

平成 17 年 3 月 日

氏名 酒井 裕香



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	さかい ゆか 酒井 裕香	生 年 月 日
所属機関名	応用化学専攻 先端科学技術研究センター	
所在地	東京都目黒区駒場 4-6-1 56 号館 402 号室	
申請時点での 学 年	博士課程 3 年	
研 究 題 目	環境負荷低減のための光触媒材料の創製 一酸化チタンのバンド制御からの利用できる光子数を増加させるアプローチ (アニオンドープ酸化チタンの可視光応答性に関する研究)	
指導教官の所属・氏名	応用化学専攻 橋本 和仁 教授	

I 研究の成果

—酸化チタンのバンド制御からの利用できる光子数を増加させるアプローチ—

目的 窒素ドープ酸化チタンの可視光応答性が見出されて以来¹⁾⁶⁾、種々のアニオンドープ酸化チタンに関する研究報告が相次いでなされている⁷⁾¹²⁾。我々のグループでは窒素ドープ酸化チタンについて、可視光応答の起源及び窒素ドープ量と 2-プロパノール(IPA)の酸化分解における量子効率の相関を報告している⁴⁾。さらに炭素ドープ酸化チタンの可視光応答性についても報告している¹¹⁾。本研究では酸化チタンの酸素サイトにドープ量を変化させた窒素、硫黄共ドープ酸化チタンを作製し、可視光照射下における各アニオン種のドープ量と量子効率の相関から、可視光応答に最適なドープ量についての検討を行った。

方法 出発原料である TiS_2 、(和光純薬工業㈱製)を、酸素雰囲気中でアニール^{4, 5, 10)}し、 $\text{Ti}(\text{O}, \text{S})_2$ の作成後、アンモニア流通雰囲気中でアニールすることにより窒素、硫黄共ドープ酸化チタン粉末 ($\text{Ti}(\text{O}, \text{S}, \text{N})_2$) を作製した。結晶相の同定は XRD により行い、ドープされた窒素、硫黄の存在形態は XPS により検討した。また、UV-Vis により吸光度の測定を行い可視光域の吸収を確認した。反応容器中央にサンプルを置き、2-プロパノール(IPA)300ppm を注入し、吸着平衡を確認した。その後、上方から光学フィルターにより波長を制限した可視光を、吸収フォトン数を同一に揃えて照射する条件(2.1×10^{14} 個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)で、可視光照射下での IPA の気相分解を行い、発生したアセトンと CO_2 濃度を加算した値から量子効率を求め、評価した。

結果 作製した粉末は、XRD 測定より全てアナターゼ単相であった。XPS の測定結果からいずれの試料も、酸素サイトを各アニオン種が置換していることが確認できた。UV-Vis スペクトルによりいずれも可視光を吸収し、淡黄色を呈していた。各粉末の硫黄および窒素ドープ量と量子効率との相関を Fig. 1 に示す。 $\text{Ti}(\text{O}, \text{S}, \text{N})_2$ (TiOSN-1, TiOSN-2, TiOSN-3) は TiOS をアンモニアアニールすることにより作製したが、置換した硫黄ドープ量はアンモニア処理前より増加している。これは、アンモニアアニールによって表面吸着していた硫黄分が酸素サイトを置換したためと考えられる。ここでは、いずれも置換した硫黄量は 2.7% とした。これらの結果から、UV-Vis スペクトルで吸収端の長波長側へのシフトと吸収の肩の両方がみられた TiOSN-2 および TiOSN-3 は、 TiOS と比較し量子効率が大きく低下していた。窒素ドープ量が最も少なく、バンドの狭窄のみ見られる TiOSN-1 が最も量子効率が高いことが示された。この結果から、量子効率の上昇には、窒素および硫黄ドープ濃度が、バンドの狭窄のみ見られる程度までの濃度であることが条件であると考えられるため、その範囲でドープ量を変化させることにより、可視光照射下でさらに量子効率の高い粉末が得られる可能性があると思われた。

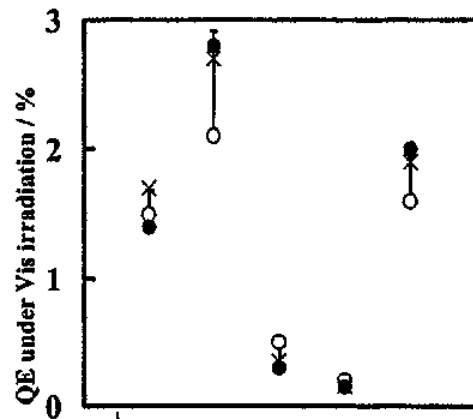


Fig. 1 Quantum efficiency of $\text{TiO}_{2-x-y}\text{S}_x\text{N}_y$

【参考文献】 1) R. Asahi et al., *SCIENCE*, 293, 269 (2001), 2) 酒谷ら, 会報光触媒, 4, 51 (2001), 3) 井原ら, 会報光触媒, 5, 19 (2001), 4) H. Irie et al., *J. Phys. Chem. B*, 107, 5483 (2003), 5) H. Irie et al., *Chem. Commun.*, 11, 1298 (2003), 6) S. Sakthivel et al., *ChemPhysChem.*, 4, 487 (2003), 7) T. Umebayashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 454 (2002), 8) T. Umebayashi, et al., *Chem. Lett.*, 32, 4, 330 (2003), 9) T. Ohno et al., *Chem. Lett.*, 32, 4, 364 (2003), 10) T. Ohno et al., *Water Sci. Technol.*, 49, 159 (2004) 11) H. Irie et al., *Chem. Lett.*, 32, 8, 772 (2003) 12) H. Liu et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 1582(2004)

Ⅱ (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- (1) "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ powders"

Hiroshi Irie, Yuka Watanabe and Kazuhito Hashimoto

J. Phys. Chem., 107, 5483 (2003).

窒素ドーピング酸化チタン粉末に関する研究及び発表等

- (2) "Carbon-doped anatase TiO_2 powders as a visible-light sensitive photocatalyst"

Hiroshi Irie, Yuka Watanabe and Kazuhito Hashimoto

Chem. Lett., 32, 772 (2003).

炭素ドーピング酸化チタンに関する研究及び発表など

- (3) Photochemical and Electrochemical Properties of Nitrogen-doped TiO_2 Films

Hiroshi Irie, Seitaro Washizuka, Yuka Watanabe, Tetsuya Kako and

Kazuhito Hashimoto (Submitted)

窒素ドーピング酸化チタン薄膜電極の電気化学的評価部分

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

Photocatalytic Activities of N-doped TiO_2 powders

○渡邊裕香・入江寛・橋本和仁

14th INTERNATIONAL CONFERENCE on PHOTOCHEMICAL CONVERSION
and STORAGE of SOLAR ENERGY (IPS-14)

北海道大学

2002 年 8 月

Photocatalytic Oxidation Property of Anion-doped TiO_2 Powders

○渡邊裕香・入江寛・橋本和仁

The XXIst International Conference on Photochemistry (ICP21)

奈良新公会堂

アニオンドーパ酸化チタン粉末の可視光活性

○渡邊裕香・入江寛・橋本和仁

第 10 回光触媒シンポジウム

東京大学

2003 年 12 月

窒素、硫黄同時ドーパアナターゼ型酸化チタン粉末の可視光活性評価

○渡邊裕香・入江寛・橋本和仁

第 11 回光触媒シンポジウム

東京大学

2003 年 12 月