

Reductive Energy Storage of TiO₂-Based Composite Photocatalysts (還元エネルギー貯蔵型酸化チタン光触媒)

立間研究室 17196 Pailin Ngaotranwiwat

1 緒言

酸化チタンの光触媒反応を利用した水や空気の浄化、セルフクリーニング、金属の防食への応用が注目されている。また、可視光応答型光触媒や電荷分離効率の改善による光触媒活性の向上についても研究が進んでいる。しかし、これらの新規材料も含めて従来の光触媒は、光照射下のみでしか機能しないという制限がある。そこで、我々のグループは光触媒活性を示す半導体材料（例えば TiO₂）と電子貯蔵能をもつ物質（例えば WO₃）に基づく新しいエネルギー貯蔵型光触媒システム（1, 2）を開発することで、光触媒の応用範囲の暗所への拡大を模索している。

紫外光照射によって光励起された半導体の電子の一部は、光触媒反応により消費される。余剰の光励起電子は、光触媒材料よりも正電位の電子伝導帯をもつ電子貯蔵物質へ貯蔵される。暗所においては、この貯蔵された電子によって還元反応が進行する（図 1）。

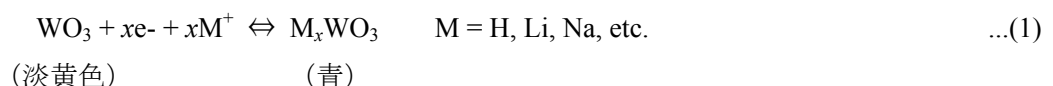
本技術の応用例の一つとして、金属の防錆技術への適用が検討された。TiO₂-WO₃ 膜を塗布したステンレス 304 鋼が、pH5 の塩化ナトリウム水溶液中において防錆効果を示し、その効果は暗所においても持続した（1）。また、抗菌技術への応用も検討された。暗所においても貯蔵された電子が酸素を還元し、生成する過酸化水素の殺菌効果によって、夜間も含めた終日の抗菌効果が確認された。

本研究では、はじめに気相中におけるエネルギー貯蔵の可能性を検討し、気相中における電子貯蔵機構について詳細に研究した。次に、気相中における膜の活性について最適化を行った。最後に WO₃ 以外の電子貯蔵物質を複合させてエネルギー貯蔵能の改良を図った。

2 空気中における TiO₂-WO₃ 膜のエネルギー貯蔵

膜の作製 TiO₂-WO₃ 混合膜は、3 M ビス (2,4-ペンタンジオナト) チタンオキシドのエタノール溶液にモル比 W/Ti が 0.3 となるように WO₃ 粒子（粒径 20–500 nm 程度）を加えたものを、ITO ガラス上へスピンコート法（1500 rpm、10 s）により塗布して得た。最後に電気炉で 400°C で 1 時間焼成した。走査型電子顕微鏡（SEM）により、作製した膜の厚さは 1 μm であることが確認された。

充電速度 気相中において TiO₂-WO₃ 膜に紫外光を照射すると、膜の色が黄から青に変化した。このことは、WO₃ が TiO₂ の励起電子と、光触媒反応（例えば 2H₂O + 4h⁺ → O₂ + 4H⁺）で生成したプロトンを取り込んで、H_xWO₃ に還元（充電）される（eq. 1）ことを示す。このとき、充電開始から一定時間における波長 600 nm での反射率変化 (-ΔRef₀) を充電速度の指標とした。



気相・液相中ともに、TiO₂-WO₃ 混合膜の充電速度は照射する紫外光強度に依存した (< 10 mW cm⁻² において)（図 2a）。これは、光子の供給量が充電速度を支配する（律速する）ためと考えられる。さらに、紫外光強度 > 10 mW cm⁻² の場合には充電速度が湿度に依存した（図 2b）ことから、プロトン生成の原料である水の供給か、プロトンの表面伝導が充電速度を決定することが示された。

充電容量 膜の充電電気量（充電容量）は $2\mu\text{A cm}^{-2}$ （カットオフ電位 = $-0.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ）での定電流放電により測定した（図 3）。気相中で充電されたサンプルは液相中で充電されたサンプルよりも高い充電容量を示したが、おそらく充電に伴う膜の構造変化が異なるためと推測される。さらに、充電容量は湿度の増加とともに大きくなったが、 TiO_2 および WO_3 の表面のうち反応に関与する面積が、プロトンの表面伝導度によって支配されているためと説明できる。

このように膜の表面吸着水層が、膜表面のプロトン伝導や水の酸化反応という形で充電過程に重要な役割を担うことを確認した。

3 TiO_2 - WO_3 混合膜の最適化

次にみかけの量子収率、充電容量および充電比容量（ H_xWO_3 における x ）の観点から、膜の組成（ W/Ti のモル比）、紫外光強度および膜の厚さ（膜の重量）の最適化を行った。

膜の作製 モル比 W/Ti が 0.2, 0.4 および 0.5 の TiO_2 - WO_3 混合膜を作製した。どの組成の膜についても、重量が 40 mg の場合に膜厚は $1\mu\text{m}$ であることが SEM により確認された。膜厚についての最適化実験では、同じ条件でコーティングを繰り返してより厚い膜を作製した。

みかけの量子収率 ここでは、みかけの量子収率は、光子の供給速度に対する充電初期速度の比と定義する。紫外光の強度の増加に伴い初期充電速度は大きくなるが、みかけの量子収率は減少した（図 4a）のは、 10 mW cm^{-2} 以上の紫外光強度では光子の供給が過剰になるためと考えられる。一方、モル比 W/Ti が増加すると、初期充電速度とみかけの量子収率の両方が増加した。 W/Ti が増加すると、 TiO_2 で生成した光励起電子の WO_3 への距離は減少するはずであり、電子-正孔対の再結合も減少すると考えられる。みかけの量子収率は膜厚の増加とともに増大し、膜の重量が 300 mg（膜厚 $10\mu\text{m}$ ）程度で最大値（ $\sim 8\%$ ）に達した。これは、紫外光が到達できる厚さまでは光子の吸収量は膜厚に依存して増大するが、それよりも膜が厚くなると光子の吸収量が飽和することを示唆する。

充放電容量および充放電比容量 紫外光照射により完全に充電された膜を、 $3\mu\text{A cm}^{-2}$ で定電流電解することで放電容量を測定した。充電比容量（ H_xWO_3 の x ）は、以下の式に従って計算した。

$$(\text{H}_x\text{WO}_3 \text{ の } x) = \frac{\text{最大放電容量 (C)}}{\text{ファラデー定数 (C/mol)} \times \text{WO}_3 \text{ のモル数 (mol)}}$$

膜厚およびモル比 W/Ti の増加とともに放電容量は増加したが、 x の値はどの膜でも ~ 0.1 であり、 $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で電気化学充電した場合の値と一致した。

モル比 $\text{W/Ti}=0.5$ 、膜厚 $>10\mu\text{m}$ の TiO_2 - WO_3 混合膜において、みかけの量子収率の最大値（ $\sim 8\%$ ）が得られた。充放電容量に関してはモル比 $\text{W/Ti}=0.5$ が最適で、膜が厚いほど大きくなった。充放電比容量（ x ）はモル比 W/Ti 、膜厚、紫外光強度に依存せず 0.1 程度であった。

4 PWA の複合化によるシステムの改良

最後に、このシステムの応用範囲をより拡大するために、速い多電子酸化還元反応をすることで知られるタングストリン酸（PWA; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ）を組み合わせた系を検討した。また、 TiO_2 - WO_3 混合膜に PWA を修飾することで、 TiO_2 表面から WO_3 へのプロトン輸送を容易にし、乾燥空気中での光電気化学的充電の効率向上も目指した。

膜の作製 PWA および WO_3 膜は 5 wt% PWA または 4 wt% WO_3 を含むアルコキシシラン溶液 (NDH-500A、日本曹達) を 1500 rpm で 10 s スピンコートして作製し、最後に 400°C で 1 時間焼成した。一回コート膜の平均膜厚は PWA、 WO_3 膜ともに約 $0.3\ \mu\text{m}$ であり、重ね塗りにより得られた膜厚は約 $0.6\ \mu\text{m}$ であることが SEM による観察で確認された。その PWA または WO_3 膜の上に、0.05 M ビス (2,4-ペンタンジオナト) チタンオキシドのエタノール溶液からスプレー熱分解法 (400°C) により TiO_2 膜を形成した。 TiO_2 膜の平均厚さは約 $0.4\ \mu\text{m}$ であった。

TiO_2 -PWA 膜の挙動 1 mW の紫外光を 1 時間照射後、暗状態の 3 wt% NaCl 水溶液中における開回路での電位変化を TiO_2 -PWA と TiO_2 - WO_3 混合膜とで比較した (図 6)。紫外光照射停止後も電極電位は一定の時間 $-0.2\ \text{V}$ に保持され、PWA も光電気化学的に充電可能なことが確認された。 TiO_2 -PWA 混合膜の自然放電時間は TiO_2 - WO_3 混合膜の放電時間の約 2 倍であったが、充電容量は 40% 程度であった。これは PWA の還元された状態が WO_3 の還元体よりも空気中の酸素により酸化されにくいことを意味している。このように PWA は WO_3 よりも防錆・防食への応用に適しており、抗菌材料への応用にも、抗菌性は低くても長時間の殺菌性効果が期待できる。

PWA 修飾 TiO_2 - WO_3 膜の挙動 プロトン伝導性を向上させるために、 TiO_2 - WO_3 混合膜 (モル比 $\text{W}/\text{Ti}=0.2$) を PWA で修飾した。作製した PWA 修飾膜に湿度 10% の気相中で $1\ \text{mW cm}^{-2}$ 紫外光を照射した。PWA 修飾 TiO_2 - WO_3 膜における初期充電速度 ($-\Delta\text{Ref}_0$) はこれまで用いてきた TiO_2 - WO_3 混合膜のそれよりも大きかった。

おそらく、PWA が TiO_2 表面での水の酸化 (eqs. 3a, 3b) を促進することや、あるいは PWA が酸であるためにプロトン伝導性が向上することによると考えられる。後者の場合 (図 7)、移動したプロトンは eq. 4 においてインターカレーションイオンとして WO_3 の電荷を補償するために利用される。

5 結言

TiO_2 - WO_3 混合膜は空気中においても効果的に充電することが可能であった。しかし、充電メカニズムに不可欠なプロトンの生成と伝導のために表面吸着水層の存在が重要である。さらに、モル比 W/Ti および膜厚を増大させることで、みかけの量子収率を最大にする膜が得られるが、充電比容量 (H_xWO_3 の x) はモル比や膜厚に関わらずほぼ 0.1 で一定であった。最後に、PWA を組み合わせることで、充電容量は小さいものの WO_3 よりも自己放電時間が遅く長時間効果が持続するエネルギー貯蔵光触媒システムを構築できることがわかった。PWA は防錆・防食材料としては WO_3 よりも適当であるといえ、 TiO_2 - WO_3 膜の上に修飾することで、低湿度の気相中での光電気化学的な充電も促進した。

引用文献

1. T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, and A. Fujishima, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2838-2842.
2. T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko, and A. Fujishima, *Electrochem. Commun.*, 2003, 5, 793-796.

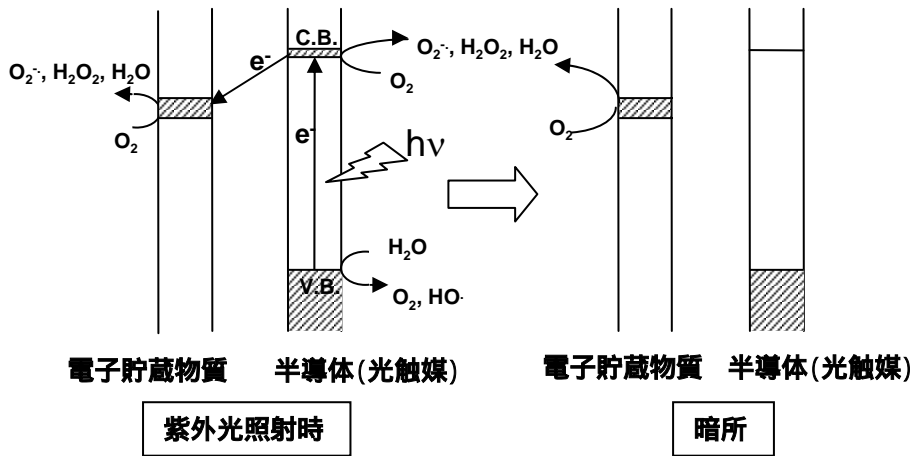


図1 還元エネルギー貯蔵型光触媒の充放電メカニズム

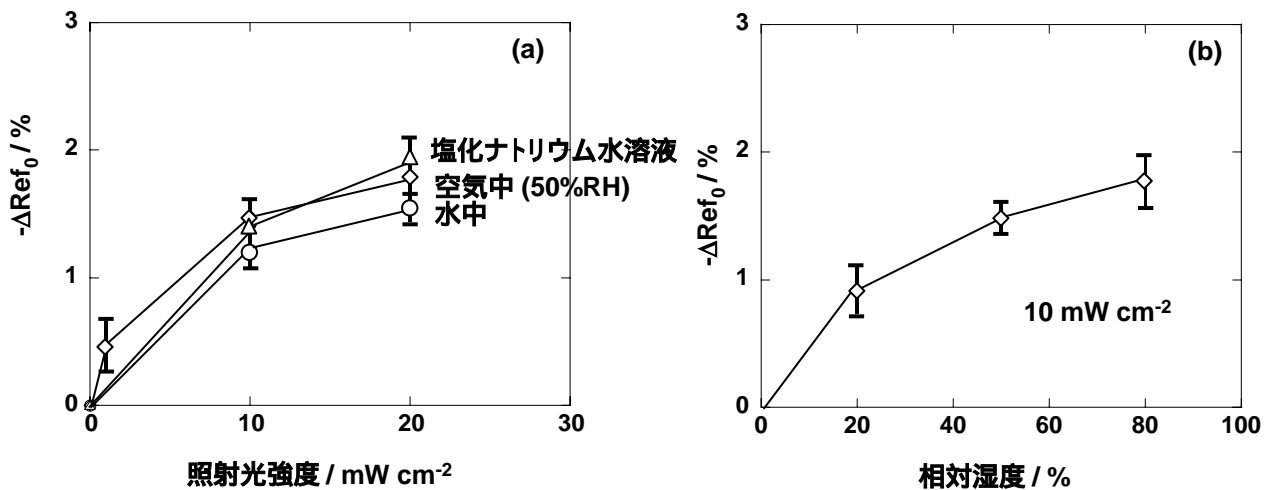


図2 TiO₂-WO₃ 混合膜の初期充電速度の平均値の (a) 照射光強度依存性および (b)湿度依存性(n = 10; 気相中での充電 n = 5; 液相中での充電)

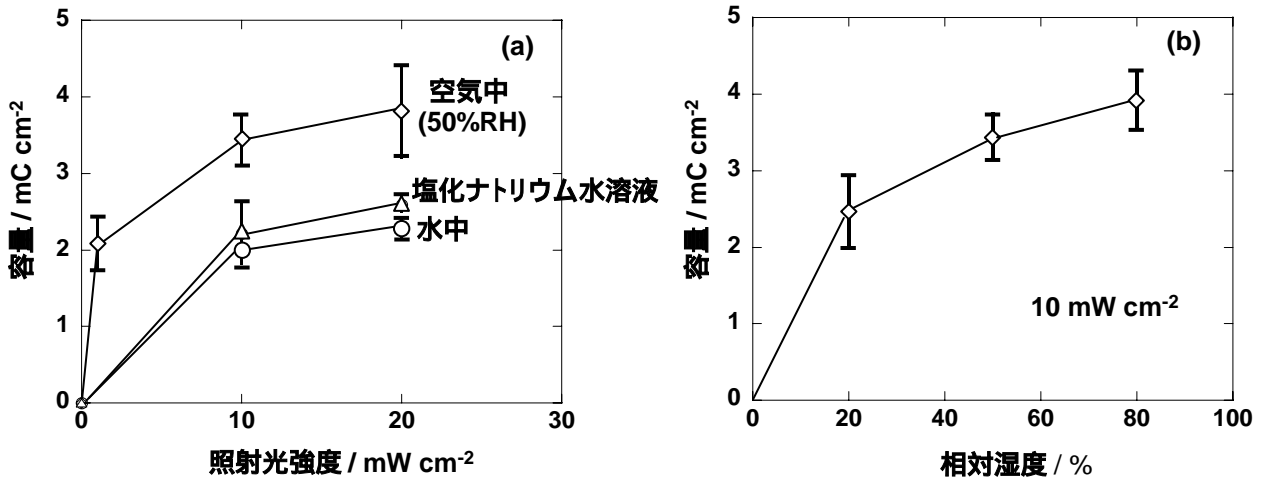


図3 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 混合膜の容量の平均値の(a) 照射光強度依存性および (b) 湿度依存性($n = 10$; 気相中での充電 $n = 5$; 液相中での充電)

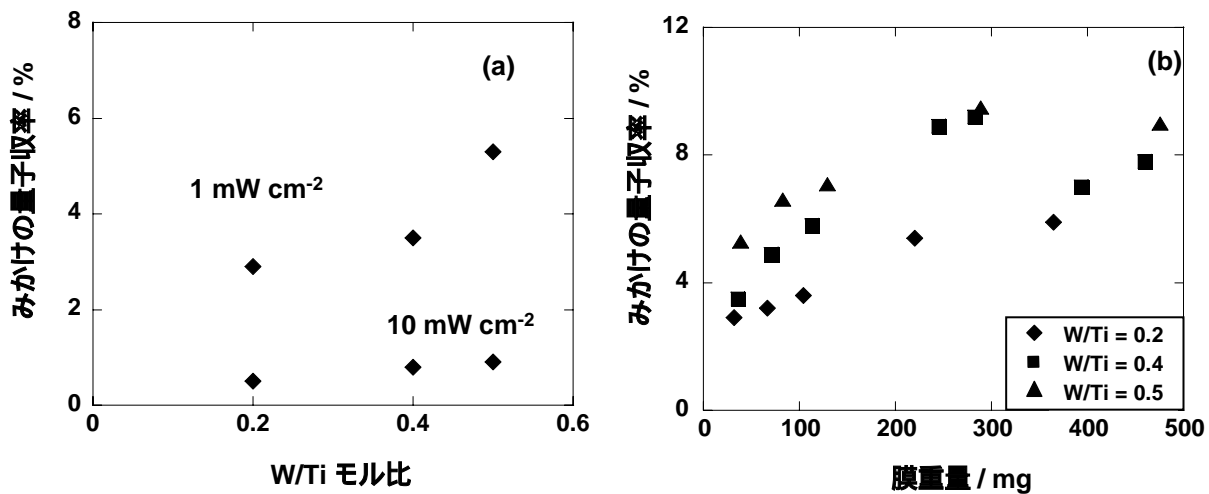


図4 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 混合膜のみかけの量子収率の(a)組成および照射光強度依存性 (膜重量 $\sim 40 \text{ mg}$) および(b)膜重量依存性 (照射紫外光強度 = 1 mW cm^{-2})

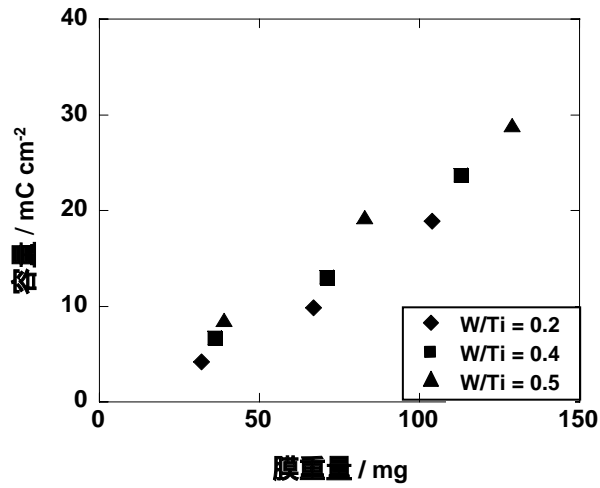


図5 TiO₂-WO₃ 混合膜の容量の膜厚および組成依存性

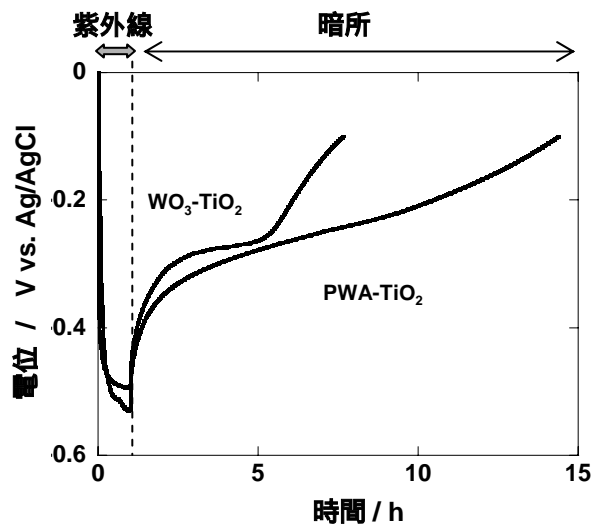


図6 TiO₂-PWA および TiO₂-WO₃ 混合膜の光化学的充電および 3 wt% NaCl 水溶液中での放電時における開回路電位

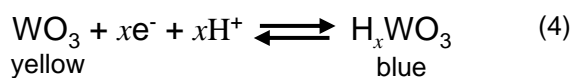
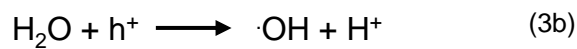
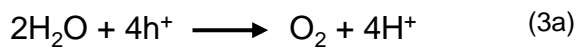
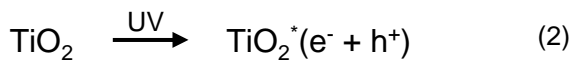
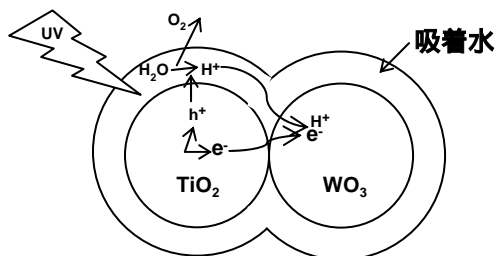


図7 PWA 修飾 TiO_2 - WO_3 混合膜の気相中における充電メカニズムのモデル