

第24回参照触媒討論会資料

— 参照触媒を利用した光触媒反応：

光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して（その2） —

片岡用

平成15年9月17日

ウェルシティー徳島厚生年金会館

主催／触媒学会参照触媒委員会

共催／触媒工業協会

協賛／日本化学会

石油学会

第24回参照触媒討論会資料

— 参照触媒を利用した光触媒反応：

光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して（その2） —

平成15年9月17日

ウェルシティー徳島厚生年金会館

主催／触媒学会参照触媒委員会

共催／触媒工業協会

協賛／日本化学会

石油学会

第24回参照触媒討論会

目次

－ 参照触媒を利用した光触媒反応：

光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して（その2）－

1. X線回折装置による二酸化チタンの物性評価
(理学電機(株)) 近清裕史
2. 二酸化チタン参照触媒の比表面積・細孔分布及びゼータ電位
(日本ベル(株)) ○多和田尚吾・仲田陽子・仲井和之
3. 参照触媒チタニアのアンモニア昇温脱離測定
(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹
4. 参照触媒 JRC-TiO₂-X の構造と窒素吸着による酸性質の検討
(北教大函館) ○松橋博美・山縣桂子
5. 参照酸化チタン光触媒の ESR スペクトルの検討
(大分大工) 西口宏泰
6. 二酸化チタン新規参照触媒の時間分解赤外分光測定
(財) 神奈川科学技術アカデミー ○山方 啓・石橋孝章・大西 洋
7. Laser-Raman 分光法による参照触媒チタニアのキャラクタリゼーション
(島根大総合理工) ○久保田岳志・高木麻由・岡本康昭
8. チタニア参照触媒のキャラクタリゼーション
－ 光学バンドギャップ、ゼータ電位および等電点の測定 －
(九大院総合理工) ○寺岡靖剛・柴田陽介・草場 一

パネルディスカッション

(休憩)

9. 参照酸化チタンの特性 — 光触媒活性相関の解析 —
(北大触媒化学研究センター) ○大谷文章・高橋成典・鳥本 司
10. 二酸化チタン光触媒を用いた有機合成反応
(九州工業大工) 横野照尚
11. 酸化チタン参照触媒のキャラクタリゼーションと光触媒反応特性の評価
(近畿大理工) 古南 博
12. 酸化チタン参照触媒のUV スペクトルと気相アルデヒドの光触媒分解活性
(名大院工^a・名市工研^b) ○大岡千洋^b・加藤 悟^a・吉田寿雄^a
13. 各種参照触媒上でのアンモニア光SCR
(京大院工) ○田中庸裕・山添誠司・寺村謙太郎・船引卓三
14. 電子供与・受容犠牲剤存在下での酸化チタンからの水素・酸素の生成
(東工大資源研) 原 亨和
15. 酸化チタン参照触媒による光触媒反応
(阪府大院工) ○山下弘巳・N. Bernaurdshaw・岡崎美穂・安保重一
16. 参照触媒酸化チタンの物性と触媒作用
(石巻専修大理工) 亀山 紘

パネルディスカッション

(懇親会)

第24回参照触媒討論会 参照触媒を利用した光触媒反応(2) 2003年9月17日 ウェルシティー徳島(徳島厚生年金会館)

時間(おおよそ)	氏名	所属	発表時間	司会
14:00	物性(8件) 1	近清 裕史	理学電機株式会社	10
	2	多和田 尚吾	日本ベル株式会社	10
	3	片田 直伸	鳥取大学工学部	10
	4	松橋 博美	北海道教育大学	10
	5	西口 宏泰	大分大学工学部	10
	6	山方 啓	神奈川科学技術アカデミー	10
	7	久保田 岳志	島根大学総合工学部	10
	8	寺岡 靖剛	九州大学大学院総合理工学研究院	10
	ディスカッション			
15:30	休憩			
16:00	反応(8件) 9	大谷 文章	北海道大学触媒化学研究センター	20
	10	横野 照尚	九州工業大学物質工学科	10
	11	古南 博	近畿大学理工学部	20
	12	大岡 千洋	名古屋市工業研究所	10
	13	田中 庸裕	京都大学大学院工学研究科	20
	14	原 享和	東京工業大学資源化学研究所	10
	15	山下 弘巳	大阪府立大学大学院工学研究科	10
	16	龜山 紘	石巻専修大学理工学部	
	ディスカッション			
18:00-20:00	懇親会			山下

ウェルシティー徳島(徳島厚生年金会館) 〒770-080 徳島市南前川町3-1-22、TEL:088-626-1118、FAX:088-626-1988、

地図: http://www.kjp.or.jp/hp_32/

世話人: 山下弘巳 〒599-8531 堺市学園町1-1 大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻応用化学分野

TEL&FAX: 072-254-9287 E-mail: yamashita@chem.osakafu-u.ac.jp

酸化チタン参照触媒物性表 (触媒学会参照触媒委員会 酸化チタン光触媒プロジェクト) (2003/9/17現在)

実験内容	酸化チタン												
記号	JRC-TiO-4	JRC-TiO-6	JRC-TiO-7	JRC-TiO-8	JRC-TiO-9	JRC-TiO-10	JRC-TiO-11	JRC-TiO-12	JRC-TiO-13				
形状	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末				粉末
TiO2	>99.5	>99	>99	93.7	89.5			92	97.1				
Al2O3	<0.3		0.01		<0.01								
SiO2	<0.2	0.18	0.06		0.01								
Fe2O3	<0.01	0.02	0.01		0.004								
SO3		0.13	0.57	SO4: 0.23	0.25								
P2O5			0.09		0.05								
Nb2O5					0.2								
Cl	HCl <0.3	0.05		HCl <0.3	0.023		0.6						
その他	重金属 <5ppm				加熱減量 4.2					乾燥減量 7.97%		乾燥減量 2.3%	
										強熱減量 7.07%		強熱減量 2.0%	
lg. Loss	<2			5.8									
粒子径	~21nm	15nm	8nm		8~11nm	15nm	(15nm)	~6nm	~30nm				
昇掛比重/g/cm3	0.13												
真比重/g/cm3	3.8												
圧縮密度g/cm3													
比表面積m2/g	50±15	100	270	338	290~310	~300	97	290	59				
pH	3-4 (水中4%)				8.1~8.5			6.8	5.5				
等電点(pH)	6.6												
結晶相	主にアナターズ	ルチル	アナターズ	アナターズ	アナターズ	アナターズ	主にアナターズ	アナターズ	アナターズ				アナターズ
製造法	気相法	精製法	精製法	精製法	精製法	精製法	気相法	気相法	気相法				気相法
製造会社	日本エロソール(株)	堺化学工業(株)	堺化学工業(株)	石原産業(株)	古河機械金属(株)	チタン工業(株)	昭和イソコム(株)	チイカ(株)	チイカ(株)				チイカ(株)
商品名	P-25	STR-100N	SSP-25	ST-01	DN-1-0		3-n'-タタ-7 F-6	AMT-100	AMT-600				
LotNo.				41				0129J	6529J				

在庫なし

酸化チタン参照触媒リスト

物質名		酸化チタン				
記号		JRC-T10-1 ^a	JRC-T10-2	JRC-T10-3	JRC-T10-4	JRC-T10-5
外観		粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
化学組成	TiO ₂	95.0	98.5	99.7	> 99.5	> 99.9
	Al ₂ O ₃			0.00	< 0.3	Al < 10ppm
	SiO ₂		0.02	0.00	< 0.2	Si < 10ppm
	Fe ₂ O ₃		10ppm	0.0196	< 0.01	Fe < 10ppm
	SO ₃	3.64	300ppm	0.04		SO ₄ < 20ppm
	P ₂ O ₅		0.18	0.007		
	Nb ₂ O ₅		0.4	0.00		Nb < 10ppm
	Cl			0.001	HCl < 0.3	Cl < 70ppm
	その他	—	K ₂ O 0.01 Na ₂ O 60ppm	Na ₂ O 0.14	重金属 < 5ppm	Ca < 20ppm Cu < 10ppm Mg < 10ppm Sn < 10ppm
	lg loss(%)	H ₂ O 1.66	0.6	1.10	< 2	0.09%
物性名	粒子径		0.4 μ	0.03~0.05 μ	~21nm ^b	0.64 μ
	真比重		0.99g/cc ^c		3.8	
	見掛け比重				0.13g/cc	
	圧縮密度					
	比表面積	72.6m ² /g	18m ² /g	40m ² /g	50±15m ² /g	2.4g/cc
	pH		3.6(10%)		3~4(水中4%)	2.6~2.7m ² /g
	等電点(pH)				8.6	
製造法		チタン鉱石を硫酸溶解、加熱、メタチタン酸にして濾過、洗浄後ロータリーキルンで500~600℃焼成 アナターゼ	液相法 チタン鉱石を硫酸で溶解、加熱加水分解して得られる含水酸化チタンを800~850℃で焼成 アナターゼ	液相法	気相法 TiCl ₄ +O ₂ +H ₂ →TiO ₂ +HCl	気相法 TiCl ₄ +O ₂ →TiO ₂
				ルチル	主として アナターゼ	ルチル; 93.9%

a: 従来からのサンプル、 b: 一次粒子平均径、 c: 充填比重

融化学会参照施設委員会 電子ビーム照射プロジェクト 参加メンバー (2003/9/17現在)

実験内容	氏名	所属	郵便番号	住所	電話	FAX	E-mail
1 UV, セータ電位	野田 靖剛	九州大学大学院工学部材料科学部門	816-8580	春日市春日公園6-1	092-583-7526	092-573-0342	teraoka@mm.kyushu-u.ac.jp
2 LRS, ATR測定	阿本 展昭	鳥取大学総合理工学部物質科学科	690-8504	松江市西川津町1060	0852-32-6466	0852-32-6429	yokamoto@fise1.riko.shimane-u.ac.jp
3	久保田 昌志	鳥取大学総合理工学部物質科学科	690-8504	松江市西川津町1060	0852-32-6294	0852-32-6294	kubotake@fise1.riko.shimane-u.ac.jp
4	吉田 祥雄	名古屋大学大学院工学部材料化学科	464-8603	名古屋市千種区千種町	052-789-4609	052-789-3193	yoshida@epchem.nagoya-u.ac.jp
5	大岡 千洋	名古屋工業研究所	456-0058	名古屋市熱田区六番3-4-41	052-661-3161	052-652-6776	goka.chihiro@nmi-lcity.nagoya.jp
6	吉岡 晋	近畿大学理工学部応用化学科	577-8502	東大阪市小若江3-4-1	06-6730-5860 (*4175)	06-6727-4301	hiro@apch.kindai.ac.jp
7	田中 隆浩	京都大学大学院工学部材料分子工学専攻	608-8501	京都市左京区南田本町	075-753-5693	075-753-5925	tanaka@dcnboxmedia.kyoto-u.ac.jp
8	田野 剛尚	九州工業大学工学部応用化学コース	804-8550	北九州市戸畑区赤木町1-1	093-884-3318	093-884-3318	tohno@che.kyutech.ac.jp
9	大谷 文孝	北海道大学大学院工学部研究センター	060-0811	札幌市北区北11条西10丁目	011-706-3673	011-706-4925	ohhama@est.hokudai.ac.jp
10	山方 孝	神奈川科学技術アカデミー-大西臨海工業地区プロジェクト	213-0012	川崎市高津区尻子3-2-1 KSP 真輝 404	044-819-2048	044-819-2095	yamakata@net.ksp.or.jp
11	松浦 雅義	北海道教育大学函館校	040-8567	函館市八幡町1-2	0138-44-4325	0138-44-4325	matsumoto@fise1.riko.shimane-u.ac.jp
12	片岡 直伸	鳥取大学工学部物質工学科	690-8552	鳥取市湯山町南4-110	0857-31-5884	0857-31-5884	katada@chem.tottori-u.ac.jp
13	若本 伸司	京都大学大学院工学部材料化学専攻	606-8501	京都市左京区南田本町	075-753-5691	075-753-5696	iwamoto@sci.kyoto-u.ac.jp
14	奥山 基	石巻専修大学工学部基礎理学科	986-8580	宮城県石巻市南地蔵町4259	0225-22-7716	0225-22-7746	kameyama@isenshu-u.ac.jp
15	奥山 基	東京工業大学工学部化学研究所	226-8503	横浜市磯区森本町4259	045-924-5239	045-924-5282	imihara@res.titech.ac.jp
16	矢野 智雄	東京大学大学院工学部化学科	184-8501	小倉市市原北町 4-1-1	042-329-7494	042-329-7494	steisuya@u-gakugei.ac.jp
17	西口 幸善	大分大学工学部応用化学科	870-1192	大分市野原700番地	097-554-7896	097-554-7979	nishiguc@cc.oba-u.ac.jp
18	村松 洋助	熊本大学工学部物質科学科	860-8555	熊本市尾島2-39-1	096-342-3651	096-342-3651	machida@chem.kumamoto-u.ac.jp
19	野坂 芳雄	東北大学工学部物質科学研究所	980-8577	仙台市青葉区外幸2-1-1	022-217-5163	022-217-5211	imura@lamp.tohoku.ac.jp
20	村井 和之	東京技術科学大学化学系	940-2188	東京都上野区田原1603-1	0258-47-9315	0258-47-9315	nosaka@chem.nagaoka-u.ac.jp
21	久保 重浩	日本ベル株式会社西日本営業所技術開発部	532-0025	大阪市淀川区南北野2-11-27	06-6889-3611	06-6889-3613	kazu@nippon-bel.co.jp
22	近藤 裕史	理学電機株式会社応用技術センター-大阪分析センター	559-1146	高槻市赤大塚町14-8	0726-94-0585	0726-94-0585	s.tawada@nippon-bel.co.jp
23	須藤 祥	株式会社リガク	569-1146	高槻市赤大塚町14-8	0726-94-0585	0726-94-0585	h-chika@rigaku.co.jp
24	佐藤 真一	株式会社リガク	569-1146	高槻市赤大塚町14-8	0726-94-3387	0726-94-3387	sudo@rigaku.co.jp
25	山下 真巳	大阪府立大学工学部材料化学分野	599-8531	堺市学園町1-1	072-254-9287	072-254-9287	yamashita@chem.osaka-u.ac.jp
26	清水 泰哉	消化工業 (株) 中央研究所 C-1 グループ	590-0985	堺市学園町5-1	072-223-4117	072-227-9796	shimizu-h@sakai-chem.co.jp
27	清水 泰哉	消化工業 (株) 中央研究所 C-1 グループ	590-0985	堺市学園町5-1	072-223-4117	072-227-9796	shimizu-h@sakai-chem.co.jp
28	相澤 智博	石炭材料株式会社高品質開発部	550-0002	大阪市淀川区戸部1-3-15	06-6444-5816	06-6444-5817	ne-kato@iskweb.co.jp
29	高木 尚	古河電線 (株) 研究開発本部	555-0043	大阪市淀川区大野3-7-196	06-6472-1131	06-6472-0275	h-takamoto@trurusewaik.co.jp
30	中村 尚	チタン工業 (株) 研究開発部	755-8567	宇都宮市大野1978-25	0836-31-4173	0836-31-4106	nakamura@tktkankogyo.co.jp
31	安藤 大助	昭和電工 (株) セラミックス事業部第2 営業部	399-6461	津市津東1	0263-52-0976	0263-52-0923	daisuke_ando@skk.co.jp
32	奥田 雅明	テイカ (株) 新事業推進部	541-0059	大塚市中央区南野町3-6-1	06-6243-5819	06-6243-5833	m-okuada@tasyca.co.jp
33	奥田 雅明	テイカ (株) 新事業推進部	541-0059	大塚市中央区南野町3-6-1	06-6243-5819	06-6243-5833	m-okuada@tasyca.co.jp
34	阿本 展昭	鳥取大学総合理工学部物質科学科	690-8504	松江市西川津町1060	0852-32-6466	0852-32-6429	yokamoto@fise1.riko.shimane-u.ac.jp

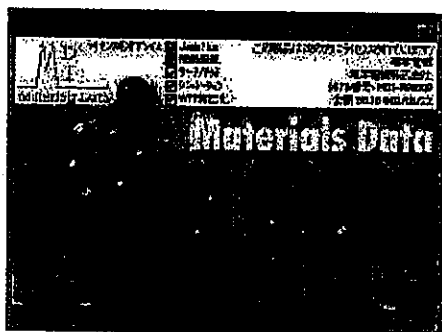
X線回折装置による二酸化チタンの物性評価

近清 裕史 Hirofumi Chikakiyo (理学電機株式会社 応用技術センター)

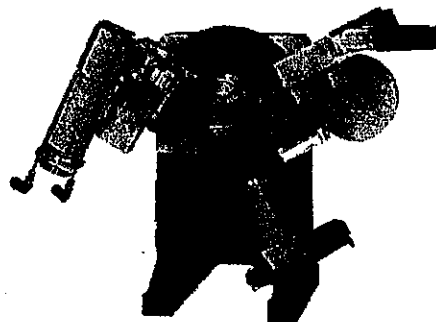
はじめに

これまでも、粉末X線回折は用いられてきたが、もっぱら定性的な相の同定にしか使われてこなかった。しかし、最近になり、粉末X線回折法による結晶構造解析(リートベルト法)がコンピューターの計算機能力の飛躍的な向上にともなって大きく進歩し、あらゆる分野でそのニーズは日増しに高まり、ルーチン的な手法として広く使用されつつありブームとなっている。そこで、半導体光触媒の中でもっとも研究が盛んに行われている、活性が高く、安定な二酸化チタン TiO_2 について、X線回折分析ソフト JADE6.0※1を駆使し、粉末X線回折データからその結晶構造の精密化を試みた。本稿では、その可能性と現状について紹介する。

また、使用した装置は、最先端のX線回折装置で、クロスビームオプティックシステム入射光学系を搭載した RINT-UltimaIII※2を用いた。



X線回折総合解析ソフト JADE6.0※1



多機能X線回折装置 RINT-UltimaIII※2

- ※ 1 このソフトは、X線回折分析ソフトとして世界的に認知されている標準ソフトで、定性分析のヒット率の高さではかなり有名であり、総合解析ソフトとしても、更なる進化を続けている。さらに、6.0にバージョンアップし、WPF/リートベルト解析の機能も追加され、構造解析が非常に簡単で、しかも高精度の結果が得られる。
- ※ 2 この装置は、粉末試料の分析から、In-Plane 測定をはじめとする薄膜材料評価分析まで、従来の複数装置での分析を一台で可能にするビルドアップ型多機能システムである。

実験 1

最初に、結晶子サイズの評価を試みた。粉末回折ピークの形状は、試料に由来する本質的なピーク形状に、測定装置の影響を畳み込んだものとして理解される。実験室系でもっともよく用いられている Bragg-Brentano の集中法光学系の装置では、回折ピーク形状に影響を及ぼす種々の要因がある。一般的に結晶子の大きさや歪みの度合いを定量的に評価するためには、装置による影響を正しく考慮に入れることが必要である。そこで、装置がピーク形状に及ぼす影響を装置関数として数学的にモデル化し、この装置関数を畳み込んだ形式のプロファイル関数を用いて試料固有の回折ピーク形状を評価する。

7
8
9
10
12

また、結晶子サイズは、X線回折法で定量的に扱える領域が、10~100nm 程度であり、算出処理には、格子歪が無いと仮定できる場合の Scherrer 法と、回折線の幅の拡がりから結晶子と格子歪、両者によるものと仮定できる場合の Williamson-Hall 法が用いられる。ここでは、WPF 法によりプロファイル全形を用い、Williamson-Hall 法で解析を行なった。

測定試料には、プロジェクトから提供された9種類の二酸化チタンを用いた。全回折パターンの多重書きは図2のようになり、構造の異なる多形やその混合物であることが判断できる。また、試料間で回折ピークの幅が異なることから結晶性の違いが確認できる。

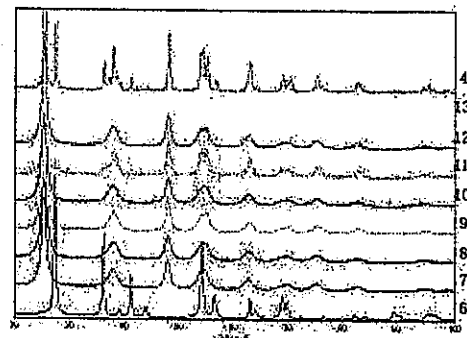


図2.全回折パターンの多重書き

この測定した全データについてプロファイルフィッティングを行なった。図3に試料 JRC-TiO-4 のフィッティング例を示す。積分強度が十分に採れていないピークがあるために、僅かにフィッティング残渣が存在するが重み付け R 因子 (R) が期待値 (E) 以下に収束していることから概ね満足いくフィットになっていると思われる。

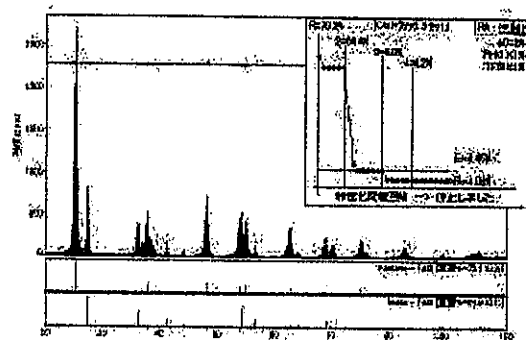


図3.試料 JRC-TiO-4 の WPF 精密化

図4には、図3のプロファイルフィッティングにより見積られた個々の半価幅値を用いた Williamson-Hall プロットを示す。積分強度が十分に取れていないピークは半価幅曲線から外れているものもあるが、概ね良く曲線に乗っているように思われる。Williamson-Hall プロットでは、曲線の y 切片が結晶子サイズの逆数に対応する。図5に、同様の方法で算出した各試料の結晶子サイズをまとめる。

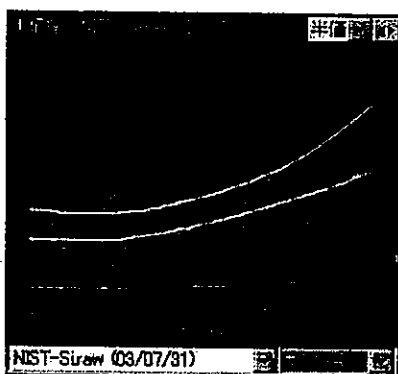


図4. Williamson-Hall プロット例

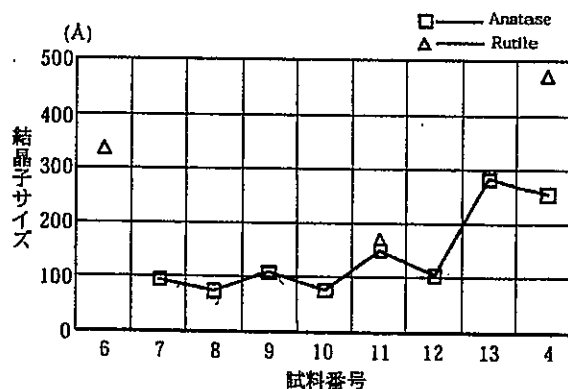
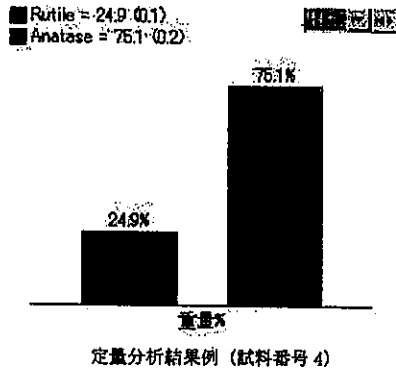


図5. 各試料の結晶子サイズ

さらに、WPF/リートベルト法では、格子定数の精密化や、全ての含有成分の結晶構造が明らかな場合、尺度因子は各成分の物質質量に比例するので分析成分の重量分率（定量値）を求めることができるので併せて紹介する。



結晶形	格子定数 (Å)		
	a	b	c
Anatase	3.781	3.781	9.495
Rutile	4.589	4.589	2.955

格子定数精密化結果例（試料番号 4）

実験 2

酸素による光酸化反応の高効率化を図る上で、粒径の大きさを制御することは、非常に重要な情報になる。一般に酸化チタンの粒径が小さいほど効率が高くなると言われている。これは酸素の酸化チタンへの吸着が粒径が小さいほど起こり易くなるためと考えられている。さらに、コーティングをするためにも粒径の小さい方が有利になる。

以上のような点から、粒径の大きさを定量的に評価することが重要であり、その一つの方法としてX線回折装置での小角散乱法による粒径分布解析がある。この方法は、ナノオーダー（1~100nm程度）の微細な粒子・空孔やこれに相当する大きさで周囲と密度の異なる領域にX線を照射すると、その大きさや形状を反映した散乱が 2θ で 5° 以下の角度に現れる現象で、入射X線に対する拡がりとして観測される。そして、得られたプロファイルに対するフィッティングにより、粒子・空孔などの大きさや分布を見積るものである。この測定には、標準的な粉末X線回折装置による広角測定では、目的の散乱線がダイレクトビームに被ってしまい正確な解析ができないため、専用機として小角測定装置を用いた測定が必要になる。近頃では、専用機としての位置付けだけでなく、アタッチメントとして取り扱われることが可能になり、非常に手軽に測定できるようになった。

図5は、小角散乱プロファイルの多重書きである。解析には、Fankuchenの方法を用いて粒径分布を予測した。この方法は、広角側の散乱には慣性半径の一番小さい粒のみが関与していると考えられるので、図6のような $\log I - s^2$ 図をプロットし、右端近傍から接線を引き、縦軸との交点と勾配を求めることで、慣性半径を求める方法であり、さらに、

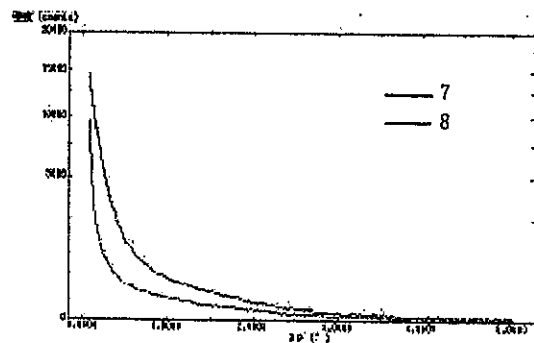


図5.小角散乱プロファイル

この接線強度分を引いたものに改めて接線を引き、以下同様に慣性半径を求めた。この方法で算出した粒径分布結果例が図7である。これは、試料JRC-TiO-7と8を比較した例で、粒径のより小さいものの存在や分布の違いなどが明確になる。このように、X線小角散乱法では、粒径の僅かな違いが散乱プロファイルにしっかりと現れる。当日は、他の試料結果についても報告する。

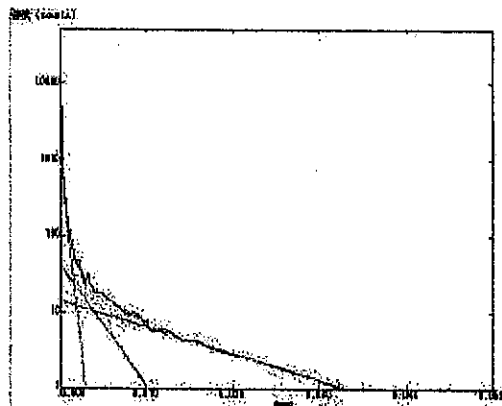


図 6. $\log I - s^2$ 図 (試料番号 7)

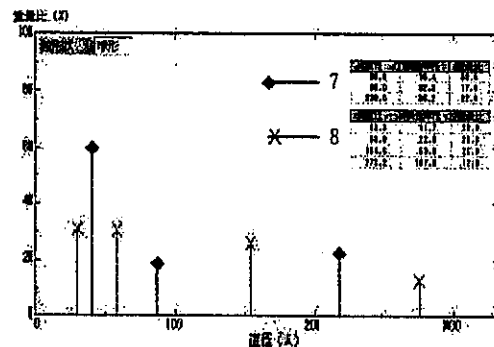


図 7. 粒径分布グラフ (試料番号 7, 8)

おわりに

光触媒の分野でもX線回折装置を使用すれば、物性的な幅広い情報が得られる。さらに、最新装置を使用すれば、比較的簡単に、高精度な結果が得られることを本稿で紹介した。なお、今回紹介できなかった評価として In-situ 測定も可能で、焼成時の様々な温度での相転移の様子や格子定数の変化を詳細に調べることができ、結晶構造と焼成温度との関係を検証すれば、さらに新しい発見があるはずである。次回の発表で紹介したい。

二酸化チタン参照触媒の比表面積・細孔分布及びゼータ電位

(日本ベル株式会社) ○多和田 尚吾・仲田 陽子・仲井 和之

1. 概要

参照触媒委員会より提供された TiO_2 の窒素吸脱着測定及びゼータ電位測定を行い、その結果をまとめた。

2. 実験

窒素吸脱着測定は定容量式窒素吸着量測定装置[BELSORP-mini]と、流通加熱式前処理装置[BELPREP-flow]を用いて行った。

前処理として試料を 110°C 、24時間、高純度空気 50 ml/min 流通下で加熱処理した後に測定を行った。単位吸着量は前処理後の重量から計算し、得られた吸脱着等温線を基に BET 理論により比表面積を、Gurvich 則により全細孔容積を、BJH 理論により細孔分布曲線を求めた。

ゼータ電位測定は電気音響式高濃度ゼータ電位測定装置[ZetaProbe™]を用いて行った。

試料は蒸留水で 2 wt% の懸濁液として測定を行い、酸・塩基滴定には HCl 及び NaOH 水溶液を使用して等電点を求めた。

3. 結果

窒素吸着測定の結果、JFC-TIO-4,7,9,10,11,12 は II 型の吸着等温線を示し、JFC-TIO-6,8,13 は IV 型を示した。このことから、JFC-TIO-6,8,13 はメソ孔を有すると推測される。BJH 法[脱着側]による細孔分布(Fig. 1)も同様の結果を示し、細孔半径のピーク(Table 1)はそれぞれ 15.55 nm 、 6.92 nm 、 6.92 nm と、メソ孔領域を示している。また、JFC-TIO-7,8,9,10,12 にマイクロ孔が存在する可能性も示唆している。

BET 比表面積(Table 1)は JFC-TIO-7,8,9,10,12 が高い値を示し、JFC-TIO-4,6,11,13 は比較的低い値を示した。にもかかわらず JFC-TIO-11 は大きな細孔容積を示している(Table 1)。JFC-TIO-11 は BJH 法で目立った細孔分布がないことから、JFC-TIO-11 がマクロ孔を有している可能性が高いことが推測される。同様に大きな細孔容積を持つ JFC-TIO-6 は、比較的大きなメソ孔を有する事が原因と思われる。JFC-TIO-4 は BET 比表面積、細孔容積共に低いことから、目立った細孔を持っていないと考えられる。

ここまでの測定結果から存在が推測された細孔は粒子間の空隙によって形成されていると仮定し、全ての試料が無孔性の粒子だとすると、BET 比表面積から粒子径を求めることができる (Equ. 1) (Table 1)。測定結果から予測された細孔分布と併せて考察すると、 10 nm 以下の小さな粒子径の試料は粒子が凝集した結果マイクロ孔を形成し、大きなものはメソ孔やマクロ孔を形成したと推測される。

ゼータ電位測定は、等電点を求めるために酸・塩基滴定を行う必要があり、まず懸濁液の pH を測定した (Table 1)。その結果、最低 3.08 から最高 8.88 まで幅広い pH を示した。これは、調整方法や後処理の方法などによるものと思われるが、これらを 1 N HCl または NaOH 水溶液で滴定し、等電点を求めた (Fig.2)。

ほとんどが pH6~7 の間に等電点が存在する。しかし、JRC-TIO-8,11,12 は若干 pH が高くなっている。

Table 1 測定結果

	JRC-TIO-4	JRC-TIO-6	JRC-TIO-7	JRC-TIO-8	JRC-TIO-9	JRC-TIO-10	JRC-TIO-11	JRC-TIO-12	JRC-TIO-13
BET比表面積 / $m^2 \cdot g$	44.86	87.32	296.9	292.0	273.1	287.0	82.97	257.3	60.88
全細孔容積 / $cm^3 \cdot g$	0.2667	0.5943	0.4126	0.6113	0.4230	0.4222	0.8187	0.4400	0.3277
細孔半径ピーク / nm	-	15.55	1.68	6.92	1.68	1.83	-	1.68	6.92
粒子径 / nm	33	17	5	5	5	5	18	6	24
マイクロ孔	-	-	○	○	○	○	-	○	-
メソ孔	-	○	-	○	-	-	-	-	○
マクロ孔	-	-	-	-	-	-	○	-	-
初期pH	4.09	7.32	4.05	6.32	8.88	5.19	3.08	5.87	4.93

Equ. 1

$$l = \frac{6}{\rho \times A} \quad (\rho: \text{密度}, A: \text{比表面積})$$

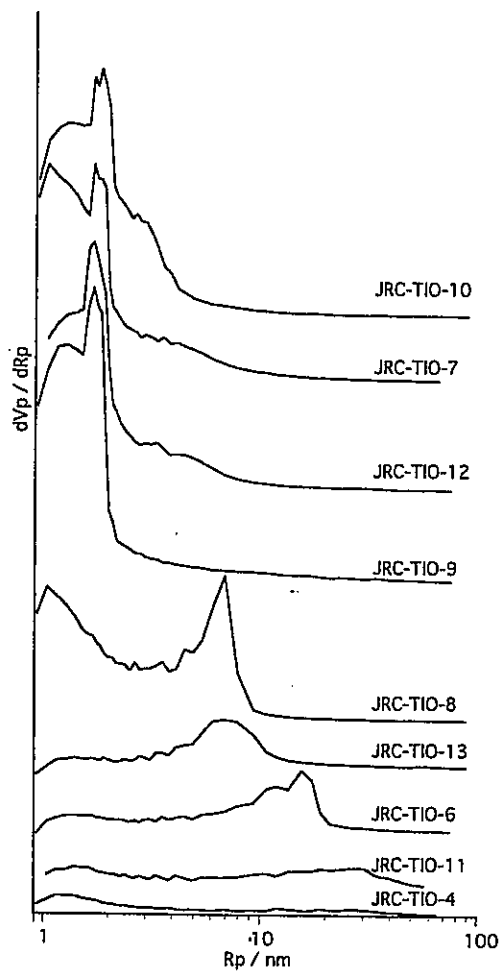


Fig.1 細孔分布曲線 [BJH 法-脱着側]

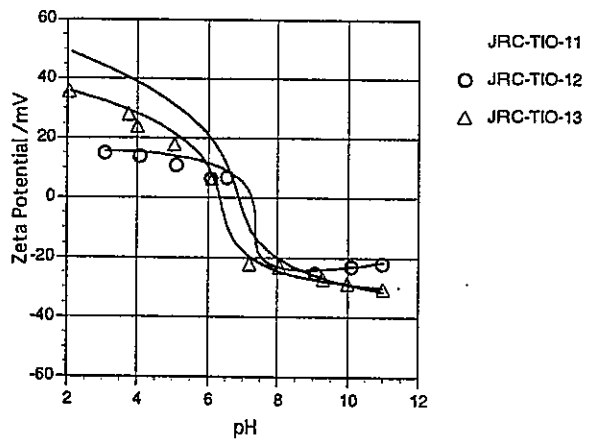
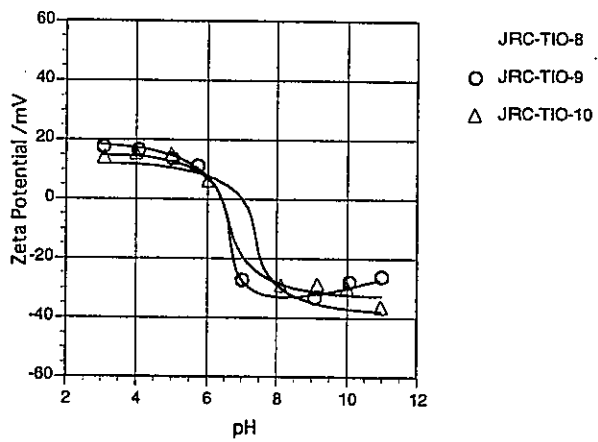
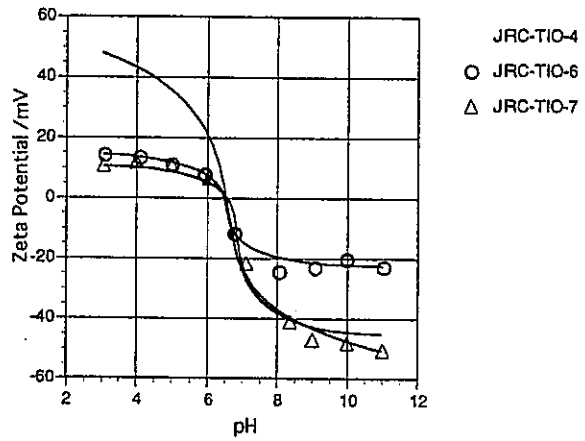


Fig.2 ゼータ電位等電点測定

参照触媒チタニアのアンモニア昇温脱離測定

(鳥取大工) 片田直伸・丹羽 幹

緒言 アンモニア昇温脱離(TPD)法は固体の酸量・酸強度を測定する迅速・簡便な方法である。筆者らはアンモニア吸着後に水蒸気を接触させると、固体酸触媒反応に有効な酸点のみが検出されることを見出しており^{1,2)}、これをチタニアに適用した。

実験 石英セルに試料0.1 gを詰め、383 Kで1 h脱気後に373 Kで13.3 kPaのアンモニアと30 min接触させ、その後30 min脱気した。つぎに同じ温度で約3 kPaの水蒸気に30 min接触、30 min脱気を2回繰り返した後、 $41 \mu\text{mol s}^{-1}$ 、13.3 kPaのヘリウム流中で 10 K min^{-1} で昇温し、脱離したアンモニアを質量分析計で定量した。最後に既知濃度のアンモニアを流通させ、検出器の強度を補正した。

結果と考察 図1のような脱離スペクトルが得られた。TIO-10のみ800 Kにショルダーを示し、他の試料は600 K付近に単一のピークを示した。600 K付近の大きなピークがチタニア表面の酸点を示し、TIO-10のショルダーは硫酸などの不純物に起因する可能性がある。得られた酸量および、平衡を仮定した解析理論の一点法³⁾によって求めた平均アンモニア吸着熱(酸強度の尺度)を表1に示した。重量あたりの酸量はさまざまな値を示したが、これを表面積で割った酸点の表面密度は $0.8 \sim 1.4 \text{ nm}^{-2}$ でほぼ一定であった。酸強度もほぼ一定であった。

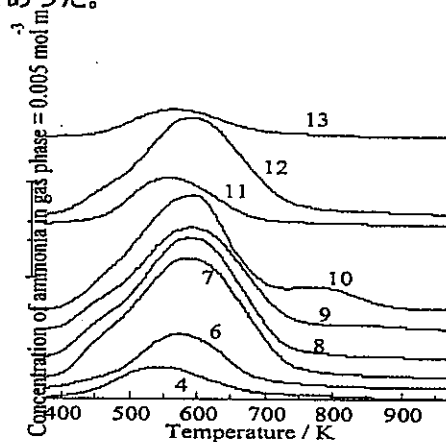


図1: 参照触媒チタニアのアンモニアTPDスペクトル。数字はJRC-TIOの試料番号を示す。

表1: 酸量と酸強度

試料	酸量/ mol kg^{-1}	酸点の表面密度/ nm^{-2} *	平均アンモニア吸着熱/ kJ mol^{-1}
TIO4	0.116	1.40 ↑	130
TIO6	0.217	1.31 ↑	130
TIO7	0.547	1.22 ↓	124
TIO8	0.532	0.95 ↑	125
TIO9	0.459	0.92 ↑	127
TIO10	0.532	- ↑	126
TIO11	0.166	1.03 ↑	128
TIO12	0.417	0.87 ↓	128
TIO13	0.125	1.28 ↑	134

*: 表面積としてメーカー報告値を用いて計算した。

1. N. Naito, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, 103, 7206 (1999).
2. Y. Habuta, N. Narishige, K. Okumura, N. Katada and M. Niwa, *Catal. Today*, 78, 131 (2003).
3. M. Niwa, N. Katada, M. Sawa and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 99, 8812 (1995).

参照触媒 JRC-TiO-X の構造と窒素吸着による酸性質の検討

まつはしひろみ やまがたけいこ
(北教大函館) 松橋博美・山縣桂子

緒言 参照触媒チタニア (JRC-TiO-4, 6~13) について, 触媒としての基本的物性である UV-VIS スペクトルと XRD を測定した. また, JRC-TiO-4, 6, 8, 11 について表面積 (BET 法) と, 基質との相互作用を考える上で重要な表面酸性質を窒素吸着熱として評価を試みた.

実験 UV-VIS スペクトルと XRD は, 受け取ったままの試料を使用して測定した. 表面積と窒素吸着量測定は, 試料をプレスして粒子とし, 真空排気しながら 473 K で加熱乾燥してから行った. 窒素吸着熱は, 173~223 K で測定した吸着等温線に対し, クラジウス-クラペイロンの式をあてはめて算出した.

結果 Fig. 1 に, UV-VIS スペクトルを示すが, 吸収端は 6 で長波長側に見られる他, 4 や 11 でもシフトが見られた. Fig. 2 に XRD の結果を示す. TiO-4 はルチルとアナタース相が混在していて, -6 はルチル, それ以外はすべてアナタースであった. 4 と 13 は結晶性が高く, -7, 8, 10, 12 は回折強度が小さい. 試料の結晶形と, XRD のピーク幅からシェーラーの式を使用して求めた一次粒子径, および BET 法による比表面積の結果を Table 1 に示す.

Fig. 3 は, 表面積測定で得られた窒素吸着量をモノレイヤーとして, 窒素の被覆率に対して吸着熱をプロットしたものである. 窒素は酸点との相互作用はアルゴンに比べて大きく, 化学

Table 1. Specific surface area and particle size of the reference catalysts of TiO₂.

Sample	Crystal structure	Particle size/nm	Surface area/m ² g ⁻¹
JRC-TiO-4	Anatase (Rutile)	61.9	49.7
JRC-TiO-6	Rutile	46.9	101.5
JRC-TiO-7	Anatase	22.9	
JRC-TiO-8	Anatase	19.5	321.8
JRC-TiO-9	Anatase	29.5	
JRC-TiO-10	Anatase	29.4	
JRC-TiO-11	Anatase	38.1	105.8
JRC-TiO-12	Anatase	26.6	
JRC-TiO-13	Anatase	56.2	56.1

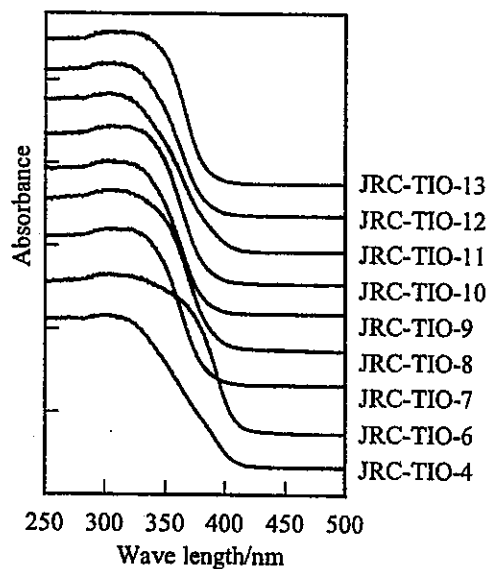


Fig. 1. UV-VIS spectra of TiO₂ reference samples.

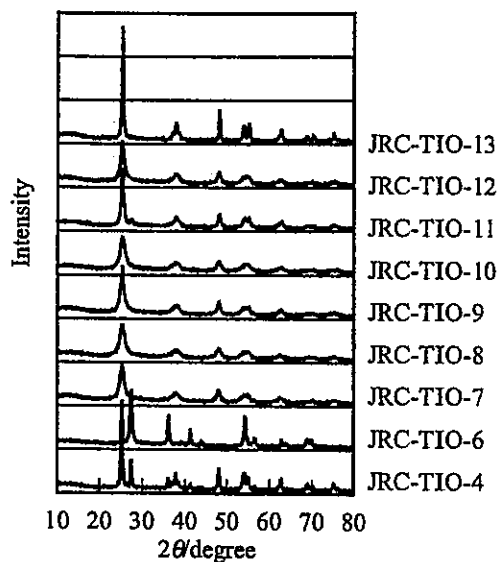


Fig. 2. XRD profiles of TiO₂ reference samples

結合に近い相互作用を持つことから、弱い酸点の酸強度測定に適している。吸着熱は、酸強度の高い H-Beta ゼオライトで 51.0 kJ mol^{-1} と測定されており、今回測定した TiO₂ は、当然のことであるがいずれもこれより小さい吸着熱を示した。吸着熱は 11 で小さく、8 では 40 kJ mol^{-1} に近い程大きいことが明らかとなった。

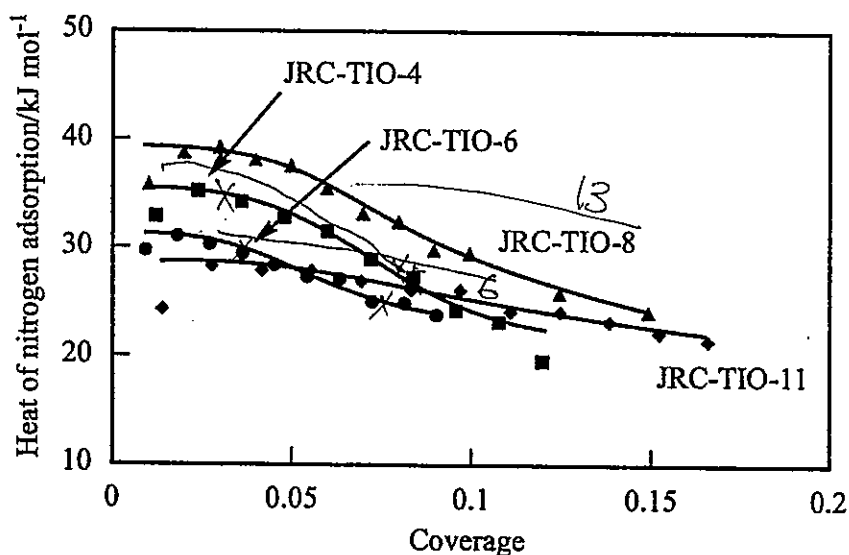


Fig. 3. Heat of nitrogen adsorption on TiO₂ reference samples. Samples were heated in vacuum at 473 K for 3 h. Measurements were carried out at 173-223 K.

参照酸化チタン光触媒の ESR スペクトルの検討

(大分大工) 西口宏泰

1. 緒言

酸化チタン光触媒の反応機構の解明には直接的に酸化チタン表面の反応活性種を観測できる ESR による観測が有益である。そこで本報告では各種参照触媒酸化チタンについて ESR を用いて Ti^{3+} -O シグナルと酸素の光吸着特性について検討した

2. 実験

サンプルは各種参照触媒酸化チタンを用いた。(JRC-TiO-4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) あらかじめ空气中 110℃で24時間乾燥した酸化チタンを0.1g 各種真空排気処理が可能な ESR チューブ (3.8mm i.d.) 付きのガラスセルにいった。前処理は各温度で (150 から 600℃) 行った。ESR の測定は Bruker 社 ESP-380 を用いて室温と 77 K で測定した。酸素の光吸着は、光照射した TiO_2 に吸着した酸素から生成する常磁性の種が光反応に関係することから、10 Torr で高純度酸素により処理して EPR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に一例として 500℃処理の TIO-9 の 77 K での ESR スペクトルを示す。g = 1.98 付近にピークを有し、 Ti^{3+} のシグナルに帰属できる。ESR シグナルはすべてのサンプルにおいて 77 K でのみ観測され室温ではみられない。また、真空処理温度が低いと Ti^{3+} のシグナルは観測されなかった。 Ti^{3+} のシグナルが生じる処理温度はサンプルにより異なり、600℃までの真空排気処理では全く観測されないサンプルも存在した。

また、酸素の光吸着 ESR シグナルについても検討したところ、g = 2.00 付近に O(lattice) アニオンラジカルも観測されたので詳細についても報告する

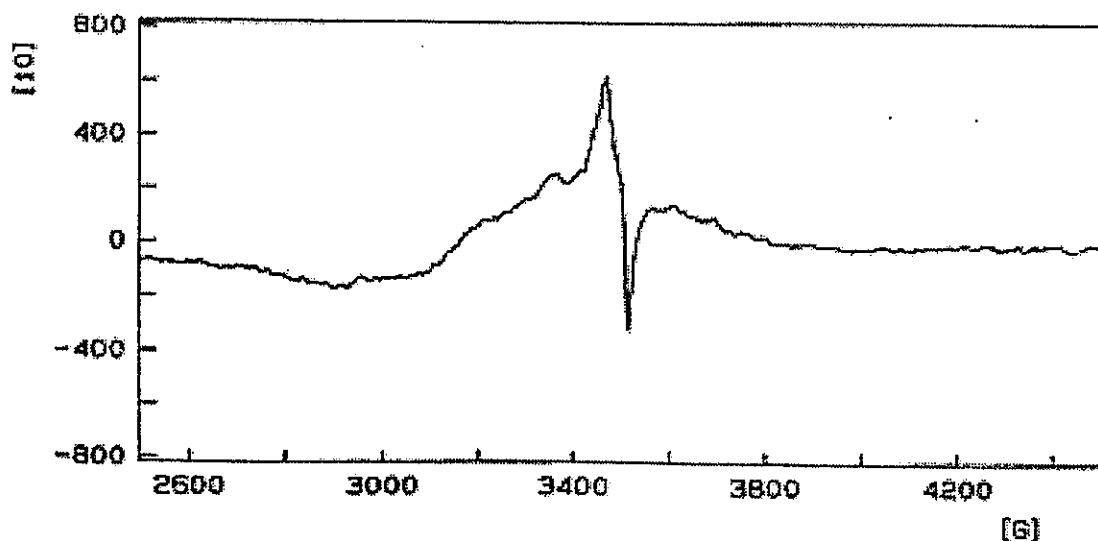


Figure 1 ESR spectra of JRC-TiO-9 at 77K, evacuated at 773K for 3h

二酸化チタン新規参照触媒の時間分解赤外分光測定

山方 啓・石橋孝章・大西 洋

(財) 神奈川科学技術アカデミー・極限表面反応プロジェクト

〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP 東棟 404

1. はじめに

二酸化チタン光触媒は、水の分解反応 [1]、環境汚染物質の除去 [2]、超親水性・疎水性の発現 [3]、色素増感太陽電池 [4]などの応用が期待されている。これらの反応はすべて光励起された電子や正孔が関与しているため、その反応機構を調べるためには、これらの光励起キャリアーの挙動を調べるのが重要である。このような目的のために、光励起キャリアーの挙動を調べる研究が、時間分解紫外可視分光法 [5,6]、時間分解赤外分光法 [7-10]を用いて行われているが、それらの研究の大部分は、サブピコ秒からナノ秒の比較的速い時間領域のものである。しかし、実際の化学反応では、反応物質の触媒表面への吸着や拡散、そして、脱離が関与しているため、マイクロ秒からミリ秒といった比較的遅い時間領域での挙動が重要な役割を果たしている可能性がある。

我々は光触媒反応の機構を調べるために、時間分解赤外分光装置を製作した。本装置は赤外検出器からの電気信号を AC 結合で増幅することにより、50 ナノ秒から 10 秒までの広い時間領域で、 10^{-6} 程度の小さな過渡吸収の変化を検出することができる。本研究では、この装置を用いて、新しく採用された二酸化チタン参照触媒に紫外パルス照射した際に生成する光励起電子を観測し、再結合速度や電子・正孔の反応活性を調べた。

2. 実験

実験は自作の時間分解赤外分光装置を用いて行った [7]。この装置では赤外光源 (MoSi_2) からの光をサンプル上で集光し、透過光を分光器で分光した後に、赤外検出器 (MCT) で検出する。固定した波数における赤外透過率の時間変化をデジタルオシロスコープで観測し、波数を掃引することで時間分解スペクトルを得ることができる。赤外検出器からの電気信号を AC 結合を用いて変化分だけを大きく増幅することで、微弱な変化を検出することができる。本装置の時間分解能は 50 ナノ秒であり、 10^{-6} 以下の吸光度変化を検出することができる。

提供された参照触媒はフッ化カルシウムの基板に固定し、雰囲気制御できる赤外セルに設置した。前処理として 20 Torr の酸素雰囲気下、 300°C で 30 分程度加熱した。

3. 結果と考察

3.1 反応ガス雰囲気下での典型的な光励起電子の挙動

二酸化チタンに 355 nm (3.5 eV) の紫外パルス照射すると、広い赤外領域に光励起電子による構造のないブロードな吸収が観測される[7]。したがって、固定した波数における赤外過渡吸収の時間変化を測定することで光励起電子の減衰過程を調べることができる。真空中で測定した光励起電子の減衰速度は電子・正孔再結合速度を反映しており、気相に反応ガスを導入した際に観測される減衰速度の変化はキャリアーの消費反応によると考えられる。図 1 に TiO₂ に紫外パルス照射して測定した光励起電子の減衰過程を示す。酸素雰囲気下では電子の減衰速度が真空中に比べて速くなっていることが分かる。これは、以下のように酸素分子による電子の消費によるものである[8]。

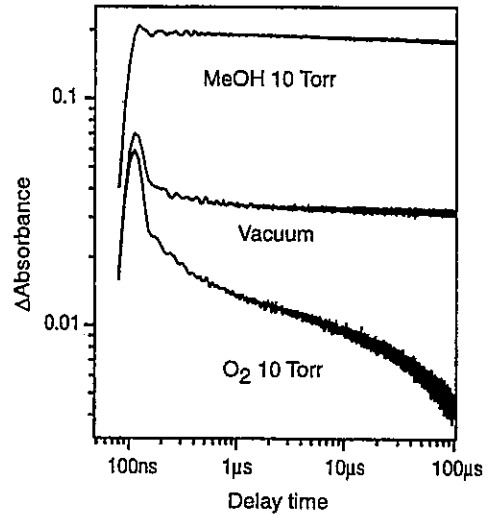


図1 真空中で測定した光励起電子の減衰過程と気相に酸素、メタノールを導入した場合の変化。TiO₂に355 nmの紫外パルス (10 ns, 1 mJ/pulse) を照射して2000cm⁻¹の過渡吸収を測定。



一方、気相にメタノールを導入すると、電子の量が真空中に比べて多くなっていることが分かる。これは、以下のようにメタノールが正孔を消費した結果、電子・正孔再結合が抑制されたためであると考えられる[9,10]。



メタノールを導入した場合、照射直後から電子が増加しているため、この正孔の消費反応は、装置の時間分解能の 50 ナノ秒以内に完結していると考えられる。

以上の結果は、酸素やメタノール雰囲気下で測定した光励起電子減衰過程を真空中で測定したものと比較することで電子と正孔の反応活性を独立に調べることができることを示している。

3.2 真空中で測定した光励起電子の再結合過程

図 2 に真空中で測定した光励起電子の減衰過程を示す。TiO₄, 6, 10 は数マイクロ秒以内に大部分の光励起電子は再結合失活するのに対して、他の触媒は非常に長い寿命を有していた。マイクロ秒領域で残存する光励起電子が多い順番は、TiO₉ > TiO₁₁ > TiO₁₃ ~ TiO₇ > TiO₁₂ > TiO₈ > TiO₁₀ > TiO₄ >> TiO₆ であった。

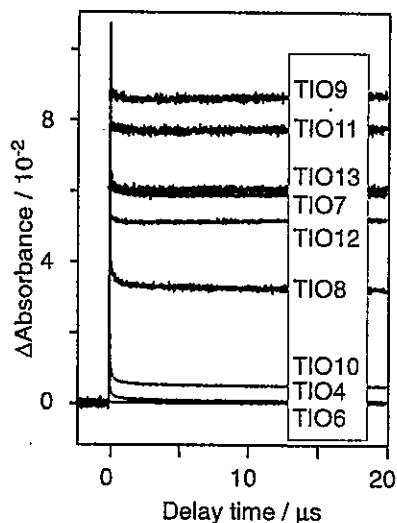


図2 真空中で測定した光励起電子の再結合過程。

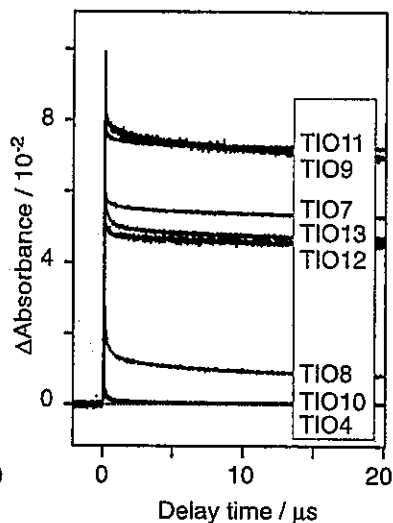


図3 酸素雰囲気下で測定した光励起電子の減衰過程。

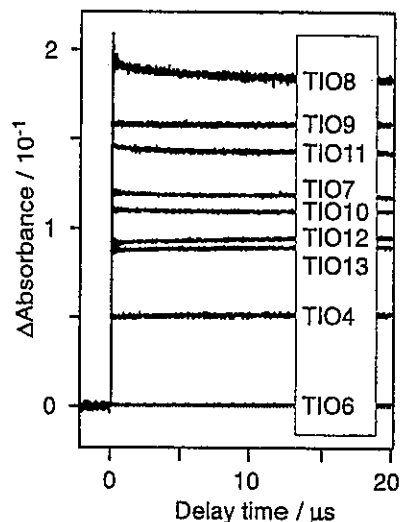


図4 メタノール雰囲気下で測定した光励起電子の減衰過程。

3.3 光励起電子の反応活性

図3に酸素を10 Torr 導入して測定した光励起電子の減衰過程を示す。図2と比較して分かるように全ての触媒において、酸素を導入することによって電子の減衰が促進されていることが分かる。特に、TIO9, 13, 8, 10の場合には、マイクロ秒領域の電子の減衰が著しく加速された。これらの触媒に生成した光励起電子は高い反応活性を有していると推察される。

3.4 正孔の反応活性

図4にメタノールを100 Torr 導入して測定した光励起電子の減衰過程を示す。全ての触媒において、メタノールを導入することでマイクロ秒領域で残存する電子の数が増えたことが分かる。特にTIO8, 10, 4では残存する電子の量が大幅に増加した。マイクロ秒領域で残存する電子が多い順番は、TIO8 > TIO9 > TIO11 > TIO7 > TIO10 > TIO12 > TIO13 > TIO4 >> TIO6 であった。

3.5 時間分解測定と定常反応活性

図1の結果をみると、電子消費反応はサブマイクロ秒以降で観測されることから、サブマイクロ秒以上の寿命を持つ電子が反応に寄与していると考えられる。したがって、還元反応の活性序列は図2で観測された長寿命成分の電子数の序列と相関があると推察される。一方、メタノール酸化反応の場合、正孔の消費反応によりマイクロ秒以降の電子の数が増えることから、正孔の反応活性は反応後に残存する電子数と相関があると考えられる。すなわち、酸化反応の活性序列は図4で観測された

電子数の序列と相関があると推察される。

以上の時間分解測定から推察される活性は、酸化反応と還元反応を独立にとらえた場合の潜在活性を示すものである。しかし、定常反応の場合には、両方の反応が進行することではじめて触媒反応が循環するため、定常反応活性はこれら二つの反応の兼ね合いで決まる。例えば、酸化反応の活性が高くても還元反応の活性が低い場合、定常光を照射すると触媒中に電子が蓄積される。再結合は二次反応であるので、電子が蓄積されると再結合が促進され、活性が下がってしまう[11]。つまり、定常反応の場合には、酸化反応の活性が還元反応の活性に支配されるような条件が成立しうる。したがって、時間分解測定と定常反応活性とを比較する場合には、触媒中のキャリア濃度も考慮する必要がある。

参考文献

1. A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148 (1971).
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
3. R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2188 (1999).
4. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
5. G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985).
6. D. E. Skinner, J. D. P. Colombo, J. J. Cavaleri, R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7853 (1995).
7. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 271 (2001).
8. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7258 (2001).
9. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9122 (2002).
10. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9820 (2003).
11. A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **160**, 33 (2003).

Laser-Raman分光法による参照触媒チタニアの キャラクタリゼーション

(島根大総理工) くぼ たけし たかぎ まゆ おかもとやすあき
○久保田岳志・高木 麻由・岡本康昭

参照触媒として提供されているチタニアJRC-TiO-x (x=1-13)の構造をLaser-Raman分光によって調べた。

【実験】

RamanスペクトルはJasco NRS-2100を用いて分解能 5 cm^{-1} で測定した。光源としてAr⁺レーザーを用いた(波長: 514.2 nm, 出力: 10 mW)。試料粉末は直径3 mmの錠剤に成形し、空气中で測定を行った。

【結果・考察】

図1にanatase型チタニアであるJRC-TiO-1, 2のRamanスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも $641, 520, 400, 199\text{ cm}^{-1}$ の位置にピークが現れている。anatase型TiO₂の空間群は $D_{4h}(I_4/amd)$ であり、観測されたピークはそれぞれ E_g, B_{1g}, B_{1g}, E_g の振動モードに帰属される[1, 2]。

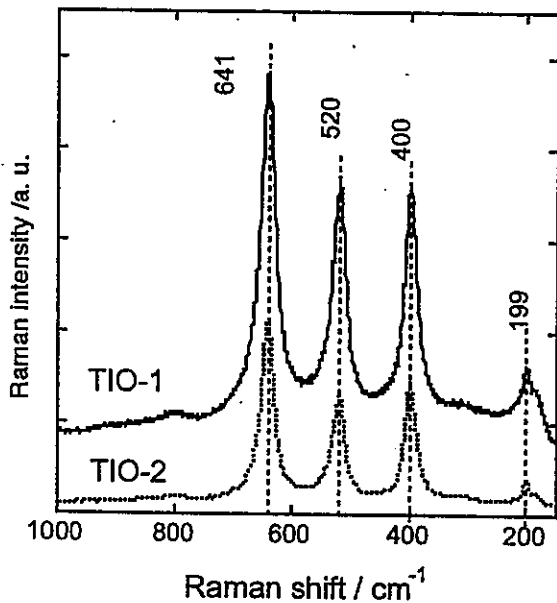


図1. JRC-TiO-1, 2のRamanスペクトル。

図2にrutile型チタニアであるJRC-TiO-3, 5, 6のRamanスペクトルを示す。anatase型のとくとは異なる $611, 449\text{ cm}^{-1}$ の位置にピークが現れている。rutile型TiO₂の空間群は $D_{2h}(P_4/mnm)$ であり、観測されたピークはそれぞれ A_{1g}, E_g の振動モードに帰属される[1, 3]。TiO-5には $520, 400\text{ cm}^{-1}$ の位置にピークが見られることから、一部anatase型のチタニアが存在していることがわかる。

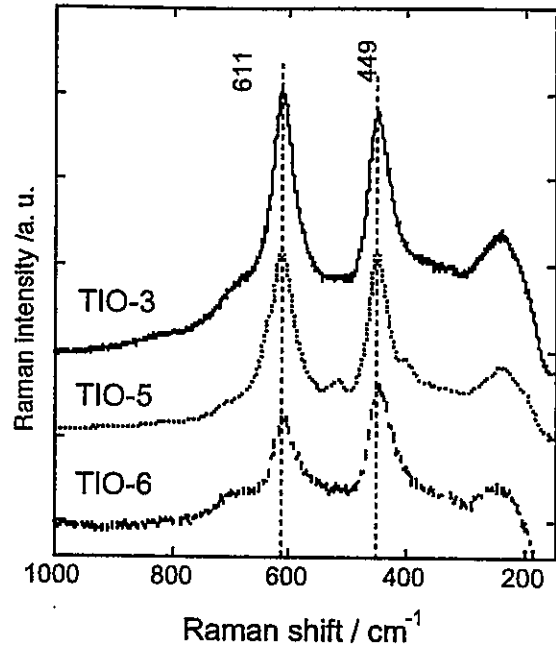


図2. JRC-TiO-3, 5, 6のRamanスペクトル。

表1 ピークのカーブフィット解析の結果*

TiO _x	FWHM (w1)	w2/w1	A2/A1
TiO-1	14.7	0.94	0.63
TiO-2	12.7	0.97	0.56
TiO-4	13.4	0.91	0.57
TiO-7	28.2	0.73	0.63
TiO-8	32.5	0.63	0.64
TiO-9	33.5	0.59	0.45
TiO-10	26.6	0.78	0.74
TiO-11	16.9	0.92	0.67
TiO-12	35.0	0.56	0.47
TiO-13	13.7	0.95	0.78

* w1, A1: 641 cm^{-1} , w2, A2: 520 cm^{-1}

図3にTiO-4およびTiO-7~13のRamanスペクトルを示す。いずれの試料のスペクトルにもanatase型のチタニアに特徴的な3つのピーク ($641, 520, 400, 199\text{ cm}^{-1}$) が現れており、anatase型が主な結晶相であることがわかる。ただし、TiO-4には449

cm^{-1} の位置にピークが現れていることから、若干 rutile型チタニアが混在していることが確認できる。

anatase型チタニアについて、Ramanスペクトルの各ピークをLorenz関数を用いてカーブフィットした結果を表1に示す。TIO-8, 9, 10では 641 cm^{-1} のピークの半値幅が他の試料に比べて大きくなっている。また、 $641, 520 \text{ cm}^{-1}$ のピークの面積比と半値幅比も他の試料に比べて小さくなる傾向が見られた。チタニアの結晶子径の違いがこれらの変化の原因であると考えられる。

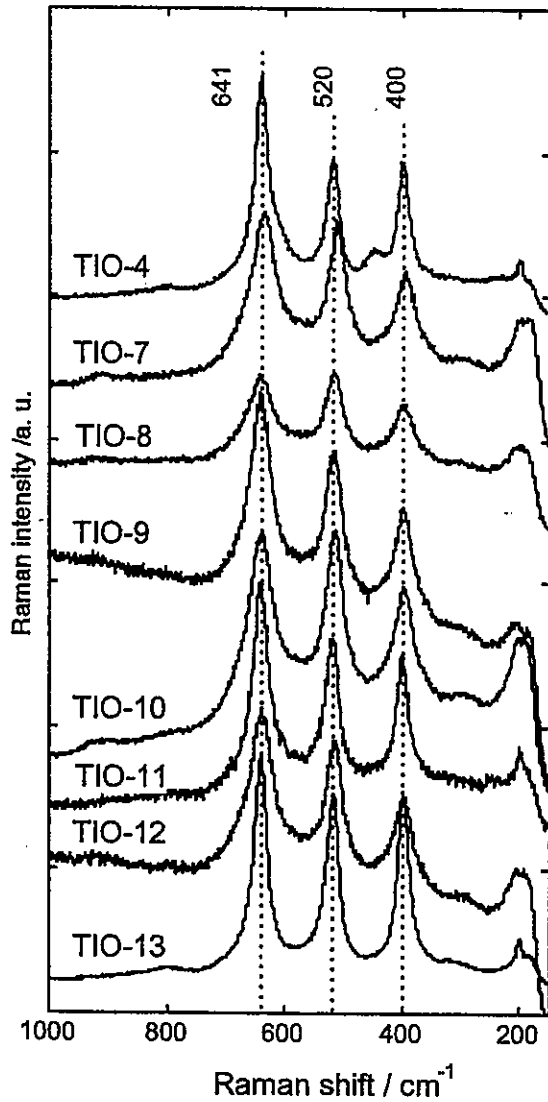


図3. JRC-TIO-x ($x=4, 7-13$) のRaman スペクトル.

References

- [1] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, *Appl. Phys. A*, **66**, 621 (1998).
- [2] T. Ohaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 1661 (1980).
- [3] S.P.S. Porto, P.A. Fluery, T.C. Damen, *Phys. Rev.*, **154**, 522 (1967).

チタニア参照触媒のキャラクタリゼーション
 —光学バンドギャップ, ゼータ電位および等電点の測定—
 (九大院総合理工) ○寺岡靖剛, 柴田陽介, 草場 一

【光学バンドギャップ (E_{opt}) 測定】

1. 実験

粉末状態での測定が比較的容易な拡散反射紫外可視分光 (DRS) 法により決定, 評価した. DRS 測定は島津分光光度計 UV-3100 と ISR240 形積分球を用いて行なった. 空气中 110°C で 24 時間乾燥した試料を, 直径 27mm, 深さ 4mm のセルに充填 (圧着) し, BaSO₄ をリファレンスとして空气中にて測定を行なった. 実測の相対拡散反射率 R_{∞} を (1) 式により Kubelka-Munk 関数 $F(R_{\infty})$ に変換し, 波長に対して描いたものが吸収スペクトルに相当する. 測定波長範囲で散乱係数 s が一定とみなすことができれば, $F(R_{\infty})$ は吸収係数 α に比例する.

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \propto \alpha / s \propto \alpha \quad (1)$$

$$\alpha = B(h\nu - E_{opt})^m / h\nu \quad (2)$$

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{1/m} \propto h\nu - E_{opt} \quad (3)$$

一方, 半導体のバンド間遷移 (基礎吸収) においては, α と光のエネルギー $h\nu$ の間に (2) 式の関係があり, (1), (2) 式を組み合わせて得られる (3) 式より, $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/m}$ vs. $h\nu$ プロットの直線部分の延長線の $h\nu$ 軸の交点から E_{opt} が決定できる. なお, (2), (3) 式中の m は光吸収機構 (バンド間遷移機構) に依存する定数で, 直接許容遷移: $m=1/2$, 直接禁制遷移: $m=3/2$, 間接許容遷移: $m=2$, 間接禁制遷移: $m=3$ である.

測定に供した試料を, XRD により評価した結晶構造, 粒子径とともに Table 1 に示す.

2. 結果

Fig. 1 に Kubelka-Munk 関数 $F(R_{\infty})$ を波長の関数として描いた吸収スペクトルを示す. 吸収の onset を比較すると, ルチル単相の TIO-6 が最も長波長 (低エネルギー) 側から光を吸収し, 次いで TIO-4 (A; 74%), TIO-8 (A; 100%), TIO-11(A; 90%) の順で, アナタース単相のその他の試料では大きな差は認められなかった. TIO-8 を除けば, 光吸収の onset はアナタースとルチルの結晶相の割合で整理できる.

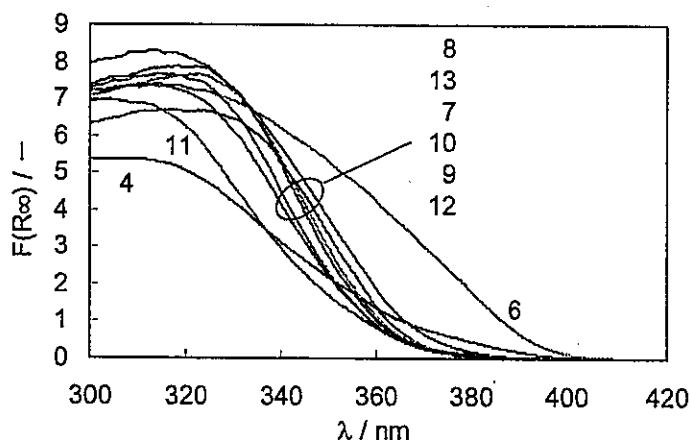


Fig. 1 Diffuse reflectance optical absorption spectra TIO-n samples.

(3) 式を用いて光学バンドギャップ (E_{opt}) を見積もった.

ここでは, TiO₂ について報告のある直接許容遷移: $m=1/2$, 直接禁制遷移: $m=3/2$, 間接許容遷移: $m=2$ を対象とした. Fig. 2 に TIO-4 の例を示した. 直接許容遷移 ($m=1/2$) では, 縦軸の値で約 100 から 400 の間で直線が得られ, その直線の横軸 (エネルギー軸) との交点から E_{opt} が見積もれる. 一方, 直接禁制遷移, 間接許容遷移では, 縦軸の値が 2 付近に明らかな屈曲が見られ, 2 つの直線が得られる. これは, 低エネルギー側で minor のルチル相の寄与があるためと推測され, こ

のような場合には2つの E_{opt} を求めた。
 なお、このケースは TIO-4 のみであった。

見積もった E_{opt} を Table 1 にまとめた。
 以前の報告どおり、直接禁制 (DF) 遷移、
 間接許容 (IA) 遷移の E_{opt} が一般に言わ
 れている 3.0 eV (ルチル), 3.2 eV (アナ
 タース) に近い。ルチル単相の TIO-6 で
 3.10 eV (DF), 3.05 eV (IA) で、アナタ
 ース単相あるいは主にアナタースの
 TIO-7~TIO-13 では、3.29~3.36 eV (DF),
 3.23~3.29 eV (IA) であった。TIO-4 に
 対しては、IA 遷移では2つの直線から得
 られた E_{opt} がほぼ同じでルチルの値に
 近いのに対し、DF 遷移では低エネルギー
 側の直線からはルチルに近い値 (3.08
 eV), 高いエネルギー側の直線からはア
 ナタースに近い値 (3.19 eV) が得られた。

TIO-4 については、以前報告した値 (Table 1 中に示している)
 と異なる。前処理条件、測定法は今回と異なるが、現時点ではその原因は不明である。

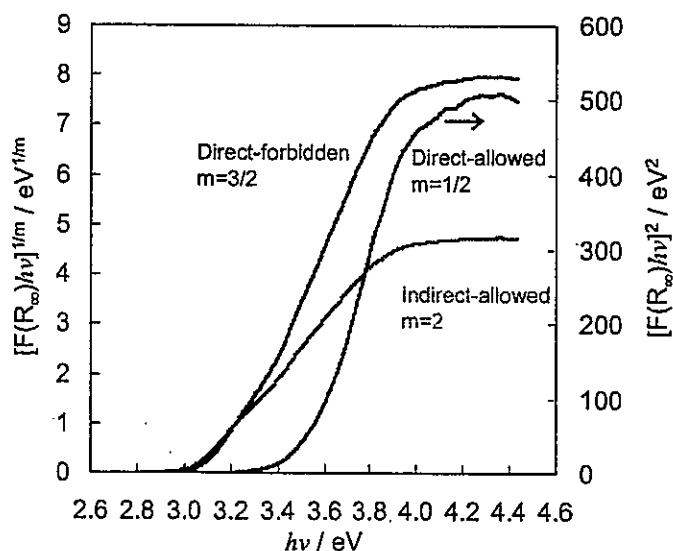


Fig. 2 $[F(R_{\infty})hv]^{1/m}$ vs. hv plots for TIO-4 to estimate the optical band gaps.

Table 1 Characterization results of JRC-TIO-n samples

	結晶相 ¹⁾	結晶子径 ²⁾ / nm	E_{opt} ³⁾ / eV			等電点 (pH)	pH ⁴⁾
			直接許容	直接禁制	間接許容		
TIO-4	A(74), R(26)	A: 26, R: 33	3.54	3.08, 3.19	3.04, 3.06	4.1	6.1
TIO-6	R	21	3.31	3.10	3.05	4.2	5.7
TIO-7	A	11	3.53	3.34	3.29	5.8	6.8
TIO-8	A	14	3.49	3.29	3.24	5.9	7.0
TIO-9	A	26	3.56	3.36	3.29	6.0	7.0
TIO-10	A	21	3.54	3.36	3.29	6.0	7.4
TIO-11	A(90), R(10)	A: 12, (R: 34)	3.61	3.30	3.23	5.5	7.1
TIO-12	A	20	3.56	3.34	3.28	5.4	6.7
TIO-13	A	25	3.49	3.32	3.24	5.0	6.8
TIO-1 ⁵⁾	A	29	3.54	3.27	3.20	—	—
TIO-2 ⁵⁾	A	38	3.48	3.25	3.19	—	—
TIO-3 ⁵⁾	R	32	3.40	2.96	2.70	—	—
TIO-4 ⁵⁾	A(73), R(27)	A: 23, R: 50	3.48	3.02	2.84	—	—
TIO-5 ⁵⁾	R(88), A(12)	R: 58, A: 58	3.10	2.98	2.95	—	—

1) A: アナタース, R: ルチル, () 内の数値は XRD のメインピークの高さから計算した比率。

2) メインピーク (A (101), R (110)) の半値幅より Scherrer の式より算出。

3) 直接許容遷移: $m=1/2$, 直接禁制遷移: $m=3/2$, 間接許容遷移: $m=2$ 。

4) 0.0125mg-TiO₂/L-H₂O 分散液の pH。

5) 既報 (Y. Okamoto *et al.*, *J.C.S. Faraday Trans.*, 1997, 93, 2561). 42-60 mesh, 石英セル使用, 前処理: Evac.(500 °C, 30 min)→O₂ (100 torr, 500 °C, 30 min)→cooling down to RT in O₂ atmosphere.

【ゼータ電位, 等電点測定】

1. 実験

レーザーゼータ電位計 ELS-8000QW ((株) 大塚電子製) を使用し, 電気泳動光散乱法 (レーザードップラー法) により約 26 °C で測定した. TiO-n 粉末を 0.0125mg 秤量し, 100mL の水を加えて 5 分間超音波分散させ, スターラーで 30 分間攪拌した. その中から 10mL をとり, 水を加えて 100mL として同様に分散処理を施し, 測定試料とした (0.0125mg/L). As-prepared のチタニア分散溶液の pH を Table 1 に示した. As-prepared の溶液から測定を開始し, 硝酸 (60%) を用いて pH を酸側へ変化させながらゼータ電位を測定した. TiO-4 については, 硝酸を加えて酸性にした後にアンモニア水 (28%) でアルカリ側へ調整しながらの測定も行なった.

2. 結果

Fig. 3 に TiO-4 のゼータ電位の pH 依存性を示す. 溶液の pH をアルカリ→酸と変化させた場合と, 酸→アルカリと変化させた場合でゼータ電位の pH 依存性が異なり, ゼータ電位 = 0 の軸との交点から求まる等電点も異なってくる. 今回は, pH をアルカリ→酸と変化させて測定した.

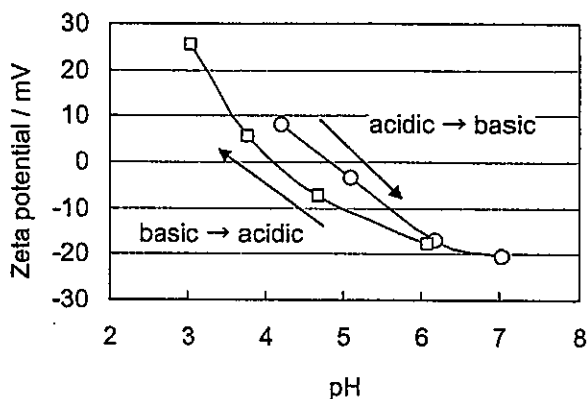


Fig. 3 pH-Dependence of zeta potential of TiO-4.

測定した全ての試料のゼータ電位の pH 依存性を Fig. 4 に, 得られた等電点 (pH) を Table 1 に示した. ルチル単相の TiO-6 とルチル 26% の TiO-4 の等電点が近く, 本測定 (条件) においては TiO-4 中のルチル相の寄与が大きい可能性がある. その他のアナターズ試料の等電点は 5-6 の間である. チタニアの等電点は, ルチル 4.7, アナターズ 6.0 という報告があるが, 表面水和度 (一般に等電点 ↑, anhydrous TiO₂ (R); 4.7→hydrous TiO₂ (R); 6.2), 不純物イオンの吸着 (一般にアニオン ↓, カチオンは複雑) や共存不純物相などが影響することが知られている.

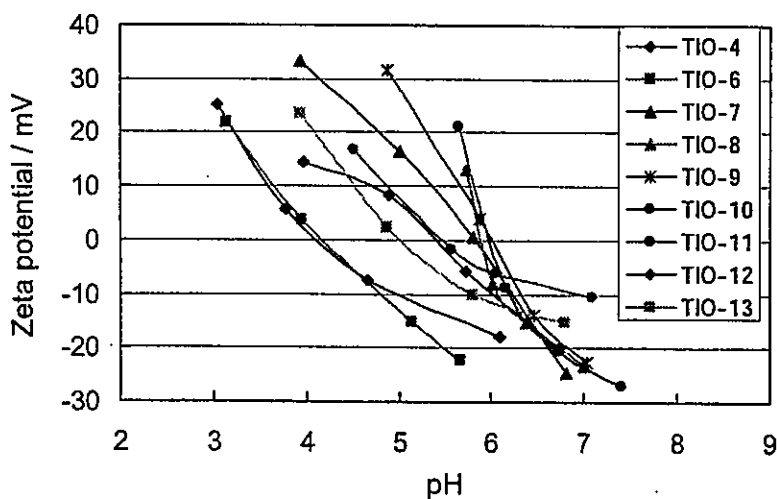


Fig. 4 pH-Dependence of zeta potential of TiO-n (pH control; basic→acidic).

参照酸化チタンの特性—光触媒活性相関の解析

第24回参照触媒討論会 (2003年9月17日)

参照触媒を利用した光触媒反応 (2) —光触媒の調製・反応・評価の標準化を目指して—

- 1 酸化チタンの欠陥量：原理・測定法・解析
- 2 光触媒活性の測定
 - ・メタノールの脱水素反応 (白金担持・無酸素雰囲気)
 - ・酢酸の酸化分解反応 (空気中)
 - ・銀塩水溶液からの酸素生成反応 (無酸素雰囲気)
- 3 特性と光触媒活性の相関

大谷文章・間島卓也・高橋成典・島本司

060-0811 札幌市北区北11条西10丁目 北海道大学・触媒化学研究センター

011-706-3673 (ダイヤルイン)・011-706-4925 (ファクシミリ)

ohtani@cat.hokudai.ac.jp・http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/

2003/09/17-第24回参照触媒討論会/1

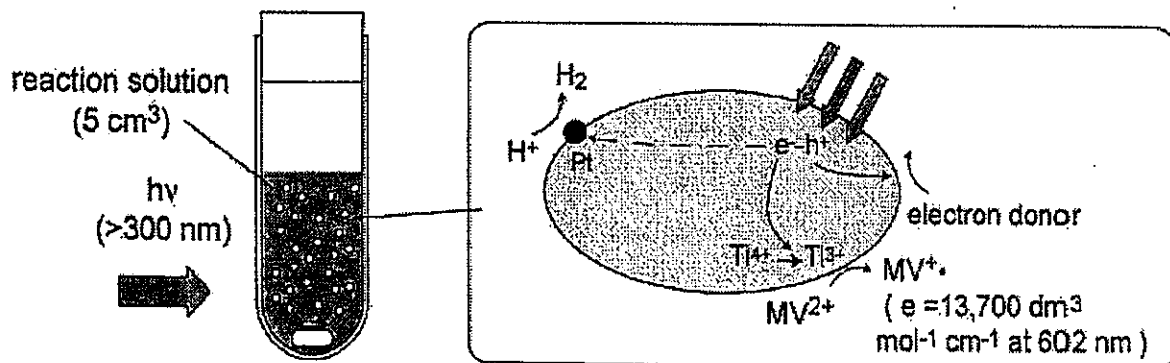
光反応による酸化チタンの着色— Ti^{3+} の生成

還元剤 (電子ドナー) 存在下/無酸素雰囲気での光照射:

酸化チタン粒子が青色に着色

Ti^{3+} の生成 = 水素原子のインターカレーション

作業仮説: Ti^{3+} 生成量 = 酸化チタン中の欠陥量



参照酸化チタンの欠陥量 M_d と比表面積 S

TIO-6/11:

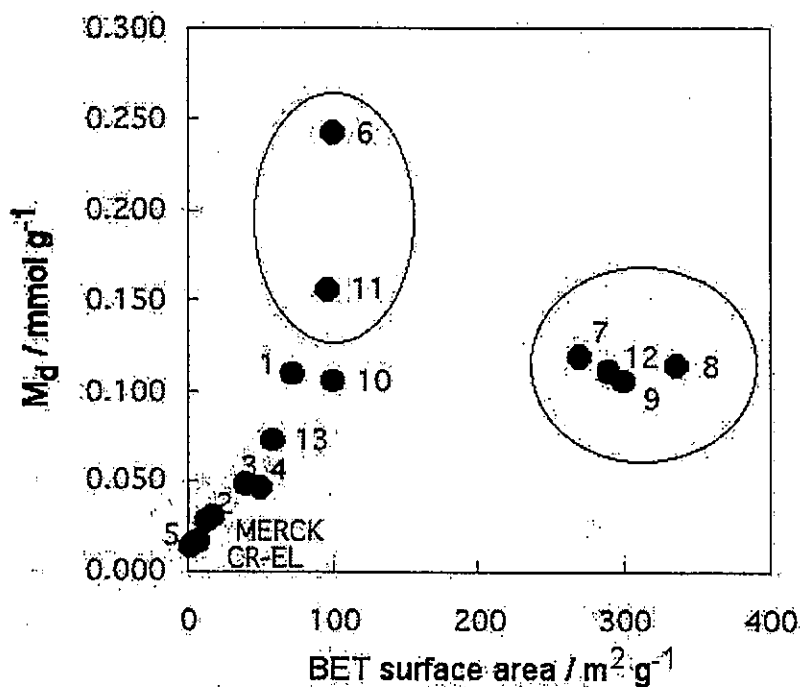
M_d/S 大

TIO-10/13:

M_d/S 中

TIO-7/8/9/12

M_d/S 小



参照触媒001

2003/09/17-第24回参照触媒討論会/10

参照酸化チタンの光触媒活性

supplier	code	BET/m ² ·g ⁻¹	M_d /mmol·g ⁻¹	CO ₂ /mmol·h ⁻¹	H ₂ /mmol·h ⁻¹
JRC-TIO-	1	73	0.109	0.015	0.220
JRC-TIO-	2	18	0.030	0.018	0.128
JRC-TIO-	3	40	0.048	0.007	0.228
JRC-TIO-	4	50	0.046	0.050	0.880
JRC-TIO-	5	3	0.014	0.017	0.600
JRC-TIO-	6	100	0.242	0.007	0.227
JRC-TIO-	7	270	0.119	0.027	0.687
JRC-TIO-	8	338	0.114	0.023	0.693
JRC-TIO-	9	300	0.105	0.028	0.858
JRC-TIO-	10	(100)	0.106	0.031	0.826
JRC-TIO-	11	97	0.156	0.051	0.510
JRC-TIO-	12	290	0.111	0.030	0.774
JRC-TIO-	13	59	0.072	0.031	0.723
Merck	anatase	13	0.028	0.011	0.688
Ishihara	CR-EL	8	0.017	0.005	0.262
Hombikat	UV-100	300	0.098	0.019	0.563

参照触媒002

2003/09/17-第24回参照触媒討論会/11

二酸化チタン光触媒を用いた有機合成反応

九州工業大学工学部物質工学科応用化学教室

横野照尚

1. 3-methylpyridine の酸化

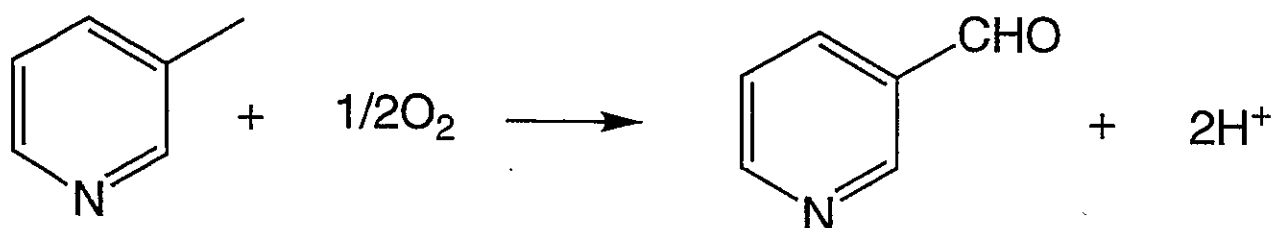
1.1 実験

パイレックスガラス試験管に基質 (3-methylpyridine) 0.5g、添加物 (H₂O) 0.0875g、に溶媒 (アセトニトリル) を加えて計 4g となるように調整し、二酸化チタン粉末 50mg を加えてスターラーピースを入れ、シリコン・W キャップとパラフィルムで密封し、超音波洗浄機で 1 分間処理した。これにより触媒の粉末を均等に懸濁させた。そして下記のように組んだ装置のスターラーの上にセットした。

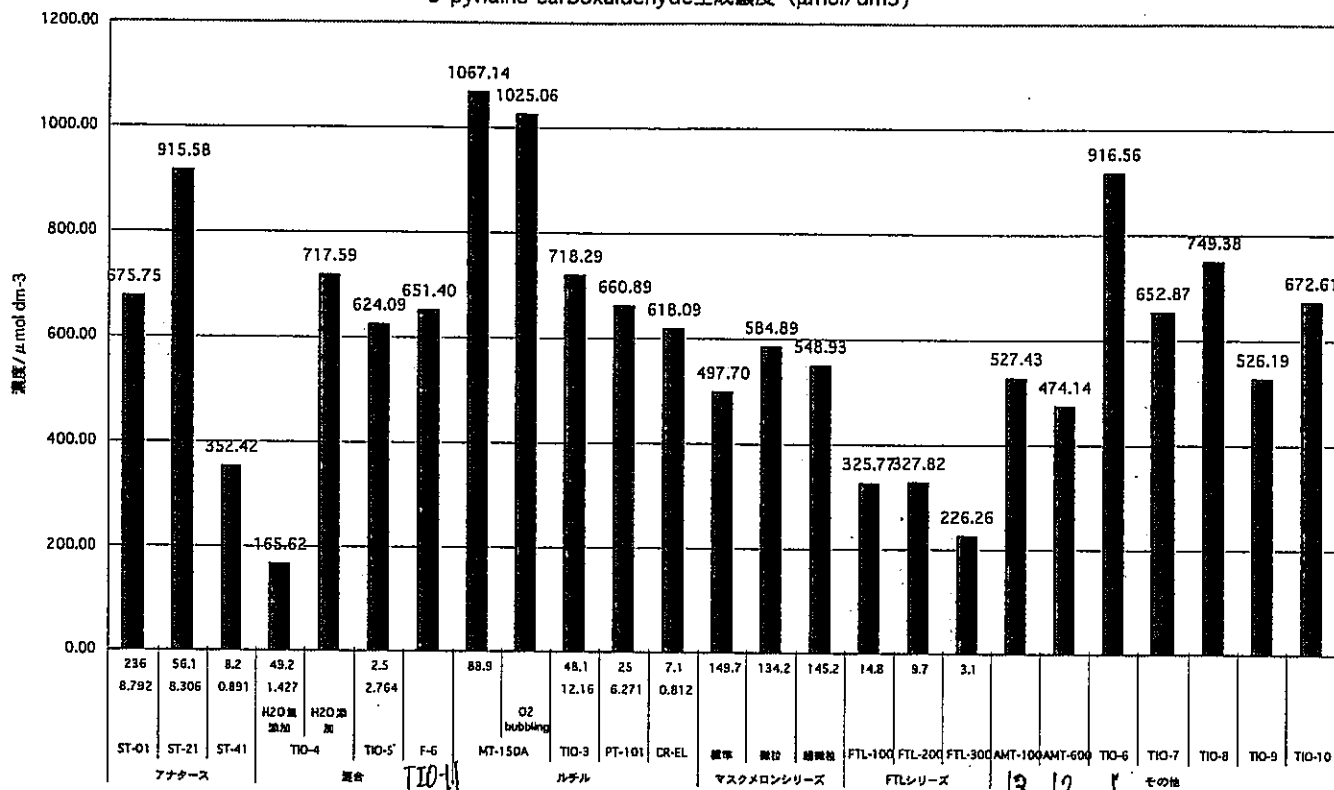
光源には 350W 高圧水銀ランプを用い、試料と光源の間に UV-35 カットフィルター(356.4nm、50%T)を置き、基質が直接励起することを防いだ。また、光による昇温を避けるために、市販のドライヤーで送風冷却した。反応中は溶液をスターラーで攪拌し、光照射を 1 時間行った。反応後は反応溶液を遠心分離して GC により同定した。

各触媒についての 3-methylpyridine に対する反応活性を別紙に記した。(結果を別紙に示します。)

1.2 反応式



3-pyridine-carboxaldehyde生成濃度 (μmol/dm³)



2. 4-tert-butyltoluene の酸化

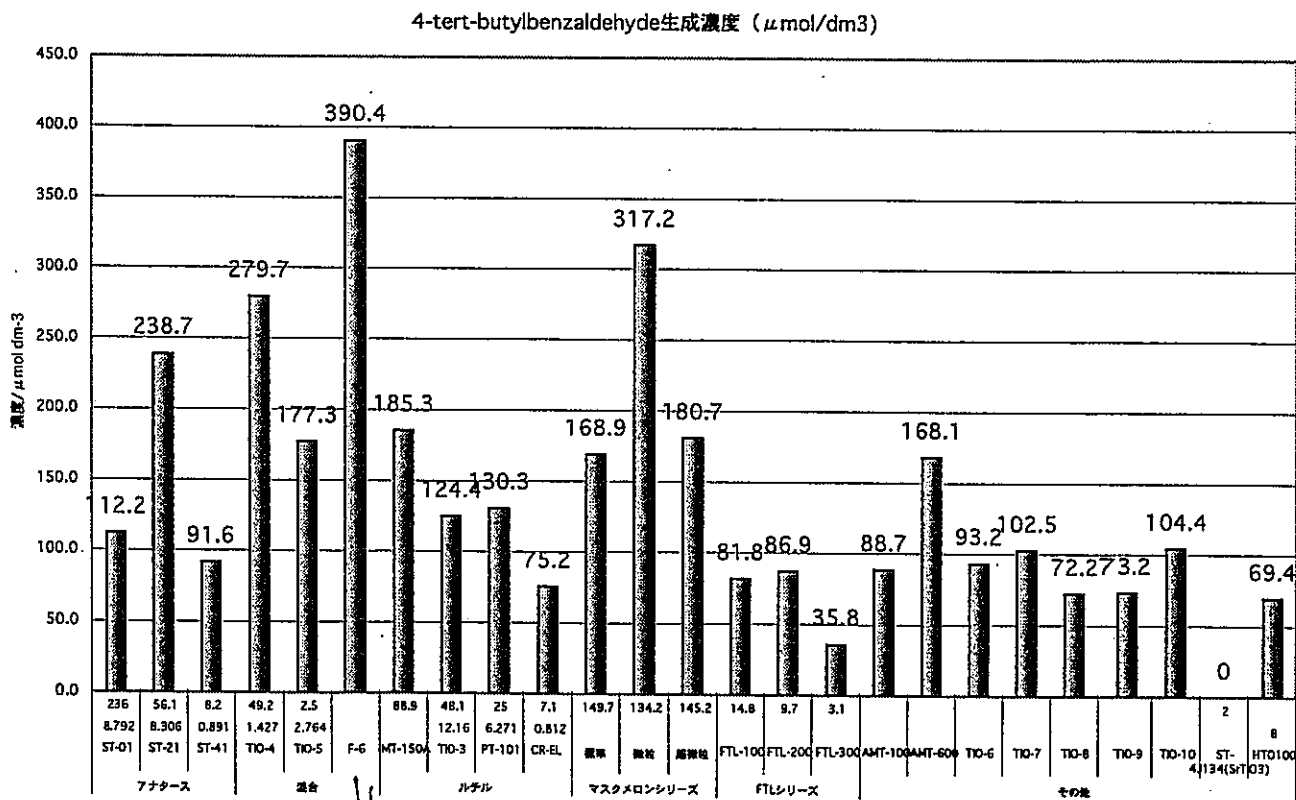
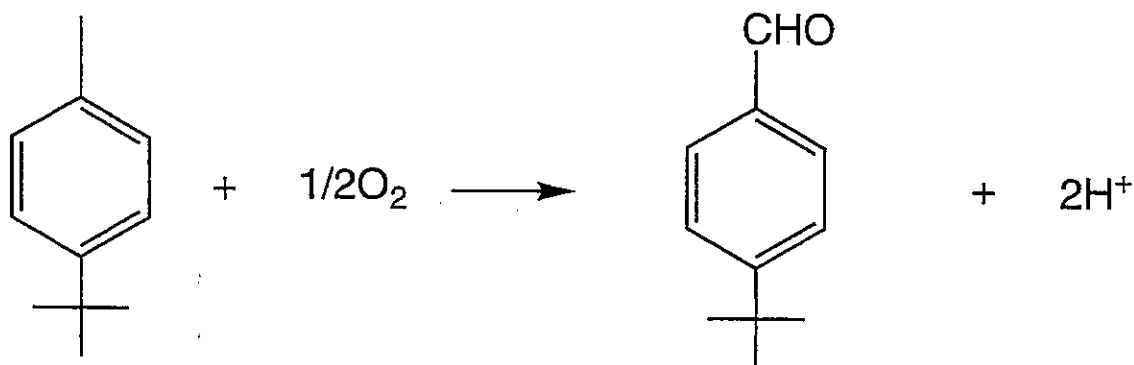
2.1 実験

パイレックスガラス試験管に基質 (4-tert-butyltoluene) 0.04g に溶媒 (アセトニトリル) を加えて計 4g となるように調整し、二酸化チタン粉末 100mg(もしくは 50mg)を加えてスターラーピースを入れ、シリコン・W キャップとパラフィルムで密封し、超音波洗浄機で 1 分間処理した。これにより触媒の粉末を均等に懸濁させた。そして下記のように組んだ装置のスターラーの上にセットした。

光源には 300W 高圧水銀ランプを用い、試料と光源の間に UV-35 カットフィルターを置き、基質が直接励起することを防いだ。また、光による昇温を避けるために、市販のドライヤーで送風冷却した。反応中は溶液をスターラーで攪拌し、光照射を 1 時間行った。反応後は反応溶液を遠心分離して GC により同定した。

各触媒についての 4-tert-butyltoluene に対する反応活性を別紙に記した。(結果を別紙に示します。)

2.2 反応式



酸化チタン参照触媒のキャラクタリゼーションと 光触媒反応特性の評価

(近畿大理工) 古南 博

はじめに

酸化チタン参照触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および5種類の光触媒反応における触媒特性を評価した。検討した反応系は、1) 酢酸分解反応、2) フェノール分解反応、3) 安息香酸分解反応、4) 2-プロパノールの脱水素反応、5) 気相窒素酸化物の酸化的除去、である。

実験

A) TEM 観察

日本電子 JEM-3010 を用いて加速電圧 300 kV で観察した。

B) 光触媒反応

1) 酢酸分解反応

酸化チタン (TiO_2) (50 mg) を酢酸 (175 mol) 水溶液 (5 cm^3) に懸濁させ、硬質ガラス試験管中、磁気攪拌、空気雰囲気下、室温で高圧水銀灯の紫外光 (>300 nm) を照射した。生成する二酸化炭素 (CO_2) を GC にて定量した。

2) フェノール分解反応

TiO_2 (50 mg) をフェノール (10 mol) 水溶液 (5 cm^3) に懸濁させ、1) と同様の条件で紫外光を照射した。生成する CO_2 を GC にて定量した。

3) 安息香酸分解反応

TiO_2 (50 mg) を安息香酸 (10 mol) 水溶液 (5 cm^3) に懸濁させ、1) と同様の条件で紫外光を照射した。生成する CO_2 を GC にて定量した。

4) 2-プロパノールの脱水素反応

白金の光析出担持: TiO_2 (50 mg) を水 (5 cm^3) に懸濁させ、テトラアンミン白金(II)塩化物 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) 水溶液を加え、硬質ガラス試験管中、磁気攪拌、アルゴン雰囲気下、室温で高圧水銀灯の紫外光 (>300 nm) を 2 h 照射した。脱水素反応: 白金の光析出担持後、系内をアルゴンで再置換した後に、2-プロパノール (500 mol) を加え同様に光照射した。生成する水素 (H_2) を GC にて定量した。

5) 気相窒素酸化物の酸化的除去反応

TiO_2 (100 mg) をガラス製ろ紙上に分散させ、暗所下、一酸化窒素ガス (NO , 10 ppm、

airバランス) を $110 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の条件で流通させた。出口ガスのNOおよびNO_x濃度を化学発光式NO_x計で測定し、出口NO_x濃度が 10 ppmに達したのちに、ブラックライトの紫外光 (370 W cm^{-2}) を 3 h照射した。光照射開始後、流入した全NO量を基にNO_x除去率およびNO₂放出率を算出した。

結果と考察

A) TEM 観察

各 TiO₂ の TEM 写真を図 1~9 に示す。TIO-6 以外の試料はアナターズ単一相あるいはアナターズが主相であり、これらの試料においては球状粒子のみが観察された。ルチル型である TIO-6 では、柱状あるいは棒状の粒子が観察された。

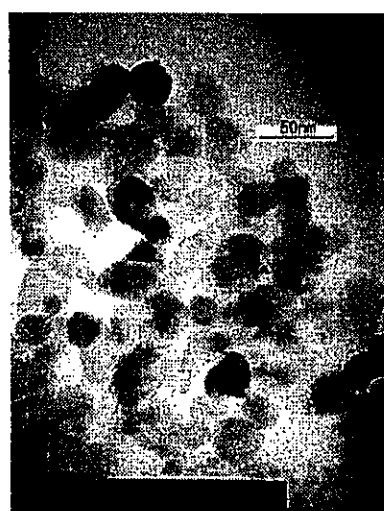


図 1 TIO-4 の TEM 写真



図 2 TIO-6 の TEM 写真

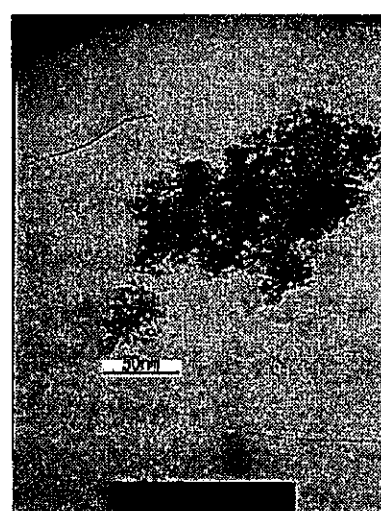


図 3 TIO-7 の TEM 写真

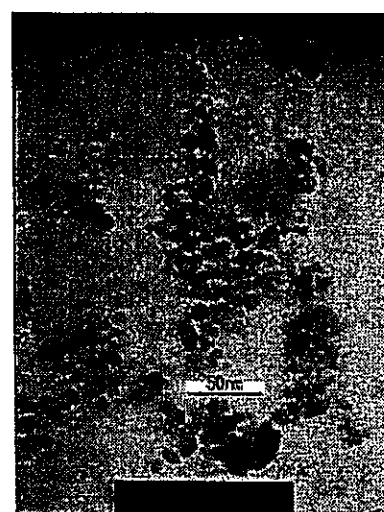


図 4 TIO-8 の TEM 写真

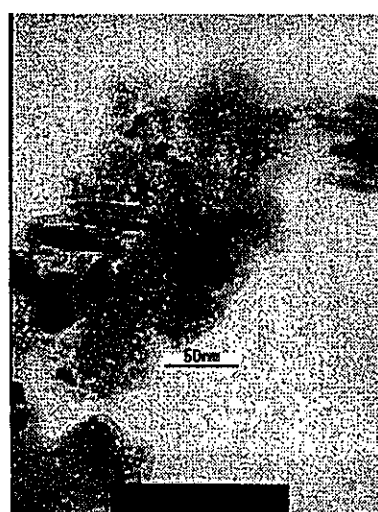


図 5 TIO-9 の TEM 写真

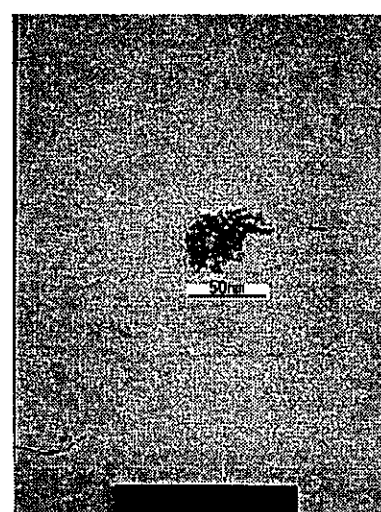


図 6 TIO-10 の TEM 写真

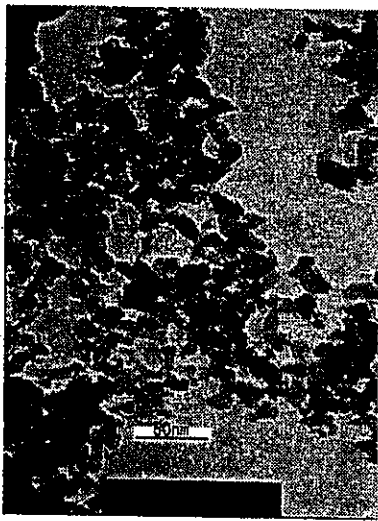


図7 TiO-11のTEM写真

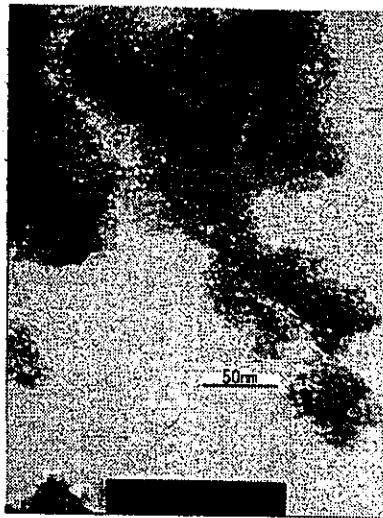


図8 TiO-12のTEM写真

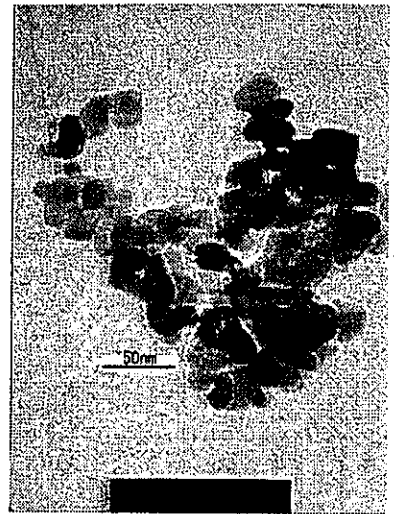


図9 TiO-13のTEM写真

B) 光触媒反応

1) 酢酸分解反応

この系の反応速度次数は0次であり、 CO_2 が時間に比例して生成する。そこで、 CO_2 の生成速度を活性の比較に用いた。各参照触媒の生成速度を図10に示す。多くの TiO_2 がほぼ同等の速度を示し、TiO-6を除き良好な活性を示した。とくに、TiO-11が最も大きな反応速度を示した。各 TiO_2 の反応速度をその比表面積に対してプロットしたものが図11である。比表面積に対して大きな依存性は認められなかった。

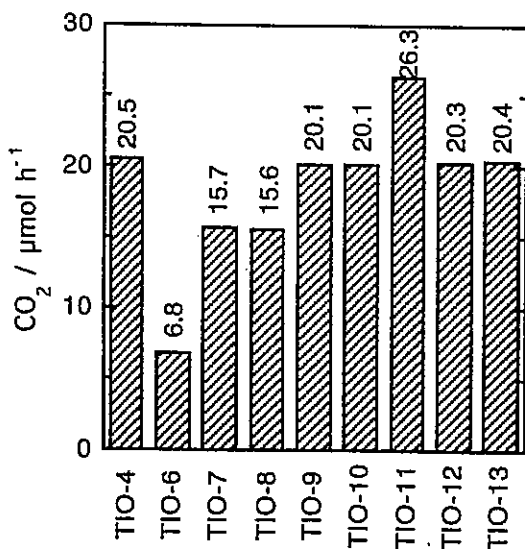


図10 酢酸の分解反応における CO_2 生成速度

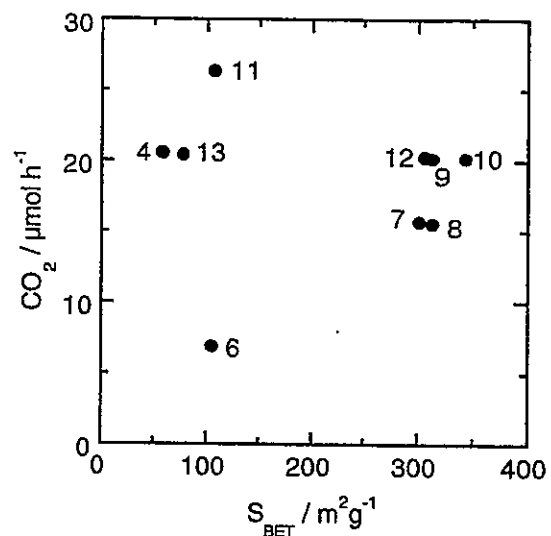


図11 酢酸の分解反応における CO_2 生成速度と比表面積のプロット(グラフ内の数字はTiO-nのn値)

2) フェノール分解反応

この系では、基質フェノールが逐次的に分解され、いくつかの分解中間体を経て CO_2 になるため、その生成量は時間に対して直線的には増加しない。 CO_2 生成量の照射時間の依存性を図 12 に示す。先の酢酸の分解反応と異なり、 CO_2 生成量は TiO_2 により大きく異なった。とくに、TIO-13 と TIO-4 の活性が優れており、照射 120~150 分において分解はほぼ終了した。

触媒間の比較を明確にするために 90 min における CO_2 生成量を図 13 に示す。

また、90 min 後の CO_2 生成量をその比表面積に対してプロットしたものが図 14 である。TIO-6 を除き、比表面積の小さい TiO_2 が大きな CO_2 生成量を示す傾向が認められた。比表面積の大きな試料では基質フェノールや分解中間体が吸着しやすくフェノールの初期分解が優先的に進行していると考えられ、一方、比表面積の小さい試料ではフェノールの深度分解が起こりやすいためであると考えられる。各触媒の分解特性を明確にするためには、今後、水中フェノール濃度や全有機炭素量の時間依存性を測定する必要がある。

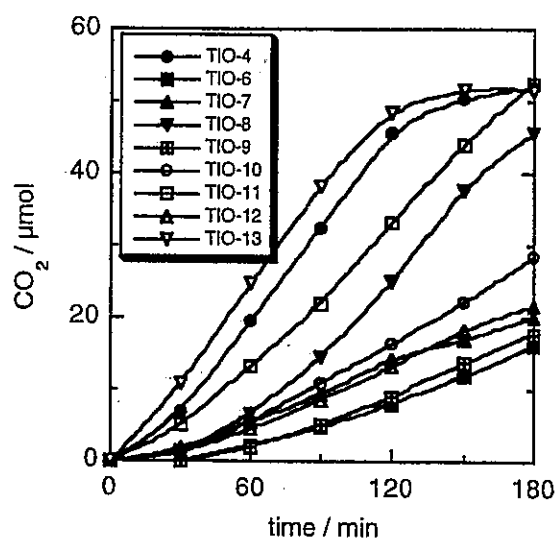


図 12 フェノール分解における CO_2 生成量の照射時間依存性

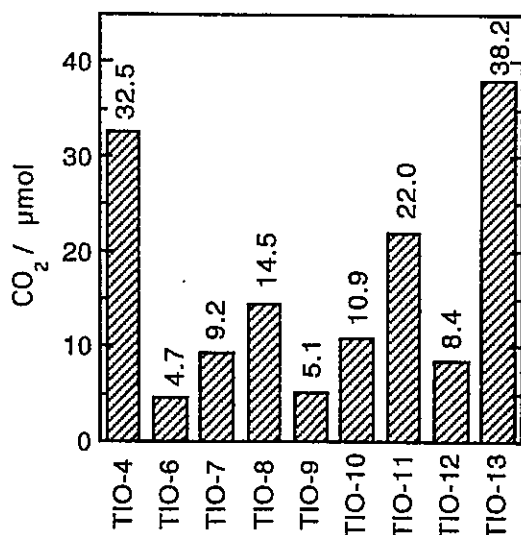


図 13 フェノールの分解反応における 90 min 後の CO_2 生成量

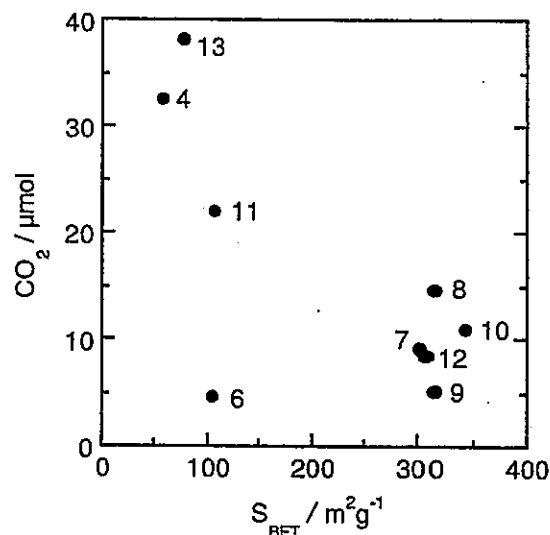


図 14 フェノールの分解反応における 90 min 後の CO_2 生成量と比表面積のプロット

3) 安息香酸分解反応

この反応系では、TiO₂ 上への安息香酸および分解中間体の吸着が著しく、CO₂ の生成がフェノールの分解に比べ遅くなることが分かっている。CO₂ 生成量の光照射時間の依存性を図 15 に示す。先のフェノール系で大きな CO₂ 生成量を示した TIO-13 および TIO-4 において CO₂ 生成量の減少が認められた。全体的に各 TiO₂ 間の特徴の差が小さくなる傾向が認められた。

触媒間の比較を明確にするために 150 min における CO₂ 生成量を図 16 に示す。CO₂ 生成量の触媒間格差の減少は明らかである。TIO-11 の生成量が相対的に大きくなったが、それ以外の活性序列はあまり変化していない。また、150 min 後の CO₂ 生成量をその比表面積に対してプロットしたものが図 17 である。フェノールの分解と同様、比表面積の小さい試料が大きな CO₂ 生成量を示す傾向が見られた。

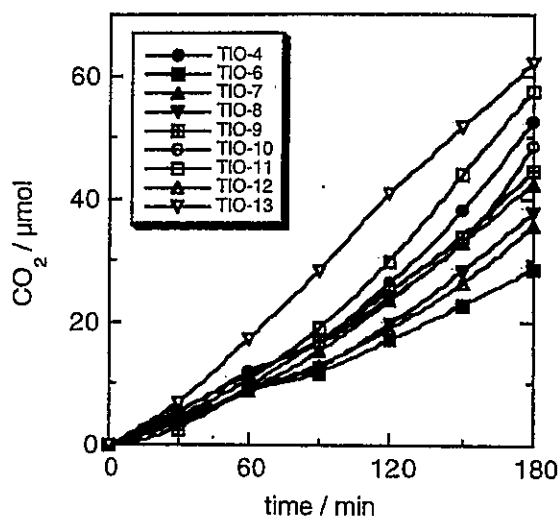


図 15 安息香酸の分解における CO₂ 生成量の光照射時間依存性

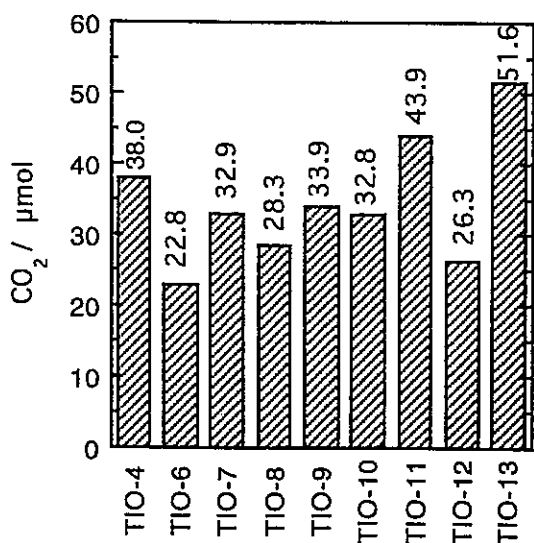


図 16 安息香酸の分解反応における 150 min 後の CO₂ 生成量

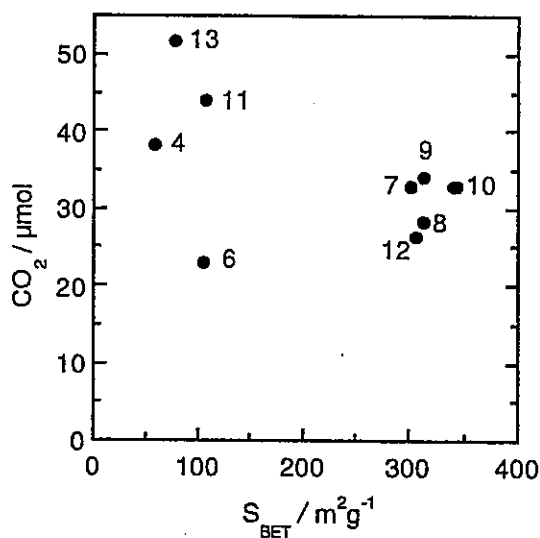


図 17 安息香酸の分解反応における 150 min 後の CO₂ 生成量と比表面積のプロット

4) 2-プロパノールの脱水素反応

本反応系において、2-プロパノールは脱水素されて同量のアセトンを生じる（反応式 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ）。光照射 30 min における H_2 生成量を図 18 に示した。これまでの反応系と異なり触媒間の活性差が大きく表れた。

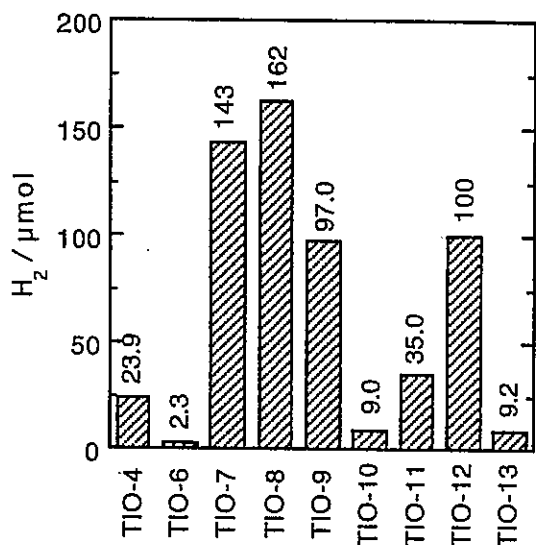


図 18 2-プロパノールの脱水素反応における H_2 生成量

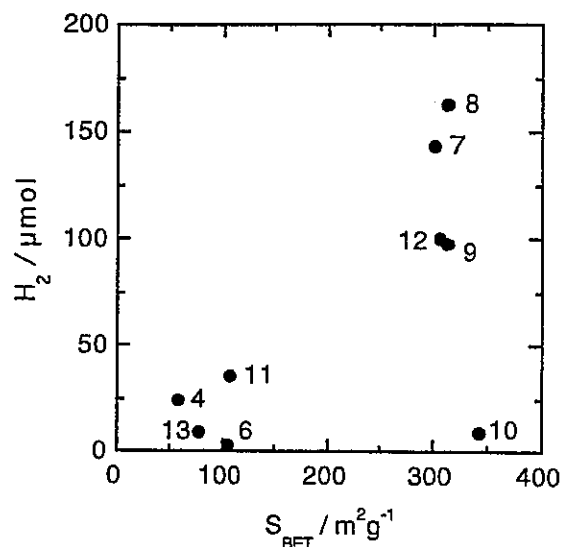


図 19 2-プロパノールの脱水素反応における H_2 生成量と比表面積のプロット

H_2 生成量をその比表面積に対してプロットしたものが図 19 である。フェノールおよび安息香酸の分解とは異なり、比表面積の大きい試料が大きな H_2 生成量を示す傾向が見られた（TIO-10 を除く）。実質的な水素生成のためには白金の担持が必要であり、担持方法や白金の担持量や担持状態が水素生成に大きな影響を与える。今回は担持方法に光析出法、白金源に $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ を用いたが、これらが各 TiO_2 に対して最適であるかの検討も必要である。

5) 気相窒素酸化物の酸化的除去反応

本反応系では、 TiO_2 表面に吸着された NO が光触媒的に酸化されて、硝酸イオン (NO_3^-) となり触媒表面に固定化される。また、中間体の二酸化窒素 (NO_2) の気相への放出を抑制することが必要である。3 h の光照射時間に導入した全 NO 量を基準とした NO_x 除去率を図 20 に示す。また、 NO_x 除去率を試料の比表面積に対してプロットしたものが図 21 である。本反応系において、 TiO_2 の比表面積が重要な因子であることが明らかである。また、各 TiO_2 の NO_2 の放出率を図 22 に示す。TIO-9

および TIO-10 が NO_x 除去率に加えて、低い NO₂ 放出率を示した。

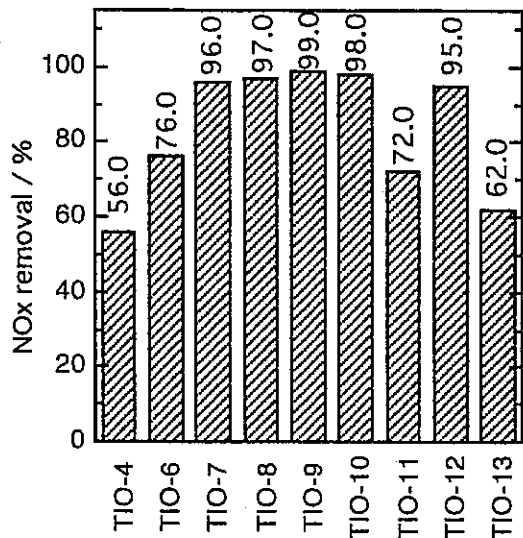


図 20 NO_x の光触媒的酸化反応における NO_x 除去率

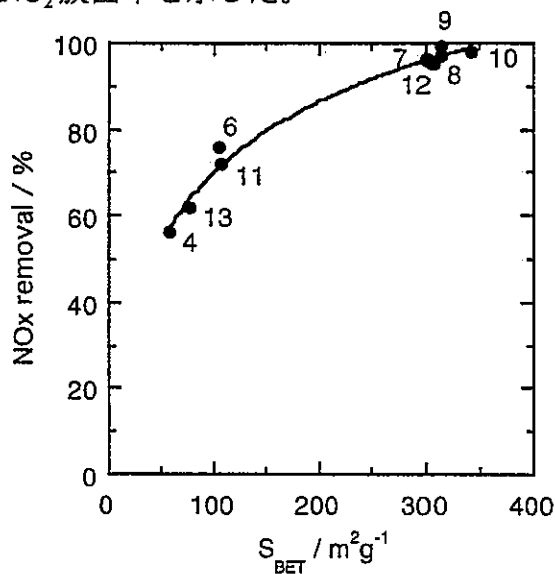


図 21 NO_x の光触媒的酸化反応における NO_x 除去率と比表面積のプロット

おわりに

提供された酸化チタン参照触媒は、表面積が 300 m²g⁻¹ 前後のグループ (TIO-7, 8, 9, 10, 12) と、50~100 m²g⁻¹ のグループ (TIO-4, 6, 11, 13) に大別できる。前者グループ内では 2-プロパノールの脱水素反応を除きほぼ同等の光触媒特性が認められた。後者では有機化合物の分解反応系において、a) TIO-4 と 13、b) TIO-6、c) TIO-11 の 3 つの小グループに分類された。光触媒特性を決める因子として、TiO₂ の比表面積の他、不純物や添加物などが挙げられる。とくに、50~100 m²g⁻¹ のグループにおいてその影響が大きく表れたと考えられるが詳細はわからない。さらなる多面的な評価が必要である。

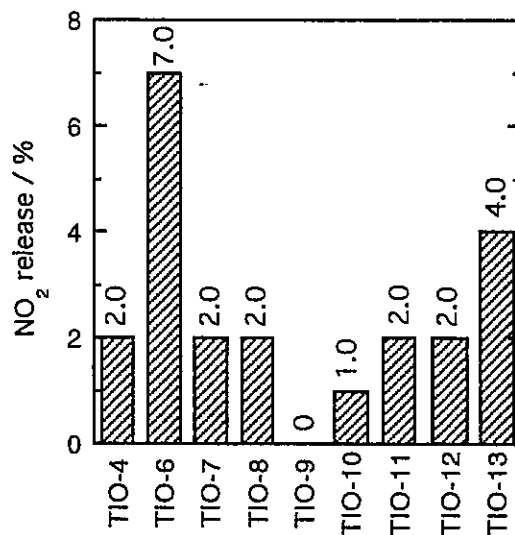


図 22 NO_x の光触媒的酸化反応における NO₂ 放出率

謝辞：本実験は近畿大学理工学部応用化学科 表面設計化学研究室の院生および 4 回生諸君の協力により行われました。記してお礼を申し上げます。

酸化チタン参照触媒の UV スペクトルと気相アルデヒドの光触媒分解活性

(名大院工^a・名市工研^b) ○大岡千洋^b・加藤 悟^a・吉田寿雄^a

新たに配布された酸化チタン参照触媒 (JRC-TIO-6~13, および JRC-TIO-4) の紫外可視スペクトルと, 気相アルデヒドの光触媒分解における吸着・光触媒活性について検討した。

I. 実験

1. 拡散反射 UV スペクトル

吸収が大きくなりすぎるのを防ぐために, 試料 (0.2 g) と JRC-MGO-1 (0.6 g) をサンプル瓶に入れ (8倍希釈) バイブレータで 10 分間攪拌した後, そのうちの約 0.2 g を石英セルに入れた。装置のベースラインは MGO-1 をもちいて測定した。希釈試料のスペクトルは室温・大気雰囲気中で測定した。

バンドギャップは (1) 式をもとに, 以下の方法で求めた[1,2]。

$$[F(R_{\infty})/hv]^2 = A(hv - E_g) \quad (1)$$

ここで, $F(R_{\infty})$ は Kubelka-Munk 関数, hv は光のエネルギー (eV) である。左辺を光のエネルギー hv (eV) に対してプロットすると直線部が見られるので, ここより 0 に外挿し, 交点をバンドギャップとした (図 1)。

2. 光触媒活性試験

気相アセトアルデヒドの吸着・光触媒活性の評価を, 「光触媒製品技術協議会・光触媒性能評価試験法 II b・ガスバッグ B 法」 [3] を一部改変して以下のように行った。粉末試料 0.13 g をガラス製シャーレ (内径 58 mm) に取り, 適量の蒸留水を加え分散後, 100 °C で 1 時間乾燥した。反応前処理として, 試料シャーレを紫外線照射 (ブラックライト, 1 mW・cm², 24 時間) した。テドラーバッグ (5 L 容量) に試料シャーレとアセトアルデヒドガス (3 L, 大気希釈 110~125 ppm) を入れ密封し, 初期のガス濃度を GC-FID により測定し, 3 時間暗所保存した後の濃度も測定しこれらの差を飽和吸着量とした。このとき飽和吸着時のガス濃度は 80~100 ppm となるようにあらかじめ初期ガス濃度を調節しておいた。バッグをブラックライト (1 mW・cm²) にて紫外線照射して, 1 時間後のガス濃度を測定しアセトアルデヒド除去率を得た:

$$\text{除去率 (\%)} = (\text{飽和吸着時濃度} - \text{1 時間照射後濃度}) \div \text{飽和吸着時濃度} \times 100$$

ここで, 光触媒製品技術協議会規定の試験法から変更したのは, 以下の点である: (1) 飽和吸着のための暗所保持時間が 5 時間のところを 3 時間とした, (2) 除去率は 20 時間後のものを採用するところを 1 時間とした, (3) 飽和吸着量の算出はしないがここでは行った。

II. 結果と考察

1. 拡散反射 UV スペクトル

図2に、測定した拡散反射スペクトルを示した。吸収が400 nm以下のものと、およそ380 nm以下のものとに大別できる。前者はTiO-4とTiO-6で、ルチル結晶によるものであり、後者はアナターズ結晶によるものであると考えられる。

ただし、同じアナターズ型のものでも、吸収スペクトルの形状は明らかに同一ではない。吸収端に肩が見えるもの(TiO-8, TiO-13)と見えないもの(TiO-7, TiO-9, TiO-10, TiO-11, TiO-12)があり、最大吸収位置も異なる。

上述の方法で見積ったバンドギャップを表1に示した。ルチル型(TiO-6)は3.12 eVにバンドギャップを示し、3.36 eVにも吸収の立ち上がりがあるように見えた。TiO-4はルチル型も混ざっているが主にアナターズ型であるので3.34 eVがバンドギャップであるように見える。そのほかの試料では、3.3~3.4 eVに見られアナターゼ型のバンドギャップを示していると思われるが、比較的低い3.32~3.34 eVを示すTiO-8, TiO-13と比較的高い3.37~3.40 eVを示すTiO-7, TiO-9, TiO-10, TiO-11, TiO-12とに大別できる。これは吸収端に肩が見えるものと見えないものに対応している。

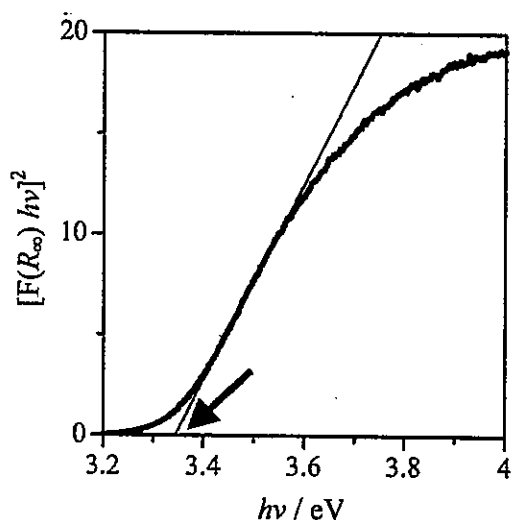


図1 ここで採用したバンドギャップの求め方。変換したスペクトル(太線)の直線部に沿って直線を引き、横軸との交点をバンドギャップとした。ここでのスペクトルはJRC-TiO-4のスペクトルである。

sample	Band gap energy	
	/ eV	/ nm
TiO-4	3.34	371.2
TiO-6	3.12 (3.36)	398.0 (369.0)
TiO-7	3.37	367.9
TiO-8	3.32	373.4
TiO-9	3.39	366.2
TiO-10	3.38	366.8
TiO-11	3.40	365.2
TiO-12	3.40	365.2
TiO-13	3.34	371.2

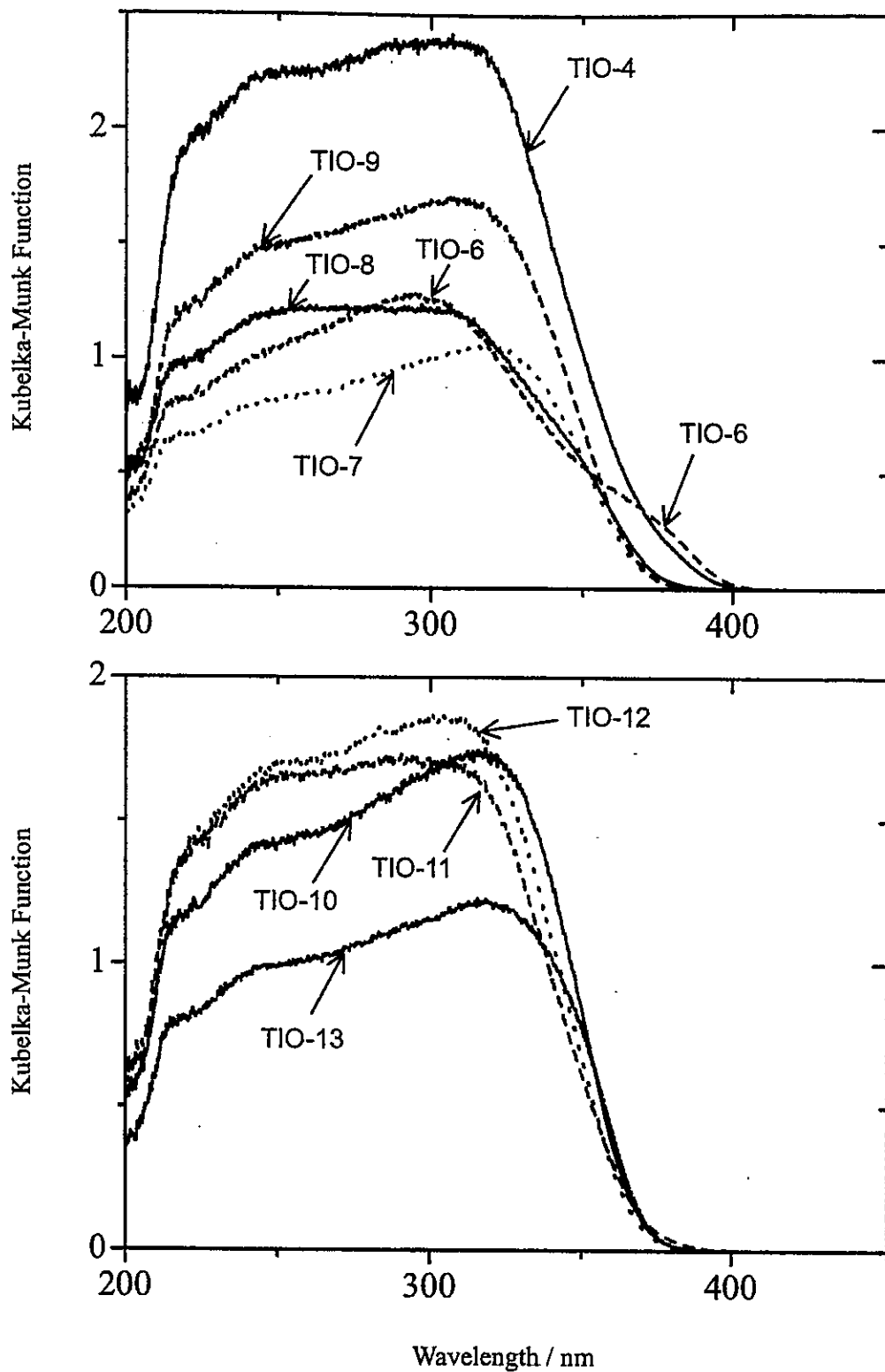


図2 各試料の拡散反射 UV スペクトル。それぞれ 8 倍に希釈してある。

2. 光触媒活性試験

表 2 に気相アセトアルデヒドの飽和吸着量と照射後 1 時間後のアセトアルデヒド除去率を示した。どの試料も吸着と光触媒作用に活性を示した。本反応の場合、ルチル型の TIO-6 は活性が低かったが、その他の試料はどれもよい活性を示した。

吸着量も光触媒分解活性も、上述の UV スペクトルやバンドギャップとよい相関は示していない。

図 3 にはアセトアルデヒド吸着量と光触媒分解除去率との関係を示した。ルチル型の TIO-6 を除くと、両者はほぼ比例関係にあるように見える。本反応(気相アセトアルデヒドの光触媒的酸化分解)では、触媒表面の吸着が重要なファクターを示しているように思われる。ただし、ばらつきも大きいので、触媒活性がこれだけで決まるというものではない。

表 2 気相アセトアルデヒドの吸着・光触媒活性

試料	アセトアルデヒド飽和吸着量 ($10^{-5} \cdot \text{mol g}^{-1}$)	アセトアルデヒド除去率 (%)
JRC-TIO-4	2.1 (0.3)	62 (3)
JRC-TIO-6	2.5 (0.2)	43 (2)
JRC-TIO-7	2.8 (0.2)	70 (7)
JRC-TIO-8	3.2 (1.0)	80 (9)
JRC-TIO-9	3.0 (0.4)	73 (3)
JRC-TIO-10	3.5 (0.1)	81 (6)
JRC-TIO-11	2.3 (0.3)	72 (5)
JRC-TIO-12	3.4 (0.5)	71 (2)
JRC-TIO-13	2.7 (0.4)	65 (5)

カッコ内は誤差 (1 シグマ)。n = 4 と統計的に少ないのでシグマは標準偏差ではなくて平均偏差。

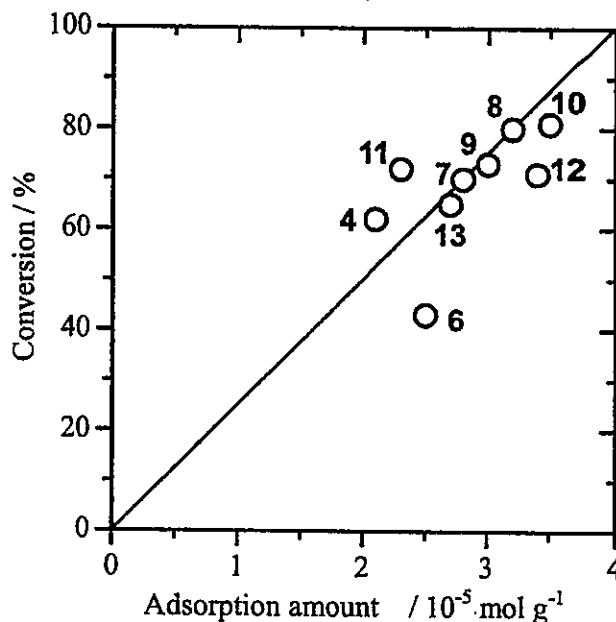


図 3 アセトアルデヒド吸着量と光触媒分解除去率との相関

参考文献

[1] J. Tauc, R. Grigorovici, A.

Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966); J. Tauc, in *Optical Properties of Solids*; Abeles, F., Ed.; North-Holland: New York, (1972).

[2] E. A. Davis, N. F. Mott, *Philos. Mag.*, **22**, 903 (1970).

[3] 光触媒製品技術協議会、光触媒性能評価試験法 II b(2001年度版)ガスバッグB法 (2002).

各種参照触媒上でのアンモニア光SCR

(京大院工) ○田中庸裕・山添誠司・寺村謙太郎・船引卓三

1. 緒言

低温におけるアンモニア脱硝 (SCR) の重要性が高いことはよく知られている。低温SCRを達成するため、我々は光触媒に着目した。先に、いくつかの光触媒上でアンモニア脱硝反応について検討を行った結果[1,2]、酸化チタンが非常に優れた触媒であることを見いだした[3]。触媒の高活性化をはかるため、反応のメカニズムを調べたが[4]、いまだ、何が活性の鍵になっているかが特定できずにいる。今回、参照触媒委員会による、光触媒プロジェクトに参加し、本反応に対し種々の酸化チタンのスクリーニングを行うと同時に、他参加グループの結果を参考にし、本反応の活性の原因を見いだしたい。

2. 酸化チタン上でのアンモニア光SCR

2.1 光SCR反応

Fig.1 は TiO₂-4 を触媒として用いた結果である[3]。反応物のフィードおよび光照射とともに窒素の生成が見られ、照射時間とともに増加し1時間後に安定活性となる。光照射前に反応物をフィードしておき、暗中でアンモニアを飽和吸着させておけば光照射とともに誘導時間なく安定活性が得られる。生成物は窒素の他にはトレース量の N₂O のみであった。

ここで与えた条件下においては、触媒の整粒、反応ラインの改良により、転化率はほぼ97パーセントにまで高めることができる。

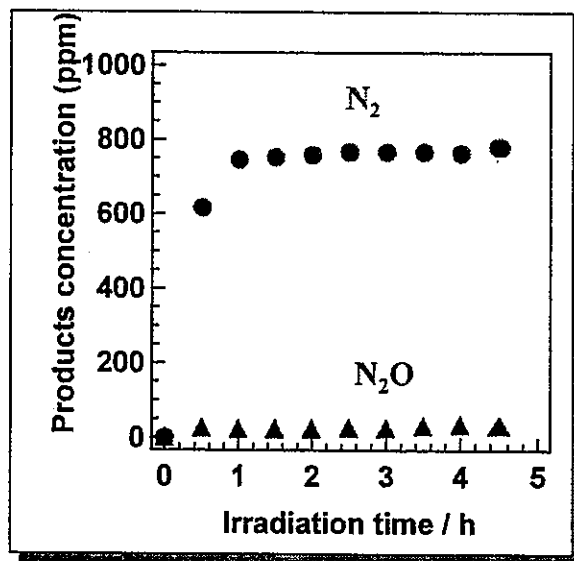


Fig. 1 JRC-TiO₂4上でのアンモニア光SCR. NO:1000 ppm, NH₃:1000 ppm, O₂:2 %, Ar希釈, 100cc/min, GHSV:4000 h⁻¹

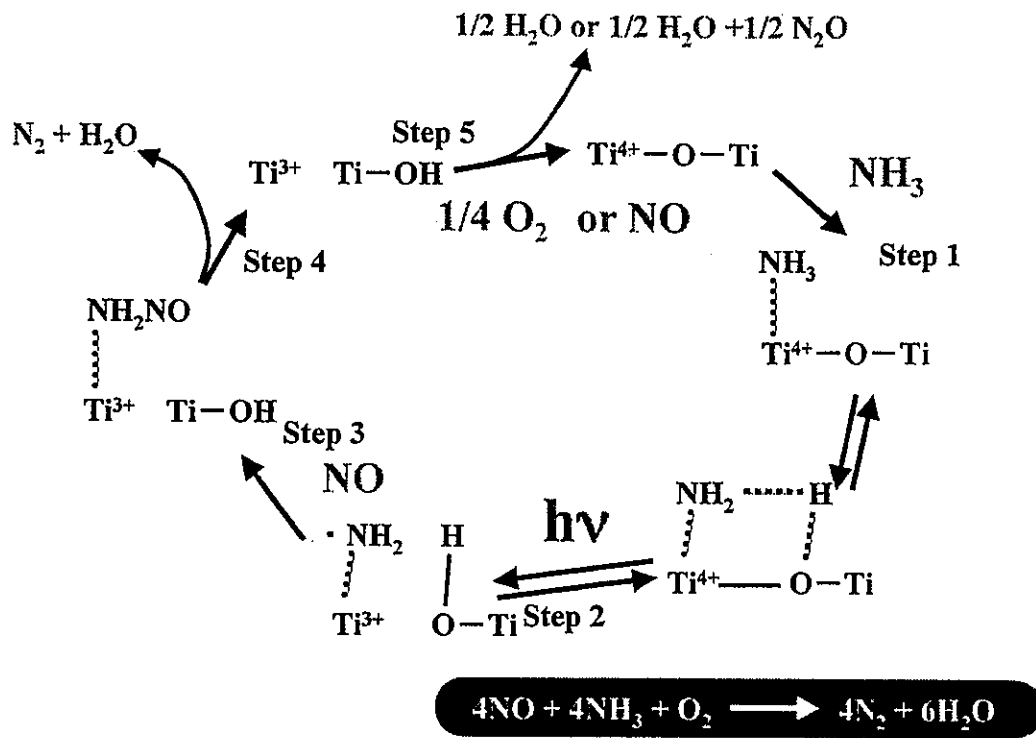


Fig.2 酸化チタン上でのアンモニア光SCR反応スキーム

2・2 光SCRの反応機構

Fig.2 に現在のところ、考えられる反応スキームを示す[4]。反応は5つのステップからなっている。ステップ1：アンモニアの吸着 ステップ2：電荷分離。正孔はアミドアニオンにトラップされアミドラジカルを形成する。電子がアミドラジカルに隣接したチタンイオンに乗っているかどうかは分からない。いずれの種も EPR で補足可能。ステップ3：アミドラジカルへの NO の攻撃、ニトロソアミドの形成。IR で補足可能。ステップ4：ニトロソアミドの分解による窒素の生成。窒素原子はアンモニア、NO からそれぞれ供給される。ステップ5：還元チタンイオンの再酸化。酸素ガスが共存しないときは NO が酸化剤となり、その際は N_2O が $\text{N}_2 : \text{N}_2\text{O} = 2 : 1$ の割合で生成する。酸素分圧が低い場合は、ステップ5の還元チタンイオンの再酸化過程が律速段階となり、微分型反応器によりもとめた速度式は、 $\text{rate} = k P_{\text{NO}}^{0.5} P_{\text{NH}_3}^0 P_{\text{O}_2}^{0.25}$ となる。一方、通常の条件下では酸素分圧が十分ある ($> 2\%$) と考えられ、律速段階はステップ4のニトロソアミド分解過程が律速段階であり、反応速度は、 $\text{rate} = k P_{\text{NO}}^{0.5} P_{\text{NH}_3}^0 P_{\text{O}_2}^0$ と求められた[5]。NO 圧に対する次数は 1/2 次である。1/2 次の速度式の積

分形を求め、時間の逆数 (SV) に対してプロットすると、Fig. 3 のようになる。反応がすすんでいるところでは上に凸、低いところでは下に凸となっており、これによって、同じ SV における転化率の大きさが同じであっても、触媒性能の大小の議論ができる。

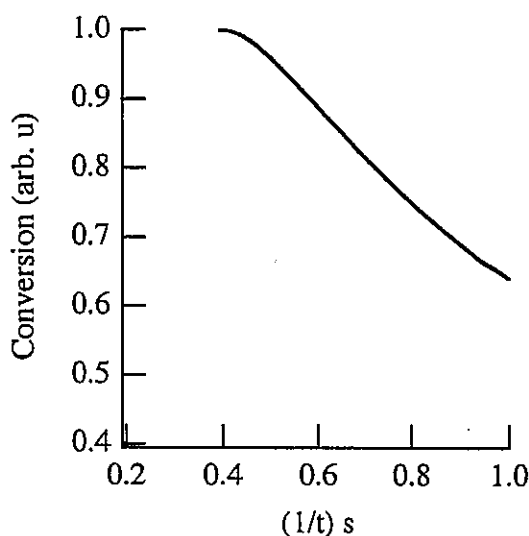


Fig.3 1/2 次反応における転化率

3. 実験

参照触媒試料、JRC-TiO-1～13 は、70℃の蒸留水に2時間懸濁させ、濾別し、100℃で一昼夜乾燥させた後、ペレット状に成型し400℃で3時間焼成した。

ペレット試料を砕き、25-50メッシュに整粒し、触媒床に詰めた。触媒床はパイレックス製で内寸は15×50×1 mm³で容積は0.75 mlであった。触媒床に詰めた各参照触媒試料の重量はTable 1に示す。

反応は常圧固定床流通系で行った。触媒床は300 WXe ランプにより照射した。流通ガスの組成は、アルゴン中、1000 ppm のアンモニア、1000 ppm の窒素、ならびに、2%の酸素であった。生成物である窒素はGCで定量した。適宜、亜酸化窒素、二酸化窒素の定量を行った。

Table 1 用いた触媒の重量

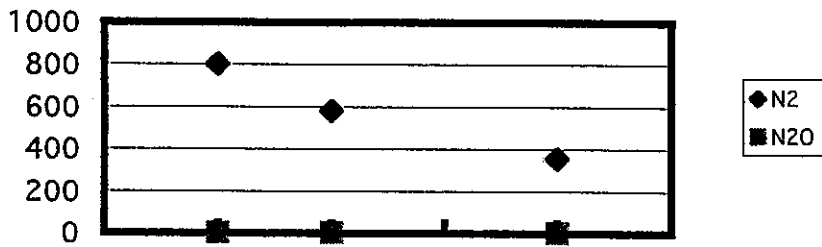
触媒	量(g)
JRC-TiO-1	0.596
JRC-TiO-2	0.805
JRC-TiO-3	0.938
JRC-TiO-4	0.652
JRC-TiO-5	1.134
JRC-TiO-6	0.623
JRC-TiO-7	0.578
JRC-TiO-8	0.558
JRC-TiO-9	0.560
JRC-TiO-10	0.610
JRC-TiO-11	0.813
JRC-TiO-12	0.607
JRC-TiO-13	0.761
TKP-101	0.661
TKP-103	0.581

4. 結果

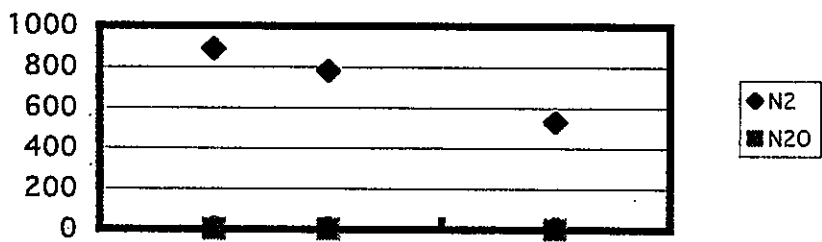
次ページに主な試料の SV = 8000, 16000, 32000 h⁻¹ の時の転化率を示した。最終ページに、SV=32000h⁻¹での転化率をまとめたものを TiO-11 がもっとも高活性であった。

[1] T. Tanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 2681. [2] T. Tanaka et al., *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2002, 148, 277. [3] T. Tanaka et al., *Chem. Commun*, 2002, 2742. [4] K. Teramura, et al., *Langmuir*, 2003, 19, 1209. [5]未発表

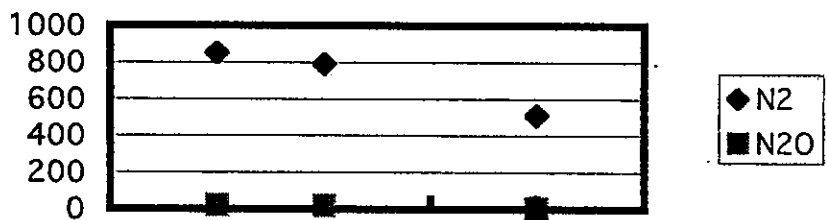
JRC-TIO-4活性テスト



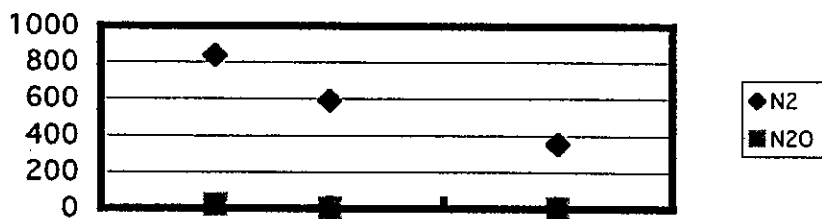
JRC-TIO-3活性テスト



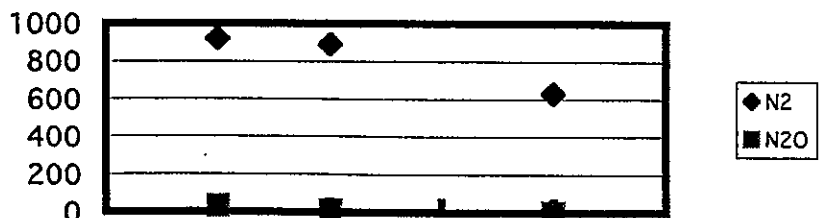
JRC-TIO-8活性テスト



JRC-TIO-10活性テスト

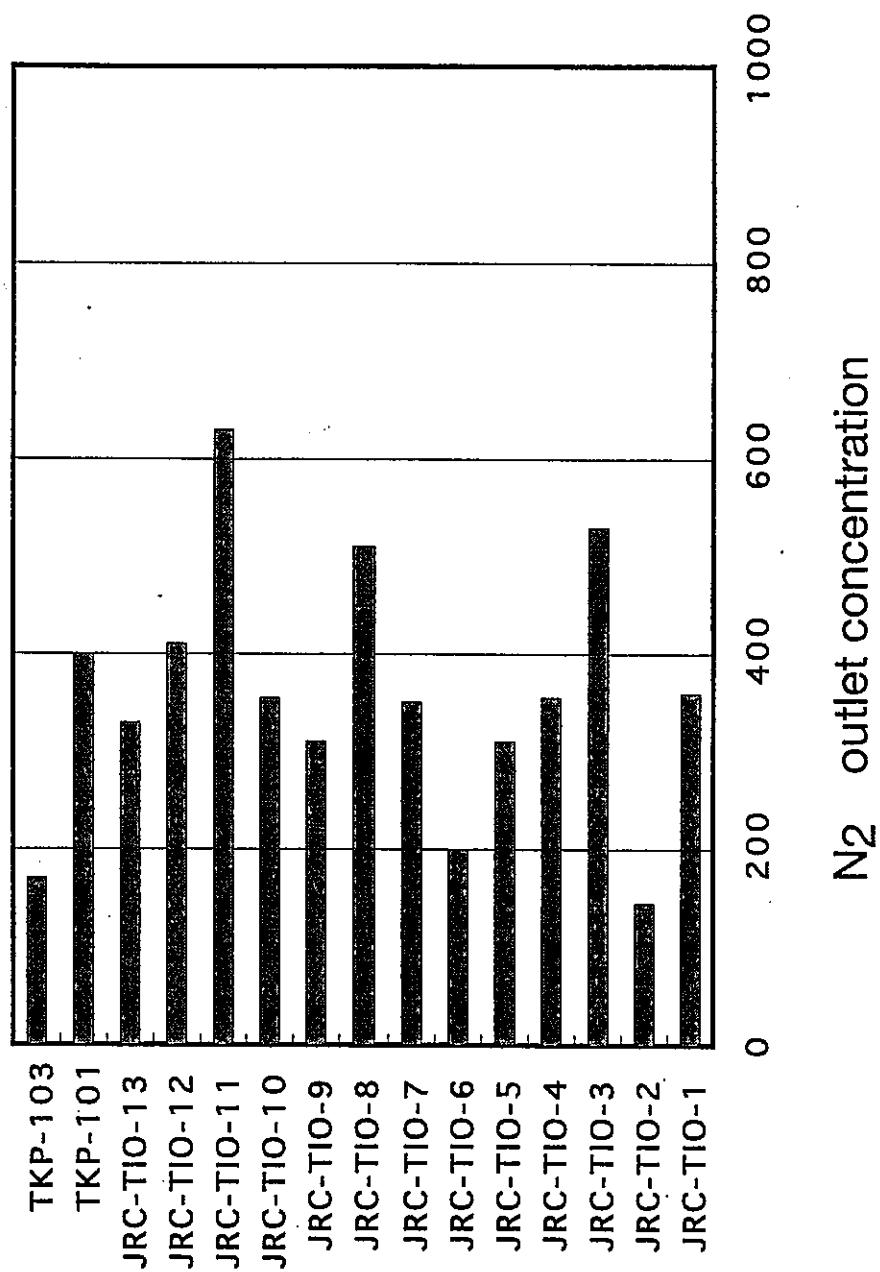


JRC-TIO-11活性テスト



0 8000 16000 24000 32000 40000

GHSV = 32000 h⁻¹での活性比較



電子供与・受容犠牲剤存在下での酸化チタンからの

水素・酸素の生成

東京工業大学 資源化学研究所 原 亨和

各酸化チタン試料の光触媒能を電子供与・受容犠牲剤存在下での水素・酸素生成を調べることによって評価した。

反応は閉鎖型循環系に接続したバイレックス製の容器の中で行った。水素生成は塩化白金酸（白金量：触媒の1 wt%）を溶解した10 vol.%メタノール水溶液200 mlに0.2 gの酸化チタンを分散した後、外部から紫外光を照射し、白金を酸化チタン表面に光電着することによって行った。酸素生成は0.2 gの酸化チタンを分散した0.05 M硝酸銀水溶液200 mlに外部から紫外光を照射することによって行った。反応前、これらの溶液は真空脱気され、溶液中の溶存ガスを除去した後、300 W Xe ランプからの光を波長カットオフフィルターなしで照射した。

図1、2に各試料における水素、酸素の生成速度を示す。それぞれの生成速度は反応が定常に達した後に測定された。水素の生成速度は資料によって顕著な差が見られたが、酸素生成速度はいずれの試料でも小さかった。

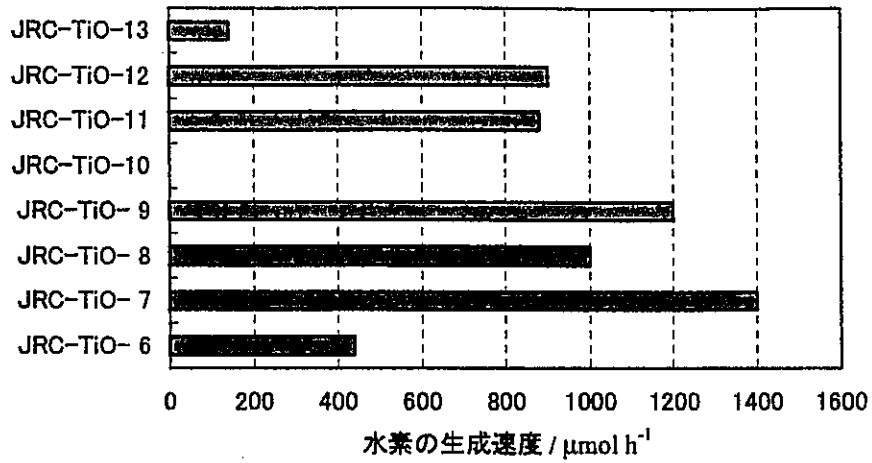


図1 各酸化チタン試料における紫外光照射下での水素生成速度

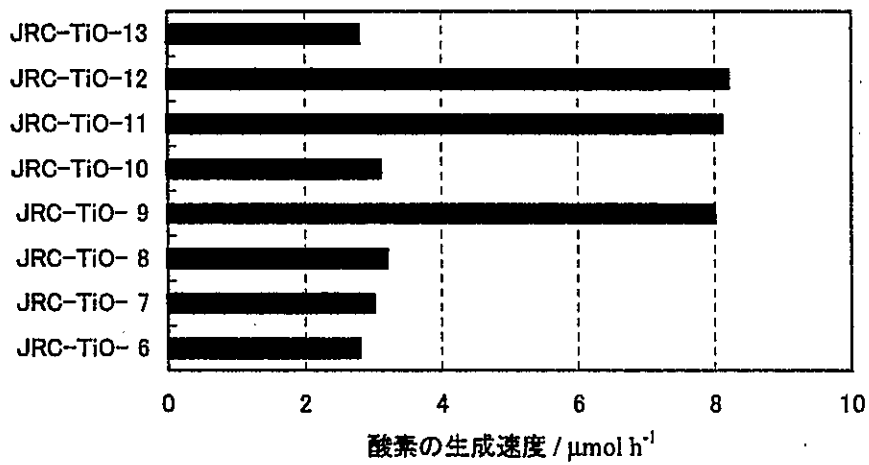


図2 各酸化チタン試料における紫外光照射下での酸素生成速度

酸化チタン参照触媒による光触媒反応 (2)

(阪府大院工) ○山下弘巳・N. Bernaurdshaw・岡崎美穂・安保重一

新しい光触媒や新しい光触媒反応を開発する手がかりの一つとして、構造や表面特性が多くの研究者により評価され既知である酸化チタン参照触媒を基準として利用し、新しい光触媒反応系を評価することは、簡便でありながら信頼性の高い評価を可能にする。ここでは代表的な液相光触媒反応 (2-プロパノールの酸化分解) および気相光触媒反応 (NO 直接分解) において、酸化チタン参照触媒を利用した結果を紹介する。

1) 2-プロパノールの液相酸化分解

実験： 水中に希薄に存在する 2-プロパノールの分解に対する各種参照酸化チタンの光触媒活性を検討した。光触媒反応は 2-プロパノール水溶液 (2.6×10^{-3} mol / l) 25ml に光触媒 (50mg、100°C で 24 時間乾燥後) を入れて酸素雰囲気下、室温で紫外光照射 (高圧水銀灯: 100W) して反応を行った。生成物はガスクロで分析した。

結果： 光照射時間とともに 2-プロパノールの酸化分解反応が進行し、アセトンと CO_2 , H_2O が生成した。さらに、光照射を続けるとアセトンも CO_2 , H_2O に分解された。光照射時間 3 時間後の転化率を Fig.1 に示す。また、Fig.2 には、反応と同じ濃度で暗条件下での 2-プロパノールの飽和吸着量と光触媒活性を示す。

(反応機構)

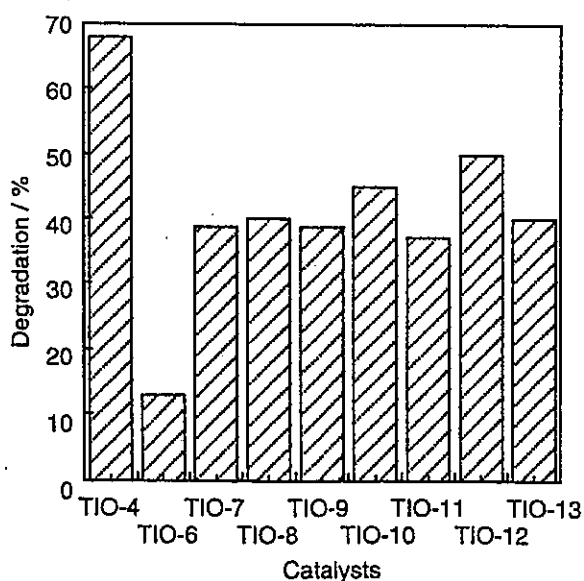
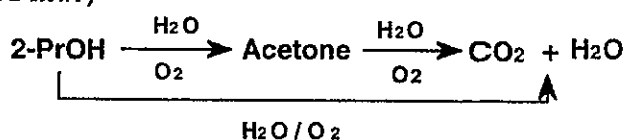


Fig. 1 Photocatalytic degradation of 2-propanol diluted in water.

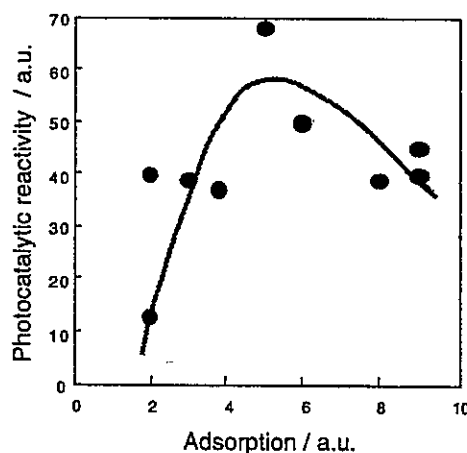


Fig. 2 Relation between photocatalytic reactivity and adsorption ability.

光触媒活性は、TiO-4 が高く TiO-6 が低い以外は大きな差異は見られないが、その中では比較的 TiO-10 と TiO-12 が高い活性を示した。液相反応では、特に反応基質の表面の吸着が重要であるが、Fig.2 に示すように、適度な吸着能のある酸化チタンが効率よい光触媒活性を示しており、表面吸着能が光触媒活性を左右する一因であると思われる。この吸着能は、表面親水性-疎水性、表面 OH 基濃度、表面電位などが関連していると思われ、水吸着能や IR 測定などのより詳細な表面解析が必要である。

2) NO 直接分解

実験： 気相反応として密封石英セル (25ml)中の低圧 NO(5 Torr)の光触媒直接分解反応を検討した。NO(6.7×10^{-6} mol) 存在下、光触媒 (100mg、450°Cで 5 時間焼成後、200°Cで排気)を 0°Cで紫外光照射 (高圧水銀灯: 100W、 $\lambda > 250\text{nm}$)して反応を行った。生成物はガスクロで分析した。

結果： 光照射時間とともに NO の直接分解反応が進行し、 N_2 、 N_2O が生成した。Fig.3 に光照射 2 時間後の NO 転化率を、Fig.4 にはその際の N_2 生成選択性を示す。

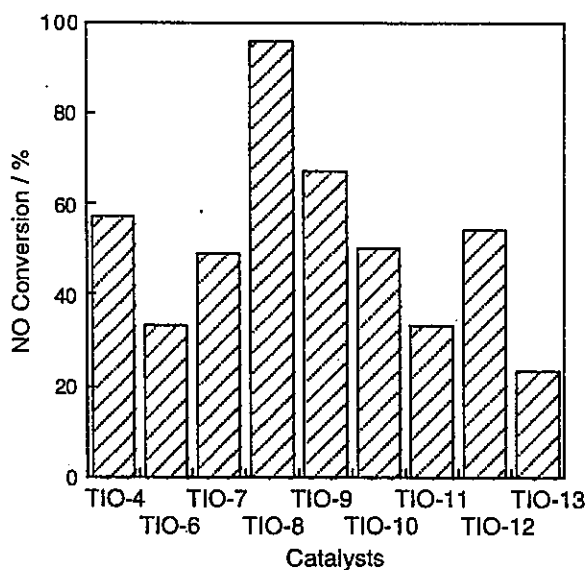
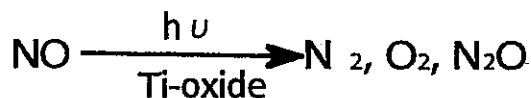


Fig. 3. Photocatalytic NO decomposition on various TiO₂ catalysts.

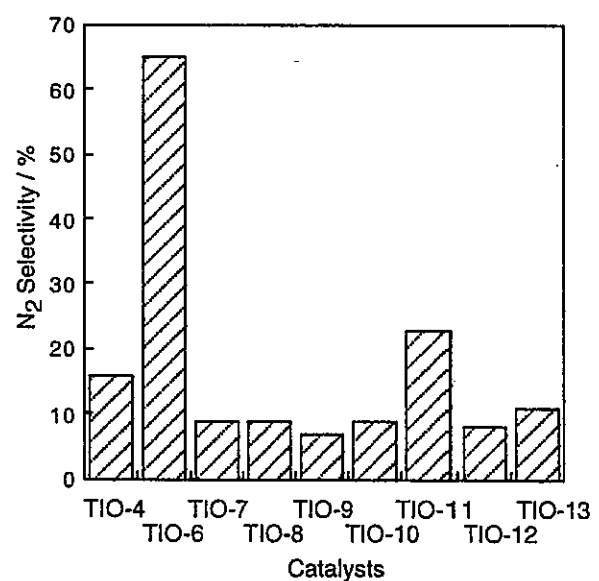


Fig. 4. Selectivity in the photocatalytic NO decomposition on various TiO₂ catalysts.

光触媒活性は特に TiO-8 が高い活性を示し、また TiO-4、TiO-9、TiO-12 が比較的高い活性を示したのに対し、TiO-6、TiO-11、TiO-13 は比較的活性が低かった。一方、 N_2 生成選択性については、これまでの研究結果から表面配位不飽和サイトが存在すると N_2 生成選択性が高くなる傾向が見られる。Fig.4 の選択性から、TiO-6 や TiO-11 では N_2 生成選択性が高く、これらの触媒上では表面配位不飽和サイトがより多く存在すると思われる。

3) 発光スペクトル

シリカやゼオライト骨格に組み込まれた四配位酸化チタン種は高い発光強度とユニークな選択性を示す。酸化チタン光触媒も欠陥サイトが存在すると紫外光照射で発光を呈する。Fig.5 は 300nm で光励起した時の発光スペクトルであり、550nm 前後に発光が見られる。Fig.6 は 300nm で光励起した時の発光スペクトルの相対強度を示す。TIO-11 で高い発光強度が観測され、欠陥サイトが比較的多く存在すると思われる、 N_2 生成の高い選択性と関連すると考えられます。一方、TIO-6 では極端に強度が低くなっているが、ルチル結晶であることが関連しているかもしれない。さらに測定条件を振って観測する必要があり、現在検討中である。

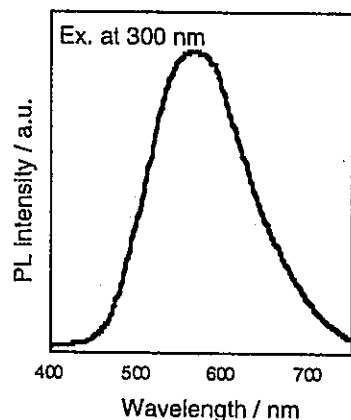


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of TIO-11 observed 77 K.

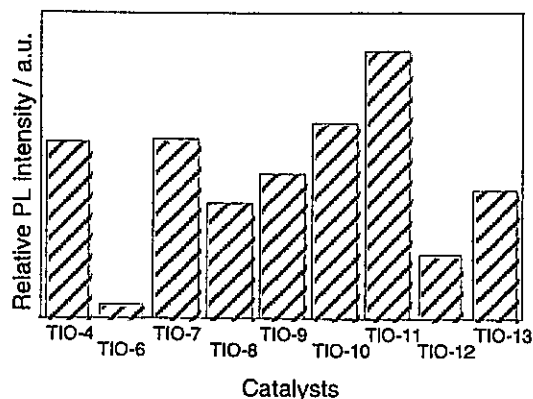


Fig. 6. Relative intensity of photoluminescence observed with TiO_2 catalysts.

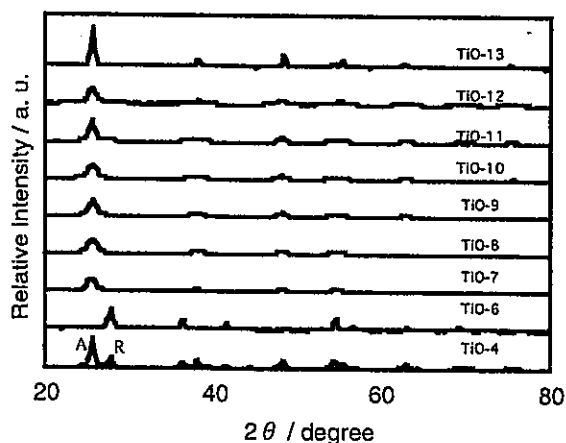


Fig. 7 XRD patterns of TiO_2 catalysts.

- [1] 山下弘巳、安保重一、光触媒、11、24-27 (2003).
- [2] 山下弘巳、安保重一、工業材料、25、62-66 (2002).
- [3] 安保重一、山下弘巳、池上啓太、東本慎也、ペテロテック、25、772-778 (2002).
- [4] Y. Hu, J Zhang, M. Minagawa, T. Ayusawa, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Anpo, Res. Chem. Intermed., 29, 125-135 (2003).
- [5] H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, Y. Hatano, J. Phys. Chem. B, 102, 10707-10711 (1998).
- [6] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis and M. Che, J. Phys. Chem., 100, 16041-16044 (1996).

参照触媒酸化チタンの物性と触媒作用

石巻専修大学理工学部 亀山 紘

Table 1 Nominal physicochemical properties of JRC-TiO₂

Catalyst (JRC-TiO ₂ -)	Crystal structure ¹⁾	Diameter of crystallite ²⁾ (nm)	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Molar amount of Ti ³⁺ ³⁾ (μmol/g)
4	A 73.6%	A22 R60	47	0.19	18	35
6	R	53	97	0.58	24	33
7	A	13	319	0.39	5.5	25
8	A	7	315	0.61	8.4	34
9	A	14	271	0.40	5.3	68
10	A	7	291	0.40	5.2	57
11	A 88.0%	A11 R79	89	0.45	19	52
12	A	12	274	0.40	5.8	71
13	A	19	66	0.32	19	18

1) Determined by the intensity ratio of the strongest XRD peaks; (110) at 3.25 Å for Rutile and (110) at 3.52 Å for Anatase.

2) Calculated from full width at half maximum of the strongest XRD peak. $D=0.9\lambda/B\cos\theta_B$

3) Molar amount of methylviologen cation radical (MV^{•+}) produced by electron transfer from the defective site Ti³⁺ to methylviologen (MV²⁺)

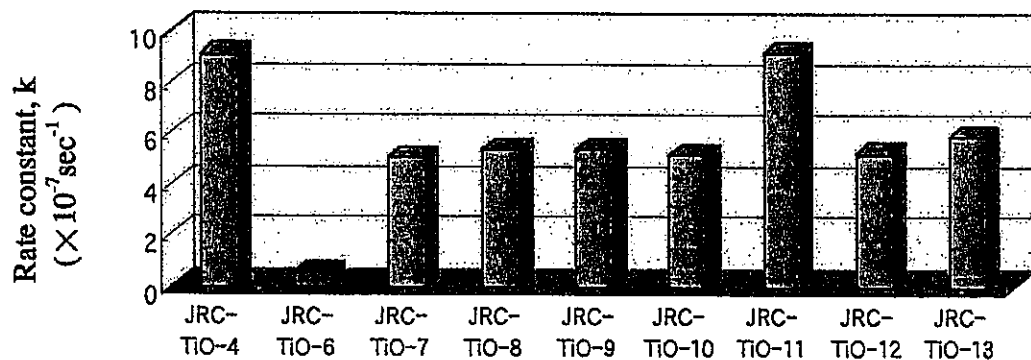


Fig.1 Photocatalytic activities of JRC-TiO₂ for the degradation of acetic acid

Catalyst (JRC-TiO ₂ -)	4	6	7	8	9	10	11	12	13
k ¹⁾ (× 10 ⁻⁷ sec ⁻¹)	9.2	0.62	5.1	5.4	5.4	5.2	9.2	5.3	5.9

1) First-order rate constant of the degradation of acetic acid