

# 光触媒特性を利用したチタニア薄膜上における金属酸化物ナノ粒子の生成

Formation of metal oxide nanoparticles on titania thin film using its photocatalytic property

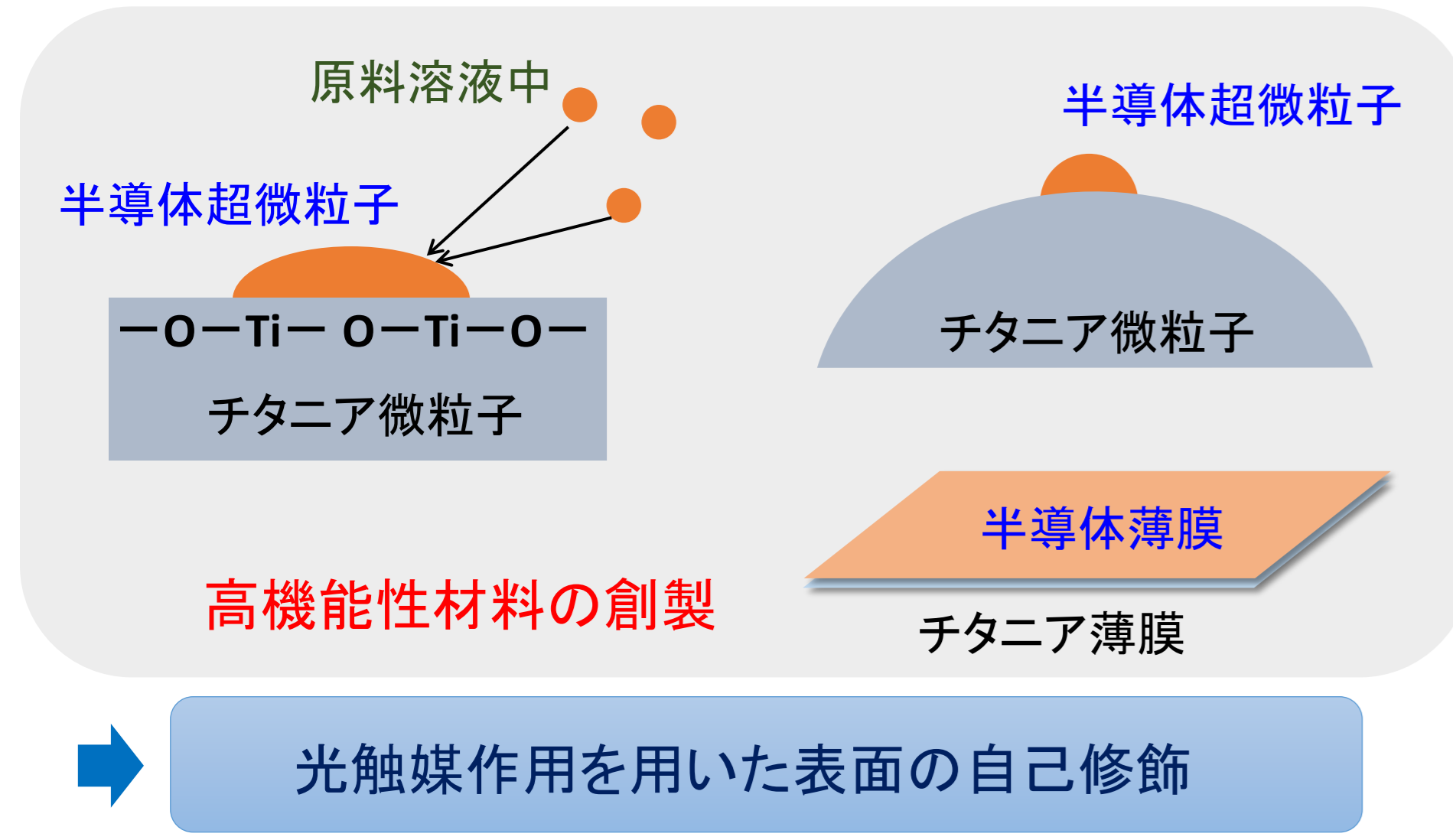
(信州大) ○錦織広昌、原田直弥、藤原俊平

## Introduction

半導体・光触媒微粒子表面または薄膜表面の修飾

光触媒作用を用いたZnO, TiO<sub>2</sub>微粒子の析出

本研究の概要



**従来法** (めっきの技術)  
電解・無電解析出により低温で高品質なZnO薄膜が作製できる。  
・特別な条件が必要  
・粒子が比較的大きい

**本研究**  
下地にTiO<sub>2</sub>薄膜を使い、光触媒作用によりZnO, TiO<sub>2</sub>を析出させる。  
・単純な操作方法  
・微粒子が作製可能



- チタニアの光触媒反応を利用して、硝酸亜鉛水溶液からZnO薄膜(微粒子)の作製を試みた。
- 硝酸イオンを含む塩化チタン(III)水溶液中においてTiO<sub>2</sub>微粒子の析出を試みた。
- 硝酸銅水溶液からCuO微粒子の作製を試みた。
- 作製した試料の表面形態・結晶構造を解析した。

## Experimental

光触媒薄膜(下地層)の作製および前処理

使用試薬

チタニア薄膜

チタニアゾル

TTIP 5.0 cm<sup>3</sup>  
エタノール 25.0 cm<sup>3</sup>  
硝酸(69%) 0.21 cm<sup>3</sup>  
純水 0.21 cm<sup>3</sup>

TTIP =  
チタンテトライソプロポキシド

触媒粒子

センシタイザー

塩化第一スズ 1.8 g  
塩酸 (0.1 mol dm<sup>-3</sup>) 40 cm<sup>3</sup>

第一アクチベーター

硝酸銀 30 mg  
純水 40 cm<sup>3</sup>

第二アクチベーター

塩化パラジウム 4.2 mg  
塩酸 (0.1 mol dm<sup>-3</sup>) 40 cm<sup>3</sup>

チタニアゾルをディップコーティング(3層)

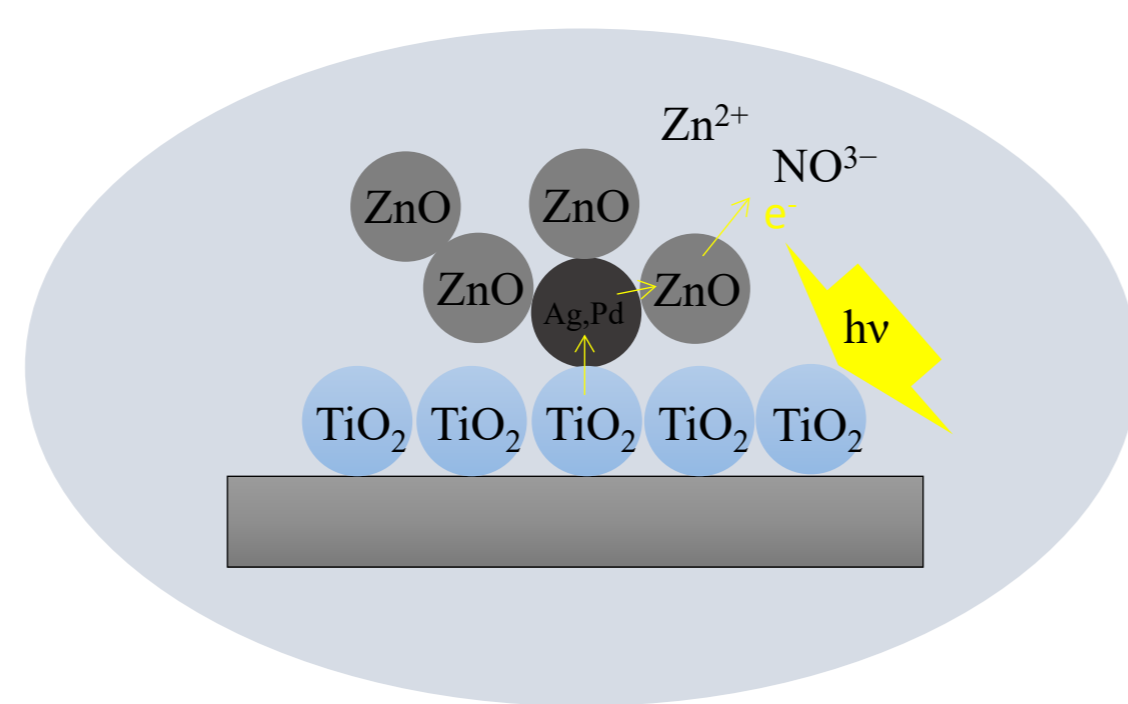
焼成: 500 °C で30分間焼成

→ チタニア薄膜作製

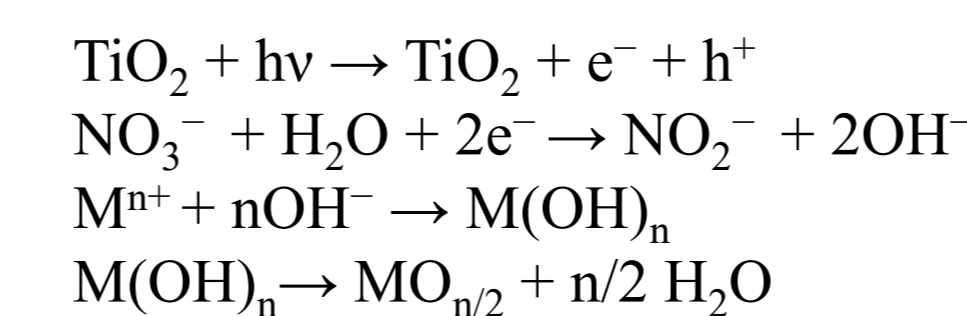
高密度触媒処理

センシタイザー, 第一アクチベーター, 第二アクチベーターの順に各々10分間浸漬

→ 触媒(Ag, Pd)粒子担持



硝酸イオンの還元とともに水酸化物イオンを生成し、pHが上昇する。  
銀粒子・パラジウム粒子(触媒粒子)を核として結晶成長が起こる。



光触媒反応による金属酸化物ナノ粒子の生成

原料	pH	温度(°C)
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6.34	78
TiCl <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	1.50	78
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	4.40	78

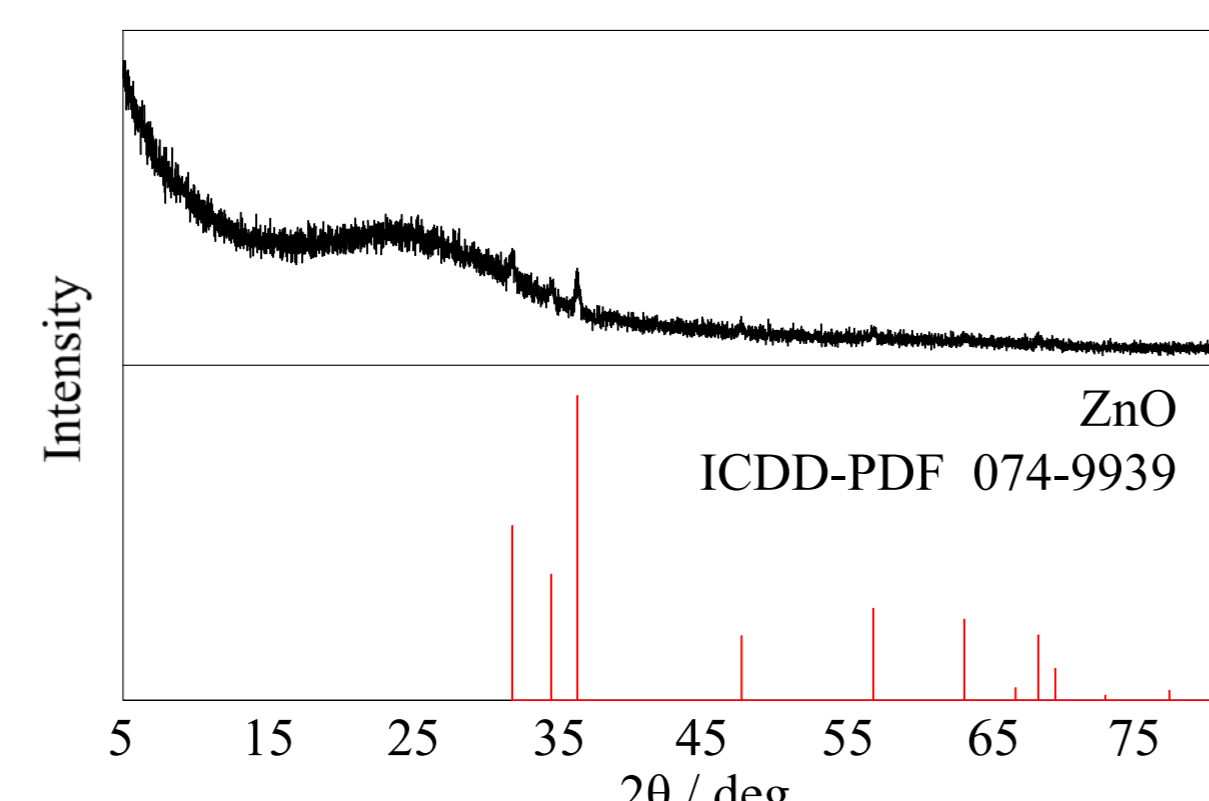
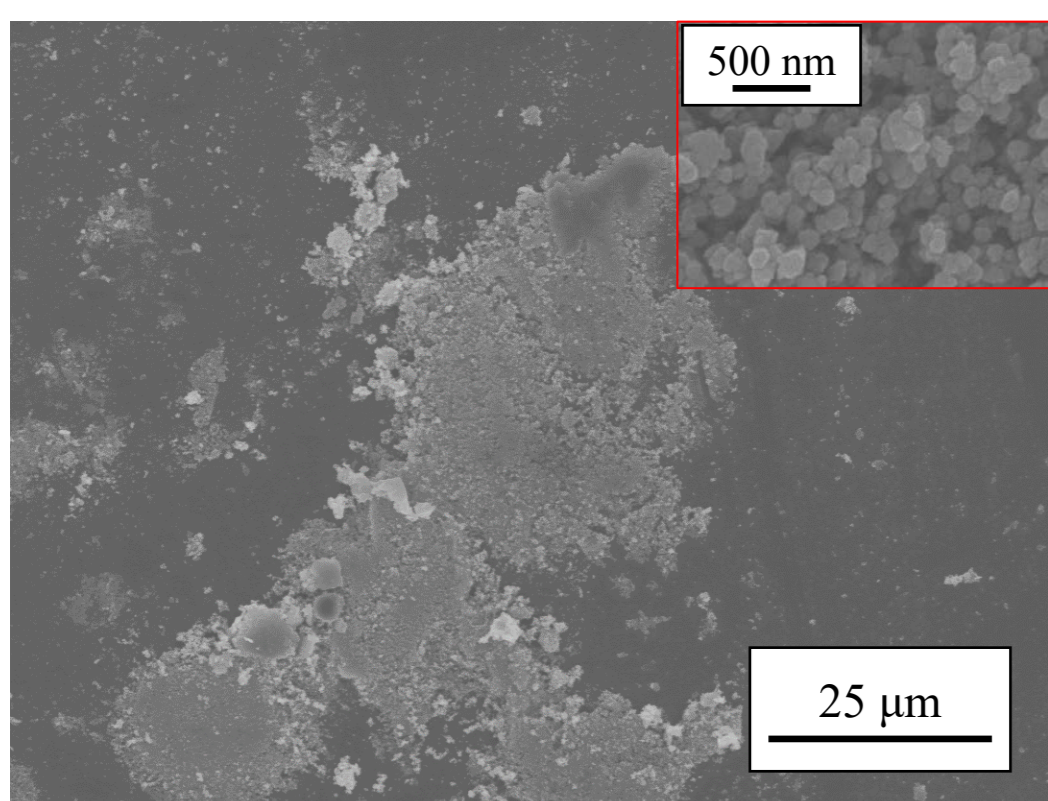
チタニア薄膜基盤を原料水溶液中(0.10 mol dm<sup>-3</sup>)に浸漬し、ホットプレートにより加熱し、100 Wの高圧水銀ランプを2時間または4時間照射した。

特性評価

SEM観察, TEM観察, XRD分析, FTIRスペクトル分析

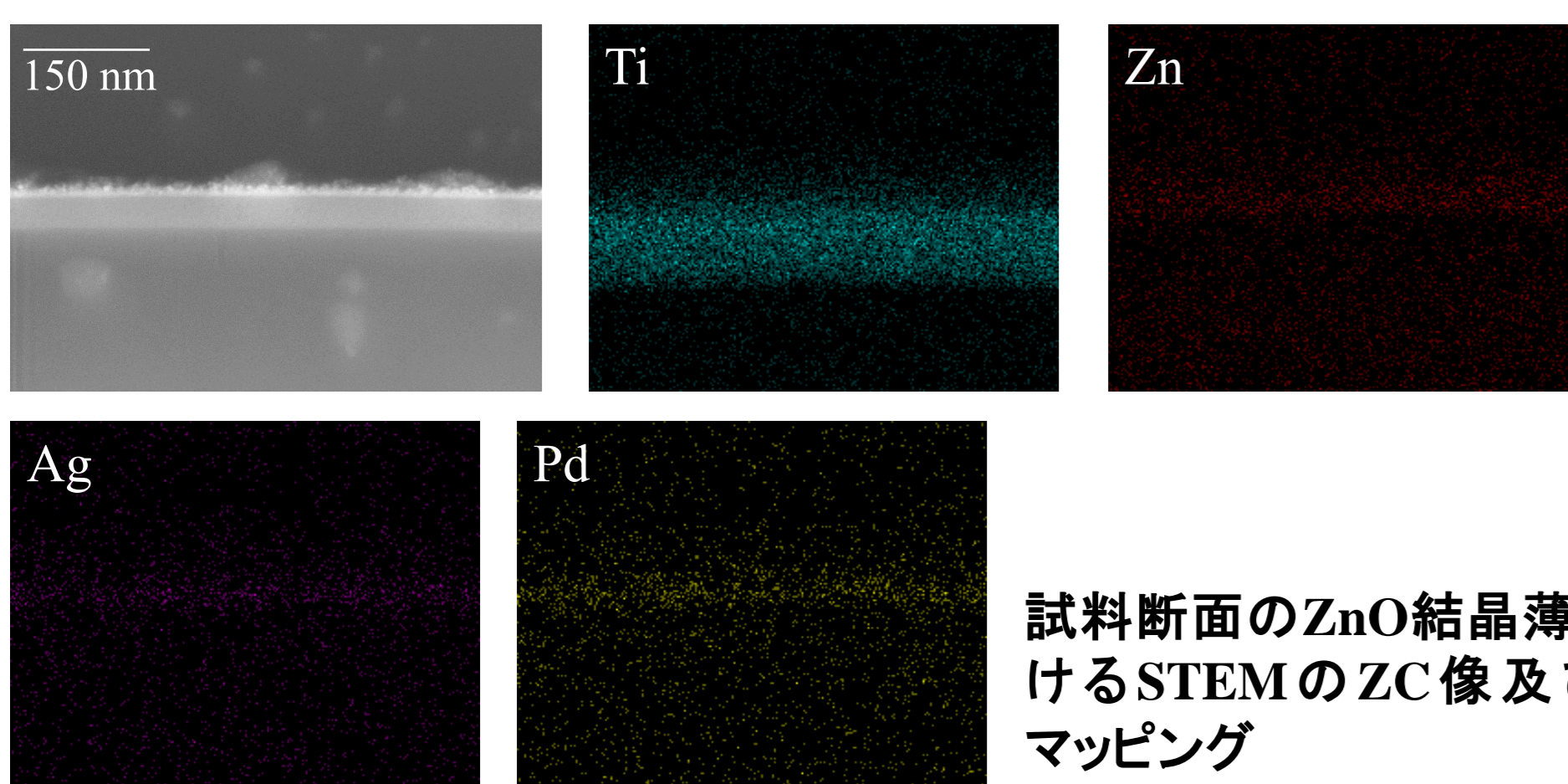
## Results and Discussion

ZnO微粒子の作製

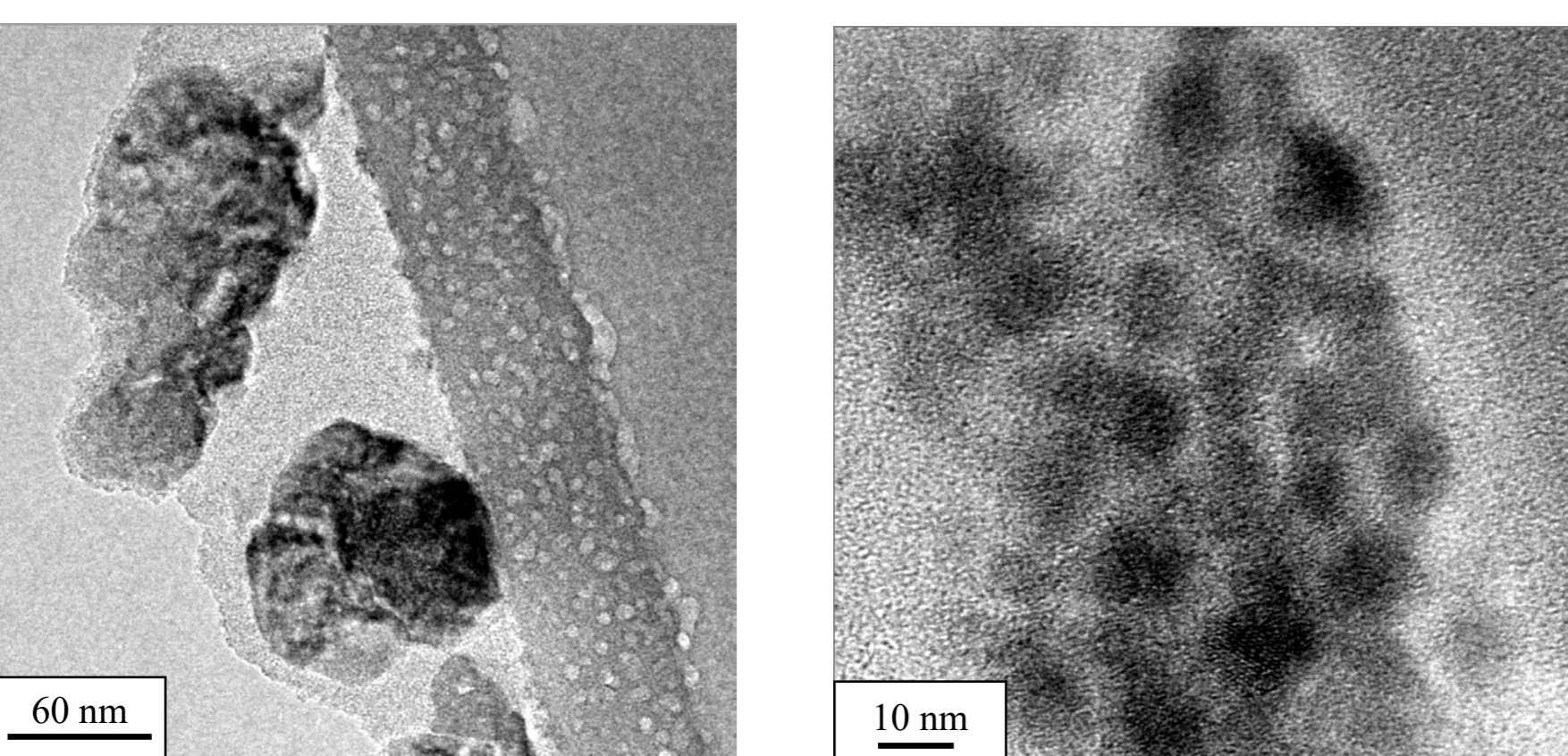


2時間の照射により、硝酸亜鉛水溶液からチタニア基板上に作製したZnO微粒子のSEM像

硝酸亜鉛水溶液からチタニア基板上に作製したZnO微粒子のXRDパターン

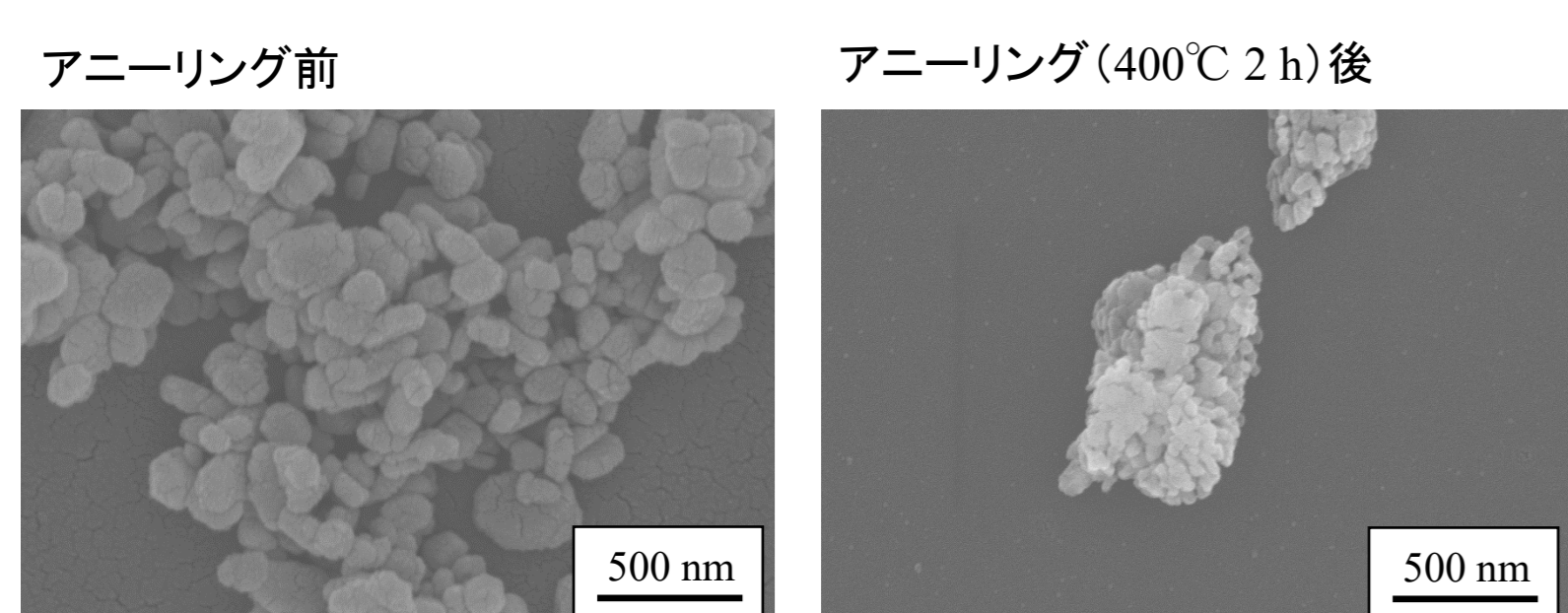


試料断面のZnO結晶薄膜部分におけるSTEMのZC像及びEDS元素マッピング



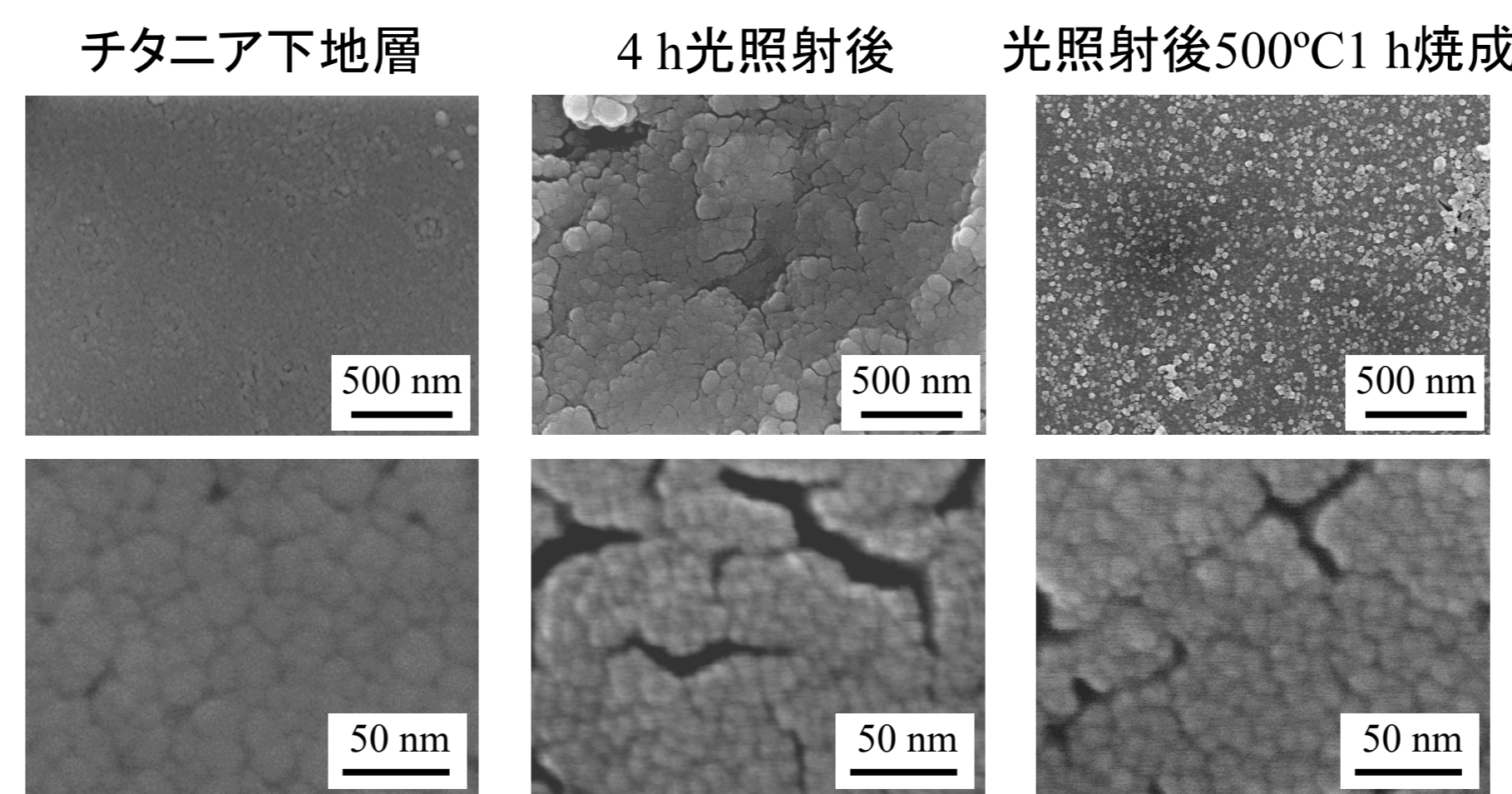
硝酸亜鉛水溶液からチタニア基板上に作製したZnO微粒子(薄膜部分)のTEM像

CuO微粒子の作製



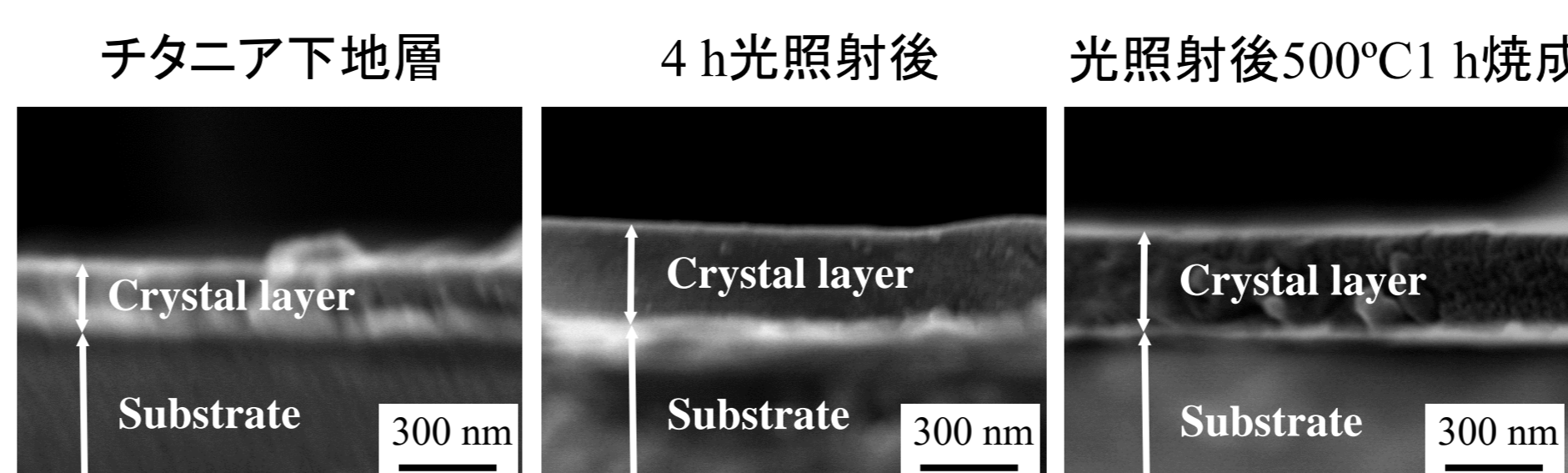
2時間の照射により、硝酸銅水溶液からチタニア基板上に作製した微粒子のSEM像

TiO<sub>2</sub>微粒子の作製



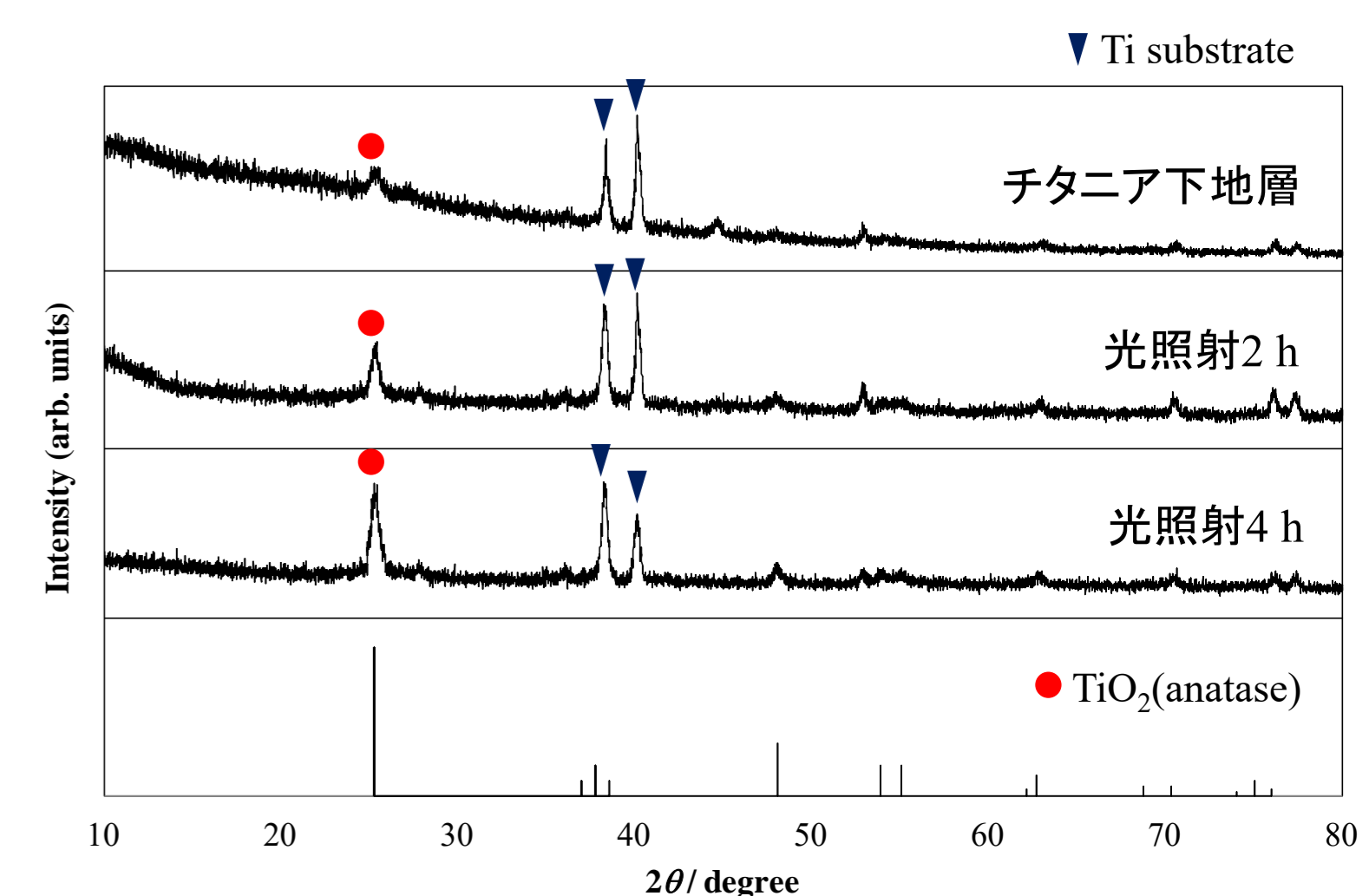
塩化チタン(III)、硝酸混合水溶液から作製したTiO<sub>2</sub>微粒子薄膜の表面SEM像

➢ ゼルゲル法により作製したチタニア下地層の平均粒径は21 nmに対して、光触媒反応により作製した膜の平均粒径は13 nmであった。

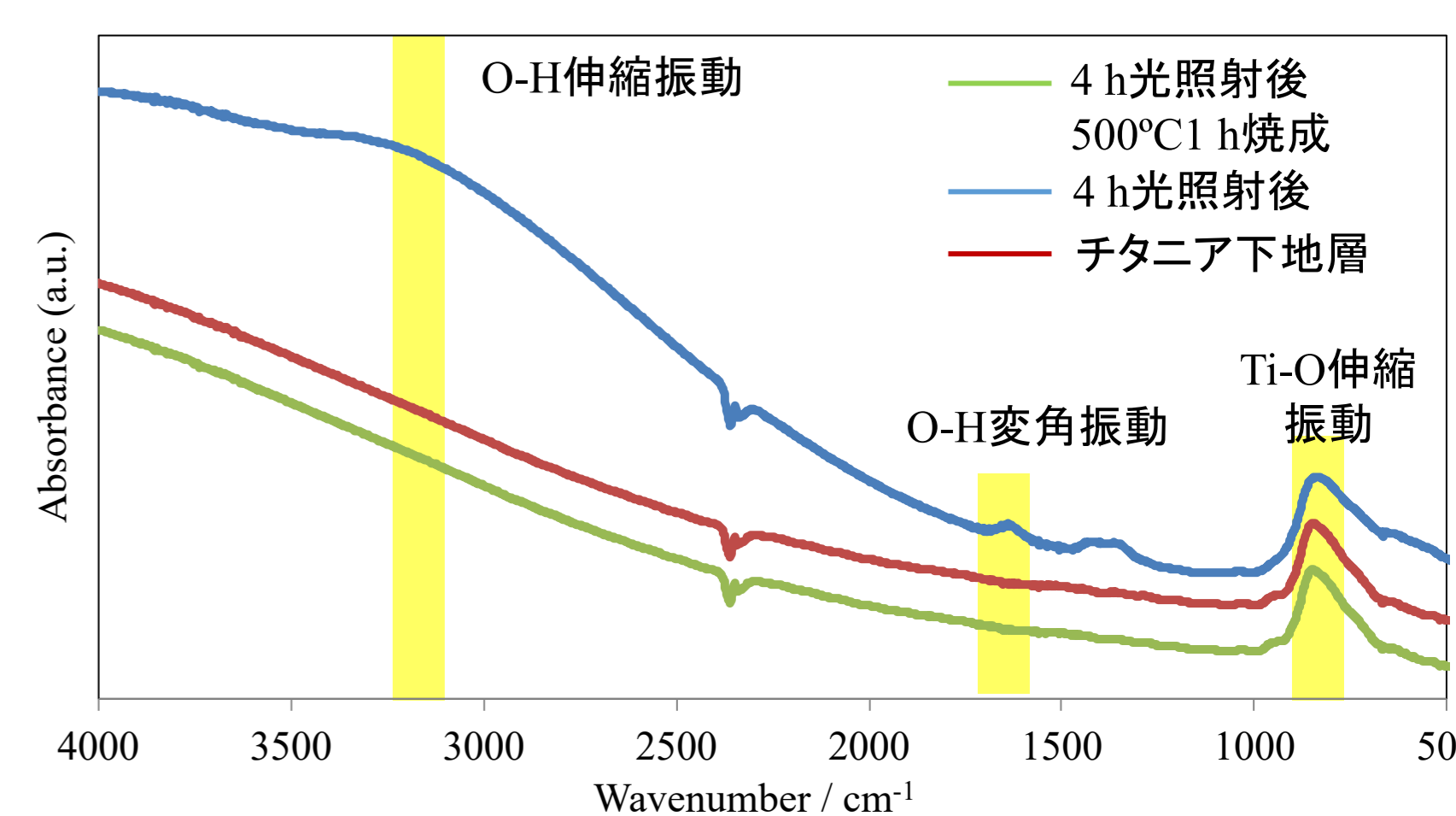


塩化チタン(III)、硝酸混合水溶液から作製したTiO<sub>2</sub>微粒子薄膜の断面SEM像

➢ チタニア下地層の平均膜厚は220 nmであったのに対して、光触媒反応により作製した膜の平均膜厚は310 nmであった。  
➢ これは、光触媒反応によりチタニア下地層の上に、新たに90 nm程度のチタニアが生成したことを示している。

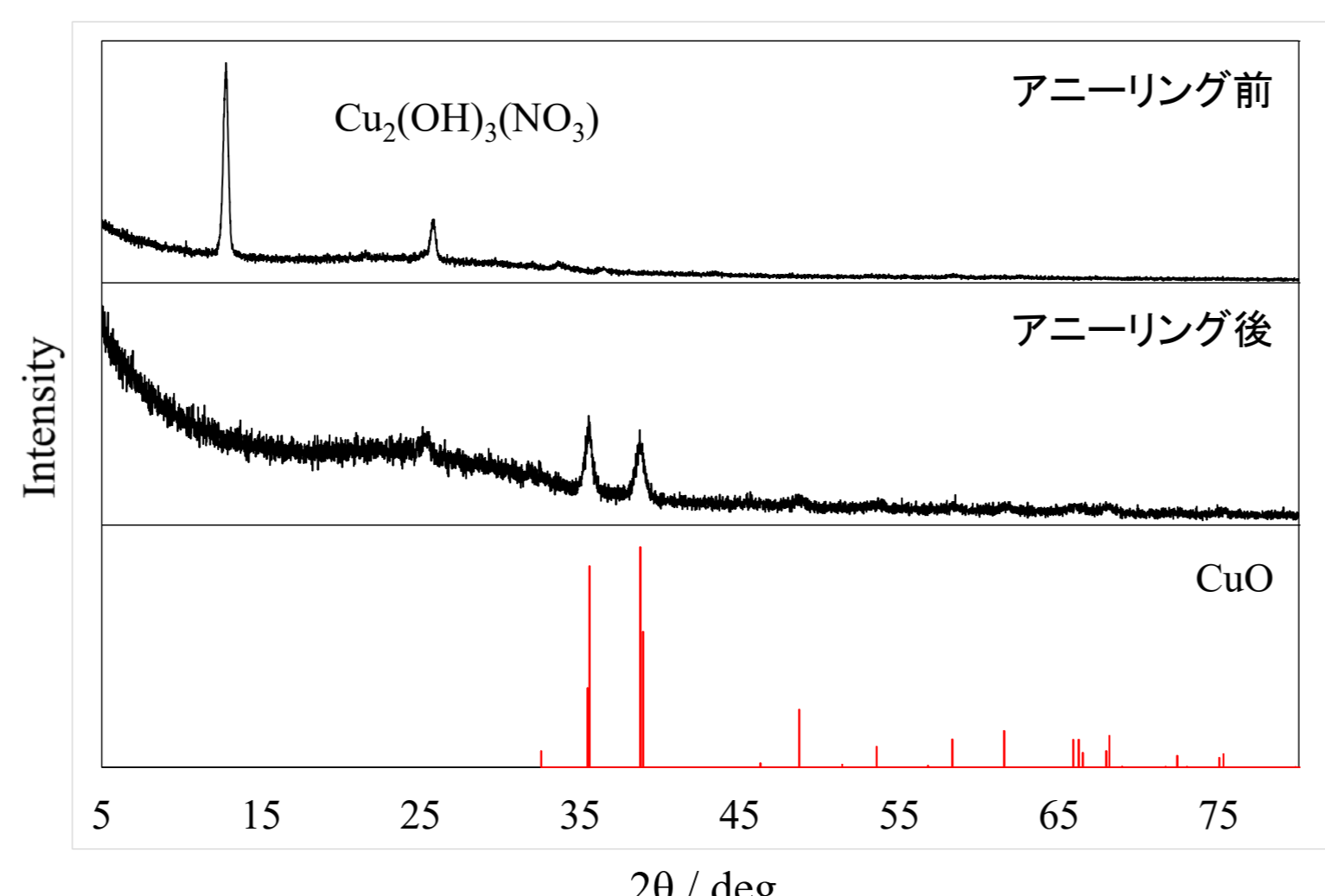


塩化チタン(III)、硝酸混合水溶液から作製したTiO<sub>2</sub>微粒子薄膜のXRDパターン



塩化チタン(III)、硝酸混合水溶液から作製したTiO<sub>2</sub>微粒子薄膜のFTIR(ATR)スペクトル

➢ 光触媒反応の際、生成した水酸化チタンが脱水しきれずに残存したと考えられる。



硝酸銅水溶液からチタニア基板上に作製した微粒子のXRDパターン

## Conclusion

- 光触媒反応により、硝酸亜鉛水溶液からZnO微粒子が生成した。
- 生成したZnOは、100 nm以下の結晶粒子からなり、薄膜部分には10~50 nmの大きさの粒子も存在した。
- 光触媒反応により、Ti<sup>3+</sup>を含んだ水溶液からTiO<sub>2</sub>微粒子が生成した。
- 光触媒を利用したZnO, TiO<sub>2</sub>の生成においては、水酸化物の生成反応と脱水反応の速度が重要である。
- 光触媒反応により、硝酸銅水溶液から銅水酸化物の微粒子が生成し、加熱脱水により、CuOが生成した。