

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	応用化学専攻
研究者 (ふりがな)	吉松 公平 (よしまつ こうへい)
タイトル	スピネル型 Ti 酸化物による可視光応答性光触媒材料の創製
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	1,000,000 円
<p>研究の背景</p> <p>持続可能な社会の実現には、再生可能エネルギーの積極的な活用が必須である。数ある候補の中で太陽光エネルギーは最も有効と考えられている。光触媒を用いて太陽光により水の完全分解から水素を取り出すことができれば、エネルギー問題を一気に解決できる。太陽光は可視光領域に光子数ピークを持つため、これを利用する可視光応答型光触媒が実現できれば量子効率を大幅に向上させることができる。光触媒に可視光応答性を付与する手法として、<i>d</i> バンドが一部占有された遷移金属の利用が挙げられる。そこで、本研究では遷移金属を単位格子内に持つスピネル型 Ti 酸化物 A_2TiO_4 を新規可視光応答型光触媒材料の候補と考え、薄膜による物質合成と評価を行った。</p>	
<p>結果と考察</p> <p>図 1 に様々な条件で $\alpha-Al_2O_3$ (0001) 基板上に作製した Fe_2TiO_4 薄膜の X 線回折パターンを示す。 $2\theta \sim 45^\circ$ 付近の $\alpha-Al_2O_3$ (0006) 回折付近に明瞭な薄膜由来の回折ピークが見て取れる。また、他の薄膜由来のピークも基板と対応しており、単結晶薄膜の合成を示している。さらに $950^\circ C, 10^{-7}$ Torr で作製した薄膜におけるこの回折ピークの半値幅は 0.08° であり、非常に結晶性の良い薄膜が作製できている。しかしながら、薄膜が正方晶のスピネル構造を取り <i>c</i> 面 $\alpha-Al_2O_3$ 上に (111) 配向した場合には、 $2\theta \sim 20^\circ$ 付近にも 40° 付近の回折と同程度の強度を持つ薄膜由来のピークが観測されるはずである。しかしながら、図 1 の X 線回折パターンからはそのような明瞭な回折は見られない。これは、スピネルではない別の結晶構造を持つ薄膜が合成された可能性を示唆している。そこで、作製された薄膜を詳しく調べるため、 $\alpha-Al_2O_3$ (0006) 近傍の高分解能 X 線回折パターン測定を行なった。その結果を図 2 に示す。作製した薄膜は回折ピークが $2\theta \sim 39^\circ$ 付近に観測されており、スピネル構造を取る Fe_3O_4 (222) 回折が 37° 付近に見られることを考慮すると、合成された薄膜が (111) 配向したスピネル構造を取っているとは考えにくい。一方で、コランダム (イルメナイト) 構造を持つ Fe_2O_3 ($FeTiO_3$) の (0006) 回折とピーク位置が非常に近いことから、作製した薄膜が、 $Fe_2O_3-FeTiO_3$ の混晶を取っていると結論付けた。</p>	

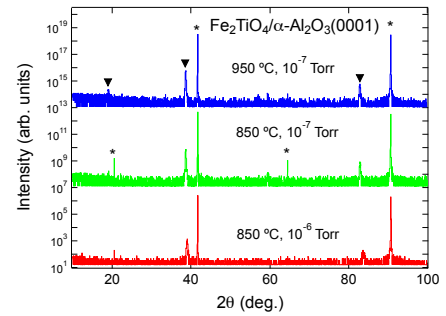


図 1. $\alpha-Al_2O_3$ (0001) 基板上に作製した Fe_2TiO_4 薄膜の X 線回折パターン。*は基板、▼は、薄膜由来の回折ピークを示す。

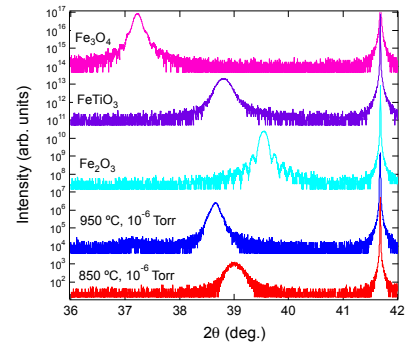


図 2. Fe_2TiO_4 薄膜の $2\theta \sim 40^\circ$ 付近の高分解能 X 線回折パターン。参考として Fe_3O_4 , $FeTiO_3$, Fe_2O_3 薄膜のパターンを示す。

作製した薄膜に関して、可視光応答性を評価するために紫外可視吸収スペクトル測定を行ない、バンドギャップの見積もりを行った。その結果を図 3 に示す。吸収スペクトルの外挿により作製した薄膜のバンドギャップは 2.74 eV であるとの結果が得られた。このバンドギャップは典型的な光触媒材料である Ti 酸化物の TiO_2 ($E_g = 3.3 \text{ eV}$ [1]) より小さく、同一構造を持つ Fe 酸化物 Fe_2O_3 ($E_g = 2.1 \text{ eV}$ [2]) より大きく、Fe と Ti を含む FeTiO_3 ($E_g = 2.5 \text{ eV}$ [3]) と同程度であった。

太陽光のスペクトル (図 3 挿入図) を考えると、スペクトルの中心付近の領域まで吸収可能なことを意味しており、光吸収の点で可視光応答性を実現した高品質の薄膜が作製できたものと考えられる。

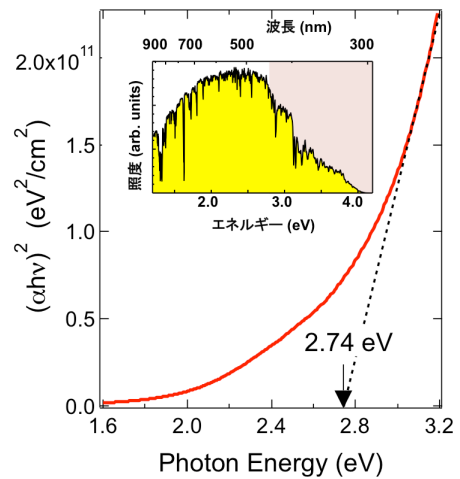


図 3. 作製した薄膜の直接遷移を仮定した場合のバンドギャップ。挿入図は太陽光のスペクトル。

参考文献

- [1] F. E. Osterloh, Chem. Mater. **20**, 35 (2008).
- [2] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **128**, 15714 (2006).
- [3] D. S. Ginley and M. A. Butler, J. Appl. Phys. **48**, 2019 (1977).

結論と今後の課題

本研究では、新規可視光応答型光触媒材料の開発を目的として、スピネル型 Ti 酸化物 Fe_2TiO_4 薄膜の作製とバンドギャップの評価を行った。その結果、薄膜はスピネル型を取らずコランダム-イルメナイト構造を持つ Fe_2O_3 - FeTiO_3 の混晶を取ることが明らかとなった。また、作製した薄膜のバンドギャップを評価したところ、直接遷移で 2.74 eV との結果が得られた。

今後の課題としては、電気化学セルを用いた Fe_2TiO_4 薄膜での水分解を行うことで、光触媒特性の評価を行なうとともに、他のスピネル型 Ti 酸化物 A_2TiO_4 (A = Cr, Mn, Co, Ni) の作製と特性評価を行うことでより良い光触媒材料の開発を行なっていくことを検討している。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	ガスフローユニット	231,000
備品 2	冷却水循環装置	197,400
消耗品	酸化物ターゲット 他	479,200
旅費	学会参加費、実験旅費 他	92,400
その他		0
合計		1,000,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。