17a-F4-4

石英ガラス表層の銀ナノ粒子による表面プラズモン電界を利用した二酸化チタン薄膜の光触媒活性の向上

Enhancement of Photocatalytic Property of TiO_2 Thin Film by using Electric Field of Surface Plasmon due to Ag Nanoparticles in Silica Glass

京大院工，°辻　博司、宮川　豪、後藤康仁

Kyoto Univ., °Hiroshi Tsuji, Go Miyagawa, Yasuhito Gotoh

E-mail: tsuji@kuee.kyoto-u.ac.jp

１．はじめに

二酸化チタン薄膜中に銅や銀、白金などのナノ粒子を形成することにより、光触媒性能の向上が得られることを示して来た。この触媒性能向上は金属ナノ粒子に起因すると考えられるが、明確ではない。今回、触媒膜近傍に表面プラズモン共鳴電界がある場合として、二酸化チタン薄膜の下地にナノ粒子を形成し、表面プラズモン共鳴電界を触媒膜底面近傍に形成して、この電界が触媒性能に及ぼす影響を調べたので、報告する。

２．ナノ粒子形成と光触媒膜の形成実験

試料の作製は、下地の石英ガラス（ED-A,東ソークォーツ）表層に銀ナノ粒子を形成し、熱処理後に、二酸化チタン薄膜を蒸着した。銀ナノ粒子の形成には、銀負イオンを室温で石英ガラス基板に 10 keV で 5 x 10^{15} ions/cm^2 と 1 x 10^{16} ions/cm^2 注入し、注入後の熱処理はロータリーポンプで排気した炉管中に窒素ガスフローして、400～700℃で 1 時間行った。その後の二酸化チタン薄膜形成では、高周波マグネトロンスパッタ装置（Ar 2.0 Pa, 100W）で 15 分間と 1 時間の 2 種を蒸着した。基板温度は 200℃と 500℃で行った。ナノ粒子の評価は断面 TEM 観察、TiO_2 薄膜の結晶性を X 線回折により、膜厚と屈折率はエリプソメータにより測定した。また、光バンドギャップを可視光の透過特性から求めた。そして、光触媒性能は、蛍光灯光の照射下におけるメチレンブルーMB 水溶液（10 ppm）の脱色により評価した。

３．銀ナノ粒子及び TiO_2 膜の触媒性能の結果

石英ガラス表層に形成して銀ナノ粒子の粒径は断面 TEM 観測から数～10 nm であり、表面から数 nm 深さにあることが判明した。TiO_2 膜の厚みは 1 時間蒸着で約 200 nm（15 分では約 50 nm）であった。また XRD による観測から、TiO_2 蒸着時の基板温度が 200℃では、アナターゼ型の、500℃ではルチル型の微結晶を含むことが判明した。

光触媒性能試験では、7 x 7 mm^2 四方に切り出したサンプルを MB 溶液 2 ml 入の光学セルに入れて、蛍光灯光 14 klx を 20 時間照射し、MB 溶液の濃度を測定した。そして、銀負イオンを注入していない（ナノ粒子の無い）石英ガラス上に同じ基板温度で蒸着した TiO_2 膜を基準として、光触媒効率を評価した。その結果、銀負イオンを 5 x 10^{15} ions/cm^2 注入して、700℃で熱処理してナノ粒子を形成した石英ガラス上に TiO_2 薄膜を基板温度 200℃で形成したものが、最も高い光触媒性能（3.26 倍）を得た。

以上から、表面プラズモン共鳴電界が光触媒の活性化に寄与することが判明した。

なお、ナノ粒子の状態や TiO_2 膜の膜質、及び光触媒性能の詳細は当日発表する。

© 2014 年　応用物理学会