

アニオンドーパ酸化チタンナノ粒子の低温合成と太陽光による環境浄化

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 佐藤次雄

共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 助教授 殷 澍

東北大学多元物質科学研究所 機関研究員 唐 清

はじめに

環境にやさしい循環型社会形成のためには、クリーンで無尽蔵な太陽エネルギーの高効率利用による化石燃料の使用量削減が必要不可欠である。光触媒反応は、太陽エネルギーを利用する低環境負荷型化学プロセスとしての利用が期待され、既に滅菌、防汚、消臭等の分野で実用化されており、さらに燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去、住宅内の揮発性有害有機化合物の分解、廃水浄化等の環境浄化への応用が検討されている。しかし、現在光触媒として用いられている酸化チタンはバンドギャップエネルギーが比較的大きく(約 3.2 eV)、太陽光にわずか 5%程度含まれる紫外線しか利用できない。したがって、太陽光や室内灯の主成分である可視光を利用できる光触媒の開発が望まれている。近年、窒素や硫黄等のアニオンをドーパした酸化チタンが可視光照射下で光触媒活性を示すことが見出され、太陽光を利用可能な次世代の光触媒として期待されている。これまで窒素ドーパ酸化チタンの合成は、気相法と湿式法が提案されているが、いずれも最終的に 400-600°C程度での高温焼成プロセスが必要とされており、焼成に伴う酸化チタン粒子の粗大化や窒素ドーパ量の減少による活性低下等の問題がある。本研究では、三塩化チタン水溶液とヘキサメチレンテトラミンとの均一沈殿反応により得られる非晶質窒素含有酸化チタンを水熱処理する「均一沈殿-水熱反応」により、高温焼成することなく優れた可視光応答性光触媒活性を有する窒素ドーパ酸化チタンを合成し、太陽光を利用して窒素酸化物、揮発性有機化合物等を分解する低環境負荷型の環境浄化システムを構築することを目指した。

実験方法

1. 窒素ドーパ酸化チタン微結晶の合成

TiCl₃溶液 21.5 cm³、窒素源となるヘキサメチレンテトラミンおよび処理溶媒(水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール)を入れ合計 50 cm³に調節した溶液をオートクレーブに入れ、密封し窒素置換を行い、100°Cで1時間保持することでヘキサメチレンテトラミンを分解し生成したアンモニウム作用により非晶質チタン水酸化物沈殿を生成させ、続いて、所定溶液 pH、所定温度(110~230°C)で2時間ソルボサーマル処理(熱処理)を行い窒素固溶酸化チタン微結晶を得た。なお、窒素とともにフッ素をドーパする際には、原料水溶液中に NaF または TiF₄を添加し、同様の反応を行わせた。

2. NO 酸化分解光触媒活性評価

内容積 373 cm³ の反応器下部に試料粉末を充填したガラスホルダーを設置し、NO/空気混合ガス (NO ガス濃度は 1 ppm に調節) を 200cm³ min⁻¹ の流速で流し、450 W 高圧水銀ランプの光を照射して NO ガスを酸化し (NO → HNO₂ and/or HNO₃)、出口ガス中の NO 濃度を NOx 分析計で測定し、光触媒活性を評価した。なお、試料に照射する光の波長はフィルターで 510 nm 以下、400 nm 以下、290 nm 以下を順にカットし、それぞれの波長領域での光触媒活性を評価した。

3. アセトアルデヒド酸化分解光触媒活性評価

内容積 1,000 cm³ の密閉容器内に試料粉末 0.1 g と 600 ppm のアセトアルデヒドを入れ、100 W 蛍光灯の波長 410 nm 以上の光を照射してアセトアルデヒド分解挙動を調べた。

結果および考察

ソルボサーマル反応による窒素固溶酸化チタンの合成

種々の条件で生成した酸化チタンの窒素含有量、結晶相および比表面積を表 1 に示す。生成物の結晶相は条件により異なり、反応溶媒として水を用いると pH 9 の水溶液中ではルチル、pH 1-7 の水溶液中ではブルッカイトが単相で得られた。生成物はいずれも直径 20 nm 以下のナノ粒子であり (図 1)、高 pH ほど粒径が減少した。これは、高 pH 溶液ほど沈殿剤のヘキサメチレンテトラミン濃度が高く、副生するホルムアルデヒド濃度が増加し、酸化チタンの溶解度が減少したためと思われる。また、結晶相は溶媒でも変化し、TiCl₃-ヘキサメチレンテトラミン水溶液にメタノールを加えると pH 9 でアナターゼが単一相で生成した。これより、溶媒組成と pH を変えることにより酸化チタンの代表的な 3 つの結晶相 (アナタがわかった。いずれの試料も黄色を呈し、0.06-0.2 wt% の窒素を含有していることから、

表 1 種々の反応条件で合成した酸化チタンの窒素含有量、結晶相および比表面積

溶媒	最終 pH	HMT* (M)	N 含有量 (wt%)	結晶相	比表面積 (m ² g ⁻¹)
水	1	0.29	0.06	ブルッカイト	41.8
水	7	0.86	0.14	ブルッカイト	168
水	9	1.43	0.14	ルチル	205
メタノール+水	1	0.29	0.17	ブルッカイト	86.4
メタノール+水	7	0.86	0.18	ブルッカイト+アナターゼ	213
メタノール+水	9	1.43	0.20	アナターゼ	201
エタノール+水	9	0.86	0.18	ルチル	264
1-プロパノール+水	9	0.86	0.17	ルチル	224
1-ブタノール+水	9	0.86	0.12	ルチル	157

HMT* : ヘキサメチレンテトラミン添加濃度

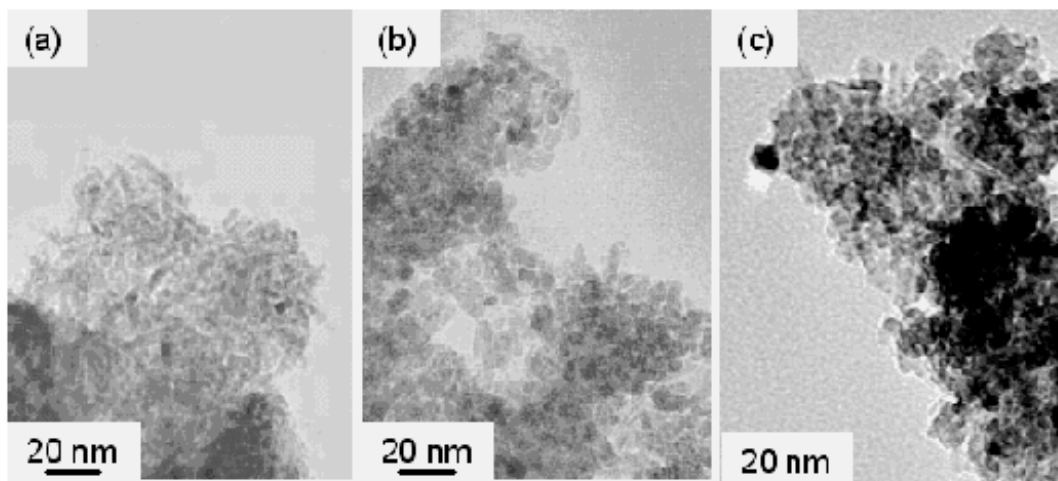


図 1 TiCl₃-ヘキサメチレンテトラミン混合水溶液の熱処理(190°C)による生成物の TEM 写真 (a) 水溶液 (pH 9)、(b) 水溶液 (pH 7)、(c) メタノール水溶液 (pH 9)

酸化チタンへの窒素固溶が示唆される。なお、アナターゼの単一相が生成したのは pH 9 のメタノール水溶液中でのみであり、本実験条件下ではアナターゼ相が生成しにくいことがわかる。いずれも大きな比表面積を有していたが、pH 9 のメタノール水溶液中で生成したアナターゼ、pH 9 の水溶液中で生成したルチルおよび pH 7 の水溶液中で生成したブルックイトは約 200 cm² g⁻¹ のほぼ等しい比表面積を有していたので、以後はこれらの比表面積のほぼ等しい窒素ドーパ酸化チタンの特性比較を行った。

アナターゼ、ルチルおよびブルックイト相の窒素ドーパ酸化チタンおよび酸化チタン (Degussa P25) の拡散反射スペクトルを図 3 に示す。P25 酸化チタンは約 400 nm 付近にのみ吸収端を有するが、窒素ドーパ酸化チタンはいずれも 400 nm 付近の吸収端の他に 600 nm 付近にも吸収端を示し、広範囲の可視光を吸収できた。なお、2つの吸収端を示すのは、02p の上部に形成された N2p のバンドが 02p バンドと混成せず、独立に存在することを

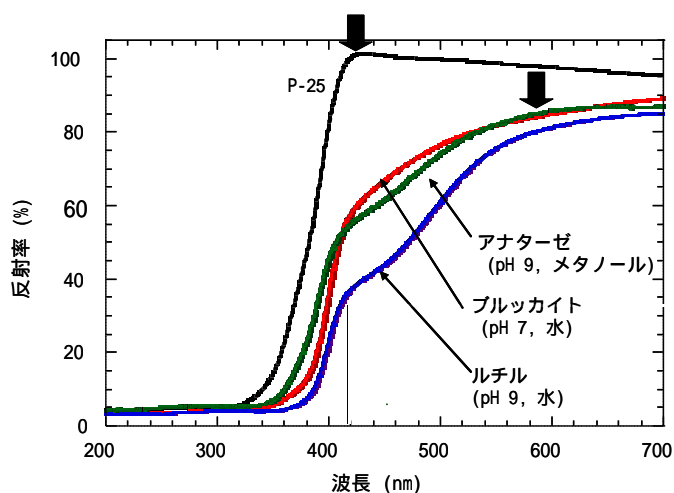
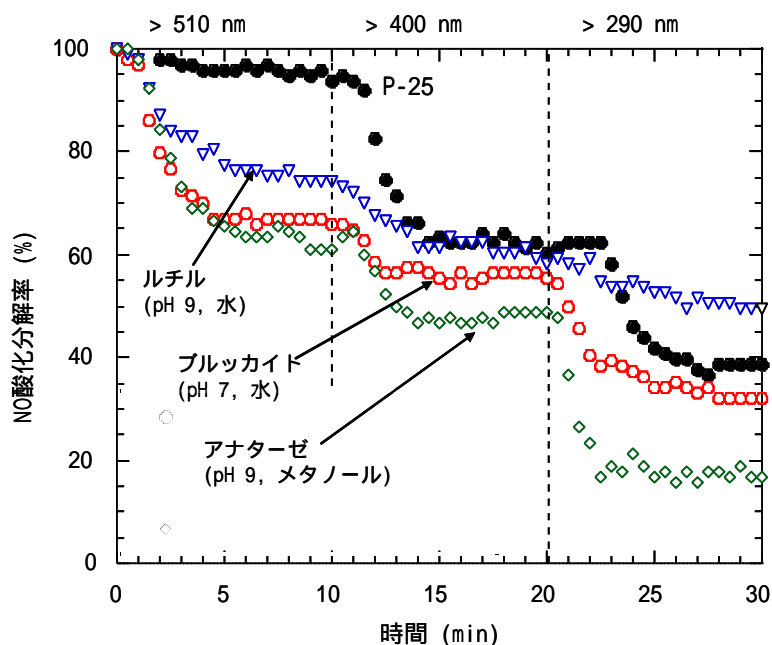


図 2 各種窒素ドーパ酸化チタンと酸化チタン (Degussa P25) の拡散反射スペクトル

示唆している。

可視光応答性光触媒活性

アナターゼ、ルチル、ブルッカイト相窒素ドープ酸化チタンおよびP25酸化チタンのNO酸化分解光触媒活性を図3に示す。P25酸化チタンは約3 eVの比較的大きなバンドギャップエネルギーを有するため、可視光 ($\lambda > 510 \text{ nm}$) 照射下ではほとんど光触媒活性を示さないが、窒素ドープ酸化チタンはいずれも可視光照射下でも



光触媒活性を示し、活性の序列は、アナターゼ > ブルッカイト > ルチルの順であった。なお、アナターゼおよびブルッカイト型窒素ドープ酸化チタンは紫外線 ($\lambda > 290 \text{ nm}$) 照射下でP25酸化チタンより優れた光触媒活性を示し、紫外線照射下での活性を損なうことなく可視光応答性が付与されていることは注目される。

図3 アナターゼ、ルチル、ブルッカイト型窒素固溶酸化チタンおよび市販酸化チタン (Degussa P-25) のNO酸化分解光触媒活性⁷⁾ (NO初濃度: 1ppm, 光源: 450 W 高圧水銀ランプ)

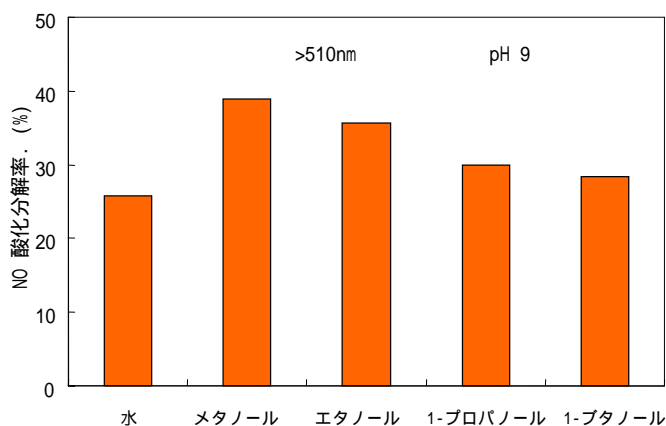


図4に種々の溶媒中で合成した試料のNO酸化分解光触媒活性を示す。いずれのサ

図4 種々の溶媒中 (温度: 190°C, pH 9) で合成した窒素ドープ酸化チタンのNO酸化分解光触媒活性 (NO: 1 ppm, 光源: 450 W 高圧水銀ランプ)

サンプルも波長 510 nm 以上の可視光照射下で活性を示すとともに、紫外光活性に関しても P25 酸化チタンと同等もしくは上回る活性を示した。なかでも、メタノール溶液 pH 9 で合成したアナターゼ型窒素ドーパド酸化チタンが全ての波長領域で高活性を示していることが確認できる。それ以外のサンプルに関しては、比表面積と同様の傾向が見られ、エタノール→1-プロパノール→1-ブタノールと溶媒の炭素数が増加するにつれて光触媒活性は低下し、水を溶媒としたものの値と同様になった。

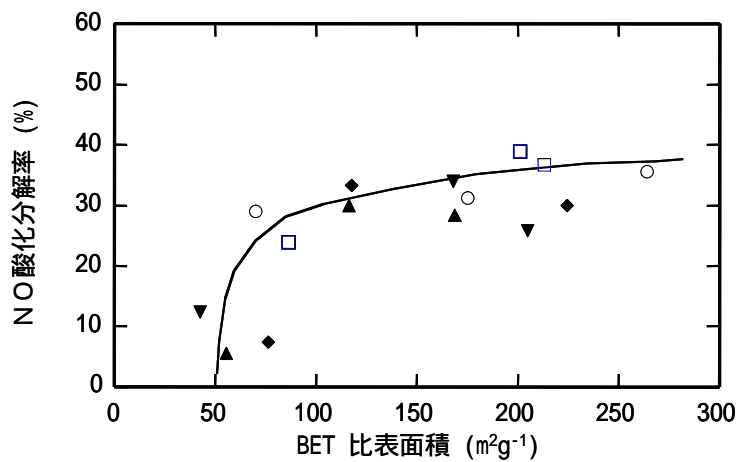
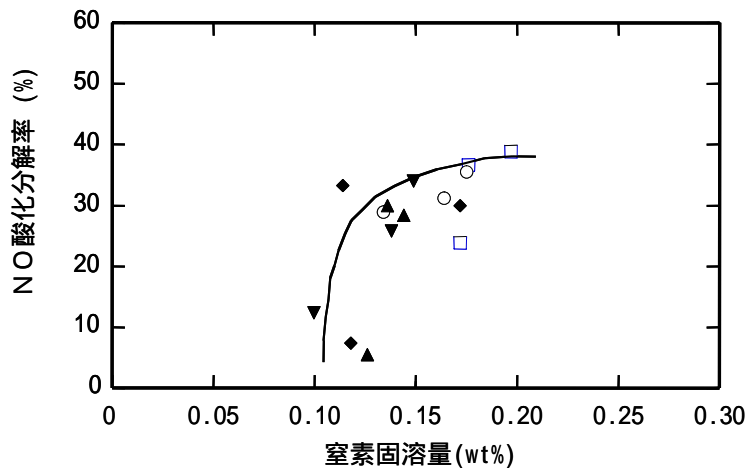


図 5 種々の溶媒および pH 条件で合成した窒素固溶酸化チタンの窒素固溶量および比表面積と可視光 ($\lambda > 510 \text{ nm}$) 照射下における NO 酸化分解率との関係 (10) (合成反応温度: 190°C 、合成反応時間: 2 h、NO 初濃度: 1ppm、光源: 450 W 高圧水銀ランプ)、溶媒: (▼) 水、(□) メタノール、(○) エタノール、(◆) 1-プロパノール、(▲) 1-ブタノール

図 5 に種々の条件で合成した窒素固溶酸化チタンの窒素固溶量および比表面積と NO 酸化分解活性をまとめて示す。各々の試料は結晶相や比表面積が異なることから定量的な関

係を導くことは難しいが、光触媒活性は、比表面積および窒素固溶量の増加とともに向上する傾向を示した。なお、本条件下での窒素固溶量は少なく、0.2 wt%程度である。また、反応溶媒としてアルコールを用いる方が、水より高比表面積で高活性な試料が得られ、特にメタノールを用いた場合に高活性が得られた。これは、メタノールを用いると高比表面積のアナターゼ型窒素固溶酸化チタンが生成されるためである。なお、窒素固溶では、可視光吸収能が増加し可視光応答光触媒活性が向上する正の効果と、酸化チタンの O^{2-} を N^{3-} で置換することで電荷バランス保持のためにアニオン空孔が形成され、電子と正孔の再結合を促進し光触媒活性が損なわれる負の効果があると考えられる。これより、窒素固溶酸

化チタンの光触媒活性の更なる向上のため、 N^{3-} とFのコドーピングにより格子欠陥を解消し、光触媒活性の改善を試みた。

図6にフッ素源としてNaFまたは TiF_4 を用いて反応溶液pH 7、 $190^{\circ}C$ で10時間反応させられた試料のF 1s軌道のXPSスペクトルを示す。NaFのF 1s軌道のピーク位置は、683.9 eVであるが、いずれのフッ素源を使用した試料とも、684.2 eVにF 1s軌道に帰属されるピークが確認され、試料中にフッ素がドーピングされていることが確認された。

図7に、フッ素源としてNaFを用いて、反応溶液pH 7、 $190^{\circ}C$ で10時間反応したときの仕込みF/Tiモル比と試料の窒素含有量の関係を示す。窒素含有量はNaF添加量の増加とともに、増加しF/Ti = 0.3で最大値0.41 wt%となり、さらにNaF添加量を増加させると減少に転じた。フッ素源として TiF_4 を使用した場合も同様な傾向がみられ、F源：NaF、温度： $190^{\circ}C$ 、pH 7、反応時間：10 h 0.44 wt%の最大窒素含有量 (F/Ti = 0.62) となった。これらのフッ素・窒素コドーピング酸化チタンの窒素含有量は、窒素ドーピングのみの試料の2倍以上であった。なお、NaF添加で最大窒素含有量を示したF/Ti = 0.3の試料についてTi-NおよびTi-Fに帰属されるXPSピーク強度とこれらのイオン含有量に関する既知係数を乗じ、窒素、フッ素含有量を算出したところ、ほぼ等量のフッ素と窒素のコドーピングが確認された。これより、フッ素コドーピングによる窒素含有量の増加は N^{3-} よりイオンサイズの小さなFのコドーピングによる格子歪の緩和および電荷バランス保持によるアニオン欠陥の減少に起因するものと考えられる。

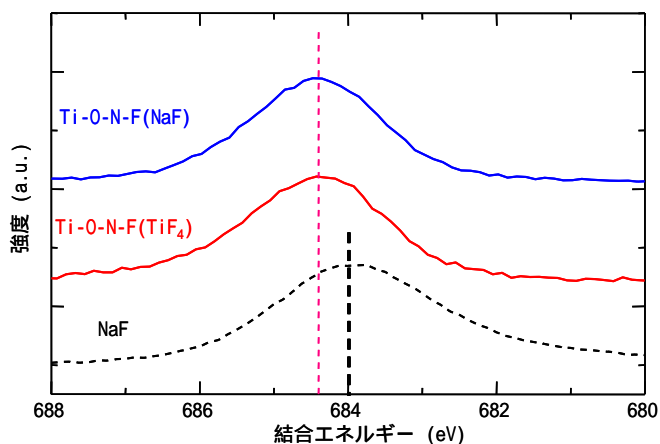


図6 フッ素-窒素コドーピング酸化チタンのXPS F1sスペクトル

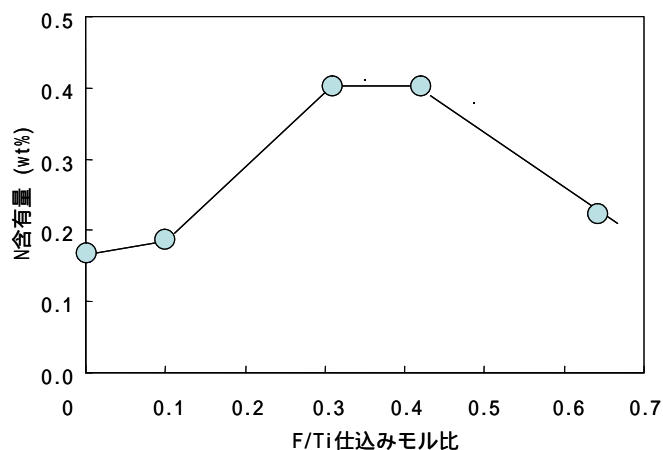


図7 F/Ti 仕込みモル比と窒素ドーピング量の関係
F源：NaF、温度： $190^{\circ}C$ 、pH 7、反応時間：10 h

図 8 に、フッ素源として NaF を用いて (F/Ti = 0.3) 反応溶液 pH 7、190℃、10 時間で合成したフッ素・窒素コドープ酸化チタンの NO ガス酸化反応に対する光触媒活性評価結果を示す。フッ素・窒素コドープ酸化チタンは、>510 nm の可視光照射下で P25 の約 4 倍の光触媒活性を示したが、窒素のみをドープした酸化チタンと比較すると、若干低活性であった。また、>400 nm および >290 nm での活性は、フッ素・窒素コドープ酸化チタンと窒素ドープ酸化チタンで差が認められず、フッ素コドープによる NO 酸化文化活性の向上は認められなかった。

一方、アセトアルデヒド酸化分解光触媒活性は、フッ素コドープの効果が認められ、図 9 に示すように、フッ素・窒素コドープ酸化チタンのアセトアルデヒドガス酸化分解活性は、窒素ドープ酸化チタンより優れており、特に二酸化炭素生成速度が著しく向上し、>410 nm の可視光照射下で、ST-01 (石原産業(株)製) と比較して約 20 倍、窒素ドープ酸化チタンと比較して約 5 倍の値を示した。これらの結果から、フッ素・窒素コドープによりアセトアルデヒドに対する酸化力が強まり、最終酸化物である二酸化

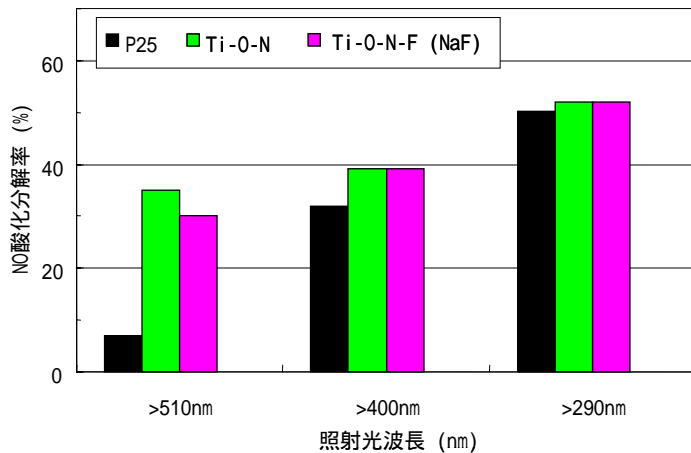


図 8 フッ素・窒素コドープ酸化チタン、窒素ドープ酸化チタンおよび P25 酸化チタンの NO 酸化分解光触媒活性 (NO 初濃度: 1ppm, 光源: 450 W 高圧水銀ランプ)

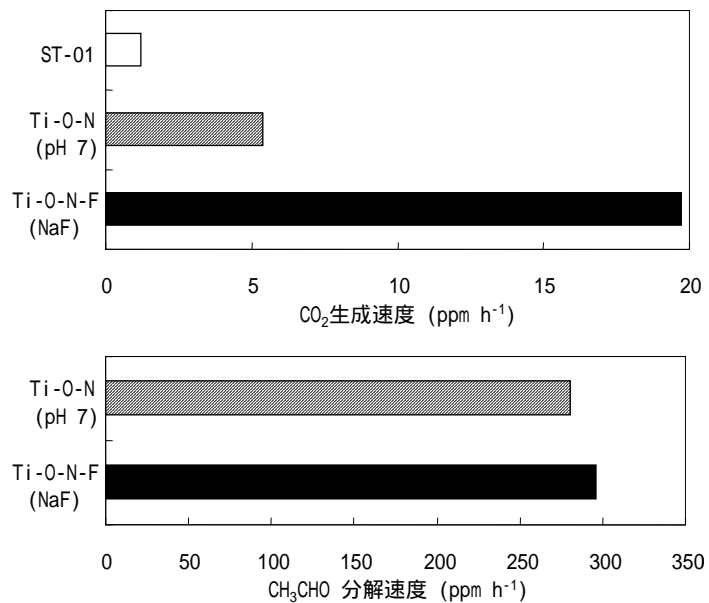


図 9 フッ素・窒素コドープ酸化チタン、窒素ドープ酸化チタンおよび ST-01 酸化チタンのアセトアルデヒド酸化分解光触媒活性 (アセトアルデヒド: 初濃度: 600 ppm, 光源: 100 W 蛍光灯)

炭素生成量が著しく増加したものと考えられる。また、NO の酸化分解活性に差が認められなかったのは、NO 酸化が比較的容易に進行し、フッ素・窒素コドープ酸化チタンと窒素ドープ酸化チタンの酸化力の差が顕著に現れなかったためと考えられる。

まとめ

本研究プロジェクトは、高温焼成による光触媒活性の低下を避け低温プロセスにより高活性可視光応答性光触媒を作製し、太陽光を利用して窒素酸化物、揮発性有機化合物等の汚染物質を高効率で分解する環境浄化システムを構築することを目的としたものである。ソルボサーマル反応では、高温仮焼プロセス無で、高結晶化度の窒素ドープ酸化チタンナノ粒子が合成できること、窒素ドープ酸化チタンが優れた可視光応答性光触媒活性を有し、太陽光の主成分である可視光照射下でNO やアセトアルデヒドのような有害成分を分解できること、窒素とともにフッ素をコドープングすることにより、アセトアルデヒド分解活性を向上できることなどを明らかにすることができた。なお、本プロジェクトでは、メカノケミカル反応による窒素ドープ酸化チタンおよびフッ素・窒素コドープ酸化チタンの合成についても検討し、ソルボサーマル反応の場合とほぼ同様の結果を得たが、可視光応答性光触媒活性は、ソルボサーマル反応により合成した試料の方が優れていた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご援助いただきました JFE21 世紀財団に心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Yohei Aita, Masakazu Komatsu, Shu Yin, Tsugio Sato, Phase Control and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped Titania via Solvothermal Process, *J. Solid State Chem.*, **177**, 3230-3233 (2004).
- 2) Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Qiwu Zhang, Masakazu Komatsu, Jinshu Wang, Qing Tang, Fumio Saito, Tsugio Sato, Mechanochemical Synthesis of Nitrogen-Doped Titania and Its Visible Light Induced NO_x Destruction Ability, *Solid State Ionics*, **172**, 205-209 (2004).
- 3) Shu Yin, Yohei Aita, Masakazu Komatsu, Jinshu Wang, Qing Tang, Tsugio 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).
- 4) Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Masakazu Komatsu, Qiwu Zhang, Jinshu Wang, Qing Tang, Fumio Saito, Tsugio Sato, Synthesis of Visible-light Reactive TiO_{2-x}N_y Photocatalyst by Mechanochemical Doping, *Solid State Sci.*, **7**, 1479-1485 (2005).