

## メカノケミカル法による酸化物への非金属元素ドーピングと特性評価

著者	盧 金鳳, 王 軍, 張 其武, 齋藤 文良, 殷 ?, 佐藤 次雄
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	60
号	1/2
ページ	7-11
発行年	2005-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/30816">http://hdl.handle.net/10097/30816</a>

# メカノケミカル法による酸化物への非金属元素 ドーピングと特性評価

盧 金鳳\*, 王 軍\*, 張 其武\*, 齋藤 文良\*, 殷 澍\*, 佐藤 次雄\*

Mechanochemical Doping of Non-metallic Elements on Oxides and their Characterization

By Jinfeng LU, Jun WANG, Qiwu ZHANG, Fumio SAITO, Shu YIN,  
and Tsugio SATO

Doping of non-metallic element such as N and S into oxide has been conducted by means of a mechanochemical method. This method is composed of two steps: the first is co-grinding the mixture of oxides and the element in air, and the second is calcining the ground sample at about 400°C. The ground sample as well as the calcined sample was characterized by a set of analytical methods, such as X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The chemical bonding induced by the grinding allows the doping of non-metallic element into oxide structure, while this doping is not achieved by a mechanical mixing operation of both compounds. The prepared sample exhibits agglomerated states having primary grains in nanoscale. N doped ZnO nanocrystallites show high photocatalytic ability in antibacterial test. The calcined sample  $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$  under irradiation of visible light with wave-length over 510 nm has shown good performance for NO gas destruction, suggesting its high photocatalytic reactivity.

(Received November 12, 2004)

**Keywords:** oxides, doping, mechanochemical, non-metallic elements, photocatalyst

## 1. はじめに

半導体が光のエネルギーを吸収することによって電子を励起する「光電効果」を利用し、その励起電子を汚染物質の分解やクリーンエネルギー源である水素の創製に利用することが注目されている<sup>1)</sup>。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、その典型的な物質として、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ のような金属酸化物が挙げられる<sup>2)</sup>。光触媒の原理は、物質にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することにより、電荷分離を生じさせ、生成した電子と正孔が固体表面での酸化・還元反応を引き起こすことである。特に、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ などではバンドギャップは3.0~3.2eV程度の比較的大きな値を持つため、生活環境中に存在する紫外線によって強力な酸化・還元作用を得ることができる。これらの反応には、酸素や水の介在によって生成する活性酸素種やラジカル種が関与するといわれており、この酸化・還元反応により各種の分解反応が達成できることが知られている<sup>3)</sup>。光触媒の作用として最近注目されていることは、水の水素と酸素への分解であるが、クリーンエネルギーとして期待は大きい一方で、効率、製造コストなどの点で課題が多く、成果の著しい進展が見られないでいる。一方、これらの光触媒材料については、光酸化効果を利用して、汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、防汚などの機能が注目され<sup>4)</sup>、衛生、環境浄化への応用に関する研究も多くなりつつある。

金属酸化物光触媒はバンドギャップが大きく、したがって紫外光にしか応答しない。太陽光のより広い波長域での光、すなわち可視光も利用可能にするには、バンドギャップを低下させるための材料

---

\* 東北大学多元物質科学研究所

開発が考えられる。この可視光応答化を可能にする試みには、これまで、バンドギャップの小さな半導体光触媒の開発、酸化チタン色素増感、酸化チタンへのドーピング、酸化チタン酸素欠陥など多くの研究がなされていた<sup>5-6)</sup>。その中で、TiO<sub>2</sub> への元素ドーピングが最も注目されている。すなわち、TiO<sub>2</sub> の光触媒に異種元素をドーピングすることにより新たなエネルギー準位を生成させ、バンド構造を変化させることにより可視光領域に吸収を持たせ、太陽エネルギーの利用率を向上させることになる。このときの可視光応答型 TiO<sub>2</sub> 光触媒は、通常のアナターゼ型よりも黄色味を帯び、可視光領域の一部まで光を吸収するようになる。Cr や Ru を TiO<sub>2</sub> にドーピングすると、吸収波長端が 400–500nm の可視光領域に広がり、可視光応答性はでるが、紫外光領域の反応収率が低下するので実用化されることはなかった<sup>7)</sup>。最近になって、TiO<sub>2</sub> の酸素サイトを N, S で置換すると黄色を呈する TiO<sub>2</sub> が得られ、N, S が TiO<sub>2</sub> の O と置き換わることによりバンドギャップが小さくなって、可視光照射により光触媒活性を示し、反応率も低下しないことが判明している。TiO<sub>2</sub> への窒素ドーピングには、アンモニアを用いる、熱窒化法があるが、そこで生成する N ドープ TiO<sub>2</sub> は 500°C 以上で N が離脱し、結果として可視光応答性が低下する<sup>8)</sup>。また、TiO<sub>2</sub> 試料への S ドーピングは、困難ながらも、硫化チタンを空气中で熱処理することにより達成できる。但し、その課題は、原料となる TiS<sub>2</sub> 自体の合成が難しく、熱処理条件等も容易でない<sup>9)</sup>。したがって、より簡便で確実な TiO<sub>2</sub> への N あるいは S ドーピング法の開発が望まれている。

本研究はメカノケミカル (MC) 法による TiO<sub>2</sub> への N あるいは S ドーピングの手法を提案したものであり、TiO<sub>2</sub> に N だけでなく S など他の非金属元素をもドーピングできる点が特徴である。また、TiO<sub>2</sub> 以外に ZnO への N あるいは S ドーピングも可能であり、その場合の可視光応答性を調べた。ここでは TiO<sub>2</sub> への S ドーピングと ZnO への N ドーピングを中心に説明する。

## 2. 実験方法

本実験で使用したチタニア (TiO<sub>2</sub> (Anatase))、酸化亜鉛 (ZnO) 母剤は和光純薬工業製試薬であり、また、ドーピング剤として S と尿素を用いた。実験は、S を TiO<sub>2</sub> 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 社製 Pulverisette-7、回転半径 70mm、回転速度 700rpm、ジルコニア製ミルポート (容量 50ml) とボール (直径 15mm、7 個)) により所定時間混合粉碎 (MC 処理) した。その後、処理試料を 6.67°C/min の昇温速度とし、TiO<sub>2</sub> を用いた場合は Ar 雰囲気下で、ZnO の場合は空气中で、それぞれ最高温度 400°C まで加熱し、その温度で 60min 保持し、その後自然冷却して、触媒試料を調製した。

調製試料の特性評価は、X 線回折 (XRD) 法、X 線光電子 (XPS) 分析、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、ラマン分光光度計 (Raman) によって行った。また、光吸収特性は紫外可視分光光度計 (UV-VIS) で測定し、その触媒性能は異なる波長域の光照射下で、NO ガスを連続的に流通させ、NO は HNO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> となる酸化反応の程度をガスフロマトグラフで確認し、評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. TiO<sub>2</sub> への S ドーピング

TiO<sub>2</sub> に対し、S 添加率を 0.5%、1%、5%、10% と 4 段階に変化させた混合物 2g を 20min から 240min まで粉碎 (MC) 処理時間を変化させた後 400°C で加熱処理調整した試料について評価した。ここには示していないが、産物の XRD による評価では、MC 処理時間の延長と共に、TiO<sub>2</sub> (Anatase) が Rutile へと転移し、4 時間で完全に Rutile になり、S 共存下でも、単独試料の粉碎で見られる相転移が起こることが確認できた。

Fig. 1 には、10% S 添加 TiO<sub>2</sub> について調製した試料の XPS スペクトルを示す。図より、S の結合については、2 つのピークで表され、また、20min と 120min 処理調整試料共に S が TiO<sub>2</sub> 試料表面に吸着したことに起因する 169eV の結合エネルギーピークが観察される。一方、20min 処理調整試料では、

164eV で、主に S 自身の結合に由来するピークが現れるに対し、120min 処理調整試料では 162eV で主に S と Ti との結合に起因するピークが観察される。これより、長時間の MC 処理により調整した試料では、S が  $\text{TiO}_2$  にドーピングされることが確認される。

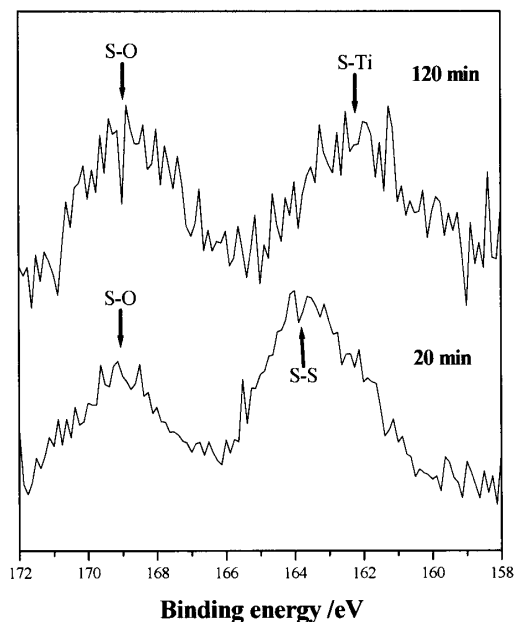


Fig.1 XPS spectra of S2p of the samples ground for 20 and 120 min.

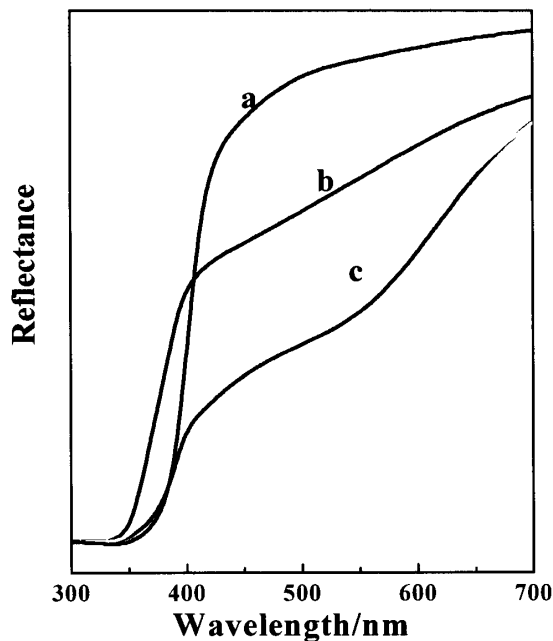


Fig.2 UV-Visible spectra of the prepared samples: (a) 120 min ground  $\text{TiO}_2$ , (b) co-grinding with sulfur for 20 min, (c) co-grinding with sulfur for 120 min.

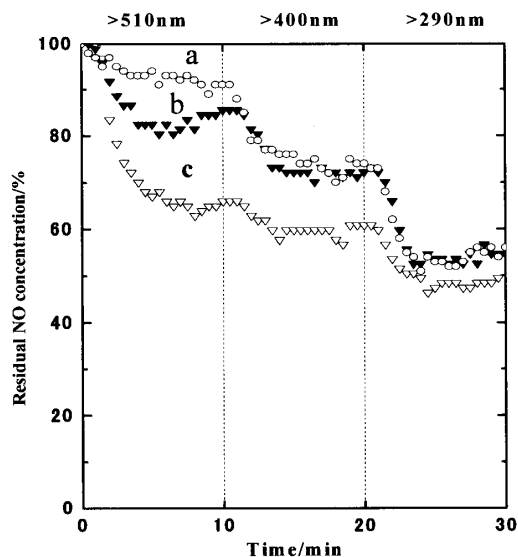


Fig.3 The relationship between light wavelength and the photocatalytic ability for the oxidation of NO of the prepared samples: (a) 120 min ground  $\text{TiO}_2$ , (b) co-grinding with sulfur for 20 min, (c) co-grinding with sulfur for 120 min.

Fig. 2 には、調製試料の光反射スペクトルを示す。 $\text{TiO}_2$  単独の MC 処理調整試料のスペクトルに比べ、10%S 添加で調整した試料では波長 400 nm から 700 nm まで新たな光吸収が確認され、処理時間が長いほど吸収の度合いも大きくなることがわかる。これは S ドーピングにより  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップが狭くなり、より長波長の光を吸収できていることを意味する。

Fig. 3 には、Fig. 2 に示した 3 種類の試料による NO ガス分解試験結果を示す。図より、510 nm の波長の可視光照射下では、 $\text{TiO}_2$  単独 MC 処理試料 (a) に比べ S ドーピング  $\text{TiO}_2$  試料 (c) では顕著な NO ガス分解現象が認められる。

### 3.2. ZnO への N ドーピング

ZnO に対し種々の (添加割合=1%, 2%, 5%, 10%) で尿素を添加し、MC 処理 (10min, 30min, 60min, 120min) した試料を準備した。処理後、400°C で加熱処理したが、そこで得た産物試料の XRD パターンを比較すると、MC 処理時間の延長とともに、XRD パターンのピークが高角側へシフトしていることがわかった。

Fig. 4 には、5% 尿素添加 ZnO (ZnO-5 と略記) の MC 処理調整した試料のラマンスペクトルを示す。Kaschner<sup>10)</sup> らの LMV 理論によると、273cm<sup>-1</sup>、580cm<sup>-1</sup> 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。図に示すように、手動で 15 分間混合処理した産物では、N 関連ピークが全く観察できないことから、この手動混合では、ZnO に N はドーピングできないものと考えられる。一方、10 分間 MC 処理で調整した試料では、N に関連する 273cm<sup>-1</sup>、580cm<sup>-1</sup> のピークが現れ、60 分間処理ではこれらピークの強度が更により高くなり、ドーピングが達成されることがわかる。

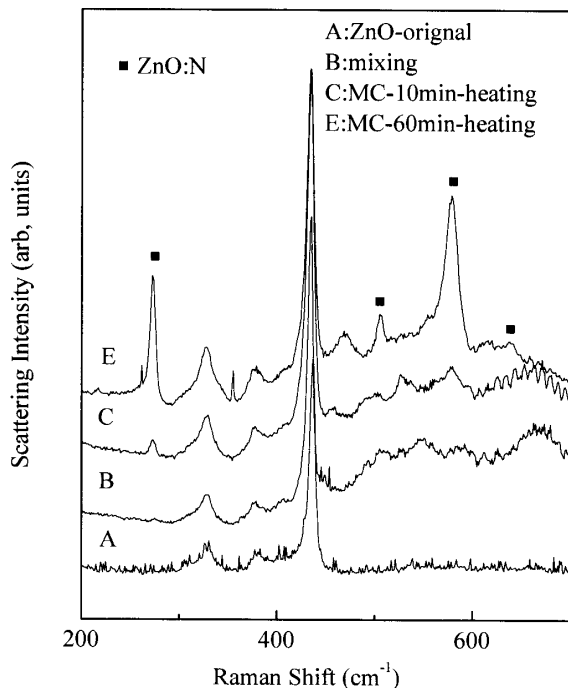


Fig.4 Raman spectra of the calcined product after grinding the mixture of ZnO and 5% urea for different times

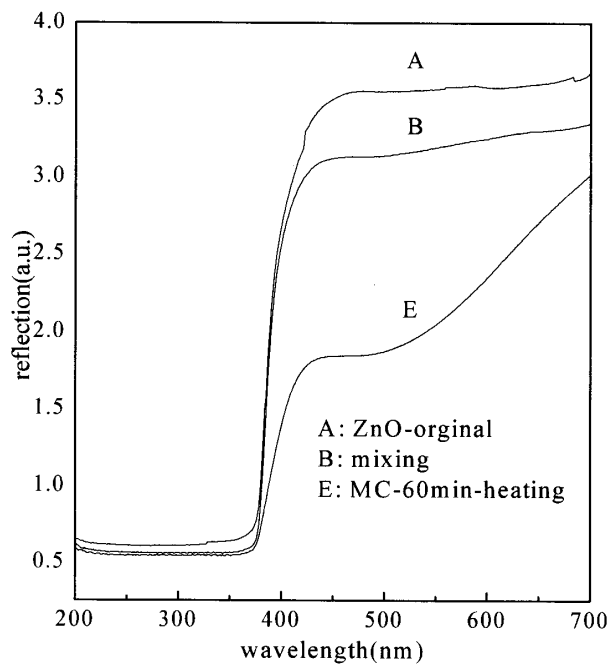


Fig.5 UV-Visible spectra of the calcined product after grinding the mixture of ZnO and 5% urea for different

Fig. 5 には ZnO そのもの、5% 尿素添加の ZnO の手動混合試料ならびに 5% 尿素添加 ZnO の MC 処理調整試料のそれぞれの光吸収スペクトルを示す。このスペクトルによると、ZnO 原料に比べ、手動混合処理試料のスペクトルはあまり変化が見られないが、MC 処理調整試料では、処理時間が長いほど光吸収の度合いも大きくなることがわかる。これは N ドーピングにより ZnO のバンドギャップが狭くなり、より長波長の光を吸収できたためと考えている。

Fig. 6 には MC 処理調整試料の SEM 写真を示す。N ドーピングした ZnO は微細粒子の凝集体であり、また、この凝集体を構成する一次粒子はナノ粒子となっていることがわかった。

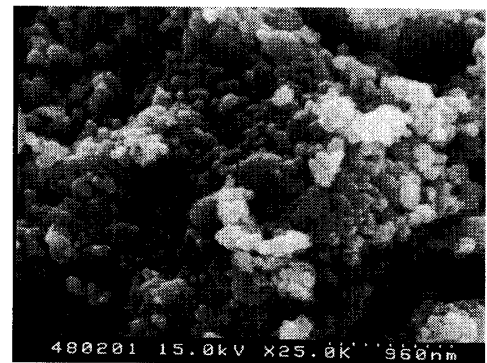


Fig.6 SEM photograph of the calcined product after grinding the mixture of ZnO and 5% urea for 60 min

#### 4. 結論

本研究では、TiO<sub>2</sub> や ZnO の金属酸化物に S あるいは尿素を添加し、遊星ミルを用いて乾式粉碎（メカノケミカル（MC）処理）し、その後 400°C で加熱処理した試料を調整し、それを種々の評価法によって評価した。その結果、次のことがわかった。

1. TiO<sub>2</sub> や ZnO への N あるいは S ドーピングが達成できた。N や S の添加量を増加させ、また、MC 処理時間を長くすることにより、ドーピング量を増加させることが可能である。
2. 調製試料は可視光吸収特性を示し、また、TiO<sub>2</sub> の場合、可視光照射下で NO は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> へと分解する特性が現れた。
3. 調製試料は微細粒子の凝集体であり、構成する一次粒子はナノ粒子となっていることがわかった。

#### 文献

- 1) 触媒学会編 “触媒講座 第5巻 触媒設計”、講談社サイエンティフィック (1985)
- 2) “触媒科学”、丸善、御園生誠、齊藤和共著 (1999)
- 3) K. Mori, J. Soc. Powder Technol. Japan, 41 (2004) 750
- 4) A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, “TiO<sub>2</sub> photocatalyst fundamentals and applications”, 128, BKC, Inc (1999)
- 5) 酒谷能彰、奥迫顕仙、小池広信、安東博幸：“可視光応答型酸化チタン光触媒の開発”、会報光触媒, 4 (2001) 51
- 6) T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 31 (1996) 837
- 7) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Science, 293 (2001) 269
- 8) H. Kato and A. Kudo, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 3082
- 9) S. Yin, Q. Zhang, F. Saito, and T. Sato, Chem. Lett., 32 (2003) 35
- 10) A. Kaschner, U. Haboek, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, Appl. Phys. Lett., 80(11) (2002) 1909