

水熱合成法により作製した酸化チタン粉末の光触媒活性

Photocatalytic Activity of Hydrothermally Synthesized Titanium Oxide Powder

浅野 誠^{*1)}、林 拓道^{*2)}

Makoto ASANO and Hiromichi HAYASHI

100℃～400℃の温度条件下で、水熱合成法により酸化チタン粉末を作製した。得られた水熱合成物の光触媒活性を、メタノール水溶液分解反応による水素ガス発生量により評価した。また、水熱合成物の結晶子径、結晶型、比表面積などの粉体特性と光触媒活性との関連性について検討した。その結果、水熱合成物の光触媒活性は、水熱合成温度とともに上昇し300℃で最も高くなり、保持時間2時間で水熱合成した酸化チタン粉末は、メタノール水溶液分解反応の水素ガス発生量が市販光触媒用酸化チタンの約50倍以上であった。一方、光触媒活性と結晶子径、BET比表面積および細孔径などの粉体特性との間には関連性は認められなかった。しかし、合成温度300℃、保持時間2時間で合成した試料表面に炭化チタン系化合物の存在が認められた。この炭化物の析出により酸化チタンの電荷分離が促進され、OHラジカル種が多く生成し得ることが高活性となった原因と考えられた。

1. 緒言

酸化チタン(TiO₂)はバンドギャップが約3 eVの光半導体であり、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光(波長約400nm以下)の照射により価電子帯から伝導帯に電子が遷移し、価電子帯には正孔が生じる電荷分離が起こる。特に、酸化チタンは価電子帯の位置が非常に深いため、生成した正孔の酸化力が極めて強い性質をもつ。この性質に加え、酸化チタンは安価で、化学的安定性に優れ、光溶解性がないなどの理由により、環境中の微量汚染物質の浄化を目的とした光触媒材料として着目され、盛んに研究が行われており¹⁾⁻³⁾、近年、多数の用途開発事例が報告されている。しかし、環境浄化の分野においては一部実用化されているものの汚染物質などの分解効果が十分ではなく、市場を拡大するまでに至らず、さらなる光触媒活性の向上が求められている。一方、酸化チタンの光触媒活性は、結晶構造、粒子径および比表面積などの粉体特性に影響を受ける⁴⁾。酸化チタンの結晶構造には正方晶に属する高温型のルチル型と低温型のアナターゼ型、および斜方晶系のブルッカイト型の3種類がある。このうちアナターゼ型はルチル型よりも伝導帯の位置が高いため(≒0.2eV)、光吸収で生成した電子と正孔のエネルギーが大きく、電子と正孔の再結合が起こりにくく光触媒活性が最も高い。そして、酸化チタンの結晶粒が微粒になるほど高活性になることが知られている⁵⁾。これは、粒子径の微小化にともなって、表面に格子欠陥などの配位不飽和サイトが増加し、新しい表面準位の形成や表面水酸基濃度の増大の可能性があるためである。したがって、光触媒活性の高い酸化チタンを得るためには合成プロセスを制御しアナターゼ型結晶相の微

細粒を調製することが必要である。

水熱合成法はオートクレーブ(圧力釜)中に溶媒である水が存在するため、その水蒸気圧力効果により、固相合成法(炉で粉体を加熱処理)より低温で結晶化が生じることや均質な微結晶が得られるなどの特徴がある。本研究では、チタンアルコキシドを原料として水熱合成法により酸化チタンを合成し、その合成物の評価と光触媒活性について検討した。

2. 実験方法

チタニウムイソプロポキシド(Ti[OCH(CH₃)₂]₄、和光純薬社製)20gを攪拌しながら蒸留水200mlに滴下し、1時間加水分解した。沈殿ゲルを母液とともにテフロン製またはNi製の容器に移し、オートクレーブ中で温度200℃～400℃、保持時間2時間または8時間、自生圧下の条件で水熱合成した。その後、合成物をろ過し、50℃、20時間乾燥した。

得られた合成物の結晶相同定および結晶子径の測定は、リガク社製RAD-Cシステムを使用し、管電圧40kV、管電流20mA、走査速度2°/分、Cu-Kαの条件でX線回折試験法により行った。BET比表面積および細孔径は、Micromeritics社製ASAP2000型を使用して-196℃で測定し、BET比表面積はBETの式から求めた。熱重量分析は、リガク社製TG-8101D型示差熱分析装置(TG-DTA)を使用し、アルミナを基準試料に用いて、大気雰囲気下で室温から1000℃まで昇温5℃/分で測定した。赤外スペクトルは、Perkin-Elmer社製Spectrum 1000FTIR型スペクトロメータを使用し、KBrをマトリックスとして4000cm⁻¹～400cm⁻¹で

*1)工業材料技術チーム *2)産業技術総合研究所 超臨界流体研究センター

測定した。紫外可視分光光度スペクトルは、日立社製340型分光光度計を使用し、波長200nm~850nmの範囲で測定した。

光触媒活性は、パイレックスガラス製反応容器にメタノールと蒸留水の混合液 ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) 500ml に合成した酸化チタン粉末0.3gを入れ、高圧水銀ランプ (400W、外装パイレックスガラス) を用いて攪拌しながら光を照射し、 H_2 ガス発生量で評価した。 H_2 ガス発生量は、ガスクロマトグラフィ (Molecular Sieve 13X column, Ar キャリア, TDC) により30分間隔で測定した。なお、市販品の日本エアロシル社製P25および石原テクノ社製ST-01を用いて比較検討した。

3. 結果と考察

3.1 粉体特性

Fig. 1 に各試料粉末のX線回折試験結果を示した。本実験の条件下で得られた試料粉末は、いずれもアナターゼ型単相の酸化チタンであることが分かった。また、ピークプロファイルから、水熱合成処理条件が高温、長時間になるほど結晶性が高くなるものと推察された。

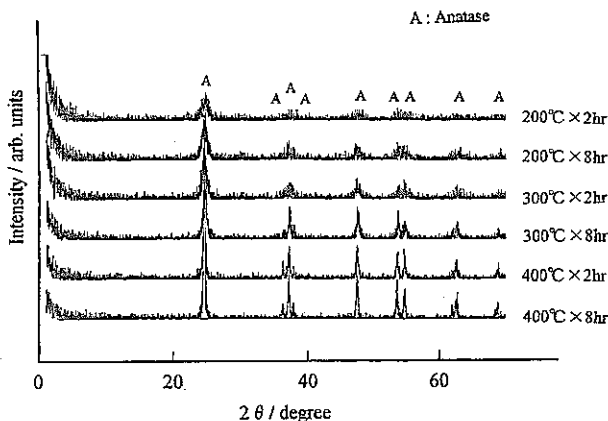


Fig.1 XRD patterns of titanium oxide samples hydrothermally synthesized at various conditions.

Fig. 2 にアナターゼ (101) ピークの半価幅からSherrerの式を用いて求めた酸化チタンの結晶子径およびBET比表面積と水熱合成処理条件との関係を示した。本実験で得られた酸化チタン粉末はいずれもナノメートルサイズの微細粒であり、その結晶子径は処理温度の上昇とともに増加することが認められた。一方、比表面積は処理温度の上昇とともに減少するため、合成時間が長いほど結晶子径は増大し比表面積が減少する傾向が認められた。

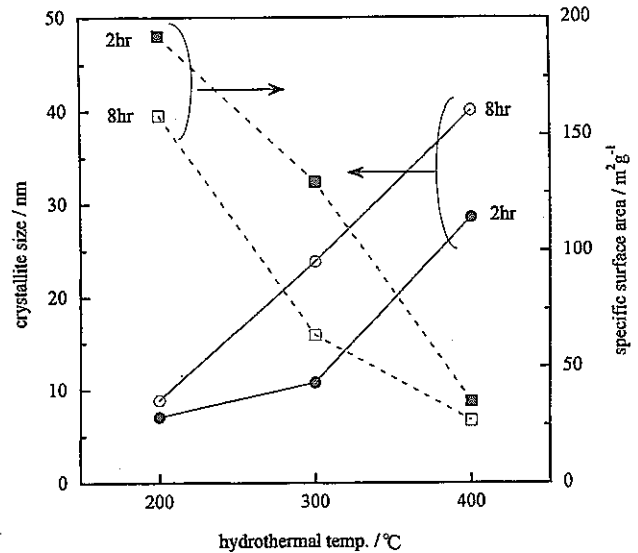


Fig.2 The crystallite size and surface area of the titanium oxide samples as a function of the hydrothermal conditions.

Fig. 3 に合成した酸化チタン粉末のTG-DTA曲線を示した。DTA曲線から吸熱ピークが約45°Cにあることがわかった。また、重量減に伴う発熱ピークが認められないことから、合成した試料粉末中には有機物は残留していないと考えられる。一方、TG曲線において450°Cまで重量減がみられるが、これは水の放出が起因していると考えられる。すなわち、室温から130°Cでみられる重量減は吸着水の解離に、130°Cから450°Cにみられる重量減は粒子表面のOH基解離によると推察される。合成した酸化チタン粉末および市販品P25、ST-01の重量変化、結晶子径、BET比表面積および細孔径をTable 1 に示した。重量減少量は合成温度の上昇ともない小さくなる傾向がある。P25は合成温度300°C、保持時間8時間の条件で合成した試料粉末とほぼ同等の結晶子径と比表面積を有する。また、ST-01は合成温度200°C、保持時間2時間で合成した試料と同様の最も小さな結晶子径であり、かつ最大の比表面積を有している。

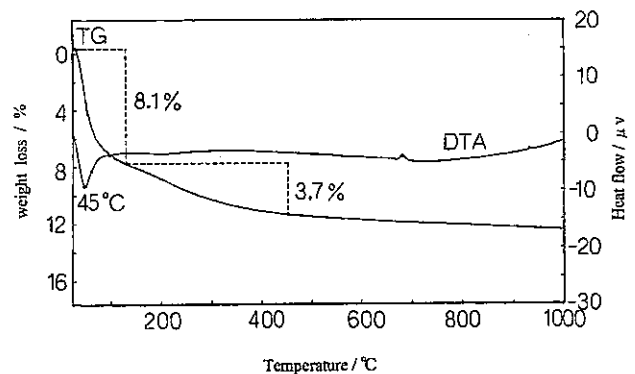


Fig.3 TG-DTA curves of the titanium oxide sample hydrothermally synthesized at 200°C for 2 hr.

Table 1 Properties of the titanium oxide samples.

hydrothermal conditions	crystallite size (nm)	BET surface area (m ² /g)	wt. loss <130°C (%)	wt. loss 130-450°C (%)	pore size (nm)
200°C×2hr	7.1	192.3	8.1	3.7	6.3
200°C×8hr	8.9	158.2	5.4	2.9	7.8
300°C×2hr	10.8	129.7	4.7	2.5	11.2
300°C×8hr	23.8	63.7	1.8	1.1	21.0
400°C×2hr	28.6	35.1	1.1	0.7	24.9
400°C×8hr	40.1	27.0	0.7	1.0	19.8
P25	25.0	49.0	2.0	1.2	12.0
ST-01	7.0	300.0	13.3	4.6	—

Fig. 4 に水熱合成した各試料粉末の赤外スペクトルを示した。各試料のスペクトルに3400cm⁻¹付近でOHおよびH₂Oの伸縮振動に起因する強い吸収バンドが観察される。500 cm⁻¹付近の強い吸収バンドはTiO₆ Octahedronsの存在を示している。OHおよびH₂Oによる吸収バンドの強さは合成温度の上昇と保持時間の経過とともに弱くなる傾向が認められ、TG-DTAの測定結果から推察されるH₂O量と一致する。また、TiO₆ Octahedronsに起因する吸収バンドも合成温度の上昇と保持時間の経過とともに強くなる傾向が認められる。さらに、400°Cで水熱合成した酸化チタンには800cm⁻¹付近に吸収端が現れるが、これはTi-O-Ti構造を示していると推察される。

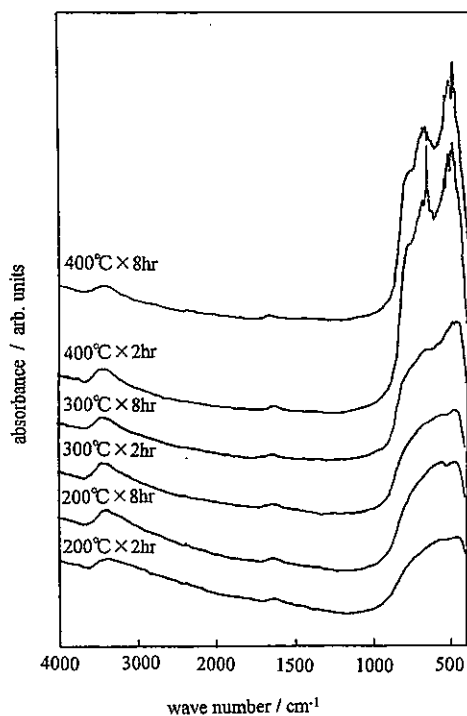


Fig.4 Infrared spectra of the titanium oxide samples hydrothermally synthesized at various conditions.

Fig. 5 に水熱合成した各試料粉末の紫外可視スペクトルを示した。いずれの試料においても400nm付近に吸収端が見られるが、合成温度300°C、保持時間2時間で水熱合成した試料は、他の試料と比較して吸収端が長波長方向へのシフトが大きい。また、300°Cおよび400°Cで合成した試料において、約600nm以上の長波長域で吸収が認められる。

Table 2 に吸収特性から求めたバンドギャップを示した。

水熱合成温度が高く、処理時間が長いほどバンドギャップに大きくなる傾向があるが、合成温度300°C、保持時間2時間で合成した試料は小さな値を示した。

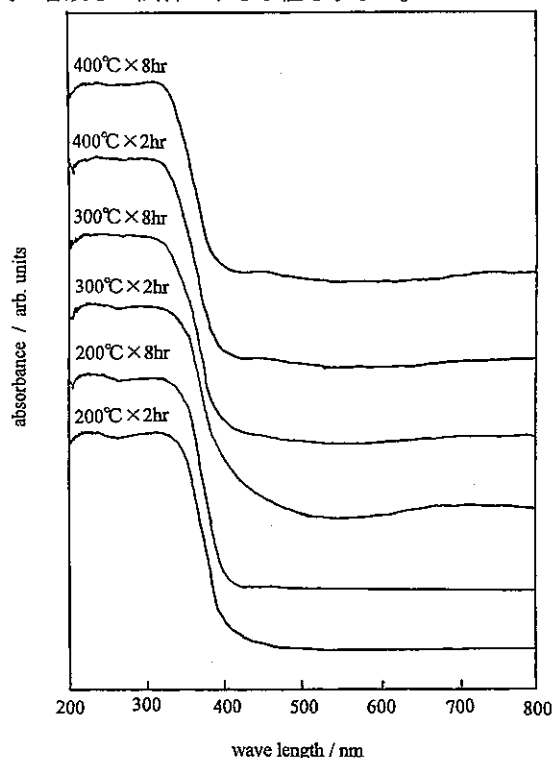


Fig.5 UV-vis spectra of the titanium oxide samples hydrothermally synthesized at various conditions.

Table 2 Band gaps of the titanium oxide samples.

hydrothermal conditions	band gap (eV)
200°C×2hr	3.10
200°C×8hr	3.12
300°C×2hr	3.04
300°C×8hr	3.15
400°C×2hr	3.18
400°C×8hr	3.20
P25	3.23
ST-01	3.18

3.2 光触媒活性

Fig. 6 に酸化チタン試料粉末のメタノール水溶液の分解反応で発生したH₂ガス発生量と光照射時間との関係を示した。H₂ガス発生量は光照射時間の経過とともに増加し、450分までの時間で失活することはなかった。しかし、発生量が多いほどその発生率は時間の経過とともに低下する傾向が認められた。Table 3 にH₂ガス発生量と光照射時間との関係から求めたガス発生速度を示した。Fig. 6 から、H₂ガス発生速度（光触媒活性）は300°Cおよび400°Cで水熱合成した試料が高く、合成時間300°C、保持時間2時間で水熱合成した酸化チタンの光触媒活性が最も高いことが分かった。この光触媒活性は、光触媒用酸化チタンである市販品

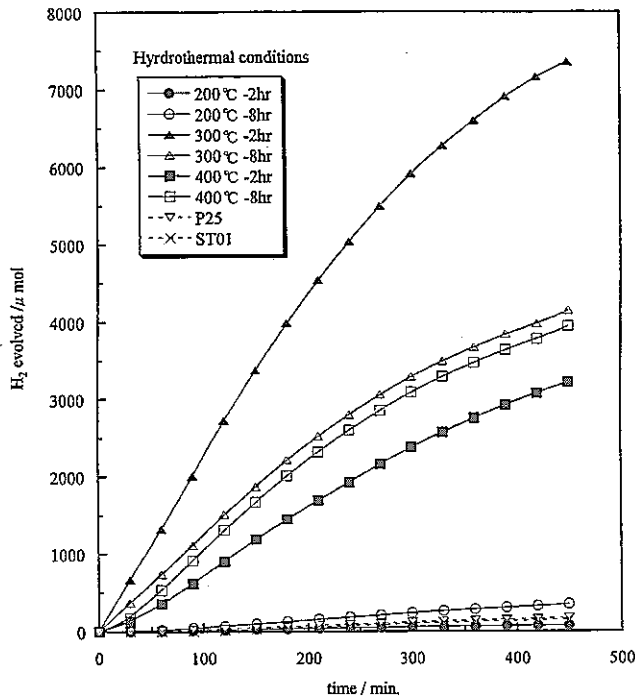


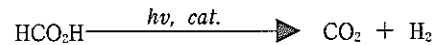
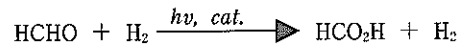
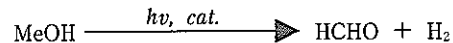
Fig.6 The time course of the hydrogen evolution.

Table 3 H₂ evolution rates of the titanium oxide samples.

hydrothermal conditions	H ₂ evolution rate (μ mol h ⁻¹)
200°C × 2hr	11.5
200°C × 8hr	49.9
300°C × 2hr	1000.8
300°C × 8hr	558.0
400°C × 2hr	453.0
400°C × 8hr	549.6
P25	20.2
ST-01	16.2

のP25やST-01より50倍以上高いと考えられる。

これらの結果から、水熱合成した酸化チタンの光触媒活性と粉体特性において、200°Cで水熱合成した試料やP25、ST-01は結晶子径や細孔径が小さく比表面積は大きい光触媒活性は低く、300°Cあるいは400°Cで合成した試料は、結晶子径や細孔径が大きく比表面積は小さいが光触媒活性は高いという関係がみられた。また、P25と結晶子径や細孔径および比表面積が類似した合成温度300°C、保持時間8時間処理した試料の光触媒活性は、P25の25倍以上あり、合成温度300°C、保持時間2時間処理した活性の高い試料の粉体特性と大きな差異がないことから、結晶子径や細孔径および比表面積と光触媒活性との間には強い関連性はないと考えられる。また、結晶性に関しても最も光触媒活性が高かった合成温度300°C、保持時間2時間処理した試料の結晶性も他の試料と同様であった。ところで、メタノール水溶液の分解反応機構および酸化チタンの光触媒作用によるH₂ガス発生は次の反応式による。



上記反応式に示したように、酸化チタンによるメタノールの分解反応は3つの酸化反応過程により進行し、酸化活性種は光励起で価電子帯に生じた正孔とH₂Oとの反応で生じるOHラジカル種である。しかし、酸化チタン単独ではOHラジカル種の生成反応において電子の消費源となるH⁺+e⁻→1/2H₂の反応は進行し難いため電荷分離が不十分となり正孔と電子の再結合が生じる。これによりOHラジカル種の生成量が抑制され、メタノール水溶液分解反応も抑制される。これを改善する方法として、酸化チタン粒子表面にPtやRuO₂などを担持する方法があり、PtがH⁺+e⁻→1/2H₂反応を促進し、電荷分離が活発になり、正孔とH₂Oの反応が進行して分解反応に必要なOHラジカル種が供給されるためである。Gratzelは、酸化チタンにPtを担持することによりメタノール水溶液から発生するH₂量が酸化チタン単独の場合と比較して約20倍に向上したことを報告している⁹⁾。このことから、酸化チタンの光触媒活性は粒子表面に存在する第2成分の影響を強く受けることが考えられる。そこで、合成温度200°C、保持時間2時間で処理した活性の低い試料と合成温度300°C、保持時間2時間で処理した活性の高い試料について、アルバックファイ社製ESCA-5600型X線光電子分析装置(XPS)を使用して、粒子表面のTiおよびOの化学状態と組成分析を行った。X線源にはAl-Kα線(14keV、400W)を用い、分析面積はφ0.8mmとした。その結果、両者のTi(2p)およびO(1s)のピーク位置は一致し、その化学状態に差異はみられなかった。一方、組成分析結果をみると、粒子表面には両者ともに炭素(C)の存在が観察された(Fig.7)が、含有量において合成温度300°C、保持時間2時間処理した試料が約1.5倍多いことが分かった。さらに、両者の炭素の化学状態には違いがみられ、合成温度200°C、保持時間2時間処理した試料に含有している炭素は主に炭化水素として存在しているのに対し、合成温度300°C、保持時間2時間処理した試料には炭化水素に加え金属炭化物に帰因する炭素ピークが観察された。また、合成温度300°C、保持時間2時間処理した試料でTi以外に水熱合成で使用した容器が原因と思われる微量のNiが観察され、2種類の炭化物は炭化チタン系および炭化ニッケル系の化合物であると推察され、300°Cあるいは400°Cの水熱合成法で得られた酸化チタンが高活性となった要因と考えられた。この原因として、酸化チタンの原料であるチタニウムイソプロポキシド(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)が炭素供給源となり、水熱合成過程

で炭化チタンや炭化ニッケル系化合物が酸化チタン粒子表面に析出し、PtやRuO₂を担持した場合と同様に電荷分離が促進され、OHラジカル種の生成量が増加し、H₂ガス発生量が増大したものと推察される。

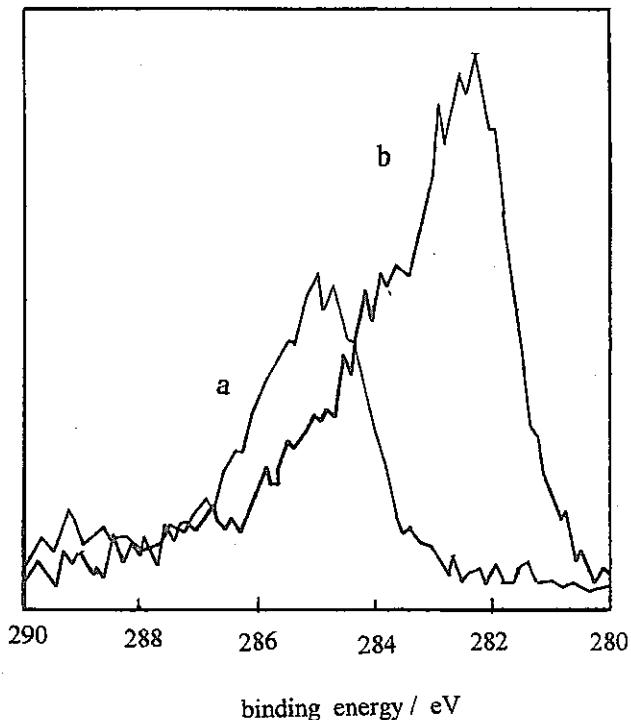


Fig.7 C(1s) X-ray photoelectron spectra for the titanium oxide samples hydrothermally synthesized at (a)200°C and (b)300°C for 2 hr.

4. 結 言

チタニウムイソプロポキシドを原料として水熱合成法により酸化チタンを合成し、得られた合成物の物性と光触媒活性について検討し、以下の結果を得た。

(1) 水熱合成法により、高い光触媒活性を有するアナターゼ型酸化チタン粉末を合成することができた。

(2) 合成温度200~400°C、保持時間2時間または8時間の水熱合成条件で作製した酸化チタンの結晶子径、BET比表面積および細孔径はそれぞれ約7 nm~40 nm、約30 m²/g~200 m²/g、約6 nm~20 nmであった。

(3) 300°Cおよび400°Cで水熱合成した酸化チタンのメタノール水溶液に対する光触媒反応は著しく高活性であり、特に合成温度300°C、保持時間2時間で合成した試料は市販の光触媒用酸化チタンの約50倍以上の活性を示した。

(4) 水熱合成法で作製した酸化チタンの光触媒活性と結晶子径、BET比表面積および細孔径などの粉体特性には強い関連性は認められなかった。

(5) 300°C、保持時間2時間で合成した高活性試料の表面分析を行った結果、炭化チタン系化合物を検出した。その析出機構は解明できなかったが、炭化物の析出により酸化チタンの電荷分離が促進されOHラジカル種が多く生成

したことが高活性となった原因と考えられた。

参考文献

- 1) M. A. Fox, M. T. Dulay, Chem. Rev., 93, 341 (1993).
- 2) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev., 95, 69 (1995).
- 3) T. Ibusuki, K. Takeuchi, J. Mol. Catal., 88, 93 (1994).
- 4) 佐藤真理, 表面, 28, 427-429 (1990).
- 5) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和, 「光触媒」朝倉書店, 56 (1999).
- 6) M. Gratzel, Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York (1983).