

## 窒素ドーパ酸化チタン光触媒の簡易調製と可視光活性

横須賀勇太<sup>1</sup>, 錦織広昌<sup>1</sup>, 巽勇吉<sup>2</sup>, 沖恭一<sup>1,3</sup>, 田中伸明<sup>1</sup>, 藤井恒男<sup>1</sup>信州大学工学部<sup>1</sup>, 信州大学教育学部<sup>2</sup>, ミヤマ株式会社<sup>3</sup>Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> by a Simple Sol-Gel Process and Its Visible Light-Induced Photocatalytic ActivityY.Yokosuka<sup>1</sup>, H.Nishikiori<sup>1</sup>, Y.Tatsumi<sup>2</sup>, K.Oki<sup>1,3</sup>, N.Tanaka<sup>1</sup>, T.Fujii<sup>1</sup><sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University<sup>2</sup>Faculty of Education, Shinshu University<sup>3</sup>Miyama Co. Ltd.

硝酸をゾル - ゲル反応の酸触媒としてだけでなく、窒素源としても利用することで、窒素ドーパ酸化チタンを調製した。調製した窒素ドーパ酸化チタンは紫外可視拡散反射スペクトル、XPS スペクトル及び X 線回折パターン測定により同定を行った。トリクロロエチレンの光触媒分解反応を行い、FT-IR スペクトル測定により親分子及び生成物の量の変化を観測することで光触媒活性を評価した。トリクロロエチレンは紫外光だけでなく可視光でも分解され、CO、CO<sub>2</sub>、COCl<sub>2</sub>、HCl の生成物を得た。繰り返し実験を行っても同様の結果を得られた。特別な窒素源や装置などを使わない簡易な方法で調製した窒素ドーパ酸化チタンは可視光でも高活性であり、光触媒として安定に機能することがわかった。

Visible-light-driven N-doped TiO<sub>2</sub> was prepared by a simple sol-gel process using nitric acid as not only an acid catalyst of the sol-gel reaction, but also a source of nitrogen. The prepared N-doped TiO<sub>2</sub> was characterized and identified by obtaining UV-visible diffuse reflectance spectra, X-ray powder diffraction patterns and XPS spectra. The photocatalytic performance of the N-doped TiO<sub>2</sub> was investigated by monitoring the degradation of trichloroethylene (TCE) during UV and visible irradiation. The amounts of TCE and the products were estimated by measuring FTIR spectra as a function of the irradiation time. The TCE was degraded during both UV and visible irradiation, and CO<sub>2</sub>, CO, COCl<sub>2</sub>, and HCl were generated as the products. The photocatalytic degradation of TCE during UV and visible irradiation were well-reproduced for three or four times. The N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by such a simple procedure was found to be responsive to visible light and stable on repeated runs.

---

キーワード：窒素ドーパ酸化チタン，光触媒，トリクロロエチレン，ゾル - ゲル法  
Keywords: N-doped TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Trichloroethylene, Sol-gel method

---

## 1. 緒言

光触媒は光を吸収することによって触媒としての効果を発揮する機能性物質であり、強力な酸化還元能力を有するため、セルフクリーニングや抗菌、殺菌、空気の浄化、有害物質の分解など様々な用途で実用化が進んでいる。エネルギー源が光であることから、半永久的に存在する太陽光エネルギーを有効利用できる環境配慮型技術としても注目されている<sup>1-3)</sup>。

光触媒は 1972 年に『Nature』に発表された本多・藤嶋効果に端を発する日本発の技術である<sup>4)</sup>。本多・藤嶋効果とは酸化チタンの単結晶をアノード、白金をカソードとし、酸化チタン側に光を照射すると水が水素と酸素に分解される、すなわち光触媒による水の分解である。その後、有害物質の分解などを中心に様々な応用研究が急速に進んだ<sup>5-10)</sup>。

金属酸化物は半導体として機能し光触媒としての性質も持つものが多いが、自身を分解してしまうなどの問題点がある。その点において酸化チタンは非常に安定であり、さらに安価、安全で反応性も高いことから光触媒として最も一般的に利用されている。しかし、そのバンドギャップのために 380nm 以下の紫外光領域の光でないと反応しないという課題を抱えている。太陽光の中に紫外光は数%程度しか含まれておらず、室内環境においても UV カットガラスなどの利用拡大により極わずかな紫外光しか存在しない。よって、可視光への利用を可能とする可視光応答化は、光触媒の利用環境を飛躍的に広げるものである<sup>5-7,11)</sup>。

可視光応答化には元の物質に少量の不純物を入れる化学ドーピングが有効とされているが、本研究では窒素をドーブすることによって可視光応答化の実現を図っている<sup>5-7,11-13)</sup>。窒素ドーブは様々な方法で行われているが、従来の方法ではアンモニアや尿素など窒素源となる試薬や特別な装置、工程を必要とする。

本研究ではゾル - ゲル法で通常の酸化チタンを調製する過程で酸触媒として用いる硝酸の量を増やすことで、特別な試薬や手順を必要としない簡易な調製法で窒素ドーブ酸化チタン(N-TiO<sub>2</sub>)を調製した。調製した N-TiO<sub>2</sub> の光触媒活性は環境汚染の代表的な原因物質であるトリクロロエチレン(TCE)の分解過程を観測することにより評価した。

## 2. 実験

### (1) ゾル - ゲル法による N-TiO<sub>2</sub> の調製

テトライソプロピルオルトチタネート(TPOT) 6.8 ml とエタノール 40 ml 及び濃硝酸 10 ml を混合して溶液(チタニアゾル)を調製した。これをマグネティックスターラーで 10 分間攪拌した後、35℃で 30 日間、TPOT の加水分解と縮重合反応を進行させた。得られたドライゲルを 300℃で 3 時間焼成することにより淡黄色の N-TiO<sub>2</sub> 粉末を調製した。

比較試料として用いた通常の酸化チタン(normal TiO<sub>2</sub>)は、硝酸を酸触媒としてのみ利用するため濃硝酸 0.21 ml を用いて、60℃、2 日間でゲル化させ、300℃で 3 時間焼成して調製した白色の粉末である。

### (2) 触媒の基礎特性評価

調製した触媒の紫外可視拡散反射スペクトル測定し光吸収特性を調べた。XRD パターンを測定し、結晶構造を調べた。XPS スペクトルを測定し、含有元素を同定した。

### (3) 光触媒活性の評価

調製した N-TiO<sub>2</sub> 0.25 g を入れた赤外ガスセル内にトリクロロエチレン(TCE)の 50% の蒸気を流量 200 ml/min で充填させた。吸着平衡に達した後、紫外光と可視光をそれぞれ照射して TCE の光触媒分解を行った。TCE および生成物の量の変化は FT-IR スペクトルを測定することで観察し、光触媒としての性能を評価した。紫外光には 4 W ブラックライト、可視光には 150 W Xe ランプに 420 nm カットオフフィルターを組合せて使用した。比較試料として、normal TiO<sub>2</sub> と市販の酸化チタン(P-25)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### (1) 触媒の基礎特性評価

調製した normal  $\text{TiO}_2$  及び N- $\text{TiO}_2$  拡散反射スペクトルを図 1 に示す。N- $\text{TiO}_2$  の吸収端はドープしていない酸化チタンに比べて長波長側まで伸びており、600 nm 付近まで吸収の増大がみられた。N- $\text{TiO}_2$  は可視光を利用できる可能性がある。

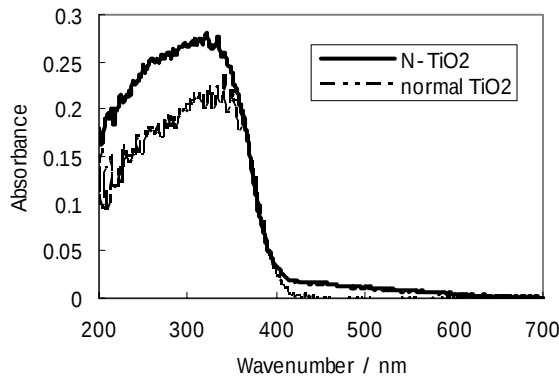


図1 N- $\text{TiO}_2$ 及びnormal  $\text{TiO}_2$ の拡散反射スペクトル

図 2 に N- $\text{TiO}_2$  の XRD 回折パターンを示す。N- $\text{TiO}_2$  の回折ピークは  $2\theta$  角 25.28、36.94、37.78、38.57、48.05、53.88、55.08° にあられ、アナターゼ型酸化チタンのピークと一致した。窒素がドープされていても、結晶化しアナターゼ型になっていることが確認された。窒素をドープすることによる他の結晶相の形成はみられなかった。

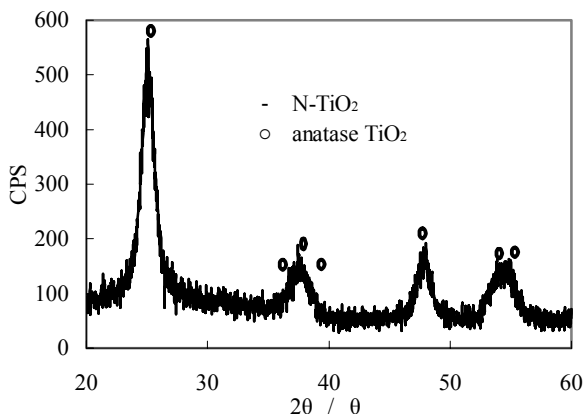


図2 N- $\text{TiO}_2$ のXRDパターン

図 3 は N- $\text{TiO}_2$  と normal  $\text{TiO}_2$  の N1s 電子の結合エネルギーに関する XPS スペクトルである。normal  $\text{TiO}_2$  のスペクトルがほとんどピークを示さないのに対し N- $\text{TiO}_2$  のでは 404 - 394 eV あたりにはっきりとしたピークが確認された。399 eV 付近のピークは  $\text{NO}_3^-$  の O-N 結合または

Ti-O-N 結合であり、396 eV 付近のピークは Ti-N 結合に帰属できる。N- $\text{TiO}_2$  には確かな量の窒素が化学結合を形成していることが確認された。

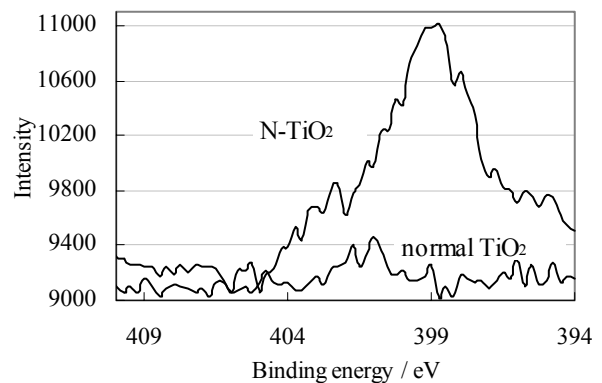


図3 N- $\text{TiO}_2$ 及びnormal  $\text{TiO}_2$ のN1s電子の結合エネルギーに関するXPSスペクトル

#### (2) 光触媒活性の評価

調製した試料の光触媒活性を評価するために TCE の分解過程を FT-IR 測定によって調べた。N- $\text{TiO}_2$ 、normal  $\text{TiO}_2$ 、P-25 の 3 種類の触媒を用いて紫外光照射による反応を比較した。その結果、どの触媒でもおよそ照射開始後 3 分でほぼ完全に TCE が消費され、それに伴って  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、ジクロロアセチルクロライド (DCAC) の生成物が確認された。TCE 及びその他の生成物のピーク波数は、以下に示すとおりである：TCE; 783、848、944  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{CO}$ ; 2231 - 2066  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{CO}_2$ ; 2398 - 2723  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{COCl}_2$ ; 852  $\text{cm}^{-1}$   $\text{HCl}$ ; 3037 - 2723  $\text{cm}^{-1}$ 、DCAC; 741  $\text{cm}^{-1}$ 。

可視光照射についても紫外光照射の場合と同様に 3 種類の試料を用いて TCE の光触媒分解を行った。しかし normal  $\text{TiO}_2$  と P-25 を用いた場合はほとんど TCE の分解はみられなかった。N- $\text{TiO}_2$  を用いて可視光照射した時の FT-IR スペクトルの経時変化を図 4 に示す。40 分程度の光照射で TCE がほぼ完全に消費され、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{HCl}$  に対応するピークがあらわれた。しかし、DCAC は検出されなかった。窒素ドープ酸化チタンを光触媒として用いた場合、紫外光照射では TCE から DCAC を経由して  $\text{COCl}_2$  を生成する過程があるが、可視光照射では DCAC を生成せず TCE から直接  $\text{COCl}_2$  を生成する反応過程のみが起こることが提案されている<sup>14)</sup>。本研究ではこの報告に一致する結果が得られた。

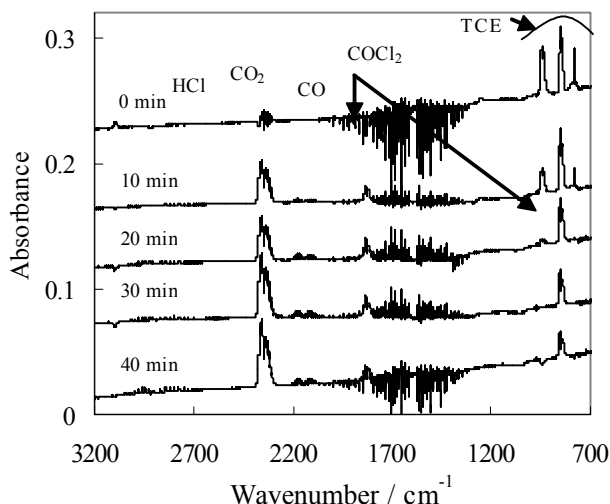


図4 N-TiO<sub>2</sub>を用いた可視光照射下のTCE分解におけるFT-IRスペクトル

図5はN-TiO<sub>2</sub>、normal TiO<sub>2</sub>、P-25を用いた可視光照射下でのTCEの分解におけるTCEの吸光度を光照射時間に対してプロットした結果である。normal TiO<sub>2</sub>とP-25では分解がほとんど起こらないのに対して、N-TiO<sub>2</sub>では著しく分解が進んでいることがはっきりと確認できた。

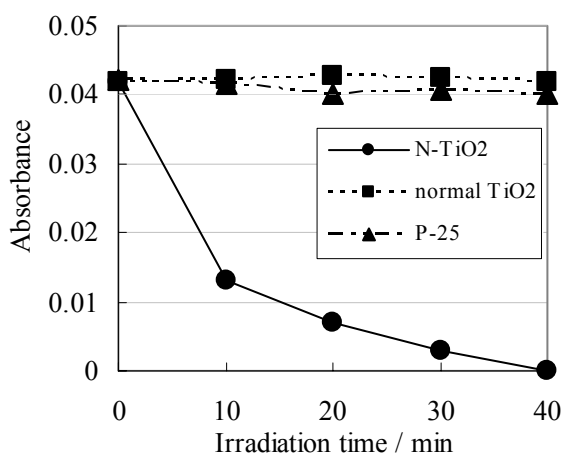


図5 N-TiO<sub>2</sub>、normal TiO<sub>2</sub>、P-25を用いた可視光照射下でのTCEの分解におけるTCEの吸光度変化

TCEの光触媒分解実験の結果よりN-TiO<sub>2</sub>は可視光域でも高活性を示すことが確認された。N-TiO<sub>2</sub>の光触媒としての安定性を調べるために、分解実験を繰り返し行った。紫外光照射による分解を4回繰り返したところ、すべて2~3分でほとんどTCEが分解された。さらに、可視光照射による分解を3回繰り返したところ、すべて30分程度でほとんどのTCEが分解された。以上のことから光触媒としての活性は安定であること

が確認された。

#### 4. 結言

ゾル-ゲル法で酸化チタンを調製する過程で硝酸を酸触媒としてだけでなく窒素源としても利用することにより、可視光域でも高活性な酸化チタン光触媒を調製することができた。これは従来の方法よりも簡易な窒素ドーピング可視光応答型酸化チタン光触媒の調製法として提案できる。30日間かけてゆっくりとゲル化させることで焼成後も窒素を酸化分解されることなく酸化チタン内部に取り込むことができた。

今後、さらに高活性を示す条件を検討すると共に、他の化学種のドーピングや薄膜への応用も取り組んでいきたい。

#### 参考文献

- 1) 小林光征, 藤井恒男編, 環境と技術, 信濃毎日新聞(2004).
- 2) 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書(2005).
- 3) 野坂芳雄, 野坂篤子, 入門光触媒, 東京図書(2004).
- 4) A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- 5) S. Sato, Chem. Phys. Lett. 123 (1986) 126.
- 6) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269.
- 7) C. X. Dong, A. P. Xian, E. H. Ham, J. K. Shang, J. Mater. Sci. 41 (2006) 6168.
- 8) Y. Cong, L. Xiao, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Res. Chem. Intermed. 32 (2006) 717.
- 9) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, Intern. J. Photoenergy 5 (2003) 11.
- 10) K. Oki, S. Yamada, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Fujii, Res. Chem. Intermed. 29 (2003) 82.
- 11) 安保正一, 堂免一成ら, 可視光応答型光触媒開発の最前線, エヌ・ティー・エス(2002).
- 12) S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, Appl. Catal. A 284 (2005) 131.
- 13) M. Anpo, M. Takeuchi, Int. J. Photoenergy 3 (2001) 89.
- 14) S. K. Joung, T. Amamiya, M. Murabayashi, K. Itoh, Chem. Eur. J. 12 (2006) 5526.

(原稿受付 2007.3.15)