



JP0750123

硫黄添加二酸化チタン繊維の可視光触媒効果

(共同研究)

Photocatalytic Activity of Sulfur-doped TiO₂ Fiber
under Visible Light Illumination
(Joint Research)

武山 昭憲 山本 春也 吉川 正人 長谷川 良雄*
粟津 賢史*

Akinori TAKEYAMA, Shunya YAMAMOTO, Masahito YOSHIKAWA, Yoshio HASEGAWA*
and Satoshi AWATSU*

量子ビーム応用研究部門
物質選択性セラミック材料研究グループ

Advanced Ceramics Group
Quantum Beam Science Directorate

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA
Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

硫黄添加二酸化チタン繊維の可視光触媒効果
(共同研究)

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

環境・産業応用研究開発ユニット

武山 昭憲、山本 春也、吉川 正人

長谷川 良雄*、粟津 賢史*

(2007年1月17日受理)

ゾルーゲル法によってプレカーサー繊維を作製し、それを硫化水素雰囲気で熱処理後、引き続き酸素雰囲気中で熱処理することによって、硫黄添加二酸化チタン繊維を作製した。繊維の結晶構造は二酸化チタンのアナターゼ構造であり、光触媒効果の発現に適した結晶構造であることがわかった。光学特性の評価の結果、硫黄添加二酸化チタン繊維はアナターゼ構造よりも見かけ上約 0.06 eV 短いハンドギャップを持ち、より多くの量の可視光を吸収できることがわかった。

元素分析の結果から、繊維中には硫黄原子が約 0.58 原子% 添加されており、また二酸化チタンの酸素原子と置換した位置に添加されていることがわかった。この硫黄添加二酸化チタン繊維を用いてトリクロロエチレンの分解実験を行なったところ、可視光照射下においてトリクロロエチレン濃度の減少と二酸化炭素の発生が確認された。このことから、硫黄添加二酸化チタン繊維が可視光照射下で光触媒効果を発現可能であることがわかった。

本研究は日本原子力研究開発機構と(株)アート科学との共同研究に基づいて実施したものである。
原子力科学研究所(駐在) 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 株式会社 アート科学

Photocatalytic Activity of Sulfer-doped TiO₂ Fiber under Visible Light Illumination
(Joint Research)

Akinori TAKEYAMA, Shunya YAMAMOTO, Masahito YOSHIKAWA
Yoshio HASEGAWA* and Satoshi AWATSU*

Environment and Industrial Materials Research Division
Quantum Beam Science Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 17, 2007)

The Sol-Gel derived precursor fiber was annealed under hydrogen disulfide (H₂S) following oxygen atmosphere, Sulfur-doped TiO₂ fiber was obtained. Crystal structure of the fiber was identified as anatase phase of TiO₂. The energy band gap of the fiber was narrower by about 0.06 eV than that of anatase, which showed that it could absorb visible light. The fiber contains about 0.58 atomic % of Sulfur, and they located at the oxygen lattice site of TiO₂. Under visible light illumination, the fiber degraded Trichloroethylen (TCE) and produced carbon dioxide (CO₂). This shows Sulfur-doped TiO₂ fiber has the photocatalytic activity under visible light illumination.

Keywords: Photo Catalyst, Visible Light Sensitivity, Titanium Dioxide (TiO₂) Fiber, Sulfur-doping

This work has been performed in JAEA as a joint research with Artkagaku Co..

* Artkagaku Co.

目次

1. 本研究の概要	1
2. 硫黄添加二酸化チタン繊維の作製	2
2. 1 ゾルーゲル法による硫黄添加二酸化チタン繊維の作製	2
3. 硫黄添加二酸化チタン繊維の評価	2
3. 1 硫黄添加二酸化チタン繊維の結晶構造の評価	2
3. 2 硫黄添加二酸化チタン繊維の光学特性の評価	3
3. 3 硫黄添加二酸化チタン繊維中の硫黄原子濃度の測定	5
3. 4 硫黄添加二酸化チタン繊維中の硫黄原子の原子状態の評価	6
4. 硫黄添加二酸化チタン繊維中の光触媒効果の評価	7
4. 1 トリクロロエチレンの分解実験	7
5. 結論	9
謝辞	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Preparation of titanium dioxide (TiO_2) fiber	2
2. 1. Preparation of Sulfur-doped TiO_2 fiber via Sol-Gel Method	2
3. Characterization of Sulfur-doped TiO_2 fiber	2
3. 1 Crystal structure	2
3. 2 Optical property	3
3. 3 Sulfur concentration	5
3. 4 Chemical states of sulfur atoms	6
4. Photocatalytic activities of Sulfur-doped TiO_2 fiber under visible light illumination	7
4. 1 Photocatalytic degradation of Trichloroethylene under visible light illumination	7
5. Conclusion	9
Acknowledgement	9
References	10

1. 本研究の概要

二酸化チタンに代表される光触媒材料は、太陽光など自然界に存在する光エネルギーの照射によって生ずる光触媒効果により空気や水中の汚染物質を分解可能であることから、省エネルギーな環境浄化技術への応用が盛んに行なわれている^{1), 2)}。光触媒効果とは、ある閾値以上のエネルギーを持った光が光触媒材料に照射された時に生ずる触媒効果である。例えば二酸化チタンが光触媒効果を発現するためには、そのバンドギャップに相当する約3エレクトロンボルト以上のエネルギーを持つ光（紫外光）が照射される必要がある。しかしこのような高いエネルギーを持つ光は太陽光を除いて自然界にほとんど存在せず、またその太陽光ですらわずか数%の紫外光しか含まない（図1）。従って、例えば屋内のように紫外光がなく太陽光が届きにくい空間の環境の浄化を行おうとすると、二酸化チタンを照射するための紫外光源が必要となる。しかしこれではわざわざエネルギーを消費して人工的に紫外光を作り出す必要があり、二酸化チタンを利用した環境浄化技術の大きな利点である「省エネルギー性」が失われるという難点がある。

これに対し近年、紫外光ではない、より身近に存在しあつ人体に無害な光である可視光の照射により光触媒効果を発現する二酸化チタン（可視光応答型二酸化チタン）の開発が活発化している¹⁾。可視光は蛍光灯の光に含まれるなど我々の身近に存在する光であり、また図1からわかるように太陽光にも豊富に含まれるため、もし可視光照射下で二酸化チタンが光触媒効果を発現するようになれば、その利用により浄化できる環境は飛躍的に広がると期待される。これまでに世界中で可視光応答型二酸化チタンの開発が行なわれ、その過程において種々の作製方法が提案されてきたが、その中でも特に窒素^{3), 4)}、炭素^{5), 6)}等の比較的軽い非金属元素の添加が可視光応答特性の付与に有効であることが当時わかりつつあった。このような二酸化チタンの結晶格子中の酸素と置換する非金属元素の添加が有効であることは計算により予想されていたもの³⁾、従来これら元素の二酸化チタンへの添加は困難であり、これが可視光応答型二酸化チタンの実現に際して大きな障壁となっていた。この状況下において、我々は新たな不純物として硫黄に着目するとともに、極めて容易に二酸化チタンに硫黄を添加する方法を開発し、硫黄を添加した可視光応答型二酸化チタンの作製に初めて成功した^{7), 8)}。

一方、二酸化チタンを用いたトリクロロエチレンやホルムアルデヒド等の環境中の有害化学物質の分解に関する研究については、既に幾多の報告がなされている^{9)-16), 31)-34)}。キャリアガスで運ばれた有害物質は、二酸化チタンが設置され光が照射された反応容器を通過後、光触媒効果によって二酸化炭素と水に分解される。取扱いのしやすさから二酸化チタン粉末がそのまま用いられることは一般的ではなく、粉末を溶かしたスラリーの塗布、または各種蒸着法によりコーティングされたガラス等の平板や繊維が反応容器内に設置される。しかしコーティングした平板を用いた場合には、必然的に表面積が小さくなり光触媒効果が小さくなる可能性がある。これに対し二酸化チタンをコーティングした繊維は粉末と同様に大きな表面積を有するため、より多くの有害物質を分解できると期待されている。しかし、炭素系繊維のような不透明物質に二酸化チタンをコーティングした場合¹⁷⁾には照射した光が繊維により散乱され、繊維を束ねて使うことが難しい可能性がある。一方、二酸化チタンを光ファイバーのような透明物質にコーティングして用いると、繊維を束ねて使用しても各繊維に照射した光が行き届くため、より多くの有害物質を光触媒効果によって分解できる可能性がある。しかし照射した光の一部が光ファイバーへ吸収されてしまい¹³⁾、またこの吸収された光は光触媒効果に寄与しないため、やはり透明な繊維に二酸化チタンをコーティングした場合でも、照射された光すべてを光触媒効果に利用することは難しい。

そこで本研究では、二酸化チタン自身を繊維状に加工することによりこれらの問題の解決を試みた。すなわち二酸化チタンは透明であることから、繊維を束ねた場合でも各繊維が有効に照

射され、また他の材料を一切使わないので照射された光が効率的に二酸化チタンに吸収され光触媒効果に寄与する可能性がある。さらに、この繊維状二酸化チタンに硫黄を添加して可視光応答特性を付与すれば、可視光照射下で大きな環境浄化作用を示す二酸化チタン繊維が実現するものと期待される。本研究では、ゾルゲル法と硫化水素雰囲気中での熱処理を組み合わせることにより硫黄添加二酸化チタン繊維を作製し、その光触媒効果の評価を行った。

2. 硫黄添加二酸化チタン繊維の作製

2. 1. ゾルゲル法による硫黄添加二酸化チタン繊維の作製

本研究では、出発原料として選択したチタンテトライソプロポキシド $Ti(OC_3H_7)_4$ から作製したアモルファスのプレカーサー繊維を異なる手順で酸素、硫化水素雰囲気中で熱処理し、硫黄添加二酸化チタン繊維を作製した。詳細を以下に示す。室温でチタンテトライソプロポキシド $Ti(OC_3H_7)_4$ (関東化学株式会社 純度 >97%) に 3-オキソブタン酸エチルを加えキレート化を行い、これに水と塩酸とエタノールの混合溶媒を加え、55°Cで濃縮しポリチタノキサンを調製した。ポリチタノキサンを紡糸装置 (株式会社アート科学製) で紡糸することにより、プレカーサー繊維を作製した。硫黄添加二酸化チタン繊維は、プレカーサー繊維を温度 70°Cで 90 分間、不融化処理した後、図 2 に示す手順にしたがって 3 種類の繊維を作製した。なお現時点では繊維中の硫黄の存在は未確認であるが、作製した繊維を区別するため硫化水素雰囲気中で処理した繊維を便宜上、「硫黄添加二酸化チタン繊維」と呼ぶ。

1. ゲル繊維を酸素 (O_2) 雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理することにより、無添加の二酸化チタン繊維を作製した。
2. ゲル繊維を酸素 (O_2) 雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理後、さらに硫化水素 (H_2S) 雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理し硫黄添加二酸化チタン繊維①を作製した。
3. ゲル繊維を硫化水素 (H_2S) 雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理、さらに酸素 (O_2) 雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理し硫黄添加二酸化チタン繊維②を作製した。

写真 1 は、このようにして作製した硫黄添加二酸化チタン繊維の外観である。図からわかるように無添加の繊維は無色であることから、可視光を吸収しないことが伺える。一方、硫黄添加二酸化チタン繊維①、②は赤銅色、および褐色を呈している。とくに硫黄添加繊維②の色は、過去に梅林らが作製した硫黄添加二酸化チタン粉末と同様の褐色を呈しており、この繊維が波長約 360–400nm の可視光を吸収している可能性がある。すなわちこのことは、不純物元素として硫黄が繊維中に添加されていることを示唆している。

以上から、本研究で開発した手法すなわち、 $Ti(OC_3H_7)_4$ を原料として作製したポリチタノキサンからプレカーサー繊維を作製後熱処理することによって、繊維状の二酸化チタンを作製可能であることがわかった。また硫化水素雰囲気中で処理された繊維は着色しており、繊維中に硫黄を含むことが示唆された。

3. 硫黄添加二酸化チタン繊維の評価

3. 1 硫黄添加二酸化チタン繊維の結晶構造の評価

二酸化チタンの光触媒効果の大きさは、その結晶構造に大きく依存するため、前項において得られた硫黄添加二酸化チタン繊維がどのような結晶構造を有するのかを確かめることは、繊維

の光触媒効果を評価する上で重要である。そこで、作製した硫黄添加二酸化チタン繊維の結晶構造をX線回折法(X-ray Diffraction method, XRD)により調べた。X線回折装置として理学電機製CN2013を用いた。写真2にその外観を示す。繊維状の試料のXRD測定は難しいため、繊維を乳鉢で粉碎して得た粉末をエタノールに溶かしスラリーを作製し、これを10mm x 10mm x 0.5mmの石英基板に塗布し測定用基板を作製した。XRDはこの基板について行なった。

図3は、測定用基板について得られたXRD回折パターンをJCPDSカードにより指数付けした結果であり、数字は各ピークに対応する結晶面を表している。このXRDの結果から、作製したすべての二酸化チタン繊維がアナターゼ構造を有することが確認された。アナターゼ構造の二酸化チタンはルチル構造の二酸化チタンに比べてより大きな光触媒効果を示すことが報告されており¹⁸⁾、従って作製した二酸化チタン繊維は光触媒効果を発現するために最適な結晶構造をしていることがわかった。

3. 2 硫黄添加二酸化チタン繊維の光学特性の評価

二酸化チタンが可視光照射下において光触媒効果を発現する条件として、可視光を吸収可能であることが挙げられる。このような可視光吸収能は、試料が粉体である場合には拡散反射分光法^{3), 4), 7), 8)}、また薄膜である場合には試料を透過する光の強度測定^{19), 20)}により評価される。前者においては、積分球と呼ばれるホルダに試料が充填された状態で測定が行われるため、試料は粉末のように流動性があり積分球に充填可能な形状でなければならない。さらに測定には積分球を満たす量の試料が必要となる。従って本研究で扱うような繊維状試料の測定に際しては、まず繊維を粉末状に加工して積分球に詰める必要があるが、十分な量の粉末の作製には膨大な量の繊維が必要となり現実的に測定は困難である。一方、後者においては粉末にした試料を透明基板に塗布することにより作製した厚膜を用いて測定が行われる。従って、測定に必要な試料の量は前者に比べ格段に少量となるが、膜の形状が得られる吸収スペクトルの形状に大きく影響するため、測定には均一な膜が求められること、また粉末試料は光を乱反射しやすいため、十分なスペクトル強度が得づらい等の問題がある。

これらに対し近年、フォトルミネッセンス(Photo Luminescence, PL) 分光法を用いて二酸化チタンの発光を測定し、その光学特性を評価する試みが盛んに行なわれている²¹⁾⁻²³⁾。この方法は吸収スペクトルを直接与えるものではないが、試料のバンドギャップエネルギーやエネルギー構造に関する情報が得られ、間接的に試料の可視光吸収能を判断することが可能である。さらに繊維状の試料の測定が可能であるため、加工することなく試料本来の光学特性を評価することができる。そこで本項では、二酸化チタン繊維のPLスペクトルの測定を通してバンドギャップを計算し、また繊維が可視光を吸収する可能性について検討した。測定は、写真3に示す分光蛍光光度計(島津製作所製 RF-5300PC)を用いて行なった。

まず二酸化チタン繊維のPLスペクトルを測定する前に、予備実験として二酸化チタン粉末のPLスペクトルを測定した。測定は、アナターゼ(高純度科学研究所製、純度99.9%)型の結晶構造の二酸化チタン粉末について行った。シリコン基板上に適量の二酸化チタン粉末をのせた後、エタノールを滴下して粉末を凝集させ、基板上に二酸化チタンの厚膜を作製した。この厚膜を分光器付属の試料ホルダに取り付けPLスペクトルを測定した。試料ホルダは分光器内に写真4のように励起光および検出器に対して45°の角度をなすように設置される。

図4(a)は、得られた二酸化チタン粉末のPLスペクトルである。励起光は回折格子により単色化したキセノンランプ光を用いた。スペクトルへのノイズ光の重畠が避けられないため、やむをえず励起光の波長は325、335、350nmの紫外光とした。波長450nm～500nm付近に見られ

る複数の鋭いピークは、試料により散乱された励起光に由来するノイズ光と思われる。図からわかるように、波長 360nm 付近から急峻なピークが立ち上がっている。アナーゼのバンドギャップは 3.2 eV(波長 387nm の光が持つエネルギーに相当)であることを考慮すると、このピークは伝導帯に励起された電子が荷電子帯のホールと再結合した際に生ずる光(バンド間遷移による光)であると考えられる。さらに励起光の波長を長くすると、ピークの立ち上がる波長は変わらないが、スペクトル全体の強度が低下することがわかる。これは励起光のエネルギーが低くなる結果、伝導帯に励起される電子の数が少なくなるためと考えられる。

次に、同じ試料について PLE (Photo Luminescence Excitation) スペクトルを測定した。PL スペクトルが固定波長の光により励起された試料の発光を測定して得られるのに対し、PLE スペクトルは様々な波長の励起光を試料に照射し、このとき試料から発せられる固定波長の光を測定して得られる。PLE スペクトルの形状は試料のエネルギー構造を反映するため、スペクトルからバンドギャップや不純物準位の有無および位置に関する情報が得られる。この試料の 500nm 以下の波長の PL スペクトルには上述のようにノイズ光が重畠しているため、その影響が少ないと思われる波長 550nm の発光について PLE スペクトルを測定した。図 4 (b) は二酸化チタン粉末の PLE スペクトルである。図から波長 390nm 付近に肩のある形状をしていることがわかる。肩の形状がほぼガウス型であることから、このスペクトルがバンド間遷移に由来すると考えられる。そこで、この部分をガウス分布形状のスペクトルと仮定しその中心波長を求めることにより、アナーゼのバンドギャップを計算した。その結果、スペクトルの中心波長は 389nm でありバンドギャップは 3.19 eV と求まった。これは上述のアナーゼのバンドギャップエネルギーにほぼ一致し、PLE スペクトルからバンドギャップの計算が可能であることが示された。

次に二酸化チタン繊維の PL スペクトル、PLE スペクトルを測定した。測定用試料は、シリコン基板に両面テープを貼りそこに繊維を貼り付けて作製した。図 5 (a)、(b) に無添加繊維、硫黄添加繊維②のスペクトルを示す。無添加繊維の PL スペクトルを見ると、アナーゼ粉末におけるそれ(約 360nm) よりも長い波長である約 380nm 付近からスペクトルが緩やかに立ち上がっており、その強度は 470nm 付近で最大になっている。スペクトルの立ち上がる波長がアナーゼ粉末のそれよりも長く、またこの波長領域の発光はバンド間遷移によると考えられることから、無添加繊維のバンドギャップが見かけ上縮まっていることが推測される。そこで PLE スペクトルから見掛けのバンドギャップに相当する光の波長を求めると 393nm となり、無添加繊維が見かけ上 3.16 eV のバンドギャップを持つことがわかった。これはアナーゼのそれよりもおよそ $3.2 - 3.16 = 0.04$ eV だけバンドギャップが縮まったことを意味する。この値は他の可視光応答型二酸化チタンのそれに近く²⁴⁾⁻²⁶⁾、従ってこの繊維は可視光を吸収可能と推測される。一方、この繊維が二酸化チタンのバンド間遷移由来の光(約 360nm) よりも大幅に長い波長である 470nm 付近の光を発することから、この繊維のバンドギャップ間に不純物準位が存在することがわかる。後述する XPS, EDS による元素分析の結果によるとこの繊維は不純物元素を含有しないことから、不純物準位は主に酸素空孔に由来するものと考えられる。この酸素空孔由来の不純物準位は見かけのバンドギャップの短縮にも貢献していると予想され、すなわち図 6 に示すように不純物準位(ドナー準位)による狭いバンドが伝導体の下に形成され、これが見かけ上バンドギャップを縮めているものと思われる。

一方、325nm よりも波長の長い光(335m, 350nm) で繊維を励起すると、粉末の場合と同様に発光スペクトル強度は減少した。従ってこれらの光よりもさらに長い波長である可視光を繊維に照射した場合には、さらにスペクトル強度すなわち繊維内に生成する電子、ホールの数は減少すると予想される。この傾向は可視光照射下で光触媒効果を示さないアナーゼ粉末と同様であり(図 4 (a))、従って無添加繊維は可視光を吸収可能であるが、可視光照射下において大きい光

触媒効果の発現は期待できないと予想できる。

図5(b)は、硫黄添加繊維②のPLスペクトルである。スペクトルのピークは380nm付近から立ち上がりおり、この波長もアナターゼのPLスペクトルの立ち上がる波長(約360nm)より長い。このことは、無添加繊維の場合と同様にバンドギャップ内に不純物準位が形成されていることを示唆している。しかし無添加繊維とは異なり、そのスペクトルは波長400nm付近にやや鋭いピークを持った形状をしている。これは、硫黄添加繊維のバンドギャップ内に形成される不純物準位の位置が無添加繊維のそれとは異なっていることを示唆している。さらに励起波長を325nmから350nmに長くすると、長波長側(500nm-550nm)の発光強度が減少していくのがわかる。これに対し短波長側(400nm-450nm)の発光に着目すると、特に励起波長を335nmから350nmに長くしても発光強度が変わらないことがわかる。この波長領域(400nm-450nm)の発光強度を無添加繊維の場合(図5(a))と比較すると、無添加繊維の場合には励起波長が長くなるにつれて発光強度が減少していることがわかる。無添加繊維の場合、この波長領域の発光は酸素欠陥に由来する不純物準位を介し生ずると考えられ、硫黄添加繊維②の発光挙動がそれと異なるということは、この繊維では酸素欠陥ではなく別の不純物に由来するエネルギー準位がバンドギャップ内に形成され、これを介して発光が生じていると考えられる。この不純物準位としては硫黄原子に由来するアクセプタ準位が考えられ、すなわち硫黄添加繊維のエネルギー-band間に、少数の酸素欠陥による不純物準位とともに硫黄原子によるアクセプタ準位が形成したバンドが荷電子帯の上に存在し(図6)、伝導帯に励起された電子は専らこのアクセプタ準位を介して発光に寄与すると思われる。従って硫黄添加繊維②の場合においては、硫黄原子により形成されたアクセプタ準位によって、見かけ上バンドギャップが縮まったと考えられる。

次に硫黄添加繊維②のPLEスペクトルから見かけのバンドギャップを計算した。その結果、この繊維は波長395nm(3.14eVに相当)以上の光を吸収可能であることがわかった。この値は無添加繊維のそれ(393nm)とほぼ同じであることから、この繊維も可視光を吸収可能であると考えられる。二酸化チタンの光触媒効果は、主に荷電子帯近傍のエネルギーを持つ正孔と伝導帯近傍のエネルギーを持つ電子により生ずるため、可視光照射時に生ずる電子・正孔の数が多いほど、大きな光触媒効果の発現が期待できる。従って、これら電子・正孔の結合の結果生ずる短波長領域の発光が強いほど、大きな光触媒効果を発現する可能性がある。既に図5(b)に示したように、硫黄添加繊維②の場合には見かけのバンドギャップ間遷移とそれに由来する短波長領域の発光(400nm-450nm)は、励起波長が長くなつてもほとんど変化していない。これは可視光照射時においても紫外光照射時と同数の電子・正孔が生成されることを示唆しており、従って、この繊維は可視光照射下で紫外光照射時と同程度の光触媒効果を示すものと予想される。

図7には、硫黄添加繊維①のPLスペクトルを示す。図中360nm、460nm付近に見られるピークは硫黄添加繊維①とは全く別の試料について測定したPLスペクトルにも現れることから、繊維によって励起光が散乱される結果生ずるノイズ光と考えられる。波長400nm付近にある肩はバンドギャップ間遷移による発光と推測されるが、その強度はノイズ光に埋もれてしまうほど小さい。従ってこの繊維は紫外光も可視光もほとんど吸収しないと予想される。

本項では、PLスペクトルから、硫黄添加二酸化チタン繊維のバンドギャップが見かけ上縮まっていることを明らかにし、繊維が可視光を吸収する可能性を示した。

3. 3 硫黄添加二酸化チタン繊維中の硫黄原子濃度の測定

硫黄添加二酸化チタン繊維が可視光照射下で光触媒効果を発現するためには、繊維中に硫黄が添加されている必要がある。そこで作製した無添加、硫黄添加①、②繊維中の硫黄濃度をエネ

ルギー分散型 X 線光電子分光法(Energy Dispersive X-ray analysis, EDX、オックスフォードインストゥルメンツ社製)により測定した。EDX 測定装置は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM、日本電子製 JSM-5600)に備え付けられており(写真 5)、SEM で試料の画像を確認しながら試料の元素分析が可能である。SEM 観察時の電子銃の加速電圧は 15keV とした。図 8 に EDX 観察時の模式図を示す。SEM の電子銃から発生した電子線の照射によって試料を構成する元素が励起されることにより、試料からは電子(2次電子)と X 線(特性 X 線)が発生する。SEM ではこの 2 次電子の検出により画像観察が可能であり、一方 EDX ではこの特性 X 線を検出することにより元素分析が可能である。

図 9 (a) は、二酸化チタン繊維①の断面の SEM 像、(b) は EDX スペクトルである。図 9 (b) からわかるように、繊維の構成元素であるチタン(Ti)、炭素(C)、酸素(O)、硫黄(S) の濃度は、繊維断面の内部で一定であることがわかる。唯一、炭素(C)濃度が試料表面で増加しているが、これは試料のチャージアップを防ぐため、SEM の試料台に取り付ける際に使用した導電性カーボンテープに起因するバックグラウンドである。

表 1 は、繊維側面の EDX のスペクトルから各元素の原子濃度を計算した結果である。銅(Cu)は、試料台の構成元素である真鍮(Cu-Zn 合金)からのバックグラウンドである。表からわかるように試料すべてにおいて、チタン(Ti)はおよそ 30 原子%、酸素(O)は 50%~65% 含まれることから、繊維の主成分は二酸化チタン(TiO_2)であることがわかる。しかしながら、同じ試料においても炭素および酸素の値のばらつきは大きく、繊維を構成する成分の完全な定量化は難しいことが判明した。一方、硫黄(S)の原子濃度は、同一試料においてほぼ一定であった。すなわち、無添加二酸化チタン繊維について硫黄は検出されず、また無添加二酸化チタン繊維①中に含まれる硫黄原子濃度は 0.45~0.6%、硫黄添加二酸化チタン繊維②中に含まれる硫黄原子濃度は 0.3~0.45% であった。過去に梅林らが作製した硫黄添加二酸化チタン粉末中には、およそ 1 原子% の硫黄が含まれることが確認されているが、本研究で得られた繊維中に添加された硫黄濃度はその約半分であることがわかる。本項では EDX による元素分析の結果から、硫黄二酸化チタン繊維中の硫黄原子濃度が約 0.3~0.6% であることを確認した。

3. 4 硫黄添加二酸化チタン繊維中の硫黄原子の原子状態の評価

可視光照射下で硫黄添加二酸化チタン繊維が光触媒効果を発現するためには、同繊維が可視光を吸収する能力を持っていなければならない。そのためには、添加した硫黄原子が繊維を構成する二酸化チタン中の酸素原子と置換することにより、二酸化チタンのバンドギャップ間に不純物準位が形成される必要がある。そこで繊維中の硫黄原子の原子状態を X 線光電子分光法(XPS)により調べた。X 線光電子分光装置には VG サイエンティフィック社製 ESCALAB-MK II を使用した。写真 6 はその外観である。また測定用 X 線として非単色 Mg K α 線を用いた。

図 10 (a)、(b) は、無添加二酸化チタン繊維の XPS スペクトルである。(a) に繊維表面、(b) にアルゴンイオンビームで 1 分間スパッタした後のスペクトルを示す。スペクトルは、スパッタ前に測定したチタン原子に由来するピーク($Ti\ 2p_{3/2}$)の強度で規格化されている。図から、結合エネルギーが約 153eV、162eV 付近にピークが現れているのがわかる。このうち、約 153eV に現れるピークについては、その帰属を明らかにできなかった。しかし、作製方法がそれぞれ異なる無添加、硫黄添加①、②すべての繊維の XPS スペクトル中にこのピークが現れているため、恐らくチタン、酸素等の繊維を構成する元素、または原料物質に含まれる不純物に由来する何らかのノイズピークと考えられる。一方、結合エネルギーが 162eV 付近に見られるピークは、繊維を構成している二酸化チタンの O 原子と S 原子が置換することにより生じた Ti-S 結

合に起因するとの報告がある^{27)~30)}。この報告を元に判断すると無添加纖維中にも硫黄が添加されていることになるが、以下の理由によりこの纖維には硫黄は添加されていないと推測される。過去の硫黄添加二酸化チタンに関する報告によると、そのXPSスペクトル中には硫黄原子の存在を示す162eVのピークとともに表面に吸着した酸化硫黄分子(SO_x)に由来するピークが現れ、またそのピーク強度は前者よりも大きいことがわかる^{7),27)}。従って、仮に無添加纖維中に硫黄が添加されているとすると、XPSスペクトル中に162eVのピークとともに168eV付近にピークが現れることが期待されるが、図10からはそのようなピークは確認されない。よって無添加纖維には硫黄は添加されておらず、162eV付近に現れるピークも何らかのノイズピークと考えられる。

図11(a)、(b)は、硫黄添加二酸化チタン纖維①(無添加二酸化チタン纖維をH₂S中で500°C、1時間熱処理した纖維)のXPSスペクトルである。いずれの図にも168eV付近に大きなピークが現れており、これは纖維表面に吸着した硫黄酸化物(SO_x)分子の存在を示している。一方、162eV付近のピークに着目すると、その強度はスパッタ後には約4倍になっていることがわかる。無添加纖維の場合にはスパッタ前後で162eVのピーク強度はほとんど変わらないことを考慮すると、このピークはノイズピークではなく、纖維を構成する何らかの物質に由来するピークであることが推測される。また、スパッタに伴ってSO_x分子由来のピーク強度が減少し、162eV付近のスペクトルのピーク強度が増加する傾向は、他の硫黄添加二酸化チタンのXPSスペクトルの場合と同様であることから、結局、162eV付近のピークは纖維に添加された硫黄によるTi-S結合に起因すると考えられる。このことは纖維中に硫黄原子が酸素原子と置換した状態で添加されていることを示している。また、SO_x分子に起因するピークの強度はスパッタによって約30%減少していることから、スパッタ前の纖維表面は酸素雰囲気中での熱処理時に生じたSO_x分子により覆われていたことがわかる。

図12(a)、(b)は、硫黄添加二酸化チタン纖維②(ゲル纖維をH₂S中で500°C、1時間熱処理後、さらにO₂雰囲気中で500°C、1時間熱処理した纖維)のXPSスペクトルである。スパッタせずに測定したスペクトル図12(a)では、結合エネルギーが162eV付近にあるTi-S結合に起因するピークはバックグラウンドに埋もれ確認が困難であるが、1分間纖維表面をスパッタした後に測定したスペクトル図12(b)では、ピークがはっきりと確認できる。硫黄添加纖維①と同様にスパッタ後に明瞭なピークが現れることから、この纖維にも硫黄原子が酸素原子と置換した状態で添加されていることがわかる。一方、結合エネルギーが約168eVのSO_x分子に起因するピークの強度は、スパッタによって20%程度減少しており、硫黄添加纖維②の表面もSO_x分子によって覆われているものと思われる。

以上の結果から、硫黄添加二酸化チタン纖維中では硫黄原子(S)は二酸化チタン(TiO₂)の酸素原子(O)と置き換わって添加されていることがわかった。

4. 硫黄添加二酸化チタン纖維中の光触媒効果の評価

4. 1 トリクロロエチレンの分解実験

二酸化チタン纖維の光触媒効果を評価するため、紫外および可視光照射下においてトリクロロエチレン(TCE)の分解試験を行った。無添加纖維、硫黄添加二酸化チタン纖維①、②を充填したカートリッジを配管の途中に設置し、その上流からキャリアガス(ヘリウム)で希釀したトリクロロエチレンを流通させた。カートリッジ直前におけるトリクロロエチレンの濃度は125ppmである。カートリッジ中には83.5mgの無添加纖維または硫黄添加二酸化チタン纖維を充填密度66.5mg/cm³にて充填した。光源には紫外光としてUVランプを、可視光として蛍光灯を用いた。

図13(a), (b)に、紫外光照射時のトリクロロエチレン(TCE)濃度、二酸化炭素(CO₂)濃度の照射時間依存性を示す。まず硫黄添加二酸化チタン繊維①についてみると、TCE濃度が初期濃度とほぼ変わらず、この繊維が光触媒効果をほとんど示さないことが分かる。一方、無添加繊維および硫黄添加繊維②のTCE濃度は、各々60秒、120秒後にはほぼ定常状態に達し、またCO₂濃度も一定値に落ち着く。特に無添加繊維に着目すると、TCE濃度の減少に比例してその最終分解生成物であるCO₂濃度が上昇することが期待されるが、光照射30秒後に急激にCO₂濃度はいったん41ppmまで上昇した後32ppmに減少している。カートリッジ上流からは常時、濃度125ppmのTCEが供給されているので、カートリッジ通過後の濃度41ppmの差に相当するCO₂の生成が期待されるが、そうはないことからCO₂の生成が阻害されていることがわかる。この原因として、TCE分解に伴うホスゲン等の中間生成物の発生が考えられる。すなわち、実験の進行に伴い繊維表面の中間生成物量が増加し、CO₂分解よりも主として中間生成物の分解に光触媒効果が費やされていることが疑われる³¹⁾⁻³⁴⁾。

図14(a), (b)に、可視光照射時のTCE濃度、CO₂濃度の照射時間依存性を示す。硫黄添加繊維①は可視光照射時にも光触媒効果を示さない。これはそのPLスペクトルから予想されるように、この繊維が紫外光も可視光も吸収しないことに起因すると考えられる。硫黄添加繊維②および無添加繊維は可視光照射下においてもTCEを分解可能であり、特に硫黄添加繊維の方がTCE分解能力に勝っている。CO₂濃度の可視光照射時間による変化を見ると、紫外光照射時と同様にTCE濃度の減少に伴ってその分解生成物であるCO₂濃度がいったん増加した後、減少に転じ定常値に達している。硫黄添加繊維の方がより多くのTCEを分解しているにもかかわらず、定常状態におけるCO₂濃度が無添加繊維の場合とほぼ等しいのは興味深い。これは、可視光照射時には無添加繊維表面では少量のTCEしか分解されないために中間生成物の発生量が少なく、結果として光触媒効果が中間性生物の分解ではなくCO₂生成に使われる割合が高くなるためと考えられる。

次に、可視光照射と紫外光照射時における二酸化チタン繊維の光触媒効果を比較するため、各繊維の定常状態におけるTCE濃度とCO₂濃度をプロットした。図15(a)はTCE濃度、(b)はCO₂濃度のプロットである。無添加繊維について紫外光と可視光を照射した時のTCE濃度を比較すると、可視光照射時の濃度(41ppm)は、紫外光照射時のそれ(79ppm)の半分にまで低下していることがわかる。これはそのPLスペクトルからも予想されるように、無添加繊維が可視光をほとんど吸収できないためと思われる。一方、硫黄添加繊維②に注目すると、可視光照射時のTCE濃度(41ppm)は紫外光照射時の濃度(63ppm)よりも低いことがわかる。PLスペクトルからは、両者で光触媒効果がほぼ等しいか紫外光照射の方がやや大きいことが予想されるが、紫外光照射時の光触媒効果が低下している理由として、硫黄添加により繊維表面の状態が変化した可能性が考えられる。

一方、可視光照射時のCO₂濃度は紫外光照射時のほぼ半分にまで低下している。これは繊維表面の中間生成物が紫外光を介した反応により分解されることを示唆している。中間生成物が分解時される際には、その過程で生じた塩素原子がさらに生成物の分解を促進する反応が起こると考えられており、従って紫外光照射時には光触媒反応とは異なる反応機構が繊維表面で強く起こっている可能性がある。

本章では、硫黄添加二酸化チタン繊維が、可視光照射下でトリクロロエチレン(TCE)を光触媒効果により分解する能力を有することが明らかにした。

5. 結論

本研究では、ゾルゲル法で作製した纖維を硫化水素雰囲気および酸素雰囲気中で熱処理することによって、硫黄添加二酸化チタン纖維の作製に成功した。作製した硫黄添加二酸化チタン纖維の結晶構造は、光触媒効果を発現するに最適なアナターゼ構造であることがわかった。光学特性の評価の結果、硫黄添加二酸化チタン纖維はアナターゼ構造のバンドギャップよりも見かけ上 0.06 eV 短いバンドギャップを持つことがわかった。

元素分析および原子状態の分析結果から、纖維中の硫黄原子は纖維を構成する二酸化チタンの酸素原子と置換して添加されていることがわかった。この硫黄添加二酸化チタン纖維は可視光照射下でトリクロロエチレンを分解する能力を有し、従って可視光照射により光触媒効果を発現することが確認された。

謝辞

本研究を行うに当たって大変有益な御意見、御助言を賜りました梅林 励、崔 永樹 両氏に深く感謝致します。更に XPS を用いた実験に際し意義深い御助言を賜りました高野 勝昌氏、分光器使用の快諾と貴重な御意見および温かいアドバイスを頂きました先端基礎研究センター 超極限環境下における固体の原子制御と新奇物質の探索グループ 鳴海 一雅氏、植本 洋氏、境 誠司氏に改めて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima : "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Jpn. J. Appl. Phys., 44, 8269 (2005).
- 2) M. Anpo : "Preparation, Characterization, and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts Able to Operate under UV–Visible Light Irradiation: Approaches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light", Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 1427 (2004)
- 3) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga : "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", Science, 293, 269 (2001).
- 4) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga : "Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping", Jpn. J. Appl. Phys., 40, L5651 (2001).
- 5) S. Khan, M. Al-Shahry, W. Ingler Jr. : "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂", Science, 297, 2243 (2002).
- 6) Y. Choi, T. Umebayashi,, S. Yamamoto, S. Tanaka : "Fabrication of TiO₂ photocatalysts by oxidative annealing of TiC", J. Mater. Sci. Lett., 22, 1209 (2003).
- 7) 梅林勲、八巻徹也、浅井圭介：“可視光応答型光触媒：硫黄添加二酸化チタン”，工業材料，7, p. 34-36 (2003) .
- 8) T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai : "Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO₂", Chem. Lett., 32, 330 (2003).
- 9) C. H. Ao, S. C. Lee, J. Z. Yu, J. H. Xu : "Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs ", Appl. Catal. B: Environ., 54, 41 (2004).
- 10) G. Balasubramanian, D. Dionysiou, M. Suidan, I. Baudin, J-M. Laine : "Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water", Appl. Catal. B: Environ., 47, 73 (2004).
- 11) Y. Chen, D. Dionysiou : "Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method", J. Mol. Catal. A, 244, 73 (2006).
- 12) C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J-M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix : "Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods", Appl. Catal. B: Environ. 39, 331 (2002).

- 13) W. Wang, Y. Ku : "The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles", Chemosphere 50, 999 (2003).
- 14) H. Yu, S.C. Lee, J. Yu, C.H. Ao : "Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers", J. Mol. Catal. A, 246, 206 (2006).
- 15) R-D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto : "TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds", J. Photochem. Photobiol. A, 136, 111 (2000).
- 16) N. J. Peill, M. R. Hoffmann : "Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol", Environ. Sci. Technol., 29, 2974 (1995).
- 17) T. Ishikawa, H. Yamaoka, Y. Harada, T. Fujii, T. Nagasawa : "A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics", Nature, 416, 64 (2002).
- 18) L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel : "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", J. Am. Chem. Soc., 118, 6716 (1996).
- 19) T.M. Wang, S.K. Zheng, W.C. Hao, C. Wang : "Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method", Surf. Coat. Technol., 155, 141 (2002).
- 20) Peng Xu, Lan Mi, Pei-Nan Wang : "Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture", J. Crystal Growth, 289, 433 (2006).
- 21) H. Nakajima, K. Itoh, M. Murabayashi : "Influences of C1–C3 Alcohols and Purities of TiO₂ Powders on Their Photoluminescence Properties at Room Temperature", Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 601 (2002).
- 22) F. Montoncello, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, F. Meinardi : "Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon replica effect", J. App. Phys., 94, 1501 (2003).
- 23) H. Nakajima, T. Mori, M. Watanabe : "Influence of platinum loading on photoluminescence of TiO₂ powder", J. App. Phys., 96, 925 (2004).
- 24) S. Mohameda, O. Kappertz, T. Niemeier, R. Drese, M.M. Wakkkad, M. Wuttig : "Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO_xN_y

- films”, Thin Solid Films, 468, 48 (2004).
- 25) D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiaznyi, H. Haneda : “Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations”, J. Solid State Chem., 178, 3293 (2005).
- 26) H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto : “Hydrophilicity on carbon-doped TiO₂ thin films under visible light”, Thin Solid Films, 510, 21 (2006).
- 27) T. Nakamura, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga : “Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped TiO₂ Prepared via Thio Sol-Gel Process”, J.Ceram Soc Jpn. PacRim5 Special issue, 112, S1422 (2004).
- 28) D. Gonbeau, C. Guimon, G. P. Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy : “XPS study of thin films of titanium oxysulfides”, Surf. Sci., 254, 81 (1991).
- 29) E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, U. Diebold : “Structures of sulfur on TiO₂ (110) determined by scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction”, Surf. Sci., 470, 347 (2001).
- 30) E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, H. Geisler, S. N. Thornburg, C. A. Ventrice, Jr., D. A. Hite, P. T. Sprunger, U. Diebold : “Sulfur on TiO₂ (110) studied with resonant photoemission”, Phys. Rev. B., 64, 1154181 (2001).
- 31) W. A. Jacoby, M. R. Nimlos, D. M. Blake, R. D. Noble, C. A. Koval : “Products, Intermediates, Mass Balances, and Reaction Pathways for the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis”, Environ. Sci. Technol., 28, 1661 (1994).
- 32) L. H. Zhao, S. Ozaki, K. Itoh, M. Murabayashi : “Self-catalytic behaviour in gas phase photocatalytic oxidation of Trichloroethylene using TiO₂”, Electrochemistry, 70, 8 (2002).
- 33) S. Yamazaki, K. Araki : “Photocatalytic Degradation of Tri- and Tetrachloroethylene on Porous TiO₂ Pellets”, Electrochemistry, 70, 412 (2002).
- 34) S. Ozaki, L. H. Zhao, K. Itoh, M. Murabayashi : “Photocatalytic degradation of Gaseous Chloroethylene Mixtures using UV illuminated Titanium Dioxide”, Electrochemistry, 70, 421 (2002).

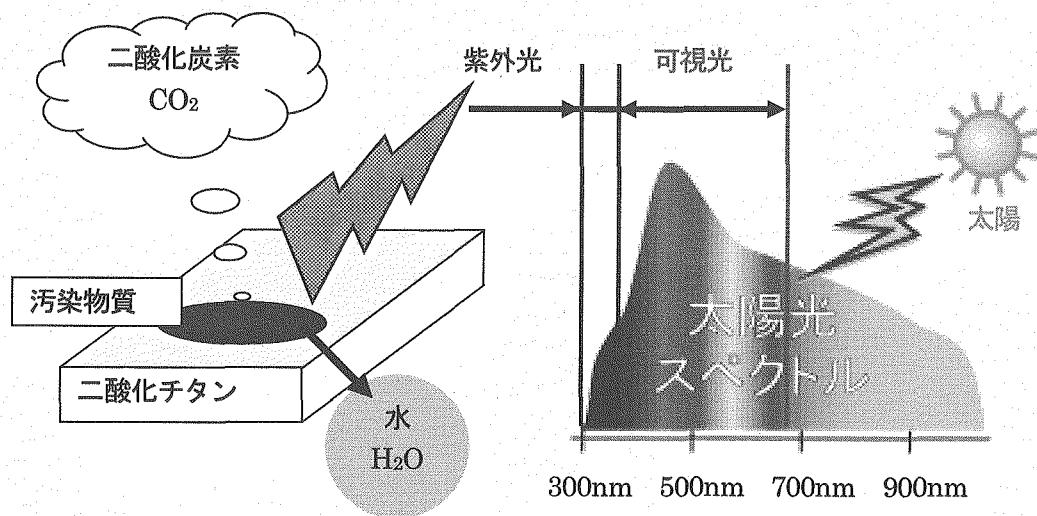


図 1 二酸化チタン光触媒による汚染物質の分解

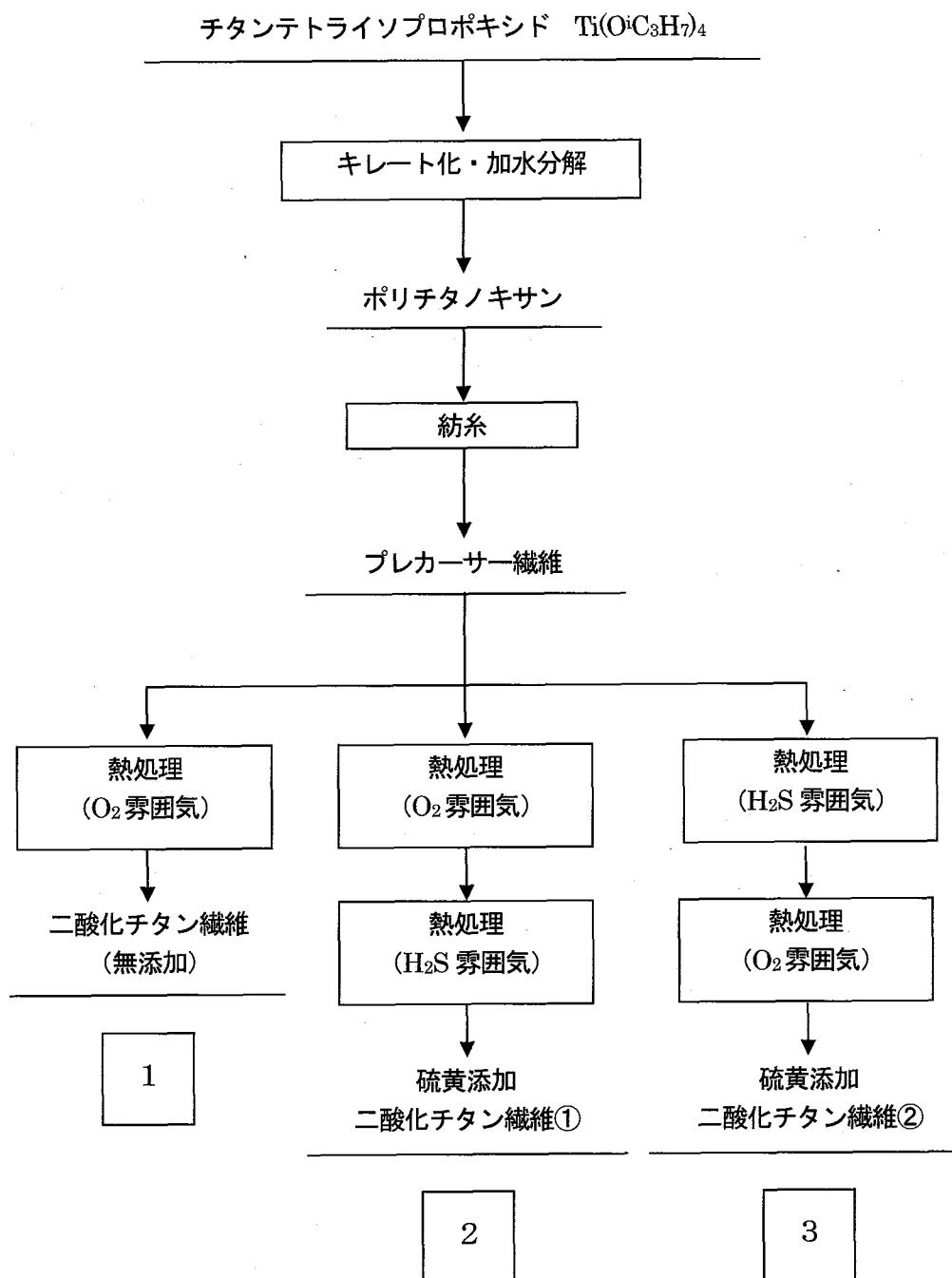


図 2 二酸化チタン繊維作製時のフローチャート

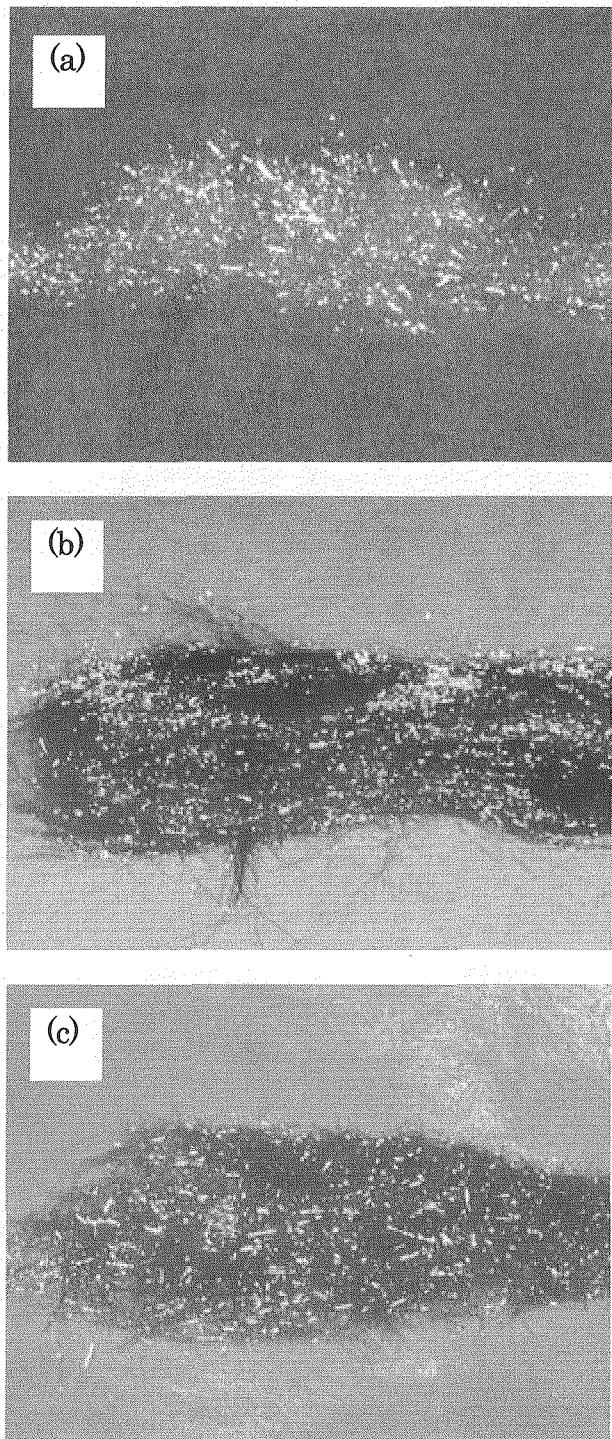


写真 1 作製した二酸化チタン繊維の外観
(a) 無添加繊維 (b)硫黄添加繊維① (c)硫黄添加繊維②

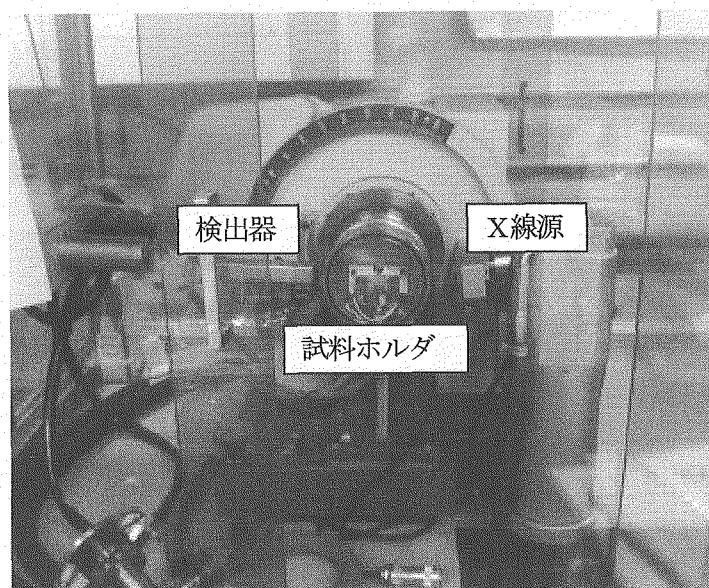


写真 2 理学電機製X線回折装置 CN2013

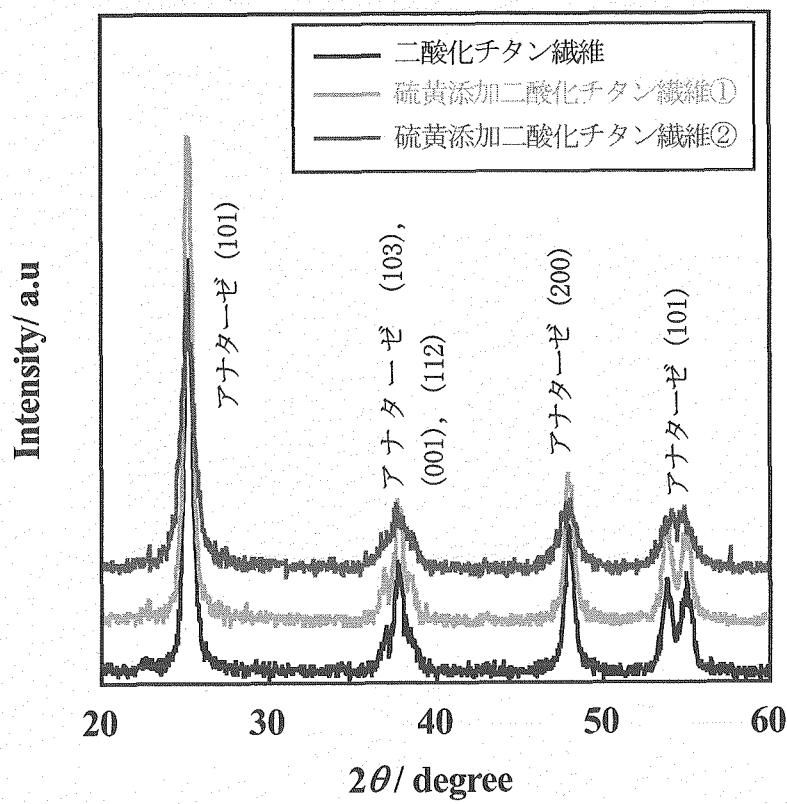


図 3 作製した繊維のXRDパターン



写真3 島津製作所製分光蛍光光度計 RF-5300PC

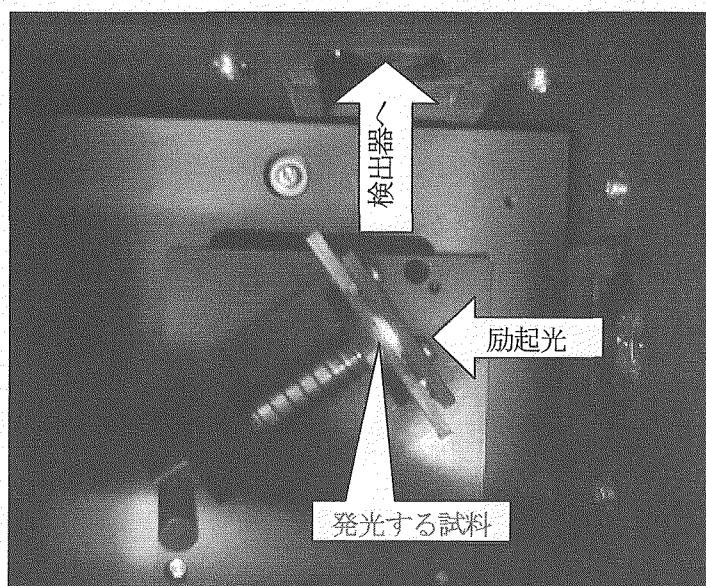


写真4 PL測定時の試料の様子

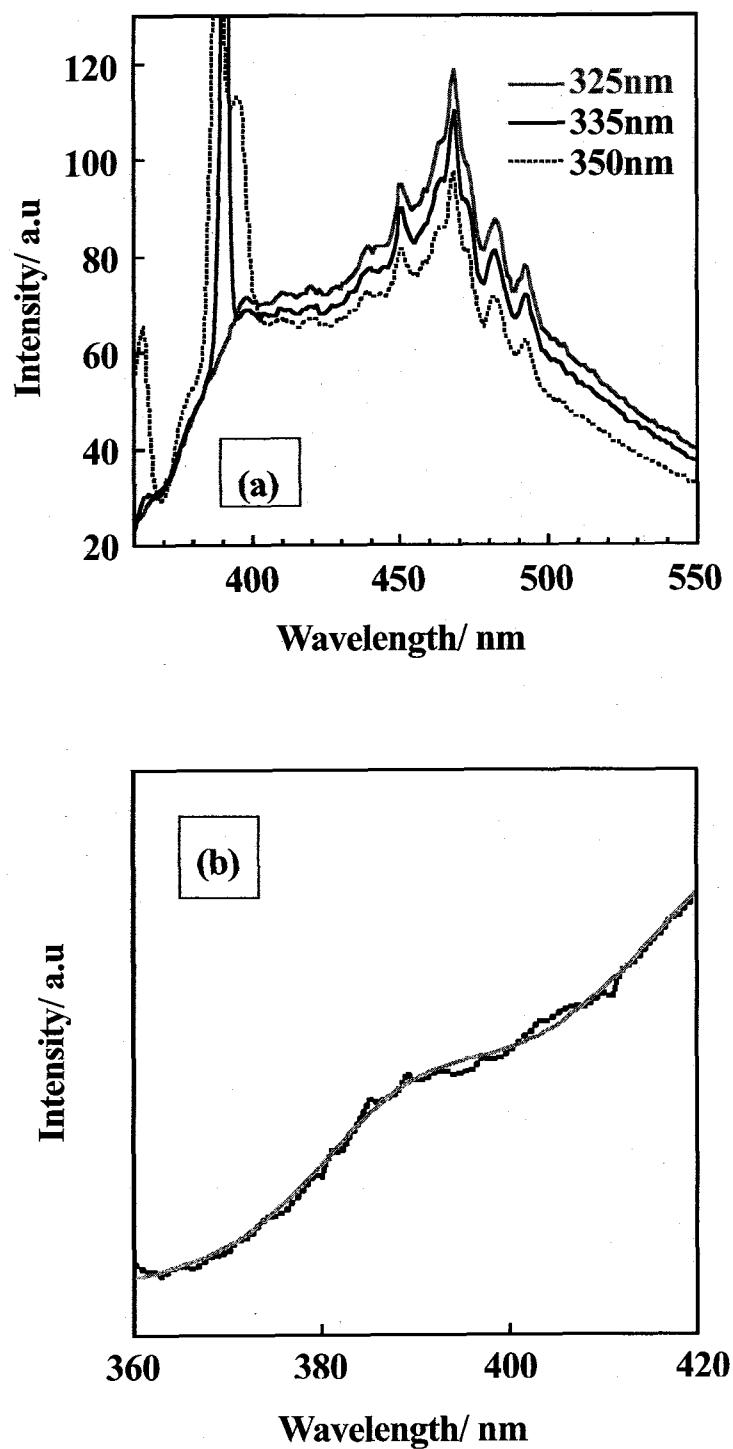


図4(a) 二酸化チタン粉末（アナターゼ型）のPLスペクトル

図中枠内の数字は、励起光の波長を表す。

(b) アナターゼ型粉末のPLEスペクトル

図中の灰色の線は、PLEスペクトルのフィッティング曲線。

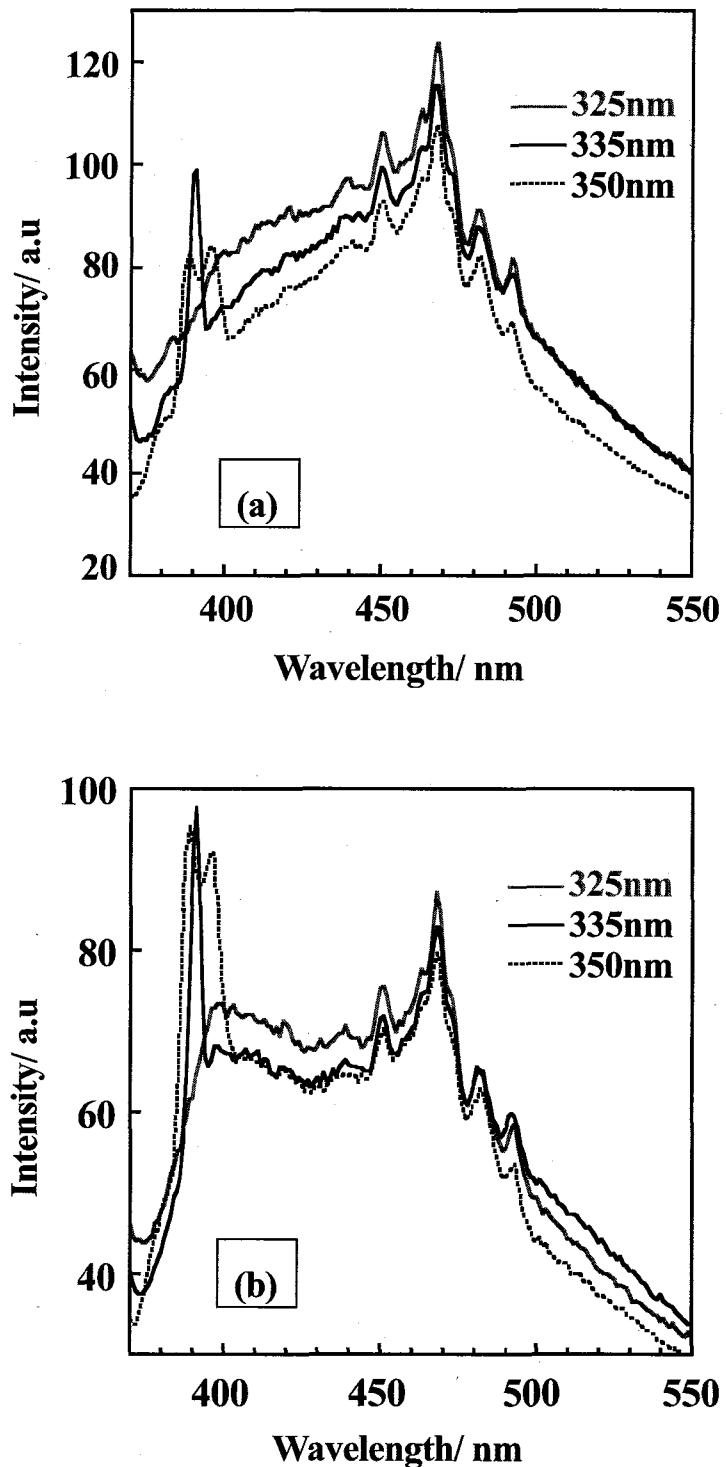


図5 (a) 無添加二酸化チタン繊維のPLスペクトル、
(b) 硫黄添加二酸化チタン繊維②のPLスペクトル。
図中枠内の数字は、励起光の波長を表す。

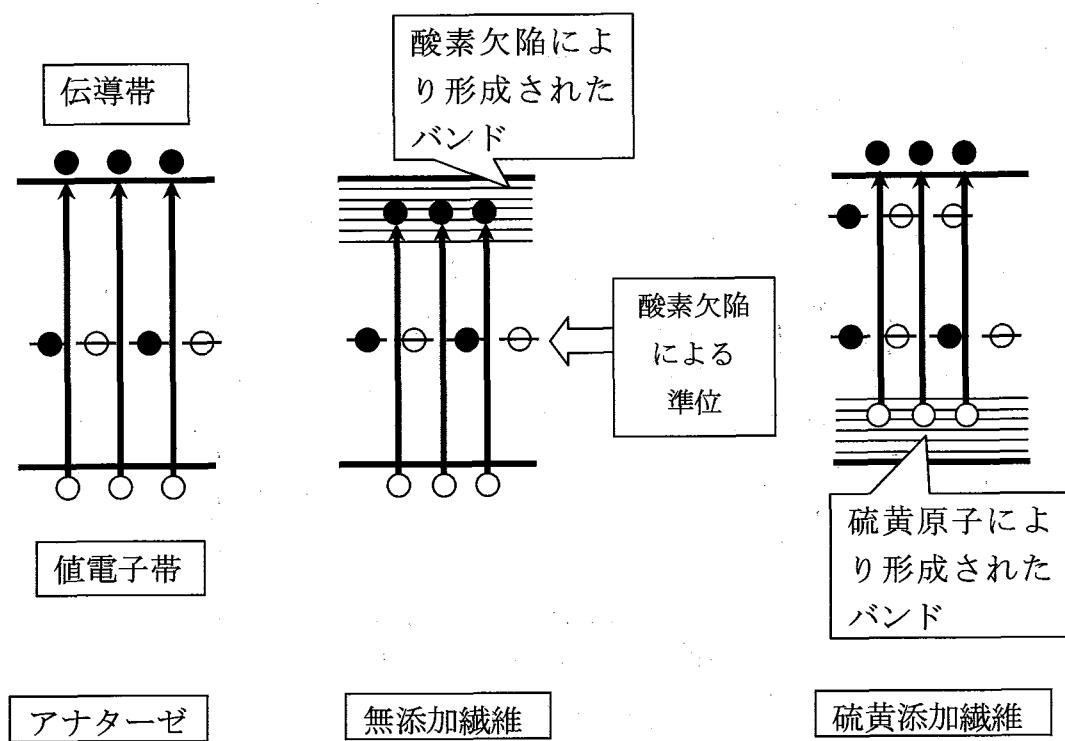


図6 二酸化チタンのエネルギー構造

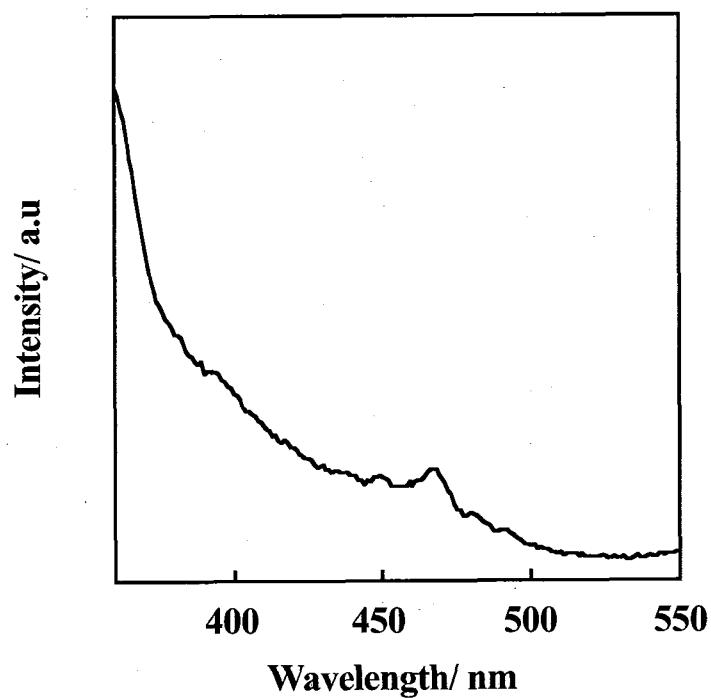


図7 硫黄添加二酸化チタン纖維①のPLスペクトル

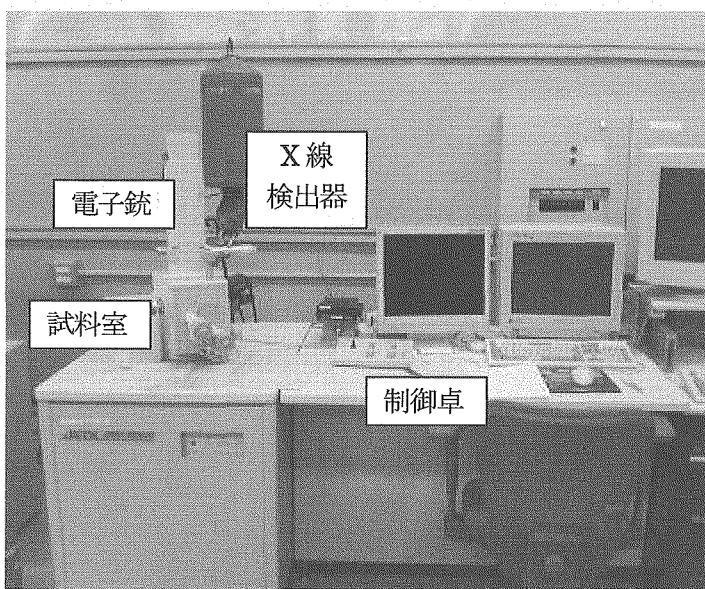


写真5. 日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-5600

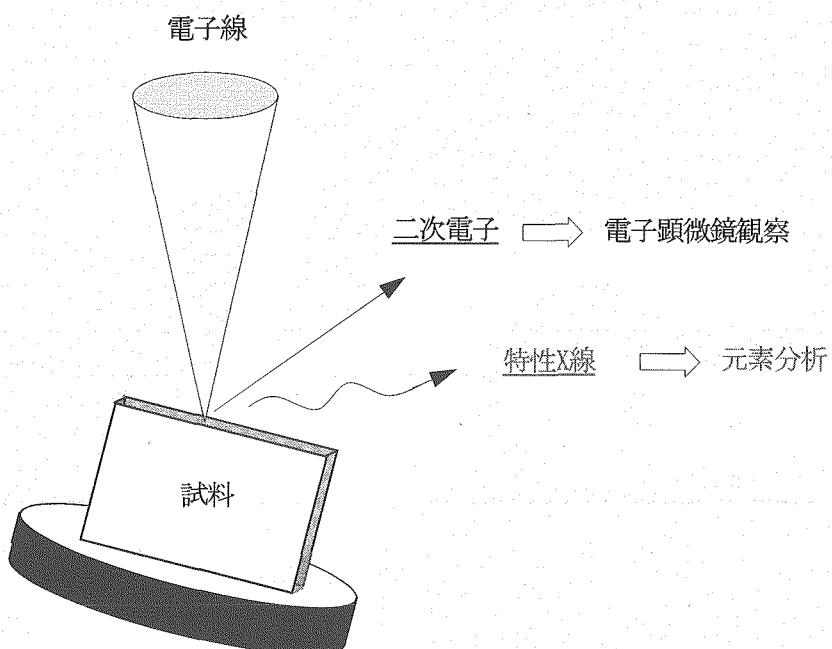


図 8 エネルギー分散型X線光電子分光法(EDX)の模式図

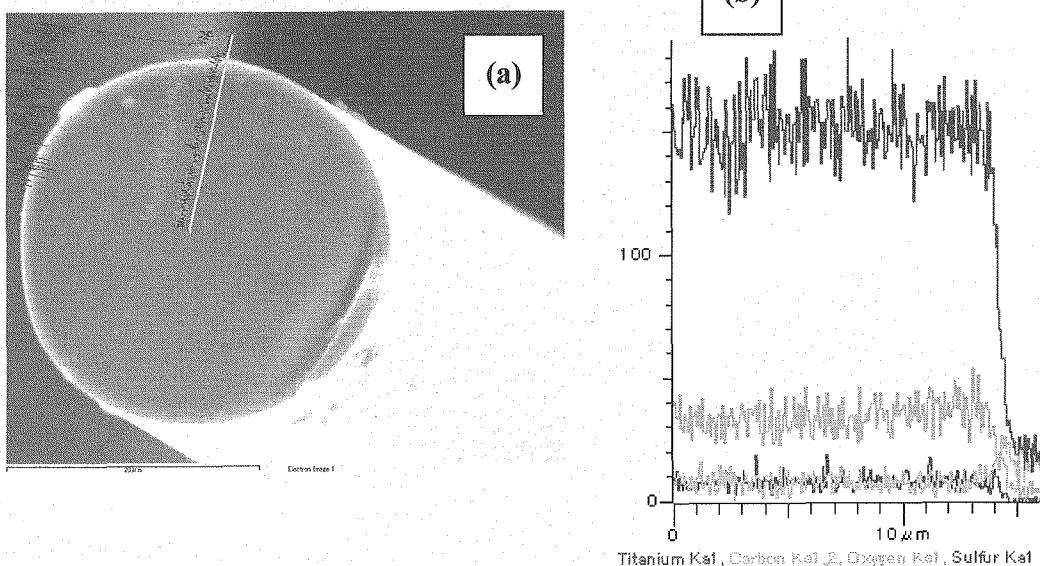


図.9 (a) 試料断面の SEM 像 (b) 試料断面の EDX スペクトル

表1 二酸化チタン繊維の元素分析結果

試料	構成元素 (原子%)					
	C	O	S	Ti	Cu	Total
無添加繊維	10.57	55.30	-	33.08	1.05	100.00
硫黄添加繊維①	3.40	66.19	0.58	29.83	-	100.00
硫黄添加繊維②	5.55	64.38	0.33	29.75	-	100.00

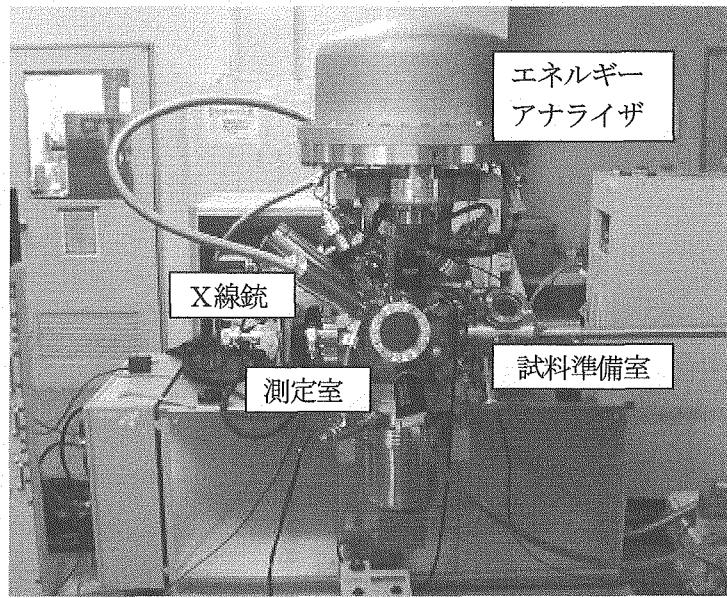


写真6. VGサイエンティフィック社製X線光電子分光測定装置
ESCALAB-MK II

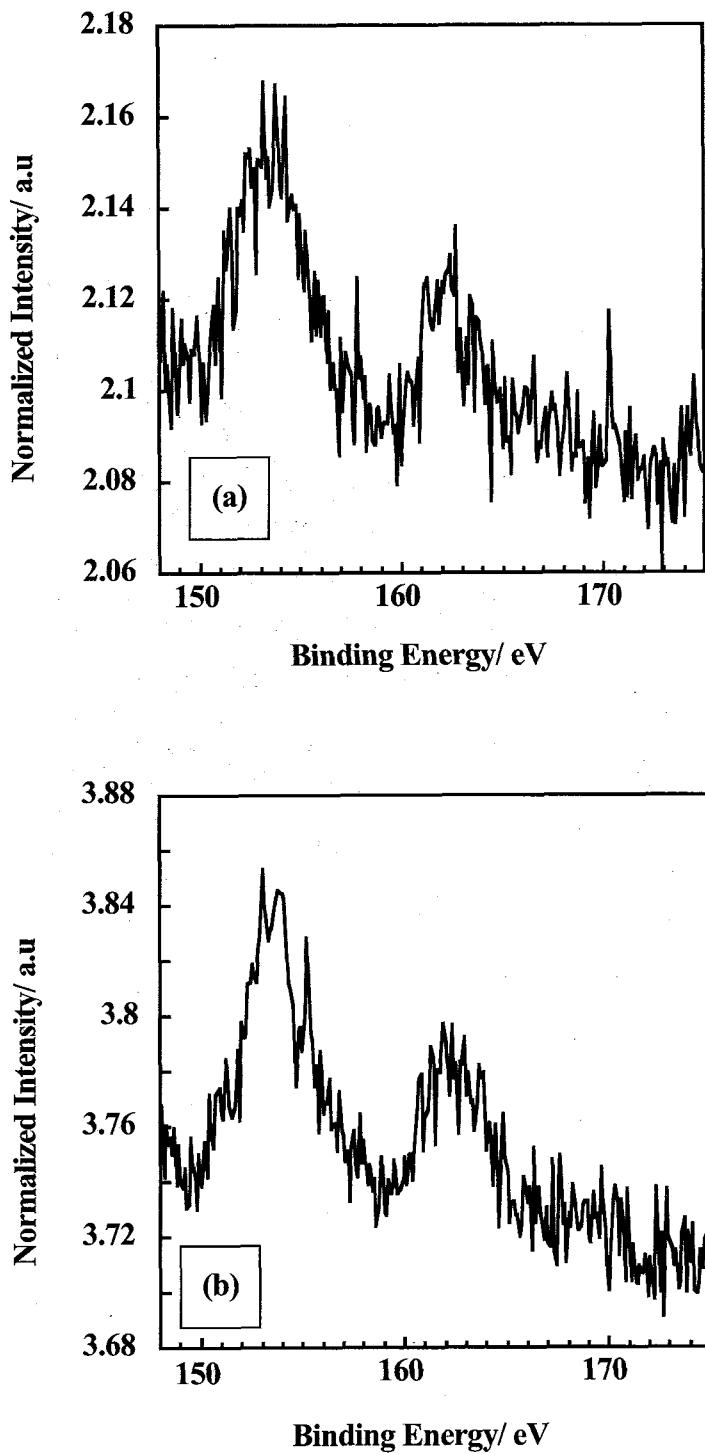


図 10 無添加二酸化チタン繊維の XPS スペクトル
(a) スパッタ前 (b) 1分間スパッタ後

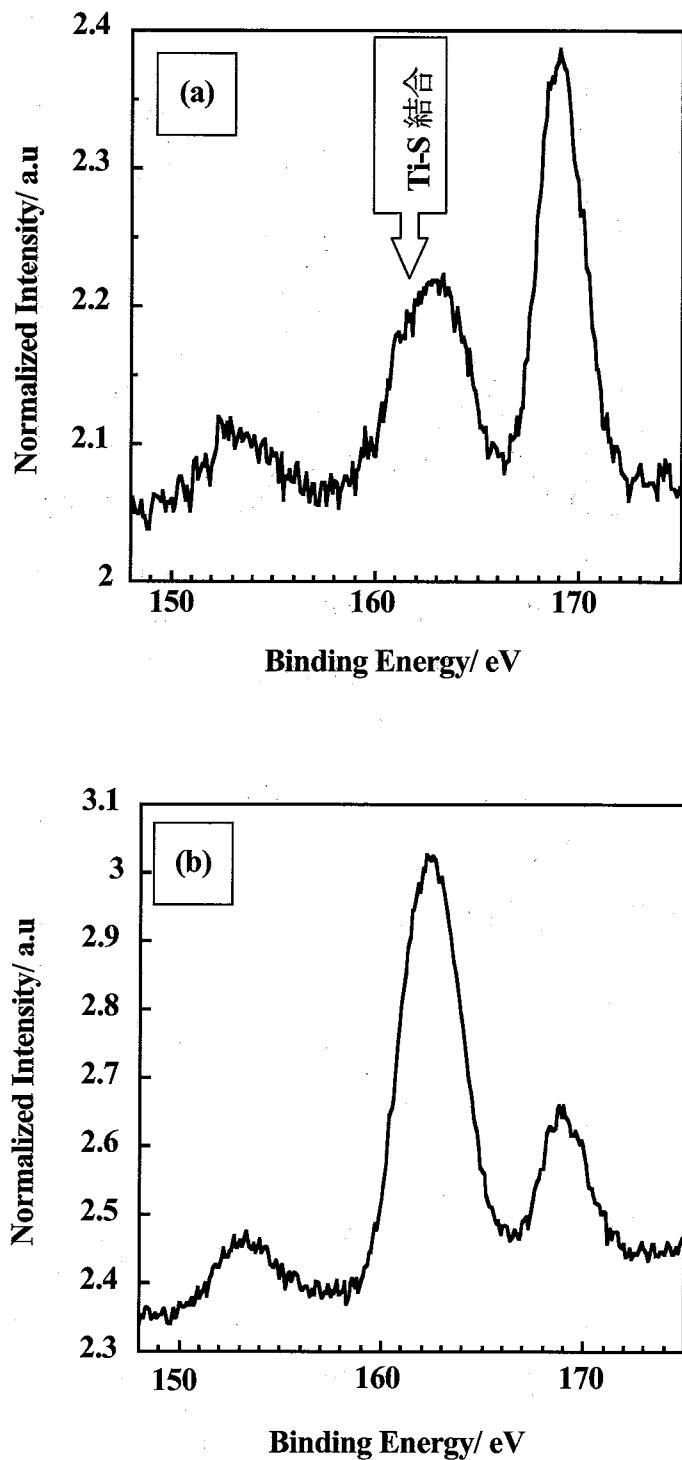


図 1.1 硫黄添加二酸化チタン繊維①の XPS スペクトル
(a) スパッタ前 (b) 1分間スパッタ後

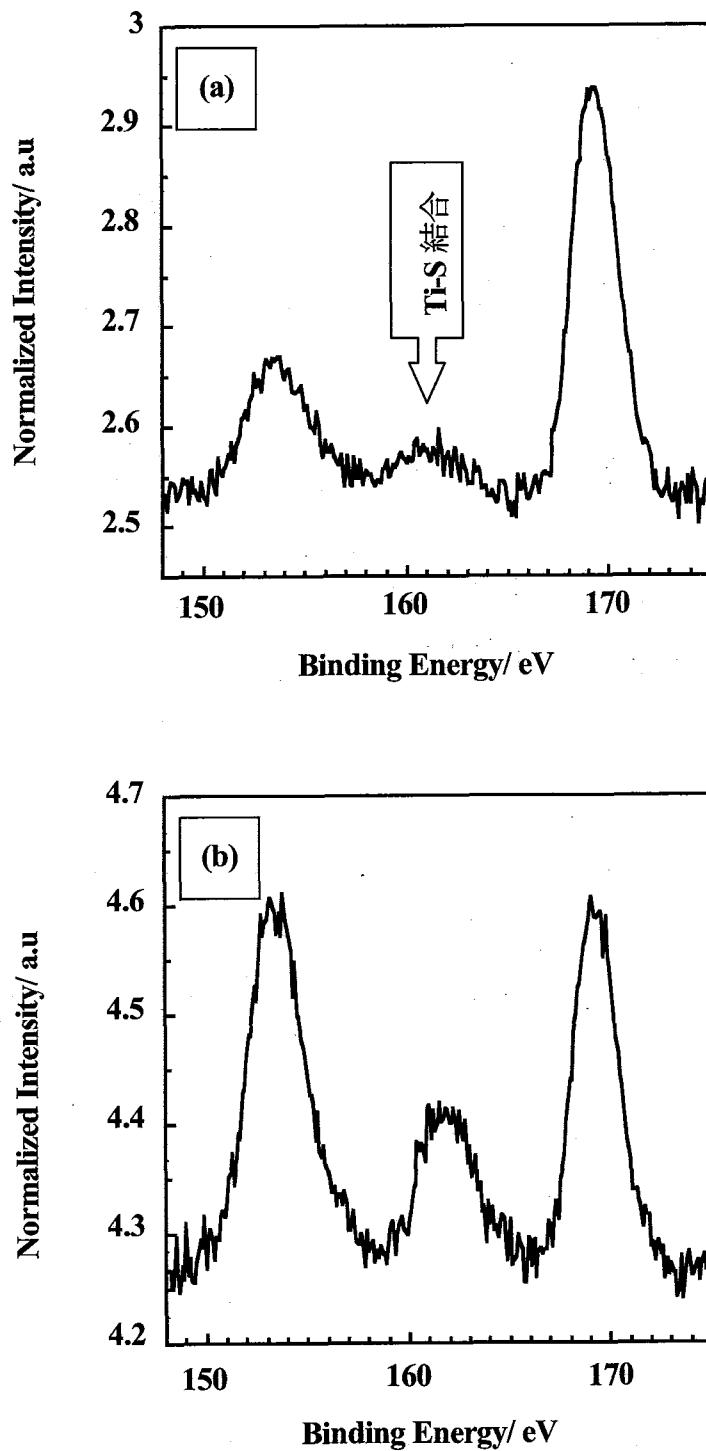


図 12 硫黄添加二酸化チタン繊維②の XPS スペクトル
(a) スパッタ前 (b) 1分間スパッタ後

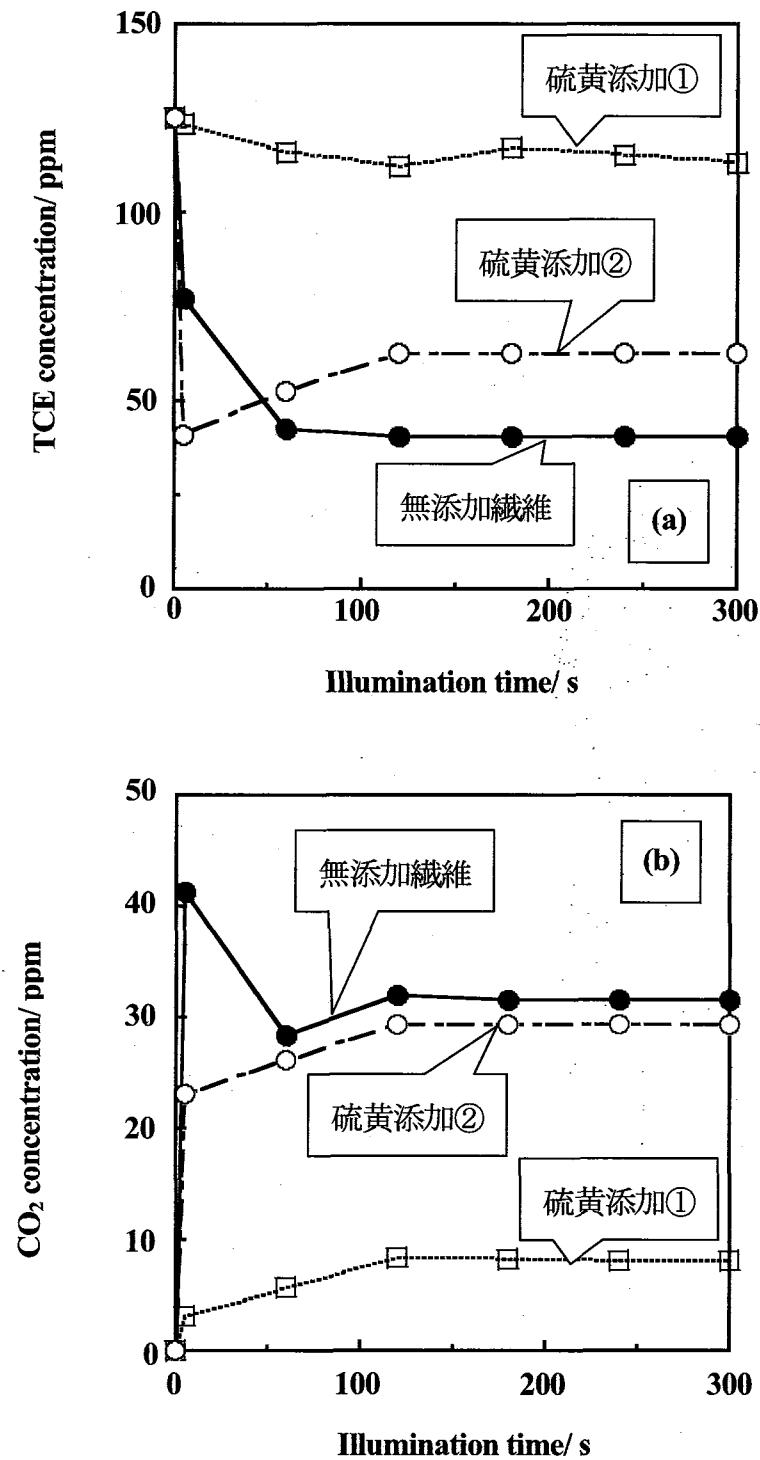


図 1-3 紫外光照射下でのトリクロロエチレン (TCE) 分解試験
 (a) TCE 濃度の照射時間依存性
 (b) 二酸化炭素(CO₂)濃度の照射時間依存性

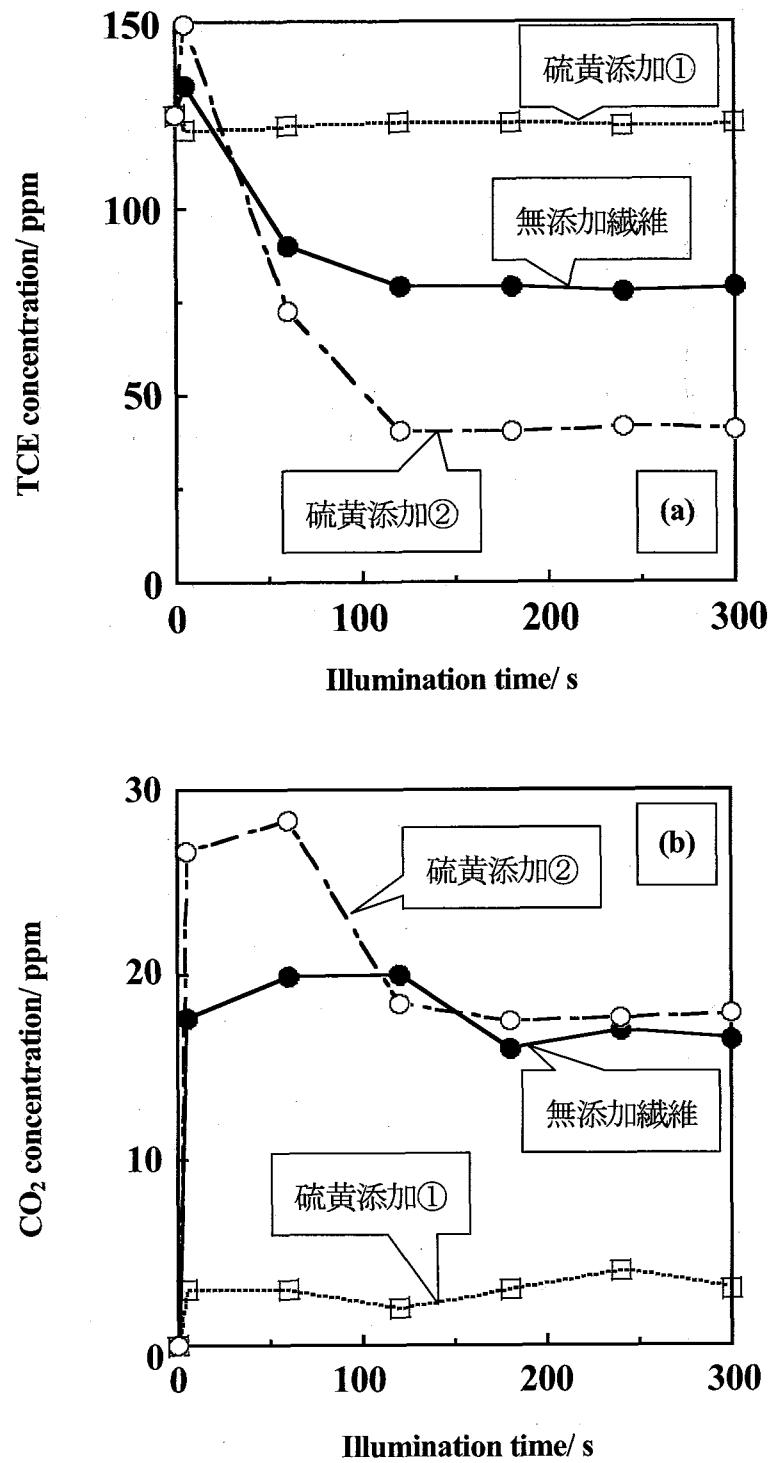


図 14 可視光照射下でのトリクロロエチレン (TCE) 分解試験

(a) TCE 濃度の照射時間依存性

(b) 二酸化炭素(CO₂)濃度の照射時間依存性

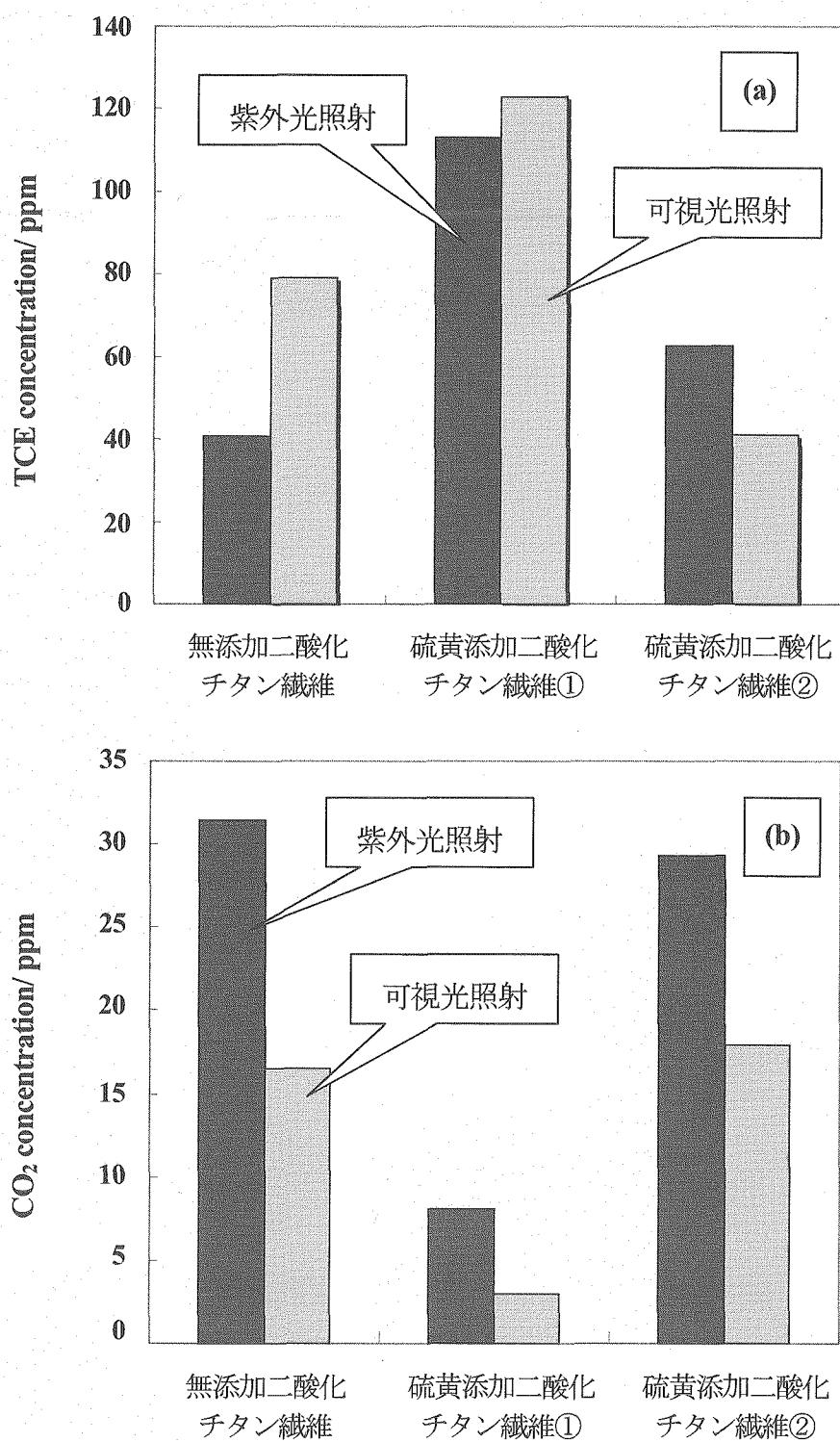


図 1.5 紫外光・可視光照射下における TCE、CO₂濃度の纖維依存性
 (a) TCE 濃度の照射光依存性
 (b) 二酸化炭素(CO₂)濃度の照射光依存性

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	メートル毎秒	m ⁻¹
密度(質量密度)	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率(数の)	1	1

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad	m · m ⁻¹ ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)	m ² · m ⁻² ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
圧力, 応力	ニュートン	N	m · kg · s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 放射熱量	J	N · m	m ¹ · kg · s ⁻²
功率, 電気量	ワット	W	m ² · kg · s ⁻²
電荷, 電気量	クーロン	C	J/s
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	s · A
静電容量	フアード	F	W/A
電気抵抗	オーム	Ω	m ² · kg ⁻¹ · s ⁴ · A ²
コンダクタンス	シemenス	S	V/A
磁束密度	ウエーバ	Wb	m ² · kg · s ⁻³ · A ⁻²
磁束密度	テスラ	T	A/V
インダクタンス	ヘンリイ	H	Wb/m ²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C	Wb/A
光度	ルーメン	lm	K
(放射性核種の)放射能吸収線量, 質量エネルギー	ベクレル	Bq	cd · sr ^(c)
ギガ分与, カーマ	レイ	Gy	lm/m ²
線量当量, 周辺線量当量	シーベルト	Sv	m ² · cd = cd
方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量			m ² · m ⁻⁴ · cd = m ⁻² · cd

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa · s	m ⁻¹ · kg · s ⁻¹
力のモーメント	ニュートンメートル	N · m	m ² · kg · s ⁻²
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg · s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	rad/s
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ⁻¹ · s ⁻¹ · s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg · s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹
質量熱容量(比熱容量), 質量エンントロピー	ジュール毎キログラム	J/(kg · K)	m ² · s ⁻² · K ⁻¹
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² · s ⁻² · K ⁻¹
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m · K)	m · kg · s ⁻³ · K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ · kg · s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m · kg · s ⁻³ · A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ · s · A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² · s · A
誘電率	ファラード毎メートル	F/m	m ⁻³ · kg ⁻¹ · s ⁴ · A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m · kg · s ⁻² · A ⁻²
モルエンントロピー	ジュール毎モル	J/mol	m ² · kg · s ⁻² · mol ⁻¹
モル熱容量	モル熱容量	J/(mol · K)	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹ · mol ⁻¹
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ · s · A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² · s ⁻³
放射強度	ワット毎平方メートル	W/m ²	m ⁴ · m ⁻² · kg · s ⁻³ = m ² · kg · s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/(m ² · sr)	m ² · m ⁻² · kg · s ⁻³ = kg · s ⁻³

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エク	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペクタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アトト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼット	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h = 60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1° = (π/180) rad
分	'	1' = (1/60)° = (π/10800) rad
秒	"	1" = (1/60)' = (π/648000) rad
リットル	L	1L = 1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーベル	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2)ln10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1eV=1.6021733(49) × 10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10) × 10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1ua=1.49597870691(30) × 10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1海里=1852m
ノット	ト	1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アード	ル	1a=1 dam ² =10 ⁴ m ²
ヘルツ	ル	1ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バー	ル	1bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バーン	ン	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	グ	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイニ	ン	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	ズ	1 P=1 dyn · s/cm ² =0.1Pa · s
ストークス	ス	1 St = 1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	ス	1 G = 10 ⁻⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe = (1000/4)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx = 10 ⁻⁸ Wb
スチール	sb	1 sb = 1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホタル	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガル	Gal	1 Gal = 1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	IX unit	1X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジャニスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W · m ⁻² · Hz ⁻¹
フェルミ	fm	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 metric carat = 200 mg = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カリヨン	cal	1 cal = 1J = 1J=10 ⁻⁶ m
ミクロ	μ	1 μ=1pm=10 ⁻⁶ m