6　酸化チタンの構造と光触媒活性

京大工　西本清一　°大谷文章　坂本章　鍵谷勤

1. 太陽エネルギーの化学的変換を目的とした半導体粉末による光触媒反応が注目を集めている。　このなかで、酸化チタン（TiO_2）は紫外光線（＜420 nm）しか利用できないという欠点はあるが、有機化合物水溶液に懸濁させて光照射すると効率よく光触媒反応が起こることが知られており[1]、半導体粉末の光触媒作用の機構を考えるために興味深い系である。　我々は、種々の条件で調製した酸化チタンの結晶ならびに表面構造を詳細に検討し、光触媒活性との関係を調べた。

2. 酸化チタンは硫酸チタンの加水分解により得られたチタン酸スラリー（石原産業）を180 °Cで18 h乾燥させた後、所定温度で3 h空気中で焼成して調製した。　結晶（アナターゼならびにルチル）の含有率は$CaCO_3$を内部標準として X線回折スペクトルの最強回折線（それぞれ $2\theta = 25.2°$ ならびに $27.2°$）の面積から求めた。　また最強回折線の半値巾（β）を求め、装置による広がりと $K\alpha$ 二重線（波長 λ）による広がりの補正を加え、結晶子の大きさ（L）を次式に従って求めた。　$L = K\lambda / \beta\cos\theta$　　$K = 0.9$

試料の比表面積（S）は77 KにおけるN_2吸着量からBET法により算出した。　水に懸濁した酸化チタンの表面水酸基の定量は次のようにして行なった。　NaOHを用いてpHを調節したNaCl水溶液に試料を懸濁させ、18 h後の上澄みのNa^+イオンの濃度変化を原子吸光法により求め、これから酸化チタン表面へのNa^+イオン吸着量を算出し、これを表面水酸基量とした。

光触媒反応は2-プロパノールを基質として行なった。　単独で、あるいは白金黒を5 wt%担持（メノウ乳鉢で混合）したもの（50 mg）を懸濁させ、アルゴンガスで系内の空気を置換して密栓し、2-プロパノール（500 μmol）をマイクロシリンジで注入した。　400 W高圧水銀灯を装着したメリーゴーランド型装置を用い、室温で10 h光照射を行なった。　反応生成物はガスクロマトグラフィーを用いて確認、定量した。

3. いずれの酸化チタンを用いた場合も、反応生成物は主にアセトンと水素で、その生成量は2-プロパノール減少量にほぼ等しかった。　このことから、本反応は次の量論式であらわされた。　本研究では、水素生成量を触媒活性の尺度とした。

$$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2$$

Fig. 1に焼成温度（Tc）と水素生成量の関係を示した。　酸化チタン単独の場合、焼成温度770 °Cの試料を除い蒸留水（5.0 cm^3）に酸化チタンを

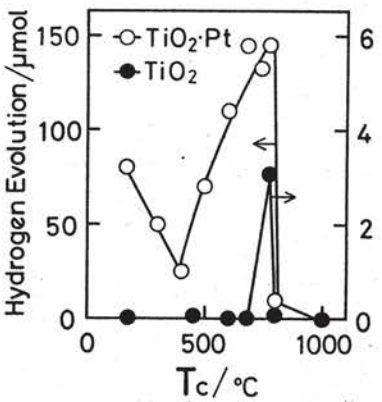


Figure 1　Photocatalytic activity vs. calcination temperature (Tc) of TiO_2.

TiO_2(●) or TiO_2-Pt(5%)(○) 50 mg, water 5.0 cm^3, and 2-propanol 500 μmol were placed in a test tube and irradiated for 10 h under an Ar atmosphere.

て殆んど光触媒活性を示さなかった。 これに白金黒を担持すると著しく触媒活性が増大し、比較的低温(<300℃)で焼成した試料を除き、焼成温度とともに活性は増大し、770℃焼成の試料が最大値を示した。 さらに高温(>770℃)で焼成した試料は含んど活性を示さなかった。

Fig. 2にX線回折スペクトルから求めたアナターゼ、ルチル結晶の含有率、アナターゼ結晶の結晶子の大きさ、ならびに比表面積を示した。 焼成温度の増大とともに無定形から次々にアナターゼ型結晶が増加し、770℃からルチル型への転移が起こり、800℃ではすべてルチル型となった。 アナターゼ結晶の結晶子の大きさは焼成温度とともに増大し、特に500℃以上で結晶がよく成長することが明らかになった。ルチル型結晶(>770℃)の結晶子の大きさは非常に大きく(>2000Å)、今回用いた方法では定量できなかった。 比表面積は、焼成温度500℃までは急激に減少し、アナターゼ結晶が成長する500~700℃でほぼ一定(ca. 50 $m^2 \cdot g^{-1}$)となった。770℃をこえてルチル型に転移すると比表面積は急減した。

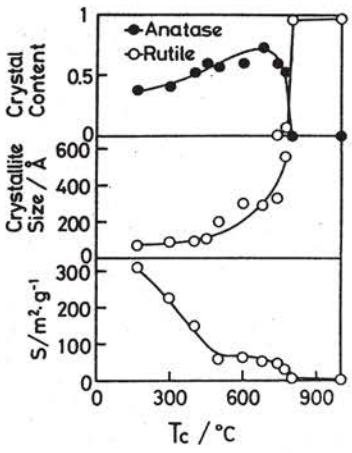


Figure 2 Physical properties of TiO_2 prepared at various temperature(Tc).

Na^+イオン吸着から求めた酸化チタン試料の表面水酸基量をFig. 3に示した。 pH≒13の溶液に懸濁した試料の水酸基量、すなわち表面水酸基の総量は焼成温度とともに減少した。 これとFig. 2の比表面積のデータから表面水酸基密度を求めると、いずれの試料でもほぼ一定(ca. 3OH nm^{-2})であった。 一方、pH≒6の水懸濁状態における水酸基量(強酸性水酸基と考えられる)は焼成温度の増大とともに増加し、特に700~770℃の試料が強酸点を多量に持つことが明らかになった。

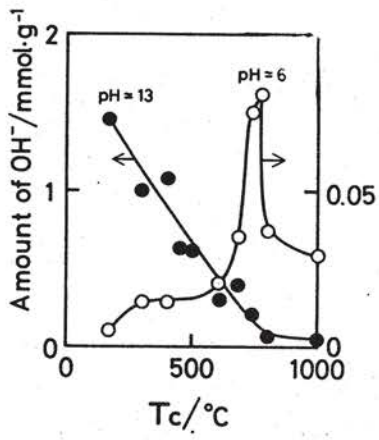


Figure 3 Amount of hydroxyl group on the surface of TiO_2 vs. calcination temperature (Tc).

以上の結果から、酸化チタンの光触媒作用について次のように考えた。 (1)酸化チタン単独では光触媒活性は小さいが、白金黒を担持することにより数10から100倍増大する。 これは、白金担持により電荷分離が促進されるためと考えた。 (2)等しい触媒量の場合アナターゼ型はルチル型よりも高活性である。[2] (3)アナターゼ型結晶構造をもつ酸化チタンではアナターゼ型結晶の含有率が高いほど、またアナターゼ型結晶の含有率が同程度である場合には結晶がよく成長したものほど活性が高い。 (4)強酸性の水酸基量(Fig. 3, pH≒6)が多い酸化チタンほど光触媒活性が大きい。

1) T. Kawai, T. Sakata, J.C.S. Chem. Commun., 1980, 694, Nature 286, 474 (1980).
2) B. Krautler, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 100, 5985 (1978), M.V. Rao, K. Rajeswar, V.R. Pai Verneker, J. DuBow, Phys. Chem., 84, 1987 (1980), S. Sato, J.M. White, J. Phys. Chem., 85, 592 (1981).