

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360448

研究課題名（和文）メカノケミカル法を利用したZnOを基盤とした可視光応答型抗菌触媒の製造

研究課題名（英文）Production of visible-light active catalyst of ZnO by a mechanochemical method

研究代表者

張 其武 (QIWU ZHANG)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30292270

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、酸化亜鉛に窒素、硫黄ならびに炭素を粉碎法によりドーピングし、可視光応答抗菌機能の向上を目指すことにある。

初年度目では、窒素と炭素のドーピング、二年度目では、硫黄(S)のドーピングを行った。

三年度目では、ドーピングして合成したZnO試料と酸化チタンをはじめ、他の酸化物との複合化を行った。

研究成果の概要（英文）：

This research aims to produce a visible-light active ZnO catalyst and improve the activity based on mechanochemical dopings. Nitrogen and carbon dopings in the first year and sulfur doping in the second year were performed respectively. And in the third year, composites of the doped ZnO and other oxides were prepared.

The nitrogen doping was clearly observed with several analytical methods and antibacterial effect was also obtained. As to the composition, composite with TiO₂ was found to demonstrate activity under visible-light irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：メカノケミカル、光触媒、ドーピング

1. 研究開始当初の背景

光のエネルギーを利用して化学反応を引

き起こすことのできる素材は「光触媒」と呼ばれ、その代表的な物質として酸化チタンが

挙げられる。TiO₂の酸素サイトをN、Sで置換すると黄色を呈するTiO₂が得られ、そのバンドギャップが元のTiO₂のそれと比較して小さくなり可視光照射により光触媒活性を示すことが期待できる。さまざまなドーピング法が提案されるが、代表者はメカノケミカル法によるTiO₂へのNあるいはSドーピングを提案するものであり、粉碎と低温加熱によって製造できることを見出して以来、ZnOなどを対象にした素材にも対象を広げられるようになってきた。

2. 研究の目的

光触媒では、粒子表面層での電子の授受を効率よく行わせるための表面設計が重要である。ZnOを対象にして、SあるいはNをメカノケミカル法と低温加熱法を組み合わせでドーピングし、固体表面での元素の表面設計を達成するものであり、低温加熱法を組み合わせた光触媒開発とその性能向上を目指す研究による非金属元素ドーピング量制御とその機構解明が重要な役割を持つ。本研究では、メカノケミカル法という簡便な手法と低温加熱によりZnOへの非金属元素のドーピングを達成し、その反応機構を解明し、より優れた可視光応答型ZnO系触媒を合成し、環境保全に役立つ研究であり、本研究の新規性・発展性は、ドーピングする元素を選択することにより、新規な触媒機能の発現が期待できる点である。

3. 研究の方法

本実験で使用した酸化亜鉛(ZnO)、尿素、硫黄、エタノールなどの薬品は和光製試薬である。SをTiO₂試薬粉末に対して0.5%、1%、5%、10%添加し、また尿素をZnO試薬粉末に対して1%、2%、5%、10%添加し、小型遊星ミル(Fritsch, P-7)、により所定時間混合粉碎した。その後、粉碎試料はTiO₂を用

いた場合はAr雰囲気下で、ZnOの場合は空气中で、それぞれ400℃で1時間加熱し、ドーピング試料とした。

調製試料の特性評価は、XRD、XPS、FTIR、ラマン分析により行った。その触媒性能は異なる波長域の光照射下で、NO_xガスを連続的に流通させ、その分解の程度を定量分析して評価した。

4. 研究成果

提案した粉碎処理と低温加熱の組み合わせにより酸化亜鉛に窒素、硫黄と炭素をいずれも簡単にドーピングできたことがわかる。粉碎処理時間が長いほど、またドーピング用の添加物の添加量が多いほど、ドーピング効果が大きいこともわかる。加熱処理については、加熱雰囲気は、ドーピングする元素により調整する必要がある。窒素ドーピングは空气中の加熱が可能であるが、硫黄と炭素のドーピングでは、非酸素雰囲気の保護が必要である。

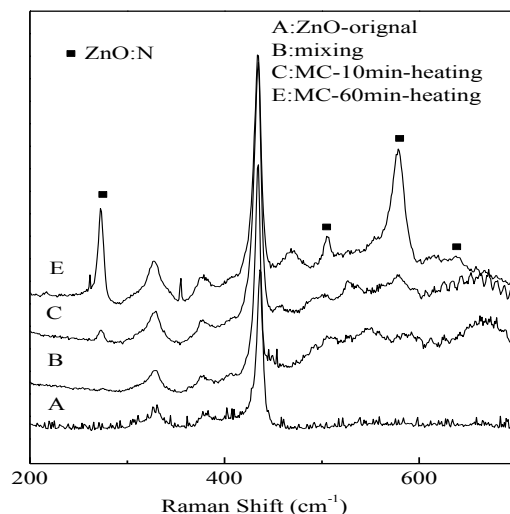


図1 ZnO窒素ドーピング試料のラマンスペクトル

評価方法としてXRD分析によりZnOのピークが若干シフトするなどのメカノケミカル効果が観察される。ラマン分光は、ドーピン

グ状態の確認に特に有効である。

図1には、5%尿素添加 ZnO (ZnO-5 と略記) の MC 処理試料のラマンスペクトルを示す。Kaschner の LMV 理論によると、 273cm^{-1} 、 580cm^{-1} のピーク強度は N ドーピングした ZnO の N 濃度に関連性があるといわれるが、図1により手動で15分間混合した産物では、N 関連ピークが全く観察できないことから、手動混合では ZnO に N はドーピングされないものと考えられる。これに対して、10分間 MC 処理した試料では、N に関連する 273cm^{-1} 、 580cm^{-1} のピークが現れ、60分間 MC 処理ではこれらピーク強度がさらに高くなり、N ドーピングが達成されていることがわかる。そのドーピングした触媒は、殺菌効果が確認された。

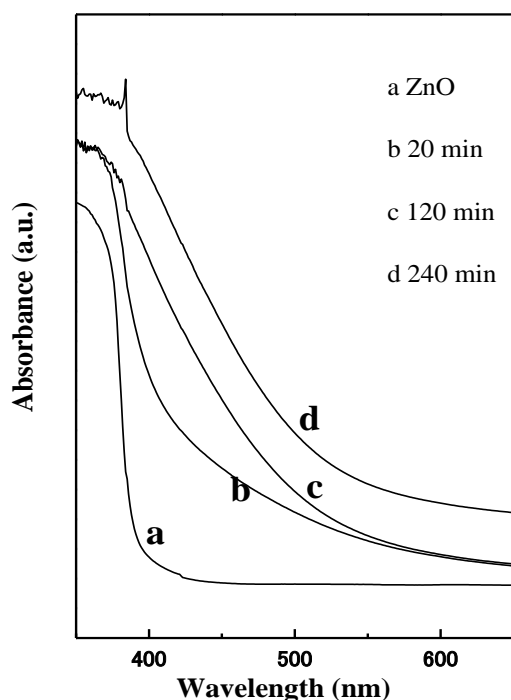


図2 硫黄ドーピングした ZnO 試料の吸光スペクトル

一方、硫黄ドーピングに、硫化水素など毒性をもつ薬品の使用ではなく、安定な元素硫黄の使用で、粉碎処理の効果により硫黄ドーピングが可能になることがわかる。図2には、

処理時間により硫黄ドーピングした ZnO の吸光スペクトルの変化を示している。処理時間の延長に伴い、吸光スペクトルの可視光領域へのシフトが明確になり、ドーピングによるバンドギャップの変化によるものと考えられる。ここでは示していないが、XRD 分析により硫黄と亜鉛との結合も観察された。

同じく炭素のドーピングにも、似た効果が確認された。さらに、ドーピングした ZnO と幾つかの酸化物との混合処理で、シナジー効果も観察された。特に、酸化チタンと混合した場合には、 NO_x の分解率は単独試料より高い結果がえられ、ドーピングした試料だけではなく、一部違う組成のものとの混合物の使用により高い触媒性能とコストの低減にもつながる。

安定な酸化物への非金属元素のドーピングは難しい課題であるが、粉碎処理により、まず目標の非金属元素が酸化物中のメタルとの繋がりを強化し、粉碎産物を低温加熱でその化学結合をさせ、高温加熱によりそれらの元素の分解と離脱を避けて、簡単なドーピングができるというメリットを確認できた。

今後は詳しい性能評価とドーピングした元素の存在状態や酸化物のバンドギャップとの関連性を調べ、実用化プロセスへとっていきたい。

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)

[学会発表] (計3件)

1. 張 其武、齋藤文良、化学工学会第 77 年会、酸化物へのメカノケミカルドーピングと可視光応答光触媒の特性、2012年3月16日、工学院大学 東京

2. Qiwu Zhang, Fumio Saito, VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, An investigation on

mechanochemical activation of Solids and its application to material processing, 2011. 8. 31-2011. 9-3 、 Montenegro, Herceg Novi

3. 張 其武、齋藤文良、粉体工学会第 47 回夏期シンポジウム、メカノケミカル法による酸化物粉体への非金属元素ドーピングと可視光応答光触媒の特性、2011 年 8 月 8 日、姫路

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 其武 (QIWU ZHANG)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：30292270

(2) 研究分担者

齋藤 文良 (SAITO FUMIO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：10007198

加納 純也 (KANO JUNYA)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：40271978