

産業利用シンポジウム

チタニア光触媒の中性子回折による 結晶構造解析

株式会社 アート科学研究開発部

長谷川 良雄・新関 智丈

茨城県工業技術センター

児玉 弘人

内 容

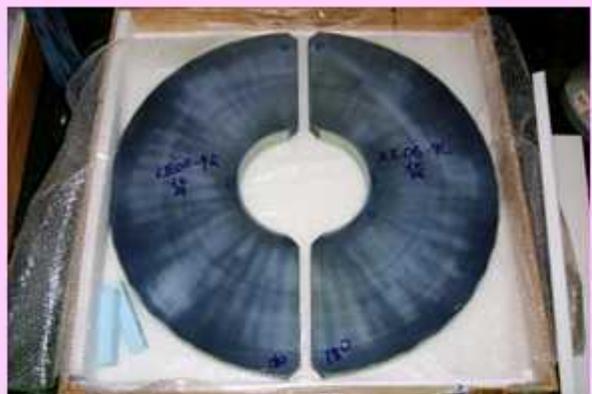
1. **アート科学の機能性セラミックス製品開発**
 - (1) セラミックスの形態制御による新機能材料の合成技術
 - (2) 光触媒関連製品
 - (3) 光触媒を取り巻く環境と課題

2. **光触媒の高性能化の研究**
 - (1) TiO_2 光触媒の構造と特性に関するこれまでの成果
 - (2) 中性子回折による結晶構造解析
 - (a) 光触媒活性とルチル相
 - (b) Nドーブと光触媒活性の関係解明
 - (c) N、Cドーブと光触媒活性の関係解明

3. **まとめ**

1. アート科学の機能性セラミックス製品開発

耐食性シリカコーティング



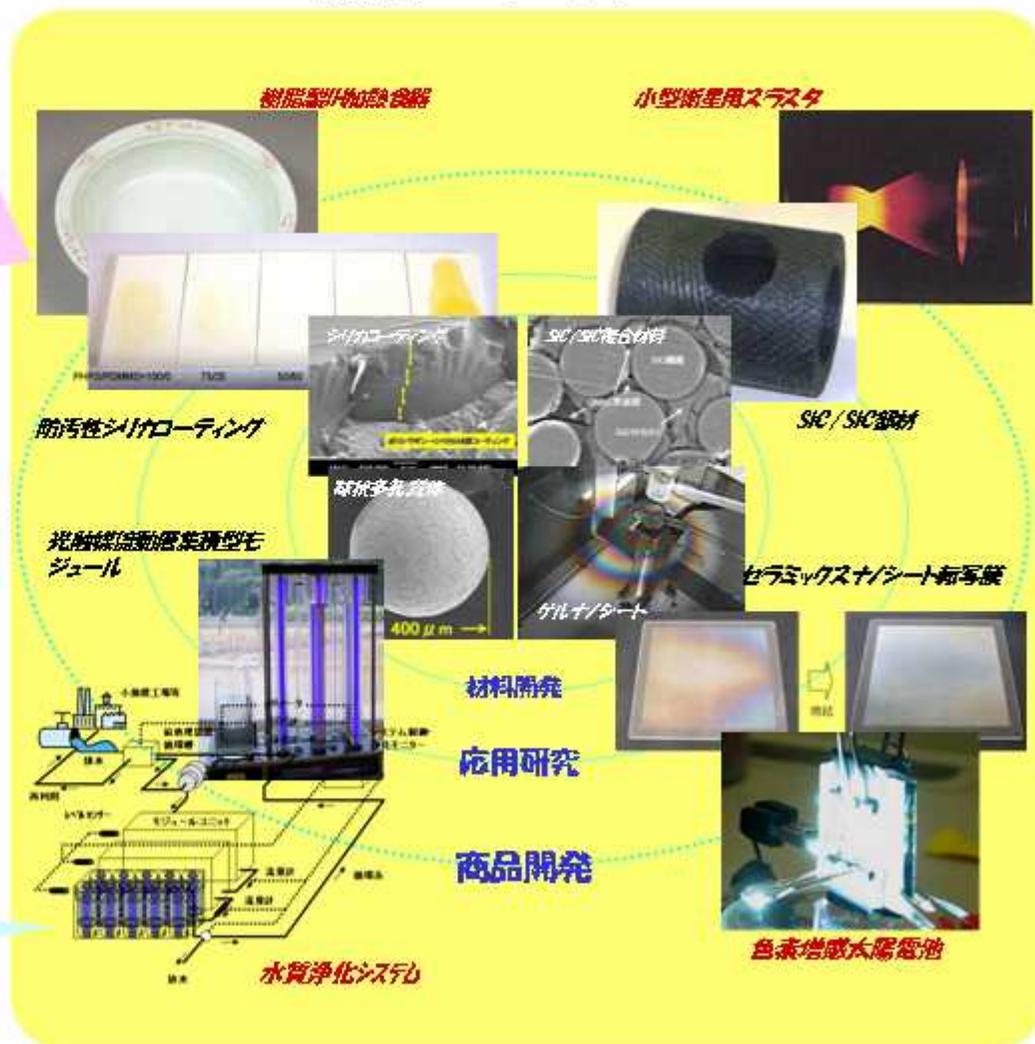
高周波加速空洞用金属磁性体コア



水素貯蔵材料構造解析用耐圧セル

光触媒応用製品開発
中性子を利用する構造解析で
高性能化を目指す

無機高分子を前駆体とする
機能性セラミックス



(1) セラミックスの形態制御による新機能材料の合成技術

セラミックス前駆体無機ポリマーの分子設計



形態付与

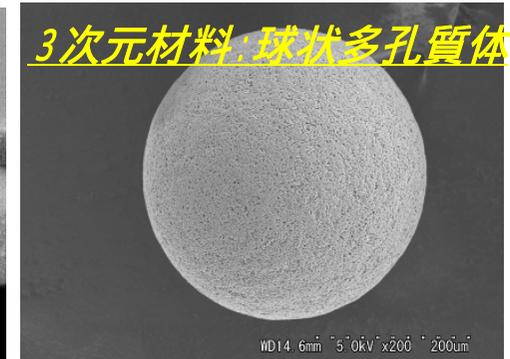
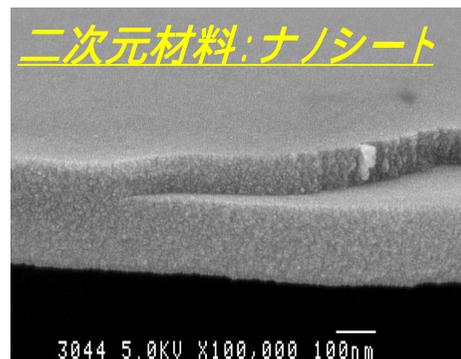
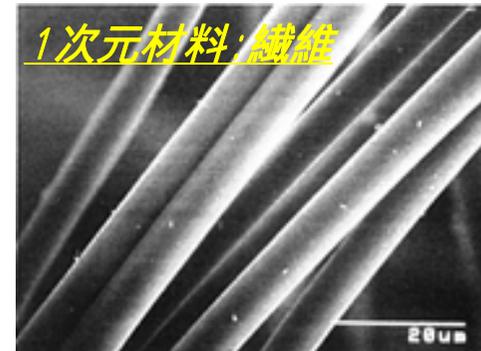
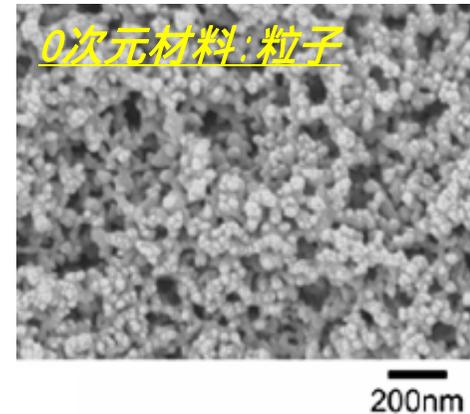
- 0次元材料:析出法
- 1次元材料:紡糸法
- 2次元材料:流動界面ゾル-ゲル法
- 3次元材料:有機-無機ハイブリッド法



ゲル化



焼成



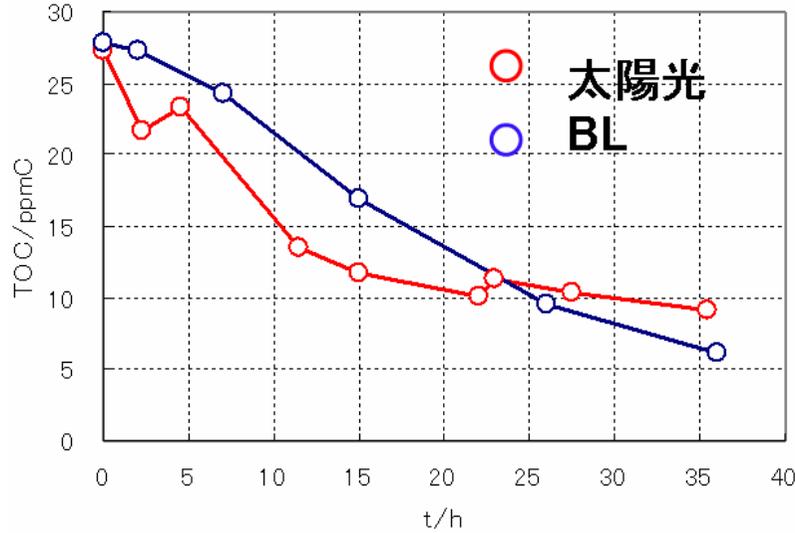
(2) 光触媒関連製品

畜産排水の水質浄化システムによる脱色試験

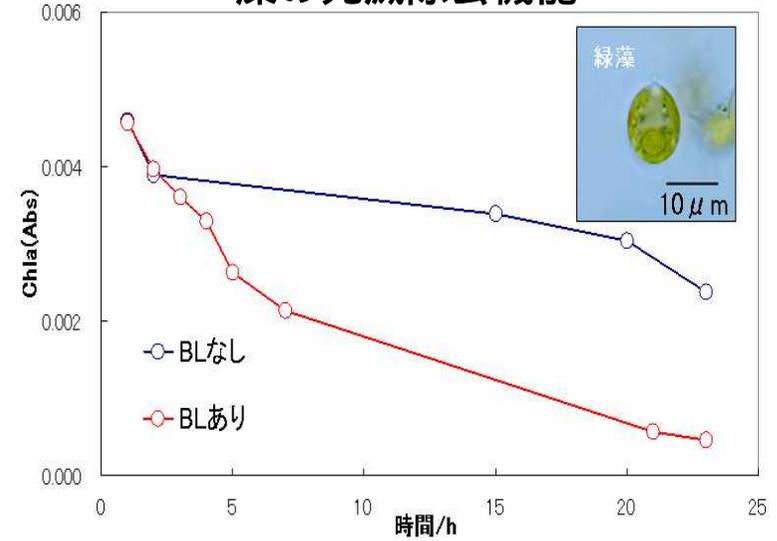


光触媒応用環境浄化システムの可能性

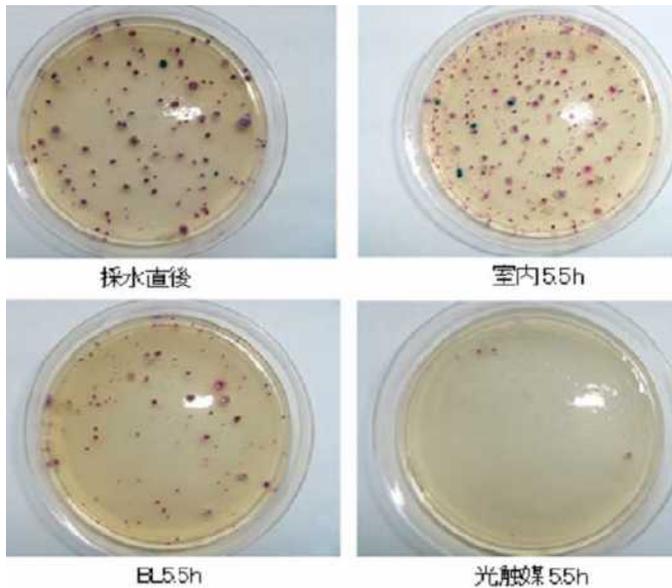
畜産排水の脱色試験



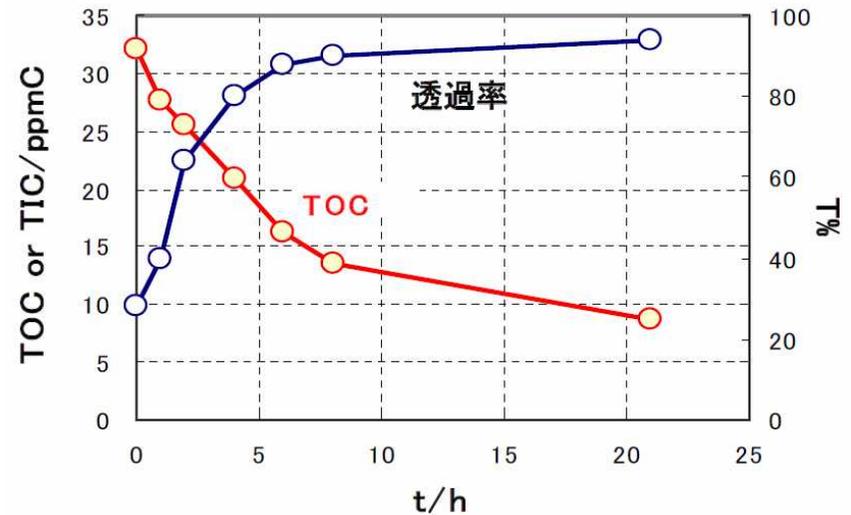
藻の死滅除去機能



大腸菌群の死滅除去機能



パーラー廃水模擬溶液の浄化試験



牛乳の残存TOCと透過率

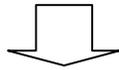
(3) 光触媒を取り巻く環境と課題

2012年(平成24年)2月10日 金曜日

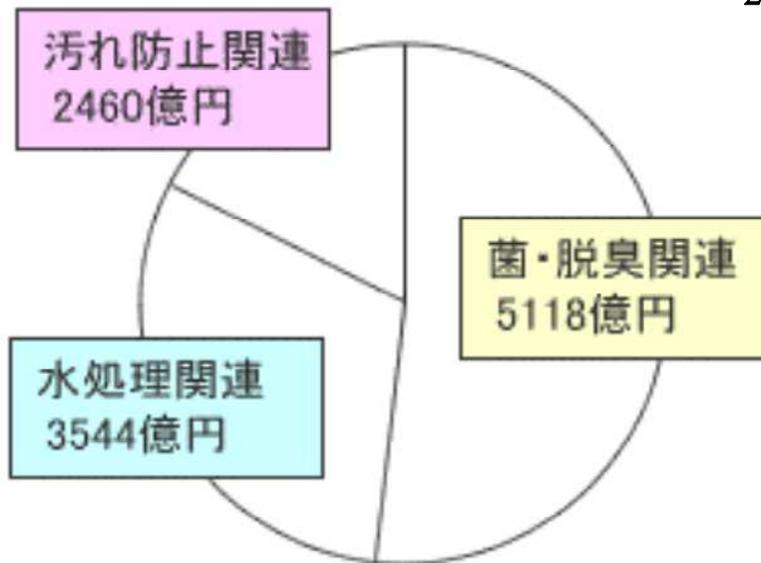
20

光触媒の応用・利用製品開発の問題点

光触媒の性能が未だ開発途上
適材適所の開発の方向性？



社会的ニーズの大きな光触媒市場
の伸び悩み



潜在的な光触媒の用途別市場

東京理科大が光触媒拠点

**藤嶋学長が
センター長に**

東京理科大学は光触媒の研究拠点を野田キャンパス(千葉県野田市)に新設する。場所は013年4月の予定。光触媒を持つセルフラクリーニングや有機物浄化作用の高性能化に向け、国内外から研究者を招き、基礎研究から製品開発まで一貫した研究開発体制を整える。人工光合成の実現を目指す研究も行う。

新設する「光触媒国際研究センター(仮称)」は、延べ床面積約2500平方メートル、地上4階建て。総工費は7億2000万円。元手は経済産業省の産学連携を支援する。

「技術の橋渡し拠点整備事業」。センター長には同大学長で、光触媒の発見者でもある藤嶋昭氏が就任する。光触媒は光を当てると触媒作用を示す化合物

基礎・製品開発まで一貫 来春、野田キャンパスに

科学技術

2012年2月10日
日刊工業新聞

親水性が高く、強い酸化力を持つことが特徴で、建材のセルフラクリーニングや、空気の浄化などで

の課題が解決されておらず、市場が限られているのが現状。世界での市場規模は約1000億円とされる。新世代では、光触媒のメカニズム解明や活性を上げための基礎研究を行うとともに、産業化に向けた製品開発や実証試験にも取り組む、光触媒の市場拡大を図る。さらに、光触媒は人工光合成を実現する上で重要な化合物であることから、太陽光と水(二酸化炭素(CO2))から、高効率でエネルギーを生み出すことのできる新たな光触媒の開発も進める。実用レベルの装置開発にも挑戦する。

3.光触媒の高性能化の研究

光触媒の高性能化に関する研究開発

1. 近紫外光に対する高活性光触媒の開発
2. 高活性可視光応答型光触媒の開発



研究テーマ

- (1) 最適結晶構造の解明
- (2) N-ドープ等による可視光型)触媒の構造の解明
- (3) 水中、大気中などの反応場における光触媒のナノ-マイクロ構造と活性の関係の解明

構造解析からのアプローチ

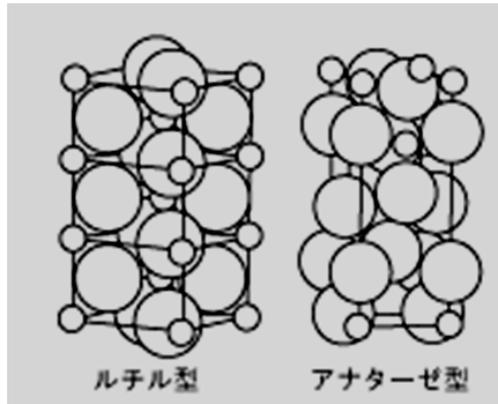
結晶構造解析(X線回折、中性子回折)
メソスケール(nm ~ μm)の構造(比表面積、細孔径分布、小角散乱、表面反射率の利用、TEM)
Ti原子の周囲の局所構造(XAFS、XPS、IR、UV 等)
不純物分析(C、N分析)

活性評価からのアプローチ

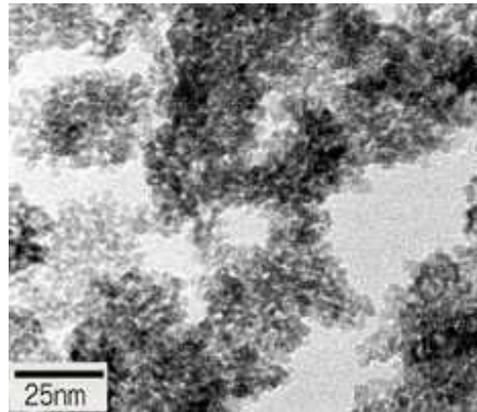
気相系での有機物の分解・除去
水系での有機物の分解・除去
近紫外光と可視光での活性評価
形態と機能



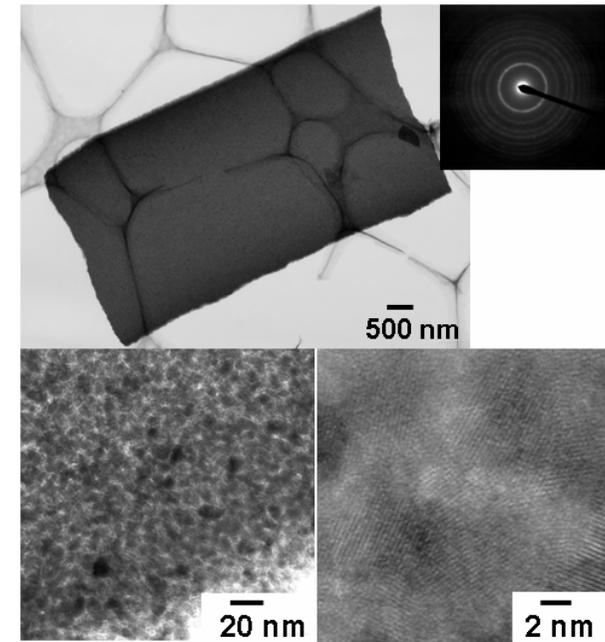
(1) TiO₂光触媒の構造と特性に関するこれまでの成果



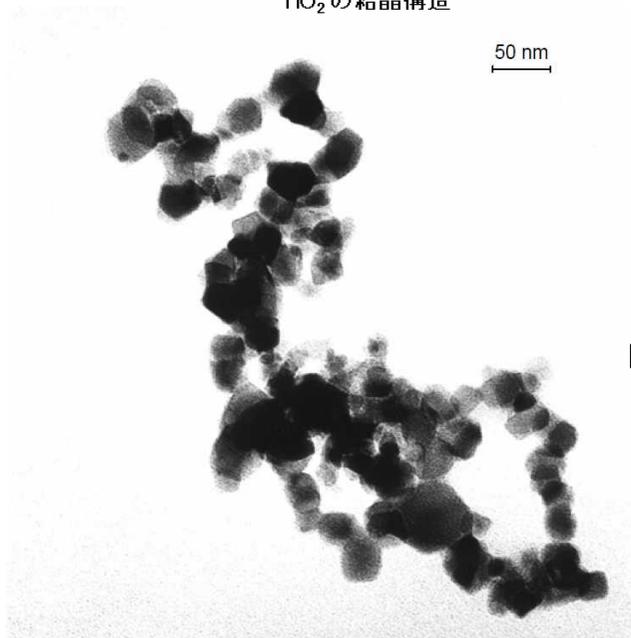
TiO₂の結晶構造



ST-01(石原産業(株))



TiO₂ nanosheet((株)アート科学)

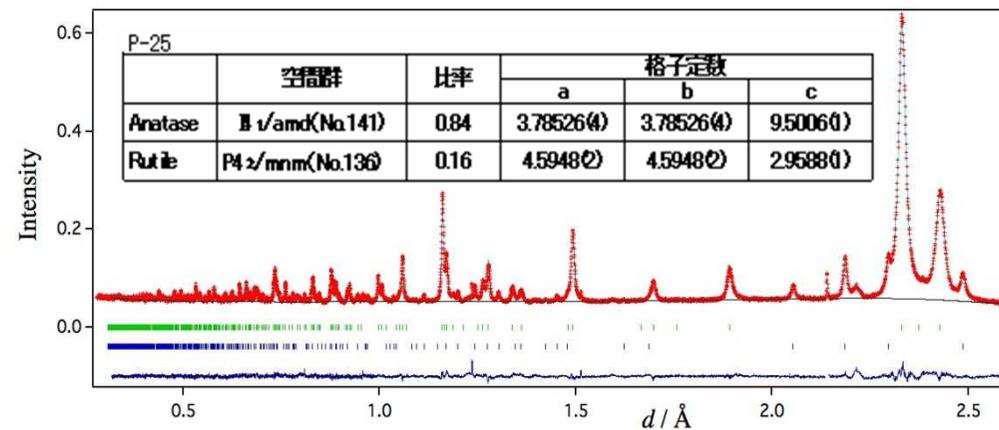


P-25に対して提案されている結晶構造

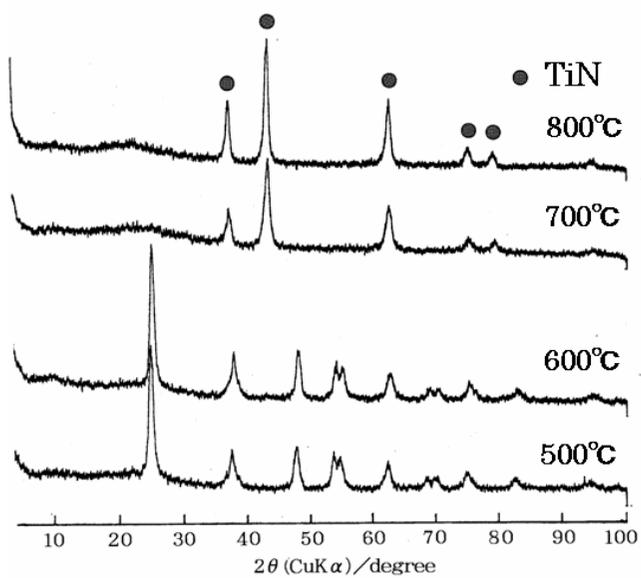
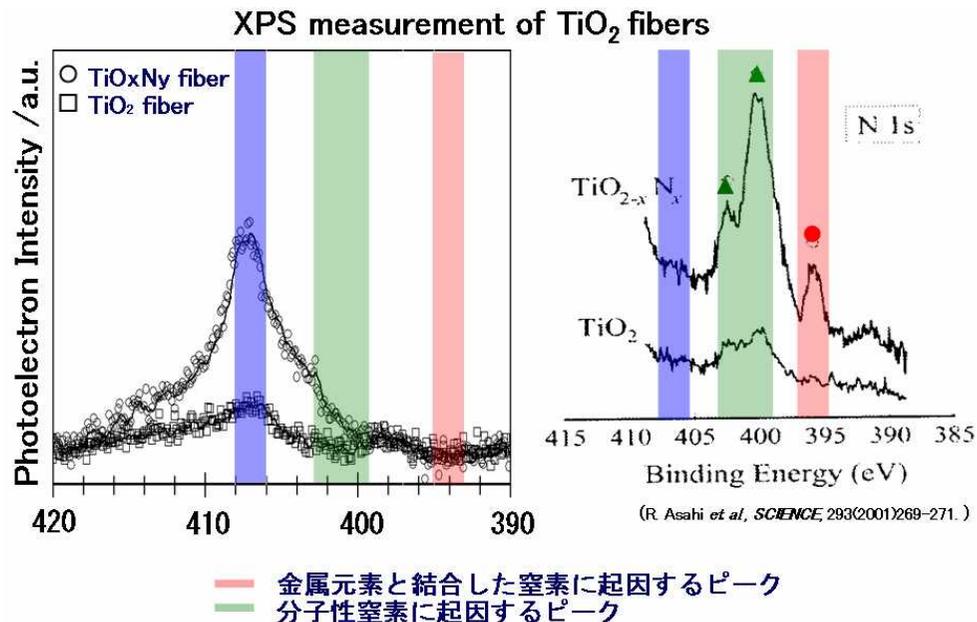
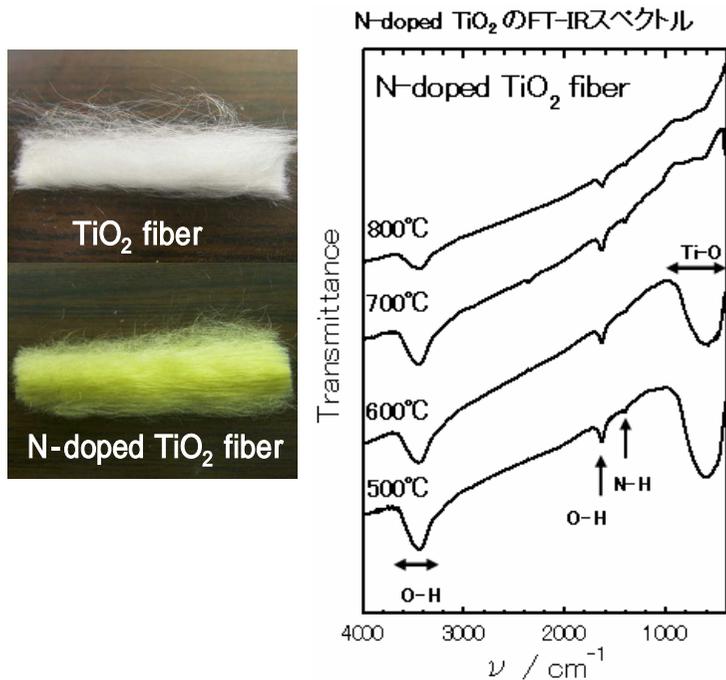
▶ AEROXIDE® TiO₂ P 25

高温加水分解法金属酸化物

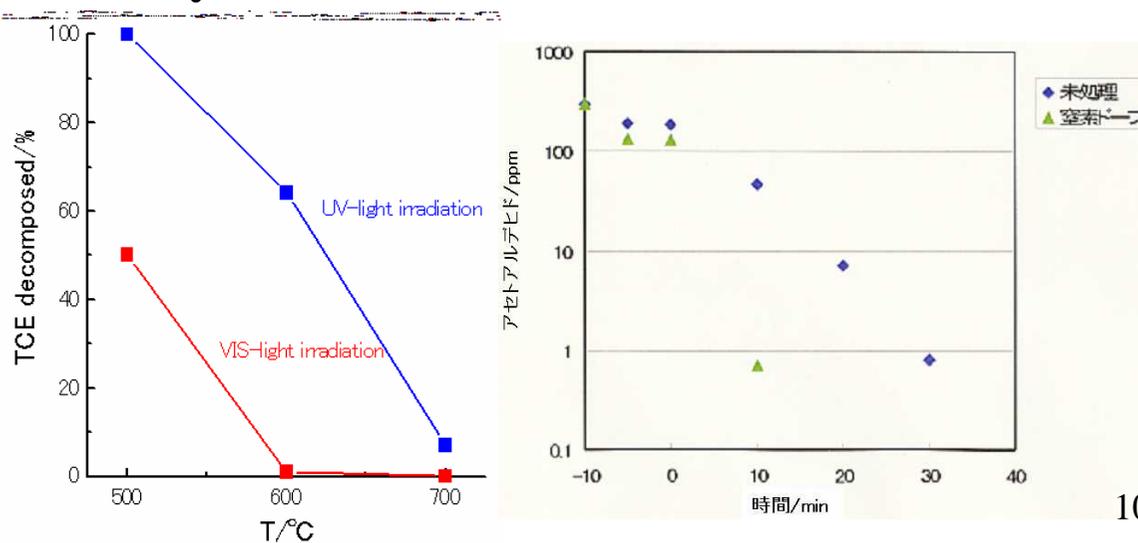
AEROXIDE® TiO₂ P 25 は、AEROSIL®プロセスによって製造される高分散二酸化チタンです。アナターゼ結晶(80%)とルチル結晶(20%)の混合物です。



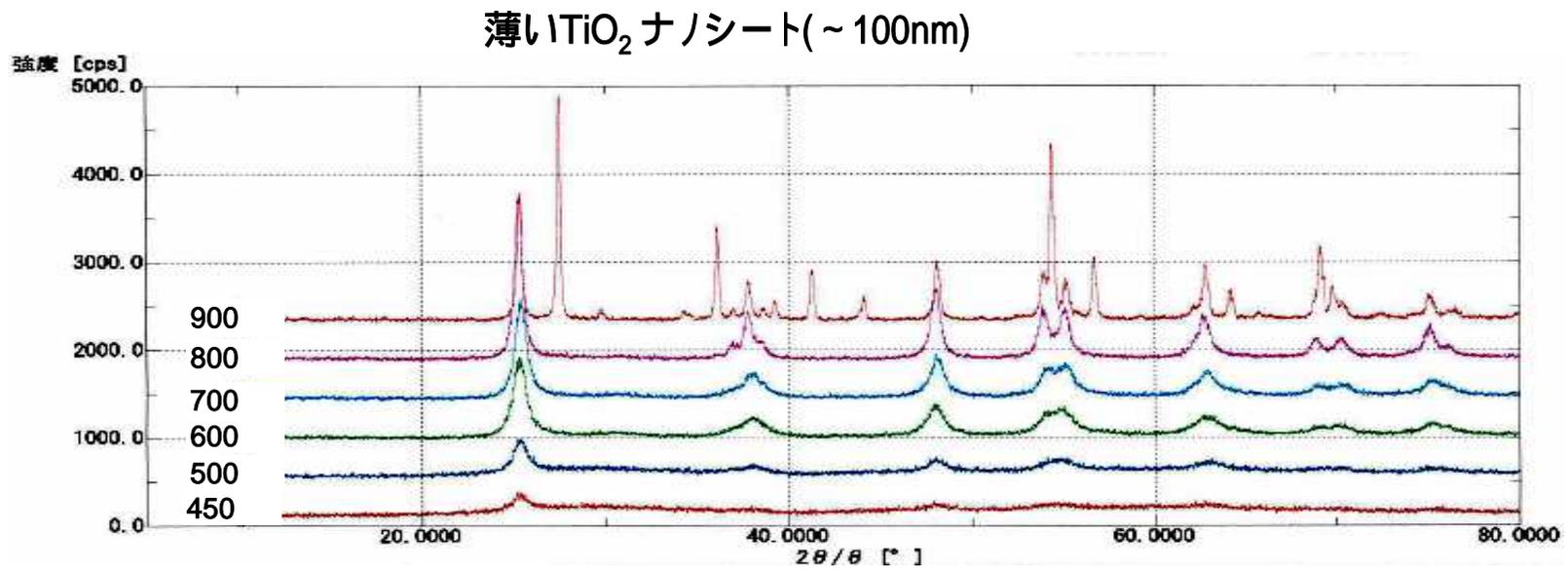
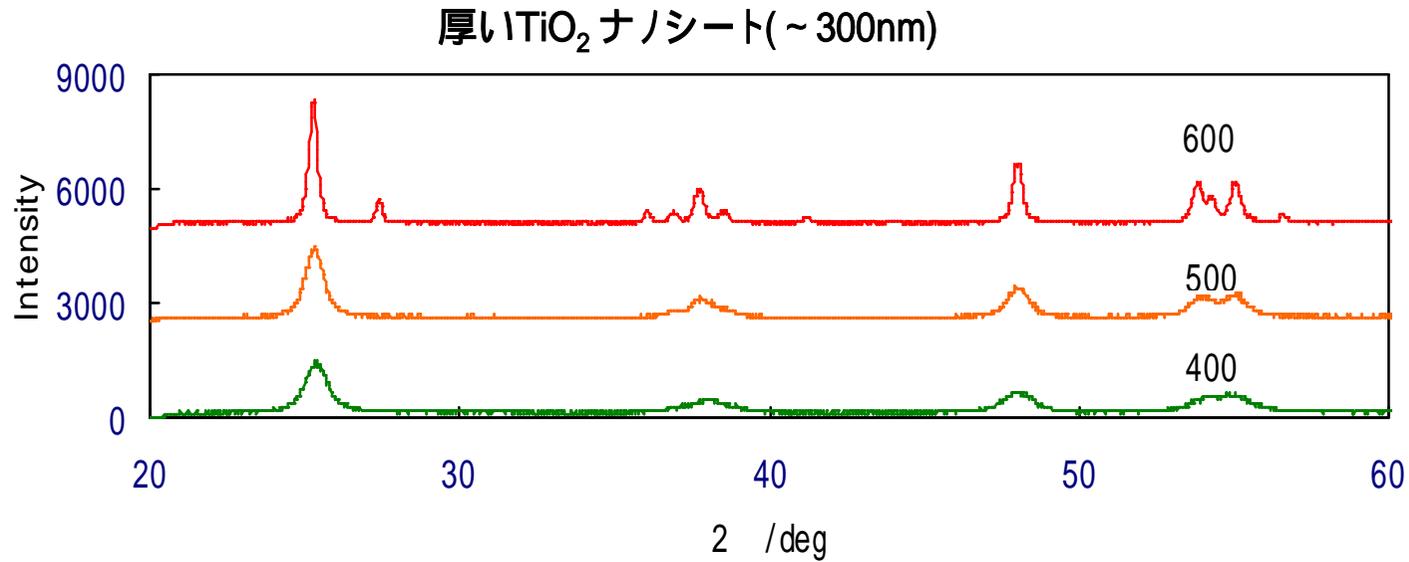
N-ドーブTiO₂光触媒(可視光応答型)



NH₃ガスによるN-ドーブ温度と触媒活性の関係



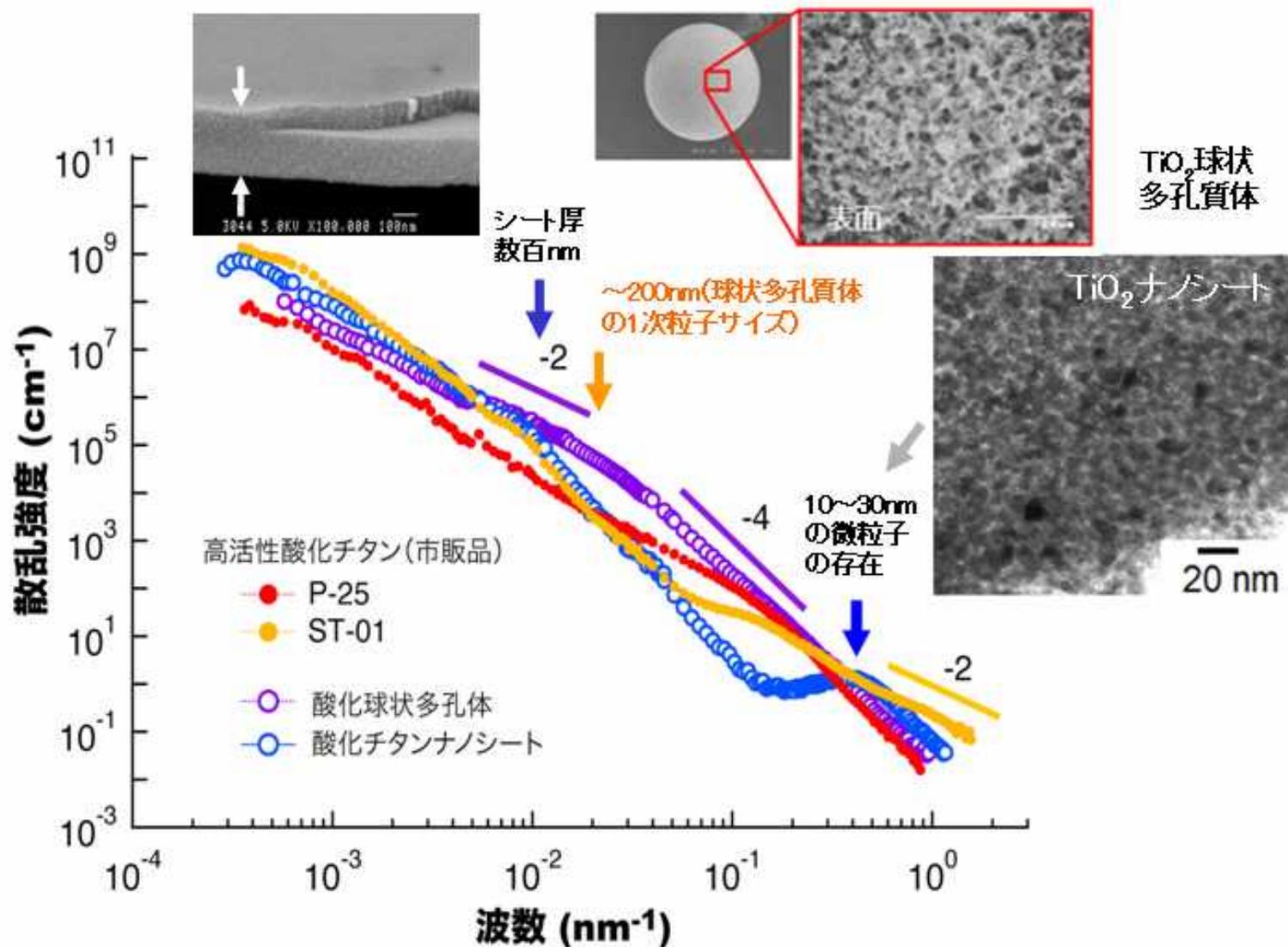
ルチル相の結晶化温度のマイクロ構造依存性



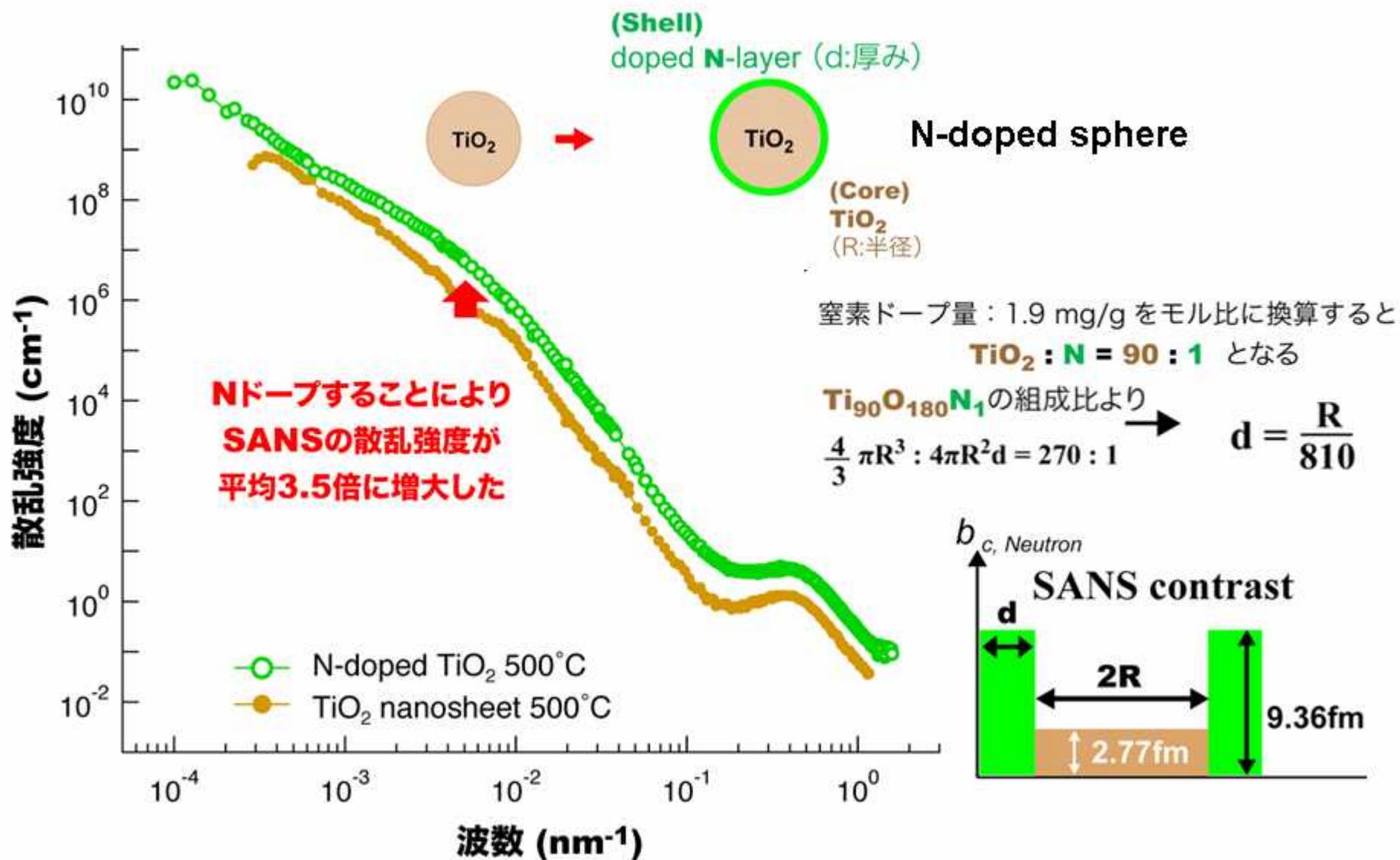
中性子小角散乱による構造解析

微結晶を構成単位とするメソスケール(nm ~ μm)の高次構造の測定

(平成22年度JTRR-3トライアルユースによるSANS-Jの利用)



窒素ドープ試料におけるナノ構造を推定

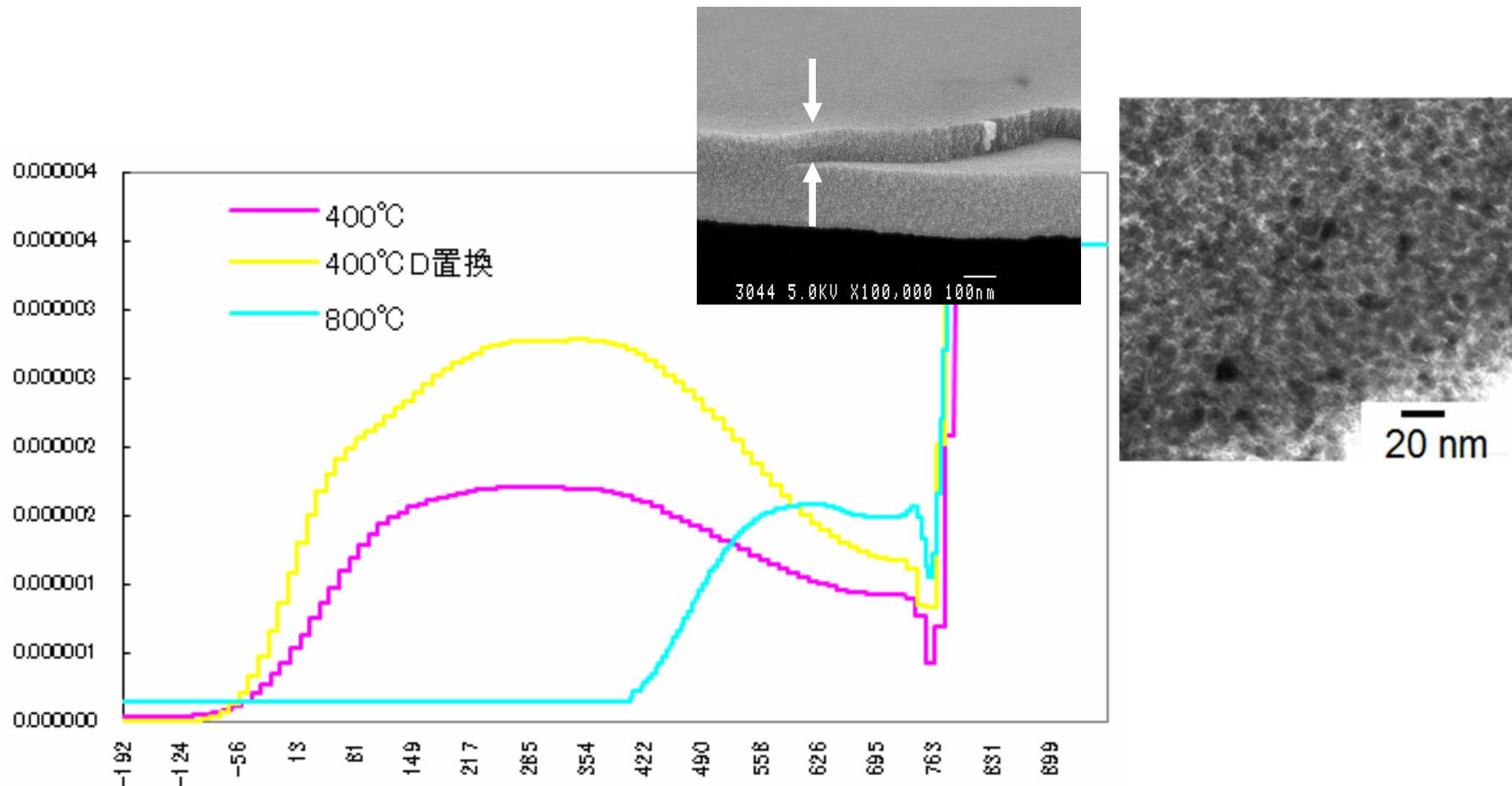


中性子反射率によるナノシートの構造解析

石英基板に転写した、TiO₂ナノシートをJRR-3のSUIREN(平成22年度トライアルユース)により中性子反射率を測定し膜の構造解析を行った。また重水に漬け込むことで重水置換を行ったサンプルと比較し、膜構成粒子表面の吸着水が膜中のどの部分に付着しているのを評価した。

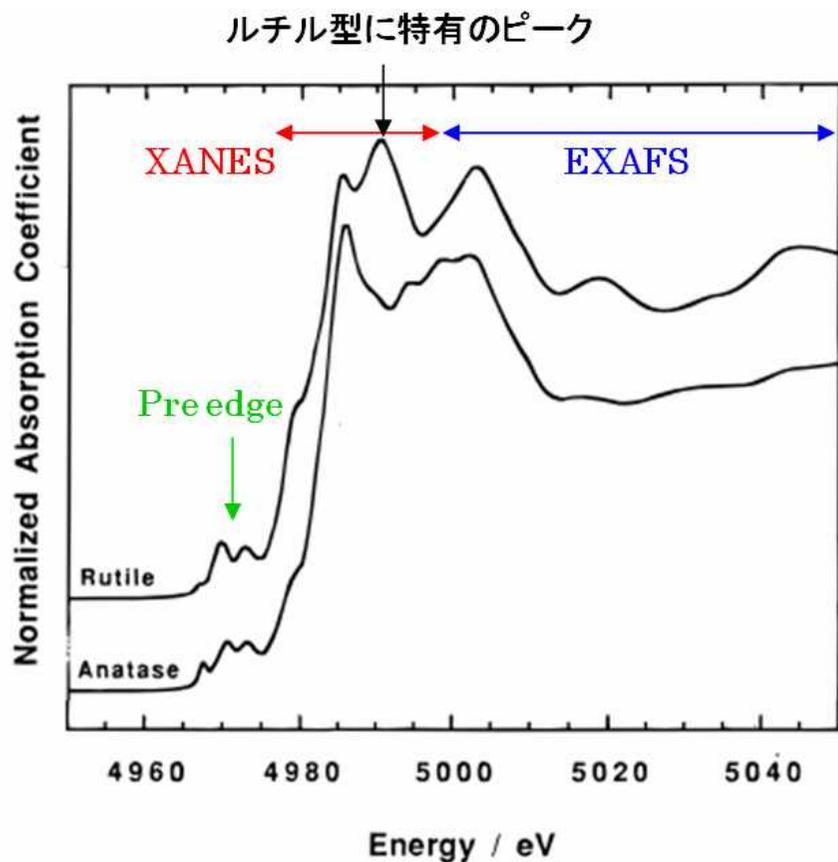


400 処理膜は膜全体にポアが広がり、水は膜の内部まで浸透している。 TEMの結果と一致

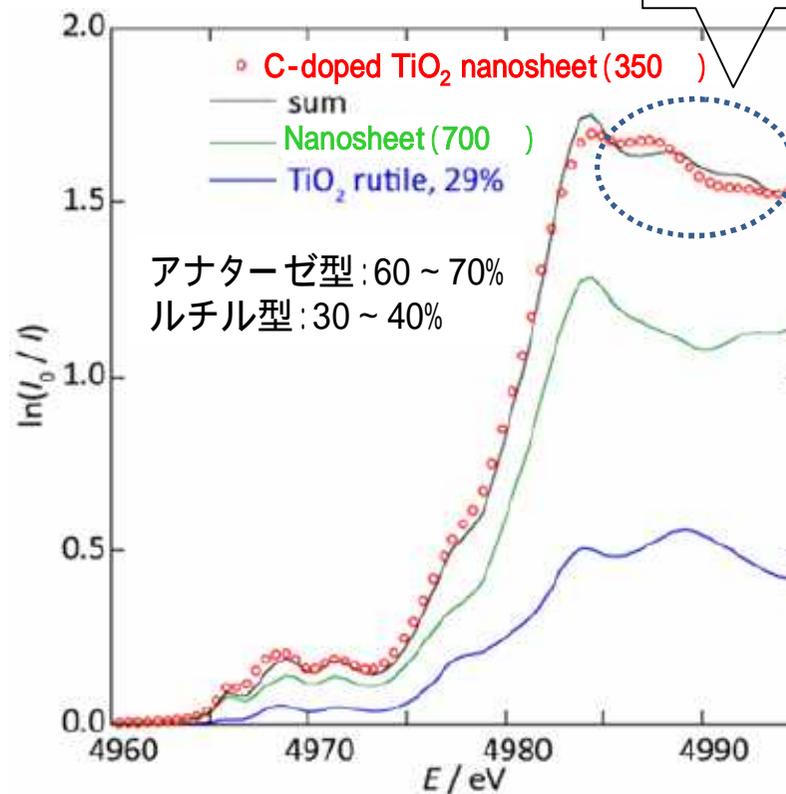


XAFS測定による構造解析

Ti原子の周囲の局所構造の解析(平成22年度PF産業利用促進トライアルユース)



100%アナターゼ型とルチル型のTiO₂のXAFSスペクトル



C-doped TiO₂ nanosheetのパターンフィッティング結果

(2) 中性子回折による結晶構造解析

光触媒の種類と活性(:高、 :標準、 :低、 × :活性ほとんどなし)の関係

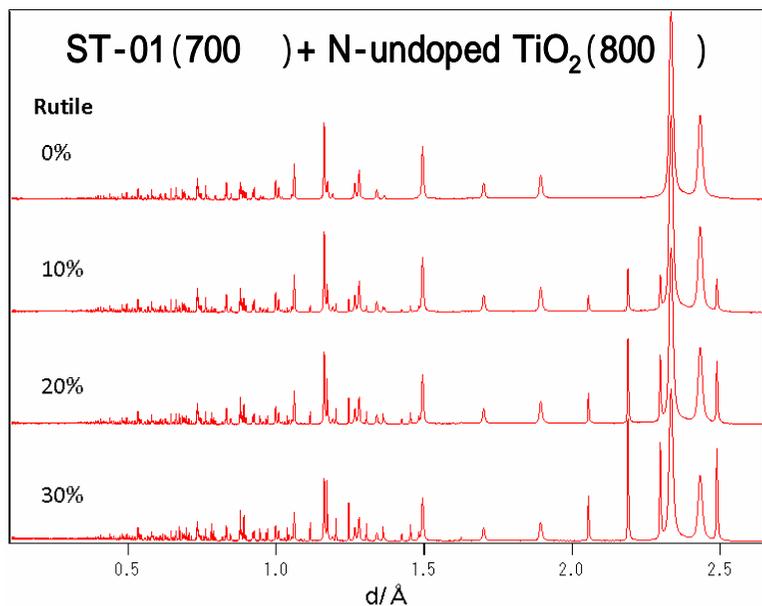
試料種類	C/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *	N/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *	近紫外光活性	可視光活性	備考
P-25	1140	30	(水中) (気相)	×	水中で最高活性
ST-01	-	-	(気相) (水中)	×	気相で最高活性
TiO ₂ nanosheet	2500 (500)	19 (500)		×	水中でP-25に近い活性
TiO ₂ sphere	520 (600)	-		×	流動層化で高活性
N-doped P-25	-	-			NH ₃ 処理
N-doped ST-01	-	-			NH ₃ 処理
C-doped TiO ₂ nanosheet	6005 (350)	-	×	×	前駆体を350 で焼成してCを残存させた後Ar中で焼成
N-doped TiO ₂ nanosheet	2940 (500) 2280 (600)	1900 (500)			NH ₃ 処理
N-doped TiO ₂ sphere	710 (500)	150 (500)			NH ₃ 処理
N-doped TiO ₂ fiber	1990 (500)	3100 (500)			NH ₃ 処理
N,C-doped TiO ₂ nanosheet	-	-	×	×	NH ₃ 処理

光触媒試料は必要に応じて熱処理温度を変えて作製した。

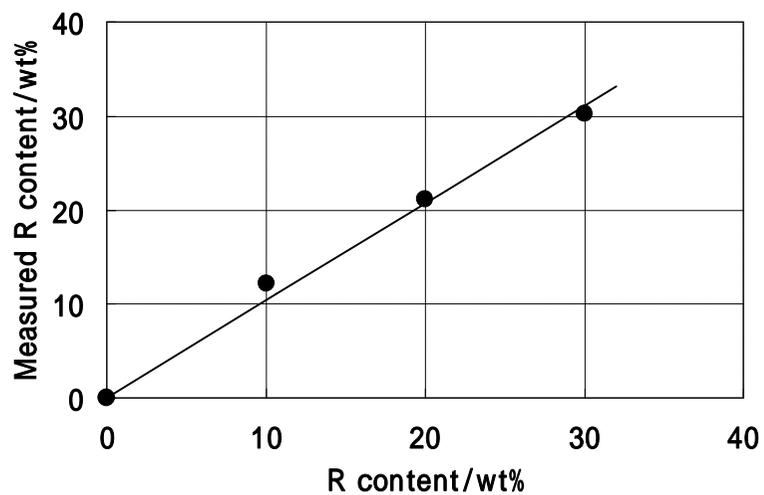
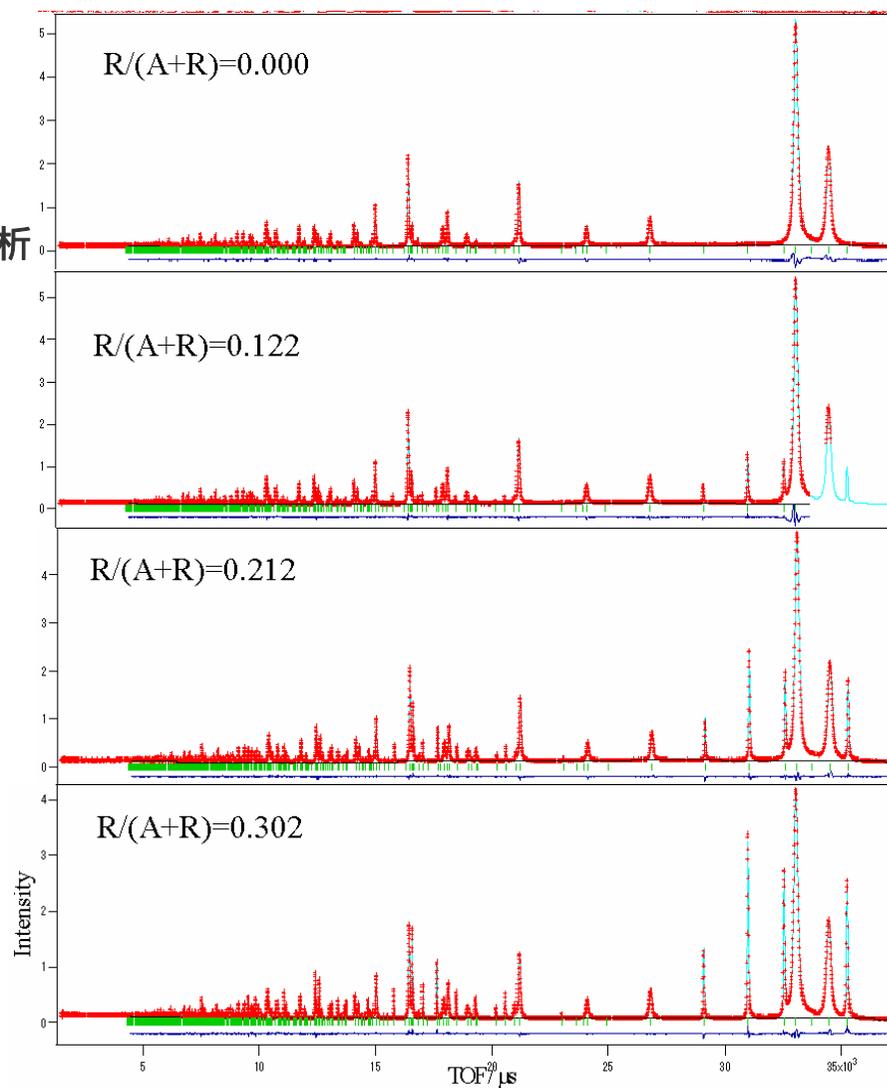
* C、Nの分析値は、()内に示した温度で熱処理した試料についての値。

(a) 光触媒活性とルチル相

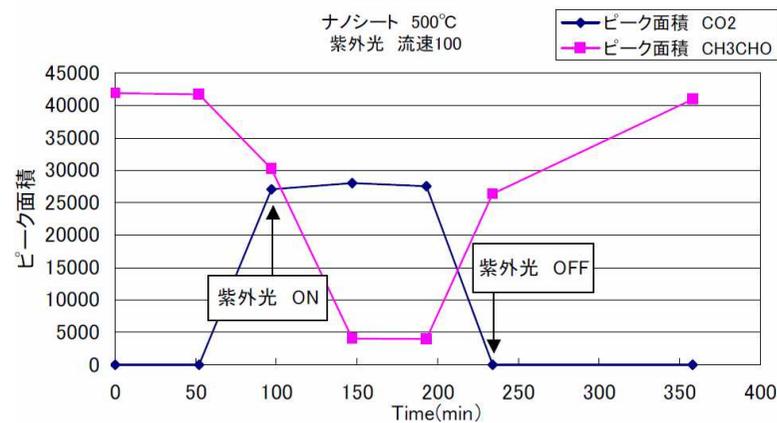
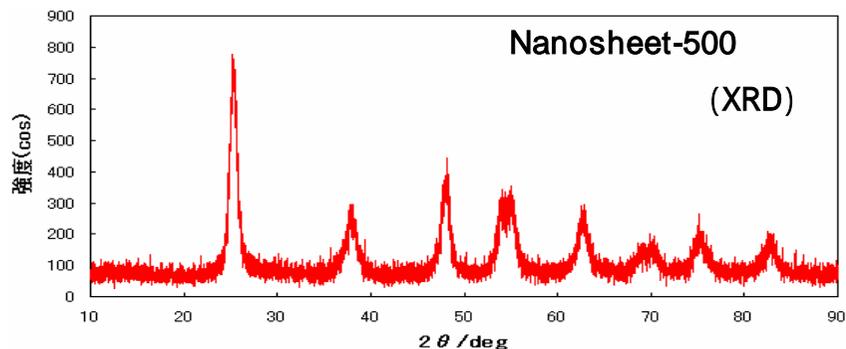
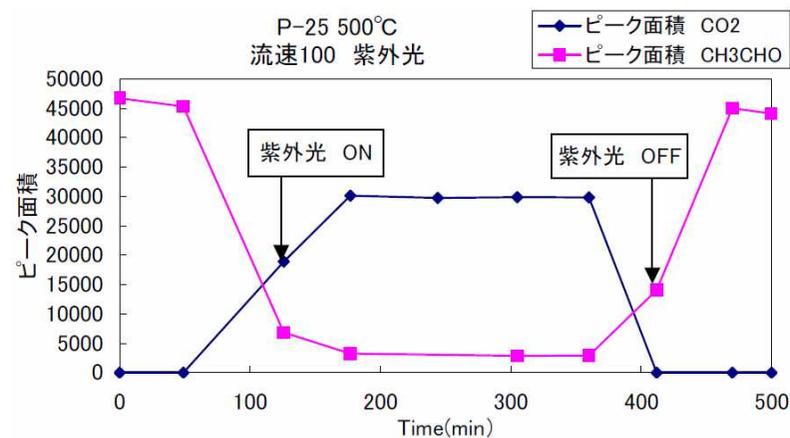
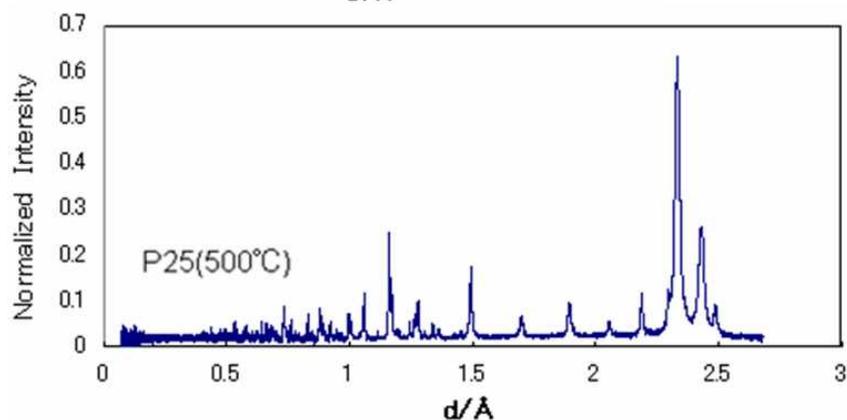
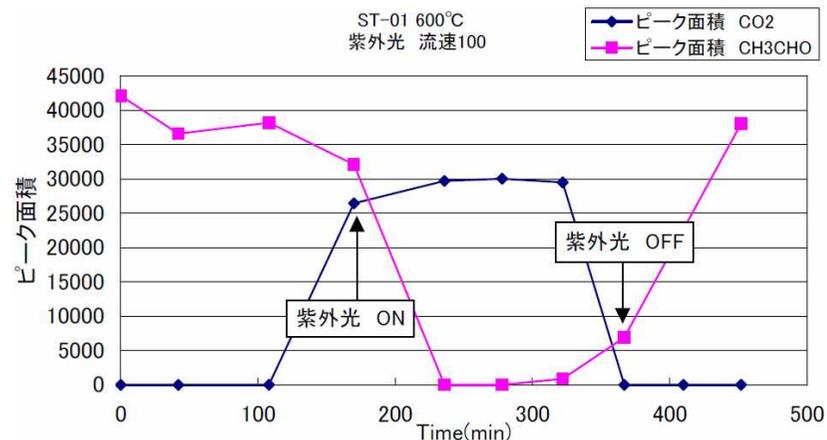
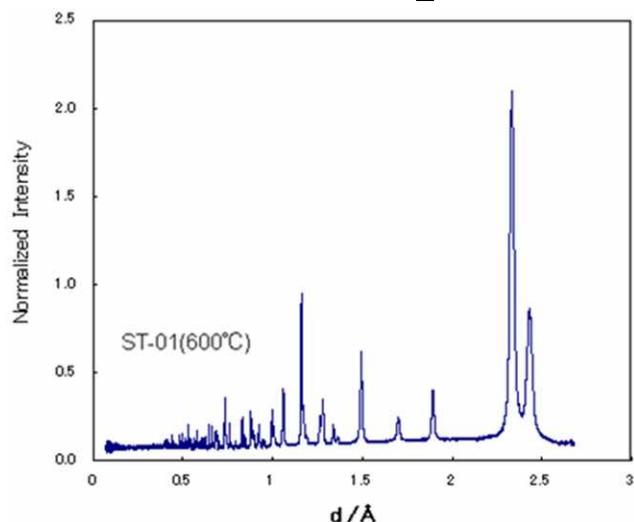
ルチル層の割合の定量

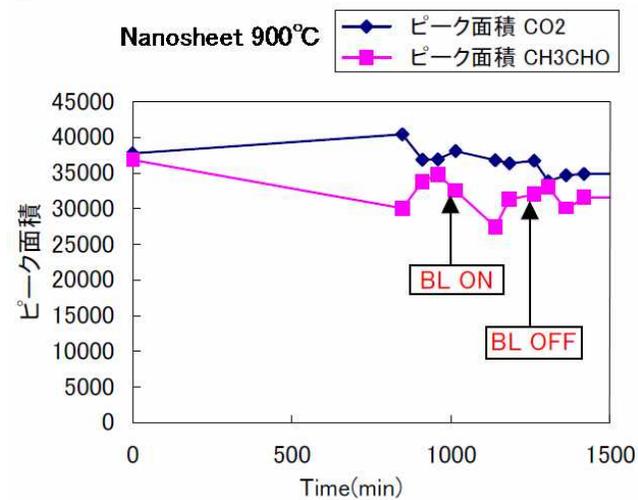
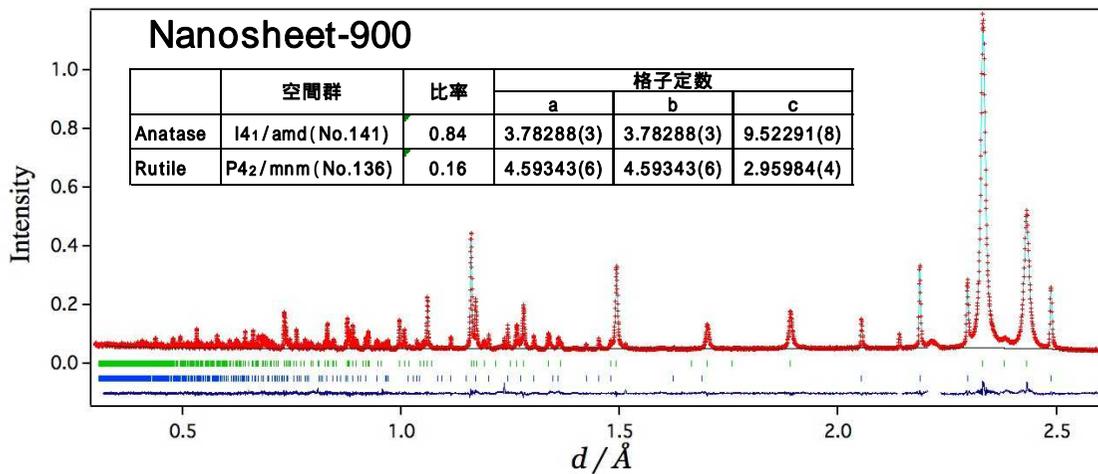
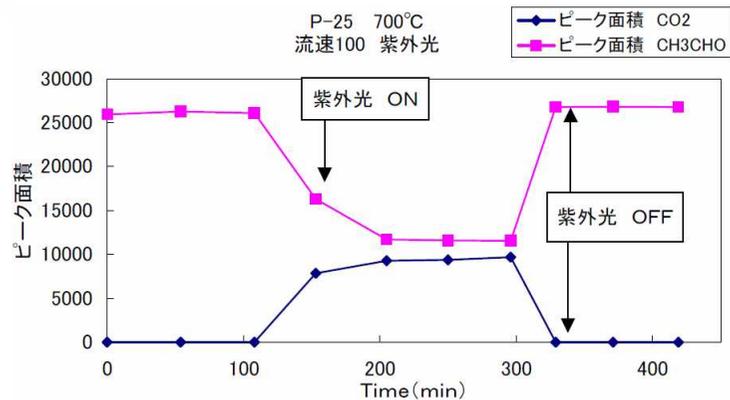
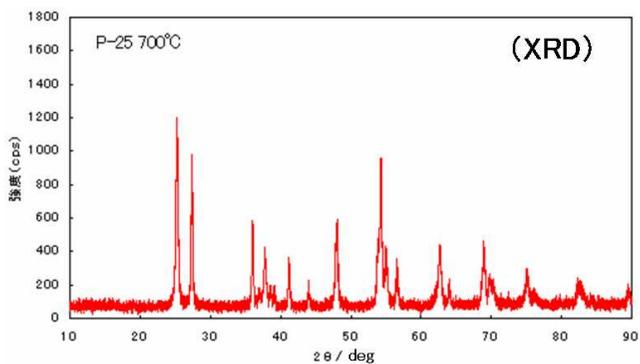
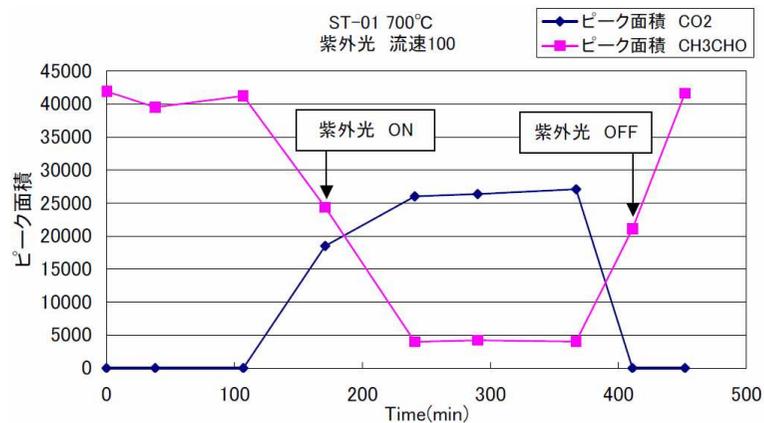
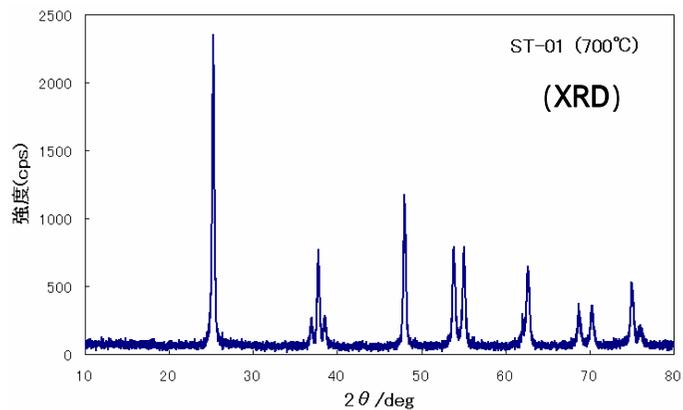


Rietveld解析



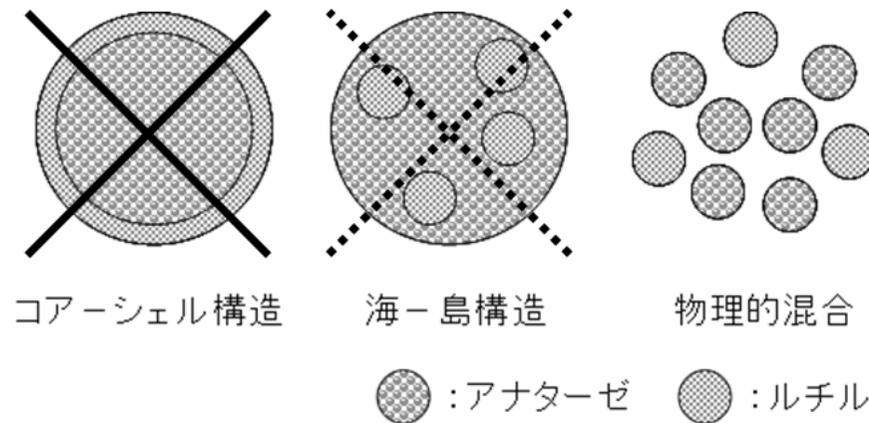
P-25、ST-01、TiO₂ nanosheet 中のルチル相と活性の関係





活性を決めるルチル相の役割？

- ・ アナターゼ結晶相の結晶子サイズは小さい方がよい。
微結晶化による界面の増大。
- ・ アナターゼとルチル相の相互作用の形跡はない。 ルチル相は必要ない。
- ・ 中性子回折が示唆する表面構造(水分吸着性)の差は、化合物に対する吸着特性の差や環境の異なる反応場と密接に関連していると推量される。

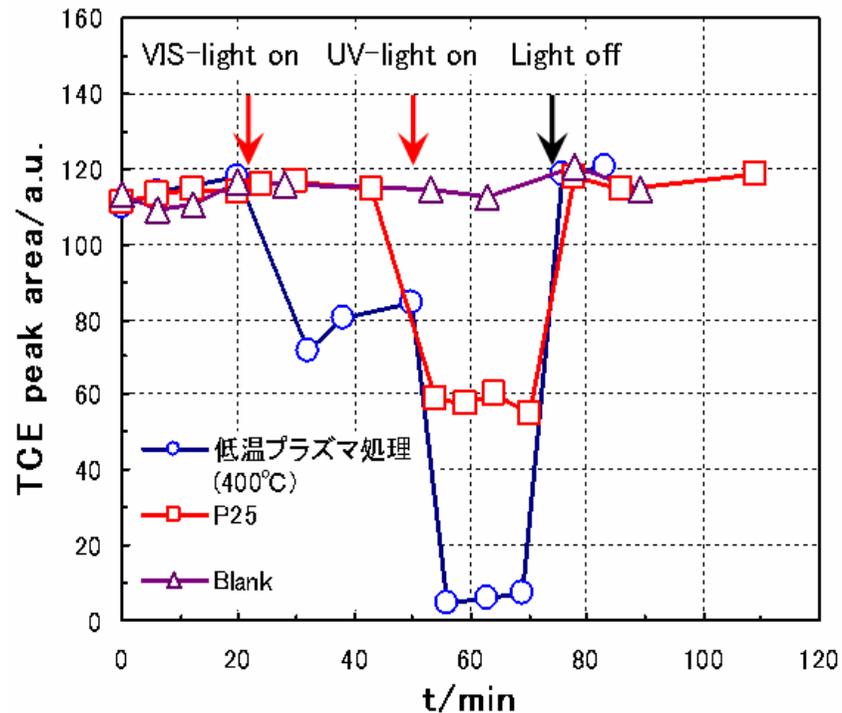


P-25に対して推定される結晶構造

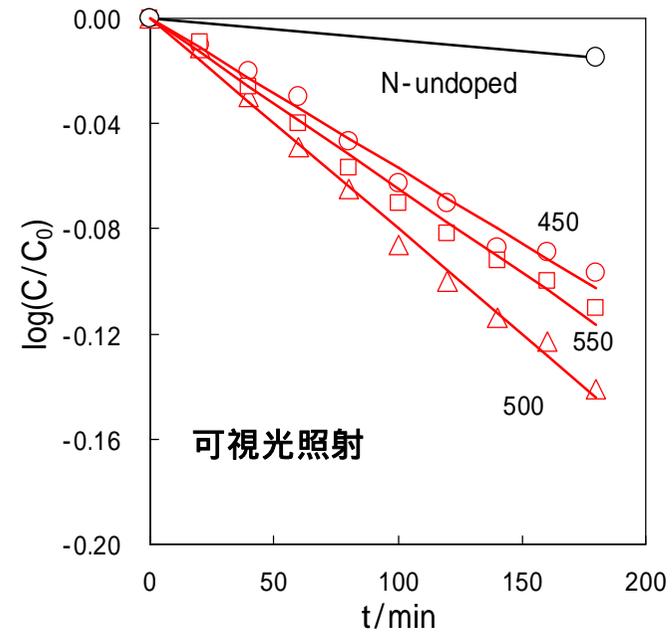
(b) Nドーピングと光触媒活性の関係説明

可視光応答型光触媒の可視光応答性とは？

低温水素プラズマ処理した TiO_2 繊維によるトリクロロエチレンガスの分解除去

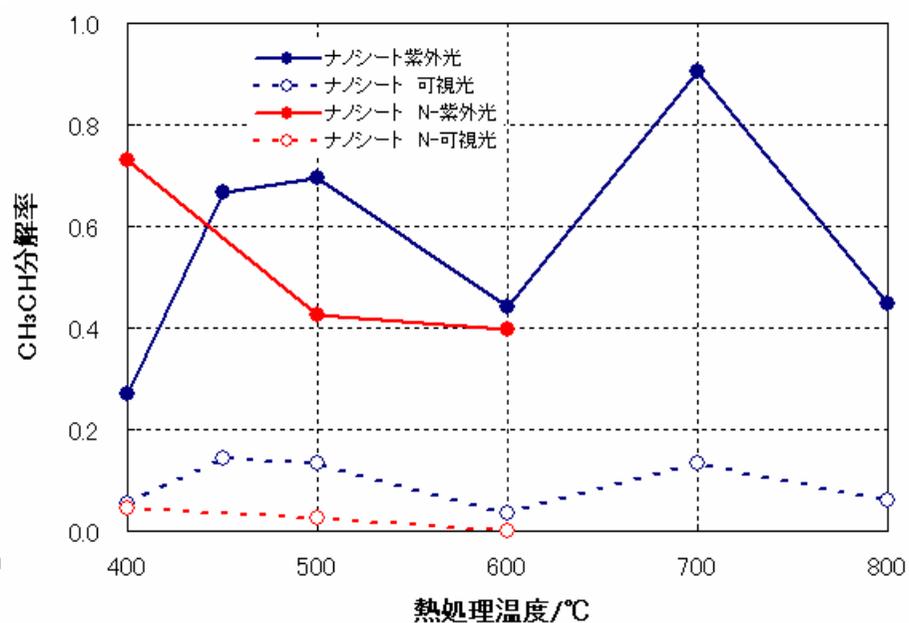
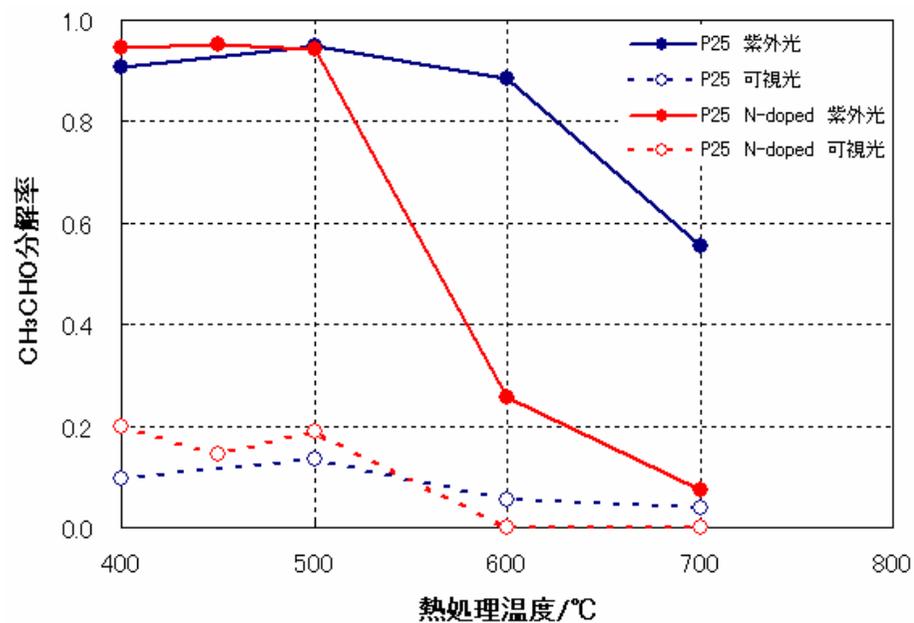
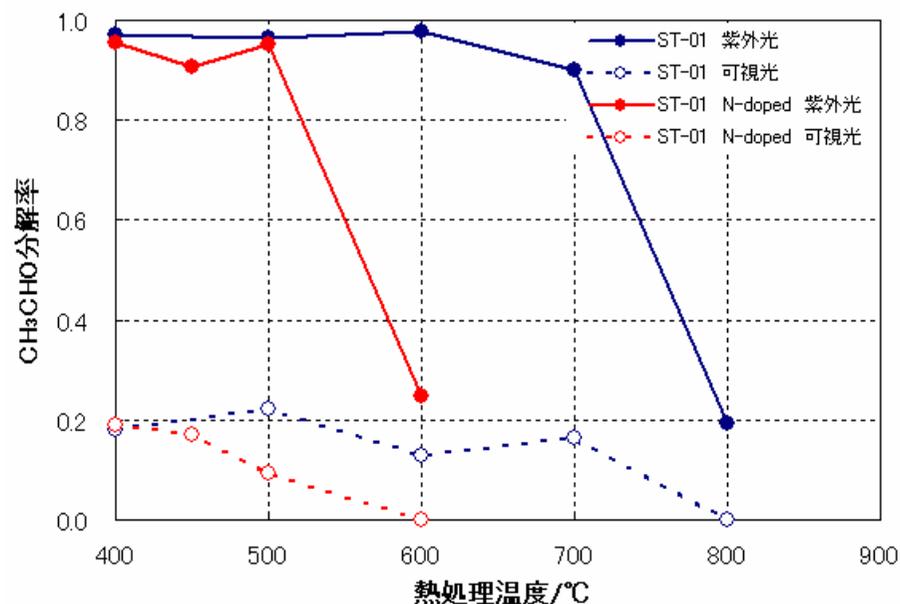


NH_3 ガス中での熱処理温度の異なる N-doped TiO_2 球状多孔質体によるペンタクロロフェノールの分解除去



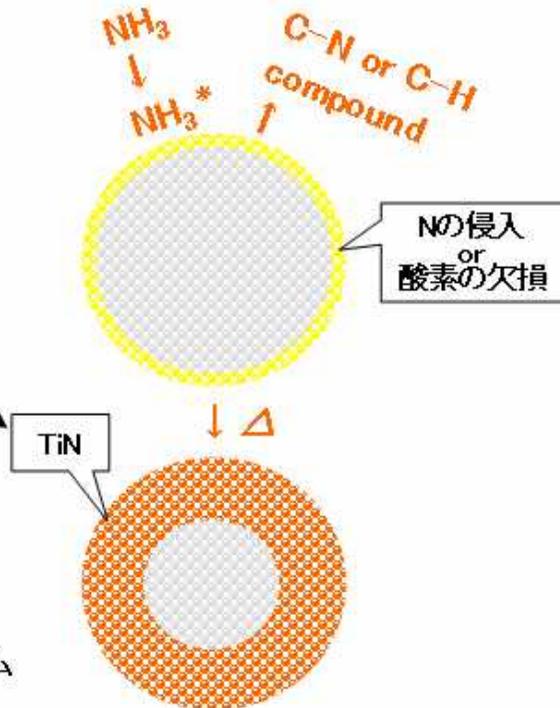
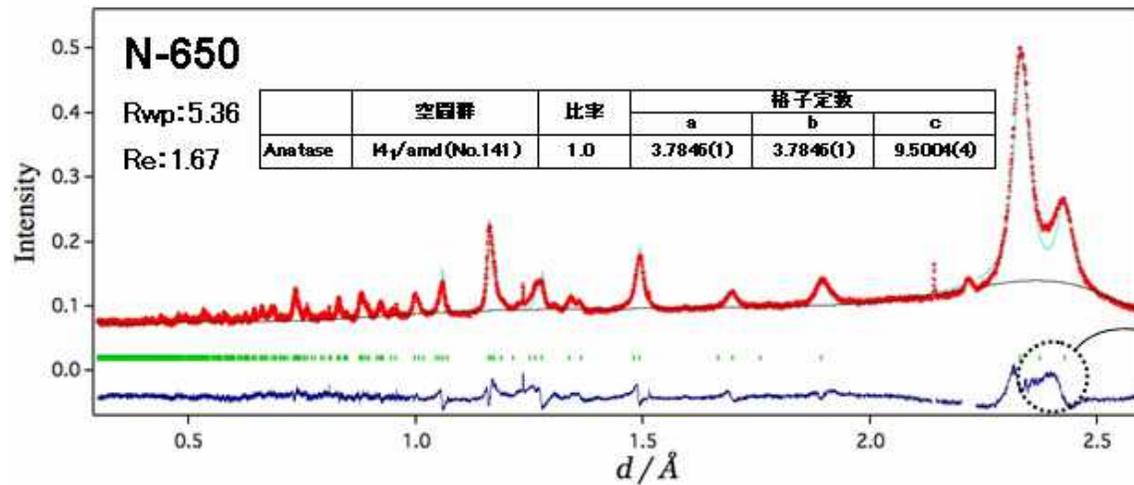
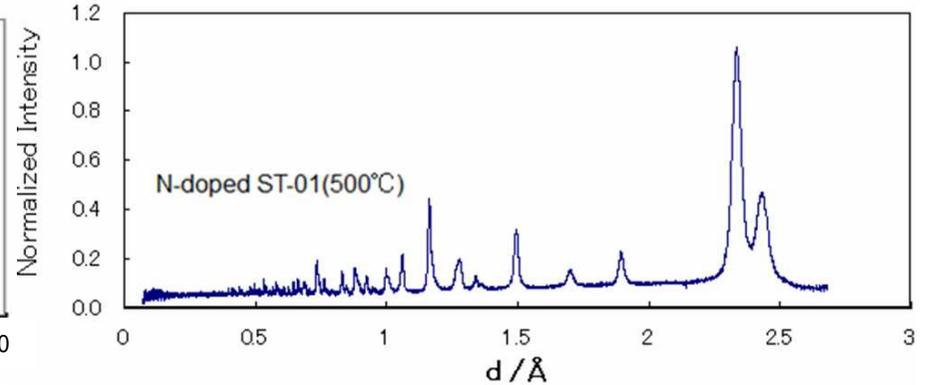
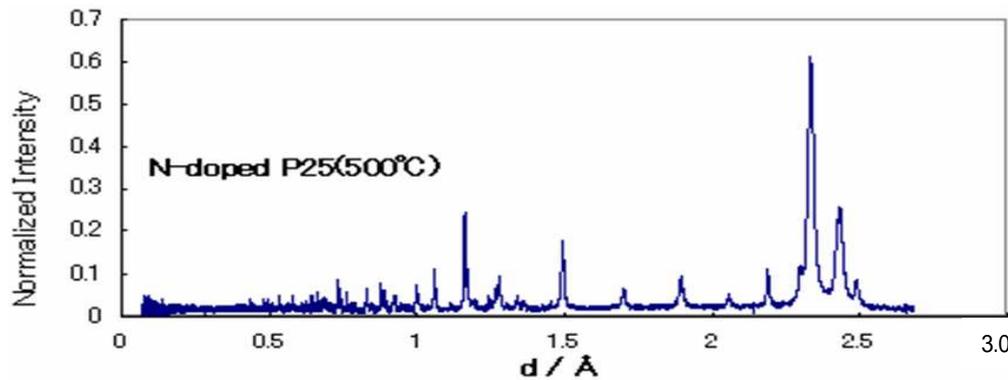
NH₃ガス中での熱処理によるNドーピング

NH₃ガス中での熱処理によりNをドーピングしたP25、ST-01、TiO₂ナノシートの、熱処理温度と近紫外光、可視光照射による触媒活性の関係



(c) N、Cドープと光触媒活性の関係説明

TiO₂結晶粒の外部からNを導入する場合(NH₃ガス)

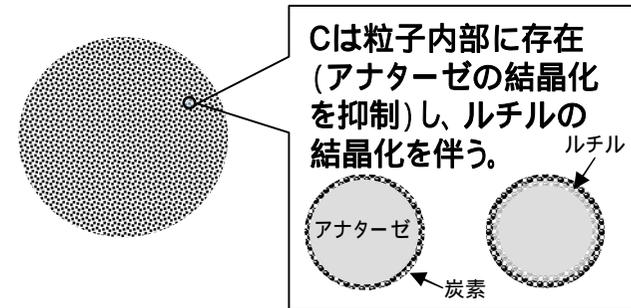
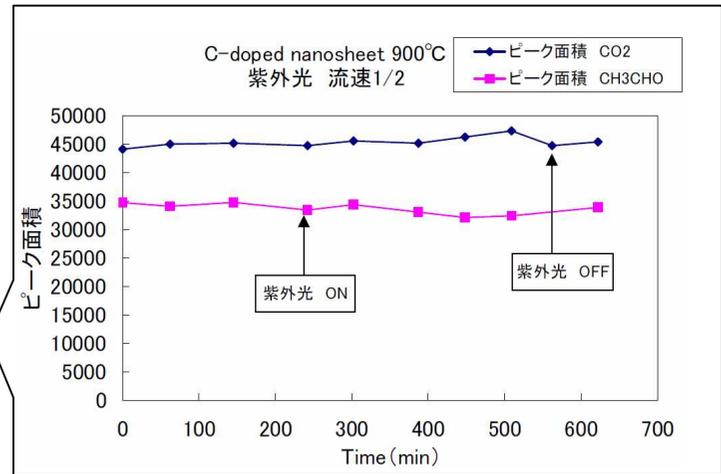
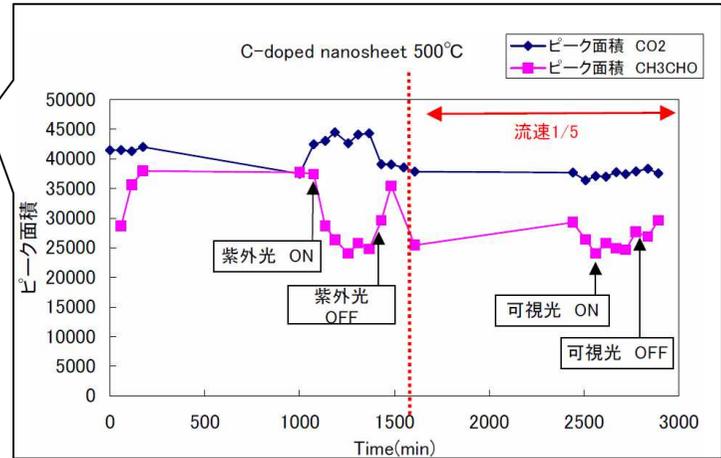
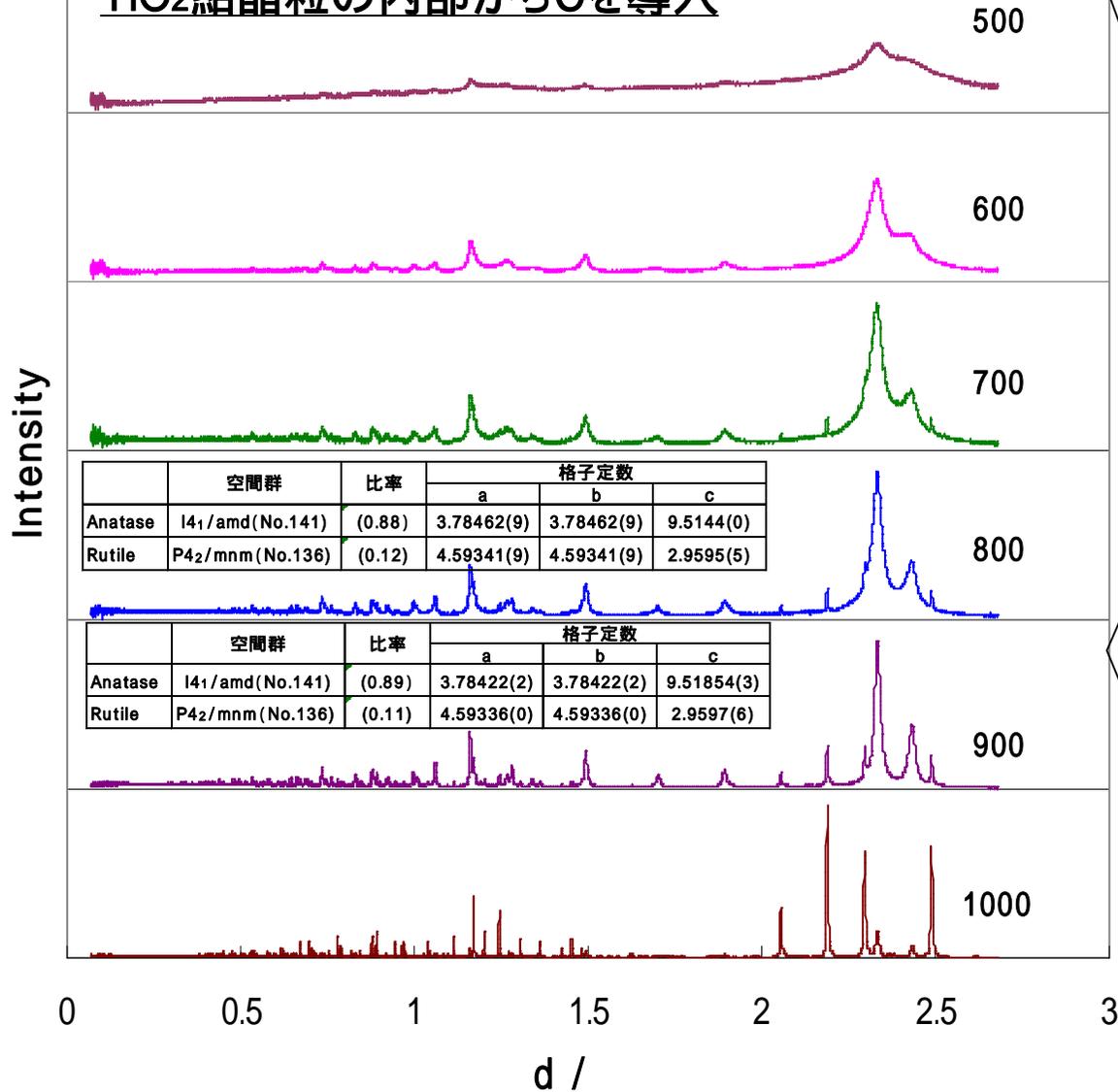


Nドープの推定メカニズム

(c) N、Cドープと光触媒活性の関係説明

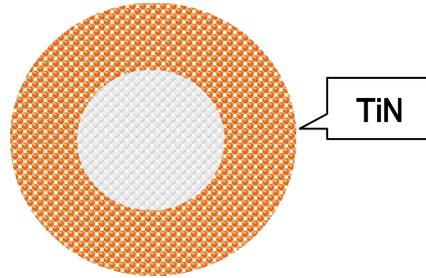
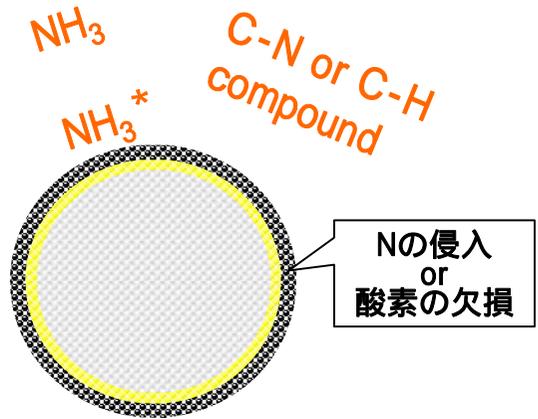
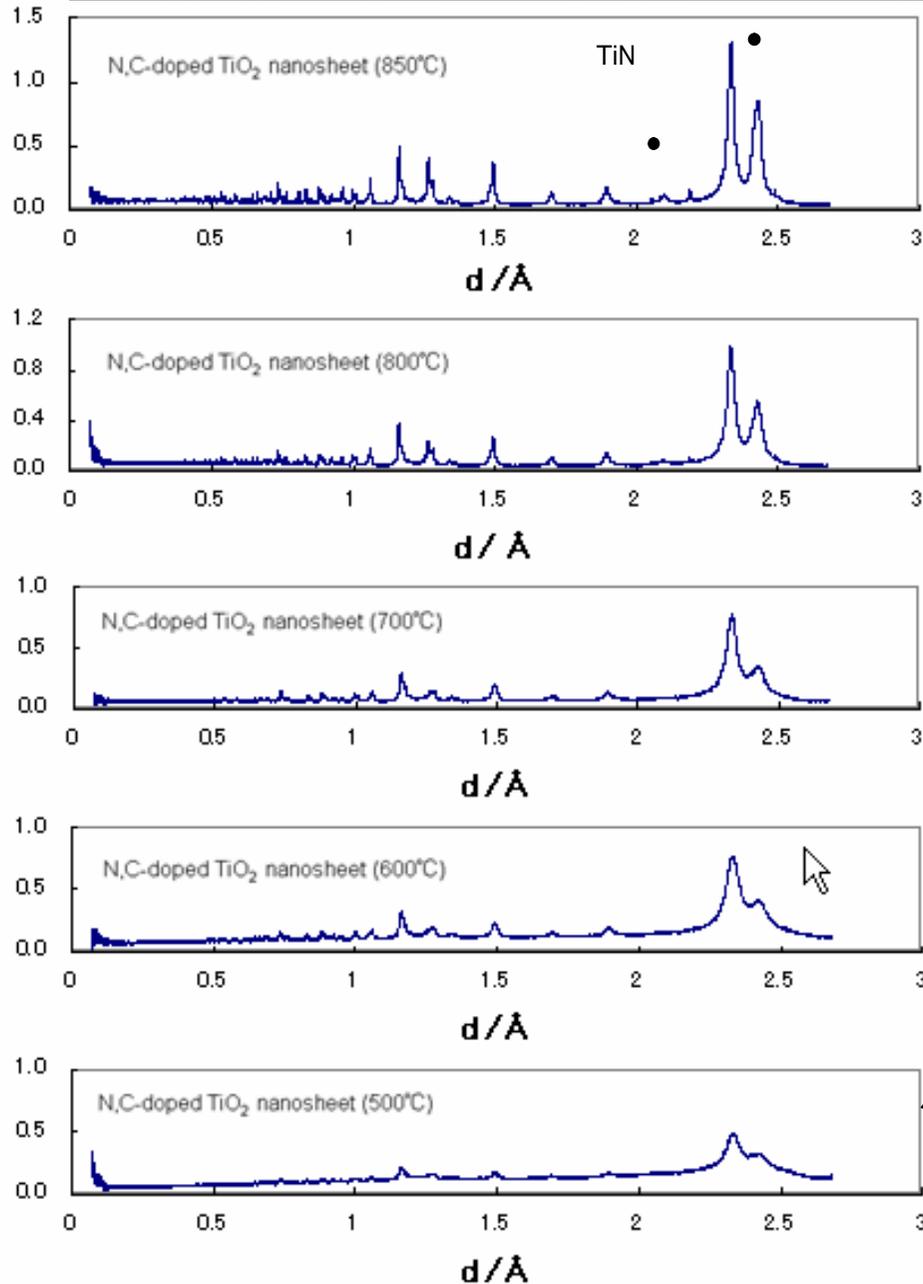
CドープTiO₂の光触媒活性

TiO₂結晶粒の内部からCを導入

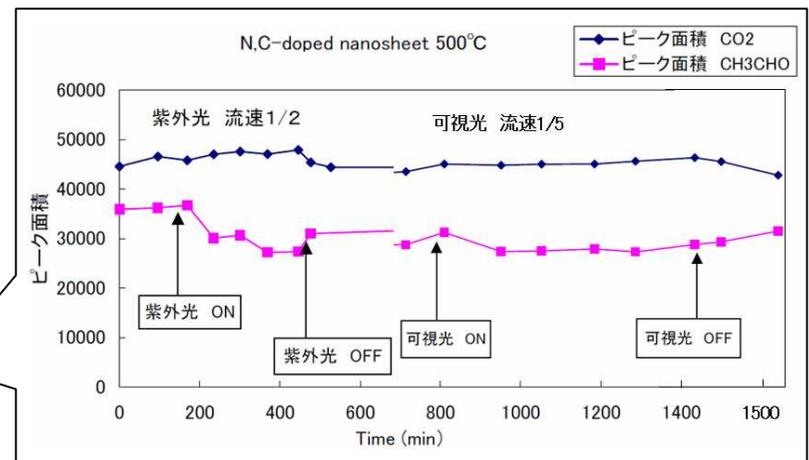


N、CドープTiO₂のナノシート光触媒活性

TiO₂結晶粒の内部からC、外部からNを導入

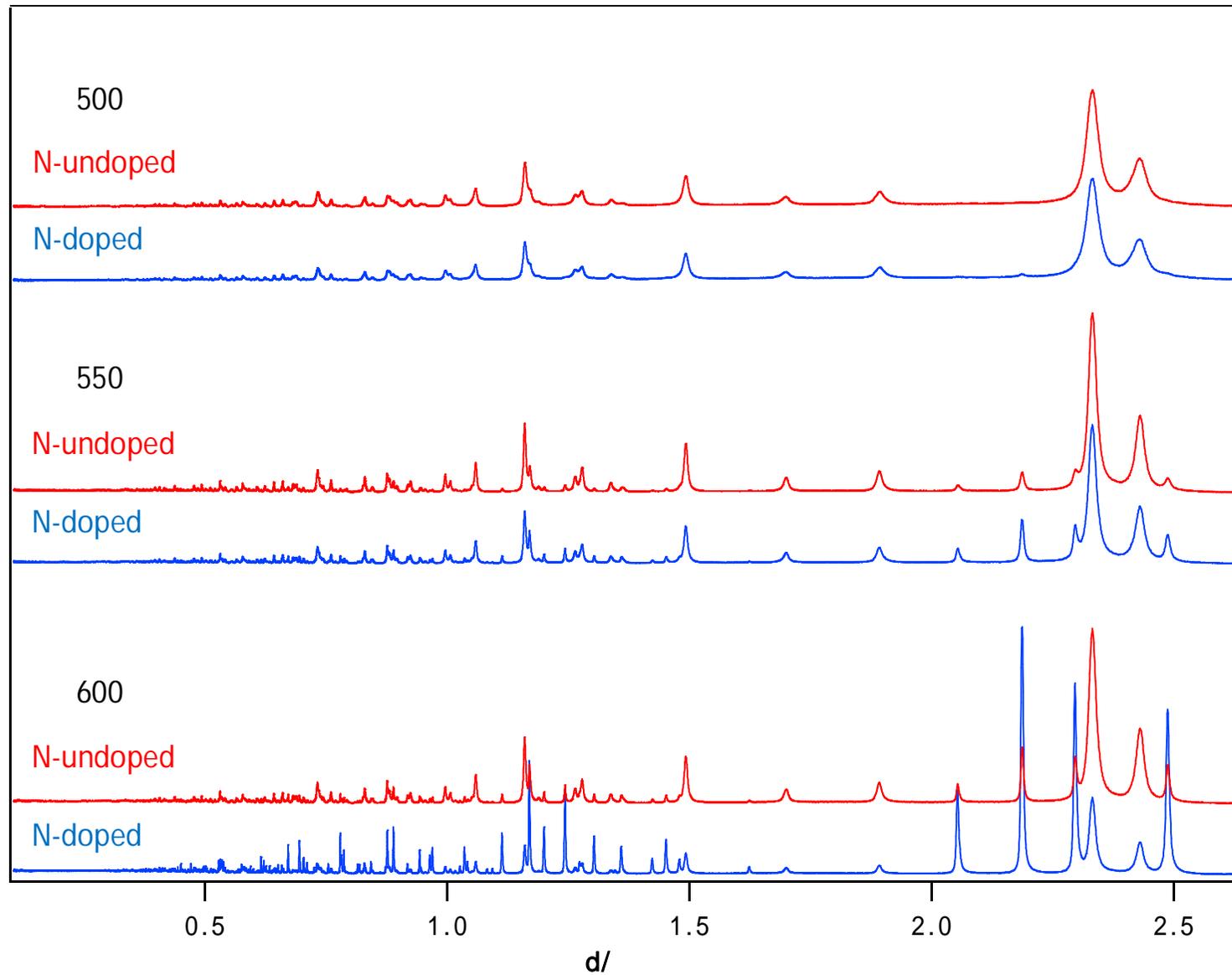


Nドープの推定メカニズム



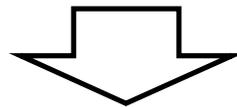
TiO₂結晶粒の内部からNを導入する場合

TiO₂結晶粒の内部からのNの導入は、ルチル相の結晶化を促進する。



まとめ

- ・ TiO_2 光触媒へのN-ドーブあるいはCを残存させると、 TiO_2 の結晶成長を抑制する。
- ・ Cは結晶粒の表面(及び内部)に均一に存在すると推定され、活性を低下させる。 **活性表面の消失**
- ・ C含有量の高い TiO_2 光触媒へのN-ドーブは活性をさらに低下させると共に、可視光 応答性はまったく発現しない。
活性表面の消失の加速
- ・ Nドーピングのメカニズムは TiO_2 光触媒中にわずかに残存するCとの相互作用？



低温水素プラズマ処理、 NH_3 ガス中での熱処理中に生成する酸素欠損サイト(還元サイト)とNドーブを協奏させることにより高活性化が実現できるのではないか。

謝 辞

本研究の中性子回折は、茨城県トライアルユース制度を利用し、茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) で、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、ならびに茨城大学、日本原子力研究開発機構の協力のもと実施されました。

また、JRR-3のSANS-JおよびSUIRENを利用する中性子小角散乱、表面反射率は、文部科学省の平成22年度中性子利用技術移転推進プログラムのトライアルユース制度を利用し、(財)放射線利用振興協会、日本原子力研究開発機構の協力のもと実施されました。特に、中性子小角散乱については、日本原子力研究開発機構の山口 大輔 博士の解析結果を引用させていただきました。

さらに、文部科学省の先端研究施設共用促進事業でのトライアルユース制度「フォトンファクトリーの産業利用」では、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 の協力のもと、XAFSの測定が実施されました。

関係各位に、この場をお借りして感謝申し上げます。