研 究

金属熱還元法を用いた窒素ドーブ型酸化チタンの調製とその光物性

大久保貴広^{☆1}, 秋田 隆仁^{☆2}, 柴田 裕史^{☆2}, 丹羽 進^{☆2}, 西山 勝廣^{☆1,3},
酒井 秀樹^{☆1,2}, 阿部 正彦^{☆1,2}

^{☆1}東京理科大学界面科学研究所, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

^{☆2}東京理科大学大学院理工学研究科, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

^{☆3}諏訪東京理科大学システム工学部, 〒391-0292 茅野市豊平 5000-1.

The Preparation of N-doped Titanium Dioxide by Metallothermal Reduction Method and Their Photocatalytic Activity

Takahiro Ohkubo^{☆1}, Takahito Akita^{☆2}, Hirobumi Shibata^{☆2}, Susumu Niwa^{☆2}, Katsuhiko Nishiyama^{☆1,3},
Hideki Sakai^{☆1,2} and Masahiko Abe^{☆1,2}

^{☆1}Institute of Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510.

^{☆2}Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510.

^{☆3}Faculty of Systems Engineering, Tokyo University of Science, Suwa, 5000-1 Toyohira, Chino 391-0292.

Received March 7, 2005

SYNOPSIS

N-doped titanium dioxide (TiO₂) particles were prepared by metallothermal reduction (MTR) method and their photocatalytic activities under UV and visible light irradiation were investigated. The mixture composed of anatase-type TiO₂, Mg and NaN₃ was calcined at 600 °C in nitrogen atmosphere for 1 hour. Although two types of TiO₂ particles, with low and high crystallinity, were used as starting materials, both obtained particles kept anatase-type crystalline and XPS spectra of them had peaks assigned to Ti-N bond. The absorption onset of the particles prepared from TiO₂ with low crystallinity shifted significantly from UV region to visible one. This N-doped TiO₂ particles had photocatalytic activity against oxidative degradation of gaseous 2-propanol even under visible light (>440 nm) irradiation.

KEY WORDS

N-doped titanium dioxide, metallothermal reduction, photocatalytic activity

1 緒 言

TiO₂は、環境汚染物質を光により分解することができる光触媒材料¹⁻⁵⁾として近年注目を浴びている。しかし、光触媒活性が発現するためには、波長400 nm以下の紫外光による励起が不可欠である。太陽光中に含まれる紫外光は約5%程度であり、室内灯には紫外光はほとんど含まれていないことから、可視光の照射下においてさえ光触媒活性が発現するような光触媒の開発が望まれている。

これまで、可視光応答型TiO₂光触媒⁶⁻⁹⁾について数多くの報告がなされている。中でも近年注目を浴びているのがTiO₂の結晶中に窒素をドーブする方法¹⁰⁻¹²⁾である。これは、TiO₂に窒素をドーブすることで価電子帯の上部に新たな準位を形成させ、紫外光よりも弱いエネルギーの光で電子を励起することができるようにしたものである。可視光応答窒素ドーブ型TiO₂の特徴は、伝導帯の準位を下げずに可視光化により励起できる点にある。酸素欠陥型TiO₂⁹⁾や金属ドーブTiO₂¹³⁻¹⁶⁾

などの他の可視光応答型光触媒では、伝導帯の下側に新たな準位を形成し、水の還元準位より低い位置にきてしまうため、TiO₂の還元効率が低下し光触媒活性が低くなるという問題がある。一方、窒素ドーブ型TiO₂では価電子帯の上側に新たな準位が形成されるため、還元反応の効率を低下させることなく可視光応答化が可能となる。

窒素ドーブ型TiO₂の調製方法としては、これまでに、NH₃雰囲気での焼成^{10,17)}、NH₃を用いた湿式法^{11,18)}による調製などが報告されているが本研究では、新たに金属熱還元(metallothermal reduction: MTR)法¹⁹⁻²¹⁾の適用を試みた。MTR法は、還元剤として金属Mgを用いて金属酸化物の還元を行う方法であり、我々はこの方法を用いて、これまで主にチタンの金属ホウ化物の調製を、酸化物を原料として行ってきた。本方法は、実験操作、実験装置が簡便であり、試料の大量生産も望めるという特徴を有している。そこで本研究では、金属還元法を利用したTiO₂の還元を含窒素化合物の存在

下で行うことにより窒素ドーピング型TiO₂の調製を行い, 得られた試料の紫外光・可視光照射下での光触媒活性能について検討することを目的とした。

2 実験

2.1 金属還元法による窒素ドーピング型TiO₂の調製

酸化チタンの原料には, 結晶性の異なるアナターゼ型TiO₂ (石原産業製(ST-01) 及び添川理化学社製; 1次粒径はそれぞれ7nm, 0.3~0.5µm)を用いた。還元剤にはMg(添川理化学社製)を, 窒素源にはNaN₃(和光純薬工業)を使用した。

これらの3成分をモル比でTiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5, 25:1:0(NaN₃なし), 25:0:5(Mgなし)となるよう混合した。混合はタングステンカーバイト製の遊星型ボールミルを使用して行い, 湿式, 回転数180rpmで2時間行った。得られた混合粉を管状の焼成炉を用いて600°Cで1時間, 窒素雰囲気にて焼成を行い還元反応を進行させた。焼成後の試料を水で十分洗浄し, さらに1N塩酸で1時間煮沸することにより精製を行った。

2.2 窒素ドーピング型TiO₂の物性評価

得られた試料の結晶構造を, X線回折測定(XRD 理学電気(株)製RINT2100)により評価した。試料の紫外・可視吸収スペクトルは, 紫外・可視分光光度計(日立計測器(株)U-3310)を用いて拡散反射法により測定した。TiO₂中への窒素のドーピングの確認は, X線光電子分光装置(アルバック・ファイ(株)製ESCA 5600)を用いて, N 1s軌道の結合エネルギーを測定することにより行った。

窒素ドーピング型TiO₂の紫外光および可視光(>440nm)照射下での光触媒活性能は, 2-プロパノールの気相中での酸化反応により評価した。光源として200W水銀-キセノンランプを使用した。紫外光照射条件は, 光強度0.5mW/cm²とした。また, 可視光照射時には, UVカットフィルターを用いて波長440nm以下の光を除き, 光強度は5.0mW/cm²で照射を行った。試料を内径7.7cmのシャーレに均一に分散させ, 300mlの石英セルに入れた。反応基質である2-プロパノールの初期濃度を530ppmとし, 石英セルに注入した。2-プロパノールの濃度が一定になったことを確認後, 光照射を行い, 反応物である2-プロパノールと生成物であるアセトンの濃度をガスクロマトグラフィー(株式会社島津製作所, GC-8A)により測定した。

3 結果および考察

まずはじめに, TiO₂, Mg, NaN₃の混合粉を種々の温度で焼成したところ, 600°Cより高温で焼成すると還元が進みすぎてアナターゼ型の結晶構造が崩壊し, 部分的に窒化チタンを生じてしまうことが分かった。そこで以後の実験では焼成条件を600°C, 1時間とした。この条件で焼成処理を行った試料は, TiO₂(結晶性の低いST-01), Mg, NaN₃の混合比の違いにより様々な色に変化していた。TiO₂:Mg:NaN₃が25:1:5の試料では黄緑色, Mgを含まない混合比25:0:5では黄色, NaN₃を含まない混合比25:1:0では淡黄色に変化した。NaN₃

を添加せずに調製を行った粒子の色調の変化は, 原料であるST-01のみを同温度で焼成した際にも観察されたことから, ST-01中に含まれる不純物が関係していると考えられる。また, 比較として結晶性の高いTiO₂粒子(添川理化学製)を用いて混合比TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5で調製を行った試料では, 灰色に変化していた。

これらの試料と, 原料であるST-01粒子の拡散反射紫外・可視吸収スペクトルをFig.1に示す。混合比TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5の試料(Fig.1-(b))と25:0:5(Fig.1-(c))の試料では, 400nm付近の吸収が可視光領域である500nm付近まで大幅にシフトしていることが分かった。しかし, 25:1:0の試料(Fig.1-(d))では, TiO₂のバンドギャップに相当する400nm付近の吸収端に変化が見られなかった。結晶性が高いTiO₂を用いて調製した試料(Fig.1-(e))は, 可視光領域全般に渡って大きな吸収が見られたが, (d)の試料と同様に400nm付近の吸収端に変化が見られなかったことから, 還元処理によりアナターゼ構造が壊れて異なる形状, 組成を有するTiO₂が形成しているものと考えられる。

次に, 試料中に含まれる窒素の状態および量をXPSにより解析した(Fig.2)。すべての試料で400eV付近にピークが観測された。これらのピークは試料表面に吸着している窒素原子に起因するピーク⁷⁾であり, アナターゼ骨格中に導入された窒素原子とは異なるものである。また, 混合比TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5の試料では, 原料の結晶性によらず窒素とチタンの結合に帰属される396eVのピーク²²⁾を確認し, TiO₂の結晶中に窒素がドーピングされていることが分かった。また, ピーク強

Fig.1 Diffuse reflectance UV-vis. spectra of (a) ST-01 TiO₂ particles, (b) particles prepared by composition of TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5, (c) 25:0:5, (d) 25:1:0, (e) TiO₂ (high crystallinity):Mg:NaN₃=25:1:5, after calcination in N₂ atmosphere at 600°C for 1 h.

Fig.2 XPS spectra of (a) particles prepared by composition of TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5, (b) 25:0:5, (c) 25:1:0, (d) TiO₂ (high crystallinity):Mg:NaN₃=25:1:5, after calcination in N₂ atmosphere at 600°C for 1 h.

度比から求めた窒素の含有量は、結晶性が低い TiO₂ (ST-01) で約 1.7%, 結晶性が高い TiO₂ で約 1.2% であった。これらの試料は、紫外・可視スペクトルにおいても大きな差異が観測されており、同条件で調製を行っても原料 TiO₂ の結晶性の違いによってドーピングされる窒素原子の量・状態が異なるものと考えられる。一方、NaN₃ を含まない混合比である 25:1:0 および、Mg を含まない混合比 25:0:5 の試料では、396 eV にはピークは観測されなかった。これは、窒素のドーピングが行われていないか、非常に微量の窒素のみしかドーピングされていないためと考えられる。以上の結果から、還元剤である Mg、窒素源である NaN₃ の両方が存在する場合にのみ、TiO₂ のアナターゼ構造中への窒素のドーピングを確認することができ、確実に窒素がドーピングできることが分かった。

さらに、XRD 測定により得られた粒子の結晶構造および結晶性に関して検討を行った結果を Fig.3 に示す。NaN₃ を含まない混合比 (TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:0) の試料 (Fig.3-(c)) では、焼成前の試料に比べて結晶性がわずかに向上していた。これは 600°C での焼成による結晶化の促進によるものである。一方、NaN₃ を含む混合比 (25:1:5, 25:0:5) の試料では、原料として用いた TiO₂ に比べわずかに結晶性が低下し、また新たに微弱なピークを確認した (図中□)。これは、窒素原子のドーピングによって、結晶が一部崩壊して他の構造に変化したためと考えられる。新規に観測された結晶構造については帰属できていないが、チタンのオキシナイトライドなどに起因するものと考えられる。Fig.2 の結果を考慮すると、Mg の存在

Fig.3 X-ray diffraction patterns of TiO₂ after calcination. The closed circle (●) and open square (□) represent anatase-type TiO₂ and unknown peak, respectively. (a) The titania prepared by composition of TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5, (b) 25:0:5, (c) 25:1:0, (d) TiO₂ (high crystallinity):Mg:NaN₃=25:1:5, after calcination in N₂ atmosphere at 600°C for 1 h.

がなくとも窒素のドーピングが起こることが示唆された。

以上のような試料の評価を行った後に、調製した窒素ドーピング型 TiO₂ 材料の紫外光および可視光照射下での光触媒活性を評価した。本研究では、光触媒活性性能の評価を気相中の 2-プロパノールの酸化分解反応により行った。これは 2-プロパノールが紫外光照射、熱による酸化を起こさず、TiO₂ 表面の光触媒酸化反応でのみアセトンになる特性を持つためである²³⁻²⁶。Fig.4 に、窒素原子のドーピングを確認した混合比 TiO₂:Mg:NaN₃=25:1:5 の試料と、それぞれの試料の原料粉である TiO₂ の紫外光照射下での光触媒活性性能の測定結果を示す。暗所下において測定セル中に 2-プロパノールを注入すると、濃度は減少して一定となった。これは、TiO₂ 表面への吸着が起こり、その後、吸着平衡に到達したことを示している。この時点ではアセトンは生成しない。試料に紫外光照射を行ったところ、2-プロパノール濃度の著しい減少ならびにアセトンの生成を確認した。しかし、窒素をドーピングした試料では、原料 TiO₂ の結晶性に関わらず光触媒活性はわずかに低下していた。これは、還元反応により TiO₂ のアナターゼ型構造が一部崩壊し、光触媒活性の低い他の結晶構造に変化したためであると考えられる。

さらに、可視光照射下における光触媒活性性能について検討を行った。なお、可視光の照射は、440 nm 以下の波長の光を

Fig.4 Changes with time in the concentrations of 2-propanol and acetone under UV-light irradiation upon prepared titania particles. A and B respectively show the samples prepared from TiO_2 with low and high crystallinity. The closed circle (●) and open circle (○) respectively represent the concentration of 2-propanol and acetone. The samples were prepared by composition of $\text{TiO}_2 : \text{Mg} : \text{NaN}_3 = 25 : 1 : 5$ and calcination in N_2 atmosphere at 600°C for 1 h. The closed diamond (◆) and open diamond (◇) respectively represent the concentration change of 2-propanol and acetone in the presence of untreated TiO_2 .

遮断するガラスフィルターを介して行った。得られた結果を Fig.5 に示す。暗所においては、先の結果と同様に吸着による 2-プロパノール吸着による濃度の減少が認められた。吸着平衡に到達した後に可視光照射(光量 5.0 mW/cm^2)を行うと、結晶性が高い TiO_2 原料で調製した粒子では、微量のアセトンの生成が観測されたが、原料粉と比較して活性はほとんど向上していなかった。このことより窒素原子はドーピングされていても、それが可視光に対する光触媒活性の発現に寄与されて

Fig.5 Changes with time in the concentrations of 2-propanol and acetone under visible light irradiation upon prepared titania particles. A and B respectively show the samples prepared from TiO_2 with low and high crystallinity. The closed circle (●) and open circle (○) respectively represent the concentration of 2-propanol and acetone. The samples were prepared by composition of $\text{TiO}_2 : \text{Mg} : \text{NaN}_3 = 25 : 1 : 5$ and calcination in N_2 atmosphere at 600°C for 1 h. The closed diamond (◆) and open diamond (◇) respectively represent the concentration of 2-propanol and acetone in the presence of material TiO_2 .

いないことが分かった。このことは、Fig.1 に示した紫外・可視スペクトルにおいて可視光域全体に吸収が観測されたことから、窒素原子の導入によりアナターゼ型の構造が破壊されて低次酸化物が得られているためと考えられる。一方で、結晶性が低い TiO_2 を用いて調製した試料では、2-プロパノールの減少に関しては大きな違いはないが、アセトンの生成において原料粉に比べ大幅な増加を観測することができた。これ

より、結晶性の低いTiO₂を原料として用いることで、可視光照射下において高い光触媒活性を有する窒素ドーブ型TiO₂が得られることが分かった。しかしながら、Mgを添加せずに調製を行った粒子では可視光照射下において光触媒活性を確認することはできなかった。これはN原子のドーブ状態(結晶格子中および結晶構造中)に依存するものと考えられる。また、各原料粉の粒子径は結晶性が高いTiO₂で0.3~0.5 μm, 低いもので1次粒径7 nmとなっており、粒子径の大小も可視光応答性の発現に寄与しているものと考えられる。

以上の結果から、金属還元法を用いた窒素ドーブ型TiO₂の調製においては、結晶性が低く、粒子径が小さい原料粉を用いる必要があることが分かった。比表面積が大きい方が、NaN₃, Mg粉との均一な混合、被覆が可能になる。また、結晶性が低い試料の方が、窒素原子が導入されたときの構造の歪みに対して元来の構造を維持しやすいために、アナターゼ構造を保持したまま酸素原子との置換が可能となり、高い可視光活性が得られたものと考えられる。

4 ま と め

TiO₂, Mg, NaN₃の組成がモル比25:1:5の混合粉を600℃で1 h焼成することにより得られた試料において、TiO₂中への窒素原子のドーブを確認した。XRD測定より、これらの試料においては結晶性の低下は見られるものの、アナターゼ型の結晶構造を保持していることが分かった。また、原料として用いたTiO₂粒子の結晶性の違いによって、焼成後の紫外・可視吸収スペクトルならび可視光照射下での光触媒活性に大きな違いが見られた。特に、結晶性の低い試料を用いた場合には、焼成により400 nmから500 nmにかけて大きな吸収端が観測され、可視光照射下において高い光触媒活性が発現していることがわかった。

謝 辞

本研究は文部科学省科学研究費特定領域研究(417)「光機能界面」の支援を受けました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A.Fujishima and K.Honda: "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, **238**(1972)37-38.
- 2) H.Sakai: "Sankabutu Handoutaijyou deno Hikarisyokubai Hannou no Kikou", *Mater. Technol.*, **14**(1996)138-143.
- 3) K.Y.Jung, S.B.Park: "Enhanced Photoactivity of Silica-Embedded Titania Particles Prepared by Sol-Gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene", *Appl. Catal. B: Env.*, **25**(2000)249-256.
- 4) A.L.Pruden and D.F.Ollis: "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water", *J. Catal.*, **82**(1983)404-417.
- 5) R.W.Matthews: "Photooxidation of Organic Impurities in Water using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.*, **91**(1987)3328-3333.
- 6) T.Ihara, M.Miyoshi, M.Ando, S.Sugihara, and Y.Iriyama: "Preparation of a Visible-Light-Active TiO₂ Photocatalyst by RF Plasma Treatment", *J. Mater. Sci.*, **36**(2001)4201-4207.
- 7) T.Ohno, T.Mitsui, and M.Matsumura: "Photocatalytic Activity of S-Doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light", *Chem. Lett.*, **32**(2003)364-365.
- 8) T.Umebayashi, T.Yamaki, S.Tanaka, and K.Asai: "Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-Doped TiO₂", *Chem. Lett.*, **32**(2003)330-331.
- 9) H.Irie, Y.Watanabe, and K.Hashimoto: "Carbon-Doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-Light Sensitive Photocatalyst", *Chem. Lett.*, **32**(2003)772-773.
- 10) R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, and Y.Tagat: "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, **293**(2001)269-271.
- 11) M.Miyoshi, T.Ihara, Y.Iriyama, and S.Sugihara: "Preparation of Visible-Light-Active Titanium Dioxide Photocatalyst by Wet Process", *J. Jpn. Soc. Colo. Mater.*, **75**(2002)519-524.
- 12) S.Yin, Q.Zhang, F.Saito, and T.Sato: "Preparation of Visible Light-Activated Titania Photocatalyst by Mechanochemical Method", *Chem. Lett.*, **32**(2003)358-359.
- 13) T.Ohno, F.Tanigawa, K.Fujihara, S.Izumi, and M.Matsumura: "Photocatalytic Oxidation of Water on TiO₂-Coated WO₃ Particles by Visible Light using Iron(III) Ions as Electron Acceptor", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **118**(1998)41-44.
- 14) S.Klosek and D.Rafer: "Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol", *J. Phys. Chem. B*, **105**(2001)2815-2819.
- 15) X.Z.Li, F.B.Li, C.L.Yang, and W.K.Ge: "Photocatalytic Activity of W₂O₃-TiO₂ under Visible Light Irradiation", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **141**(2001)209-217.
- 16) H.Yamashita, M.Harada, J.Misaka, M.Takeuchi, K.Ikeue, and M.Ano: "Degradation of Propanol Diluted in Water under Visible Light Irradiation using Metal Ion-Implanted Titanium Dioxide Photocatalysts", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**(2002)257-261.
- 17) S.Yang and L.Gao: "New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(2004)1803-1805.
- 18) T.Ihara, M.Miyoshi, Y.Iriyama, and S.Sugihara: "Visible-Light-Active Titanium Oxide Photocatalyst Realized by an Oxygen-Deficient Structure and by Nitrogen Doping", *Appl. Catal. B: Env.*, **42**(2003)403-409.
- 19) K.Nishiyama: "Preparation of Ultrafine Titanium Dioxide Powders by Magnesium-Thermic Reduction" *J. Jpn Soc. Powder Powder Metallurgy*, **37**(1990)500-507.
- 20) T.Ohkubo, K.Nishiyama, T.Ono, S.Niwa, T.Kohno, H.Sakai,

- M.Koishi, and M.Abe: "Nano-Atomization of Titanium Diboride Using Function-Building Fine Particle Preparation Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)3-9.
- 21) K.Nishiyama, T.Ono, A.Nakayama, H.Sakai, M.Koishi, and M.Abe: "Nano-Atomization of Titanium Diboride Using Ordered Mixture and Metallothermic Reaction Methods", Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 86(2003)169-174.
- 22) N.C.Saha and H.G.Tompkins: "Titanium Nitride Oxidation Chemistry: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study", J. Appl. Phys., 72(1992)3072-3079.
- 23) G.Irick: "Determination of the Photocatalytic Activities of Titanium Dioxides and Other White Pigments", J. Appl. Pol. Sci., 16(1972)2387-2395.
- 24) R.B.Cundall, R.Rudham, and M.S.Salim: "Photocatalytic Oxidation of Propan-2-ol in the Liquid Phase by Rutile", J. Chem. Soc. Faraday, 72(1976)1642-1651.
- 25) R.B.Cundall, R.Rudham, and M.S.Salim: "The Photocatalytic Oxidation of Liquid Phase Propan-2-ol by Pure Rutile and Titanium Dioxide Pigments", JOCCA, 61(1978)351-355.
- 26) Y.Ohno, K.Hashimoto, and A.Fujishima: "Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films", J. Phys. Chem. A, 101(1997)8057-8062.