

光応答半導体の合成条件と光触媒活性 —TiCl₄ を出発原料とした TiO₂ の 活性を決定する因子の検討—

原田久志*・日高久夫**・上田豊甫***

**Preparation of Titanium Dioxide from Titanium Tetrachloride
and its Photocatalytic Activity—Effect of Calcination
Temperature, Particle Size and Crystal Contents on
Photocatalytic Activity in Methanol-Water Solution.—**

by *Hisashi HARADA, Hisao HIDAKA and Toyotoshi UEDA*

(Summary)

Rutile and anatase were prepared from TiCl₄. Titanium tetrachloride was hydrolyzed in 0.5 M HCl solution to obtain rutile. On the other hand, amorphous TiO₂, which was prepared by hydrolysis of TiCl₄ in the distilled water and neutralization with a 14% NH₄OH solution, was calcined to obtain anatase. We observed the dependence of photocatalytic activity on calcination temperature for Pt/rutile and that for Pt/anatase and also observed the size effects of catalysts on activity. In the case of Pt/rutile, the higher calcination temperature, the less photocatalytic activity.

The photocatalytic activity increased inversely with the particle size even below the diffusion length. In the case of Pt/anatase, however, this size effect is apparently hidden by a poor activity of a high proportion of amorphous TiO₂, which is present in the material calcined in the low temperature region; i. e. a fine particle region.

1. はじめに

昭和59年(1984年, 1~9月, 東京地方に関する限り)は冬寒く夏暑いエネルギー多消費型の年となった。冬期の暖房に化石燃料(主に石油)を消費するはむろんのこと, 夏期の冷房に消費された電力(それをつくり出す為に消費された燃料)も膨大なものであっただろう。

* 理工学部化学科専任講師 物理化学
** 理工学部化学科教授 物理化学

*** 理工学部化学科教授 物理化学

ところで、一次エネルギー源の中では石油が大きな割合を占めているということは、よく知られている。その石油は昭和48年(1973年)のオイルショック以来、安価なものではなくなった。又、このオイルショックを契機に化石燃料(石油はもちろん、石炭やLNGも含む)は無尽蔵ではない、ということが再認識されるようになった。エネルギー源の多角化が計画され、その代表的なものとしては、昭和49年(1974年)にスタートした通商産業省のサンシャイン計画がある。その中では、太陽、水素、地熱、石炭エネルギーの4つのプロジェクトを中心に研究開発が進められることになっており、その中の太陽エネルギーについては、①太陽光発電、②太陽熱発電、③ソーラーシステム(太陽冷暖房・給湯システム)の3つのプロジェクトを推進することになっている。¹⁾

私共はこのサンシャイン計画に携っているわけではないが、光エネルギー変換に関して特別の魅力を感じ、研究を行なっている。石油供給に対する不安が薄れ、ガソリンの値下げ競争さえ行なわれている現在、石油代替エネルギーに対する関心も薄れがちであるが、私共は長期展望に立ち、新エネルギー源実用化への道を模索しつつ研究を続けている。

本論文で報告するのは、光応答材料として二酸化チタン(TiO_2)粉末を用いた光触媒系についてである。 TiO_2 は光応答電極²⁾として、又光触媒として³⁾非常に多く用いられている。光触媒反応は、光エネルギーを利用した化学反応であるが、光化学反応とちがひ、光触媒が反応の活性と選択性を制御している。この光触媒反応は水や有機化合物の分解はもとより有機合成への応用も可能であり、この方面での成果も次々報告されている。それらについては3)の文献に詳しく記されている。

TiO_2 を光触媒として使用した場合、太陽光エネルギーの利用という観点からすると不利(バンドギャップ3.0~3.2 eV, 感光波長415 nm以下)^{2,3,4)}である。しかし、 TiO_2 は反応系中での化学的安定性が優れており、生物体への毒性も極めて低く、又それほど高価でない等、多くの利点も持っている。

私共はこの TiO_2 を光触媒として用いている内、製造会社により光触媒活性に著しい差があることを知った⁵⁾。その原因についてはいろいろ考えられるが、各社まちまちな製造工程で合成している為、各種の因子が絡み合っていると思われる。そこで私共はいくつかの条件を整えた上で、光触媒活性を決定する因子について検討して来た。

前回の報告⁵⁾では、テトライソプロピルオルトチタネート($\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$)を出発原料として、無機不純物をほとんど含まない二酸化チタン(TiO_2)を合成し、その光触媒活性について、主に焼成温度との関係を明らかにした。今回は出発原料として四塩化チタン(TiCl_4)を用いて、 TiO_2 の2つの結晶異形(ルチル型 TiO_2 :以下ルチルと略すことがある。及びアナターゼ型 TiO_2 :以下アナターゼと略すことがある。)を完全につくり分け、各々の光触媒活性を測定した。そして前回の結果⁵⁾も踏まえて、 TiO_2 の光触媒活性を決定する因子について検討したので報告する。

半導体光触媒の活性は、多数の因子に影響されているが、今回はそれらの内まず、 TiO_2 の結晶粒径と光触媒活性との関連を調べてみた。この粒径と活性との関係については、Sakataら⁶⁾がルチルの単結晶をつぶして微粉体としたり、市販されている粒径の明らかな TiO_2 を用いて検討している。私共は、ルチルについては彼らの報告した領域より小さい粒径について、素姓のはっきりしている合成ルチルを段階的に粒径変化させることにより検討した。

一方、アナターゼの場合はルチルと異なり、未焼成試料中に、結晶化したアナターゼをほとんど確認することができず、かなり焼成温度を上げないと充分結晶化させることができない。つまり、ルチルの場合のように焼成温度によって粒径だけを変化させることができなかった。従って、今回のアナターゼ系試料に対しては、ルチルと同様に、粒径のみを考えて光触媒活性を論じていたのでは不十分である。そこで別の因子も考慮しなければならないが、それについても検討した。

2. 実 験

(TiO₂ の合成)

出発原料には TiCl₄ (和光) を用い、以下に記す方法によってルチル及びアナターゼを合成した。

a) ルチル型 TiO₂ の合成⁷⁾

TiCl₄ (4 ml) を氷冷した 0.5 M HCl 溶液 (100 ml) 中に滴下し、約 80°C で 2 時間加水分解した。滴下及び加熱時には攪拌を行なった。加水分解後、得られた白色沈殿を純水で充分洗滌 (洗液が AgNO₃ で白濁しなくなるまで) した。沈殿の乾燥には電熱式ウォーターバスを用い、100°C 以下で水分を蒸発させた。

ルチルはこの段階で合成されているが、結晶を成長させる為に焼成を行なった。焼成は電気炉中で試料をタンマン管 (No. 4) に入れ、空気雰囲気下で行なった。焼成温度は、タンマン管内に直接温度計 (アルメルクロメル熱電対温度計) を入れ測定した。焼成は所定温度になってから 1 時間続けた。

b) アナターゼ型 TiO₂ の合成^{8,9)}

TiCl₄ (10 ml) を氷冷した純水 (100 ml) に加え、次いで約 90°C まで加熱し、14% アンモニア水 (NH₄OH) で中和することにより白色沈殿を得た。この白色沈殿をルチルの場合と同様に充分水洗及び乾燥した。この乾燥物は X 線回折法ではピークが得られず、無定形 (非晶質) となっている。

この白色沈殿物は 300°C 以上で焼成することにより、アナターゼ結晶となった。

(光触媒の調製)

光触媒は、半導体粉末と白金黒 (日本エンゲルハルト) をメノウ乳鉢中でよく混ぜ合わせるによって調製した¹⁰⁾。白金黒の量は重量比で 5% とした。

(光触媒活性の測定)⁵⁾

反応装置 (及び光触媒活性測定装置) は、前報⁵⁾ と同じものを用いた。それを図 1 に示す。すなわち反応容器としては 50 ml ナス型フラスコを用い、反応装置中に光触媒 (300 mg) 及び反応物 (メタノール水, 50 vol %) を入れ、系内を窒素ガス置換後光照射をすることにより、光触媒反応を進行させた。光源には、100 W 超高圧水銀灯 (東芝 SHL-100 UV-2) を使用した。

反応は常圧で行ない、反応中にスターラー等での強制攪拌は行なわなかった。

光触媒反応により発生した気体は水上置換法により集め、一定時間 (30 時間) の気体発生量をもって光触媒活性の尺度とした。

気体成分の組成はガスクロマトグラフィー (島津 3BT 及び本間ガスクロ) により分析した。いずれの場合も生成気体は主に水素と二酸化炭素であり、その内 90% 近くが水素であった。これは反応が初期段階である為、

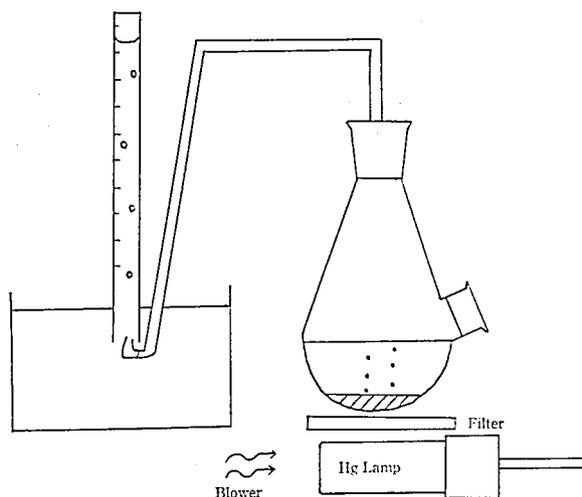
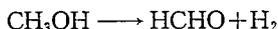


図 1 光触媒活性測定装置

Gas Volumetric Apparatus for Heterogeneous Photocatalytic Reaction of Methanol-Water Solution: Irradiation Source is an Ultra-High-Pressure Mercury Lamp.



の反応が進行し、気体成分として水素が大部分¹¹⁾を占めている為である。

(X線回折)

合成 TiO_2 の結晶形、結晶成分含有量、結晶子径決定にはX線回折法を用いた。測定には粉末X線回折装置 (理学電機 D9C) を使い、 $\text{CuK}\alpha$ 線 (銅管球ニッケルフィルター) による測定を行なった。 TiO_2 の標準既知データとしては、JCPDS カード* (ASTM カード) を利用した。

合成試料中の TiO_2 結晶成分含有量の決定には、西本ら¹²⁾と同様に炭酸カルシウム、(CaCO_3 和光特級) を内部標準とする検量線法を用いた。検量線作製に当っては、結晶性のよいルチル (フルカワ FR-41) 及びアナターゼ (フルカワ FA-50) を各々結晶成分 100% と考えた。稀釈剤としては酸化亜鉛 (ZnO , 和光特級) を使い、 CaCO_3 のピーク ($d_{104} = 3.035 \text{ \AA}$) に対する各結晶成分のピーク (ルチル $d_{110} = 3.25 \text{ \AA}$, アナターゼ $d_{101} = 3.52 \text{ \AA}$) の面積比をとり検量線を作製した。この場合の X 線回折用試料には、優位配向等を除く為若干量のワセリンを混ぜ、ガラス試料板 (試料厚 0.5 mm) にスパーテルで塗りつけた。

結晶子径は前報⁵⁾と同様に Scherrer の式¹³⁾を用いルチル及びアナターゼの最大ピークの半値幅より求めた。この結晶子径を合成 TiO_2 の平均粒子径 (粒径) とした。

3. 結果及び考察

TiCl_4 を出発原料として前述した方法で TiO_2 を合成すると、(a) の方法では未焼成 ~1000°C 焼成まで、いずれの場合もルチルが合成されていた。

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards の Powder Diffraction file よりルチル (21-1276), アナターゼ (21-1272) を使用した。

表 1 純ルチルの光触媒活性

焼成温度 (°C)		気体発生量 (mmol/30 hr)
TiCl ₄ より合成 ¹⁾ 未焼成		9.70—18.2
200		8.52—11.5
300		5.44— 7.54
400		2.17— 4.94
500		0.85— 3.40
700		0.5
900		trace
1000		trace
900*		1.0
1000*		trace
市販 ⁵⁾	和光	—
	フルカワ (FR-41)	—
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ より合成 ⁵⁾		
800		2.68—3.57
900		trace
1000		trace

* TiCl₄ より合成したアナターゼから転移したルチル

Dependence of photocatalytic activity on calcination temperature.
Photocatalyst; 5% Pt/rutile, 300 mg, reactant: methanol-water
(50 vol%), irradiation source: 100 W ultra-high-pressure mercury
lamp.

一方、(b)の方法では未焼成 ~200°C 焼成までは、X線回折法では結晶形の判定ができない、アモルファス状態であった。300°C 以上の温度で焼成を行なうとアナターゼが結晶化し、800°C までアナターゼ以外のピークは発見できず、900°C で完全にルチルに転移した。

このように、同一の原料から出発して、ルチル及びアナターゼを完全につくり分けることができた。

(ルチル型 TiO₂ の光触媒活性)

表 1 に各種合成法により製造されたルチルの光触媒活性を示す。市販及び Ti(OCH(CH₃)₂)₄ から合成した高温焼成ルチルは低活性であったが、今回 TiCl₄ より合成した比較的低温焼成しかしていないルチルは高い活性を示し、未焼成の場合に最大活性を示している。又、焼成温度の上昇により活性が低下しており、Ti(OCH(CH₃)₂)₄ より合成したルチルや市販ルチルの結果も含めて考えると、高温で合成された純ルチルは低活性を示す、という結論に達する。

ルチルは、本論文中で後に議論するアナターゼの場合と異なり、未焼成試料でも結晶化している。同一手順で製造したルチルの粒径は焼成温度に依存することがX線回折の結果から分っており¹⁵⁾、従って焼成温度を変化させることにより、様々な粒径の試料をつくることできる。図 2 には、光触媒活性の粒径依存性を両対数プロットで示した。直線の傾きは 1.6 であり、表面積の増加による活性増大以外の要因(例えば電荷分離効率の向上等)

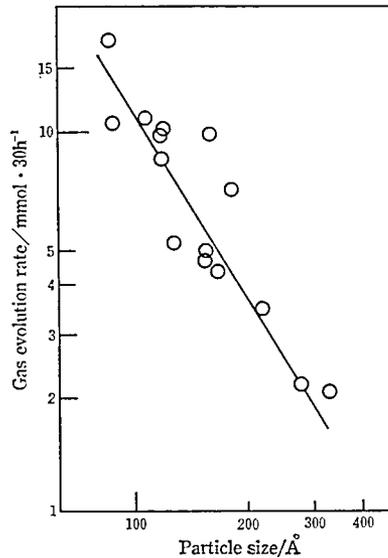


図 2 ルチルの粒径と光触媒活性¹⁴⁾

Size Effect on Photocatalytic Activity for Rutile in Methanol-Water Solution. Catalyst: 5% Pt/TiO₂, 300 mg.

も活性の増大に寄与していると考えられる。ルチルの粒径と活性については Sakata ら⁶⁾が、市販ルチルや単結晶を砕いて微粒子化して検討しているが、私共は彼らが示していない、粒径が 400 Å 以下の領域について主に検討した。

ところで、TiO₂ の空間電荷層の厚さは 10⁴ Å¹⁶⁾といわれているが、私共の合成したルチルはその厚さより粒径が小さいにもかかわらず、半導体的性質を維持している。このような超微粒子ルチルの性質については、Anpo ら¹⁷⁾がグラフト法により高分散固定化した TiO₂ について実験し、やはり高い活性を得ており、又彼らは粒子径の違いによる反応の選択性の相違についても検討している。

合成法をさらに検討し、粒径のより小さいルチルが得られれば、さらに高い活性を期待

表 2 TiCl₄ より合成したアナターゼの各焼成温度と光触媒活性

焼成温度 (°C)	気体発生量 (mmol/30 hr)
未焼成	—
200	—
300	1.00— 7.28
400	8.45— 9.26
500	9.79—10.4
600	9.51— 9.75
700	6.61— 7.77
800	4.02

Dependence of photocatalytic activity on calcination temperature. Photocatalyst : 5% Pt/anatase, 300 mg, reactant : methanol-water (50 vol %), irradiation source : 100 W ultra-high-pressure mercury lamp.

することができるかもしれない。

(アナターゼ型 TiO_2 の焼成温度と光触媒活性¹⁶⁾)

表2には各焼成温度における光触媒活性を示す。ルチル(表1)の場合は未焼成で最大活性を示したが、アナターゼは500°C焼成で最大活性を示している。私共の他に西本ら¹²⁾やSatoら¹⁹⁾もそれぞれ非晶質物質(西本らは硫酸チタンより得られるチタン酸スラリー、Satoらは β -水酸化チタン)を出発原料として各温度で焼成し TiO_2 を合成し、焼成温度と光触媒活性について報告している。それらの中で、西本らは私共よりかなり高い温度で最大活性を得ているのに対して、SatoらはOIE(Oxygen Isotopic Exchange, 酸素同位体交換)活性²⁰⁾とエタンの酸化活性を関連させて検討し、焼成温度400~500°Cで最大活性を示すと報告している。又、大野ら²¹⁾は $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ より出発して500°C付近での焼成により最大活性を得ている。

ルチル化のはじまる焼成温度は前報⁵⁾に比べて100~200°C高温値へシフトしており、転移のしかたも、狭い温度範囲で急激に起こる。これは出発原料の陰イオン、すなわち塩化物イオンの残留の為とも考えられるがはっきりしない。

(アナターゼ型 TiO_2 の粒径と光触媒活性²²⁾)

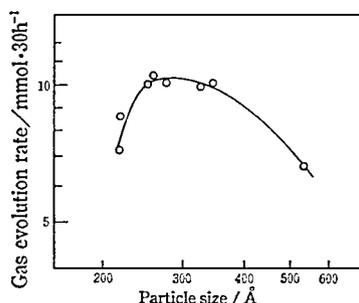


図3 アナターゼの粒径と光触媒活性²²⁾

Size Effect on Photocatalytic Activity for Anatase in Methanol-Water Solution. Catalyst: 5% Pt/ TiO_2 , 300 mg.

今回合成したアナターゼ系試料の光触媒活性を粒径に対してプロットとすと図3のようになる。粒径が300 Å以下で活性が急激に減少している。この時のX線回折結果を見ると、アナターゼのピーク面積がかなり小さいことが認められた。これは、試料中の結晶化しているアナターゼ量が少ない為と考えられるので、各試料についてアナターゼ含有率を求めた。図4には各焼成温度で得られた合成物中にアナターゼ結晶がどのくらい含有されているかを示した。焼成温度が200°C以下ではアナターゼがほとんど結晶化しておらず、300°C以上で結晶化することがわかった。

未焼成物質(すなわちアナターゼをほとんど含有しない試料)から光触媒をつくっても、ほとんど活性がないことから、結晶成分の含有率が小さい、比較的低温焼成の場合、活性が低くなることは当然予想される。従って低温焼成時は、結晶成分含有率が活性に対して大きく影響している。

つまりアナターゼの活性を考える場合、結晶成分がほぼ100%になる領域については、ルチルと同様に粒径の効果だけに注目していれば充分であるが、それ以外の領域では、結晶成分含有率も含めて議論しなければならない。

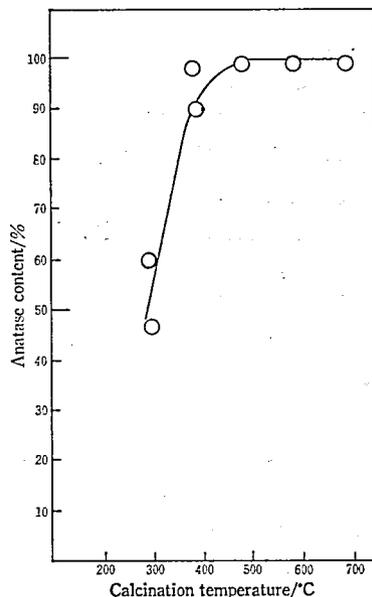


図 4 各焼成温度におけるアナターゼ含有率

Calcination Temperature Dependence of the Crystal Content for Anatase.

4. 結 論

① TiCl_4 を出発原料として、ルチル型及びアナターゼ型 TiO_2 をつくり分けることができた。

② 合成された試料に白金を担持し、メタノール水溶液中での光触媒活性を測定したところ、次のような結果を得た。

- ① ルチルの場合、常温付近で合成された試料は微粒子であり高活性を示した。又試料の粒径と光触媒活性には強い相関があり、粒径が小さい程高活性を示した。
- ② アナターゼの場合、低温焼成では結晶化が不十分であり、この領域においては、光触媒活性は粒径の効果より活性成分（結晶成分）含有率という因子によって大きく影響される。

5. 謝 辞

本研究の遂行には、本学大学特別研究助成金を使わせていただきました。

本報告の一部は、昭和58年度卒業生、稲垣誠君の実験結果に基づいていることを記し、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) (財)大阪科学技術センター, エネルギー読本「わたしたちの暮らしと電気」, p 28 (1978).
- 2) 藤嶋 昭, 「化学総説 No. 39, 無機光化学」, p 97, 日本化学会編, 学会出版センター(1983).
- 3) 坂田忠良, 同上, p 118.
- 4) 坪村 宏, 「光電気化学とエネルギー変換」, p 179, 東京化学同人 (1980).
- 5) 原田久志, 日高久夫, 上田豊甫, 明星大学, 研究紀要 (理工), No. 20, p 45 (1984).
- 6) T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto, Chem. Phy. Letters, -88, 50 (1982).

- 7) 杉村 猷, 電気化学, 30, 900 (1962).
- 8) 尾崎 幸ほか編, 「触媒調製化学」, p 211, 講談社 (1980).
- 9) 植月正雄, 藤原 誠, 日本特許, 昭 45—103787.
- 10) T. Kawai and T. Sakata, J.C.S. Chem. Commun., 1980, 694.
- 11) H. Harada and T. Ueda, Nouv. J. Chim., 8, 123 (1984).
- 12) 西本清一, 大谷文章, 坂本 章, 鍵谷 勤, 日化, 1984, 246.
- 13) 仁田 勇, 「X線結晶学 (上)」, p 140, 丸善 (1959), P. Scherrer, Göttingen Nachr, p 98 (1918), W.L. Bragg, R. W. James and C.H. Bosanguet, Phil. Mag., 41, 309 (1921), and 42, 1 (1921).
- 14) H. Harada and T. Ueda, Chem. Phys. Letters, 106, 229 (1984).
- 15) 原田久志, 稲垣 誠, 上田豊甫, 光化学討論会, II A 313 (1983).
- 16) R. H. Wilson, J. Appl. Phys., 48, 4249 (1977).
- 17) 安保正一, 相川規一, 青木一郎, 窪川 裕, 第3回太陽光エネルギー変換にかかわる触媒化学シンポジウム講演要旨集, p 22 (1984).
M. Anpo, N. Aikawa, and Y. Kubokawa, The Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Book of Abstracts, p 165, B 28 (1984).
- 18) 原田久志, 上田豊甫, 日本化学会第49回春季大会, 2P 35 (1984).
- 19) S. Sato, T. Kadowaki and K. Yamaguti, J. Phys. Chem., 88, 2930 (1984).
- 20) H. Courbon, M. Formenti and P. Pichat, J. Phys. Chem., 81, 550 (1977).
- 21) 大野正之, 鶴沢央二, 宮崎輝久, 多羅間公雄, 日本化学会第49回春季大会, 1L 31 (1984).
- 22) H. Harada, H. Hidaka and T. Ueda. X th IUPAC Symposium on Photochemistry, 3-14 (1984).