



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アナタース型酸化チタンの特性と光触媒活性におよぼす粒子形状の影響に関する研究
Author(s)	小林, 健太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13550号
Issue Date	2019-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13550
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77074
Type	doctoral thesis
File Information	Kenta_KOBAYASHI.pdf



アナターズ型酸化チタンの特性と光触媒活性におよぼす粒子形状の影響に関する研究

(Study on influence of particles shape on characteristics and photocatalytic activity of anatase titania)

北海道大学大学院環境科学院

小 林 健 太

目次

1.	緒論.....	1
1.1.	酸化チタン (IV)	1
1.1.1.	酸化チタン (IV) の歴史.....	1
1.1.2.	酸化チタン (IV) の特色.....	1
1.1.3.	酸化チタン (IV) の結晶形態	1
1.1.4.	アナタース-ルチル結晶相転移	2
1.1.5.	形状の制御された酸化チタン粒子	3
1.2.	半導体光触媒.....	6
1.2.1.	光触媒反応.....	6
1.2.2.	光触媒活性向上のための因子.....	7
1.2.2.1.	光吸収波長領域の拡大	7
1.2.2.2.	励起電子-正孔再結合の抑制.....	8
1.3.	形状が制御された光触媒.....	9
1.3.1.	多面体形状光触媒における光触媒活性の向上とその理由	10
1.3.1.1.	電荷分離の影響	12
1.3.1.2.	高表面エネルギー結晶面の存在.....	13
1.3.2.	構造規制剤がおよぼす光触媒活性への影響.....	14
1.3.3.	気相合成法により合成される形状の制御されたアナタース酸化チタン	17
1.4.	本研究の目的	18
1.5.	参考文献	19
2.	形状の制御されたアナタース型酸化チタン粒子の調製, 評価, 光触媒活性	25
2.1.	緒言.....	25
2.1.1.	酸化チタン (IV) の調製.....	25
2.1.2.	形状を制御した粒子の調製	26
2.1.2.1.	水熱合成法.....	26
2.1.2.2.	気相合成法.....	28
2.2.	実験.....	30
2.2.1.	急加熱急冷却コアキシャルフロー法をもちいた酸化チタン粒子の合成	30
2.2.2.	気相合成酸化チタンの評価	32
2.2.2.1.	走査型電子顕微鏡による観察	32
2.2.2.2.	X線回折測定 (XRD)	32
2.2.2.3.	窒素吸着測定	32
2.2.2.4.	熱重量-示差熱分析	33
2.2.2.5.	X線光電子分光法.....	33

2.2.2.6.	逆二重励起光音響分光法.....	33
2.2.3.	光触媒活性試験.....	34
2.2.3.1.	酢酸の酸化分解反応.....	34
2.2.3.2.	メタノールの脱水素反応.....	35
2.3.	結果と考察.....	35
2.3.1.	コアキシャルフロー法で合成された酸化チタン粒子の形状.....	35
2.3.2.	コアキシャルフロー法における十面体形状アナタース型酸化チタン粒子の形成機構.....	37
2.3.3.	調製条件がおよぼす酸化チタンの粒子形状への影響.....	39
2.3.3.1.	四塩化チタン導入管から加熱領域までの距離の影響.....	39
2.3.3.2.	チタン源の種類の影響.....	43
2.3.4.	調製した酸化チタン(IV)の光触媒活性.....	44
2.4.	結論.....	46
2.5.	参考文献.....	47
3.	気相合成アナタース酸化チタンにおける熱的安定性の粒子形状依存性.....	50
3.1.	緒言.....	50
3.1.1.	アナタース-ルチル結晶相転移の機構と粒子形状の影響.....	50
3.1.2.	結晶相転移温度の評価法.....	53
3.2.	実験.....	53
3.2.1.	温度制御X線回折測定.....	53
3.3.	結果と考察.....	54
3.3.1.	温度制御XRD測定による結晶相転移温度の評価法.....	54
3.3.2.	気相合成酸化チタンの結晶相転移挙動.....	55
3.3.3.	アナタース-ルチル結晶相転移にともなう結晶子サイズの変遷.....	57
3.3.4.	酸化チタン粒子形状がおよぼすアナタース-ルチル結晶相転移への影響.....	60
3.4.	結論.....	66
3.5.	参考文献.....	67
4.	十面体形状アナタース型酸化チタン粒子(DAP)上析出金属の結晶面依存性.....	69
4.1.	緒言.....	69
4.1.1.	形状が制御された光触媒粒子に対する結晶面選択的な金属/金属酸化物析出.....	69
4.1.2.	DAP上析出金属微粒子の結晶面選択性評価法の問題点.....	71
4.2.	実験.....	72
4.2.1.	DAPに対する金属微粒子析出.....	72
4.2.1.1.	光析出法.....	72

4.2.1.2.	コロイド析出法	73
4.2.1.3.	無攪拌条件における光析出法	73
4.2.2.	DAPの金属微粒子の析出結晶面評価法	73
4.2.3.	ゼータ電位測定.....	74
4.3.	結果と考察.....	74
4.3.1.	DAPに対する金属微粒子析出の結晶面選択性	74
4.3.1.1.	光析出法およびコロイド析出法により析出した金属微粒子の結晶面選択性.....	74
4.3.1.2.	DAPにおける金属微粒子析出のメカニズム	78
4.3.1.3.	金属微粒子の結晶面選択性のpH依存性	79
4.3.1.4.	DAP上に析出した金属微粒子におよぼす攪拌操作の影響	83
4.3.1.5.	無攪拌条件にて光析出した金属微粒子.....	85
4.3.2.	DAPに対する酸化鉛（IV）の酸化析出とその結晶面選択性	86
4.4.	結論.....	88
4.5.	参考文献	89
5.	結論.....	93
5.1.	結論.....	93
5.2.	展望.....	94

1. 緒論

1.1. 酸化チタン (IV)

1.1.1. 酸化チタン (IV) の歴史

1920年以前は塗料や絵の具のような着色用白色顔料として塩基性炭酸塩 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) を主成分とする鉛白, 酸化亜鉛, 硫酸亜鉛と硫酸バリウムの混合物であるリトポンが使用されていたが, 酸化チタン (IV) の登場以降, 酸化チタン (IV) はその優れた白さ, 隠蔽力, 着色力のため1920年以降に着色用白色顔料として台頭し, 製法や品質の進歩, 改善により大きく成長してきた. 国内でも工業的に盛んに生産されており, その主な使用用途は塗料, プラスチック・インキの彩色であり, 紙, ゴム, 化学繊維などにも少量使用されている. いっぽう, 近年白色顔料以外にも紫外線吸収剤, 光触媒, 触媒担体, 高屈折率物質, 超微粒子, 無機イオン交換体などの機能性物質としての用途が見出され, 盛んに研究がおこなわれている. [清野 2017]

1.1.2. 酸化チタン (IV) の特色

酸化チタン (IV) の特色として, 豊富さ, 安定性, 毒性の低さがあげられる. チタニウム元素は岩石, 鉱物, 粘土, 砂などの地殻構成物質中に含有されており, その含有量は地殻形成元素中9番目に多く, 地殻の0.63%を占め, 地球上に豊富に存在している.

酸化チタン (IV) は結晶形態にかかわらず, フッ酸, 熱濃硫酸, 熔融アルカリ塩には溶解するがそれ以外の酸, アルカリ, 水, 有機溶媒には溶解しない. 加えて, 高温であれば HF, 還元剤存在高温下であれば塩素などのハロゲンと反応するものの, 常温常圧下において HF, SO_3 , Cl_2 , H_2S などの反応性の高い物質とも反応しない. また高温条件で水素, 二酸化炭素で還元されると低次酸化物となる. このように, 常温常圧条件であれば酸化チタンは基本的にきわめて化学的に安定で, 燃焼, 爆発の危険性はない. ただし, 表面処理が施されている場合や表面残存物質がある場合, それらの影響により不安定となることはある.

酸化チタン (IV) は化学的に極めて安定であることから, 中毒性はなく, 飼料中への添加や皮下注射, 粉末吸入などの動物実験をクリアするなど生物に対する毒性が非常に低い. [清野 2017]

1.1.3. 酸化チタン (IV) の結晶形態

常圧条件における酸化チタン (IV) には同じ結晶組成で配列が異なるアナタース, ルチル, ブルカイトの三種の結晶形態が存在するが, 工業的に利用されているのはアナタースとルチルで, ブルカイトは学問的な一面だけである. また, 組成が酸化チタン (IV) でも長期的な秩序構造を持たず, ランダムに配列するアモルファス結晶を取ることもある. アモルファスは773 K程度で焼成することによりアナタース結晶に転移し, このような結晶形態の違いにより酸化チタンの物性は変化する. ここでは主にアナタースとルチルについて

説明する。

酸化チタン（IV）の結晶構造はチタン原子を中心に6つの酸素原子が配位し、その6つの酸素原子の中心を結ぶと八面体形状を形成している。この TiO_6 で構成される八面体が組み合わさり、それぞれの結晶形態が構成されている。 TiO_6 の八面体により構成されるアナターズおよびルチル結晶構造の模式図をFigure 1-1に示す。アナターズは TiO_6 八面体のうち4つの辺を他の八面体と共有し、ルチルはふたつの辺を共有している。酸素原子の位置する八面体の頂点は3つの八面体で共有されていることから、ひとつの酸素原子は3つのチタン原子に囲まれている [Hanaor 2011]。ルチルはアナターズよりも密度が高く、そして熱力学的に安定であることから、ルチルは安定相、アナターズは準安定相である。

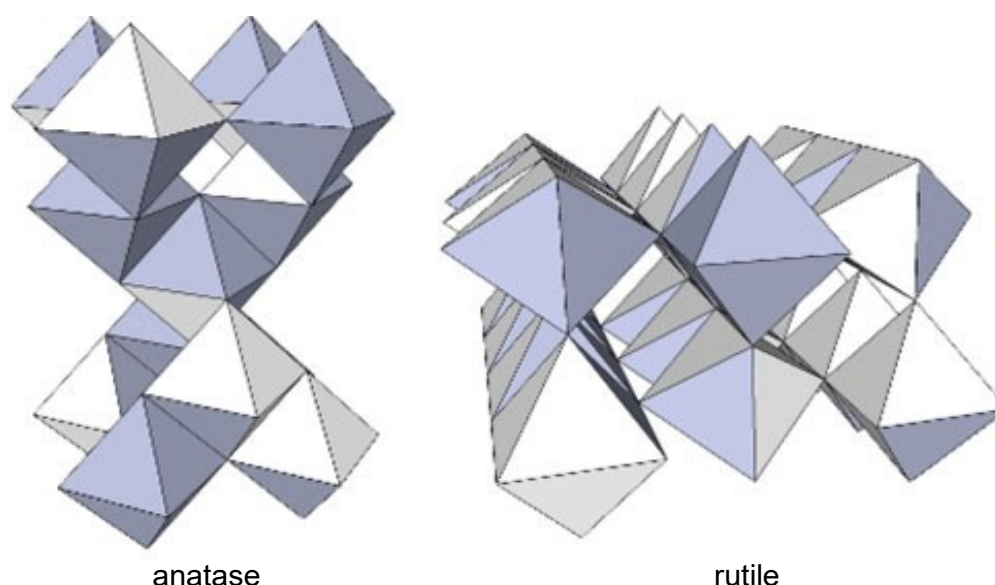


Figure 1-1 Three-dimensional representation of the arrangement of TiO_6 octahedra in anatase and rutile showing 4 edge sharing connectivity in anatase and 2 edge sharing connectivity in rutile [Hanaor 2011].

1.1.4. アナターズ-ルチル結晶相転移

アナターズからルチルへの結晶相転移は再編型転移で、原子の直接の配位数は変わらないが、原子の位置が変動しないと実現しない。この結晶相転移では原子の位置の変化が大きいため、原子間の結合の切断が必要となり活性化エネルギーが大きい。そして、不可逆な過程であるため一度ルチルに転移した酸化チタンはアナターズに戻ることはない [桐山 1978]。アナターズ-ルチル結晶相転移は主に熱により生じ、転移促進剤や抑制剤のような不純物が存在しない条件であれば結晶相転移温度は $1188 \pm 15 \text{ K}$ である。アナターズ-ルチル結晶相転移温度や相転移を促進あるいは抑制する因子に関する実験的、理論的な報告が多くなされており、圧力[Huang 2016]、原料や不純物[Hanaor 2011/Banfield 1993]、結晶面

[Zhao 2014], 粒子径[Junwei 2013/Sabyrov 2013]などの影響があげられる。熱光起電力発電のような高温条件でもちいられる酸化チタン (IV) においてはアナタース-ルチルの結晶相転移の抑制が求められるなど、高温条件で使用される場合にはルチルへの転移が問題となることもある[Pasquarelli 2015].

1.1.5. 形状の制御された酸化チタン粒子

天然におけるアナタース酸化チタン鉱物としてFigure 1-2に示すような8つの等価な $\{101\}$ 面から構成される八面体形状の粒子が見つかることがある。アナタース酸化チタンにおける $\{101\}$ 面は他の結晶面よりも安定であり、鉱物形成環境においてもっとも安定な形状の酸化チタン粒子が得られたものと考えられる。Selloniらは密度汎関数をもちいてアナタース酸化チタンの各結晶面の表面エネルギーを算出し、その値からアナタース酸化チタンにおける最安定構造をFigure 1-3のように推測している。ここで最安定構造とは体積当たりの表面積が最小となる形状で、ウルフ構造とも呼ばれ、下記に示す手法で計算される。計算により算出されたアナタース酸化チタンの最安定構造は八面体の頂点付近を切り落としたような形状であり、露出結晶面の割合の94%は $\{101\}$ 面、残りを $\{001\}$ 面が構成するものであった [Lazzeri 2001/Lazzeri 2002]。Figure 1-2に示したアナタース酸化チタン鉱物はウルフ構造と似た形状を示しており、鉱物形成の平衡過程において安定な形状を形成したものと考えられる。

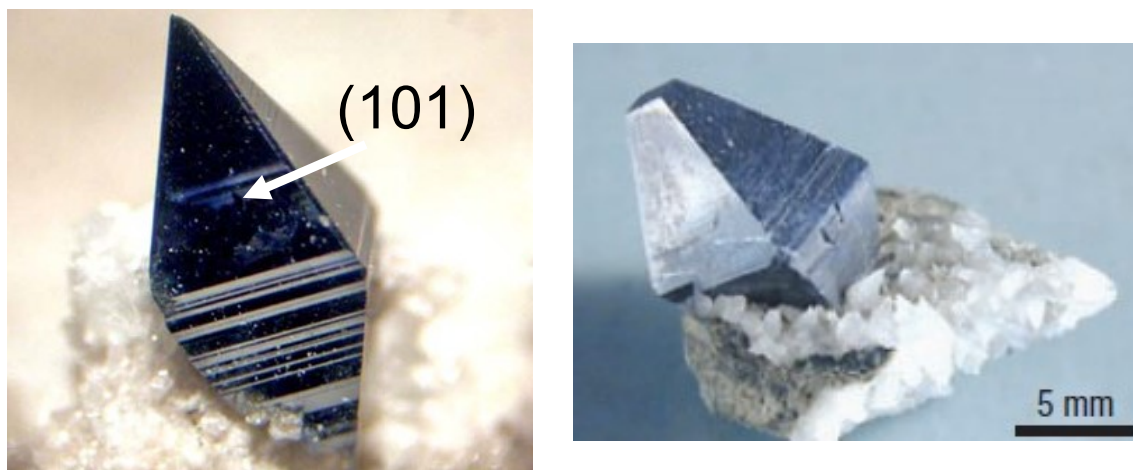


Figure 1-2 Picture of octahedral or decahedral shaped mineral anatase titania [Selloni 2008].

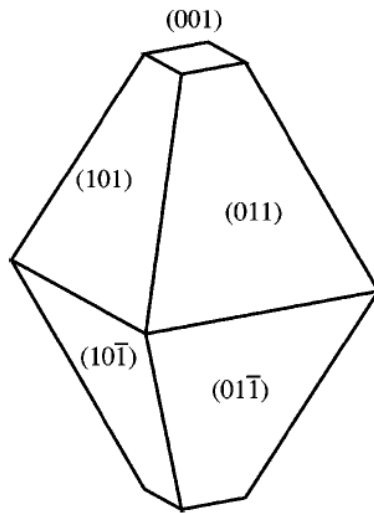


Figure 1-3 The equilibrium shape of a TiO_2 crystal in the anatase phase, according to the Wulff construction and the calculated surface energies [Lazzeri 2001/Lazzeri 2002].

結晶の安定な形状を推測する手法としてウルフの定理が知られている。結晶の平衡形は、結晶の体積を一定にしたままで結晶の全表面エネルギーを最小にする形である。等方的な性質を持つ液体の場合は表面エネルギーに異方性がないため、全表面エネルギーが最小となる形状は球形である。しかし、結晶の場合、表面エネルギーは結晶面に依存する。そのため、結晶は表面エネルギーの低い結晶面で囲まれた多面体となる。ウルフの定理では式 1-1 のように結晶の中心から方位 i の結晶表面までの法線 h_i とその面の表面エネルギー密度 γ_i の比が一定となる形状が最小の表面エネルギーを示す形状である。表面エネルギー密度が大きな結晶面までの距離は長く、表面エネルギー密度が低い結晶面までの距離は短い、ということを示す [黒田 1984]。

$$\gamma_1/h_1 = \gamma_2/h_2 \cdots \gamma_i/h_i = \text{一定}$$

式 1-1

上記で説明したようにアナタース酸化チタンにおける安定な形状は決まっているにも関わらず、市販酸化チタン中の一部にウルフ構造とは異なる扁平な十面体形状の粒子が含まれていることが知られていた [Ohno 2002/大谷 2013]。このような表面エネルギーが大きく、不安定な {001} 面を大きく露出した十面体形状のアナタース型酸化チタンの調製法は、2008年のYangらの報告があるまでわからずにいた。

Yangらは、フッ化チタンをチタン前駆体、フッ酸を構造規制剤として使用する水熱合成

による扁平な十面体形状アナタース型酸化チタン粒子 (DAP) の合成法を報告した [Yang 2008]. アナタース酸化チタンにおいて不安定な {001} 面を安定化するために、構造規制剤としてフッ酸を添加し、{001} 面が大きく露出したDAPの合成を可能にした. そして、フッ酸の添加量はそのままに、チタン源であるフッ化チタンの添加量を少なくする、すなわち、チタンに対するフッ酸の量を増やすことにより {001} 面の露出割合を大きくしたDAPを合成している (Figure 1-4). DAPの水熱合成法は恒温装置、オートクレーブ、テフロンポットの用意があれば研究室での再現が可能であったこともあり、Yangらの報告を皮切りに世界的にDAPの合成が取り組まれ、さまざまなチタン源、溶媒、構造規制剤を使用した水熱合成法あるいは気相合成法が報告されている. DAPはふたつの {001} 面と8つの {101} 面から構成されるアナタース粒子である. DAPはその特異的な形状から、光触媒活性や物性におよぼす露出結晶面の影響について議論され、市販アナタース型酸化チタンよりも高い光触媒活性を示すことから注目されている.

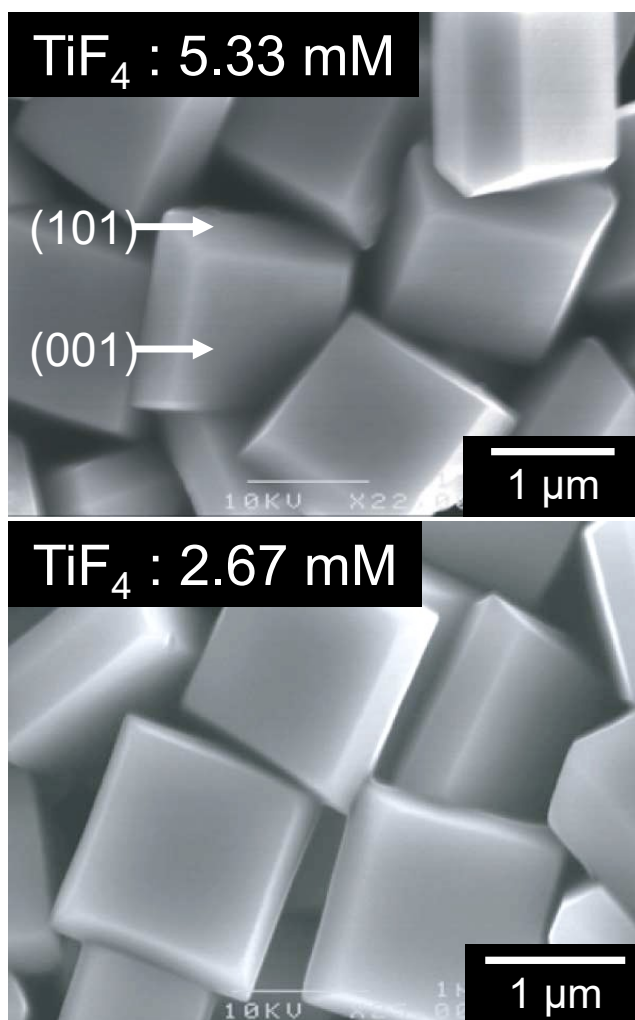


Figure 1-4 SEM images of decahedral anatase titania [Yang 2008].

1.2. 半導体光触媒

エネルギー，環境，健康に関する分野はこの100年で人類が直面する三つの重要な，そして挑戦的なテーマであり，特に光触媒は水分解による水素生成あるいは二酸化炭素還元によるエネルギー変換への応用が期待され，研究がおこなわれている [Liu 2013].

酸化チタン (IV) は先にも示したように，化学的な安定性，毒性の低さ，豊富さを持つことに加えて，伝導帯下端位置が水素の標準電極電位よりもカソード側に位置し，励起電子による還元力が強いことから代用的な半導体光触媒である．酸化チタン (IV) は他にも光電気化学電池，色素増感太陽電池[Chu 2015]，太陽電池，リチウムイオン電池[Jiang 2015]，センサー，電界放出電子，マイクロ波吸収材料などのような機能性分野でも広く応用され，注目されている．しかし，その反応効率，エネルギー利用効率は低く，エネルギー関連における実用化はほとんどされておらず，主な実用化例は環境浄化目的の光触媒に限られている．

1.2.1. 光触媒反応

光触媒反応の模式図をFigure 1-5に示す．価電子帯上端から伝導帯下端までのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ波長の光を光触媒が吸収することにより，電子が満たされている価電子帯から電子が空の伝導帯まで電子が励起され，価電子帯の電子が抜け落ちた場所には正の電荷をもつ正孔が生じる．励起電子-正孔はそれぞれ伝導帯下端，価電子帯上端に熱的に緩和し，光触媒表面まで移動し，それぞれ反応基質と還元，酸化反応することにより光触媒反応が進行する．これらの電荷は，基質と反応することなく再結合した場合には光触媒反応は進行しない．また，進行する光触媒反応は伝導帯下端および価電子帯上端の位置によって決まっており，還元される基質の酸化還元電位が伝導帯下端よりもアノードな場合，そして酸化される基質の酸化還元電位が価電子帯上端よりもカソード側になればその光触媒反応は進行しない [Ohtani 2014].

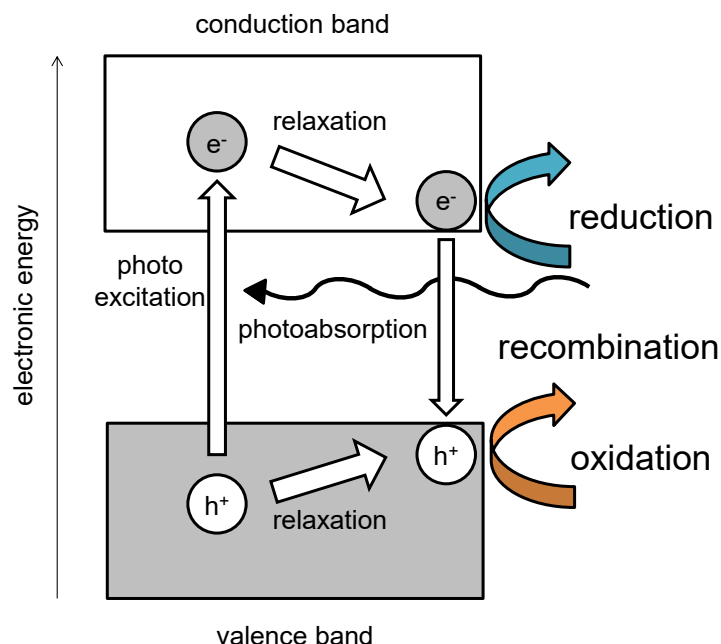


Figure 1-5 Schematic representation of photocatalytic reaction mechanism as semi-conductor photocatalyst.

1. 2. 2. 光触媒活性向上のための因子

光触媒反応効率を高めるためには、光触媒反応に利用できる光吸収の波長を広げる、あるいは生成した励起電子-正孔を効率的に光触媒反応に利用することが必要である。

1. 2. 2. 1. 光吸収波長領域の拡大

光触媒が吸収できる光の波長はバンドギャップにより決まっており、光触媒の組成により固有の値をもつ。バンドギャップよりも小さなエネルギーの波長の光を生じて光触媒反応には利用できないが、太陽光中に含まれる可視光を効率よく利用するためにも可視光応答型の光触媒の開発が盛んにおこなわれている。光触媒反応に利用できる波長を広げるための施策として、バンドギャップを狭める方法と可視光で局在表面プラズモン共鳴を引き起こす金属微粒子を光触媒表面に担持するような方法が報告されている。

前者のバンドギャップを狭めるために、伝導帯下端がアノード側、価電子帯上端がカソード側に位置するような半導体が利用される。金属酸化物において伝導帯下端位置は主に金属原子の3d軌道、価電子帯上端位置は主に酸素の2p軌道により構成されているため、伝導帯下端位置を制御する場合には BiVO_4 [Li 2013] や WO_3 [Wenderich 2014] など金属酸化物の種類を変え、価電子帯上端位置を制御する場合に酸化物ではなく CdS [Torimoto 2003] や LaTiO_2N [Zhang 2012] など硫化物や酸窒化物を利用する報告がされている。ただし、金属硫化物あるいは酸窒化物などは化学的安定性が低く、生成する正孔により容易に自己酸

化してしまい不安定な点が問題である。

後者では、金や銀など特定の金属微粒子に対し特定の波長の光を照射した際に、金属微粒子内において電子の集団振動が生じ、微粒子内で電子と正孔が分極する局在表面プラズモン共鳴を利用している[Kowalska 2010]。光触媒上に担持した金属微粒子で特定波長の光で局在表面プラズモン共鳴が生じ、生成した電子が光触媒に流れ込み光触媒上で還元反応が金属微粒子上で酸化反応が生じる。この手法では光触媒自身が本来光触媒反応に利用することができない波長領域の光を金属微粒子の表面プラズモン共鳴により補い、光触媒反応に利用できる波長を拡大している。

1. 2. 2. 2. 励起電子-正孔再結合の抑制

光吸収により生成した励起電子-正孔は反応に利用されるか、互いに引き付け合い再結合するかのどちらかであるため、電荷再結合の抑制が量子収率向上の鍵となる。再結合の対策としては励起電子-正孔を引き離す“電荷分離”が頻繁に議論され、このような電荷分離を促進させる取り組みがなされている。

例えば、光触媒上に還元助触媒である金属微粒子あるいは酸化助触媒である金属酸化物を担持した場合、光触媒中で生成した励起電子-正孔がそれぞれ金属微粒子あるいは金属酸化物に移動することにより励起電子-正孔が空間的に引き離されるため再結合が抑制されるため光触媒活性が向上すると報告される。

また、酸化チタン（IV）のような金属酸化物は結晶中の酸素が脱離しやすいために、酸素欠陥が生じ、n型半導体の性質を示すことが多い。その結果として、本来白色である酸化チタン（IV）を真空条件での焼成や電子供与体存在下あるいは無酸素雰囲気下で光照射すると灰色に変化する。これは結晶中の一部のチタン原子において本来の4価（ Ti^{4+} ）であるチタン原子が電子を受けとり、3価（ Ti^{3+} ）に還元されたためである。このような電子を捕捉するサイト、すなわち電子トラップは固体表面上に存在し、励起電子-正孔の再結合あるいは電荷分離に寄与すると考えられている[Nitta 2017]。

加えて、長期的な秩序構造を持たないアモルファス結晶も再結合中心となることが考えられており、試料を焼成したことによる結晶性と光触媒活性の議論もされている [Lv 2011]。

この“電荷分離”という言葉は不均一光触媒反応分野の研究者にとってもっとも効果的かつ便利な単語あるいはコンセプトのひとつである [Ohtani 2008/Ohtani 2014]。伝導帯内の励起電子および価電子帯内の正孔の空間的な分離を意味する電荷分離は物理的なプロセスであり、それらの電荷を消費するような基質が存在しない場合、分離した電荷は非常に短い時間で互いに容易に再結合することから、電荷分離の物理的な挙動を直接観測することは事実上不可能である。光触媒材料における電荷分離が信じられてきた原因のひとつとして、半導体電極の光電気化学反応において電解質と接触する半導体電極界面に形成される空乏層による電場があげられ、結果的に正孔と励起電子はそれぞれ界面とバルクに移動する (Figure 1-6) [Ohtani 2010]。空乏層の厚さは電極材料のドナー密度に依存しており、白色

である純粋な酸化チタンのような半導体はわずかなドナー密度しかもっておらず，空乏層を形成するためには粒子径以上の深さが必要となるため，酸化チタン粒子内にはおそらく空乏層は存在しないと考えられる．光触媒における電荷分離が信じられている別の理由は非常に単純で，例えば量子効率や光触媒活性の高い，低いは直接的な根拠なく電荷分離の高い，低いで説明されることができ，光触媒反応の結果を説明するうえで便利のためである．

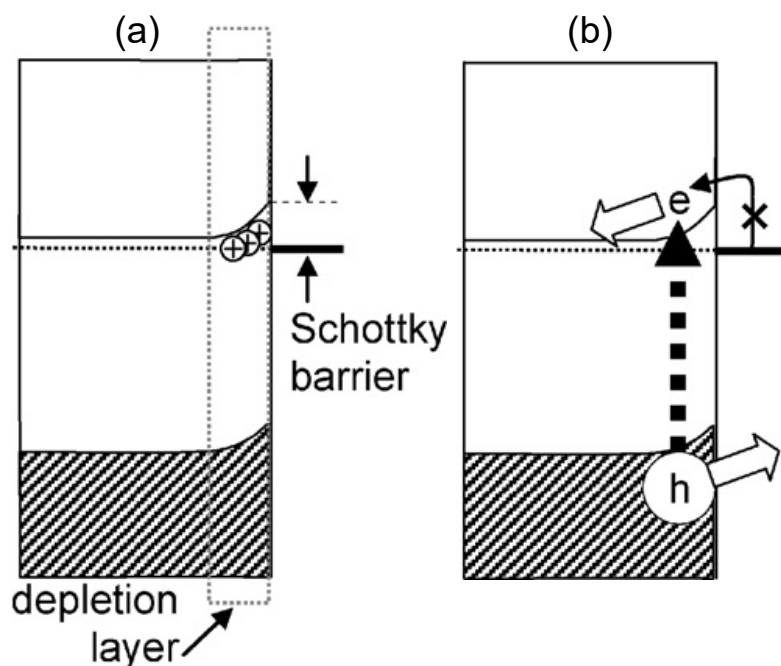


Figure 1-6 Schematic representation of (a) Schottky junction with a depletion layer where electrons in donor levels flow out to the solution to lower the Fermi level, (b) n-semiconductor-electrolyte interface under photoirradiation [Ohtani 2010].

1.3. 形状が制御された光触媒

光触媒活性向上に向け，光触媒に対する助触媒の担持や異種元素のドーピングのような後処理も報告されるが，光触媒粒子自体が持つ性能について議論するために露出結晶面が制御された光触媒も注目されている．Figure 1-7のように $\{101\}$ 面から構成される八面体形状アナタース型酸化チタン (OAP) (a) [Amano 2009]， $\{101\}$ ， $\{001\}$ 面から構成される十面体形状アナタース型酸化チタン (b) [Yang 2008]， $\{110\}$ ， $\{111\}$ から構成される十二面体形状ルチル型酸化チタン (c) [Zhang 2016]， $\{010\}$ ， $\{110\}$ から構成される十面体形状バナジン酸ビスマス (d) [Li 2013] など1種あるいは複数種の結晶面から構成される光触媒粒子において，その形状や露出結晶面がおよぼす光触媒活性への影響について注目されている．特にDAPは市販酸化チタン (IV) と比較して高い光触媒活性を示すとして注目されている．

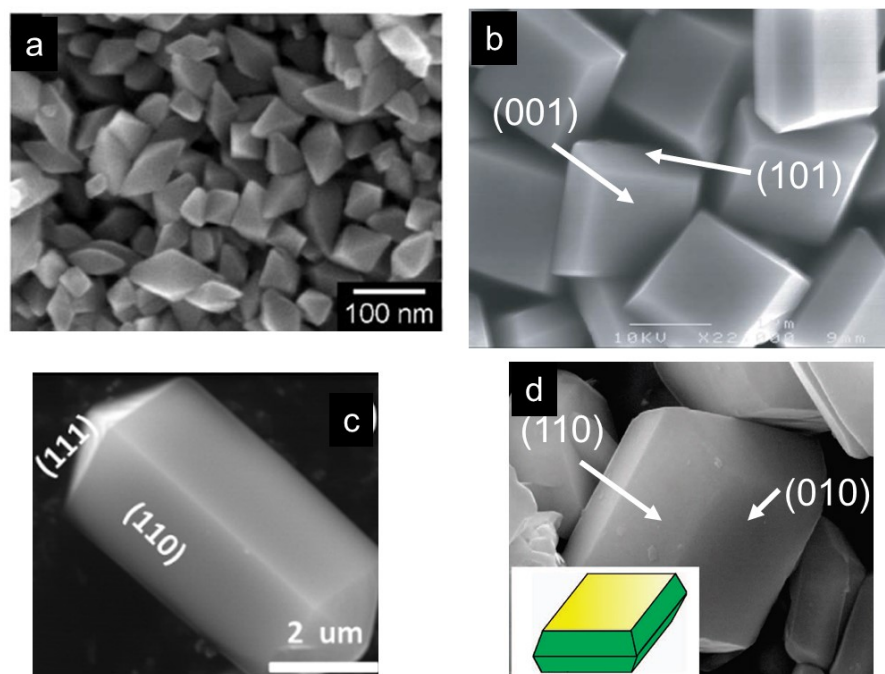


Figure 1-7 SEM images of shape controlled photocatalysts

- (a) octahedral anatase titania [Amano 2009], (b) decahedral anatase titania [Yang 2008]
 (c) dodecahedral rutile titania [Zhang 2016], (d) decahedral BiVO_4 [Li 2013].

1.3.1. 多面体形状光触媒における光触媒活性の向上とその理由

DAPのようないくつかの種類の結晶面から構成される多面体形状光触媒における光触媒活性の高さの原因は大きく分けて「結晶面選択的な電荷の移動による再結合の抑制」すなわち酸化還元反応の進行する結晶面が異なることと、「表面エネルギーの大きな結晶面が存在する」のふたつに分けられる。これまでに報告されているDAPの各種反応系における光触媒活性の高低と原因について報告する文献の一部をTable 1-1に示す。さまざまな有機物の分解反応において市販酸化チタンよりも高い光触媒活性を示すことが報告されている。DAPにおける電荷分離および高表面エネルギー結晶面の存在について説明する。

Table 1-1 Report on DAP as a high-level photocatalyst and reason for high activity.

preparation	size/nm	photocatalytic decomposition reaction	photocatalytic activity /comparison	reason for high activity	references
gas phase	150	methanol, Acetic acid	high/P25	separation of redox sites	Amano 2009 Amano 2010
hydrothermal	600	terephthalic acid, nitroblue tetrazolium	high/anatase titania exposing {010}/{001}	separation of redox sites	Ye 2013
hydrothermal	200	methanol	high/OAP	separation of redox sites	Liu 2013
solvothermal	20-40	reduction Nitrate	high/P25	separation of redox sites	Sun 2016
solvothermal	20	oxidaion NO	high/P25	separation of redox sites	Sofianou 2014
solvothermal	50	acetaldehyde	high/P25	separation of redox sites	Murakami 2012
solvothermal	23	toluene	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Zhu 2010
solvothermal	32, 94	toluene	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Zhu 2010
solvothermal	1090	terephthalic acid	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Yang 2009
hydrothermal	15	ethanol	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Yu 2010
hydrothermal	40	mrthyl orange	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Han 2009
hydrothermal	30	rhodamine B	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Zhu 2012
hydrothermal	50	aceton	high/P25	exposure of highly reactive {001}	Lv 2010
hydrothermal	130	coumarin, terephthalic acid	high (depending on a condition)/P25	exposed high energy {001} and surface fluorination	Wanga2010

1.3.1.1. 電荷分離の影響

DAPにおける電荷分離を考察する文献では、粒子内で生成した励起電子-正孔がそれぞれ {101} 面, {001} 面に選択的に移動することによりそれぞれの電荷が引き離され、再結合が抑制されるために高い光触媒活性を生じると報告されている。その根拠として2つのパターンがあり、ひとつは理論計算により算出した各結晶面の状態密度から伝導帯下端および価電子帯上端をFigure 1-8のように算出し、励起電子は低エネルギーで、正孔は高エネルギーで安定となるため、両結晶面がヘテロ接合を形成し励起電子は伝導帯下端が低い {101} 面へ、正孔は価電子帯上端の高い {001} 面へと移動するものと考察している [Yu 2014/Ye 2013/Meng 2016/Zheng 2011/Wang 2015]。もうひとつは光触媒反応を利用し、金属錯体から金属/金属酸化物の還元/酸化析出物がそれぞれ別々の結晶面で観察されることから、光吸収により生成した励起電子-正孔がそれぞれ別々の結晶面に移動すると考察するもので、Figure 1-9には塩化白金 (IV) 酸から白金を還元析出 [Liu 2013] および硝酸鉛 (II) から酸化鉛 (IV) を酸化析出 [Ohno 2002] したDAPの走査型電子顕微鏡観察像を示す。このように白金の還元析出が {101} 面、酸化鉛の酸化析出が {001} 面上で観察されることより励起電子、正孔がそれぞれ {101} 面と {001} 面に選択的に移動すると考察されている。

また、Tachikawaらは、 $4\mu\text{m}$ 四方、厚さ $1\mu\text{m}$ の大きなDAP表面に電子応答蛍光分子を修飾し、紫外光照射後に観察された蛍光の位置から励起電子の移動を報告している。Figure 1-10に示すように、破線の円の位置に紫外光照射をおこない、{001} 面、{101} 面で観測された蛍光の位置をそれぞれ青、赤ドットで示している。紫外光照射の範囲を $2\mu\text{m}$ 以下に絞ることによる結晶面選択的な紫外光照射の結果、DAP {001} 面の中央で照射した場合では結晶面にかかわらず蛍光が観測されたが、{101} 面への紫外光照射では照射した {101} 面にて局所的に蛍光が観測された。このことから光触媒反応により生成した励起電子は {101} 面へ移動しやすいと報告している [Tachikawa 2011]。

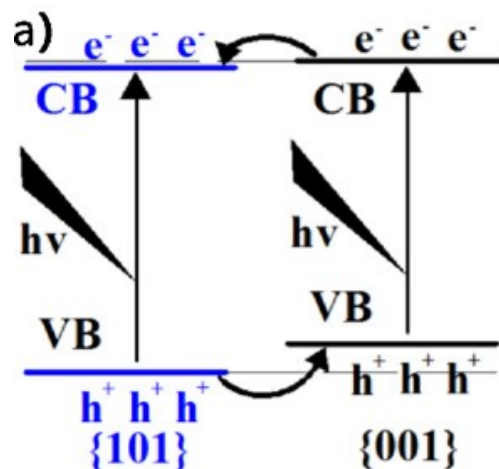


Figure 1-8 Schematic representation of conduction band and valence band of each facet of anatase titania [Ye 2013].

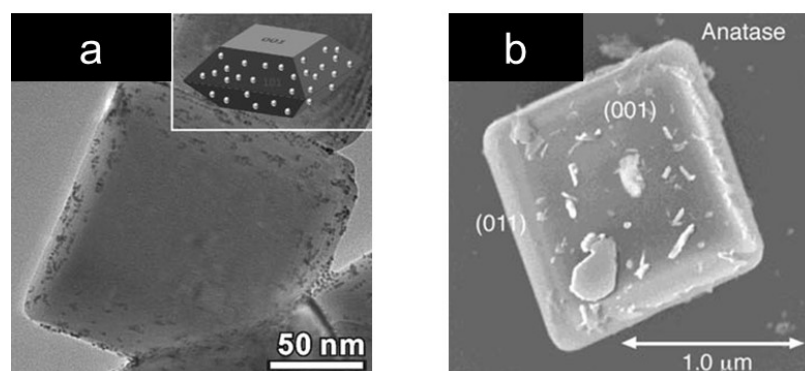


Figure 1-9 SEM images of (a) Pt [Liu 2013] and (b) PbO_2 [Ohno 2002] deposited DAP by photodeposition.

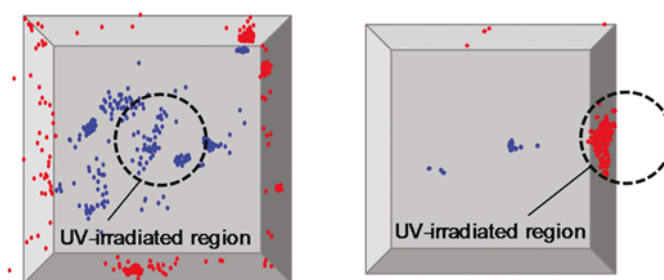


Figure 1-10 Location of fluorescence bursts on the {001} (blue) and {101} (red) facets. The black circle means irradiation area [Tachikawa 2011].

1.3.1.2. 高表面エネルギー結晶面の存在

DAPにおける高表面エネルギーの存在を主張する報告では、密度汎関数をもちいアナタース酸化チタンの各結晶面の表面エネルギーを算出し、その値から反応性を議論している。酸化チタン（IV）における表面の原子配列はFigure 1-11のように、バルクではチタン原子に6つの酸素原子が配位し、酸素原子に3つのチタン原子が配位する構造を取り、表面において結合手が空き、配位不飽和となるチタン、酸素原子が生じる。Selloniらは計算の結果、Table 1-2のように配位不飽和な5配位のチタン原子の密度が {101} 面よりも {001} 面のほうが高く、その結果、各結晶面の表面自由エネルギーは {101} 面は 0.44 J m^{-2} 、{001} 面は 0.90 J m^{-2} となり、{001} 面は表面エネルギーが高く、不安定であると報告している [Lazzeri 2001/Lazzeri 2002]。加えて、{101} 面より {001} 面の方がメタノール、水の吸着、解離吸着状態が安定であり、反応性が高いことが算出されている [Gong 2005/Selloni 2008]。

そのため、反応性の高い {001} 面が露出することにより光触媒活性が向上したと報告されている。

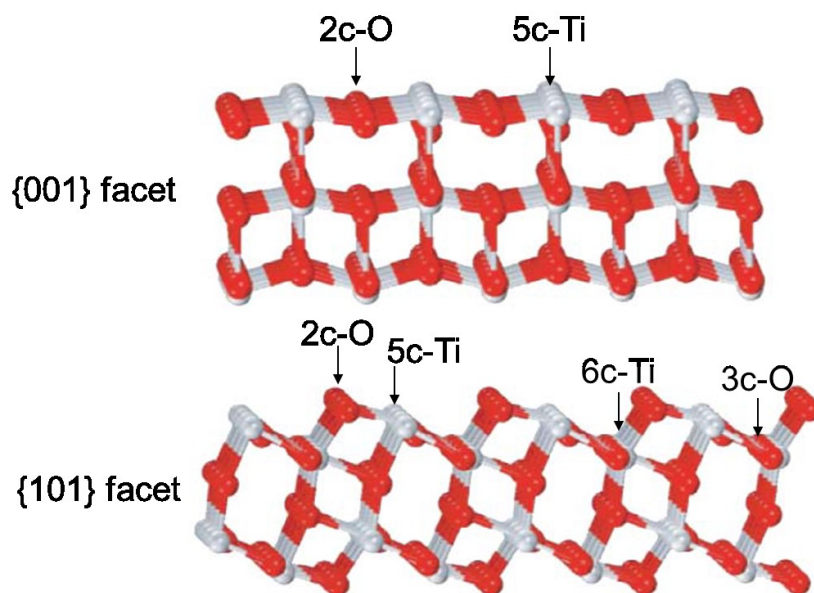


Figure 1-11 Surface images of each facet of titania [Yang 2008].

Table 1-2 Calculation results of surface energy and density of 5-coordination Ti of each facets [Lazzeri 2001/Lazzeri 2002].

facet	surface energy/ J m ⁻²	5c-Ti/10 ⁻² A ⁻²
{001}	0.90	7.0
{101}	0.44	5.1
{100}	0.53	5.4
{103}	0.83	7.1

1.3.2. 構造規制剤がおよぼす光触媒活性への影響

Table 1-1に示すように形状の制御された金属酸化物はほとんどの場合、水熱合成法あるいはソルボサーマル法により調製される。水熱合成法は金属酸化物の前駆体を含む水溶液を高温高压の鈹物合成条件を実験室レベルで再現できる合成法で、物質の溶解-析出を繰り返し、特に粒子の表面エネルギーが駆動力となり、小さな粒子が溶解し、大きな粒子が成長するオストワルド熟成により均一な組成および形状の粒子を得ることができる [日本化学会2005]。水熱合成法では溶媒が水であるのに対して、ソルボサーマル法はエタノールなどのアルコールを溶媒として高温高压条件で水熱処理する。このような合成法では溶解-析出の機構を繰り返し、平衡となり最終的に安定な形状の粒子が得られるものと考えられる。

アナターズ酸化チタンにおける安定な形状はFigure 1-3のような八面体に近い形状であ

るのに対し，YangらはFigure 1-7(b)に示すような不安定な {001} 面が大きく露出される扁平なDAPを水熱合成法により調製している．彼らは表面エネルギーが高く不安定な {001} 面を安定化するために，構造規制剤としてフッ素を添加している．このフッ素の構造規制剤としての役割は密度汎関数によりFigure 1-12のように計算されており，DAPの {001} 面は表面にフッ素が配位することにより表面エネルギーが低下し，安定化することにより {001} 面が大きく露出した十面体形状が安定になると報告されている．また，水熱合成時の構造規制剤の添加量を増やすことにより {001} 面の露出割合が変化することも知られている．しかし，フッ素を構造規制剤としてもちいる水熱合成法あるいはソルボサーマル法は，合成後に得られるDAP表面にフッ素が残存してしまう．

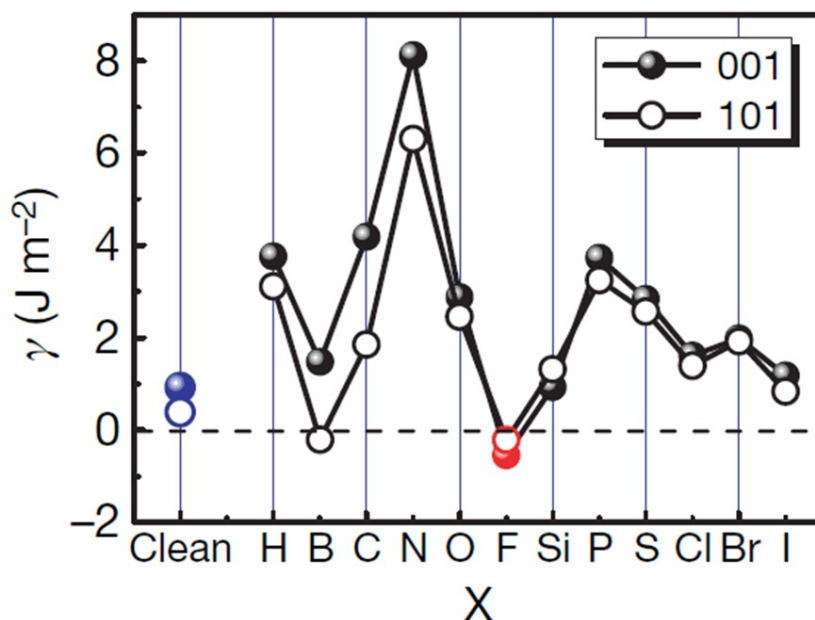


Figure 1-12 Slab models and calculated surface energies of anatase TiO_2 (001) and (101) surfaces. Calculated energies of the (001) and (101) surfaces surrounded by X atoms [Yang 2008].

フッ素を構造規制剤としてもちいてDAPを合成する報告の多くはTable 1-3に示すように，合成後のDAPからフッ素を取り除くために焼成処理あるいは水酸化ナトリウム水溶液中での洗浄をおこなっている．そして構造規制剤を取り除く処理をおこなったサンプルの有機物分解あるいは色素分解光触媒活性は，Table 1-3に示すように向上すると報告する文献がある一方，光触媒活性が低下すると報告する文献もある．そのため，洗浄操作がおよぼす光触媒活性への影響は不明瞭である．

Table 1-3 Reports on removing capping reagent of hydrothermal synthesized DAP.

capping agent	method	condition	evaluation method	clean surface	photocatalytic decomposition reaction	effect of removing capping agent on photocatalytic activity	reference
HF	calcination	600°C, 90min	XPS	×	-	-	Yang 2008
HF	wash	water and ethanol	XPS	×	-	-	Zhu 2012
HF	calcination	600°C, 120min	XPS	○	-	-	Ye 2013
HF	calcination	600°C, 120min	XPS	×	-	-	Liu 2010
HF	wash	water and NaOH	XPS	○	terephthalic acid	enhanced	Ren 2016
HF	calcination	600°C, 120min	XPS	○	methanol, terephthalic acid	enhanced	Pan 2011
HF	calcination	600°C, 90min	XPS	×	terephthalic acid	enhanced	Yang 2009
HF	wash	water and ethanol	XPS	×	acetone	reduced	Xiang 2010
HF	wash	water and NaOH	XPS	×	coumarin	reduced	Wanga 2010
HF	wash	water, ethanol and NaOH	-	-	methylene blue	reduced	Tian 2012
HF	wash	NaOH	-	-	ethanol	reduced	Yu 2010

加えて、X線光電子分光法（XPS）をもちいたDAP上のフッ素の残存状態が確認されている。Yangらの報告ではFigure 1-13に示すように、焼成温度の増加により検出されるフッ素由来のピークが小さくなる様子が確認できる。しかし、焼成温度として決定した600 °Cの焼成であってもわずかにピークが存在しているようにみえる。また、仮に構造規制剤が除去されていたとしても、Selloniは次のように指摘している。「本来不安定な結晶面を安定化するために導入した構造規制剤を取り除いた場合、表面原子の再構成により安定化するため、反応性が低下する。そして溶液条件であれば表面再構成の前に表面のフッ素は水などの分子と置き換わることができ、より活性が低下することが考えられる」[Selloni 2008]。このように構造規制剤を取り除く処理をおこなったうえで構造規制剤が残存するケースが多く、水熱合成により合成されたDAPの表面にはフッ素が残存していることが想定される。そして、構造規制剤の除去処理をしたとしても光触媒活性の増減は一致せず、不明瞭な点が多い。

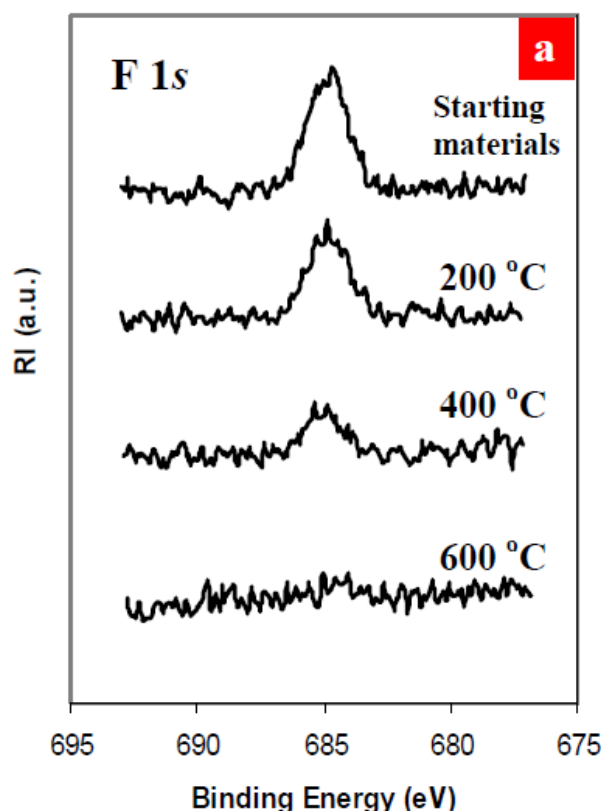


Figure 1-13 XPS spectra of initial anatase single crystals and anatase single crystals heated at 200 °C, 400 °C, and 600 °C for 90 min [Yang 2008].

1. 3. 3. 気相合成法により合成される形状の制御されたアナタース酸化チタン

形状の制御された金属酸化物はほとんどの場合、水熱合成法のように構造規制剤をもちいて合成される。報告例は少ないものの Table 1-1に示したように気相合成法によりDAP

を調製する報告がある。Amanoらは四塩化チタンをチタン前駆体としてもちい、四塩化チタン-酸素の混合ガスを1573 Kで急速に加熱することによりFigure 1-14に示すようなDAPを合成している。水熱合成法では粒子の溶解-析出の平衡状態において熱力学的な支配により粒子形状が決定するのに対し、気相合成法では四塩化チタンの供給が不十分であるため、速度論的な支配により {001} 面が露出したDAPが合成されると報告されている [Amano 2009/Amano 2010]。塩化チタンを前駆体として合成されるDAPは水洗浄により、表面に残存する不純物がほとんどない点が優れている。ただし、これらの合成法ではチタン前駆体として塩化チタンを使用しており、反応時に塩素がおよぼす粒子形状への影響についてこれまで議論されておらず、気相合成法により得られるDAPの形成機構は明らかになっていない。

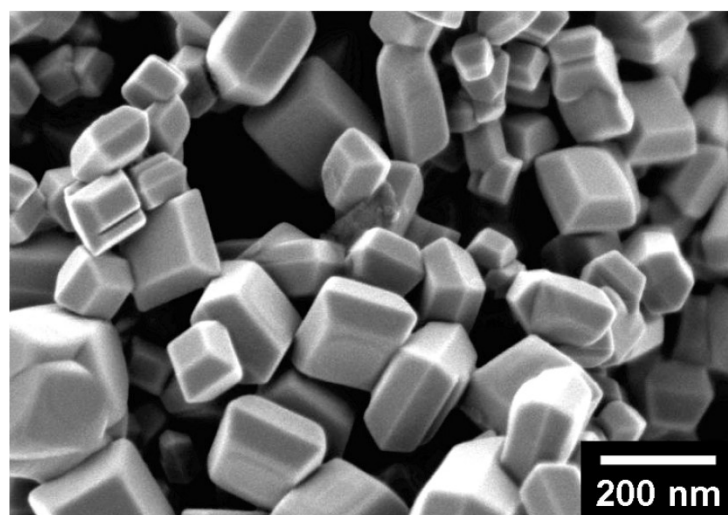


Figure 1-14 SEM image of TiO_2 particles prepared by gas-phase reaction of TiCl_4 with oxygen [Amano 2009].

1.4. 本研究の目的

上述したように粒子形状がおよぼす光触媒活性への影響は注目されている。多くの場合、形状が制御され、露出結晶面が露出した粒子を調製するために高温高压の平衡条件にて安定な粒子形状を露出させる水熱合成法がもちいられている。水熱合成法では安定な露出結晶面を制御するために構造規制剤としてフッ酸を添加している。しかし、フッ素が酸化チタン表面を安定化するために、その後の洗浄操作により取り切れていない場合が多い。そして、構造規制剤が光触媒活性におよぼす影響について向上および低下のいずれの報告もあることから、構造規制剤の与える影響も加味したうえで粒子形状のおよぼす光触媒活性への影響を議論することは難しい。

それに対し、気相合成法により調製したDAPは反応系内に構造規制剤が含まれていないと考えられており、表面に構造規制剤が残存していないことが想定されている。しかし、

気相合成法により得られるDAPの形成機構は解明されていない。そこで、本研究では表面に構造規制剤が残存しないとされる気相合成法に着目し、系内に副生する塩素の存在も考慮してDAPの形成機構について議論した。そして、気相合成法により得られる酸化チタン粒子の形状がおよぼす特性、光触媒活性への影響について議論することを目的とした。第2章では、まず気相合成法により得られるDAPの形成機構を議論し、酸化チタン粒子の形状がおよぼす光触媒活性への影響を議論する。

1. 5. 参考文献

- [Amano 2009] F. Amano, T. Yasumoto, O.-O. Prieto-Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, B. Ohtani, Photocatalytic activity of octahedral single-crystalline mesoparticles of anatase titanium(iv) oxide. *Chemical Communications*, 2311-2313 (2009).
- [Amano 2010] F. Amano, T. Yasumoto, O. O. P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani, Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes. *Topics in Catalysis* **53**, 455-461 (2010).
- [Banfield 1993] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, M. A. Anderson, TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chemical Geology* **110**, 211-231 (1993).
- [Chu 2015] L. Chu, Z. Qin, J. Yang, X. a. Li, Anatase TiO₂ Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports* **5**, 12143 (2015).
- [Gong 2005] X.-Q. Gong, A. Selloni, Reactivity of Anatase TiO₂ Nanoparticles: The Role of the Minority (001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 19560-19562 (2005).
- [Han 2009] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 3152-3153 (2009).
- [Hanaor 2011] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **46**, 855-874 (2011).
- [Huang 2016] Y. Huang, F. Chen, X. Li, Y. Yuan, H. Dong, S. Samanta, Z. Yu, S. Rahman, J. Zhang, K. Yang, S. Yan, L. Wang, Pressure-induced phase transitions of exposed curved

- surface nano-TiO₂ with high photocatalytic activity. *Journal of Applied Physics* **119**, 215903 (2016).
- [Jiang 2015] Y. Jiang, Y. Xia, M. Zhang, W. Sun, Y. Liu, X.-Z. Zhao, Facile synthetic route towards shape-controlled anatase titania with tailored facets for lithium-ion batteries. *Materials Letters* **161**, 491-494 (2015).
- [Junwei 2013] H. Junwei Wang and Ashish Kumar Mishra and Qing Zhao and Liping, Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO₂. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 255303 (2013).
- [Kowalska 2010] E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 2344-2355 (2010).
- [Lazzeri 2001] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B* **63**, 155409 (2001).
- [Lazzeri 2002] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Erratum: Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Physical Review B* **65**, 119901 (2002).
- [Li 2013] R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han, C. Li, Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nature Communications* **4**, 1432 (2013).
- [Liu 2010] G. Liu, C. Sun, H. G. Yang, S. C. Smith, L. Wang, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communications* **46**, 755-757 (2010).
- [Liu 2012] C. Liu, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, X. Wang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, Enhancing the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ by Improving the Specific Facet-Induced Spontaneous Separation of Photogenerated Electrons and Holes. *Chemistry – An Asian Journal* **8**, 282-289 (2012).
- [Nitta 2017] A. Nitta, M. Takase, M. Takashima, B. Ohtani, Analysis of Energy-resolved Density of Electron Traps for Characterization and Identification of Metal-oxide Particles. *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **54**, 560-568 (2017).

- [Lv 2011] K. Lv, Q. Xiang, J. Yu, Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets. *Applied Catalysis B: Environmental* **104**, 275-281 (2011).
- [Meng 2016] A. Meng, J. Zhang, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets. *Applied Catalysis B: Environmental* **198**, 286-294 (2016).
- [Ohno 2002] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New Journal of Chemistry* **26**, 1167-1170 (2002).
- [Ohtani 2008] B. Ohtani, Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters* **37**, 216-229 (2008).
- [Ohtani 2010] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **11**, 157-178 (2010).
- [Ohno 2012] N. Murakami, S. Kawakami, T. Tsubota, T. Ohno, Dependence of photocatalytic activity on particle size of a shape-controlled anatase titanium(IV) oxide nanocrystal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **358**, 106-111 (2012).
- [Ohtani 2013] B. Ohtani, Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review. *Catalysts* **3**, 942-953 (2013).
- [Ohtani 2014] B. Ohtani, Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 1788-1797 (2014).
- [Pan 2011] J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 2133-2137 (2011).
- [Ren 2016] L. Ren, Y. Li, J. Hou, J. Bai, M. Mao, M. Zeng, X. Zhao, N. Li, The pivotal effect of the interaction between reactant and anatase TiO₂ nanosheets with exposed {0 0 1} facets on photocatalysis for the photocatalytic purification of VOC. *Applied Catalysis B: Environmental* **181**, 625-634 (2016).

- [Sabyrov 2013] K. Sabyrov, N. D. Burrows, R. L. Penn, Size-Dependent Anatase to Rutile Phase Transformation and Particle Growth. *Chemistry of Materials* **25**, 1408-1415 (2013).
- [Selloni 2008] A. Selloni, Anatase shows its reactive side. *Nature Materials* **7**, 613 (2008).
- [Sun 2016] D. Sun, W. Yang, L. Zhou, W. Sun, Q. Li, J. K. Shang, The selective deposition of silver nanoparticles onto {101} facets of TiO₂ nanocrystals with co-exposed {001}/{101} facets, and their enhanced photocatalytic reduction of aqueous nitrate under simulated solar illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* **182**, 85-93 (2016).
- [Tachikawa 2011] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO₂ Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 7197-7204 (2011).
- [Tian 2012] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 7515-7519 (2012).
- [Torimoto 2003] T. Torimoto, J. P. Reyes, S.-y. Murakami, B. Pal, B. Ohtani, Layer-by-layer accumulation of cadmium sulfide core—silica shell nanoparticles and size-selective photoetching to make adjustable void space between core and shell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **160**, 69-76 (2003).
- [Wang 2010] Z. Wang, K. Lv, G. Wang, K. Deng, D. Tang, Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania. *Applied Catalysis B: Environmental* **100**, 378-385 (2010).
- [Wang 2015] W. Wang, Y. Zhou, Y. Wen, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Effect of destructive {001}—{101} heterojunction on separating photo-generated electrons and holes of anatase TiO₂. *Materials Letters* **158**, 29-31 (2015).
- [Wenderich 2014] K. Wenderich, A. Klaassen, I. Siretanu, F. Mugele, G. Mul, Sorption-Determined Deposition of Platinum on Well-Defined Platelike WO₃. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 12476-12479 (2014).
- [Xiang 2010] Q. Xiang, K. Lv, J. Yu, Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Applied Catalysis B: Environmental* **96**, 557-564 (2010).

- [Yang 2008] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **453**, 638 (2008).
- [Yang 2009] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 4078-4083 (2009).
- [Ye 2013] L. Q. Ye, J. Y. Liu, L. H. Tian, T. Y. Peng, L. Zan, The replacement of {101} by {010} facets inhibits the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* **134**, 60-65 (2013).
- [Yu 2014] J. Yu, J. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec, Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity of Anatase TiO₂ by Coexposed {001} and {101} Facets. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 8839-8842 (2014).
- [Yu 2010] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 13118-13125 (2010).
- [Zhang 2012] F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline LaTiO₂N for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 8348-8351 (2012).
- [Zhang 2016] Q. Zhang, R. Li, Z. Li, A. Li, S. Wang, Z. Liang, S. Liao, C. Li, The dependence of photocatalytic activity on the selective and nonselective deposition of noble metal cocatalysts on the facets of rutile TiO₂. *Journal of Catalysis* **337**, 36-44 (2016).
- [Zheng 2011] Z. Zheng, B. Huang, J. Lu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Hierarchical TiO₂ Microspheres: Synergetic Effect of {001} and {101} Facets for Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemistry – A European Journal* **17**, 15032-15038 (2011).
- [Zhao 2014] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Liu, H. Ji, W. Ma, C. Chen, H. Zhu, J. Zhao, Control of Exposed Facet and Morphology of Anatase Crystals through TiO_xF_y Precursor Synthesis and Impact of the Facet on Crystal Phase Transition. *Chemistry of Materials* **26**, 1014-1018 (2014).

- [Zhu 2010] J. Zhu, S. Wang, Z. Bian, S. Xie, C. Cai, J. Wang, H. Yang, H. Li, Solvothermally controllable synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with dominant {001} facets and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* **12**, 2219-2224 (2010).
- [Zhu 2012] S. Zhu, S. Liang, Q. Gu, L. Xie, J. Wang, Z. Ding, P. Liu, Effect of Au supported TiO₂ with dominant exposed {001} facets on the visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **119-120**, 146-155 (2012).
- [大谷 2013] 大谷文章, 杉下紀之, 黒田靖, 触媒, **56**, 48 (2013)
- [桐山 1978] 桐山良一 固体構造化学 共立全書 (1978)
- [清野 2017] 清野学 第2版 酸化チタン-物性と応用技術- 技報堂出版 (2017)
- [黒田 1984] 黒田登志雄 結晶は生きている-その成長と形の変化のしくみ- サイエンス社 (1984)
- [日本化学会 2005] 標準化学用語辞典 第2版 株式会社丸善 (2005)

2. 形状の制御されたアナタース型酸化チタン粒子の調製, 評価, 光触媒活性

2.1. 緒言

2.1.1. 酸化チタン (IV) の調製

酸化チタンは化学的安定性, 隠蔽力の高さや毒性の低さから顔料, 塗料, 合成樹脂, 製紙, 化粧品などの幅広い用途のために盛んに工業的に生産されている。現在, 酸化チタンの工業的な生産として主にもちいられている製造法は硫酸法と塩素法である。

硫酸法による酸化チタンの合成反応を式 2-1, 式 2-2, 式 2-3に示す。原料であるイルメナイト鉱 (主成分: FeTiO_3) と硫酸を反応させ, 硫酸チタニル (TiOSO_4) を得た後, 含水酸化チタン ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) へと加水分解し, 洗浄, 焼成をおこない酸化チタンを合成している。



目的の結晶相や酸化チタンの用途によって白色度, 隠蔽力, 粒径制御, ルチル転移の促進および抑制, 耐候性, 分散性を制御するために焼成前にK, Naなどの金属塩, あるいはアンモニアやりん酸塩を添加材として加える処理がなされている。

塩素法による合成反応を式 2-4に示す。主成分がルチル型 TiO_2 であるルチル鉱, あるいはイルメナイト鉱を処理した合成ルチルが原料として多用されている。この原料を塩素と還元条件にて反応させ四塩化チタンを得たのち冷却し, 四塩化チタン中に含まれるC, Si, Snなどの不純物を取り除き四塩化チタンを精留する。その後, 酸化工程として四塩化チタンを加熱蒸発し, 結晶安定剤であるAlやZnなどの塩化物を添加し, 1000°C に予熱し, 加熱酸素とともに酸化炉内に噴出することにより四塩化チタンと酸素から酸化チタンと塩素を得る。



この反応は発熱反応であり, 炉内の温度は 1500°C に達し, 酸化チタンはルチルに転移しきるため塩素法にて得られる酸化チタンはルチルだけである。

硫酸法では埋蔵量が多く安価なイルメナイト鉱を原料とする点, アナタースを調製することができる点が優れている。いっぽう, 塩素法では副生する塩素の90%を再利用することができる点, 連続的な工程で必要とするエネルギーが少ない点が優れている。工場の立地や製品・福産品の需要などにより合成法が選定されている。両者の生産法は原料の違いもさることながら, 酸化チタン合成系内の水の存在の有無が異なっている。酸化チタンの表

面に露出するチタン原子は結合手が余ることから、水分子を表面に取り込み表面水酸基を形成する。酸化チタン粒子成長段階における水の存在により、表面水酸基が形成され、得られる酸化チタンサンプルの性質に影響をおよぼすことが考えられる。

光触媒用途の酸化チタンの工業的生産法としては、高い光触媒活性を示すことで知られているP25 (Evonik Degussa) が塩化チタンを酸水素炎と反応させる火炎法により合成されている。工業的には上述した硫酸法あるいは塩素法による合成が一般的であるが、研究室スケールではチタン化合物を加水分解して得られる水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_2$) あるいは含水酸化チタン ($\text{TiO}(\text{OH})$) を加熱焼成する手法、あるいは水熱処理する手法が主流である。特に形状を制御した粒子の合成法としては、水熱合成法が頻繁にもちいられる。[清野 2017]

2.1.2. 形状を制御した粒子の調製

2.1.2.1. 水熱合成法

水熱合成法はテフロンのような熱的、化学的に安定な材質の容器に前駆体液を加え密閉、加熱することにより高温高压の造岩鉱物の合成条件を実験室で達成する物質合成法である。物質の溶解-析出過程を利用して、組成や形状の均一な微粒子を合成することができる [日本化学会 2005]。

形状が制御された酸化チタン (IV) の水熱合成の報告例をTable 2-1に示す。フッ化チタンやチタン酸カリウム、チタンアルコキシドを前駆体、水あるいはアルコールを溶媒とする水熱合成により八面体、十面体のような形状が制御された酸化チタンが合成されている。溶媒の違いや構造規制剤の添加により得られる粒子の形状、露出結晶面が変化し、十面体形状の粒子を合成する際には構造規制剤としてフッ酸が使用されることが多い。Yeらの報告では構造規制剤として塩酸がもちいられており、塩素が構造規制剤として働いているように見えるが、チタン源であるヘキサフルオロチタン酸アンモニウム内にフッ素が存在していることから、この条件でも同様に {001} 面に対し強く配位するフッ素が構造規制剤として働いていることが考えられる。

水熱合成法によるDAPの合成は非常に簡便かつ再現性、分散性の高いサンプルが得られる点で優れているものの、1.3.2で説明したように水熱合成時に使用した構造規制剤は生成物表面に残存しており、洗浄操作をおこなっても取り切れない点、そして洗浄操作による光触媒活性への影響が不明瞭である点が問題である。

Table 2-1 Reports on preparation of shape controlled tiania particles.

method	Ti source	solvent	capping agent	shape	reference
gas phase	titanium(IV) chloride	-	-	decahedral	Amano 2010
hydrothermal	potasium titanate	water	-	octahedral	Amano 2009b
hydrothermal	titanium(IV) fluoride	water	HF	decahedral	Yang 2008
hydrothermal	titanium(IV) butoxide	water	HF	decahedral	Yu 2010
hydrothermal	titanium(IV) butoxide/diammonium hexafluorotitanate(IV)	water	HCl	decahedral	Ye 2013
hydrothermal	titanium(IV) tetraisopropoxide/titanium(IV) butoxide	water	HF	decahedral	Sun 2010
hydrothermal	titanium(IV) butoxide	water	HF	decahedral	Yang 2009
hydrothermal	titanium(IV) sulfat	water	HF	decahedral	Tachikawa 2011
hydrothermal	titanium(IV) oxysulfate	water	HF	decahedral	Pan 2011
hydrothermal	potasium titanate	water	hexamethylenetetramine	decahedral	Liu 2013
solvothetmal	titanium(IV) fluoride	tert-butanol	-	decahedral	Zhu 2010
solvothetmal	titanium(IV) fluoride	2-propanol	HF	decahedral	Wanga 2010
solvothetmal	titanium(IV) tetraisopropoxide	ethanol	HF	decahedral	Sofianou 2014
solvothetmal	peroxo titanate/titanium(IV) etoxide	polyvinyl alcohol	HF	decahedral	Murakami 2012
solvothetmal	potassium titanate	ethanol	hexamethylenetetramine	16 facet	Han 2012

2.1.2.2. 気相合成法

報告例は少ないものの、気相反応による形状が制御された粒子合成もおこなわれており、酸化チタンを例にとればAmano, OhtaniらがDAPの気相合成について報告している [Amano 2009/Amano 2010/大谷 2013/Sugishita 2011]。この酸化チタン気相合成装置は Figure 2-1に示すようにさまざまな改良を経て現在の形となっている。

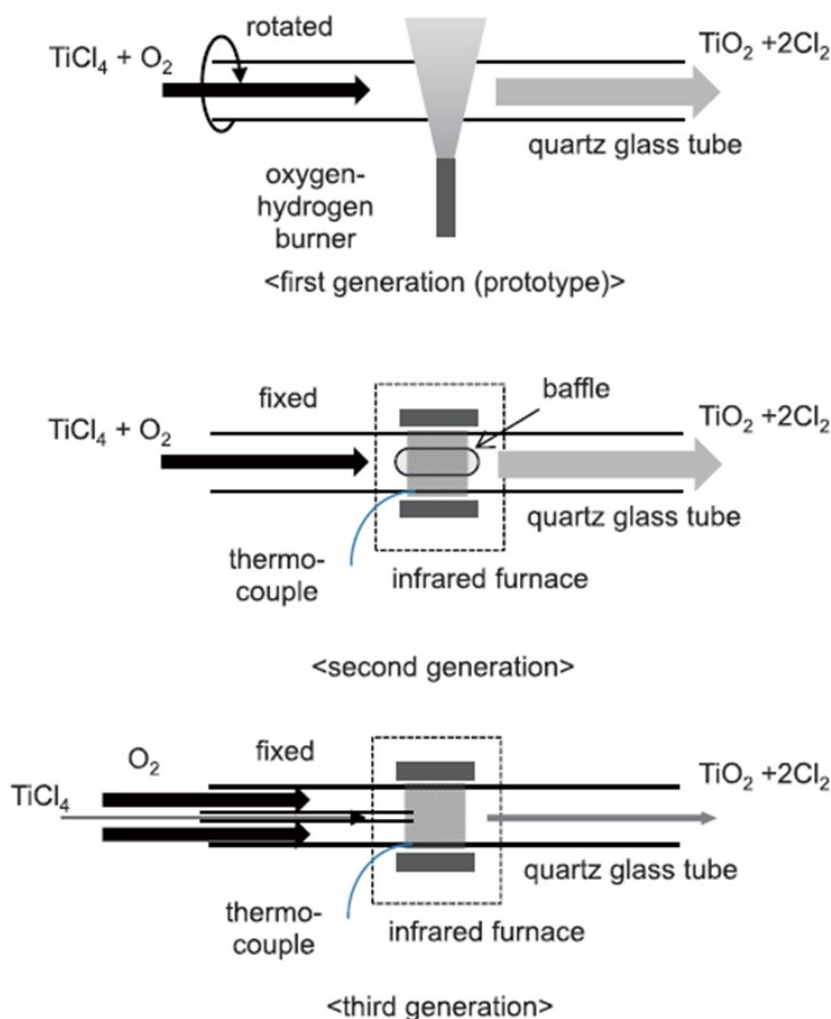


Figure 2-1 Schematic representations of the first, second and third-generation of decahedral-shaped anatase titania particles by gas-phase reaction [大谷 2013].

第一世代は株式会社フジクラで開発されたもので、反応合成管にチタン化合物の上記と酸素を導入し、反応管の外部から酸水素バーナーで加熱し、チタン化合物を熱酸化させ、DAPを合成する [黒田 2008]。酸水素バーナーは電気ヒーターと比べ局所的な加熱ができるため使用されている。研究室でこの系を再現して加熱を制御するために酸水素バーナー

の代わりに赤外線電気炉をもちいた。このような系ではDAPを合成できるものの、系内での加熱の不均一性により微粒子の形状や大きさが不均一であった。これは四塩化チタンと酸素の混合ガスが流れる反応合成管を外部から加熱することにより、反応管の内壁付近と中心付近で温度分布が異なるために生じたと考えられる。

そこで系内の温度分布が不均一になることを避けるために、Figure 2-1中段のように反応管の中心部に石英ガラス製のバッフルを設置することにより、反応管中心部にガスが流れるのを抑制した。その結果、粒子の均一性は向上したものの、反応管の内壁に多量の微結晶が固着する問題が生じた。

このような問題を解決するために第三世代では北海道大学と昭和タイタニウム（現、昭和電工セラミックス）の共同研究により、Figure 2-1下段のように反応ガスである四塩化チタンと酸素ガスを異なる系統で流し、反応部位の直前で合流させるコアキシャルフロー法を導入した。この方法では酸素ガスが反応管内壁付近を、四塩化チタンガスが反応管中心付近を流れるため、加熱部位で反応管内壁付近を流れる酸素ガスが加熱され管中心部を流れる四塩化チタンに向かって膨張することにより、反応管中心部で合成反応が生じる。合成反応の進行が反応管中心付近に限られるため、反応管中心付近の限られた温度領域で合成され、温度分布の影響を受けないといえる。また、反応管中心で反応が進行するため、反応管内壁への結晶の固着量は少なくなる。

数時間から数十時間の間高圧高温条件に晒す水熱合成法とは異なり、気相合成法では前駆体が薄く、速度論的な支配により十面体形状を形成し、水熱合成法とは異なる形成機構であることが考えられている。しかし、四塩化チタンを前駆体としてもちいるコアキシャルフロー法では塩素が副生することから、この塩素が水熱合成法における構造規制剤としてもちいられるフッ素のように働き、DAPが形成される可能性も考えられる。そしてYangらは、水熱合成時に塩素が構造規制剤として働いてもDAPが形成される可能性を密度汎関数の結果から報告している。

また、コアキシャルフロー法による酸化チタンの気相合成では系内でのガスの流通条件を制御する目的として「塩化チタンと酸素ガスの合流位置から熱源までの距離」や副生する塩素ガスの影響を加味した「チタン前駆体」などの合成条件がおよぼす粒子形状への影響について検討されていない点がおおい。

本研究では、構造規制剤が含まれないと考えられている急加熱急冷却コアキシャルフロー法により合成されるDAPのに着目し、系内に存在する塩素の影響を加味した形成機構の検討、および気相合成装置の「塩化チタンと酸素ガスの合流位置から熱源までの距離やチタン源」を変えられるよう改良し、合成条件がおよぼす粒子形状への影響を検討し、合成された酸化チタン（IV）をもちいて粒子形状がおよぼす光触媒活性への影響を議論した。

2.2. 実験

2.2.1. 急加熱急冷却コアキシャルフロー法をもちいた酸化チタン粒子の合成

本研究では四塩化チタンと酸素を反応ガスとしてもちいる急加熱急冷却コアキシャルフロー法をもちいてDAPを合成した。Figure 2-2に合成装置の概略を示す。装置は予備加熱部、反応部、冷却部の3つのパートに分けることができ、図の左、予備加熱部から説明する。本研究でもちいる四塩化チタンは水分との反応性が高く、空気中の水分とも容易に反応し塩化水素と酸化チタン（IV）を生じてしまうことより、乾燥した酸素ガス（北海道エアウォーター、純度：99.5%以上，Shimadzu GLC Click-on Combi による炭化水素および水分除去）およびアルゴンガス（北海道エアウォーター、純度：99.99%以上，Shimadzu GLC Click-on Triple による炭化水素、水分および酸素除去）を使用し、反応系内への空気および水分の混入を徹底的に抑制した。常温で液体の四塩化チタン（和光純薬，99%以上）を10 mLのシリンジに量り取り、シリンジフィーダー（室町機械，KDS100）をもちい一定速度でサンプルをガラス器具に導入した。四塩化チタンの気化および移動のために453 Kに熱したアルゴンガスを通気させ、四塩化チタン-アルゴン混合ガスを装置内部の細管に流した。このとき予備加熱部の外側にリボンヒーター（三商，1000 mm×20 mm，200 W）を巻きつけ、温度コントローラー（AS-ONE，TS-K3）で制御して473 Kに維持し、系内を加熱した。反応ガスである酸素ガスが反応部位の直前で四塩化チタンと合流するように四塩化チタン導入管の先端の位置を制御した。この反応部位では中心部に塩化チタン導入管から流れる四塩化チタン-アルゴン混合ガスが、管内外側に酸素ガスが流れるコアキシャルフローを形成している。反応管の外側に巻いた白金箔（ニラコ，厚さ0.1 mm，99.98%）を温度コントローラー（ULVAC，TPC-1000）で制御した赤外線電気炉（アドバンス理工，VHT-E44，最大出力2 kW）にて外部より加熱することにより，反応管の白金箔を巻いた領域だけを選択的に加熱し，急加熱-急冷却を可能にした。反応管内の外側（白金箔に近い領域）を流れる酸素ガスは白金箔を巻いた加熱部位を通過する際に急激に温められ，管内中心方向へと膨張し，中心部を流れる四塩化チタンガスと反応し酸化チタンが合成され，加熱部位を通過後急激に室温まで冷却される。ガラス繊維フィルターの先に取り付けたダイヤフラム型ポンプ（KNF，N 810.3 FT.18）で微減圧することにより合成された酸化チタン粒子および生成ガスは装置右側に流れ，酸化チタン粒子はガラス繊維フィルター（Whatman high-purity glass microfiber extraction thimble 25mm×90mm）に回収される。排気中に含まれる塩素を回収するため減圧ポンプからの排気を水酸化ナトリウム水溶液（2 mol L⁻¹）に通気した。

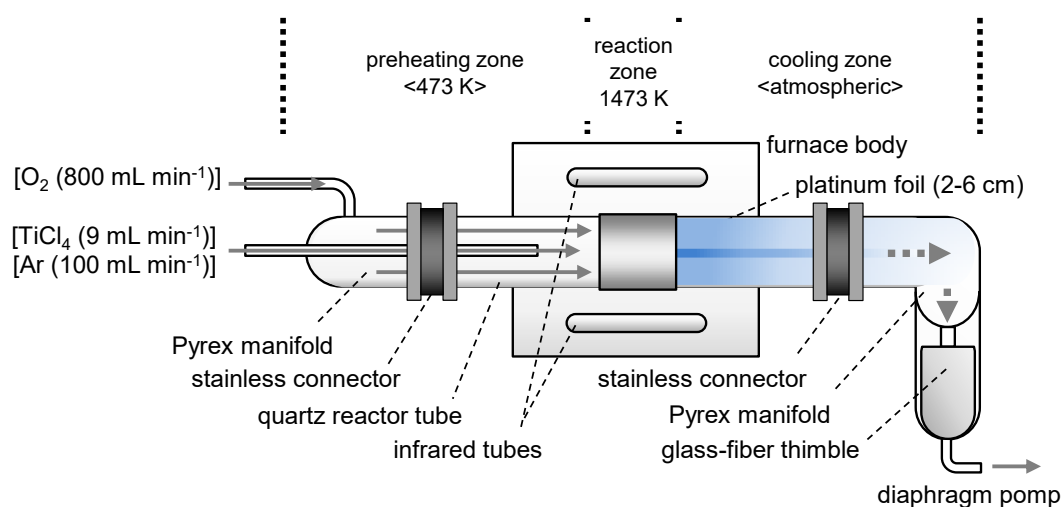


Figure 2-2 Schematic representation of the DAP preparation process by coaxial-flow gas-phase reaction of titanium chloride and oxygen. [Kobayashi 2018].

実験方法

気相合成装置を組み立てた後、アルゴン、酸素ガスを系内に流通させ、赤外線電気炉の冷却（EYELA, CA-2600 2台、圧縮空気 200 L min^{-1} ）を稼働させたのち、白金箔を設定温度まで30分の時間をかけて昇温した。その後、設定した流量で四塩化チタンを導入して合成を開始した。既定の導入量に到達後、四塩化チタンの導入をやめ、室温まで30分かけて降温した後、装置を立下げサンプルを回収した。合成後、酸化チタンサンプルを3つの堆積場所、ガラス繊維フィルター、反応管、L字管ごとにサンプルを回収し、プラスチック遠沈管（日立工機, S306352A, 33 mL ）に移し、Milli-Q水を 20 mL 程度加え超音波洗浄器（アズワン, AS82GTU）で10分間超音波分散した後、小型遠心機（HITACHI, CF16RXII）にて 12000 rpm 、15分の遠心分離した後、上澄み液を取り除いた。Milli-Q水を加え、超音波分散、遠心分離、上澄み除去の操作を計5回繰り返した後、懸濁液をナス型フラスコに移しサンプルを液体窒素にて予備凍結した後、凍結乾燥機（EYELA FDU-2100）をもちい、 10 Pa 以下で24時間の凍結乾燥処理をおこなった。

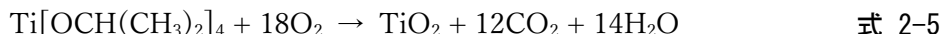
合成時には四塩化チタン、アルゴン、酸素ガスの流速、反応温度、白金箔の幅、塩化チタン導入管から白金箔までの距離の条件を変化して合成することができる。本研究では四塩化チタン流速： 2.5 mL h^{-1} 、アルゴン流速： 100 mL min^{-1} 、酸素流速： 800 mL min^{-1} 、反応温度： 1473 K 、白金箔の幅： 6 cm 、塩化チタン導入管から白金箔までの距離： 7.5 cm を基準とし、それぞれの条件を変えた合成をおこなった。

さらに、反応管よりも一回り大きな石英スリーブを取付けることにより、赤外線電気炉と白金箔を空間的に隔て、反応系加熱用の白金箔が赤外線ランプ冷却用の圧縮空気にさら

されることを抑制した。

異なるチタン前駆体をもちいた合成

急加熱急冷却コアキシャルフロー法による酸化チタンの気相合成では、液体のチタン前駆体であれば四塩化チタンと同様にチタン源として供給することができる。気相合成におけるDAP形成に対する前駆体の影響について議論するために、酸化チタンの水熱合成において頻繁にもちいられるチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$: 和光純薬) を使用した。チタンテトライソプロポキシドの沸点は493 Kであり、かつ予備加熱領域に存在するバイトンOリングの耐熱限界温度が503 Kであったため、予備加熱領域の加熱温度は503 Kに設定した。チタンテトライソプロポキシドを前駆体とする気相合成では以下の式2-5のように水が副生することが考えられ、ダイヤフラム型ポンプ内への水の混入を抑制するために、ドライアイスを含ませたメタノールを冷媒とするコールドトラップを取付けた。



2.2.2. 気相合成酸化チタンの評価

2.2.2.1. 走査型電子顕微鏡による観察

SEM観察サンプルは以下のように作成した。真鍮製の $\phi 12$ mmの試料台に導電性カーボンペイント (SPI supplies) を塗り、酸化チタン粉末を少量載せ、過剰分をブロワーで吹き飛ばし、真空デシケーターにて一晩乾燥した。電界走査型走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-7400F) をもちい、加速電圧5.0-10.0 kV、カレント10.0 μA 、作動距離3-6 mmの条件にてサンプルを観察し二次電子像を得た。

2.2.2.2. X線回折測定 (XRD)

XRD測定の際、サンプル中の非結晶成分を定量するために標準試料として酸化ニッケル (II) を一定量加え、測定をおこなった。まず、酸化チタン粉末200.0 mgを量り取り、メノウ乳鉢で3分磨砕し、3分間磨砕処理した酸化ニッケル (Wako) 50.0 mgを加え、5分間磨砕処理することにより酸化チタンと酸化ニッケルを混合した。酸化ニッケルが20%含まれる酸化チタンサンプルをXRD測定用ホルダーに面一になるように詰め、 $\text{CuK}\alpha$ をX線源とするRigaku Smart Lab (Rigaku) をもちいてXRD測定をおこなった。測定は、走査速度: 1.0° , ステップ: 0.008° , 走査範囲: $10-90^\circ$ の条件でおこなった。得られた回折パターンは解析ソフトRIETAN-FPを使用するPDXL_2 (Version 2.6.1.2, Rigaku) にて解析した。

2.2.2.3. 窒素吸着測定

表面積が2-10 m^2 に収まるような量として200 mgのサンプルを秤量し、423 K, 90分乾燥

した後、液体窒素温度にて窒素の相対圧を6点 (0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30) で測定し、得られたデータをBETの式にあてはめ比表面積を算出した。

2.2.2.4. 熱重量-示差熱分析

気相合成酸化チタンサンプル中に含まれる水分量を評価するために熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) をおこなった。アルミナセルに30 mgの気相合成サンプルを詰め、示差熱天秤 (UVVAC, TGD-9700) に取付け、室温から773 Kまで10 K min⁻¹の速度で昇温、室温まで冷却し、その間の重量変化および示差熱を記録した。

2.2.2.5. X線光電子分光法

アルミニウム製の試料台に貼り付けたカーボンテープ (1 cm×1 cm) に対し粉末を載せ、過剰分を飛ばし、真空乾燥した。JPS-9010MC 条件はvoltage: 10 V, current: 10 mA, X-ray source: MgK α , wide scan:1000-0 eV, step: 1.000 eV, dwell: 100 ms, Pass energy: 50 eV, scan: 1, narrow scan: step: 0.1 eV, pass energy: 10 eV, scan: 8.

2.2.2.6. 逆二重励起光音響分光法

合成したサンプルのもつ電子トラップに関する評価をおこなうために、電子トラップ密度のエネルギー分布を見積もることができる逆二重励起光音響分光法(RDB-PAS)を使用した[Nitta 2016]。Figure 2-3に示すように長波長から低波長へ走査する連続光照射により価電子帯中の電子をバンドギャップ中に存在する電子トラップを低エネルギー側から埋め、波長を固定した断続光照射により電子トラップから伝導帯へと励起された電子の脱励起による熱膨張、収縮の音波をマイクロフォンで検知する手法である。連続光を長波長から低波長へと走査すると、低エネルギー側から順に電子トラップが蓄積されるため信号強度が大きくなるスペクトルが得られる。このスペクトルを長波長側から微分することにより電子トラップ密度のエネルギー分布を得られる。電子トラップ密度のエネルギー分布が表面の微細構造を、電子トラップ総密度がバルクの大きさを、伝導体下端の位置がバルクの組成を反映している。

スライドガラスをもちいてサンプル100 mgをサンプルホルダーにきれいに詰め、マイクロフォン付きのセルに固定し、メタノール飽和窒素ガスを30 mL min⁻¹の流速で30分間流し、セル内を置換した。メタノールは励起電子-正孔の再結合を抑制するための正孔補足の犠牲剤として使用する。分光したキセノンランプによる単色励起光を650 nmから350 nmの波長範囲で5 nm間隔でステップ走査しながらの照射と並行して、関数発生器を使って35 Hzに変調した波長625 nmのLEDとマイクロフォンをもちい、電子トラップの蓄積にもとづく光吸収の光音響信号をロックイン検出した。

長波長から短波長まで走査し、得られた信号は積分値であるため、測定波長領域ごとの信号として算出した後、価電子帯上端からのエネルギー単位となるように変換して、電子ト

ラップ密度のエネルギー準位を示した。

光音響分光測定では上記のセルを置換せずに，ライトチョッパーで80 Hzとしたキセノンランプを450 nm-350 nmの波長走査で1 nm間隔で照射し，光音響スペクトルを得た。

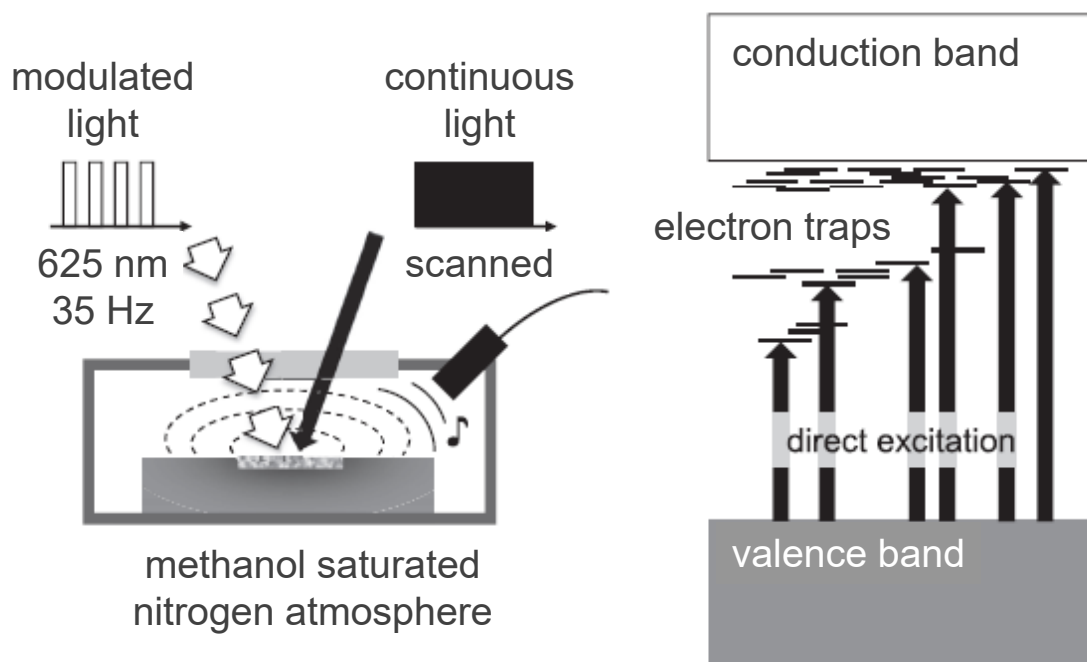
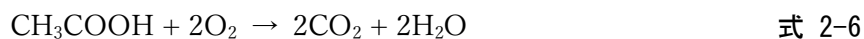


Figure 2-3 Schematic diagram and principle of RDB-PAS measurement [Nitta 2018].

2. 2. 3. 光触媒活性試験

気相合成酸化チタンの光触媒活性を評価するために光触媒反応の評価として典型的な2種類の光触媒活性試験をおこなった。1：空気雰囲気懸濁液条件における酢酸の酸化分解反応（式 2-6），2：不活性雰囲気懸濁液条件におけるメタノールの脱水素反応（式 2-7）。



2. 2. 3. 1. 酢酸の酸化分解反応

ホウケイ酸ガラス製試験管（内径18 mm，長さ180mm）に攪拌子，酸化チタン粉末50.0 mg，5.0vol%酢酸水溶液5.0 mLを加え，試験管をダブルキャップ，パラフィルムをもちいて密閉した。サンプルを1000 rpmの磁気攪拌をおこないながら298 Kの恒温水槽中で400 Wの高圧水銀灯（>290 nm，Eiko-sha）照射した。照射時間20，40および60分にてサンプルを取り出し，マイクロシリンジをもちいて試験管内の気体をよく混合した後0.2 mLのガスをガスクロマトグラフ（GC-8A，島津製作所，アルゴンキャリア，熱伝導度検出器およびPorapak-Q

(ジーエルサイエンス) が充填されたカラム装備) に打ち込むことにより二酸化炭素を定量した。照射時間ごとの二酸化炭素生成量の傾きから二酸化炭素生成速度を算出し、参照光触媒であるFP-6 (昭和電工セラミックス) の二酸化炭素生成速度を1とする相対活性によりサンプルごとの光触媒活性を評価した。

2.2.3.2. メタノールの脱水素反応

ホウケイ酸ガラス製試験管 (内径18 mm, 長さ180mm) に攪拌子, 酸化チタン粉末50 mg, 50vol%メタノール水溶液5.0 mLを加えたのち, 酸化チタンに対し2wt%となる白金担持のために塩化白金酸を滴下し, 試験管をダブルキャップ, パラフィルムをもちいて密閉した。サンプルを1000 rpmの磁気攪拌をおこないながら298 Kの恒温水槽中で400 Wの高圧水銀灯 (>290 nm, Eiko-sha) 照射した。照射時間20, 40および60分にてサンプルを取り出し, マイクロシリンジをもちいて試験管内の気体をよく混合した後0.2 mLのガスをガスクロマトグラフ (GC-8A, 島津製作所, アルゴンキャリア, 熱伝導度検出器およびMolecular Sieve 5A (ジーエルサイエンス) が充填されたカラム装備) に打ち込むことにより二酸化炭素を定量した。照射時間ごとの二酸化炭素生成量の傾きから二酸化炭素生成速度を算出し、参照光触媒であるFP-6 (昭和電工セラミックス) の二酸化炭素生成速度を1とする相対活性によりサンプルごとの光触媒活性を評価した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. コアキシャルフロー法で合成された酸化チタン粒子の形状

DAP気相合成時, 白金箔加熱後に四塩化チタンを導入すると, 白金箔を通過したガス中に煙状の白色の物質が生じ, ガラス繊維フィルターに回収される様子が観察された。合成時間の経過により, 赤外線電気のより右側のガラス管内壁は次第に曇りはじめ, 合成終了時には白色の粉末に覆われたため, ガラス繊維フィルターとは別にL字管, 反応管に堆積した粉末を回収した。

合成後, 洗浄, 凍結乾燥した白色の粉末のXRD測定結果のリートベルト解析によると, サンプルは80-90%をアナターズ酸化チタン, 残りを酸化チタンルチルと非結晶成分により構成されていることが分かった。サンプル中に含まれる水分量を算出するために, TG-DTA測定にて測定開始時点からの重量変化を評価した結果をFigure 2-4に示す。水の沸点である373 K近辺であっても重量の変化がみられなかった。ここに示したのは1サンプルのみであるが他の合成サンプルの測定であっても水由来の重量の減少は確認されなかった。サンプル表面の吸着水はほとんど存在しないものとして考えられ, サンプル中に含まれる非結晶成分は酸化チタンのアモルファスで構成されているといえる。

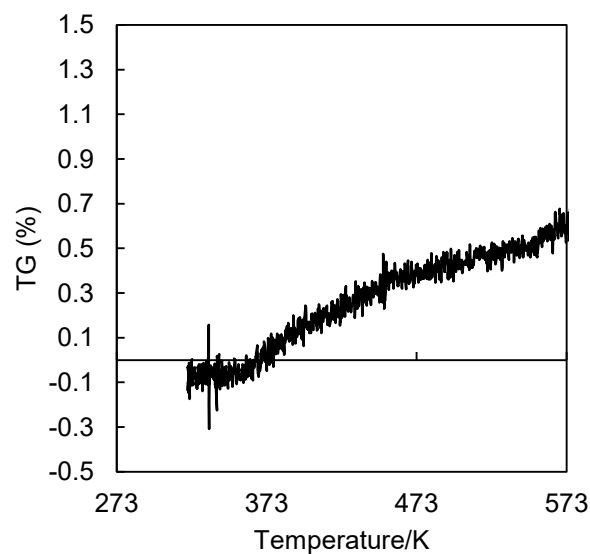


Figure 2-4 Thermogravimetric reduction curve on prepared DAP obtained from TG-DTA.

気相合成時に塩素ガスが副生することより, XPSをもちいて気相合成サンプル表面の残留塩素について評価した. Figure 2-5に塩素2p軌道 (200 eV) 近辺の測定結果を示す. 塩素の存在を示すようなピークは観測されなかったことより, 洗浄後の気相合成サンプル表面には塩素が残留していないものと考えられる.

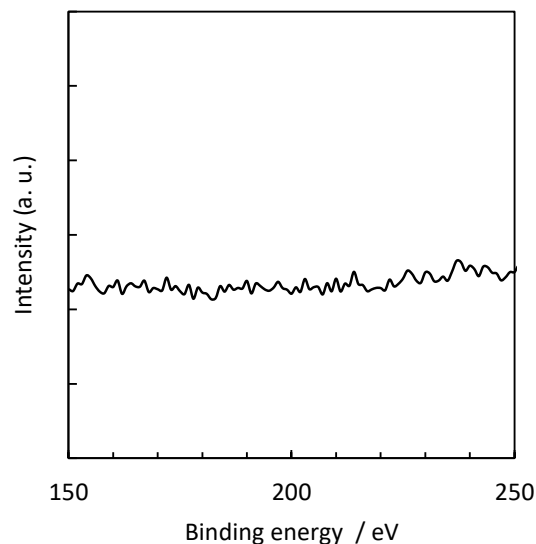


Figure 2-5 XPS spectra of the prepared titania sample after washing. Cl 2p: 200 eV.

2.2.1(P.30)で示した基準となる条件にて気相合成したサンプルをSEM観察することによ

りFigure 2-6のように、辺の角張った十面体形状の粒子が観察された。得られたDAPサンプルの形状を評価するために、DAPの露出結晶面の割合を評価する。始めにDAPの {001} 面が切り出される高さで露出割合の関係性を理論的に算出するために、DAP {101} 面を構成する台形の短辺 (b) と長辺 (a) の比、扁平率(式 2-8)を算出した。この扁平率が大きくなるほど {001} 面の露出割合が大きくなることを示す。この扁平率をもとに、DAP {001} 面、{101} 面の面積を式 2-9、式 2-10をもちいて算出した。その結果、気相合成DAPの扁平率の平均値は0.75 ({001} 面の露出割合32%) 程度であり、比較的扁平なDAPであった。

$$\text{oblateness} = b/a \quad \text{式 2-8}$$

$$S_{\{001\}} = b^2 \quad \text{式 2-9}$$

$$S_{\{101\}} = (a+b) \times h/2 = (a+b) \times (a-b) \times \tan 69.7^\circ / 4 \quad \text{式 2-10}$$

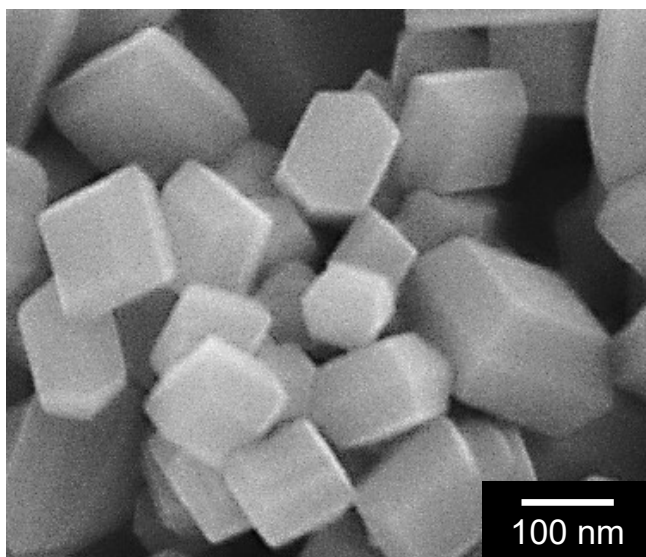


Figure 2-6 FE-SEM images of prepared DAPs by gas-phase reaction.

2.3.2. コアキシャルフロー法における十面体形状アナタース型酸化チタン粒子の形成機構

急加熱急冷却気相合成装置による酸化チタンの合成により十面体形状の粒子が得られる原因として、反応温度から急冷却されることにより粒子の成長が不十分なまま終わるため八面体とはならないと考察されている [Janczarek 2016]。そのため成長が十分に進んだ粒子は八面体形状を示すことが想定される。粒子の扁平度合を評価するために気相合成DAP1サンプル中に含まれるDAPの粒度分布および扁平率の分布をFigure 2-7に示す。ここで、粒径はDAP {101} 面の台形を構成する長辺である。粒径は50 nmから300 nmまであり平均値は143 nm (標準偏差は36.4%)、扁平率は0.5から0.9まで分布し平均値は0.75 (標準偏差は10.6%) であった。いっぽう、Yangらが水熱法で合成したDAPは粒径1.66 μm (標準偏差8.4%)、扁平率は0.77 ({001} 面の露出割合4.3%) であり [Yang 2008]、本研究で気相合

成法したDAPの均一性は低かった。また、Figure 2-7から気相合成法により得られるDAPは粒径が大きな粒子ほど偏平率が高く {001} 面が大きく露出する傾向がみられ、成長が十分に進んだとしても八面体形状を示さないことが分かった。

そのため、急冷却による粒子の成長不足とは別に、十面体粒子が形成される要因があることが考えられる。

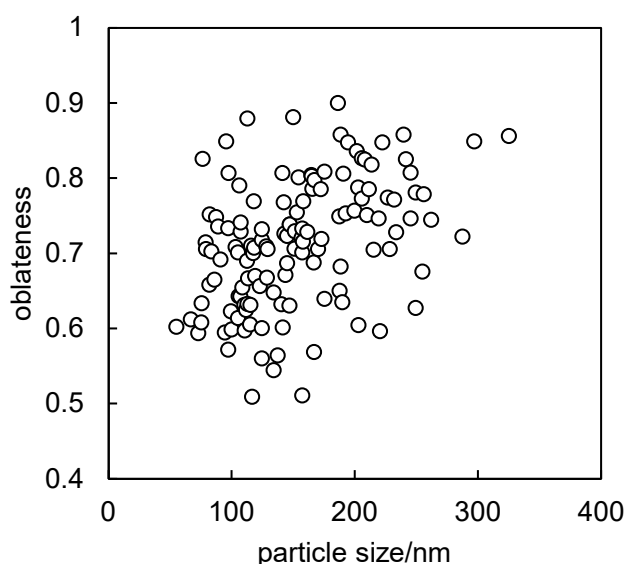


Figure 2-7 Relationship of particle size and oblateness of DAP in same prepared sample.

ここまで、気相合成DAPにおいてふたつの特徴が示された。まず、①粒度分布のばらつきが大きいこと、そして、②粒径と偏平率（{001} 面の露出割合）が比例する傾向にあることである。これらの特徴についてまず①から議論する。気相合成DAPはチタン源となる液体の四塩化チタンをシリンジから一定速度で四塩化チタン気化管に導入している。この四塩化チタンの導入法が粒度分布のばらつきに影響しているものと考えられる。導入する四塩化チタンは数秒に1滴のスピードで気化管に導入されるため、系内に連続的に四塩化チタンが導入されているというよりはむしろ、断続的に導入されるため加熱部位を通過するガス成分中に含まれる四塩化チタンの濃度も断続的に増減することにより、DAPの大きさにばらつきが生じたものと考えられる。合成されるDAPの粒径が四塩化チタンの濃度に依存していることは分かっており、断続的な四塩化チタンの供給によりサンプル中のDAPの粒度にばらつきがみられた。

次に②の特徴を議論する。粒子の成長環境が系内で一様である場合、生じるDAPの偏平率にばらつきは生じないと考えられるが、得られたDAPにはばらつきがあり成長環境が一様でないといえる。四塩化チタンをチタン前駆体とし酸化チタン粒子が成長するとき、粒子の表面近傍には副生する塩素が存在し、大きく成長する粒子は多くの四塩化チタンが消

費されるため、その表面近傍にはより多くの塩素が存在していることが考えられる。簡単に見積もると体積は長さの3乗で計算されるのに対し、面積は2乗である。そのため、例えば粒径が2倍になった場合、体積は8倍、表面積は4倍となり、表面に対する副生塩素ガスの濃度が高まる。したがって、大きなDAPが形成されるとき近傍の塩素濃度が濃いことが想定されるため、塩素ガス構造規制剤として働き {001} 面を安定化したことが考えられる。

ウルフの定理 (式 1-1 (P.4)) に Table 1-2 (P.11) に示された各結晶面の表面エネルギーを代入し、ウルフ構造を見積もると扁平率0.24 ({001} 面の露出割合2%) が最安定な形状として算出された。それに対し、コアキシャルフロー法により得られたDAPのSEM像から算出した扁平率の平均値は0.75 ({001} 面の露出割合32%) 程度であった。

気相合成により得られたDAPの体積当たりの表面エネルギーが理論計算よりも高く、不安定な形状の粒子が合成されたことが示唆された。上記の手法では、表面自由エネルギーとしてもちいた値は結晶面に対して何も配位していない条件である。副生する塩素が構造規制剤として働いた場合を仮定し、Figure 1-12 (P.15) の塩素が {001} 面, {101} 面に配位したときの値をそれぞれ1.65および1.35と読み取り、ウルフの定理より見積もった扁平率は0.55 ({001}面の露出割合14%)であった。塩素が構造規制剤として働くことにより扁平率の増加がみられた。扁平率の実験値と計算値で差がみられる。これはウルフの定理では各結晶面における表面エネルギーが定まっているときに適用できる平衡形の推測法であるのに対し、コアキシャルフロー法では系内の四塩化チタンの濃度分布が一様ではなく、偏りがあり結晶面の表面エネルギーは条件により変化することが想定され、扁平率の計算値と実験値が変化したと考えられる。

上述したようにコアキシャルフロー法では副生する塩素が構造規制剤として働く機構が示唆された。ただし、塩素が構造規制剤として働く点が水熱法とは異なっている。Figure 1-12 (P.15)の計算で得られたように、フッ素が構造規制剤として働く場合と塩素が構造規制剤として働く場合では表面エネルギーの増減が異なっており、フッ素が配位する場合には安定であり、塩素が配位する場合には表面エネルギーが大きくなり不安定となる。したがって、塩素が構造規制剤としてDAP表面に配位したとしても、水洗浄のようなDAPの表面構造を変化させない手法で塩素が取り除くことができる。

2.3.3. 調製条件がおよぼす酸化チタンの粒子形状への影響

2.2.1(P.30)で示した基本条件で気相合成した酸化チタンはDAPであった。本項では特に、気相合成時の合成条件を変えた際に酸化チタン粒子の形状が顕著に変化したものについて粒子の形成機構も踏まえて説明する。

2.3.3.1. 四塩化チタン導入管から加熱領域までの距離の影響

気相合成時の塩化チタン導入管-白金箔までの距離を通常7.5 cmのところ5.5 cmに狭めた条件での合成をおこなった。他の合成条件は2.2.1 (P.30)に則る。導入管-箔の距離を狭める

ことによりFigure 2-10 (P.44)のような粒子同士が顕著に接合したサンプルが得られた。ふたつ以上の結晶が接合しているものは双晶として知られており，粒子同士が接合面を介する場合，単結晶と比較して接合面での界面エネルギーが余分な状態となる [日本結晶成長学会 1995]。特に接合面粒子同士の接合面が一致しないような貫入双晶では，結晶欠陥である格子不整合を持つことが考えられる。以降，この粒子同士が接合したサンプルを双晶サンプルと呼ぶ。これら双晶を構成する粒子はそれぞれ角張り，露出面が生じていることから構成する粒子は主にDAPであると想定される。

XRD測定の結果，粒子間接合の見られるサンプルはアナタース結晶子サイズが小さいことから，粒子群を構成するひとつひとつの粒子は小さいものと考えられる。双晶サンプルはDAPサンプルと比較してルチル含率が多かったTable 2-2 (P.44)。これは，気相合成における反応温度は1473 Kであり，準安定相であるアナタースから安定相のルチルへの転移は十分に進行できる温度であるため，結晶子径の小さな接合サンプルでは合成時にルチルへの相転移が多く生じたものと考えられる。

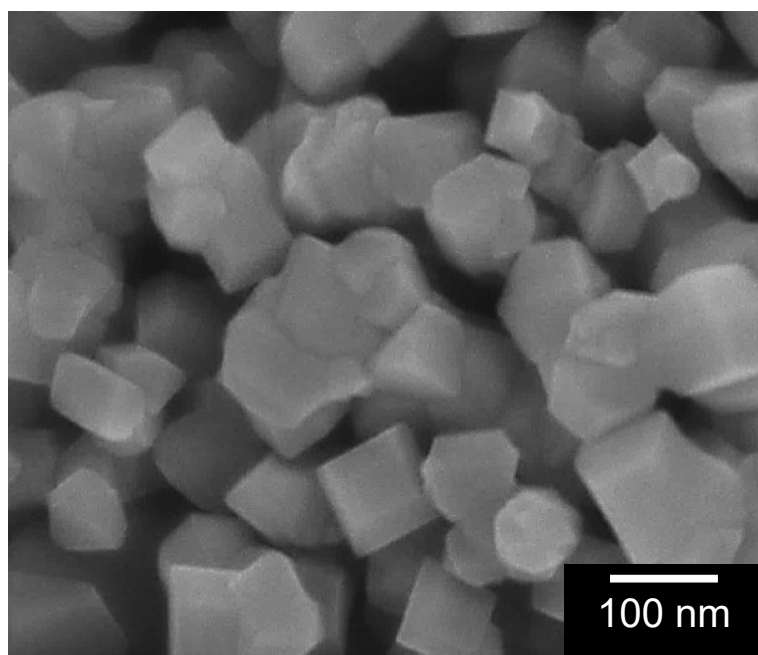


Figure 2-8 FE-SEM images of twin TiO_2 .

ここで，塩化チタン導入管-白金箔までの距離を狭めたことにより粒子間接合が生じた原因について考察する。双晶を形成する粒子の大小関係から双晶の形成機構を推定することができる [日本結晶成長学会 1995]。双晶を構成する固体の大きさが同じ場合は，各形成段階で生まれ，等しく成長したことを示し，粒子成長段階で2つの個体が接合して双晶を形成する場合には両個体のサイズが異なる。導入管-白金箔の幅を狭めて得られた双晶の見られるサンプルを構成するひとつひとつの粒子のサイズに大きな違いはみられなかったこと

より、各形成段階で接合し、格子不整合となる接合面を持っていたと考えられる。このことから、塩化チタン導入管-白金箔までの距離を狭めることにより得られるサンプルに粒子間接合が多くみられた原因は、反応領域における反応管中心部を流れる四塩化チタンの密度の高さによるものと考えられる。

まず、四塩化チタンの密度について説明する前に、コアキシャルフロー法による気相合成ではガスの流量バランスについて説明する。ここで、単純な流量ではなく、断面積当たりの流速、すなわち線速度をもちい、そして細管を流れる四塩化チタン-アルゴン混合ガスと反応管を流れる酸素ガスの流速のバランスを議論した。装置の構造上、酸素ガスの線速度が四塩化チタン-アルゴン混合ガスの線速度を上回ると細管内に酸素が逆流する恐れがあるため、四塩化チタン-アルゴン混合ガスの線速度が上回るような条件にて合成をおこなう必要がある。コアキシャルフロー法では反応管内部中心部を流れる四塩化チタン-アルゴン混合ガスの線速度は酸素ガスの線速度の4倍になるよう設定されており、酸素ガスが四塩化チタン導入管内に逆流することはない。

このように流れるガスの線速度に勾配があることより、速度の速い四塩化チタン-アルゴンガスは塩化チタン導入管から離れるにつれ中心から外側に向かって拡散することが考えられる。そのため、**Figure 2-9**のように導入管-白金箔の距離を狭めることにより白金箔を通過する時点で四塩化チタン-アルゴン混合ガスは反応管の中心部に濃く分布し、酸化チタンの合成が進行する。四塩化チタンの密度が濃いことにより、核生成の段階で核同士が接近した環境となり、互いに接合し、それぞれが成長することにより粒子間接合が多くみられる双晶酸化チタンが合成されたと考えられる。

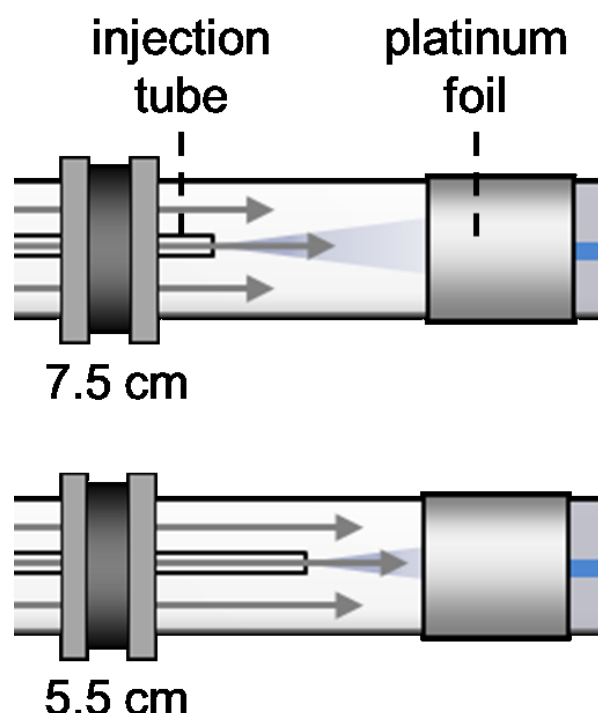


Figure 2-9 Schematic representation of effect of distance from tube top to platinum foil
Top: long distance, bottom: short distance.

ここで、反応系内の流体の流れに乱れが生じている場合、線速度にかかわらず気流が乱れ、四塩化チタンの密度が低くなっている可能性があげられる。そこで、流体の流れ方の指標として知られるレイノルズ数 (Re) を算出した。レイノルズ数は、流れ場の代表長さ
と代表速度の積を流体の動粘性率で割った値で、流れの慣性力と粘性力の比を示す無次元数の値である。特に円形の配管内のレイノルズ数は以下の式 2-11で示される。

$$Re = UR\rho/\eta \quad \text{式 2-11}$$

ここで、 U は流体の平均速度 (m/s)、 R は反応管の直径(m)、 ρ は気体の密度(kg/m³)、 η は気体の粘性(kg m⁻¹ s⁻¹)である。 $Re > 2200$ の場合、乱流となり系内の気流は乱れ、 $Re < 2200$ の場合、層流となり系内の気流は乱れないことを示す。急加熱急冷却コアキシャル気相合成装置をもちいて合成したMarcinらは系内の四塩化チタン、アルゴンガス、酸素の流量バランスを変えたとしても Re は5.3から21.5を示し、系内が層流であることが報告されている[Janczarek 2016]。本研究での合成条件におけるレイノルズ数は以下ようになった。酸素、四塩化チタン、アルゴンの平均線速度より算出した予備加熱領域 (473 K) におけるレイノルズ数は40程度であり、層流であることが示された。これは、反応系内の直径は0.0336m

と短いこと、反応系が気体であることから温度上昇により動粘性が高まり、層流として維持しているものと考えられる。予備加熱領域において層流であることから、反応前の酸素ガスおよび四塩化チタン-アルゴン混合ガスは乱れずに流れていることが想定される。ただし、ここで示したレイノルズ数は予備加熱領域のものであり、加熱領域では急激に1473 Kに加熱され、系内のガス、特に加熱領域である白金箔近傍を流れる酸素ガスが反応管中心を含む多方向に向かって膨張し、かつ酸化チタンの生成反応がおこるため、気流は乱れるものと考えられる。

2.3.3.2. チタン源の種類の影響

ここまで、チタン前駆体の密度を制御することにより結晶の接合状態を制御することはできた。しかし、DAP露出結晶面の割合が制御されるような条件は見当たらなかった。2.3.1ではコアキシャルフロー法をもちいた気相合成によりDAPが形成される機構を、塩素が構造規制剤としてはたらくことによる表面エネルギーの変化であると考察した。ここで、塩素を副生しない条件として、チタンテトライソプロポキシドをチタン前駆体とする合成を試みた。

アルゴンガス、酸素ガスを100 mL min⁻¹、800 mL min⁻¹、合成温度1473 K、白金箔6 cm、導入管-白金箔の距離を7.5 cmとし、チタン前駆体としてチタンテトライソプロポキシドを2.5 mL h⁻¹（チタンテトライソプロポキシドの濃度は0.38%）で導入し、得られたサンプルのSEM像をFigure 2-10に示した。直径が30-500 nmのばらつきがある球形の粒子が得られ、使用するチタン前駆体の違いにより得られる粒子の形状が大きく変化することが分かった。XRD測定の結果、アナターズ：86.4%、ルチル：5.7%、非結晶：7.9%とDAPサンプルと同等の結晶組成であり、アナターズ酸化チタンが合成されたといえる。粒径にばらつきがあるものの、比表面積についても12.7 m² g⁻¹でDAPサンプルと同等の物性を示す球状の粒子が得られた。

チタンテトライソプロポキシドをチタン前駆体とした合成において球状の粒子がみられた原因として、塩素が存在しないことよりも水が副生することが原因であると考えられる。2.2.1で示した式 2-5 (P. 32)のように酸化チタンの合成とともに二酸化炭素と水が副生する。いっぽう、四塩化チタンをチタン前駆体とするコアキシャルフロー法をもちいた気相合成では系内に一切の水が含まれないよう、流通するガスを脱水している。金属酸化物表面に水が吸着し、表面水酸基を形成すると表面エネルギーが低下することが知られており、水の吸着によりアナターズ酸化チタンの露出結晶面の表面エネルギーが低下し、結晶面ごとの表面エネルギーの差が小さくなったことが考えられる。その結果、さまざまな結晶面が露出し、異方性が弱まり、体積当たりの表面積が最小となる球状の形状を示したと考えられる。

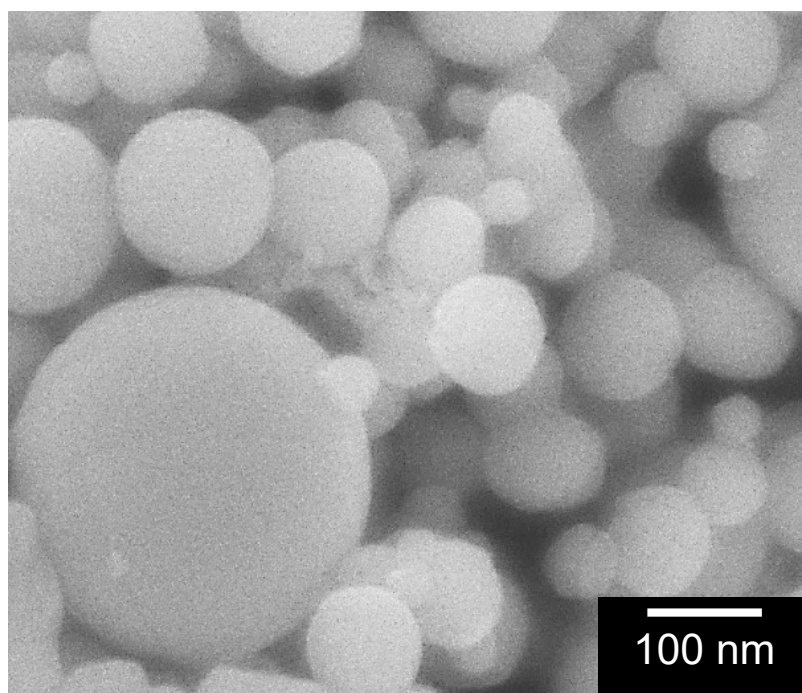


Figure 2-10 FE-SEM images of sphere shape titania.

2.3.4. 調製した酸化チタン(IV)の光触媒活性

形状を制御して気相合成した酸化チタンの物性および光触媒活性をTable 2-2に示す。表は左から形状，比表面積，XRD測定から見積もった結晶子サイズ，アナタース，ルチル，非結晶成分の割合，酢酸の酸化分解反応(CO_2) およびメタノールの脱水素反応(H_2)の相対活性を示している。DAP，双晶サンプル，球状サンプルの比表面積と結晶組成の割合は近いものであった。双晶サンプルにおける結晶子サイズは小さい値を示したが，これは双晶を構成する粒子ひとつひとつのサイズが小さいことに起因していると考えられる。光触媒活性はいずれの活性試験においてもDAPが最も高く，双晶サンプル，球状サンプルと続いた。そのため，光触媒活性が粒子形状に依存している可能性が考えられる。

Table 2-2 Property and photocatalytic activity of each shape of prepared titania sample.

shape	SSA ¹ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	crystallite size/nm	anatase (%)	rutile (%)	non crystal (%)	activity ² CO_2 H_2	
decahedral	14	73.8	86.4	2.4	11.2	115	264
twin	14	55.7	86.7	7.4	5.9	97	187
sphere	13	69.3	86.4	5.7	7.9	72	116

¹specific surface area, ²relative photocatalytic activity.

ここで、金属酸化物粒子の表面に存在すると考えられる電子トラップについて評価することにより、粒子形状がおよぼす結晶表面状態への影響について検討する。本研究では逆二重励起光音響分光法をもちい、電子トラップ密度のエネルギー分布を評価した。RDB-PAS測定結果をFigure 2-11に示す。Figure 2-11における棒グラフは価電子帯上端からの電子トラップ密度のエネルギー分布を相対値で示し、図中の<>内に電子トラップの総密度を、その下に比表面積およびルチルの含率を示している。また、それぞれのサンプル中にグレーで示される伝導帯は光音響分光法により算出した。サンプルにより伝導帯下端位置は異なっている。一般的にアナタース酸化チタンのバンドギャップはおよそ3.2 eV、ルチルはおよそ3.0 eVであることが知られており、サンプルによる伝導帯下端位置の違いはサンプル中のルチル含率の違いを反映しているものと考えられる。そのため、3サンプルのうちルチル含率が高い、双晶サンプルにおける伝導帯下端位置が低いことが考えられる。塩化チタンをチタン前駆体とするDAPおよび双晶サンプルは、いずれも2.95 eVの位置にピークを持つ、似た形状の電子トラップ密度のエネルギー分布を示した。これは双晶サンプルを構成する粒子がDAPであると考えられ、DAPと双晶サンプルの表面状態が似ていることが原因であると考えられる。ただし、粒子の粒子間接合のみられるサンプルと単分散なDAPでは電子トラップの総密度が異なっており、特に伝導帯下端よりも高エネルギー側に多くの電子トラップが存在していた。これは、双晶サンプルにおける粒子の接合面に格子不整合となる粒界が存在することにより電子トラップの総密度が増加したことが考えられる。

チタンテトライソプロポキシドをチタン前駆体としてもちい得られた球状の酸化チタンサンプルの物性、光触媒活性をTable 2-2に電子トラップ密度のエネルギー分布をFigure 2-11に示す。比表面積が同程度なDAPサンプルと電子トラップの総密度は同等であったが、四塩化チタンを前駆体として合成した酸化チタンとは異なり3.2 eVにピークトップをもつエネルギー分布を示した。球状サンプルでは様々な結晶面が露出した結果、球形の粒子が形成されていると考えられ、球状サンプルとDAPサンプルでは表面状態が異なるため電子トラップ密度のエネルギー分布形状が変化したと考えられる。このように、粒子の形状にもとづき、その表面状態に変化がみられた。

Table 2-2とFigure 2-11の傾向から共通することとして、高エネルギー側に電子トラップ密度が多くみられる双晶、球状サンプルにおいて光触媒活性が低かった。この傾向を補佐する情報として、表面上のアモルファスの存在により高エネルギー側の電子トラップが観測された可能性がある。アモルファスは結晶の配列が無秩序であるが、無秩序な配列でも微視的に考えると、非常に小さな微粒子が集まっているといえる。そのような小さな微粒子では量子サイズ効果によりバンドギャップが広まる。そのためアモルファス由来の電子トラップは伝導帯下端位置よりも高エネルギー側に生じるものと考えられる。双晶サンプルは粒子間接合があるものの、基本的な表面状態はDAPと同等であると考えられることから、ピークの形状はDAPと近く、接合面における格子不整合がアモルファスとして高エネルギー側に生じたものと考えられる。いっぽう、球状サンプルについては透過型電子顕微

鏡による格子縞の観察をおこなっていないものの、表面に露出する結晶面の広がり小さく、表面の結晶性が低くなったことが考えられる。

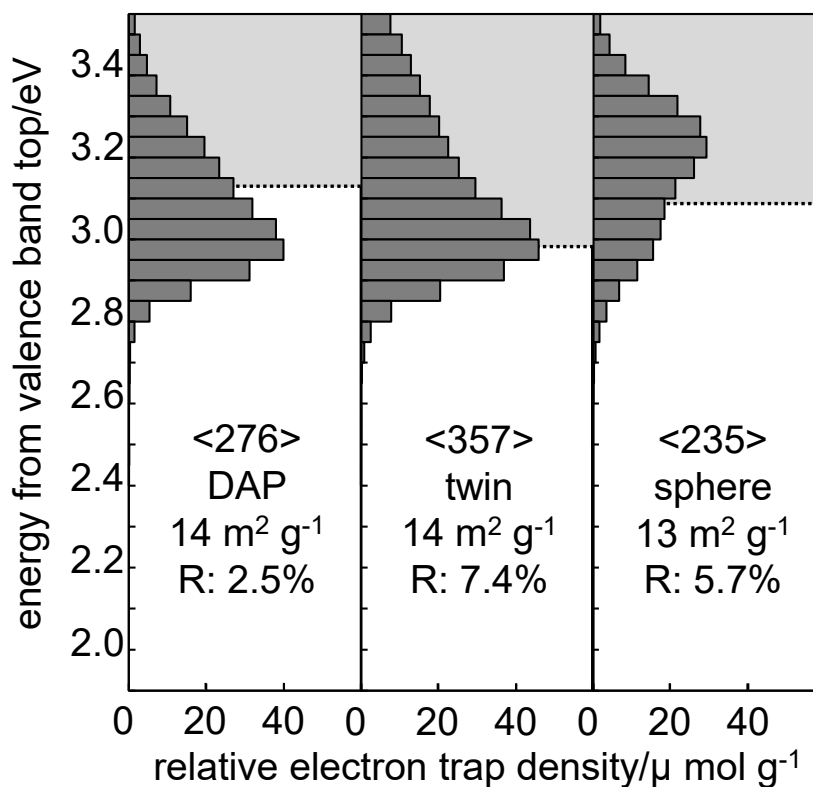


Figure 2-11 Energy-resolved density of electron traps/conduction band bottom patterns for prepared titania.

2.4. 結論

コアキシャルフロー気相合成法により得られるDAPは、反応時に副生する塩素が構造規制剤として働き、 $\{001\}$ 面と $\{101\}$ 面の表面エネルギー差が小さくなったことにより形成された。ただし、塩素が配位した際の表面エネルギーは大きく、不安定となることが考えられ、生成したDAP上の塩素は容易に取り除ける。そのため、気相合成法に水洗浄したDAPは、表面に構造規制剤が残存しないサンプルとして適用できる。

コアキシャルフロー法における酸化チタン(IV)粒子の形状と合成条件、そして形状と物性および光触媒活性の相関について検討した結果、四塩化チタンの分布密度を制御することにより粒子の分散性を制御することができ、四塩化チタンが偏った密度の高い条件では粒子間接合が顕著にみられ、四塩化チタンを拡散させる条件では分散性の高いDAPが得られた。さらに、チタン前駆体としてチタンテトライソプロポキシドをもちいた場合には水が表面エネルギーを低下させることにより、体積当たりの表面積が最小となる球状の酸

化チタン粒子が得られた。

結晶組成，比表面積が同等で形状の異なる3サンプルの光触媒活性試験結果を比較すると，DAPが最も高く，球状酸化チタンが低い活性を示した。これらサンプルの電子トラップ密度のエネルギー分布を比較すると，活性の低いサンプルほど伝導帯下端位置よりも高エネルギー側に多くの電子トラップが存在したことより，サンプル間の粒子間接合や表面状態の違いにより電子トラップ密度の分布が変化した。粒子表面の非結晶成分に由来する高エネルギー側のトラップの存在により光触媒活性に低下したことが示唆され，表面の結晶性が高いDAPが高い光触媒活性を示したといえる。本研究におけるサンプルは粒度が揃っていないため可能性に過ぎないが，表面構造が変化するため，光触媒の形状は光触媒活性に影響をおよぼすと考えられる。

2.5. 参考文献

- [Amano 2009] F. Amano, O.-O. Prieto-Mahaney, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, Decahedral Single-Crystalline Particles of Anatase Titanium(IV) Oxide with High Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials* **21**, 2601-2603 (2009).
- [Amano 2009b] F. Amano, T. Yasumoto, O.-O. Prieto-Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, B. Ohtani, Photocatalytic activity of octahedral single-crystalline mesoparticles of anatase titanium(iv) oxide. *Chemical Communications*, 2311-2313 (2009).
- [Amano 2010] F. Amano, T. Yasumoto, O. O. P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani, Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes. *Topics in Catalysis* **53**, 455-461 (2010).
- [Han 2012] X. Han, B. Zheng, J. Ouyang, X. Wang, Q. Kuang, Y. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, Control of Anatase TiO₂ Nanocrystals with a Series of High-Energy Crystal Facets via a Fluorine-Free Strategy. *Chemistry – An Asian Journal* **7**, 2538-2542 (2012).
- [Janczarek 2016] M. Janczarek, E. Kowalska, B. Ohtani, Decahedral-shaped anatase titania photocatalyst particles: Synthesis in a newly developed coaxial-flow gas-phase reactor. *Chemical Engineering Journal* **289**, 502-512 (2016).
- [Liu 2012] C. Liu, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, X. Wang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, Enhancing the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ by Improving the Specific Facet-Induced Spontaneous Separation of Photogenerated Electrons and Holes. *Chemistry – An Asian Journal* **8**, 282-289 (2012).

- [Murakami 2012] N. Murakami, S. Kawakami, T. Tsubota, T. Ohno, Dependence of photocatalytic activity on particle size of a shape-controlled anatase titanium(IV) oxide nanocrystal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **358**, 106-111 (2012).
- [Nitta 2016] A. Nitta, M. Takase, M. Takashima, N. Murakami, B. Ohtani, A fingerprint of metal-oxide powders: energy-resolved distribution of electron traps. *Chemical Communications* **52**, 12096-12099 (2016).
- [Nitta 2017] A. Nitta, M. Takase, M. Takashima, B. Ohtani, Analysis of Energy-resolved Density of Electron Traps for Characterization and Identification of Metal-oxide Particles. *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **54**, 560-568 (2017).
- [Nitta 2018] A. Nitta, M. Takashima, N. Murakami, M. Takase, B. Ohtani, Reversed double-beam photoacoustic spectroscopy of metal-oxide powders for estimation of their energy-resolved distribution of electron traps and electronic-band structure. *Electrochimica Acta* **264**, 83-90 (2018).
- [Pan 2011] J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 2133-2137 (2011).
- [Selloni 2008] A. Selloni, Anatase shows its reactive side. *Nature Materials* **7**, 613 (2008).
- [Sugisita 2011] N. Sugishita, Y. Kuroda, B. Ohtani, Preparation of decahedral anatase titania particles with high-level photocatalytic activity. *Catalysis Today* **164**, 391-394 (2011).
- [Sun 2010] C. H. Sun, X. H. Yang, J. S. Chen, Z. Li, X. W. Lou, C. Li, S. C. Smith, G. Q. Lu, H. G. Yang, Higher charge/discharge rates of lithium-ions across engineered TiO₂ surfaces leads to enhanced battery performance. *Chemical Communications* **46**, 6129-6131 (2010).
- [Tachikawa 2011] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO₂ Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 7197-7204 (2011).
- [Wang 2010] Z. Wang, K. Lv, G. Wang, K. Deng, D. Tang, Study on the shape control and photocatalytic activity of high-energy anatase titania. *Applied Catalysis B: Environmental* **100**, 378-385 (2010).

- [Yang 2008] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **453**, 638 (2008).
- [Yang 2009] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 4078-4083 (2009).
- [Ye 2013] L. Q. Ye, J. Y. Liu, L. H. Tian, T. Y. Peng, L. Zan, The replacement of {101} by {010} facets inhibits the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* **134**, 60-65 (2013).
- [Yu 2010] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 13118-13125 (2010).
- [Zhu 2010] J. Zhu, S. Wang, Z. Bian, S. Xie, C. Cai, J. Wang, H. Yang, H. Li, Solvothermally controllable synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with dominant {001} facets and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* **12**, 2219-2224 (2010).
- [黒田 2008] 黒田靖, 杉下紀之, 大谷文章, “酸化チタン粒子の製造方法”特開2008-303126
- [清野 2017] 清野学 第2版 酸化チタン-物性と応用技術- 技報堂出版 (2017)
- [日本化学会 2005] 標準化学用語辞典 第2版 株式会社丸善 (2005)
- [日本結晶成長学会 1995] 結晶成長ハンドブック 共立出版 (1995)

3. 気相合成アナタース酸化チタンにおける熱的安定性の粒子形状依存性

3.1. 緒言

3.1.1. アナタース-ルチル結晶相転移 の機構と粒子形状の影響

酸化チタン (IV) における結晶相転移については1.1.4で説明した。ここでは特に、結晶相転移の機構におよぼす形状や結晶面の影響について説明する

ルチルへの結晶転移の機構はアナタース粒子同士の界面においてルチル核が形成しアナタース粒子が焼結し進行すると報告されている [Bian 2012/Lv 2011/Pasquarelli 2015/Junwei 2013/Sabyrov 2013/Xiong 2012/Zhang 2000]. Zhuらは、特に表面構造がルチル (010) 面と似ているアナタース {112} 面同士の接触界面においてルチル核が容易に形成されるため、アナタース {112} 面同士の接触界面からルチル転移が進行すると報告している (Figure 3-1/Figure 3-2)[Zhu 2015/Penn 1999].

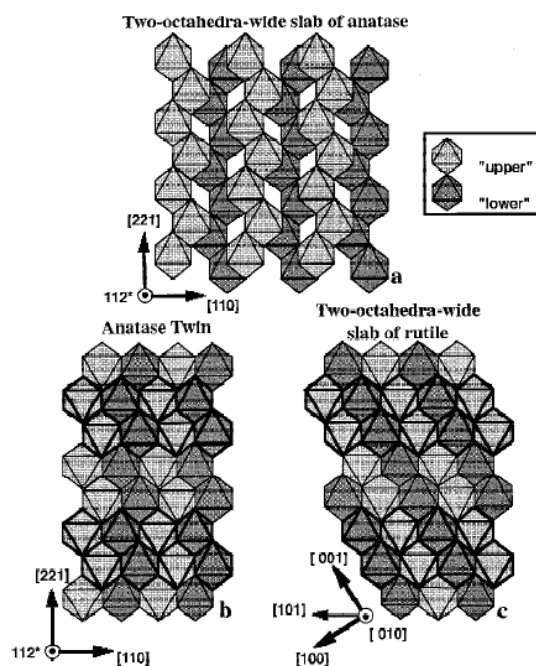


Figure 3-1 Schematic representation of anatase (top), anatase {112} twin (right), and rutile (left). Bold-outlined octahedra highlight the strips common to the anatase twin and rutile structures [Penn 1999].

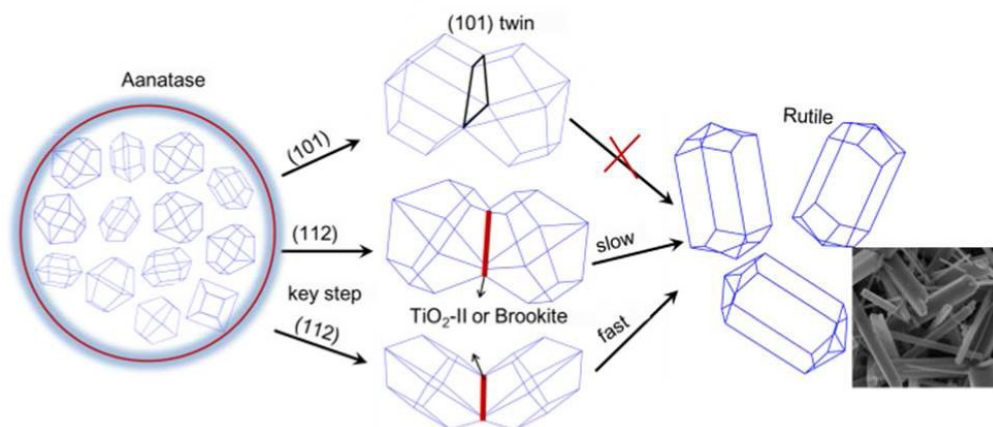


Figure 3-2 A macroscopic scheme illustrating the structure evolution for anatase-rutile phase transition from anatase $\{112\}$ twin.

アナターズ $\{001\}$ 面は表面エネルギーが大きく、不安定であることが実験的あるいは理論的に報告されており、特にZhaoらは水熱合成法により調製した $\{001\}$ 面の露出割合が異なるDAPにおいて $\{001\}$ 面の露出割合が大きく扁平なサンプルにおいて結晶相転移が低温で進行し (Figure 3-3 (A)), そして、昇温SEMをもちいたDAPの加熱前後の表面状態を観察した結果、980 °C、1時間の加熱により $\{001\}$ 面上にくぼみが生じること報告している (Figure 3-3 (B)) [Hengerer 2000/Wang 2011/Zhao 2014]. $\{001\}$ 面上のくぼみについては、加熱によりバルク内の酸素欠陥が不安定な $\{001\}$ 面に移動したことにより生じたとし、不安定な $\{001\}$ 面と安定な $\{101\}$ 面をもつDAPにおける結晶相転移は $\{001\}$ 面から進行すると報告している [Zhao 2014]. このZhaoらの報告は露出結晶面の割合の異なるDAPをもちいた非常に興味深いものであるが、扁平なDAPの方が d_{004} (向かい合う $\{001\}$ 面同士の厚さが薄く、結晶子サイズの影響が無視できないように見える。

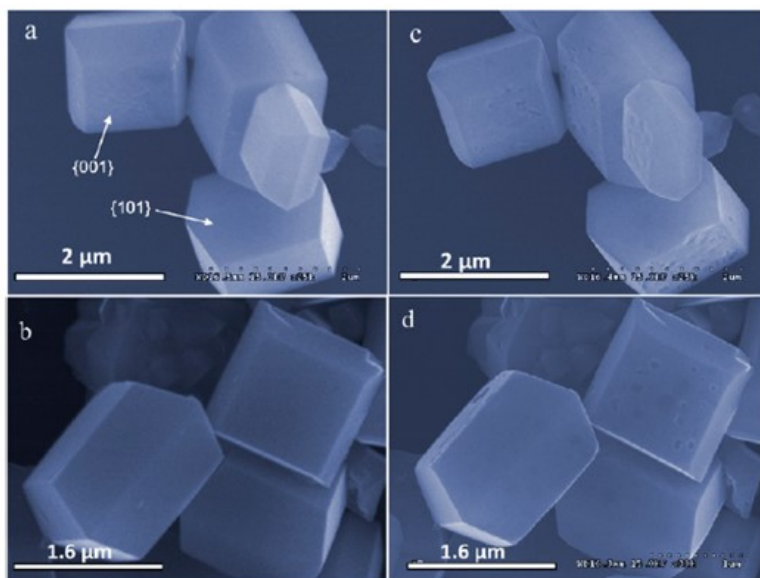
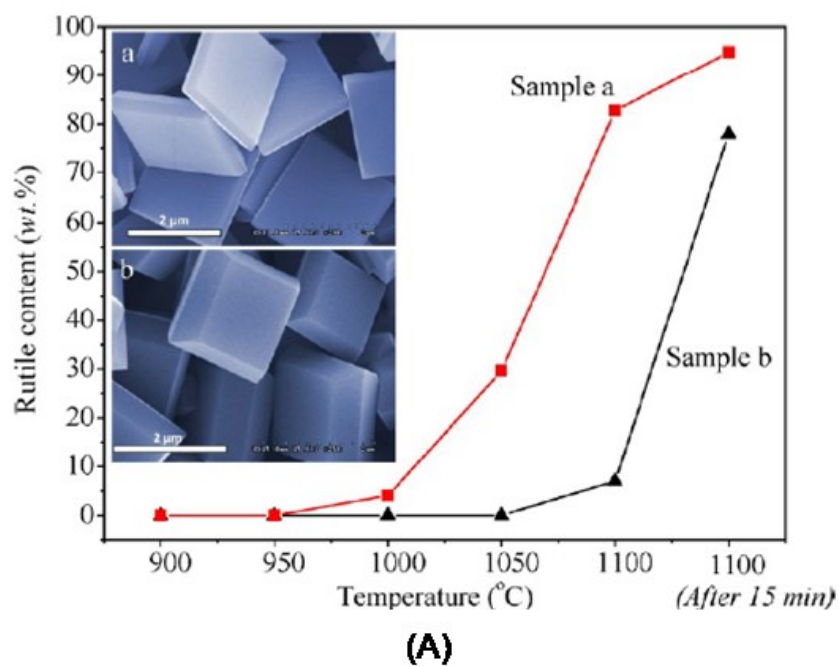


Figure 3-3 (A) Change of rutile contents with temperature for samples a and b with {001} facet percentage of 63% and 32%, respectively. The insets a and b are the corresponding SEM images. (B) In situ high temperature SEM images of DAP prepared by hydrothermal synthesis (a, b) before calcination, (c, d) under 980 °C for 1 h [Zhao 2014].

3.1.2. 結晶相転移温度の評価法

結晶相転移温度や相転移速度はFigure 3-3 (A)のように、ある温度で一定時間保持したサンプルの結晶相の割合の変化で評価されることが多い。この手法は該当の温度での使用が望まれるようなサンプルであれば適当であるが、純粋に結晶相転移温度や熱転移挙動を評価することが目的の場合、試料の使用量が多くや時間も長くなるように見え、温度を保持するのではなく一定昇温速度で加熱する条件が妥当であると考えられる。また、結晶相転移の評価法としてラマン散乱 [Junwei 2013] や走査型電子顕微鏡 [Zhao 2014] などがあるが、これらの手法では結晶相転移に影響をおよぼす因子のひとつである粒径、さらには結晶子径の影響について議論することができない。XRD測定、特に温度制御XRDは温度上昇をしながらXRD測定をすることにより、結晶相転移中のサンプルの結晶子サイズの変化も同時に評価できる点が優れているが、使用例はほとんどない。

そこで本研究では、一定速度で昇温しながらXRD測定を繰り返す温度制御XRDをもちいることにより、酸化チタン (IV) サンプルのアナタース-ルチル結晶相転移挙動を結晶子サイズの変化もあわせて評価し、熱転移挙動におよぼす結晶子サイズ、ひいては粒子形状の影響を議論する。

3.2. 実験

3.2.1. 温度制御X線回折測定

結晶組成、結晶子サイズ、格子面間隔などの多くの情報をその場で同時に得ることができするため、結晶相転移評価法として昇温XRDを適用した。温度制御XRD測定のために多目的試料高温装置を取り付けたRigaku-SmartLabを使用した。白金セルに酸化チタン試料をきれいに詰め、多目的試料高温装置にセットした。酸化チタン試料はTable 3-1に示す5つのプログラムをもちい、573 Kまで高速で仮昇温したのち、1523 Kまで2 K min⁻¹の昇温条件で測定した。このとき測定系内は空気雰囲気であり、XRD測定はステップ0.01°、スキャンスピード10° min⁻¹、走査範囲10-90° の条件にて繰り返し記録した。1測定に8分程度要し、およそ16 Kの温度間隔でXRD測定がおこなわれる。得られた回折パターンはRIETAN-FP プログラムを有するPDXL_2 (version 2.6.1.2.)をもちい、リートベルト解析をおこなった [Wei 2014]。結晶子サイズは $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ$ におけるアナタース101, 004, 200のピークの半値幅をシェラー式に代入することにより算出した。

Table 3-1 Heating condition of temperature programmed XRD measurement.

program	setting temperature/K	increasing rate /K min ⁻¹	keep /min	measurement
1	298	40	-	○
2	573	10	-	-
3	1523	2	10	○
4	298	40	-	-
5	298	40	-	○

昇温XRD測定後の粒子の形状を評価するためのSEM観察は2.2.2.1と同じ試料調製法、観察条件にておこなった。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 温度制御XRD測定による結晶相転移温度の評価法

はじめに、昇温XRDをもちいた測定温度ごとのアナタース含率および結晶相転移温度、転移速度の算出法を導入する。

昇温XRD測定後、XRDパターンのリートベルト解析により算出した測定温度ごとのアナタース含率の例をFigure 3-4に示す。ここでは特にアナタース含率の変化すなわち転移の挙動がみられた領域を抜き出している。結晶相転移の進行にともないアナタース含率が減少する様子がみられた。これらのプロットから最も高い直線性を示す連続する3点を求め、その直線を初期値のアナタース含率およびアナタース含率0に外挿し、それぞれの温度を転移開始温度および転移終了温度とした。そして、この転移開始温度および転移終了温度の中点を転移温度として評価した。また、直線の傾きが転移速度を示し、転移温度に対応する転移活性点の密度を反映し、速度が速いほど転移活性点の活性化エネルギーが均一で、遅いほど不均一である。

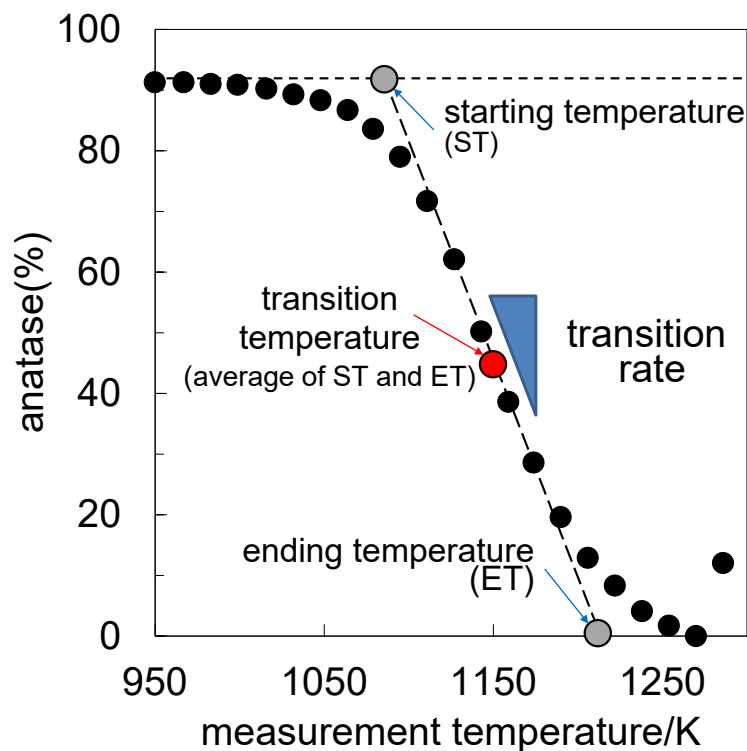


Figure 3-4 Schematic representation of evaluation method of anatase-rutile phase transition temperature using temperature programmed XRD.

3.3.2. 気相合成酸化チタンの結晶相転移挙動

2章で得られたDAPサンプル、双晶サンプル、球状のサンプルの昇温XRD測定結果をFigure 3-5に示す。粒子間接合のみられた双晶サンプルは他の形状のサンプルよりも転移温度が低く、低い温度から転移が進行し始め、比較的遅い転移速度で転移が進行した。いっぽう、球状酸化チタンはDAPサンプルよりも転移温度が若干低いものの、その転移速度は同等のものであった。転移速度は転移に要する活性化エネルギーの均一性を示すことが考えられ、粒子間接合の多いサンプルは転移速度が遅く進行度合いのばらつきが大きいことが示唆された。特に、転移開始が早かったにもかかわらず、転移が完全に終了する温度は他の2サンプルと同等であった。このことから、接合サンプルは転移が進行しやすい成分が多く含まれるものの、高い活性化エネルギーを有する成分も同様に含まれていることが分かり、接合サンプル中に一部含まれる単分散な粒子（接合の無い粒子）が残存したものと考えられる。Figure 3-5のいずれのサンプルについても転移終了後にアナタース含率が増加する傾向がみられる。これはアナタースが一切含まれない領域においても、アナタースを含有する体でリートベルト解析をおこなっているため、本来含まれないアナタースをあるものと解釈して解析されたために生じたノイズであると考えらる。

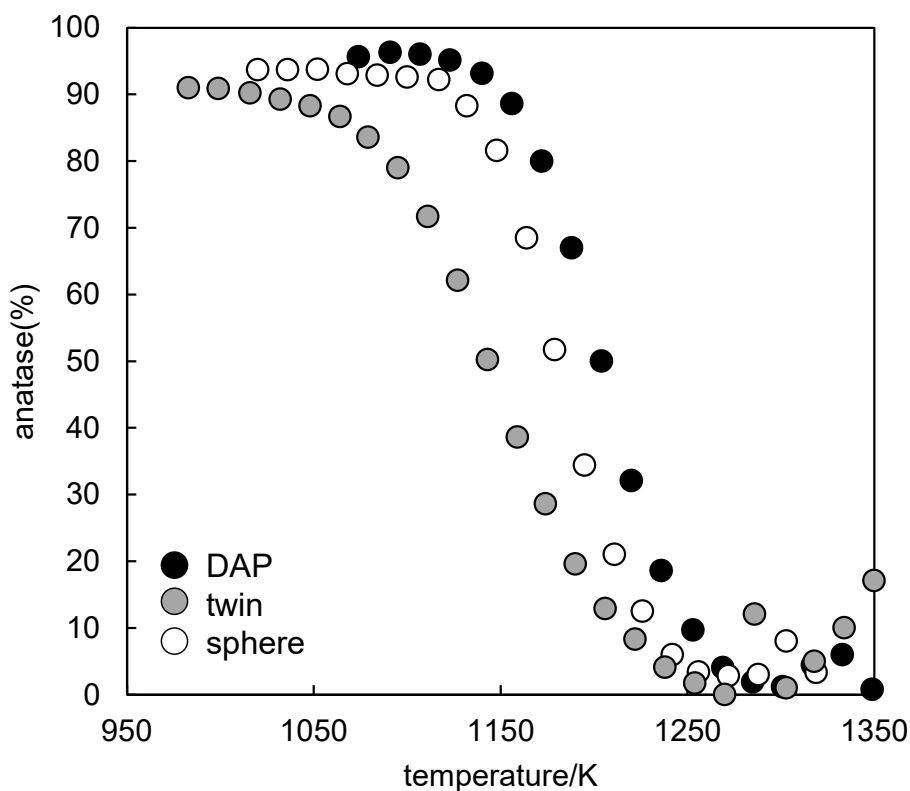


Figure 3-5 Anatase-rutile phase transition curve of each shape of prepared titania.

結晶子サイズをはじめとする物性がおよぼす結晶相転移温度への影響を検討するために、四塩化チタンをチタン前駆体としてもちいて合成した酸化チタンサンプルの結晶相転移温度に対する種々の物性を比較した。気相合成DAPサンプルの比表面積、結晶子サイズ、ルチル含率に対する結晶相転移温度および転移速度をFigure 3-6に示す。粒子の大きさを示す比表面積および結晶子サイズに対し結晶相転移温度および転移速度の相関性がみられた。特に、2.3.4(P.44)で示したように粒子間接合のみられるサンプルは結晶子サイズが小さく、粒子間接合のみられるサンプルは結晶相転移温度が低く、転移速度が遅いことより転移に要する活性化エネルギーのばらつきが多いことが示唆された。

上記の傾向より、粒子間接合よりもむしろ結晶子サイズが転移温度に大きく影響を与える可能性が考えられる。

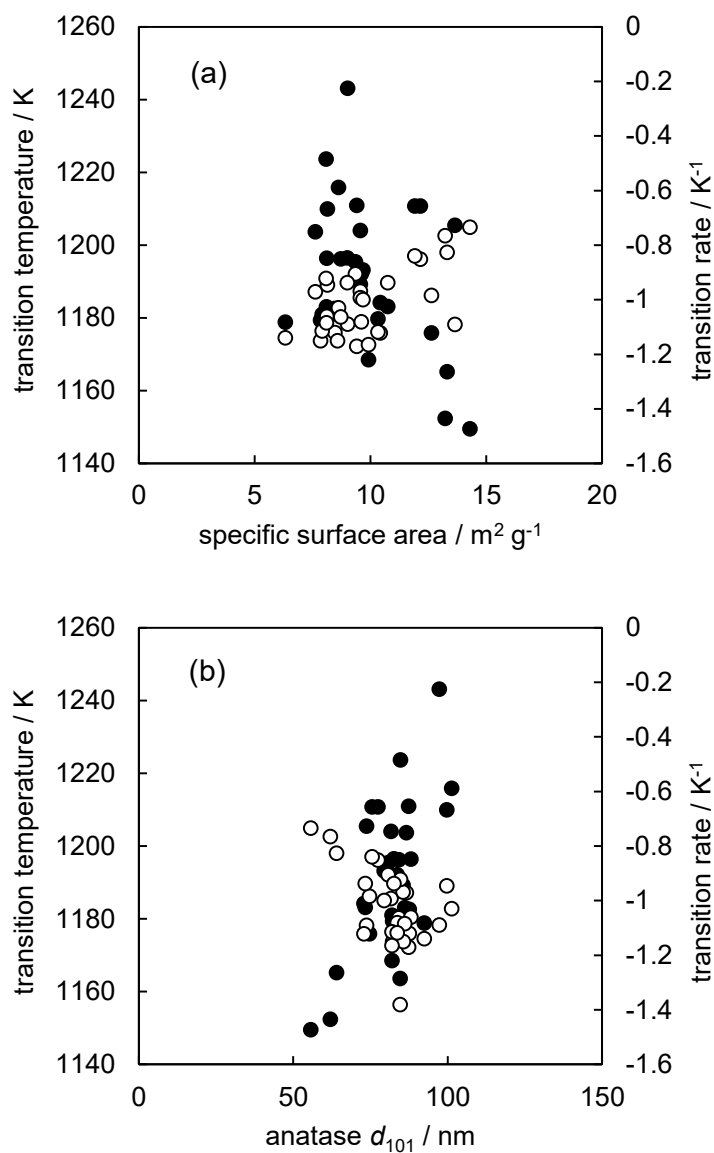


Figure 3-6 Correlation of transition temperature and transition rate and each property of prepared DAP (a) Specific surface area, (b) crystallite size. White and black plots means transition temperature and transition rate, respectively.

3.3.3. アナターズ-ルチル結晶相転移に伴う結晶子サイズの変遷

ここまで昇温XRD測定における各測定温度の結晶成分から解析をおこなってきたが、XRD測定では回折ピークの半値幅をシェラー式（式 3-1）に代入することにより結晶子サイズを算出できる。

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

式 3-1

ここで D は結晶子径， K は定数である形状因子で本研究では0.89， λ が照射X線の波長， β は $K_{\alpha 2}$ の影響や装置の持つ誤差によるピークの広がりを補正した真の半値幅である。

本項では各測定温度における結晶子サイズも交えて考察をおこなう。

DAPサンプルおよび粒子間接合のみられるサンプルについて，測定温度に対する結晶子サイズの変化をFigure 3-7に示す。結晶子サイズとしてアナタース，ルチルの最強回折ピークであるアナタース {101} 面，ルチル {110} 面の深さをそれぞれアナタース d_{101} およびルチル d_{110} 示した。アナタース d_{101} はアナタース-ルチル結晶相転移の進行にともない減少する傾向がみられた。いっぽう，ルチル d_{110} は結晶相転移までの間一定範囲に収まりながらもばらついているが，結晶相転移の進行とともにサイズが減少する傾向がみられた。XRD測定により求められる結晶子サイズは全体の平均値であり，生じる結晶子サイズの変化は粒子サイズの分布が変化することを意味している。まず，アナタース d_{101} は結晶相転移の間に結晶子サイズが低下していることから， d_{101} が大きな粒子からルチルへ転移が進行しているものと考えられる。次にルチル d_{110} についても結晶相転移にともない結晶子サイズが減少しており，結晶相転移にともない新たに生じるルチルの結晶子サイズが気相合成時から存在するルチル結晶よりも小さいことを示唆している。3.3.2.では結晶子サイズの小さな粒子ほど結晶相転移温度が低い傾向にあることを示し，結晶子サイズの小さな粒子からルチルへと転移することが想定されたが，得られた結果は結晶子サイズが大きな粒子から転移するものであった。

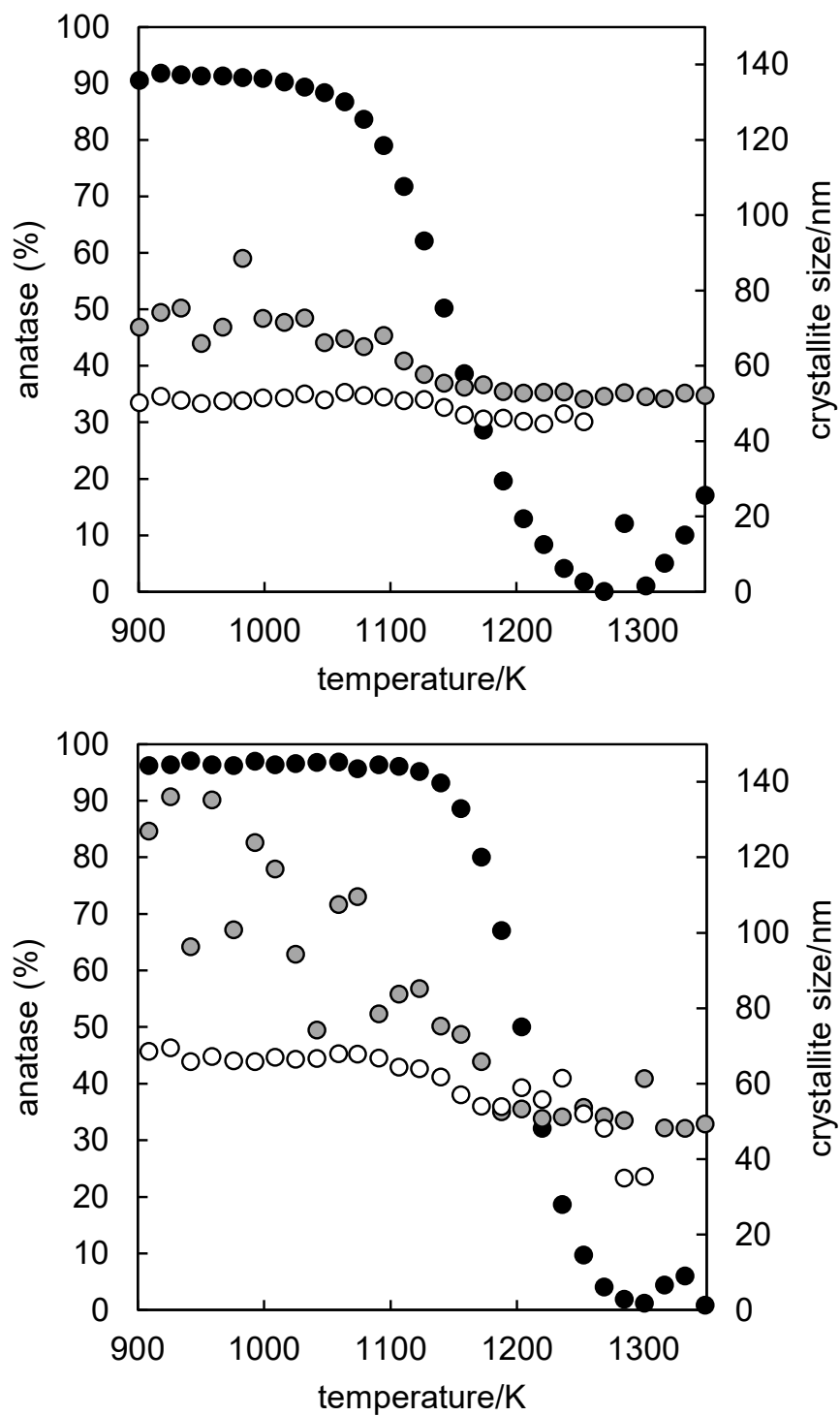


Figure 3-7 Crystallite size change pattern of each prepared titania sample during anatase-rutile phase transition. Top: Twin titania, bottom: DAP. Black, white and gray plots mean anatase content, anatase d_{101} and rutile d_{110} , respectively.

3.3.4. 酸化チタン粒子形状がおよぼすアナターズルチル結晶相転移への影響

結晶相転移にともなう結晶子サイズの減少についてさらに詳細に検討するために測定温度ごとのアナターズ d_{004} と d_{101} の比を算出した。DAP粒子を模型にとり、各結晶子サイズの方

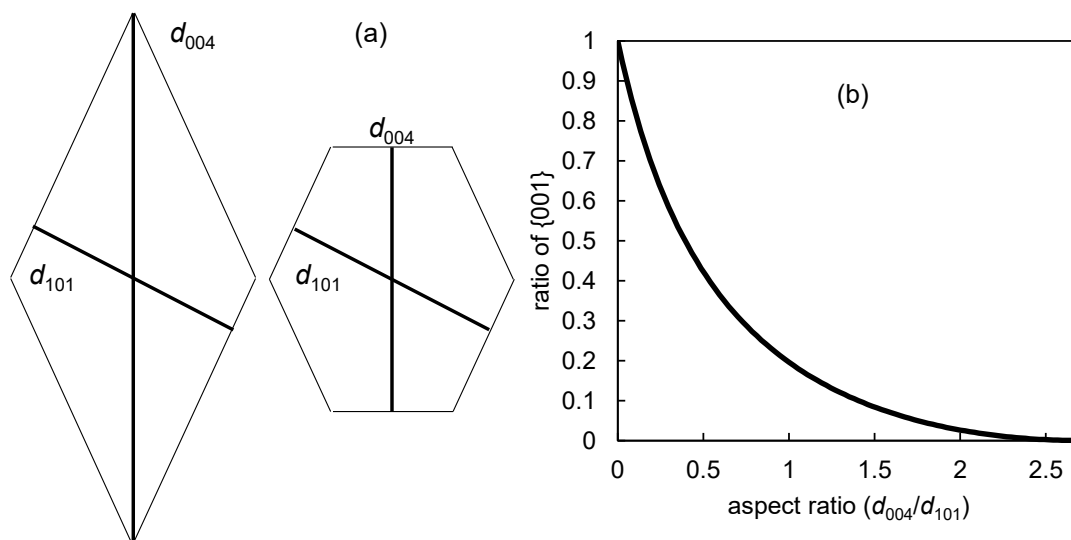


Figure 3-8 (a) Schematic representation of depth of each facet of octahedral and decahedral particles and (b) correlation of aspect ratio and ratio of {001} facet on DAP.

DAPにおいて d_{004} は向かい合う {001} 面同士の間隔、 d_{101} は {101} 面方向の深さであると想定している。始めに、アスペクト比に対する露出結晶面の変化をFigure 3-8(b)に示す。粒子が八面体形状であったときのアスペクト比が最大の2.7で、この時の {001} 面露出割合は0%でありアスペクト比が小さくなると {001} 面の露出割合が増すことを示す。このアスペクト比(d_{004}/d_{101})を酸化チタンサンプルの形状の指標とした。気相合成酸化チタンサンプルにおける測定温度ごとのアスペクト比をFigure 3-9に示す。いずれのサンプルにおいてもアスペクト比はおおよそ1を示していたが、アナターズ含率が0%になる直前にアスペクト比は急激に増加した。アスペクト比1における {001} 面の露出割合は20%程度である。SEM像観察をもとに算出した {001} 面の露出割合は30%程度であり、それに該当するアスペクト比は0.68程度であった。XRD測定により得られる結晶子サイズはサンプル全体の平均値であるために、DAP以外の形状のアナターズ酸化チタンの値も含まれており、若干低い高い値を示したものと考えられる。昇温にともなうアナターズ粒子のアスペクト比の増加は、この温度領域で存在するアナターズ粒子の形状が扁平なものから八面体に近いもの、すなわち {101} 面を多く露出するものが残ったために引き起こされたものと考えられる。加えてアナターズ d_{101} は結晶相転移にともない減少する傾向がみられていたことより、粒径が小

さくかつ八面体に近い形状を示す粒子が最後まで残存し，そのような粒子が熱的に安定である可能性が浮上した．Figure 2-7 (P.38)で示したように本気相合成装置をもちいて合成されたDAPは粒径が大きいほど $\{001\}$ 面の露出割合が高く，小さいほど $\{001\}$ 面の露出割合が小さい．そのため，サンプル中に存在する粒径が小さく，扁平率が低いDAPが高い安定性を有していたものと考えられる．

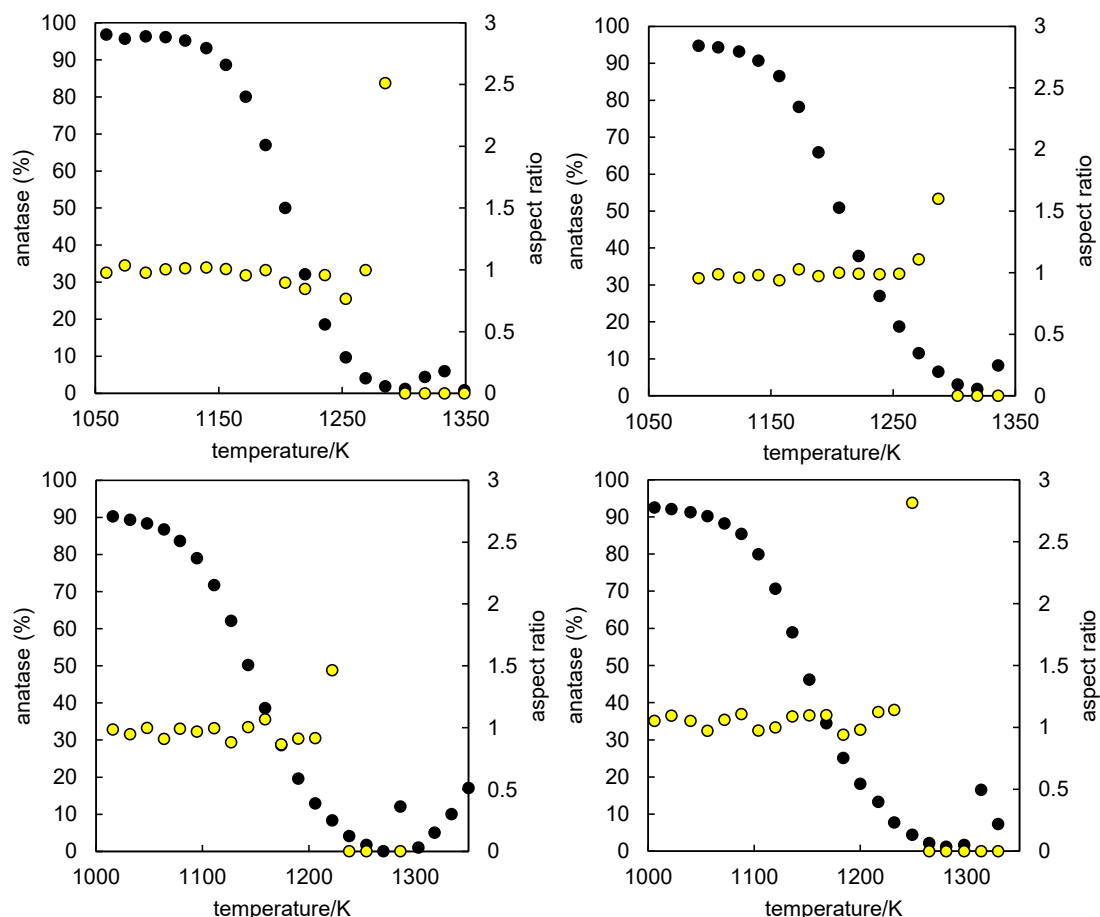


Figure 3-9 Aspect ratio change pattern of each titania sample during anatase-rutile phase transition. Top: DAP, bottom: twin sample. Black, yellow plots mean anatase content and aspect ratio.

このような粒子が熱的に高く安定であった由来として，結晶表面上の欠陥量が少なかった，熱力学的に安定とされる $\{101\}$ 面の露出割合が多かったためと考えられる．

いっぽう，チタンテトライソプロポキシドを前駆体としてもちい，得られた球状の粒子における転移挙動をFigure 3-10に示す．結晶子サイズの変遷はDAPサンプルと同様に結晶相転移にともないアナターズ d_{101} ，ルチル d_{110} はともに減少する傾向を示した．いっぽう，

アスペクト比は0.9-1.1の間でバラつきがあり最終的に1.2と若干高くなる傾向を示した。DAPサンプルのようにアスペクト比の高い粒子が残存するような傾向にあるが、その割合はDAPサンプルより小さくサンプル中の割合は小さいものと考えられる。

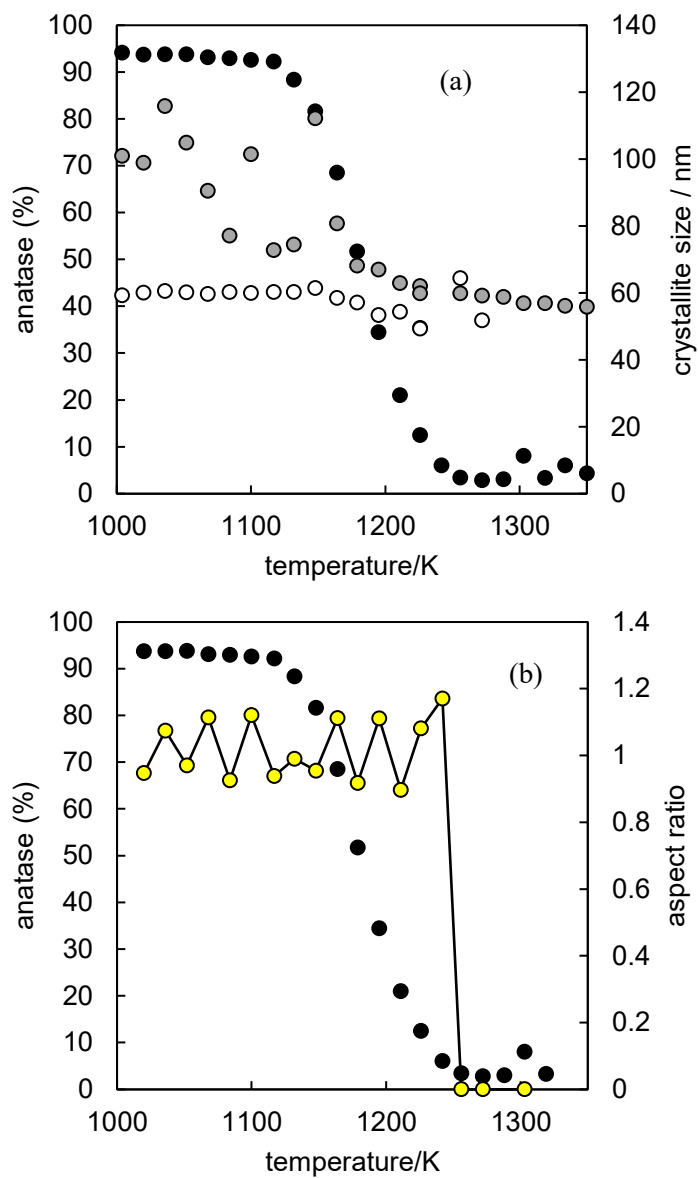


Figure 3-10 (a)Crystallite size and (b) aspect ratio change pattern of sphere titania sample during anatase-rutile phase transition. Black, white, gray and yellow plots mean anatase content, anatase d_{101} , rutile d_{110} and aspect ratio, respectively.

ここまで結晶相転移におよぼす粒子間接合の影響を検討するうえで結晶子サイズの影響

が大きく、議論できずにいた。そこで、DAPサンプルと粒子間接合のみられるサンプルについて同結晶子サイズを示す測定温度を比較した。DAPサンプルおよび粒子間接合のみられるサンプルの測定温度に対する結晶子サイズおよびアスペクト比をFigure 3-11に示す。DAPサンプルおよび粒子間接合のみられるサンプルがそれぞれ結晶子サイズ約54 nm測定温度はそれぞれ1172 Kおよび1120 Kであり、粒子間接合のみられるサンプルの方が50 K程度低い温度で同じ結晶子サイズとなっていた。ここで、結晶子サイズを比較した温度のアスペクト比は同程度の1を示しており、両サンプルは全体としての粒子形状に大きな差がないといえる。以上の結果から同じ結晶子サイズで比較した場合、粒子間接合のみられるサンプルは測定温度が低く、転移しやすく不安定であるといえる。これは粒子間接合にともなう接合面が余分な界面エネルギーを有しており、その分単結晶よりも不安定なために引き起こされたといえる。

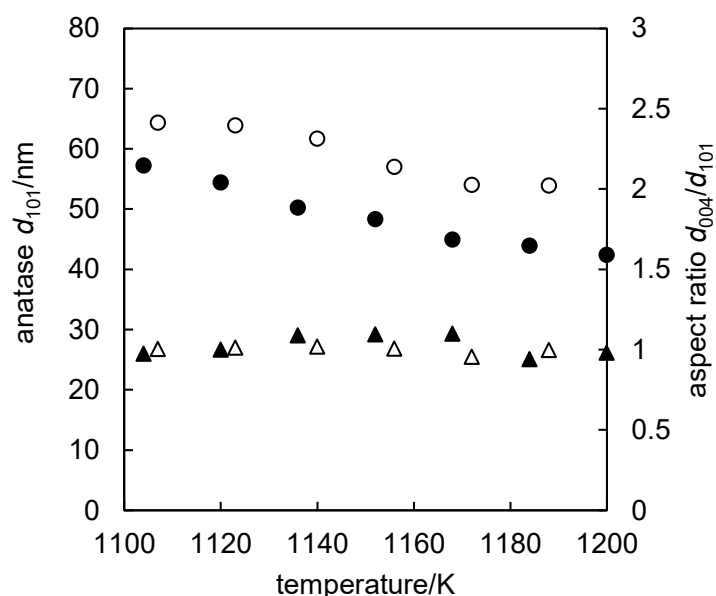


Figure 3-11 Crystallite size and aspect ratio change pattern of DAP and twin titania sample during anatase-rutile phase transition. White and black plots means DAP and fused sample, respectively. Circle and triangle plots mean anatase d_{101} and aspect ratio, respectively.

昇温にともなう酸化チタンサンプルの形状の変化を調べるため、各形状のサンプルの昇温XRD測定後の代表的なSEM観察像をFigure 3-12に示す。1523 Kまでの昇温をおこないアナタース-ルチル結晶相転移が完全に終了した後のサンプルであるため、SEM像中にみられる粒子はすべてルチル結晶である。いずれのサンプルにおいても粒子同士が接合し、 $1\mu\text{m}$ を超える大きな粒子が確認されたことから、アナタース粒子同士あるいは転移後のルチル

粒子同士が焼結し、接合したことが考えられる。

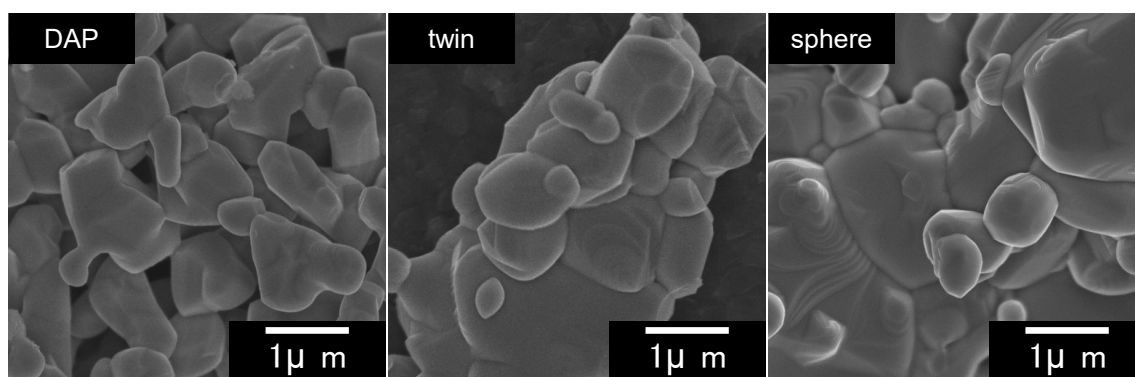


Figure 3-12 SEM images of each shape of titania sample after the temperature programmed XRD measurement.

結晶相転移途中のサンプルの形状の変化を観察するために、1073 K、1123 K、1173 Kまでの昇温XRD測定をおこなったDAPサンプルの代表的なSEM像（a, b, c）および測定温度に対するアナターズ含率、結晶子サイズの変化(d, e, f)をFigure 3-13に示す。

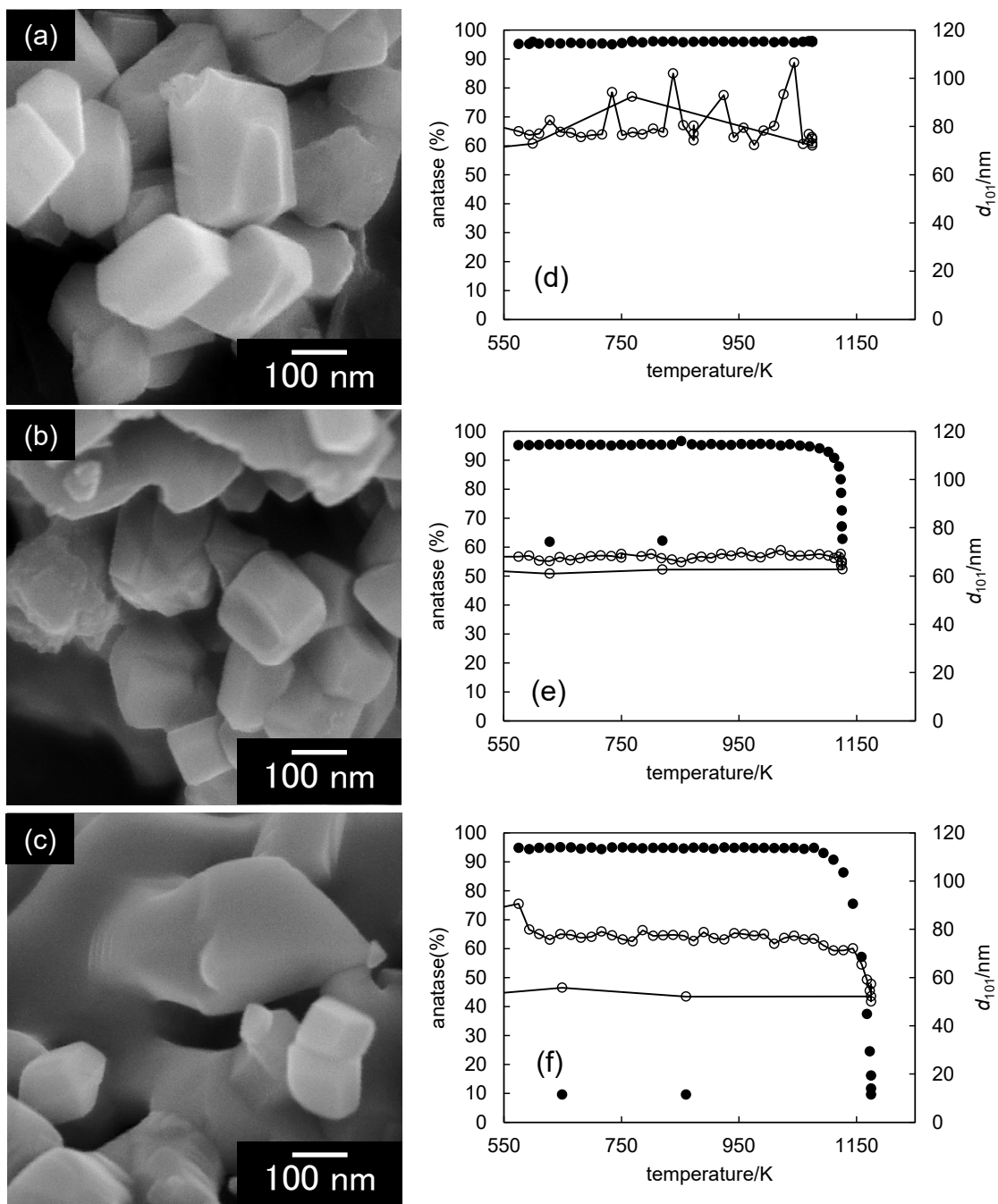


Figure 3-13 (a, b, c) SEM images of DAP samples after temperature programmed XRD measurement, (d, e, f) change of anatase contents and crystallite size of anatase with increasing temperature to 1073 K (a, d), 1123 K (b, e), 1173 K (c, f). Black and white plots mean anatase content and crystallite size, respectively, in (d, e, f).

Figure 3-13 (d, e, f) 測定温度の増加に対するプロットの頻度が多いほうが昇温過程, 少

ないほうが降温の結果であり1123 K, 1173 K (Figure 3-13(e, f))の条件ではアナタース含率および結晶子サイズが減少した。ここで、3.2.1で示したようにXRD測定の間隔は16 Kごとであるはずだが、これらの結果において測定終了温度間際のプロットが16 Kよりも細かく刻んだ間隔になっていることが分かる。これは昇温終了温度間際になると昇温速度が低下してしまう装置上の問題のために生じた。1073 Kおよび1123 Kまで加熱したFigure 3-13 (a, b) よりDAPとおぼしき粒子の表面がバルク方向にへこんでいる様子がみられる。このような表面にへこみがみられるDAP粒子の割合や表面の構造についての調査をおこなっていないため推測の域を出ないが、へこみのみられるサンプルは粒径が比較的大きな傾向にあることから、本研究でもちいた急加熱急冷却コアキシャルフロー法もちい合成される大きなDAPは粒子成長の過程で内部に欠陥が導入され、昇温にともない欠陥が表面に移動しへこみが生じた可能性がある。いっぽう、1173 Kまで加熱したFigure 3-13 (c)中には驚くべきことに粒径100 nm程度のDAPが観測された。Figure 2-7 (P.38) で示したように、粒径の小さな粒子は扁平率が小さく、{101} 面の露出結晶面の割合が大きい傾向にあることから、粒径は小さいものの熱力学的に安定な {101} 面を多く露出するために安定的に残存することが示唆された。

3.4. 結論

気相合成酸化チタン (IV) の結晶相転移挙動の評価を通じ、粒子形状がおよぼす熱的安定性への影響について議論した。

本研究では一定の昇温速度で測定温度を制御するX線回折測定を繰り返しおこなうことにより、一度の測定で結晶相転移温度の評価、および測定温度ごとの結晶子サイズを算出し、結晶子サイズあるいは粒子の形状がおよぼす結晶相転移への影響を議論した。種々の気相合成アナタース酸化チタンで結晶相転移温度、結晶子サイズの変化を評価すると、結晶子サイズの大きな酸化チタンほど転移温度が高く熱的安定性を示すいっぽう、結晶相転移とともにアナタース酸化チタンの結晶子サイズは次第に減少する傾向がみられた。アナタース酸化チタンの2種の結晶子サイズをもちいるアスペクト比を算出し、測定温度に対する変化をたどると、転移終盤に八面体形状を示唆する高いアスペクト比を示した。加えて、1173 Kまでの昇温XRD測定後サンプル中に粒径が比較的小さく扁平率の小さい粒子が残存する様子がみられた。これらの結果から、サンプル中に含まれる結晶子サイズが大きく熱的に不安定な粒子から転移が進行し、粒径の小さな八面体形状に近いアナタース酸化チタンが熱的に安定であることが示唆された。また、結晶子サイズの影響を加味し、形状の異なるサンプルの相転移温度を比較することにより、双晶サンプルにおいて低い結晶相転移温度示され、格子不整合となる接合面の存在による熱的安定性の低下が認められ、表面エネルギーの大きな格子不整合から結晶相転移が進行したといえる。

3. 5. 参考文献

- [Bian 2012] Z. Bian, T. Tachikawa, T. Majima, Superstructure of TiO₂ Crystalline Nanoparticles Yields Effective Conduction Pathways for Photogenerated Charges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 1422-1427 (2012).
- [Hengerer 2000] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces. *Surface Science* **460**, 162-169 (2000).
- [Junwei 2013] H. Junwei Wang and Ashish Kumar Mishra and Qing Zhao and Liping, Size effect on thermal stability of nanocrystalline anatase TiO₂. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 255303 (2013).
- [Lv 2011] K. Lv, Q. Xiang, J. Yu, Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets. *Applied Catalysis B: Environmental* **104**, 275-281 (2011).
- [Pasquarelli 2015] R. M. Pasquarelli, H. S. Lee, R. Kubrin, R. Zierold, A. Y. Petrov, K. Nielsch, G. A. Schneider, M. Eich, R. Janssen, Enhanced structural and phase stability of titania inverse opals. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 3103-3109 (2015).
- [Penn1999] R. L. Penn, F. Banfield Jillian, Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *American Mineralogist* **84**, 871 (1999).
- [Sabyrov 2013] K. Sabyrov, N. D. Burrows, R. L. Penn, Size-Dependent Anatase to Rutile Phase Transformation and Particle Growth. *Chemistry of Materials* **25**, 1408-1415 (2013).
- [Wang 2011] Y. Wang, H. Zhang, Y. Han, P. Liu, X. Yao, H. Zhao, A selective etching phenomenon on {001} faceted anatase titanium dioxide single crystal surfaces by hydrofluoric acid. *Chemical Communications* **47**, 2829-2831 (2011).
- [Wei 2014] Z. Wei, E. Kowalska, B. Ohtani, Influence of Post-Treatment Operations on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Octahedral Anatase Titania Particles Prepared by an Ultrasonication-Hydrothermal Reaction. *Molecules* **19**, 19573 – 19587 (2014).

- [Xiong 2012] J. Xiong, Y. Wang, Y. Li, P. D. Hodgson, Phase transformation and thermal structure stability of titania nanotube films with different morphologies. *Thin Solid Films* **526**, 116-119 (2012).
- [Zhang 2000] H. Zhang, J. F. Banfield, Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research* **15**, 437-448 (2000).
- [Zhao 2014] Y. Zhao, Y. Zhang, H. Liu, H. Ji, W. Ma, C. Chen, H. Zhu, J. Zhao, Control of Exposed Facet and Morphology of Anatase Crystals through TiOxFy Precursor Synthesis and Impact of the Facet on Crystal Phase Transition. *Chemistry of Materials* **26**, 1014-1018 (2014).
- [Zhu 2015] S.-C. Zhu, S.-H. Xie, Z.-P. Liu, Nature of Rutile Nuclei in Anatase-to-Rutile Phase Transition. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 11532-11539 (2015).
- [清野 2017] 清野学 第2版 酸化チタン-物性と応用技術- 技報堂出版 (2017)

4. 十面体形状アナタース型酸化チタン粒子（DAP）上析出金属の結晶面依存性

4.1. 緒言

4.1.1. 形状が制御された光触媒粒子に対する結晶面選択的な金属/金属酸化物析出

形状が制御された光触媒粒子，特に特有の結晶面から構成される光触媒は，その結晶面がおよぼす物性や光触媒活性への影響について興味をもたれている．結晶面がもつ光触媒反応への役割についても議論がされており，理論計算による状態密度を算出することにより，光吸収により生成する正孔が緩和する価電子帯上端位置あるいは励起電子が緩和する伝導帯下端位置の推測がおこなわれている．加えて，光吸収により生成する励起電子-正孔を利用する金属/金属微粒子のそれぞれ還元/酸化析出（光析出）をおこない，走査型電子顕微鏡あるいは透過型電子顕微鏡により析出位置を推定することにより還元/酸化析出が生じた位置をそれぞれ光吸収により生成した励起電子-正孔が移動した結晶面として評価し，結晶面ごとの電荷の移動しやすさについての報告がなされている．形状が制御された光触媒に対する金属/金属酸化物の結晶面選択的な金属析出に関する報告とその原因についてTable 4-1に示す．一部の報告[Wenderich 2014]では金属微粒子の前駆体の吸着性の違いが析出物の結晶面選択性に寄与していると報告しているものの，多くの報告で金属の還元析出面と酸化物の酸化析出面が異なる原因として結晶面選択的な電荷の移動，電荷分離があげられている．

いっぽう，Chenらは励起電子と正孔の移動度の差による結晶面選択的な金属微粒子の析出を報告している．粒径3 μm ほどの大きな立方体形状の酸化銅（I）に対し片側からのみの光照射をおこなった場合，励起電子と正孔移動度の違いによるデンバー効果により，励起電子のみが背面へと到達するために，還元析出が背面で，移動度の低い正孔が照射面に析出される [Chen 2018]．ただし，形状が制御された半導体粒子に対する結晶面選択的な金属析出の報告の多くは半導体微粒子が懸濁液条件において攪拌されているため，照射面はランダムになるためデンバー効果は寄与しないと考えられる．

Table 4-1 Report on facet selective metal or metal-oxide deposition on faceted photocatalyst and reason for facet selective deposition.

sample	shape	deposited metal or Metal oxide	deposition reaction	metal precursor	facet selectivity	cause	counting	journal
TiO ₂ anatase	decahedral	Ag	reduction	AgNO ₃	{101}	charge separation	-	Sun 2016
TiO ₂ anatase	decahedral	Ag	reduction	AgNO ₃	{101}	charge separation	-	Ye 2013
TiO ₂ anatase	decahedral	Ag	reduction	AgNO ₄	{101}	charge separation	-	Sofianou 2014
TiO ₂ anatase	decahedral	Ag	reduction	Ag ₂ SO ₄	{101}	charge separation	-	Amano 2010
BiVO ₄	decahedral	Ag/Au/Pt	reduction	HAuCl ₄ /AgNO ₃ /H ₂ PtCl ₆	{010}	charge separation	-	Li 2013
TiO ₂ anatase	decahedral	Au	reduction	HAuCl ₄	{101}	charge separation	-	Wang 2015
ZnO	hexagonal prism-like	Au	reduction	HAuCl ₄	{0001}	charge separation	-	Wang 2016
BiVO ₄	decahedral	Au	reduction	HAuCl ₄	{010}	charge separation	-	Zhou 2018
TiO ₂ Rutile	dodecahedral	Au/Pt	reduction	HAuCl ₄ /H ₂ PtCl ₆	{110}	charge separation	-	Zhang 2016
TiO ₂ anatase	decahedral	Au/Pt	reduction	HAuCl ₄ /H ₂ PtCl ₆	{101}	charge separation	-	Chamtouri 2017
BiOBr	plate like	Au/Pt	reduction	HAuCl ₄ /H ₂ PtCl ₆	{102}	charge separation	-	Guo 2018
TiO ₂ anatase	flower-like DAP	Pd	reduction	H ₂ PdCl ₄	{101}	charge separation	-	Bai 2016
TiO ₂ anatase	decahedral	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆	{101}	charge separation	-	Ohno 2002
TiO ₂ anatase	decahedral	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆	{101}	charge separation	-	Liu 2013
TiO ₂ anatase	decahedral	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆	{101}	charge separation	-	Meng 2016
TiO ₂ anatase	decahedral	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆ /[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	{101}	charge separation (dark: adsorption)	-	Xiong 2017
TiO ₂ anatase	{101}/{010}/ /{001}/{110}	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆	{101}/{010}	charge separation	-	Gao 2015
WO ₃	plate like	Pt	reduction	H ₂ PtCl ₆	(020)	adsorption of precursor	○	Wenderich 2014
TiO ₂ anatase	decahedral	Co ₃ O ₄	oxidation	Co(NO ₃) ₂	{001}	charge separation	-	Meng 2016
BiVO ₄	decahedral	MxO _x	oxidation	MnSO ₄ /Mn(NO ₃) ₂ /Pb(NO ₃) ₃	{110}	charge separation	-	Li 2010
TiO ₂ anatase	decahedral	PbO ₂	oxidation	Pb(NO ₃) ₂	{001}	charge separation	-	Ohno 2002 /Murakami 2009
BiOBr	plate like	PbO ₂ /MnO _x	oxidation	Pb(NO ₃) ₂ /MnSO ₄	{001}	charge separation	-	Guo 2018

4.1.2. DAP上析出金属微粒子の結晶面選択性評価法の問題点

励起電子-正孔対が光触媒粒子のバルク内で生じた場合、励起電子-正孔対は互いに引きつけあう電氣的な相互作用をもつことから、粒子内における内部電場が無ければ電荷分離を生じることは難しいようにみえる。そして、酸化チタン (IV) はn型半導体であり伝導帯下端付近の準位に電子トラップを持つことが知られており、酸化チタンが溶液と接触することにより界面でバンドベンディングが生じ、酸化チタンの界面付近における伝導帯下端位置および価電子帯上端位置が増加することにより、正孔が表面に励起電子がバルクに移動することが光電気化学の領域で知られている [Li 2014]。この電荷分離については光触媒の分野でも考えられているが、白色の酸化チタンはドナー密度が低く、内部電場を形成するためには200 nm以上の粒径が必要となることが考えられ [Li 2014]、多くの場合200 nmよりも小さな酸化チタン (IV) が光触媒としてもちいられるため内部電場の形成は難しいようにみえる。さらに、仮に表面からバルクにかけて内部電場があったとしてもバルクに移動した電荷は表面の基質と反応することができないため、内部電場により電荷分離が引き起こされるためには光触媒粒子は (i) 異なる電位を示す2種の表面を持たなければならない、(ii) ある表面から別の表面にかけての電位の傾きのバルクの構造は滑らかに変化しなければならない。微細な構造であるバルク中の (ii) のような内部電場は非現実的である。

酸化チタン (IV) は代表的な光触媒材料のひとつであり、様々な不均一系光触媒反応において高い光触媒活性を示すことでよく知られている。酸化チタン (IV) の結晶相であるアナターズ、ルチル、ブルカイトは自然産出し、それらの形状はそれぞれ八面体、複雑な結晶面、六角形の板状結晶である。天然のアナターズ結晶では、8つの等方的な $\{101\}$ 面で構成される八面体形状で支配されるのに加えて、ふたつの $\{001\}$ 面が露出する十面体形状が時折見つかる。天然結晶はもっとも安定な結晶面、 $\{101\}$ 面を露出することが考えられ、 $\{001\}$ 面は合成されるときなんらかの熱力学的要求を満たしつつゆっくり成長するものと考えられる。しかし、P25のような市販酸化チタンの詳細な解析によりDAPが存在することが分かっていたもののDAPの選択的な合成はYangらの構造規制剤をもちいる水熱合成法 [Yang 2008] またはOhtaniらによる四塩化チタンからの気相合成法 [Amano 2009] が発表されるまではその合成法はわからずにいた。

これまでDAPが高い光触媒活性を示す原因として、光吸収により生じた励起電子-正孔がそれぞれ $\{101\}$ 面と $\{001\}$ 面に移動する電荷分離が考えられており、その根拠はTable 1-1のように光触媒反応による金属の還元析出物または金属酸化物の酸化析出物がそれぞれ $\{101\}$ 面または $\{101\}$ 面に析出する顕微鏡観察にもとづいた推測であるようにみえる。多面体のルチル酸化チタンや他の金属酸化物でも同様に結晶面選択的な金属、金属酸化物の析出に関する報告があり、電荷分離が生じていると考えられている [Zhang 2016/Zhou 2018/Li 2013]。DAPにおける結晶面選択的な $\{101\}$ 面における還元析出、 $\{001\}$ 面における酸化析出から、励起電子-正孔がそれぞれ $\{101\}$ 面と $\{001\}$ 面に移動すると考えられ

ているが、励起電子-正孔がバルクで生成したのち表面に移動し、励起電子-正孔がバンド構造の違いにより異なる結晶面に移動するとする基礎的な前提が、電子と正孔は内部電場なしに互いの電氣的な相互作用から逃れて異なる結晶面に移動することができないことと矛盾するにもかかわらず、この結晶面選択的な酸化還元反応はすでに確立しているようにみえ、研究は結晶面に依存するバンド位置に向けられている。

しかし、結晶面選択的な酸化還元反応の機構の議論の前に、光析出法による金属/金属酸化物析出の実験的な結果から結晶面選択的な酸化還元反応の仮説を導くにはいくつかの問題が含まれているように見える。例えば、(a)結晶面が制御された粒子の調製のために使用された表面に残存する構造規制剤の影響が無視できないこと、(b)結晶面選択的な金属析出は結晶面ごとの担持微粒子数などを示すことなく数枚の顕微鏡観察像だけをもちいて評価されていること、(c)光析出した後の金属/金属酸化物の移動の可能性について議論がされていないことがあげられる。

上記に示した背景にもとづき、アナタース酸化チタンにおける結晶面選択的な金属微粒子の析出を下記のような観点で検討しなおした。(1)四塩化チタンと酸素を原料としてもちいる気相合成法により調製され、構造規制剤が残存しないDAPを使用する。(2)光触媒反応により結晶面選択的に析出した金属微粒子の担持密度の比を評価するために析出した金属微粒子の数を数える。(3)前駆体として金属コロイドをもちいて析出する。これらの(1)、(2)、(3)はそれぞれ上記に示した(a)、(b)、(c)の問題解決法にあたる。

4.2. 実験

4.2.1. DAPに対する金属微粒子析出

4.2.1.1. 光析出法

50 mLガラス遠沈管に攪拌子、DAPを15.0 mg、50 vol%メタノール溶液を30 mLを加えた後、超音波洗浄器（アズワン、AS82GTU）で20秒超音波分散し、酸化チタンに対し0.5重量%の金属量となる塩化金酸（ HAuCl_4 , Wako）あるいは塩化白金酸（ H_2PtCl_6 , Wako）を加えた。アルゴンバブリングにより系内の空気を取り除いたのち、遠沈管の口をダブルキャップおよびパラフィルムでシールし、1000 rpmの磁気攪拌をしながら400 Wの高圧水銀灯（ $>290\text{ nm}$, Eiko-sha）照射をした。塩化白金酸添加サンプルを15分、塩化金酸添加サンプルを120分照射した後、サンプルを照射から取り出し、光析出後懸濁液のpHをコンパクトpHメーター（LAQUA twin, HORIBA, pH4.01, 6.86で校正）で測定した。また、サンプルを遠心分離（1000 rpm, 10 min）、上澄み除去、MilliQ水洗浄の操作を3回繰り返したのち、凍結乾燥（ $<10\text{ Pa}$, EYELA, FDU-2100）をおこない粉末として回収した。

上記の手法でDAPに対し金および白金を光析出したサンプルについて、別途アルミホイルで覆う暗条件下で2, 13, 24, 48時間の追加攪拌処理したサンプルも得た。マグネチックスターラー（AS ONE RSH-4DN）をもちい1000 rpmで攪拌した。

また、金属酸化物の酸化析出のために酸化鉛の酸化析出をおこなった。50 mLのガラス遠沈管にDAPを15 mg, MilliQ水を30 mL, DAPに対し1.0重量%となる酸化鉛 (IV) に相当する硝酸鉛 (II) (Wako), 攪拌子を加え, ダブルキャップ, パラフィルムでシールし, 1000 rpmで攪拌しながら4時間水銀灯照射 (>290 nm, Eiko-sha) をおこなった。照射後得られたサンプルを次の3つのように, 洗浄/乾燥処理をおこなわず自然乾燥するもの, 未洗浄のまま353 Kで一晩加熱乾燥するもの, 洗浄後一晩凍結乾燥するものに分けた。

4. 2. 1. 2. コロイド析出法

コロイド析出法は水銀灯照射条件[Tanaka 2012]あるいは暗条件のふたつでおこなった。白金および金コロイドは次の文献を参考に調製した [Frens 1973, Kajita 2010]。白金コロイド調製では0.30 mmol L⁻¹塩化白金酸水溶液196 mLを磁気攪拌条件でマントルヒーター (MS-ES-3, As one) により加熱還流した。その後0.84 mol L⁻¹のクエン酸三ナトリウム (Wako) 水溶液4.0 mLを反応溶液に加え45分間加熱還流した。その後, アイスバスをもちいて急冷したのち, 溶液中に残存する過剰なクエン酸および無機塩をイオン交換樹脂 (Organo, Amberlite MB-1) をもちいて除去した。金コロイド調製では1.0 mmol L⁻¹の塩化金酸水溶液を加熱還流し, 0.039 mol L⁻¹のクエン酸三ナトリウム水溶液24 mLを加え, 30分加熱還流を続けた。その後は白金コロイドと同様の処理をおこない回収した。

白金コロイド析出および金コロイド析出はそれぞれ試験管にDAPを0.044 g, 0.013 g量り取り, 白金または金コロイド液を5.0 mLずつ加え, 水銀灯照射条件 (>290 nm, Eiko-sha) あるいは暗条件で磁気攪拌を2時間おこなった。析出後, 遠心分離, MilliQ水洗浄を3回おこなった後, 凍結乾燥した。

4. 2. 1. 3. 無攪拌条件における光析出法

10 mg mL⁻¹の十分に超音波分散したDAP懸濁液0.20 mLをすりスライドガラスのすり面に乗せ, 真空条件にて24時間乾燥した。DAPをコーティングしたスライドガラスを以下の金属錯体を含む50vol%メタノール水溶液に浸し, 290 nm以上の波長の水銀灯照射を2時間おこなった。金属錯体として酸化チタンに対し2重量%の金属となるH₂PtCl₆, H₂AuCl₄または[Pt(NH₃)₄]Cl₂のいずれか1種を添加した。金属析出後, DAPコーティングスライドガラスは洗浄操作をおこなわずに室温環境にて乾燥した。

4. 2. 2. DAPの金属微粒子の析出結晶面評価法

金属微粒子析出DAPは電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL JSM-7400M) をもちいて解析した。真鍮製試料台 (φ 12mm) にカーボンペースト (SPI Supplies) を塗り, 金属析出DAP粉末を少量載せ, 過剰分をブローアで飛ばした後, 一晩真空乾燥した。二次電子像 (SEI) モードで加速電圧5.0-10.0 kV, カレント10 μA, 作動距離3-6 mmにて観察した。担持密度 (*D*) および担持密度比 (*s*) はFE-SEM像をもちい面積当たりの金属微粒

子の数で算出するため、以下の流れに沿って解析した。はじめに各結晶面上に析出した金属微粒子数 ($N_{\{001\}}$, $N_{\{101\}}$) を数え、そしてSEM像中の $\{001\}$ 面および $\{101\}$ 面の総面積 ($S_{\{001\}}$, $S_{\{101\}}$) を算出した。統計学的な信頼性および再現性を高めるため、金属微粒子析出DAPを100個以上計数した。面積計算では、次の式 4-1, 式 4-2に従い、Figure 4-1のようにDAPの台形状 $\{101\}$ 面の短辺 b と長辺 a から各結晶面の面積を推定した。

$$S_{\{001\}} = b^2 \quad \text{式 4-1}$$

$$S_{\{101\}} = (a+b) \times h/2 = (a+b) \times (a-b) \times \tan 69.7^\circ / 4 \quad \text{式 4-2}$$

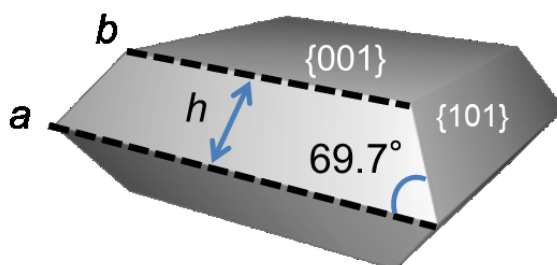


Figure 4-1 Assumed dimension of a DAP.

その後、各結晶面の N/S 比から担持密度 (D) を算出し、各結晶面の担持密度の比, $D_{\{001\}}/D_{\{101\}}$ 担持密度比 (s) を算出した。

4.2.3. ゼータ電位測定

サンプルのゼータ電位測定は、10 mgの粉末を20 mLのミリQ水に懸濁して測定した。等電点の測定はサンプル6.0 mgを30 mLに懸濁させ、0.1 mol L⁻¹ HClまたは0.1 mol L⁻¹ NaOH水溶液をもちいpHを3, 5, 7, 9, 11に制御しておこなった。(ベックマン・コールター, Delsa nano HC)

4.3. 結果と考察

4.3.1. DAPに対する金属微粒子析出の結晶面選択性

4.3.1.1. 光析出法およびコロイド析出法により析出した金属微粒子の結晶面選択性

光析出法(PD; (a)(d)), 暗条件におけるコロイド析出法 (CDD; (b)(e)), 水銀灯照射条件におけるコロイド析出法(CDL(c)(f))にて金および白金をDAPに対し析出したサンプルの代表的なSEM像をFigure 4-2に示す。金および白金微粒子の粒径について測定するとTable 4-2に示すように平均粒径は4-12 nmであり、結晶面ごとの粒径の差はあまり見られなかった。このSEM観察は分解能の関係上1 nm以下の微粒子の存在する可能性があるものの、金

属錯体を前駆体とする金および白金の光析出において観察できた微粒子に限れば金属にかかわらず平均粒径は4-5 nm微粒子であった。金コロイドの平均粒径は暗条件，照射条件どちらでもおよそ12 nmであった。しかし，白金コロイドの粒径は照射条件でおよそ5 nmであったのに対し，暗条件では2倍サイズの径であり，白金コロイド同士が凝集したことに起因するといえる。本研究ではこのようなかたまりについてもひとつの微粒子としてカウントした。

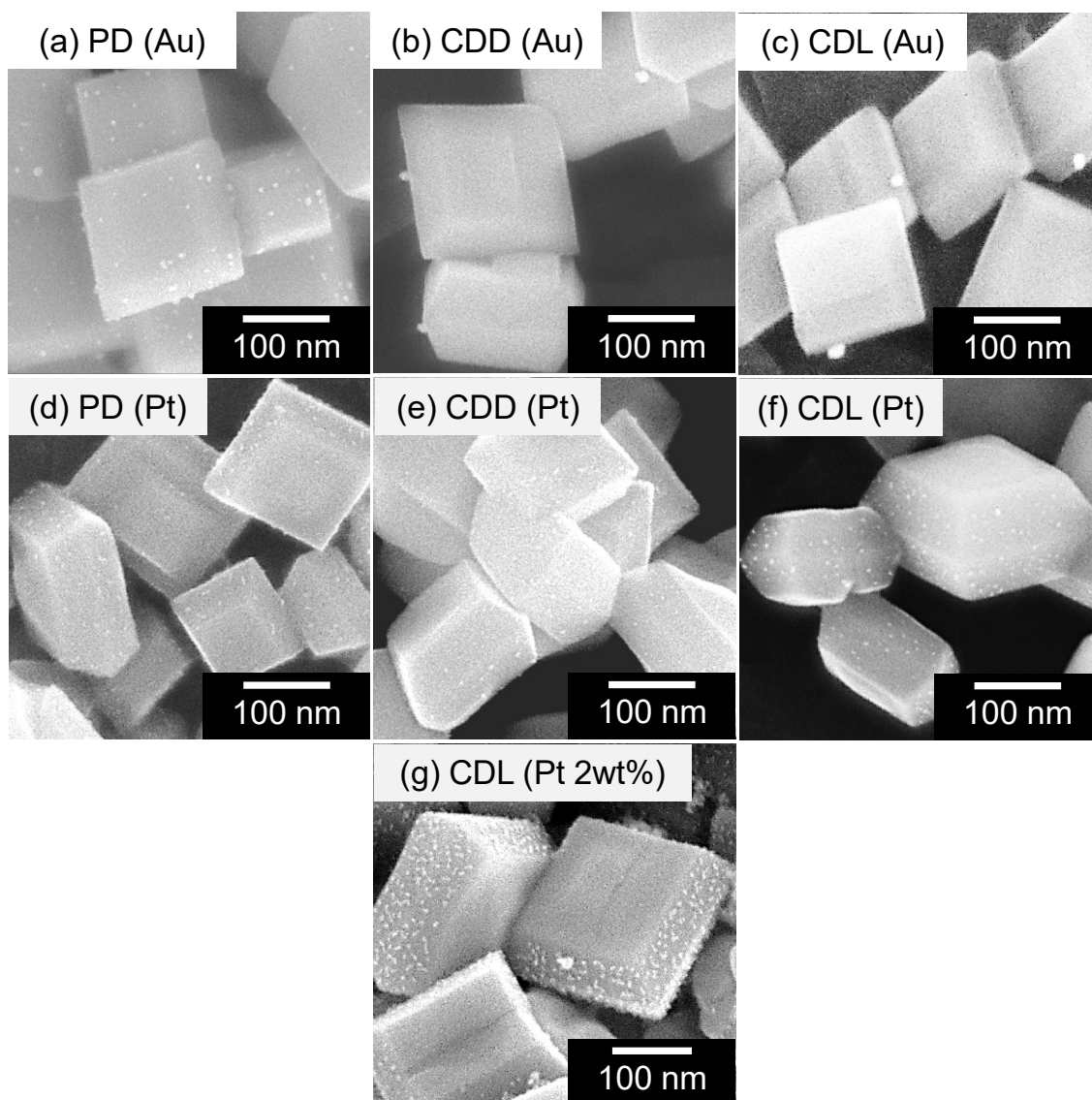


Figure 4-2 Representative SEM images of DAPs deposited with gold (a-c) and platinum (d-g) by photodeposition (PD) from their precursors (HAuCl_4 and H_2PtCl_6 , respectively) (a, d) deposition from their colloids in the dark (CDD; b, e) and under photodeposition (CDL; c, f, g)

全体的な傾向として、金および白金微粒子は $\{101\}$ 面に対して選択的に析出する傾向を示した。定量的に結晶面選択性を評価するために、4.2.2にて説明したように単位面積当たりの金属微粒子数すなわち析出密度 (D) を結晶面ごとに算出し、その比 ($D_{\{001\}}/D_{\{101\}}$) を担持密度比(s)として導入し、本研究における結晶面選択性の指標とした。 $s=1$ の場合、析出金属微粒子の結晶面選択性はなく、 $s>1$, $s<1$ のとき、それぞれ $\{001\}$ 面, $\{101\}$ 面選択的であることを示す。 s を導入するにあたり、各サンプルにおいて金属微粒子が析出したDAPを100個以上数えた。各析出条件の D および s をTable 4-2に示した。光析出法により析出した金、白金微粒子の s はそれぞれ0.61, 0.28であり、ともに1よりも低く光析出法による金属微粒子の還元析出が $\{101\}$ 面に多くみられることを示す。この結果はこれまでに報告されている $\{101\}$ 面選択的な金、白金析出と同様の傾向を示した。

Table 4-2 Summary of the results for deposition of metals on DAPs.

entry	source	amount ¹ (wt%)	medium	size ² /nm	pH ³	$D_{\{001\}}$ ⁴ / 10^{-4} nm^{-2}	$D_{\{101\}}$ ⁵ / 10^{-4} nm^{-2}	s ⁶
PD ⁷ (Au)	HAuCl ₄	0.5	MeOH ⁸	5	— ⁹	3.9	6.4	0.61
CDD ¹⁰ (Au)	Au colloid	2.0	water	12	— ⁹	0.065	0.37	0.18
CDL ¹¹ (Au)	Au colloid	0.5	water	12	7.6	0.011	0.25	0.04
PD ⁷ (Pt)	H ₂ PtCl ₆	0.5	MeOH ⁸	4	7.2	4.5	16	0.28
PD ⁷ (Pt/CA)	H ₂ PtCl ₆	0.5	MeOH ⁸ + CA ¹²	5	2.5	5.1	8.2	0.62
PD ⁷ (Pt/AA0.03)	H ₂ PtCl ₆	0.5	MeOH ⁸ + AA 0.03 ¹²	4	3.4	10	16	0.64
PD ⁷ (Pt/AA0.3)	H ₂ PtCl ₆	0.5	MeOH ⁸ + AA0.3 ¹²	6	3.0	15	9.1	1.7
CDD ¹⁰ (Pt)	Pt colloid	2.0	water	10	— ⁹	0.12	0.48	0.24
CDL ¹¹ (Pt)	Pt colloid	0.5	water	5	7.0	0.76	16	0.05
CDL ¹¹ (Pt)	Pt colloid	2.0	water	5	8.9	0.67	22	0.03
CDL ¹¹ (Pt/CA)	Pt colloid	0.5	water + CA ¹²	4	2.4	6.6	9.0	0.73
CDL ¹¹ (Pt/AA0.03)	Pt colloid	0.5	water + AA0.03 ¹²	4	5.0	6.6	21	0.32
CDL ¹¹ (Pt/AA0.3)	Pt colloid	0.5	water + AA0.3 ¹²	4	3.1	4.5	16	0.29

¹ Amount as metal. ² Roughly estimated average size of metal deposits assuming a spherical shape. ³ Measured after deposition. ⁴ Area deposition density of metal deposits for {001} facets. ⁵ Area deposition density of metal deposits for {101} facets. ⁶ Facet selectivity (= $D_{\{001\}}/D_{\{101\}}$). ⁷ Photodeposition. ⁸ 50vol% aqueous methanol. ⁹ Not measured. ¹⁰ Colloid deposition in the dark. ¹¹ Colloid deposition under UV irradiation. ¹² Citric acid (0.1 mol L⁻¹). ¹³ Acetic acid (0.03 or 0.3 mol L⁻¹).

4.3.1.2. DAPにおける金属微粒子析出のメカニズム

DAPに対する光析出法による結晶面選択的な金属微粒子の析出が観測されたため、ここで光析出法による金属微粒子の析出機構について考えてみる。光析出法による金属微粒子析出の機構は今まであまり議論されずにいたが、金属原子で構成される析出金属の形成には金属-金属結合のプロセスを必要とするため単純ではない。金属微粒子の析出機構には少なくとも3つのステップが存在し、(ステップ1) 始めに光触媒粒子表面に吸着したアニオン金属錯体前駆体 (AuCl_4^- と PtCl_6^{2-}) が光励起した電子により還元、および正孔によるメタノールのような正孔補足剤の酸化が生じる。(ステップ2a) 次に金属微粒子へと成長するために、低価数あるいは金属原子またはクラスターの移動が生じる。このステップにおいて大きな金属クラスターあるいは微粒子ほど表面移動の可能性が低いことが予測される。(ステップ2b) 次に酸化チタン上に形成した金属微粒子の表面における金属前駆体アニオンの還元が生じる。(2a) と (2b) はどちらもともに起こりえ、結晶面選択的な析出は(i)ステップ1における励起電子-正孔の結晶面選択的な移動、(ii)ステップ1または2bにおける金属前駆体アニオンの結晶面選択的な吸着、(iii)ステップ2aまたは2bにおける金属クラスター、ナノ粒子の結晶面選択的な移動で制御されている。他の原因が無い場合、少なくともそのうち、これまでの報告は(ii)と(iii)の可能性について議論されずに(i)を理由としてきたが、少なくともどちらかの可能性については s を導入することにより導くことができる。

(ii)と(iii)の可能性について確認するために、暗条件 (CDD) あるいは水銀灯照射条件 (CDL) にて金および白金コロイドを析出したDAP上の金属微粒子について検討をおこなった。本研究でもちいるコロイドはクエン酸還元法により調製され、コロイド表面がクエン酸により覆われ、カルボキシル基の負の帯電により反発し合うことにより安定化しているため、コロイド表面は負に帯電していることが考えられる。Table 4-2に示したCDDではPDよりも担持密度 (D) が小さく、これはコロイドと表面の相互作用が小さいことが考えられ、実際にこの条件では析出後であっても溶媒は元のコロイド液の色を呈していた。ここで、CDDについては十分な析出金属微粒子数を数えるためにも濃度の濃い2重量%となるコロイド液をもちいて析出している。それに対しCDL条件ではCDDと比較し高い D が得られた。この条件では水銀灯照射による水素および二酸化炭素の生成、およびCDLにて析出した白金の粒径がCDDをもちいた場合の半分以下であったことからコロイド表面を保護しているクエン酸が正孔により酸化分解され、コロイドがむき出しになり、対反応として光励起した電子による還元反応で水素が生成したものと考えられる。

CDDやCDLでは光析出法のように還元プロセスではなく金属微粒子の接触により析出が進行しているにもかかわらず、 s が1よりも小さな値を示したことは非常に興味深い。またCDLにおける s は非常に小さく、小さな $D_{\{001\}}$ および大きな $D_{\{101\}}$ により $\{101\}$ 面に対して顕著に選択的に析出したことも興味深い。金属微粒子表面のクエン酸の酸化分解光触媒反応がコロイド析出を引き起こし、光析出後に微粒子の移動が生じないと考えると仮定すると、

{001} 面に正孔が移動する電荷分離の仮説の通りに考えれば、クエン酸の酸化分解反応は {001} 面で生じ、そのまま {001} 面選択的なコロイドの析出が観察されることが想定され、上記のような {101} 面選択的にコロイドが析出したことを説明することができない。そのため金属コロイドが何らかの影響を受けて結晶面選択的に吸着あるいは移動した可能性が考えられる。

4.3.1.3. 金属微粒子の結晶面選択性のpH依存性

結晶面選択的な金属微粒子の析出が引き起こされる原因の一つとして、結晶面依存的な表面電位の影響があげられる。PD, CDD, CDL, いずれの条件においても金属前駆体や金属コロイド微粒子はその表面が負に帯電するものを持ちいており、これらの析出はDAPの表面電荷の影響を受けるはずである。

DAP上の表面電位を変化させるために酸性条件でPDまたはCDLにて白金を析出したDAPのSEM像をFigure 4-3に示す。添加する酸として、コロイド調製の際に表面安定化剤としてもちいているクエン酸、あるいは1価のカルボン酸である酢酸を選んだ。これらの像からは白金微粒子がDAPの {001} 面, {101} 面ともに存在していることがうかがえる。これまでの手法と同様に金属微粒子の析出したDAP100個以上をもちいて s を算出すると、Table 4-2に示すようにPD(Pt/CA), CDL(Pt/CA)はそれぞれ0.62, 0.73となり、クエン酸無添加の条件よりも s が大幅に増加し選択性がほとんどなくなったといえる。また、クエン酸を添加した系についても同様に {101} 面に対する結晶面選択性が低下する結果が得られた。いっぽう、pH=8.9の塩基性条件となる白金2重量%析出CDL (Figure 4-2) ではより低い s を示し、より {101} 面選択的な析出を示した。この傾向より、白金析出において s はpHに大きく依存していることがいえる。

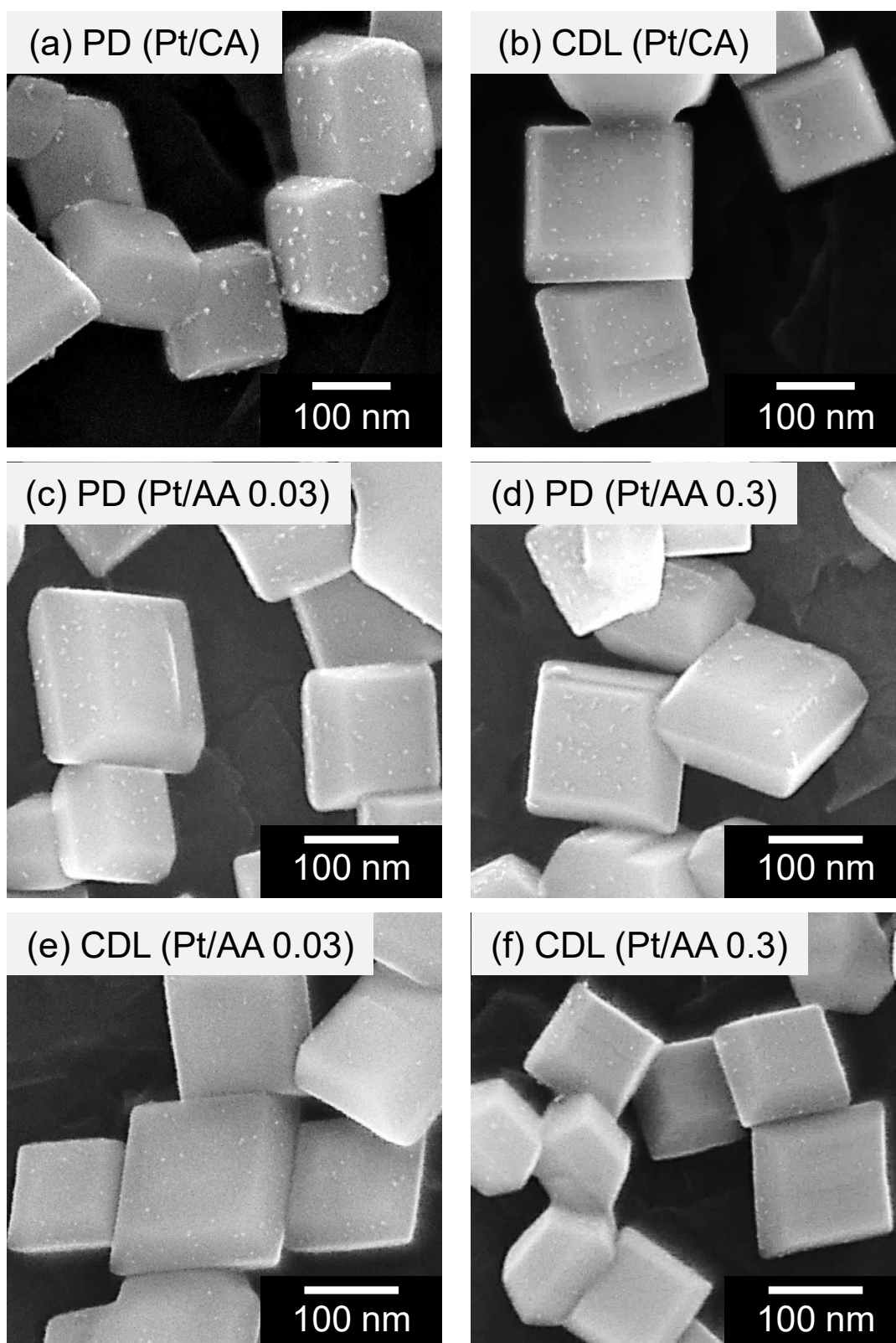


Figure 4-3 Representative SEM images of DAPs deposited with platinum by photodeposition (PD) from H_2PtCl_6 (a, c, d) deposition from their colloids under photodeposition (CDL; b, e, f). Citric acid (a, b) and acetic acid (c-f) are used as acid.

ここまで、酸添加による白金微粒子の $\{101\}$ 面選択性の低下が顕著にみられていることから、溶液のpHに対する金属微粒子の析出結晶面選択性をFigure 4-4 (a)に示した。pHに対する析出した白金微粒子の D および s の関係性はPDとCDLともに同様の傾向を示し、pHの減少にともない s は1に近づいた。このpHに対する s の減少は析出法や担持量にかかわらず $D_{\{001\}}$ の減少および $D_{\{101\}}$ のわずかな増加により引き起こされている。

このようなpH依存的結晶面選択性の考えられる要因として、 PtCl_6^- アニオンや負に帯電する白金コロイド粒子など前駆体の帯電状態にもとづくpH依存的かつ結晶面依存的な表面電荷の影響を受けた結果、結晶面により表面電位が異なることが考えられる。金属酸化物表面上の水酸基の酸解離状態が溶媒のpHにより変化し、表面電荷が中性となる等電点を基準とし、酸性側ではプロトン化 ($-\text{OH}_2^+$)、等電点では中性 ($-\text{OH}$)、塩基性側では脱プロトン化 ($-\text{O}^-$) と変化することはよく知られ、酸化チタン粒子の表面は等電点よりも低pH領域では正の帯電を示し、pHの増加にともない次第に負に帯電する。

仮説として、Figure 4-4 (b)のように $\{001\}$ 面のゼータ電位曲線が $\{101\}$ 面のものよりも低pH側にシフトしていることを考えた。なお、このゼータ電位曲線は実際の測定結果をもとにした。このような結晶面による表面電荷の依存性の例として、表面電荷のビスマスブロミドオキシド (BiBrO) において結晶面ごとの表面エネルギーの違いにより、異なる表面電荷をもつと報告されている[Guo 2018]。

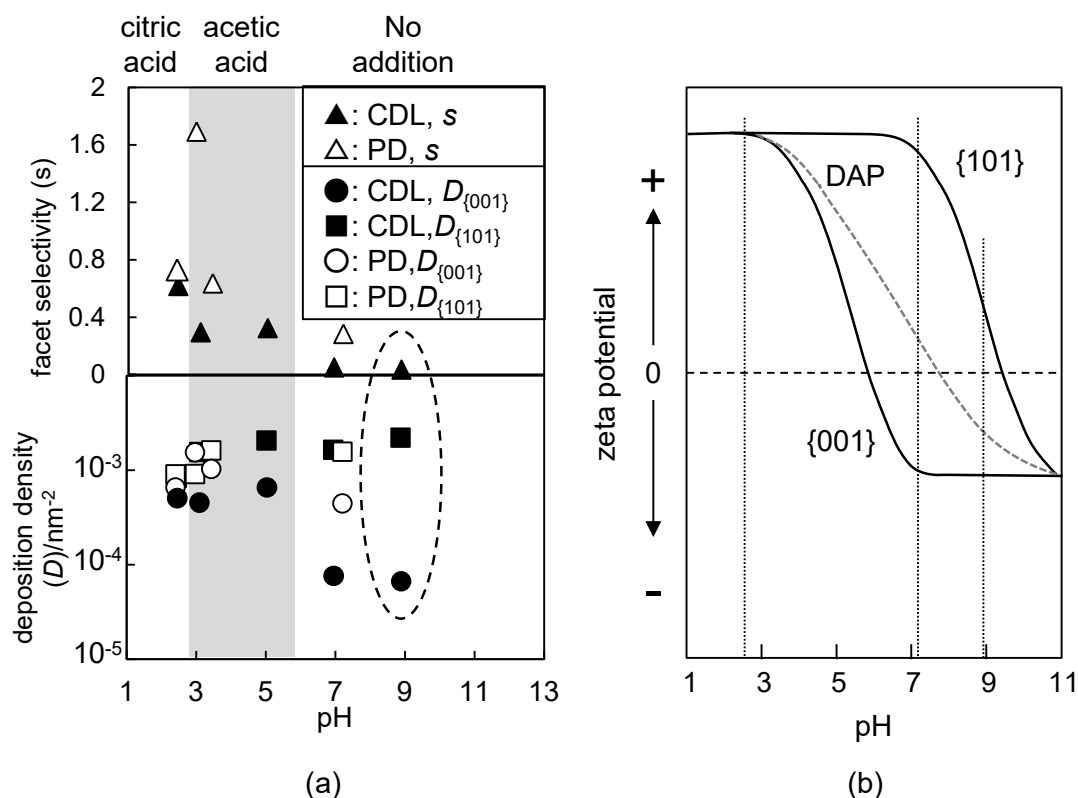


Figure 4-4 (a) pH dependence of facet selectivity (s) and deposition density (D) in PD (open symbols) and CDL (closed symbols) platinum deposition. For deposition density plots, circles and squares correspond to the density of {001} and {101} facets, respectively. Plots in the dotted oval reflect samples deposited with a 2 wt% platinum-colloid solution. Plots located on gray area means acid condition with acetic acid and more acidity than gray area means acid condition with citric acid. (b) Hypothetical pH-dependent zeta-potential curves for {101} and {001} facets. A dashed line is a rough sketch of actual zeta-potential measurement of a DAP sample giving point of zero charge at ca. 7. It should be noted that the DAP sample used in this zeta-potential charge was prepared under slightly different reaction condition.

Figure 4-4(b)に示す {101} 面と {001} 面の仮想的なゼータ電位曲線はFigure 4-4 (a)に示す s と D の pH 依存性で説明できる。pH=2.4-5.0 のような低 pH 領域において {101}, {001} 面どちらもプロトン化表面水酸基 ($-\text{OH}_2^+$) がメインとなり、負に帯電した前駆体アニオンやコロイド粒子が選択性なくどちらの結晶面に対しても析出したものと考えられる。中性領域の pH=7 では、{001} 面上の平均的な電位が低下するのに対し {101} 面は正に帯電したままであるため、結晶面により帯電状態が異なり s が減少し {101} 面選択的な金属析出であった。さらに塩基よりの pH=8.9 の領域でも {001} 面と {101} 面の帯電状態が異なり {101} 面選択的な析出がみられた。それよりもさらに高い pH 領域では {101}, {001}

面ともに負に帯電することから、結晶面選択な析出はみられないものと考えられる。クエン酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムをもちいてpHを調節し、高pH領域での析出を試みたが、Figure 4-5に示すクエン酸ナトリウムを添加した条件のように、白金微粒子が凝集あるいは非常に大きな粒子となり、析出微粒子数が少なく D および s を算出できなかった。このような金属微粒子同士の凝集は、高pH領域に調節するために使用した塩基に含まれるカチオン種（Na）の存在により白金微粒子表面の中性化が引き起こされたため、凝集が生じたと考えられる。

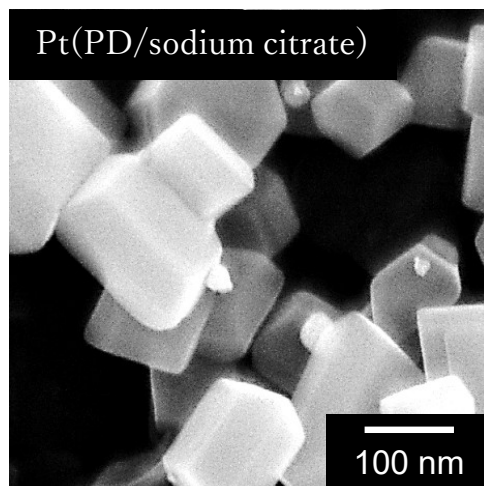


Figure 4-5 SEM images of metal-deposited DAPs under basic condition.

DAPの各結晶面におけるゼータ電位曲線を調べる技術を持ち合わせていないため実験的な証拠はないが、PDやCDL法をもちいて析出した微粒子の結晶面選択性は、一貫して光吸収により生じる励起電子-正孔の電荷分離による寄与を考えなくても説明することができる。上記に示した表面電荷の結晶面依存的な影響は、金属微粒子の析出位置からの推測であるため電荷分離に関する直接的な証拠はないものの、電荷分離の理論に変わる結晶面選択的な金属析出の理由として適用できる。

4.3.1.4. DAP上に析出した金属微粒子におよぼす攪拌操作の影響

上記に示したように、帯電した表面と前駆体アニオンあるいは金属微粒子の相互作用について想定されたため、DAP上に析出した金属微粒子が表面電位の影響を受け、脱離しているような可能性も考えられる。そこで、光析出した金属微粒子の脱離について検討をする。金および白金を光析出したDAPサンプルを暗条件で攪拌した際の D をFigure 4-6に示す。プロットにはばらつきがあるものの、白金の $D_{\{101\}}$ を除いて攪拌時間の増加にともない減少しているようにみえる。金析出において両結晶面における担持密度は減少したが、 $D_{\{001\}}$ は $D_{\{101\}}$ よりも速く脱離しているように見え結果的に選択性が低下している。それに対し、白金析出は金と比較して $D_{\{101\}}$ 、 $D_{\{001\}}$ の減少が小さく、より安定であるといえる。光析出した金属微粒子が暗条件攪拌の影響により減少したことから、析出した金属微粒子が脱離し、

かつ微粒子同士が凝集し粒子が大きくなる可能性が浮上した。

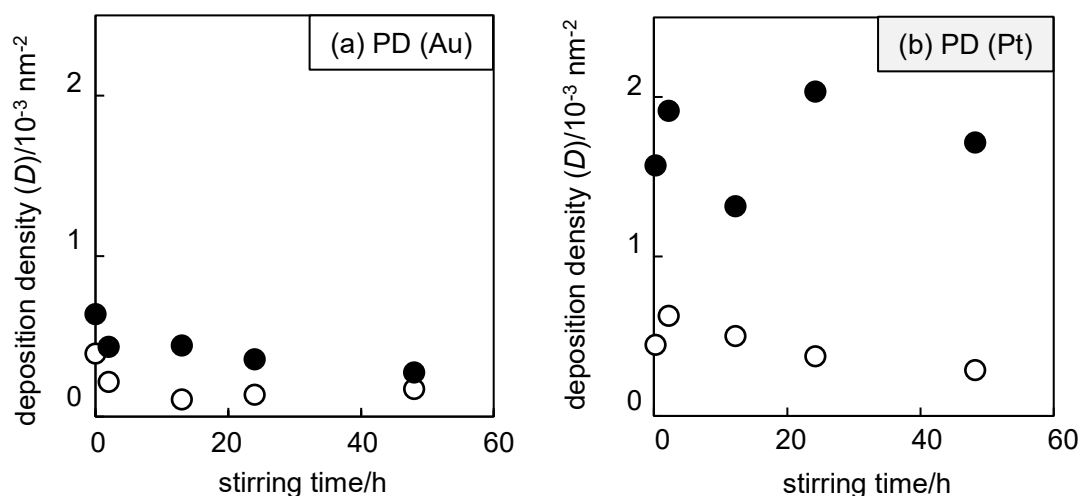


Figure 4-6 Change in deposition density (D) by post irradiation stirring of PD processes for (a) gold and (b) platinum. Open and closed circles correspond to D of $\{001\}$ and $\{101\}$ facets, respectively.

DAP上に析出した金属微粒子の脱離による凝集の影響を検討するために、暗条件攪拌時間ごとのDAPの各結晶面上に析出した金微粒子の粒度分布をFigure 4-7に示す。粒度分布を評価する数として十分とは言えないが、各サンプルのDAP上に析出した金微粒子の粒度分布を評価するために、それぞれ200以上の粒子について長さを測定した。暗条件攪拌による各結晶面の金微粒子の平均粒径への影響はみられず、微粒子の脱離はいずれの結晶面であっても脱離する微粒子は大きさにかかわらず均一に生じているものと考えられる。Figure 4-6に示されるように $\{001\}$ 面は $\{101\}$ 面よりも速く微粒子を脱離する傾向といずれの傾向と一致し、 $\{001\}$ 面上の微粒子の平均粒径は $\{101\}$ 面のものよりわずかに小さい値を示し、すなわち $\{101\}$ 面は $\{001\}$ 面よりも大きな金属微粒子を維持できることがいえる。

この結果から $\{001\}$ 面と $\{101\}$ 面上の金属微粒子の分布には粒径が影響し、光析出した金属微粒子が攪拌のような外的因子の影響により脱離することを示唆している。

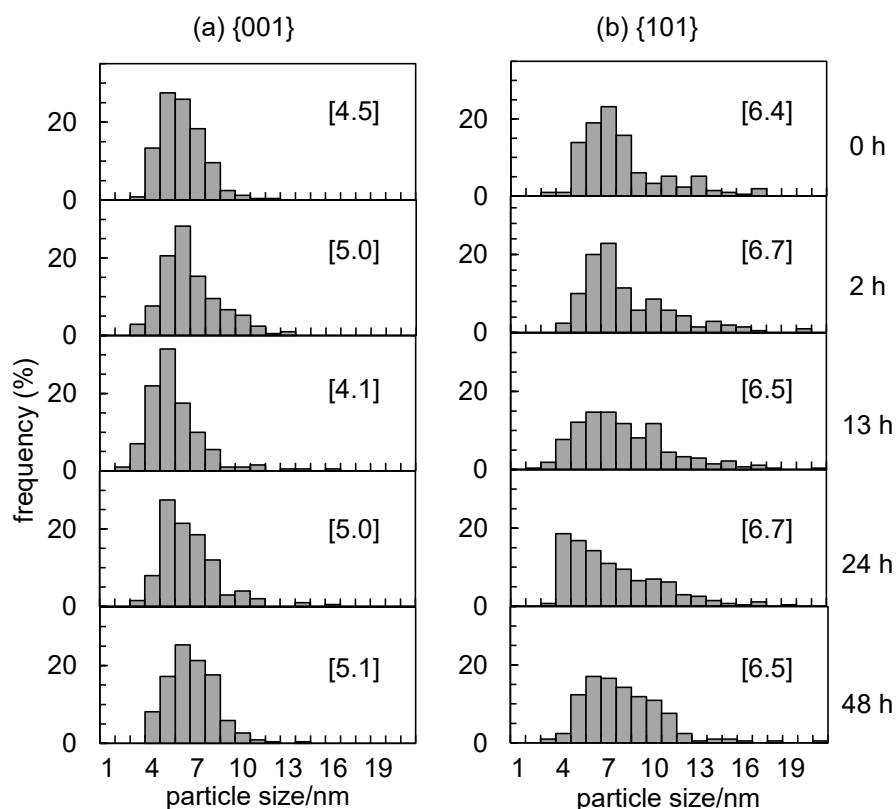


Figure 4-7 Change in distribution of gold-particle size on (a) {001} and (b) {101} facets by stirring in the dark for (top) 0 h, 2 h, 13 h, 24 h and (bottom) 48 h. Figure in square brackets show average particle size in the unit of nm.

4.3.1.5. 無攪拌条件にて光析出した金属微粒子

ここまでの光析出法による析出では照射中に攪拌操作をおこなっていることから、金属微粒子が脱離することが想定されるため、攪拌をおこなわずに脱離の影響を受けない条件での光析出を試みた。無攪拌条件で析出した金属微粒子の析出状態についてTable 4-3に示す。これらの実験では金属前駆体を含むメタノール水溶液中にDAPを固定したスライドガラスを浸し、水銀灯照射することにより金属微粒子を析出している。この条件では、スライドガラスに固定した酸化チタンのうち最表面のDAPでのみ析出が生じ、観察される微粒子の数が非常に少ないため、面積を計算する際に金属微粒子が析出されたDAP粒子だけを計算にもちいた。ここで示す結晶面選択性は算出法がTable 4-3のものと若干異なるため単純に比較することはできない。Table 4-3のすべての条件において s は0.4-0.6程度の{101}面選択性を示した。結晶面選択性の評価法が異なることからTable 4-2で示したPDによるサンプルの結晶面選択性と単純に比較することは難しいものの、無攪拌条件にて析出した金微粒子の s は減少し、上記で言及した結晶面選択性が再度生じたことを電荷分離の仮説なしに示

唆した。

Table 4-3 Summary of results on PD deposition of metals on DAPs without magnetic stirring.

entry	source	amount ¹ (wt%)	medium	size ² /nm	pH ³	$D_{\{001\}}$ ⁴ / 10^{-4} nm ⁻²	$D_{\{101\}}$ ⁵ / 10^{-4} nm ⁻²	S ⁶
PD ⁷ (Au)	HAuCl ₄	2.0	MeOH ⁸	5	— ⁹	0.28	0.75	0.38
PD ⁷ (Pt)	H ₂ PtCl ₆	2.0	MeOH ⁸	4	7.2	1.3	3.3	0.39
PD ⁷ (Pt)	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	2.0	MeOH ⁸	5	7.4	2.0	3.5	0.58

¹ Amount as metal. ² Roughly estimated average size of metal deposits assuming spherical shape. ³ Measured after deposition. ⁴ Area deposition density of metal deposits for {001} facets. ⁵ Area deposition density of metal deposits for {101} facets. ⁶ Facet selectivity ($= D_{\{001\}}/D_{\{101\}}$). ⁷ Photodeposition. ⁸ 50vol% aqueous methanol. ⁹ Not measured.

別の特色としてTable 4-3には溶液中でカチオン ([Pt(NH₃)₄]²⁺) として振る舞うことが想定される白金アンミン錯体を白金の前駆体としてもちいた場合の結果も示しており、溶液中でアニオン (PtCl₆²⁻) として振る舞うことが想定される塩化白金酸の結果と比較するとアンミン錯体をもちいた場合の方が高いsを示した。この傾向は、PtCl₆²⁻や[Pt(NH₃)₄]²⁺のような金属錯体ではなく、白金微粒子やクラスターのような析出金属の核の析出段階において表面電荷の影響を受けていることを示唆している。この機構について4.3.1.2で示したメカニズムをもとに説明すると、光析出の第一段階では前駆体が移動するとともに表面に固定され、微小な金属粒子やクラスターが作られ、第2段階において核やクラスターが結晶面の種類に依存する表面電位の影響を受けて析出位置が決まるといえる。ただし、今回提案するメカニズムは第一段階における電荷分離の影響の可能性を排除できておらず、断言はできないが、少なくとも金属微粒子の結晶面選択性から結晶面の性質を評価する場合には表面電位のような各結晶面の性質についても考慮しなければならないといえる。

4.3.2. DAPに対する酸化鉛(IV)の酸化析出とその結晶面選択性

光触媒反応の励起電子を利用した還元析出と対になる正孔による酸化析出の影響を検討するために、酸化析出の例としてもちいられる硝酸鉛(II)を前駆体とする酸化鉛(IV)の酸化析出をおこなった。酸化鉛を酸化析出したDAPのSEM像をFigure 4-8に示す。ここで、3つのSEM像はそれぞれ光析出後の洗浄法、乾燥法が異なり、左から未洗浄/室温乾燥、未洗浄/加熱乾燥、洗浄/凍結乾燥の結果を示す。これらの結果については計数をおこなっていない。未洗浄/室温乾燥では微粒子が両結晶面上に無数に析出している様子が観察されたものの、未洗浄のまま加熱乾燥あるいは洗浄後に凍結乾燥をおこなった場合には微粒子の形状が不定形となり、粒径が20から30 nm程度に大きくなっていた。洗浄操作、乾燥操作の影響

響により析出微粒子の大きさが変化していることから、酸化チタンとの相互作用が小さいために、洗浄による物理的な剥離や熱が加わったことにより微粒子が移動し、微粒子同士が凝集したといえる。これまでに酸化鉛の結晶面選択的な酸化析出を報告する文献ではすべて、析出後に洗浄、加熱乾燥の操作をしており、脱離、凝集した微粒子をみて結晶面選択性を評価していることが考えられ、この点についても考慮する必要がある。

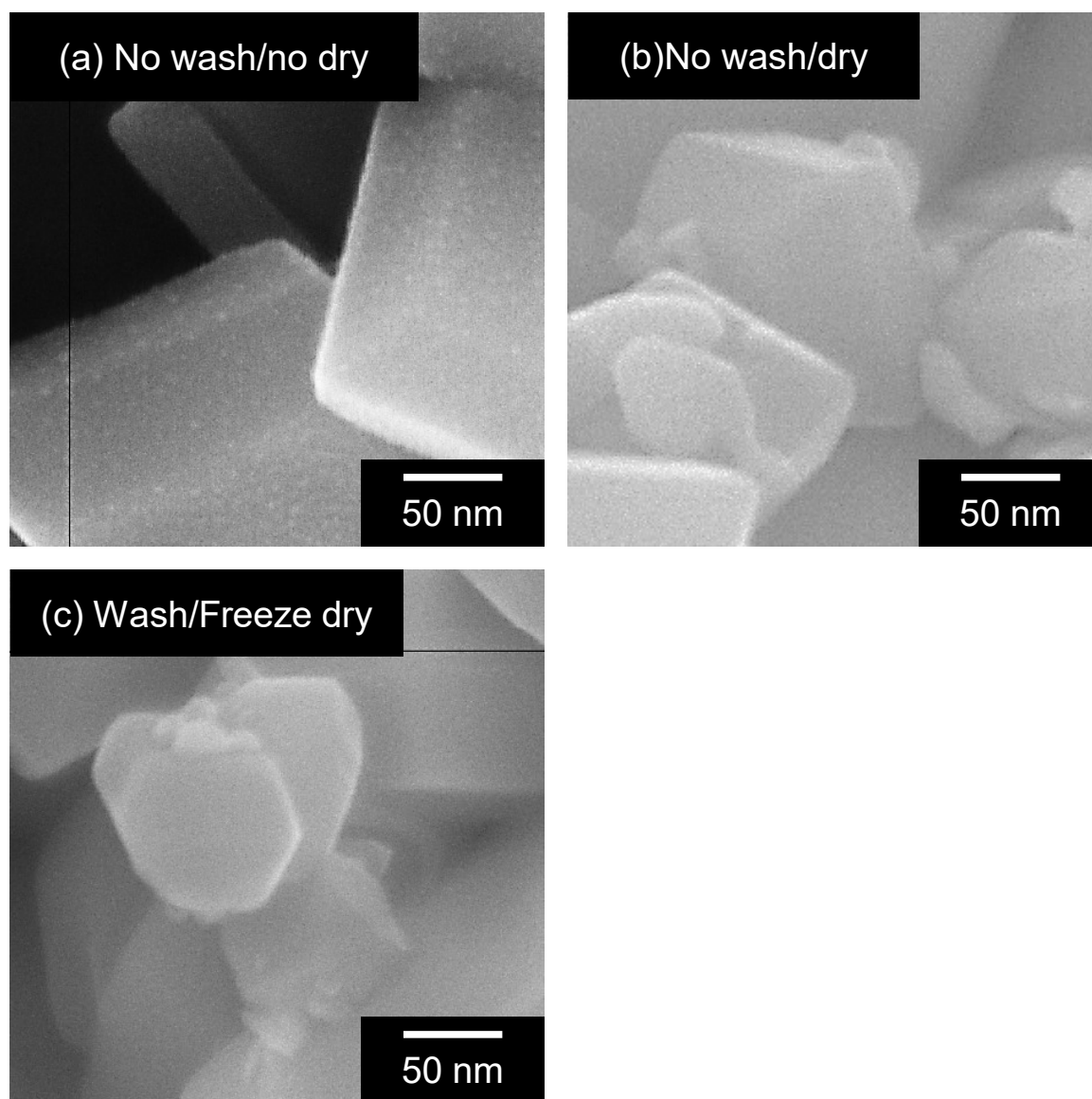


Figure 4-8 SEM images of different post-treatment method of PbO₂ deposited DAP by photodeposition. (a) no wash and dry at room temperature, (b): no wash and dry at 343 K, (c) wash by water and freeze dry at less than 10 Pa.

4.4. 結論

光析出法をもちいてDAPに対し金属/金属酸化物を析出したときにそれぞれ{101}, {001} 面に対し選択的に析出する傾向がみられ, その機構を光吸収により生成した励起電子-正孔がそれぞれ {101}, {001} 面に移動し, それぞれの結晶面で還元析出, 酸化析出が生じるとする考察が頻繁に報告されており, すくなくとも本研究にて使用したDAPにおいて{101} 面選択的な還元析出がみられた. ただし, これまでの報告と決定的に異なる点として, (i) これまでの報告が数枚の観察像をもちいて0%あるいは100%の結晶面選択性を評価してきたのに対して, 本研究では金属微粒子の析出状態について結晶面ごとに定量的に評価し, (ii) 液相合成法にて調製されるDAPの表面には構造規制剤が残存する恐れがあるのに対して, 本研究にてもちいた気相合成DAPの表面に構造規制剤が残存しない点である.

本研究により得られた知見として, まず, 異なる析出法である光析出法とコロイド析出法で似た傾向を示したことである. 本研究ではDAPに対する金属コロイド析出において, 水銀灯照射の有無, すなわち光触媒反応の有無にかかわらず光析出法と同じ結晶面選択性がみられた. 暗条件でのコロイド析出は酸化チタンの光励起により引き起こされないため, 結晶面選択的な酸化還元反応の機構を適用することはできない. そして, 水銀灯照射条件では水素, 二酸化炭素ガスが生成していることが確認されているため, コロイド保護剤であるクエン酸が酸化分解された後, DAP上に析出されたものと考えられることから, これまでの電荷分離の考えにならうと酸化反応が生じる {001} 面上で金属コロイドの析出が観察されるはずである.

次に, 光析出法および照射条件でのコロイド析出法にて析出した白金微粒子の析出結晶面がpH依存的に変化した点である. 中性あるいは塩基条件においてみられた {101} 面選択的な結晶面選択性は, 酸性条件において大きく低下した. {001} 面は表面水酸基のプロトン容易に解離することができるため, 負に帯電しやすく, いっぽう {101} 面は等電点が高く中性領域において正に帯電することが考えられる.

上記に示した結果から本研究では光析出法における金属微粒子の結晶面選択性が以下の機構で生じるものと結論した. 金属微粒子の前駆体が表面を移動し, 固定され, 光触媒反応により金属微粒子あるいはクラスターが生じる. この核, あるいはクラスターが表面移動中に吸着-脱着を繰り返し集合し, 結晶面依存的な表面電位の影響を受け, 結晶面選択的に核, クラスターが吸着しすることにより析出微粒子の結晶面選択性が決定する.

本研究において使用したDAPの合成法はこれまでの水熱合成法とは異なることから, 調製法に依存して結晶面選択的な金属微粒子の析出機構が変化することもあり得る. ただし, 結晶面選択的な酸化還元反応の機構では結論付けることができない結果が本研究で確認されており, 本研究で導かれた結晶面依存的な表面電位の影響にもとづく結晶面選択的な金属析出機構をもちいれば, これまで考えられてきた結晶面選択的な析出を説明することができるものと考えている.

4. 5. 参考文献

- [Amano 2009] F. Amano, O.-O. Prieto-Mahaney, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, Decahedral Single-Crystalline Particles of Anatase Titanium(IV) Oxide with High Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials* **21**, 2601-2603 (2009).
- [Amano 2010] F. Amano, T. Yasumoto, O. O. P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani, Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes. *Topics in Catalysis* **53**, 455-461 (2010).
- [Bai 2016] X. Bai, L. Lv, X. Zhang, Z. Hua, Synthesis and photocatalytic properties of Palladium-loaded three dimensional flower-like anatase TiO₂ with dominant {001} facets. *Journal of Colloid and Interface Science* **467**, 1-9 (2016).
- [Banfield 1993] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, M. A. Anderson, TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chemical Geology* **110**, 211-231 (1993).
- [Chamtouri 2017] M. Chamtour, B. Kenens, R. Aubert, G. Lu, T. Inose, Y. Fujita, A. Masuhara, J. Hofkens, H. Uji-i, Facet-Dependent Diol-Induced Density of States of Anatase TiO₂ Crystal Surface. *ACS Omega* **2**, 4032-4038 (2017).
- [Chen 2018] R. Chen, S. Pang, H. An, J. Zhu, S. Ye, Y. Gao, F. Fan, C. Li, Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu₂O particles. *Nature Energy* **3**, 655-663 (2018).
- [Frens 1973] G. Frens, Controlled Nucleation for Regulation of Particle-Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature*, 20-22 (1973).
- [Gao 2015] S. Gao, W. Wang, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Facet-dependent photocatalytic mechanisms of anatase TiO₂: A new sight on the self-adjusted surface heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds* **647**, 981-988 (2015).
- [Guo 2018] Y. Guo, I. Siretanu, Y. Zhang, B. Mei, X. Li, F. Mugele, H. Huang, G. Mul, pH-Dependence in facet-selective photo-deposition of metals and metal oxides on semiconductor particles. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 7500-7508 (2018).

- [Kajita 2010] M. Kajita, T. Kuwabara, D. Hasegawa, M. Yagi, Element-saving preparation of an efficient electrode catalyst based on self-assembly of Pt colloid nanoparticles onto an ITO electrode. *Green Chemistry* **12**, 2150-2152 (2010).
- [Li 2013] R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han, C. Li, Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄. *Nature Communications* **4**, 1432 (2013).
- [Li 2014] L. Li, P. A. Salvador, G. S. Rohrer, Photocatalysts with internal electric fields. *Nanoscale* **6**, 24-42 (2014).
- [Liu 2012] C. Liu, X. Han, S. Xie, Q. Kuang, X. Wang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, Enhancing the Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ by Improving the Specific Facet-Induced Spontaneous Separation of Photogenerated Electrons and Holes. *Chemistry – An Asian Journal* **8**, 282-289 (2012).
- [Meng 2016] A. Meng, J. Zhang, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets. *Applied Catalysis B: Environmental* **198**, 286-294 (2016).
- [Murakami 2009] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, Shape-Controlled Anatase Titanium(IV) Oxide Particles Prepared by Hydrothermal Treatment of Peroxo Titanic Acid in the Presence of Polyvinyl Alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 3062-3069 (2009).
- [Ohno 2002] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New Journal of Chemistry* **26**, 1167-1170 (2002).
- [Sofianou 2014] M.-V. Sofianou, N. Boukos, T. Vaimakis, C. Trapalis, Decoration of TiO₂ anatase nanoplates with silver nanoparticles on the {101} crystal facets and their photocatalytic behaviour. *Applied Catalysis B: Environmental* **158-159**, 91-95 (2014).
- [Sun 2016] D. Sun, W. Yang, L. Zhou, W. Sun, Q. Li, J. K. Shang, The selective deposition of silver nanoparticles onto {101} facets of TiO₂ nanocrystals with co-exposed {001}/{101} facets, and their enhanced photocatalytic reduction of aqueous nitrate under simulated solar illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* **182**, 85-93 (2016).

- [Tachikawa 2011] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Evidence for Crystal-Face-Dependent TiO₂ Photocatalysis from Single-Molecule Imaging and Kinetic Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 7197-7204 (2011).
- [Tanaka 2012] A. Tanaka, A. Ogino, M. Iwaki, K. Hashimoto, A. Ohnuma, F. Amano, B. Ohtani, H. Kominami, Gold–Titanium(IV) Oxide Plasmonic Photocatalysts Prepared by a Colloid-Photodeposition Method: Correlation Between Physical Properties and Photocatalytic Activities. *Langmuir* **28**, 13105-13111 (2012).
- [Wang 2015] W. Wang, Y. Zhou, Y. Wen, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Effect of destructive {001}–{101} heterojunction on separating photo-generated electrons and holes of anatase TiO₂. *Materials Letters* **158**, 29-31 (2015).
- [Wang 2016] X. Wang, W. Wang, Y. Miao, G. Feng, R. Zhang, Facet-selective photodeposition of gold nanoparticles on faceted ZnO crystals for visible light photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **475**, 112-118 (2016).
- [Wenderrich 2014] K. Wenderich, A. Klaassen, I. Siretanu, F. Mugele, G. Mul, Sorption-Determined Deposition of Platinum on Well-Defined Platelike WO₃. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 12476-12479 (2014).
- [Xiong 2017] Z. Xiong, Z. Lei, X. Chen, B. Gong, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, J. C. S. Wu, CO₂ photocatalytic reduction over Pt deposited TiO₂ nanocrystals with coexposed {101} and {001} facets: Effect of deposition method and Pt precursors. *Catalysis Communications* **96**, 1-5 (2017).
- [Yang 2008] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **453**, 638 (2008).
- [Ye 2013] L. Q. Ye, J. Y. Liu, L. H. Tian, T. Y. Peng, L. Zan, The replacement of {101} by {010} facets inhibits the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* **134**, 60-65 (2013).
- [Zheng 2016] Q. Zhang, R. Li, Z. Li, A. Li, S. Wang, Z. Liang, S. Liao, C. Li, The dependence of photocatalytic activity on the selective and nonselective deposition of noble metal cocatalysts on the facets of rutile TiO₂. *Journal of Catalysis* **337**, 36-44 (2016).

[Zhou 2018] C. Zhou, S. Wang, Z. Zhao, Z. Shi, S. Yan, Z. Zou, A Facet-Dependent Schottky-Junction Electron Shuttle in a $\text{BiVO}_4\{010\}$ –Au– Cu_2O Z-Scheme Photocatalyst for Efficient Charge Separation. *Advanced Functional Materials* **28**, 1801214 (2018).

5. 結論

5.1. 結論

本研究では光触媒をはじめとする機能性材料として注目されるアナタース酸化チタンの構造規制剤を含まないコアキシャルフロー法により形状を制御して調製し、粒子形状のおよぼす物性、光触媒活性への影響について議論した。本研究では以下のような新規性を見出した。

はじめに、コアキシャルフロー法により調製される酸化チタン粒子の形成機構である。これまで、塩化チタンの供給不足による速度論的支配により十面体形状のアナタース酸化チタンが形成されると考えられていたが、本研究では副生する塩素が構造規制剤として働くことによる露出結晶面の表面エネルギーの変化によりDAPが形成される機構を提案した。水熱合成法同様に構造規制剤が含まれているが、水熱合成法でもちいられるフッ素と比較して塩素は不安定に配位することから、容易に塩素を取り除くことができたと考えられる。したがって、コアキシャルフロー法により調製されたDAPは塩素を構造規制剤として形成されるものの、表面に塩素が残存しないといえる。

次に、双晶の接合面がおよぼす光触媒活性および物性への影響である。DAP同士が互いに接合した双晶サンプルは物性が同等のDAPと比較して光触媒活性およびアナタース-ルチル結晶相転移温度が低く、さらに表面の電子トラップが多く存在していた。したがって、格子不整合である双晶の接合面が結晶欠陥となり、電子トラップとして働くことにより光触媒活性が低下し、また表面エネルギーが大きく不安定な接合面から結晶相転移が進行することにより熱に不安定であったと考えられる。

そして、DAPにおける表面電位の露出結晶面依存性を見出した。従来までDAPに対する光触媒反応をもちいた金属、金属酸化物の還元、酸化析出物が別々の結晶面上で観察されることから、バンドギャップ吸収により生じる励起電子-正孔がそれぞれ別々の結晶面に移動すると考えられてきた。本研究ではDAPに対する金属微粒子の析出として光触媒反応をもちいる析出法に加えてコロイド析出法、pHを制御した析出の結果、光触媒反応の有無にかかわらず金属微粒子が結晶面選択的に析出すること、金属微粒子の結晶面選択性がpHに依存することから、DAPに対する結晶面選択的な金属微粒子の析出機構として、金属クラスターあるいは金属コロイドがDAPの結晶面依存的な表面電位の影響を受けることによる、結晶面選択的な吸着が寄与することを見出した。ただし、DAPの結晶面依存的な表面電位が金属微粒子の結晶面選択性に影響をおよぼすことを提案するだけで、これまでに報告されている結晶面選択的な電荷の移動を否定するものではない。

以上より本研究の結論として、アナタース酸化チタンの接合状態あるいは露出結晶面は光触媒活性や物性に影響を与えることがいえる。多くの報告が水熱法やソルボサーマル法により形状がアナタース酸化チタン粒子を調製しており、本研究におけるコアキシャルフロー法をもちいた気相合成法とは異なることから表面状態の違いはあるが、粒子接合によ

る欠陥の増幅や露出結晶面に依存した表面電位の考えは合成法にかかわらず適用できるものであると考える。特に露出結晶面依存的な表面電位の違いは反応基質の吸着しやすさや電荷の移動選択性に寄与することも考えられることから、表面電位を考慮したうえで粒子の形状や露出結晶面の影響を議論することは高活性光触媒を開発する指針となりえる。

5.2. 展望

本研究により得られたDAPの合成法、熱転移挙動、結晶面選択的金属微粒子析出機構に関する知見により以下のような応用が期待される。

急加熱急冷却コアキシャルフロー法により合成したDAPは粒子表面に構造規制剤が残存することなく、きれいな露出結晶面をもつ試料としてアナタース酸化チタン本来の特性、光触媒活性を評価することにつながる。また、急加熱急冷却コアキシャルフロー法による気相合成では、前駆体を変えることにより酸化チタン（IV）のみならず他の金属酸化物を、水分を排除した条件で合成することができ結晶性の高い金属酸化物が得られることが期待される。急加熱急冷却コアキシャルフロー法により合成された金属酸化物が機能性材料として実用化される際には、実験室レベルの合成装置を拡大することができれば量産化につながる点も優れている。

本論文内では、コアキシャルフロー法により気相合成した双晶サンプルは格子不整合となる双晶面が再結合中心となり光触媒活性が低下すると記述した。しかし、メタノール脱水素反応において白金助触媒を使用しない系で光触媒活性を評価すると、双晶サンプルはDAPサンプルよりも水素生成速度が1.5倍高かった。そもそもメタノール脱水素反応で白金を助触媒として添加するのは、酸化チタン（IV）の水素過電圧が大きいため、水素過電圧が低い白金を助触媒として使用しており、水素生成反応は白金粒子上で起こっている。助触媒の白金を使用しない場合、活性が極端に低下するものの、双晶サンプルはDAPよりも高い活性を示したことから格子不整合である接合面が影響を与えたことが考えられる。その影響として、水素過電圧の低下あるいは接合面における電子の捕捉などがあげられる。RDB-PAS測定で調べられたように双晶サンプルは電子トラップの総量が多い。電子トラップは再結合中心として働くこともあれば、電子トラップへの直接励起により可視光活性を向上させる場合もあり、その作用は厳密には解明されていない。本研究にて得られた双晶サンプルは接合面による欠陥があるものの、表面は基本的にDAPと同じであると想定し、表面の結晶性は比較的高いと考えられるため光触媒反応活性の向上や反応機構の解明に期待できる。

アナタース酸化チタンの結晶相転移挙動の評価法として連続的な昇温条件でXRD測定を繰り返しおこなうことにより、転移温度だけでなく、試料の転移活性化エネルギーのばらつきを意味する転移速度、複数の結晶子サイズの温度変化を追うことができた。この手法

では熱に対する粒子形状の変化のような挙動を追うことができることから、酸化チタン、金属酸化物にとどまらず、あらゆる固体材料の熱挙動の評価として適用することができ、機能性材料の開発に貢献することが期待される。

DAPにおける結晶面選択的な金属微粒子の析出は、露出結晶面依存的な表面電位の違いによる金属微粒子/クラスターの結晶面選択的な吸着の影響を受ける。したがって、金属微粒子の析出法および溶媒のpHを制御することにより露出結晶面の制御された光触媒や固体材料に対し結晶面選択的に金属微粒子を析出することにより、結晶面に対して機能を付与する、あるいは結晶面の持つ機能を増幅させる応用が期待される。例えばDAPでは結晶面依存的な表面電位の違いにより励起電子-正孔が電位に引き付けられる可能性がある。そこで正に帯電し励起電子が引きつけられる {101} 面に対して白金のような還元助触媒を、負に帯電し正孔が引き付けられる {001} 面に対して酸化コバルトのような酸化助触媒を選択的に析出することにより電荷分離が促進し、ランダムに析出した場合よりも光触媒活性の向上が期待できる。

ただし以下に示すような課題を解決する必要もある。

コアキシャルフロー法により合成されたDAPの各結晶面が示す物性や光触媒活性への影響について検討することは高光触媒活性解明の手掛かりになるものの、DAPの特色である2種の結晶面がどのように寄与したかは定かになっていない。そこで比表面積や結晶組成が同等で、露出結晶面の割合だけが異なるDAPをもちいた評価が必要となる。しかし、現状コアキシャルフロー法により気相合成したDAPの扁平率や粒度の分布はそろっておらず、また露出結晶面の割合を制御することはできていない。粒度および扁平率のばらつきについては、四塩化チタンの供給を滞ることなくできるように改良すれば可能と考える。また、扁平率の制御は系内に塩素ガスの供給、あるいは構造規制剤を含まないチタン源と混合する手法があげられる。

同一合成法をもちい、扁平率を制御したサンプルを合成することができれば、電子トラップ密度のエネルギー分布におよぼす露出結晶面への影響を検討することができる。各露出結晶面由来の電子トラップ密度のエネルギー分布を推測できれば、どのような結晶面のどのような電子トラップ準位が光触媒活性を向上させるか議論することにつながり、半導体光触媒における本質的な光触媒反応機構の解明まで期待される。

本研究はDAPを対象に議論をしてきたが、形状が制御された粒子の合成法、粒子間接合がおよぼす特性や結晶面依存的な表面電荷の解釈は金属酸化物に適用することができ、光触媒にとどまらず様々な機能性材料の高性能化へと貢献されることを期待する。

謝辞

本博士論文の主査を務めていただいた北海道大学大学院環境科学院の大谷文章教授には、本論文を作成するにあたり、研究法から資料作製法、ルール、マナーまで多岐に渡る多大なご指導を賜りました。心より感謝いたします。

本博士論文の副査を務めていただいた北海道大学大学院環境科学院の神谷裕一教授、八木一三教授および室蘭工業大学大学院工学研究科の高瀬舞准教授には予備審査および公聴会において、客観性のある貴重な指摘をいただきました。改良を経て論文を仕上げることができました。心より感謝いたします。

本論文作成にあたり電界放射型走査型電子顕微鏡およびX線光電子分光装置を貸し出していただいた北海道大学触媒科学研究所のオープンファシリティの方々、気相合成装置改良および修理を助けていただいた金属工作室およびガラス工作室の方々には幾度もお世話になりました。心より感謝いたします。

雑誌会、発表資料作成、発表練習において研究内容から発表姿勢まで、非常に鋭い多くのご指摘を賜ったエバコワルスカ准教授、高島舞助教、日々のディスカッションおよび多くのサポートをしてくださった研究室のメンバーの方々に心より感謝いたします。非常に濃密な日々を送ることができました。

そして、私が修士課程、博士課程への進学を希望した際に、応援してくださった両親に心から感謝いたします。これまでの人生にはなかった非常に貴重な経験を積むことができました。

多くの方の支えがあり、本論文を作成することができました。厚く御礼申し上げます。

2019年2月

小林健太