

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2011年6月13日
	課題番号 Project No. 2010BM0011 実験課題名 Title of experiment チタニア光触媒の高活性化のための結晶構造の解析 実験責任者名 Name of principal investigator 長谷川 良雄 所属 Affiliation 株式会社 アート科学

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.																																																					
<p>測定に用いた試料は以下に示すTiO<sub>2</sub>系光触媒である。</p> <p>① P-25(現在、水中で最も高い活性を示す比較用TiO<sub>2</sub>粉末。)</p> <p>② ST-01(現在、気相で最も高い活性を示す比較用TiO<sub>2</sub>粉末。)</p> <p>③ 工技セナノ粒子(茨城県工業技術センターで開発されたPドーピングTiO<sub>2</sub>粉末。)</p> <p>④ Nanosheet(850°CでNドーピングしたTiO<sub>2</sub>ナノシートでTiNに変換していると予想される。昨年度のN-doped nanosheetとの比較用。)</p> <p>⑤ C-doped nanosheet(製造過程でCを残留させたTiO<sub>2</sub>ナノシート、および、さらにNドーピングしたN,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet、高活性が今後期待される。)</p> <p>以上、5種類 33 試料で、各試料の製造条件を表1に示す。N-dopedと表示された試料の( )内の温度は窒化処理温度、それ以外の試料の( )内の温度は、熱処理温度を表す。</p>	<p style="text-align: center;"><b>表1 中性子回折に用いた試料</b></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="text-align: center;">試料</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center;">P25</td> <td rowspan="3" style="text-align: center;">N-undoped</td> <td>P25(400°C)</td> </tr> <tr> <td>P25(500°C)</td> </tr> <tr> <td>P25(600°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="4" style="text-align: center;">N-doped</td> <td>N-doped P25(500°C)</td> </tr> <tr> <td>N-doped P25(600°C)</td> </tr> <tr> <td>N-doped P25(700°C)</td> </tr> <tr> <td>N-doped P25(800°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center;">ST-01</td> <td rowspan="3" style="text-align: center;">N-undoped</td> <td>ST-01(400°C)</td> </tr> <tr> <td>ST-01(500°C)</td> </tr> <tr> <td>ST-01(600°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="2" style="text-align: center;">N-doped</td> <td>N-doped ST-01(500°C)</td> </tr> <tr> <td>N-doped ST-01(600°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center;">工技セナノ粒子</td> <td style="text-align: center;">P,N-undoped</td> <td>15N(工技セ P-undoped)</td> </tr> <tr> <td rowspan="3" style="text-align: center;">P-doped</td> <td>15P3(工技セ P-doped)</td> </tr> <tr> <td>15P7(工技セ P-doped)</td> </tr> <tr> <td>15P10(工技セ P-doped)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">P,N-doped</td> <td>N-doped 15N (500°C)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>N-doped 15P7 (500°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Nanosheet</td> <td style="text-align: center;">N-doped</td> <td>N-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(850°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="14" style="text-align: center;">C-doped nanosheet</td> <td rowspan="6" style="text-align: center;">N-undoped</td> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(500°C)</td> </tr> <tr> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(600°C)</td> </tr> <tr> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(700°C)</td> </tr> <tr> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(800°C)</td> </tr> <tr> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(900 °C)</td> </tr> <tr> <td>C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(1000°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="8" style="text-align: center;">N-doped</td> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(500°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(600°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(700°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(800°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(850°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(900°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(950°C)</td> </tr> <tr> <td>N,C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet(1000°C)</td> </tr> </tbody> </table>	試料			P25	N-undoped	P25(400°C)	P25(500°C)	P25(600°C)	N-doped	N-doped P25(500°C)	N-doped P25(600°C)	N-doped P25(700°C)	N-doped P25(800°C)	ST-01	N-undoped	ST-01(400°C)	ST-01(500°C)	ST-01(600°C)	N-doped	N-doped ST-01(500°C)	N-doped ST-01(600°C)	工技セナノ粒子	P,N-undoped	15N(工技セ P-undoped)	P-doped	15P3(工技セ P-doped)	15P7(工技セ P-doped)	15P10(工技セ P-doped)	P,N-doped	N-doped 15N (500°C)		N-doped 15P7 (500°C)	Nanosheet	N-doped	N-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(850°C)	C-doped nanosheet	N-undoped	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(500°C)	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(600°C)	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(700°C)	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(800°C)	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(900 °C)	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(1000°C)	N-doped	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(500°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(600°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(700°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(800°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(850°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(900°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(950°C)	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(1000°C)
試料																																																					
P25	N-undoped	P25(400°C)																																																			
		P25(500°C)																																																			
		P25(600°C)																																																			
	N-doped	N-doped P25(500°C)																																																			
		N-doped P25(600°C)																																																			
N-doped P25(700°C)																																																					
N-doped P25(800°C)																																																					
ST-01	N-undoped	ST-01(400°C)																																																			
		ST-01(500°C)																																																			
		ST-01(600°C)																																																			
	N-doped	N-doped ST-01(500°C)																																																			
		N-doped ST-01(600°C)																																																			
工技セナノ粒子	P,N-undoped	15N(工技セ P-undoped)																																																			
	P-doped	15P3(工技セ P-doped)																																																			
		15P7(工技セ P-doped)																																																			
		15P10(工技セ P-doped)																																																			
	P,N-doped	N-doped 15N (500°C)																																																			
	N-doped 15P7 (500°C)																																																				
Nanosheet	N-doped	N-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(850°C)																																																			
C-doped nanosheet	N-undoped	C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(500°C)																																																			
		C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(600°C)																																																			
		C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(700°C)																																																			
		C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(800°C)																																																			
		C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(900 °C)																																																			
		C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(1000°C)																																																			
	N-doped	N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(500°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(600°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(700°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(800°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(850°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(900°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(950°C)																																																			
		N,C-doped TiO <sub>2</sub> nanosheet(1000°C)																																																			

## 2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

### 1. 実験方法

茨城県材料構造解析装置 (BL-20) を用いて、 $\text{TiO}_2$  系光触媒の中性子回折を行った。ビーム出力はほぼ 200kW であったので、各試料の測定時間はそれぞれ約 50 分間とした。得られた回折データについてまず、回折パターンを比較して、製造方法と回折パターンすなわち構造の違いを比較した。

一部 Rietveld 解析を行なった。結晶相の同定とアナターゼ相とルチル相の混合割合を求めることを目的としたが、昨年度までの解析結果から、光触媒活性と構造の関係を推定するための有力なデータを得ることは現時点では困難であると考えられ、今回は詳細な検討にはいたらなかった。

### 2. 結果

図1～8に、用いた試料の中性子回折結果を示す。

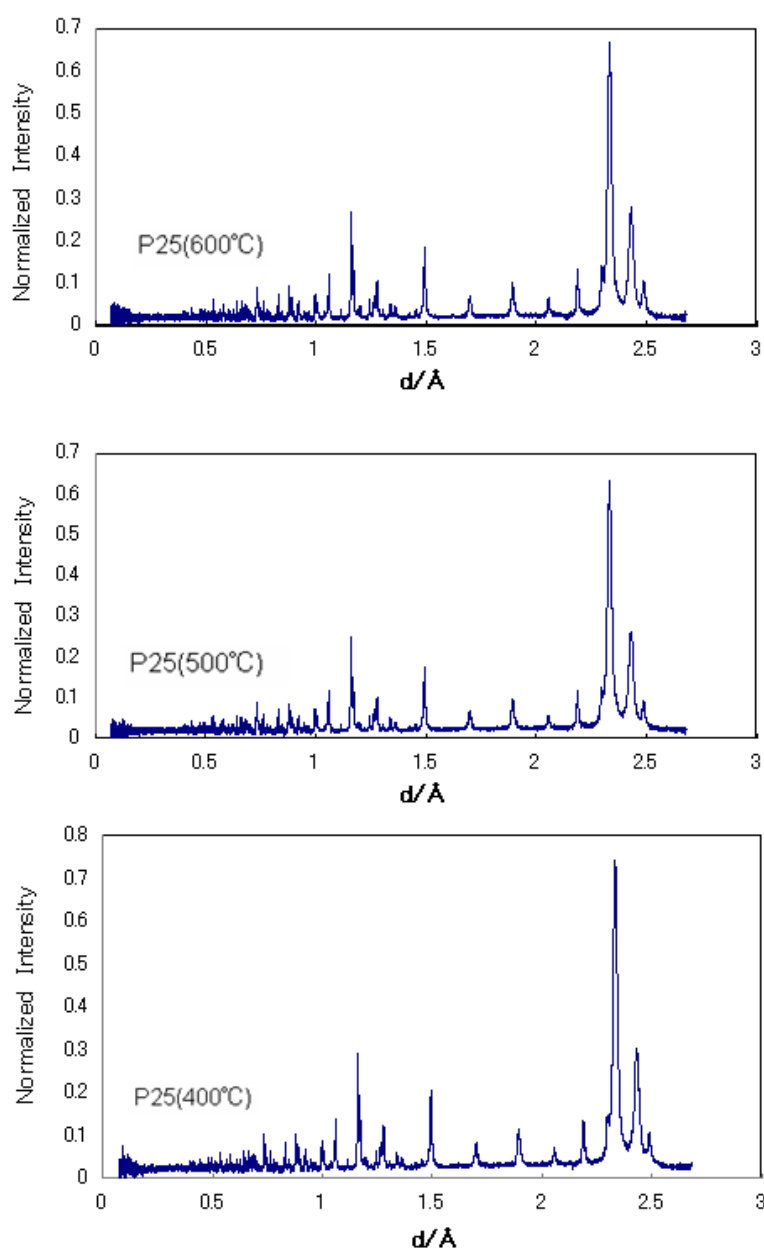


図1 P25 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

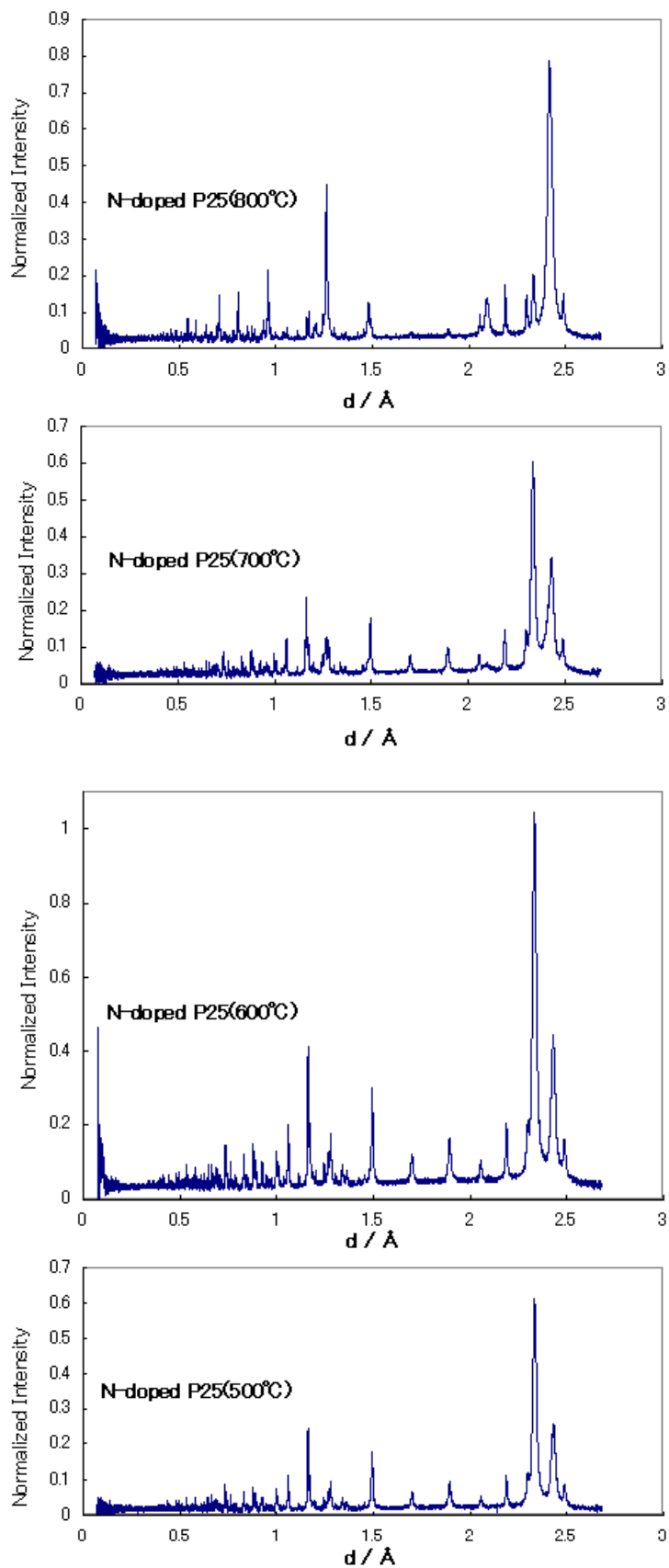


図2 N-doped P25 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

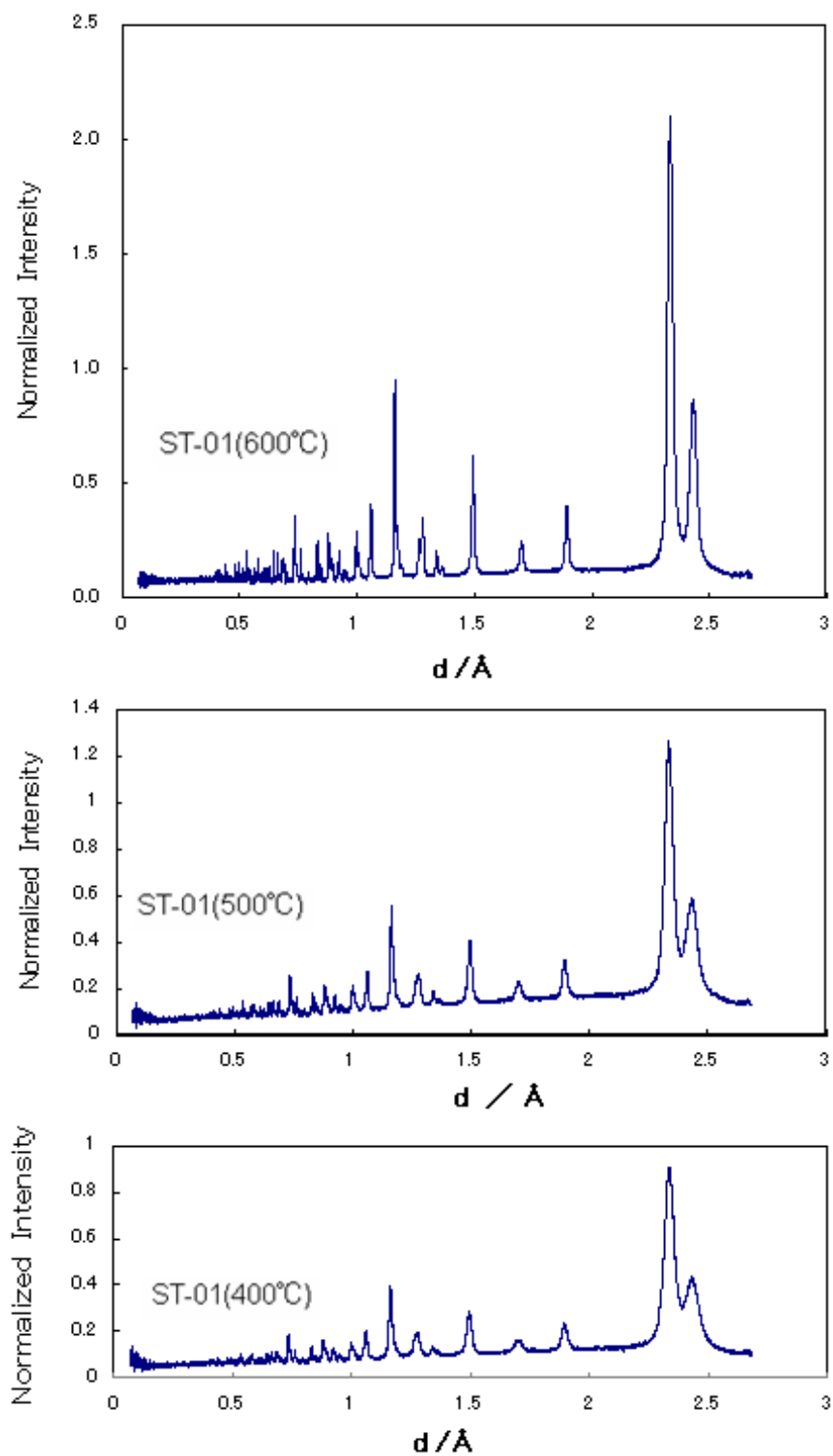


図3 ST-01 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

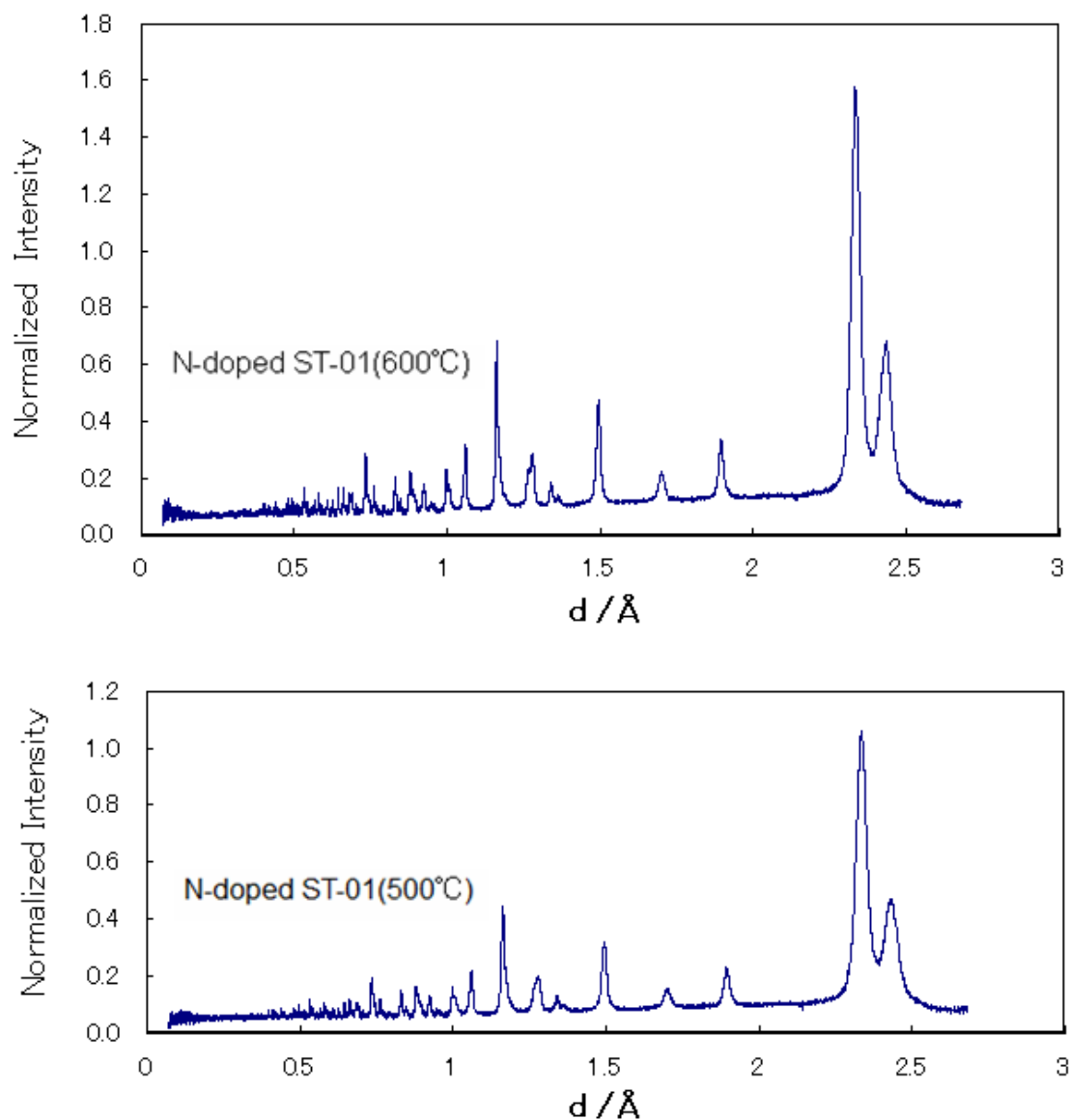


図4 N-doped ST-01 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

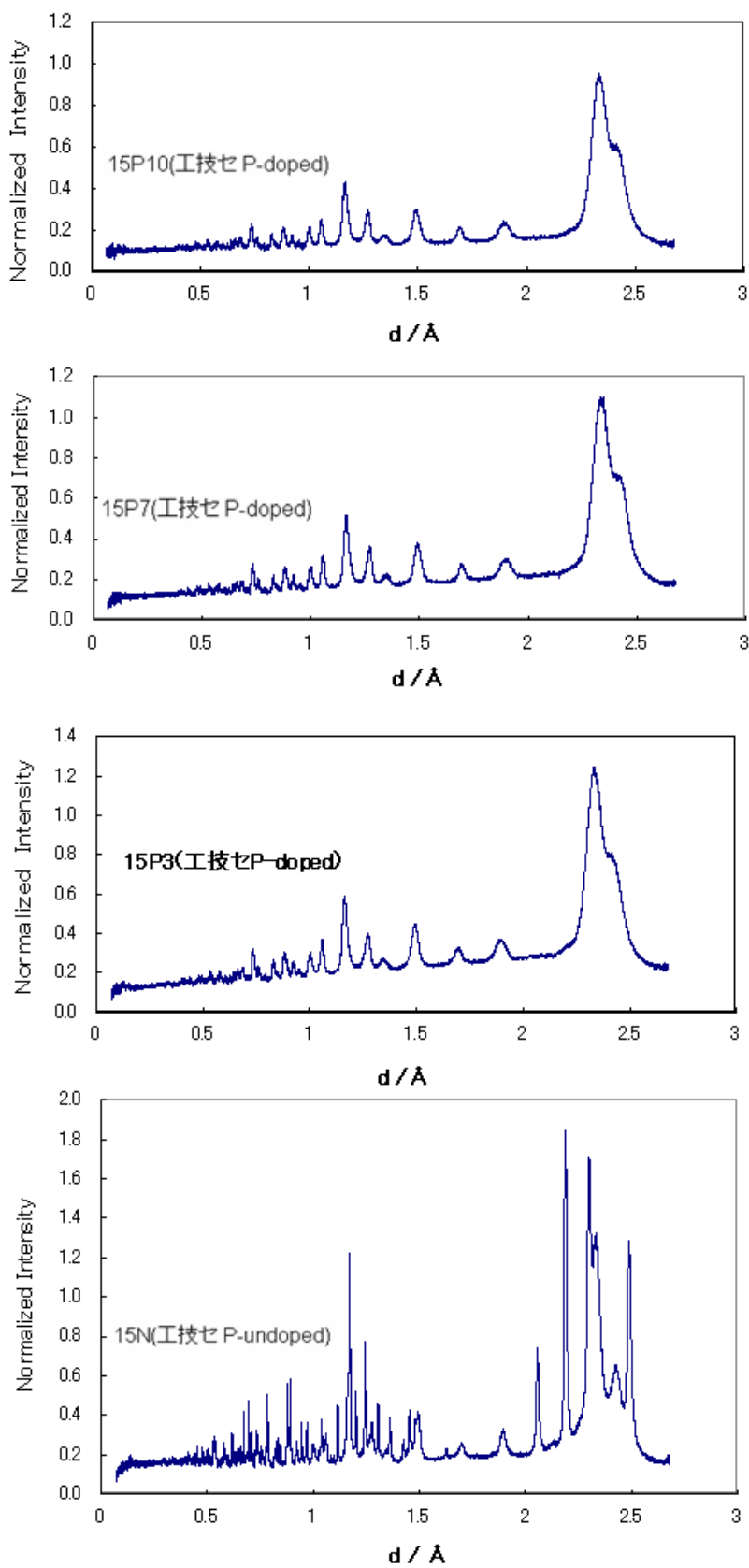


図5 工技セナノ粒子 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

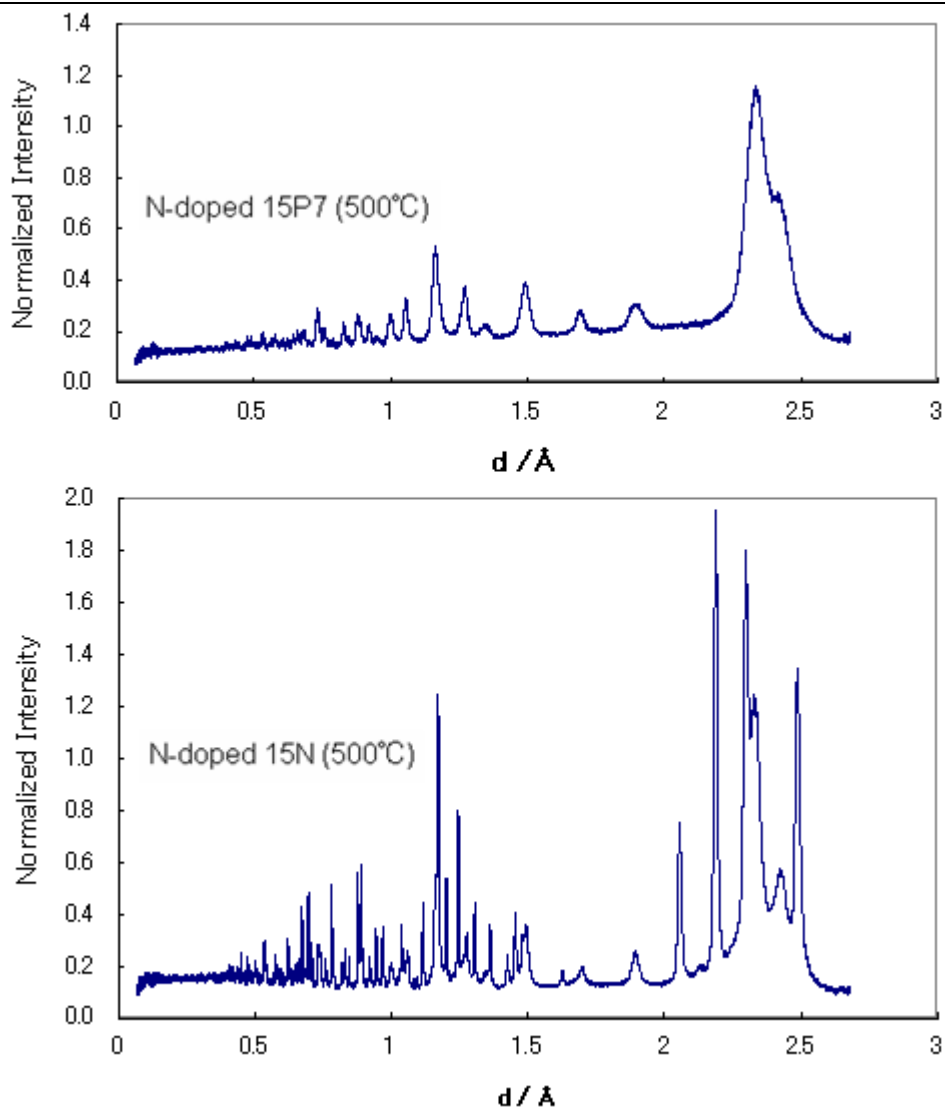


図6 Nドーピングしたエチセナノ粒子 の中性子回折

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

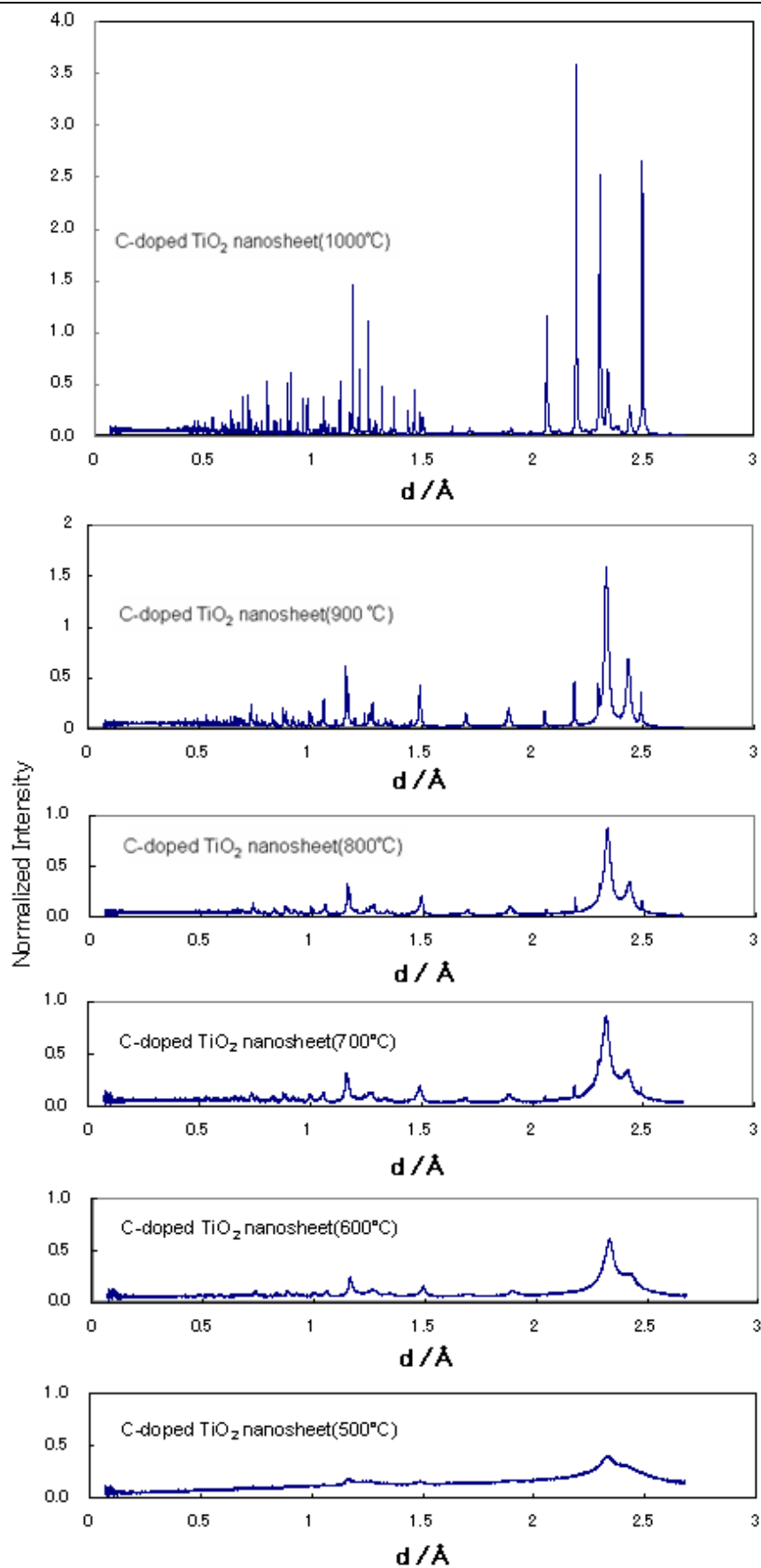


図7 C-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet の中性子回折



## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

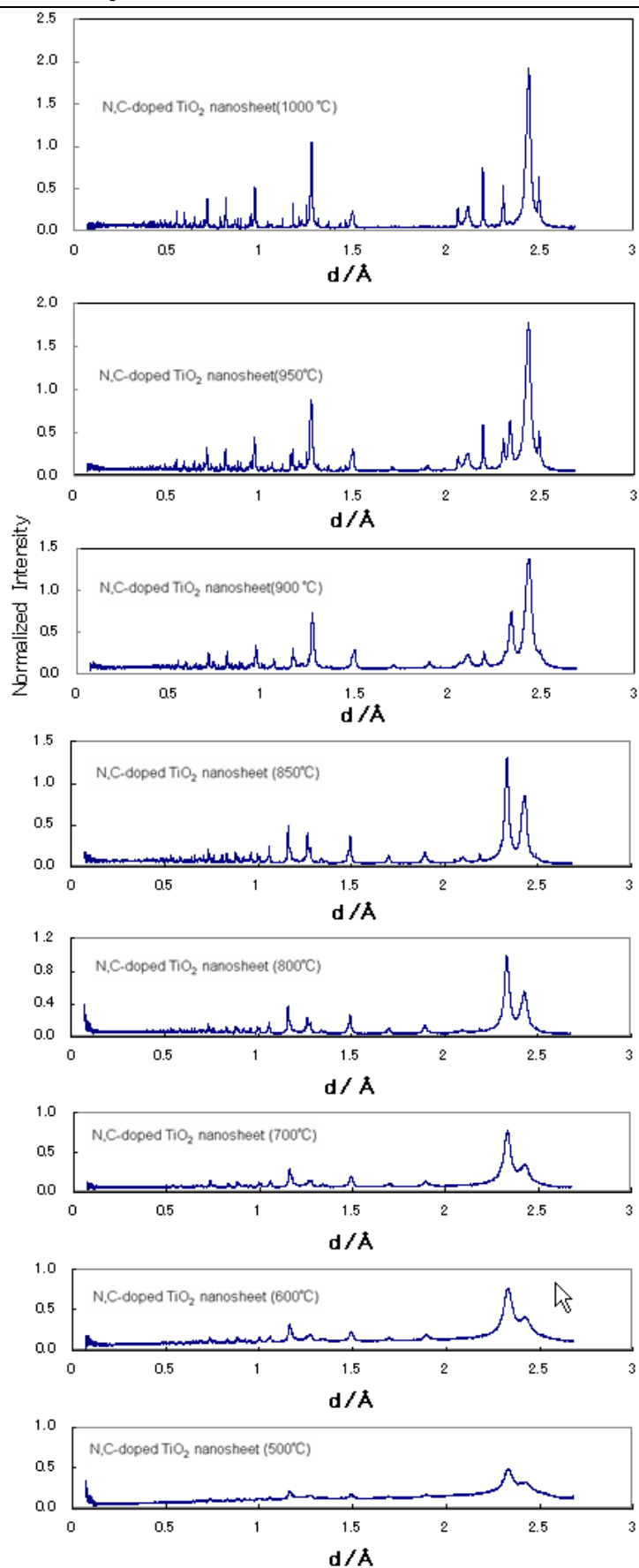


図8 N,C-doped  $\text{TiO}_2$  nanosheetの中性子回折

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

上記中性子回折データを用いて、いくつかの試料について Rietveld 解析を行った。図9に、解析結果を示す。図中に解析によって得られたルチル相(R)の割合(TiO<sub>2</sub>中の結晶相はRとアナターゼ相(A)と仮定)を示した。

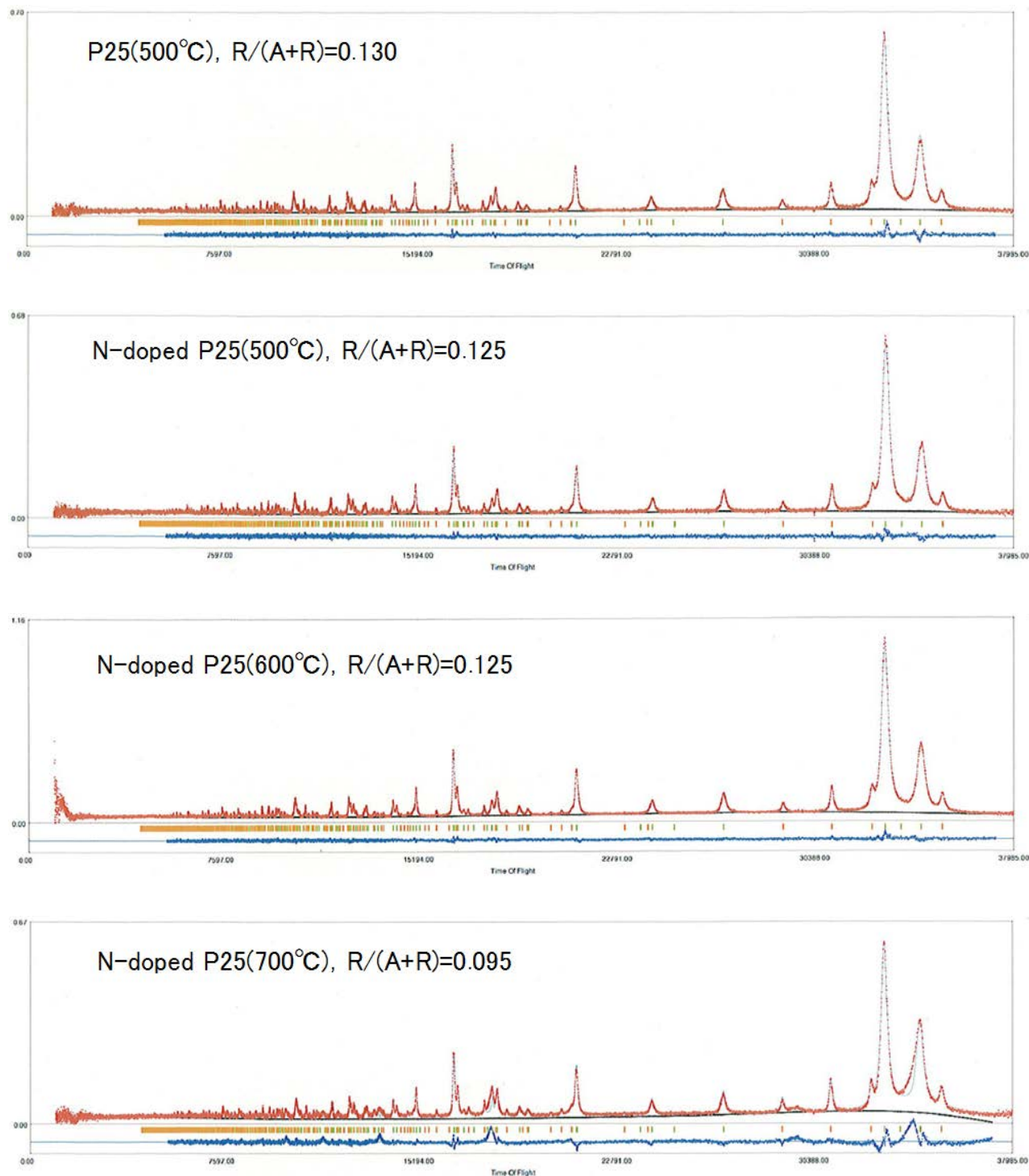


図9 中性子回折データの Rietveld 解析結果

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

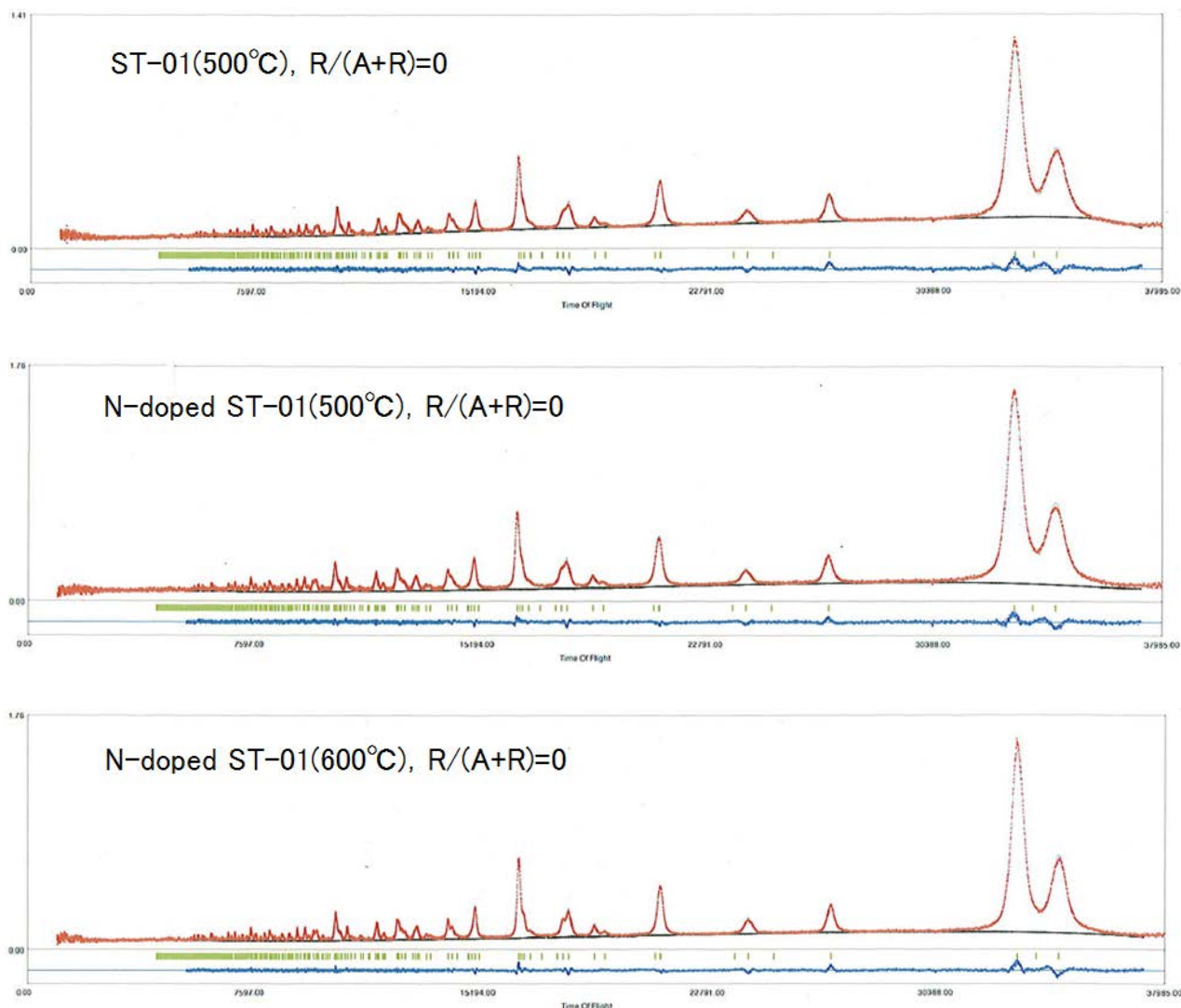


図9 中性子回折データの Rietveld 解析結果(続き)

### 3. 考察

#### 3.1 Rietveld 解析

上記解析から、まだ構造に関する断定的な議論をすることはできないが、本測定では、P25とST-01について、興味深い結果が得られた。P25(カタログ値は)の場合  $R/(A+R) = 0.2$  とされており、また、前回の2009BM0008での測定では、150°Cで熱処理された試料で0.16という値が得られている。今回、Ar中、500°Cで熱処理されたP25では、0.13で、高温相であるルチル相が減少することは考えにくいので、熱処理により、アナターゼ相の結晶化度が上昇していると考えたほうが合理的である。すなわち、光触媒の一次粒子は粒子表面はほぼアナターゼ相で、なおかつ再表面が水和あるいはOH基で覆われており、この最表面層の結晶化が加熱温度の上昇とともに促進されるため、結果としてアナターゼ相の割合が増加するものと推定される。ST-01では600°Cの熱処理でも全くルチル相の生成は観測されず、少なくとも600°Cまではアナターゼ相が安定であることも確認された。

したがって、P25の一次粒子構造は図10に示したような海一島構造と推定される。

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

一方、ST-01 では上述したように、ルチル相は生成しておらず、熱処理温 OH 基で覆われた粒子表面の結晶化が起こるのみであると考えられる。

P25 および ST-01 の窒素ドーピングについては、中性子回折は、窒化処理温度 700°C 付近から窒化チタンの生成が開始することを示しているが、600°C 程度までは、N 原子の存在状態を示唆する結果は得られていない。格子定数についても明確な傾向と差異は見いだされなかった。この理由については以下の中性子小角散乱から得られた窒化された光触媒粒子の構造に関する議論が参考になる。

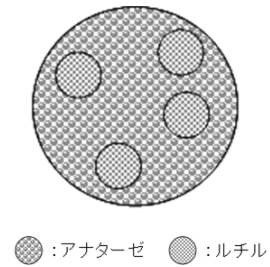


図 10 P25 の一次粒子の推定構造

### 3. 2 NドーピングTiO<sub>2</sub>ナノシートのメソスケール高次構造

JRR-3 のSANS-Jを用いて行った測定結果は、窒素ドーピングにより、TiO<sub>2</sub>ナノシートの中性子散乱強度が平均 3.5 倍になることを示した。この現象を説明するための解析を行った(日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・強相関超分子研究グループの小泉智、山口大輔、両氏により行われた)結果、窒素ドーピングしたTiO<sub>2</sub>ナノシートを構成するメソスケールの高次構造が、図 11 のように推定された。すなわち、ある粒子サイズの表面に極めて薄くNが偏在した構造である。おそらくこのような存在状態のNは結晶構造には影響を及ぼさないと考えられる。

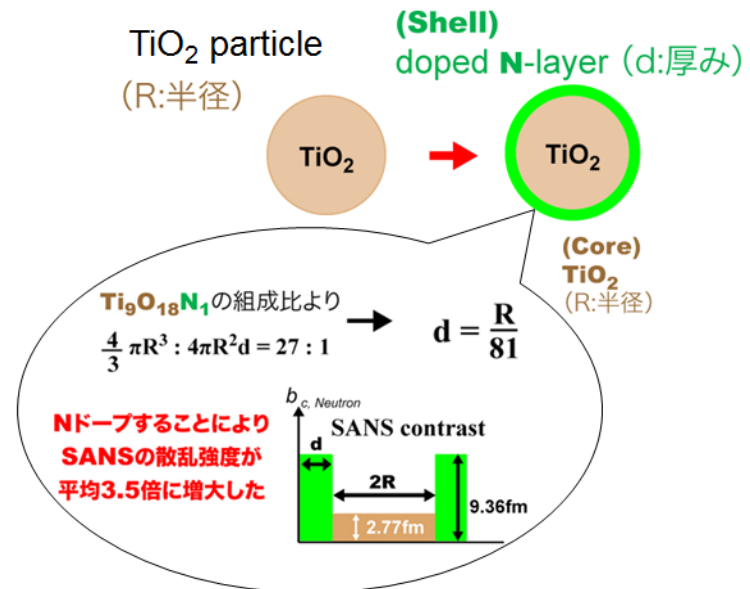


図 11 中性子小角散乱により推定されたNドーピングTiO<sub>2</sub>ナノシートに存在するメソスケール高次構造

このような構造は、これまでの測定結果を考慮すると、P25、ST-01 その他のTiO<sub>2</sub>試料についても同様であると考えられる。

### 3. 2 CdドーピングTiO<sub>2</sub>ナノシートのメソスケール高次構造

次に、CdドーピングTiO<sub>2</sub>ナノシートでは、Ar中の焼成でルチル相が 700°C から現れ始めることが分かった。アナターゼ結晶相はP25 やST-01 との比較から、焼成温度が同じ場合、より非晶質であるにもかかわらずルチル相が生成することになる。非晶質はTiO<sub>2</sub>バルク内の粒界に偏析するC層が原因であるが、このC層をわずかに(1%以下)残存させることにより、ルチル相が生成することも明らかであり、C層界面が生成場になっているもしい。

窒化チタンが主結晶相になる温度はP25 より 100°C 程度高温側にシフトしている。これは、CdドーピングTiO<sub>2</sub>ナノシートではアナターゼ相がP25 などと比較して高温まで維持される結果であり、窒化チタンの生成は、アナター

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

ーゼ相のルチル相への転移の過程で起こると推定される。窒化の過程でアナターゼ相からルチル相の生成がほとんど見られないことは、この機構を支持している。

### 4 光触媒活性と構造の関係

N ドープ、C ドープにより可視光活性が発現し、光触媒機能の高性能化を図ることができることは既に報告した。今後は、中性子回折をその原因究明のために発展的に活用するためには、今回報告した中性子小角散乱、さらには N、C 原子の Ti との結合状態を検討するための XPS などの測定手段を駆使して、光触媒活性との関連を精査することが必要である。

現在、測定に用いた試料の光触媒活性を上記 XPS 測定結果などと関連付けて検討しているところである。