高周波プラズマにより合成した TiO₂ 超微粒子の光触媒活性

奥山 秀男 本間 一廣 大野 悟

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 1 (1999), pp. 74-81
Special Issue on Recent Development of Thermal Plasma Materials Processing

Photocatalytic Activity of Ultrafine TiO₂ Particles Synthesized by an RF Plasma CVD

Hideo Okuyama, Kazuhiro Honma and Satoru Ohno

National Research Institute for Metals, Tsukuba 300-0047

Ultrafine Particles (UFP) of TiO₂ have been synthesized by oxidation of Ti vapor in the tail flame of an argon RF-Plasma, and their activity for photocatalytic hydrogen evolution in aqueous suspensions has been investigated.

Synthesized TiO₂ UFP are composed of a mixture of the rutile and anatase phases, and the anatase content in UFP varies from about 35 to 75 mass% depending on the oxygen content and the injection point of a reaction gas. The photocatalytic activity of TiO₂ UFP increases drastically with decreasing anatase content, and reaches a maximum at about 40 mass% anatase. The maximum activity is 1000 times larger than that of a commercial anatase UFP.

(Received August 3, 1998; In Final Form October 15, 1998)

Keywords: radio frequency-plasma, TiO₂, ultrafine particle, rutile, anatase, photocatalyst, photocatalytic activity

I. 緒 言

近年、究極のクリーンエネルギーである太陽光を利用した人工光合成によるエネルギー資源の創出や環境浄化等に関連して光触媒が注目されるとともに、高機能な光触媒の探索や用途開発が様々な分野で活発に進められている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。光触媒機能を発現する物質系には、酸化物半導体を始めとして、硫化物や金属錯体など多種多様なものがあるが⁽⁵⁾、とくに、酸化チタン(TiO₂)は水に懸濁した状態で安定であると同時に、水の分解に必要な酸化還元電位を有することなどから多くの研究が行われている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの研究に適用されている TiO₂ 超微粒子の多くは硫酸法や塩素法などの化学的合成法⁽⁸⁾によって調整されたものであるが、得られた TiO₂ 超微粒子の光触媒機能は必ずしも同一ではなく、合成法やその後の処理によって種々変化することが報告されている⁽⁹⁾。

一方、高周波プラズマ CVD 法によれば、高純度な各種酸化物超微粒子を比較的容易に合成できることが知られている⁽¹⁰⁾。また、このプラズマ CVD 法は、高温蒸気の凝縮過程を経て合成が行われるため、通常の化学的合成法とは異なった表面状態や形態を有する超微粒子が得られる可能性がある。そこで本研究では、高周波プラズマを用いて合成した Ti-O 系超微粒子の特徴を明確化するとともに、得られた超

微粒子を水の光分解用触媒に適用し、その光触媒活性について検討した。

II. 実験方法

1. Ti-O 系超微粒子の合成

Fig. 1 に、本実験に使用した高周波プラズマ装置(日本高周波: YKN-20-KX2)における反応室の概略図を示した。同図に示したように、反応室は上部に高周波プラズマトーチ(内径 50 mm)が設置され、下部にはこのプラズマトーチの中心軸上に対向した形で反応ガス導入用のカウンターノズル(外径 20 mm)が配置されている。なお、カウンターノズルからの噴出ガスをプラズマ尾炎部全体に均質に作用させるために、Fig. 1 中に示したように、噴出口は軸中心部に 1 箇所および中心軸から等距離の同心円上に 3 箇所の計 4 箇所に分岐されている。

本装置による Ti-O 系超微粒子の合成は、所定の出力で Ar プラズマを発生させた後、高周波プラズマトーチ上部に設置された粉末導入ノズルを介して金属 Ti をプラズマ中に供給・蒸発させるとともに、プラズマフレーム尾炎部へカウンターノズルを通じて反応ガス(O₂あるいは O₂-Ar 混合ガス)を噴出させることによって行った。また、これによって生成した TiO₂ 超微粒子は、反応室の下部側方に設けられたガス

Fig. 1 Schematic drawing of the reactor chamber.

排出口を通じて系内ガスとともに超微粒子捕集器へ吸引・搬送し、フィルターによって捕集した。

実験に使用した金属 Ti 粉末は、市販のスポンジ Ti ($\geq 99.9\%$) を水素化・脱水素処理した後乳鉢で粉碎し、 -350 メッシュのサイズに調整した。

Ti-O 系超微粒子合成条件をまとめて Table 1 に示したが、本実験では、プラズマの安定性を維持するため、作動ガスおよび粉末供給ガスはいずれも純 Ar とした。また、カウンターストームから供給される反応ガス (O_2) の組成は、 $5 \sim 100 \text{ vol}\% \text{O}_2\text{-Ar}$ の範囲で種々変化させるとともに、プラズマトーチ出口からカウンターストーム先端までの距離 (Dh) についても $20 \sim 280 \text{ mm}$ の範囲で変化させた。

得られた超微粒子は、粉末 X 線回折 (理学電機: RU-300)、透過電子顕微鏡観察 (日本電子: JEM-2000EX)、比表面積測定 (日機装: ペータソープ-4200)、熱重量測定 (真空理工: TGD7000) 等により、構造・組成、粒子形態、粒径、酸素欠損量などの基本的な粉体特性を調査した。また、光触媒機能と関連の深い光吸収特性や表面吸着水酸基について、可視・紫外分光光度計 (日本分光: V-550) および赤外分光光度計 (島津: FTIR-4200) による測定もあわせて行った。

2. 光触媒反応

TiO_2 超微粒子を触媒とした水の光分解反応の測定には閉鎖循環式の光触媒反応装置を使用した。水の光分解反応は、マグネチックスターラーにより反応容器内で TiO_2 超微粒子をアルカリ水溶液中に懸濁させるとともに、反応容器内を脱気・Ar 置換 (大気圧) した後、系内ガスを循環しつつ懸濁液上方より人工太陽照明灯 (SOLAX: XC-100B) による疑似太陽光を照射することによって行った。また、発生した分解ガスはマイクロシリンジで採取し、ガスクロマトグラフにより定量した。なお、 TiO_2 超微粒子を光触媒とした際の実験条件を Table 2 に示した。

Table 1 Experimental conditions for the synthesis of TiO_2 UFP by RF-plasma CVD.

RF plasma	Working gas RF power	Ar 50 L/min (total) 5-6 kV, 3-4 A
Reaction gas	Counter flow rate Composition	8 L/min 5-100 vol% $\text{O}_2\text{-Ar}$
Starting material	Ti powder Purity Injection rate	-325 mesh 99.9% $2 \pm 0.3 \text{ g/min}$

Table 2 Experimental conditions for the photocatalytic decomposition of water.

Light source	Artificial solar light (100 W)
Irradiation intensity	$\sim 100 \text{ J/m}^2$ at 365 nm
Irradiation area	$1.5 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$
Decomposing solution	5 mass% NaOH aq. (10 mL)
Sample mass	$\sim 0.3 \text{ g}$
Atmosphere	Ar (0.1 MPa)
Reaction time	20 h

III. 実験結果および考察

1. 反応室内の温度分布

2.1 項で述べたように、本実験では反応ガスがカウンターストームを介して導入されている。したがって、プラズマ中で反応ガスを導入した場合とは異なり、反応ガスを供給する位置 (ノズル距離: Dh) によって反応温度や反応領域が大きく変化する。すなわち反応状況が大きな影響を受けることも予想される。そこで、このノズル位置によって反応室内の温度分布がどのように変化するかを見積もるため、Ti-O 系超微粒子の合成時と同一のプラズマ発生条件で Ar プラズマのみを発生し (金属 Ti 粉末は供給せず)、カウンターストーム位置を種々変化させた場合の反応室内の温度分布を R 熱電対により測定した。

一例として、カウンターストームを $100 \text{ vol}\% \text{O}_2$ および $20 \text{ vol}\% \text{O}_2\text{-Ar}$ とし、流量を 8 L/min とした場合におけるカウンターストーム先端と同一平面上における反応室内の温度分布を Fig. 2 に示した。なお、同一のカウンターストーム流速の場合、反応室内の温度分布は主としてカウンターストーム位置にのみ依存し、カウンターストーム中の酸素濃度の影響は明確には認められなかった。また、同図中には、比較のためにカウンターストームを噴出させない場合の測定結果もあわせて示した。

同図に見られるように、カウンターストーム位置 (Dh) がプラズマトーチ出口直下 20 mm の場合、プラズマ中心軸に近い $Dc = 15 \text{ mm}$ 付近ではカウンターストーム流の有無に関わらず 1600°C 以上の高温となっているが、いずれも中心軸からの距離の増大にともない急激に温度が低下しており、高温部が狭い範囲に集中していることを示している。なお、 $Dc = 50$

Fig. 2 Temperature distribution in the reactor chamber at various setting positions of the counter nozzle.

mm 付近の温度は、カウンターガス流がある場合の方が若干低い値を示しているが、この差異はカウンターガス流による遮蔽効果の有無によるものと考えられる。このカウンターガス流による遮蔽効果および冷却効果は、カウンターノズル位置がプラズマトーチから離れるとともに顕著となり、カウンターノズル位置が180~280 mmにおける中心軸近傍($D_c = 15$ mm)の温度はカウンターガス流の無い場合に比べて数百度以上も低下する傾向を示している。しかしながら、中心軸から離れた $D_c = 50 \sim 100$ mm付近では逆に温度が上昇し、カウンターガス流の無い場合とほぼ同程度の温度となっており、カウンターガス流による遮蔽効果・冷却効果が比較的弱くなっていることがわかる。これらの結果はまた、本実験条件程度のカウンターガス流をプラズマ尾炎部へ噴出して、プラズマ中へ反応ガスを導入した場合と同程度の反応場が維持されていることを示している。

2. X線回折

X線回折の結果、本実験で得られたTi-O系超微粒子は、いずれの合成条件においても主としてルチル相およびアナターゼ相の2相から構成されていることが見出された。さらに、反応ガス中の酸素濃度が10%以下においてはTi₂O相あるいはTi相の存在が認められ、この雰囲気条件では酸化反応の進行が不十分であることを示している。なお、後述する電子顕微鏡観察、分光測定および光触媒活性の各測定には、X線回折においてTi₂O相あるいはTi相の存在が認められなかった試料(以後、TiO₂超微粒子)についてのみ実施した。

Fig. 3 Variation of anatase content in UFP with oxygen content in the reaction gas.

Fig. 3には、得られたTi-O系超微粒子のアナターゼ含有量と反応ガス中の酸素濃度の関係を示した。なお、アナターゼ含有量は、Spurrらの式⁽¹¹⁾を用いてルチル(110)およびアナターゼ(101)のX線回折強度から算出した。Ti-O系超微粒子のアナターゼ含有量は、いずれのカウンターノズル距離についても反応ガスの酸素濃度の低下とともに減少する傾向を示し、とくに、超微粒子中に低級酸化物のTi₂O相や未反応のTi相が観察された20 vol%O₂以下では急激にアナターゼ相が減少している。

なおここで、高周波プラズマCVDにより合成した酸化チタン超微粒子中に熱的に最も安定なルチル相ばかりではなく準安定相であるアナターゼ相も生成することはGaniら⁽¹²⁾によっても見出されており、その成因はプラズマ尾炎部で形成された液滴粒子中にルチルあるいはアナターゼ相がそれぞれ核生成・成長するためとしている。一方Suyamaらは⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、TiCl₄の気相酸化反応においては高温・還元性雰囲気ルチル粒子の生成量が增大することを示すと同時に、酸化Ti粒子の形成モデルとしてアナターゼ型類似構造を持つクラスターの生成とそれに引続くクラスターの酸化・成長という2段階の生成機構を提案し、アナターゼ型クラスターの構造欠陥の増大がルチル粒子への転移率を増大させると結論づけている。

上述の考察は、いずれもTi蒸気と反応ガスが均一に存在する気相を経由して粒子生成する場合を対象としたものであり、本実験のように反応ガスをカウンター流として導入した場合に同一の生成過程が成立するかどうか明らかではない。すなわち、本実験において均一気相反応が成立すると考えられる領域はプラズマ尾炎部とカウンター流との衝突界面の局所的な混合領域であり、かつ、この衝突時点でプラズマ尾炎部の温度はTi蒸気が核生成・成長しない程度的高温である必要がある。しかしながら、反応炉の温度測定結果にも見ら

れるように、プラズマ尾炎部およびその周辺の温度はカウンターノズル距離および中心軸からの距離の増大とともに急激に低下している。このことは、カウンター距離 20 mm の場合のプラズマ尾炎部とカウンター流との衝突界面の局所的領域を除き、 Ti 蒸気と反応ガス(酸素)との均一気相反応は必ずしも期待できず、むしろプラズマ尾炎部における金属 Ti 単独の核生成・成長が優先することが考えられる。この場合、酸化 Ti 粒子はプラズマ尾炎部内で生成した金属 Ti 粒子(クラスター状粒子あるいは液滴粒子等)と酸素との反応によって形成されることになる。そこで、この金属 Ti 粒子の酸化の観点から酸化 Ti の生成について考察する。

周知のように、アナターゼ相は低温でのみ存在する準安定相であり、 $645^\circ\text{C}^{(15)}$ 以上の温度では高温安定相であるルチル相に不可逆的に転移する。この点よりすると、本実験における TiO_2 超微粒子の生成は、反応ガスとプラズマ尾炎部が衝突する高温部ではルチルが生成し、この時点で未反応の粒子が比較的に低温な領域で酸化されアナターゼを形成するものと考えられる。したがって、上述の低酸素濃度においてアナターゼ生成量が低下する原因は、ルチル相の生成量の増大によるものではなく、アナターゼ相の生成領域における酸素不足により酸化反応が不完全となったためと考えられる。また、上述のようなルチル相およびアナターゼ相の生成過程よりすれば、プラズマ尾炎部の冷却速度によって両相の生成比率が変化し、プラズマ尾炎部が急冷されればされる程アナターゼ生成量が增大することになる。このことは、前項の反応室内温度分布の測定結果に示したように、プラズマ尾炎部に顕著な冷却効果が見られたカウンターノズル距離 20 mm において最も高いアナターゼ生成量を与えた原因と考えられる。なお、前項における測定において、反応室内の温度分布におよぼす酸素濃度の影響がほとんど認められなかったが、酸素は Ar に比べてエンタルピーが高い(たとえば、 5000°C では約 7 倍)⁽¹⁶⁾ ことよりすれば、プラズマ尾炎部に対する局所的な冷却効果は酸素濃度が高い程大となることが推定される。本実験において、反応ガス中の酸素濃度の増大とともにアナターゼ生成量が増加した原因は、上述のような酸素による冷却効果が増大し、相対的にルチル生成量が減少したためと考えられる。

なお、ルチルおよびアナターゼ両相の格子定数はアナターゼ組成に関らずほぼ一定(ルチル： $a=0.4585$ nm, $c=0.2954$ nm；アナターゼ： $a=0.3785$ nm, $c=0.9489$ nm)となっており、各相の生成過程がそれぞれほぼ同一条件で進行していることを伺わせる。なお、両相の格子定数はいずれも JCPDS の標準格子定数(ルチル： $a=0.45933$ nm, $c=0.29592$ nm；アナターゼ： $a=0.37852$ nm, $c=0.95139$ nm)よりも若干小さい値であった。

3. 比表面積

Fig. 4 に、 Ti-O 系超微粒子の比表面積とカウンターノズル距離および反応ガスの酸素濃度の関係を示した。ここで、

Fig. 4 Relation between specific surface area of UFP and the counter nozzle distance (Dh).

反応ガスの酸素濃度が20%の場合、超微粒子の比表面積はカウンターノズル距離が20 mm における約 $15.2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ から 280 mm における約 $9.5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ までカウンターノズル距離の増大とともに減少する傾向を示している。一方、反応ガスが100% O_2 の場合における比表面積は、カウンターノズル距離が20 mm から 180 mm 付近まではほぼ一定となっており、さらに離れた 280 mm で急激に低下する傾向を示している。

このように、カウンターノズル位置や反応ガスの組成によって生成超微粒子の比表面積が変化する原因は、生成超微粒子の粒径がプラズマ尾炎部における蒸気の凝縮・冷却過程の相違によって影響を受けたためと考えられる。すなわち、本実験のようにプラズマ尾炎部で金属蒸気が核生成して粒子に成長するような過程では、プラズマ尾炎部の冷却速度が大きい程核生成確率が増大し、その結果として生成する一次粒子径は冷却速度の小さい場合に比べてより小さいものになる。さらに、このような反応場の急速な温度低下はこの一次粒子の衝突・合体による二次的な粒成長をも阻害することになる。最終的に得られる粒子径は、このような一次粒子の成長とその合体による二次的な粒子成長の両過程が重畳した結果として与えられることになる。Fig. 4 に見られるように、反応ガスの酸素濃度が低い20% O_2 - Ar において、カウンターノズル距離の増大とともに生成超微粒子の比表面積が減少しているが、その原因はノズル距離の増大とともにプラズマ尾炎部および一次粒子の合体・成長領域への冷却効果が減少したためと解釈される。また、反応ガスが100% O_2 の場合にはカウンターノズル距離が180 mm 付近まで比表面積の減少が認められなかったが、この原因は酸素濃度の増大による冷却効果の増大とともに、酸化反応の促進により金属粒子よ

りも二次的な合体・成長が困難であると考えられる酸化物粒子の生成率が增大したためと推定される。なお、カウンタースノズル距離が 20 mm の場合、生成超微粒子の比表面積は反応ガス組成によらずほぼ同程度の値となっているが、反応室内の温度分布の測定結果に見られるように、このスノズル距離で噴出した反応ガスはプラズマ尾炎部に対する冷却効果が極めて高いことよりすれば、いずれの場合もプラズマ尾炎部で形成された最終的な一次粒子がほぼそのまま凍結されたものとみなすことができる。

4. 熱重量測定

Fig. 5 に、カウンタースノズル距離 20 mm において合成した Ti-O 系超微粒子の大気中における熱重量測定結果(昇温速度 10°C/min)を示した。これに見られるように、酸素濃度が 10% 以下の反応ガスから得られた超微粒子の熱重量曲線にはいずれも約 700°C 付近から急激な熱重量の増大が観察され、最終的な酸化増量は 5%O₂-Ar および 10 vol%O₂-Ar についてそれぞれ約 8.4% および 6% にまで達している。なお、5 vol%O₂-Ar および 10%O₂-Ar で合成した超微粒子の熱重量測定後(最高加熱温度 1000°C)の試料は、ルチル相(若干のアナターゼ相を含む)となっており、これらの酸化増量が超微粒子中に残留した酸化不十分な低級酸化物相(Ti₂O)あるいは金属 Ti 相の酸化によるものであることが確認された。一方、20%以上の酸素濃度を有する反応ガスから得られた超微粒子では、この温度領域においても熱重量の増加が極めて少なく(20 vol%O₂-Ar の場合においても約 1% 程度)、これらの超微粒子がほぼ十分な酸化状態に到達していることを示している。

Fig. 5 Thermograms of UFP in air at the heating rate of 10°C/min.

5. 電子顕微鏡観察

本実験で得られた TiO₂ 系超微粒子はほぼ球形の粒子であり、その多くは Fig. 6 の透過電子顕微鏡写真(アナターゼ粒子)の格子像にも見られるように単結晶に近い構造を示している。なお、一部には複数の粒子が合体して形成されたと見られる粒子も認められたが、アナターゼ相とルチル相の結合した構造を有する粒子の存在は確認できなかった。また、いずれの粒子においても、Bickley ら⁽¹⁷⁾が市販の TiO₂ 超微粒子(Degussa P25)で観察したようなアナターゼ-ルチル複層構造(アナターゼ粒子の表面にルチルの薄層が形成)によるモアレ縞は観察されなかった。これらの結果は、本実験で得られた超微粒子は主としてアナターゼ粒子とルチル粒子の混合粉であり、両相の結合した複合超微粒子の存在は極めて少ないことを示している。なお、このように生成する超微粒子がアナターゼ粒子とルチル粒子の混合粉となる原因は、両相の生成温度領域が異なるためと考えられる。

6. 分光測定

(1) 紫外分光

TiO₂ 超微粒子の基本的な光学的性質であり、かつ光触媒特性とも関連の深い光吸収特性を可視・紫外分光光度計を用いて測定した。一例として、56 mass% アナターゼ-ルチル(Dh=280 mm, 20 vol%O₂-Ar)超微粒子の透過率曲線(A)およびその一次微分曲線(B)を Fig. 7 に示した。また比較のために、同図中には試薬のアナターゼおよびルチルについての測定結果も合わせて示したが、それらの微分曲線からもわかるように、本実験で合成した TiO₂ 超微粒子の透過率曲線はその組成を反映してアナターゼとルチルの透過率曲線を重ね合わせた形となっている。

なお、本実験で得られた TiO₂ 超微粒子の長波長(>400 nm)域における透過率は、いずれも試薬のルチルあるいはアナターゼよりも小さい値を示すとともに、その低下の度合は

Fig. 6 A typical TEM image of TiO₂ UFP (anatase).

Fig. 7 Visible-ultraviolet absorption spectra (A) and their differential curves (B) of UFP.

合成条件によって若干異なった値を示した。このような可視光領域における透過率の低下，すなわち光吸収を生じる原因は主として酸素欠損に基づくものと考えられる(本実験で得られた TiO_2 超微粒子は，いずれも微黄色ないし微青色を呈している)。

(2) 赤外分光

Fig. 8 に，本実験で得られた TiO_2 超微粒子の典型的な赤外スペクトルを示した。同図に見られるように， TiO_2 超微粒子の赤外スペクトルには，波数 32 m^{-1} 付近にブロードな吸収が，また波数 37 m^{-1} 付近には鋭い吸収ピーク(2 ピーク)が観察されるが，前者は多価 OH 基⁽¹⁸⁾に，後者はブリッジ OH 基(高波数側)とターミナル OH 基(低波数側)⁽¹⁹⁾にそれぞれ帰属するものと推定される。なお，前者の多価 OH 基は 150°C で 30 min 程度の加熱処理を施すことにより容易に脱離し，(B)に示したように，赤外スペクトルにはブリッジ OH 基とターミナル OH 基による吸収のみが観察されるようになる。なお，このような吸着 OH 基量の増大とともに活性が低下することが知られており⁽²⁰⁾，電子-正孔の再結合中心の大小を評価する一つの指標と見なされている。

Fig. 9 は， 150°C -30 min の加熱処理後に残留したブリッジ OH 基とターミナル OH 基の吸収スペクトルについて，図中の斜線部分を積分して求めた強度($I_{\Sigma\text{OH}}$)と超微粒子組成との関係を示したものである。測定結果は大きくばらついているが，OH 基吸着量は大きくアナターゼ含有量の増大，換言すればルチル含有量の減少とともに増大する傾向を示している。このことは，高温で生成するルチル粒子の方が低温で

Fig. 8 Typical infrared absorption spectra of UFP. (A): as synthesized, (B): heat treated at 150°C for 1.8 ks.

Fig. 9 Relation between the integral intensity of adsorbed OH radicals ($I_{\Sigma\text{OH}}$) and anatase content in UFP.

生成するアナターゼ粒子よりも表面欠陥が少ないことを意味しているものと考えられる。なお，アナターゼ含有量が約 70% の試料の OH 基吸着量は，市販の光触媒用アナターゼ超微粒子の約 1/2~1/4 の値であった。

7. 光触媒活性

Fig. 10 に，本実験で得られた TiO_2 超微粒子を水の光分解用触媒に適用した際における水素発生量と超微粒子組成の関係を示した。同図に見られるように，水素放出量から見た触媒活性は，アナターゼ含有量が約 40% 以下ではアナター

Fig. 10 Relation between the amount of evolved hydrogen and anatase content in UFP.

ゼ含有量に関らず極めて小さい値を示しているが、アナターゼ含有量が約40%付近で急激に立上り極大値に達している。試料のアナターゼ含有量がさらに増加すると触媒活性は再び減少に転じ、約70%付近では極大値の大略1/20にまで低下している。なお、同図中には、比較のために市販の光触媒用TiO₂超微粒子の測定結果(図中■印)を示したが、この極大値における活性はそれら超微粒子の約1000倍以上となっている。

光触媒活性の組成依存性について、Bickley ら⁽¹⁷⁾はルチル相とアナターゼ相の複合化によりアナターゼ結晶中に生成する励起電子-正孔の電荷分離が効果的に生じ、その結果として光触媒活性が増大するとしている。本実験で使用した超微粒子はルチル粒子とアナターゼ粒子の混合粉であるが、一般の超微粉と同様にその凝集単位(数百nm～数μmと考えられる)内で両相はほぼ均一に混合しているものと推定される。このことは、この凝集単位内ではルチル粒子とアナターゼ粒子の接触が生じ、一種の複合系を形成していることになる。このような混合超微粉系においても複合超微粒子系と同様に電荷分離効果が生じ光触媒活性が増大することが知られているが⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、本実験のルチル-アナターゼ系混合超微粉がある凝集単位として懸濁液中に存在するとすれば、その見掛け上の複合系は複合超微粒子と同様な電荷分離効果を示すであろうことが容易に推定される。なお、凝集単位内におけるルチル粒子とアナターゼ粒子との接触割合と超微粒子組成の関係は不明であるが、単純に考えれば両者の粒子数がほぼ同数付近において最大となる(両者の粒径がほぼ等しい場合)と同時に、光触媒活性もその組成付近で最大となる可能性がある。この観点よりすれば、アナターゼ含有量が約40%付近において光触媒活性が極大を示した要因の一つは、同組成付近でルチル粒子とアナターゼ粒子との接触割合が最大となったた

めと推定される。また同様に、アナターゼ含有量が40%以下において光触媒活性が急激に低下した原因は、ルチル相よりも水の光分解に対する触媒機能が高いとされるアナターゼ相⁽²⁴⁾からなる粒子への入射光がルチル粒子によって遮蔽されたためと考えられる。なお、前項で記述したように、光触媒活性を低下させる要因ともなるOH基の吸着量がアナターゼ含有量の減少とともに減少する傾向を有することよりすれば、本実験で得られたTiO₂超微粒子の光触媒活性の組成依存性は、上記ルチル粒子とアナターゼ粒子の接触状態とそれら粒子の表面状態が相乗的に作用した結果生じたものと言えよう。

以上のように、プラズマCVDにより合成したTiO₂超微粒子の光触媒活性は通常の化学的方法で合成されたTiO₂超微粒子と著しく異なった挙動を示すことが見出された。しかし、その要因の一つと考えられるルチル-アナターゼ系混合超微粉における凝集粒子のサイズや構造と光触媒活性との関係、さらにはプラズマCVD過程におけるルチル-アナターゼ系複合超微粒子の形成の可能性等については不明な点が多く、今後さらに検討する予定である。

IV. 結 言

反応ガス(O₂)をカウンターフローとして導入した高周波プラズマCVD法によりTi-O系超微粒子を合成するとともに、得られた超微粒子を水の光分解用触媒に適用し次の結果を得た。

- (1) 本実験で得られたTi-O系超微粒子は、主としてルチル粒子とアナターゼ粒子の混合粉であった。
- (2) 得られた超微粒子のルチル相とアナターゼ相の組成比は、カウンターフローの酸素濃度およびその導入位置によりアナターゼ含有量が約35～75%の範囲で変化した。
- (3) 得られた超微粒子の表面吸着水酸基は、アナターゼ含有量の増大とともに増加する傾向が見られた。
- (4) これら超微粒子は、いずれも市販の光触媒用TiO₂よりも高い光触媒活性を示したが、その活性は組成によって大きく変化し、アナターゼ含有量が約40 mass%付近で極大となることが認められた。
- (5) このような光触媒特性は、混合超微粉中のルチル相とアナターゼ相の複合効果とともに、表面水酸基量の影響などが重畳して発現したものと推定された。

文 献

- (1) 日本化学会編：無機光化学(化学総説39)，学会出版センター，(1983)。
- (2) 日本化学会編：光が関わる触媒化学(季刊化学総説23)，学会出版センター，(1994)。
- (3) 表面化学会：表面化学(特集号)，16，(1995)。
- (4) 藤嶋 昭，橋本和仁，小早川紘一：光触媒と半導体電極(文献集)，シーエムシー，(1997)。
- (5) 窪川 裕，本多健一，斉藤泰和：光触媒，朝倉書店，(1988)。

- (6) 大谷文章：表面，**33**(1995)，435.
- (7) 光機能材料研究会：光触媒反応の最近の展開，シンポジウム概要，(1996).
- (8) 清野 学：酸化チタン，技報堂出版，(1993)，18.
- (9) 小早川紘一，勝俣龍起，長島広和，佐藤祐一，中村茂夫，藤嶋 昭：日本化学会誌，(1988)，1175.
- (10) 木原諄二，遠藤 忠，吉田豊信，梅田高照，林 宏爾，岩田秀一：材料のプロセス技術[Ⅱ]，東京大学出版会，(1986)，103.
- (11) B. A. Spurr and H. Myers: Anal. Chem., **29**(1957)，760.
- (12) M. S. J. Gani and R. McPherson: J. Mater. Sci., **15**(1980)，1915.
- (13) Y. Suyama, K. Ito and A. Kato: J. Inorg. Chem., **37**(1975)，1883.
- (14) 陶山容子，大村勝郎，加藤昭夫：日本化学会誌，(1976)，584.
- (15) D. R. Stull and H. Prophet: JANAF Thermochemical Tables, 2-nd Ed., Nat. Bureau Stand., (1971).
- (16) ㈱日本鉄鋼協会・熱プラズマプロセッシング研究部会編：熱プラズマ材料プロセッシングの基礎と応用，信山社サイテック，(1996)，105.
- (17) R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano and R. J. D. Tilley: J. Solid State Chem., **92**(1991)，178.
- (18) 中西香爾，P. H. Solomon，古館信生：赤外線吸収スペクトル定性と演習，南江堂，(1988)，29.
- (19) 清野 学：酸化チタン，(1993)，57.
- (20) Y. Oosawa and M. Gratzel: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **84**(1988)，197.
- (21) K. R. Gopidas, M. Bohorquez and P. V. Kamat: J. Phys. Chem., **94**(1990)，6435.
- (22) P. V. Kamat and B. Patrick: J. Phys. Chem., **96**(1992)，6829.
- (23) S. Hotchandani and P. V. Kamat: J. Phys. Chem., **96**(1992)，6834.
- (24) 佐藤真理：表面，**28**(1990)，427.