研 究

メカニカルアロイングによるブルッカイト型酸化チタンの生成

若松 貴史, 藤原 隆博, 石原 慶一, 新宮 秀夫

京都大学大学院エネルギー科学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.

Formation of Brookite-type TiO_2 Titania by Mechanical Alloying

Takashi Wakamatsu, Takahiro Fujiwara, Keiichi N. Ishihara and P. Hideo Shingu

Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.

Received July 2, 2001

SYNOPSIS

Three polymorphs of titania, rutile, anatase and brookite have been known. In this work, brookite was synthesized from anatase by using a shaker ball-milling (NEV-MA8, Nissin-Giken Co., Ltd). Three experimental conditions, weak, medium and strong ball-millings, varied with changing shaking frequency and TiO_2 powder mass, were carried out. It has been concluded that the almost single phase of brookite type titania was obtained after 54ks and 72ks ball-milling under the condition of medium intensity. It has been also found that the brookite obtained in this study shows almost the same photocatalytic activity as anatase.

KEY WORDS

titania, brookite, mechanical alloying, ball milling, photocatalyst

1 緒 言

窒素酸化物(NO_x)は喘息や光化学大気汚染の原因物質であり、現在でも大都市地域や道路周辺部での濃度が依然として高く、その除去が望まれている¹⁾。そこで近年、光触媒による NO_x の分解が環境浄化技術として注目を集めている。光触媒とは、一定以上のエネルギーを持つ光(通常は紫外光領域の波長を持った光)を受けることで表面に活性酸素を生じさせ、様々な有害物質を酸化分解させることができる物質を指す。この光触媒を道路壁やビル壁に使用すれば、太陽光線に含まれる紫外光により半永久的に大気中の NO_x を分解し続けることが期待できる。分解された NO_x は光触媒表面に NO_3^- として付着するが、雨などにより極低濃度の硝酸として洗い流されるために洗浄の必要がない。

光触媒としての機能を有する物質は多種多様であるが、その中でも特に酸化チタン(TiO_2)光触媒は高い安定性と光触媒性能を持ち合わせており、現在光触媒として最も多用されている²⁾。酸化チタンにはルチル、アナターゼおよびブルッカイトと呼ばれる3種類の結晶構造が知られている。このうち光触媒として利用されているのはアナターゼであり、ルチルよりも高い光触媒性能を示すことがわかっている³⁾。一方、ブ

ルッカイトに関しては近年までその光触媒性能がほとんど明らかにされていなかった。しかし、Ohtaniらがプロパノールの脱水素能力により各相の光触媒性能を評価・比較したところ、ブルッカイトは非常に高い光触媒性能を有することが明らかとなった⁴⁾。これは、ブルッカイトの電子構造がアナターゼと似ているという報告⁵⁾からも理解できる。ブルッカイトの作製方法として報告されているものに、 TiCl_3 を約363Kの酢酸ナトリウム水溶液中で酸化加水分解して得る方法がある。本研究では、メカニカルアロイングによりブルッカイトを作製することを目的とする。メカニカルアロイング法は物質に直接エネルギーを与えることから、粒径が小さく光触媒性能の高いブルッカイトの作製が簡便に行えると期待できる。また、結晶中に蓄えられるひずみエネルギーを利用して従来のブルッカイトよりも高い能力を付加できることも期待できる。

2 実験および分析方法

2.1 ボールミリング方法および相の同定

出発試料としてアナターゼ型酸化チタン粉末(石原産業(株)製 ST-01)を用いた。メカニカルアロイングとしては、振動式ボールミル装置(日新技研(株)製 NEV-MA8 スーパーミスニ)を

Table 1 Experimental conditions for ball-milling.

Condition	Milling frequency	TiO ₂ powder mass
Weak, I	4Hz	10g
Medium, II	12Hz	5g
Strong, III	12Hz	1.25g

用いた。容器、ボールはともに SUS304 ステンレス製である。容器の内径は 55 mm、深さは 45 mm で、容積は $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ である。ボールの直径は 10 mm であり、1 個の質量は 5.5 g である。

実験は、ボール 46 個 (253 g) と所定の試料を、Table 1 に示すように容器の振動数と試料の質量の違う 3 種類の条件についてミリングを行った。実験は空気雰囲気の下で行った。また、いずれの条件においてもミリング助剤の添加はしなかった。実験終了後、試料は粉末 X 線回折法により相の同定を行った。粉末 X 線回折測定には、理学電機㈱製 RINT2100CMJ 回折装置を用いた。

2.2 窒素酸化物 (NO_x) 分解能力の評価

試料の光触媒性能の評価を、光触媒作用により NO ガスを分解させ、NO および NO の酸化分解の過程で生じる NO₂ ガスの濃度変化を測定することで行った。実験装置の模式図を Fig.1 に示す。石英ガラスで蓋をした反応容器 (240 mm × 140 mm × 100 mm、容積 $3.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) の底に試料を置き、直上からキセノンランプ (ウシオ電機㈱製 UXL-500D, 500 W) の光を紫外放射強度平均 2.0 W/m^2 で照射した。光触媒試料として、80 mm × 120 mm × 10 mm の容器 (光照射面積 $9.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) に、試料 0.5 g

を適量のエタノールとともに入れ、エタノールが蒸発した後粉末が容器内に均一に散布されるようにしたものを用いた。

実験では、まず光の照射がない状態で、初期濃度 $8.27 \times 10^{-5} \text{ mass\%}$ (0.827 ppm) の NO ガス (NO_x, SO_x 及び水分を除去した大気中で NO ガスを希釈したもの) を平均流量 $1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (0.8 l/min) で反応容器内に導入し、定常状態になった後に光の照射を始め、1200 s (20 min) にわたって試料の表面で分解作用を受けた後の NO 濃度を測定した。また、NO₂ の濃度についても同時に測定した。なお、キセノンランプの光のみで光触媒作用が起こるよう、装置全体を暗幕で覆った。

3 実験結果

3.1 ボールミリング結果

ミリング後、試料の一部は容器の底に固着した状態になっていた。この部分は結晶構造の変化が観察されず、アナターゼのままであることがわかった。一方、固着していない部分については変化がみられた。以下では、特に断りのない限り固着していない部分の試料について議論を行う。

条件 I のもとで 360 ks (100 h) ミリングした試料について、粉末 X 線回折測定を行った結果を Fig.2 に示す。この条件は、実験を行った 3 条件のうち最もミリング強度が弱いものに相当する。Fig.2 には、比較対照のためにミリング前の試料のパターンも併せて示している。Fig.2 からわかるように、回折パターンにはほとんど変化がみられず、ともにアナターゼのピークを示している。このことから、この条件のミリング強度が結晶構造を変化させるのに十分ではなかったことがわかる。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus to evaluate depollution of NO_x by TiO₂ photocatalyst.

Fig.2 XRD profiles of the TiO₂ powder after milling for 0s and 360ks under the condition I shown in Table 1.

条件Ⅱのもとで実験を行った結果をFig.3に示す。この条件は、3条件のうち中間の強度に相当する。Fig.3からわかるように、ミリング時間の経過とともに結晶構造が変化していることがわかる。特に、54ks (15h) および 72ks (20h) ミリングを行った試料に関してはほぼ単相のブルッカイトが得られた。しかし90ks (25h) までミリングを行うと、ルチルのピークが現れている。この結果より、アナターゼの結晶構造を変化させるのに十分なミリング強度でミリングすると、まずブルッカイト相が出現し、さらなるミリングの続行によりルチル相が出現することがわかる。

条件Ⅲのもとで実験を行った結果をFig.4に示す。この条件は3条件の中で最もミリング強度が強いものに相当する。条件Ⅱと同様に結晶構造に変化がみられたが、3600s (1h) ミリングを行った時点で、アナターゼがまだ存在するうちにルチルのピークが出現し、単相のブルッカイトを得ることができなかった。この原因として、ミリング強度が強すぎたために、結晶構造の変化が速くなってしまったことが考えられる。

以上の実験で得られた結果をFig.5に模式的に示す。横軸はミリング時間、縦軸は各相が存在する割合を表している。実際には、粉末X線回折測定において多くのピークをアナターゼ、ルチルおよびブルッカイトの3相が共有していることから各相の正確な割合は断定できなかったため、存在比は、出現した時点を0%、消滅した時点を100%として模式的に描いた。

3.2 窒素酸化物 (NO_x) 分解能力の評価

条件Ⅱにおいて 72 ks (20h) ミリングを行った、最もブルッカイト相の比率が高かった試料について、2.2に示した方法で光触媒性能を評価した。出発原料であるアナターゼについて

評価した結果と併せてFig.6(a)に示す。横軸は測定時間、縦軸はNOおよびNO₂ガスの濃度を表している。出発原料であるアナターゼよりやや性能が劣る理由として、ミリング中に容器からステンレスが混入したことが考えられる。条件Ⅰにおいてミリングを行った試料について同様の方法で光触媒性能を評価した結果をFig.6(b)に示す。この試料を用いて得られたX線回折パターンは、ミリング時間によらずほぼ一定であったため、結晶子径の変化や結晶中の歪みの蓄積はなかったものと思われる。結晶子径や結晶構造の変化がないにもかかわらずFig.6(a)と同程度の光触媒性能の減衰がみられることから、Fig.6(a),(b)にみられる減衰の原因としてミリング中の試料に容器からステンレスが混入した影響が考えられる。よって、ステンレスの混入が無ければ、本研究において得られたほぼ単相のブルッカイトはアナターゼと同程度の光触媒活性を持つものと推測される。この点について、今後の光触媒性能の向上のために更なる検討が必要と考えられる。

4 考 察

ルチル、アナターゼ、ブルッカイト相の安定性については定説がない。また結晶粒径によってその安定性が入れ替わることもいわれている。Zhang and Banfieldによれば普通はルチルが最も安定であるが14nmより粉末粒径が小さくなるとアナターゼがルチルよりも安定になると報告している⁹⁾。また、Yeらはこれら3相の安定性はルチル>アナターゼ>ブルッカイトであると報告しているが⁹⁾、Mitsuhashi and Kleppaはルチル>ブルッカイト>アナターゼであると報告している¹⁰⁾。本研究においては、粉末X線回折法の結果を用いてシェラーの式¹¹⁾より求めた結晶子サイズはいずれの試料においても約9nm

Fig.3 XRD profiles of the TiO₂ powder after milling for 0s, 36ks, 54ks, 72ks, and 90ks under the condition Ⅱ shown in Table 1.

Fig.4 XRD profiles of the TiO₂ powder after milling for 0s, 3600s and 7200s under the condition Ⅲ shown in Table 1.

Fig. 5 Hypothetical illustration of the ratio of each phase during ball-milling.

Fig. 6 (a) Concentration profile for NO and NO₂ after depollution of NO by using the brookite type titania obtained in this study after milling for 72ks and for 0s. (b) Concentration profile for NO and NO₂ after depollution of NO by using the anatase type titania after milling for 360ks and for 0s.

で14nmよりも小さいが、粉末粒径はそれよりも大きいと考えられるため、ルチルが安定相であると思われる。

さらに、これら3相の密度(JCPDSの理論密度)を比較してみるとルチル(4.25Mg/m³)>ブルッカイト(4.12Mg/m³)>アナターゼ(3.893Mg/m³)となり、これはMitsuhashi and Kleppaの報告している安定性と合致している。ボールミリングにおいては、安定相への変化は勿論、より準安定な相への変化も報告されており、本研究から結論づけることはできないが、ルチルが最も安定であることから考えると、不安定なアナター

ゼがブルッカイトを経てルチルへ変化したと考えるのが妥当である。ここでブルッカイトが生成する原因としては、安定相が現れる前に準安定相が現れる可能性が高いとするオストワルトのステップ則により説明できる¹²⁾。また、Zhang and Banfieldの報告によれば⁹⁾アナターゼからブルッカイトへの相転移の活性化エネルギーは11.9kJ/molであり、ブルッカイトからルチルへの活性化エネルギーの168.3kJ/molより小さく、このことからボールミルによりブルッカイトが一時生成することは十分可能であると考えられる。

5 結 論

メカニカルアロイングにより単相のブルッカイト型酸化チタンを作製することを目的として、アナターゼ型酸化チタンをミリング強度の異なる3条件でミリングした。その結果以下のことが得られた。

- (1) アナターゼ型酸化チタン5gをミリング振動数12Hzで54～72ks(15～20h)ミリングすると、ほぼ単相のブルッカイト型酸化チタンが得られることがわかった。この条件よりミリング強度が弱い場合(出発試料10g, ミリング振動数4Hz)では結晶構造の変化が起らず, 強い場合(出発試料1.25g, ミリング振動数12Hz)では結晶構造の変化が早く, 単相のブルッカイト型酸化チタンを得ることができない。
- (2) 本研究で得たほぼ単相のブルッカイト型酸化チタンを用いてNOガスを分解させ, NOおよびNO₂ガスの濃度変化を測定することにより光触媒性能を評価したところ, アナターゼ型酸化チタンと同程度の光触媒性能を示した。

文 献

- 1) 環境省編: 環境白書, 平成13年度版, 大蔵省印刷局, (2001) 130.
- 2) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣: 光触媒の世界, 工業調査会, (1998)29.
- 3) K.Kato, A.Tsuzuki, H.Taoda, Y.Torii, T.Kato and Y.Butsugani: "Crystal Structures of TiO₂ Thin Coatings Prepared from the Alkoxide Solution via the Dip-coating Technique Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid", J. Mater. Sci., 29(1994)5911.
- 4) B.Ohtani, J.Handa, S.Nishimoto and T.Kagiya: "Highly Active Semiconductor Photocatalyst: Extra-fine Crystallite of Brookite TiO₂ for Redox Reaction in Aqueous Propan-2-ol and/or Silver Sulfate Solution", Chem. Phys. Letters, 120(1985)292-294.
- 5) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也: 光触媒のしくみ, 日本実業出版社, (2000)115.
- 6) M.Kiyama, T.Akita, Y.Tsutsumi and T.Takada: "Formation of Titanic Oxides of Anatase, Brookite and Rutile Types by Aerial Oxidation of Titanous Solutions", Chem. Letters, (1972) 21-24.
- 7) 早稻田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃, (1998)123.
- 8) H.Zhang and J.F.Banfield: J. Phys. Chem. B, 104(2000)3481-3487.
- 9) X.Ye, J.Sha, Z.Jiao and L.Zhang: NanoStructured Materials, 8 (1997)917-927.
- 10) T.Mitsuhashi and O.J.Kleppa: J. Am. Ceram. Soc., 8(1979)2073.
- 11) H.P.Klug and L.E.Alexander: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2nd Edition, A Wiley Interscience Publication, (1974)687.
- 12) K.N.Ishihara, M.Maeda and P.H.Shingu: "The Nucleation of Metastable Phases from Undercooled Liquids", Acta Metallurgica, 33(1985)2113-2117.