

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760487

研究課題名(和文) 熱還元操作の最適化による可視光応答型光触媒の高活性化

研究課題名(英文) High activation of visible-light-activated photocatalysts by optimization of heat reduction operation

研究代表者

中里 勉 (NAKAZATO TSUTOMU)

鹿児島大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：30323330

研究成果の概要(和文)：ドーパ源(NやF)を含む二酸化チタン光触媒前駆体ゾルを電気炉ならびに流動層で熱還元処理した場合の光触媒可視光応答性について明らかにした。作製した光触媒のキャラクタリゼーションを行い、可視光照射下のメチレンブルー脱色性能やアセトアルデヒド分解性能を調べた。773 Kの熱還元処理で得られたN-F共ドーパ酸化チタンは電気炉よりも流動層の方が約3倍大きい比表面積(100 m²以上)となり、光触媒活性が最も高かった。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic activity under visible light irradiation was examined for anatase-type N-F-codoped titanium oxide photocatalysts with oxygen vacancy, which were produced either by drip thermal treatment in a fluidized bed (DTFB) or by thermal treatment in an electric furnace under reducing atmospheres. Photocatalytic activity was evaluated by methylene blue decoloration tests or gaseous acetaldehyde degradation tests. Characterization of the prepared photocatalyst samples revealed that the N-F-codoped photocatalyst prepared at 773 K by DTFB exhibited the highest BET surface area of more than 100 m²/g, which was about three times larger than that by an electric furnace, and its photocatalytic activity was higher than any other photocatalysts prepared in this study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度			
2007年度			
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：反応・分離工学、材料加工・処理、光触媒、格子欠陥、環境材料

1. 研究開始当初の背景

アナターゼ型 TiO₂ 光触媒は太陽光エネルギーを利用できる環境浄化材料として重要性が増している。しかし太陽光の数%程度の紫外光でしか光触媒活性を示さないため、可

視光での高活性化が望まれている。可視光活性の付与には(1)酸素欠陥形成(*J. Mater. Sci.*, **36**, 4201, 2001)、(2)異種元素(特にN元素)ドーパ(*Science*, **293**, 269, 2001)、が有効とされている。一方、(3)結晶形の

制御、も高活性化にあたって重要となる事が最近分かってきた。異種の結晶形(ルチル型)を混在させた場合の光励起電子の新しい移動メカニズムが提唱され(*J. Phys. Chem. B*, **107**, 4545, 2003)、両結晶形の混在による相乗効果により活性が促進される反応系が見つかっている(*Applied Catalysis A*, **244**, 383, 2003)。

上記(1)～(3)はいずれも熱処理によって実現できる操作であり、同時に実現できればさらなる相乗効果が期待される。しかし、(1)～(3)の熱処理はそれぞれの最適条件が異なるため、同時に実現するための効果的な試みはなされていない。またTiO₂粉末は通常一次粒子径が数 nm からサブミクロンの超微粒子であり、付着・凝集性が非常に強いいため粉体処理操作においては数百 μm 程度の凝集状態での処理を余儀なくされる。このような凝集体の固定層による熱処理ではほとんどの場合伝熱律速となり、粒子内部の熱処理が不完全な熱処理むらが生じるので必要以上の高温あるいは長時間の熱処理を施している。もし凝集体の形成をなるべく抑え、かつ熱伝導性のよい反応器を用いる事ができれば、従来よりも低温で短時間の熱処理が実現され、原料の種類、雰囲気ガス、反応温度、原料の平均滞留時間などを適当に選択することにより(1)～(3)を同時に実現できる操作条件が得られると考えられる。

申請者はこれまでに付着・凝集性の強い粒子径が数 μm 程度の微粒子を流動化の容易な粒子径が数百 μm 程度の媒体粒子の表面に付着させながら分散流動化する「粉粒流動層」の基礎ならびに応用研究を一貫して行ってきた。微粒子のメリットである反応完結時間の短さ、また流動層のメリットである金属並みに高い伝熱特性を生かし、従来よりも低温での熱分解操作を行い炭酸カルシウムからメソ孔(2-50 nm)を多く含む高比表面積の多孔性酸化カルシウム微粒子を得ている(*J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 443, 2007)。この知見は他の材料開発にも応用できると考え、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

TiO₂の可視光応答性の付与を従来の電気炉による熱処理にて行う場合、伝熱が悪いため上記(1)～(3)の同時実現は困難であると考えられる。そこで、本研究では、このような超微粒子の熱処理を粉体のまま行うのではなく、ゾルのように液体中に分散した試料とし、これらを媒体粒子が激しく流動化している金属並みに高い熱伝導性をもつ流動層内へ滴下供給して熱処理を行えば、大きな凝集体を形成させずに一定の温度で熱処理を行う事が可能であると考えられる(以降、「流動層滴下熱処理」と呼ぶ)。溶媒の迅速

な蒸発、媒体粒子への付着と剥離の繰り返しによる超微粒子の熱還元処理、媒体粒子の衝突・摩擦による生成物凝集体の解砕、ガスフローによる生成物超微粒子の排出という一連の操作を1つの装置で同時に実現できるので、従来よりも工程を簡略化したプロセスとなりうる。

そこで本研究では、ドープ源(NやF)を含むTiO₂前駆体ゾルを原料とし、通常の電気炉および流動層により熱還元処理を行い、酸素欠陥をもつN-F共ドープ酸化チタン光触媒を合成した場合の可視光照射下における光触媒活性を調べることにより、どのような処理条件で可視光応答性をより高めることができるかについて実験的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は①電気炉熱還元処理により上記(1)～(3)を実現する可視光活性化処理条件の探索、②流動層滴下熱処理により上記(1)～(2)を実現する可視光活性化処理条件の探索、により遂行した。

(1) 電気炉熱還元処理による可視光活性化処理

フッ化アンモニウム水溶液、100 ml を攪拌しながら0.125 mol のチタンテトライソプロポキシドを常温で一滴ずつ加え、24 h 攪拌しN-F共ドープ型の前駆体ゾル(F/Ti = N/Ti = 50 at%)を調製した。これらを100°C、12 h 乾燥して得られた試料をすりつぶし、150 μm 以下に篩い分けして燃焼ボートに入れ、電気炉内で100%H₂雰囲気下623-1123 K、2hの熱還元処理を行った。また比較のためにアンモニア水を用いたNドープ型(N/Ti = 50 at%)、蒸留水を用いた無ドープ型の前駆体ゾルも調製し、同様の手順で光触媒試料を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションの後、可視光照射下でのメチレンブルー脱色試験を行った。

また図1に示す加水分解条件の異なる前駆体ゾル原料を調製し、20%H₂/N₂雰囲気下773-973 K、2 h の熱還元処理を行い、光触媒試料を得た。ここで各試料の表記法として、例えばA773は条件Aの前駆体ゾルを773 Kの電気炉熱還元処理で得た試料を指す。各試料のキャラクタリゼーションの後、蛍光灯(FL8D, NEC)による可視光照射下(3020 Lx)でのアセトアルデヒド分解試験を行い、光触媒活性を比較した。

(2) 流動層滴下熱処理による可視光活性化処理

原料にはTiO₂固体換算で20 g/L-waterとなるよう(1)で調製したN-F共ドープ型前駆体ゾル(F/Ti = N/Ti = 50 at%)を蒸留水

で希釈したものを使用した。そして媒体粒子として粒子径 0.3 mm のアルミナボールを用い、表 1 に示す操作条件で光触媒試料を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションの後、可視光照射下でのガスバッグ B 法によるアセトアルデヒド分解試験を行い、光触媒性能を比較した。

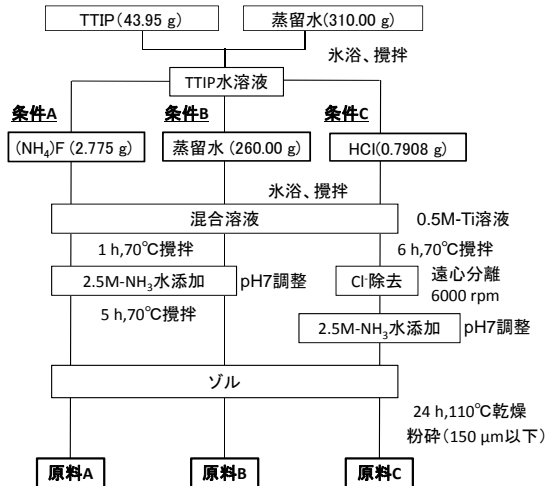


図 1 加水分解条件の異なる前駆体ゾル調製スキーム

表 1 流動層滴下熱処理の操作条件

操作因子	範囲
空塔基準ガス速度, U_0 [m/s]	0.3-1.0
前駆体ゾル濃度, C [g/L]	10-30
前駆体ゾル供給速度, F [ml/h]	30
流動層内温度, T [K]	623-973
媒体粒子静止層高, L [m]	0.05
流動化ガス H_2 濃度, y_{H_2} [-]	0.20

4. 研究成果

(1) 電気炉熱還元処理による可視光活性化処理

図 2 に N-F 共ドーブ型の前駆体ゾルを 623-1123 K の各温度で電気炉 (EF) による熱還元処理で得られた光触媒の各試料の紫外-可視分光光度計 (V-550, 日本分光) を用いた拡散反射スペクトルを示す。試料の色は温度の低い順に白 (623 K)、淡黄色 (673 K)、黄色 (773 K)、黄緑色 (873 K)、灰色 (1123 K) となり、黄色のときに 380 nm 以上の可視光の吸光度が最大となった。一方、無ドーブ型の前駆体ゾルを用いて同様の試験を行ったところ、773 K から試料が灰色に変化し、高温ほど色濃くなった。これは、773 K 以上で酸素引き抜きによる酸素欠陥が形成され低次化が進んだことを示唆している。

得られた試料の XPS 分析による表面元素濃度の値と試料の着色の様子から、酸素欠陥形成、N ドープ、F のドーブに及ぼす熱還元温度の影響を定性的にまとめた。結果を表 2 に示す。773-873 K の温度範囲、好ましくは 773

K において、全てを同時に実現できることが分かった。

表 2 の N-F 共ドーブ型の 773 K、873 K の試料、ならびに無ドーブ型の 873 K の試料の光触媒活性を比較するため、試料をスライドガラスに固定化し、光触媒評価チェッカー (PCC-2, アルバック理工) によるメチレンブルー脱色試験を行った。結果を図 3 に示す。3 者の中で N-F 共ドーブ型の 773 K の試料が最も高い脱色性能を示した。

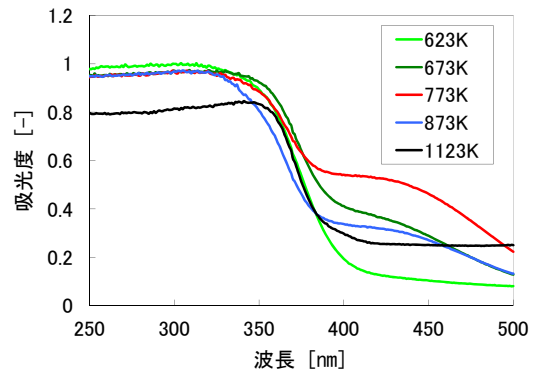


図 2 電気炉熱還元温度の違いによる N-F 共ドーブ酸化チタンの紫外-可視光領域の拡散反射スペクトル

表 2 酸素欠陥形成、F ドープ、N ドープに及ぼす電気炉熱還元温度の影響

温度 [°C]	62	67	77	87	112
酸素欠陥形成	×	×	○	○	○
F ドープ	○	○	○	○	×
N ドープ	○	○	○	△	×

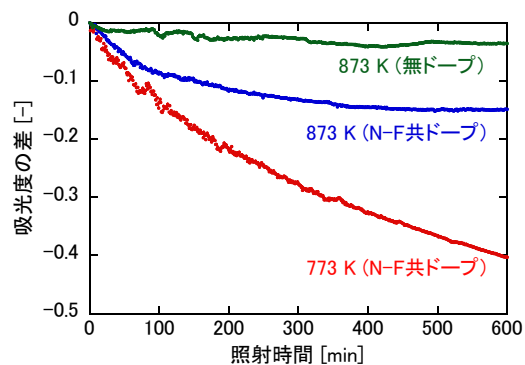


図 3 電気炉熱処理品のメチレンブルー脱色試験結果

図 1 の各種前駆体ゾルの熱還元処理により得られた光触媒試料の XRD 分析では、B973 および C973 のみアナターゼ・ルチルの混相が確認された。ルチル含有量は B973 が 42%、C973 が 84%であった。一方、XPS 分析による表面元素濃度比 N/Ti の値はそれぞれ 0.067、0.105

であり、C973の方が高かった。

Scherrerの式より求めたアナターゼ結晶子径と可視光照射下6時間後のアセトアルデヒド分解率との関係を図4に示す。低温ほど結晶子径は小さくなり、分解率は向上した。また光触媒活性は低いものの、B973とC973の比較ではC973の方が高い分解率を示した。この原因がアナターゼ・ルチル混相による相乗効果なのかははっきりしないが、後者の試料はNドープ量が多いことからアニオンドープ効果も関係している可能性がある。

一方、Fを含有する原料A由来の試料は原料B、Cの場合と異なり973Kまでアナターゼ相を維持していた。しかし光触媒活性は低かった。そこで773 Kにおいて熱還元処理時間を2時間から0.5時間まで変化させ、比表面積を33から42 m²/gまで増加させたが、光触媒活性は逆に低くなってしまい比表面積依存性は確認できなかった。他の要因が関係していると考えられるため、この原因については現在検討中である。

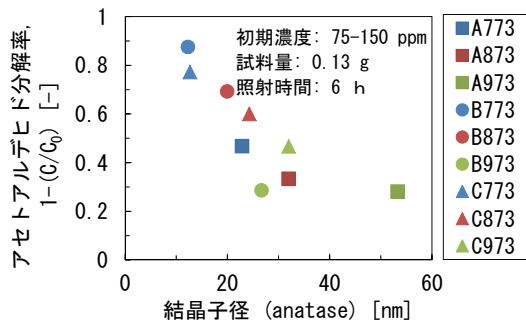


図4 各試料の6 h後のアセトアルデヒド分解率とアナターゼ結晶子径との関係

(2) 流動層滴下熱還元処理による可視光活性化処理

表3に還元雰囲気下での各温度の流動層滴下熱処理(DTFB)で得られたN-F共ドープ酸化チタン光触媒試料のBET比表面積および結晶子径を示す。また773 K、2 hの電気炉熱処理試料、市販の光触媒試料(無ドープ型)についても比較のために示す。BET比表面積は773 Kまでは温度が高いほど増加し、773 Kで最大の103.2 m²/gとなり、さらに高温では逆に減少した。また結晶子径は773 K以上で急激に増加した。よって高温側での比表面積の減少はシンタリングによるものと考えられる。また773 Kで比較した場合、電気炉熱処理に比べて流動層滴下熱処理の方がBET比表面積で3倍大きな粒子となることが分かった。

熱還元処理操作の違いによるBET比表面積の違いについて考察するため、773 Kで得られた試料のSEM観察を行った(図5)。流動層滴下熱処理の試料は電気炉熱処理に比べ粒子表面が起伏に富む構造となることが確認された。

表3に示した試料の可視光照射下におけるアセトアルデヒド分解試験結果を図6に示す。本研究で得られたN-F共ドープ酸化チタンの方が無ドープ型の市販試料よりアセトアルデヒドをよく分解していることが分かる。これはNとFの共ドープによる可視光応答性の付与の効果と言える。さらに773 Kの流動層滴下熱処理で得られた試料がアセトアルデヒドを最もよく分解することがわかった。これはBET比表面積が他の試料と比較して十分に大きく、最適な熱処理操作条件で得られたためと考えられる。

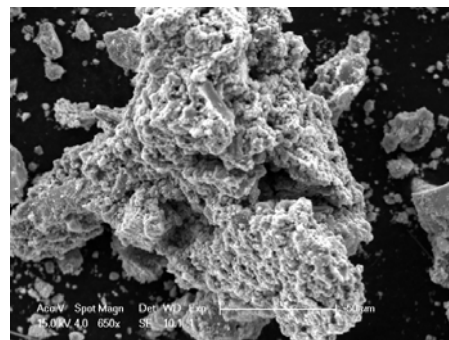
しかし673 Kと923 Kの試料を比較すると、BET比表面積の差はほとんどない。673 Kで光触媒活性が高いのは、結晶子径が小さい上にN、Fのドープ量が高いことが起因していると考えられる。

表3 熱処理法の違いによる酸化チタン光触媒の特性

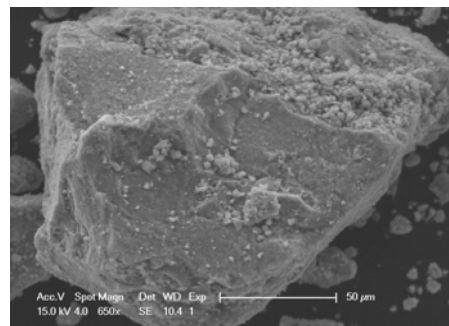
反応器または試料	温度 [K]	BET比表面積 [m ² /g]	結晶子径 [nm]
DTFB*	623	73.7	7.3
DTFB*	673	89.2	7.7
DTFB*	773	103.2	7.9
DTFB*	923	89.6	9.7
DTFB*	973	51.1	16
EF**	773	34.2	19
Anatase (Wako)		10.9	42
ST-01 (Ishihara)		300	-

* $U = 0.50$ m/s, $C = 20$ g/L-water

** 100%H₂雰囲気下、2 h熱処理



(a)



(b)

図 5 異なる熱還元処理操作(773 K)で得られた N-F 共ドーブ酸化チタン光触媒粒子の SEM 写真: (a) 流動層滴下熱処理、(b) 電気炉熱処理

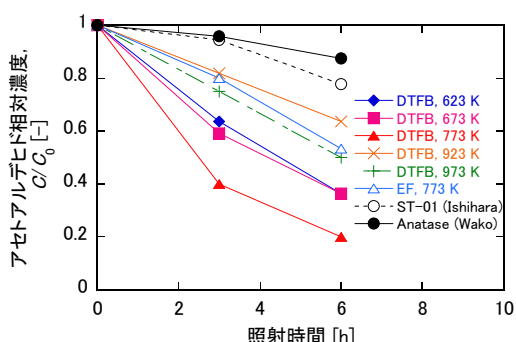


図 6 異なる熱還元処理操作で得られた光触媒試料の可視光照射下でのアセトアルデヒド分解試験結果

表 4 N-F 共ドーブ酸化チタン光触媒の特性に及ぼす流動化条件の影響 (773 K)

C [g/L-wat er]	U [m/ s]	BET 比表 面積 [m ² /g]	分解率 (6 h) [-]*
10	0.5	45.0	0.48
20	0.3	56.4	0.45
20	0.5	103.2	0.80
20	1.0	57.0	0.58
30	0.5	70.8	0.59

* アセトアルデヒド初期濃度 100-120 ppm

また同一温度でも流動化条件が異なれば得られる光触媒試料の特性も変化する。表 4 に他の条件を一定にし前駆体ゾル濃度と空塔基準ガス速度を変化させた場合の光触媒試料の BET 比表面積とのアセトアルデヒド分解試験開始 6 h 後の分解率を示す。光触媒活性は流動層内温度だけではなく、前駆体ゾル濃度や空塔基準ガス速度にも大きく影響し、その値が高すぎても低すぎても逆効果となることが分かった。よって、N-F 共ドーブ酸化チタン光触媒を流動層滴下熱処理で得る場合には最適条件が存在することを明らかにした。

現在、これらの成果を総括した論文を執筆中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 還元雰囲気下での流動層滴下熱処理による酸化チ

タン光触媒の可視光活性化, 第 16 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム講演論文集, pp. 95-98 (2010). 査読なし

[学会発表] (計 7 件)

- ① 中里勉, 下堀隆佑, 甲斐敬美: 流動化条件が及ぼす酸化チタン光触媒可視光活性化処理への影響, 化学工学会第 76 年会, K123, 東京 (2011. 3. 22)
- ② 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 還元雰囲気下での流動層滴下熱処理による酸化チタン光触媒の可視光活性化, 第 16 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, 新潟 (2010. 12. 7)
- ③ 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 流動層滴下熱処理による酸化チタン光触媒への可視光活性の付与, 化学工学会第 42 回秋季大会, T215, 京都 (2010. 9. 7)
- ④ 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 可視光応答性を付与する酸化チタン光触媒の処理方法について, 第 47 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, pp. 265, 福岡 (2010. 7. 10)
- ⑤ R. Shimobori, T. Nakazato and T. Kai: Visible light activation of titanium oxide photocatalyst doped with two anion species via heat reduction, PF-26, The 22nd International Symposium on Chemical Engineering, Daejeon, Korea (2009. 12. 5)
- ⑥ 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 熱還元アニオンドーブ操作が及ぼす酸化チタン光触媒の可視光活性への影響, 化学工学会第 41 回秋季大会, 0115, 広島 (2009. 9. 16)
- ⑦ 下堀隆佑, 中里勉, 甲斐敬美: 簡易な熱還元操作による酸化チタン光触媒の可視光活性化, 第 20 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, No. 55, 熊本 (2009. 7. 24)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中里 勉 (NAKAZATO TSUTOMU)

鹿児島大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号: 30323330