

# 第25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3）－

平成16年9月26日

東北大学多元物質科学研究所

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25回参照触媒討論会

－ 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3)－

### 目 次

#### <第1部: キャラクターゼーション>

1. 酸化チタン参照触媒のX線小角散乱による粒子径・空孔径評価  
(株)リガク応用技術セ) 久保富活
2. 参照触媒チタニアの二酸化炭素昇温脱離測定  
(東京学芸大教育) ○宍戸哲也・田艶
3. 酸化チタン光触媒反応で発生する活性酸素種の解析  
(長岡技術科学大) 大門利博・北澤正広・末竹純也・○野坂芳雄
4. 赤外分光法を用いた酸化チタン参照触媒の光励起ダイナミクス  
(北大触媒セ<sup>1</sup>・広島大理<sup>2</sup>・神戸大理<sup>3</sup>) ○山方啓<sup>1</sup>・石橋孝章<sup>2</sup>・大西洋<sup>3</sup>
5. 参照触媒チタニアのアンモニア赤外-昇温脱離(IR-TPD)測定  
(鳥取大工<sup>1</sup>・科技機構さきがけ<sup>2</sup>) 片田直伸<sup>1, 2</sup>・丹羽幹
6. Laser-Raman 分光法による参照触媒チタニアのキャラクターゼーション  
(島根大総合理工) ○久保田岳志・高木麻由・岡本康昭
7. 参照二酸化チタン光触媒の ESR スペクトルの検討 (2)  
(大分大工) 西口宏泰

パネルディスカッション

(休憩)

<第2部: 光触媒反応>

8. 酸化チタン参照触媒の光触媒活性

(東北大学多元研) ○高橋英志・村松淳司

9. 酸化チタン参照触媒の表面水酸基測定

(京大院工) 岩本伸司

10. TiO<sub>2</sub>参照触媒のNO<sub>x</sub>吸着特性

(熊本大工) 柿野修一・伊藤和紘・池上啓太・○町田正人

11. 参照触媒酸化チタンの物性と触媒作用

(石巻専修大理工<sup>1</sup>・新東北化学工業<sup>2</sup>) 亀山紘之<sup>2</sup>・田辺英治<sup>1</sup>・佐々木亮<sup>1</sup>・○亀山紘<sup>1</sup>

12. 酸化チタン参照触媒によるアセトアルデヒド光分解反応の活性評価

(昭和タイタニウム(株)) 黒田靖

13. 参照酸化チタンの光触媒活性におよぼす構造の影響

(北大触媒セ・院地球環境) ○大谷文章・オルランド オマール=プリエト マハニー・

間島卓也・王晟・鳥本司

14. 参照触媒TiO<sub>2</sub>を用いた光アンモニア酸化反応

(京大院工) 山添 誠司・奥村太朗・○田中庸裕

15. 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

16. 二酸化チタン光触媒を用いたメチルピリジンの選択的部分酸化反応及びルチル型結晶構造を有する硫黄カチオンドープ可視光応用型二酸化チタンの開発

(九州工大院工) ○横野照尚・稲葉亮治・豊福真紀

17. 酸化チタン参照触媒による光触媒反応 (3) 標準光触媒反応: 水中の希薄な2-プロパノールの液相酸化分解反応

(阪大院工・阪府大院工) ○山下弘巳・前川和弘・安保重一

パネルディスカッション

(懇親会)

第25回 参照触媒討論会 参照触媒を利用した光触媒反応(3) 2004年9月26日 東北大学多元物質科学研究所

	氏名	所属	発表	発表時間	司会
物性1	久保 富活	株式会社リガク	13:00-13:25	25	吉田
物性2	宍戸 哲也	東京学芸大学教育学部化学科	13:25-13:40	15	
物性3	野坂 芳雄	長岡技術科学大学化学系	13:40-13:55	15	
物性4	山方 啓	北海道大学触媒化学研究センター	13:55-14:05	10	宍戸
物性5	片田 直伸	鳥取大学工学部物質工学科	14:05-14:15	10	
物性6	久保田 岳志	島根大学総合理工学部物質科学科	14:15-14:25	10	
物性7	西口 宏泰	大分大学工学部応用化学科	14:25-14:35	10	
			(休憩)		
反応1	高橋 英志	東北大学多元物質科学研究所	14:45-15:00	15	吉南
反応2	岩本 伸司	京都大学大学院工学研究科物質エネ化学専攻	15:00-15:15	15	
反応3	町田 正人	熊本大学工学部物質生命科学科	15:15-15:30	15	
反応4	亀山 紘	石巻専修大学理工学部基礎理学科	15:30-15:45	15	
反応5	黒田 靖	(株)昭和タイタニウム	15:45-16:00	15	
反応6	大谷 文章	北海道大学触媒化学研究センター	16:00-16:10	10	西口
反応7	田中 庸裕	京都大学大学院工学研究科分子工学専攻	16:10-16:20	10	
反応8	吉南 博	近畿大学理工学部応用化学科	16:20-16:30	10	
反応9	横野 照尚	九州工業大学物質工学科応用化学コース	16:30-16:40	10	
反応10	山下 弘巳	大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻			
懇親会					

東北大学片平キャンパス多元物質科学研究所(事務棟2階の会議室) (〒985-8577 仙台市青葉区片平2-1-1、

地図: <http://res.tagen.tohoku.ac.jp/cat/kaijo/katahira.gif>)

世話人: 山下弘巳 〒565-0871 吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

TEL&FAX: 06-6879-7457 E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

物質名	酸化チタン								
記号	JRC-T10-4	JRC-T10-6	JRC-T10-7	JRC-T10-8	JRC-T10-9	JRC-T10-10	JRC-T10-11	JRC-T10-12	JRC-T10-13
形状	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			92.3	97.6
Al2O3	<0.3		0.01		<0.01			<0.01	<0.01
SiO2	<0.2	0.18	0.06		0.01			0.04	0.04
Fe2O3	<0.01	0.02	0.01		0.004			<0.01	<0.01
S03		0.13	0.57	S04: 0.23	0.25			0.29	0.33
P205			0.09		0.05			0.13	0.13
Nb2O5					0.2				
Cl	HCl <0.3	0.05		HCl <0.3	0.023		0.6	<0.01	<0.01
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
見掛け比重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		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
製造法	気相法	硫酸法	硫酸法		硫酸法		気相法		
製造会社	日本エアロジル(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)	昭和チタニウム(株)	テイカ(株)	テイカ(株)

酸化チタン参照純度リスト

物質名		酸化チタン				
記号	JRC-T10-1*	JRC-T10-2	JRC-T10-3	JRC-T10-4	JRC-T10-5	
外觀	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	
化学組成	TiO <sub>2</sub> 95.0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.64 SO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.18 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.4 Cl その他 —	98.5 0.02 10ppm 300ppm 0.18 0.4 K <sub>2</sub> O 0.01 Na <sub>2</sub> O 60ppm	98.7 0.00 0.00 0.0186 0.04 0.007 0.00 0.001 Na <sub>2</sub> O 0.14.	> 99.5 < 0.3 < 0.2 < 0.01 HCl < 0.3 重金属 < 5ppm < 2	> 99.9 Al < 10ppm Si < 10ppm Fe < 10ppm SO <sub>4</sub> < 20ppm Nb < 10ppm Cl < 70ppm Ca < 20ppm Cu < 10ppm Hg < 10ppm Sn < 10ppm 0.08%	
物性名	1g loss(X) H <sub>2</sub> O 1.66 粒子径 真比重 見掛け比重 圧縮密度 比表面積 PH 等電点(pH)	0.4 μ 0.99g/cc <sup>a</sup> 18m <sup>2</sup> /g 3.6(10%)	0.03~0.05 μ 40m <sup>2</sup> /g	~21m <sup>2</sup> 3.8 0.13g/cc 50±15m <sup>2</sup> /g 3~4(水中4%) 6.6	0.64 μ 2.4g/cc 2.6~2.7m <sup>2</sup> /g	
製造法	チタン鉱石を硫酸で溶解、加熱、メタチタン酸にして蒸過、洗浄後ロータリーキルンで500~600℃で焼成 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 ルチル	気相法 TiCl <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> → TiO <sub>2</sub> +HCl 主として アナターゼ	気相法 TiCl <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> → TiO <sub>2</sub> ルチル; 93.9%	

a: 従来からのサンプル、 b: 一次粒子平均径、 c: 充填比量

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 参加メンバー (2004/9/26現在)

実験内容	氏名	所属	郵便番号	住所	電話	FAX	E-mail
1 UV、ゼータ電位	寺岡 靖剛	九州大学大学院総合理工学研究所物質科学部門	816-8580	春日市春日公園6-1	092-583-7526	092-573-0342	teraoka@cm.kyushu-u.ac.jp
2 LRS、ATR測定	岡本 康昭	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@ifs1.riko.shimane-u.ac.jp
	久保田 長志	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@riko.shimane-u.ac.jp
3 反応、UV	吉田 寿雄	名古屋大学エコトピア科学研究機構	464-8603	名古屋市千種区不老町	052-789-4609	052-789-5849	h-yoshida@asi.nagoya-u.ac.jp
	大岡 千洋	名古屋大学工業研究所	456-0058	名古屋市熱田区六番3-4-41	052-661-3161	052-652-6776	ooka.chihiro@miri.city.nagoya.jp
4 反応(いくつか)、TEM	古南 博	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	06-6730-5880 (*4175)	06-6727-4301	hiro@apch.kindai.ac.jp
5 反応(NH3脱硝)、XAFS	田中 廣裕	京都大学大学院工学研究科分子工学専攻	606-8501	京都市左京区吉田本町	075-753-5693	075-753-5925	tanaka@dcc.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
6 反応	横野 照尚	九州工業大学物質工科学部応用化学コース	804-8550	北九州市戸畑区仙水町1-1	093-884-3318	093-884-3318	tohno@che.kyutech.ac.jp
7 反応、UV、欠陥量、時間分解	大谷 文章	北海道大学触媒化学研究センター	060-0811	札幌市北区北11条西10丁目	011-706-9132	011-706-4925	ohtani@cat.hokudai.ac.jp
8 IR、時間分解	山方 賢	北海道大学触媒化学研究センター	060-0811	札幌市北区北11条西10丁目	011-706-9125	011-706-9124	yamakata@cat.hokudai.ac.jp
9 酸性質(Ar吸着)、表面積、UV	松橋 博美	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	matsuhara@cc.hokkyodai.ac.jp
10 酸性質(NH3-TPD)	片田 直伸	鳥取大学工学部物質工科学科	680-8552	鳥取市湖山町南4-110	0857-31-5684	0857-31-5684	katada@chem.tottori-u.ac.jp
11 表面水酸基測定	岩本 伸司	京都大学大学院工学研究科物質工化学専攻	606-8501	京都市左京区吉田本町	075-753-5691	075-753-5696	iwamoto@sci.kyoto-u.ac.jp
12 反応、比表面積、細孔分布	龜山 祐	石巻専修大学理工学部基礎理科学科	986-8580	宮城県石巻市南境新水戸1	0225-22-7716	0225-22-7746	kameyama@senshu-u.ac.jp
13 反応(水分解阻害)	原 孝和	東京工業大学資源化学研究所	226-8503	横浜市緑区長津田町4259	045-924-5239	045-924-5239	mihara@res.titech.ac.jp
14 塩素性質(CO2-TPD)	穴戸 哲也	東京学芸大学教育学部化学科	184-8501	小金井市真井北町 4-1-1	042-329-7494	042-329-7494	stetsuya@u-gakugei.ac.jp
15 電気伝導度、ESR	西口 宏泰	大分大学工学部応用化学科	870-1192	大分市目野原700番地	097-554-7896	097-554-7896	nishiguchi@cc.oita-u.ac.jp
16 反応	町田 正人	熊本大学工学部物質生命科学科	860-8555	熊本市鳳凰2-39-1	096-342-3651	096-342-3651	machiida@chem.kumamoto-u.ac.jp
17 反応	村松 淳司	東北大学多元物質科学研究所	980-8577	仙台市青葉区片平2-1-1	022-217-5163	022-217-5211	mura@tagen.tohoku.ac.jp
	高橋 英志	東北大学多元物質科学研究所	980-8577	仙台市青葉区片平2-1-1	022-217-5164	022-217-5211	hidayuki@tagen.tohoku.ac.jp
18 ルミノール発光	野坂 芳雄	長岡技術科学大学化学系	940-2188	長岡市上宮町1603-1	0258-47-9315	0258-47-9315	nosaka@chem.nagaokaut.ac.jp
19 BET、細孔分布、ゼータ電位	仲井 和之	日本ベル株式会社西日本営業所技術開発部	532-0025	大阪市淀川区新北野2-11-27	06-6889-3611	06-6889-3613	kazu@nippon-bel.co.jp
	多和田 尚吾	日本ベル株式会社開発部開発2課	532-0025	大阪市淀川区新北野2-11-27	06-6889-3611	06-6889-3613	s.tawada@nippon-bel.co.jp
20 XRD、(熱天秤、DSC)	久保 富活	理学電機株式会社応用技術センター大阪分析センター	569-1146	高槻市赤大路町14-8	0726-94-0585	0726-96-8066	t-kubo@rigaku.co.jp
	近浦 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	569-1146	高槻市赤大路町14-8	0726-94-0585	0726-96-8066	h-chika@rigaku.co.jp
	須藤 将	株式会社リガク営業統括部大阪営業第一課	569-1146	高槻市赤大路町14-8	0726-946-3387	0726-94-5852	sudo@rigaku.co.jp
	佐藤 真一	株式会社リガク営業統括部大阪営業第一課	569-1146	高槻市赤大路町14-8	0726-946-3387	0726-94-5852	shinsato@rigaku.co.jp
	三浦 弘	埼玉大学工学部応用化学科	338-8570	さいたま市大久保255	048-858-3504	048-858-3504	hmiura@apc.saitama-u.ac.jp
	丹羽 幹	鳥取大学工学部物質工科学科	680-8552	鳥取市湖山町南4-110	0857-31-5256	0857-31-5256	mikiniwa@chem.tottori-u.ac.jp
21 反応、発光、XPS	山下 弘巳	大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻	565-0871	吹田市山田丘2-1	06-6879-7457	06-6879-7457	yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp
1 JRC-T10-6 (ルチル)	清水 宏芸	堺化学工業(株)中央研究所C-1グループ	590-0985	堺市戎鳥町5-1	072-223-4117	072-227-9796	simizu-h@sakai-chem.co.jp
2 JRC-T10-7 (アナタース)	清水 宏芸	堺化学工業(株)中央研究所C-1グループ	590-0985	堺市戎鳥町5-1	072-223-4117	072-227-9796	simizu-h@sakai-chem.co.jp
3 JRC-T10-8 (アナタース)	加藤 智洋	石原産業(株)機能材料商品開発部	550-0002	大阪市西区江戸堀1-3-15	06-6444-5816	06-6444-5816	no-kato@iskweb.co.jp
4 JRC-T10-9 (アナタース)	高本 尚祺	古河機械金属(株)研究開発本部	555-0043	大阪市西淀川区大野3-7-196	06-6472-1131	06-6472-0275	h-takamoto@furukawakk.co.jp
5 JRC-T10-10 (アナタース)	中村 明	チタン工業(株)研究開発部	755-8567	宇都宮市大字小田1978-25	0836-31-4173	0836-31-4106	nakamuraaki@titanogogyo.co.jp
6 JRC-T10-11 (アナタース)	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	塩尻市宗賀1	0263-52-0923	0263-52-0923	daisuke_ando@sdk.co.jp
7 JRC-T10-12 (アナタース)	奥田 雅明	テイカ(株)新事業推進部	541-0059	大阪市中央区博愛町3-6-1	06-6243-5819	06-6243-5833	m-okuda@tayca.co.jp
8 JRC-T10-13 (アナタース)	奥田 雅明	テイカ(株)新事業推進部	541-0059	大阪市中央区博愛町3-6-1	06-6243-5819	06-6243-5833	m-okuda@tayca.co.jp
9 JRC-T10-4 (アナタース)	岡本 康昭	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@ifs1.riko.shimane-u.ac.jp

# 酸化チタン参照触媒のX線小角散乱による粒子径・空孔径評価

(株)リガク 応用技術センター 久保富活

## 1. はじめに

1~100nm 程度の微細な粒子やこれに相当する大きさで密度の不均一な領域があると入射X線方向に散漫な散乱（中心散乱）が生じる。この中心散乱を測定することにより粒径分布を計算できる。解析としては用いる関数や手法によって、次のようなものがある。また、小角散乱を用いた解析はいずれも散乱要因となる粒子が複数あると全ての粒子からの情報（空孔なども含む）が混在し目的の粒子のみを解析できないという問題点がある。解析方法には、以下のような方法がこれまで知られている。

### 〈解析方法〉

ギニエ・プロット法：粒径が均一な場合に適用される。

Fankuchen 法：粒径が不均一な場合でも適用できる。

その他、Porod 法や Hosemann 法がある。

先に述べたギニエ・プロット法や Fankuchen 法は、小角散乱測定データをグラフにし、その傾きから粒子サイズを見積もる手法であり、簡単に定性的な評価を行えるという点で優れている。一方、小角散乱パターンを適当なモデルに基づいてシミュレーションし、測定データと比較して粒子や空孔のサイズ分布を解析することも可能である。これにより、小角散乱の解析をより定量的に行うことができる。このようなシミュレーションに基づいた方法は、基板上に成膜した薄膜中の粒子・空孔のサイズ分布を測定・解析する場合にも適用できる。薄膜試料の場合、X線が基板を透過しないため、反射配置で小角散乱測定を行う。そのため、薄膜試料から得られる散乱パターンは、薄膜表面や基板との界面における反射・屈折効果を複雑に受ける。表らば、このような複雑な反射・屈折・散乱プロセスを統一的に取り扱うため、DWBA法<sup>1)</sup>に基づいて散乱強度の計算法を定式化した<sup>2)</sup>。また、物質中の粒子や空孔による電子数密度差の相関関数を、直径Dが $\Gamma$ -分布を持つ球体モデルで表し、小角散乱パターンをシミュレーションし、測定データと比較・最小二乗法による平均径・分散を最適化することによりサイズ分布解析を行っている。この手法の応用例としては、多孔質低誘電率層間絶縁膜の空孔径分布解析<sup>3)</sup>の他、グラニューラ磁性薄膜中の微粒子の粒径分布解析が報告されており<sup>4)</sup>、材料開発の分野で小角散乱は徐々に浸透し始めていると思われる。

一方、粉末微粒子や液体分散微粒子などの粒径分布測定は、従来通り、透過法小角散乱を用いて行われ、反射や屈折の補正は必要ない。応用例としては、液体分散金ナノ粒子の粒径分布解析が報告されている<sup>5)</sup>。液体分散粒子の解析と言え、動的光散乱（DLS）法が有名であるが、プローブ光の波長を考えると数 nm 程度の大きさは解析困難



である。しかし、これら小角散乱による方法では、TEM観察の結果と一致する非常に良好な結果が得られている。しかもTEM写真による粒子の計数の手間を考えると、この小角散乱を用いた解析は非常に簡便な方法である。近い将来、金属ナノ粒子の粒径分布を解析する手法としてX線小角散乱法は非常に有効な手段となるかもしれない。

## 2. 測定方法

先に述べたように、試料形態によって小角散乱パターンの測定方法が異なる。透過法小角散乱は、従来から行われている方法で、試料にX線を照射し、透過した散乱X線強度の角度分布を測定する方法である。試料を動かす必要がないので装置構成は非常に簡単になる。たとえば、試料後方にCCDやIPなどの2次元検出器を固定しておくだけでもよい。一方、反射配置における小角散乱測定法は、基板上に作られた試料に対して用いられる方法で、基板が厚くてX線が透過できない場合に有効な方法である。基本的に反射率と同様の測定(2θ/θスキャン)を行うが、強い鏡面反射を除くことが必要であり、たとえば試料にオフセットをつけてスキャンを行う。

## 3. 解析原理

ある物質中に密度の異なる散乱体が存在するとき、その電子数密度差によるX線散乱強度  $I(q)$  は以下の式で表すことができる。

$$I(q) = |F(q)|^2 \quad F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{iq \cdot r} dV$$

$F(q)$  は散乱体 (= 粒子) の形状因子、 $q$  は散乱ベクトル、 $\Delta\rho(r)$  は電子数密度差、である。たとえば、粒子同士の相互作用がなく、粒子の形状は直径  $D_0$  の球、また、粒子内部での電子密度は一定であると仮定した場合、形状因子  $F(q)$  は良く知られたように以下の式で与えられる。

$$F(q, D_0) = \Delta\rho \cdot \frac{4\pi}{q^3} \left[ \sin\left(\frac{qD_0}{2}\right) - \frac{qD_0}{2} \cos\left(\frac{qD_0}{2}\right) \right]$$

試料中に存在する粒径にはばらつきがあるため、実際に観測されるX線散乱強度は様々な粒径による散乱の重ね合わせで与えられると考えられる。そこで、粒径のばらつきが以下の $\Gamma$ 分布関数で表すことができると仮定する。

$$P_{D_0}^M(D) = \frac{1}{\Gamma(M)} \left(\frac{M}{D_0}\right)^M e^{-\frac{D}{D_0} M} D^{M-1}$$

このとき散乱強度は以下のようなになる。

$$I(q, D_0, M) = |\Delta\rho|^2 \int_0^\infty P_{D_0}^M(D) |F(q, D)|^2 \frac{D_0^3}{D^3} dD \quad (a)$$

ここで、 $D_0$  は平均粒子直径、 $M$  は粒径分布の広がりを表すパラメータで、分散 $\sigma$ とは以下の関係がある。

$$\sigma = \frac{\sqrt{\langle \delta D^2 \rangle}}{D_0} = \frac{1}{\sqrt{M}}$$

#### 4. 解析例

(a)式を用いて小角散乱パターンをシミュレーションし、非線形最小二乗法により測定データのフィッティングを行って、平均粒径と分散を最適化した例を下記に示す。測定した小角散乱パターンは非常にきれいに再現されており、求めた粒径と分散から求めた粒径分布グラフは、TEM観察により得られた粒径分布図<sup>9)</sup>とよく一致した。

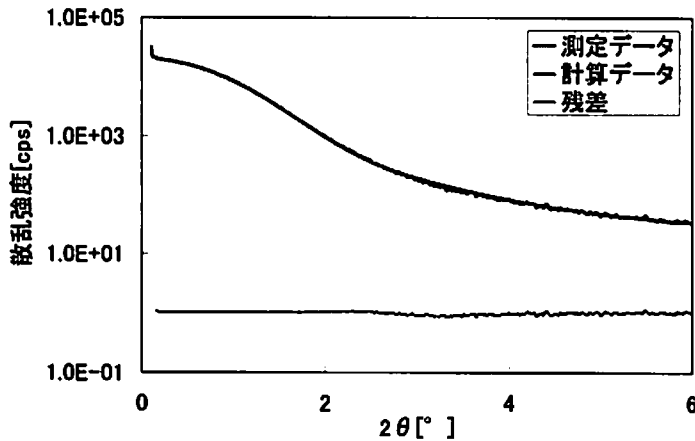


図 4.1. 測定データと計算データのプロファイル比較

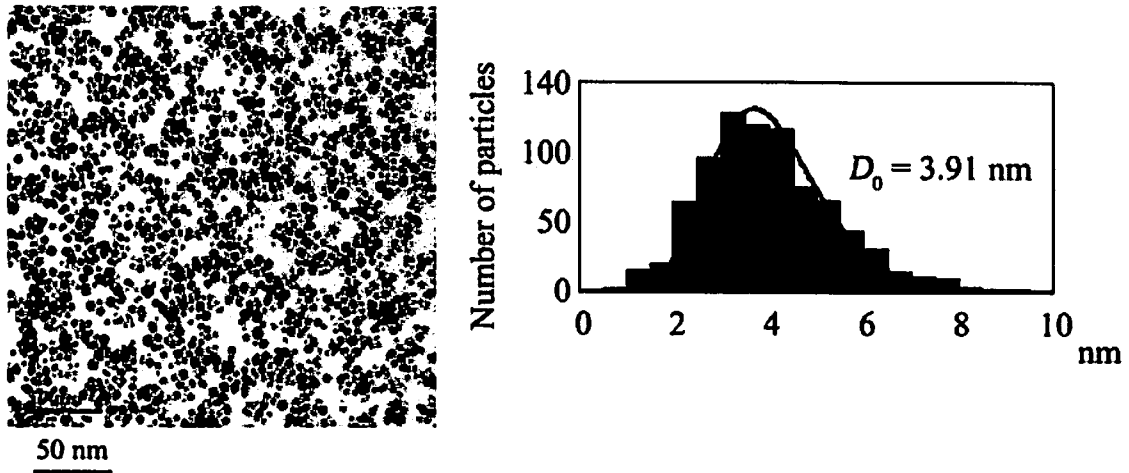


図 4.2. TEM 観察写真と分布図

(ヒストグラムは TEM 観察、プロットはシミュレーションによる)

#### 4. 酸化チタン参照触媒測定解析結果と考察

X線による小角散乱測定の結果、いずれの試料からも中心散漫散乱が確認され、試料によってプロファイル形状が異なることが確認された。これらプロファイルの違いは粒子径や空孔径の状態（サイズや分布）の違いが原因と予想されるので、シミュレーションによる粒径解析プログラム（ソフトウェア名称：NANO-Solver）を使用し、粒径解析を行った。解析の結果、一部のサンプルにおいて、数十 nm 程度の粒子のみが存在しているモデルでは測定プロファイルと計算値のフィッティングが収束しなかった。そこで異なる平均径を持つ2つの分布を仮定し解析を行ったところ、良好なフィッティング結果が得られた。解析の結果を下表にまとめる。

解析結果から、見積もられた数十 nm 程度の粒子は酸化チタンの粒子径を示している。一方、数 nm サイズのものが混在している試料には空孔が存在し、見積もられた数 nm 程度の大きさは空孔に由来するものであると推察される。

過去に測定された BET 比表面積測定の結果<sup>6)</sup>では、JRC-TiO-7,8,9,10,12 が高い値を示していた。この結果と粒径解析結果とを比較すると BET 比表面積値が高いものはいずれも数 nm 程度の空孔を持っており、空孔径が小さいものほど BET 比表面積値が高いという相関が認められた。

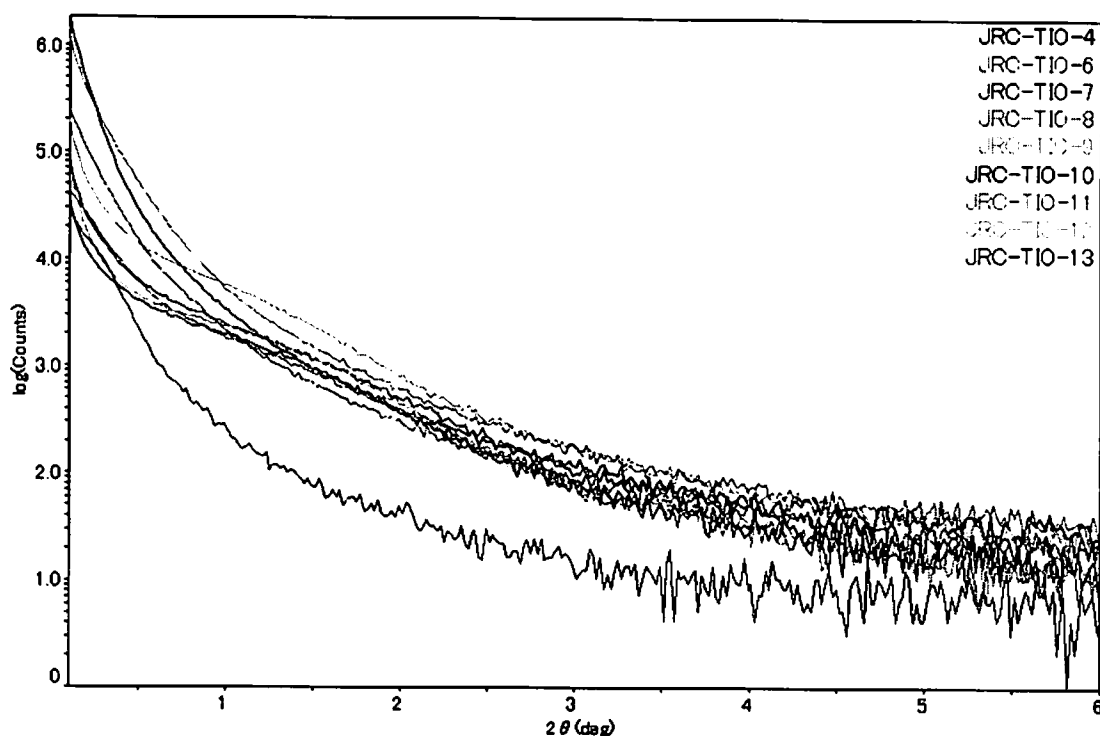


図 5.1. 小角散乱測定プロファイル（JRC-TiO-4～13、5は除く）

【粒径解析結果】

試料	平均サイズ (nm)	最大分布径(nm)	規格化分散(%)	BET 比表面積 <sup>6)</sup> (mm <sup>2</sup> /g)
JRC-TIO-4	32.453	25.59	46.0	44.86
JRC-TIO-6	20.226	9.18	73.9	87.32
JRC-TIO-7	4.006	3.68	28.7	296.9
	21.779	0.00	100.0	
JRC-TIO-8	4.054	3.66	31.0	292.0
	17.749	14.78	40.9	
JRC-TIO-9	4.131	3.90	23.7	273.1
	35.600	24.99	54.6	
JRC-TIO-10	4.103	3.82	26.1	287.0
	22.373	2.05	95.3	
JRC-TIO-11	21.541	16.31	49.3	82.97
JRC-TIO-12	4.610	4.28	26.6	257.3
	28.924	14.18	71.4	
JRC-TIO-13	19.331	13.12	56.7	60.88

【参考文献】

- 1) S. K. Shinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanly: *Phys. Rev.*, **B38**, 2297 (1988).
- 2) 表 和彦, 伊藤 義泰: *X線分析の進歩*, **33**, 185 (2002).
- 3) K. Omote, Y. Ito, S. Kawamura: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 544 (2003).
- 4) 松尾 隆二: *日本応用磁気学会誌*, **27**, 34 (2003).
- 5) O. Nagao, G. Harada, T. Sugawara, A. Sasaki, Y. Ito: *J. J. Appl. Phys.*, in press.
- 6) 多和田 尚吾, 仲田 陽子, 仲居 和之: 第24回参照触媒討論会資料, **12** (2003)

# 参照触媒チタニアの二酸化炭素昇温脱離測定

(東京学芸大・教育) 矢戸 哲也・田 艶

参照触媒チタニア (JRC-TiO-4, 6-13) について、二酸化炭素昇温脱離スペクトルの測定を行った。

## 1. 実験

二酸化炭素昇温脱離スペクトルの測定は、日本ベル社製自動昇温脱離スペクトル測定装置 (TPD-1-AT) を用いて行った。

石英製セルに触媒 0.5 g を充填し、773 K で 2 時間、ヘリウム流通下 ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で加熱処理を行った後に 323 K で 2.7 kPa の二酸化炭素と 30 min 接触させ、その後、ヘリウム流通下 ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で 30 min 処理した。その後、ヘリウム流通下 ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )、 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  で昇温し、脱離した二酸化炭素を質量分析計で測定した。また、いくつかの試料については、石英製セルに触媒 0.25 g を充填し 323 K で 1 時間、ヘリウム流通下 ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) で処理を行った後に、ヘリウム流通下 ( $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )、 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  で昇温し、脱離した二酸化炭素を質量分析計で測定した。

## 2. 結果と考察

図 1 に得られた二酸化炭素昇温脱離スペクトルを示す。いずれの試料についても 550 K 以下の温度領域で二酸化炭素の脱離が観測された。TiO4 と 6 については、550 K 以上の温度領域でも二酸化炭素の脱離が認められた。550 K 以下の二酸化炭素の脱離量は、TiO11 (0.86 : TiO4 の脱離量を 1 とした相対値) で最も小さく、その他の試料については、TiO4 (1.0) < TiO13 (1.25) < TiO6 (1.98) < TiO9 (2.56) < TiO7 (2.63) < TiO10 (2.74) < TiO12 (2.87) < TiO8 (3.33) となった。この脱離量の序列は、比表面積の序列とほぼ一致する。脱離ピークの温度は、TiO6 で他の試料と比較して若干高い (約 400 K) 他は、ほとんど違いはなく 380 K 程度であった。

次に TiO-4, 6, 8, 9, 12 の各試料につ

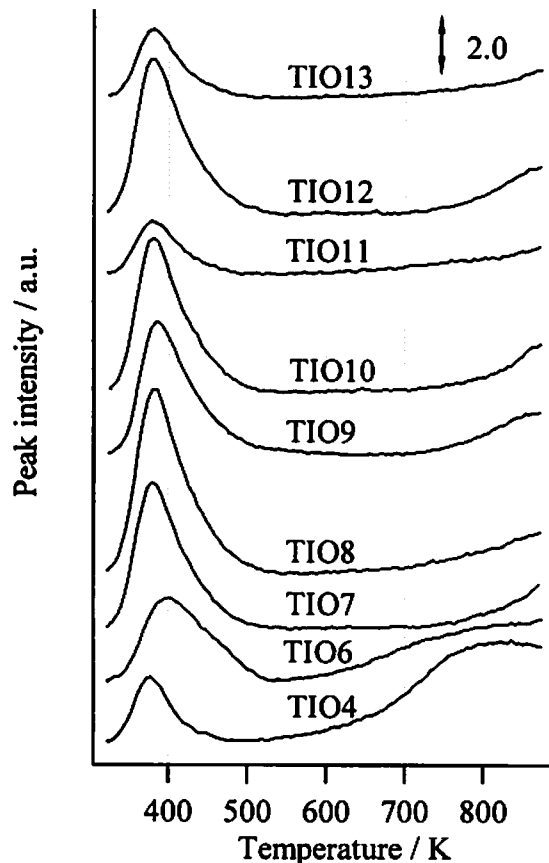


図 1 参照触媒チタニアの二酸化炭素 TPD スペクトル

いて 323 K で処理した後に測定した昇温脱離スペクトル（水  $m/z = 18$  および二酸化炭素  $m/z = 44$ ）を図 2 に示す。

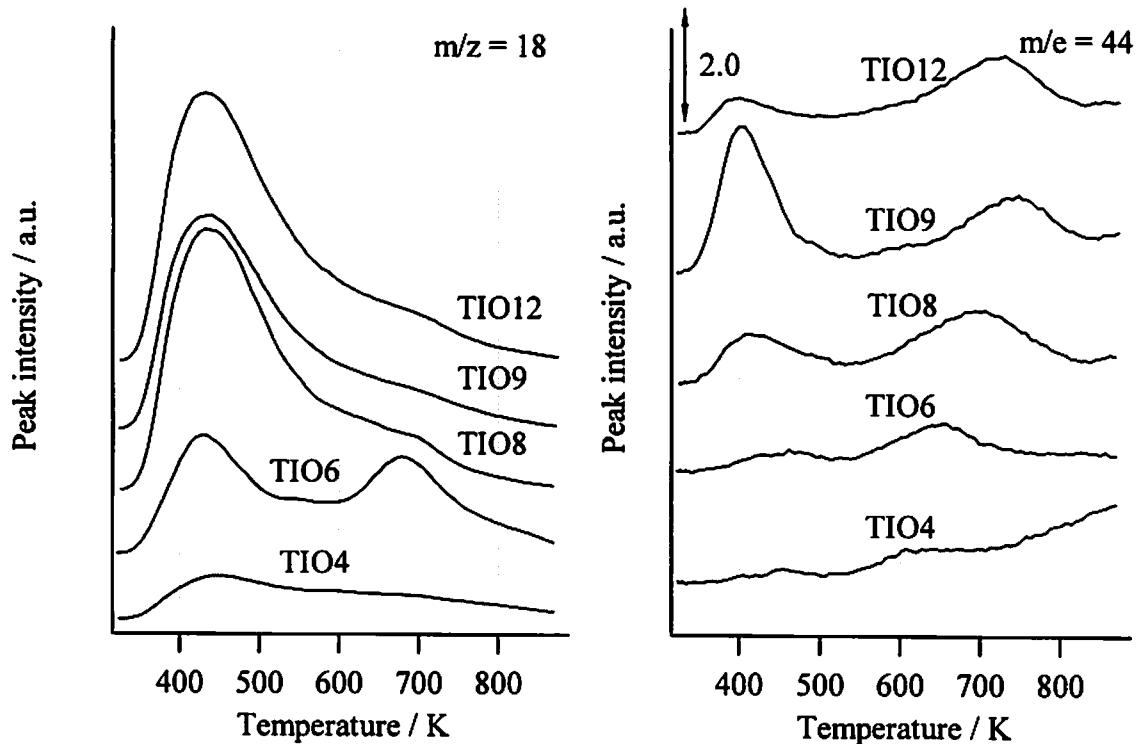


図 2 323 K で処理した参照触媒チタニアの TPD スペクトル

比表面積が比較的大きいグループ (TIO-8, 9, 12) については、比表面積が小さいグループ (TIO-4, 6) と比較して水、二酸化炭素の脱離量が大きいことがわかる。いずれの試料についても 550 K 以上の温度で二酸化炭素の脱離が観測される。ここで TIO-4, 6 について注目すると、その脱離量は、図 1 で同温度域に観測される脱離量と比較してかなり小さいことがわかる。従って、図 1 で 550 K 以上で観測された二酸化炭素の脱離は、試料上にもともと吸着していたものや試料（不純物）の分解によるものではなく、試料上に比較的強い塩基点が存在していることを示唆している。TIO2, 3, 4, 5 に関する以前の検討では、500 K 以下の温度についての二酸化炭素 TPD スペクトル、フェノールの吸着量測定、 $\beta$ -ジケトンの加水分解の結果から、TIO3 および 4 について他の試料よりも強い塩基点が存在すること推測されている<sup>1)</sup>。しかし、二酸化炭素 TPD スペクトルについては、500 K 以下の温度領域について報告されているのみであり 550 K 以上の結果については不明である。今回の結果は、TIO4 および 6 については、他の試料と比較して強い塩基点が存在することを示唆しているが、さらに塩基触媒反応の結果などとの比較が必要であると思われる。

1) 参照触媒利用の手引き (第 3 版), p. 118, 触媒学会, 平成 10 年 8 月

二酸化炭素 TPD スペクトルの測定について、広島大学大学院工学研究科の竹平勝臣教授、川端智則博士に協力いただいた。ここに記して御礼申し上げます。

# 酸化チタン光触媒反応で発生する活性酸素種の解析

大門利博・北澤正広・末竹純也・○野坂芳雄

(長岡技術科学大学)

## 緒言

酸化チタン光触媒反応により有機物質を分解する場合、その反応の初期には活性酸素種の発生が知られている。その中でも、光触媒で生成した電子が表面吸着酸素を還元して生成するスーパーオキシドラジカル( $\cdot\text{O}_2^-$ )は光触媒反応の還元反応の大部分を占めると考えられている。そのため、 $\cdot\text{O}_2^-$ 発生量の測定は分解反応の指標を得るものの一つとして重要である。また最近、我々はこの $\cdot\text{O}_2^-$ が正孔と反応し発生する、一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )を確認する事に成功した<sup>1)</sup>。今まで、酸化チタン光触媒反応において活性酸素種の一つである $^1\text{O}_2$ が発生するという事が示唆されていたが、明確な確認はなされていなかった。しかし、一重項酸素は反応性が高く、オレフィン、アミン、スルフィド等の基質と反応する有用な物質であることから、光触媒活性と $^1\text{O}_2$ 発生量との関連を調べることは、その寄与を考えることで重要である。

本研究では参照光触媒(JRC-TIO-4,6~13)を用いて、酸化チタン光触媒反応で生成されるこれらの活性酸素種を検出し、酸化チタン諸物性の与える影響を検討した。光触媒は物質の表面構造、組成、結晶構造等によりその物理的特性、電気的特性、化学的特性も異なり、その光触媒活性が大きく変化するため、これらを考慮して反応性を議論する必要がある。

## 実験

### (1) スーパーオキシドラジカル( $\cdot\text{O}_2^-$ )の検出

本研究では 1 cm×1 cm の石英製セルに種々の酸化チタン粉末 (15mg) を 0.01M-NaOH 水溶液 (3.5 ml) で懸濁した液を入れ、実験を行った。励起光は He-Cd レーザー (325 nm) (KIMMON) を用いた。サンプルに 10 秒間レーザー照射した直後に 7mM-ルミノール水溶液 50  $\mu$ l を添加し、その化学発光を観察した。実験中、サンプルはマグネチックスターラーを用いて一定の攪拌状態にした。発光はライトガイド、HOYA-L42 フィルターを通した後、冷却した光電子増倍管 (Hamamatsu, R2693P) によってフォトンカウンティング法で検出した。そして、検出した化学発光について、その積分値および発光強度、寿命についての比較検討を行った。

### (2) 一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )の検出

本研究では 1 cm×1cm の石英製セルに種々の酸化チタン粉末 (0.1g)、および

溶液 (3 ml) を加えた懸濁液について実験を行った。実験中、サンプルはマグネチックスターラーを用いて一定の攪拌状態にした。励起光はパルス Nd:YAG レーザーの THG(355nm)を用い、HOYA-U350 フィルター及び誘電多層膜平面ミラーを通し、セルを 45 度の角度から照射した。照射面からの発光は石英レンズで集光し、HOYA-IR-80 フィルターを通した後、ボシュロムモノクロメーターによる分光後、 $-70^{\circ}\text{C}$  に冷却した近赤外用光電子増倍管 (Hamamatsu, R5509-41) によって検出し、SR445 (スタンフォードリサーチ) で増幅した後、SR400 でゲートをかけてフォトンカウンティングした。そして、レーザーパルス後、 $0.5\mu\text{s}$  のゲート幅で 5000 回積算して検出される光子数を、励起後  $0.5\mu\text{s}$  後から  $8.0\mu\text{s}$  間で観測し、 $1270\text{ nm}$  に観測される、 $^1\text{O}_2$  の発光強度、寿命についての比較検討を行った。

## 結果および考察

### (1) $\text{O}_2^{\cdot-}$ の検出結果

レーザー照射終了直後にルミノール水溶液を添加した時間をゼロとし、20 秒間観察した化学発光の積分値および発光寿命を Table 1 に示す。酸化チタン参照触媒で観測された化学発光の積分値を各々の等電点 (第 24 回討論会資料, 寺岡他) と比較した場合、酸化チタンを懸濁液とした際に大きな等電点を示すサンプルほど大きな積分値を示し、指数関数的に増加している (Fig. 1)。また、酸点の表面密度と比較した場合、等電点とは逆に酸点の表面密度の増加に伴い、指数関数的に減少した。さらに、各々の発光強度 (I) は積分値と同様な増加傾向が観測された。これらのことは、 $\cdot\text{O}_2^-$  の不均化反応で減衰する寿命が高い pH ほど長くなる現象と関係していると考えられる。すなわち、酸化チタンの表面塩基性度

Table 1 各種酸化チタンの  $\cdot\text{O}_2^-$  の検出結果と物性値

Sample	I	$\tau/\text{s}$	積分値 <sup>1)</sup>	結晶相 <sup>2)</sup>		等電点 <sup>3)</sup>	酸点の表面 <sup>3)</sup>
				/A%	結晶子サイズ <sup>2)</sup>		
					/nm	/pH	密度/ $\text{nm}^{-2}$
TIO-4	198	0.44	4443	71	A(41.4) R(55.8)	4.1	1.4
TIO-6	300	0.50	6627	0	-	30.5	1.31
TIO-7	320	0.73	12581	100	15.5	-	1.22
TIO-8	1186	0.60	32057	100	13.2	-	0.95
TIO-9	1316	0.66	43356	100	21.2	-	0.92
TIO-10	510	0.51	12925	100	13.2	-	-
TIO-11	535	0.67	17246	82	A(22.7) R(30.5)	5.5	1.03
TIO-12	428	0.53	11198	100	18.5	-	0.87
TIO-13	240	0.57	6998	100	38.4	-	1.28

1) 化学発光測定値の総量, 単位はカウント

2) XRD 測定より算出, A はアナターゼ, R はルチル

3) 寺岡他, 第 24 回討論会資料



が増すほど寿命が伸び、定常濃度を増加する。また、発光の寿命 ( $\tau$ ) についてはルミノールとの反応で決まっているので、等電点に依存した増加傾向は見られなかった。しかし、酸点の表面密度と比較した場合、その理由は定かではないが表面密度  $1.2 \text{ nm}^{-2}$  までは増加傾向を持つがそれ以降は減少していく。従って、

$\text{O}_2^-$  生成において発光強度は等電点の pH に強く依存する傾向があり、その寿命については酸点の表面密度に関係すると考えられる。また、その生成量は等電点の pH に強く依存すると考えられる。さらに結晶相 (アナターゼ含有率) および比表面積に僅かながら影響を受ける可能性がある。

## (2) $^1\text{O}_2$ の検出結果

大気下における酸化チタン粉末について、1270 nm の一重項酸素の発光強度 (I) と寿命 ( $\tau$ ) を測定した結果を Table 2 に示す。参照光触媒のデータを比較した場合、ルチル 100% である TIO-6 は他のものより、発光強度、寿命ともに小さな値を示す。このことから、結晶構造が一重項酸素生成反応に影響を与える要因の 1 つであり、より大きなアナターゼ % であるサンプルはより多くの  $^1\text{O}_2$  を発生し、長い寿命を示すと考えられる。

また、 $^1\text{O}_2$  は  $\text{O}_2^- \cdot$  を経由して発生するため、前述の  $\text{O}_2^- \cdot$  と同様に等電点や酸点の表面密度に関係すると考えられるため、この影響について調べた。等電点の影響は見られなかったが、酸点の表面密度においては図 2 に示すように、興味深い影響が見られ

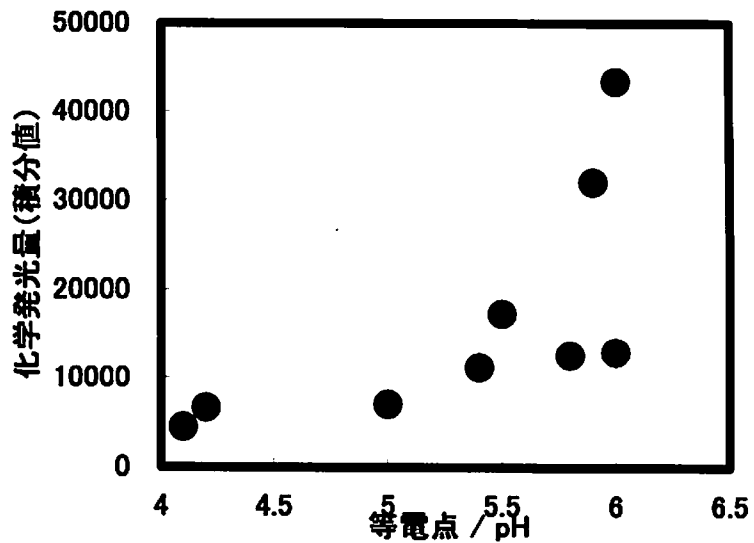


Fig.1  $\text{O}_2^- \cdot$  生成量の pH (等電点) 依存性

Table 2 大気下における  $^1\text{O}_2$  検出結果

Sample	I	$\tau/\mu\text{s}$	Integrated Value <sup>1)</sup>
TIO-4	961	1.94	1862
TIO-6	349	1.99	695
TIO-7	863	2.01	1736
TIO-8	556	2.43	1353
TIO-9	750	2.11	1580
TIO-10	560	2.00	1120
TIO-11	493	2.12	1046
TIO-12	1142	1.93	2201
TIO-13	688	2.04	1403

1) I と  $\tau$  の積

た。表面密度  $1.3 \text{ nm}^{-2}$  付近の小さな値を示すものはルチル酸化チタンであるので、それを例外としてみると、表面密度  $1 \text{ nm}^{-2}$  程度までは一重項酸素発生が減少傾向となるが、それ以上は増加傾向となる。従って、 $^1\text{O}_2$  生成において影響を与える要因は結晶形態、酸点の表面密度であると考えられる。さらに、影響を与える要因として、それぞれのサンプルの比表面積、結晶性等の特性が考えられる。

次に  $\cdot\text{O}_2^-$  生成量と  $^1\text{O}_2$  生成量の相関関係を調べるために、 $\cdot\text{O}_2^-$  検出実験と同様の NaOH 水溶液を用いた懸濁液について  $^1\text{O}_2$  の検出実験を行った。その結果から算出した発光強度、寿命を Table 3 に示す。これらの結果を前述の結果と比較した場合、大気下の測定結果よりは比較的は小さいが、図 3 に示すように、表面密度  $1 \text{ nm}^{-2}$  程度までは減少傾向

となった。しかし、それ以上は増加傾向となる。また、指数関数的ではないが  $\cdot\text{O}_2^-$  生成量測定結果に見られた酸点の表面密度の増加に伴い減少する傾向が見られた。したがって、NaOH 水溶液における  $^1\text{O}_2$  生成量においては  $\cdot\text{O}_2^-$  生成に影響を与える要因、 $^1\text{O}_2$  生成に影響を与える要因のそれぞれが複雑に関係していると考えられる。

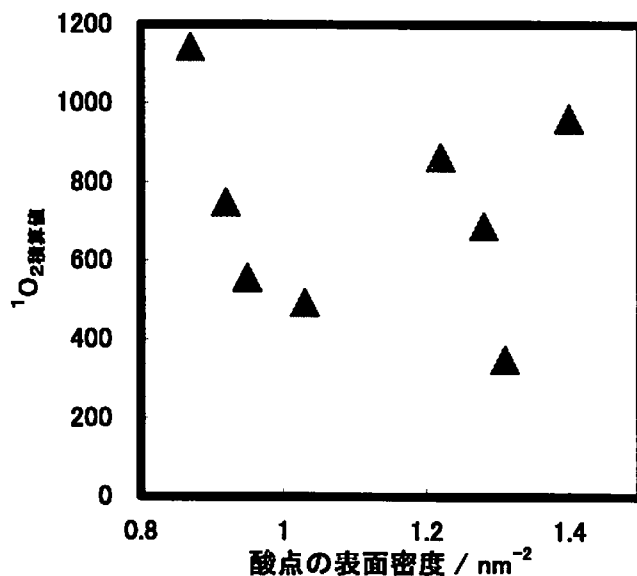


Fig. 2 大気下での  $^1\text{O}_2$  生成量と酸点の表面密度の関係

Table 3 NaOH 水溶液中における  $^1\text{O}_2$  検出結果

Sample	I	$\tau/\mu\text{s}$	Integrated Value <sup>1)</sup>
TIO-4	555	2.19	1218
TIO-6	588	2.27	1337
TIO-7	493	2.72	1340
TIO-8	496	2.76	1368
TIO-9	668	2.32	1546
TIO-10	821	2.03	1666
TIO-11	646	2.23	1442
TIO-12	847	2.19	1853
TIO-13	572	2.55	1457

1) I と  $\tau$  の積

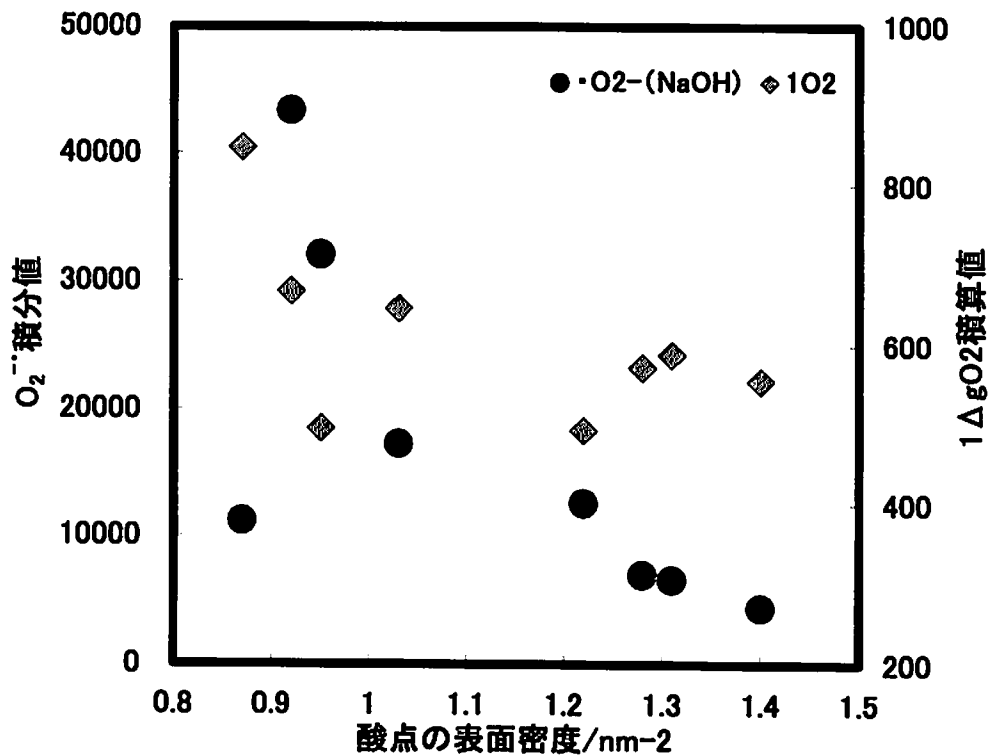


Fig. 3 酸化チタンのアルカリ懸濁系における  $O_2^-$  生成量(●)と  $^1O_2$  生成量(◆)の酸点密度に対する関係

また、本研究の課題として  $\cdot O_2^-$  生成機構および  $^1O_2$  生成機構において以下のことを解明する必要があると考えられる。まず、気相中と液相中における差異はあるのかと言う事。また、液相中における溶媒の pH 等の影響などである。

#### 参考文献

- 1) Phys. Chem. Chem Phys. 6, 2917 (2004)

# 赤外分光法を用いた酸化チタン参照触媒の光励起ダイナミクス

(北大触媒セ<sup>1</sup>・広島大理<sup>2</sup>・神戸大理<sup>3</sup>)

○山方啓<sup>1</sup>・石橋孝章<sup>2</sup>・大西洋<sup>3</sup>

## 1.はじめに

時間分解赤外分光法を用いると、光触媒中の電子や正孔の光励起キャリアーや吸着分子の反応過程を調べることができる。我々は、水分解の活性が高いタンタル酸ナトリウム触媒中のマイクロ秒領域でのキャリアーの挙動と定常反応活性には高い相関があることを報告した[1]。本研究では、本手法を用いて新しい酸化チタン参照触媒の光励起ダイナミクスの観測を行った。

## 2.実験

実験は分散型分光器を用いた時間分解赤外分光装置を用いた。提供された参照触媒 (TiO<sub>4</sub>, 6~13) は、フッ化カルシウム基板上に固定し、雰囲気制御できる赤外セルに設置した。これらの触媒に 355 nm の紫外パルス (10 ns, 1 mJ/pulse) を照射して、赤外過渡吸収の時間変化を調べた。

試料の前処理として、20 Torr の酸素雰囲気下、300°C で 30 分加熱した。この操作は、推奨された前処理方法 (110°C にて空气中で 24 時間加熱) に比べて、高温であるが、時間が短いために、触媒の物性に及ぼす大きな影響はないと考えている。

## 3.結果と考察

酸化チタンに紫外パルスを照射すると、赤外域に光励起電子の赤外吸収に帰属されるブロードな過渡吸収が観測される。この過渡吸収の減衰過程を調べることで光励起電子の再結合過程や反応過程を調べることができる[2]。図 1 に酸化チタン上の光励起電子の典型的な減衰過程を示す。真空中での減衰速度は再結合速度を反映し、マイクロ秒領域で残存する電子の数が多いほど、反応に使える電子の数は多いことになる。ここで、気相に酸素を導入すると、電子が酸素に消費されるため、電子の減衰が加速される。この減少量は反応に消費された電子数を反映し、どれだけ減ったかという減少率は、再結合を逃れて残存した電子の反応活性を示す指標になる。次に、気相にメタノールを導入すると、正孔が消費されて再結合が抑制され、電子数が増加するが、この増加量は反応で消費された正孔数を反映する。そして、電子の増加した割合は、再結合を逃れて残存した正孔の反応活性を反映する。これらの仮定に基づいて参照触媒 TiO<sub>4,6-13</sub> の反応ガス導入による電子の変化量と変化率をまとめたのが Table 1 である。各触媒における光励起電子の赤外吸光係数が同じだと仮定した場合、これらの電子の変化量は大きければ大きいほど、酸化反応や還元反応の活性が高いことになる。TiO<sub>8</sub> と 9 は酸素導入による電子の減少量が大きいいため、高い還元活性を有しており、逆に TiO<sub>8</sub> と 10 はメタノール導入による電子の増加量が多いため、高い酸化活性を有していることが推察される。これらの結果と触媒の表面積を比

較すると、活性の高い触媒はいずれも表面積が広いことが分かる。

一方、電子数の変化率から示される電子と正孔の反応活性は、TiO4 と TiO10 がいずれも高い活性を有していることが示された。TiO4 の場合、電子の変化量から見た触媒活性は低いですが、これはマイクロ秒領域で再結合を逃れて残存する電子数が少ないためである。したがって、もし、再結合を遅くして、残存する電子数を増やすことができれば、さらに活性を高めることができると推察される。

#### 4.謝辞

本研究は戦略的基礎研究推進事業（CREST）と文科省科学研究費補助金の助成を受けて行った。ここに感謝する。

[1] A. Yamakata et al. *J. Phys. Chem. B* 107, 14383 (2003).

[2] A. Yamakata et al. *J. Phys. Chem. B* 105, 7258 (2001).

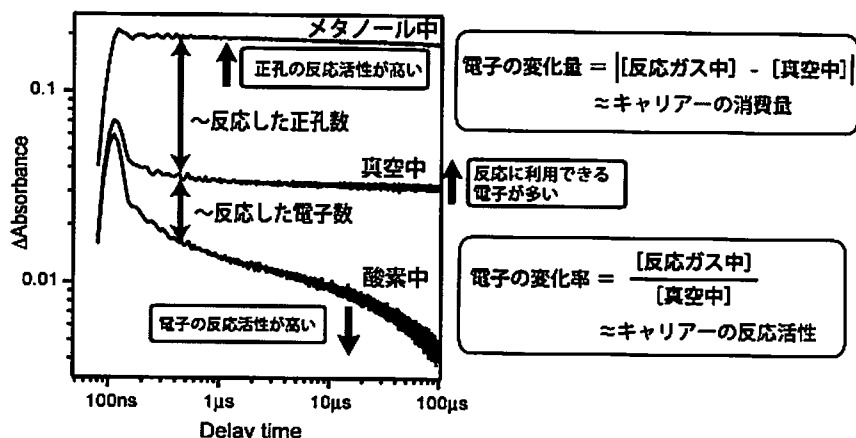


図1 真空中で測定した光励起電子の減衰過程と気相に酸素、メタノールを導入した場合の変化。TiO8に355nmの紫外パルス照射して2000 cm<sup>-1</sup>の過渡吸収を測定した。

触媒	残存電子量	電子の変化量		電子の変化率		表面積* m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
		電子 vac-O2	正孔 MeOH-vac	電子 O2/vac	正孔 MeOH/vac	
TiO4	0.09	0.07	5.06	0.23	58.00	50
TiO6	0.02	trace	0.12	trace	8.96	100
TiO7	5.94	0.58	5.89	0.90	1.99	270
TiO8	3.29	2.33	15.19	0.29	5.62	338
TiO9	8.61	1.45	7.21	0.83	1.84	300
TiO10	0.51	0.46	10.34	0.09	21.27	290**
TiO11	7.74	0.58	6.56	0.93	1.85	97
TiO12	5.15	0.62	4.17	0.88	1.81	290
TiO13	6.04	1.27	2.86	0.79	1.47	59

\* 第24回参照触媒討論会資料  
\*\* 第24回参照触媒討論会資料 石巻専修大学・亀山先生

Table1 真空、酸素20Torr、メタノール100Torr雰囲気下で10マイクロ秒後に残存する電子数と反応ガス導入による差分、そして、反応ガスと真空中の電子数の比。

## 参照触媒チタニアのアンモニア赤外-昇温脱離(IR-TPD)測定

(鳥取大工<sup>1</sup>・科技機構さきがけ<sup>2</sup>) 片田直伸<sup>1,2</sup>・丹羽 幹<sup>1</sup>

**緒言** アンモニア昇温脱離(TPD)法では、固体の酸量・酸強度を測定できる<sup>1)</sup>。筆者らは最近、*in-situ*赤外セル中で吸着種を観察しながら同時に脱離成分を定量するIR-TPDを試みている。この方法ではBronsted・Lewis酸の区別に加え、OH基の観察などから酸点の構造に関する情報が得られる場合もある<sup>2)</sup>。今回はJRC-TiO<sub>7</sub>に適用してみた。

**実験** 試料7 mgを圧縮成型して直径1 cmの自己支持ディスクを作り、CaF<sub>2</sub>窓を持つ幕張理化学硝子製石英横型*in-situ*赤外セル内で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82 μmol s<sup>-1</sup>, 3.3 kPaのヘリウム流中で10 K min<sup>-1</sup>で昇温し、Perkin Elmer製Spectrum One分光計で赤外スペクトルを測定するとともに、出口気体をPfeiffer Vacuum製Prisma QMS200M2質量分析計で定量した。昨年までの実験と比べると、W/F(試料量/気体流速)が非常に小さいのが顕著な違いである。最後に既知量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** 昨年発表した従来法によるアンモニアTPDスペクトルを図1に示す。また得られた酸量および酸点の表面密度を表1に示す。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すべての試料で0.8~1.4 nm<sup>-2</sup>でほぼ一定であった。

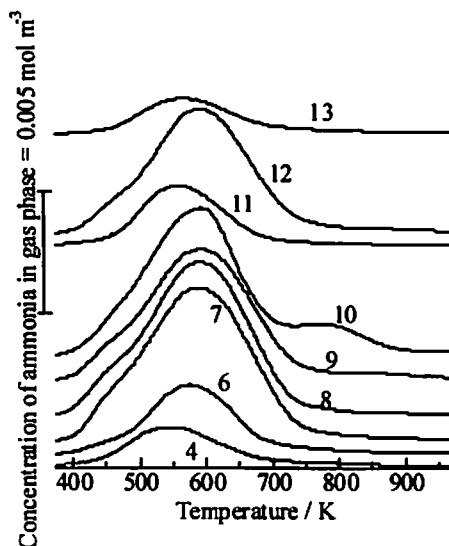


図1: 参照触媒チタニアのアンモニアTPDスペクトル。数字はJRC-TiOの試料番号を示す。

表1: 酸量と酸強度

試料	酸量/ mol kg <sup>-1</sup>	酸点の表面密度/ nm <sup>-2</sup>	平均アンモニア吸着熱/ kJ mol <sup>-1</sup>
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	1.05	126
TiO11	0.166	1.03	128
TiO12	0.417	0.87	128
TiO13	0.125	1.28	134

そこでTiO<sub>7</sub>について、IR-TPD測定を行った。TiO<sub>7</sub>の383 Kで脱気後のIRスペクトル(図2の太線)には、3685 cm<sup>-1</sup>に鋭いピーク、2500 - 3500 cm<sup>-1</sup>に幅広のピークが現れ、これらはOH基の伸縮振動と考えられる。また1625 cm<sup>-1</sup>に吸着したH<sub>2</sub>O分子のHOH変角振動が見られた。脱気温度が低いため水が多く吸着し、またOH基の多くは吸着水と水素結合していると推測される。

373 Kでアンモニアを吸着させ、昇温するとスペクトル(図2に数字で観測温度を示す)は変化した。この変化を定量的に扱うため、吸着・昇温後のスペクトルから吸着前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを図3に示す。正のピークが吸着や昇温によって生成した種を、負のピークが消失した種を示す。図が煩雑になるため20 K毎のスペクトルを示しているが、実際には10 K毎に測定している。

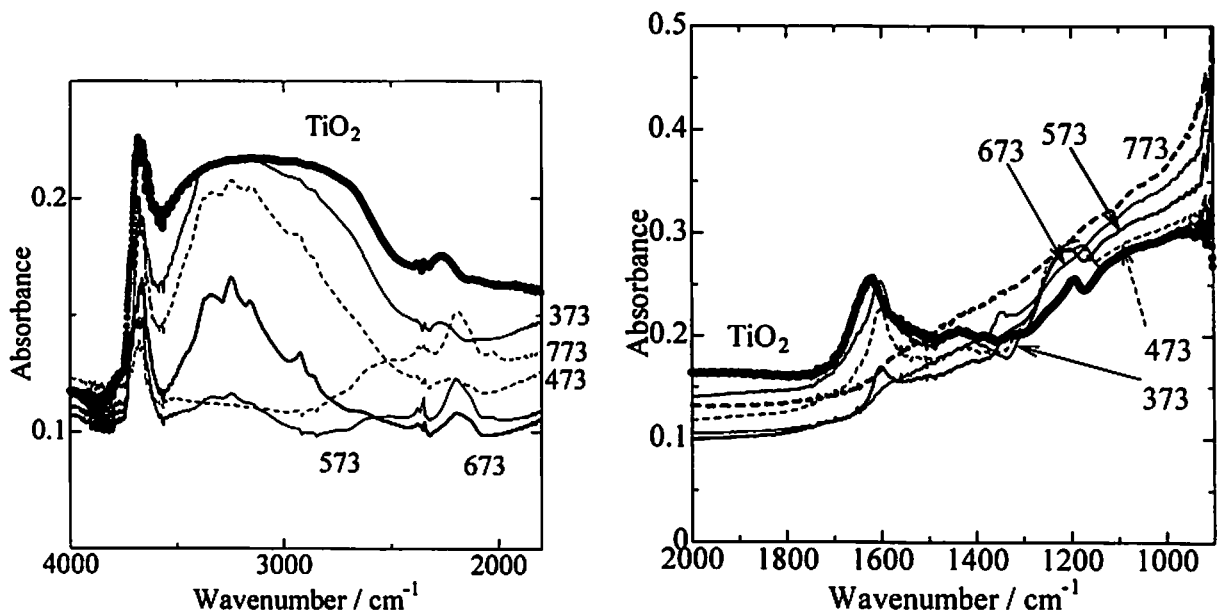


図2: 383 K脱気後(太線)およびアンモニア吸着後の昇温過程(温度を図中の数字で示す。単位はK)でのJRC-TiO7のIRスペクトル。

アンモニア吸着後(図3の373で示す太線)には、3703, 3638  $\text{cm}^{-1}$ の負ピークが見られた。OH基のうちここに吸収を示す種がBrønsted酸点であることを示す。一方、3355, 3250, 3158  $\text{cm}^{-1}$ に3種のNH伸縮振動に起因する吸収が見られた。1625  $\text{cm}^{-1}$ に負ピークが見られ、吸着した $\text{H}_2\text{O}$ がアンモニアによって置換されたことを示す。さらに、1599  $\text{cm}^{-1}$ には吸着 $\text{NH}_3$ のHNH対称変角振動、1449  $\text{cm}^{-1}$ にはBrønsted酸点に吸着した $\text{NH}_4^+$ のHNH変角振動、1230, 1171  $\text{cm}^{-1}$ に2種類の吸着 $\text{NH}_3$ のHNH非対称変角振動が観察された。以上から、この試料の表面にはBrønsted酸と2種類のLewis酸が存在すると考えられる。

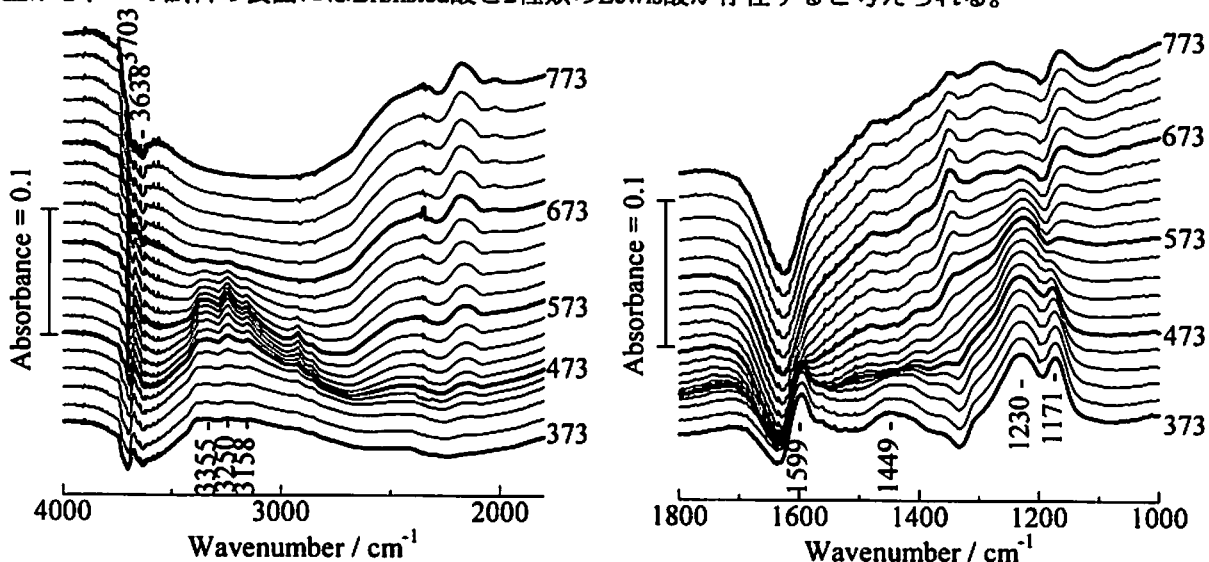


図3: JRC-TiO7上のアンモニア吸着・昇温によるIRスペクトルの変化。吸着前をバックグラウンドとした差スペクトルを示す。数字は測定温度(単位K)。

3種類の酸点を示す1449, 1230, 1171  $\text{cm}^{-1}$ の吸収は昇温によって小さくなった。そこでこれらのピーク強度の減少速度を温度の関数としてプロットした(図4, 1449, 1230, 1171  $\text{cm}^{-1}$ それぞれ $\Delta$ ,  $\bullet$ ,  $\circ$ で示す)。これをIR-TPDと呼ぶことにする。Brønsted酸点上の $\text{NH}_4^+$  ( $\Delta$ )は450 K、Lewis酸点上の $\text{NH}_3$ のうち1171  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を示す種( $\circ$ )は500 K、1230  $\text{cm}^{-1}$ に吸収を示す種( $\bullet$ )は600 Kに脱離ピークを示したことから、それぞれ弱Brønsted酸、弱Lewis酸、強Lewis酸と呼ぶことにする。図4には質量分析計で測定した気相アンモニア濃度も合わせてプロットした(太線)。IR-TPDの縦軸は吸光度の温度変化であるが、図4では3つの吸着種の減少速度の合計(細い実線)が図上で気相アンモニア濃度とフィットするように、

IR-TPDの値に適当な係数をかけてプロットした。このようにして、3種の酸点を定量した。

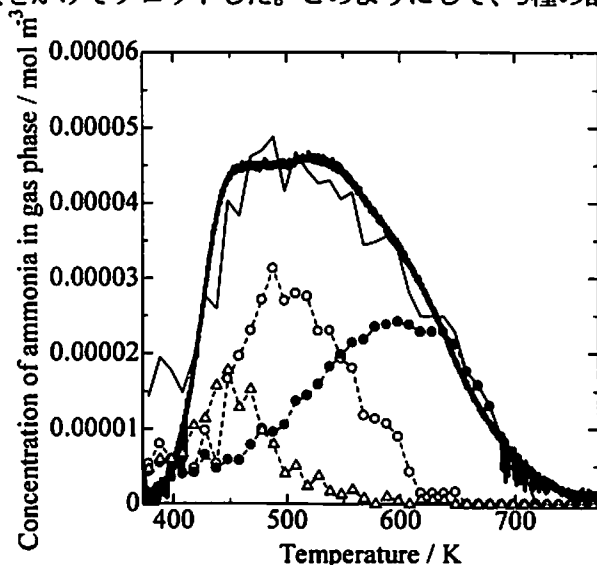


図4: JRC-TiO7のIR-TPD。太い実線は質量分析計による気相アンモニア濃度。△, ○, ●はそれぞれ弱Brønsted酸(1449 cm<sup>-1</sup>)、弱Lewis酸(1171 cm<sup>-1</sup>)、強Lewis酸(1230 cm<sup>-1</sup>)上の吸着アンモニア種の減少速度。合計値(細い実線)が気相アンモニア濃度とフィットするように適当な係数をかけてプロットしてある。

表2に得られたパラメータをまとめた。全酸量は0.51 mol kg<sup>-1</sup>、表面密度は1.1 nm<sup>2</sup>で、表1に示す従来の測定法による値(表2にもカッコで示した)とほぼ一致した。酸点の多くはLewis酸で、そのうち強い酸点と弱い酸点がほぼ半々と言える。さらに、理論式<sup>3)</sup>によって酸強度の尺度であるアンモニア吸着熱を算出した。それぞれの酸点の吸着熱を加重平均した値が平均酸強度を示すはずで、この値は124 kJ mol<sup>-1</sup>となり、従来法でピーク全体から求めた値と一致した。また373 Kにおける吸光度×ディスク面積を酸量で除してモル吸光係数を求めた。弱Brønsted酸点上のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のモル吸光係数(1.9 m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>)はゼオライトのBrønsted酸点での値(モルデナイトでは13.7<sup>4)</sup> - 14.7<sup>5)</sup>、Yゼオライトでは8.4<sup>6)</sup>、βゼオライトでは5 - 8 m<sup>2</sup> mol<sup>-1 2)</sup>より小さかった。

表2: IR-TPDによるJRC-TiO7の酸量と強度などの定量。カッコ内は表1記載の従来法による値。

全酸量/ mol kg <sup>-1</sup>	酸点の表面密度/ nm <sup>2</sup>				アンモニア吸着熱/ kJ mol <sup>-1</sup>				モル吸光係数/ m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>		
	全	弱B	弱L	強L	平均	弱B	弱L	強L	弱B	弱L	強L
0.510 (0.547)	1.14 (1.22)	0.17	0.51	0.44	124 (124)	108	114	138	1.9	2.9	2.7

図3から得られる他の知見をまとめる。高温になると2500 - 3500 cm<sup>-1</sup>に幅広の負ピークが現れ、1625 cm<sup>-1</sup>の負ピークも大きくなったことから、アンモニアの脱離と同時に脱水が進行したことがわかる。一方、高温では2400, 2200, 1330, 1160 cm<sup>-1</sup>に新しいピークが現れた。チタニアのシンタリングに伴って生成したTiO結合によると推測される。

1. N. Katada and M. Niwa, *Catal. Surveys Asia*, **8**, 161 (2004).
2. 丹羽, 西川, 片田, *触媒*, **46**, 100 (2004).
3. N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).
4. 鈴木, 片田, 丹羽, 第34回石油・石油化学討論会, E26 (2004).
5. J. Datka, B. Gil and A. Kubacka, *Zeolites*, **15**, 501 (1995).
6. 鈴木, 丹羽, 未発表.



# 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<sup>くぼ たけし</sup>・高木 麻由<sup>たかぎ まゆ</sup>・岡本康昭<sup>おかもと やすあき</sup>

前回の参照触媒討論会での報告に引き続き、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 $5\text{ cm}^{-1}$ で測定した。光源としてArレーザーを用いた(波長:  $514.2\text{ nm}$ , 出力:  $10\text{ mW}$ )。前回の測定では散乱光の分光には光学フィルタを用いたが、今回は回折格子によって分光した。試料粉末は直径 $3\text{ mm}$ 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。anatase型 $\text{TiO}_2$ の空間群は $D_{6h}(I4_1/amd)$ であり、 $640, 517, 397, 199, 146\text{ cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ $E_g, B_{1g}, B_{1g}, E_g, E_g$ の振動モードに帰属される[1, 2]。

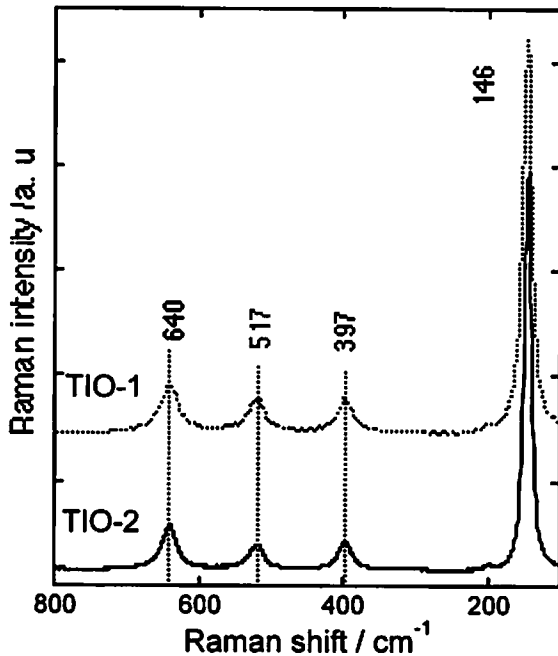


図1. JRC-TiO-1, 2のRamanスペクトル。

前回はフィルタ分光を用いたために $E_g$ のモードに帰属される $150\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが観測できなかったが、今回の測定では非常に強いピークとして検出された。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。rutile型 $\text{TiO}_2$ の空間群は $D_{2h}(P4_2/mnm)$ 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 $147\text{ cm}^{-1}$ の位置に鋭い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改めて確認された。

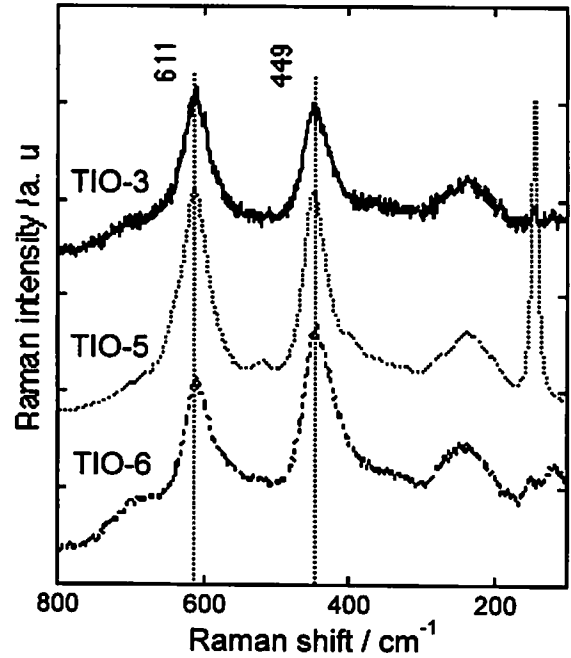


図2. JRC-TiO-3, 5, 6のRamanスペクトル。

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 ( $640, 517, 397, 199, 150\text{ cm}^{-1}$ ) が現れており、anatase型が主な結晶相であることがわかる。anatase型チタニアについて、 $150\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる最も強度の強いピーク ( $E_g$ ) 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。ピークの半値幅と位置との間には良い相関関係がみられた。また、前回の討論会で報告された結果と比較すると、粒子径が小さい $\text{TiO}_2$ ほどピークが高波数側にシフトすることがわかった。以前に $\text{TiO}_2$ の焼成温度の上昇に伴って、このピーク位置が高波数側にシフトするという報告があることから[1]、今回の結果も $\text{TiO}_2$ 粒子の結晶成長に伴い、ピークがシフトしたと考えられる。

## 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. Fluey, T.C. Damen, *Phys. Rev.*, **154**, 522 (1967).

Raman intensity / a. u

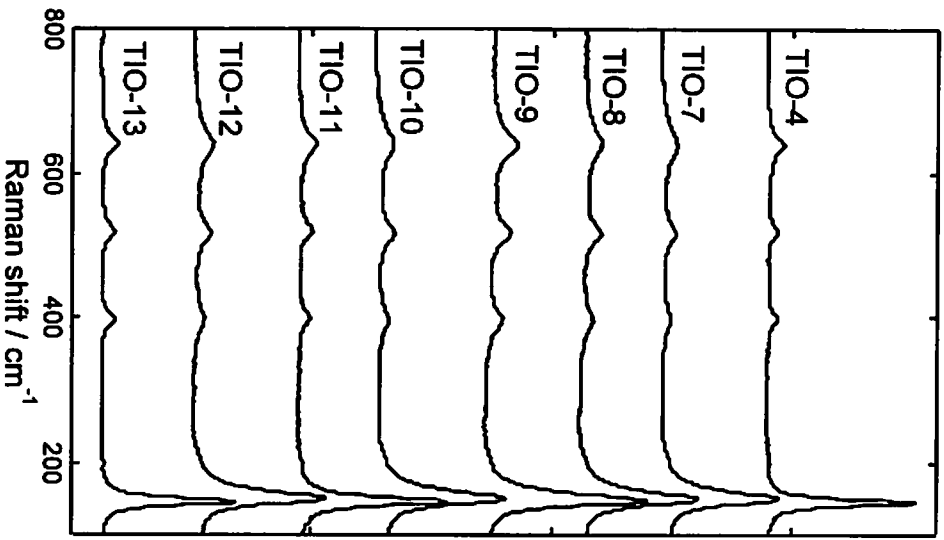


図3. JRC-TiO-x (x=4, 7-13) のRaman スペクトル.

表1 Ramanピークのカーブフィット解析の結果

TiO <sub>x</sub>	position / cm <sup>-1</sup>	FWHM
TIO-1	146.1	7.1
TIO-2	144.9	5.5
TIO-4	145.3	5.5
TIO-7	151.6	11.3
TIO-8	151.2	11.6
TIO-9	149.2	10.0
TIO-10	151.8	12.0
TIO-11	146.4	7.1
TIO-12	151.5	11.1
TIO-13	145.9	6.0

## 参照二酸化チタン光触媒の ESR スペクトルの検討 (2)

(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二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。加えて常磁性分子イオンの ESR スペクトルは反応の中間体としての興味に加えて固体表面上の還元点の性質についての知見も得られる。前回の報告では各真空排気温度下での酸化チタンの  $Ti^{3+}$  シグナルの挙動について報告した。本研究では光 (紫外線) 照射下での ESR シグナルの挙動について検討した。

### 2. 実験

測定に用いた触媒学会参照触媒委員会提供の二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°C で 24 時間乾燥した二酸化チタンを 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。真空排気処理として Anatase から Rutile の結晶相転移による影響を極力抑えるため 400°C で行った。

ESR の測定は Bruker 社 ESP-380 を用いて室温と 77K で測定した。光照射の光源は Ushio 製 500W キセノンランプを用いた。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、酸素の光吸着は、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

参照  $TiO_2$  の光照射下での酸素の光吸着 ESR シグナルについて検討した。

400°C で真空排気処理を行った JRC-TiO-6 の 77K の ESR スペクトルを Figure 1 に示す。  $g = 2.00$  付近と 2.02 と 2.03 付近にピークを有している。 $TiO_2$  は一般的に真空処理温度が低いと  $Ti^{3+}$  のシグナルは観測されず、今回の前処理条件 (400°C 真空排気処理) ではすべての  $TiO_2$  は  $Ti^{3+}$  に起因するシグナルを与えない。光照射下では測定温度 (77K) でセルを排気してもシグナルが消失しないことから、  $g = 2.00$  付近のシグナルは Ti 上の吸着酸素種 ( $O_2$ ) であると帰属できる。また P-25 (JRC-TiO-4) でみられるような種と同じことから  $O_2^{\cdot-}$  ( $Ti^{3+} - O_2$ ) 種であると考えられる。光照射による  $O_2$  種の生成は他には JRC-TiO-4, TiO-9, TiO-10 でも観測された。他のサンプルでは同一処理条件でも  $O_2$  のシグナルが弱いかあるいは S/N が悪いため帰属不能なサンプルもあったが、このように  $O_2$  の生成のしやすさに差がみられることは光触媒能との関連で興味深い。

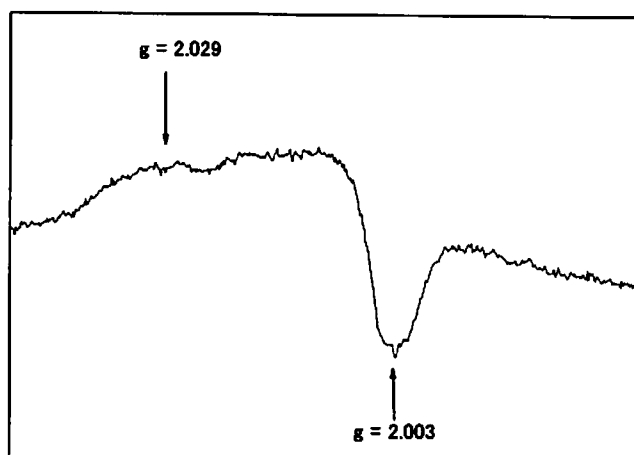


Figure 1. ESR spectrum of JRC-TiO-6 at 77K, evacuated at 673K for 3h.

## 酸化チタン参照触媒の光触媒活性

(東北大学・多元物質科学研究所) 高橋英志、村松淳司

### 1. 緒言

本発表では、「参照触媒の利用を中心とした光触媒の調製・反応・評価の標準化」の一貫として、アルコールの光酸化・還元反応活性を調べ、各試料について比較検討した。

### 2. 実験方法

参照触媒のチタニアを用いたアルコール溶液からのアセトアルデヒド生成量及び水素生成量の測定を行った。参照触媒 10mg を 10vol.%アルコール水溶液 9ml 中に超音波を用いて十分に分散させたあと、Fig.1 に示す反応セル中に導入し密封する(大気圧環境下)。アルコールにはエタノール(以下 EtOH と表記)、メタノール(MeOH)及び 1-プロパノール(1-PrOH)を用いた。攪拌を強く行って粉末がよく分散した状態を保ちながら 1cm x 1cm の正方形の窓を通過させた紫外光を照射し、1, 2 及び 3 時間の照射後、サンプリングポートを通じて捕集した反応後気体をガスクロマトグラフィー(GC-8A 及び GC-14B, SHIMADZU 製、以下 GC)にて分析した。紫外光発生源としては超高压水銀ランプ(高輝度平行光束光源装置 HX-500+SUPER HIGH PRESSURE MERCURY LAMP, WACOM 製)を使用した。本装置では、無触媒系でもアセトアルデヒド及び水素が生成するため、その量(EtOH 水溶液から生成するアセトアルデヒド量は  $0.32 \times 10^{-4} \text{ mol/h}$ 、水素量は  $0.38 \times 10^{-4} \text{ mol/h}$  であった。また、MeOH 及び 1-PrOH 水溶液から生成する水素量は  $5.23 \times 10^{-4} \text{ mol/h}$  及び  $0.22 \times 10^{-4} \text{ mol/h}$  であった。)を差し引いた後、単位吸収光量・単位重量当たりの発生量を算出し、各参照触媒の光触媒活性とした。

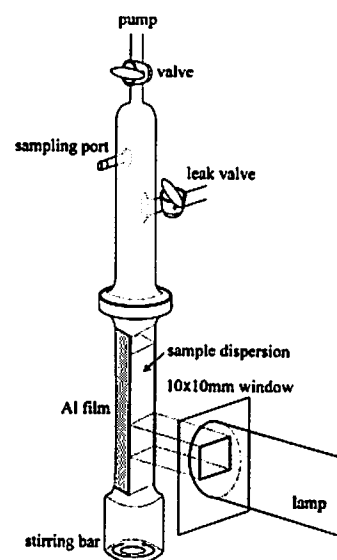


Fig.1 反応装置模式図

### 3. 結果

アルコールの光酸化反応活性は、環境酸素によるアルデヒド生成速度を測定し、それを活性とみなした。Fig.2 はエタノール光酸化によるアセトアルデヒド生成量の時間変化を示す。1 時間の光照射を行った場合の初期活性は、JRC-TiO-4, 6, 7, 8, 10, 11 及び 12 ではほぼ同等( $1.46 \sim 1.76 \times 10^{-4} \text{ mol/watts/g}$ )であるのに対し、JRC-TiO-13 は約半分の  $0.80 \times 10^{-4} \text{ mol/watts/g}$  であった。いずれの試料の場合も光照射時間の増加と共に失活するが、その程度はルチル単相の JRC-TiO-6 場合に最も大きいことが判る。

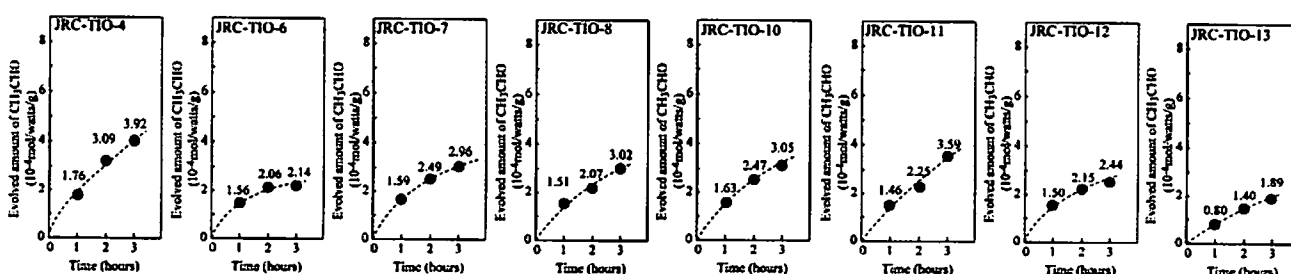


Fig.2 EtOH 水溶液からのアセトアルデヒド生成量経時変化

アルコールの光還元反応活性は、アルコール水溶液への光照射によって生成する水素生成量を測定し、その生成速度を触媒活性とみなした。Fig.3 はエタノール光還元反応としての水素生成量の時間変化を示す。アセトアルデヒド生成の場合と比較して、光触媒活性が試料毎に大きく変化し、以下の4つのグループに分類できる。

- ①低活性であり失活が早い試料(JRC-TIO-6 及び 11)
- ② $2.39\sim 3.95 \times 10^{-4}$  mol/watts/g の初期活性を示し失活の程度が少ない試料(JRC-TIO-4 及び 8)
- ③ $5.54\sim 5.74 \times 10^{-4}$  mol/watts/g の初期活性を示し僅かに失活する試料(JRC-TIO-7, 12 及び 13)
- ④ $22.00 \times 10^{-4}$  mol/watts/g の高い初期活性を示しその活性を維持する試料(JRC-TIO-10)

第一のグループに分類された参照触媒はルチル単相及びルチル/アナターセ混合相であることから<sup>1)</sup>、ルチルの存在が低活性の原因の一つ考えられる。第二及び第三のグループに属するアナターセ単相の酸化チタンの場合、初期活性が低い試料では失活の程度が少なく初期活性が高い試料の場合は僅かに失活するという傾向が観測されるものの、両グループの違いを表面積<sup>2)</sup>や粒子径<sup>3)</sup>で説明することはできなかった。液相反応においては反応基質の表面吸着能の程度が重要なファクターとなるため<sup>4)</sup>、アルコールの酸化チタン表面への吸着に関係する表面物性について詳細な解析が必要となる。第四グループのJRC-TIO-10が極めて高い活性を示すという結果は過去の参照触媒研究結果と異なるため、複数回の光触媒活性測定を行ったが、いずれの試行においても同等の結果を示した。その為、JRC-TIO-10が高い活性を示し且つその活性を維持する理由については、酸化チタン表面の物性を含めた総合的な検討と共に製造ロット間での比較も重要な検討課題であると考えられる。

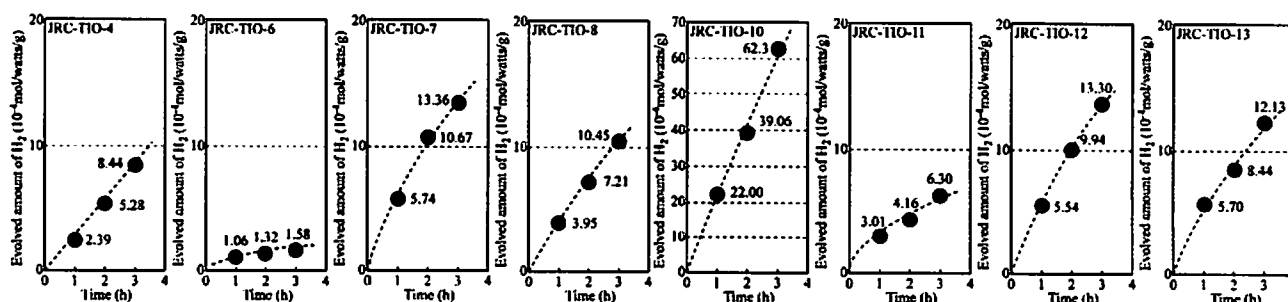


Fig.3 EtOH 水溶液からの水素生成量経時変化

Fig.4 は MeOH 水溶液, EtOH 水溶液及び 1-PrOH 水溶液の場合の水素生成量を示す (光照射時間: 1 時間)。いずれのアルコールを用いた場合でも、JRC-TIO-10 が最も高活性であり (MeOH:  $244.00 \times 10^{-4}$  mol/watts/g, EtOH:  $22.00 \times 10^{-4}$  mol/watts/g, 1-PrOH:  $16.00 \times 10^{-4}$  mol/watts/g)、アルコールの炭素数の増加に伴い水素発生量は低下することがわかる。MeOH 水溶液を用いた場合、ルチル相の参照触媒 (JRC-TIO-6, 11) は低活性であり、表面積<sup>2)</sup>が比較的小さい JRC-TIO-4 ( $44.86 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 及び 13 ( $60.88 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は光触媒活性も小さいのに対し ( $93.00 \times 10^{-4}$  mol/watts/g 及び  $115.13 \times 10^{-4}$  mol/watts/g)、表面積が相対的に大きい JRC-TIO-7 ( $296.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 8 ( $292.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 12 ( $257.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は高い活性を示した ( $140.21 \times 10^{-4}$  mol/watts/g,  $196.86 \times 10^{-4}$  mol/watts/g 及び  $195.86 \times 10^{-4}$  mol/watts/g) ことから、MeOH 水溶液を用いた場合の光触媒活性には触媒表面積が関与していると考えられる。それに対し、1-PrOH 水溶液を用いた場合は、JRC-TIO-8 を用いた場合の水素発生量が  $8.02 \times 10^{-4}$  mol/watts/g と他と比較して若干高いものの、その他の試料では構造や表面積に無関係にほぼ同等の水素発生量を示した ( $4.14\sim 5.67 \times 10^{-4}$  mol/watts/g)。

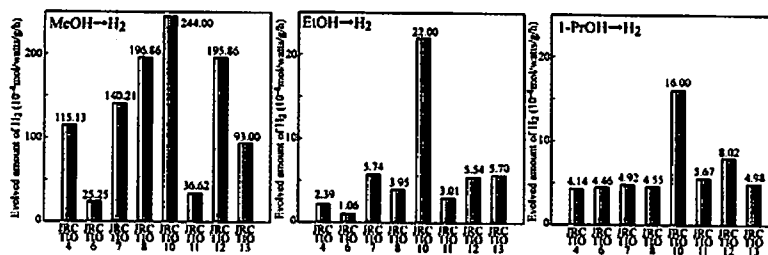


Fig.4 MeOH, EtOH 及び 1-PrOH 水溶液からの水素生成量

#### 参考文献

- 1) 寺岡靖剛, 柴田陽介, 草場一, 第 24 回参照触媒討論会資料 P24-26
- 2) 多和田尚吾, 仲田陽子, 仲井和之, 第 24 回参照触媒討論会資料 P11-13
- 3) 松橋博美, 山縣桂子, 第 24 回参照触媒討論会資料 P15-16
- 4) 山下弘巳, N.Bernardshaw, 岡崎美穂, 安反正一, 第 24 回参照触媒討論会資料 P50-52

# 酸化チタン参照触媒の表面水酸基測定

(京大院工) 岩本伸司

## 1. 緒言

金属酸化物の表面水酸基は、表面特性を左右する要因の一つであり、触媒反応特性や触媒担体への触媒成分の分散性などに大きな影響を与える。固体表面の水酸基量の測定法としては、高温焼成時の重量減少から求める方法、化学反応を利用する方法、NMR 法などが知られている。今回、メチルグリニヤール試薬を用いて、種々の酸化チタンの表面水酸基量の測定について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

メチルグリニヤール試薬を用いる水酸基量の測定は文献の方法を参考にして行った[1, 2]。アニソール 25 ml と Mg (削り状) 2.4 g を 4 ヶ口フラスコに入れ、系内をモレキュラーシーブを通して乾燥させた Ar で置換した後、CH<sub>3</sub>I 15 g をアニソール 40 ml に加えた溶液をゆっくり滴下し、CH<sub>3</sub>MgI 試薬を調製した。

参照触媒試料 0.05~0.1 g を試験管に取り、200 °C で 30 分、脱気処理を行った。放冷後、乾燥した窒素ガスを大気圧まで導入し、密閉したのち、上述の CH<sub>3</sub>MgI 試薬 2 ml を加えた。さらに内部標準として He ガスを 2.0 ml 加え、30 分攪拌した後、ガス成分を GC で分析した。

## 3. 結果と考察

いずれの試料でも CH<sub>3</sub>MgI 試薬を加えると、直ちに細かい気泡の発生が認められた。これは、表面水酸基と CH<sub>3</sub>MgI との反応でメタンが生成したためである。(式 1)。

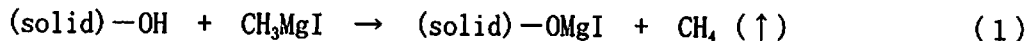


表 1 に、参照試料の表面水酸基量の測定結果をまとめた。重量あたりの OH 量は 1.1~4.4 mmol/g で試料により大きな差があったが、表面積当りの値では、14~21 μmol/m<sup>2</sup> の近い値となり、全体としては表面水酸基量は比表面積に対応しているといえる。TIO-7, 9, 10, 12 は、表面積当りの値がやや小さい値であった。これらの試料はいずれも比表面積が大きく、またメソ孔を持たずにマイクロ孔を有するという特徴がある。従って、マイクロ孔内部の表面水酸基の一部が CH<sub>3</sub>MgI 試薬と反応していない可能性もある。表面積当りの OH 量は TIO-4 が最大であった。これは、この試料は粒子の凝集が少なく、液中での分散性が良いためと思われる。

表 1 酸化チタン参照触媒の表面水酸基量

試料	重量当りの OH 基 (mmol/g)*	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)**	表面積当りの OH 基 (μmol/m <sup>2</sup> )**
TIO-4	1.07	50.9	21.0
TIO-6	1.75	96.7	18.1
TIO-7	4.15	293	14.2
TIO-8	4.38	270	16.2
TIO-9	4.05	281	14.4
TIO-10	3.71	267	13.9
TIO-11	1.71	95.4	18.0
TIO-12	3.89	270	14.4
TIO-13	1.28	66.1	19.3

\*200°C、30 分の熱処理後の重量基準、\*\*200°C、30 分で前処理。

1. J. J. Fripiat and J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 66, 800 (1962).
2. Katada, T. Fujii, K. Iwata, Y. Hibino, and M. Niwa, *J. Catal.*, 186, 478 (1999).

# TiO<sub>2</sub> 参照触媒の NO<sub>x</sub> 吸着特性

(熊本大工\*) 柿野修一\*・伊藤和紘\*・池上啓太\*・町田正人\*

TiO<sub>2</sub> 参照触媒の室温における NO および NO<sub>2</sub> 吸着特性を流通式反応装置を用いて測定した。NO および NO<sub>2</sub> 吸着量の序列は比表面積によく対応している。NO 酸化が吸着の律速過程であると推定される。

NO<sub>x</sub> 吸着, NO 酸化, チタニア, 水蒸気

## 1. 緒言

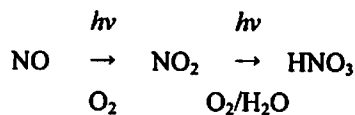
常温において大量の NO<sub>x</sub> を雰囲気から阻害を受けることなく効率的に吸着分離するプロセスは、生活環境の浄化技術として重要である。中でも TiO<sub>2</sub> は浴道 NO<sub>x</sub> 除去用の光触媒として用いられている [1]。本研究では TiO<sub>2</sub> の常温 NO<sub>x</sub> 吸着特性とその応用について検討した。

## 2. 実験

通常固定床流通装置を用いて NO<sub>x</sub> 吸着破過曲線を測定した。ガラス管に充填した試料 0.05g を He 中、400°C で前処理した後、0.16% NO または NO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, (0.3% H<sub>2</sub>O), He の混合ガスを 50 cm<sup>3</sup>/min で供給した。吸着後の試料を 10% O<sub>2</sub>/He 中、一定速度で加熱し、脱離過程を調べた。NO<sub>x</sub> 濃度はいずれも化学発光式 NO<sub>x</sub> メータで求めた。

## 3. 結果および考察

TiO<sub>2</sub> 光触媒による NO<sub>x</sub> 除去は次式のように考えられている [1]。



ここで NO の NO<sub>2</sub> への酸化は光触媒作用によって促進されるが、吸着状態では NO<sub>2</sub> は最終的に HNO<sub>3</sub> へと変化する。以上の過程を効率よく進めるためには、用いる TiO<sub>2</sub> は NO あるいは NO<sub>2</sub> を細孔内に吸着および蓄積することが望まれる。しかし、異なる構造・物性の TiO<sub>2</sub> について NO 吸着を系統的に調べた結果はこれまで報告されていない。

参照触媒 JRC-TIO-4~13 について室温、暗所における NO 破過曲線を測定した (Table 1)。吸着量はガス供給後 70 分間の出口 NO<sub>x</sub> 濃度の経時変化をもとに決定した。乾燥雰囲気における NO 吸着量は 0.18~0.60 mmol/g で、BET 比表面積の序列にほぼ対応する。供給ガスに O<sub>2</sub> を含まない場合、吸着量は大幅に減少するため、NO は酸化的に吸着していると考えられる。特に JRC-TIO-8 の NO 吸着量は、われわれ

がこれまで報告している TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 (340 m<sup>2</sup>/g, 同条件で 0.93 mmol/g), TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系 (200 m<sup>2</sup>/g, 0.14 mmol/g) に比べても十分高い値である。水蒸気共存下における TiO<sub>2</sub> の NO 吸着量は、JRC-TIO-6 および 13 を除いて増加する傾向を示した。

次に NO<sub>2</sub> を用いて同様の破過曲線の測定を暗所・室温で行った (Fig. 1)。NO の場合に比べて吸着量はおよそ 2 倍にも達することから、NO 酸化が吸着除去の律速段階であることが分かる。NO<sub>2</sub> 吸着速度は水蒸気存在下では増加した。これは吸着水と NO<sub>2</sub> との親和性に起因すると考えられる。

[1] 指宿, セラミックス, 31, 829 (1996); 根岸, セラミックス, 39, 504 (2004)。

Table 1 Adsorption of NO at Room Temperature

JRC-TIO-	Adsorption amount <sup>a</sup> (mmol/g)		S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)
	Dry	Wet	
4	0.18	0.22	40
6	0.34	0.33	63
7	0.54	0.57	172
8	0.60	0.66	171
9	0.54	0.61	184
10	0.48	0.63	198
11	0.22	0.39	79
12	0.41	0.55	-
13	0.32	0.22	-

a) Duration of gas feed : 70min

b) BET surface area / m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

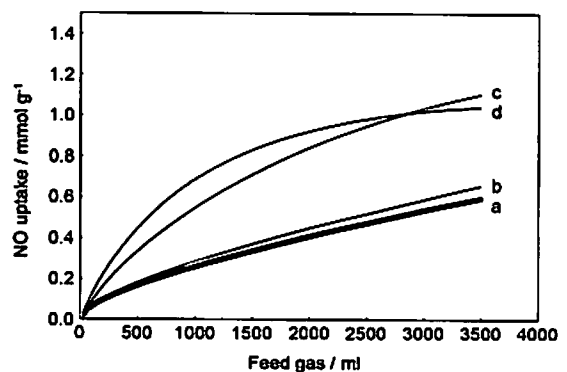


Fig.1 NO/NO<sub>2</sub> breakthrough curves for JRC-TIO-8 at room temperature.

a) 0.16% NO, 10% O<sub>2</sub>/He

b) 0.16% NO, 10% O<sub>2</sub>, 0.3% H<sub>2</sub>O/He

c) 0.16% NO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>/He

d) 0.16% NO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 0.3% H<sub>2</sub>O/He



# 参照触媒酸化チタンの物性と触媒作用

(石巻専修大理工\*・新東北化学工業\*\*)

亀山紘之\*\*、田辺英治\*、佐々木亮\*、亀山 紘\*

**緒言** JRC-TiO-4 および6~13の9種類の参照触媒酸化チタンの結晶形、結晶子径、BET比表面積、細孔容積、平均細孔径および欠陥サイト量を測定した。また、それらの光触媒活性を酢酸とメチレンブルーの分解反応で評価した。特に、後者の反応の場合には、高速液体クロマトグラフィーによる分解生成物の分析およびイオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量を試みた。

**実験** 窒素吸着法による比表面積測定にはマイクロメリテックス製アサップ-2000を使用し、測定試料をあらかじめ真空排気下、373 Kで12h以上加熱乾燥させたものを用いた。粉末X線回折には、提供された試料をそのまま測定に供し、(101)回折線幅よりScherrer式を用いて結晶子径を算出した。また、メチルビオロゲン法を用いる欠陥サイト量を測定した。光触媒活性を評価するため、酢酸の分解によるCO<sub>2</sub>発生速度およびメチレンブルー(MB)の分解速度を測定した。反応には、小型のロータリーミキサーおよびブラックライト蛍光灯を用いた。

**結果** Fig.1に窒素吸着等温線を、Table 1に試料の結晶形、結晶子径、BET比表面積、細孔容積、平均細孔径および欠陥サイト量を示した。また、Table 2には、酢酸およびメチレンブルーの分解反応の速度定数を示した。

メチレンブルーの分解過程を詳細に調べるために測定された紫外・可視吸収スペクトルの経時変化の一例をFig.2に、さらに、そのときの分解生成物のHPLCの結果とイオンクロマトグラフィーで測定された硫酸イオン濃度の経時変化をFig.3およびFig.4に示した。参照触媒討論会では、これらの結果について考察する。

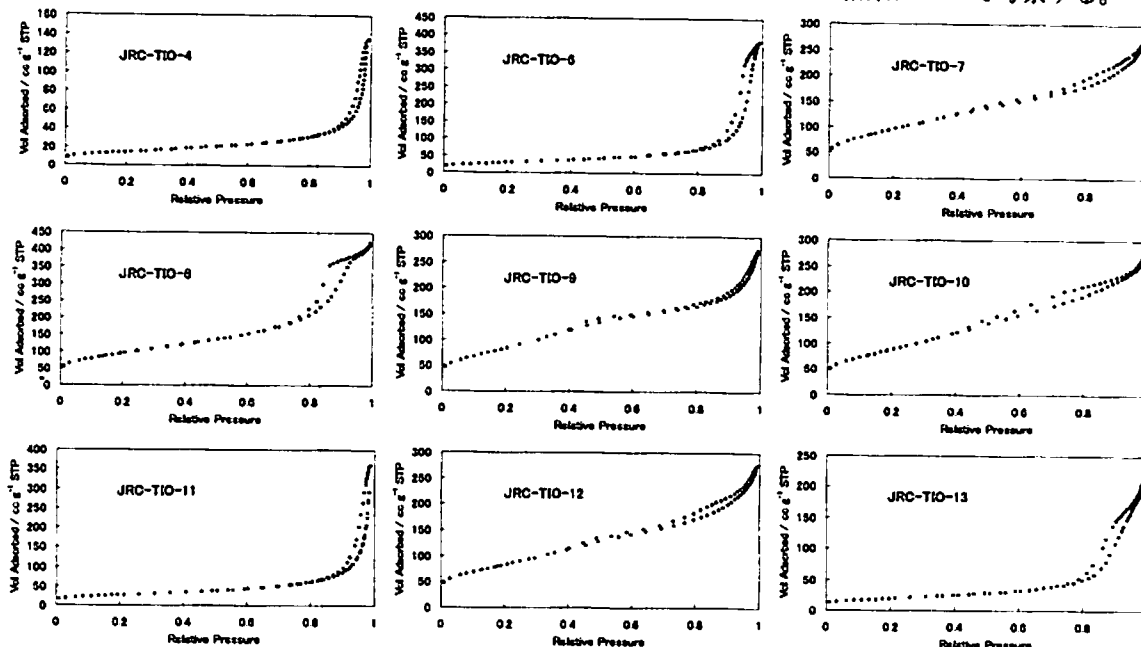


Fig.1 Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> gas on the reference catalysts of JRC-TiO-X at 77K.

Table 1 Nominal physicochemical properties of JRC-TiO<sub>2</sub>

Catalyst (JRC-TiO-)	Crystal structure <sup>1)</sup>	Diameter of crystallite <sup>2)</sup> (nm)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter (nm)	Molar amount of Ti <sup>3+</sup> <sup>3)</sup> (μmol/g)
4	A 74%,R26%	A22, R60	47	0.19	18	51
6	R	53	97	0.58	24	344
7	A	13	320	0.39	5.5	133
8	A	7	315	0.61	8.5	146
9	A	14	271	0.40	5.3	95
10	A	7	291	0.40	5.2	160
11	A 88%,R12%	A11, R79	89	0.45	19	177
12	A	12	274	0.40	5.8	153
13	A	19	66	0.32	19	70

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<sup>•+</sup>) produced by electron transfer from the defective site Ti<sup>3+</sup> to methylviologen (MV<sup>2+</sup>)

Table2 Rate constants for the photocatalytic degradation of acetic acid and methylene blue

Catalyst (JRC-TiO-)	4	6	7	8	9	10	11	12	13
$k_1$ (acetic acid) <sup>1)</sup> ( $\times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ )	9.2	0.62	5.1	5.4	5.4	5.2	9.2	5.3	5.9
$k_2$ (methylene blue) <sup>2)</sup> ( $\times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ )	3.8	8.9	1.2	0.91	-	0.41	4.2	1.2	2.1
$k_2$ (methylene blue) <sup>3)</sup> ( $\times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ )	3.6	2.5	0.52	0.74	1.0	0.61	1.9	0.51	1.1

1) determined from the evolution rate of carbon dioxide

2) determined by the kinetics of methylene blue disappearance at 665nm.

3) determined by the kinetics of disappearance of methylene blue measured by using HPLC

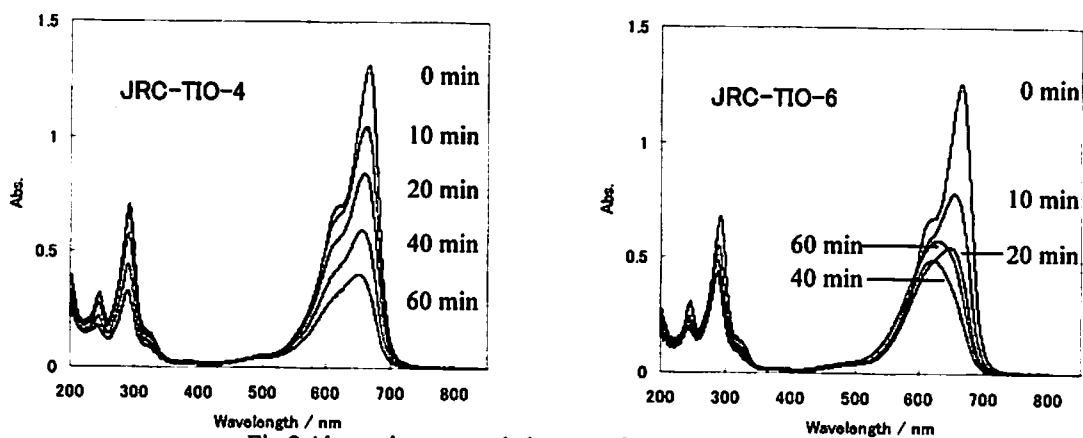


Fig.2 Absorption spectral changes of methylene blue after irradiation

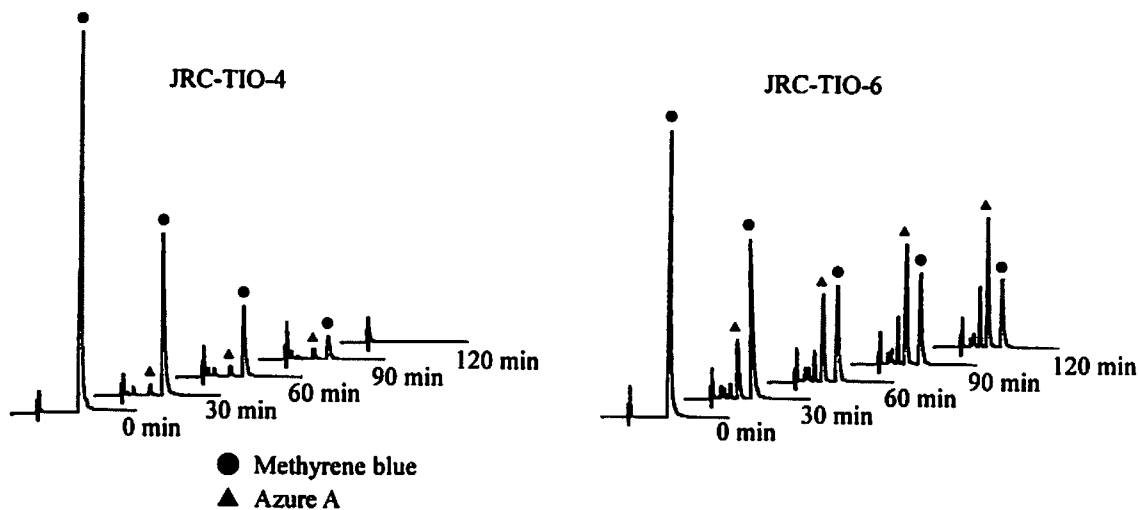


Fig.3 Elution diagrams of methylene blue derivatives with HPLC after irradiation

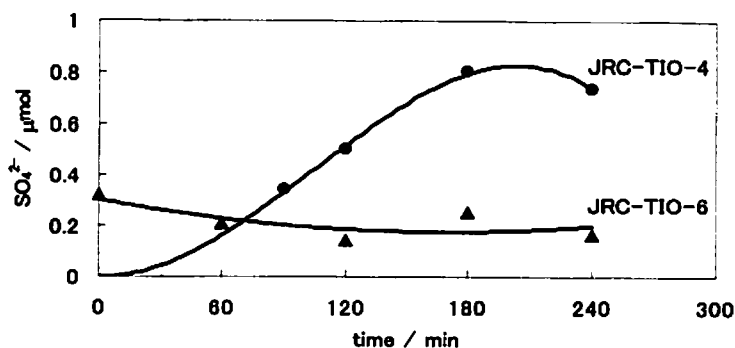


Fig.4 Evolution of sulfate ion in the solution during the photocatalytic degradation of methylene blue

## 酸化チタン参照触媒によるアセトアルデヒド光分解反応の活性評価

(昭和タイタニウム株式会社) 黒田 靖

### 1. 緒言

光触媒反応によるアセトアルデヒドの分解について、簡便な評価法を考案したので、紹介したい。ただし、まだ問題点も多く、改善を要すると考えている。この機会に、委員の先生方、参加された方々のご意見を伺いたい。

なお、JRC-TIO-11は当社製品であるため、この評価結果については公表を控えさせていただきます。本検討会の趣旨と合わないことは承知しておりますが、品質保証上の理由もあり、大変申し訳ありませんが、ご了承ください。

### 2. 実験方法

- ① サンプルの準備:内径 90mm のシャーレーに、粉末状の触媒 20mg を正確に秤取った。イオン交換水を少量添加し、懸濁液をシャーレー全面に展開させた後、120℃の乾燥機内に 30 分間置いて乾燥させた。
- ② チャンバー内に、シャーレーをセットした。
- ③ チャンバーを暗所に置き、チャンバー内を純空気で置換した。
- ④ チャンバーに、4.80 vol-%アセトアルデヒド標準ガスをガスタイトシリンジで注入し、チャンバー内のアセトアルデヒド濃度を 500 ppm とした。
- ⑤ 湿度をコントロールするため、イオン交換水をマイクロシリンジでチャンバー内に挿入した。
- ⑥ 暗所に 2 時間置き、チャンバー内を平衡状態とした。
- ⑦ 光を照射し、1 時間ごとに、チャンバー内のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにて分析した。
- ⑧ GC の感度変動が大きい(メタナイザーを使用していることに起因していると思われる)ため、頻繁に、CO<sub>2</sub> 標準ガスで、感度チェックを行っている。

### 3. 実験装置など

**測定用チャンバー:** 写真1に示したパイレックス™ガラス製チャンバー(内容積 1000 cm<sup>3</sup>)を用意した。このチャンバーの特長は、コック付の口が2カ所ついていることと、セプタ ラバー(アルドリッチ製)を取り付けた口を備えていることである。2カ所のコックで、流通によるガス置換が可能である。また、セプタ ラバーの口から、シリンジによって、ガスの出し入れが可能である。蓋の部分もパイレックス™ガラス製(5 mm 厚)であり、これを透過して光が入る。蓋のフランジ部は、O-リングと真空グリースで、気密性を保持している。中のガスが流動するように、シャーレーをアルミ製の台で持ち上げ、下でマグネチック スターラーを用いて攪拌子を回転させた。

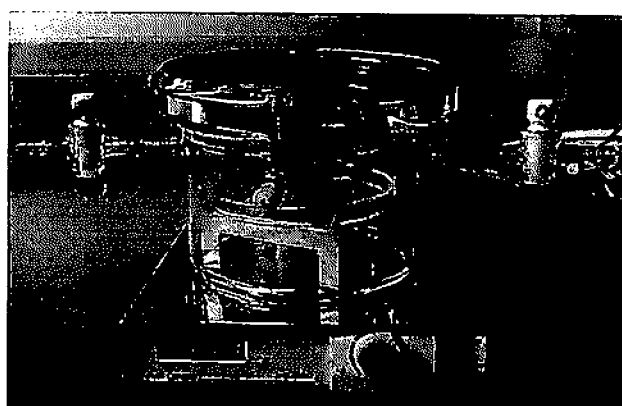
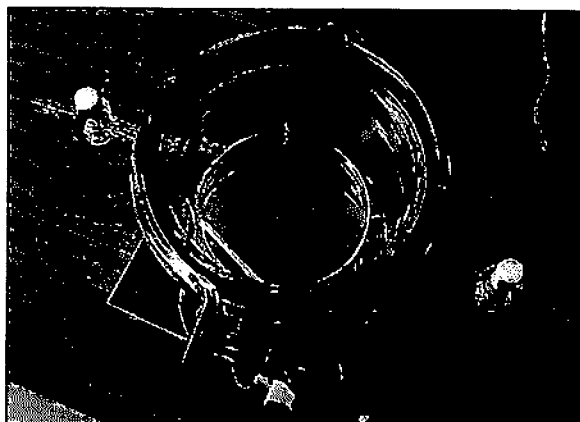


写真1 測定用チャンバー

**GC:** 島津製作所 GC-14A (FID 検出器) + メタナイザー MTN-1 カラム: CP-PoraBOND Q (0.53mm I.D. x 25 m df=10 μm)。アセトアルデヒドと CO<sub>2</sub>を同時に定量できる特長を持つ。

**測定環境:** エアコンにて、約 25°Cに室温を制御している。

**純空気ポンプ:** ジャパン ファイン プロダクツ社製 G3 (露点-70°C以下)。

**アセトアルデヒド標準ガスポンプ:** ベースガスは、窒素。ジャパン ファイン プロダクツ社製。4.80 vol-%は、メーカーの CVA 分析による実測値である。

**CO<sub>2</sub>標準ガスポンプ:** ベースガスは、窒素。ジャパン ファイン プロダクツ社製。497 ppmと 990 ppm(メーカーにて、NDIR 法による実測値)の 2 種類を使用した。

#### 4. 測定データ例、データ整理

測定条件は、以下の 4 水準である。

- 条件1 光源:ブラックライト 0.2 mW/cm<sup>2</sup> (365nm)、湿度:0%
- 条件2 光源:同上、湿度:30% (25 °C)
- 条件3 光源:同上、湿度:50% (25 °C)
- 条件4 光源:白色蛍光灯 10000 ルクス、湿度:50% (25 °C)

\* ブラックライト:日立 20W 直管型蛍光灯タイプ 白色

\* 白色蛍光灯:東芝 メロウホワイト 20W 直管型×2 本

Fig.1 に、測定結果の例を示す。最初のアセトアルデヒドの濃度は、挿入した標準ガス量から算出した値である。湿度については、相当する量の水をマイクロシリンジで添加して制御した。添加直後には、小さな水滴となっているが、30分程度で、その水滴は、目視では確認できなくなった。また、どの触媒においても、添加した水の量に応じて、暗所におけるアセトアルデヒドの吸着量が減少しており、ある程度湿度が制御できているものと判断した。

データの整理法として、この素データから以下の 3 つの値を抽出した。

- 1) 暗所(2hr)における、アセトアルデヒドの吸着率(%):暗所 2hr 放置時のアセトアルデヒド減少量の、アセトアルデヒド仕込量に対する割合
- 2) 光照射(1hr)時における、アセトアルデヒド消失率(%):暗所 2hr-光照射 1hr 時点でのアセトアルデヒド消失量の、アセトアルデヒド仕込量に対する割合
- 3) 光照射(1hr)時における、CO<sub>2</sub>発生率(%):光照射 1hr での CO<sub>2</sub>発生量×1/2 の、アセトアルデヒド仕込量に対する割合

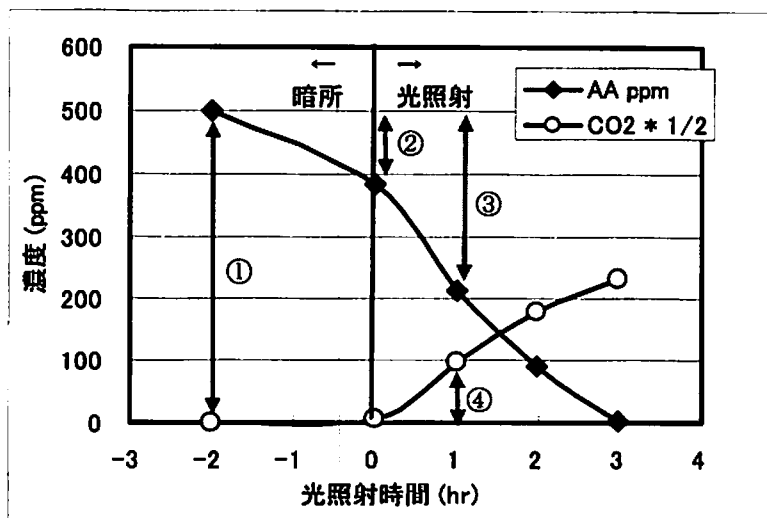


Fig.1 測定データ例

JRC-TIO-4 (20 mg)

1000 cm<sup>3</sup> チャンバー

光源:ブラックライト 0.2 mW/cm<sup>2</sup>

湿度:50% (25 °C)

①:アセトアルデヒド仕込量

②:アセトアルデヒド暗所吸着量

③:光照射 1hr 後アセトアルデヒド消失量

④:光照射 1hr CO<sub>2</sub>発生量×1/2

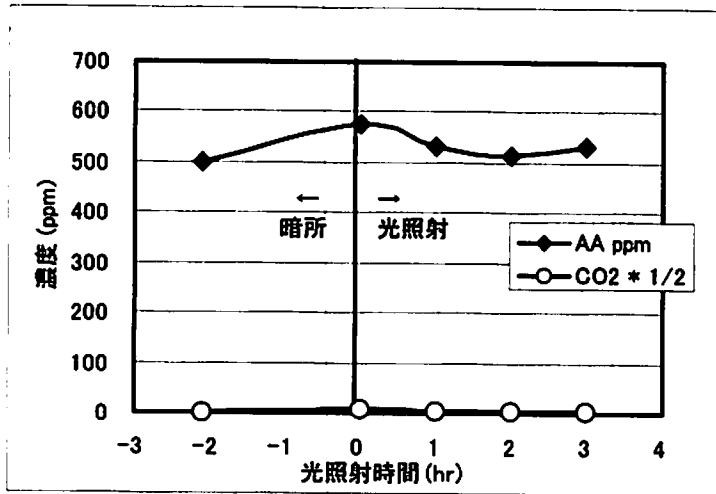


Fig.2 ブランク測定例  
 触媒なし  
 1000 cm<sup>3</sup> チャンバー  
 光源:ブラックライト 0.2 mW/cm<sup>2</sup>  
 湿度:50% (25 °C)

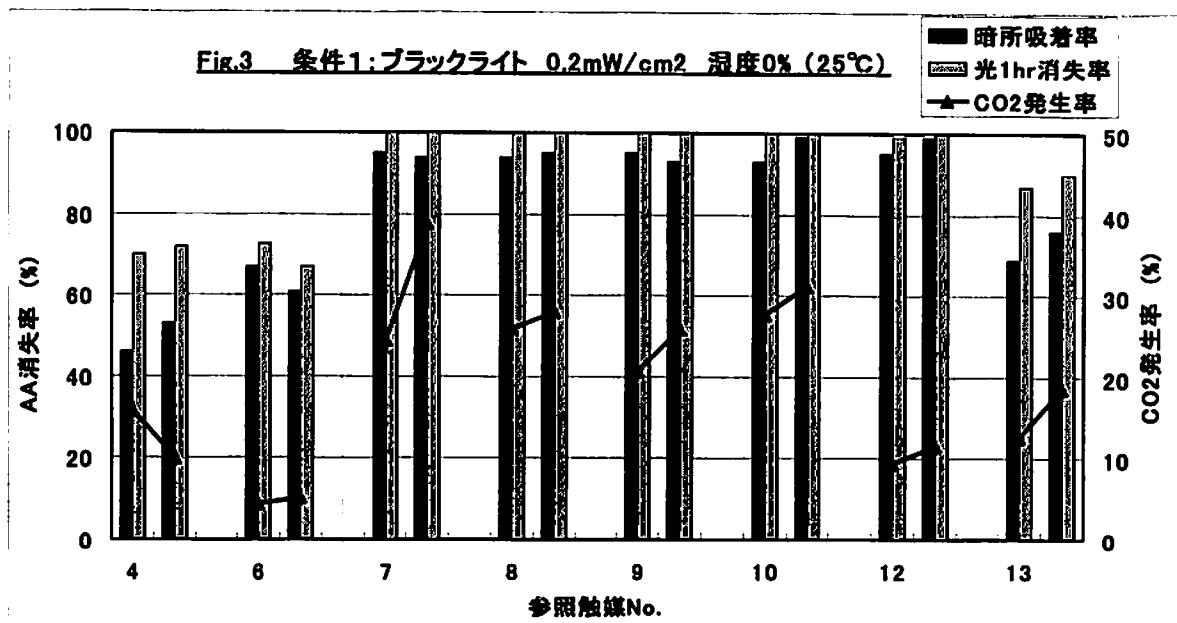
なお、光照射は3hr 行い、トレンドを確認している。どのデータにおいても、アセトアルデヒドは単調に減少しており、CO<sub>2</sub>は単調に増加(一部のデータでは増加-飽和)であった。

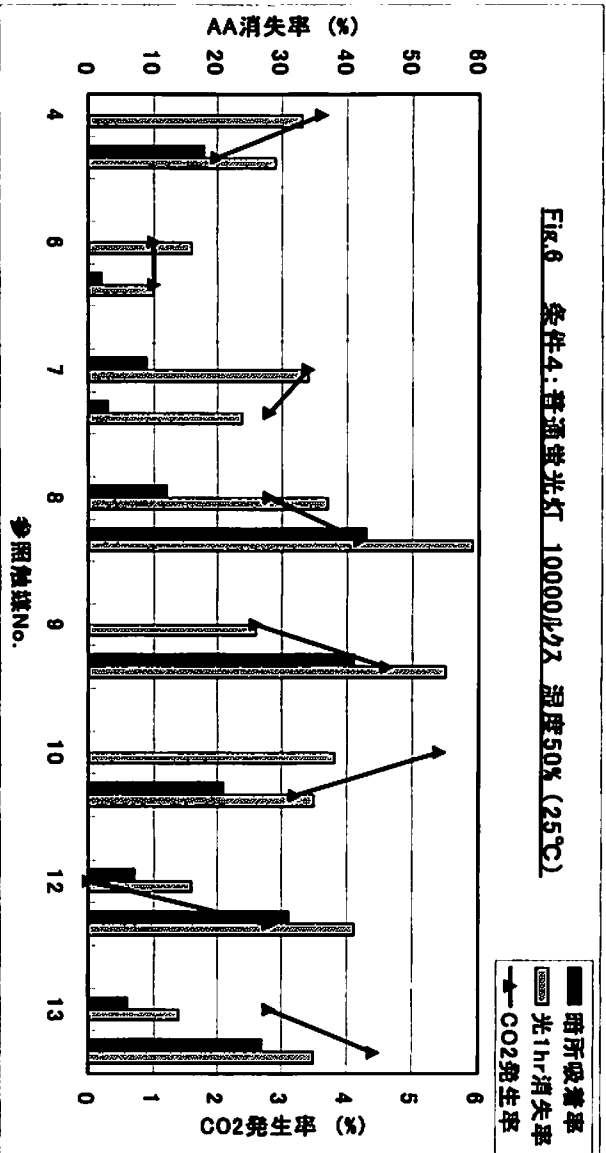
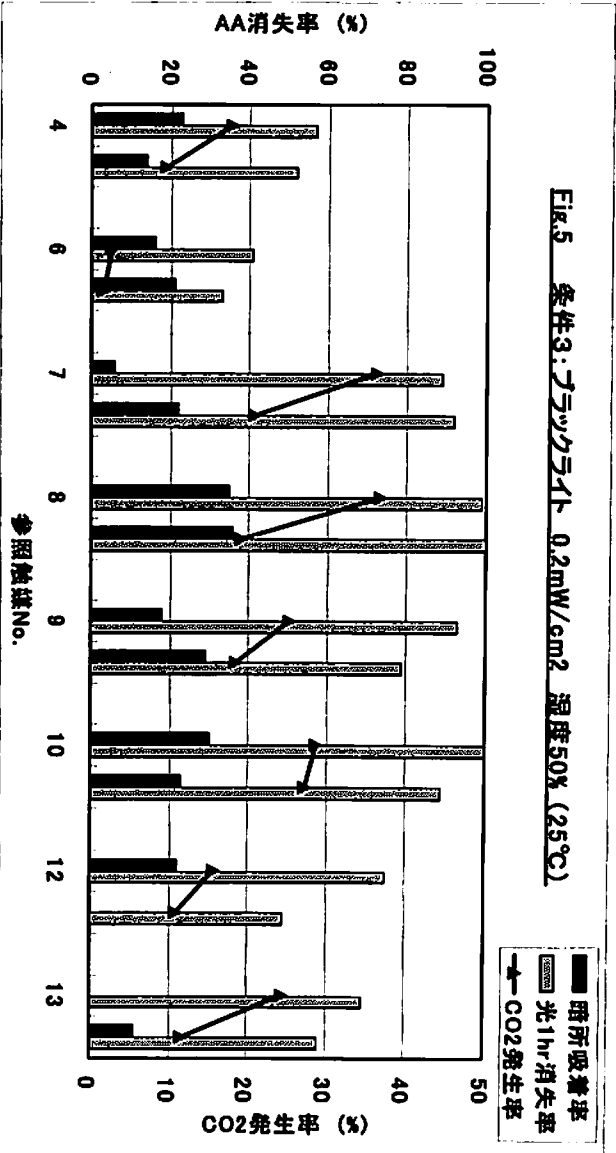
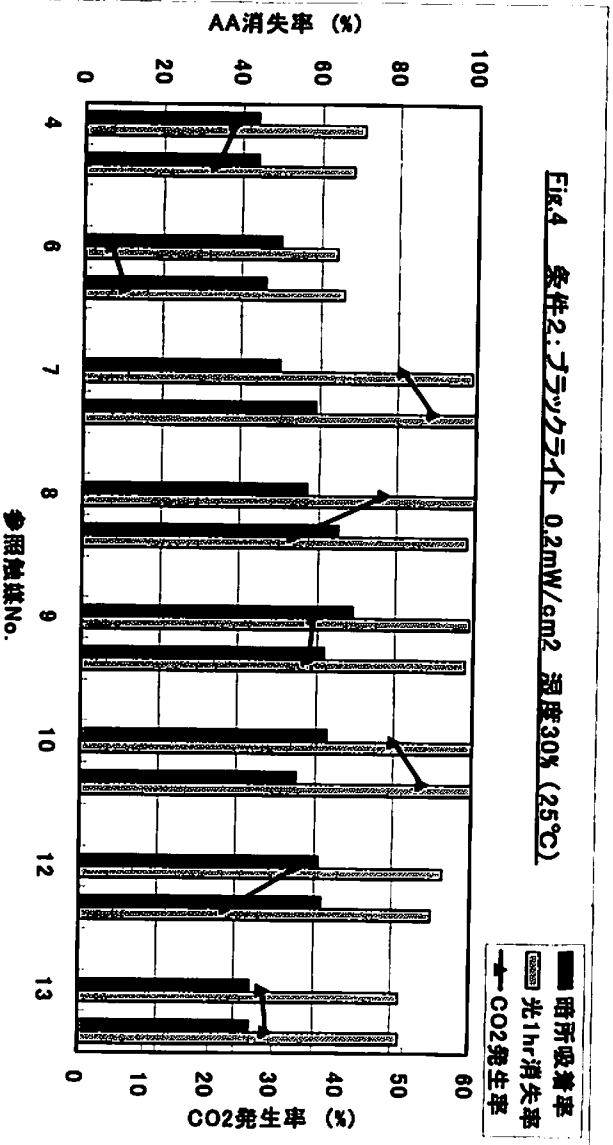
Fig.2には、ブランク測定の結果例を示す。メタナイザーを使用しているためと考えているが、GCの感度変動が大きく、苦労している。アセトアルデヒドの濃度が変動しているのは、そのためと考えており、何らかの対策を検討中である(アイデア、ご意見募集中)。大きく誤った値にならないように、CO<sub>2</sub>標準ガスを使用して、頻繁に感度チェックを行っているが、その値も日によって大きく変動している。

### 5. 結果と考察

すべての測定は、2回行った。各条件の結果を、Fig.3~6に示す。

棒グラフで示しているのが、アセトアルデヒドの減少率であり、左軸で読み取る。折れ線でプロットしているのが、CO<sub>2</sub>発生率であり、右軸で読み取る。1つの触媒について、2つずつデータがあるのは、2回測定の結果を示している。Fig.6のみ、縦軸のスケールが大きく異なるので、ご注意願いたい。





湿度 50%の条件で測定した、Fig.5 と Fig.6 の結果が、再現性が良くない。それに対して、Fig.3 と Fig.4 の結果は、再現性が良好であった。水分を多く含むサンプルを使用すると、メタナイザーの触媒にダメージを与え、データに影響しているのかもしれない。このことについては、現在確認中である。

特に、Fig.6 については、紫外光が少ないため、CO<sub>2</sub> 発生量が非常に小さくなっており、ばらつきも大きい。評価の難しさを表している。

どの触媒においても、アセトアルデヒドの消失量に比べると、CO<sub>2</sub> の発生量は少なく、中間体(吸着状態も含む)が蓄積されていることがわかる。したがって、アセトアルデヒドの減少速度のみで、光触媒活性を評価するのは危険であると言える。

ここで、活性の代表値として、光照射 1hr 後の CO<sub>2</sub> 発生率を取り上げるとする。ばらつきが大きいデータもあるが、敢えてこの平均値を取り、各測定条件との関係を、Fig.7 に示した。また、昨年の本討論会で公表された BET 比表面積を参照し<sup>1)</sup>、単位表面積あたりの CO<sub>2</sub> 発生率を算出してみた(Fig.8)。どちらのグラフも、普通蛍光灯を光源とした結果(条件4)が、CO<sub>2</sub> 発生率が桁外れに小さいため、そのみを折れ線グラフとし、右軸に示した。

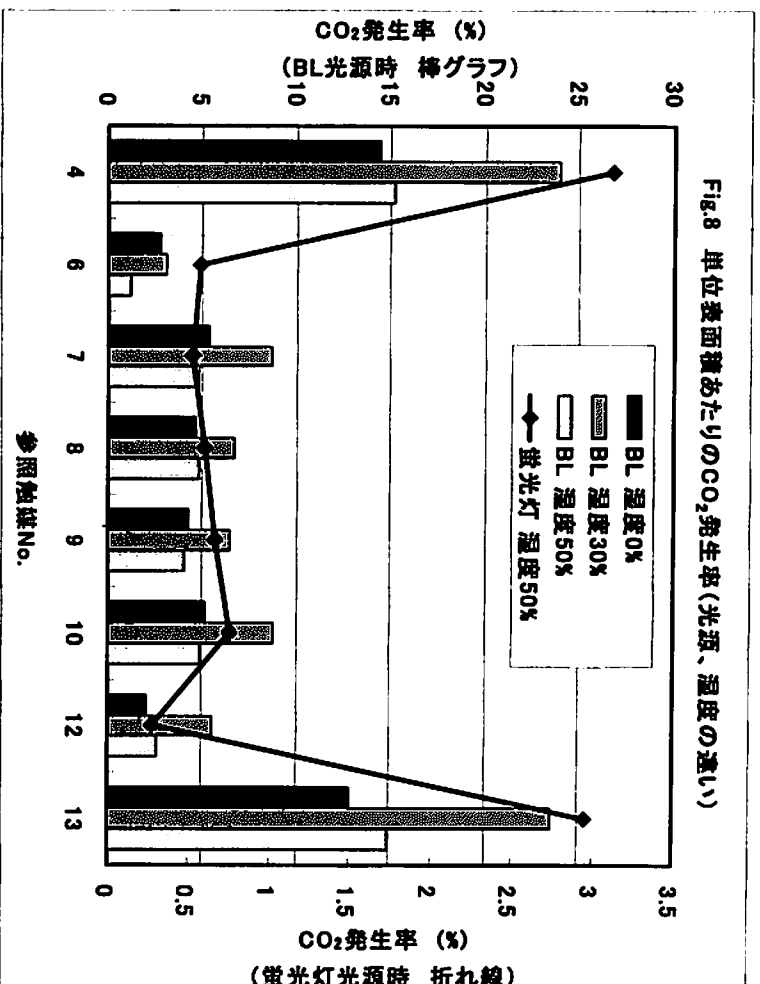
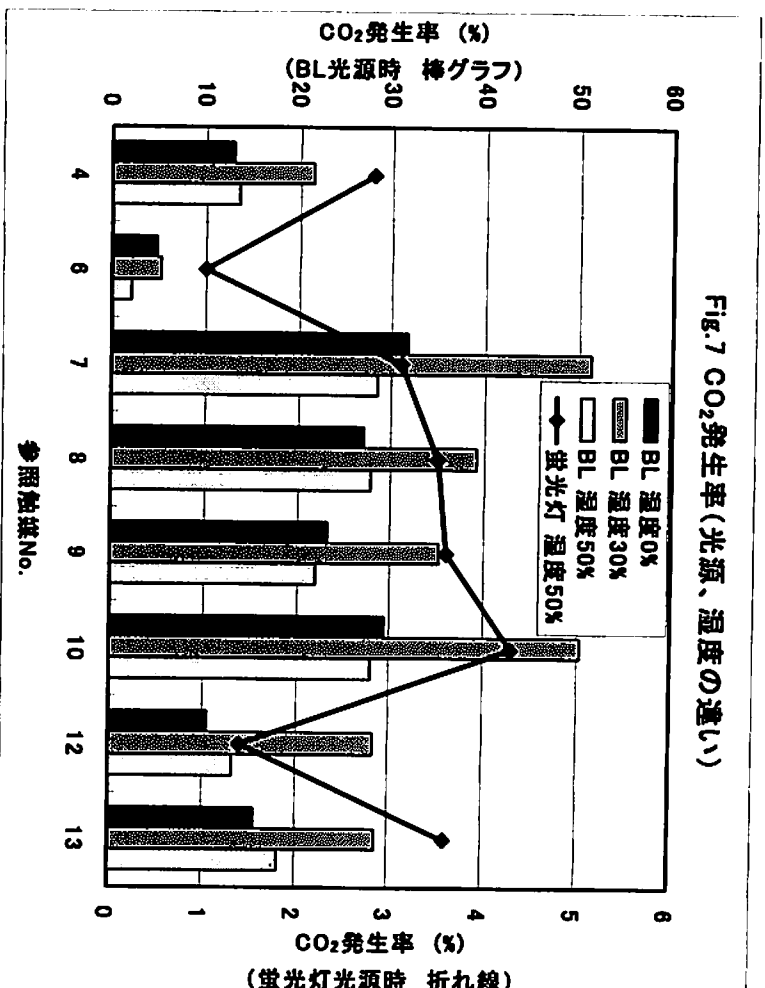
どの触媒においても、湿度 30%で最も良好な活性を示している。湿度が高いほど、アセトアルデヒドの酸化チタンへの吸着が阻害されているが、一方で活性酸素種を発生させるには、ある程度の水の存在が有利であることは言うまでもない。湿度 30%付近に、最適条件があり、それは触媒の素性によって、あまり変わらないようである。

触媒ごとの比較をしてみると、ブラックライト光源下においては、どの条件でも序列はあまり変わらない。普通蛍光灯光源下において、相対的に、No.4, 6, 13 が良好な結果を示している。

結晶形との相関を考察する。No.6 は、ルチル型なので、ここでは活性が低くなっている。No.7 から 10 までのアナターゼ型のもは、比表面積あたりに換算したデータでは、かなり平均化されてきている。同じアナターゼ型でも、No.12 と No.13 は、特異な挙動を示している。本評価では、No.12 は低くなっているが、No.13 は表面積あたりの活性は高くなっている。また、普通蛍光灯に対する活性が、相対的に高い点は興味深い。No.4 は、ルチルとアナターゼの混合晶であり、微弱光に強い活性を示しているのは、このあたりが効いているのだろうか。No.13 の挙動が、No.4 に似ている点も、興味深い。

---

1) 第 24 回参照触媒討論会資料 (2003.9.17 徳島), P.12





## 参照酸化チタンの光触媒活性におよぼす構造の影響

(北大触媒セ・院地球環境) ○大谷文章・オルランド オマール=プリエト マハニー・  
間島卓也・王晟・鳥本司

1. 緒言 これまでの研究から、酸化チタンの懸濁系光触媒反応の活性にもっとも大きな影響をあたえるのは、比表面積と結晶欠陥量であることをあきらかにしてきた。本研究では、参照酸化チタン (TiO-1~13) をもちいるさまざまな光触媒反応を行い、それぞれの反応系における活性におよぼすこれらの構造の影響を検討した。

2. 実験 比表面積が不明なものは、液体窒素温度における窒素吸着量から BET 式によって評価した。結晶欠陥量は、既報<sup>1</sup>の光反応による還元種生成量測定法によりもとめた。懸濁系光触媒反応系は、1) その場で光析出させた白金担持光触媒による無酸素下でのメタノール脱水素反応、2) 空気雰囲気下での酢酸分解反応、3) 無酸素下での銀塩水溶液の反応による銀析出/酸素発生反応、および、4) 白金担持光触媒による L-リシン (Lys) 水溶液の光触媒反応によるピペコリン酸 (PCA) の生成反応である。いずれも詳細は既報 (1)-3)<sup>2</sup>および 4)<sup>3</sup>。

3. 結果 結果を下表に示す。反応 1) ではほとんどのものが高い活性を示した。反応 2) では、ルチル型結晶のものが低活性であった。アナタースの活性と構造の間の明確な相関はみられなかった。反応 3) では、表面積が小さく、結晶欠陥が少ないものがとくに高活性であった。反応 4) では、大表面積のアナタース微結晶が高い Lys 転化率と PCA 選択性を示した。

表 触媒学会参照酸化チタン JRC-TiO-1~13 の構造と光触媒活性

JRC-TiO-	BET 表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	結晶欠陥量/ $\mu$ mol g <sup>-1</sup>	反応 1) H <sub>2</sub> / $\mu$ mol h <sup>-1</sup>	反応 2) CO <sub>2</sub> / $\mu$ mol h <sup>-1</sup>	反応 3) O <sub>2</sub> / $\mu$ mol h <sup>-1</sup>	反応 4)		
						Lys 転化率/%	PCA 選択率/%	PCA 光学純度/%ee-L
1	73	109	220	15	3	96	68	40
2	18	30	128	18	3	25	64	55
3	40	48	228	7	21	14	66	54
4	50	46	873	50	30	93	48	55
5	3	14	600	17	131	33	55	64
6	100	185	243	7	1	24	69	39
7	270	58	592	31	4	100	52	42
8	338	68	635	20	5	100	52	40
9	300	83	788	28	3	100	55	47
10	311	98	699	26	8	100	54	49
11	97	124	520	42	11	99	55	49
12	290	107	648	28	4	100	55	48
13	59	72	538	47	17	100	48	52

<sup>1</sup> Ikeda, S.; Sugiyama, N.; Murakami, S.-y.; Kominami, H.; Kera, Y.; Noguchi, H.; Uosaki, K.; Torimoto, T.; Ohtani, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 778 - 783 (2003).

<sup>2</sup> Torimoto, T.; Nakamura, N.; Ikeda, S.; Ohtani, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5910-5914 (2002).

<sup>3</sup> Pal, B.; Ikeda, S.; Kominami, H.; Kera, Y.; Ohtani, B., *J. Catal.*, **217**, 152-159 (2003).

# 参照触媒 TiO<sub>2</sub> を用いた光アンモニア酸化反応

(京大院工) 山添 誠司・奥村太朗・○田中庸裕

## 緒言

現在、低温でのアンモニアの除去技術の確立は急務である。そこで常温でも反応が進行する光触媒に着目した。すでに光触媒として TiO<sub>2</sub> を用いると光アンモニア酸化反応が進行することが報告されている<sup>1)</sup>が、閉鎖系での報告例しかない。そこで固定床流通型反応装置を用いて TiO<sub>2</sub> 触媒上で光アンモニア酸化反応を行った。

## 実験

TiO<sub>2</sub> (参照触媒 JRC-TIO-4, 11) を 353 K で 2 h 水和し、濾別した。得られた試料を 373 K で 1 日乾燥させ、673 K で 3 h 焼成後、26~50 mesh に整粒した。反応は固定床流通型反応装置で行った。調製した触媒を石英反応管に装填し、前処理として未担持 TiO<sub>2</sub> は 10 % O<sub>2</sub>/Ar を 50 cm<sup>3</sup>/min, 673 K で 1 h 流通させた。反応ガスとして NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 % を Ar: balance の混合ガスを流通させ、反応管の側面より 300 W ケセノンランプで照射を行った。生成した N<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O を TCD ガスクロマトグラフで、NO<sub>x</sub> は NO<sub>x</sub> メーターにて測定した。

## 結果と考察

JRC-TIO-4 を触媒として GHSV = 32000 h<sup>-1</sup> で光アンモニア酸化反応を行ったところ、NH<sub>3</sub> 転化率 28 %, N<sub>2</sub> 選択率 82 % と低活性、低選択率であった (Fig. 1)。

すでに我々は TiO<sub>2</sub> を光触媒とした光アンモニア脱硝反応において、TiO<sub>2</sub> 上に NH<sub>3</sub> を吸着させ照射を行うと二重項分子であるアミドラジカルが生成することをすでに報告した<sup>2)</sup>。このアミドラジカルが、同じ二重項分子である O<sub>2</sub><sup>-</sup> 等の酸素活性種が反応することによって光アンモニア酸化反応が進行すると思われる。つまり光アンモニア酸化反応の活性を向上させるためには活性中間体であるアミドラジカルの吸着サイト (酸点) の量が重要であると考えた。

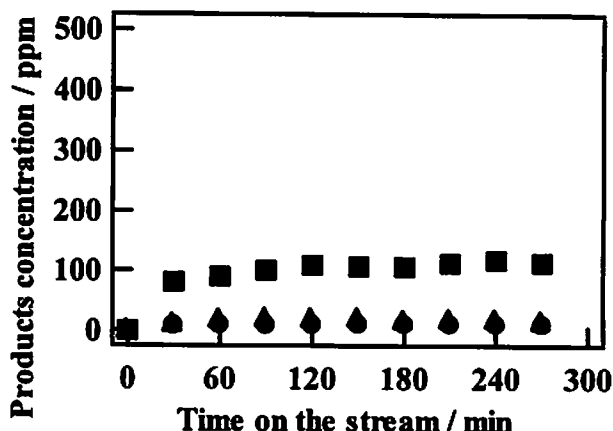


Fig. 1 JRC-TIO-4 上での光アンモニア酸化反応  
NH<sub>3</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 %, Ar 希釈, 400 ml/min, GHSV = 32000 h<sup>-1</sup>, ■: N<sub>2</sub>, ▲: N<sub>2</sub>O, ●: NO

触媒	触媒充填量 (g)	被表面積 (m <sup>2</sup> /g)	酸量 <sup>3)</sup>
JRC-TIO-4	0.625	47.8	5.93 × 10 <sup>19</sup>
JRC-TIO-11	0.813	76.6	6.41 × 10 <sup>19</sup>

Table. 1 反応に用いた TiO<sub>2</sub> 触媒の量、被表面積と表面酸量

そこで JRC-TIO-4 よりも酸点の多い、また光アンモニア脱硝反応において最も高活性であった JRC-TIO-11 を用いて (Table. 1) 光アンモニア酸化反応を行ったところ GHSV = 32000 h<sup>-1</sup> において NH<sub>3</sub> 転化率 36%, N<sub>2</sub> 選択率 87% と活性が向上した (Fig. 2). これは触媒表面の酸点の量が JRC-TIO-11 の方が多い<sup>3)</sup> ためアミドラジカルの生成量が多くなり、活性が向上したと考えられる. 同触媒を用いて GHSV = 8000 h<sup>-1</sup> で反応を行うと Fig. 3 のように NH<sub>3</sub> 転化率 100% を達成、N<sub>2</sub> 選択率は 88.7% であった.

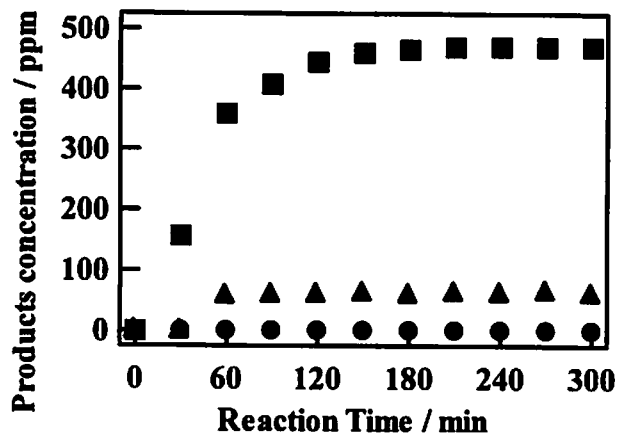


Fig. 2 JRC-TIO-11 上での光アンモニア酸化反応  
NH<sub>3</sub> : 1000 ppm, O<sub>2</sub> : 2 %, Ar 希釈, 400 ml/min, GHSV = 8000 h<sup>-1</sup>, ■ : N<sub>2</sub>, ▲ : N<sub>2</sub>O, ● : NO

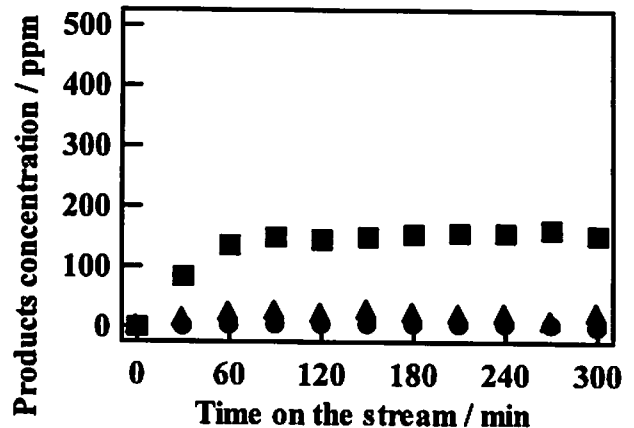


Fig. 2 JRC-TIO-11 上での光アンモニア酸化反応  
NH<sub>3</sub> : 1000 ppm, O<sub>2</sub> : 2 %, Ar 希釈, 400 ml/min, GHSV = 32000 h<sup>-1</sup>, ■ : N<sub>2</sub>, ▲ : N<sub>2</sub>O, ● : NO

- 1) N. W. Cant and J. R. Cole, *J. Catal*, 1992, 134, 317.
- 2) K. Teramura, T. Tanaka, and T. Funabiki, *Chem. Lett.*, 2003, 32, 1184.
- 3) 片田直伸, 丹羽幹, 第 24 回参照触媒討論会資料, 2003, 24, 14

# 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 ( $\text{TiO}_2$ ) (50 mg) を酢酸 (175  $\mu\text{mol}$ ) 水溶液 (5  $\text{cm}^3$ ) 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 ( $>300\text{ nm}$ ) を照射した。生成する二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を GC にて定量した。

#### 2) フェノール分解反応

$\text{TiO}_2$  (50 mg) をフェノール (10  $\mu\text{mol}$ ) 水溶液 (5  $\text{cm}^3$ ) 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  $\text{CO}_2$  を GC にて定量した。

#### 3) 安息香酸分解反応

$\text{TiO}_2$  (50 mg) を安息香酸 (10  $\mu\text{mol}$ ) 水溶液 (5  $\text{cm}^3$ ) 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  $\text{CO}_2$  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： $\text{TiO}_2$  (50 mg) を水 (5  $\text{cm}^3$ ) 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 ( $>300\text{ nm}$ ) 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  $\mu\text{mol}$ ) を加え同様に光照射した。生成する水素 ( $\text{H}_2$ ) を GC にて定量した。

#### 5) 気相窒素酸化物の酸化的除去反応

$\text{TiO}_2$  (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 ( $\text{NO}$ , 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<sub>x</sub>濃度を化学発光式NO<sub>x</sub>計で測定し、出口NO<sub>x</sub>濃度が 10 ppmに達したのちに、ブラックライトの紫外光 ( $370 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) を 3 h照射した。光照射開始後、流入した全NO量を基にNO<sub>x</sub>除去率およびNO<sub>2</sub>放出率を算出した。

## 結果と考察

### A) TEM 観察

各 TiO<sub>2</sub> 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。

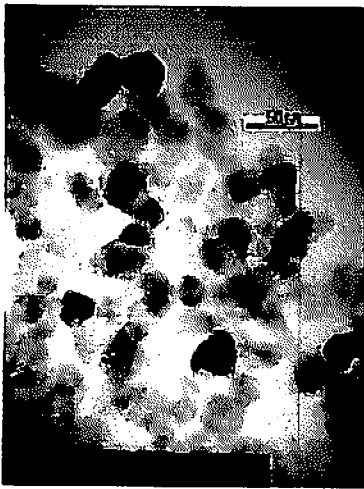


図 1 TIO-4 の TEM 写真



図 2 TIO-6 の TEM 写真

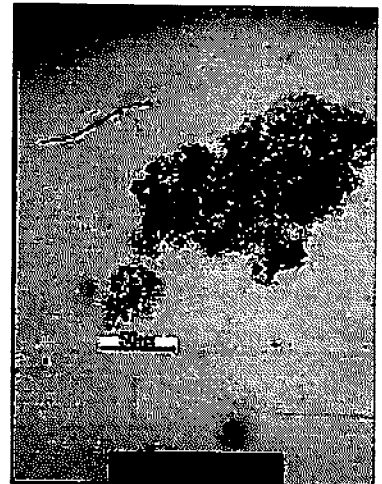


図 3 TIO-7 の TEM 写真



図 4 TIO-8 の TEM 写真



図 5 TIO-9 の TEM 写真

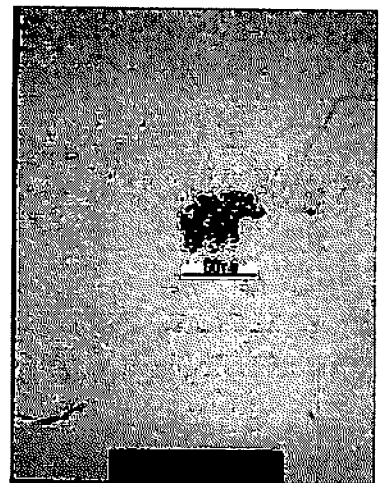


図 6 TIO-10 の TEM 写真

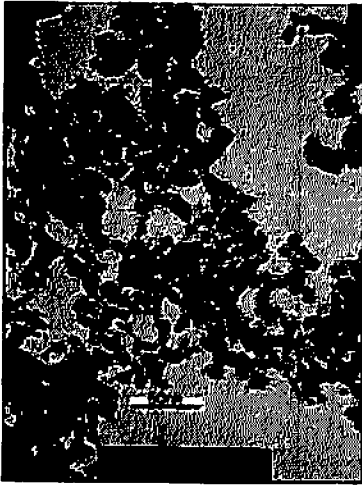


図7 TiO-11のTEM写真

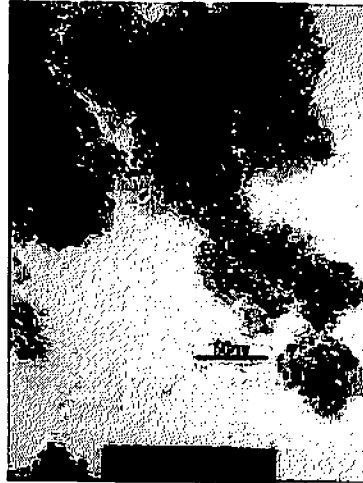


図8 TiO-12のTEM写真

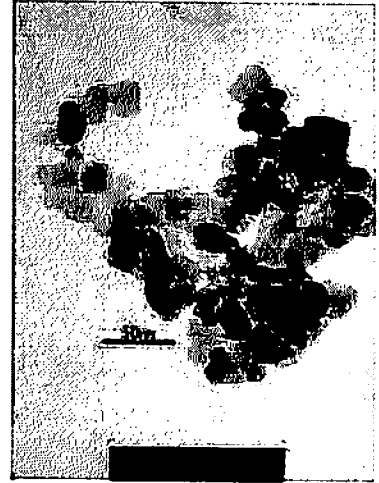


図9 TiO-13のTEM写真

## 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、 $\text{CO}_2$ が時間に比例して生成する。そこで、 $\text{CO}_2$ 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 $\text{TiO}_2$ 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 $\text{TiO}_2$ 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。

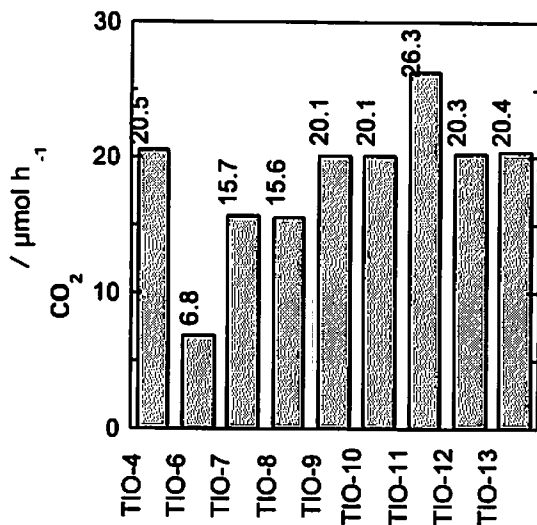


図10 酢酸の分解反応における $\text{CO}_2$ 生成速度

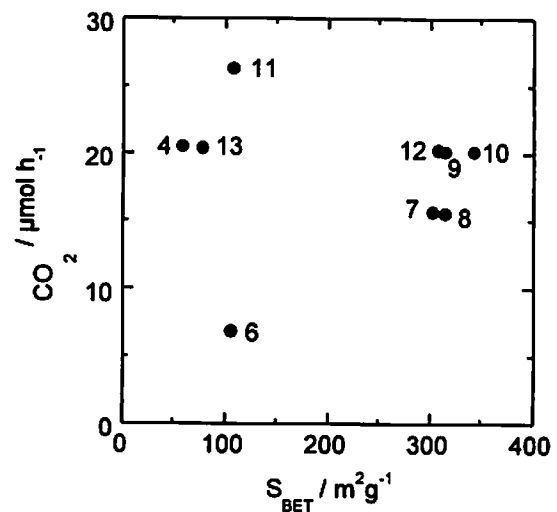


図11 酢酸の分解反応における $\text{CO}_2$ 生成速度と比表面積のプロット (グラフ内の数字はTiO-nのn値)

## 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  $\text{CO}_2$  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。  $\text{CO}_2$  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、  $\text{CO}_2$  生成量は  $\text{TiO}_2$  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  $\text{CO}_2$  生成量を図 13 に示す。

また、90 min 後の  $\text{CO}_2$  生成量をその比表面積

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  $\text{TiO}_2$  が大きな  $\text{CO}_2$  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。

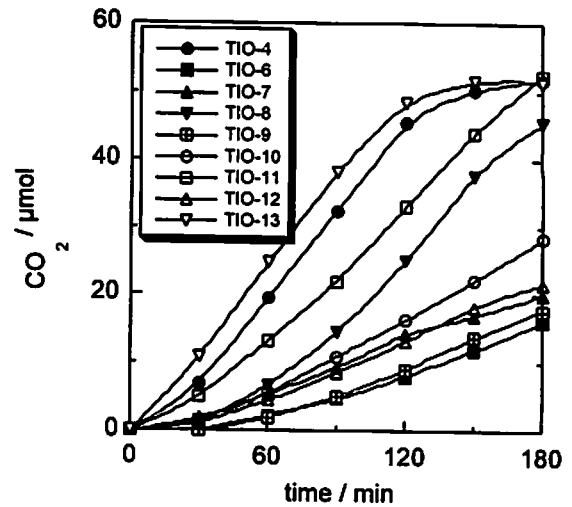


図 12 フェノール分解における  $\text{CO}_2$  生成量の照射時間依存性

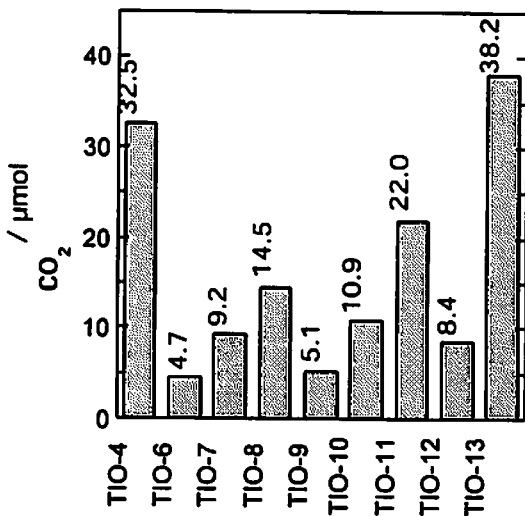


図 13 フェノールの分解反応における 90 min 後の  $\text{CO}_2$  生成量

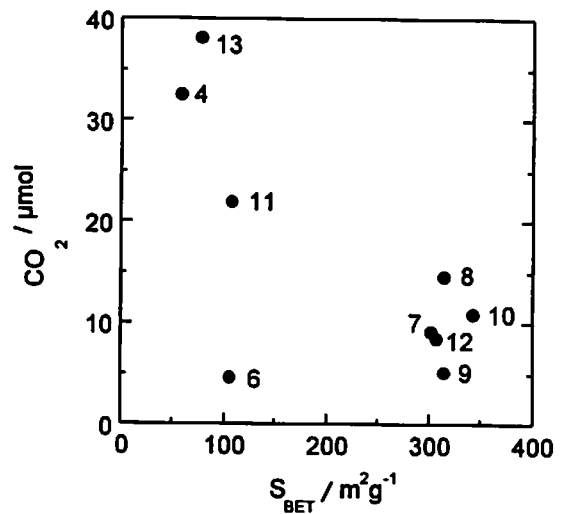


図 14 フェノールの分解反応における 90 min 後の  $\text{CO}_2$  生成量と比表面積のプロット

### 3) 安息香酸分解反応

この反応系では、TiO<sub>2</sub> 上への安息香酸および分解中間体の吸着が著しく、CO<sub>2</sub> 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。CO<sub>2</sub> 生成量の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 CO<sub>2</sub> 生成量を示した TIO-13 および TIO-4 において CO<sub>2</sub> 生成量の減少が認められた。全体的に各 TiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 生成量を図 16 に示す。CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 生成量を示す傾向が見られた。

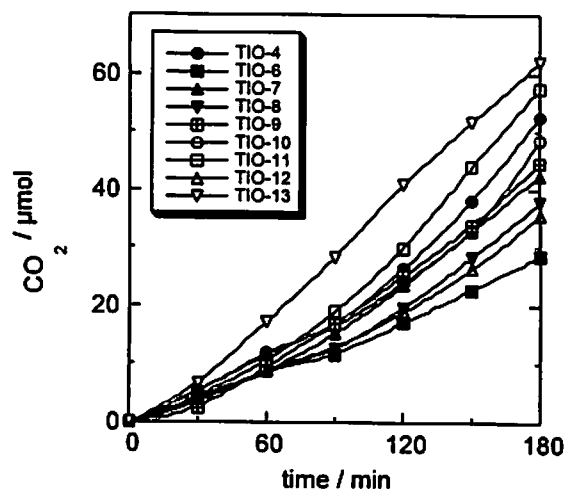


図 15 安息香酸の分解における CO<sub>2</sub> 生成量の照射時間依存性

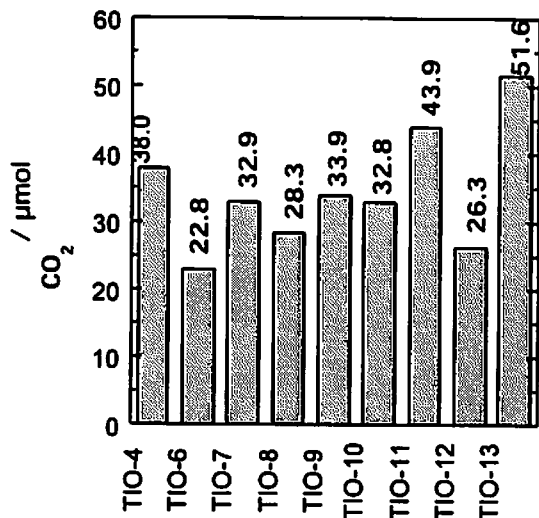


図 16 安息香酸の分解反応における 150 min 後の CO<sub>2</sub> 生成量

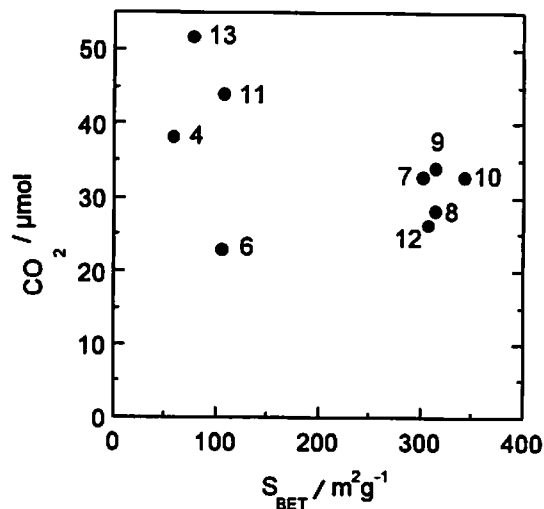


図 17 安息香酸の分解反応における 150 min 後の CO<sub>2</sub> 生成量と比表面積のプロット



#### 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成する（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  $\text{H}_2$  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。

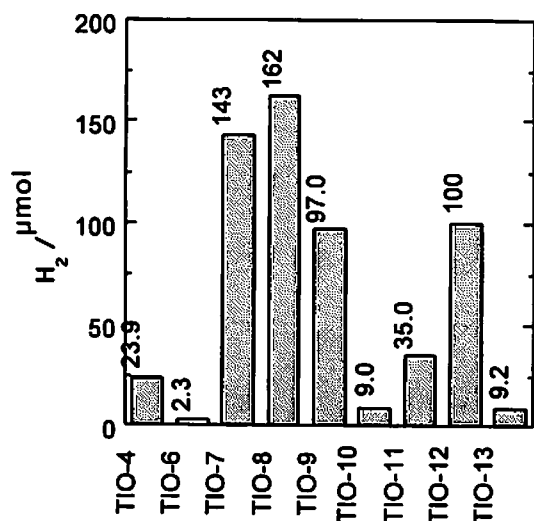


図 18 2-プロパノールの脱水素反応における  $\text{H}_2$  生成量

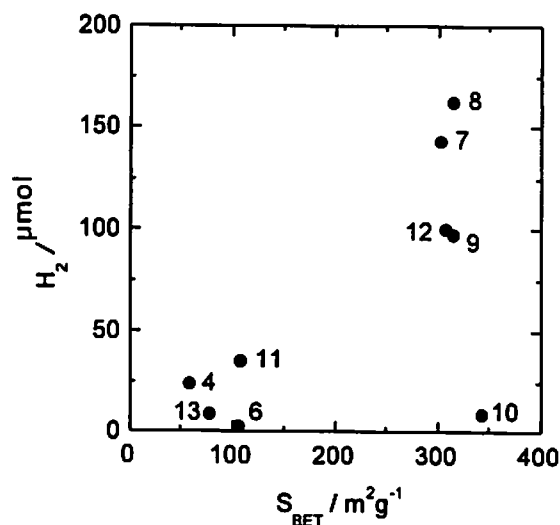


図 19 2-プロパノールの脱水素反応における  $\text{H}_2$  生成量と比表面積のプロット

$\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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、 $\text{TiO}_2$  表面に吸着された  $\text{NO}$  が光触媒的に酸化されて、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 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 ( $\text{NO}_2$ ) 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  $\text{NO}$  量を基準とした  $\text{NO}_x$  除去率を図 20 に示す。また、 $\text{NO}_x$  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、 $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  の  $\text{NO}_2$  の放出率を図 22 に示す。TIO-

9 および TIO-10 が NOx 除去率に加えて、低い NO<sub>2</sub> 放出率を示した。

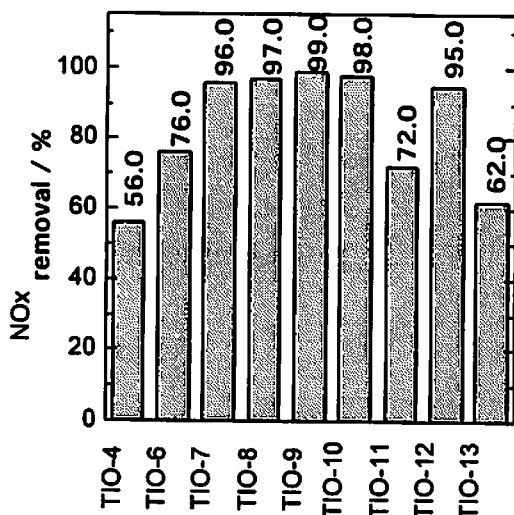


図 20 NOx の光触媒的酸化反応における NOx 除去率

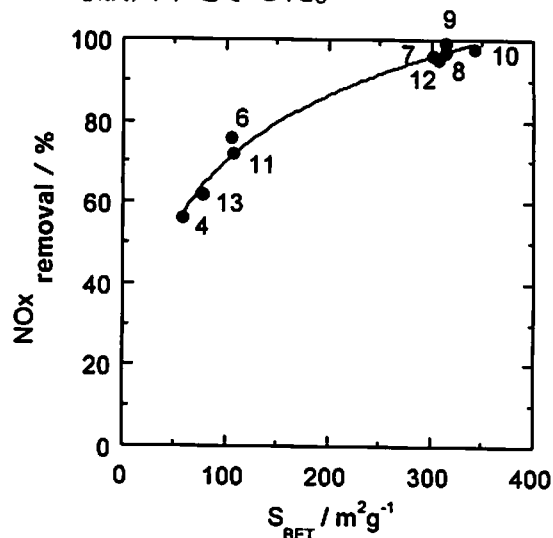


図 21 NOx の光触媒的酸化反応における NOx 除去率と比表面積のプロット

### おわりに

提供された酸化チタン参照触媒は、表面積が 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 前後のグループ (TIO-7, 8, 9, 10, 12) と、50~100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 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、TiO<sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 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。

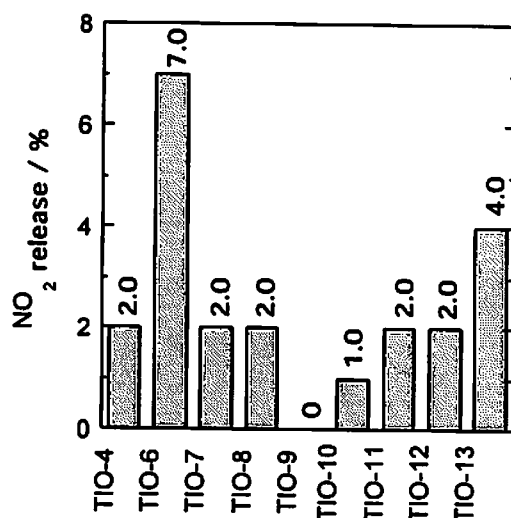


図 22 NOx の光触媒的酸化反応における NO<sub>2</sub> 放出率

謝辞：本実験は近畿大学工学部応用化学科 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。

# 二酸化チタン光触媒を用いたメチルピリジンの 選択的部分酸化反応及びルチル型結晶構造を有する硫黄カチオン ドープ可視光応用型二酸化チタンの開発

(九州工大院工) 横野 照尚・稲葉 亮治・豊福真紀

## 二酸化チタン光触媒を用いたメチルピリジンの選択的部分酸化反応

### 1. はじめに

二酸化チタン光触媒を用いた 2-,3-および 4-メチルピリジンの選択的部分酸化反応を行い、置換基の位置の違い、触媒特性、実験条件による酸化活性評価を検討した。

### 2. 実験

実験に用いた二酸化チタン粉末は市販のもの及び触媒学会から提供された二酸化チタン参照触媒を使用した。

表 1 TiO<sub>2</sub> 光触媒粉末の表面積

Sample	TIO-8	TIO-12	TIO-13	ST-41	TIO-11	TIO-4	TIO-5	MT-150A	TIO-3	CR-EL
表面積 (m <sup>2</sup> /g)	338	290	59	8.2	97	49.2	2.5	88.9	48.1	7.1
Crystal structure	anatase				anatase & rutile			rutile		

試験管に 2-,3-および 4-メチルピリジンの各アセトニトリル溶液(5 mL)と種々の二酸化チタン粉末(50 mg)を加え、懸濁させた。その後、磁気攪拌をしながら空気雰囲気下で超高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。基質の直接励起を防ぐために、350 nm 以下の波長をカットする UV-35 フィルターを反応容器と光源の間に挿んだ。生成物の分析・同定には HPLC を用いて行った。

### 3. 結果と考察

二酸化チタンを用いた光触媒反応の大部分が、主生成物として Pyridine-carboxaldehyde が得られた。そこで各基質について二酸化チタンの結晶構造が anatase 型、rutile 型とそれらの混合型を用いて触媒活性を詳細に検討した。

#### 3-1. 2-メチルピリジン光触媒酸化

2-メチルピリジンの酸化において、同程度の表面積を持つ二酸化チタンの触媒活性を比べると rutile 型のほうが anatase 型より活性が高く、混合型も rutile 化率が高いものの活性が高かった。また、各結

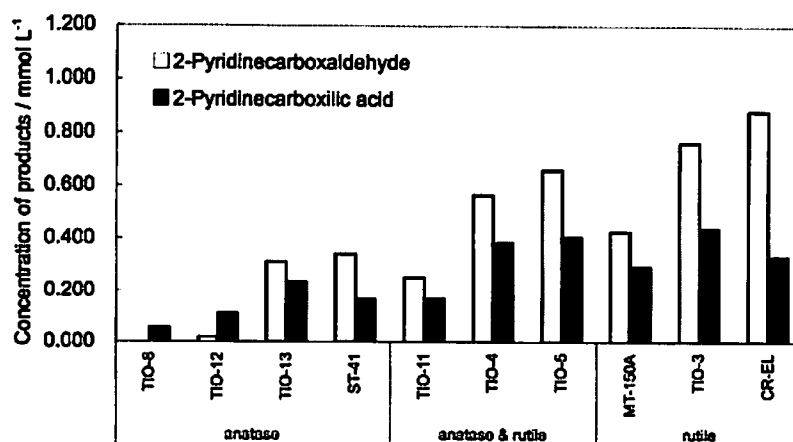


図 1 2-メチルピリジンの TiO<sub>2</sub> 光触媒反応

晶構造において表面積が小さいもの、つまり粒子径が大きいものの方が活性は高かった。この傾向は、二酸化チタン光触媒を用いた有害物質の分解の場合 anatase 型の粒子径が小さいものが高活性であるのとは大きく異なっていた。

rutile 型二酸化チタンは一般に anatase 型より酸化力が高いことが報告されている<sup>1)</sup>。そのため酸化されにくいと考えられる 2-メチルピリジンでは rutile 型粉末が anatase 型に比べて高い触媒活性を発現したと考えられる。また、rutile 型で粒子径が大きいものは空間電荷層を形成でき、バンドの曲がりが生じるために酸化力の向上、電荷分離効率の高まりにより触媒活性が増大したと判断される。

### 3-2. 3-メチルピリジン光触媒酸化

3-メチルピリジンの酸化においては rutile 型の方が活性が高いが、しかし 2-メチルピリジンの場合とは異なり、粒子径が小さいもののほうが高活性であった。これは 3-メチルピリジンが酸化されやすいと考えられ、酸化力はあまり必要でないと考えられる。従って表面積が大きく、基質の吸着能力が高い二酸化チタン粒子のほうが高い触媒活性を発現したのと考えている。

2,3-メチルピリジンの二酸化チタン光触媒酸化反応では、いずれも rutile 型結晶構造の二酸化チタンが高い触媒活性を示した。

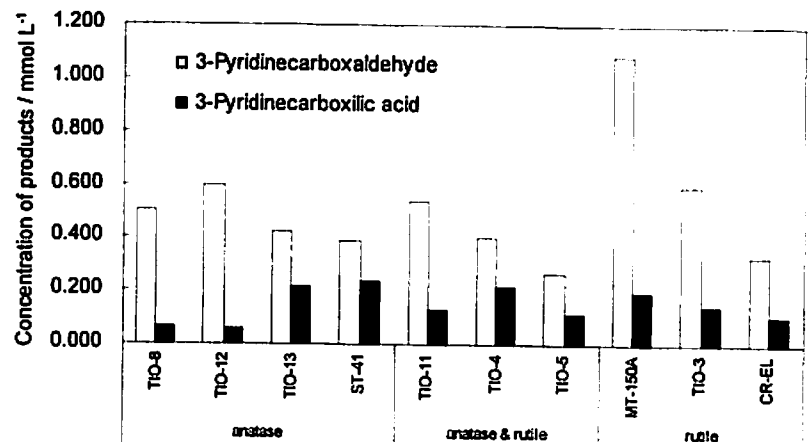


図2 3-メチルピリジンの TiO<sub>2</sub> 光触媒反応

### 3-3. 4-メチルピリジン光触媒酸化

4-メチルピリジンの酸化においては、全体的に低活性であったために結晶構造による触媒活性の相違は明確には現れなかった。これは反応活性に影響を及ぼす因子である①表面活性種の影響、②基質の表面濃度依存、③バンドベンディング効果が、互いに打ち消しあってしまい活性が下がってしまったものと考えている。

ただ TIO-8 と TIO-12 の例外を除けば、いずれの結

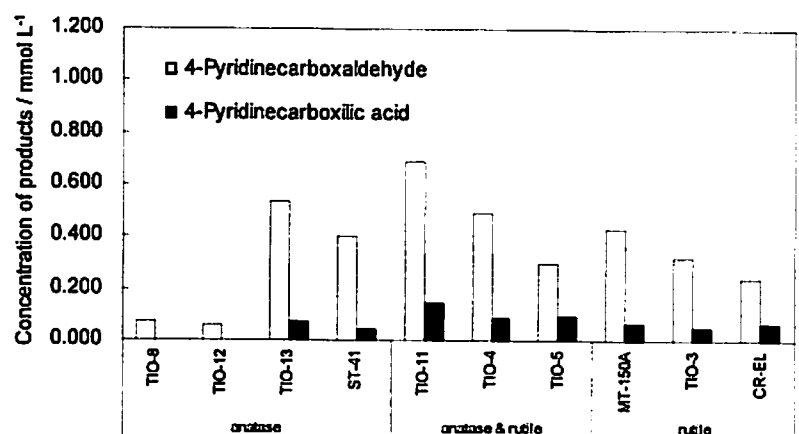


図3 4-メチルピリジンの TiO<sub>2</sub> 光触媒反応

晶構造の場合でも表面積が大きいものの方が高活性であった。特に anatase-rutile の混合型のものが最も活性が高かった。

### 3-4. anatase 型と rutile 型二酸化チタンの物理混合による触媒活性の変化

上記にしたように、4-メチルピリジンの二酸化チタン光触媒酸化においては、anatase と rutile 結晶構造が混在した二酸化チタンが、単一の結晶構造を有するに酸化チタンに比べて触媒活性が高い傾向が観測された。

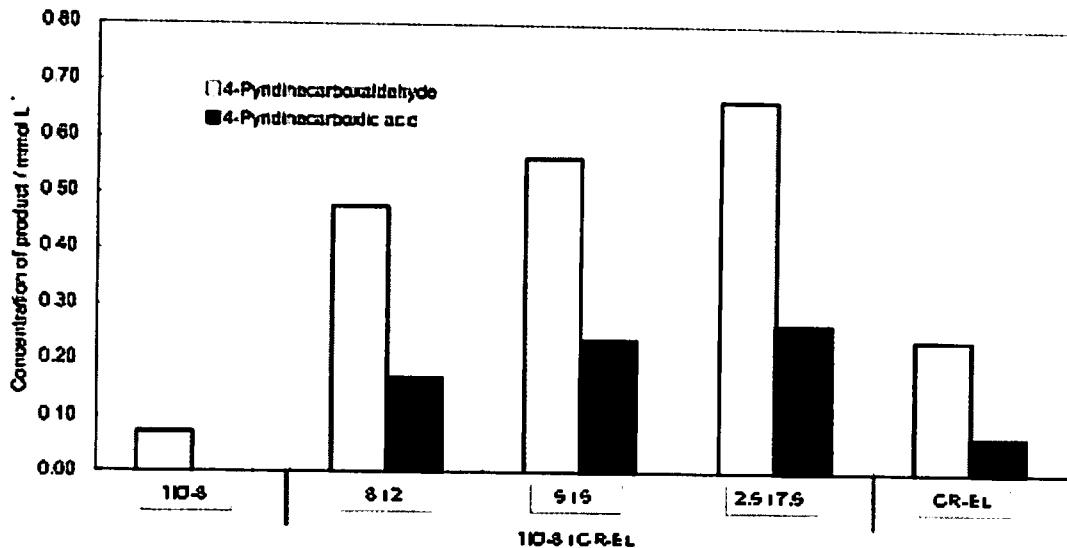


図 4 4-メチルピリジンにおける混合型 TiO<sub>2</sub> 光触媒

そこで anatase と rutile 結晶構造の二酸化チタンを物理的に種々の割合で混合して、4-メチルピリジンの触媒活性の変化を調べた。

混合型二酸化チタンはアセトニトリル溶媒に anatase 型粉末 TIO-8 と rutile 型粉末 CR-EL を種々の割合で混合し、30 分間ソニケーション処理を行い乾燥させて調整した。調整した粉末を 4-メチルピリジンを用いて反応を行ったところ、図 4 のような結果となった。TiO-8、CR-EL よりも活性が向上し、rutile 含有量が約 75% の混合粉末が最も高い活性を示した。

これは我々がすでに報告しているナフタレンの光触媒酸化にも見られた rutile と anatase の相乗効果によるものと考えられる (rutile 型粒子上で酸化反応、anatase 型粒子上で還元反応が進行)。

## ルチル型二酸化チタンによる可視光応答型光触媒の開発

### 1. はじめに

混合焼成法によってルチル二酸化チタン(TiO-6)を用いた可視光応答型光触媒の調製を目指した。

### 2. 実験

#### 2-1 可視光応答型二酸化チタン光触媒の調製

ルチル型二酸化チタン (TiO-6, 100m<sup>2</sup>/g) : チオウレアをモル比 1:1 で混合し、開放または密閉、種々の温度で焼成することで可視光応答型酸化チタンを得た。  
 開放 : ルツボに蓋をしない状態で焼成。  
 密閉 : 大きなルツボ、小さなルツボ、二つを用いて二重に蓋をした状態で焼成。

#### 2-2 2-propanol の酸化

触媒活性の評価のため 2-propanol の酸化実験をした。実験法を以下に示す。50 mM 2-propanol 溶液を調整した。この溶液 5 ml を採取し、適量の触媒(100 mg)を加え、500 W Xe ランプにより光照射を行った。このとき色ガラスフィルターを用いて照射波長の選択を行った。分析にはガスクロマトグラフィー(Shimadzu GC-14A)を用いた。

### 3 結果と考察

#### 3-1 硫黄ドープ可視光応答型酸化チタン

図1に得られた粉末と純粋な酸化チタンの拡散反射スペクトルを示す。ルチル型酸化チタンは 413 nm 付近に吸収端が存在するが硫黄をドープすることで吸収端は 650 nm 付近までシフトした。また焼成温度による吸収スペクトルの違いが見られた。XPS 測定では TiO<sub>2</sub> パルク内に硫黄が導入されていることが明らかになった。硫黄の含有量は Ti, O, S, C のピーク強度比により算出したところ、それぞれ 0.55, 0.64atm%であった。

種々の条件下で焼成処理した粉末の表面積は表1の通りである。

#### 3-2 2-propanol の酸化

440 nm 以上の可視光照射下において、調製した硫黄ドープ二酸化チタンの 2-propanol の酸化反応の触媒活

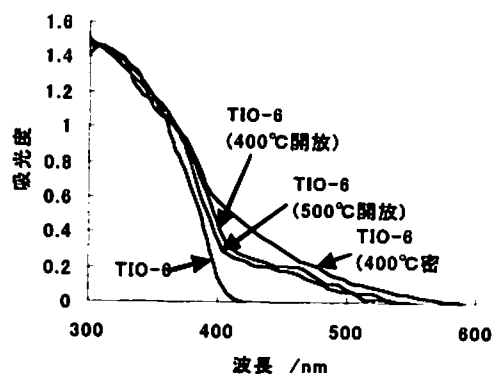


図1 拡散反射スペクトル

表1 種々に二酸化チタンの表面積

粉末	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
TiO-6	100
400°C開放	63.5
400°C密閉	74.3
500°C開放	53.2

性を図 2 に示す。2-プロパノールの減少量から触媒活性を評価し、440nm 以上の可視光下で光触媒活性を示すことが明らかになった。

#### 参考文献

T.Ohno, T.Tsubota, Z.Miyamoto,  
Chem Lett, 33,6(2004)

T.Ohno, M.Akiyoshi, K.Asai,  
T.Mitsui, M.Matsumura,  
Appl.Catal, 265,115(2004)

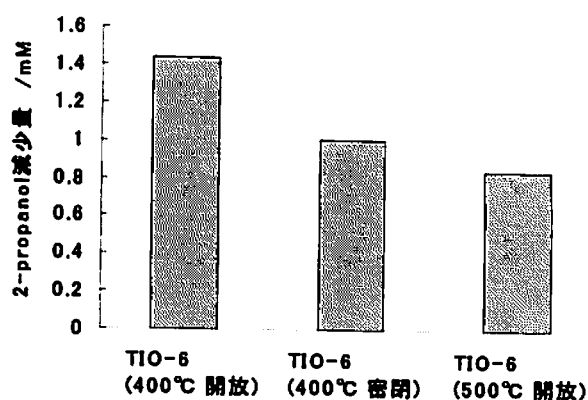


図 2 2-propanol の酸化

#### おわりに

メチルピリジンのメチル基の位置の違いにより、高い触媒活性を示す二酸化チタンの結晶構造や粒子径などが異なることが明らかになった。これは、anatase 型の微粒子が常に高い触媒活性を示す有害物質の光触媒反応とは異なる傾向となった。提供された二酸化チタン参照触媒についても、既存の二酸化チタンと同様にメチル基の位置の違いによって触媒活性が大きく変化した。このような結果は、アルデヒドのような分解しやすい有害物質のみならず、広範な有機物を酸化分解するためには結晶構造や粒子径が異なった二酸化チタンで検証する必要があることを示唆している。光触媒特性を決める因子としては、比表面積のほかに結晶構造、粒子径も影響していると考えられるが、詳細については更なる多面的な評価が必要である。

また、ルチル型参照触媒 TiO-6 を用いて、チオウレアにより硫黄カチオンをドーピングすることで、ルチル型結晶構造を有する可視光応答型二酸化チタンの調製に成功し、可視光照射下で比較的高い触媒活性を発現することを見いだした。

## 酸化チタン参照触媒による光触媒反応 (3)

標準光触媒反応：水中の希薄な2-プロパノールの液相酸化分解反応

(阪大院工・阪府大院工) ○山下弘巳・前川和弘・安保重一

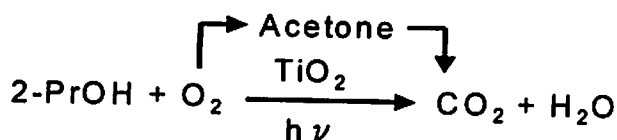
酸化チタン粉末を利用した標準的な光触媒反応があれば、新たに光触媒研究を始める研究者にとっては有意義である。光触媒反応がある程度の信頼度の元で手軽に行えるようになれば、光触媒を用いた研究がより普及すると期待できる。ここでは、ガスクロや光照射装置などのいくつかの施設と簡単な器具があれば実験が行える標準的な光触媒反応を提言するのが目的である。簡易な評価方法として、酸化チタン光触媒による水中の希薄な2-プロパノールの液相酸化分解反応を取り上げる。2-プロパノールは酸化チタン光触媒上への吸着が比較的小さく、2-プロパノールの減少量からおおよそその光触媒活性を容易に評価比較できる。一方、色素の退色を利用した光触媒評価もよく利用されるが、時にしてその分解機構は複雑となり誤った評価につながる場合も多い。ここでは、水浄化のモデル反応としては、扱いやすく評価しやすい2-プロパノールの液相酸化分解反応を紹介する。プロジェクトメンバーの方々からご意見を頂き、より容易で信頼できるテスト反応を推奨できるようにしたい。

### 1. 反応

2-プロパノールは中間体にアセトンを生じ、最終的には $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ に完全酸化される。光触媒活性は2-プロパノールの減少量から推測できる。より、信頼性を高めるためには発生する $\text{CO}_2$ 量を測定する必要があるが、省略しても簡単な活性の評価は可能である。

### 2. 実験器具

- 高圧水銀灯 (100W)
- 冷却管 (内径 1.8cm、長さ 22cm)
- 水流ポンプ (冷却用)
- マグネチックスターラー
- スターラーピース (直径 1.5cm)
- 石英反応管 (直径 2cm、長さ 20cm、80ml)
- ラバーセプタム (直径 2.1cm)
- シリコンチューブ (内径 1cm)
- 酸素ボンベ
- 注射器 (ロック先、容量 2cm、一目盛 0.05ml)
- 注射針 (ロック型、外径 10mm X 内径 0.6mm X 長さ 200mm)
- シリンジフィルター (孔径 0.2mm)
- サンプル管
- ガスクロマトグラフ (FID, TCD)
- クロマトパック



### 3. 実験準備

反応セルには紫外光と可視光の透過性に優れた (200nm 以上の光を透過する) 石英管 (直径 2cm、長さ 20cm、80ml) を、反応に用いる光源には高圧水銀灯 (100W) を用いる。Pyrex ガラス管は紫外線の多くをカットするので間違わないように注意する。また、光源による反応温度の上昇を防ぐために、石英の冷却管 (内径 1.8cm、長さ 22cm) 内に水流ポンプか



ら冷却水を流し込み、水銀灯をその冷却管の内側に挿入する。反応セルは、光源から約 6cm (デジタル照度計 LX-1330 を高圧水銀灯に対して平行に設置して測定した時の照度が約 6150LUX、 $1000 \mu W/cm^2$ ) に設置する。また、反応を行う時には反応セル内にスターラーピース (直径 1.5cm) を入れマグネチックスターラーで攪拌させながら反応を行う。反応セルの上部にはラバーセプタム (直径 2.1cm) を取り付けける。

#### 4. 光触媒反応の実験方法

2-プロパノール水溶液 ( $2.6 \times 10^{-3} M/l$ ) 25ml および酸化チタン光触媒を 50mg を石英管 (直径 2cm、長さ 20cm) 内に入れ、液相における光触媒反応に必要な溶存酸素を加えるために酸素を 30 分間バブリング (30ml/min) する。触媒によれば光照射前の暗反応時に 2-プロパノールを吸着する触媒もあるので、このような場合は、あらかじめ 2-プロパノールを飽和吸着させておく。その後、スターラーピース (直径 1.5cm) で溶液を攪拌させながら、光触媒反応を行うために室温で光 (水銀灯) を照射を開始し光触媒反応を行う。この時、必要により色ガラスフィルターを光源と石英管の間に挿入する。

光触媒反応後の反応溶液については、注射器 (ロック先、容量 2cm、一目盛 0.05ml) の先に注射針 (ロック型、外径 10mm X 内径 0.6mm X 長さ 200mm) を取り付けたものを用いて反応溶液を吸出し、シリンジフィルター (孔径 0.2mm) を介することで粉末状の光触媒は除去して溶液だけをサンプル管にこしだす。サンプル管内の反応溶液の分析はガスクロマトグラフの FID (水素炎イオン化検出器)、気相の  $CO_2$  の分析は TCD (熱伝導度検出器) を用いて行う。

#### 5. ガスクロマトグラフの分析条件

##### (1) 2-プロパノール、アセトンの分析

カラム・・・Porapak Q (長さ 4m、内径 3mm)  
 検出器・・・FID (水素炎イオン化検出器)  
 キャリアーガス流量・・・ $N_2$  30ml/min  
 水素圧・・・ $0.5 \text{ kg/cm}^2$   
 空気圧・・・ $0.5 \text{ kg/cm}^2$   
 インジェクター温度・・・418 K  
 ディテクター温度・・・418 K  
 カラム温度・・・398 K

##### (2) 二酸化炭素の分析

カラム・・・Porapak Q (長さ 4m、内径 3mm) と Porapak T (長さ 4m、内径 3mm)  
 検出器・・・TCD (熱伝導度検出器)  
 キャリアーガス流量・・・He 40ml/min  
 TCD 電流値・・・120mA  
 インジェクター温度・・・393 K  
 ディテクター温度・・・393 K  
 カラム温度・・・323 K

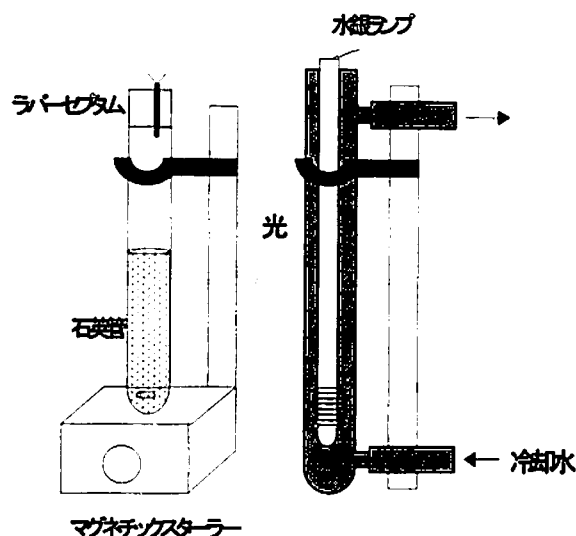


図1. 反応装置の図

## 6. 反応速度の見積もり

例として、反応溶液 2-プロパノール ( $2.6 \times 10^{-3} \text{M/l}$ ) 25ml、酸化チタン光触媒 (P-25) 50mg を用いた時の反応経時変化を図 2 に示す。この際、2-プロパノールおよびアセトンは必ず分析するが、 $\text{CO}_2$  は必要に応じて適宜測定する。

・2-プロパノールの量、アセトンの量  
⇒サンプル液を FID (水素炎イオン化検出器) ガスクロで測定し、ピーク面積より算出。

・気相に含まれる  $\text{CO}_2$  の量  
⇒気相のガスを TCD (熱伝導度検出器) ガスクロで測定し、ピーク面積より算出。

図 2 のケースでは、反応の初期段階において転化率が 40%となるのに 1 時間要していることから、これより、およその光触媒活性は以下の手順で導出される。

光触媒 1g あたり、反応時間 1 時間あたりに分解された反応物の量は  
⇒ $2.6 \times 10^{-3} \times (25/1000) \times (40.0/100) \times (1000/50)$   
= $52 \times 10^{-5} \text{ M / (g-TiO}_2 \cdot \text{h)}$   
となる。

同様にして参照触媒である JRC-TiO-1~5 を用いた時の反応活性を図 3 に示す。

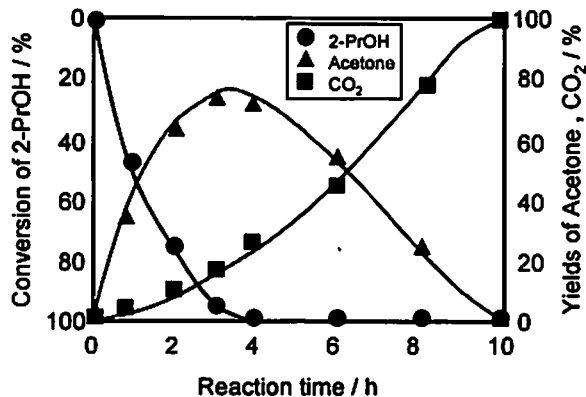


図 2. 液相酸化反応の経時変化

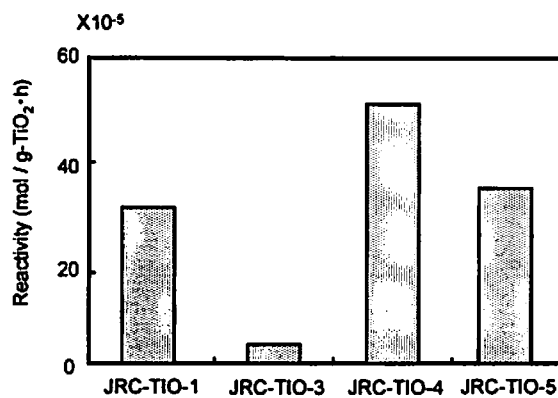


図 3. 参照触媒の反応活性