 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2009年8月4日
課題番号 Project No. 2008G0011 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.) 茨城県結晶構造解析装置(BL-20) 実施日 Date of Experiment 2009年6月11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 <sub>2</sub> 系光触媒 ① P-25(現在、水中で最も高い活性を示すTiO <sub>2</sub> 粉末。比較用) ② TiO <sub>2</sub> ナノシート(P-25に近い活性を示す。ナノシート中のNの存在状態を調べるための比較用。) ③ TiO <sub>2</sub> ナノシート(N600)(ND-プTiO <sub>2</sub> ナノシートで可視光活性を有する。Nの存在状態を調べやすくするため、光触媒活性をある程度犠牲にして600°Cで処理した高N含有量試料。)
---

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 茨城県結晶構造解析装置(BL-20)を用いて、TiO <sub>2</sub> 系光触媒の中性子回折を行った。ピーク強度を稼ぐため、測定時間をP-25、TiO <sub>2</sub> ナノシート、TiO <sub>2</sub> ナノシート(N600)についてそれぞれ、1、2、2 時間とした。標準試料として、結晶相がルチル 100%のNIST TiO <sub>2</sub> を用いた。NISTはNational Institute of Standards and Technologyの略称である。 2. 結果 BL-20 立上げ時期での実験遂行のため、装置グループから提供された回折結果を、図1に示す。ここで、これらの結果から、従来XRDで示唆されているように、P-25 はアナターゼとルチルが混合しており、TiO <sub>2</sub> ナノシート、TiO <sub>2</sub> ナノシート(N600)はアナターゼ 100%であることが確認された。 平成 19 年度の HRPD トライアルユースの結果と同様に今回の測定でも高いバックグラウンドが観測された。これは、HRPD では試料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ため、今回の試料については熱重量分析による吸着水あるいは水酸基の定量を試みた。図2にその結果を示す。これらの結果から、試料中の吸着水あるいは水酸基の量が特段多いとはいえず、中性子回折の高いバック
---

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

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。図1のデータから予想されたように、リートベルト解析の結果も、TiO<sub>2</sub>ナノシート、TiO<sub>2</sub>ナノシート(N600)はアナターゼ 100%であると仮定したシミュレーション結果とほぼ一致した。

P-25 はアナターゼとルチルが混合していることは図1から明らかである。そこで、アナターゼとルチルの割合を変えてピークフィッティングを行うことにより、P-25 では、アナターゼ相とルチル相が 0.918:0.082 と算出された。ピーク半値幅が大きく、今後さらに詳細な検討を行うことが必要であるが、P-25 中のルチル相の割合について、XRD の測定結果から従来いわれている値、20~25%、とは明らかに異なる結果が得られた。

今回、中性子回折の結果が XRD よりルチル相の割合を小さく算出したということは、XRD の結果から推定される P-25 の構造、すなわちルチル相とアナターゼ相の2相が物理的に混合している構造、に対して、コア(アナターゼ相)–シェル(ルチル相)構造(図4)の可能性を提案するもので極めて興味深い。

また、P-25 に近い活性を示す、Nを含有しないTiO<sub>2</sub>ナノシート、およびNをドーブしたTiO<sub>2</sub>ナノシート(N600)については、結晶層はアナターゼ相 100%であることが確認できたが、Nの存在状態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。

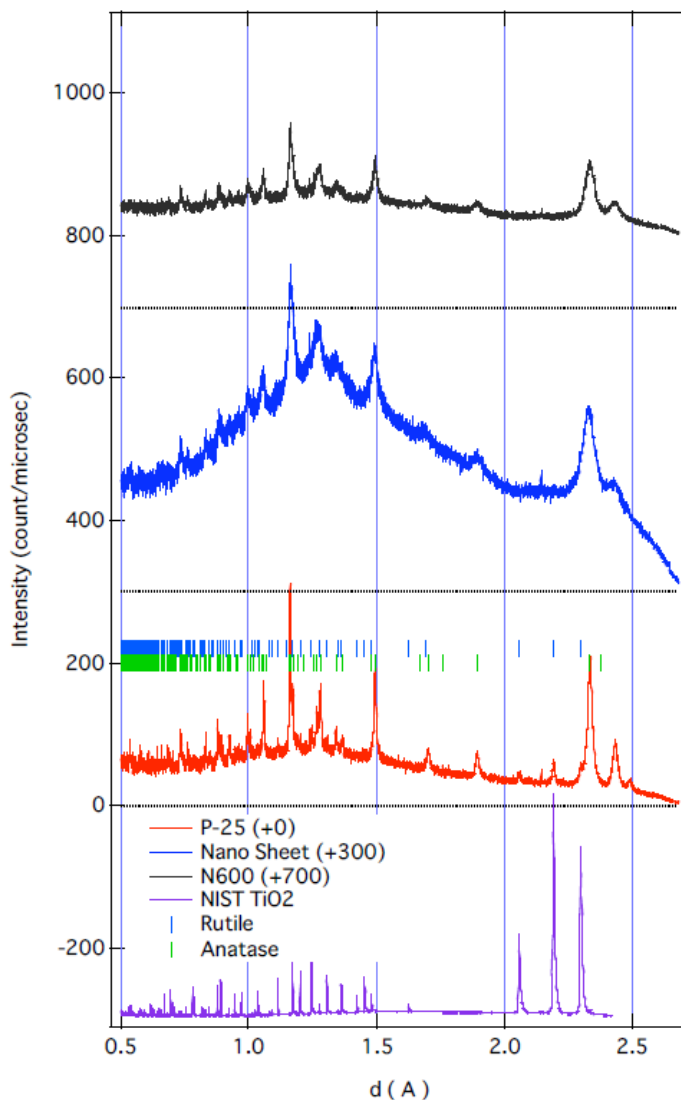


図1 試料の中性子回折結果

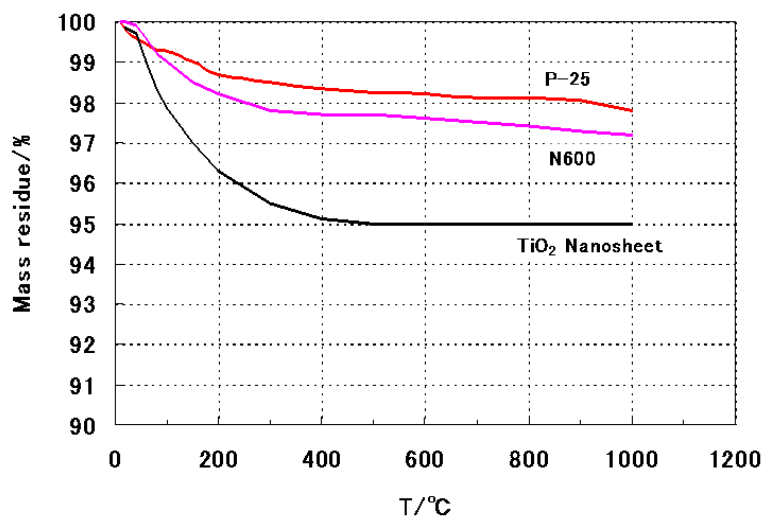


図2 試料の熱重量分析

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

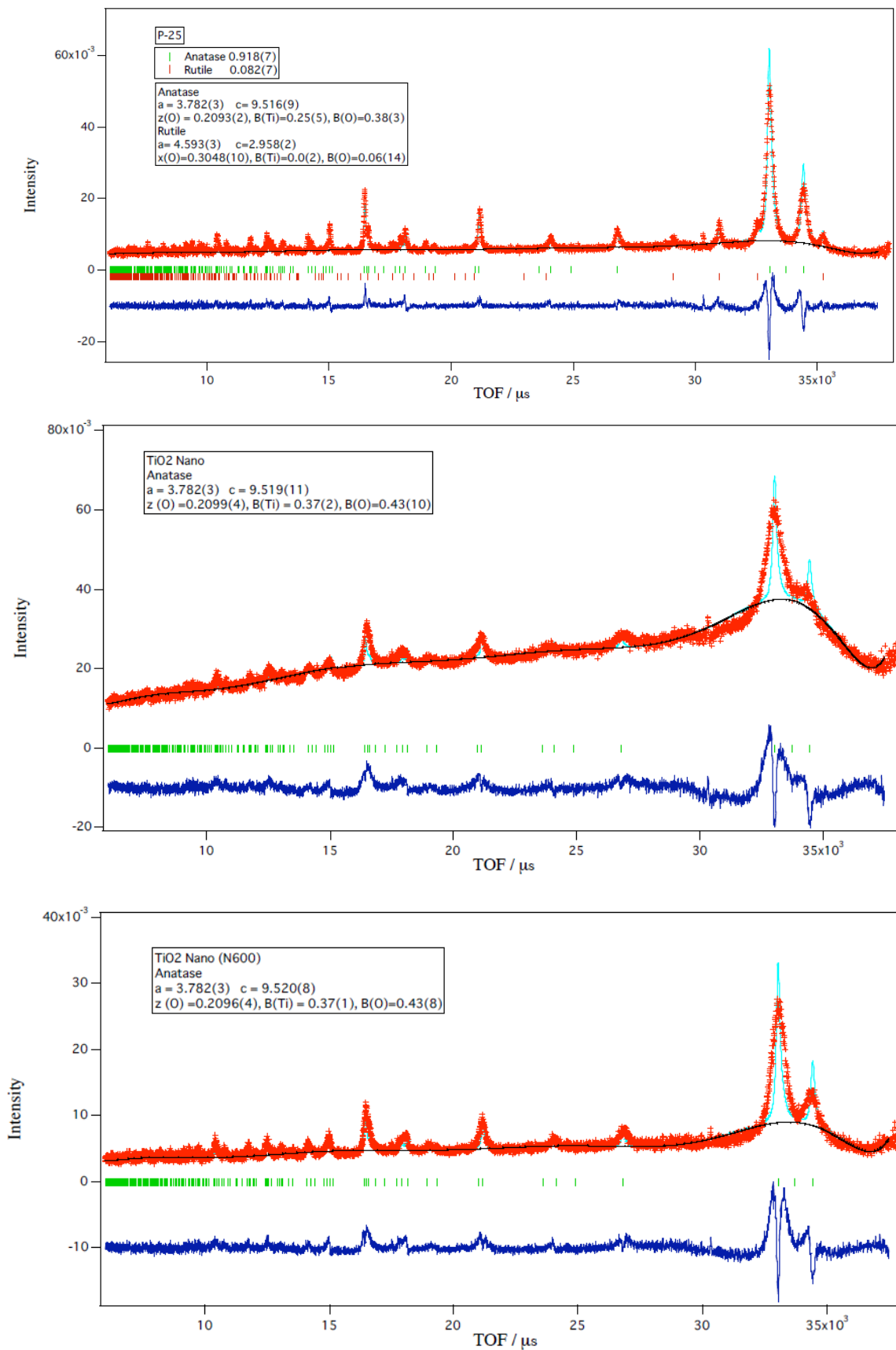


図3 各試料の中性子回折のリートベルト解析

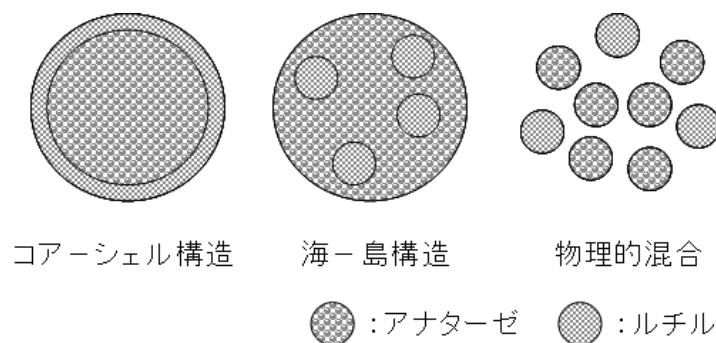


図4 アナターゼ-ルチル複合光触媒の推定構造

### 3. まとめ

今回の測定では、N のドーピングによる結晶構造の変化は検出できていないが、表1に示すように光触媒に可視光応答性を付与する微量窒素の化学分析による定量には成功しており、今後は、N 量を制御し、結晶性を高めた試料で、中性子回折と、さまざまな分析手法を相補的に用いながら、以下の試料につき構造の決定を行う予定である。

- ① P-25(現在、水中で最も高い活性を示す TiO<sub>2</sub> 粉末。比較用として凝集させた二次粒子を熱処理により脱水して用いる。)
- ② TiO<sub>2</sub> ナノシート(アナターゼ相が維持される限界温度まで処理した高結晶化度TiO<sub>2</sub>。)
- ③ NドーピングTiO<sub>2</sub> ナノシート(可視光活性。TiN相が現れる前の限界温度まで処理した高N含有TiO<sub>2</sub>。)
- ④ PドーピングTiO<sub>2</sub> 粉末(高活性TiO<sub>2</sub>。Pの存在状態を調べる。)
- ⑤ TiO<sub>2</sub> 球状多孔質体(流動層で用いる実用的TiO<sub>2</sub>。TiO<sub>2</sub> ナノシートとの比較)
- ⑥ 残留炭素を有するTiO<sub>2</sub> ナノシート(可視光活性を含む光触媒活性との関係を調べる。)

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予定である。

表 1 分解～減圧化学発光法により得られた光触媒中の N 量

試料	窒化熱処理温度/°C	N/μg・g <sup>-1</sup>
P-25	-	30
TiO <sub>2</sub> nanosheet	-	19
N500-TiO <sub>2</sub> nanosheet	500	1900
N600-TiO <sub>2</sub> nanosheet	600	3100
N-TiO <sub>2</sub> gel fiber	500	1400
N-TiO <sub>2</sub> fiber	500	410
N-TiO <sub>2</sub> sphere	500	150