

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
氏名 Name	廣瀬 慶計

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

高い可視光活性を有する窒素含有チューブ状 TiO₂ の調製とその光触媒としての可能性

学位論文の要旨 Abstract of Thesis

酸化チタン(TiO₂)に紫外光を照射することにより水を分解し、水素と酸素を生成するという本多・藤嶋効果が 1972 年に報告されて以来、光触媒に関する研究は盛んに行われてきた。特に近年、大気や水質汚染などの環境問題や、それとも深く関わりのあるエネルギー問題などへの関心の高まりから、クリーンで再生可能なエネルギーとして太陽光が着目されており、光触媒は太陽光を利用して環境問題やエネルギー問題を解決できる可能性があるため、大きな注目を集めている。

光触媒の中でも、TiO₂ はその安定性やコストの面から注目され、光エネルギーの転換、大気中や水中の汚染物質の除去などに関して数多くの研究がなされてきた。しかし、通常の TiO₂ は、大きなバンドギャップをもっており、TiO₂ が光触媒として機能するためには紫外光の照射が不可欠である。しかし、太陽光や蛍光灯、白熱灯など、日常に用いられる光源には紫外光はほとんど含まれず、通常の TiO₂ を光触媒として用いた場合には、日常で用いられている光源では十分に機能しない。

このことから、可視領域の光を利用できる試料を調製できれば、有用な光触媒となると期待できるために TiO₂ に対して、金属を不純物としてドーピングすることや、炭素や窒素、フッ素、硫黄、などの非金属原子をドーピングすることにより、光の吸収領域を可視光にまで拡張するための研究がなされてきた。

また、光触媒反応が効率よく機能するためには様々な要因が挙げられるが、特異的な構造を有するとして、本研究において注目した物質が 1999 年に Kasuga らにより報告されたナノスケールのチューブ状酸化チタン(T-TiO₂)である。この T-TiO₂ は、シート状の TiO₂ が巻いたような層状の構造で、300~400 m²g⁻¹ と大きな比表面積をもつ点でも注目されている。

本論文では、特異的な構造を有する光触媒としてチューブ状構造の酸化チタンに着目し、窒素をドーピングすることで可視光応答性を発現させ、ドーピングされた窒素の状態を解明および光照射により活性化される活性種を解明し、光触媒反応のメカニズムを明らかにすることを目的として研究を行った。

その結果、T-TiO₂ は表面に強い酸性質を有し、それを利用することで窒素を含有する塩基性分子を強く吸着するため、通常の粒子状 TiO₂ と比較して、窒素のドーピングが効率よく行うことができた。また、T-TiO₂ に対して窒素を含有する塩基性分子を用いて可視光応答性を発現させるためには、酢酸水溶液による洗浄工程が不可欠で重要なプロセスであることが明らかとなった。さらに、NH₃ を吸着した T-TiO₂ においては、Ti に配位した NH₃ が昇温されることにより NH₂ へと変化し、T-TiO₂ 中に窒素が取り込まれドーピングされるメカニズムが示唆され、ドーピングされた窒素種は主として 401.4 eV のバンドと 399.6 eV のバンドをもつ窒素種であり、前者は表面付

近に存在する NH_4^+ 種, 後者はバルクに存在する N^- 種であると帰属ができた. さらに, ドープできる窒素の量は窒素を含有する塩基性分子の種類や濃度により変化させることができた. また, 調製した各サンプルの比表面積 $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上と TiO_2 試料としては大きく, 窒素をドープした際のチューブ状構造に与える影響はなかった. さらに, 可視光照射下での光触媒活性に関して, メチレンブルーの分解により評価を行ったところ, 可視光領域により多く吸収を持つサンプル, つまり, ドープされた窒素量が多いサンプルほどメチレンブルーの分解活性が向上することがわかった.

ドープする窒素量をさらに向上させるために, NH_3 水溶液を用いた水熱処理を行うことで, 窒素がドープされたチューブ状構造の TiO_2 が得られる調製プロセスの開発を試みた. 結果, NH_3 水溶液を用いて水熱処理を行うことにより得られるサンプルは, 従来の製法により得られるチューブ状 TiO_2 と同様に, 層状チタン酸塩の壁面からなるチューブ状構造を有し, わずかに Anatase 型構造が含まれていた. 加えて, 従来の製法よりもドープできる窒素量が向上し, 可視光領域に大きな吸収をもつことから, 窒素を効率よくドープできることが明らかとなった. また, このサンプルは O_2 存在下において可視光を照射することにより, 反応性の高い O_2^- 種を多量に作り出すことができ, さらに N_2 でさえも可視光照射により, 活性種を形成するということが明らかとなった.

加えて, 有機物として酢酸を用いた可視光下における分解反応により評価を行った結果, 新規プロセスで調製し, 酢酸水溶液による洗浄工程を経たサンプルの光触媒活性が最も高く, 従来の調製方法で窒素をドープした T- TiO_2 の2倍程度の光触媒活性をもっていた. このサンプルは種々の測定結果からドープされた窒素中において N^- 種がその割合を多く占め, O_2^- 種を多く生成することができるということが明らかとなった. さらにこのサンプルは暗室下においても N^- 種が安定に存在するということから, チューブ状構造中にわずかに Anatase 構造が混合している状態が効率的に電荷を分離し, 生成された電子と正孔の再結合が抑制されているということが示唆された. これらから, その反応プロセスは N^- 種が起点となり可視光照射により N^\bullet 種となることで O_2^- 種が生成されることで有機物と反応するというメカニズムであると示した.

本研究では, チューブ状構造の TiO_2 に対して, より多くの窒素をドープするために, そのドープのメカニズムやドープされた窒素の状態に関して種々の測定を行うことにより, 新規に NH_3 水溶液を水熱処理に用いて調製を行ったサンプルに対して, 酢酸水溶液による洗浄プロセスを行うことで, 可視光下における光触媒反応に対して有効な特定の窒素種を優先的にドープできることを明らかにした.

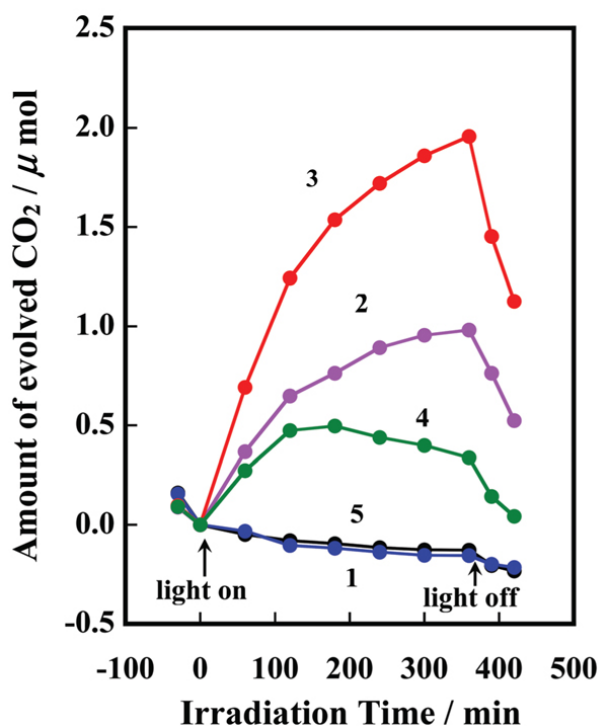


図 可視光照射下における各サンプルの酢酸の分解による CO_2 発生量の測定結果.

- (1) T- TiO_2 , (2) 窒素ドープ T- TiO_2 (従来製法),
- (3) 窒素ドープ T- TiO_2 (新製法, 酢酸水溶液洗浄),
- (4) 窒素ドープ T- TiO_2 (新製法, 蒸留水洗浄),
- (5) P-25.