

酸化チタンに於ける相転移の炭素被覆による抑制 Suppression of Phase Transformation in Titanium Dioxide by Carbon Coating

稲垣道夫[†]
M. Inagaki[†]

Abstract Phase transformation from anatase to rutile in titanium dioxide TiO₂ was found to be suppressed by carbon coating. The phase transformation in a commercially available anatase-type TiO₂ photocatalyst (ST-01) was suppressed from the heat treatment temperature of about 700 °C without carbon coating to that above 1100 °C, and that in TiO₂ prepared from titanium alkoxide from 600 °C to 800 °C. The suppression effect was the more pronounced by the more amount of carbon coated. This is caused by the disturbance of sintering and grain growth of TiO₂ particles by carbon coating. Due to this suppression, high crystallinity of anatase phase was possible to be realized without marked phase transformation to rutile, which was known to be preferable for photodecomposition of pollutants in water.

1. 緒言

結晶はそれぞれ置かれた環境に適応した構造をとり、その結晶構造を熱力学的平衡相と呼んでいる。しかし、熱力学的平衡相のみが現在の地球上に存在するのではなく、熱力学的には安定相ではない多くの結晶相が地球上に存在し、我々はそれらの機能の恩恵を受けている。それらの結晶相を準安定相と呼んでいる。その準安定相にも、短期間で安定相へ転移するものもあれば、我々の寿命と比較すれば永久的と考えるとよい（半永久的）ものがある。後者の典型的な例がダイヤモンドであろう。熱力学的には高温・高圧下で安定相であるダイヤモンドは地球環境中で半永久的に準安定相として存在しており、その魅惑的な輝きの故に装飾品として注目を集め、多くの不幸な災いや事件さえも起こしてきた。さらに、その優れた硬さの故に切削および研磨剤として重要な工業材料として使われてきた。

最近開発され、注目を集めている光触媒としてのアナターゼ型酸化チタンもまた、半永久的な準安定相である。常温・常圧での酸化チタンTiO₂の安定相（熱力学的安定相）はルチル相であり、それは白色顔料として大量に使用されている。そのTiO₂準安定相の一つにアナターゼ相があること、高温へ熱処理することによってアナターゼ相が安定相であるルチル相へ転移することは古くから知られていた。そのアナターゼ相に紫外線を照射するだけで、気相および液相中の微量物質を酸化あるいは還元できることが見出され、注目された。折から、我々の身の回りの環境の悪化が強く憂慮されるようになり、全地球的な問題として取り上げる必要が強く指摘されるようになった。そのなかで、紫外光の照射下でアナターゼ型酸化チタンによる環境汚染物質の分解・除去が有望視された。我々は、アナターゼ型酸化チタンの持つ光触媒能と、活性炭で代表される炭素材料の強い吸着能をハイブリッド化することを目的に、酸化チタン粉末粒子を炭素で被覆した炭素被覆アナターゼを開発した。そして、その作製法、光

触媒および吸着などの機能さらに安定性を検討し、アナターゼ相結晶を炭素被覆することによって多くの利点を生じることを明らかにした¹⁻¹⁴。この炭素被覆アナターゼ光触媒を研究する過程で、準安定相アナターゼの安定相ルチルへの相転移が炭素被覆によって抑制できることを見出した。

本報告では、炭素被覆によってアナターゼ相からルチル相への相転移を抑制し得ることを実験的に示すとともに、その抑制の結果としてアナターゼ相の結晶性が向上し、光触媒能が向上することを示す。

2. アナターゼからルチルへの相転移の 炭素被覆による抑制

光触媒として市販されている酸化チタン粉末ST-01（石原産業㈱）とポリビニルアルコール粉末（PVA、㈱ユニチカ）を種々の質量割合で混合した後、アルゴンガス気流中で種々の温度に1時間加熱処理した。高温での加熱処理によってPVAは炭素化し、炭素被覆酸化チタンが作製された¹。得られた炭素被覆酸化チタンは、粉砕あるいは解砕などの操作を全く行うことなく、原料の酸化チタン（ST-01）の微粒子の性状をそのまま残して、黒色の粉末として得られる。原料として用いたST-01は、X線回折から約7 nmの一次粒子からなり、走査電子顕微鏡観察から約60 nmの二次粒子を形成していることが明らかとなっている。

Table 1 に試料コード、ST-01 とPVAの混合比、加熱処理温度、生成した炭素被覆酸化チタンの炭素含有量および見掛けのBET表面積を示した。炭素含有量は、炭素被覆酸化チタンを空气中で1000 °Cまで加熱した際の重量減少量から計算した。

酸化チタンとPVAの混合比は50/50と同じであるが、それから作製した炭素被覆酸化チタンの炭素含有量は処理温度が上昇するとともに小さくなる。これは温度の上昇に伴って炭素以外の元素（酸素および水素）が種々の炭化水素、CO₂さらにH₂として揮発し、より純粋な炭素に近づいている（炭素化の進行）ためである。

[†]愛知工業大学工学部応用化学科(豊田市)

原料酸化チタンはかなり大きなBET表面積を持っているが, 加熱処理温度が 500, 700 °Cと上昇するとともに急激に減少し, 700 °C処理後は 1/10 となり, 1000 °C処理までは表面積は零に近くなった. これに対して, 炭素被覆酸化チタンは 900 °Cでの加熱処理を経ているにも

かわらず, 130~170 m²/gの表面積を示す. 基材をなししている酸化チタンは零に近い表面積であることを考慮して炭素含有量から炭素層の表面積を試算すると, 1000 m²/gに近い値を持っていると考えられる.

Table 1 Carbon-coated anatase samples prepared

Sample code	TiO ₂ /PVA ratio (mass)	Heat treatment temperature (°C)	Carbon coated (mass%)	BET surface area (m ² /g)
ST-01	100/-	-	0	300
ST-01-500	100/-	500	0	60
ST-01-700	100/-	700	0	31
SP50-700	50/50	700	16	130
SP50-800	50/50	800	14	164
SP50-900	50/50	900	10	170
SP50-1000	50/50	1000	12	166
SP50-1100	50/50	1100	9	145

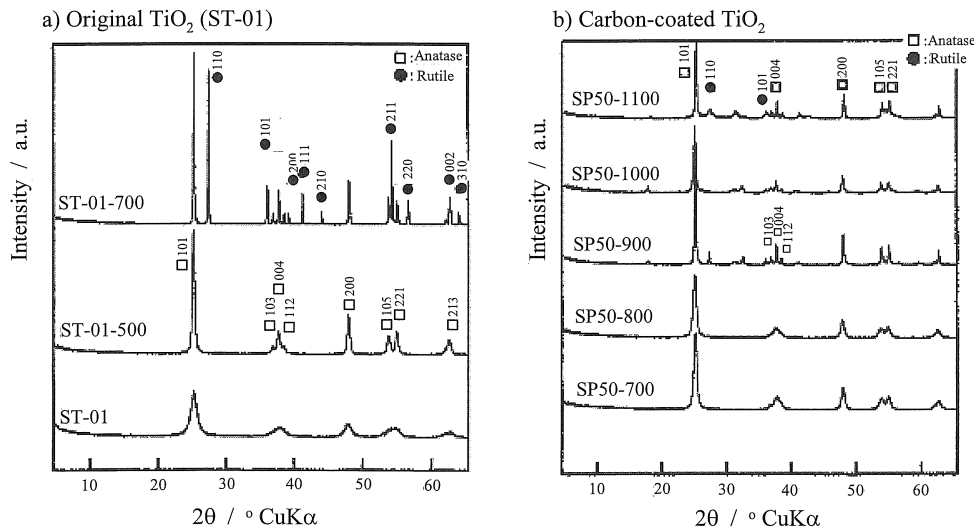


Fig. 1 Change in X-ray diffraction pattern with heat treatment temperature.

Fig. 1a および 1b に, 炭素を被覆していない酸化チタンおよび炭素被覆酸化チタンの加熱処理温度に伴う X 線回折線図形の変化を示す.

Fig. 1a が示すように, 炭素被覆していない酸化チタンは 700 °C 加熱処理によって半分近くがルチル相に相転移している. なお, 900 °C 処理後は完全にルチル単一相となった. これに対して, Fig. 1b に示したように, 炭素被覆酸化チタンでは, 900 °C 以上の処理温度でルチル相が認められるが, その量は極く少量であり, 試料 SP50-1000 に見られるように X 線では検知できない場合さえあるくらい少量しか生成していない. 1100 °C 処理後でも生成量は少ない.

この結果は, 炭素被覆酸化チタンでは, 安定相であるルチルの生成が強く抑制されており, 準安定相であるアナターゼが 1100 °C まで安定に存在し得ることを示唆している.

さらに, アナターゼ相を高温まで加熱処理し得ることは, アナターゼ結晶を高い完全性で得ることができるこ

とを示唆している. Fig. 1b において, 103, 004 および 112 回折線は互いに近い回折角を持ち, 800 °C 処理までは, 互いに重なり合って 1 つのブロードな回折線図形をあたえている. しかし, 900 °C 以上の温度に加熱処理したものは, 少量のルチル相が生じているが, アナターゼ相のこの 3 つの回折線はシャープとなって, 互いに分離し, 3 本の回折線として確認できる. その結晶性が良いほど, 水中汚染物質の酸化分解に対するアナターゼ相の光触媒能は, 高いことが明らかになっており^{15,16}, 炭素被覆酸化チタンの光触媒としての優位性の一因となっている.

Fig. 2 は, 一連の炭素被覆酸化チタンについて, アナターゼ相の結晶性を 101 回折線の半値幅 (Full width at half maximum, FWHM) で評価し, 水中のメチレンブルーの光分解反応の反応速度定数 k との関係求めたものである⁸). FWHM 値の減少とともに急激に速度定数 k は高くなり, FWHM が 0.3 ° 付近で最大値となる. さらに FWHM が増加すると速度定数 k が急激に減少するのは,

アナターゼ相がルチル相へ相転移するためであることが明らかにされている。

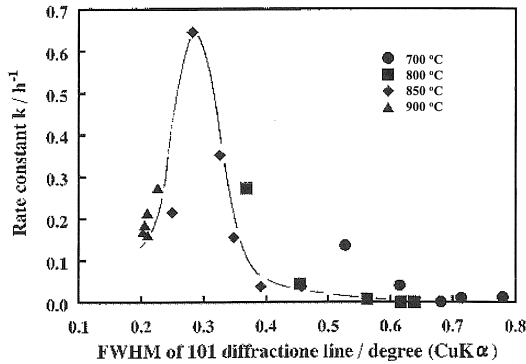


Fig. 2 Relation between rate constant k for the decomposition of methylene blue in water and full width at half maximum intensity FWHM of anatase phase for carbon-coated TiO_2 .

ここで用いた試料の水中の汚染物質に対する光触媒能および吸着能については、アナターゼ相の結晶性、炭素被覆量の影響などに注目した結果を前に報告している^{1, 2, 4, 5}。

3. 相転移抑制への被覆炭素量の影響

炭素被覆アナターゼ粉末を、チタンのアルコキシドをPVA水溶液中で加水分解させることによって作製し、その高温での加熱処理に伴う種々の量の炭素を被覆したアナターゼ粉末を作製するとともに、アナターゼ相からルチル相への相転移を調べた³⁾。被覆した炭素の量が相転移抑制にどのように影響するか検討した。

チタニウムテトライソプロポキシド (TTIP, 試薬特級) 20 mLをエタノール 40 mLに溶解した後、種々の濃度のPVA溶液に加えて加水分解させた。生成した白色沈殿を遠心分離で回収した後乾燥させた。生成物はX線回折では回折線を示さず、非晶質と考えられた。それを400~1000 °Cの種々の温度に1時間アルゴンガス気流中で加熱処理した。加熱処理後の試料はいずれも黒色を呈し、炭素被覆酸化チタンであった。比較のために、PVAを添加していない純水中での加水分解をおこない、炭素被覆をしていない酸化チタンも作製した。さらに、このようにして作製した酸化チタン粉末とPVA粉末を50/50の質量比で混合して加熱処理を行い、炭素被覆酸化チタンを作製した。

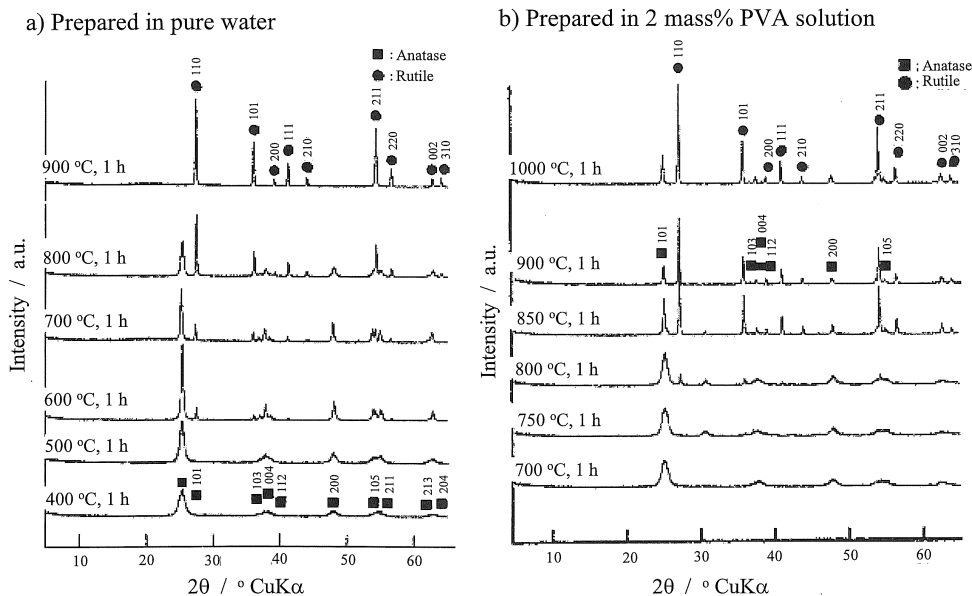


Fig. 3 Change in X-ray diffraction pattern with annealing temperature for the precipitate prepared in pure water and 2 mass% PVA aqueous solution

Fig. 3aおよび3bに、純水中および2 mass% PVA水溶液中で作製した酸化チタンを種々の温度に加熱処理した試料のX線回折図形を示した。純水中で作製した酸化チタンは (Fig. 3a), 400 °C処理後はアナターゼ相となっているが、結晶性は低く、最強の回折線である101もブロードで、103, 004, 112回折線の分離が見られない。500さらに600 °Cと処理温度の上昇とともに結晶性が改善されるが、600 °C処理後にはすでにルチル相が出現している。その後は処理温度の上昇とともにルチル相の相対的割合が増加していく。これに対して、わずか2 mass%

濃度のPVA溶液中で作った酸化チタンは (Fig. 3b), 700 °C処理後もアナターゼ相のみであり、800 °C以上の温度に加熱処理することによって、急激にルチル相が増加しているが、1000 °C処理後もアナターゼ相が残存している。

PVA濃度が高いほど多くのPVAが付着し、700 °Cへの加熱処理後はより多くの炭素が被覆されていると考えられる。Fig. 4は、PVA濃度が高い溶液中で作った試料ほど、700 °Cでのルチル相への転移が抑制されていることを示している。これらの試料について炭素含有量を測

定した結果は, Fig. 5 に示すように, 溶液中のPVA濃度が高いほど, 700 °C処理試料中の炭素含有量が大きくなる.

そこで, 生成したルチル相と残存しているアナターゼ相との相対的割合の目安として, それぞれの110および101回折線の強度比 $I_{\text{rutile}}/(I_{\text{rutile}}+I_{\text{anatase}})$ を求め, 炭素含有量に対してプロットしたものをFig. 6 に示した. 被覆炭素量が大きくなるほどルチル相の生成量が小さくなること, 言い換えれば, ルチル相への相転移が抑制されていることを示している. 700 °Cで1時間の加熱処理では, アナターゼ相からルチル相への相転移を抑制するためには1 mass%以上の濃度のPVA溶液を用いる必要がある. 言い換えれば, 0.5 mass%以上の被覆炭素量を必要とする.

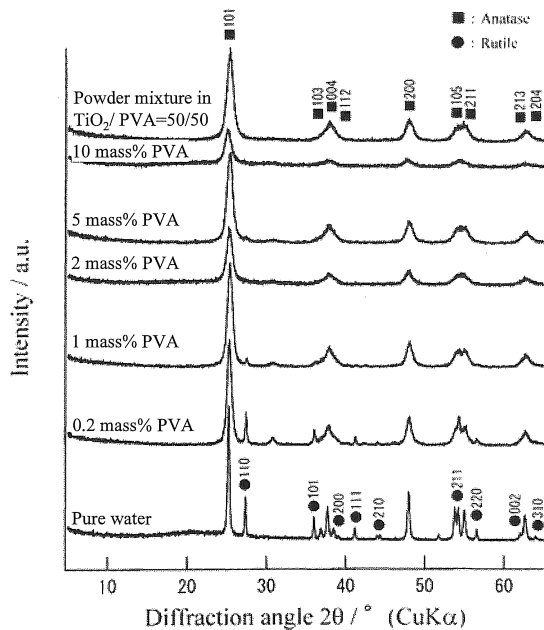


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the samples prepared in PVA aqueous solution with various concentrations and then heat-treated at 700 °C for 1 h

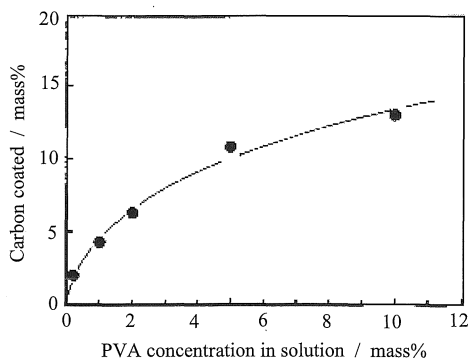


Fig. 5 Change in carbon content in 700 °C-treated samples prepared from titanium tetraisopropoxide (TTIP) with concentration of PVA solution.

なお, 加熱処理の各温度での保持時間が長くなるほどルチル相の生成量が大きくなった.

Fig. 7 は, 純水中および2 mass% PVA溶液中で作製した酸化チタンを700 °Cに1時間処理したもののSEM像を

比較した.

純水中で作製した試料は, 700 °Cでの加熱処理によって, 約0.1 μmの大きさの角張った粒子となっている. そして, その多くは互いに繋がっており, 焼結が始まっていると考えられる. これに対して, 炭素被覆酸化チタンは700 °C処理後も, 非常に小さな粒子が集合した丸っぽい粒子を形成している. その凝集粒子の大きさも, より小さく, 0.05 μm以下であり, 焼結の兆候は認め難い.

これらの結果は, 炭素被覆によって酸化チタン粒子の成長および焼結が妨げられているため, アナターゼは準安定相であるにもかかわらず, 安定相であるルチル相への転移が高温まで抑制されていると考えられる.

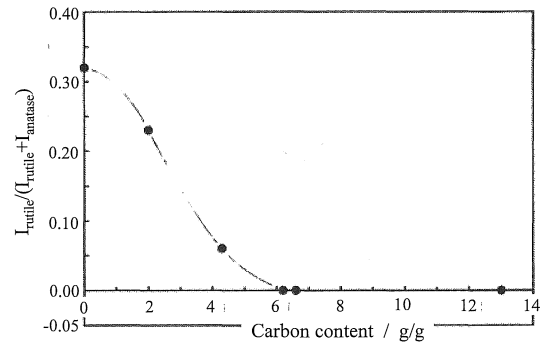


Fig. 6 Change in rutile phase estimated by $I(110)_{\text{rutile}} / (I(110)_{\text{rutile}} + I(101)_{\text{anatase}})$ with carbon content in the carbon-coated TiO_2 annealed at 700 °C for 1 h.

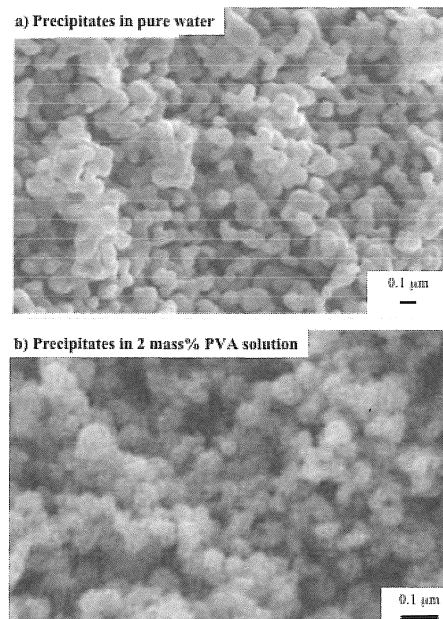


Fig. 8 SEM images of the precipitates prepared in pure water (a) and in 2 mass% PVA solution (b) after the heat treatment at 700 °C for 1 h.

4. 結言

準安定相であるアナターゼ型構造を持つ酸化チタン微粒子の表面に炭素を被覆することによって, その構造

が安定相であるルチル相へ相転移することを抑制できることを示した。この抑制効果は酸化チタン粒子の焼結を防ぎ、結晶成長を抑制することによって可能となっていると考えられた。このような効果は他のセラミック結晶についても可能であると予想される。

セラミックスと熱可塑性炭素前駆体との粉末混合物を不活性雰囲気中で1000℃付近の高温まで加熱処理することによって、セラミックス粒子表面を炭素で被覆できることを見出した¹⁷⁾。このプロセスは、非常に簡単で、2つの原料粉末を機械的に混合し加熱処理するだけで、光学顕微鏡下で観察しても炭素被覆されていない粒子が見つけられないほど、均一に被覆が行える。しかも、炭素前駆体を大量に用いない限り、粒子同士が凝集することもなく、原料とほぼ同じ粒度の粉末として得られ、粉碎や解砕をする必要がない。また、2つの原料の混合も大まかによく、熱可塑性である炭素前駆体をセラミックス粉末の上部におくことで均一な被覆ができる¹⁷⁾。このプロセスを多くのセラミックスと炭素前駆体の組み合わせに適用してきた¹⁸⁾。基材セラミックスと被覆された炭素との間には各種の相互作用が見出され、新しい材料開発に繋がると期待される。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業（学術フロンティア推進事業）「21世紀を支えるための材料の開発-環境、エネルギー、情報に資する材料開発のための基礎研究-」からの援助を受けて行われたものである。

文献

- 1 T. Tsumura, N. Kojitani, I. Izumi, N. Iwashita, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1391-1396 (2002).
- 2 T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda and M. Inagaki, *Appl. Surface Sci.* **196**, 429-436 (2002).
- 3 M. Inagaki, Y. Hirose, T. Matsunaga, T. Tsumura and M. Toyoda, *Carbon*, **41**, 2619-2624 (2003).
- 4 豊田昌宏, 津村朋樹, 南部有美, 大村真由佳, 稲垣道夫, *水環境学会誌*, **26**, 209-214 (2003).
- 5 B. Tryba, T. Tsumura, M. Junas, A. W. Morawski and M. Inagaki, *Appl. Cataly. B: Environ.*, **50**, 177-183 (2004).
- 6 B. Tryba, A. W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **167**, 127-135 (2004).
- 7 M. Toyoda, Y. Yoshikawa, T. Tsumura and M. Inagaki, *J. Photochem. Photobio, A: Chem.*, **171**, 167-171 (2005).
- 8 M. Inagaki, F. Kojin, B. Tryba and M. Toyoda, *Carbon*, **43**, 1652-1659 (2005).
- 9 稲垣道夫, 松永貴文, 津村朋樹, 豊田昌宏, *炭素, Tanso*, **2005** [No. 219] 217-220 (2005)
- 10 T. Matsunaga and M. Inagaki, *Appl. Cataly. B: Environ.*, **64**, 9-12 (2006).
- 11 M. Inagaki, M. Nonaka, F. Kojin, T. Tsumura and M. Toyoda, *Environ. Tech.*, **27**, 521-528 (2006).
- 12 B. Tryba, A. W. Morawski, M. Inagaki and M. Toyoda, *J. Photochem. Photobio A: Chem.*, **179**, 224-228 (2006).
- 13 豊田昌宏, Tryba Beat, 伊藤栄記, 津村朋樹, 稲垣道夫, *水環境学会誌*, **29**, 9-14 (2006).
- 14 M. Toyoda, B. Tryba, F. Kojin, S. Mozia, T. Tsumura, E. Itoh and M. Inagaki, *炭素* **2005** [No. 220], 289-299 (2005).
- 15 M. Inagaki, T. Imai, T. Yoshikawa and B. Tryba, *Appl. Catal. B: Environ.* **51**, 247-54 (2004).
- 16 M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba and A. W. Morawski, *Chemosphere*, **64**, 437-445 (2006).
- 17 M. Inagaki, H. Miura, H. Konno, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1011-1015 (1998).
- 18 稲垣道夫, 森下隆広, 豊田昌宏, 津村朋樹, 金野英隆, *炭素*, 2006 [No. 224], 308-317 (2006).