

(様式第9 別紙2：公開版)

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 後藤 肇

2. 養成カリキュラム名：

「可視光応答型酸化チタン光触媒を活用した太陽光による水からの燃料水素生成技術の開発」

3. 養成カリキュラムの達成状況

今年度は可視光応答型酸化チタン光触媒材料の開発に焦点を絞り研究を行った。その結果、マグネトロンスパッタ法を用いてガス圧、基板温度を制御することにより再現性良く可視光域に吸収を持つ膜を形成させることができた。このマグネトロンスパッタ法により形成される酸化チタン膜は酸素欠陥型であり、酸素の格子欠陥部が再結合センターとなって光励起キャリアが効率的に膜中を移動できていないことが種々の検討により示唆された。従って、水分解を行えるほどの高活性な光触媒材料の開発と言う観点からは達成度は7割程度である。今後、目標を達成するためには電荷分離を良くし、酸化還元反応がスムーズに起こるような材料設計が必要である。つまり欠陥の少ない結晶性の高い高機能膜の開発が必要である。この酸素欠陥はスパッタにより発生するOなどの負イオンが加速され成膜している膜自体を逆スパッタしているために形成されていると考えられる。そこでN₂ガスを導入してガス密度を高くしてスパッタダメージを低減させるとともに、形成された欠陥部にNを導入することで結晶性の高いTiON膜の形成方法を検討する。

4. 成果

別紙の通り

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。）

H. Goto, et al, "Quantitative Analysis of Superoxide Ion and Hydrogen Peroxide Produced from Molecular Oxygen on Photoirradiation TiO₂ Particles", J. Catalysis, 2004, in press.

(2) 口頭発表（発表済を対象。）

- 1) 後藤肇他, "光触媒粒子系及び電極系におけるTiO₂上の酸素の還元生成物の検討", 電気化学会, 創立70周年記念大会, 2003年4月.
- 2) H. Goto, et al, "Oxygen Reduction Processes on Photoirradiated TiO₂ Particles", XXIst International Conference on Photochemistry, July, 2003.
- 3) 後藤肇他, "マグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタン薄膜の太陽電池への応用", 応用物理学会, 第51回応用物理学関係連合講演会, 2004年3月.

(3) 特許等の出願件数

1件

養成技術者の研究・研修成果等

4. 成果

21世紀での環境問題とエネルギー問題を考える上で、クリーンで無尽蔵な太陽光を有効に利用するプロセスを検討し実用化に向かうことは極めて重要である。このプロセスとしては大きく別けると2通りある。それは光の電気エネルギーへの変換及び化学エネルギーへの変換である。

電気エネルギー変換技術として太陽電池があり、シリコン（単結晶、アモルファス）太陽電池が実用化に至っている。1991年、Grätzelらは多孔質二酸化チタン（ TiO_2 ）にRu色素を固定した透明電極からなる太陽電池が色素の光増感効果を利用して10%という高い変換効率を示すことを報告した。ここで電極に用いられている二酸化チタンは光照射下で優れた酸化力を発現し、多くの有害物質や細菌を分解・殺菌する。このような強力な酸化力を利用して光エネルギーを化学エネルギーに変換する試みが世界的レベルで展開され始めている。

その一例として工業的に有用な有機化合物の光触媒反応による合成がある。二酸化チタンを始めとする半導体光触媒は常温常圧下において吸熱反応を進行させることが可能である。このことから通常非常に合成が困難な中間体などの化合物も温和な条件で生成させることができ、製造コストの大幅な削減を達成することが可能である。近年クリーンなエネルギー源として水素が注目を集めているが、いかにしてその水素を得るかということが、クリーンエネルギー社会構築の現実的な問題である。

本研究ではクリーンエネルギー社会構築の実現に向け、燃料水素を太陽光により水から取り出す可能性、すなわち可視光応答型二酸化チタンを用いた光触媒反応による水の分解の可能性を追究する。本研究のポイントとしては光吸収により励起される電子・正孔対の非発光再結合速度が小さくキャリア拡散長の長い可視光応答型酸化チタン光触媒材料を開発することであり、電子/正孔の空間分離により酸化/還元サイトを空間分離することで、効率的な生成水素の回収を実現することを目指すものである。

今年度は可視光応答型酸化チタン光触媒材料の開発に焦点を絞り研究を行った。その結果、マグネトロンスパッタ法を用いてガス圧、基板温度を制御することにより再現性良く可視光域に吸収を持つ膜を形成させることができた。このマグネトロンスパッタ法により形成される酸化チタン膜は酸素欠陥型であることが、分光学的検討およびバンド理論計算に基づく検討により分かった。さらに種々の検討からこの酸素の格子欠陥部が再結合センターとなって光励起キャリアが効率的に膜中を移動できていないことが示唆された。従って、せっかく光励起され、電子と正孔が生成してもすぐに酸素欠陥部で再結合がおり水分解を行えるほどの高活性な光触媒材料と言える段階には至っていない。しかし、光触媒の特徴の一つである超親水性について接触角測定により調べたところ、この膜をコーティングした基板上に滴下した水滴は蛍光灯の光だけでも、膜状になり超親水性を備えていることが分かった。また、マグネトロンスパッタ法以外にも有機金属CVD法およびラジカルシャワーCVD法により可視光応答型酸化チタン膜の作製を試みたが、現在のところ有効な膜が得られていない。今後、目標を達成するためには電荷分離を良くし、酸化還元反応がスムーズに起こるような材料設計が必要である。つまり欠陥の少ない結晶性の高い高機能膜の開発が必要である。この酸素欠陥はスパッタにより発生するO⁻などの負イオンが加速され成膜している膜自体を逆スパッタしているために形成されていると考えられる。そこでN₂ガスを導入してガス密度を高くしてスパッタダメージを低減させるとともに、形成された欠陥部にNを導入することで結晶性の高いTiON膜の形成方法を検討する予定である。

可視光応答型酸化チタン薄膜は化学的な強い反応（酸化）力以外に表面改質特性、いわゆる超親水性も可視光照射により発現する。この超親水性は汚れにくく曇らない、あるいは易洗性、易乾性な

どの性質を持つ表面の創生を可能にする。この特性を利用して防曇化した自動車のドアミラーなどはすでに製品化されている。また、ユニークな応用例としてヒートアイランド現象の解消へ向けての検討などがある。

近年クリーンなエネルギー源として水素が注目を集めているが、いかにしてその水素を得るかということが、クリーンエネルギー社会構築の現実的な問題である。水素を得る一つの方法として、光触媒作用を利用することが考えられているが、量子効率の低さが問題である。600nm以下の可視光領域で30%に達すれば、水素源の問題は一挙に解決すると考えられている。本事業カリキュラムにおいて可視光活性な TiO_2 薄膜を開発でき、太陽光による水の分解プロセスに有効に利用することができれば、クリーンエネルギー社会の基礎となる燃料水素の製造も可能となり得る。

光の電気エネルギー変換プロセスとして太陽電池があり、すでに実用化・商品化されている。しかし、現在主流となっている pn 接合型シリコン太陽電池の多くは結晶系であることから資源面で制約があり、製造過程で高真空プロセスを必要とすることから、今後飛躍的なコスト削減を遂げることは難しいと考えられている。しかし、酸化チタンに色素を増感剤として吸着させて用いる色素増感型太陽電池は、シリコン太陽電池に比べて低コスト・低環境負荷などの観点から新世代の太陽電池として期待されている。プロジェクトで得られた可視光活性な TiO_2 薄膜を色素増感太陽電池に応用することで、高効率な太陽電池セル開発の可能性もあろう。

このように二酸化チタン光触媒は可視光化により、生活環境保全、居住空間の快適性等のほかにも、省エネルギー材料、薄膜太陽電池等のクリーンエネルギー材料として大きく展開していくことが期待される。