

〈一般研究課題〉 新しい環境浄化用光触媒ナノ粒子の  
創製と組成・微構造制御  
助成研究者 愛知工業大学 平野 正典



新しい環境浄化用光触媒ナノ粒子の  
創製と組成・微構造制御  
平野 正典・松嶋 一真  
(愛知工業大学)

Improvement of photocatalytic activity of titania nanoparticles  
by the control of their compositions and microstructures

Masanori Hirano, Kazumasa Matsushima  
(Aichi Institute of Technology)

**Abstract**

Anatase-type  $\text{TiO}_2$  nanoparticles doped with niobium were directly synthesized from precursor solutions of  $\text{TiOSO}_4$  and  $\text{NbCl}_5$  under three hydrothermal conditions in the absence and presence of urea and aqueous ammonia at 180°C for 5 h. The crystallite growth of anatase was enhanced by the presence of niobium component. The 10 mol% niobium-doped  $\text{TiO}_2$  that was prepared under the hydrothermal condition in the presence of urea had fine crystallites (11 nm) and high specific surface areas ( $135 \text{ m}^2/\text{g}$ ), which showed enhanced photocatalytic activity and high adsorptivity. To form anatase-type solid solutions by doping 5-15 mol% niobium into  $\text{TiO}_2$  was effective for improvement of the photoactivity of  $\text{TiO}_2$ . The hydrothermal treatment under weak basic conditions and formation of solid solutions with niobium oxide brought about considerable increase in the adsorption of methylene blue for the anatase-type  $\text{TiO}_2$ .

**1. はじめに**

代表的な光触媒である酸化チタンは、環境浄化材料として注目されすでに実用化もかなり進んでいるが、継続的に活発な研究開発が行われている。化合物半導体である酸化チタンに太陽光や室内照明に微量含まれる紫外線があたると、電子が光エネルギーを吸収し、励起され、空孔（正孔）が価電子帯に残る。この正孔によって酸化チタン表面の吸着水が酸化され、強力な酸化分解力をもつ

ヒドロキシラジカルが発生する。酸化チタンの光触媒作用は、たばこのにおいやアルデヒド類などの悪臭の分解、ダイオキシン類、農薬などの有害有機物質の分解、細菌やウイルスの死滅・死骸の分解、防汚などに有効である。例えばカーテン・ブラインド・障子・壁材などへ応用すれば除菌、室内臭をカットし、室内空間をクリーンにできる。しかしながら、蛍光灯下では紫外線量はわずかで、作用は限られる。そこで、蛍光灯中に含まれるわずかな紫外線あるいは可視光でも有効に作用しうる光触媒の開発が望まれる。酸化チタンの結晶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種類の代表的な構造をとる。ルチル結晶は化粧品や塗料などの白色顔料として使用され、光触媒として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。一般的にはアナターゼ型の純粋な酸化チタン結晶が光触媒用に使用されている。

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あげられる。我々はこれまで、簡便な装置を用いた水溶液プロセスにより工業の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・直接合成と評価を行ってきた。<sup>1)~10)</sup> 複合酸化物や異種元素をドーピングした金属酸化物固溶体結晶を得る一般的な方法ではプロセス中に熱処理(固相反応)が必要となる。一般に、高温熱処理が必要である固相反応に対し水熱法は比較的低温で目的物質を直接合成できるのが特徴である。光触媒用に使用されているアナターゼ型酸化チタンは約600℃付近よりルチル結晶へ相転移するため、固相反応法、ゾル-ゲル法では、組成制御した酸化チタン(固溶体)は熱処理過程でルチル相となりやすい。これに対し、水熱条件下の水溶液プロセスを適用すれば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と考えられる。これまでにジルコニウム<sup>11)~13)</sup>、鉄<sup>14)</sup>、スカンジウム<sup>15)</sup>を固溶したアナターゼ型酸化チタン、およびSiO<sub>2</sub>とアナターゼ型酸化チタンとの複合微粒子<sup>16)~20)</sup>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。

本研究では、組成・微構造制御により、蛍光灯中に含まれるわずかな紫外線でも有効に作用する高活性なアナターゼ型酸化チタン光触媒ナノ粒子を水溶液プロセスにより低温・直接合成する。さらには物質吸着能を向上させることでその効率を一段と高め、高性能化し、広く環境浄化に役立てることを目的とする。具体的には、オキシ硫酸チタンおよび塩化ニオブの混合溶液から、酸性、アンモニア水の存在する弱塩基性、および尿素の加水分解を用いた弱塩基性の3種類の水熱条件下で、ニオブをドーピングしたアナターゼ型酸化チタンナノ粒子を合成し、その構造およびメチレンブルーを用いた光触媒特性などの性質を明らかにした。<sup>21), 22)</sup>

## 2. 実験

### 2.1 アナターゼ型酸化チタン結晶の合成

本研究では3種類の方法で試料を調製し比較検討した。チタニウム塩としてオキシ硫酸チタンを用い、その水溶液に塩化ニオブのエタノール溶液を混合した溶液(1: acidic)、あるいはこの溶液に所定量の尿素を溶解混合した溶液(2: 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(3: ammonia)の3種類をそれぞれテフロン容器中にて(Ti+Nb)濃度0.2mol/lになるように調製した。この(1)~(3)の3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、90~180℃、5h、水熱処理した。得られた生成物は濾過後、蒸留水で洗浄し、分離、乾燥した。生成物の結晶相は

CuK  $\alpha$  線によるX線粉末法で同定した。またScherrerの式により結晶子径を求めた。Siを内部標準試料として用い、アナターゼ型結晶の格子定数を計算した。粒子形態は透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。窒素吸着により粉体の比表面積(BET式)を算出した。また拡散反射スペクトルを測定した。

## 2.2 光触媒能の測定

光触媒作用は、メチレンブルー( $C_{16}H_{18}N_3S$ , 試薬特級)の分解を用いて評価した。合成した $TiO_2$ 微粒子0.05gを50mlの蒸留水中で超音波分散させた後、あらかじめ調製しておいたメチレンブルー水溶液( $1.25 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ , 50ml)を暗室下で注ぎ入れ、 $TiO_2$ 微粒子が分散したメチレンブルー水溶液( $6.25 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ , 100ml)とした。これを暗室下で24時間攪拌しながら保持した後、紫外光(ブラックライト20W)を照射した。紫外光を照射した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 ニオブ固溶アナターゼ型酸化チタン結晶の合成

図1に尿素の存在下、 $90^\circ \sim 180^\circ \text{C}$ で5時間水熱処理されて得られた生成物のX線回折(XRD)パターンを示す。 $150^\circ \text{C}$ 以上の水熱条件下で処理された試料の溶液は尿素の加水分解により水熱処理後、 $\text{pH} = 7 \sim 8$ の中性から弱塩基性を示した。 $90^\circ \sim 120^\circ \text{C}$ で処理された試料の溶液は尿素の加水分解がやや不十分であり、処理後の溶液は酸性から中性を示した。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。 $90^\circ \text{C}$ 付近の低温処理においてもすでに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シャープになった。図1より、オキシ硫酸チタンおよび塩化ニオブの混合溶液から $120^\circ \sim 180^\circ \text{C}$ の水熱条件下でNbをドープしたアナターゼ型 $TiO_2$ ナノ粒子が直接的に合成することがわかる。

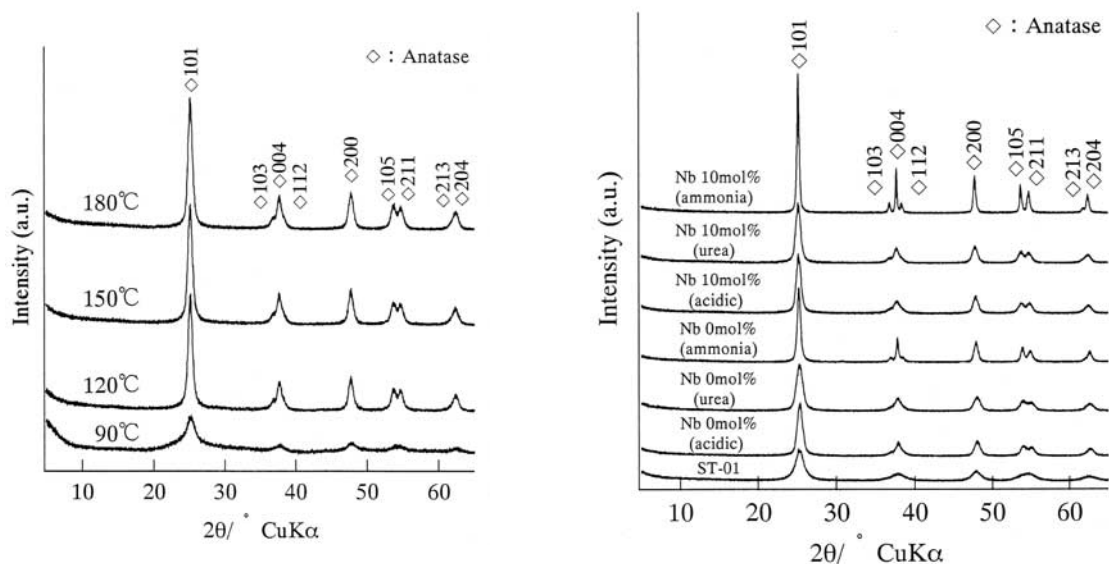


図1 生成物のXRDパターン

図2 生成物(acidic, urea, ammonia)のXRDパターン

次にニオブを10mol%含む場合と含まない純粋な酸化チタンの場合について、実験方法の(1)～(3)の3種類の 방법으로調製された溶液混合物を180℃で5時間水熱処理し得られた生成物のX線回折(XRD)パターンを図2に示す。いずれの試料もアナターゼ型結晶の回折パターンを示した。ニオブを10mol%含む場合と含まない場合に共通した現象として、尿素の存在下で生成したアナターゼ結晶が最も微細な粒子であり、次に酸性条件下で生成した試料が微細であり、アンモニア水を使用した試料がアナターゼ結晶の結晶子径が最も大きくなった。

これら3種類の 방법으로調製されたアナターゼ型結晶の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図3に示す。いずれの調製法においても、純粋な酸化チタンの場合と比較し、ニオブを10mol%含む組成の試料はアナターゼ型結晶粒子が大きく成長していることがわかる。

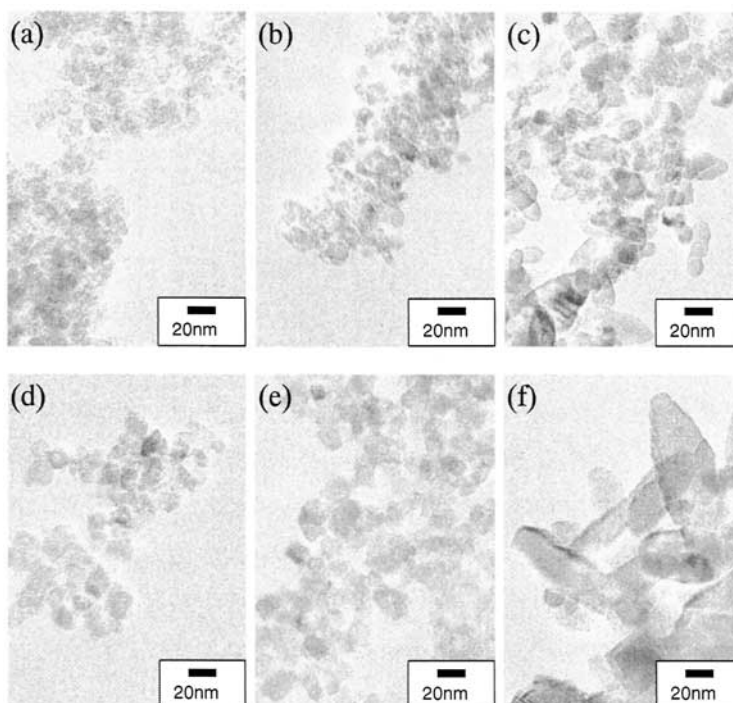


図3 アナターゼ型結晶粒子の透過型電子顕微鏡写真 (a) acidic, Nb 0 mol%, (b) urea, Nb 0 mol%, (c) ammonia, Nb 0 mol%, (d) acidic, Nb 10 mol%, (e) urea, Nb 10 mol%, (f) ammonia, Nb 10 mol%

また、3種類の調製方法を比較すると、TEM写真から観察される結晶の粒子径は、尿素の存在下で生成したアナターゼ結晶、酸性条件下で生成したアナターゼ結晶、アンモニア水の存在下で生成したアナターゼ結晶の順に大きくなった。この結果は、Scherrerの式を用いてX線回折線の半価幅より計算されたアナターゼ型結晶の結晶子径の値に対応した。このように同一組成であっても水熱生成したアナターゼ結晶の微構造は調製方法に依存した。

水熱条件下で生成したアナターゼ型結晶のXRDパターンは、ニオブ含有量が10mol%まで増加するにしたがい低角度側へ徐々にシフトした。尿素の存在下、180℃で5時間水熱処理されて得られたアナターゼ結晶の格子定数を図4に示す。ニオブ含有量の増大とともにアナターゼ型結晶の格子定数 $a_0$ 、 $c_0$ はほぼ直線的に大きくなった。ニオブ含有量の増大に伴うXRDパターンのシフトおよび確認された格子定数変化は、ニオブを固溶したナノサイズのアナターゼ型結晶粒子がオ

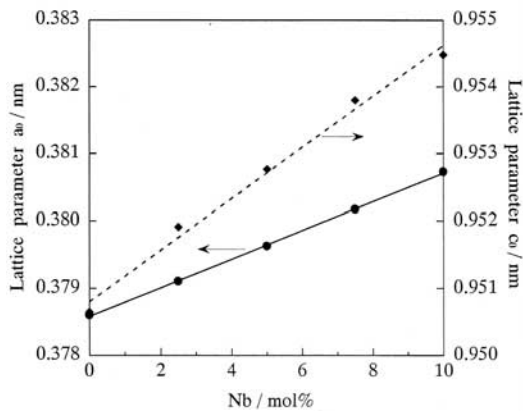


図4 アナターゼ型結晶の格子定数

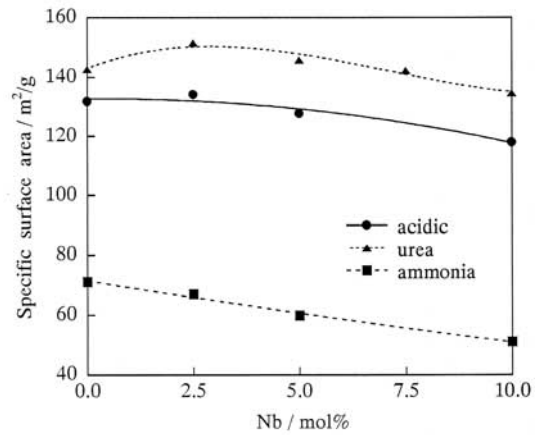


図5 アナターゼ型結晶粉末のBET比表面積

キシ硫酸チタンと塩化ニオブの混合溶液から水熱条件下で直接的に合成されたことを示すものである。図5に生成したアナターゼ型結晶粉末の比表面積を示すが、TEM観察結果および結晶子径の測定値にほぼ対応する変化を示した。

### 3.2 光触媒能

図6は、3種類の方法 (acidic, urea, ammonia) で合成したTiO<sub>2</sub>微粒子をメチレンブルー水溶液中に分散させ、暗室下で24時間攪拌しながら保持した後のメチレンブルーの濃度変化より計算したメチレンブルー吸着量(縦軸: MB adsorption × 10<sup>-6</sup> mol/g)を示す。酸性溶液から生成したアナターゼ型結晶粒子に比べ塩基性条件下で生成した試料が高いメチレンブルー吸着量を示した。

水熱条件下、3種類の方法 (acidic, urea, ammonia) で調製したアナターゼ型TiO<sub>2</sub>結晶微粒子(純粋な酸化チタンとニオブを10mol%固溶した試料) 6種類と、比較例として市販のアナターゼ型酸化チタンの光触媒能をメチレンブルーの分解速度定数とともに図7に示す。純粋な酸化チタンおよび市販のアナターゼ型酸化チタンと比較すると、ニオブを10mol%固溶した試料はいずれも高い光触媒能を示した。3種類の方法の中では、尿素の加水分解により水熱処理後弱塩基性と

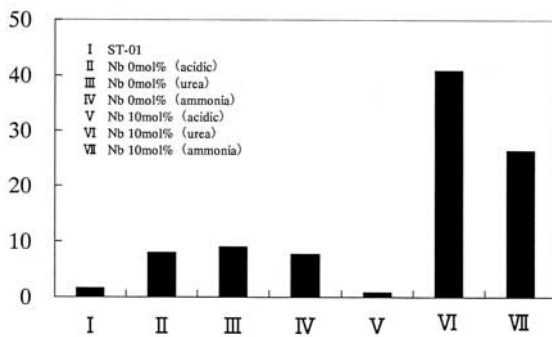


図6 メチレンブルーの吸着量

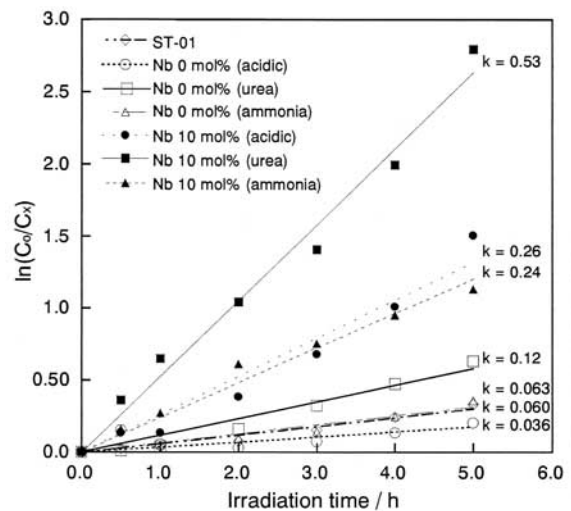


図7 光触媒能(メチレンブルーの分解)

した方法で得られた試料がメチレンブルーの吸着量も多く、良好な光触媒能を示した。尿素を用いて得られたニオブを固溶したアナターゼ型酸化チタンは、BET比表面積が高くしかも水熱処理により結晶性の良好な微粒子が得られたことが良好な光触媒能を与えた理由の一つであると考えられる。

尿素を用いて得られたニオブを固溶したアナターゼ型酸化チタンが最も良好な光触媒能を示したので、この方法を用いて固溶するニオブ量を変化させたアナターゼ型酸化チタンを調製し、光触媒能に及ぼすニオブ固溶量の影響を調べた。図8は暗室保持時間およびUV照射時間に対するメチレンブルーの濃度変化を示す。ニオブ固溶量が増えると暗室保持後のメチレンブルー濃度は下がり、メチレンブルー吸着量が増大し、UV照射後のメチレンブルー濃度の低下も著しい。

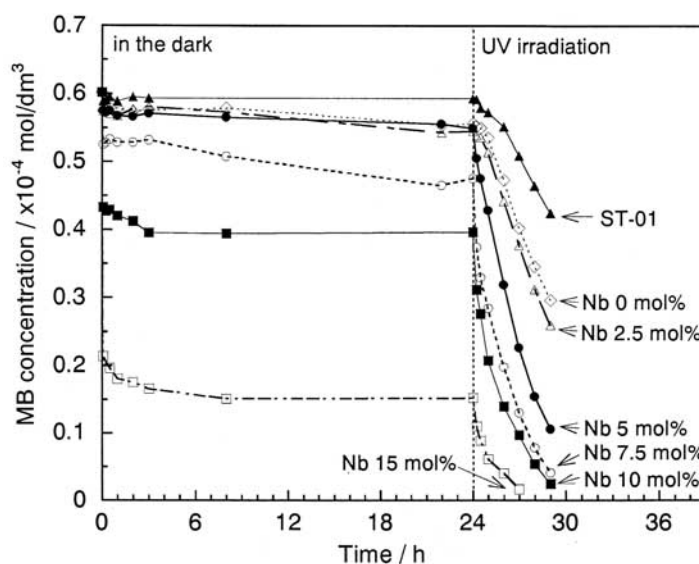


図8 暗室保持時間および照射時間に対するメチレンブルー濃度の変化

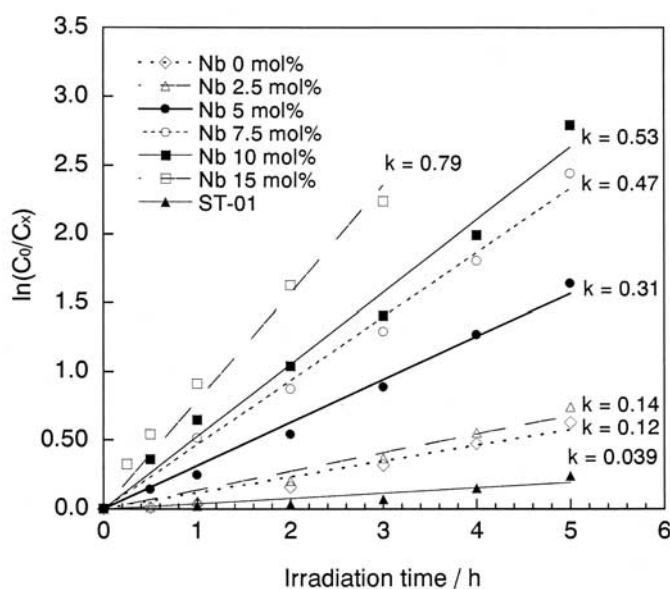


図9 ニオブ固溶量の異なるアナターゼ型酸化チタンの光触媒能

図9にニオブ固溶量の異なるアナターゼ型酸化チタンについて光触媒能をメチレンブルーの分解速度定数とともに示す。ニオブ固溶量の増大とともにメチレンブルー分解能が高くなった。7.5～15mol%のニオブ固溶量のアナターゼ型酸化チタンがメチレンブルーの吸着量も多く、良好な光触媒能を示した。

#### 4. まとめ

オキシ硫酸チタンおよび塩化ニオブの混合溶液から、酸性、アンモニア水の存在する弱塩基性、および尿素の加水分解を用いた弱塩基性の3種類の水熱条件下で、ニオブを固溶したナノサイズのアナターゼ型酸化チタン粒子を調製した。調製したアナターゼ型酸化チタンの粒子径および結晶子径は、尿素の存在下、酸性条件下、アンモニア水の存在下の順で大きくなり、調製条件に依存した。またニオブの固溶によりアナターゼ型結晶の粒子径および結晶子径は大きくなった。アナターゼ型結晶の格子定数 $a_0$ 、 $c_0$ はニオブ含有量の増大とともにほぼ直線的に大きくなった。3種類の方法の中では尿素の加水分解を用いた弱塩基性条件下で調製された試料がメチレンブルーの吸着量も多く、最も良好な光触媒能を示した。また、ニオブ固溶量の増大とともにメチレンブルー分解能は高くなった。なお7.5～15mol%のニオブを固溶するアナターゼ型酸化チタンがメチレンブルーの吸着量も多く、良好な光触媒能を示した。

#### 謝辞

本研究は、日比科学技術振興財団の研究助成を受けて行われたものであり、ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) M. Hirano, *J. Mater. Chem.* 10, 469-472 (2001).
- 2) M. Hirano, S. Okumura, Y. Hasegawa, and M. Inagaki, *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 797-801 (2001).
- 3) M. Hirano and N. Sakaida, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [5] 1145-1150 (2002).
- 4) M. Hirano, S. Okumura, Y. Hasegawa, and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.* 168, 5-10 (2002).
- 5) M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki and M. Toyoda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [8] 1915-1920 (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, T. Miwa, and M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [8] 1728-1732 (2001).
- 9) M. Hirano, T. Miwa, and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.*, 158, 112-117 (2001).
- 10) M. Hirano and A. Suda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [12] 2209-2211 (2003).
- 11) M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, and M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [5] 1333-1335 (2002).
- 12) M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.*, 170, 39-47 (2003).
- 13) M. Hirano, K. Ota, and T. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [12] 3303-3310 (2005)
- 14) M. Hirano, T. Joji, M. Inagaki, and H. Iwata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [1] 35-41 (2004).
- 15) M. Hirano and K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [9] 2604-2607 (2005)
- 16) M. Hirano and K. Ota, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [8] 1567-1570 (2004).

- 17) M. Hirano, K. Ota, and H. Iwata, *Chem. Mater.*, 16 [19] 3725-3732 (2004).
- 18) M. Hirano and K. Ota, *J. Mater. Sci.*, 39, 1841-1844 (2004).
- 19) M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki, and H. Iwata, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 112, [3] 143-148 (2004).
- 20) X.-Y. Chuan, M. Hirano, and M. Inagaki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51, 255-260 (2004).
- 21) M. Hirano and K. Matsushima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [1] 110-117 (2006).
- 22) M. Hirano and K. Matsushima, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 762-770 (2006).