

アナターゼ型チタニア固溶体ナノ粒子の性質に及ぼす調製条件の影響

The Effect of Preparation Condition on the Properties of Anatase-Type Titania Solid Solution Nanoparticles

平野正典[†], 久野規雄[†]
Masanori Hirano,[†] Norio Kuno[†]

Abstract Anatase-type titania solid solution nanoparticles doped with niobium and aluminum ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}_x\text{O}_2$) were synthesized under various hydrothermal conditions. The effects of hydrothermal treatment temperature and the presence of various additive agents in the precursor solution on the crystallite growth and morphology of anatase and photocatalytic activity were investigated. The crystallite growth of anatase was controlled by the presence of sodium carbonate and sodium citrate. Many of elongated particles were observed in the precipitates obtained in the presence of aqueous ammonia although elongated particles were not detected in the sample prepared using the hydrolysis of urea. Their photocatalytic activity and adsorptivity were evaluated separately by the measurement of the concentration of methylene blue (MB) remained in the solution in the dark or under UV-light irradiation. The anatase solid solution ($\text{T}_{0.80}\text{Nb}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$) prepared under hydrothermal condition at 240 °C for 5 h in the presence of aqueous ammonia showed two times higher photocatalytic activity than that of commercially available anatase-type pure TiO_2 (ST-01).

1. はじめに

酸化チタン (チタニア) は、熱力学的に安定相であるルチル、準安定相であるアナターゼ、ブルッカイトの3種類の代表的な結晶構造をとる。環境浄化材料として注目され実用化されている光触媒には、高い性能を有するアナターゼ結晶が主として用いられている¹⁾。この酸化チタンの合成法としては種々の方法が報告されているが、工業的には例えばオキシ硫酸チタンの加水分解により酸化チタンを得る硫酸法が代表的な方法の一つである。「水」を溶媒として利用する水溶液プロセスは、セラミックスのプロセッシング技術の一つとして最近特に内外において注目されている。水溶液プロセスの一つの特徴は、大気中での加熱を伴う合成法と比べ、はるかに低い温度で目的の化合物結晶の直接合成が可能であることである^{2,3)}。これまで、簡便な装置を用いた水溶液プロセスにより工業的実施が容易な水熱条件下で、種々の金属酸化物結晶微粒子の低温・直接合成を行い報告してきた^{4)~7)}。水熱条件下では組成制御されたアナターゼ型酸化チタンを得ることが可能である。また、これまでにジルコニウム^{8)~10)}、鉄¹¹⁾、スカンジウム¹²⁾を固溶したアナターゼ型酸化チタン、および SiO_2 とアナターゼ型酸化チタンとの複合微粒子^{13)~17)}を水溶液プロセスにて合成し、その特性を明らかにしてきた。中で

も SiO_2 とアナターゼ型酸化チタンとの複合化は光触媒活性の向上に有効であった。水熱条件下では準安定相が得られやすいこともあり、ルチル相では少量しか固溶できないニオブを比較的多量に固溶したアナターゼ型酸化チタンを直接的に調製することが可能である。このニオブを固溶したアナターゼは純粋な酸化チタンよりも高い触媒活性を持つ^{18,19)}。また、水熱合成されたニオブとアルミニウムを固溶したアナターゼ型酸化チタン微粒子が光触媒活性に優れることを報告した²⁰⁾。

一般に、調製条件の違いにより、得られた生成物の特性は変化する。本研究では、水熱合成されたニオブとアルミニウムを等量固溶したアナターゼ型酸化チタン微粒子の特性に及ぼす調製条件の影響について調べ、明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

オキシ硫酸チタン水溶液に硝酸アルミニウムおよび塩化ニオブのエタノール溶液を混合し、組成 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}_x\text{O}_2$ において $X=0\sim0.20$ となるような(Ti+Nb+Al)濃度0.5mol/lの溶液をテフロン容器中にて調製した。この溶液に対して、所定量の尿素を溶解混合した溶液(1 : urea)、あるいはこの溶液にアンモニア水を滴下して得られた共沈物を含有する溶液混合物(2 : ammonia)、あるいはこの溶液に炭酸ナトリウムを溶解

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

混合した溶液(3 : sodium carbonate), あるいはこの溶液にクエン酸ナトリウムを溶解混合した溶液(4 : sodium citrate)の4種類をそれぞれ準備した. この(1)~(4)の4種類の方法で調製された溶液混合物の入ったテフロン容器をそれぞれステンレス製圧力容器に収め, 密閉し, 120~210°C, 5h, 水熱処理した. 得られた生成物は遠心分離あるいは限外濾過後, 蒸留水で洗浄し, 乾燥した.

2.2 測定

生成物の結晶相は CuK α 線によるX線粉末回折法を用いて同定した. また Scherrer の式により結晶子径を求めた. 粒子形態・粒子径は透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した. 光触媒作用はメチレンブルー (C₁₆H₁₈N₃S, 試薬特級) の分解を用いて評価した. 合成したチタニア微粒子 0.05g をあらかじめ調製しておいたメチレンブルー水溶液 (5.0 × 10⁻⁵ mol/l, 200ml) に暗室下で投入し, チタニア微粒子が分散したメチレンブルー水溶液を2種類用意した. 一方は暗室下で攪拌しながら保持し, 一定時間保持後の水溶液を採取し, 分光光度計を用いて水溶液中に残存するメチレンブルー濃度を測定し, 保持時間に対するチタニア微粒子のメチレンブルー吸着量を測定した. 他方は紫外光 (ブラックライト 20W) を照射し, 一定時間紫外光を照射した後の水溶液を採取し, 同様に分光光度計を用いて水溶液中に残存するメチレンブルー濃度を測定した. 暗室下で攪拌しながら保持した場合と, 紫外光を照射した場合の水溶液中に残存するメチレンブルー濃度差を光触媒による分解量とした. なお, 比較試料として市販のアナターゼ型酸化チタン粉末 (ST-01, 石原産業製) を使用した.

3. 結果および考察

3.1 アナターゼ型固溶体結晶の合成

図1に尿素の存在下, 120° ~210°Cで5時間水熱処理し得られた生成物 (組成 : T_{0.90}Nb_{0.05}Al_{0.05}O₂) のX線回折 (XRD) パターンを示す. 水熱条件下で処理された試料溶液は, 尿素の加水分解により水熱処理後, pH=7~8 の中性から弱塩基性を示した. 回折パターンより, 生成物の結晶相はいずれもアナターゼ型酸化チタンであった. 120°Cの水熱処理においてすでに十分結晶性の良いアナターゼ型結晶の回折パターンが見られる. 水熱処理温度が高くなるにしたがい回折パターンは少しずつシャープになった. 図1より, オキシ硫酸チタン, 塩化ニオブおよび硝酸アルミニウムの混合水溶液から 120° ~210°Cの水熱条件下で, 組成 T_{0.90}Nb_{0.05}Al_{0.05}O₂ においてアナターゼ型チタニア結晶が直接的に生成した.

図2に Scherrer の式を用いてX線回折線の半幅より計算したアナターゼ型結晶の結晶子径の値を, 水熱処理温度に対してプロットした. 合成されたアナターゼ型結晶の結晶子径は 13~15 nm のナノサイズであり, 水熱処理温度の上昇に伴い徐々に増大した.

次に Ti_{1-x}Nb_xAl_xO₂ の X=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 組成に

おいて, 180°Cで5時間水熱処理し得られた試料のXRDパターンを図3に示す. X=0.10 まではほぼ単一相のアナターゼ型結晶である. X=0.15 以上の組成ではバックグラウンドのわずかな膨らみから, 微量ではあるがアナターゼ以外の物質の存在が示唆される. なお, 組成変化に対応する格子定数の変化, および固溶体生成の確認等については既報²⁰⁾にて明らかにした.

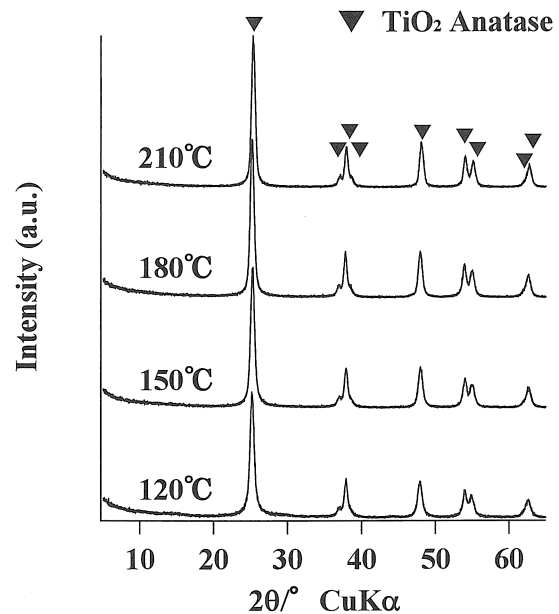


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precipitates obtained at the starting composition T_{0.90}Nb_{0.05}Al_{0.05}O₂ under hydrothermal conditions in the presence of urea at various temperatures for 5 h.

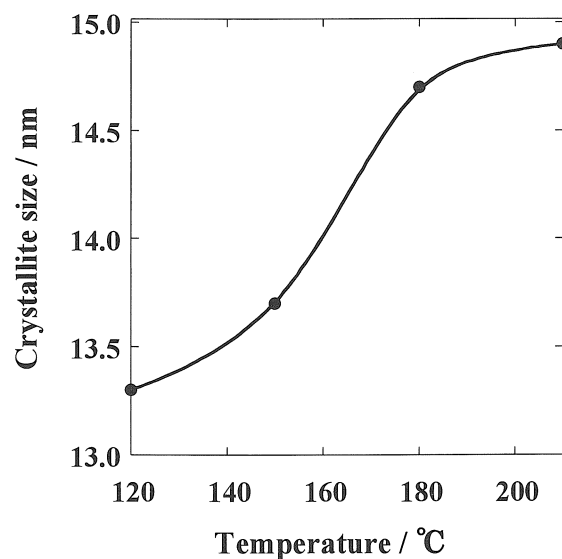


Fig. 2. Crystallite size of anatase-type precipitates as-prepared at the starting composition T_{0.90}Nb_{0.05}Al_{0.05}O₂ in the presence of urea under hydrothermal conditions for 5 h plotted against hydrothermal treatment temperature.

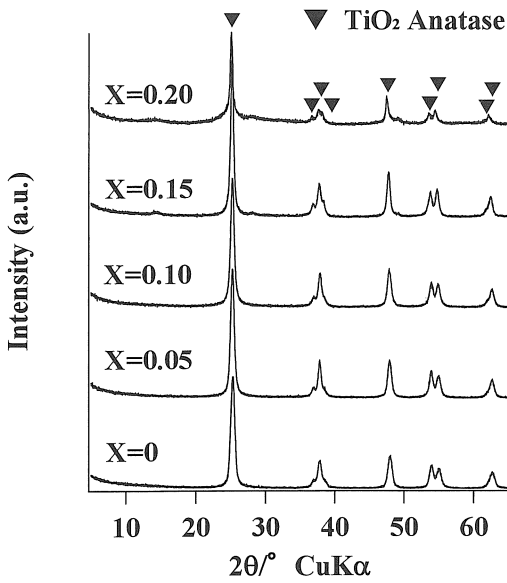
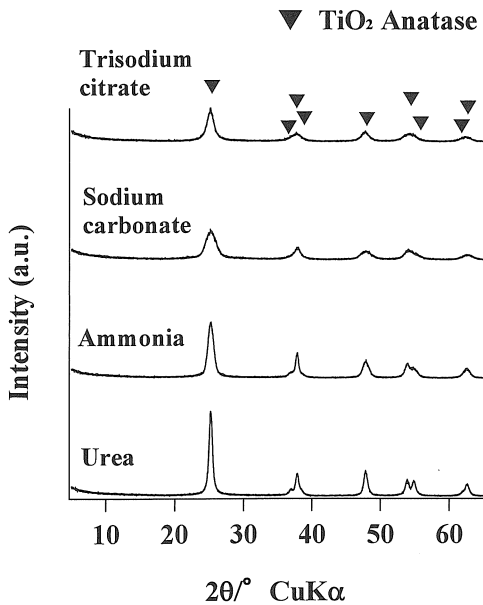


Fig.3. X-ray diffraction patterns of precipitates obtained at various compositions $X=0-0.20$ in $Ti_{1-x}Nb_xAl_xO_2$ under hydrothermal conditions in the presence of urea at $180^\circ C$ for 5 h.

Fig.4. X-ray diffraction patterns of precipitates obtained at the



starting composition $Ti_{0.80}Nb_{0.10}Al_{0.10}O_2$ under hydrothermal conditions in the presence of urea, aqueous ammonia, sodium carbonate, and sodium citrate at $180^\circ C$ for 5 h.

3.2 調製条件の影響

次に, $Ti_{1-x}Nb_xAl_xO_2$ の $X=0.10$ 組成において, 実験方法の (1)~(4) に示す 4 種類の方法で調製された溶液混合物を $180^\circ C$ で 5 時間水熱処理し得られた生成物の X 線回折パターンを図 4 に示す. 尿素を用いた場合は, アナターゼ型結晶の回折線がシャープであるのに対して, アンモニア水を用いた共沈殿物 (非晶質) から結晶化により得られたアナターゼ型

結晶は, やや回折線の半価幅が広く微粒子結晶が生成していることがわかる. 炭酸ナトリウム, クエン酸ナトリウムの存在下で生成した試料は, いずれもアナターゼ型結晶の回折線がより一層ブロードであり, さらに微細な結晶から成っていることを示している.

図 5 は, 実験方法の (1)~(4) の 4 種類の方法で調製, および水熱処理し得られた試料の透過型電子顕微鏡写真を示す. 図 4 の X 線回折パターンのアナターゼ型結晶の回折線 (半価幅) にほぼ対応する粒子径の変化が観察された. 炭酸ナトリウム, クエン酸ナトリウムの存在下で生成した試料は, 尿素あるいはアンモニア水の場合に比べ粒子径がかなり小さいことがわかる. アンモニア水を用いた共沈殿物 (非晶質) から水熱結晶化した試料では, 尿素の場合と比較すると多数の棒状に伸長したアナターゼ型結晶微粒子の存在が確認された.

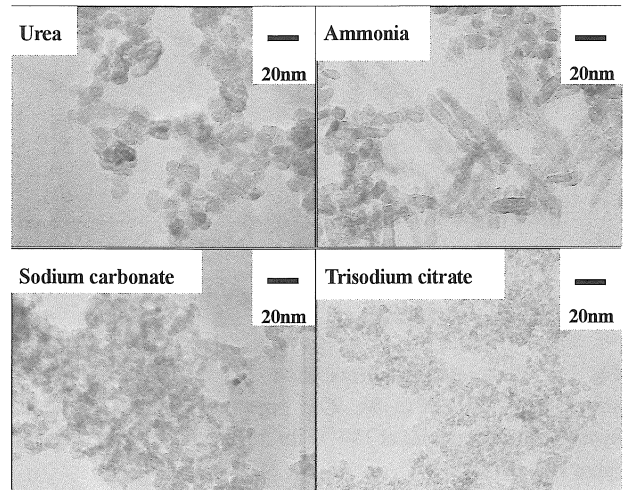


Fig. 5. Transmission electron microscopy images of anatase-type titania obtained at the starting composition $Ti_{0.80}Nb_{0.10}Al_{0.10}O_2$ under hydrothermal conditions in the presence of urea, aqueous ammonia, sodium carbonate, and sodium citrate at $180^\circ C$ for 5 h.

3.3 光触媒活性

合成したチタニア固溶体微粒子 $0.05g$ を $200ml$ のメチレンブルー水溶液 ($5.0 \times 10^{-5} mol/l$) に投入し, 暗室下で攪拌しながら保持した場合と, 紫外光を照射した場合の水溶液中に残存するメチレンブルー濃度差を光触媒による分解量として, 保持時間に対してプロットした. 図 6 は $Ti_{1-x}Nb_xAl_xO_2$ の $X=0.10$ 組成において, 尿素, アンモニア水, 炭酸ナトリウムの存在下で調製され, $180^\circ C$ で 5 時間水熱処理し得られた試料の光触媒活性を, 市販のアナターゼ型酸化チタン粉末 (ST-01, 石原産業製) と比較して示す. 炭酸ナトリウムの存在下で調製された場合は, 市販のアナターゼ型酸化チタン粉末 (ST-01) よりも低い活性を示したが, 尿素あるいはアンモニア水の場合は比較例の ST-01 の 1.5 倍ほど高い分解量を示した. $180^\circ C$ の水熱条件下で調製した試料は, 尿素を用いた場合が最も良い結果を示した. 図 7 は $Ti_{1-x}Nb_xAl_xO_2$ の $X=0.10$ 組成において,

実験方法の(1)~(4)の4種類の方法で調製され、240°Cで水熱処理し得られた試料の光触媒活性を示す。240°Cで水熱合成した試料においても炭酸ナトリウムの存在下で調製した場合は低い光触媒能を示した。尿素、アンモニア水、クエン酸ナトリウムの存在下で調製された試料は、いずれも市販のST-01よりも高い活性を示した。アンモニア水を用いた共沈殿物(非晶質)から240°Cで水熱結晶化し得られたアナターゼ型結晶は、比較例のST-01の約2倍の高い分解量を示した。

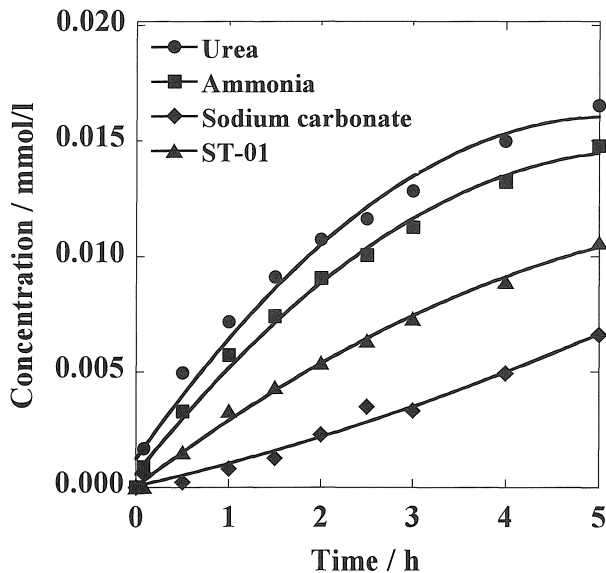


Fig. 6. Photocatalytic degradation of methylene blue for anatase-type $T_{0.80}Nb_{0.10}Al_{0.10}O_2$ prepared under various hydrothermal conditions at 180 °C for 5 h and the reference sample (pure TiO_2 : ST-01).

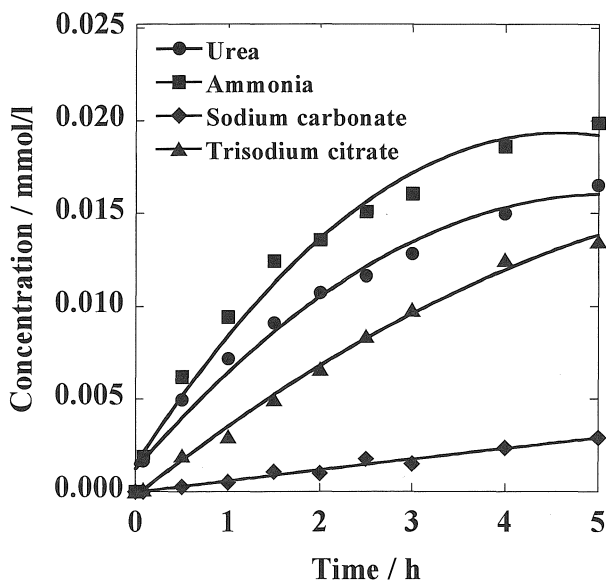


Fig. 7. Photocatalytic degradation of methylene blue for anatase-type $T_{0.80}Nb_{0.10}Al_{0.10}O_2$ prepared under various hydrothermal conditions at 240 °C for 5 h.

4. まとめ

ニオブとアルミニウムを等量固溶したアナターゼ型酸化チタン微粒子 $Ti_{1-x}Nb_xAl_xO_2$ を種々の水熱処理条件下で調製し、特性に及ぼす処理条件の影響について調べた。炭酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムの存在下で調製した場合は、尿素、アンモニア水を用いた場合より、微細なアナターゼ型結晶が生成した。アンモニア水を用いた共沈殿物(非晶質)から水熱結晶化した場合は、尿素の場合と比較すると棒状に伸長したアナターゼ型結晶粒子が多数存在した。炭酸ナトリウムの存在下で調製された場合は、市販のアナターゼ型酸化チタン粉末(ST-01)よりも低い光触媒能を示したが、尿素、アンモニア水、クエン酸ナトリウムの存在下で調製された試料はいずれもST-01よりも高い光触媒活性を示した。また、アンモニア水を用いて240°Cで水熱結晶化したアナターゼ型結晶は、ST-01の約2倍の高い光触媒活性を示した。

References

1. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341-357 (1993).
2. M. Hirano, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **3**, Edited by S. G. Pandalai, *Research Signpost, Trivandrum, India*, 563-598. (2002).
3. M. Hirano, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **43** [8] 598-601 (2009).
4. M. Hirano, *J. Mater. Chem.*, **10**, 469-472 (2001).
5. M. Hirano and N. Sakaida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [5] 1145-1150 (2002).
6. M. Hirano and H. Morikawa, *Chem. Mater.*, **15** [13] 2561-2566 (2003).
7. M. Hirano and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **10**, 473-478 (2001).
8. M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, and M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [5] 1333-1335 (2002).
9. M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.*, **170**, 39-47 (2003).
10. M. Hirano, K. Ota, and T. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3303-3310 (2005).
11. M. Hirano, T. Joji, M. Inagaki, and H. Iwata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [1] 35-41 (2004).
12. M. Hirano and K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [9] 2604-2607 (2005).
13. M. Hirano and K. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [8] 1567-1570 (2004).
14. M. Hirano, K. Ota, and H. Iwata, *Chem. Mater.*, **16** [19] 3725-3732 (2004).
15. M. Hirano and K. Ota, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1841-1844 (2004).
16. M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki, and H. Iwata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** [3] 143-148 (2004).
17. X.-Y. Chuan, M. Hirano, and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.*, **51**, 255-260 (2004).
18. M. Hirano and K. Matsushima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [1] 110-117 (2006).
19. M. Hirano and K. Matsushima, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 762-770 (2006).
20. M. Hirano and T. Ito, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 3820-3827 (2006).