



先端研究施設共用促進事業
フォトンファクトリーにおける産業利用促進

課題番号： 2010I002
研究責任者： 長谷川 良雄、(株)アート科学
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-7C
利用期間： 2010年4月1日～2011年3月31日

TiO₂系光触媒の活性と構造の解明
Study on the Crystal Structure and the Photocatalytic Activity of TiO₂

長谷川 良雄、久保 陽介、鈴木 将
Yoshio Hasegawa, Yousuke Kubo, Yukio Hishinuma, Masashi Suzuki

アート科学
ART KAGAKU

アブストラクト： TiO₂系光触媒の課題は、可視光応答性も含めた高活性化である。現在研究を進めている無機高分子を出発物質とする TiO₂の光触媒活性は結晶構造と大いに関係があり、構造は形態、例えばナノシート、繊維など、とドーピング元素により影響を受けることが分かっている。そこで、合成したいくつかの TiO₂系光触媒について Ti K エッジの XAFS 測定、すなわちプリエッジを含む XANES および EXAFS のスペクトルを測定し、Ti 原子周りの局所構造を調べた。その結果、大部分の TiO₂系光触媒で酸素欠陥や、アナターゼとルチルの混合だけでは表せないような歪んだ構造を持った相の存在が示され、これらは試料の形状やアニール温度、ドーピングによって異なることが分かった。これらの構造の解明と光触媒活性の関係を明確にすることで光触媒の高活性化の実現が期待される。

The subject of TiO₂ photocatalyst is high activation also including a visible light response. The photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by using inorganic polymer as a starting material is greatly related to the crystal structure which will surely be affected by its form, for example, a nano sheet, a fiber, etc., and by its doping element. In order to clarify this relation, the Ti-atom local structure of these synthesized TiO₂ photocatalysts was investigated by measuring Ti K edge XAFS, i.e., XANES including pre-edge and EXAFS spectrum. As a result, the existence of oxygen defects and a structurally distorted phase which cannot be expressed only by the mixture of anatase and rutile phases was indicated in most TiO₂ photocatalysts. Moreover, these features differ by form, annealing temperatures, and doping. High activation of the photocatalysts is expected by elucidating these structures and their relation to photocatalyst activities.

キーワード： チタニア光触媒、XAFS、EXAFS、XANES、Pre edge

1. はじめに： 光触媒は、地球環境問題や廃棄物問題などの環境問題の解決や資源エネルギー制約の克服に資する環境・エネルギー産業の創出・発展を通じ、環境への負荷の少ない持続可能な社会経済システムを構築する材料として期待されている。2002年には、光触媒の市場規模は2005年には1兆円を超えると予想されていたが、下方修正され、現在の約400億円から、2020年には海外展開も含めて2000億円程度、大きく見積もっても、2015年に4200億円程度と予想されている。いずれにしても、当初の予想、社会的ニーズに応えられない現状がある。理由は、光触媒の性能が十分ではないこと、価格が

高いことなどである。現在、例えば NEDO では、従来型光触媒 (TiO₂ 光触媒) より格段に高性能な光触媒の実現を目指し、「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」を実施している。最近の成果によれば、白金や、銅を担持した酸化タングステン (WO₃) で高活性の光触媒が開発されたと報じられているが、対アルカリ性やコストに課題が残されるなど、本来、化学的安定性に優れ安全・安心、低コストな光触媒であり、社会的受容性に優れたチタニア (TiO₂) の高性能化に関する成果は得られていない。

一方、弊社では、平成 11 年から光触媒を利用する環境浄化システムの商品化を検討している。

最近、特に研究が遅れている水系での有機物の分解に対し、光触媒が高効率に機能する球状多孔質体化したTiO₂光触媒を流動層として利用する水質浄化システムが開発できたことから、早急の商品化が期待されている。

このような現状に鑑み、TiO₂光触媒の高性能化は緊急の課題である。その解決にはTiO₂系光触媒材料の構造（結晶構造、結晶格子サイズ、電子状態など）と機能・活性の相関の解明が必須である。すでに我々は、形態制御したTiO₂で窒素(N)をドーピングすることにより可視光活性が発現し、近紫外光活性も大きくなるなどの特異性を見出しており、チタニアの製造過程で高性能化に関する重要な情報が内包されていることは明らかである。現在、中性子回折、XPSなどを利用して構造解析を進めている[1,2]が、いまだに機能・活性との相関はよくわからず、新たな解析方法が模索されているのが現状である。XAFSによるTi原子の状態の測定は、他の解析方法を相補的に利用して、従来知り得なかった構造と活性、分解プロセスの分析を可能とし、高性能光触媒の開発の為に極めて重要な情報となることが期待されている。

目的

平成21年度のPF主催のXAFS講習会において2種類のTiO₂試料についてXAFS測定を行った結果、決定的な測定結果を取得することはできなかったが、XAFSを用いることで、NドーピングしたTiO₂光触媒中のTi原子の電子状態の変化について有益な情報が得られる可能性が示唆された。同時に、試料調整の最適化と測定時間の十分な確保、およびドーピング量等を変えた複数の試料を比較することの必要性も明らかになった。

そこで本研究では、上記講習会の経験を踏まえ、光触媒に求められている高活性化を、XAFSを利用して得られるTiの原子価、Tiの周囲の原子数、種類、原子間距離などに関する情報と、従来測定手法から得られる結晶構造、化学結合などに関する情報を相補的に利用し、TiO₂系光触媒の活性と構造の関係を解明することを目的とする。

目標

TiO₂光触媒の構造と活性に関する以下の三つの課題をXAFS測定の結果と関連付けて議論し、系統的な解析を行う。

① 最適結晶構造の解明

② N、Cなどのドーピングによる可視光型光触媒の構造の解明

③ 気相、水中における光触媒の構造と活性の関係の解明

以下、各研究項目について具体的な目標につ

いて説明する

① 最適結晶構造の解明

TiO₂の結晶型にはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの三種類がある。これらの結晶型の違いによる光触媒活性の違いについては、一般的にはアナターゼが最も優れているとされるが定説がなく、例えば、これまでの我々の研究結果では、アナターゼ型が主成分でルチル相を20%程度含有するP-25と呼ばれる材料が少なくとも水中では最も活性が高い。

本研究では、結晶構造、結晶化度が活性を左右するという従来の主張に対して、Ti原子に関して得られるXAFSの情報をP-25と比較して精査する。結晶構造、結晶化度を制御した材料として、焼成温度の異なるTiO₂ナノシートを用いる。無機ポリマー（ポリチタノキサン）を出発物質とするTiO₂ナノシートは、Tiの原子価の変化と活性に関するデータを与えることが期待される。

② N、Cなどのドーピングによる可視光型光触媒の構造の解明

光触媒の可視光化は重要なテーマで、すでに窒素ドーピングにより可視光化が発現することは確認されている。我々のポリチタノキサンを出発材料として合成される光触媒は、Nドーピングにより微粉末光触媒では見られなかった紫外活性も高くなるという特異な現象が現れている。XPSによる解析では、アナターゼ結晶内への窒素の入り方が従来確認されている置換型とは異なることがXPSで示唆されているが明確ではなく、XAFSではCドーピングとの関連性も含め、Ti原子周りの局所的構造のさらに詳細な情報が得られると期待される。

③ 水中における光触媒の凝集と活性の関係の解明

水中での光触媒活性はその存在環境に著しく影響されることがわかっている。例えば最も活性が高いP-25の一次粒子系は20nm程度であるのに、粒径10nm以下のST-01よりはるかに高い活性を示す。また塩濃度が高い環境では光触媒は失活する。これらの原因は光触媒の凝集であると考えられている。光触媒の活性や凝集挙動は光触媒ナノ粒子の表面官能基や電位などにも強く依存すると推測される。最表面Ti原子の存在状態の解析を、比表面積の異なるTiO₂ナノ粒子に対するXAFSで行う。

2. 実験： 光触媒の高性能化に必須の、活性・機能と構造との関係解明を、弊社の形態制御光触媒のうち、実用化の近い球状多孔質体、ナノシートに対するXAFSの測定で行う。

測定は、すでに平成21年度のXAFS講習会で得た経験を踏襲して行う。具体的には、前記本研究の目標を達成するため、表1の試料についてTi Kエッジを透過法により室温にてBL-7CでXAFS測定を行った。これによりTi原子の局所構造、すなわち、XANESによるTi原子の価数や対称性、EXAFSによるTi原子周りの原子の数、種類、距離などの同定を試みた。

3. 結果および考察： 19種のTiO₂系光触媒のXAFSスペクトルを以下の方法によって解析した。

XAFSスペクトルには、物質の電子状態に関する情報が含まれるXANES領域と、物質の構造に関する情報が含まれるEXAFS領域が含まれている(図1)。

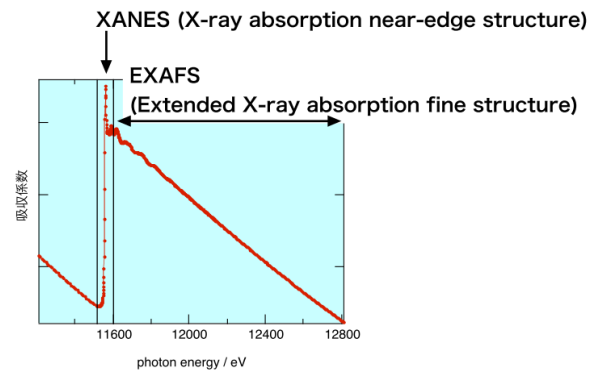


図1 XANESとEXAFS領域の違い

TiO₂は複数の異なる結晶構造を有しているが、今回のXAFS測定サンプルは主にアナターゼ型の結晶構造であることがXRDから推測され、いくつかの試料はルチル型結晶相を含んでいるこ

表1 XAFS測定試料

TiO ₂ 系光触媒形状	材料名	試料No.	熱処理温度(°C)	備考
ナノ粒子	P-25	1	—	粒径 20~30nm、~20% anatase
	ST-01	2	—	粒径 ~10nm、100% anatase
	P-ト [®] -フ [®] TiO ₂	3	500	粒径 15nm、7 mol% P 添加
ナノシート	TiO ₂ ナノシート	4	500	膜厚 100~200nm、温度上昇とともに anatase 結晶相の結晶性増加。900°C 以上で rutile 相が徐々に生成
		5	600	
		6	700	
		7	800	
		8	900	
	N-ト [®] -フ [®] TiO ₂ ナノシート	9	500	膜厚 100~200nm、試料 No. 4 を NH ₃ 中で熱処理。試料 No. 11 は No. 10 を Ar ガス中で 750°C で処理。
		19	600	
		10	650	
	C-ト [®] -フ [®] TiO ₂ ナノシート	12	350	膜厚 100~200nm
球状多孔質体	TiO ₂ 球状多孔質体	13	400	粒径 ~300 μm
		14	500	
		15	600	
		16	700	
		17	800	
繊維	N-ト [®] -フ [®] TiO ₂ 繊維	18	500	直径 ~20 μm

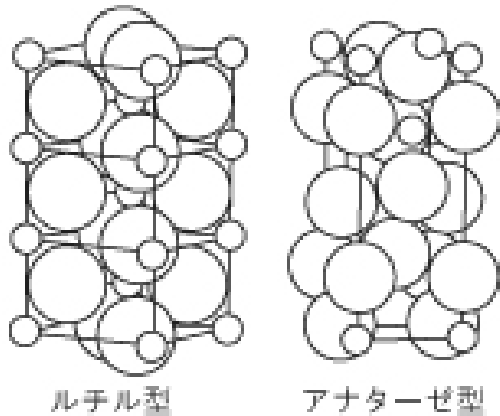


図2 TiO₂の結晶構造

とが分かっている (図2)。

(1) 非ドーパナノ粒子・ナノシート

まず非ドーパのナノ粒子 (No. 1,2)・ナノシート (No. 4-8) についての XAFS 結果を示す。

図3に XANES スペクトルの結果を、標準試料であるバルクのアナターゼおよびルチルのスペクトルとともに示す。図3(a)のプリエッジ領域 (4965-4975 eV) やエッジ領域 (4980-5010 eV) の構造からすべての試料においてアナターゼ構造を主に有していることが分かる。ナノシ

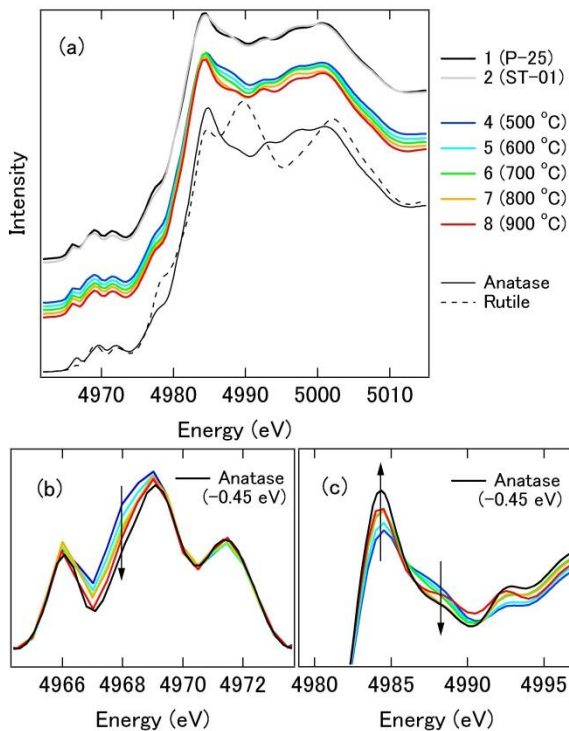


図3 ナノ粒子・ナノシート (非ドーパ) の XANES スペクトル

ートにおいてアナターゼ標準試料との差異をより詳しく見るため、スペクトルのプリエッジ、エッジ領域それぞれを拡大した図を図3(b)、(c)に示す (比較のためアナターゼ標準試料のスペクトルは低エネルギー側に 0.45 eV だけずらし、プリエッジ領域の図では直線のバックグラウンドをひいている)。これらを見るとナノシートのアニール温度を上昇するとともにバルクアナターゼに近づいていることが分かり、これはアナターゼ結晶性が増加していることと符合する。バルクアナターゼとの違いが特に顕著であるプリエッジ領域の 4968 eV 付近、およびエッジ領域の 4988 eV 付近で見られるブロードな肩構造が標準バルク試料のアナターゼとルチルのスペクトルによる線形和のみで再現できるかフィッティングを試みた結果が図4である。フィッティングはまず全体的なシフトを補正するためアナターゼおよびルチルのスペクトルをそれぞれ 0.45, 0.47 eV だけ低エネルギー側にずらし、両者の重みの和が 1 となるよう固定し、4963-5013 eV の範囲で行った。試料 No.8 においてはアナターゼ 88%、ルチル 12% できれいに再現され、本来高温で安定なルチル相が 900°C で部分的に出現していることが分かり、これは図3(c)の 4989-4990 eV の強度の増加に対応している。また試料 No.1 の P-25 ではエッジ全体の強度が合わないものの、各ピークの位置や相対的強度がアナターゼ 86%、ルチル 14% の比でおおまかに対応していることが分かり、これは 20% 程度ルチル相が含まれるというカタログ上の情報や XRD、中性子回折の結果と矛盾しない。一方試料 No.4 については前述のブロードな肩構造がプリエッジ、エッジ領域でフィッティングにより全く再現できておらず、このことから両構造

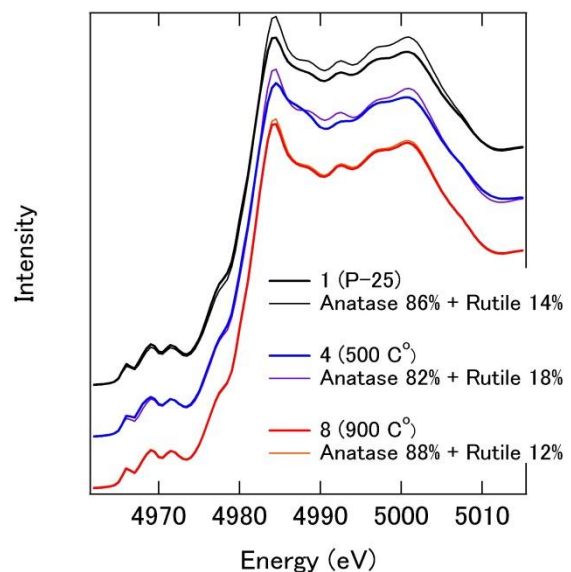


図4 XANES の線形フィッティング

は純粋なアナターゼやルチルのどちらにも帰属しない歪んだ構造、アモルファス構造によるものであることが示唆される。プリエッジピークは Ti 1s 軌道から 3d 軌道への遷移であり、一般に Ti 周囲の対称性が低下するにつれて強度が大きくなるが、今回の結果はこの傾向と一致する。アモルファス構造とは具体的には表面状態にある Ti 周りの結晶歪みや酸素欠損によるものであると推測されている。そこで EXAFS 解析を行い酸素欠損との関係を調べた結果を図 5 に示す。動径構造関数は $k = 2.8 - 11.8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で計算した。

表 2 アナターゼおよびルチル相の結晶中における配位子の種類・結合距離および配位数

結晶構造	配位子	結合距離(Å)	配位数
アナターゼ	O	1.95	6
	Ti	2.99	4
	Ti	3.73	4
ルチル	O	1.97	6
	Ti	2.95	4
	Ti	3.57	8

アナターゼ型とルチル型では、配位子の数・結合距離は表 2 のように異なる。第二配位圏の結合距離の長い方の Ti は結合距離と配位数が両者の間で大きく異なり、この違いは動径構造関

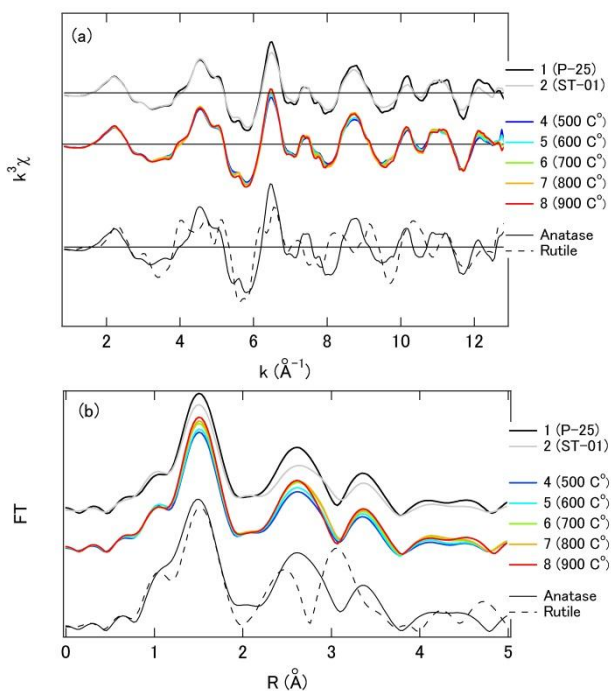


図 5 ナノ粒子・ナノシート (非ドーブ) の EXAFS 関数 (a) および動径構造関数 (b)

数上の Ti のピークの位置と高さに現れるため、アナターゼとルチルでは動径構造関数の見た目が大きく変化する。図 5 (a)、(b) からナノ粒子・ナノシートにおいてアナターゼ構造が主にとられていることが EXAFS 関数からも確認される。Ti 第一配位の酸素欠陥を調べるため、Ti 周りに酸素原子が等距離配位しているモデルで動径構造関数の $R = 1-2 \text{ \AA}$ の範囲を FEFF 計算によりフィッティングした。表 3 に得られた配位数 CN の値を示す。いずれの結果も Ti-O 結合距離は $1.97 \text{ \AA} (\pm 0.03 \text{ \AA})$ 、デバイ-ワラー因子は $0.005-0.006 \text{ \AA}^2 (\pm 0.004 \text{ \AA}^2)$ であった。この結果からナノシートにおいてアナターゼ結晶性の増加を反映した XANES スペクトルの系統的变化と Ti 周りの酸素配位数に相関があることがわかる。特にプリエッジの強度が大きくなるにつれ酸素欠損が生じていることがわかり、ナノ粒子を含めてもこの傾向は見られた。

表 3 EXAFS より求められたナノ粒子 (No. 1, 2)・ナノシート (No. 4-8) における第一酸素配位数 CN (誤差は $\pm 1.4-1.6$)

No.	1	2	4	5	6	7	8
CN	4.8	4.8	4.9	5.1	5.2	5.2	5.3

(2) ドープされたナノ粒子・ナノシート

次にドーピングの効果を見るため、P ドープナノ粒子 (No. 3) および N, C ドープナノシート (No. 9, 19, 10, 11, 12) の XAFS 結果を図 6 に示す (ドーピング量は P: 7 mol%, N: 数百 ppm, C: 数千 ppm)。XANES 形状からは試料 No. 12 以外ではほぼアナターゼ構造を示唆するスペクトルが得られたのに対し、C ドープ 350°C のナノシートである No. 12 では 4968 eV および 4988 eV に大きな肩構造が見られ、これら構造はアナターゼとルチルの線形フィッティングでは再現できないことから、No. 12 では多くの Ti 周りで構造が歪んでいることが推測される。このような No. 12 における顕著な振舞いは C ドーピングによる効果と低いアニール温度の二つの原因が考えられる。P や N ドーピングとプリエッジピークを比較したものを図 6 (c) に示す。P や N ではナノ粒子、ナノシートいずれにおいてもドーピングにより結晶性の低下がみられるため、No. 12 においても C ドープの影響が推測されるが、一方でアニール温度も 350°C と低温なため C ドープのアナターゼ結晶性への影響ははっきりしない。非ドーピングナノシートでは高温でアニールするにつれてアナターゼ結晶性の増加が見られていたのに対し、NH₃ 雰囲気下ではその傾向は見られず (図 6 (b))、これは昇温により N ドープも促進

されているとからだと思われる。実際、Ar 雰囲気アニールするとバルクアナターゼのスペクトルに近づくことが図 6 (b) からわかる。(1)と同様に EXAFS 解析を行った結果が図 7 および表 4 である。動径構造関数からすべてアナターゼ構造が示唆され、XANES スペクトルでみられたアナターゼ結晶性の低さを反映して、EXAFS で

は非ドーパナノ粒子・ナノシートと比べてより酸素欠損が生じていることがわかる。

表 4 EXAFS より求められた P ドーパナノ粒子 (No. 3)・N,C ドーパナノシート (No. 9, 19, 10, 11, 12) における第一酸素配位数 CN (誤差は± 1.2-1.5)

No.	3	9	19	10	11	12
CN	4.2	5.0	5.0	4.7	5.0	4.9

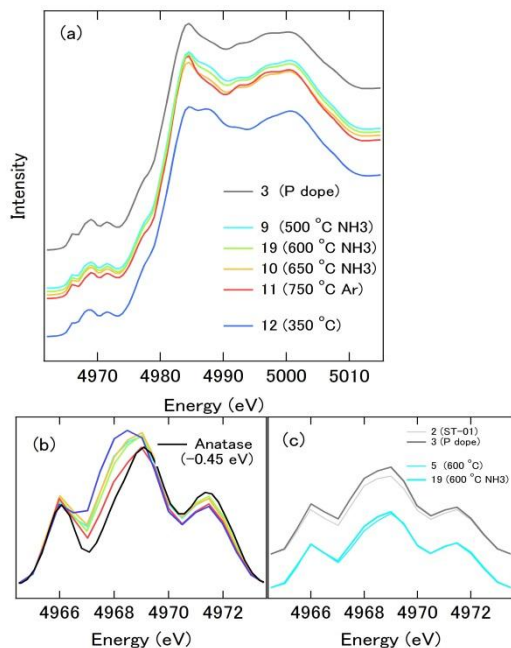


図 6 P ドーパナノ粒子・N,C ドーパナノシートの XANES スペクトル

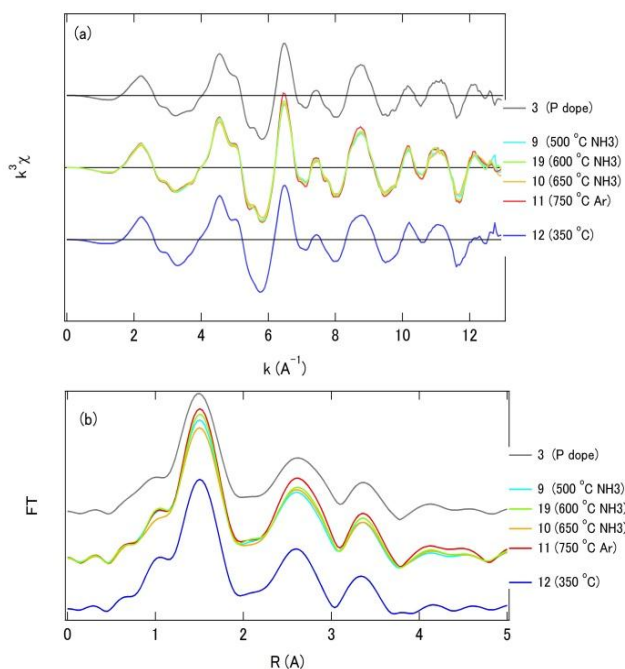
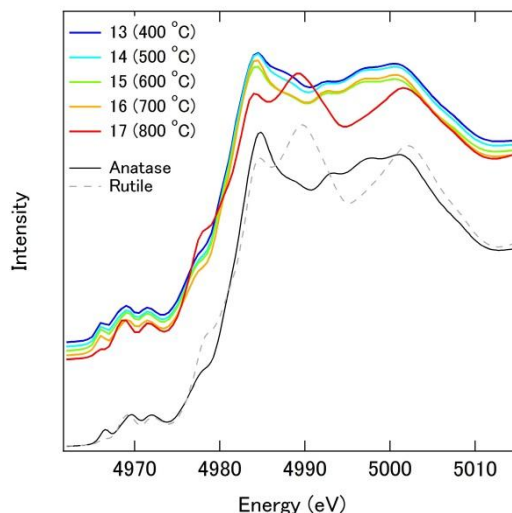


図 7 P ドーパナノ粒子・C,N ドーパナノシートの EXAFS 関数 (a) および動径構造関数 (b)

(3) 球状多孔質

次に試料形状の違いを議論するため球状多孔質試料 (No. 13-17) について、図 8 に XANES、図 9・表 5 に EXAFS の結果を示す。XANES、EXAFS の結果から明らかのように No. 17 では本来高温で安定なルチル構造が 100% 近く出現していることがわかり、ナノシートと比べルチル相への転移温度が低いことがわかる。この原因としてよりバルクに近いと思われる球状多孔質とナノシートという形状による違いがあげられる。膜厚が 100~200nm 程度のナノシートではもともと膜内で数十 nm のアナターゼ結晶粒が応力を受けルチル相への結晶化が高温側にシフトしていると考えられる。一方で TiO₂ 球状多孔質体は直径が大きくバルキーであるため、熱処理過程では多孔質体内部に C が相当量残存している可能性が高く、炭素不純物の影響もありうる。不純物の有無がどうルチル相安定化に影響を及ぼすか判別するには、C ドーパナノシートを高温でアニールした試料を測定することが有効と思われる。プリエッジの強度は同アニール温度の (N ドープ) ナノシートと比べ相対的に大きく、バルキーでありながら構造に歪みが生じていることがわかる。EXAFS 解析から求めた



6 図 8 球状多孔質の XANES スペクトル

酸素配位数からも非常に多くの酸素欠損が存在するという結果が得られ、PやNドーパナノシートと同様にCドーブによっても酸素欠損が引き起こされることが推測される。

4. まとめ： XAFS データの解析から、各試料に関するTiO₂系光触媒の結晶構造に対し以下の考察ができた。

- ・非ドーパナノ粒子・ナノシートにおいて主にアナターゼ構造をとり、一部構造の歪んだ、アモルファス構造と思われる特徴が見られた。アニール温度を高温にしていくにつれアモルファス構造は消失し、アナターゼ結晶性が増加した。

- ・PやNをドーパするとTi周囲で構造の歪み、アモルファス構造が引き起こされる。Cドーブでもその可能性がある。

- ・観測された構造歪みは酸素欠損とおおよその相関を持つ。

- ・ナノシートでは本来高温で安定なルチル構造が抑えられ、アナターゼ構造がより高温で保持される。

今回の解析では XANES プリエッジピークの振る舞いを構造が歪んだアモルファス構造と結び付け、EXAFS 解析による酸素欠損との相関を見出したが、具体的にどのような配位構造をとっているか XAFS の解析だけでは未知な部分も多く、従って本実験結果の解析の信憑性をより高めるためには、XAFS 以外の実験データや理論計算を相補的に用いて、さらに詳細にTiO₂の構造を考察するべきである。

本研究の目的は、まず光触媒の XAFS による結晶構造解析の可能性を検討することであったが、現在、高性能光触媒の開発の方向と考えている結晶構造をN、C、Pなどのドーブによって制御した試料について、計画通り XAFS 測定ができ、当初の目的はある程度達成できた。しかしながら、目標とする高性能光触媒の開発を決定付ける構造の解明には、他実験手法と合わせてさらなる詳細な構造解析を用いる必要があると思われる。

現在、本研究で用いた試料の光触媒機能については精力的に評価を進めているところであり、これらの結果とも関連付けて、今後、社会的ニーズである高性能光触媒の開発に貢献できるものと考えている。弊社の光触媒利用分野は、水質浄化がメインであり、現在フィールド試験を行っているメッキ洗浄水浄化装置などの実用化

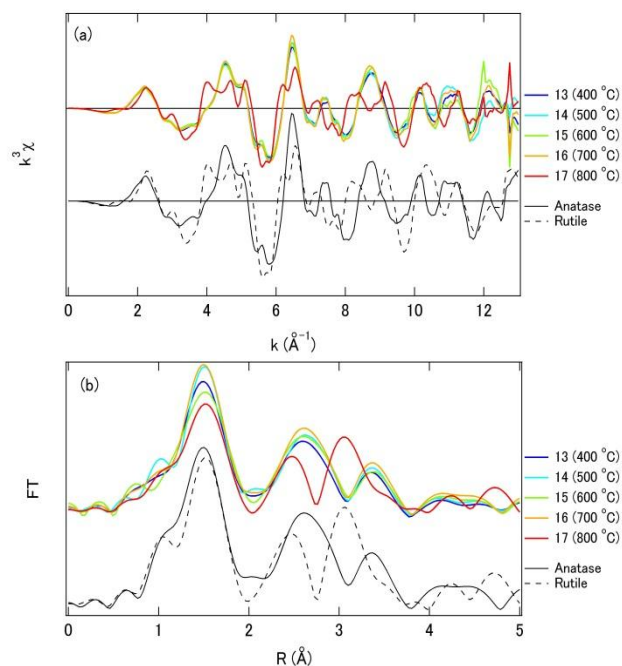


図9 球状多孔質の EXAFS 関数 (a)および動径構造関数 (b)

も加速できると期待されている。

表4 EXAFS より求められた球状多孔質 (No. 13-17) における第一酸素配位数 CN (誤差は±0.8-1.5)

No.	13	14	15	16	17
CN	4.6	4.6	4.6	4.8	4.5

謝辞

本研究遂行に当たり、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 先端研究施設共用促進事業 共用促進リエゾンの阿刀田伸史様、西野潤一様、また、構造解析の基礎から解析方法のご指導、および有用なご議論をいただいた野村昌治博士、丹羽尉博 博士はじめ研究者の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] アート科学, 平成 20~21 中性子利活用新製品開発補助金に係る補助事業成果報告書.
- [2] 山口大輔, 小泉智, 長谷川良雄, 菱沼行男, 鈴木将, 児玉弘人, 大沼正人, 大場洋次郎, 第 60 回高分子討論会, 2011 年.

成果発表状況： 特になし。今後、解析が進めば、学会・論文発表を行う予定。特許、新聞・雑誌発表についても同様である。