

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-75794

(P2006-75794A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 35/02 (2006.01)</b>	BO1J 35/02 J	4G047
<b>CO1G 23/053 (2006.01)</b>	CO1G 23/053	4G069

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-265318 (P2004-265318)	(71) 出願人	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年9月13日(2004.9.13)	(72) 発明者	松本 太輝 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	井伊 伸夫 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	金子 芳郎 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	北村 健二 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内

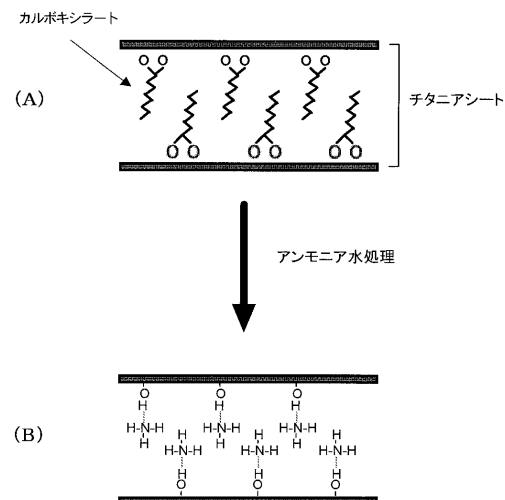
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光を吸収する薄片状酸化チタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化チタンに窒素をドーピングすることにより太陽光の主成分である可視光でも駆動できるようになるが、従来の方法では、窒素ドーピングに必要な高温加熱処理過程が、酸化チタン本来の光触媒能を低下させてしまうため、太陽光下で高い効率で駆動できる酸化チタン光触媒を得る事は困難であった。

【解決手段】 薄片状チタニアに有機配位子が配位し、層状構造を形成するチタニア/有機複合体を、アンモニア水に浸漬することによって、層間の有機配位子を配位子交換反応によって水酸基に置換し、同時にアンモニウムを層状構造のチタニアの層間に導入する事によって得られたチタニアとアンモニウムの複合体を、400 以上、ルチル転移を伴わない温度領域で加熱して、アンモニウムの熱分解により窒素をチタニアにドーピングするとともにアナターゼに結晶化させる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

薄片状チタニアに有機配位子が配位し、層状構造を形成するチタニア/有機複合体を、アンモニア水に浸漬することによって、層間の有機配位子を配位子交換反応によって水酸基に置換し、同時にアンモニウムを層状構造のチタニアの層間に導入する事によって得られたチタニアとアンモニウムの複合体を、400 以上、ルチル転移を伴わない温度領域で加熱して、アンモニウムの熱分解により窒素をチタニアにドーブするとともにアナターゼに結晶化させることを特徴とする可視光領域に光吸収を示す、窒素がドーブされた光触媒用酸化チタンの製造方法。

## 【請求項 2】

チタニアと有機物からなる複合体は、チタンアルコキシドと有機物の混合溶液から、チタンアルコキシドの加水分解と重縮合反応によって得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の酸化チタンの製造方法。

## 【請求項 3】

有機物がカルボン酸であり、チタニアと有機物からなる複合体が層状構造を有するチタニアとカルボキシラートからなる複合体であることを特徴とする請求項 1 記載の酸化チタンの製造方法。

## 【請求項 4】

室温から 100 未満のアンモニア水に浸漬することを特徴とする請求項 1 記載の酸化チタンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、可視光を吸収する光触媒用薄片状酸化チタンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光触媒は光の照射によって自身の中で電荷分離を生じ、生成した電子またはホール、あるいはその双方を他の物質に与える事によって、相手を酸化したり還元したりする、すなわち、光によって様々な酸化還元反応を誘起する物質である。

## 【0003】

近年、光触媒が環境浄化用途、防汚・防曇・殺菌用途（非特許文献 1）、さらには水分解による水素製造（非特許文献 2）やグレッツェルセル（非特許文献 3）に代表される光 - 電気エネルギー変換デバイスの材料としても注目されており、その高い光触媒能や製造コストの面から、酸化チタンが最も広く一般的に使われている。

## 【0004】

酸化チタンが光照射によって電荷分離を生じるのは、光半導体としての特性を有するためであり、そのバンドギャップは約 3.2eV である。したがって、通常の酸化チタンはこのバンドギャップのエネルギーに相当する 380nm 以下の紫外領域の光照射によってのみ励起し、光触媒として駆動する事が可能である。

## 【0005】

光触媒の実用的な用途を考えると、その駆動にはもっぱら太陽光が用いられる事になる。しかしながら、従来の酸化チタン光触媒が利用可能な紫外領域の光は、地上の太陽光スペクトルの 3 ~ 5 % にしかすぎず、高い効率での光触媒の駆動には限界があった。

## 【0006】

したがって、酸化チタン光触媒の利用できる光の波長をより長波長側に持っていく事ができれば、太陽光の主成分である可視光を利用できるようになり、太陽光下での高い効率での光触媒の駆動が期待できる。

## 【0007】

近年、可視光で駆動可能な酸化チタン光触媒として、窒素をドーブした酸化チタンが報告されている（非特許文献 4、特許文献 1 ~ 6）。酸化チタンの酸素原子の一部を窒素原

10

20

30

40

50

子に置換する事によって、酸化チタンのバンドギャップが狭くなり、紫外光に加え、より波長の長い可視域の光によっても励起して電荷分離を生じ、光触媒能が発現する。

【0008】

これまで報告されている窒素ドーブ型酸化チタンは、通常の酸化チタンを、窒素あるいはアンモニア気流中、500～800 といった高温で数時間加熱処理する事によって得られている。このような高温かつ窒素濃度の高い条件は、バンドギャップを変化させるのに十分な量の窒素を酸化チタンに導入するために不可欠であった。

【0009】

しかしながら、このような高温での加熱処理過程は、一般的には光触媒の活性を低下させる原因となる。光触媒反応は触媒表面での反応であるため、高い活性を発現させるためには高い比表面積が求められるが、長時間の高温加熱処理プロセスは光触媒の緻密化を引き起こし、比表面積を劇的に低下させる。

10

【0010】

また、酸化チタンの光触媒活性はその結晶性にも大きく左右され、一般的には準安定型であるアナターゼ型が最も高活性であるとされているが（非特許文献5）、高温での加熱処理過程を経る事によって、酸化チタンの最も安定な結晶型であるルチル型へと転移をする。

【0011】

【非特許文献1】 埜田博史「TiO<sub>2</sub>光触媒の高機能化と環境浄化分野への応用」、最新光触媒技術（エヌ・ティー・エス）、p149-194、（2000）

20

【非特許文献2】 工藤昭彦、表面1998、36、625

【非特許文献3】 B. O'Regan, M. Graetzel, Nature 1991,353, 737

【非特許文献4】 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 2001, 293, 269

【非特許文献5】 K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugani, J. Mater. Sci. 1994, 29, 5911

【特許文献1】 WO 01 / 010552号公報

【特許文献2】 特開2002 - 255554号公報

【特許文献3】 特開2002 - 361097号公報

【特許文献4】 特開2003 - 190809号公報

30

【特許文献5】 特開2003 - 340288号公報

【特許文献6】 特開2004 - 97868号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上のように、酸化チタンに窒素をドーブする事によって、従来、紫外光でしか駆動できなかった酸化チタン光触媒を、太陽光の主成分である可視光でも駆動できるようになるが、従来の方法では、窒素ドーブに必要な高温加熱処理過程が、酸化チタン本来の光触媒能を低下させてしまうため、太陽光下で高い効率で駆動できる酸化チタン光触媒を得る事は困難であった。

40

【0013】

もし、高い比表面積を有する酸化チタンに、緻密化やルチル転移を伴わないような穏和な条件で可視光域の光吸収が発現するのに十分な量の窒素をドーブする事ができれば、太陽光下で極めて高い効率で駆動する酸化チタン光触媒が得られるものと期待できるが、従来、このような手法は開発されていなかった。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、高温加熱処理過程による緻密化、組織構造の破壊、ルチル転移といった酸化チタン光触媒の光触媒能を低下させる現象を伴うことなく、簡易で穏和な化学的手法によって、バンドギャップ変化による可視光化を発現させるのに十分な量の窒素を酸化チタン

50

にドーブするための、実用性に富んだ極めて簡便な化学的合成手法を提供する。

【0015】

本発明は、層間に水酸基と交換可能な有機配位子を有する層状のチタニア有機複合体、もしくは類似の構造を有するチタニア有機複合体を疎水溶媒を用いたゾル-ゲル法で合成し、これをアンモニア水で処理する事によって得られる、可視光を吸収する光触媒用薄片状酸化チタンの製造方法である。

【0016】

本発明の手法を用いれば、酸化チタンに可視光域での触媒能が発現するのに十分な量の窒素をドーブする一方、高い比表面積を有する組織構造を付与することが可能であり、また、酸化チタンの結晶化の状態を任意に調整する事が可能であるため、太陽光下で極めて高い効率で駆動する事が可能な光触媒を提供する事が可能である。また、本発明の手法自身は、極めて簡便かつ穏和な条件での操作であるため、工業的な生産性とコストの面からも、その意義が大きいといえる。

10

【0017】

また、本発明の手法の特徴として、チタンアルコキシドを液体中で反応させるゾル-ゲル法によって得られたチタニア/有機複合体を、酸化チタン光触媒の前駆体とする点が挙げられ、チタニアのサイズ、形状、組織構造といった形態を前駆体の段階で設計する事が可能である。すなわち、チタニアの生成過程と窒素ドーブの過程が完全に独立している事を特徴としている。微小サイズ、高比表面積といった光触媒に好ましい形態をチタニアの生成過程において構築し、さらにその形態を維持したまま、窒素ドーブによる可視光駆動特性を酸化チタンに付与できるため、本発明の手法によって従来の酸化チタン光触媒と比較して遙かに高性能、高効率な可視光応答型光触媒を得る事が期待できる。

20

【0018】

本発明は、チタニアと種々の有機配位子からなるチタニア/有機複合体を、チタンアルコキシドを液相で反応させるゾル-ゲル法によって合成して前駆物質とし、これをアンモニア水に浸漬する事によって、有機配位子を配位子交換反応によって水酸基に置換すると同時に高濃度のアンモニウムを、チタニアの層状構造の層間に導入する。本物質を特定の温度範囲で加熱処理する事により、窒素がドーブされた可視光駆動可能な酸化チタン光触媒を提供する。

【0019】

前駆体となるチタニア/有機複合体はチタニアに水酸基と交換可能な有機配位子が配位した物質であれば様々なものを用いる事が可能であるが、有機物との分子レベルでの複合化が期待できる、チタンアルコキシドを溶液中で反応させる「ゾル-ゲル法」で合成する事が特に望ましい。チタンアルコキシドの例としては、チタンエトキシド、チタンメトキシド、チタンイソプロポキシド、チタン-n-ブトキシドなどあらゆるチタンアルコキシドを用いる事ができる。反応に用いる溶媒は様々な有機溶媒を用いる事ができるが、チタンアルコキシドの高い反応性の制御、及びアンモニア水での浸漬操作後の生成物は有機配位子を失い代わって水酸基に置換されるため、有機溶媒相から水相に移動してくるので、生成物の分離操作の容易さといった観点から、水との相溶性の低い疎水溶媒を用いる事が好ましい。

30

40

【0020】

チタニア/有機複合体を得るために、チタンアルコキシドの溶液中に、複合体を形成する有機物を混合してから反応を行う。混合する有機物は、チタニアに配位して、チタニア/有機複合体を構築すると同時に、後のアンモニア水での処理時に水酸基と交換可能でなくてはならない。

【0021】

このような物質としては各種のカルボン酸が挙げられる。カルボン酸とチタンアルコキシドを混合する事によって、チタンアルコキシドにカルボキシレート(カルボン酸イオン)が配位する。この後、溶液に水分を導入する事によって、加水分解、及び重縮合反応が生じ、チタニアにカルボキシレートが配位したチタニア/カルボキシレート複合体を得る

50

事ができる。カルボン酸は特定のものに限定されず、複数のカルボン酸を混合して用いても良い。

#### 【0022】

図1(A)に、このようにして得られる層状チタニア/カルボキシレート複合体の構造を模式的に示す。薄片状のチタニアシートの表面にカルボキシレートが配位し、カルボキシレート同士の疎水的な相互作用によってチタニアシートが組織化し層状構造を形成する。このような有機物の相互作用による自己組織化は本手法以外の様々な無機/有機複合体の合成で見られる現象である。

#### 【0023】

また、ここでは、チタンアルコキシドの二次元的な成長によって、薄片状のチタニアを得ているが、反応条件(水の添加量、塩触媒の種類、有機配位子の量など)を変え、成長の次元を変化させる事によって、鎖状(一次元成長)や球状(三次元成長)のチタニアを得る事も可能である。また、重縮合を促進させるための塩触媒を任意の反応時間で失活させる事によって、生成するチタニアのサイズを制御する事も可能である。

#### 【0024】

得られたチタニア/カルボキシレート複合体をアンモニア水で処理する事によって、配位しているカルボキシレートを水酸基に置換すると同時に、図1(B)に模式的に示すように、アンモニウムをチタニアの層状構造の層間に導入する。カルボキシレートを完全に除去すること、また充分な量のアンモニウムを導入するといった観点から、用いるアンモニア水は室温から100未満の濃アンモニア水が好ましい。温度が100以上ではアンモニア水からアンモニアが気化してしまうため好ましくない。

#### 【0025】

アンモニア水処理後の物質を乾燥した後、加熱し、アンモニウムの分解により窒素をチタニアにドーブするとともに、アナターゼに結晶化させることによって、窒素がドーブされ、可視光で駆動可能な薄片状酸化チタン光触媒を得る事ができる。加熱温度は低すぎるとアナターゼへの結晶化が不十分なうえ、窒素が十分に酸化チタンの格子に取り込まれない。一方、高すぎると緻密化やルチルへの結晶化が生じる上、取り込んだ窒素を放出してしまうため、やはり好ましくない。以上のような観点から、加熱処理温度は、400以上、ルチル転移を伴わない温度領域である500程度以下が好ましい。

#### 【0026】

本発明の解決手段は、前述したとおりであるが、以下、実施例に基づいて具体的に説明する。また本発明の優位性を示すため、比較例1、2、3、4を示す。

#### 【実施例1】

#### 【0027】

窒素雰囲気下、チタンテトライソプロポキシド(12.5 mmol)とイソステアリン酸(6.25 mmol)を混合し、*o*-キシレンにて全量15mLに希釈した。一方、イソステアリン酸(1.25 mmol)と*n*-ヘキシルアミン(1.25 mmol)を混合し、*o*-キシレンにて全量10mLに希釈して重縮合を促進させるための塩触媒溶液とした。両者を混合後、大気中に解放して攪拌し、25に保持したまま大気中の水分を徐々に吸収させることによって反応を進行させ、チタニア/イソステアレート複合体からなるゾルを得た。

#### 【0028】

得られたゾルを走査型電子顕微鏡により生成物の形状を観察したところ、ごく薄いチタニアシートが積層した層状構造を形成していた(図2)。また、IR吸収スペクトルの測定からチタニアシートにはイソステアレートが配位している事を確認した(図3a)。

#### 【0029】

チタニア/イソステアレート複合体からなるゾルを、濃アンモニア水(28重量%)と混合し、60で2時間攪拌した。攪拌後、分液ロートにて水相部分を取り出し、生成物の遠心分離とアンモニア水による洗浄を5回繰り返し、得られた固形物を120で乾燥した。IR吸収スペクトルを測定したところ、イソステアレートに帰属される吸収ピークが完全に消失し、代わって水酸基に帰属されるピークが発現した。また、アンモニウムに帰

10

20

30

40

50

属されるピークも観察された(図3b)。XRDを測定したところ結晶化は観察されずアモルファスであった(図4a)。

#### 【0030】

アンモニア水処理後の物質を大気中、450 で2時間加熱処理したところ、得られた物質は黄色に呈色し、通常の酸化チタンには見られない可視光域(400~500nm)の強い吸収が発現した(図5b)。XRDを測定したところ、アナターゼ酸化チタンに帰属されるピークのみが観察された(図4c)。走査型電子顕微鏡により生成物の形状を観察したところ、薄片状の形状は加熱処理後も維持されており(図6)、その面方向の幅は10 $\mu$ m程度であった。窒素吸着BETを測定したところ比表面積は8m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であった。

#### 【0031】

塩酸でpH=3に調整した0.05mMメチレンブルー水溶液に、得られた酸化チタンを0.1重量%懸濁させ、遮光して12時間撈拌した。この懸濁液を石英セルに入れ酸素をバブリングしながら、直径5mmの青色LED20個を用いて可視光(470nm)を照射した。メチレンブルーの分解量から可視光照射下での光触媒能を評価したところ、顕著な分解が観察され、高い光触媒能を示した(図7b)。

#### 【0032】

##### (比較例1)

実施例1の加熱処理温度を、350 とした。この場合、比表面積は112m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>であり、可視光域の強い吸収も観察されるが(図5a)、アナターゼの結晶化度が実施例1に比較して低く(図4b)、可視光下での光触媒能は実施例1に比較して低かった(図7a)

#### 【0033】

##### (比較例2)

実施例1の加熱処理温度を、550 とした。この場合、比表面積は7m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>で実施例1とほぼ同程度であるものの、この加熱処理温度では取り込んだ窒素を放出してしまい、可視光域の強い吸収が観察されなかった(図5c)。結晶型はアナターゼであったが(図4d)可視光下での光触媒能は実施例1に比較して低かった(図7c)。

#### 【0034】

##### (比較例3)

市販のアナターゼ酸化チタン光触媒であるST-01(石原産業:比表面積327m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)は可視光域に吸収を持たず(図5d)白色の粉末である。ST-01に関して、実施例1と同様なメチレンブルーの分解量から可視光照射下での光触媒能を評価したところ、可視光下での光触媒能は極めて低かった(図7d)。

#### 【0035】

##### (比較例4)

ST-01に実施例1と同様なアンモニア水による処理と加熱処理を行ったが、カルボキシラートが配位していないST-01では、十分な量な窒素がドーブされないため、実施例1に見られたような、強い可視光域での吸収は発現せず(図5e)、可視光下での光触媒能は実施例1に比較して低かった(図7e)。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0036】

本発明により得られる窒素がドーブされた酸化チタンは、可視光照射下で高い光触媒能を示し、太陽光下、高効率で駆動可能な光触媒となる事が期待できる。また、本発明の製造方法によれば、サイズ、形状、組織構造、結晶化状態を制御した窒素がドーブされた酸化チタンを簡便に製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0037】

【図1】本発明の製造方法において、チタニア/有機物複合体をアンモニア水処理してチタニアとアンモニウムの複合体を形成する模式図である。

【図2】実施例1で得られたゾルを走査型電子顕微鏡により観察した図面代用写真である

10

20

30

40

50

。

【図3】実施例1で得られたゾルのIR吸収スペクトル(a)及びそのアンモニア水処理後のIR吸収スペクトル(b)である。

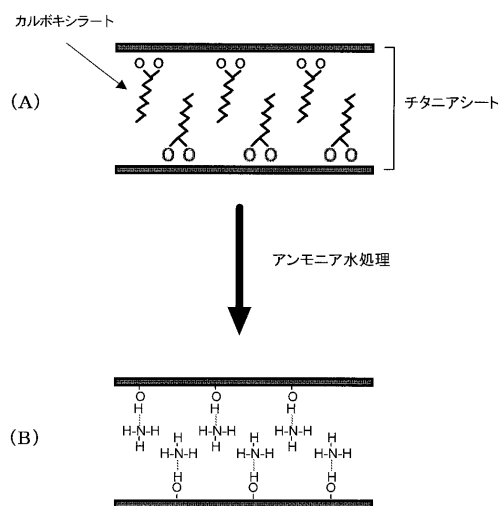
【図4】実施例1、比較例1、比較例2でアンモニア水処理後の物質を加熱した後のXRD測定パターンである。

【図5】実施例1、比較例1~4で得られた酸化チタンの波長と吸光度の関係を示すグラフである。

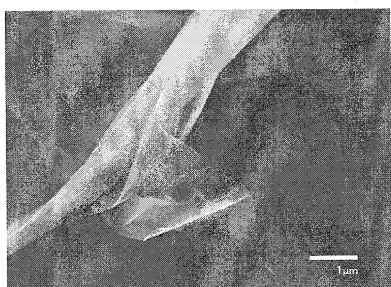
【図6】実施例1で加熱した後の物質を走査型電子顕微鏡により観察した図面代用写真である。

【図7】実施例1、比較例1~4のチタニアの可視光照射下での光触媒能を評価した結果を示すグラフである。

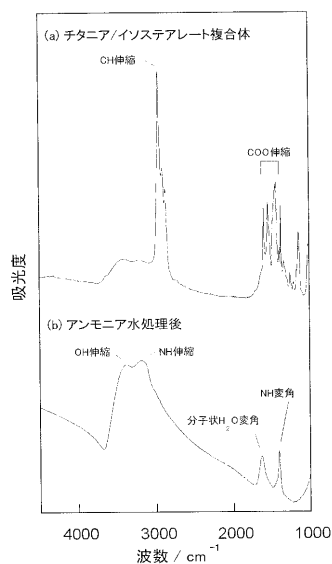
【図1】



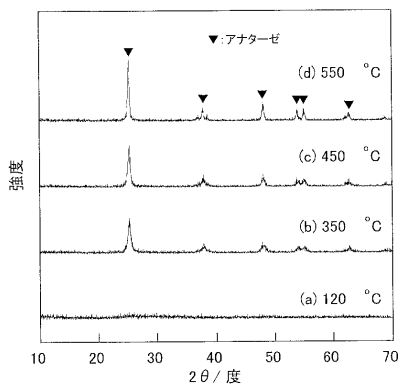
【図2】



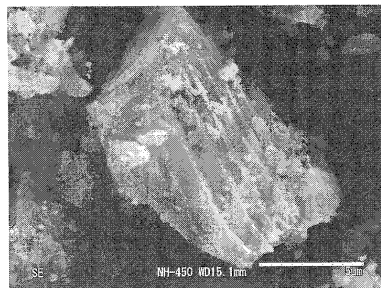
【図3】



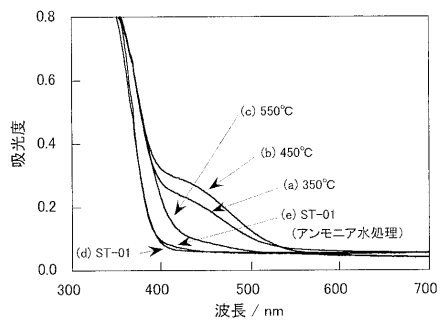
【 図 4 】



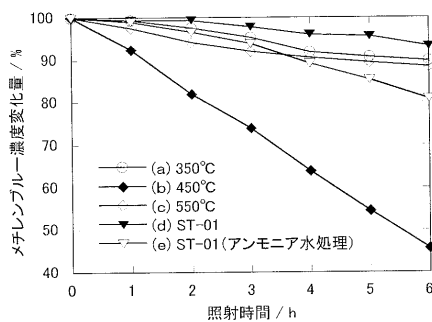
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】





フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA01 CB06 CC03  
4G069 AA02 BA04A BA04B BA48A BD06A BD06B BE08C BE17C

【要約の続き】

【選択図】 図1