

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2010年3月25日
課題番号 Project No. 2009BM0008 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 2010年1月25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. TiO ₂ 系光触媒 ① P-25(現在、水中で最も高い活性を示す比較用TiO ₂ 粉末。150°C熱処理により脱水して用いる。) ② ST-01(現在、気相で最も高い活性を示す比較用TiO ₂ 粉末。) ③ TiO ₂ ナノシート(アナターゼ相が維持される限界温度(800°C、900°C)で処理した高結晶化度TiO ₂ 。) ④ ND-プTiO ₂ ナノシート(可視光活性。TiN相が現れる前の限界温度(650°C、750°C)で処理した高N含有TiO ₂ 。) ⑤ TiO ₂ 球状多孔質体(流動層で用いる実用的TiO ₂ 。TiO ₂ ナノシートとの比較) 以上、5種類7試料。

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、TiO ₂ 系光触媒の中性子回折を行った。ビーム出力は前回の5倍の100kWであったので、各試料の測定時間はそれぞれ約2時間とした。得られた回折データについてRietveld解析等を行ない、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、光触媒活性と構造の関係を推定した。 2. 結果 図1に、用いた試料のXRDを示す。これらの結果から、P-25はアナターゼとルチルが混合(メーカーカタログ値はアナターゼ:ルチル=0.8:0.2)しており、ST-01は、最も結晶性が悪いことや小さな結晶子サイズが存在することが分かる。他の試料は、これらの中間的な回折パターンを示した。 図2に、装置グループから提供された代表的な4試料の回折結果を示す。 平成20年度の課題番号2008G0011で得られたP-25の測定で観測された高いバックグラウンドは今回は観測されなかった。これは、P-25中の吸着水あるいは水酸基の存在に起因する可能性があるとして指摘された前回の結果を支持するもので、試料中の吸着水あるいは水酸基の量は、中性子回折のバックグラウンドに影響

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

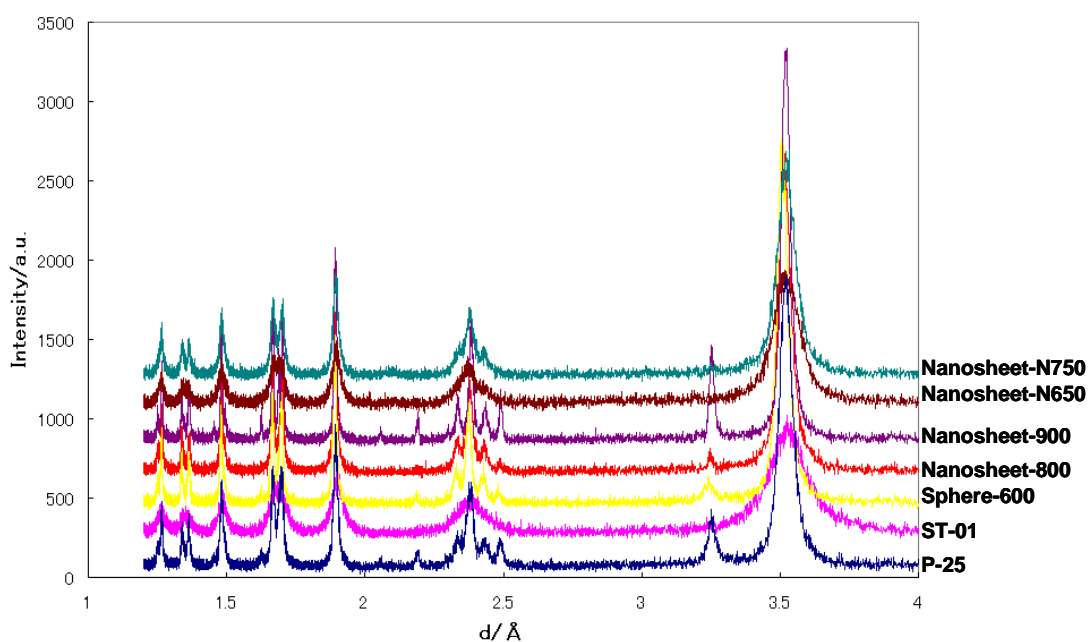


図1 各試料のXRD

を与え、また、逆に、試料の表面状態の情報を与えることが明らかになった。すなわち、ST-01は、その比表面積がP-25の6倍程度あるといわれており、今回の試料が熱処理による乾燥処理を行っていないために表面状態が吸着水あるいは水酸基により強く影響されていることが示唆される。

図3に、各試料について得られた回折パターンのリートベルト解析試行結果を示す。

P-25はアナターゼとルチルが混合していることは解析結果から明らかである。上述したように、メーカーのカタログ値は、アナターゼ相とルチル相が0.8:0.2であるが、リートベルト解析の結果から、0.84:0.16が得られた。

Rwpの値はフィッティングが満足いくレベルであることを示しており、今回の解析で、アナターゼ相とルチル相の割合を初めて確認できたといつてよい。

$d = 2.33 \text{ \AA}$ 付近の回折線の半値幅の相対値は P-25、ST-01、Nanosheet-800、Nanosheet-900、N-650、N-750、TiO₂ sphere でそれぞれ 1.00、3.47、0.75、0.51、2.20、1.24、0.78 であった。

ST-01では、結晶子サイズの違いに起因する表面構造(水分吸着性)に差があることが確認できた。すなわち、ST-01は、その比表面積がおよそ $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、P-25の $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の6倍程度あるといわれている。バックグラウンドの高さ及びd依存性は、非晶質成分の割合がP-25と比較してはるかに多いことを示しており、ST-01の広い表面に吸着水あるいは水酸基が存在していることを示唆している。また、大きなピーク半値

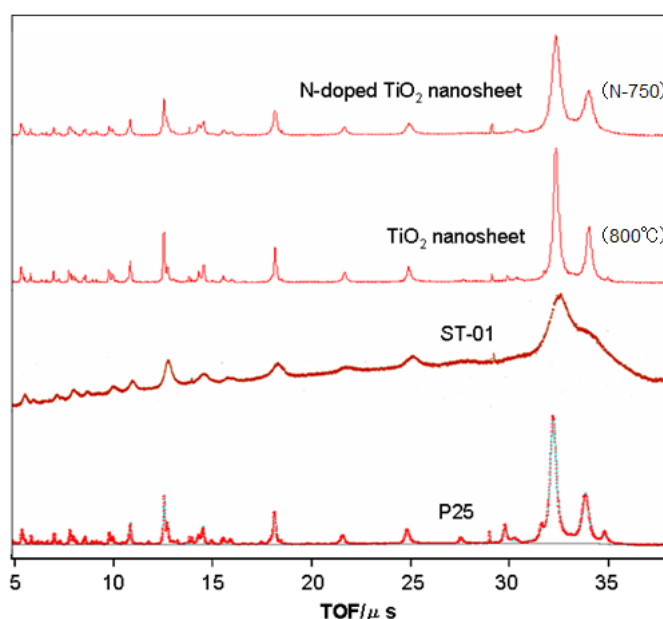
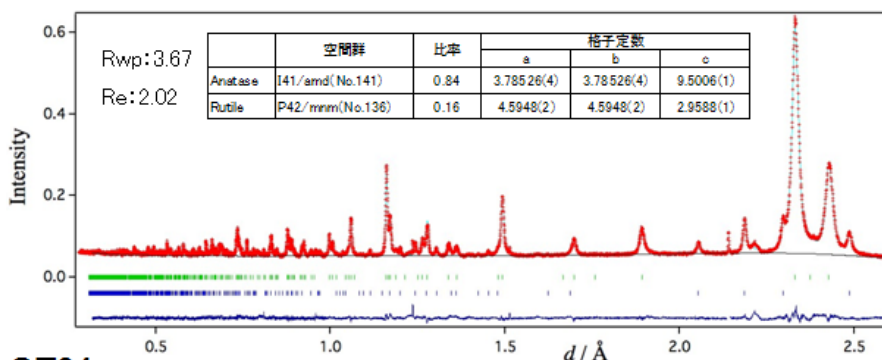


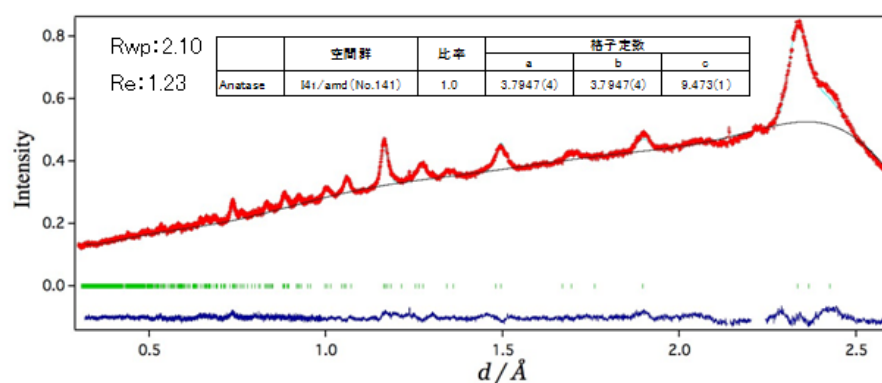
図2 4種類のTiO₂光触媒の中性子回折の比較

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

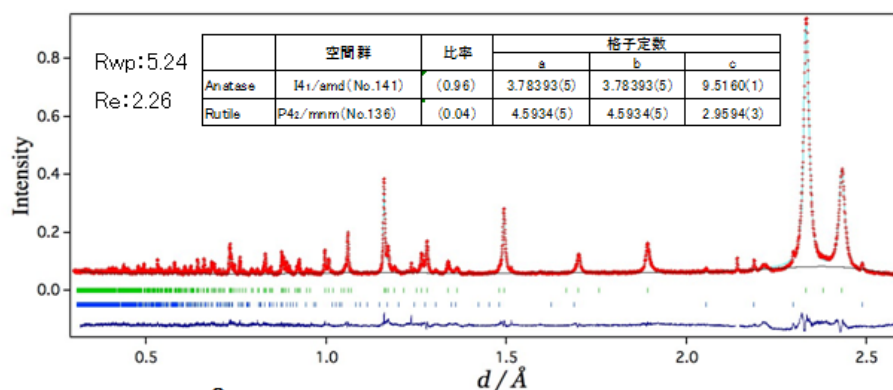
P-25



ST01



Nanosheet-800°C



Nanosheet-900°C

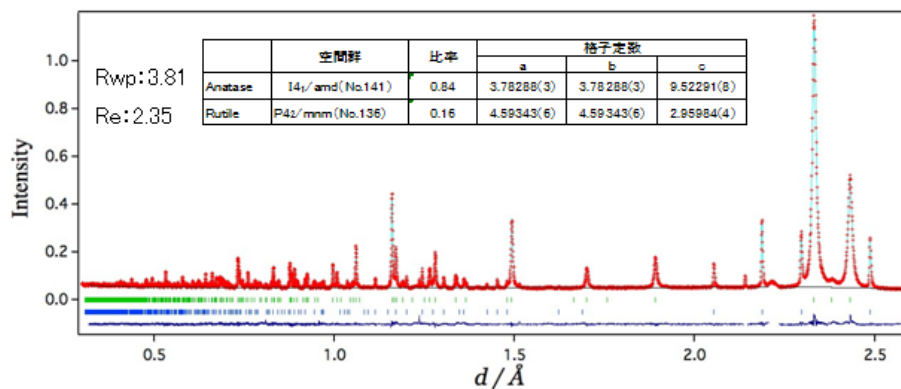
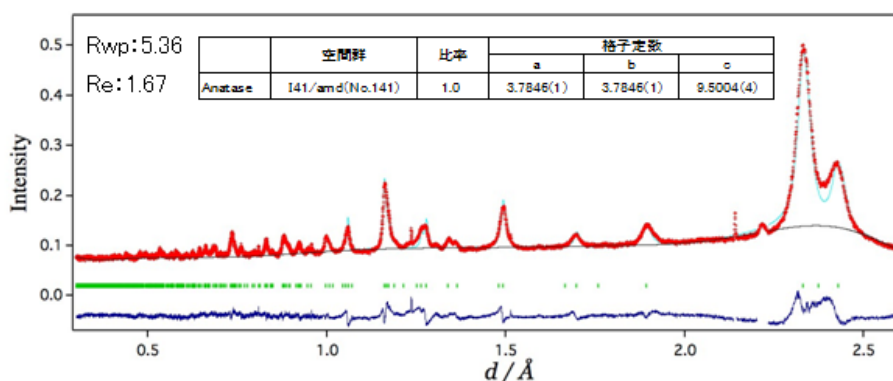


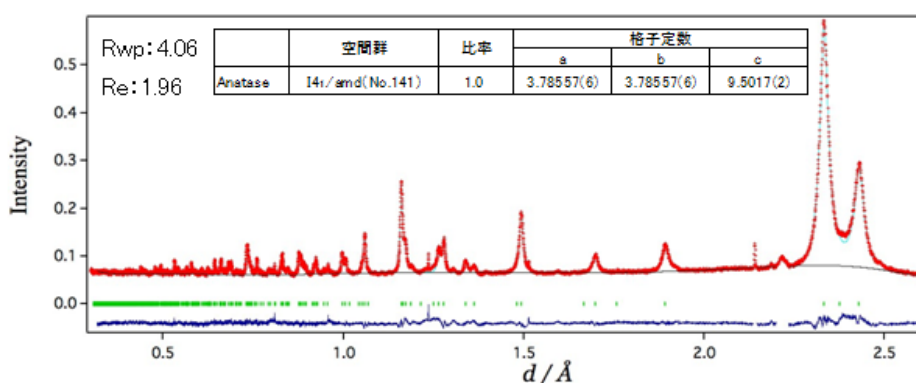
図3 各試料の中性子回折のリートベルト解析

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

N-650 (N-doped at 650°C)



N-750 (N-doped at 750°C)



TiO₂ Sphere

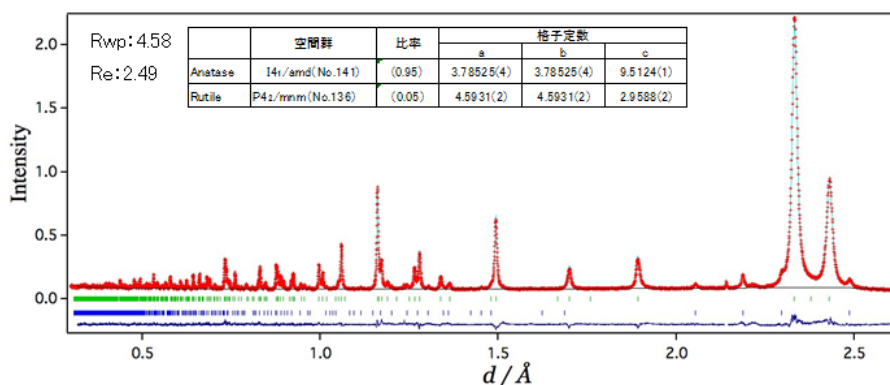


図3 各試料の中性子回折のリートベルト解析(続き)

幅は、ST-01 の結晶子サイズが P-25 の 20~30nm に対して 10nm 以下であることと良く対応している。

また、TiO₂ ナノシートは P-25 に近い活性を示す点で極めて興味深い、800°C 処理試料はアナターゼ相のピーク半値幅が P-25 に比べて小さく、結晶化度が P-25 より高いにもかかわらずルチル相の割合が小さく、光触媒として高活性であることが期待される。N をドーブした TiO₂ ナノシート (N-650、N-750) については、結晶相はアナターゼ相 100% であると仮定して良いフィッティングが得られたが、750°C でドーブしたものはルチル相の痕跡が観測されている。これは N ドープが結晶成長を抑制しているように見えるにもかかわらず、N をドーブしていない場合より低温でルチル相が出現していることを示していることになり、極めて興味深い、N の存在

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

状態やその影響などについては今後の測定結果も参考にしながらさらに詳細な解析を行う予定である

TiO₂球状多孔質体は、アナターゼのピーク半値幅が二番目に小さく、アナターゼ相がほとんどを占めている試料のなかでは、最もアナターゼの結晶性が高い。現在、光触媒流動層を形成させる高効率の光触媒として期待されており、今後、さらに精査する予定である。

3. まとめ

今回の測定では、アナターゼ相とルチル相の割合を定量するために Rietveld 解析が有効であることが確認できた。また、結晶子サイズの違いに起因する異なる表面構造が中性子回折で評価できそうであることも確認できた。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。

一方、NドーパTiO₂ナノシートにおける結晶構造の変化は十分検出できなかった。しかしながら、Nがアナターゼ相の結晶化を抑制しているにもかかわらず低温でルチル相が出現すること、表1に示すように、格子定数に何らかの変化が現れている可能性があることがわかり、今後は、さらに精密に温度とN量およびC量を制御した試料で、系統的に、中性子回折を行い、さまざまな分析手法を相補的に用いながら、TiO₂光触媒の構造の決定を行う予定である。

測定予定試料は、

- ① P-25
 - ② ST-01
 - ③ TiO₂ナノシート(光触媒機能を定量化した 500°Cから 1000°Cまで熱処理した 6 種類)
 - ③ NドーパTiO₂ナノシート(可視光活性とN量の関係を定量化した 500°Cから 1000°Cまで熱処理した 6 種類)
 - ④ PドーパTiO₂粉末(Pのドーパ量が 0~15mol%の 4 種類)
 - ⑤ TiO₂球状多孔質体(Nドーパと無ドーパの 2 種類)
 - ⑥ 残留炭素を有するTiO₂ナノシート(光触媒機能を定量化した 500°Cから 1000°Cまで熱処理した 6 種類)
- とし、これらの試料についての測定を行うことにより、高活性光触媒開発のための結晶構造のデータを取得する。

表1 各試料の Rietveld 解析で得られた結晶構造パラメータ

P-25

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	0.84	3.78526(4)	3.78526(4)	9.5006(1)
Rutile	$\text{P4}_2/\text{mnm}(\text{No.136})$	0.16	4.5948(2)	4.5948(2)	2.9588(1)

ST-01

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	1.0	3.7947(4)	3.7947(4)	9.473(1)

Sphere

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	0.95	3.78525(4)	3.78525(4)	9.5124(1)
Rutile	$\text{P4}_2/\text{mnm}(\text{No.136})$	0.05	4.5931(2)	4.5931(2)	2.9588(2)

nano-800

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	0.96	3.78393(5)	3.78393(5)	9.5160(1)
Rutile	$\text{P4}_2/\text{mnm}(\text{No.136})$	0.04	4.5934(5)	4.5934(5)	2.9594(3)

nano-900

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	0.84	3.78288(3)	3.78288(3)	9.52291(8)
Rutile	$\text{P4}_2/\text{mnm}(\text{No.136})$	0.16	4.59343(6)	4.59343(6)	2.95984(4)

N-650

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	1.0	3.7846(1)	3.7846(1)	9.5004(4)

N-750

	空相群	比率	格子定数		
			a	b	c
Anatase	$\text{TiO}_2/\text{amd}(\text{No.141})$	1.0	3.78557(6)	3.78557(6)	9.5017(2)