平成22年度県内中性子利用連絡協議会総会

茨城県中性子ビームライン測定事例

# 光触媒材料の高効率化を目指す 構造と機能の関係の解析

長谷川良雄<sup>1</sup>\*, 菱沼行男<sup>1</sup>,鈴木将<sup>1</sup>,石垣 徹<sup>2</sup>, 星川晃範<sup>2</sup>, 岩瀬謙二<sup>2</sup>, 飯村修志<sup>3</sup>, 石川洋明<sup>3</sup>, 児玉弘人<sup>4</sup> アート科学<sup>1</sup>, 茨城大学<sup>2</sup>, 茨城県工業技術センター<sup>3</sup>, 茨城県商工労働部産業政策課<sup>4</sup>

# アート科学の概要



1-Sプロセス水素製造装置

## 研究開発部の業務

## 材料開発: セラミックスを中心とした機能性材料

①無機高分子系セラミックス前駆体の合成技術
②形態制御による新規な機能性セラミックスの合成技術
③材料供給、共同研究、受託研究

#### 商品開発:環境分野を中心とする新規事業

セラミックス系のナノ粒子、繊維、ナノシート、球状多孔質体、薄膜など、その特異な構造から生み出される機能を利用した商品開発。例えば、大気浄化、水質浄化を高効率で実現する光触媒モジュール、小規 模工場排水の浄化システムの開発など。

## <u>受託試験:材料試験·分析などの受託事業</u>

材料開発、商品開発で蓄積した技術を活かす受託試験。

先端的構造解析、分析技術の強化、蓄積が必要

## 研究開発部のものづくり



# 本日は茨城県中性子ビームライン測定事例として

アート科学が開発した、光触媒を流動層化して効率的に利用する 水質浄化システムの紹介

唯一の実用的な光触媒であるチタニア $(TiO_2)$ の高性能化の重要性

光触媒の高性能化、特に高い可視光活性の付与は、系統的にTiO<sub>2</sub>材料の組成や 結晶構造と触媒活性の比較検討の研究手段としての中性子回折の測定に至った 経緯と成果の紹介

茨城県材料構造解析装置 iMATERIAの利用 (中性子利活用新製品開発補助金)

相補的な研究も含めた今後の展望



# 光触媒を流動層化して効率的に利用する水質浄化システム ー水溶液分解型大気浄化モジュールー

シックハウス症候群の原因物質とされている揮発性の有機化合物など有害大気汚染物質を一度水に溶かして、溶けた物質を光触媒で分解するというこれまでにない新しい方式を取り入れた点が特徴。



水溶液分解型大気浄化モジュールの概念設計

実証用水溶液分解型大気浄化モジュール (平成20年度特許出願済み)

# 光触媒流動層浄化モジュールの性能評価

除去したい対象物質のサイズの影響について

0 h



#### <u>牛乳の分解試験</u>

**牛乳の主成分 (~12wt%)** タンパク質 (カゼイン) 糖質 (ラクトース) 脂質 (乳脂肪)

[試験方法]

・写真による見た目の変化 ・分光光度計による透過率測定 ・TOC計による残存有機物量測定





牛乳の残存TOCと透過率

#### 大腸菌群の死滅・除去試験

[評価方法]

・培養した大腸菌群のコロニー数で評価



採水直後

室内5.5h



大腸菌は光触媒によって 除去できる

BL5.5h

光触媒55h

#### <u>藻の死滅·除去試験</u>

[藻の生存率を示す指標] クロロフィルa

[試験方法] ・分光光度計による吸光度測定





# 高性能な光触媒の開発と可能性

可視光応答型による活性の向上 窒素をドープすると光触媒を高性能化できる

N-ドープTiO<sub>2</sub>繊維のアセトアルデヒドの分解プロファイル (工業技術センターのデータ)



N-ドープTiO₂繊維のFT-IRスペクトル



### <u>NドープTiO2繊維のXPS測定</u>



金属元素と結合した窒素に起因するピーク
分子性窒素に起因するピーク

# <u>TiO2光触媒と結晶構造</u>

 ① P-25(水中で最も高い活性を示すTiO<sub>2</sub>光 触媒(粒径20~30nm))

 ② ST-01(気相で最も高い活性を示すTiO<sub>2</sub> 光触媒(粒径<10nm))</li>



#### TiO<sub>2</sub> nanosheet(500)のTEM観察



#### TiO2光触媒活性と関連すると予想されるパラメータ

厚いTiO2 ナノシート(~300nm)のXRDの焼成温度依存性





# <u>光触媒活性とNドープ量の関係</u>

光触媒の近紫外光活性、可視光活性を相対的に評価した結果、最適なN含有量が存在すること が示唆された。

試料	窒化熱処理温度∕℃	N/μg·g <sup>-1</sup>	近紫外光活 性	可視光活性
P-25	-	30	0	×
TiO <sub>2</sub> nanosheet	_	19	0	×
TiO <sub>2</sub> sphere	-	_	Δ	×
N500-TiO <sub>2</sub> nanosheet	500	1900	Ø	Ø
N600-TiO <sub>2</sub> nanosheet	600	3100	Δ	0
N−TiO <sub>2</sub> sphere	500	150	0	Ø
N−TiO₂ fiber	500	410	Ø	Ø
N−TiO <sub>2</sub> gel fiber	500	1400	0	Δ
		◎. 查	○. 堙淮 ∧ .	低く、洋性ない

#### iMATERIAに期待すること

- 1. XRDとの比較から中性子回折でのみ知り得る情報
- 2. 中性子回折によるアナターゼ相とルチル相の割合と存在状態
- 3. チタニアの表面状態の情報
- 4. 窒素原子のチタニア結晶内での位置

## <u>中性子回折との接点</u>

N-doped TiO<sub>2</sub> nanosheetのHRPD(平成19年度)トライアルユース)測定結果



#### 平成20、21年度中性子利活用新製品開発補助金

### 開発テーマ 光触媒材料の高効率化を目指す構造と機能の関係の解析



# 研究方法

#### 試料

平成20年度下期

- ① P-25(水中で最も高い活性を示すTiO,光触媒(粒径20~30nm))
- (2)  $TiO_2$  nanosheet-450
- ③ TiO<sub>2</sub> nanosheet (N-600)

#### 平成21年度下期

① P-25(150°C熱処理)

- ② ST-01(気相で最も高い活性を示すTiO,光触媒(粒径<10nm))
- ③ TiO<sub>2</sub> nanosheet-800, TiO<sub>2</sub> nanosheet-900
- (4) N-doped TiO<sub>2</sub> nanosheet (N650, N750)
- ⑤ TiO<sub>2</sub> sphere(水中で流動層を形成させて使用する実用材料)

## 実験方法

得られた中性子回折の結果のRietveld解析を行い、アナターゼ相とルチル相の割合を求める。 また、結晶子サイズの違いに起因する異なる表面状態(水分吸着性)に差があることを確認する。

N-ドープTiO,ナノシートではNの役割と結晶性の関連を調べる。

#### iMATERIAによる測定結果



#### TiO<sub>2</sub>光触媒の熱重量分析



T∕°C

#### 平成21年度下期

XRD



4種類のTiO<sub>2</sub>光触媒の中性子回折の比較



#### Z-Rietveld解析結果

P-25(150℃熱処理)



### **TiO<sub>2</sub> Sphere**



#### Nanosheet-800°C



#### Nanosheet-900°C



#### N-650



N-750



P-25

	空間	中北 描記 1	格子定数		
			a	Ь	С
Anatase	11 1/amd(Na141)	0.84	3.78526(4)	3.78526(4)	9.5006(1)
Rutile	P4 ×/mnm(No.136)	0.16	4.5948(2)	4.5948(2)	2,9588(1)

Rwp	Re
3.67	2.02

ł

ł

ST-01

	空間群	Hat		格子定数	
		ит	а	Ь	С
Anatase	11 1/amd(No.141)	1.0	3.7947(4)	3.7947(4)	9.4730)

Run	Re
1 mp	
2.11	1.23

Sphere

	266	299924 日本	格子定数		
		ит	а	Ь	С
Anatase	11 1/amd(No.141)	(0.95)	3.78525(4)	3.78525(4)	9.5124(1)
Rutile	P4 2/mnm(No.136)	0.05)	4.5931 (2)	4.5931 (2)	2,9588(2)

Rwp Re 4.58 2.49

nano-800

	214221	比率	格子定数		
			a	b	С
Anatase	11 1/amd(Na.141)	(0.96)	3.78393(5)	3.78393(5)	9.5160(1)
Rutile	P4 2/mnm(No.136)	0.04)	4.5934(5)	4.5934(5)	2,9594(3)

Rwp	Re
5.24	2.26

nano-900

	空間詳	29분분부   나파	格子定数		
		ит	а	b	С
Anatase	1 1/amd(Na141)	0.84	3.78288(3)	3.78288(3)	9.52291 (8)
Rutile	P4 2/mnm(No.136)	0.16	4.59343(6)	4.59343(6)	2,95984(4)

Rwp Re 3.81 2.35

N-650

	空間計	空間時 比率 -	格子定数		
			a	Ь	С
Anatase	18 1/amd(No.141)	1.0	3.78460)	3.78460)	9.5004(4)

Rwp	Re
5.36	1.67

N-750

	空間詳	空電群 日本	格子定数		
		ит	a	Ь	C
Anatase	18 1/amd(No.141)	1.0	3.785576)	3.78557(6)	9.5017(2)

Rwp	Re
4.06	1.96

# 今後の展望

- FT-IRによるTiO2中へのN-ドープ機構の解明
- PF産業利用トライアルユースによる XAFS測定によるTi近傍原子配列の 検討
- ③ JRR-3トライアルユースによる表面測 定、小角散乱、即発γ線分析による、 界面構造、粒子構造、吸着サイトな ど、構造と機能の関係解析

④ XRDのRietveld解析のマスター



# まとめ

- Rietveld解析の結果、P-25についてルチル相の割合が16%と推定され、メーカーの 20%に近い値が得られた。また、結晶子サイズの違いに起因する異なる表面構造 (水分吸着性)に差があることを確認した。これらの違いが環境の異なる反応場と密 接に関連していると推量された。
- ② 一方、NドープTiO<sub>2</sub>ナノシートでは回折ピーク幅が広くNドープは結晶成長を抑制しているように見えるが、Nをドープしていない場合より低温でルチル相が出現しているように見える。さらに詳細にNの役割と結晶性の関連を調べ、この材料の可視光活性との関連を検討する予定である。

# 謝辞

本研究遂行においては、茨城県および、茨城県企画部技監 林真琴博士、茨城県ビ ームライン産業利用コーディネーター 森井幸生博士、日本原子力研究開発機構 井 川直樹博士にお世話になりました。ここに感謝申し上げます。