

ディップコーティング法による可視光応答光触媒薄膜 の創製とその光分解特性評価

堀河 俊英^{1*}, 磯田 隆司²

Preparation and photocatalytic property of visible light responsive TiO₂ thin film photocatalysts by dip-coating

by
Toshihide HORIKAWA^{1*}, Takashi ISODA²

The visible light responsive TiO₂ thin film photocatalysts were prepared by applying a dip-coating process, for which the coating solution was prepared using titanium tetraisopropoxide as a source material and different organic solvents. The nitrogen was doped to the obtained TiO₂ thin film during the calcination process as an agent for visible light response. The surface morphology was analyzed by AFM and FE-SEM. Nitrogen state in the lattice and crystalline structure were measured by XPS and XRD, respectively. Photocatalytic decomposition activity of methylene blue on the films was also measured under visible light irradiation using the light emitting diodes.

Keywords: Titanium dioxide, Thin film, Nitrogen doping, Photocatalyst

1. はじめに

本多-藤嶋効果⁽¹⁾が報告されてから TiO₂ 光触媒は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。さらに TiO₂ は古代から白色顔料として用いられ、人体に無害であり、化学的安定が高く、安価であるなど利点が多いことから TiO₂ を基にした光触媒に関する研究報告が数多くなされている⁽²⁻²⁵⁾。

アナターゼ型 TiO₂ 光触媒は 3.2 eV 以上のバンドギャップエネルギーに相当する紫外光 (λ<387 nm) 照射下において光触媒機能が発現する。この特殊な能力を応用した技術はグローバルな規模で研究開発されているが、実用的なレベルにまで機能性を向上させるためには幾つかの問題点を抱えているのが現状である。その主な課題として挙げられるのがエネルギー効率である。前述したように、アナターゼ型 TiO₂ 光触媒は波長 λ<387 nm の紫外光照射により光触媒として機能するが、太陽光には紫外光は数%程度しか含まれていない⁽⁴⁾。太陽光は地上に降り注がれる無尽蔵でクリーンな光エネルギー源であるが、大部分が可視光から構成されているため、アナターゼ型 TiO₂ 光触媒は太陽光から得られる光エネルギーを活用できずエネルギー効率が低いことがわかる。この太陽光から得られるエネルギーを効率的に利用できる可視光応答 TiO₂ 光触媒を開発することが実用性を

-
1. 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部先進物質材料部門
Division of Advanced Material, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima
 2. 徳島大学大学院先端技術科学教育部環境創生工学専攻
College of Earth and Life Environmental Engineering, Graduate School of Advanced Technology and Science, The University of Tokushima

*連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1
e-mail: honikawa@chem.tokushima-u.ac.jp

飛躍的に向上させると考えられ、それらの調製に関する研究が盛んに行われている。現在、可視光応答性を付与する方法として、TiO₂骨格中への遷移金属や窒素や硫黄などのアニオンのドーピングが報告されている⁽⁴⁻²⁵⁾。

Asahi らは数種のアニオンをドーピングした TiO₂ のそれぞれの状態密度を計算した結果、TiO₂ 骨格内での酸素元素と窒素元素の置換により TiO₂ の光吸収端が高波長側にシフトすることを見出している。さらに彼らは N₂/Ar 混合ガス雰囲気下での TiO₂ ターゲットのスパッタリングによりアナターゼ型窒素ドーピング TiO₂ 薄膜を作製し、得られた薄膜の光吸収スペクトルが純粋な TiO₂ 薄膜より可視光側へシフトする結果を得ている。また作製した薄膜は蛍光灯照射下でメチレンブルーを効率的に光触媒分解し、可視光照射下でも光触媒活性を有することを報告している⁽⁶⁾。

また、光触媒の実用化にはハンドリング性を向上させる必要がある。そのためには光触媒を固体基板等へ固定化することが求められる。基板へ固定化するコーティング技術^(5, 6, 26-33)は数多く存在するが、可視光応答性を付与した光触媒を効率的にコーティングするのは困難である。上述した Asahi らは、スパッタリング法により窒素ドーピングと TiO₂ の固定化を同時に行ったが、スパッタリング法は装置が高価、大型基板へのコーティングや大量生産が困難などの問題点がある。それに対して本研究で用いたディップコーティング法は、コーティング溶液に基板を浸漬し、引き上げることで薄膜を製造する至って簡単に安価な薄膜製造法である。しかし、ディップコーティング溶液の調製において、金属アルコキシド、溶媒、水、触媒、安定化剤などの組成比を決定するのは困難で経験が必要となる。

そこで、本研究では水、触媒、安定化剤などを添加せず有機溶媒のみで金属アルコキシドを希釈してコーティング溶液を調製し、ディップコーティング法により TiO₂ 光触媒薄膜の調製を行った。それらに窒素ドーピング源である尿素をディップコーティングして、さらにアンモニア含有窒素雰囲気下で焼成することにより窒素ドーピング TiO₂ 薄膜の創製を試みた。得られた薄膜の表面形状等の表面特性評価、また可視光照射におけるメチレンブルー水溶液の光触媒分解により光触媒活性試験を行った。

2. 実験方法

2.1. コーティング溶液の調製

Ti 源としてチタンテトライソプロポキシド (TTIP)、希釈有機溶媒としてエタノール (EtOH)、シクロヘキサン (C₆H₁₂) を用いた。それらを任意の体積比 (TTIP:希釈有機溶媒=1:1~20) で混合して、室温で 10 分間攪拌し TiO₂ コーティング溶液とした。

2.2. TiO₂ 薄膜の調製

基板には EtOH 中で 10 分間超音波洗浄したスライドガラス (76 x 26 mm) を用いた。基板を 2.1. で調製したコーティング溶液へ浸漬し、基板を引き上げることで基板上へ TiO₂ のコーテ

ィングを行った。基板の引き上げ速度はステップモーターをパソコンで制御し、5~50 mm/s とした。コーティング条件は室温 25°C とし、湿度は約 50% とした。

2.3. 窒素ドーピング処理

ディップコーティングした基板の一部は窒素ドーピング処理を施すために EtOH に過飽和溶解させた尿素溶液に浸漬し、引き上げ速度 5 mm/s で尿素のコーティングを行った。コーティングされた薄膜は 30°C の恒温槽内で乾燥させた。乾燥させた薄膜は、管状型電気炉内に静置しアンモニア含有窒素雰囲気下 (200 ml/min) において 500°C で 120 分間焼成した。アンモニア含有窒素は、30°C の水浴中に静置した 28% アンモニア水溶液に窒素をバブリングすることにより調整した。

また、窒素ドーピング処理を施さない薄膜については空気雰囲気下において 500°C で 120 分間焼成を行った。

2.4. 特性評価

得られた薄膜の表面構造は、表面形状顕微鏡 (VF-7500, VHX200SP, KEYENCE)、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; S-4700, Hitachi)、走査型プローブ顕微鏡 (AFM; D-3100, Veeco) を用いて観察した。また、得られた薄膜の中で透明性の高い薄膜については、紫外可視分光光度計 (UV-2550, Shimadzu) を用いて透過率を測定し、その透明性薄膜の膜厚を算出した。TiO₂ 光触媒薄膜にドーピングされた窒素原子の状態は X 線光電子分光法 (XPS; JPS-9000MX, JEOL) により評価し、その結晶構造は X 線回折法 (XRD; RINT2500-VHF, Rigaku) により測定した。

得られた薄膜の光触媒活性試験は、有機有害物質のモデル物質としてメチレンブルーを用いた。4 μM メチレンブルー水溶液 50 ml に調製した TiO₂ 光触媒薄膜を浸漬し、吸着平衡に達した後、LED (λ = 400, 470, 525 nm) を照射して光触媒分解試験を室温で行った。メチレンブルー水溶液の 1 時間毎の濃度変化を UV-Vis 測定により追跡した。

3. 結果と考察

3.1. TiO₂ 薄膜の表面構造

Fig. 1 に希釈有機溶媒として EtOH, C₆H₁₂ を用いて調製したディップコーティング溶液 (TTIP と有機溶媒の体積比は 1:5) を引き上げ速度 5 mm/s で作製した TiO₂ 薄膜のデジカメ写真とその FE-SEM, AFM 画像を示す。

EtOH を希釈有機溶媒として用いた場合、得られた TiO₂ 薄膜は白濁し不透明であるのに対して、C₆H₁₂ を希釈有機溶媒として用いた場合、得られた TiO₂ 薄膜は透明であった。それぞれの TiO₂ 薄膜をさらに詳細に観察するために FE-SEM 観察、AFM 観察を行ったところ、EtOH を用いて調製した TiO₂ 薄膜は 200 nm 程度の粒子が膜を構成しているのに対し、C₆H₁₂ を用いて調製した TiO₂ 薄膜は数~数 10 nm 程度のナノ粒子により緻密に構成されていることが分かった (Figs. 1a' and b')。

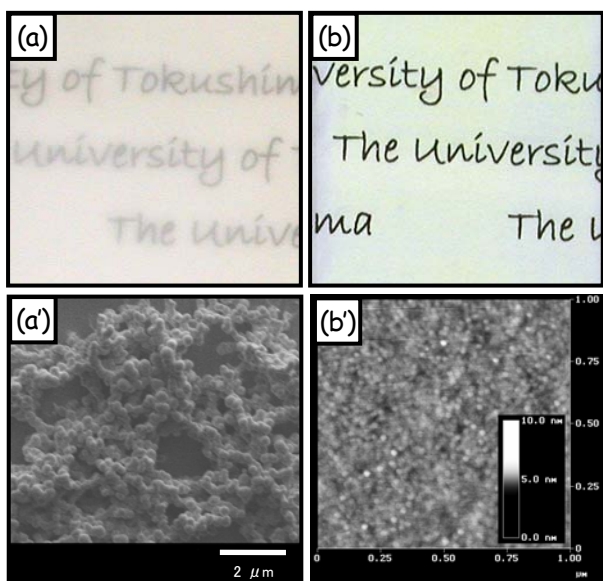


Fig. 1 Typical photographs (a, b), FE-SEM image (a') AFM image (b') of the prepared TiO_2 thin films using different solvents obtained by dip-coating: (a) EtOH, (b) C_6H_{12} , (the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5, the dip-coating speed was 5mm/s).

本研究ではコーティング溶液中に触媒、水などを添加していないことから、TTIPの加水分解・重縮合反応は、基板上に基板の引き上げによって塗布されたコーティング溶液中の有機溶媒揮発時に大気中の水蒸気と反応することによって起こる。このとき、EtOHは極性を有し大気中の水蒸気と水和しやすく、一方、 C_6H_{12} は無極性であることから大気中の水蒸気と水和しにくいと考えられ、この水蒸気との水和の難易がTTIPの加水分解・重縮合反応速度に違いを与える。さらに、溶媒の極性の有無は加水分解・重縮合反応により生成する数nmの TiO_2 一次粒子の成長・凝集に影響を及ぼすと考えられる。EtOHの場合、極性を有するため生成した一次粒子が急速に200nm程度の二次粒子へ凝集・成長したのに対して、 C_6H_{12} の場合、無極性であるので一次粒子の生成速度も遅く一次粒子がほとんど凝集することなく基板上に堆積した。よって、得られた TiO_2 薄膜を構成する粒子サイズが異なり、薄膜の透明性に影響を及ぼしたと考えられる。

次に、Fig. 1と同じディップコーティング溶液(TTIPと有機溶媒の体積比は1:5)を用い、引き上げ速度を5~50mm/sで TiO_2 薄膜を作製した。一般的にディップコーティング法では、基板の引き上げ速度が速ければ速いほど、基板上へ引き上げられるコーティング溶液量が増加し、得られる薄膜の膜厚さも増加することが知られている。

EtOHを用いて5~50mm/sの引き上げ速度で調製した TiO_2 薄膜はFig. 1と同様に白濁・不透明であった。SEM観察から、引き上げ速度が速くなるに従って、基板上に堆積する200nm程度の TiO_2 粒子の量が増加し、基板上に緻密に塗布されていることが確認できた。また、その膜厚さは200~600nm程度であった。

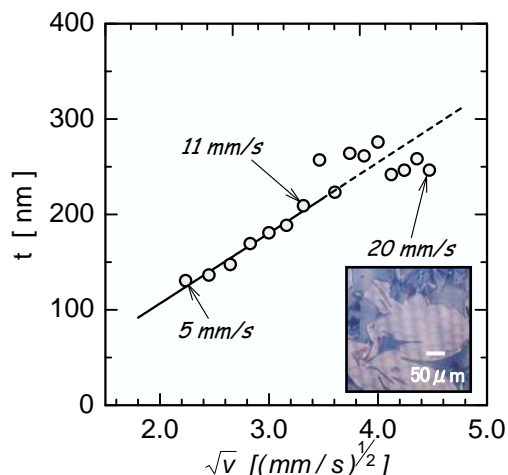


Fig. 2 Dip-coating speed vs TiO_2 film thickness (the organic solvent was C_6H_{12} , the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5). Inset shows the photograph of the TiO_2 thin film that was prepared by dip-coating speed at 20 mm/s.

一方、 C_6H_{12} を用いて5~50mm/sの引き上げ速度で TiO_2 薄膜を調製した場合、得られた全ての薄膜は高い透明性を有していたが、引き上げ速度が12mm/s以上になると薄膜表面にクラックが生じ、さらに速くなると TiO_2 薄膜が剥離することが確認できた(Fig. 2中の写真参照)。UV-Vis測定から得られた膜厚さと引き上げ速度の関係をFig. 2に示す。Fig. 2より膜厚さは引き上げ速度の2分の1乗に比例しており、この結果はStrawbridgeらの報告と一致する⁽³³⁾。引き上げ速度11mm/sで調製した薄膜の膜厚さが約210nmであることから、 C_6H_{12} を希釈有機溶媒としたコーティング溶液を用いたとき、クラックフリーな薄膜を調製できる限界膜厚さは210nmであることが分かった。

引き上げ速度を上げると、 C_6H_{12} のときにはクラック・剥離が発生したのに対し、EtOHのときにはクラック・剥離が見られなかった。この理由としてEtOHの場合、 TiO_2 粒子は急速に数nmの一次粒子から200nm程度の大きな二次粒子にまで成長するため、溶媒の揮発により発生する粒子間の液体架橋による毛管力の影響が小さく、凝集力が強く作用しなかったためクラック・剥離が生じなかったと考えられる。しかし、 C_6H_{12} の場合には加水分解と重縮合反応が遅く形成される数nmの TiO_2 一次粒子は、 C_6H_{12} の揮発に伴い粒子間の液体架橋による毛管力の影響を強く受け、一次粒子間に強い毛管凝縮を引き起こしたと考えられる。そのため、引き上げ速度を上げるに従って基板上へ引き上げられる溶液量が増加し、生成した一次粒子量も増加したので粒子間に働く液体架橋による横毛管凝縮力がより強くなり、クラック・剥離が生じたと考えられる。

さらに、Ti源のTTIPと希釈有機溶媒EtOH、 C_6H_{12} の体積比を1:5~20として調製したディップコーティング溶液を用いて引き上げ速度5mm/sで TiO_2 薄膜を作製した。ここで、薄膜調製の引き上げ速度が一定であることから、体積比が大きくなるほど基板上へ引き上げられるTTIPが減少することになる。EtOHの

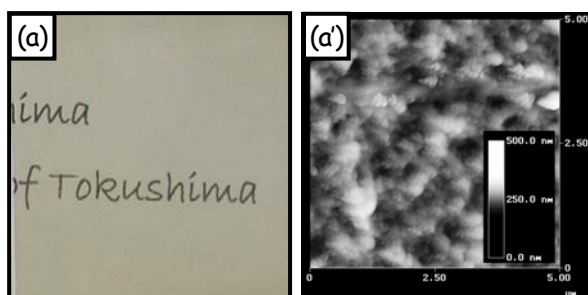


Fig. 3 Typical photographs (a) and AFM image (a') of the prepared TiO_2 thin film (the organic solvent was C_6H_{12} , the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:20, and the dip-coating speed was 5 mm/s).

場合には1:5~20とコーティング溶液中のEtOH量が増加すると得られる薄膜は基板上に堆積する200 nm程度の TiO_2 粒子の量が減少することが確認できた。堆積する TiO_2 粒子が減少するため薄膜の不透明性が減衰した。一方、 C_6H_{12} の場合には体積比1:5で作製した薄膜は透明性の高かった (Fig. 1b) のに対し、体積比が増加しコーティング溶液中の C_6H_{12} 量が増加すると、形成される薄膜の透明性が徐々に失われ白濁化することが確認された。Fig. 3にTTIPと C_6H_{12} の体積比1:20のコーティング溶液を用いて調製した薄膜のデジカメ写真とAFM画像を示す。Fig. 3a'のAFM画像より、数nm程度の一次粒子が凝集して数10 nmの二次粒子を形成し、それらが三次元的に堆積して薄膜が形成されていることが分かる。Fig. 1b'に示したように、体積比1:5のとき一次粒子が凝集することなく緻密に堆積していた薄膜は透明であったことから、一次粒子が凝集し二次粒子を形成し、それらが三次元的に堆積したことで TiO_2 薄膜の透明性が減衰し白濁化したと思われる。体積比の増加に伴い、粒子が異なる堆積構造を形成した理由として、粒子の生成速度と溶媒の揮発に要する時間が大きく関係するのではないかと考えられる。前述したように C_6H_{12} を溶媒としたとき TiO_2 一次粒子の生成速度はEtOHを溶媒としたときよりも遅いが、体積比の増加により C_6H_{12} 溶媒量が増加することで揮発に要する時間は長くなる。そのため、一次粒子の凝集・成長が進行し、体積比が小さいときには形成されなかった二次粒子が形成したと考えられる。形成された二次粒子はFig. 3a'のAFM画像からも分かるようにサイズに分布があるため三次元的に基板上へ堆積し、 TiO_2 薄膜は透明性が減衰し白濁化した。

3.2. 窒素ドーブ TiO_2 薄膜

Fig. 4は、Fig. 1に示した薄膜それぞれに窒素ドーブ処理を施した TiO_2 薄膜のデジカメ写真を示す。窒素ドーブ処理した(N-doped) TiO_2 薄膜は、窒素ドーブ処理を施していない(undoped) TiO_2 薄膜と異なる色を示した。窒素ドーブ処理により、EtOHのとき白色から淡黄色の不透明膜 (Fig. 4a) に、 C_6H_{12} のとき淡緑色から青色の透明薄膜 (Fig. 4b) に色が変化した。

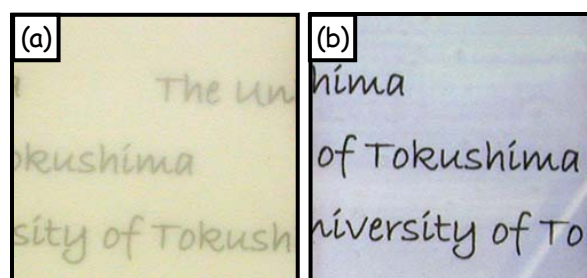


Fig. 4 Typical photographs of the nitrogen doped TiO_2 thin films; (a) EtOH, (b) C_6H_{12} (the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5, and the dip-coating speed was 5 mm/s).

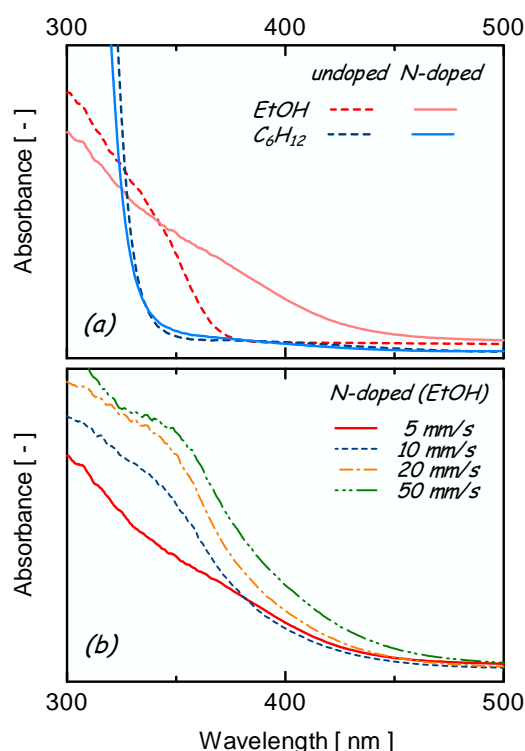


Fig. 5 Influence of the organic solvent species or N-doping on the UV-Vis reflection spectra of the prepared TiO_2 thin films; (a) undoped and N-doped TiO_2 thin films (the organic solvents were EtOH and C_6H_{12} , the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5, and the dip-coating speed was 5 mm/s), (b) N-doped TiO_2 thin films at different dip-coating speeds (the organic solvent was EtOH, the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5).

そこで、N-doped 処理前後の光吸収特性をUV-Vis測定により評価した。その結果をFig. 5に示す。Fig. 5aは、EtOH、 C_6H_{12} を用いて引き上げ速度5 mm/sで作製した TiO_2 薄膜に窒素ドーブ処理を施した薄膜と施していない薄膜のUV-Vis反射スペクトルを示している。EtOHを用いた場合、N-doped TiO_2 薄膜の吸収端の位置がundoped TiO_2 薄膜のその位置よりも可視光側へシフトしていることが分かる。窒素ドーブ処理により可視光応答性を付与できたことが示唆される。一方、 C_6H_{12} を用いた場合、N-doped, undoped TiO_2 薄膜ともに吸収端の位置が340 nm付近にあり、 TiO_2 のアナターゼ型結晶が示す吸収端の位置、約387 nm、より低波長側にあることが確認できる。窒素ドーブ処理を施した TiO_2 薄

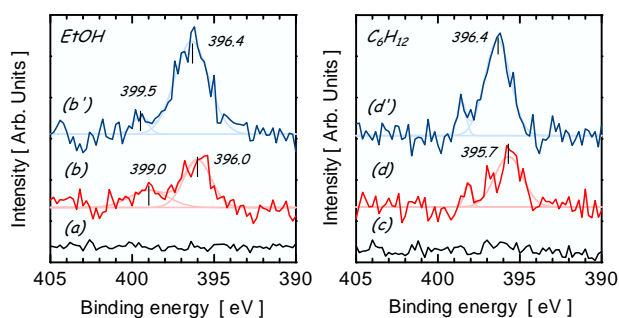


Fig. 6 XPS spectra of N 1s of un-doped TiO₂ thin films (a), (c), nitrogen doped TiO₂ thin films (b), (d), and that of (b), (d) after Ar⁺ ion etching for 180 s are shown respectively in (b') and (d') (the organic solvents were left; EtOH and right; C₆H₁₂, the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5, and the dip-coating speed was 5 mm/s).

膜の色が変化し、次に示す N 1s の XPS スペクトル (Figs. 6d and d') からも TiO₂ 結晶中に窒素ドーピングされていることが確認できたが、得られた薄膜の膜厚さが 130 nm 程度 (Fig. 2) であったため光の吸収を示さなかったと考えられる。

次に Fig. 5b は、EtOH を用いて引き上げ速度 5~50 mm/s で作製した N-doped TiO₂ 薄膜の UV-Vis 反射スペクトルを示している。引き上げ速度が速くなるに従って、吸収強度が増加し、吸収端の位置もわずかに左にシフトしていることが確認できる。これは引き上げ速度の増加に伴い薄膜を構成する TiO₂ 粒子量が増加したためであると考えられる。

さらに、undoped TiO₂ 薄膜と N-doped TiO₂ 薄膜の窒素原子の状態を確認するために N 1s の XPS 測定を行い、その結果を Fig. 6 に示す。Figs. 6a and c はそれぞれ EtOH, C₆H₁₂ を用いて調製した undoped TiO₂ 薄膜の XPS スペクトルであるが、いずれの溶媒を用いた場合においても N 1s に帰属するピークは全く存在しない。一方、N-doped TiO₂ 薄膜はいずれの溶媒を用いた場合においても N 1s に帰属するピークが 396 eV 付近に確認できる (Figs. 6b and d)。この N 1s の 396 eV に帰属するピークは、一般的に TiO₂ 結晶中の酸素原子と窒素原子が窒素ドーピング処理により置換され Ti-N 結合を形成したときの β-N 原子の存在を示す⁽³⁴⁾。そして、Figs. 6b' and d' は、薄膜表面をアルゴンイオンにより 180 秒間エッチング処理を施して測定したときの XPS スペクトルを示しており、エッチング後も 396 eV に存在するピークが変化しないことから、窒素ドーピング処理により供給された窒素が TiO₂ 薄膜にドーピングされ、その窒素は TiO₂ 結晶中の酸素と置換され Ti-N 結合を形成した状態で TiO₂ 結晶中に存在していることを示唆している。

また、N-doped TiO₂ 薄膜を構成する TiO₂ の結晶構造を XRD 測定により確認した。EtOH を用いて 5~50 mm/s の引き上げ速度で調製した N-doped TiO₂ 薄膜 XRD パターンを Fig. 7 に示す。引き上げ速度 20, 50 mm/s で調製した薄膜の XRD パターンに TiO₂ アナターゼ型の結晶構造に帰属するピークが見られることから、

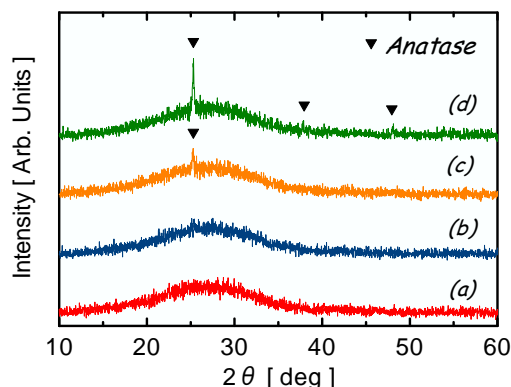


Fig. 7 XRD patterns of the prepared N-doped TiO₂ thin films at different dip-coating speeds (a) 5 mm/s, (b) 10 mm/s, (c) 20 mm/s, and (d) 50 mm/s (the organic solvents was EtOH, the volume ratio of TTIP:organic solvent was 1:5).

N-doped TiO₂ 薄膜を構成する TiO₂ の結晶構造はアナターゼ型であることが確認できた。引き上げ速度が遅いときには、XRD パターンにピークは見られない。これは引き上げ速度が遅いほど薄膜を構成する TiO₂ の量が少なくなり、そのため XRD で検出できなかったものと考えられる。しかし、それらの結晶構造も同様にアナターゼ型であると推測される。

また、C₆H₁₂ を用いて調製した薄膜 (引き上げ速度: ~11 mm/s) を同様に XRD 測定したが、ピークは得られなかった。上述の理由と同じように薄膜を構成する TiO₂ の量が少なく XRD で検出できなかったものと考えられたため、引き上げ速度 5 mm/s でディップコーティングを数回繰り返し調製した薄膜の XRD 測定を試みたところ、EtOH を用いて調製した TiO₂ 薄膜と同様にアナターゼに帰属するピークが確認できた。このことから C₆H₁₂ を用いて調製した薄膜についても膜を構成する TiO₂ の結晶構造がアナターゼ型であると示唆された。

3.3. 光触媒活性

3.2. より溶媒として EtOH を用い、引き上げ速度 50 mm/s で調製した薄膜が最も光触媒活性が高いと考えられることから、それら薄膜を用いて異なる波長 400, 470, 525 nm をそれぞれ有する LED 光を照射し、メチレンブルー水溶液の光触媒分解試験を行った。その結果を Fig. 8 に示す。どの波長の光を照射したときにも、undoped, N-doped TiO₂ 薄膜による光触媒分解によりメチレンブルー水溶液の濃度は指数関数的に減少している。波長 400 nm の LED 光照射下においては、undoped TiO₂ 薄膜の方が N-doped TiO₂ 薄膜よりも光触媒活性が高く、12 時間で約 85% のメチレンブルー水溶液濃度が減少した。一方、N-doped TiO₂ 薄膜の場合、メチレンブルー水溶液濃度の減少は 12 時間で約 50% であった。しかし、照射する LED 光の波長が 470 nm より長くなると、その活性は逆転し、N-doped TiO₂ 薄膜の光触媒活性が undoped TiO₂ 薄膜のそれよりも高いことが分かる。N-doped TiO₂ 薄膜は 12 時間で波長 400 nm の LED を照射したときと同様に約 50% メチ

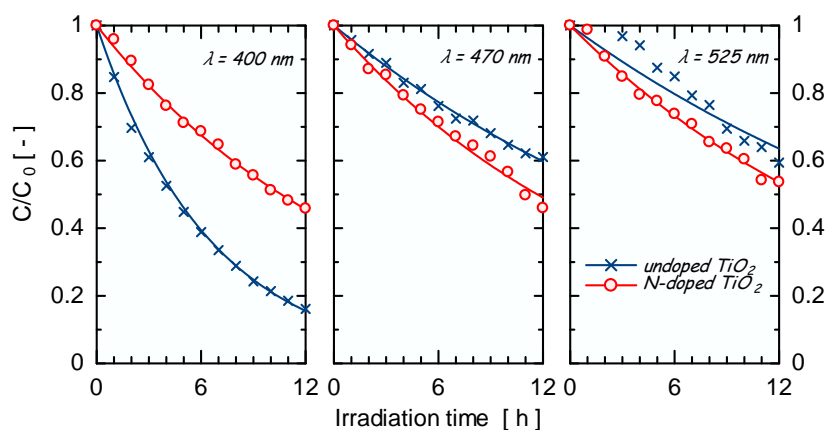


Fig. 8 Photocatalytic decomposition of an aqueous methylene blue solution using the prepared undoped TiO₂ and N-doped TiO₂ thin films under LEDs irradiation (the organic solvents was EtOH, the volume ratio of TTP:organic solvent was 1:5, the dip-coating speed was 50 mm/s).

レンブルー水溶液濃度が減少した。照射光の波長が長くなると undoped TiO₂ 薄膜の活性が急激に減少することが分かった。

以上のことから、ディップコーティング法により TiO₂ 薄膜を作製し、窒素ドーピング処理により TiO₂ 結晶中の酸素と窒素を置換することで可視光応答性を付与することができ、高波長光照射下においても活性を有する TiO₂ 光触媒薄膜の調製ができた。

4. さいごに

本研究では水、触媒、安定化剤などを添加しないディップコーティング溶液を用い、ディップコーティング法により TiO₂ 光触媒薄膜の調製を行った。希釈有機溶媒の種類、希釈率、引き上げ速度などによって基板上に形成される TiO₂ 薄膜の表面構造が異なり、それらについて詳細な知見を得た。

また、窒素ドーピング源として尿素をディップコーティングして、さらにアンモニア含有窒素雰囲気下で焼成することにより N-doped TiO₂ 薄膜が調製できた。窒素ドーピングにより TiO₂ 結晶中にドーピングされた窒素原子は、結晶中の酸素原子と置換され Ti-N 結合した状態で存在することを確認した。希釈有機溶媒に EtOH を用いた場合には、窒素ドーピングにより TiO₂ 薄膜の光吸収端を大きく可視光側へシフトすることに成功した。

光吸収端が大きく可視光側へシフトした N-doped TiO₂ 薄膜は、長波長照射下において高い光触媒活性を示した。

謝辞

本研究は徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部若手プロジェクト、池谷科学技術振興財団の資金的な支援を受けて行われた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

(1) A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* 238, 37-38 (1972)

(2) N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Wiley: New York (1989)

(3) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.* 95, 735-758 (1995)

(4) C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, "Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles", *Nano letter* 3, 1049-1051 (2003)

(5) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science* 293, 269-271 (2001)

(6) Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, "Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method", *Thin solid films* 453-454, 162-6 (2004)

(7) S. Sato, "Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region", *Chem. Phys. Lett.*, 123, 126-128 (1986)

(8) H. Liu, L. Gao, "Codoped rutile TiO₂ as a new photocatalyst for visible light irradiation", *Chem. Lett.* 33, 730-731 (2004)

(9) W. Tang, Z. Chen, S. Katoh, "Preparation of a nanocrystalline TiO₂ photocatalyst using a dry-process with acetylene black", *Chem. Lett.* 33, 1200-1201 (2004)

(10) D. H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song, K. S. Lee, "Photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO₂ synthesized by mechanical alloying", *J. Alloy. Compd.* 375, 259-264 (2004)

(11) S. O-Y. Matsuo, T. Omata, M. Yoshimura, "Photocatalytic behavior of cerium titanates, CeTiO₄ and CeTi₂O₆ and their composite powders with SrTiO₃", *J. Alloy. Compd.* 376, 262-267 (2004)

(12) H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, H. Nakao, M. Takeuchi, M. Anpo, "Application of ion beams for preparation of TiO₂ thin film photocatalysts operatable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation", *Nucl. Instrum. Meth. B* 206, 889-892 (2003)

(13) M. Kanga, S. Choung, J. Y. Park, "Photocatalytic performance of nanometer-sized Fe_xO_y/TiO₂ particle synthesized by hydrothermal method", *Catal. Today* 87, 87-97 (2003)

(14) M. Katoh, H. Aihara, T. Horikawa, T. Tomoda, "Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation", *J. Colloid Interface Sci.* 298, 805-809 (2006)

(15) M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, "Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light", *J. Colloid Interface Sci.* 224, 202-204 (2000)

(16) B. Wawrzyniak, A. W. Morawski, "Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ photocatalyst containing nitrogen", *Appl. Catal. B-Environ.* 62, 150-158 (2006)

(17) H.M. Yates, M.G. Nolan, D.W. Sheel, M.E. Pemble, "The role of

- nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO₂ films grown on glass by chemical vapour deposition”, *J. Photochem. Photobiol. A* 179, 213-223 (2006)
- (18) P. Xu, L. Mi, P. Wang, “Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture”, *J. Cryst. Growth* 289, 433-439 (2006)
- (19) S. Yin, Y. Aita, M. Komatsu, J. Wang, Q. Tang, T. Sato, “Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_{2-x}N_y photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process”, *J. Mater. Chem.* 15, 674-682 (2005)
- (20) Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, A. Y. Nosaka, “Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6, 143-148 (2005)
- (21) Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, “Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts”, *Chemosphere* 61, 11-18 (2005)
- (22) D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, “Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations”, *J. Solid State Chem.* 178, 3293-3302 (2005)
- (23) T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, Y. Takasu, Y. Murakami, “Preparation of nitrogen-doped anatase titania by treatment of layered titania/isostearate nanocomposite with aqueous ammonia”, *Chem. Lett.* 33, 1508-1509 (2004)
- (24) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, “Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders”, *J. Phys. Chem. B* 107, 5483-5486 (2003)
- (25) T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, “Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific surface area”, *Microporous Mesoporous Mat.* 110, 397-404 (2008)
- (26) D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films”, *Appl. Surf. Sci.* 156, 200-206 (2000)
- (27) W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi, K. H. Oh, “Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films* 237, 105-111 (1994)
- (28) H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I. Oh and S. Hong, “Properties of the TiO₂ membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide”, *J. Membrane Sci.* 111, 81-92 (1996)
- (29) G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, G. A. Rizzi, “PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition”, *Thin Solid Films* 371, 126-131 (2000)
- (30) S. Zhang, Y. F. Zhu, D. E. Brodie, “Photoconducting TiO₂ prepared by spray pyrolysis using TiCl₄”, *Thin Solid Films* 213, 265-270 (1992)
- (31) B. Guo, Z. Liu, L. Hong, H. Jiang, J. Y. Lee, “Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films”, *Thin Solid Films* 479, 310-315 (2005)
- (32) S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, Z. J. Cheng, “Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 673-679 (2005)
- (33) I. Strawbridge and P. F. James, “The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping”, *J. Non-Cryst. Solids* 86, 381-393 (1986)
- (34) N. C. Saha, H. G. Tompkins, “Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study”, *J. Appl. Phys.* 72, 3072-3079 (1992)