

氏名	こまつ まさ かず 小松 正 和
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻
学位論文題目	窒素付活酸化チタンの低温合成と可視光応答光触媒特性
指導教員	東北大学教授 佐藤 次雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 垣花 真人

## 論文内容要旨

### 第一章 序論

光触媒は、そのもの自身は反応前後で変化せず、光照射により、化学反応を促進する物質である。光触媒反応は、ダイオキシンなどの有害物質で汚染された河川湖沼水の清浄化、 $\text{NO}_x$ やパティキュレートで汚染された大気清浄化、悪臭物質や有害な細菌で危険に晒された住環境の無害化、水分解による水素製造等の環境に優しいクリーンなエネルギー供給の実現など、現代社会が抱える環境問題・エネルギー問題を解決する技術として注目されている。

酸化チタン電極を光誘起することにより水を分解できることが本多・藤島により発見(1972年)されて以来、さまざまな半導体光触媒についての研究が行われてきた。現在では、高い光触媒能と化学安定性を有する点から、酸化チタンが最も優れた光触媒とされ、セルフクリーニングや脱臭剤、抗菌剤などの分野で市販されるまでに至っている。しかし、酸化チタンの価電子帯-伝導体間のバンドギャップは、約3.2 eVと比較的大きいため、380 nmより短波長の紫外光(太陽光の約5%)しか利用できない。このため、室内灯や太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用できる次世代酸化チタンの開発が期待されている。近年、酸化チタンに窒素を付活することにより、価電子帯上部にN 2p軌道からなる新規エネルギー準位が形成されバンドギャップの狭窄化すること、すなわち可視光応答性を付与できることが明らかとなった。その後、気相法や液相法などいくつかの報告がなされたが、いずれも500℃以上の高温での熱処理が必要であり、高温加熱に起因する比表面積の減少により引き起こされる光触媒活性の低下が懸念された。

以上の背景から本研究では、低温条件下で酸化チタンに窒素を付活可能な合成方法を開発し、可視光照射下で優れた光触媒活性を示す次世代酸化チタンの実現を目指した。具体的には、高比表面積・高結晶性を有する窒素付活酸化チタンを合成可能な“均一沈殿-ソルボサーマル処理法”および“低温メカノケミカル処理法”を開発し、紫外・可視光照射下での光触媒活性を評価した。

### 第二章 実験方法

“均一沈殿-ソルボサーマル処理法”では、出発原料として、チタン源に三塩化チタン水溶液を、沈殿剤・窒素源にヘキサメチレンテトラミン(HMT)をそれぞれ用いた。これらにアルコール類・アニオン源・カチオン源・界面活性剤を必要に応じて添加・攪拌した混合溶液をオートクレーブまたは封管に密封し、90℃で1時間均一沈殿処理した後、190℃で2時間または10時間ソルボサーマル処理した。生成物を蒸留水およびアセトンで十分洗浄後、60℃で一晩真空乾燥した。一部試料では、さらに400℃で1時間の仮焼処理を行った。

“低温メカノケミカル処理法”では、出発原料としてチタン源にP25( $\text{TiO}_2$ , Degussa)を、窒素源にHMT・尿素・炭酸アンモニウムいずれかを用いた。秤量・混合した後、ジルコニア製ポットにジルコニアボール7個とともに入れ、遊星型ボールミル装置を用いて室温下、700 rpmで15~120分間メカノケミカル処理した。生成物に仮焼処理または水洗処理を施すことにより、残留不純物を除去した。

光触媒活性は、自動車の排気ガス等に含まれる有害汚染物質である $\text{NO}_x$ ガスおよびシックハウス症候群の主原因物質であるアセトアルデヒドガスを用いて、紫外・可視光照射下でこれらの酸化分解能を測

定することにより評価した。

### 第三章 均一沈殿-ソルボサーマル処理法

本章では、優れた可視光応答性を有する窒素付活酸化チタン光触媒の合成を目的として、“均一沈殿-ソルボサーマル処理法”の開発を行った。

光触媒活性を決定する主な因子として、酸化チタンの結晶性と比表面積の大きさが挙げられる。結晶性が高く、かつ比表面積の大きい試料ほど高い光触媒活性が期待されるが、これらはソルボサーマル処理温度に対して相反した傾向を示した。すなわち、処理温度の上昇にともない、試料の結晶性は向上し、比表面積は減少した。ソルボサーマル処理温度を 110°C から 230°C まで 20°C 間隔で変化させた結果、処理温度の上昇とともに活性が向上し、190°C で最大の光触媒活性を示した。それ以上の温度で処理した場合には活性低下がみられたことから、ソルボサーマル処理における最適処理温度は 190°C であると結論付けた。

出発原料中の HMT/Ti 比 (モル比) を調整することにより、酸化チタンの結晶構造を制御できることが明らかとなった。pH 1 でソルボサーマル処理した場合にはブルッカイト相、pH 7 で処理した場合にはアナターゼ相 (F 存在下)、pH 9 で処理した場合にはルチル相の各単一相がそれぞれ得られた。また、溶媒としてメタノールを用いた場合には、pH 9 で高比表面積を有するアナターゼ単一相が得られた。いずれの反応溶液 pH 条件下でソルボサーマル処理した試料も、10~50 nm の微粒子 (棒状あるいは楕円状) からなる淡黄色粉末であった。拡散反射スペクトル測定より、通常の酸化チタンのバンドギャップ (3.2 eV) 以上のエネルギーに対応する約 380 nm 以下の紫外光に加え、400~600nm の可視光を吸収可能であることが確認された。X 線光電子分光法 (XPS) を用いて N 1s 軌道の結合エネルギーを測定した結果、Ti-N 結合に帰属されるピーク (396.5 eV) が検出された。このことから“均一沈殿-ソルボサーマル処理” (190°C) を行うことにより、高温 (500°C 以上) での熱処理を行うことなく、酸化チタンに窒素を付活可能であることが明らかとなった。NO ガスおよびアセトアルデヒドガス酸化反応に対する光触媒活性評価を行った結果、市販の高活性酸化チタン (Degussa, P25; 石原産業㈱, ST-01) と比較して、同等の紫外活性および 3 倍以上の優れた可視光活性を示した (Fig. 1, 2 参照)。

さらなる光触媒活性の向上を目的として、アニオンやカチオンのコドーピング効果 (3.2, 3.3)、界面活性剤の添加効果 (3.4) について、それぞれ検討した。

O<sup>2-</sup> を N<sup>3-</sup> で置換すると、電荷の違いから、3 個の O<sup>2-</sup> を 2 個の N<sup>3-</sup> で置き換えることになるため、1 個のアニオン欠陥 (□) が生じる (式(1))。アニオン欠陥は、電子・正孔の再結合中心となるため、光触媒活性の低下の要因となる。そこで、-1 価のフッ素イオン (F<sup>-</sup>) や +5 価の遷移金属イオン (V<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) を添加し、式(2)、(3) に示すように酸素またはチタンと置換させることにより、アニオン欠陥を減少させると光触媒活性が向上するものと考えた。適当量のアニオン源またはカチオン源を添加した結果、アニ

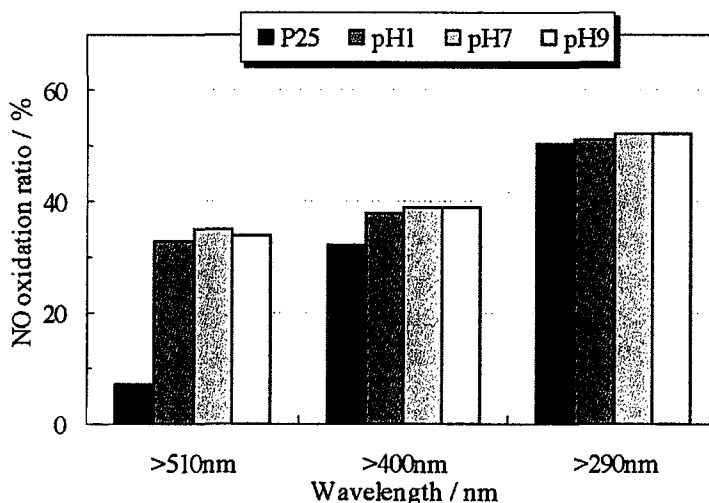


Fig. 1 Photocatalytic activities of the nitrogen doped titania prepared by “Homogeneous Precipitation - Solvothermal Process” at various pH values for the oxidation of nitrogen monoxide under different wavelengths of light irradiations.

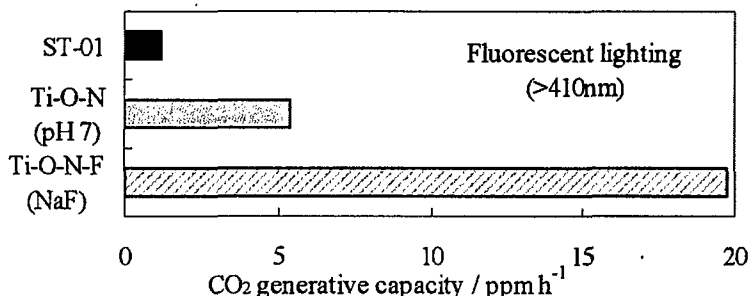


Fig. 2 Photocatalytic activities of the nitrogen doped and the nitrogen and fluorine co-doped titania prepared by “Homogeneous Precipitation-Solvothermal Process” at pH 7 for the oxidation of acetaldehyde.

オン欠陥の減少による窒素含有量の増加と、光触媒活性の向上が確認された (例: Fig. 2)。



“均一沈殿-ソルボサーマル処理”により熱処理不要で窒素を付活可能であったが、蒸留水およびアセトンでの洗浄のみでは HMT 由来の残留有機物を完全に除去することができなかった (0.2 wt.%程度残留)。残留有機物は、光触媒表面への照射や反応基質 (NO ガス等) の光触媒表面への吸着を阻害する要因となる。400°C以上での仮焼処理を行うことにより、残留有機物を完全に除去でき、また試料の結晶性が向上することがわかった。しかし、一方で比表面積が著しく減少した結果、光触媒活性は仮焼処理を施すことにより減少してしまった。光触媒活性に対し負の要因となる比表面積の減少を抑制することにより、結晶性の向上および残留有機物の除去効果に伴う光触媒活性の向上が期待された。そこで、界面活性剤を添加し仮焼処理中の粒子同士の凝集・焼結を阻止することにより、仮焼処理後も高比表面積を維持できるものと考えた。界面活性剤非添加試料 (Fig. 3(c)) では仮焼処理後に粒子サイズが増大し比表面積が減少したのに対し、界面活性剤 (Fig. 3 ではドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, SDBS を使用) を添加した試料では仮焼前後で粒子サイズおよび比表面積に大きな変化はみられなかった。>510 nm の可視光照射下での光触媒活性を測定した結果、これまでの最大 NO ガス酸化分解率 (滞在時間 約 2 min で 40%) を示した。

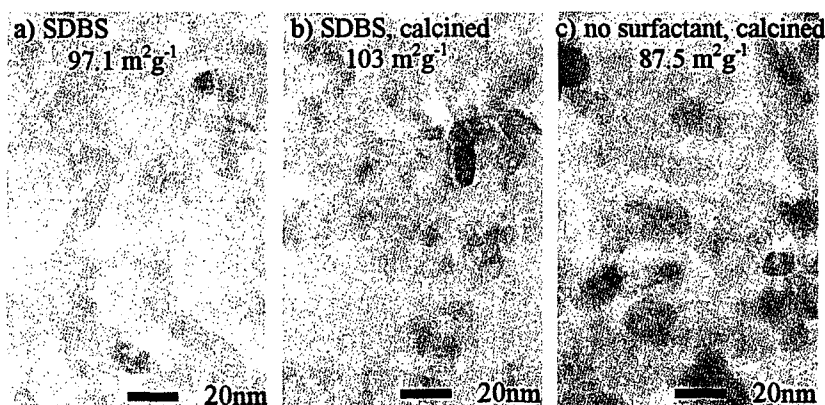
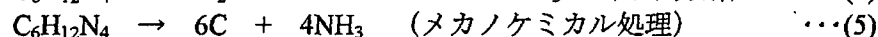
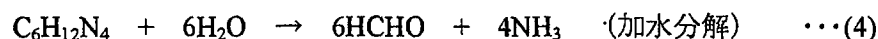


Fig. 3 TEM photographs and S.S.A. of the nitrogen doped titania prepared by “Homogeneous Precipitation-Solvothermal Process” with SDBS at pH 7 and calcined at 400°C for 1 hour.

#### 第四章 低温メカノケミカル処理法

“低温メカノケミカル処理法”は、高温条件を必要とする化学反応を室温程度の低温下で進行させることができる簡便かつ低コストな合成法であり、材料合成・表面改質・廃棄物処理・リサイクル等の各分野で有望視されている。一般に、メカノケミカル処理により酸素リッチな新規表面が形成され、表面上の  $\text{O}^{2-}$  から有機物へと電子移動が起こり、結果として有機物中の弱い元素間結合が解離、新たな結合が形成されることが知られている。本章では、メカノケミカル処理の強力な機械応力を利用し、優れた可視光応答性を有する窒素付活酸化チタン光触媒の合成法を確立した。

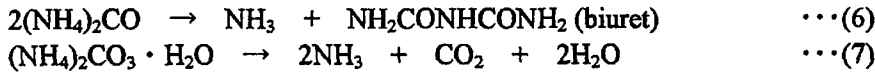
最初に、第三章と同様に窒素源として HMT を用いて窒素付活酸化チタンの合成を試みた。メカノケミカル処理時間の増加とともに、アナターゼ相  $\Rightarrow$  ブルッカイト相  $\Rightarrow$  ルチル相と、より緻密で熱力学的に安定な結晶構造へと相転移する傾向がみられた。処理後の試料は淡黄色ではなく灰黒色を呈していた。これは HMT が均一沈殿処理では式(4)のように加水分解するのに対し、メカノケミカル処理では水不在下で反応が進行する (式(5)参照) ために多量の黒鉛が生成したものと考えられた。400°Cで1時間仮焼することにより、黒鉛が除去され黄色の粉末となった。



拡散反射スペクトル測定より、酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーに対応する約 380 nm 以下の紫外光に加え、400~600nm の可視光を吸収可能であることが確認された。XPS を用いて N 1s 軌道の結合エネルギーを測定した結果、Ti-N 結合に帰属されるピーク (396.5 eV) が検出された。NO 酸化

反応に対する光触媒活性の評価を行った結果、Fig. 4 に示すように、紫外光照射下での活性を維持したまま、>510 nm の可視光照射下で優れた可視光活性を示した。最初は処理時間を増加とともに窒素付活量が増加し、可視光活性の向上がみられた。しかし、長時間処理した場合（120 分以上）には、格子欠陥やジルコニア破片等の不純物が増加したために紫外・可視光活性とも低下した。また、仮焼処理前の試料では、黒鉛が照射光を吸収し光触媒表面に届く照射光が減少した結果、紫外・可視光活性とも低かった。

HMT 使用時には、黒鉛除去のために仮焼処理が欠かせず、比表面積の減少に起因する光触媒活性の低下が懸念された。そこで、水溶性中間生成物を生じる尿素（式(6)）および炭酸アンモニウム（式(7)）を窒素源に用い窒素付活酸化チタンの合成を試みた。窒素源由来の中間生成物は、蒸留水中で攪拌・超音波処理することにより除去した。



得られた試料は、窒素源の種類に依らずいずれも黄色を呈した。紫外光に加え、400~600 nm の可視光域に吸収を示し、XPS 測定より窒素の付活を確認した。仮焼処理後と水洗処理後の試料の光触媒活性を比較した結果（Fig. 5 参照）、尿素および炭酸アンモニウム使用時には水洗処理により仮焼処理と同等の優れた可視光活性を実現できることがわかった。また、窒素源の違いによる光触媒活性を比較した結果、比表面積や結晶性に差異はみられなかったにも関わらず、HMT を使用した試料が他の約 2 倍と高活性であった。そこで、HMT と類似骨格をもつアダマンタン（C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>）を使用しメカノケミカル処理を行った。その結果、仮焼処理後の試料において、可視光活性が確認された（Fig. 5 参照）。XPS を用いて C 1s 軌道の結合エネルギーを測定した結果、Ti-C 結合に帰属されるピーク（282 eV）が検出されたことから、炭素が付活され可視光応答性が付与されたものと推察された。HMT を用いた試料についても、同様に XPS 測定を行った結果、アダマンタン使用時と同様に Ti-C 結合に帰属されるピークが検出された。すなわち、HMT を使用することにより、窒素・炭素コドープ酸化チタンが得られることがわかった。

## 第五章 総括

第三章、第四章で得られた研究結果を要約して述べた。

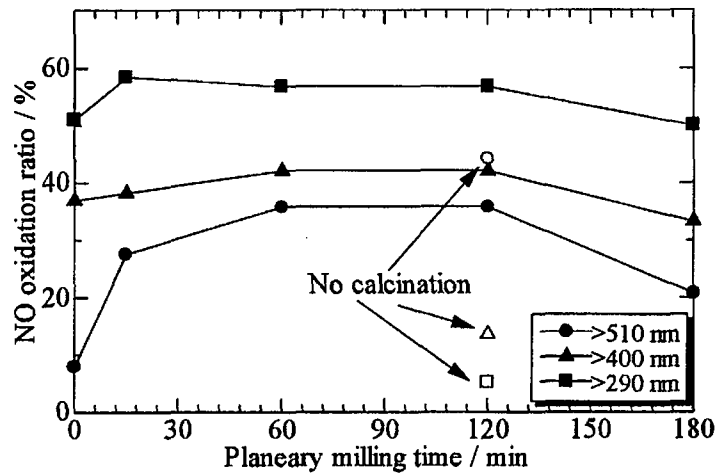


Fig. 4 Effect of planetary milling time on the photocatalytic activity for the oxidation of nitrogen monoxide under different wavelengths of light irradiations.

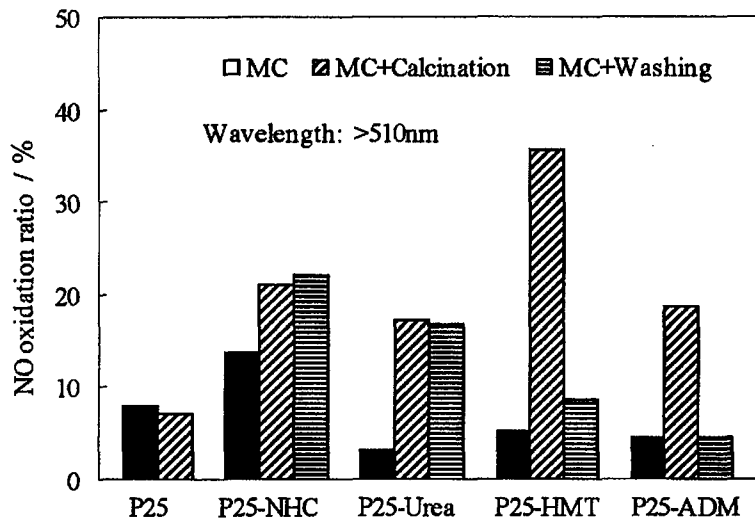


Fig. 5 Photocatalytic activities of P25-10 wt% HMT, P25-10 wt% urea, P25-10 wt% ammonium carbonate (NHC) and P25-10wt% adamantane (ADM) sample for the oxidation of nitrogen monoxide under different

# 論文審査結果の要旨

光触媒反応は、現代社会が抱える環境問題・エネルギー問題を解決する技術として注目されている。高い光触媒能と化学安定性を有する点から酸化チタンが最も優れた光触媒とされている。しかし、酸化チタンのバンドギャップは約 3.2 eV と比較的大きく、380 nm より短波長の紫外光(太陽光の約 5%)しか利用できないため、室内灯や太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用できる次世代酸化チタンの開発が期待されている。近年、酸化チタンに窒素を付活することにより、可視光応答性を付与できることが明らかとなった。その後、気相法や液相法などいくつかの報告がなされたが、いずれも 500°C 以上の高温での熱処理を必要とし、高温加熱に起因する比表面積の減少により引き起こされる光触媒活性の低下が問題視されている。本研究では、可視光照射下で優れた光触媒活性を示す次世代酸化チタンの実現を目的とし、低温条件下で酸化チタンに窒素を付活可能な合成法の開発を行った。本論文は、その成果をまとめたもので、全編五章から構成されている。

第一章は、序論であり、本論文の背景を述べ、意義及び目的を明確化している。

第二章では、本研究で開発した二種類の窒素付活酸化チタンの合成方法、ならびに得られた試料の特性評価方法について述べている。

第三章では、“均一沈殿-ソルボサーマル処理法”を用いた窒素付活酸化チタンの合成について述べている。沈殿剤・窒素源としてヘキサメチレンテトラミン(HMT)を用いて、90°C、1時間の均一沈殿処理後、190°Cで2時間ソルボサーマル処理することにより、酸化チタンに窒素を付活できることを明らかにしている。出発原料中の HMT/Ti 比を調整し、ソルボサーマル処理中の反応溶液 pH を制御することにより、酸化チタンの3種類の結晶構造であるブルッカイト、アナターゼ、ルチルの各単一相からなる窒素付活酸化チタンを選択的に合成することに成功している。得られた試料は、高比表面積を有する淡黄色のナノ結晶微粒子であり、市販の高活性酸化チタンと比較して、同等の紫外光活性を維持したまま、優れた可視光活性を示し、高い実用性を有している。アニオン(F<sup>-</sup>)またはカチオン(Ta<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>)を窒素とともに共付活することにより、結晶中のアニオン欠陥を減少させ、さらに高活性な窒素共付活酸化チタンの合成を実現している。適当な界面活性剤を添加することにより、仮焼処理後も高比表面積を維持できることを見出している。

第四章では、“低温メカノケミカル処理法”を用いた窒素付活酸化チタンの合成について述べている。尿素あるいは炭酸アンモニウムを窒素源としてメカノケミカル処理することにより、ほぼ室温下(< 60°C)で酸化チタンに窒素を付活できることに成功している。窒素源としてヘキサメチレンテトラミンを用いた場合には、HMTの分解により生成する黒鉛を除去するために仮焼処理を施す必要はあるが、酸化チタンに窒素と炭素を共付活できることを明らかにしている。また、ヘキサメチレンテトラミンと類似骨格をもつアダマンタンを用いることにより、アダマンタンが炭素源となり、炭素付活酸化チタンを合成できることを見出している。窒素源に依らずいずれの試料も、市販の高活性酸化チタンと比較して、同等の紫外光活性を維持したまま、優れた可視光活性を有しており、実用性が高いことが示されている。

第五章は、本研究の総括である。

以上、要するに本論文は、高い可視光活性を有する次世代酸化チタン光触媒の実用化を念頭に、低温条件下で酸化チタンに窒素を付活できる二種類の合成法を確立したものであり、かつ合成条件の検討過程において、これまで合成困難とされてきたブルッカイト単一相の選択的合成に成功するとともに、窒素以外の元素の付活による可視光応答性付与の可能性を開示できたものであり、今後の応用化学並びに無機材料化学、環境工学分野の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。