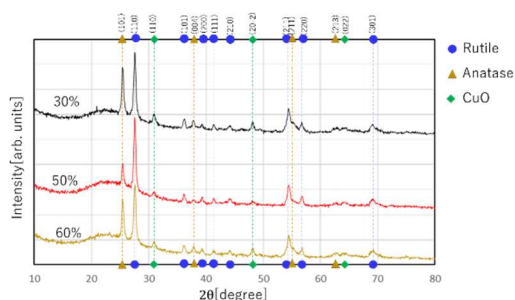


図 1 XRD 測定による結晶構造

ガラス基板上に形成した単体の TiO_2 はアナターゼ型 (101) とルチル型 (110) の混晶であり、下層の CuO も確認されている。

図 2 に光学特性の測定結果を示す。紫外光を吸収する TiO_2 は 350 nm 付近に吸光端を持ち、CuO は 500 nm 付近に吸光端を持つ。Ti-Cu-O 層は薄いため、 TiO_2 のみの吸光端が現れた。

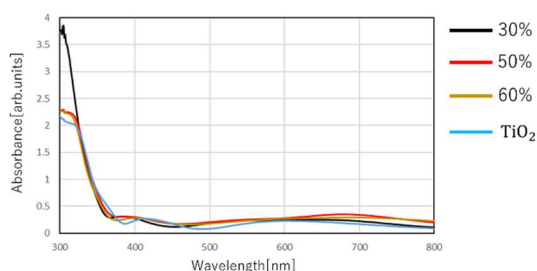


図 2 各薄膜の吸光度

図 3 に人工太陽灯照射下の光触媒特性を示す。メチレンブルーの透過率の上昇が光触媒効果に相当する。メチレンブルーは光にあたると、自然分解により脱色する性質を持っているので、ここではガラスのみの透過度についても示す。グラフの特性曲線の 0 時間における傾きで計算すると、30%の試料は、 TiO_2 単体に比べて約 2 倍の触媒効果を得ていることがわかった。

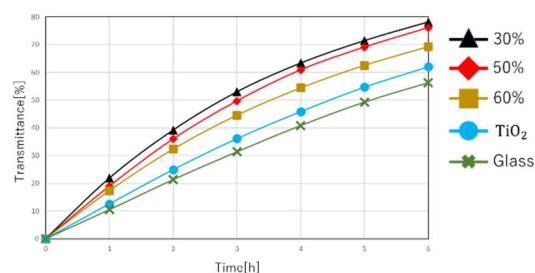


図 3 異なる Ti-Cu-O 混合層の透過率変化

4. まとめ

本実験では反応性スパッタリング法により、 TiO_2 の下層に TiO_2 と CuO の Ti-Cu-O 混合層を挿入した。CuO のスパッタ量を変化させ光触媒効果について検討を行った。光学特性については、どの試料も CuO に関わる吸光端は現れなかったが、光触媒特性については、この条件下では CuO の混合率が少ないほど、光触媒特性は向上したためさらに最適値を精査する。

謝辞

本研究を行うにあたり、工学院大学工学部電気電子工学科電気電子機能材料研究室の濱端敦史氏(2019 年卒)の卒業論文を参考にさせていただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 久富隆史, 久保田純, 堂免一成; 「エネルギー変換型光触媒」 共立出版 (2017 年)
- 2) Nikita S. Kovalevskiy, Mikhail N. Lyulyukin, Denis V. Kozlov, Dmitry S. Selishchev; Mendelev Commun., 31(2021)644–646.
- 3) Ruiqi Gang, YiXia LeiXu, Libo Zhang, Shaohua Ju, Zemin Wang, Sivasankar Koppala; Surfaces and Interfaces, 31(2022)102018.