

ナノ複合酸化チタンのレーザラマン分光法による評価

石川 洋明*, 佐藤 賢**, 飯村 修志**, 小島 均*

1. はじめに

当センターでは、これまで、光触媒として広く利用されている酸化チタンについて研究を行ってきた。平成 15 年度には、湿式法において酸化チタンの粒径をナノレベルで制御する技術確立した¹⁾。さらに、平成 16 年度には粒径を制御した酸化チタン粒子を用いてリン添加酸化チタン複合材料を作製し、粒径と複合状態が材料特性に与える影響について評価を行った。その結果、リンを添加することで光触媒活性が向上することが確認できた²⁾。しかしながら、その活性向上のメカニズムは明らかになっていない。

2. 目的

本研究では、リンの添加が酸化チタンの結晶構造・組成等に及ぼす影響を検討するために、光触媒活性の向上が確認されたリン添加酸化チタン複合材料について、レーザラマン分光法や X 線回折法 (XRD) により測定し、物性の評価を行った。

3. 実験方法

3. 1 ナノ複合酸化チタンの作製

酸化チタン粒子は、チタンテトライソプロポキシドを加水分解して作製する金属アルコキシド法を用いて、ゾル溶液として作製した。リン添加酸化チタン複合材料は、酸化チタン粒子作製過程においてリン酸を添加して合成した。

このようにして作製した酸化チタン及びリン添加酸化チタンゾル溶液にアンモニア水を加えて粒子を沈殿させ、乾燥した後、粉碎を行い、500°Cで焼結して粉末試料とした。

3. 2 ナノ複合酸化チタンの物性評価

各試料について、粉末プレス成型をした後、X 線回折測定及びレーザラマン分光測定を行った。測定にあたっての装置条件を表 1 及び表 2 に示す。

表1 X線回折測定条件

装置	株式会社リガク製 Rint 2000 Ultima+
X線	Cu K α 1線 / 30kV / 30mA
ゴニオメータ	Ultima+水平ゴニオメータ I 型
検出部	シンチレーションカウンタ
スキャンスピード	0.6 sec/step
スキャンステップ	0.02 deg

表2 レーザラマン分光測定条件

装置	日本分光株式会社製 NRS-3100
励起波長	532nm
対物レンズ	UMPLFL 50×
分光器	シングルモノクロメータ (f=300mm)
検出器	電子冷却式 CCD 検出器
分光器駆動方式	高精度ダイレクトドライブ方式

4. 結果及び考察

リンの添加量を変化させた試料について、ブラックライト照射下におけるアセトアルデヒドガスの分解速度の評価を行った²⁾。その結果を図 1 に示す。粒径が 15nm, 60nm のどちらの場合においても、リン添加量が 7mol% 付近で最も高い触媒活性を示すことが分かった。

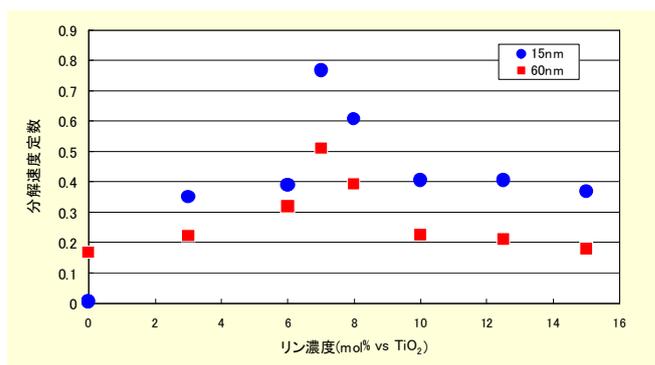


図 1 リン添加酸化チタンの光触媒活性評価試験結果

リン添加酸化チタン複合材料の結晶構造を確認するために、表 1 の測定条件で X 線回折測定を行った。その結果を図 2, 図 3 に示す。図 2 は平均粒径 15nm, 図 3 は平均粒径 60nm のものである。図 2 より、リンを添加していないものは、アナターゼ型・ルチル型・ブルッカイト型の酸化チタンが混在している。しかし、リンを添加することで、X 線回折スペクトルが大きく変化し、アナターゼ型酸化チタンの割合が増加しているのが分かる。また、平均粒径 60nm の場合においても同様の傾向が観測された。

以上のことから、粒径の大きさに関わらず、リンを添加することでアナターゼ型酸化チタンの割合が増加することが分かった。ルチル型に比べてアナターゼ型酸化チタンの方が、光触媒活性が高いので、リンを添加することで、光触媒活性の向上が発現すると考えられる。

*先端技術部門

**先端材料部門

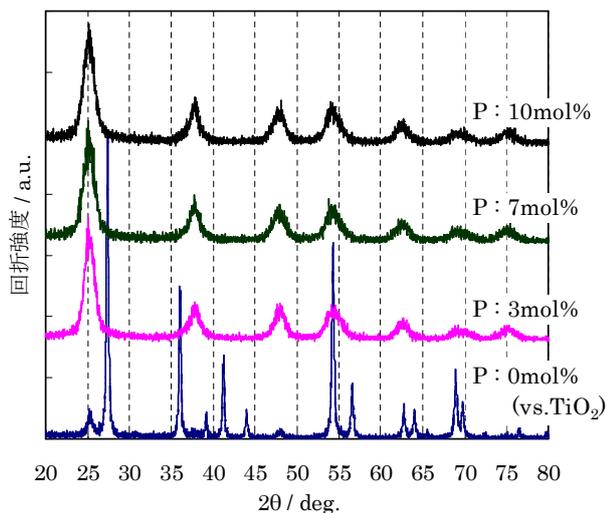


図 2 リン添加酸化チタンの X 線回折測定結果 (平均粒径: 15nm)

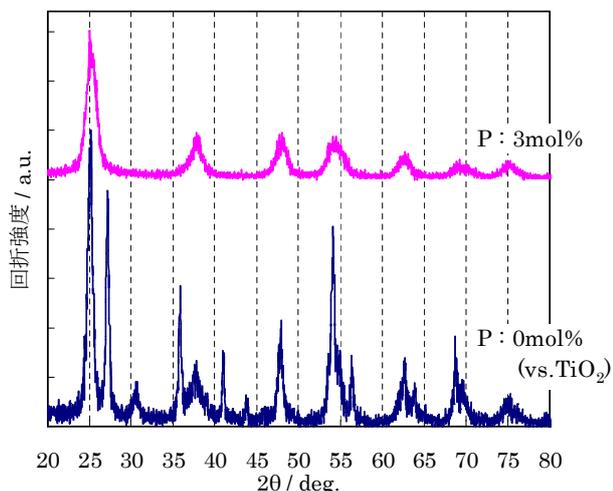


図 3 リン添加酸化チタンの X 線回折測定結果 (平均粒径: 60nm)

リン添加酸化チタンのレーザラマン分光測定結果を図 4, 5 に示す。平均粒径 10nm, 60nm のどちらの場合においても、リンを添加することでスペクトルの形状が大きく変化している。リン未添加の試料は、様々な結晶構造の酸化チタンが混在しているが、リンを添加した試料のスペクトルは、単味のアナターゼ型酸化チタンのスペクトルとほぼ一致している。よって、リンを添加することでアナターゼ型酸化チタンの割合が増加しているのが分かる。

また、リンを添加した試料において、 640cm^{-1} 付近のピークが高波数側にシフトしている。このことから、リンを添加したアナターゼ型酸化チタンは、通常のアナターゼ型酸化チタンとは異なった結晶状態であると考えられる。

以上のように、レーザラマン分光法を用いることで、ピークのシフトから結晶状態の違いを判別できる可能性があることが分かった。 640cm^{-1} 付近のピークシフトが、どのような結合に起因しているのかについては今後解析を進めていく予定である。

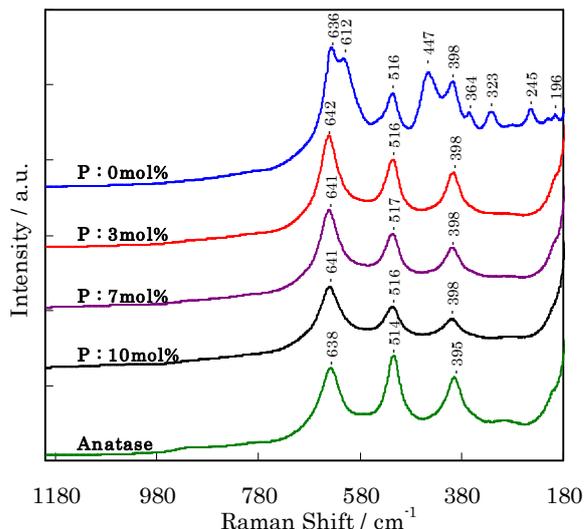


図 4 リン添加酸化チタンのレーザラマン分光測定結果 (平均粒径: 15nm)

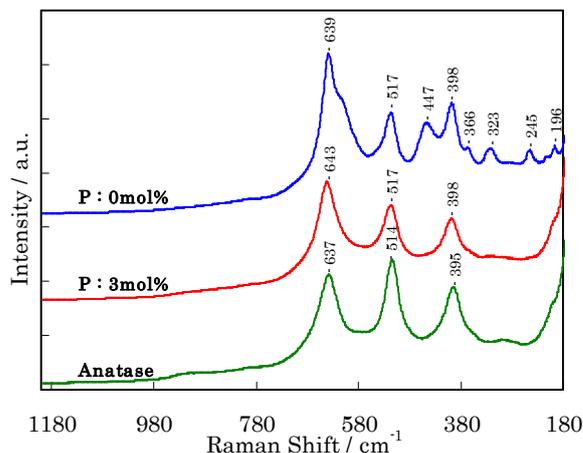


図 5 リン添加酸化チタンのレーザラマン分光測定結果 (平均粒径: 60nm)

5. まとめ

ゾルゲル法により酸化チタンを作製する際にリンを添加することで、酸化チタンの結晶構造・組成等が変化することが分かった。これらのことは、X 線回折法だけでなく、レーザラマン分光法でも確認することができ、結晶構造等についてより多くの情報を得ることができた。また、レーザラマン分光法の結果から、リンを添加したアナターゼ型酸化チタンは、通常のアナターゼ型酸化チタンとは異なった結晶状態である可能性があることが分かった。

今後は、酸化チタンの焼成温度・時間を変化させた粉末・薄膜材料等を作製し、更に詳細な解析を行う予定である。

参考文献

- 1) 飯村修志, 佐藤賢. 茨城県工業技術センター研究報告 32, 2004, 4~5
- 2) 飯村修志, 佐藤賢. 茨城県工業技術センター研究報告 33, 2005, 21~22