

八面体形状アナタース型酸化チタン 微粒子の合成と光触媒特性評価

天野 史章 [北海道大学触媒化学研究センター／助教]

背景・目的

酸化チタン光触媒の高活性化をめざして、バンド構造の制御、結晶欠陥量の低減、あるいは大比表面積化などが検討されてきた。これらに加えて結晶の形状や特定結晶格子面の露出が光触媒反応におよぼす影響も示唆されている。本研究では、1種類の結晶格子面だけが露出した八面体形状アナタース型酸化チタン微粒子に着目し、その調製法の開発を目指した。また、その光触媒活性を評価することによって、アナタース {101} の光触媒特性をあきらかにすることを目的とした。

内容・方法

酸化チタン微粒子を高濃度の水酸化カリウム水溶液中において水熱処理し、高アスペクト比のチタン酸ナノワイヤーを調製した。このチタン酸ナノワイヤーを前駆体として再度水熱処理を行うことによって八面体形状アナタース型酸化チタン微粒子を調製した。チタン酸ナノワイヤーに含まれるカリウム濃度を塩酸処理により調整し、八面体形状微粒子の結晶成長条件を検討した。また、三塩化チタンにアンモニア水を混合して得られたゲルを前駆体とした調製法についても検討した。試料粉末の光触媒活性は、酢酸やメタノールなどの有機分子の酸化分解反応による二酸化炭素生成反応、銀イオンを電子受容体とした水からの酸素生成反応、メタノール水溶液からの水素生成反応などにより評価した。十面体形状アナタース型酸化チタンや市販の不定形アナタース型酸化チタンの光触媒活性と比較することによって光触媒反応における露出結晶格子面の影響を検討した。

結果・成果

チタン酸ナノワイヤーを前駆体として水熱反応をおこなうと、八面体形状の微粒子がえられることがわかった。微粒子はアナタース型酸化チタンであった。八面体形状の結晶形態を考慮すると、得られた八面体形状微粒子はアナタース {101} のみが露出した微結晶と考えられる。チタン酸ナノワイヤーから調製した八面体形状微粒子の粒径は長軸方向で 100 nm 程度であり、前駆体のチタン酸ナノワイヤーの分散状態によって得られる粒子の大きさが異なっていた。低分散性のチタン酸ナノワイヤーを塩酸処理した後に水熱反応をおこなったところ、八面体形状微粒子は得られなかった。一方、この塩酸処理後のチタン酸ナノワイヤーを水酸化カリウム水溶液中で水熱処理すると八面体形状微粒子が得られた。このことはカリウムイオン、あるいは、塩基性条件が八面体形状微粒子の形成に重要な働きをしていることを示唆

している。塩化カリウム水溶液中で水熱処理を試みたところ八面体形状微粒子の収率が低下したことから、塩基性条件が必須であることがわかった。また、水酸化カリウム水溶液に比べて水酸化ナトリウム水溶液中での収率が低いことから、カリウムイオンも補助的な役割を果たしていると考えられる。三塩化チタンのゲルを前駆体に用いて水熱反応をおこなったところ、チタン酸ナノワイヤーを前駆体に用いたときに比べて八面体形状微粒子の収率は低かった。以上のことから、カリウムイオンと塩基性条件が八面体微結晶の成長に重要な働きをしていること、および、前駆体としてのナノワイヤー形状の有効性が確認された。

これらの八面体形状アナタース型酸化チタン微粒子の光触媒活性を評価したところ、酢酸の酸化分解反応では市販の不定形アナタース型酸化チタン微粒子と比べて高い活性を示した。しかし、水からの酸素生成やメタノール水溶液からの脱水素反応に対する八面体形状微粒子の活性は著しく低かった。二つの結晶格子面をもつ十面体形状アナタース型酸化チタン微粒子は、いずれの反応系でも高い光触媒活性を示した。活性評価にもちいた酸化チタン微粒子は、いずれもアナタース型酸化チタンであり、同様のバンド構造をもつため光吸収量に差はない。また、結晶欠陥量や比表面積などの因子だけでは、八面体形状微粒子の特異的な光触媒反応選択性を説明することができなかった。したがって、八面体形状微粒子の光触媒特性は、表面に露出したアナタース {101} の特徴に起因すると考えられる。酢酸の酸化分解反応では酸素分子が電子受容体として働いている。一方、水からの酸素生成反応では銀イオンが電子受容体として働いている。酸素のないアルゴン雰囲気下において銀イオンを加えた条件で酢酸の酸化分解反応を試みたところ、十面体形状微粒子や、市販の不定形微粒子では、高い二酸化炭素生成速度が確認できた。このことは、酸素分子のかわりに銀イオンを電子受容体としても、正孔による酢酸の酸化分解反応が進行することを示している。一方、八面体形状微粒子では銀イオンを電子受容体にすると、酢酸の酸化分解活性が激減することがわかった。したがって、八面体形状アナタース型酸化チタンでは酸素分子と銀イオンに対する反応性が大きく異なることがあきらかとなった。

今後の展望

本研究によって、八面体アナタース型酸化チタン微粒子の特異的な光触媒反応選択性があきらかとなった。これは、アナタース {101} の特性を示していると考えられる。アナタース型酸化チタンのうちで {101} は最も表面自由エネルギーの小さな結晶格子面であり、その反応特性や光触媒反応における役割をあきらかにすることは、光触媒材料設計に重要な指針を与えると期待される。今後は、電子受容体として酸素分子と銀イオンを用いたときに光触媒反応挙動が大きく異なった理由を原子・分子レベルで解明することが重要と考えられる。