

光触媒を利用した水素製造技術に関する研究（第2報）

早川亮・芦澤里樹・佐藤貴裕・古屋雅章・長田和真

Study on Technology of Hydrogen Production by Photocatalyst (2nd Report)

Ryo HAYAKAWA, Satoki ASHIZAWA, Takahiro SATO, Masaaki FURUYA and Kazuma OSADA

要 約

燃焼しても水しか発生しない水素は、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして注目されており、その活用範囲は燃料電池や水素輸送・貯蔵技術の進展などによって、今後拡大していくことが見込まれている。しかし、現在主に利用されている水素の製造法では、安定供給、CO₂の発生および高コストといった問題を抱えている。そこで、本研究では光触媒と水素吸蔵合金を組合せた太陽光水素製造技術に関する研究を行った。光触媒には TiO₂ を選択し、基板温度を 100℃、200℃および 300℃として高周波スパッタ法により成膜した。X 線回折法および X 線光電子分光法により結晶構造およびチタンの結合状態を分析した結果、いずれの試料においても TiO₂ を主とした複数のチタン酸化物が混在している状態であることが分かった。

1. 緒 言

現在、世界で消費されている 1 次エネルギーは、約 33%を石油、約 24%を天然ガス、約 29%を石炭が占めており、約 86%を化石燃料に依存している¹⁾。化石燃料は燃焼により、CO₂等の温室効果ガスやその他の環境汚染物質を排出する。そのため、過度な依存に伴い環境負荷が増大し、地球温暖化といったグローバルヒーティングの問題が顕在化している²⁾。このような危機的状況から脱するには、現在の化石燃料主体の社会を抜本的に改革する必要があり、化石燃料に代わる新たなエネルギー源の開発が望まれている。その点、水素は水を電気分解や熱分解することによって製造可能であり、ほぼ無限に存在するばかりか、内燃機関等を用いて燃焼させることによって機械エネルギーや熱エネルギーとして利用することができ、化石燃料のように燃焼しても CO₂を排出することが無い。また、電池を用いて電気エネルギーに変換して利用することも可能である。そして、利用した水素は再びもとの水に戻る。

これらのことから、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして、水素エネルギーの利用が注目されており、燃料電池技術や水素貯蔵・輸送技術の進展などによって、その活用範囲が今後拡大していくことが見込まれている。

現在利用されている水素の製造方法は、苛性ソーダや鉄鋼製造プロセス等で発生する副生水素と、アンモニア製造等における化石燃料の水蒸気改質および、水の電気分解による目的生産に分けられる。しかし、いずれの場合においても、安定供給、CO₂の発生および高コスト

といった問題を有している。

そのため水素の製造には、太陽光などの再生エネルギーを用いることが望ましく、特に光触媒を用いた太陽光水素製造法は、低コストで低環境負荷であるため理想的な方法である。しかし、効率が低いという問題を抱えているため、実用化には至っていない。

そこで本研究では、光触媒とともに用いられる白金の代わりに水素吸蔵合金を光触媒と組合せることによって、コストの低減化と効率の向上を目指した。

2. 実験方法

2-1 光触媒層の成膜

光触媒は照射下において、その表面に吸着している物質が酸化や還元される触媒反応を示す物質である。光触媒作用を示す物質の中でも TiO₂ 光触媒は、本田・藤嶋効果の報告以降クリーンエネルギー技術の展望を担う新素材として注目されてきた³⁾。

そこで本研究においても光触媒として TiO₂ を用いることとした。TiO₂にはフラットバンド・ポテンシャルの異なるアナターゼ型とルチル型が存在している。アナターゼ型のフラットバンド・ポテンシャルは水素発生電位よりも約 0.2 V 負であるのに対し、ルチル型の場合は約 0.1 V 負であると見積もられている⁴⁾⁵⁾。この差は水素発生反応に対する過電圧の差になるため、ルチル型よりもアナターゼ型の方が水の光分解に対する活性が高くなる⁶⁾。また、アナターゼ型 TiO₂ 光触媒はバンドギャップエネルギーが 3.2 eV であるため、このエネルギー

に相当する紫外光 ($\lambda < 387 \text{ nm}$) 照射下において光触媒機能が発現する。

これらのことから、光触媒として TiO_2 を用いる際にはアナターゼ型を得ることが重要である。

TiO_2 薄膜を作製する方法として、ゾルゲル法、クラスタービーム法、CVD 法およびスパッタリング法などの様々な物理的・化学的成膜法が利用されている⁷⁾⁻¹⁰⁾。その中でも特にスパッタリング法は、成膜条件の制御により比較的容易に再現性のある薄膜を得られるため、広く用いられている。

そこで本研究では、スパッタリング法を用いて TiO_2 薄膜を作製することとした。成膜装置には高周波スパッタリング装置 (株) アルバック RFS-200) を用い、表 1 に示すスパッタリング条件により薄膜を作製した。

表 1 スパッタリング条件

ターゲット	TiO_2
投入電力	200 W
ガス圧	1.8 Pa
ガス雰囲気	Ar
基板温度	100°C, 200°C, 300°C
基板	ホウケイ酸ガラス (24×24×0.5 mm)
基板間隔	30 mm
基板位置	試料ステージ中心
スパッタ時間	60 min, 120 min

2-2 作製した合金の定性分析

実験方法2-1に示した方法により作製した薄膜に対して、X線回折装置 (株) リガク SmartLab, $\text{CuK}\alpha$) を用いて定性分析を行った。測定条件は、X線管球電圧および電流をそれぞれ40 kV, 30 mA, ステップ幅を0.01 deg, スキャンスピードを2 deg/minとした。

2-3 薄膜表面における結合状態の測定

実験方法2-1に示した方法により作製した薄膜表面に対して、チタンの結合状態を測定するためにX線光電子分光装置 (日本電子 (株) JPS-9010TR) を用いて、表面分析を行った。測定した光電子スペクトルの解析には

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopyに記載されている結合エネルギーの値を用いた¹¹⁾。

X線源にはAl $\text{K}\alpha$ 線 (1486.6 eV) を用い、分析範囲は ϕ 8.0 mmとした。光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲 0 ~ 1300 eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてTi 2p電子, O 1s電子およびC 1s電子を測定した。

3. 結果および考察

3-1 作製した薄膜の定性分析

スパッタ時間を 60 min, 基板温度を 100°C, 200°C および 300°Cとして成膜した試料を、それぞれ SP-1, SP-2 および SP-3 とする。各成膜試料について、X線回折装置を用いて定性分析を行った。得られたスペクトルの結果をそれぞれ図 1, 図 2 および図 3 に示す。

X線回折スペクトルから成膜試料はいずれも TiO_2 を形成していることが分かった。しかし、解析結果と一致しないピークも存在しているため TiO_2 を主とする複数のチタン酸化物が混在していると考えられる。

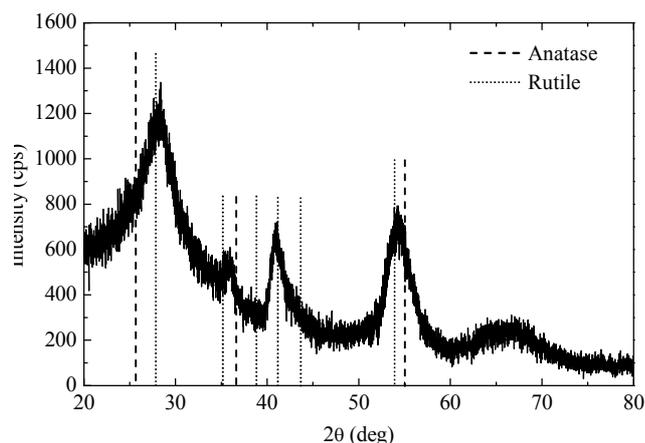


図 1 成膜試料 SP-1 における X 線回折スペクトル (基板温度: 100°C, スパッタ時間: 60 min)

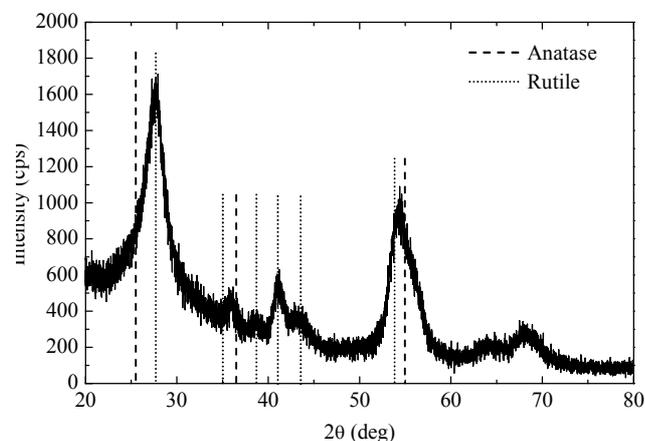


図 2 成膜試料 SP-2 における X 線回折スペクトル (基板温度: 200°C, スパッタ時間: 60 min)

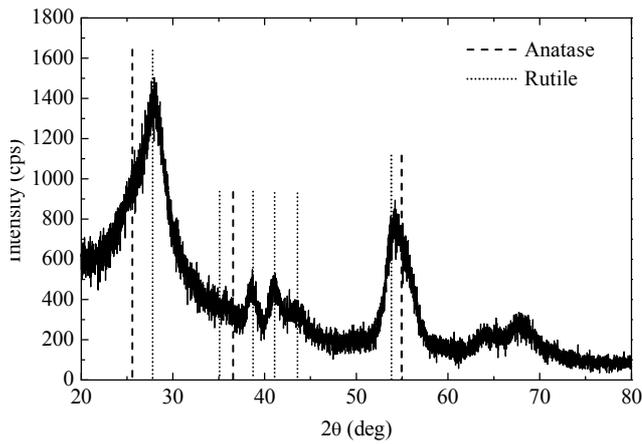


図3 成膜試料 SP-3 における X 線回折スペクトル
(基板温度：300℃，スパッタ時間：60 min)

3-2 薄膜表面における結合状態の測定

X 線回折分析の結果から成膜試料は TiO_2 を主成分とする複数のチタン酸化物から構成されていると考えられる。そのため、X 線光電子分光分析によりチタンの結合状態を測定した。また、光触媒反応は触媒物質の表面と吸着物質間で発生するため、薄膜表面における結合状態を把握することは極めて重要である。

成膜試料 SP-1 において測定した Ti 2p および O 1s 光電子スペクトルの結果を図4に示す。

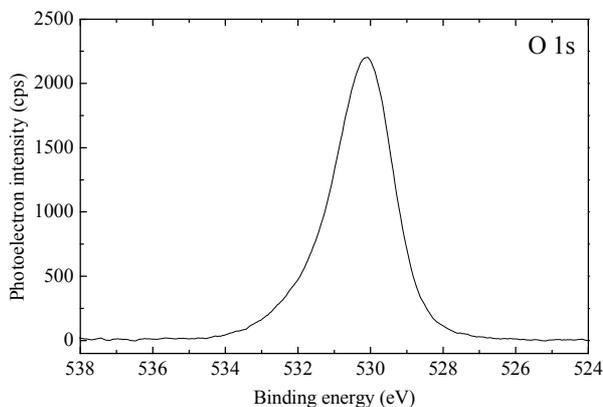
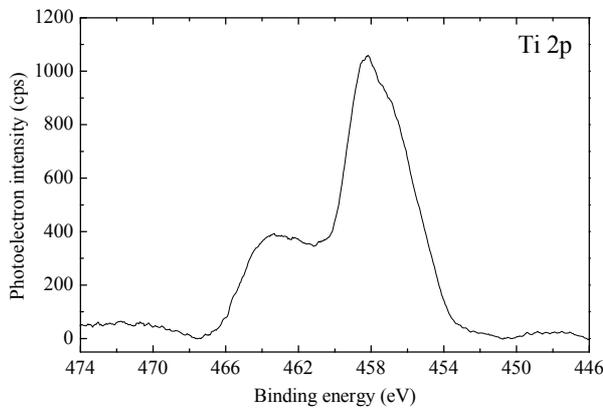


図4 成膜試料 SP-1 における Ti 2p および O 1s 光電子スペクトル

Ti 2p 光電子スペクトルにおいて、そのスペクトル形状から複数のピークが重なっており、薄膜中の Ti には種々の結合状態が存在していると思われる。このことは X 線回折分析の結果において、複数のチタン酸化物の存在が示唆されたことと一致する。

また、O 1s 光電子スペクトルにおいて、大きなピークが検出され、その形状が左右非対称であることから複数の結合状態が存在していると考えられる。

これらのことから、X 線光電子分光分析により測定した Ti 2p 光電子スペクトルのピーク分離を行うことによって結合状態を詳細に調べた。その結果を図5に示す。

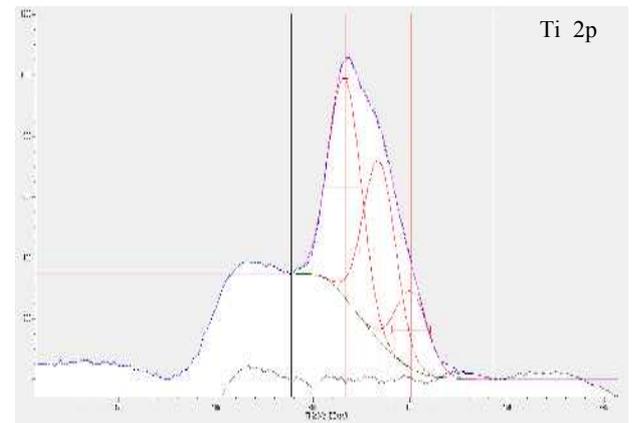


図5 成膜試料 SP-1 における Ti 2p_{3/2} 光電子スペクトルのピーク分離結果

成膜試料 SP-1 において X 線光電子分光分析により測定した Ti 2p 光電子スペクトルのピーク分離を行った結果、Ti 2p_{3/2} 電子のピークは 455.0 eV、456.6 eV および 458.4 eV に確認された。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy に記載されている値から、455.0 eV に確認されたピークは TiO (455.1 eV) であり、458.4 eV に確認されたピークは TiO_2 (458.7 eV) であると思われる。456.6 eV に確認されたピークに一致する結合状態はデータベースに確認できなかったが、最も近い結合状態は Ti_2O_3 (457.8 eV) であり、このピークも酸化チタンであると考えられる¹¹⁾。また、分離ピークのピーク面積から算出した各結合状態の割合 $\text{TiO}_2 : \text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}$ は、46.1 : 37.7 : 16.2 (at%) であり、 TiO_2 の割合が最も多いことが分かった。

以上のことから、作製した薄膜表面は光触媒となりうるチタン酸化物 TiO_2 を主として TiO および Ti_2O_3 に近い酸化物から構成されていることが分かった。

3-3 TiO_2 の結晶構造に対する基板間隔の影響

X 線回折分析および X 線光電子分光分析の結果から、成膜試料は TiO_2 を主とする複数の酸化チタンから構成されていることが分かった。しかし、光触媒特性を得る

ためにはアナターゼ型 TiO_2 膜を作製する必要がある。成膜試料 SP-1~3 について図 1, 2 および 3 に示した X 線回折スペクトルを比較すると、3 試料ともルチル型に近い結晶構造であると考えられる。しかし、基板温度を 100°C とした SP-1 の場合、X 線回折スペクトルの $25\sim 30^\circ$ におけるピークは、他の試料に比べ低角側に大きなショルダーを伴っている。このショルダーはアナターゼ型 TiO_2 由来するものと考えられる。そのため SP-1 における TiO_2 はアナターゼ型とルチル型が混在していると考えられる。

そこで、基板温度を SP-1 と同じ 100°C 、成膜時間を 2 倍の 120 min として薄膜の作製を行った。この成膜試料を SP-4 とする。成膜試料 SP-4 について X 線回折分析を行った結果を図 6 に示す。

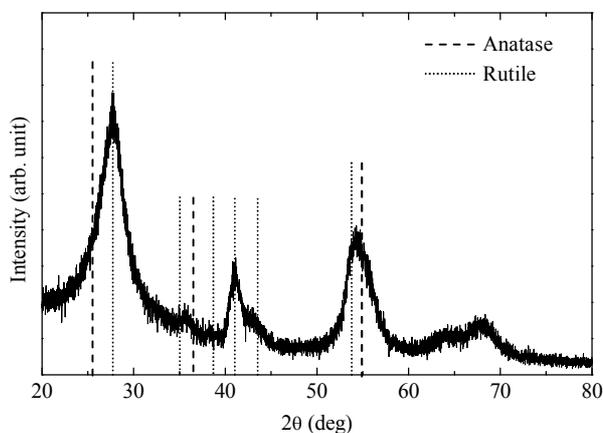


図 6 成膜試料 SP-4 における X 線回折スペクトル
(基板温度： 100°C 、スパッタ時間：120 min)

X 線回折分析の結果、SP-4 においては SP-1 に見られていた低角側にショルダーを伴うピークは確認されなかった。これは、ルチル型の TiO_2 のみが結晶成長したことを示している。

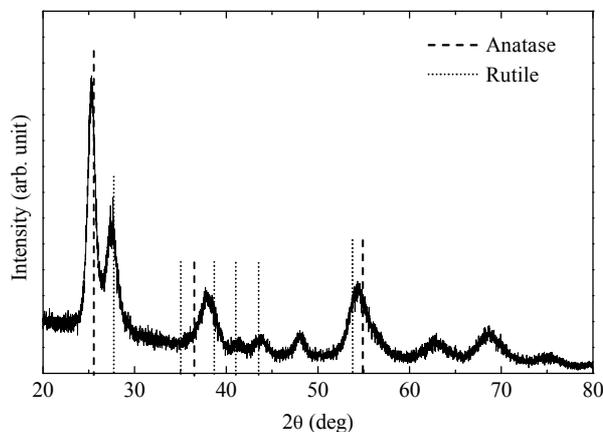


図 7 成膜試料 SP-4-2 における X 線回折スペクトル
(基板温度： 100°C 、スパッタ時間：120 min)

また、成膜試料 SP-4 を作製する際に成膜範囲を確認するために試料ステージ中心から約 30 mm 離れた位置にも同様の基板を設置した。成膜した結果、SP-4 と明らかに色味の異なる薄膜が作製されていることが確認された。この試料を SP-4-2 とし、X 線回折分析を行った。成膜試料 SP-4-2 について、X 線回折分析により得られたスペクトルを図 7 に示す。

成膜試料 SP-4-2 について X 線回折分析を行った結果、成膜試料 SP-1 においてショルダーが見られていたピーク位置 (25° 付近) に鋭いピークが新たに確認できた。このピークはアナターゼ型 TiO_2 の (101) 面に由来するピークであり、成膜試料 SP-4-2 においてアナターゼ型 TiO_2 が成膜されていることが分かった。

両者のスパッタ条件の違いは、試料ステージの中心からの試料基板の距離のみである。このことから、成膜結果に違いが生じた原因としては、試料ステージ上におけるプラズマ密度の違いによる影響が考えられる。

そこで、基板間隔を 50 mm に上げた上で、SP-4 と同条件 (基板温度： 100°C 、成膜時間：120 min) で薄膜の作製を行った。その結果、SP-4-2 と同様な外観を有する薄膜が得られた。この試料を SP-5 とし、X 線回折分析を行った。成膜試料 SP-5 について、X 線回折分析により得られたスペクトルを図 8 に示す。

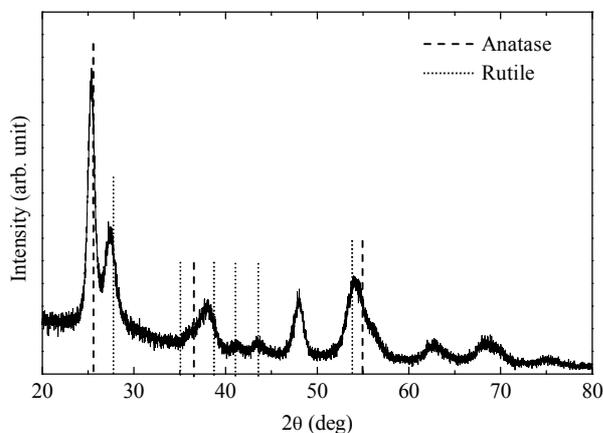


図 8 成膜試料 SP-5 における X 線回折スペクトル
(基板間隔：50mm)

成膜試料 SP-5 について X 線回折分析を行った結果、成膜試料 SP-4-2 と同様に 25° 付近に鋭いピークが確認された。このピークはアナターゼ型 TiO_2 の (101) 面に由来するピークであり、アナターゼ型 TiO_2 が成膜されていることが分かった。このことから、プラズマ密度の違いは、成膜結果に影響を与えることが示唆された。

なお、アナターゼ型とルチル型の比率はリートベルト法を用いて算出した結果、アナターゼ型が 52.6%、ルチル型が 47.4%であった。ルチル型 TiO_2 が混在している

ことから、光触媒の特性を向上させるためにはスパッタ条件の更なる改善が必要であると考えられる。

4. 結 言

本研究では、太陽光水素製造技術に関する検討を行い、光触媒とともに本来用いられている白金の代わりに水素吸蔵合金を光触媒と組合せることによって、コストの低減化と効率の向上を目指している。そのステップの1つとして、光触媒である TiO₂ 薄膜の作製を行い、X 線回折分析および X 線光電子分光分析によって成膜試料の結晶構造および表面における Ti の結合状態を調べた。

その結果、ターゲットを TiO₂、投入電力を 200 W、Ar 圧力を 1.8 Pa、基板温度を 100°C および基板間隔を 50 mm とすることによって、アナターゼ型の TiO₂ 薄膜を作製できることが分かった。

参考文献

- 1) 原子力・エネルギー図面集 2016 年版 ((財) 日本原子力文化財団, 東京)
- 2) 斉藤 武雄: ヒートアイランド (講談社, 東京), p.417 (1997)
- 3) A. Fujishima, K. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol.283, pp.37-39 (1972)
- 4) K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo: Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysis: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties, *J. Phys. Chem. B*, Vol.105, pp.8350-8355. (2001)
- 5) K. T. Jung, Y. G. Shul, M. Anpo, H. Yamashita: Preparation of Transparent TS-1 Zeolite Film and its Photocatalytic Isomerization under UV Irradiation, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.14, pp.213-215 (1997)
- 6) 荒川裕則: 水分解光触媒技術 - 太陽光と水で水素を造る - (シーエムシー出版, 東京), p.18 (2008)
- 7) 坂間弘, 鋤柄琢磨, 小野敦, 野村憲吾, 田野倉敦, 市川能也: RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した TiO₂ 薄膜の光触媒活性, *表面科学*, Vol.25, No.3, pp.163-169 (2004)
- 8) I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima: Highly Efficient TiO₂ Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde, *Chem. Lett.* Vol.23, pp.723-726 (1994)
- 9) N. B. Jackson, C. W. Wang, Z. Luo, J. Schwitzgehel, J. G. Edert, L. R. Brock, A. Heller: Attachment of TiO₂ Powders to Hollow Glass Microbeads: Activity of the TiO₂ Coated Beads in the Photoassisted Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.138, pp.3660-3664 (1991)
- 10) D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, V. I. Parvulescu: Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Thin Films Prepared by Sputtering, *Appl. Catal. B*, Vol.25, pp.83-92 (2000)
- 11) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Ed. G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)