

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2013年1月14日
課題番号 Project No. 2012AM0006 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	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 装置名 Name of Instrument/(BL No.) 茨城県材料構造解析装置(BL-20) 実施日 Date of Experiment 2012年11月1日

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>光触媒の構造を意図的に制御するために、前駆体として用いる原料のポリチタノキサンの分子設計を行い、分子サイズに依存したTiO₂ナノ結晶子を光触媒粒子中に作りこむとともに、ナノ結晶子表面にNあるいはC原子を局在化させることにより、構造を厳密に制御した光触媒とすることを意図した。具体的には、有機置換基、N含有有機置換基をポリチタノキサン分子に置換基として導入し、結晶性、結晶子サイズ、そしてN、C原子が結晶粒子の特定の部分に局在化している可能性のある以下のTiO₂を試料とした。</p> <p>①エチレンジアミンを配位子として分子構造を制御した前駆体からの窒素をドーピングしたTiO₂(500、550、600、650、700°Cで熱処理したもの)</p> <p>②3-オキソブタン酸エチルのみを配位子として分子量制御した前駆体からの窒素をドーピングしていないTiO₂(500、550、600°Cで熱処理したもの)</p> <p>③光触媒TiO₂に関する最も基本的な構造解析の一つであるアナターゼとルチルの結晶相の割合を決定するためのリファレンスとして、ほぼ完全なアナターゼ相からなる700°Cで処理したST-01と100%ルチル相からなる②の前駆体を700°Cで処理したTiO₂を、ルチル相が0、10、20、30wt%になるように混合した試料。</p> <p>③の試料の測定結果をリートベルト解析し、ルチル相に関するキャリブレーションカーブを作成し解析の妥当性を評価するとともに、他の試料中の2相の定量を行うための検討用試料とした。</p>	<p style="text-align: center;">表1 中性子回折に用いた試料</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">試料</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5" style="text-align: center; vertical-align: middle;">N-doped TiO₂</td> <td style="text-align: center;">N-doped TiO₂(500°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-doped TiO₂(550°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-doped TiO₂(600°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-doped TiO₂(650°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-doped TiO₂(700°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="3" style="text-align: center; vertical-align: middle;">N-undoped TiO₂</td> <td style="text-align: center;">N-undoped TiO₂(500°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-undoped TiO₂(550°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">N-undoped TiO₂(600°C)</td> </tr> <tr> <td rowspan="4" style="text-align: center; vertical-align: middle;">For calibration (N-undoped)</td> <td style="text-align: center;">Rutile (0%) ST-01 (700°C)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Rutile (10%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO₂(800°C) (10%)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Rutile (20%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO₂(800°C) (20%)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Rutile (30%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO₂(800°C) (30%)</td> </tr> </tbody> </table>	試料		N-doped TiO ₂	N-doped TiO ₂ (500°C)	N-doped TiO ₂ (550°C)	N-doped TiO ₂ (600°C)	N-doped TiO ₂ (650°C)	N-doped TiO ₂ (700°C)	N-undoped TiO ₂	N-undoped TiO ₂ (500°C)	N-undoped TiO ₂ (550°C)	N-undoped TiO ₂ (600°C)	For calibration (N-undoped)	Rutile (0%) ST-01 (700°C)	Rutile (10%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (10%)	Rutile (20%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (20%)	Rutile (30%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (30%)
試料																		
N-doped TiO ₂	N-doped TiO ₂ (500°C)																	
	N-doped TiO ₂ (550°C)																	
	N-doped TiO ₂ (600°C)																	
	N-doped TiO ₂ (650°C)																	
	N-doped TiO ₂ (700°C)																	
N-undoped TiO ₂	N-undoped TiO ₂ (500°C)																	
	N-undoped TiO ₂ (550°C)																	
	N-undoped TiO ₂ (600°C)																	
For calibration (N-undoped)	Rutile (0%) ST-01 (700°C)																	
	Rutile (10%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (10%)																	
	Rutile (20%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (20%)																	
	Rutile (30%) ST-01 (700°C)+ N-undoped TiO ₂ (800°C) (30%)																	

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.

実験方法

茨城県材料構造解析装置(BL-20)による上記試料の中性子粉末解析を行い、表2の条件で平成 24 年 11 月1日 9:52 から 19:51 まで測定を行った。得られたデータは Rietveld 解析により検討を行った。

表2 中性子回折の条件

試料	Run No.	Weight (g)	Sample Height (mm)	Measuring time(min)	備考
N-doped TiO ₂ (500°C)	3939	2.3420	55.7	50	試料セル φ6 Single Frame
N-doped TiO ₂ (550°C)	3940	2.2609	49.6	50	
N-doped TiO ₂ (600°C)	3941	2.8511	54.0	49	
N-doped TiO ₂ (650°C)	3942	2.7093	45.3	50	
N-doped TiO ₂ (700°C)	3943	2.4577	40.8	50	
N-undoped TiO ₂ (500°C)	3944	2.3235	49.3	50	
N-undoped TiO ₂ (550°C)	3945	2.8412	54.7	50	
N-undoped TiO ₂ (600°C)	3946	2.5640	49.2	50	
ST-01 (700°C)	3947	1.1424	45.1	50	
ST-01 (700°C) + N-undoped TiO ₂ (800°C) (10%)	3948	1.0043	32.1	50	
ST-01 (700°C) + N-undoped TiO ₂ (800°C) (20%)	3949	0.9860	30.5	50	
ST-01 (700°C) + N-undoped TiO ₂ (800°C) (30%)	3950	1.0016	28.3	50	

結果

本測定では、まず光触媒 TiO₂ に関する最も基本的な構造解析の一つであるアナターゼとルチルの結晶相の割合を決定するために、ほぼ完全なアナターゼ相からなる 700°C で処理した ST-01 と 100%ルチル相からなる前駆体を 700°C で処理した TiO₂ を、ルチル相が 0、10、20、30wt% になるように混合した試料についての測定結果を図1に示す。

図2にそれぞれの試料の Rietveld 解析結果を示す。図中の R/(A+R)は、解析の結果得られた試料中のアナターゼ (Anatase) 相とルチル (Rutile) 相の総質量に対するルチル相の質量数の比を示す。これらの結果に基づいて、ルチル相に関するキャリブレーションカーブを作成した(図3)。この結果より、中性子回折のデータの Rietveld 解析から得られた TiO₂ 中のルチル相とアナターゼ相の比をそのまま採用して良いことが明らかとなった。

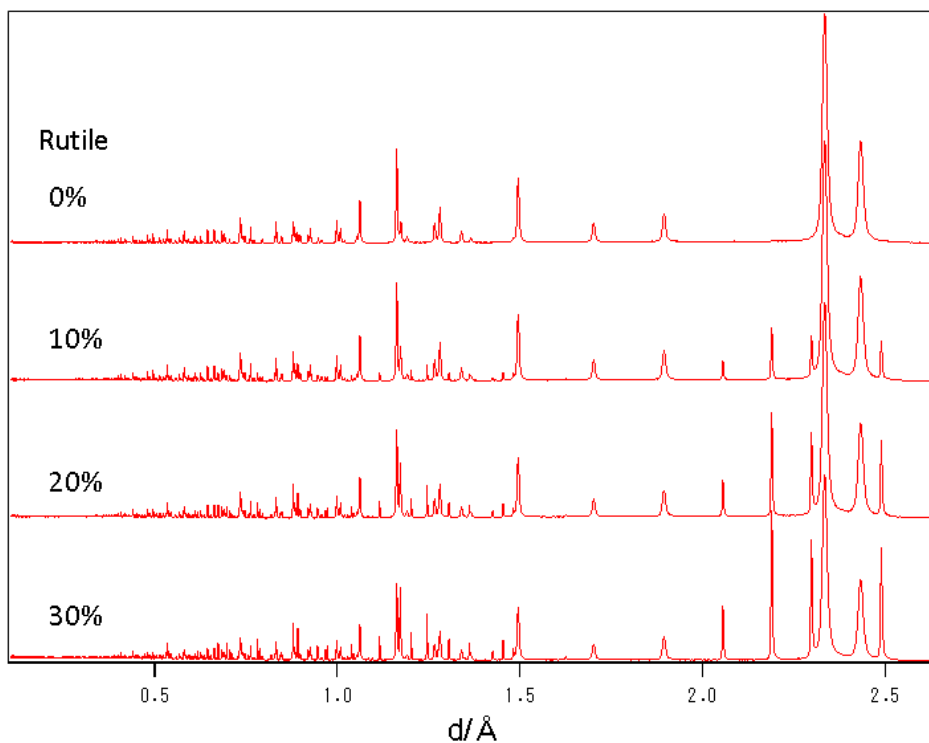


図1 ルチル相が 0、10、20、30wt% になるように混合した試料の中性子回折結果

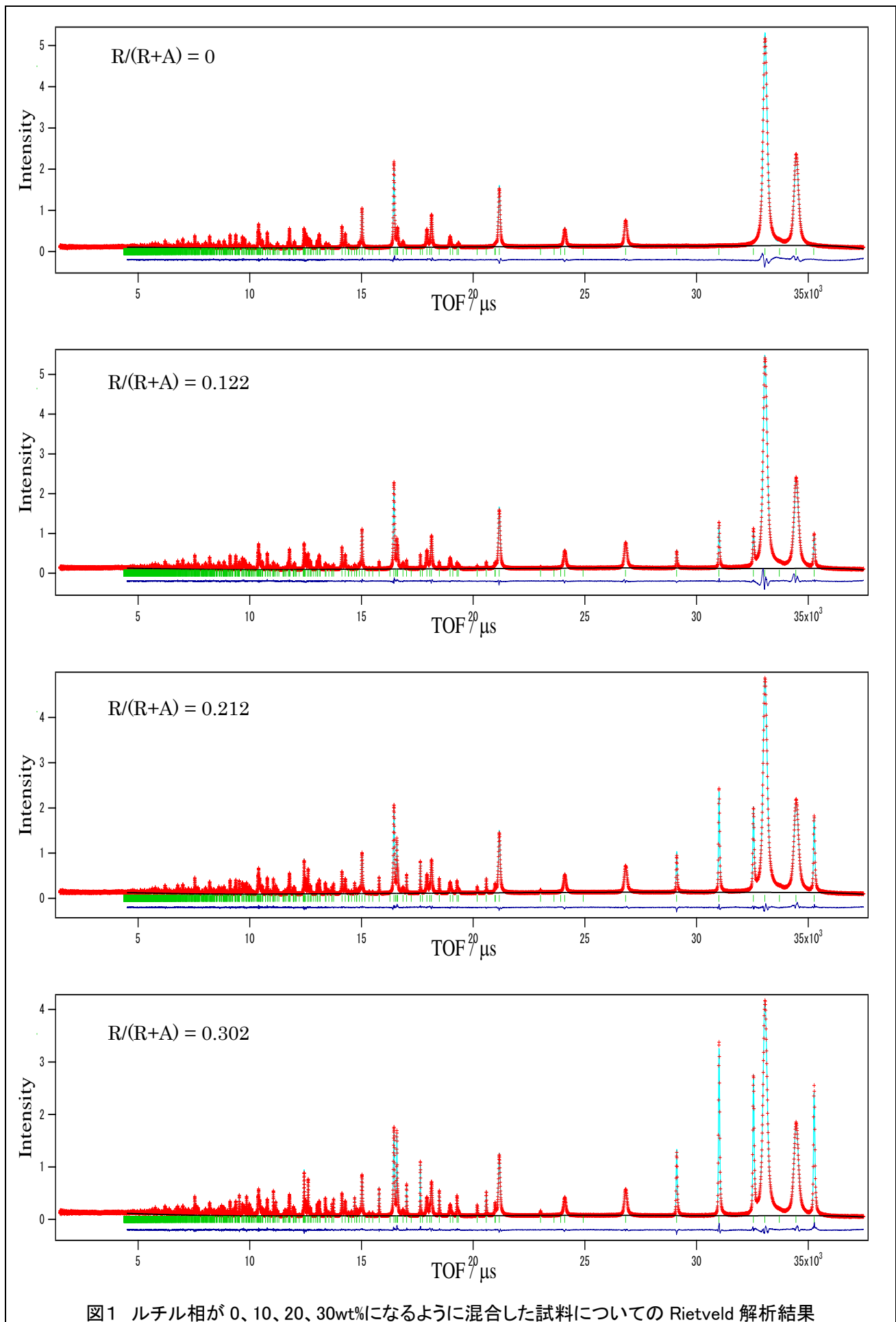


図1 ルチル相が0、10、20、30wt%になるように混合した試料についての Rietveld 解析結果

次に、窒素をドーブした TiO_2 とドーブなしの TiO_2 の中性子回折の結果を図4、5に示す。

窒素ドーブなしの試料は、ポリチタノキサン分子に 3-オキソブタン酸エチル配位子を Ti 原子に対する割合を1:1で配位するとともに、加水分解して合成を行っている。これは、焼成により、まずポリチタノキサン分子の分子量に匹敵する TiO_2 結晶子が生成することを期待しているため、低温焼成では、得られる結晶粒子界面の C 原子含有層が粒子サイズを決定すると考えている。中性子回折の結果は、550°Cの焼成温度でルチル相が出現することを示している。

一方、ポリチタノキサン分子にエチレンジアミンを配位させたものを前駆体として合成される TiO_2 粒子には明らかに N が残留するためと思われる淡黄あるいは淡褐色の着色が観測された。この粒子内には何らかの形で N 原子の存在、例えば、N をドーブした TiO_2 ナノシートの中性子小角散乱の測定で示唆された結晶粒子界面に N 原子を有するような N 原子含有層が粒界を形成する結晶構造が形成されていることが予想される。中性子回折の結果は、やはり 550°Cの焼成温度でルチル相が出現することを示している。

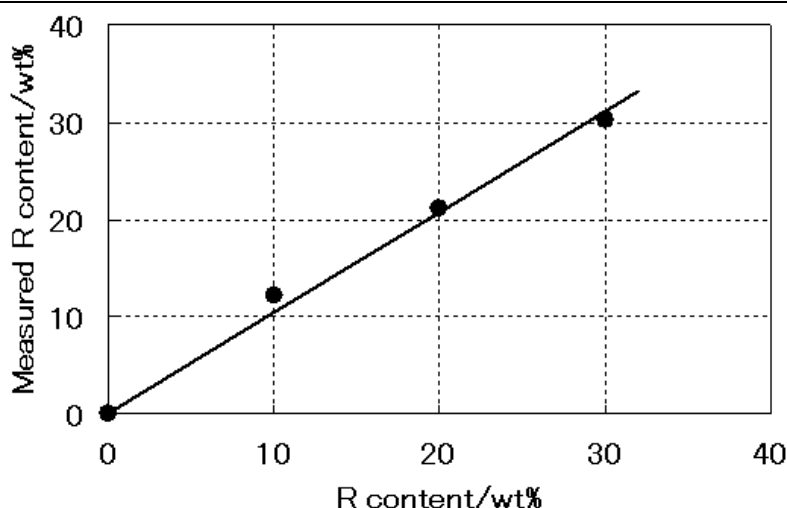


図3 試料中のアナターゼ相(A)とルチル相(B)の総質量に対するルチル相の質量数の比 $R/(R+A)$ と、中性子回折結果を Rietveld 解析して得られた $R/(R+A)$ の実測値との関係。

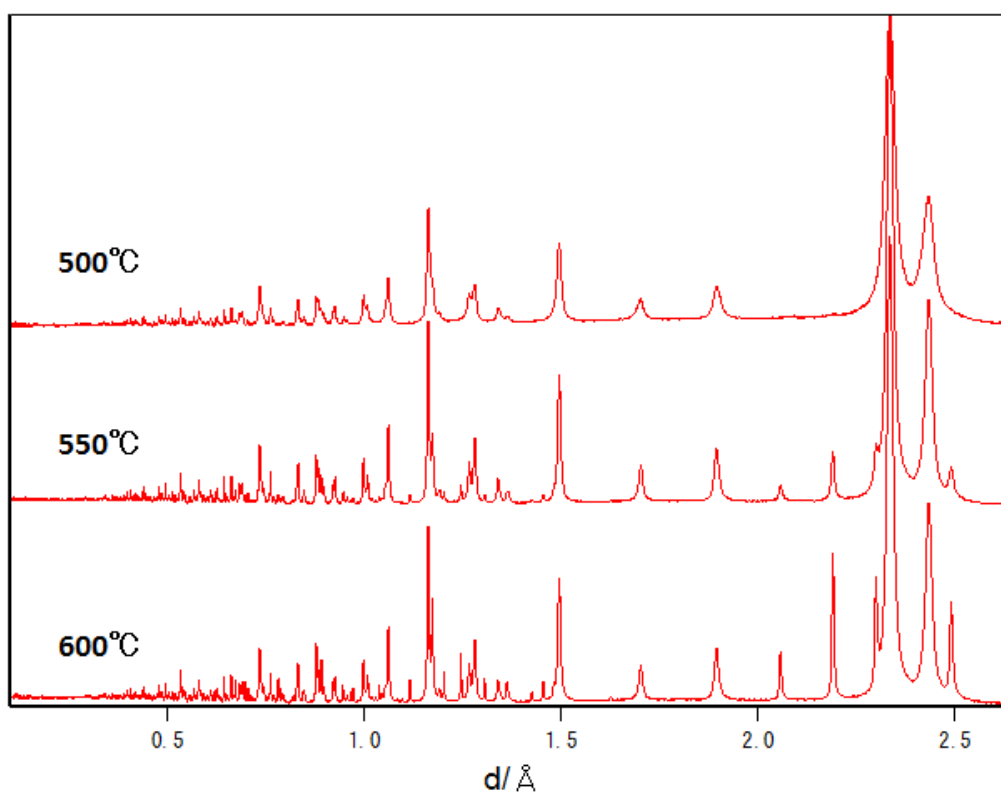


図4 窒素ドーブなしの TiO_2 の中性子回折結果

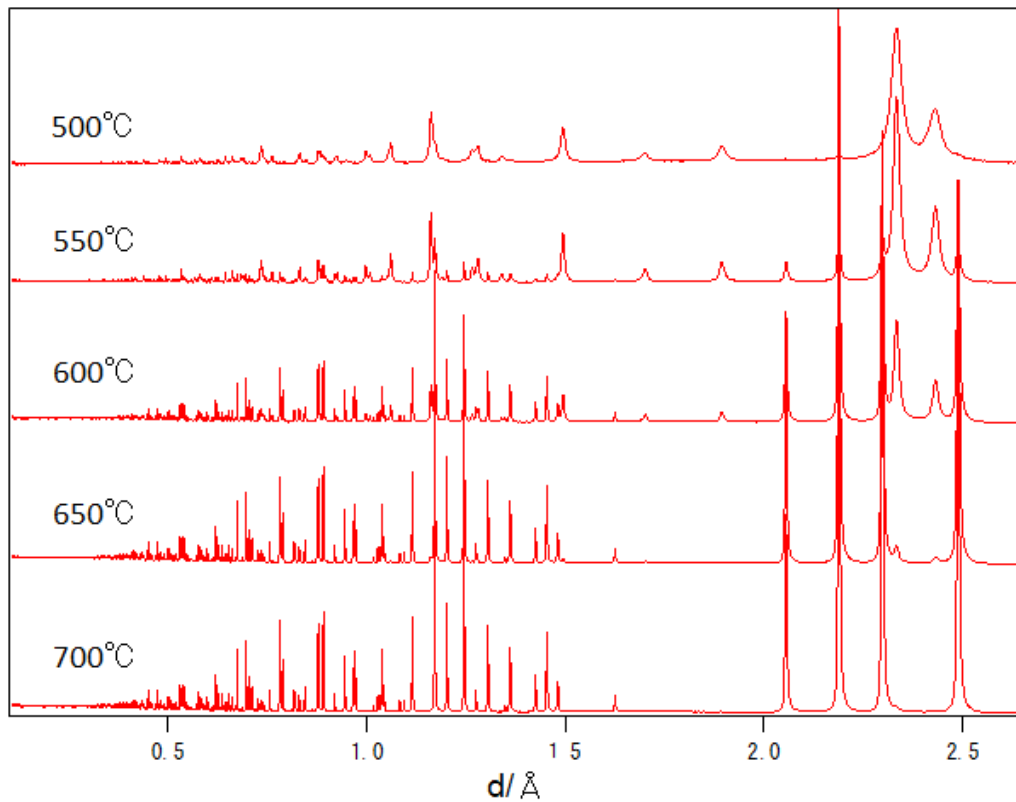


図5 窒素ドーブ TiO_2 の中性子回折結果

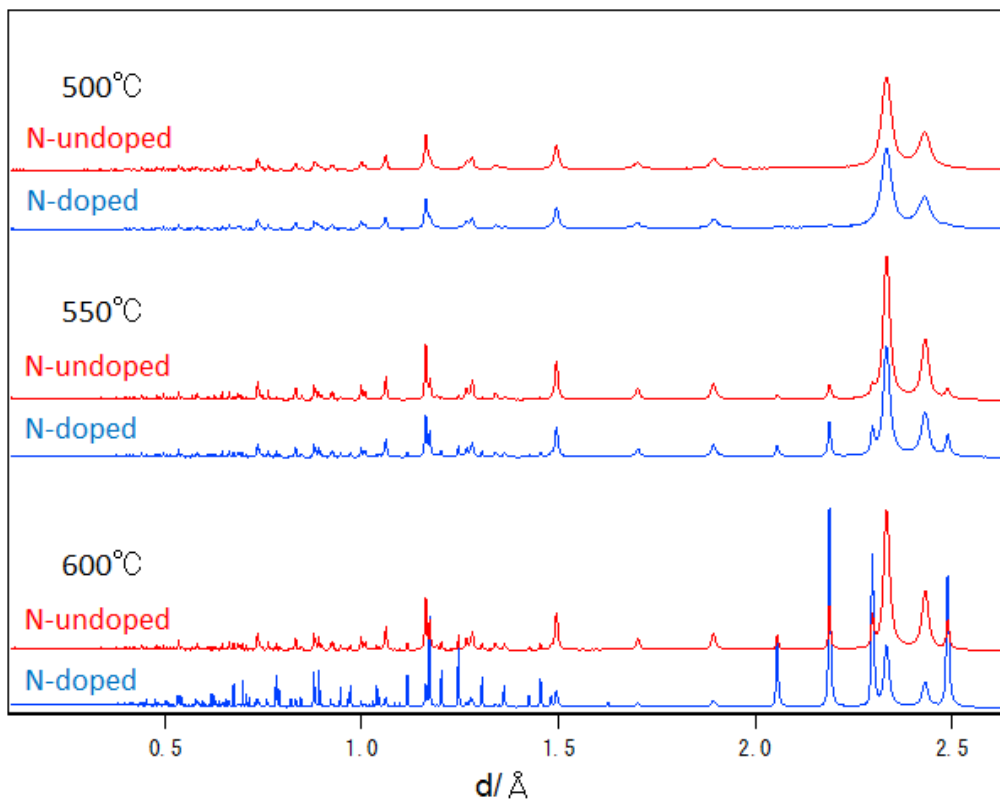


図6 窒素ドーブなしと窒素ドーブ TiO_2 の中性子回折の比較

窒素ドーピングの影響を明らかにするために、500~600°Cの焼成温度ごとの中性子回折の結果を、ドーピングなしとドーピング有をそれぞれ比較して図6に示してある。500°Cではほぼ同等の結晶性を有するアナターゼ相を示しているが、550°Cで明らかに窒素ドーピングの方がルチル相の出現が顕著であり、600°Cでは、窒素ドーピング TiO₂ では、ルチル相が主たる結晶相になっている。

この現象は前回(2010BM0011)までの TiO₂ ナノシートや P-25、ST-01 などをアンモニア雰囲気中で焼成して窒化した場合と異なっている。アンモニア雰囲気中での焼成の場合は、アナターゼ結晶相の結晶化を抑制し、ルチル相の出現も抑制する傾向があった。その理由は、すでに生成しているアナターゼ結晶粒子あるいは結晶粒界に窒素が侵入し、図7に示すような窒素を含有する粒界をアナターゼ結晶粒子表面に形成し、より高温での焼成において結晶成長を抑制するとともにルチル相への転移をも抑制しているからであると推定されている。

本研究では、すでに述べたように、アンモニア中焼成と同様の構造が、TiO₂ の前駆体であるポリチタノキサン分子中に存在させた炭素原子や窒素原子で実現できるのではないかと考えた。そのメカニズムを図8に示す。すなわち、TiO₂ の前駆体であるポリチタノキサンに導入されたりガンドは酸化性雰囲気(大気中)での焼成過程でポリチタノキサン分子に相当する TiO₂ 粒子を形成しながら粒子間に炭素や窒素の含有量の高い表面、すなわち粒界を形成する。

前回の実験(2010BM0011)では炭素ドーピング TiO₂ ナノシートについて今回と同様のルチル相への低温での転

移が観測され、粒界で炭素が転移を促進するのではないかと推測したが、今回の結果を考慮すると炭素や窒

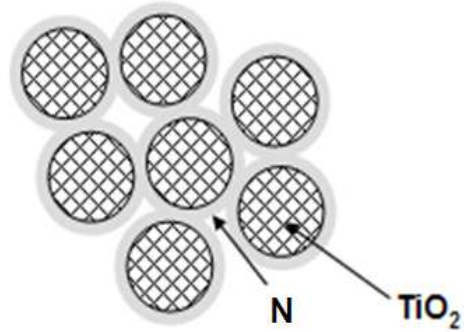


図7 アンモニア中焼成により窒素を含有するアナターゼ結晶粒子表面が形成され TiO₂ 材料が窒化された推定構造

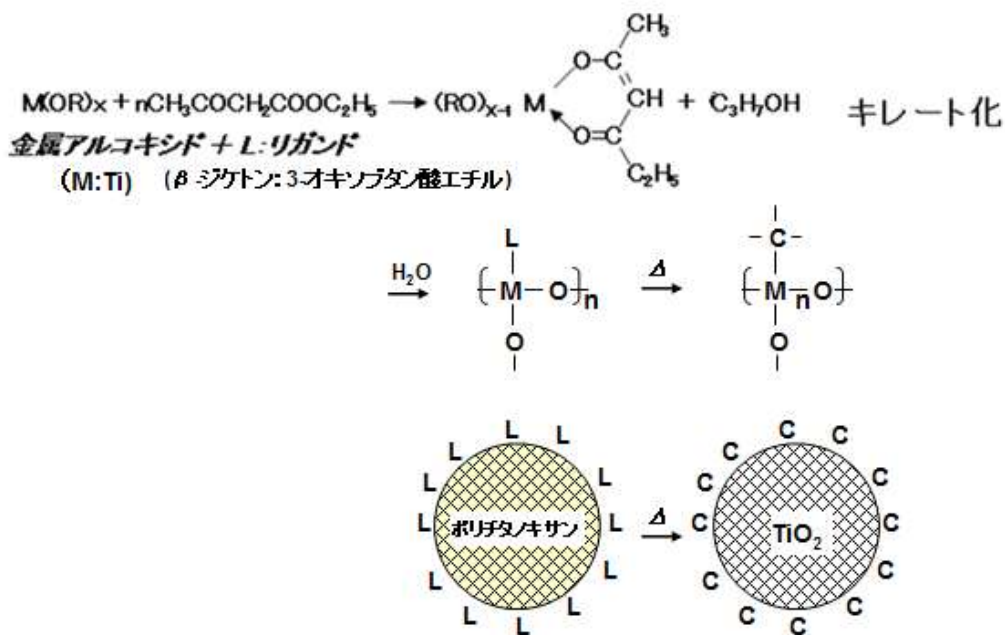


図8 TiO₂ の前駆体であるポリチタノキサン分子中に存在させた炭素原子(LがエチレンジアミンではCに代わりN)がアナターゼ結晶粒子表面に形成される実験前の推定メカニズム

素は粒内に分布し、550～600℃で急激にルチル相への転移を促進すると考えられる。窒素ドーブの方がより急激に転移が起こるのは、炭素原子の方が酸化性雰囲気では窒素より早く減少(着色の程度で明らかである)してしまうのに対し、窒素はより高温まで残留するためと考えられる。炭素の場合、前回の実験におけるように 350℃の焼成で残留した炭素をそれ以上の高温では酸化雰囲気で焼成せず、強制的に残留させてはいない。

このような推論が正しいかどうかについては、本測定における中性回折の結果を、特に 600℃までの焼成温度について精査することが重要であると考えられる。まだ十分な Rietveld 解析(解析技術の向上を図っている段階)やその他の方法による検討が進んでいない。現在、中性子小中角散乱で同様の試料の測定を行なった(2012B0092)ところであり、得られたデータの解析を順次進める予定である。

結論

光触媒の構造を意図的に制御するために、前駆体として用いる原料のポリチタノキサンの分子設計を行い、分子サイズに依存した TiO₂ ナノ結晶子を光触媒粒子中に作りこむとともに、ナノ結晶子表面に N あるいは C 原子を局在化させることにより、構造を厳密に制御した光触媒とすることを意図した。しかしながら、有機置換基、N 含有有機置換基をポリチタノキサン分子に置換基として導入しても、N、C 原子が結晶粒子の特定の部分すなわち結晶粒子界面に局在化している可能性は低く TiO₂ 結晶粒内にむしろ均一に分布し、この構造が、低温での焼成でもアナターゼ相からルチル相への転移を促進する原因であることが推定された。

アンモニア中で焼成し窒素をドーブする方法では逆に前駆体分子サイズに相当するアナターゼ結晶粒子表面に N 原子が局在し粒界を形成することによりアナターゼの結晶成長およびルチル相への転移を遅らせることが裏付けられた。

また、光触媒としての TiO₂ 結晶相の定量を中性子回折と Rietveld 解析により行うことが可能であることが確認できた。今後、触媒活性と結晶相の存在状態との関係を明らかにしていく上で定量的な解析が可能になると考えられる。

光触媒活性を構造と関連付けて解釈することはまだ緒についたばかりであり、今後も引き続き検討を行う予定である。