

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | 超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン微粒子の合成に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 木下元大 |
| Author(English) | Motohiro Kinoshita |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10779号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:下山 裕介,伊東 章,多湖 輝興,谷口 泉,森 伸介 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10779号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

博士論文

超臨界ゾルゲル反応による
酸化チタン微粒子の合成に関する研究

木下 元大

東京工業大学 大学院理工学研究科 化学工学専攻

指導教員：下山 裕介 准教授

目次

| | |
|-------------------------------|----|
| 第1章 緒言 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 研究目的 | 3 |
| 1.3 本論文の構成 | 3 |
| 第2章 既往の研究 | 5 |
| 2.1 酸化チタンの光触媒活性 | 5 |
| 2.1.1 高比表面積を有する酸化チタンのモルフォロジー | 5 |
| 2.1.2 可視光応答型酸化チタン | 7 |
| 2.1.3 アナターゼ・ルチル混合相結晶を有する酸化チタン | 12 |
| 2.2 超臨界流体を利用した酸化チタンの合成 | 15 |
| 2.2.1 超臨界水を利用した酸化チタンの合成 | 15 |
| 2.2.2 超臨界二酸化炭素を利用した酸化チタンの合成 | 17 |
| 2.2.2.1 超臨界溶体急速膨張法 | 17 |
| 2.2.2.2 超臨界乾燥 | 21 |
| 2.2.2.3 超臨界ゾルゲル反応 | 25 |
| 2.3 酸化チタンの応用例 | 31 |
| 2.3.1 空気浄化技術 | 31 |
| 2.3.2 色素増感太陽電池 | 32 |
| 第3章 超臨界乾燥を利用した酸化チタンの合成 | 37 |
| 3.1 本章の目的 | 37 |
| 3.2 試料 | 37 |
| 3.3 液相ゾルゲル反応による酸化チタン湿潤ゲルの合成 | 37 |
| 3.4 超臨界二酸化炭素による酸化チタン湿潤ゲルの乾燥 | 40 |
| 3.4.1 装置概要 | 40 |
| 3.4.2 装置部品 | 40 |
| 3.4.3 操作手順 | 43 |
| 3.5 超臨界乾燥における相挙動の観察 | 43 |
| 3.5.1 装置概要 | 43 |
| 3.5.2 装置部品 | 43 |
| 3.5.3 操作手順 | 45 |
| 3.5.4 均一相観察における評価方法 | 45 |
| 3.6 酸化チタン薄膜の作製 | 46 |
| 3.7 酸化チタンの構造評価と分析 | 46 |
| 3.7.1 走査型電子顕微鏡による微細構造の観察 | 46 |
| 3.7.2 X線回折法による結晶構造の分析 | 46 |
| 3.7.3 酸化チタン薄膜の表面粗さの測定 | 46 |
| 3.8 結果と考察 | 47 |
| 3.8.1 酸化チタン微粒子のモルフォロジー | 47 |
| 3.8.2 超臨界二酸化炭素 + 有機溶媒の均一相形成 | 51 |
| 3.8.3 酸化チタン微粒子の結晶構造 | 51 |
| 3.8.4 酸化チタン薄膜の表面粗さ | 57 |

| | | |
|-------|-------------------------------|----|
| 3.9 | 本章のまとめ | 57 |
| 第 4 章 | 超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン微粒子の合成 | 60 |
| 4.1 | 本章の目的 | 60 |
| 4.2 | 試料 | 60 |
| 4.3 | 超臨界ゾルゲル反応における相挙動の観察 | 60 |
| 4.3.1 | 装置概要 | 60 |
| 4.3.2 | 装置部品 | 60 |
| 4.3.3 | 操作手順 | 62 |
| 4.3.4 | 超臨界ゾルゲル反応過程における相挙動の評価 | 62 |
| 4.4 | 超臨界ゾルゲル反応 | 63 |
| 4.4.1 | 装置概要 | 63 |
| 4.4.2 | 装置部品 | 63 |
| 4.4.3 | 操作手順 | 63 |
| 4.5 | 酸化チタンの構造評価と分析 | 66 |
| 4.5.1 | 走査型電子顕微鏡による酸化チタン微粒子の観察 | 66 |
| 4.5.2 | 赤外分光法による酸化チタン微粒子の分析 | 66 |
| 4.5.3 | X 線回折法による結晶構造の分析 | 66 |
| 4.6 | 結果と考察 | 67 |
| 4.6.1 | 超臨界ゾルゲル反応過程における相挙動 | 67 |
| 4.6.2 | 酸化チタン微粒子のモルフォロジー | 67 |
| 4.6.3 | 酸化チタン微粒子の赤外吸収スペクトル | 77 |
| 4.6.4 | 酸化チタン微粒子の結晶構造 | 77 |
| 4.7 | 本章のまとめ | 83 |
| 第 5 章 | 超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン/炭素複合体の合成 | 84 |
| 5.1 | 本章の目的 | 84 |
| 5.2 | 試料 | 84 |
| 5.3 | 酸化チタン/CB 複合体の合成 | 85 |
| 5.3.1 | 装置概要 | 85 |
| 5.3.2 | 装置部品 | 85 |
| 5.3.3 | 操作手順 | 87 |
| 5.4 | メチレンブルー分解による光触媒活性評価 | 87 |
| 5.5 | 酸化チタン/CB 複合体の構造評価と分析 | 88 |
| 5.5.1 | 走査型電子顕微鏡による酸化チタン/CB 複合体の観察 | 88 |
| 5.5.2 | BET 法による比表面積の測定 | 88 |
| 5.5.3 | バンドギャップの算出 | 89 |
| 5.5.4 | X 線光電子分光による化学的相互作用の検証 | 89 |
| 5.5.5 | X 線回折法による酸化チタン/CB 複合体の結晶構造の分析 | 89 |
| 5.6 | 結果と考察 | 91 |
| 5.6.1 | 酸化チタン/CB 複合体の光触媒活性評価 | 91 |
| 5.6.2 | 酸化チタン/CB 複合体の微細構造と比表面積 | 94 |
| 5.6.3 | 酸化チタン/CB 複合体のバンドギャップ | 94 |
| 5.6.4 | 酸化チタンと CB の化学的相互作用 | 99 |

| | | |
|-------|---------------------------|-----|
| 5.6.5 | 酸化チタン/CB 複合体の結晶構造 | 102 |
| 5.7 | 本章のまとめ | 105 |
| 第 6 章 | 超臨界ゾルゲル反応による混合相結晶酸化チタンの合成 | 106 |
| 6.1 | 本章の目的 | 106 |
| 6.2 | 試料 | 106 |
| 6.3 | 混合相結晶を有する酸化チタンの合成 | 108 |
| 6.3.1 | 装置概要 | 108 |
| 6.3.2 | 装置部品 | 108 |
| 6.3.3 | 操作手順 | 108 |
| 6.4 | 混合相結晶を有する酸化チタンの分析 | 111 |
| 6.4.1 | X 線回折法による混合相結晶の分析 | 111 |
| 6.4.2 | 走査型電子顕微鏡による混合相結晶酸化チタンの観察 | 111 |
| 6.4.3 | 赤外分光法による分子間相互作用の分析 | 111 |
| 6.4.4 | BET 法による比表面積の測定 | 112 |
| 6.4.5 | 示差走査熱量計による熱物性の評価 | 112 |
| 6.5 | 結果と考察 | 112 |
| 6.5.1 | 混合相結晶を有する酸化チタンの結晶構造分析 | 112 |
| 6.5.2 | 混合相結晶酸化チタンのモルフォロジーの観察 | 120 |
| 6.5.3 | 酸化チタンの赤外吸収スペクトル | 122 |
| 6.5.4 | 混合相結晶を有する酸化チタンの比表面積 | 122 |
| 6.5.5 | 酸化チタンの熱物性の測定 | 126 |
| 6.6 | 本章のまとめ | 128 |
| 第 7 章 | 混合相結晶を有する酸化チタンの光触媒活性評価 | 129 |
| 7.1 | 本章の目的 | 129 |
| 7.2 | 試料 | 129 |
| 7.3 | メチレンブルー分解実験による光触媒活性の評価 | 129 |
| 7.3.1 | 操作手順 | 129 |
| 7.3.2 | メチレンブルー分解速度定数の算出 | 131 |
| 7.4 | 動的光散乱法による酸化チタンの分散性の評価 | 133 |
| 7.5 | 電界放射型透過型電子顕微鏡による結晶子の観察 | 133 |
| 7.6 | 結果と考察 | 133 |
| 7.6.1 | 混合相結晶酸化チタンの光触媒活性 | 133 |
| 7.6.2 | 混合相を有する酸化チタンの分散性 | 138 |
| 7.6.3 | 混合相結晶を有する酸化チタンの結晶子の観察 | 146 |
| 7.7 | 本章のまとめ | 146 |
| 第 8 章 | 結言 | 150 |
| | 引用文献 | 154 |
| | 使用記号 | 163 |
| | 謝辞 | 164 |

第1章 緒言

1.1 研究背景

産業発展に伴う工業廃水の放出、殺虫剤や農薬の使用により表流水や地下水の汚染が進行している。経済発展と人口増加が著しい国々では、安全な飲料水の確保が困難であり、水不足が深刻な問題となっている [1-2]。このような水不足の問題に対し、様々な水浄化技術の開発が期待される。塩素処理法は、塩素を水に溶解させることで強い酸化力を有する次亜塩素酸が生成し、微生物やウイルスの殺菌を行う方法である。しかしながら、汚染水中の有機物質との反応副生成物として、発ガン性のあるトリハロメタンやハロ酢酸などが生成する [3]。他の水浄化技術として、活性汚泥法やフェントン法が挙げられる。活性汚泥法は、微生物を大量に含む汚泥を汚染水に混合し、空気を流入することで微生物による有機物分解を行う方法である。有害な化学物質を用いず、大量の汚染水を処理するのに適しているが、管理が困難であり、多大なエネルギーコストが問題である。フェントン法は、鉄塩と酸化剤である過酸化水素水を反応させることで、強力な酸化力を有するヒドロキシラジカルを生成し有機物を酸化する手法である。フェントン法は、鉄塩除去のための凝固、中性化、酸化反応でのみ構成された簡易的なプロセスである。しかしながら、大量のスラッジの除去を要し、操業コストが高いことが課題として挙げられている [2]。

これらの課題を克服する新たな水浄化技術として、光触媒である酸化チタンを利用した水浄化技術が注目されている。酸化チタンは安価かつ無毒性であり、高い化学的・熱的安定性を有している金属酸化物である。酸化チタンに紫外光を照射することにより、電子と正孔が励起する。励起した電子と正孔がそれぞれ水と酸素と反応することで強力な酸化力を有するヒドロキシラジカルを生成し、有害有機物を分解することが可能となる [4]。ラジカルを生成する際に、他の化学物質を用いらず、太陽エネルギーのみを利用する点が大きな特徴である。また、ラジカル生成プロセスは、室温かつ大気圧下で行われるため、他の水浄化技術よりも製造コストが安価であることも利点である。

酸化チタンを用いた水浄化技術は、従来の水浄化技術と比べ、低コスト・低環境負荷であるが、有機物分解効率が低いことが課題である。その理由として、① 結晶化のための高温焼成による比表面積の低下、② 電子と正孔の再結合による分解作用の低下が挙げられる。高い光触媒活性を有するためには、アナターゼ相やルチル相への結晶化が必要となり、高温下における焼成操作が行われる。それ

に伴い、比表面積の減少が生じ、分解効率が低下する [5]. また、紫外光照射により励起した電子と正孔は、水と酸素との反応前に再結合を起こすため、この抑制も重要となる. これらの問題を解決するために、高比表面積および再結合を抑制する結晶構造を有する酸化チタンの開発が求められる.

近年、超臨界ゾルゲル反応による、高比表面積を有する酸化チタンの合成が報告されている [6-8]. 超臨界ゾルゲル反応は、超臨界二酸化炭素中においてゾルゲル反応と乾燥を一貫して行う合成プロセスである. ゾルゲル反応は一般的な酸化チタンの合成手法として広く用いられ、チタニア前駆体と水との加水分解、縮合反応を経て酸化チタンゲルを生成する. 超臨界乾燥は、高い溶解性を有する超臨界二酸化炭素を利用した乾燥手法である. 超臨界二酸化炭素と有機溶媒が均一相を形成することにより、溶媒揮発による界面張力がかからずに溶媒除去が可能となる. そのため酸化チタン粒子同士の凝集が抑制され、高い比表面積を有する構造の形成が可能となる. 超臨界ゾルゲル反応は、他の酸化チタン合成法と比較し、反応と乾燥を一貫したプロセスであるため、複雑な分離・精製過程を必要とせず、酸化チタンの合成が可能となる. 従来に関連する研究では、反応条件による酸化チタンのモルフォロジーへの影響検討を行っているが、詳細な反応プロセスの挙動やそれに伴うモルフォロジーの変化との考察が不十分である. また、超臨界乾燥による材料創製の研究は報告されているものの、超臨界乾燥における溶媒種や操作条件によるモルフォロジーへの影響検討は行われていないのが現状である. さらに、超臨界ゾルゲル反応による酸化チタンのモルフォロジー制御のために、反応機構、乾燥機構の知見も不可欠となる.

既往の研究において、酸化チタンのアナターゼ・ルチル混合相が、光照射により励起した電子と正孔の再結合を抑制することが報告されている [9-11]. アナターゼ相とルチル相は酸化チタンにおける準安定相と安定相であり、高温における焼成操作を行うことにより形成される. それぞれの結晶相を複合することにより、励起した電子と正孔が、それぞれの結晶相の価電子帯、伝導帯に移動することで再結合が抑制される [9]. 超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、焼成後のアナターゼ相において、高い比表面積が報告されている [7]. しかしながら、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンの混合相結晶に関する知見がないのが現状である. 超臨界ゾルゲル反応により作製した、酸化チタンは、混合相を形成する際においても、高い比表面積を有する構造体を形成することが期待される.

1.2 研究目的

本研究では、超臨界ゾルゲル反応を利用した酸化チタン微粒子の合成において、以下の点を達成することを目的とした。

- (1) 超臨界ゾルゲル反応による反応・乾燥プロセスにおいて、操作条件が酸化チタンのモルフォロジーや結晶構造に与える影響を把握し、高比表面積を有する酸化チタンの合成に関する知見を蓄積する。
- (2) 超臨界ゾルゲル反応において、合成条件や焼成条件が混合相結晶に与える影響を把握し、高比表面積かつ混合相結晶を有する酸化チタンを開発する。
- (3) 比表面積や混合相結晶が光触媒活性に与える影響を把握し、操作因子による光触媒活性の制御を図る。

1.3 本論文の構成

本論文は全 8 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景ならびに目的について概説した。

第 2 章では、高い光触媒活性を有する酸化チタンの合成法、超臨界流体の特徴および超臨界流体を利用した酸化チタンの合成法や、酸化チタンの応用例に関する既往の研究について概説した。

第 3 章では、超臨界二酸化炭素乾燥を用いた酸化チタンの合成を行い、溶媒種および乾燥圧力が酸化チタンのモルフォロジーに与える影響を検討した。

第 4 章では、超臨界ゾルゲル反応による酸化チタンの合成を行い、チタニア前駆体濃度および反応温度において反応過程における相挙動を観察し、モルフォロジーや結晶性構造に与える影響について検討した。

第 5 章では、可視光応答性を付与することを目的とした、超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン/カーボンブラック複合体の合成を行なった。カーボンブラックが酸化チタンのモルフォロジー、バンドギャップ、結晶構造に与える影響を検討した。

第 6 章では、異なるチタニア前駆体種を用いた、超臨界ゾルゲル反応により混合相結晶酸化チタンの合成を行った。チタニア前駆体によるモルフォロジーや結晶構造への影響を検討し、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンの混合相に関する知見を蓄積した。また、焼成雰囲気や結晶構造や比表面積に与える影響を把握した。

第 7 章では、6 章で作製した混合相結晶酸化チタンを用いた、色素分解におけ

る光触媒活性を評価し、比表面積や混合相結晶が光触媒活性に与える影響を把握し、操作因子による光触媒活性の制御を図った。

第 8 章では、本研究で得られた結果と考察をまとめ、本論文の結言とした。

第2章 既往の研究

2.1 酸化チタンの光触媒活性

酸化チタンは光触媒における代表的な物質であり、高い化学的・熱的安定性を有する金属酸化物である。酸化チタンを用いた水浄化技術は、低コストかつ化学物質を用いらず、太陽エネルギーのみを利用するため注目されている。しかしながら、低い有機物化合物の分解率が懸念されており、この問題を改善するために、様々なアプローチからの研究が行われてきた。光触媒は、光を吸収して反応する触媒であり、触媒活性を支配する因子として、モルフォロジー、光触媒のバンド構造、結晶構造が大きく影響する [4]。以下では、光触媒活性を支配する因子に注目した酸化チタンの合成に関する研究を紹介する。

2.1.1 高比表面積を有する酸化チタンのモルフォロジー

酸化チタンの光触媒反応は、酸化チタン表面上で進行する。そのため、比表面積が大きい酸化チタンは、活性サイトが多くなるため高い光触媒活性を発揮する。高い比表面積を有する酸化チタンの合成を目的に、メソポーラス構造 [12-13]やファイバー構造 [14]、ウニ型構造 [15-17]など様々なモルフォロジーを有する酸化チタンが報告されている。

Kim ら [12]は、水熱合成によりメソポーラス酸化チタンの作製を行っており、Fig. 2.1 はその合成手順を示している。まず、界面活性剤の添加によるミセル構造を含んだ水溶液中に対し、前駆体である titanium isopropoxide を加えゾルゲル反応を進行させる。ミセル構造の親水基サイトにおいて酸化チタンナノ粒子が生成し、それが徐々に凝集していくことで、球状の酸化チタンを形成する。その後、水熱合成により酸化チタンを結晶化させる。水とエタノールによる洗浄操作を行い、界面活性剤の除去のための焼成操作を行うことで、メソポーラス酸化チタンを合成した。得られたメソポーラス酸化チタンは Fig. 2.1 のように 2-3 μm の球状を形成しており、多孔質であることが確認できる。得られたメソポーラス酸化チタンは、焼成温度 573 K において 295 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ という高い比表面積を有していることが確認された。また、光触媒活性評価のために色素であるメチレンブルーの光分解反応実験を行った。紫外光による照射を 1 時間行い、メチレンブルーの濃度変化から分解速度定数を算出したところ、高い光触媒活性として知られる Degussa P25 と比べ、3 倍の値を示した。

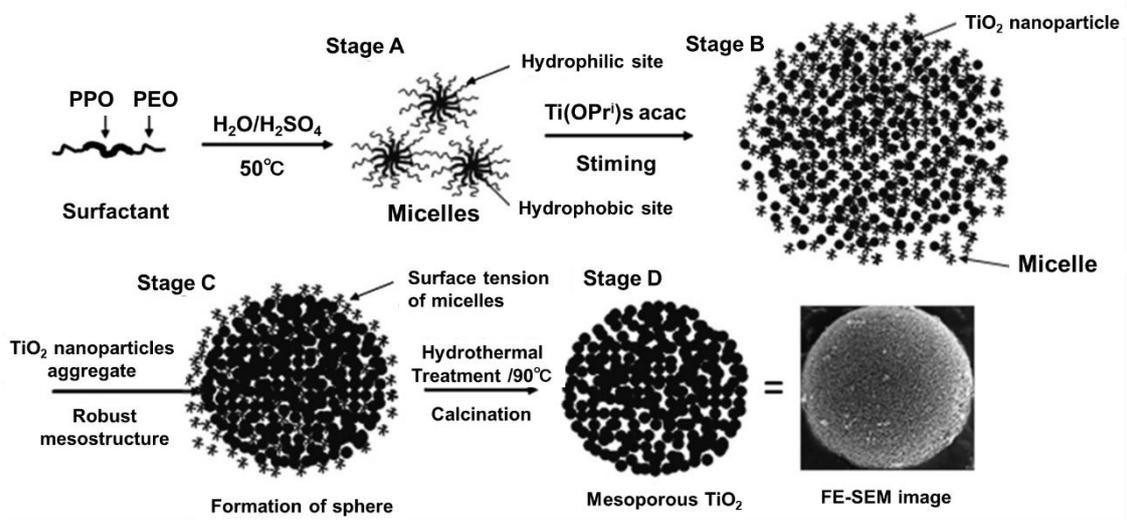


Fig. 2.1 Mechanism for the formation of mesoporous TiO₂ particles [12].

Zhou ら [15]は、高い比表面積を付与するために三次元的なウニ状構造の酸化チタンをソルボサーマル法により合成した。前駆体である TiCl_4 と **tetrabutyl titanate** をそれぞれ蒸留水とシクロヘキサン中に溶解させ、オートクレーブに移し 423 K, 18 時間ソルボサーマル合成を行った。反応後、生成物を濾過し、エタノールで数回洗浄した後、353 K で乾燥することでウニ状構造の酸化チタンが得られた。作製した酸化チタンの形状は TiCl_4 の添加量を増加することにより、花型構造からウニ型構造へ変化することが確認されている (Fig. 2.2)。また、ウニ型酸化チタンは $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の高い比表面積を有していることが確認された。色素増感太陽電池としての光電特性を評価したところ、他のモルフォロジーの酸化チタンと比べ、高い性能を有していることが示された。

2.1.2 可視光応答型酸化チタン

従来の酸化チタンは、紫外光(太陽光の約 4 %)下のみにしか光活性を示さないため、有機物分解効率が低い問題がある。これは、電子が存在することができない領域(バンドギャップ)の幅が大きいため、紫外光のような強いエネルギー光でなければ電子が励起することができないからである。酸化チタンの吸収波長領域を広げ、可視光応答性を付与するために、非金属ドーパ(N, C など) [18-23]や酸素欠陥を有するブラック酸化チタン [24-25]が注目されている。非金属ドーパや酸素欠陥の生成により、バンドギャップを減少させ、可視光による光活性が発現することが報告されている。

Jia ら [19]は、安価であり高い熱的安定性を有する **graphite** を用いた、炭素ドーパ酸化チタンの合成を報告している。**Graphite/酸化チタン**は、**tetrabutyl titanate** を前駆体として用いたゾルゲル反応により合成している。**Tetrabutyl titanate** をエタノールに溶解させ、硝酸と **graphite** を添加し 150 分間ゾルゲル反応を進行させた。その後、24 時間エージングし、353 K, 48 時間蒸発乾燥を行うことで **Graphite/酸化チタン**を合成している。得られた酸化チタンは空気下 623 K の焼成操作により結晶化を行った。UV-vis 分析により、バンドギャップの測定を行ったところ、**Graphite/酸化チタン**は 2.76 eV の低いバンドギャップ値を示していた。メチルオレンジ分解による光触媒活性の評価を行ったところ、**Graphite/酸化チタン**は 1.5 倍のメチルオレンジの分解率を示した。Figure 2.3 は、**Graphite/酸化チタン**の光触媒機構を表している。**Graphite** の添加により、酸化チタン格子中の Ti 原子が C 原子に置換され、新しいバンドとして C1s と O2p-C2p が伝導帯と価電子帯の間に導入される。炭素ドーパがされていない酸化チタンは、バンドギャップが大きいため、低い光触媒活性を有する(プロセス A)。一方、炭素ドーパされた酸化チタンは、新しく形成されたバンド間において、電子が励起する(プロセス B, C, D)。これらのバンドギャップは、炭素ドーパされていない酸化チタンと比べ、

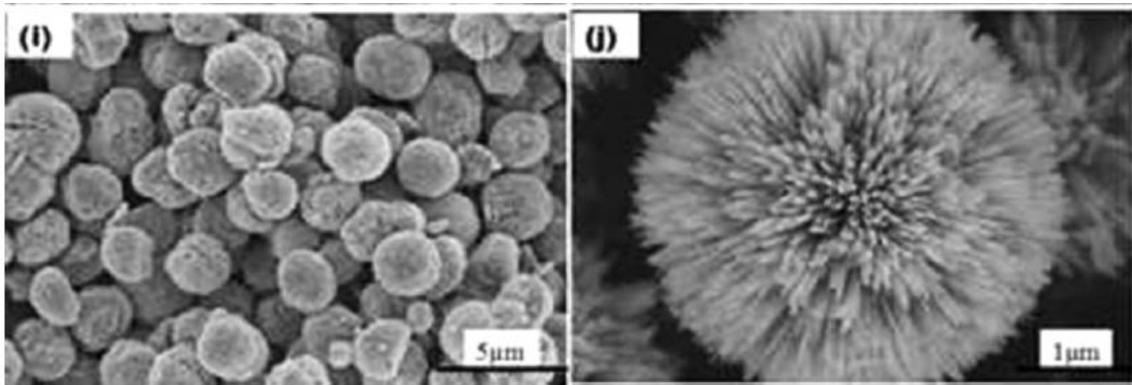


Fig. 2.2 SEM images of sea-urchin-like titanium oxide by solvothermal method [15].

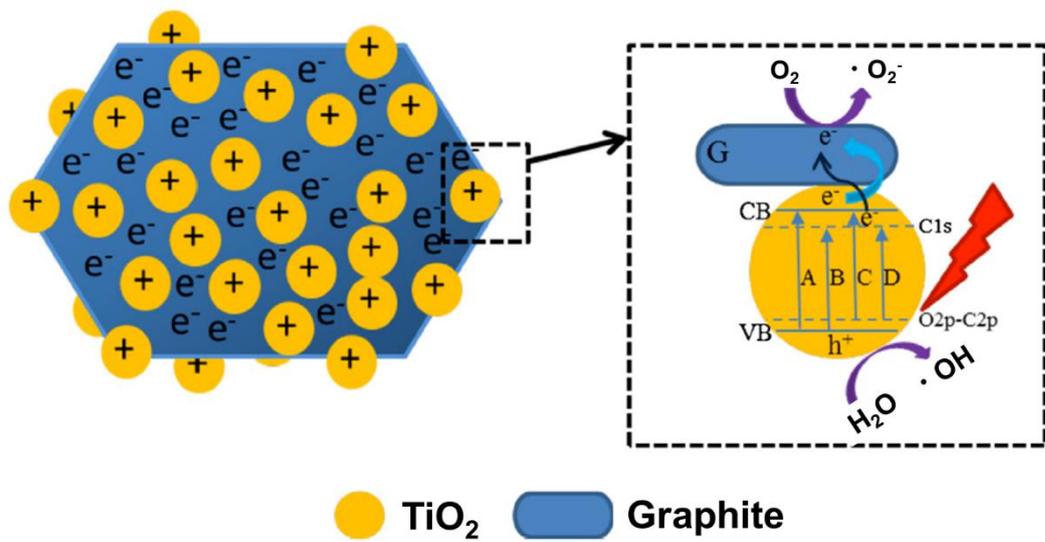


Fig. 2.3 Scheme of photocatalytic mechanism of G/C-doped titanium oxide [19].

バンドギャップが小さいため、可視光照射により励起電子が生成し、光触媒活性が向上したと考えられる。また、Wuらは [22]、有機アミン化合物を用いた、可視光応答炭素-窒素ドーパ酸化チタンの合成を行った。炭素-窒素ドーパは、有機アミン化合物を用いたチタニア前駆体へのキレート化プロセスにより行い、アミン化合物によるバンドギャップへの影響および光触媒活性の評価を行った。まず、前駆体である titanium isopropoxide のイソプロパノール溶液を作製し、その後有機物アミン化合物である hexadecylamine (HDA), diethylamine (DEA), trimethylamine (TMA), and diethylenetriamine(DETA)を添加する。60 分間攪拌させた後、加水分解反応および縮合反応が完了させるために 18 時間静置させた。未反応化合物を除去するため、脱イオン水による洗浄を行い、得られた懸濁液に対し、463 K, 1 時間のマイクロ波を用いたソルボサーマル反応を行った。反応後、エタノールによる洗浄を行い、室温による乾燥を行うことで、炭素-窒素ドーパ酸化チタン合成した。得られた炭素-窒素ドーパ酸化チタンに対し、UV-vis 分析を行い、バンドギャップの測定をしたところ、どのアミン化合物においてもバンドギャップの減少が確認された。TMA を用いて作製した炭素-窒素ドーパ酸化チタンはバンドギャップが 2.85 eV まで減少しており、rhodamine B の分解による光触媒活性の評価を行ったところ、可視光下で Degussa P25 の 8 倍の光触媒活性を示した。

Shahら [24]は TiCl_3 と L-ascorbic acid との水熱合成法により、酸素欠陥を有するブラック酸化チタン TiO_{2-x} の合成を行った。まず、脱イオン水に溶解した L-ascorbic acid に TiCl_3 を添加し、NaOH による pH 調整を行う。室温下で 30 分攪拌した後、オートクレーブに移し、453 K, 12 時間において水熱合成させる。反応後に得られた沈殿物を遠心分離機により分離、および水とエタノールによる洗浄を行い、蒸発乾燥させることでブラック酸化チタン TiO_{2-x} を合成した。Figure 2.4 は TiO_{2-x} の酸素欠損の生成メカニズムを示している。前駆体として用いている、 TiCl_3 は加水分解により TiOH^{2+} を生成し、続いて溶存酸素と反応することで TiO_2 を形成する。反応途中に L-ascorbic acid を添加することにより、 TiO_2 初期粒子に化学的に吸着する。化学的吸着した L-ascorbic acid は、溶存酸素の拡散を阻害するため、酸化反応が十分に進行せず、 TiO_2 核の周りに酸素欠損 TiO_{2-x} が生成される。作製した TiO_{2-x} は黒色の粉末であり、UV-vis 分析による吸収波長を測定したところ、400 – 800 nm の可視光領域に吸収スペクトルが確認された (Fig. 2.4)。また、可視光照射によるメチレンブルー色素分解反応実験から光触媒活性の評価を行ったところ、可視光応答性がない白色の酸化チタンと比較して、約 2.6 倍の分解速度定数を示した。

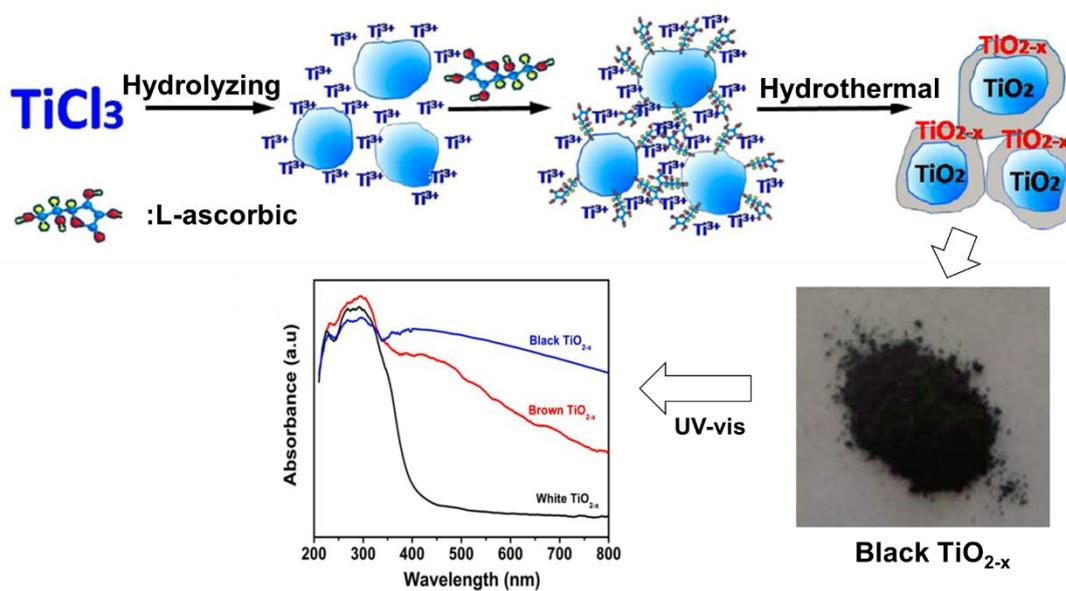


Fig. 2.4 Schematic for the formation of defective TiO_{2-x} and UV-vis spectra [24].

2.1.3 アナターゼ・ルチル混合相結晶を有する酸化チタン

酸化チタンは、光照射により励起電子と正孔が生成され、光触媒反応に用いられる。しかしながら、励起した電子と正孔が再結合を生じ、光触媒活性が低下してしまう問題がある [26-27]。アナターゼ・ルチル混合相結晶を有する酸化チタンは、再結合を抑制し、高い光触媒活性を示すことから注目されている [9-11]。アナターゼ相とルチル相のバンドギャップはそれぞれ 3.2 eV, 3.0 eV と異なる値を示す。これらの結晶相が組み合わさることで、光照射により生成した電子と正孔が Fig. 2.5 のようにそれぞれの結晶相に電荷移動する。これにより、再結合が生じずに、効率的な電荷分離を行うことができる [9]。Degussa P25 は高い光触媒活性として広く用いられている酸化チタンの一種である。P25 はアナターゼ相 80 %、ルチル相 20 % で構成される混合相結晶酸化チタンであり、 $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という高い比表面積を有する [28]。高い光触媒活性の付与を目的に、混合相結晶と高い比表面積を併せ持つ酸化チタンの合成が報告されている [10-11, 29]。

Xu ら [10] は、水熱合成法により、混合相結晶を有する花型酸化チタンの合成を報告している。初めに、前駆体である titanium tetrachloride と urea, Cethyl trimethyl ammonium bromide を脱イオン水中で混合する。1 時間混合した後、オートクレーブ中における水熱合成反応を 433 K, 12 時間行う。反応後、エタノール・脱イオン水による洗浄操作を行い、真空乾燥した後、花型酸化チタンが得られる。作製した花型酸化チタンは、 $106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という高い比表面積を有していた。光照射によるメチレンブルー色素分解実験により、光触媒活性評価を行ったところ、P25 よりも高い活性を示した。また、Tiwari ら [11] は、ソルボサーマル法を用いて、混合相結晶ナノロッド酸化チタンを作製した。アナターゼ相とルチル相の割合を、前駆体である titanium butoxide と titanium chloride の体積比により制御しており、作製したナノロッド酸化チタンは $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の高い比表面積を有していることが確認された。

2.1.1 から 2.1.3 項までの酸化チタンの合成法と、機能性をまとめたものを Table 2.1 に示した。光触媒活性の向上を目的に、高い比表面積を有するモルフォロジーの形成、バンドギャップの低下による可視光応答性の付与、再結合抑制のためのアナターゼ・ルチル混合相結晶の形成などが報告されている。しかしながら、これらの合成手法の多くは、Table 2.1 に示すように、反応後における洗浄および乾燥工程が求められる。この洗浄・乾燥工程において、溶媒揮発による粒子の凝集凝集が起きてしまい、比表面積の減少などモルフォロジーに大きな影響を与えてしまう。さらに、酸化チタンの合成において、洗浄・乾燥の工程を含むため、製造コストが高くなると考えられる。酸化チタンを用いた水浄化技術の確立のためには、簡便な合成プロセスによる、高い光触媒活性を有する酸化チタンの開発が求められる。

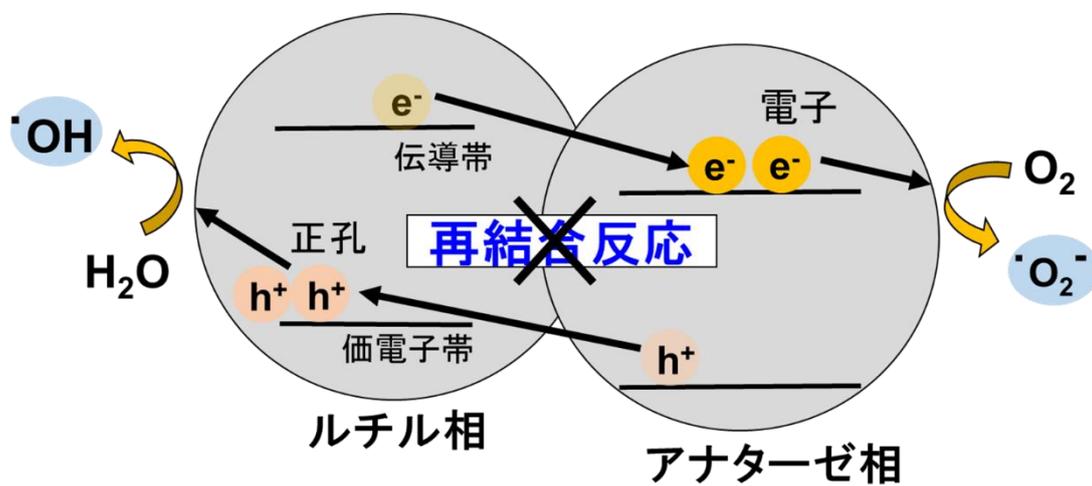


Fig. 2.5 Schematic of the synergistic effects of anatase and rutile phases.

Table 2.1 Summary of TiO₂ reported in literatures .

| Sample | Synthesis | Solvent removal process | Property | Photoactivity |
|--|--------------|--|---|---|
| Mesoporous TiO ₂ [12] | Hydrothermal | Water and ethanol washing | High surface area (295 m ² g ⁻¹ ; 573 K) | UV light, Methylene blue 5.08 min ⁻¹ g ⁻¹ (3 times as P25) |
| Mesoporous TiO ₂ [13] | Sol-gel | Ethanol washing, vacuum drying (358 K) | High surface area (166 m ² g ⁻¹ ; 773 K) | UV light, Phenol 0.044 min ⁻¹ g ⁻¹ (1.2 times as P25) |
| TiO ₂ /Graphite [19] | Sol-gel | Evaporative drying (353 K, 48 h) | Small band gap (2.76 eV) | Visible light, Methyl orange, Degradation rate: 1.6 times as P25 |
| TiO ₂ /C ₃ N ₄ [23] | Sol-gel | Evaporative drying (378 K, 12 h) | Small band gap (2.52 eV) | Visible light, Methylene blue 0.05 min ⁻¹ g ⁻¹ |
| Black TiO _{2-x} [24] | Sol-gel | Water washing, Evaporative drying (353 K, overnight) | Small band gap (2.52 eV) | Visible light, Methylene blue 0.99 min ⁻¹ g ⁻¹ |
| Nanoflower TiO ₂ [10] | Hydrothermal | Ethanol and water washing, Vacuum drying (333 K, 12 h) | High surface area (106 m ² g ⁻¹) and mixed phase | UV-vis light Methylene blue 1.07 min ⁻¹ g ⁻¹ (1.6 times as P25) |

Degradaion rate is calculated per 1 g of photocatalyst.

2.2 超臨界流体を利用した酸化チタンの合成

光触媒である酸化チタンは、様々な手法での合成が報告されており、光触媒活性の向上を目的とした研究が行われている。しかしながら、これらの合成プロセスは複雑であり、反応後における洗浄・乾燥プロセスが必要となる。酸化チタンを用いた水浄化技術の確立のためには、簡便な合成プロセスによる、高い光触媒活性を有する酸化チタンの開発が求められる。

このような問題を解決する上で、超臨界流体を利用した酸化チタン合成プロセスが注目されている。超臨界流体は、臨界温度(T_c)・臨界圧力(p_c)以上の温度・圧力下における物質の状態を指し、液体と気体の中間的な性質を持つ。そのため、超臨界流体は、液体、気体と同様の高い溶解力と拡散性を有する。また、温度および圧力により密度が変化するため、操作条件による溶媒特性の制御が可能となる。そのため、抽出や乾燥、反応場における溶媒として注目されている。酸化チタンの合成において、超臨界流体を用いることで、複雑な合成プロセスや溶媒除去を行わずに、酸化チタンの合成を行うことが可能となる。以下では、超臨界流体として代表的な超臨界水と超臨界二酸化炭素を用いた酸化チタンの合成技術について紹介する。

2.2.1 超臨界水を利用した酸化チタンの合成

水は、温度、圧力が 647 K, 22.1 MPa の臨界点に達すると超臨界状態となり超臨界水を形成する [30]。超臨界水は、液体と同程度の高い密度を有しているため、高い溶解力を持ち、気体と同様拡散性が高く、界面張力も低いという性質をもつ。さらに、Fig. 2.6 に示すように、温度・圧力により比誘電率が大幅に変化する [31]。常温では、比誘電率は高い値を示すが、臨界点近傍における圧力と温度の増加により、有機溶媒と同程度の比誘電率となる。そのため、常温では相分離を起こす水と有機溶媒が均一相を形成する [32]。

水熱合成法は、液体の水の存在下、その沸点以上の温度で起こる反応を利用する無機材料合成法である。高温高压水条件下において常温常圧では不溶性の物質から、結晶合成および結晶成長させることが可能となる。超臨界場では、密度および誘電率の低下に伴い、水熱合成が促進される。従来の水熱合成と比べ、超臨界水熱合成における反応速度は、1000 倍向上するといわれている [30]。また、生成物である金属酸化物や金属水酸化物の溶解度は、急速に低下するため [33]、超臨界状態にすることで、高い過飽和度が得られナノ粒子を効率的に合成できる。超臨界水を用いることで、従来の水熱合成法よりも、効率的かつ洗浄・乾燥プロセスを必要としない、簡便なプロセスで酸化チタンを合成できる。

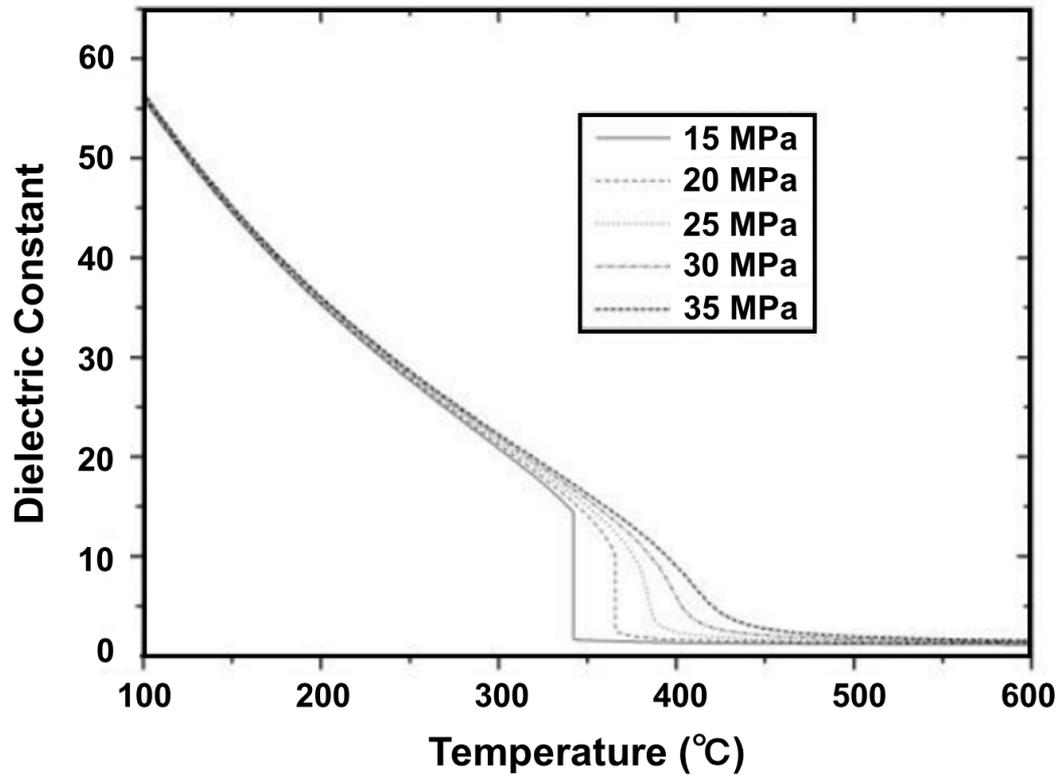


Fig. 2.6 Dielectric constant of water at various temperatures and pressures [31].

以下では超臨界水熱合成による酸化チタンの合成例を示す [34-40].

Adschiri ら [34]は, Fig. 2.7 に示すように流通式急速昇温反応装置を提案している. 加圧した金属塩水溶液と加圧および加熱した超臨界水を T 字路に供給し, 混合する. この混合により, 急速に昇温され反応器にて超臨界水熱合成が起こり, 酸化チタンが生成される. この手法により, 粒径 20 nm の酸化チタン微粒子の連続合成を可能としている [35]. また Arita [36]らは, 超臨界水熱合成により, 表面修飾酸化チタンの合成を報告している. Ti/グリセリン酸複合体とホスホン酸誘導体を用いて超臨界水熱合成を行うことで, ホスホン酸が酸化チタン表面に修飾される. この修飾酸化チタンは, 高い熱安定性と化学安定性を有しており, pH により水中の分散性を制御することを可能とした. これは, 酸化チタン表面のホスホン酸がエステル化されるために起こる. このように, 超臨界水熱合成において, 有機修飾による酸化チタンの表面状態を操作することにより, 異なる性質の付与が可能となる. 以上から, 超臨界水熱合成法は, 簡便なプロセスにおいて酸化チタン微粒子を作製でき, 高い比表面積による光触媒活性の向上が期待される.

2.2.2 超臨界二酸化炭素を利用した酸化チタンの合成

超臨界二酸化炭素は臨界温度, 臨界圧力がそれぞれ 304.9 K, 7.38 MPa であり [41], 比較的温和な条件により超臨界状態を形成する. また, 無毒かつ安価である点から, 新たな環境低負荷型の溶媒として注目されている. Table 2.2 に示すように, 超臨界二酸化炭素の粘度と密度は, 液体と気体の中間値をとることから, 物質移動に優れる [42]. また, 超臨界状態においても温度・圧力を操作することにより密度が大きく変動することから, 溶解特性をコントロールすることが可能となる. 以下では, 超臨界二酸化炭素を用いた酸化チタンの合成手法について紹介する.

2.2.2.1 超臨界溶体急速膨張法

臨界点付近の超臨界流体は, わずかな圧力変化に対し, 密度が大きく変化する. そのため, 超臨界流体に対する物質の溶解度も臨界点付近で大きく変化する. 超臨界流体に溶質を溶解し, 微細なノズルを用いて大気圧中に放出すると, 急激に密度が減少し, 溶質の超臨界流体に対する溶解度が大きく減少する. この溶解度差(過飽和度)が推進力となり, 結晶核化, 成長が起こり, 粒子が得られる. この手法を超臨界溶体急速膨張法(RESS)法と呼ぶ. 操作条件やコスト面等の面から, 二酸化炭素が使用される [43]. Figure 2.8 に RESS 法の装置概略図を示す [44]. まず, ポンプにより加圧された二酸化炭素が, 溶質充填部に流入し, 溶質を溶解する. その後, ノズルにより大気圧下に噴射されることで微粒子を得る. 温度,

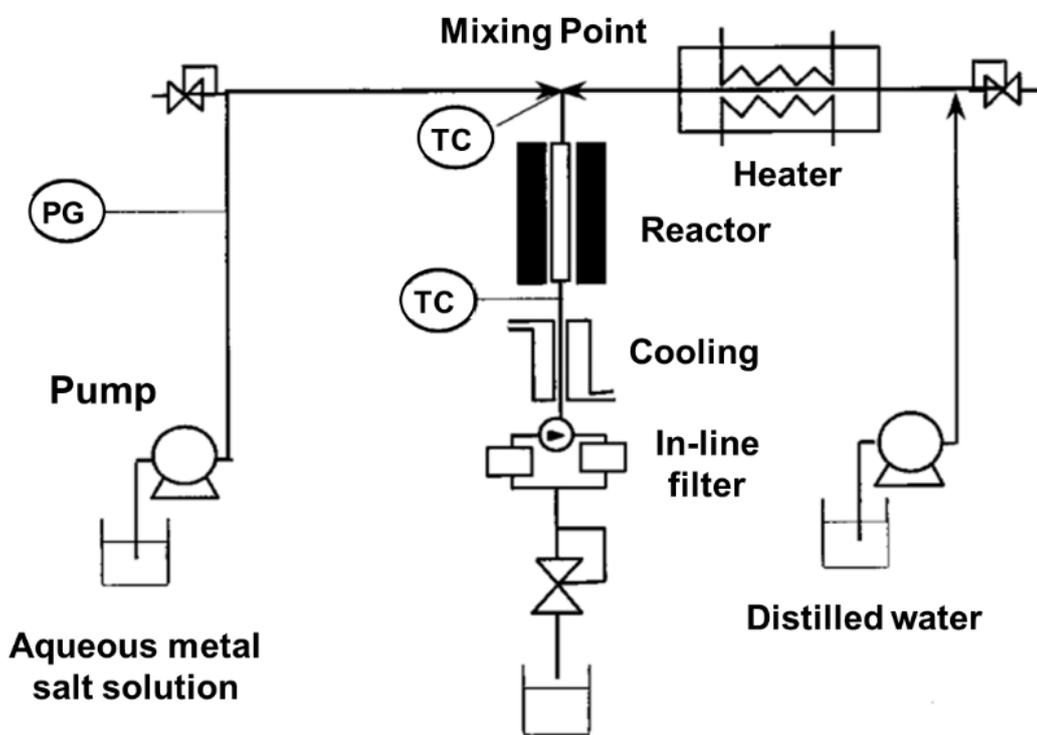


Fig. 2.7 Experimental apparatus for supercritical hydrothermal synthesis [34].

Table 2.2 Viscosities and Densities of CO₂ in vapor, liquid and supercritical phases [42].

| temp (K) | pressure (MPa) | phase | viscosity (10 ⁻⁶ Pa·S) | density (kg/m ³) |
|----------|----------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 313 | 6.9 | vapor | 19.1 | 192.5 |
| 303 | 20.7 | liquid | 90.5 | 896.1 |
| 323 | 13.8 | supercritical | 52.5 | 667.0 |
| 333 | 13.8 | supercritical | 41.3 | 552.6 |
| 333 | 34.5 | supercritical | 82.8 | 860.3 |

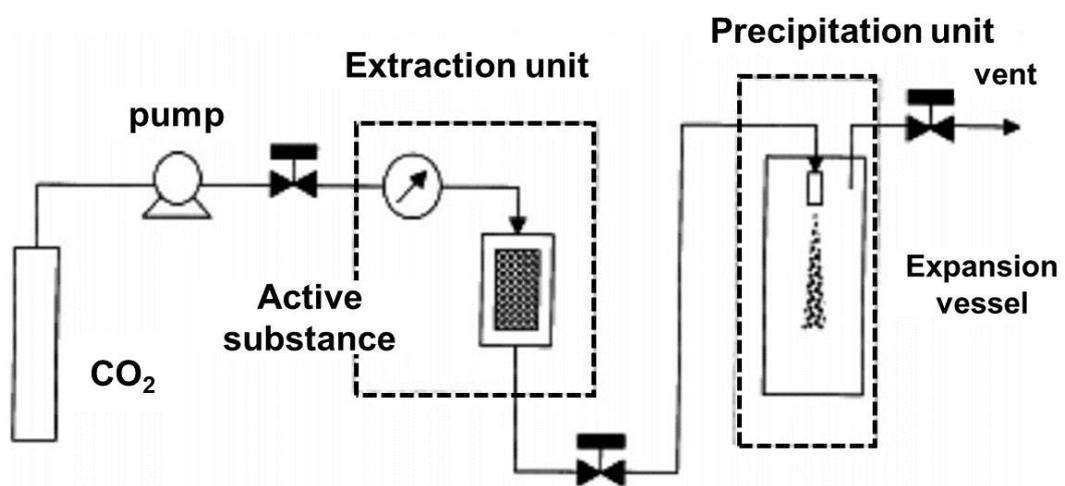


Fig. 2.8 The process diagram for RESS [44].

圧力、ノズル形状などの条件により、様々な形態の生成物が得られる [43]. また RESS 法により得られる生成物は、乾燥状態で得られるため、複雑な溶媒除去プロセスを必要としない. RESS 法により、酸化チタンを微粒化させる研究が多く報告されている [45-48].

Kongsombut ら [45]は, RESS 法により酸化チタンの微粒子を作製している. 酸化チタンを含むエタノールを用いた RESS 法により, Fig. 2.9 に示すような酸化チタンが得られている. Figure 2.9 (a)は RESS 前の酸化チタンの SEM 画像であり, 3 - 20 μm の粒径であった. Figure 2.9 (b)は RESS 後における酸化チタンであり, 粒径が 70 nm の酸化チタン微粒子が確認できる. RESS 法における噴射場において, 膨張流が超音速噴流またはフリージェットであり, 膨張流中では激しい乱流が生じると考えられている [46]. この乱流は, 粒子の凝集の崩壊を促進させ, 微粒化をする役割をする. また, Matsuyama ら [47]は, RESS 法により, 酸化チタン粒子のポリマーによるマイクロカプセル化を行っている. 酸化チタンを含むエタノール溶液とポリマーである polyethylene glycol (PEG)の混合溶液を溶質充填部に設置し, 流入させた超臨界二酸化炭素に溶解させる. その後, 大気圧下に噴射することでポリマーによりカプセル化された酸化チタン微粒子を生成した. 得られた微粒子は, 10 - 30 μm であり, 粒子同士の凝集は見られなかった. これは, 助溶媒であるエタノールが, ポリマーである PEG を溶解しないためだと考えられる. また, 粒子径のサイズはポリマー濃度, や圧力により制御ができる. このように RESS 法による有機無機複合体の合成も可能である.

2.2.2.2 超臨界乾燥

乾燥工程は, 材料創製における残留溶媒, および副生成物の除去のために不可欠なプロセスである. 大気圧下の乾燥プロセスでは, 溶媒揮発の際に界面張力が生じ, 固体粒子の凝集が起きてしまう. 粒子凝集により固体中の微細構造が崩壊し, 比表面積が減少してしまう [49]. 超臨界乾燥は, 乾燥プロセスにおいて界面張力がかからない乾燥法として広く用いられている. Figure 2.10 から, 気体・液体 CO_2 においては界面張力が存在するが, 温度・圧力が臨界点を超え, 超臨界状態になると界面張力がほぼゼロとなる [42]. 超臨界二酸化炭素と有機溶媒が均一相を形成する温度・圧力になるように操作し, 界面張力が存在しない環境下で乾燥を行うことで乾燥収縮や微細構造の破壊を防ぐことが可能となる. CO_2 と有機溶媒の 2 成分系気液平衡曲線を Fig. 2.11 に示す. まず, 経路 1 で CO_2 を系に加え, 有機溶媒と任意の割合で均一相となる圧力まで加圧する. 続いて, 経路 2 において同圧力で CO_2 と溶媒を置換し, CO_2 のみとなったところで, 経路 3 のように減圧操作を行う. この乾燥手順により, 固体中の微細構造を崩さずに, 溶媒除去を行うことができる. チタニア前駆体を用いたゾルゲル反応により生成

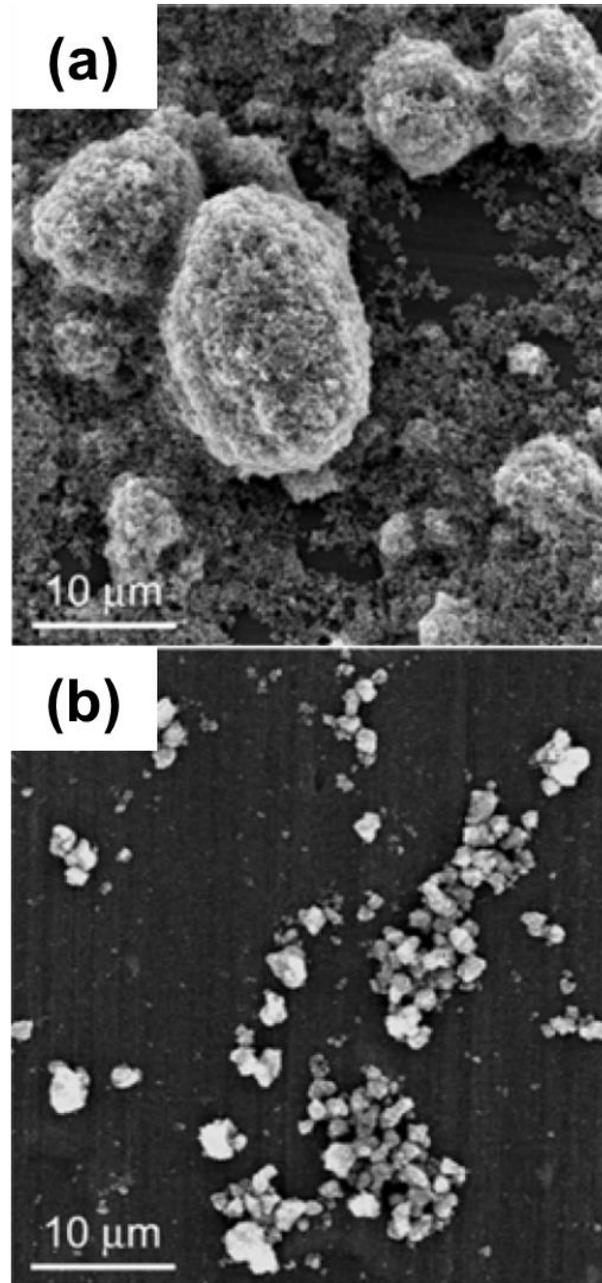


Fig. 2.9 SEM images of titanium oxide (a) before RESS, (b) after RESS [45].

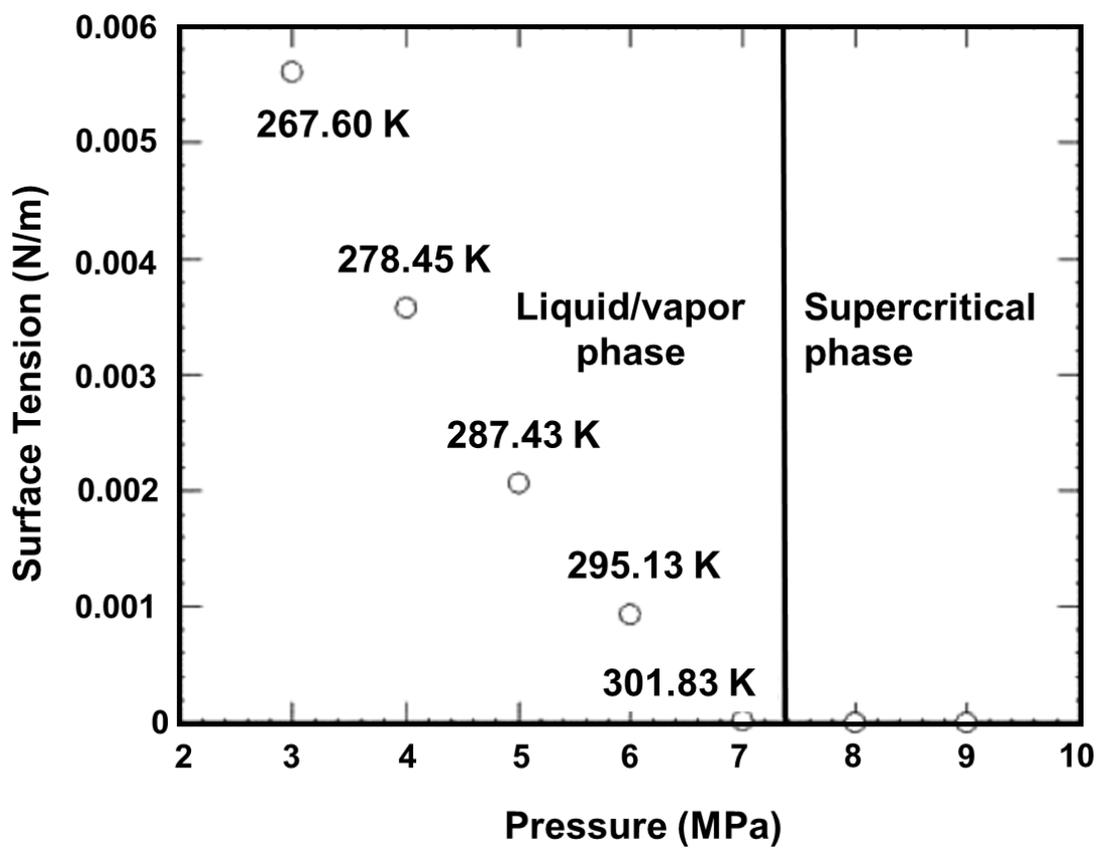


Fig. 2.10 Surface tension of saturation liquid CO₂ vs pressure [42].

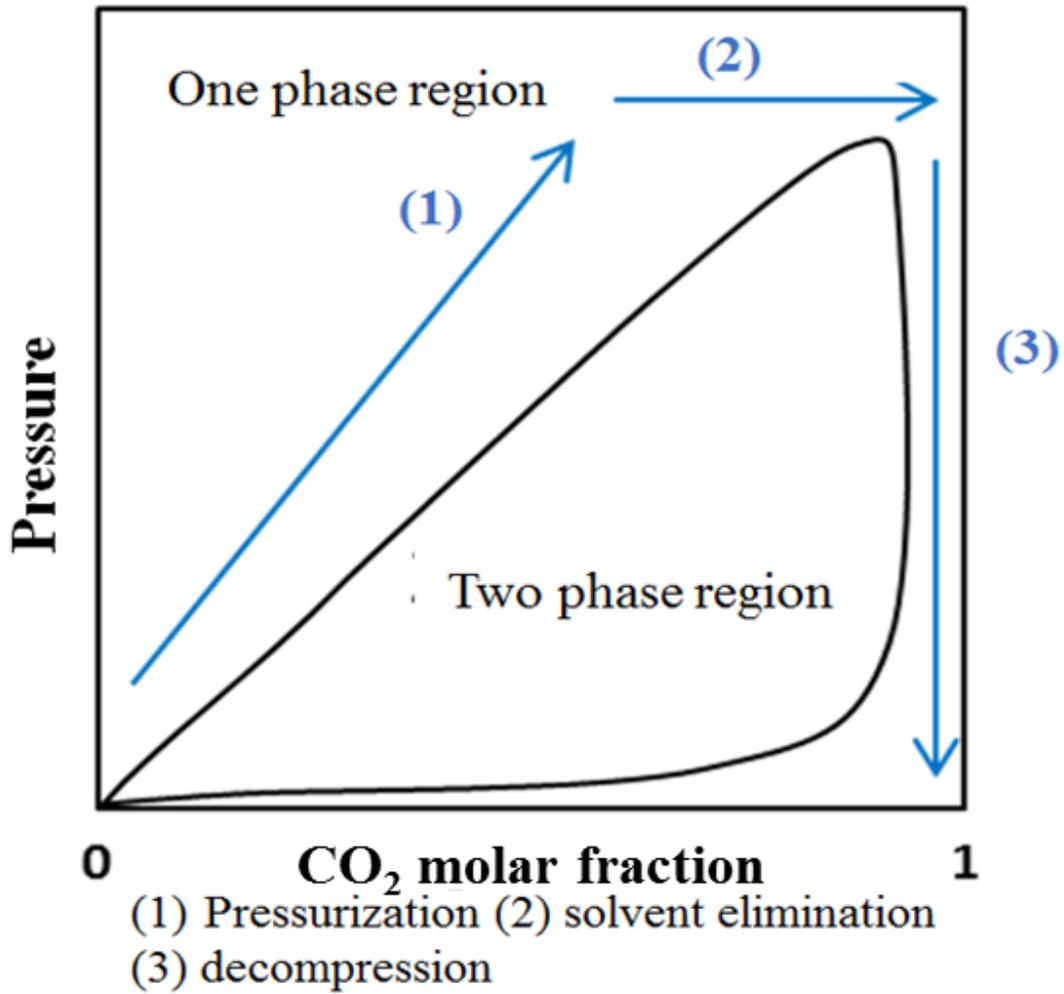


Fig. 2.11 The process of supercritical carbon dioxide drying.

した、有機溶媒を含む湿潤ゲルに対し、超臨界乾燥を行うことで酸化チタンエアロゲルが得られる。酸化チタンエアロゲルは、低密度かつ高い空隙率・比表面積を有することから注目されている [49-51]。Campbell ら [49]は前駆体である titanium butoxide を用いたゾルゲル反応により酸化チタン湿潤ゲルを生成し、超臨界乾燥を行うことで、酸化チタンエアロゲルを合成した。作製したエアロゲルは、2 - 10 nm のメソ孔を有しており、焼成後においても $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という高い比表面積を示した。また、本研究グループにおいても超臨界乾燥を利用したナノニードル酸化チタンの合成を報告している [51]。Titanium tetrabutoxide と酢酸とのゾルゲル反応および超臨界乾燥により、ナノニードル酸化チタンエアロゲルを合成した。蒸発乾燥と超臨界乾燥を行った後のナノニードル酸化チタンエアロゲルは、Fig. 2.12 のように大きく違いが現れていることが確認できる。蒸発乾燥を行った酸化チタンは、ニードルが凝集しており、バルク体を形成している。一方、超臨界乾燥を行った酸化チタンは、凝集が起らず、ニードルが分散していることが確認できる。ナノニードル酸化チタンエアロゲルは、基板上において高い表面粗さを示しており、これは超臨界乾燥による凝集抑制が起因していると考えられる。

2.2.2.3 超臨界ゾルゲル反応

超臨界ゾルゲル反応は、超臨界二酸化炭素においてゾルゲル反応を進行させ、その後流通操作による超臨界乾燥を行う、連続合成プロセスである。2.1 節で紹介した既往の研究では、高い光触媒活性を有する酸化チタンが報告されているが、複雑な反応プロセスおよび、反応後における洗浄・乾燥プロセスが必要となる。水浄化技術への導入において、これらのプロセスは大きなボトルネックとなる。超臨界ゾルゲル反応は、反応と乾燥を一括で行える簡便なプロセスかつ、超臨界乾燥による高い比表面積を有する構造体の形成が期待される。

Sui らの研究グループは、超臨界ゾルゲル反応による酸化チタンエアロゲルの合成を数多く報告している [6-8]。Sui らは、前駆体である titanium isopropoxide と酢酸との超臨界ゾルゲル反応によりナノファイバー形状の酸化チタンの合成を行っている [6]。まず、ステンレス鋼セルにチタニア前駆体と酢酸を仕込み、所定圧力と温度に達した超臨界二酸化炭素をセル内に流入する。温度・圧力領域がそれぞれ、313 K - 343 K, 17.2 - 55.2 MPa において前駆体である titanium isopropoxide, titanium butoxide, 酢酸は超臨界二酸化炭素と均一相を形成することが確認されている。数時間から 1 日間の反応および数日間のエージングを経て、酸化チタン湿潤ゲルを生成する。生成したゲル内の溶媒を、超臨界乾燥により除去し、減圧操作をすることで、ナノファイバー酸化チタンを得た。653 K の焼成において結晶化を行ったナノファイバー形状の酸化チタンは、 $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という

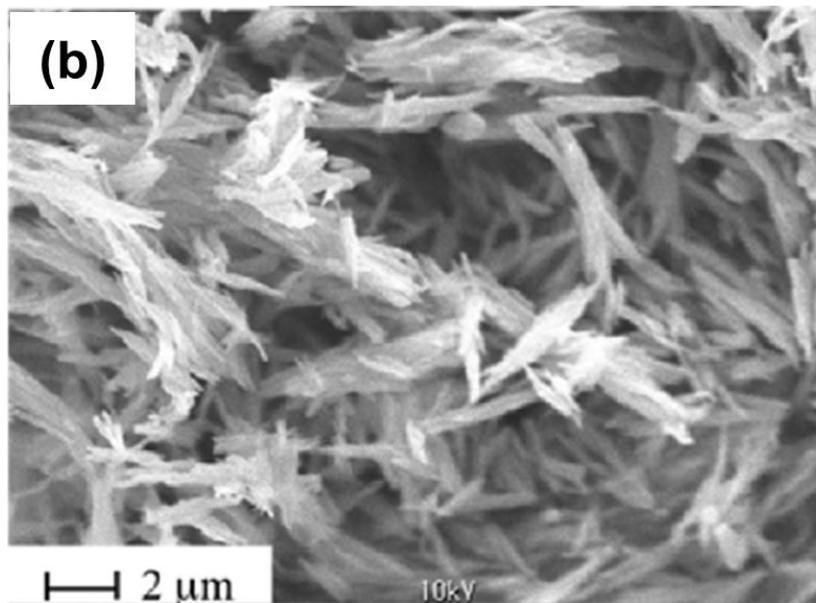
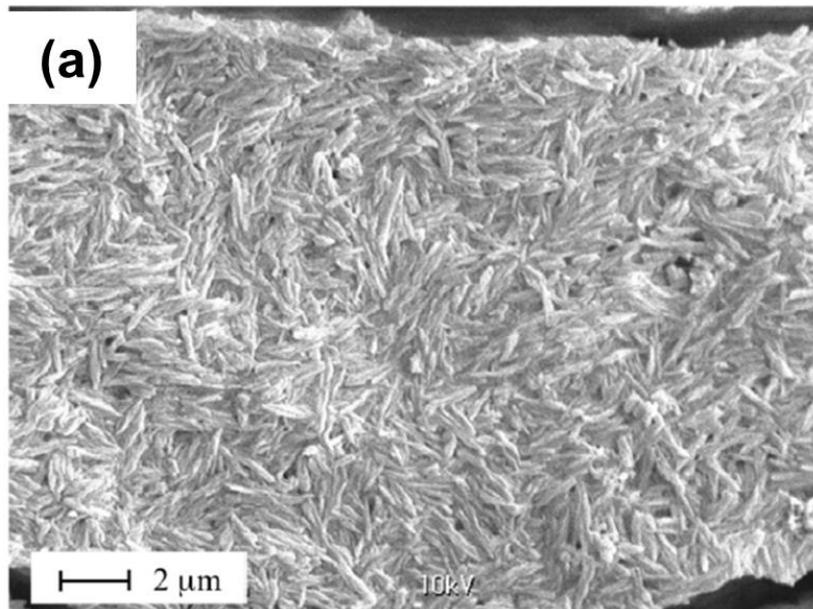
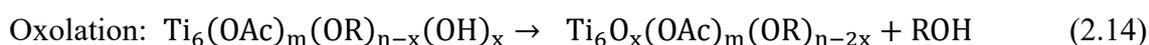
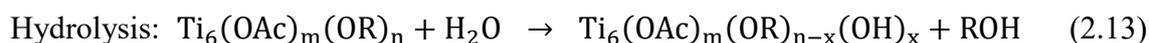
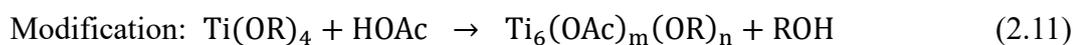


Fig. 2.12 (a) needle TiO_2 after evaporative drying (b) needle TiO_2 after supercritical carbon dioxide drying [51].

高い比表面積を有していることが確認された。また、酢酸とチタニア前駆体とのモル比により、モルフォロジーの制御が可能であることを報告している [7-8]。チタニア前駆体は titanium isopropoxide と titanium butoxide を用いており、酢酸/チタニア前駆体モル比 R を 4.2 から 5.5 まで変化させた。Figure 2.13 に示すように、 $R = 4.0$ において超臨界ゾルゲル反応を行ったところ、球状やブロック状の酸化チタンが形成していることが確認された。一方、 $R = 5.5$ の場合、ファイバー形状の酸化チタンを形成していた。このモルフォロジーの違いを検討するために、FT-IR 分析を行ったところ、ゾルゲル反応途中において生成される、反応中間体が起因していることを見出している。Figure 2.14 は、反応中間体である Hexamer 1, Hexamer 2 の構造式を示している。Hexamer 1 の骨格構造から、末端-OR 基は垂直方向を向いており、Hexamer 2 は垂直および水平方向にも OR 基が向いている。Hexamer 1 は垂直方向にのみ OR 基が結合しているため、加水分解・縮合反応が 1 次元方向で進行する。そのため、針状の酸化チタンが生成したと考察している。一方、Hexamer 2 は垂直方向だけでなく、水平方向にも OR 基がついているため、3 次元的に成長し、球状を形成すると考えられる。これらの Hexamer を生成する反応は次式のように表せる。



まず、チタニア前駆体と酢酸が反応することにより、Ti 六量体とアルコールが生成される。次に、生成されたアルコールは、酢酸と反応し、加水分解のための水が生成される。Ti 六量体は、加水分解、縮合反応を経て、hexamer である $\text{Ti}_6\text{O}_x(\text{OAc})_m(\text{OR})_{n-2x}$ が生成される。この hexamer が、加水分解および縮合反応をすることで、酸化チタン粒子が生成される。高い酢酸/チタニア前駆体モル比によりゾルゲル反応速度を促進することで、加水分解のための水が多く生成されるため、針状を形成する Hexamer 1 が多く形成される。

Table 2.3 は、2.2.1 項と 2.2.2 項で概説した、超臨界流体による酸化チタンの合成をまとめたものを示している。超臨界流体による酸化チタン合成では、洗浄や乾燥プロセスを必要とせず、微粒子の形成や高い比表面積を有する酸化チタンの合成が可能となる。特に、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、

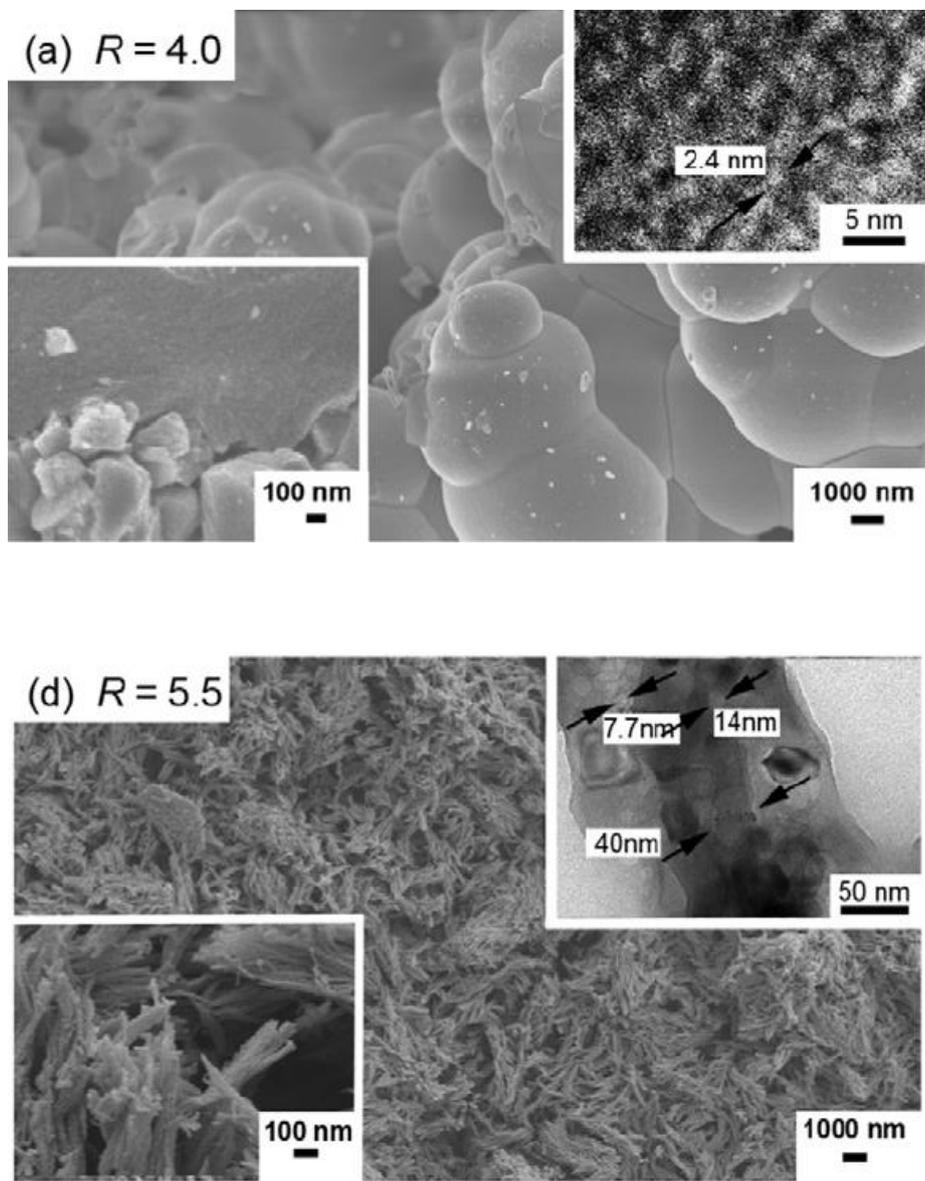


Fig. 2.13 Morphology of titanium oxide synthesized in supercritical carbon dioxide at different molar ratio R of acetic acid to titanium precursor. (a) $R = 4.0$, (b) $R = 5.5$ [8].

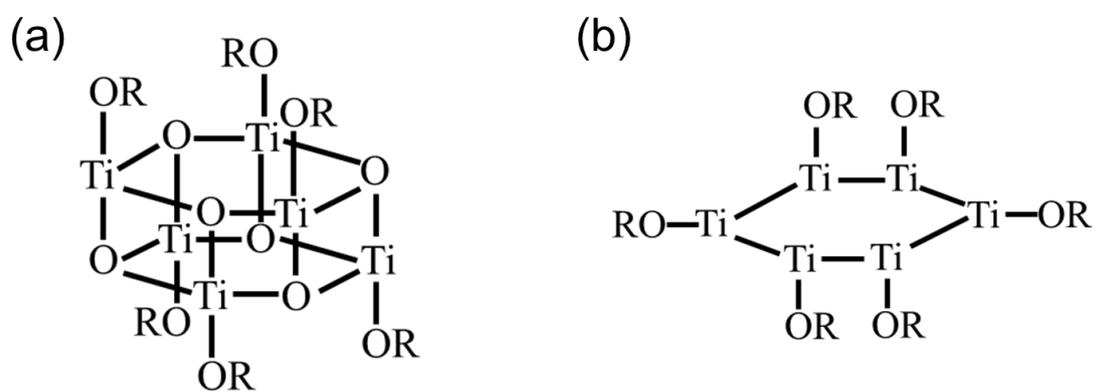


Fig. 2.14 Schematic of the skeletal arrangements of Ti complex: (a) Hexamer 1: $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OR})_6(\text{OAc})_6$, (b) Hexamer 2: $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\text{OAc})_8$ [7].

Table 2.3 Summary of TiO₂ using supercritical fluid reported in literatures .

| Sample | Synthesis | Property |
|---------------------------------|--|--|
| TiO ₂ particle [34] | Hydrothermal in supercritical water | Small particle size (20 – 50 nm) |
| TiO ₂ particle [39] | Hydrothermal in supercritical water | High surface area (70 m ² g ⁻¹ ; 673 K) |
| TiO ₂ particle [40] | Hydrothermal in supercritical water | High surface area (130 m ² g ⁻¹ ; 673 K) |
| TiO ₂ particle [45] | RESS | Small particle size (70 nm) |
| TiO ₂ aerogel [49] | Supercritical drying | High surface area (220 m ² g ⁻¹ ; 773 K) |
| Nano-fiber TiO ₂ [6] | Sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide | High surface area (270 m ² g ⁻¹ ; 653 K) |

焼成後においても高い比表面積を有する酸化チタンの合成が可能となる。さらに、反応後の複雑な洗浄および乾燥プロセスを必要としないため、より低コストでの生産が可能となる。しかしながら、超臨界ゾルゲル反応におけるモルフォロジー制御の知見は、いまだ不十分であり、反応挙動の詳細などは明らかにされていない。また、超臨界二酸化炭素における操作条件のモルフォロジーへの影響についての検討はされていない。超臨界ゾルゲル反応による高い比表面積を有する酸化チタンの合成のためには、超臨界二酸化炭素中のゾルゲル反応機構および乾燥機構の把握が不可欠である。

2.3 酸化チタンの応用例

光触媒である酸化チタンは、様々な分野で応用されている。ここでは、その応用技術の例を紹介する。

2.3.1 空気浄化技術

揮発性有機化合物は(VOC)は、屋内空気中の最も豊富な化学汚染物質の1つである。これらの化合物のいくつかは、粘膜炎、頭痛および疲労を含む病的ビルディング症候群(SBS)に関連した化学物質であり、ホルムアルデヒドやアクロレインなどといった発癌性の物質などが挙げられる [52]。現在、何百万人もの人々が空気中汚染物質に苛まれており、屋内の空気の改質のために、毎年世界で数十億ドルが失われている [53]。近年、室内空気から VOC を迅速かつ経済的に除去するための手法として、酸化チタンを用いた空気浄化技術が注目されている。紫外光を酸化チタンに照射することで電子と正孔が生じ、酸化チタン表面の水と反応することで、ヒドロキシラジカルを生成する。ヒドロキシラジカルは高い酸化力を有しているため、VOC を CO_2 と水に分解する。

しかしながら、室内空気の清浄化で対象となる汚染ガスは三次元的に低濃度(ppb-ppm オーダー以下)に拡散しており、酸化チタンによる触媒反応で処理するには、触媒表面に汚染ガスを吸着濃縮させる必要がある [4]。このため、活性炭 [54-57] やゼオライト [58] に担持した酸化チタンの開発が進められている。特に活性炭は、多くの室内空気中の VOC に対し、高い親和性を有するため、触媒床への VOC の吸着を促進する [54]。また、水蒸気と汚染物質の吸着競争を抑制し、酸化チタン粒子周囲の汚染物質濃度を増加させる。

Ao ら [54] は、VOC 分解率の向上のために、酸化チタンを固定化した活性炭フィルター(AC)の開発を行った。まず Degussa P25 酸化チタンの懸濁液を活性炭フィルター状に塗布し、焼結することで酸化チタン/AC フィルターを作製した。ま

た、比較対象として、AC の代わりに硝子ファイバーを作製した。酸化チタン/AC ファイバーを用いた場合のトルエン分解率は 89.5 % であり、酸化チタン/硝子ファイバーを用いた場合は、50.0 % であることを確認しており、酸化チタン/AC の高い分解能力が示唆された。また、Rigffat ら [57] は、Fig. 2.15 に示すような、酸化チタンを用いたモップファン空気清浄機を提案している。モップは、酸化チタンをコーティングしたポリマー繊維を使用しており、中心部分に紫外光光源を設置している。酸化チタンのコーティング厚さや、繊維の長さにより汚染物質分解率に大きく影響を与えることを報告している。

2.2.2 色素増感太陽電池

酸化チタンの利用法の一つとして、色素増感作用を利用する太陽電池(酸化チタン/有機色素)が注目されている。これは、半導体の電子励起により吸収した光エネルギーを用いて、電気化学反応を行う。酸化チタンなどのバンドギャップが大きいものは、可視光を吸収せず紫外光のみの利用となってしまうが、色素を酸化チタン表面上に固定することで、可視光応答性を付与できる。色素は可視光吸収性を有しており、可視光照射時に色素の励起電子を半導体の伝導帯に移動させ、電荷分離を行う手法を色素増感と呼ぶ [4]。この現象を利用したものが色素増感太陽電池である。

色素増感による電気エネルギーへの変換は、古くから注目されていたが、光電変換効率は著しく低いものであった。Gratzel らが 1991 年に提案した色素増感太陽電池は、8 % の光電変換効率を示すことが報告された [59]。Figure 2.16 に Gratzel により考案された色素増感太陽電池の模式図を示す [60]。電極として透明基板上に透明導電膜を被膜し、その上に酸化チタンコロイドを積層させ、酸化チタン膜の表面に、増感色素である Ru 系錯体を固定化する。可視光を照射することで、励起電子と正孔が生じる。励起電子は、酸化チタンの伝導帯、外部回路を通り、対極の透明導電膜表面に移動する。この一連のプロセスにおける光化学反応により、発電がおこなわれる。また、可視光照射により生成された正孔は、電解液中の I^- と反応し、 I_3^- を生じる。一方、対極における電子は、電解液中の I_3^- と反応し、 I^- を生成することで、サイクルが形成される。

光電変換効率の向上に向けて、電極基板 [61-62] や電解液の改良 [63]、散乱相の導入 [64-65] などの研究が数多く報告されている。Yu ら [61] は、電極における透明導電膜と酸化チタン膜の界面に着目した、光電変換効率の向上を図っている。励起電子は、色素/酸化チタン、酸化チタン/FTO(導電膜)の界面を通過し、外部回路を経由して、対極に移動することで、発電する。しかしながら、多孔性の酸化チタンと FTO が密接に接触せずに、むき出しのサイトが存在すると、電解液中の I_3^- と再結合を起こし、色素増感太陽電池の性能が大幅に低下する。そこで

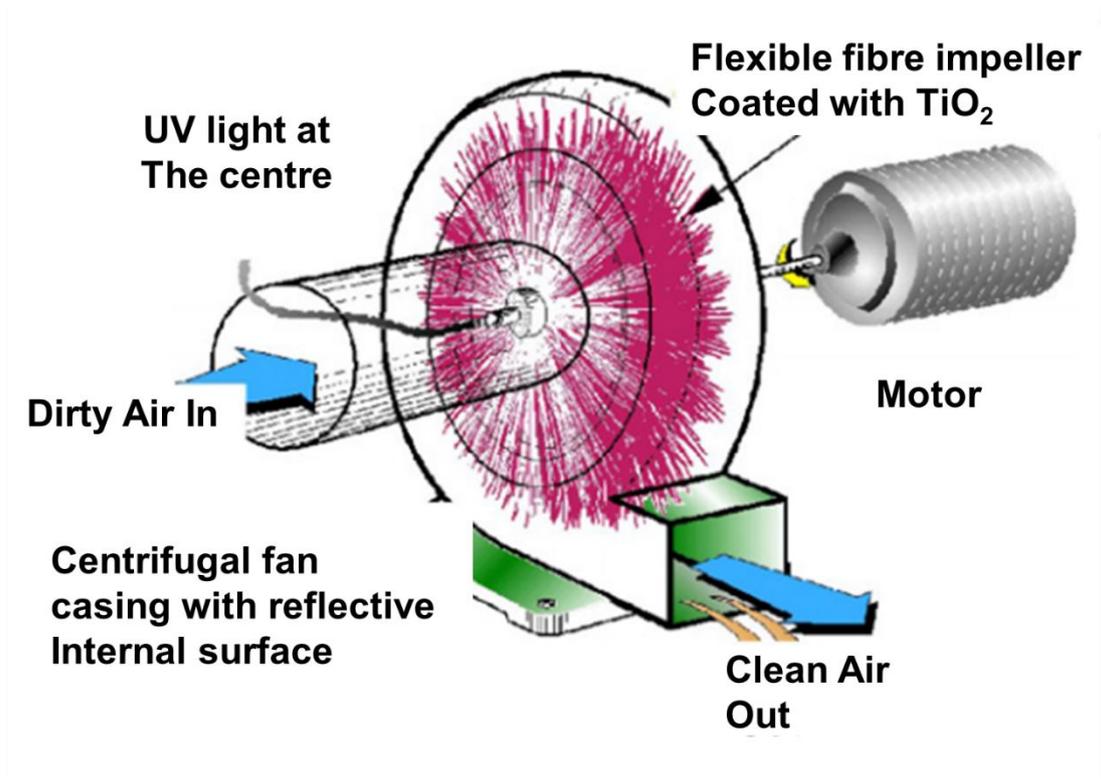


Fig. 2.15 Schematic diagram of the photocatalytic mop fan [57].

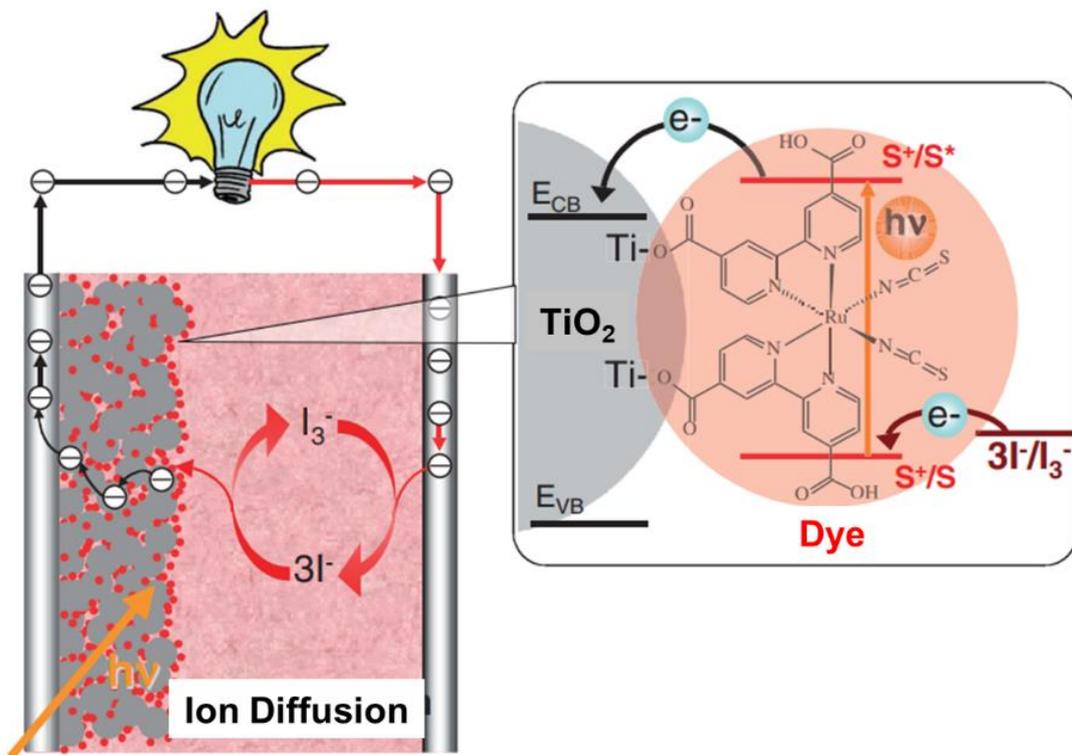


Fig. 2.16 Schematic drawing showing the mechanism of DSSC [60].

Yu らは、色素が固着している多孔性の酸化チタンと FTO の間に、酸化チタン薄膜を形成した。酸化チタン薄膜は、簡便なディップコーティング法により作製しており、110 nm の厚さを有する薄膜を確認した。この酸化チタン薄膜を導入することで、薄膜なしと比べ効率が 33.3% 向上することが示された。Joshi ら [65] は、ナノファイバー型酸化チタンと酸化チタンナノ粒子の複合体を散乱層として電極に挿入することで光電変換効率の向上を試みた。散乱層を挿入することで、Fig. 2.17 (a) のように透明導電膜により入射し、対極側へ透過する光を散乱により閉じ込めることで、集光性を高めることが可能となる [64]。ナノファイバー型酸化チタンと酸化チタンナノ粒子の複合体を含有した電極は Fig. 2.17 (b) のような構成をしている。高い電子輸送速度を有するナノファイバー型と散乱効果を生じるナノ粒子の組み合わせにより、散乱層がない場合に比べ、44% の光電変換効率の向上が確認された。

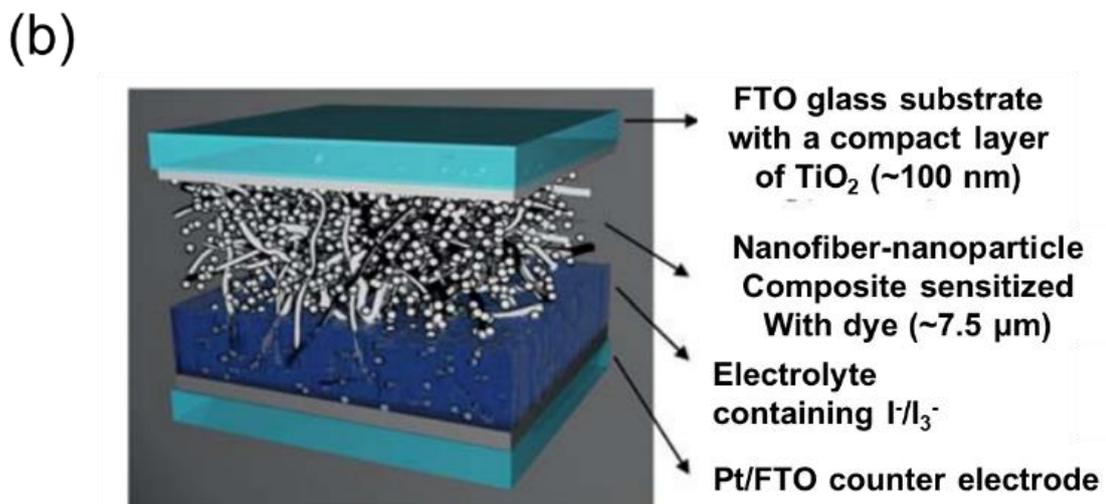
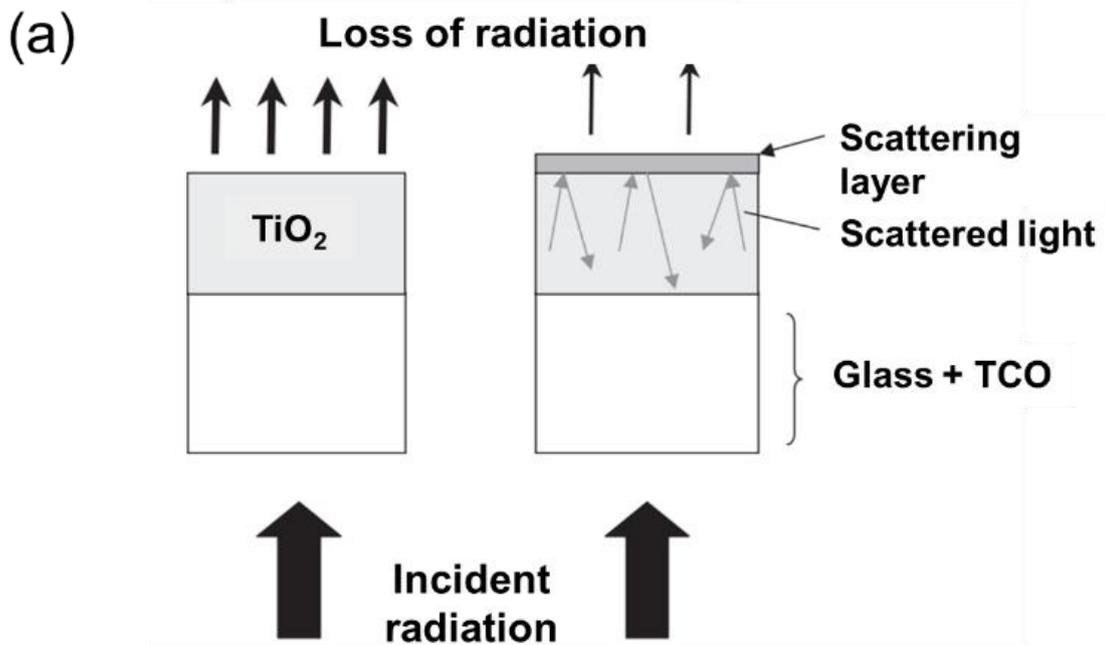


Fig. 2.17 (a) Light capture into the device due to scattering layer, (b) Schematic configuration of a DSSC with TiO₂ nanofiber-nanoparticle acting as an innovative photoanode [64-65].

第3章 超臨界乾燥を利用した酸化チタンの合成

3.1 本章の目的

超臨界二酸化炭素を利用した乾燥工程では、界面張力が極めて低いため、酸化チタンの微細構造を崩さずに溶媒除去を行える乾燥方法として広く用いられている。しかしながら、乾燥圧力などの操作条件や残存溶媒の物性の違いなどに着目した、酸化チタンのモルフォロジーへの影響に関する検討は十分行われていないのが現状である。超臨界乾燥により、酸化チタンのモルフォロジー制御を行うためには、上記の操作条件に関する知見が重要となる。そこで本章では、チタニア前駆体と酢酸を用いたゾルゲル反応により酸化チタンエアロゲルを合成し、超臨界乾燥における溶媒種と乾燥圧力が及ぼす、酸化チタン微粒子の形状への影響を検討し、乾燥機構を解明することを目的とした。

3.2 試料

チタニア前駆体である titanium tetrabutoxide (TBO)は関東化学株式会社製の試薬 (純度 97.0%)を使用した。TBO とのゾルゲル反応には、acetic acid (HAc)を用い、和光純薬工業株式会社製の試薬 (純度 99.9 %)を使用した。有機溶媒置換に使用する溶媒は acetone (純度 99.9 %), 1-butanol (純度 99.0 %), *N*-methylpyrrolidone (NMP, 純度 99.0 %)であり、全て和光純薬工業株式会社製の試薬を使用した。Table 1 に各溶媒の化学的性質を示す。酸化チタン薄膜用の基板には、東レ株式会社製のカーボンシートを使用した。二酸化炭素は藤井物産株式会社製の液化炭酸ガス(純度 99.95 %)を使用した。本研究で合成した酸化チタン微粒との比較のために、薄膜作製用に球型酸化チタン(直径: 207 nm, 純度 99.0 %, 和光純薬工業株式会社製)を用いた。また、酸化チタン分散液の溶媒として、和光純薬工業株式会社製の ethanol (純度 99.5 %)を用いた。

3.3 液相ゾルゲル反応による酸化チタン湿潤ゲルの合成

Figure 3.1 に湿潤酸化チタンゲルの合成手順を示す。まず、TBO と HAc を全量が 2.65 ml になるように混合し、333 K, 1.25 - 2.00 h の間攪拌することにより、ゾ

Table 3.1 Properties of organic solvents at 313 K.

| Solvent | Vapor pressure [kPa] | Surface tension [mN/m] | Critical point [MPa] |
|-----------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Acetone | 58.2 [66] | 21.2 [67] | 8.05 [72] |
| 1-butanol | 2.61 [68] | 22.8 [69] | 8.23 [73] |
| NMP | 0.13 [70] | 40.3 [71] | 9.48 [74] |

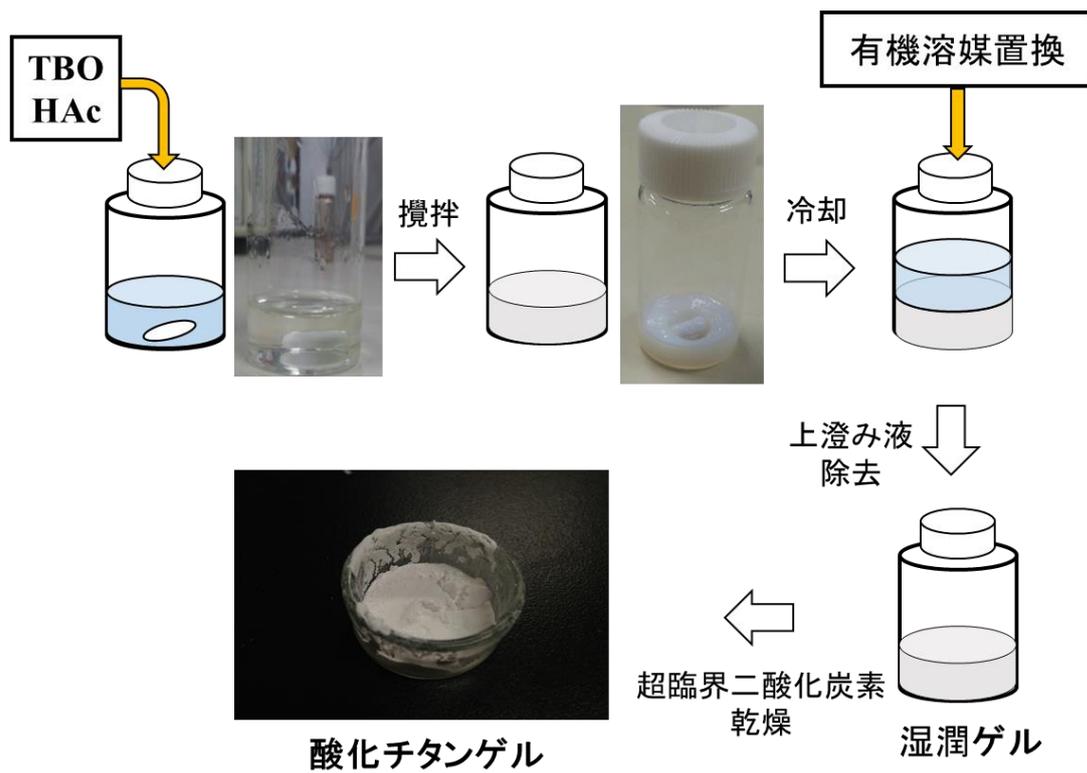


Fig. 3.1 Schematic diagram of synthesis for titanium oxide gel.

ルゲル反応を進行させた。物質質量比(HAc/TBO)は、10 と固定した。得られた白色の湿潤ゲルおよび懸濁液は、反応を停止させるために 3 h の冷却操作を行った。次に、未反応物、副生成物を取り除くため、有機溶媒による溶媒置換を行った。有機溶媒は TBO + HAc 溶液と同様の容積加えた。本研究で用いた有機溶媒は、蒸気圧、界面張力が異なる acetone, 1-butanol, NMP の 3 種を用いた。24 h の溶媒置換後、上澄み液を取り除き、湿潤酸化チタンゲルを得た。

3.4 超臨界二酸化炭素による酸化チタン湿潤ゲルの乾燥

3.4.1 装置概要

超臨界二酸化炭素を用いた乾燥装置の概略図を Fig. 3.2 に示す。液化炭酸ガスボンベから供給された CO₂ は、冷却器により液化された後、供給ポンプにより加圧され、高圧セルへと供給される。高圧セルには予め、ゾルゲル反応により作製した湿潤酸化チタンゲルを設置されている。所定の圧力・温度において、供給された超臨界二酸化炭素と湿潤ゲル内の溶媒が均一相を形成し、流通操作を行うことで溶媒を除去した。その後、減圧操作を行うことで、酸化チタン粉末が得られた。

3.4.2 装置部品

(a) 液化炭酸ガスボンベ (1. CO₂ cylinder)

藤井物産株式会社製の液化炭酸ガス 7 kg を使用した。純度は 99.5 % 以上である。

(b) 逆止弁 (3. check valve)

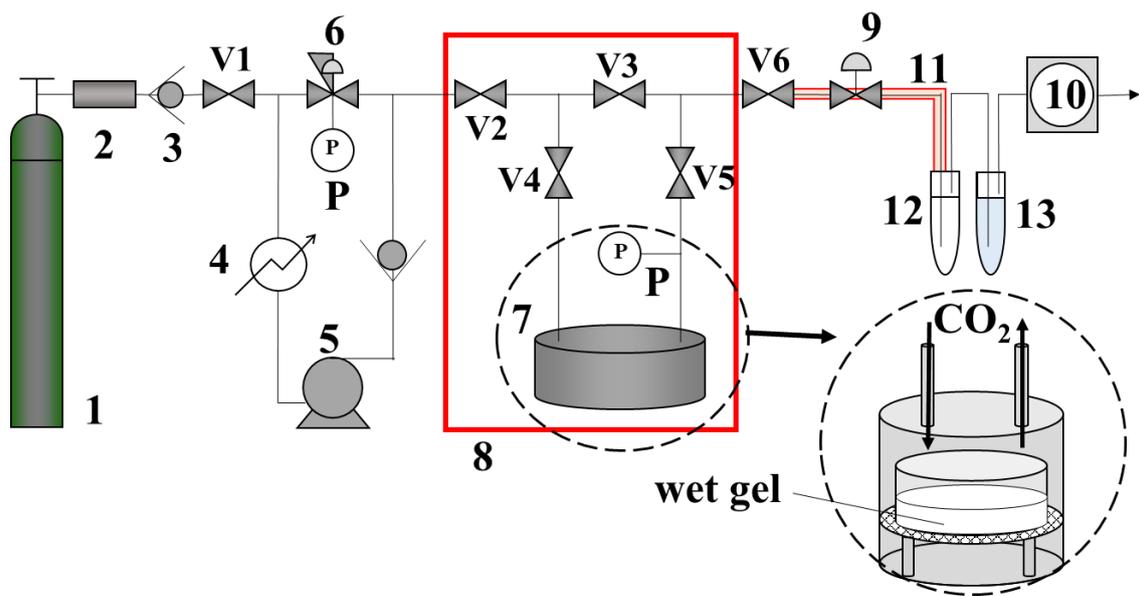
HOKE 社製の 613G4Y を使用した。耐圧は 6000 psi である。

(c) ストップバルブ (V1-6. stop valve)

GL サイエンス社製の SSI 社製の 2-Way Valve 02-0120 を使用した。耐圧は 98 MPa である。

(d) 冷却水循環装置 (4. cooler)

ADVANTEC 社製の冷却循環装置 TGB020AA 型を使用した。冷却水としてエチレングリコールを使用した。エチレングリコールは和光純薬工業株式会社の和光一級を使用した。純度は 99.0 % 以上であった。二酸化炭素供給ポンプ



- | | | | |
|-------|--------------------------|-----|-------------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | silica gel cell |
| 3: | check valve | 4: | cooler |
| 5: | pump | 6: | back pressure valve |
| 7: | high-pressure cell | 8: | air thermostat |
| 9: | expansion valve | 10: | wet type gas flow meter |
| 11: | ribbon heater | 12: | organic trap |
| 13: | water trap | P: | pressure gauge |
| V1-6: | stop valve | | |

Fig. 3.2 Schematic diagram of apparatus for supercritical drying.

(6)に接続した TAIATSU 社製ポンプ用冷却ヘッドに冷却水を循環させることにより、二酸化炭素を冷却し、液化させた。

(e) 供給ポンプ (5. Pump)

日本精密科学(株)社製の NP-D-321 を使用した。最大流量及び吐出圧力はそれぞれ、 8.7 mL min^{-1} 、35 MPa である。

(f) 背圧弁 (6. back pressure valve)

TESCOM 社製のピストン式高圧用背圧弁を使用した。圧力調整範囲は 0.34–41.3 MPa であった。

(g) 耐圧セル (7. high-pressure cell)

TAIATSU 社製の超臨界 CO₂ コンパクト処理容器 TSC-C02-08 を使用した。仕様は SUS316、耐圧は 25 MPa、耐熱 100°C であり、容積は 97 ml であった。

(h) 恒温槽 (8. air thermostat)

ASONE 社製の低温乾燥機 EO-300B を使用した。

(i) ニードルバルブ (9. expansion valve)

HOKE 社製の 1315G4Y を使用した。耐圧は、5000 psi であった。

(j) 湿式ガスフローメーター (10. wet type gas flow meter)

シナガワ社製の湿式ガスメータ W-NK 型を用いた。ドラム容量は 0.5 L / rev, 測定範囲は 1–300 L/h であった。

(k) デジタル圧力表示器 (P. pressure gauge)

VALCO 社製のセンサーセパレート型デジタル圧力計 VSM3-2S-A3-4 を使用した。圧力センサーは、VALCO 社製の VESIM50 2M を使用した。SUS304 製で校正レンジは 0–50 MPa である。

(l) 簡易型温度コントローラー

耐圧硝子工業社製のものを使用した。付属のヒーター (11. Ribbon heater) でニードルバルブを指定温度に調節した。

(m) リキッドトラップ (12. organic trap)

トラップ溶媒はエタノールを使用した。エタノールは、和光純薬工業株式会

社の試薬一級を使用した。

3.4.3 操作手順

二酸化炭素を液化炭酸ガスボンベ(1)から送りだし、シリカゲルを含んだセル(2)を通し、ガス中の水分を除去した。冷却器(4)により冷却した二酸化炭素を液化させ、供給ポンプ(5)により加圧した。加圧した二酸化炭素を、高圧セル(7)に流入させた。湿潤酸化チタンゲルは、ガラス製シャーレに移し、高圧セル内に設置した。系内の圧力は、背圧弁(6)により所定圧に調節した。乾燥セルの温度は恒温槽(8)で加熱することで調節した。装置から流出した超臨界二酸化炭素は、ニードルバルブ(9)を通して大気圧まで減圧した。減圧した二酸化炭素は、エタノールを入れたトラップ(12)、および水トラップ(13)を流通させ、湿式ガスメータ(10)に流通させ、流量を測定した。超臨界乾燥時の二酸化炭素流量は $100 - 200 \text{ mL min}^{-1}$ であった。乾燥温度・圧力はそれぞれ、 313 K 、 $10 - 20 \text{ MPa}$ に設定し、乾燥時間は $3 - 6 \text{ h}$ 行った。また、 0.1 MPa min^{-1} の減圧速度により減圧操作を行った。

減圧後、高圧セル内から白色の酸化チタンを得た。作製した酸化チタンは、 773 K 、 2 h の空気下焼成により結晶化させた。

3.5 超臨界乾燥における相挙動の観察

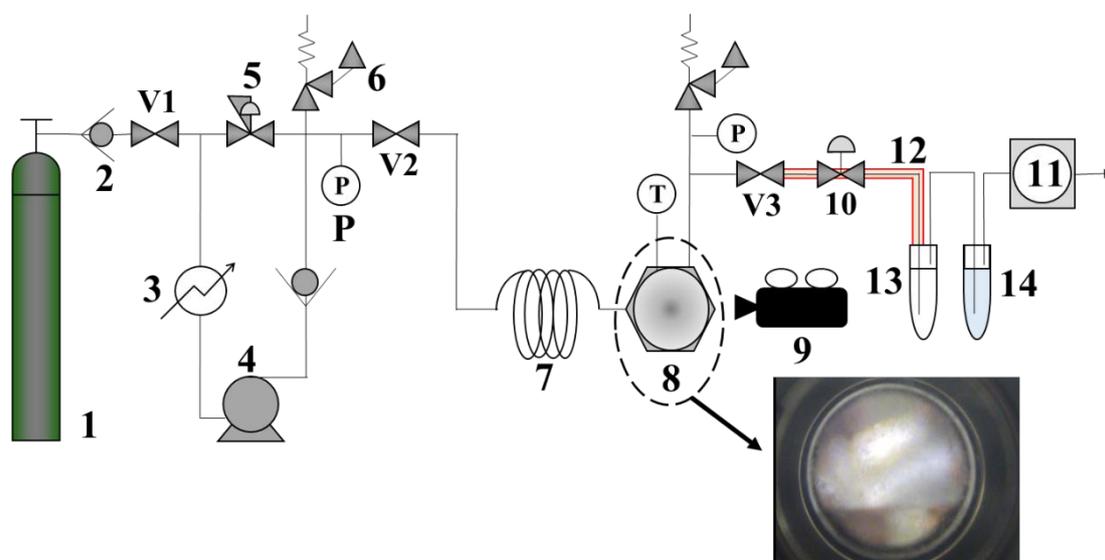
3.5.1 装置概要

本研究において、超臨界二酸化炭素と有機溶媒との均一相形成過程の観察に用いた装置の概略図を Fig. 3.3 に示す。主な部品や機構は 3.4 節で用いたものと同様であり、高圧セルの代わりに、サファイア製の可視窓付きセルを用いている。

液化炭酸ガスボンベから供給された二酸化炭素は、冷却器により液化された後、供給ポンプにより加圧され、可視セルへと供給される。二酸化炭素の供給前に、有機溶媒を可視セル内に注入しており、可視セル内で加圧した二酸化炭素と有機溶媒が混合する。セル内の所定圧力・温度に達した後、流通状態にした上で、ビデオカメラを用いてセル内を観察した。超臨界二酸化炭素と有機溶媒が均一相形成するまでの時間および用いた二酸化炭素のモル流量を算出し、有機溶媒種による均一相形成過程の違いを評価した。

3.5.2 装置部品

装置部品は、3.4 節で用いたものと同じであり、詳細は 3.4.2 項で述べたとおりである。加えて本実験では以下の部品を使用した。



- | | | | |
|-------|--------------------------|-----|----------------------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | check valve |
| 3: | cooler | 4: | pump |
| 5: | back pressure valve | 6: | safety valve |
| 7: | pre-heating coil | 8: | view cell |
| 9: | video camera | 10: | expansion valve |
| 11: | wet type gas flow meter | 12: | ribbon heater |
| 13: | organic trap | 14: | water trap |
| V1-6: | stop valve | T: | temperature gauge and controller |
| P: | pressure gauge | | |

Fig. 3.3 Schematic diagram of apparatus for phase behavior observation during supercritical drying.

(a) 安全弁 (6. safety valve)

HOKE 社製の圧力逃し弁+スプリングキット SS-AR3A+177-R3A-K1-G を使用した。設定圧力は 344 bar である。

(b) 予熱コイル (7. pre-heating coil)

予熱コイルは、耐圧硝子工業株式会社製のものを使用した。材質が Hastelloy C22、内径が 750 μm 、長さ 2 m の配管を使用した。

(c) 可視窓付きセル (8. view cell)

可視セルは、耐圧硝子工業株式会社製の窓付きセルを使用した。材質は Hastelloy C22、内容積 2.3 cm^3 、最高使用圧力 30 MPa、最高使用温度 673 K である。また、可視窓板の材質はサファイアであり、可視部径は 15 mm である。

(d) 温度調節装置 (T. temperature and controller)

予熱コイル、平衡セルに設置されているカートリッジヒーターの温度制御には、耐圧硝子工業株式会社製の温度コントローラーを使用した。

3.5.3 操作手順

まず、可視窓付きセル内に、既知量の有機溶媒を導入した。その後、恒温槽(T)で温度を調節し、(V3), (10) を閉じた状態で(V1), (V2)の順にバルブを開き、セル内に二酸化炭素を導入し、ポンベ圧まで加圧した。供給ポンプを作動させ、セル内を乾燥圧力まで加圧した。所定圧力まで加圧した後、ニードルバルブ(10)を開き、流通操作に切り替えた。流通操作に切り替えた時点から、セル内の相挙動を観察した。二酸化炭素の流量は 100 mL min^{-1} に固定し、均一相が形成されるまでの時間を測定した。均一相形成を確認した後、湿式流量計から乾燥に用いた CO_2 流量を測定した。その後、(V2)とガスポンベを閉じ、ポンプを停止した。

乾燥圧力・温度、装置の加圧操作、 CO_2 の流通操作、減圧操作は 3.5.3 項と同様である。

3.5.4 均一相観察における評価方法

溶媒種ごとの比較を行うために、次式のように均一相形成係数 X を定義した。

$$X = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{M_{\text{cell}}} \times t_h \quad (3.1)$$

ここで、 Q_{CO_2} は CO_2 物質流量 [mol min^{-1}], M_{cell} は可視窓付きセルに導入した有機

溶媒の物質量 [mol], t_h は均一相形成時間 [min] を表している. Q_{CO_2} は湿式流量計から測定した. t_h は, 相界面が消失するまでの時間を計測することにより求めた. 均一相形成係数 X の値が小さいほど, 均一相形成が早いことを意味する. 溶媒種および乾燥圧力による均一相係数 X の影響を把握する.

3.6 酸化チタン薄膜の作製

超臨界乾燥後に焼成した酸化チタンを TBO のエタノール溶液中に添加し, 333 K, 3 h 攪拌の攪拌および, 15 min の超音波処理を行うことで, 酸化チタン分散液を作製した. エタノールは, 酸化チタン 1.0 g に対し 1.0 ml 添加し, TBO は重量比(酸化チタン/TBO)が 2.0 となるよう導入した. 基板にはカーボンシート(CS)を使用し, TBO は酸化チタンと CS とのバインダーとして用いた. ディップコーティング法により, CS (15 mm×15 mm) 上へ酸化チタンを塗布した. ディップコーティング後, 373 K における空気乾燥により酸化チタン薄膜を得た.

3.7 酸化チタンの構造評価と分析

3.7.1 走査型電子顕微鏡による微細構造の観察

超臨界二酸化炭素乾燥後の酸化チタンのモルフォロジーを走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JGM-6000)により観察した. SEM 観察を行う前に, Pt/Pd によるスパッタコーティング(SANYU ELECTRON, SC-701 MkII ECO)を行った. SEM により得られた画像から, 画像解析法により, 作製したニードル形状の酸化チタンの短軸径を 1 サンプルごとに 600 回測長し, メジアン径を算出した. 算出したメジアン径から, 乾燥圧力および置換溶媒種によるナノニードル型酸化チタンのモルフォロジーへの影響検討を行った.

3.7.2 X 線回折法による結晶構造の分析

焼成後におけるナノニードル型酸化チタンの結晶構造を X 線回折法(XRD)(Bruker AXS, D8 DISCOVER μ HR)により分析した. 用いた酸化チタンは, 乾燥圧力が 20 MPa のものを用いており, 置換溶媒種による結晶構造への影響検討を行った.

3.7.3 酸化チタン薄膜の表面粗さの測定

ナノニードル型酸化チタン薄膜の表面粗さを評価するために, 酸化チタン薄

膜の断面の 3D 画像を SEM 観察により行った(KEYENCE, VE-8800). 比較サンプルとして, 直径が 150 nm の球状の酸化チタンを用いた. SEM 観察は 1 サンプルごとに 4 回行った. 酸化チタン薄膜の表面粗さの評価として, 算術平均粗さ Ra を算出した. 算術平均粗さ Ra は次式により算出した.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (3.2)$$

l は基準長さ [μm] であり, 3D-SEM 画像の縦方向は 15.2 μm , 横方向は 20.3 μm である. $f(x)$ は粗さ曲線式 [μm] を表しており, 3D-SEM 画像のデータから得られる.

3.8 結果と考察

3.8.1 酸化チタン微粒子のモルフォロジー

Figure 3.4 に異なる有機溶媒, 乾燥圧力を用いて作製した酸化チタンの SEM 画像を示す. 得られた酸化チタンは, どれもナノニードル型を形成していることが確認された. 2.2.2.3 項で示した Fig. 2.12 において, 蒸発乾燥により作製したナノニードル型の酸化チタンは, 溶媒の界面張力により凝集していることがわかる. 一方, 本研究において超臨界乾燥により作製したナノニードル型酸化チタンは, 蒸発乾燥の場合と比べ, 凝集が抑制されていることが確認できる. Figure 3.5 と Table 3.2 は, それぞれ測長した短軸径の累積分布関数およびメジアン径を示している. Table 3.2 から, 乾燥圧力 10 MPa において, ナノニードル型の短軸メジアン径は, acetone, 1-buthanol, NMP の順に大きくなることが確認された. Table 3.1 から, NMP の界面張力は他の溶媒種と比べ, 最も界面張力が大きいことがわかる. 低圧力での超臨界乾燥では, NMP の溶媒蒸発により, 界面張力による酸化チタン微粒子の凝集が生じたと考えられる. また, 乾燥圧力増加させることで, acetone 置換した酸化チタンの短軸径は変化がないのに対し, 1-buthanol, NMP 置換した酸化チタンの短軸径の大幅な減少が確認できる. 特に NMP は 1-buthanol の場合と比べ, 圧力操作により, 短軸径が大きく低下していることがわかる. これは, NMP の蒸気圧が他の溶媒種と比べ低いことが起因していると考えられる. SEM 観察の結果から, 乾燥圧力および有機溶媒種は, ニードル型酸化チタンのモルフォロジーへ影響を与えることが確認された.

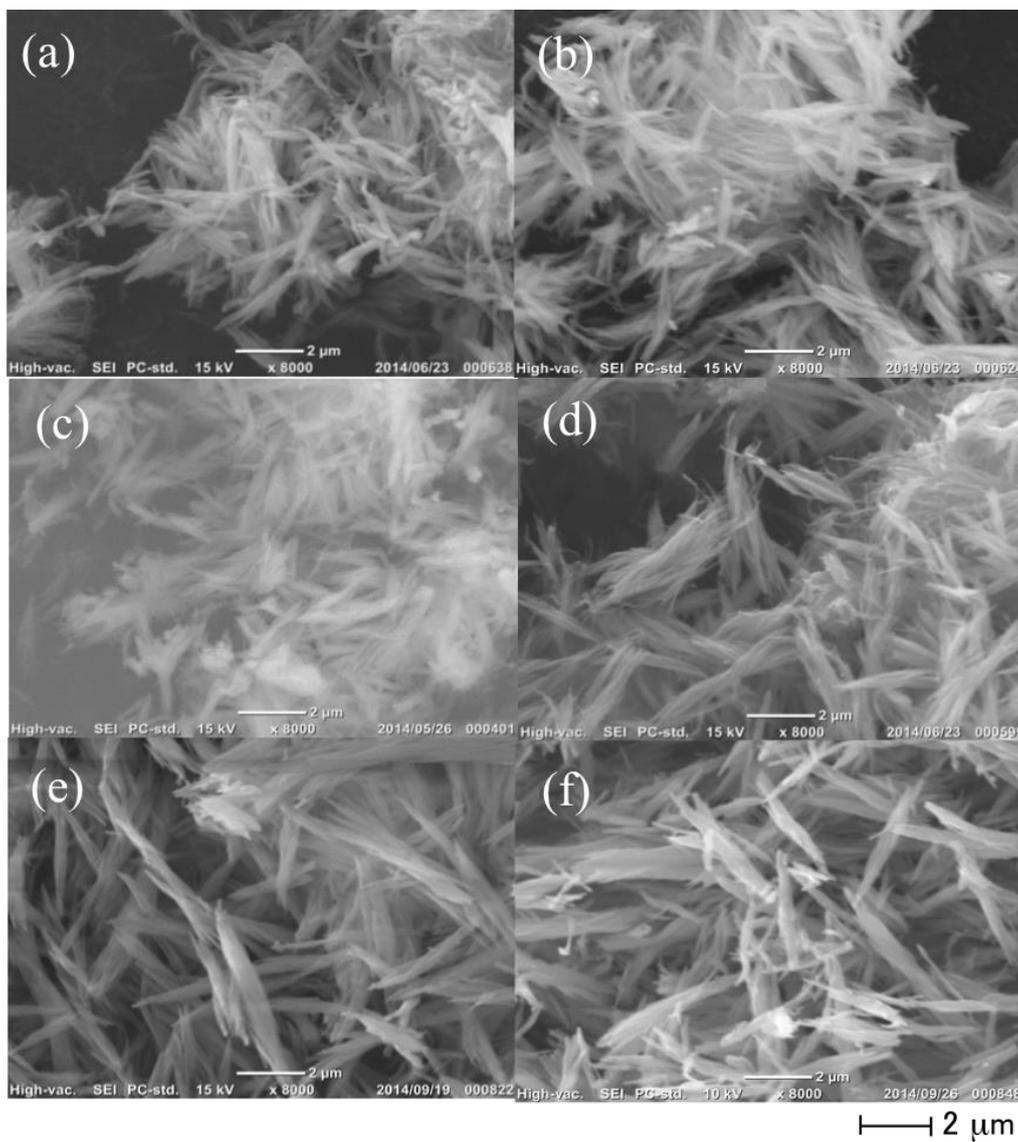


Fig. 3.4 SEM images of nano-needle titanium oxide fabricated by supercritical carbon dioxide drying: (a) Acetone at 10.0 MPa, (b) Acetone at 20.0 MPa, (c) 1-butanol at 10.0 MPa, (d) 1-butanol at 20.0 MPa, (e) NMP at 10.0 MPa, (f) NMP at 20.0 MPa.

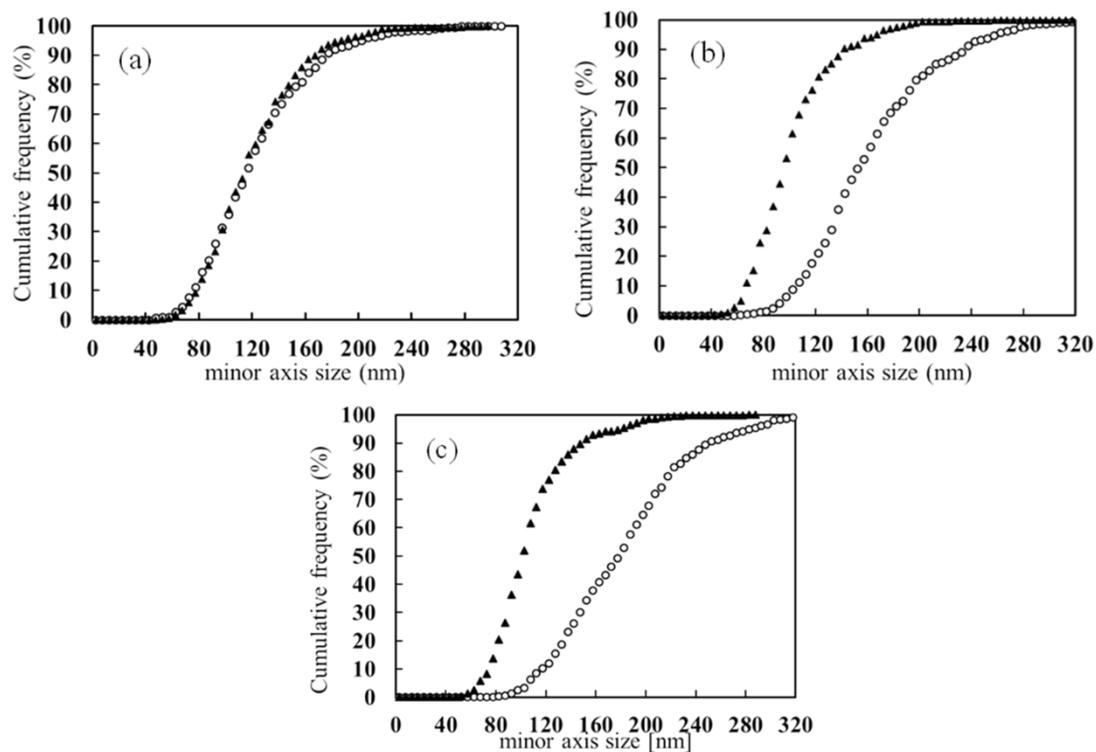


Fig. 3.5 Size distribution of nano-needle titanium oxide in cumulative frequency. (a) Acetone, (\circ) at 10.0 MPa, (\blacktriangle) at 20.0 MPa, (b) 1-butanol, (\circ) at 10.0 MPa, (\blacktriangle) at 20.0 MPa, (c) NMP, (\circ) at 10.0 MPa, (\blacktriangle) at 20.0 MPa .

Table 3.2 Median sizes of minor-axis sizes of nano-needle titanium oxide.

| Solvent | Median sizes [nm] (10 MPa) | Median sizes [nm] (20 MPa) |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| Acetone | 118 | 116 |
| 1-butanol | 156 | 97.0 |
| NMP | 181 | 103 |

3.8.2 超臨界二酸化炭素 + 有機溶媒の均一相形成

Figure 3.6 は、乾燥圧力 20 MPa における超臨界二酸化炭素と acetone との均一相形成過程における相挙動を示している。所定圧力に達したとき ($t=0$ min) は、超臨界二酸化炭素と acetone の界面が存在している。時間経過に従い、二相の界面が消失し、均一相が形成されることが確認できる ($t=65$ min)。1-butanol, NMP の場合も同様に、均一相の形成が確認された。溶媒種ごとの比較を行うために、均一相形成係数 X による評価を行った。異なる有機溶媒、乾燥圧力における均一相形成係数の結果を Fig. 3.7 と Table 3.3 に示す。Figure 3.7 から、圧力の増大に従い、均一相形成係数 X が減少していることが確認できる。乾燥圧力の増大により、有機溶媒への二酸化炭素の物質移動が促進され、超臨界二酸化炭素と有機溶媒の均一相形成が促進されたと考えられる。乾燥圧力の増加による短軸径の減少の結果より、Fig. 3.8 に示す超臨界乾燥のメカニズムが考えられる。均一相形成は、有機溶媒への二酸化炭素の溶解と、有機溶媒の蒸発の二つの物質移動を経て行われる。1-butanol や NMP のような蒸気圧が低い有機溶媒は、Fig. 3.8 (a) に示すように、溶媒蒸発よりも二酸化炭素への溶解が均一相形成に及ぼす影響が大きい。乾燥圧力の増加、つまり二酸化炭素溶解速度の向上により均一相形成が促進される。均一相形成促進により、界面の残存時間が短縮されるため、溶媒蒸発による界面張力の影響が少なく、ニードル形状の酸化チタン微粒子の凝集が抑制されたと考えられる。Table 3.2 の結果より、乾燥圧力 20 MPa と比較して、10MPa の場合の 1-butanol, NMP の短軸径は大きい値を示している。これは Fig. 3.8 (b) のように、二酸化炭素の溶解による均一相形成への影響が少ないため、界面が存在する時間が長くなり、界面張力によるニードル形状の酸化チタン微粒子の凝集が生じたためと考えられる。一方、acetone の蒸気圧は高い値を示しており、二酸化炭素の溶解よりも有機溶媒の蒸発による均一相形成への影響が大きい。したがって、乾燥圧力による短軸径への影響が小さいと考えられる。以上のことから、乾燥圧力を高くすることで、二酸化炭素の溶解を促進し、界面張力による酸化チタン微粒子の凝集を抑制できることがわかった。

3.8.3 酸化チタン微粒子の結晶構造

Figure 3.9 は、乾燥温度、圧力を 313 K, 20 MPa により作製したニードル型酸化チタン微粒子の XRD の分析結果を示している。Figure 3.9 より、異なる有機溶媒種で作製した酸化チタンは、全てアナターゼ相の結晶構造を有することが確認された。ゾルゲル反応により合成される酸化チタンの結晶構造は、乾燥過程での条件による影響は小さいと考えられる。

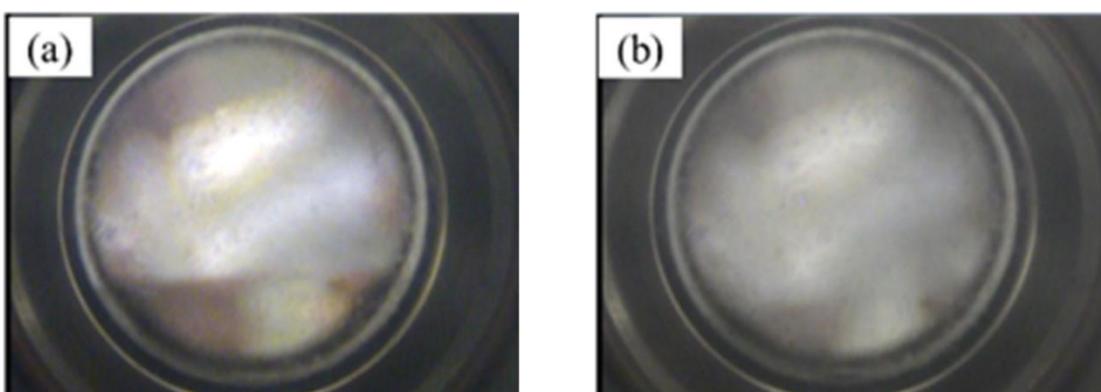


Fig. 3.6 Observation of the homogeneous phase with supercritical carbon dioxide and acetone at the drying pressure of 10 MPa. (a) $t = 0$ min, (b) $t = 65$ min.

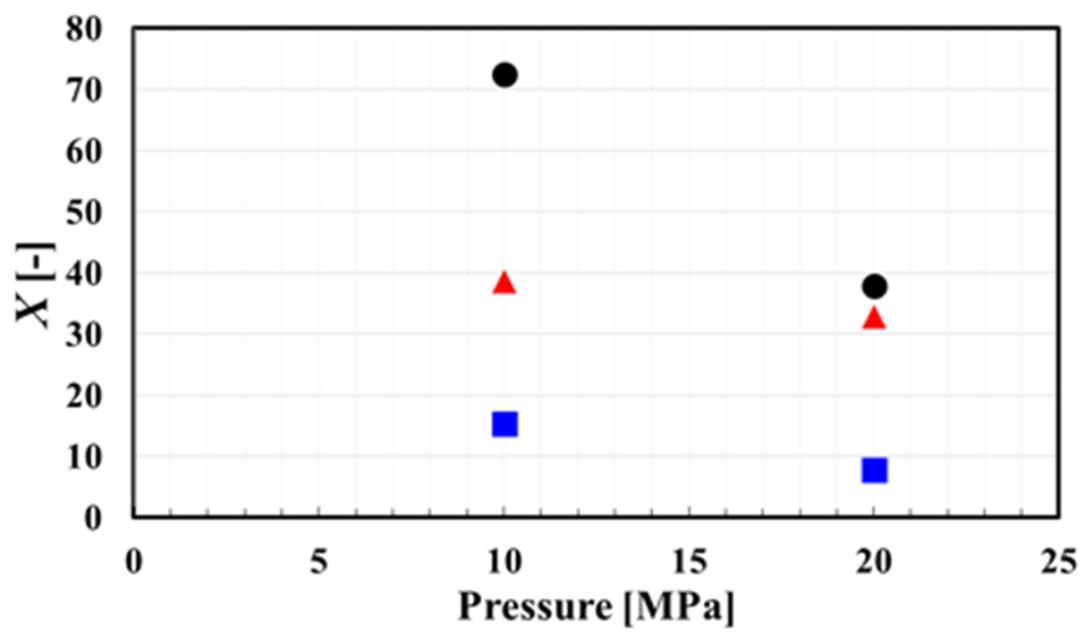


Fig. 3.7 Homogeneous phase formation coefficient X and drying pressure (■); Acetone, (▲) 1-butanol, (●) NMP.

Table. 3.3 Results of the observation for the formation of supercritical carbon dioxide and organic solvents.

| Solvent | Drying pressure [MPa] | $M_{\text{cell}} \times 10^2$ [mol] | $Q_{\text{CO}_2} \times 10^3$ [mol min ⁻¹] | t_h [min] | X [-] |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------|--|-------------|---------|
| Acetone | 10 | 1.5 | 3.5 | 65 | 15 |
| | 20 | 1.5 | 5.8 | 20 | 7.7 |
| 1-butanol | 10 | 0.77 | 4.0 | 75 | 39 |
| | 20 | 0.77 | 3.9 | 65 | 33 |
| NMP | 10 | 0.76 | 3.9 | 140 | 73 |
| | 20 | 0.76 | 3.2 | 90 | 38 |

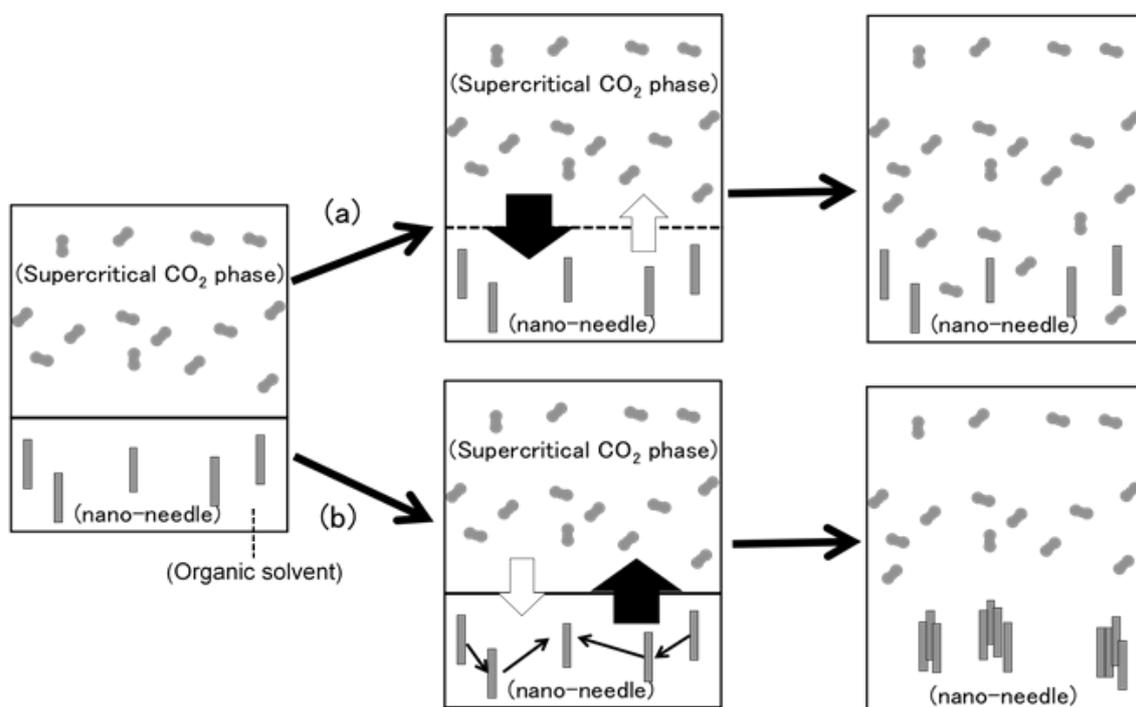


Fig. 3.8 Mass transfer on supercritical carbon dioxide drying and nano-needle aggregation. (a) carbon dioxide dissolution larger than solvent evaporation,

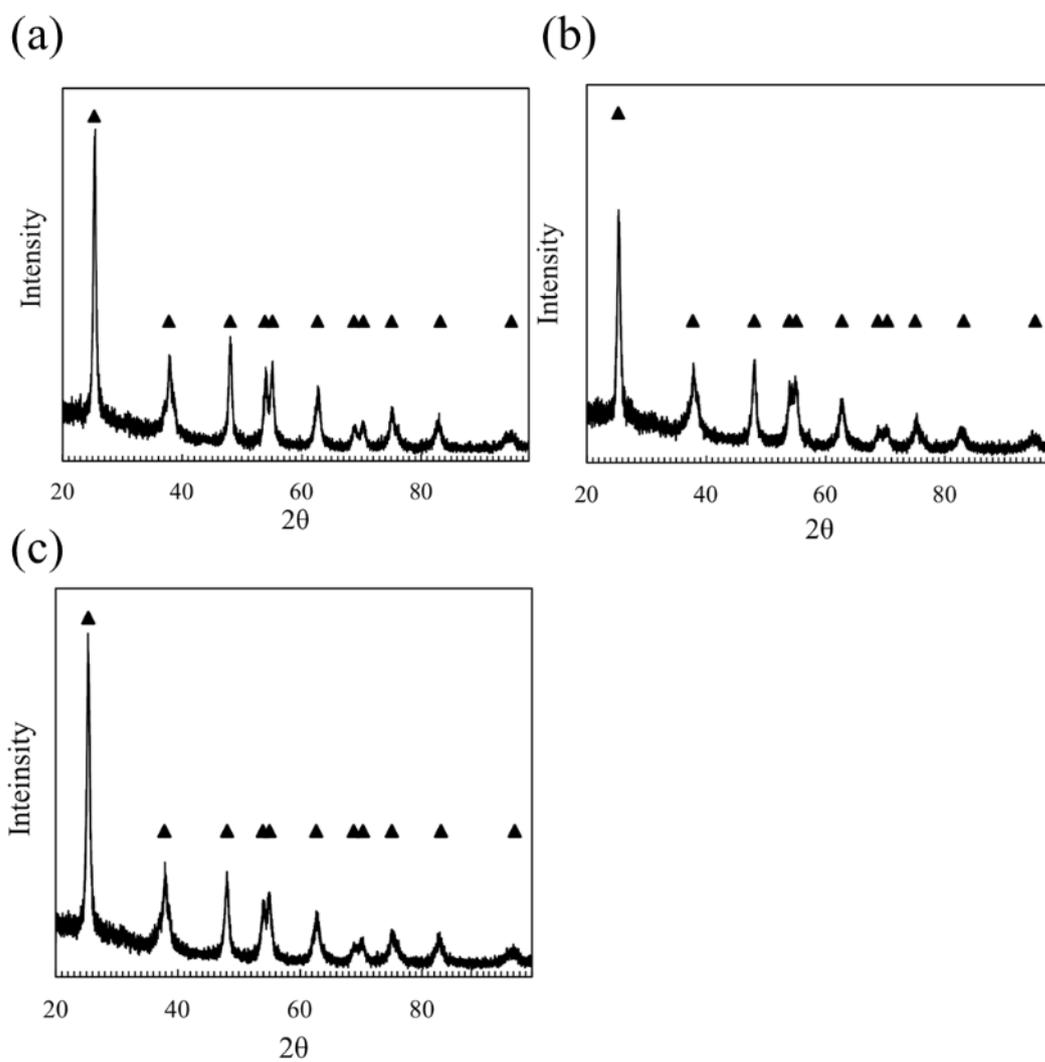


Fig. 3.9 XRD patterns of calcined TiO_2 after supercritical drying at 313 K and 20.0 MPa. (a) Acetone, (b) 1-Butanol, (c) NMP, (▲) anatase.

3.8.4 酸化チタン薄膜の表面粗さ

Figure 3.10 は、異なる有機溶媒、および乾燥圧力における酸化チタン薄膜の 3D 画像を示している。Figure 3.11 は、異なる有機溶媒、乾燥圧力における算術平均粗さの結果を表している。Figure 3.11 に示すように、ニードル型酸化チタン薄膜の表面粗さは、乾燥圧力 10 MPa の 1-butanol と NMP を除き、球形酸化チタンよりも大きい値を示した。また、乾燥圧力 20 MPa で作製した酸化チタン薄膜の表面粗さは、乾燥圧力 10 MPa で作製したものと比較すると、表面粗さが増大することが確認された。これは、乾燥圧力の増加に伴い、ニードル形状の酸化チタンの短軸径が小さくなることに起因している。

3.9 本章のまとめ

超臨界乾燥を用いたニードル形状の酸化チタン微粒子の合成において、乾燥圧力、有機溶媒種による酸化チタンのモルフォロジーへの影響について検討した。異なる乾燥圧力、および有機溶媒を用いることで、作製したナノニードル型酸化チタンの短軸径が変化することが確認された。超臨界二酸化炭素と有機溶媒の均一相形成の評価より、乾燥圧力の増加により均一相形成が促進されることがわかった。これらの結果から、超臨界乾燥では、二酸化炭素の溶解と、有機溶媒の蒸発の二つの物質移動を考慮する必要がある。高い圧力条件では、二酸化炭素の溶解速度が向上し、均一相形成が促進されると考えられる。均一相形成の促進により、界面が存在する時間が短くなり、界面張力による酸化チタン微粒子の凝集が抑制されたと考えられる。

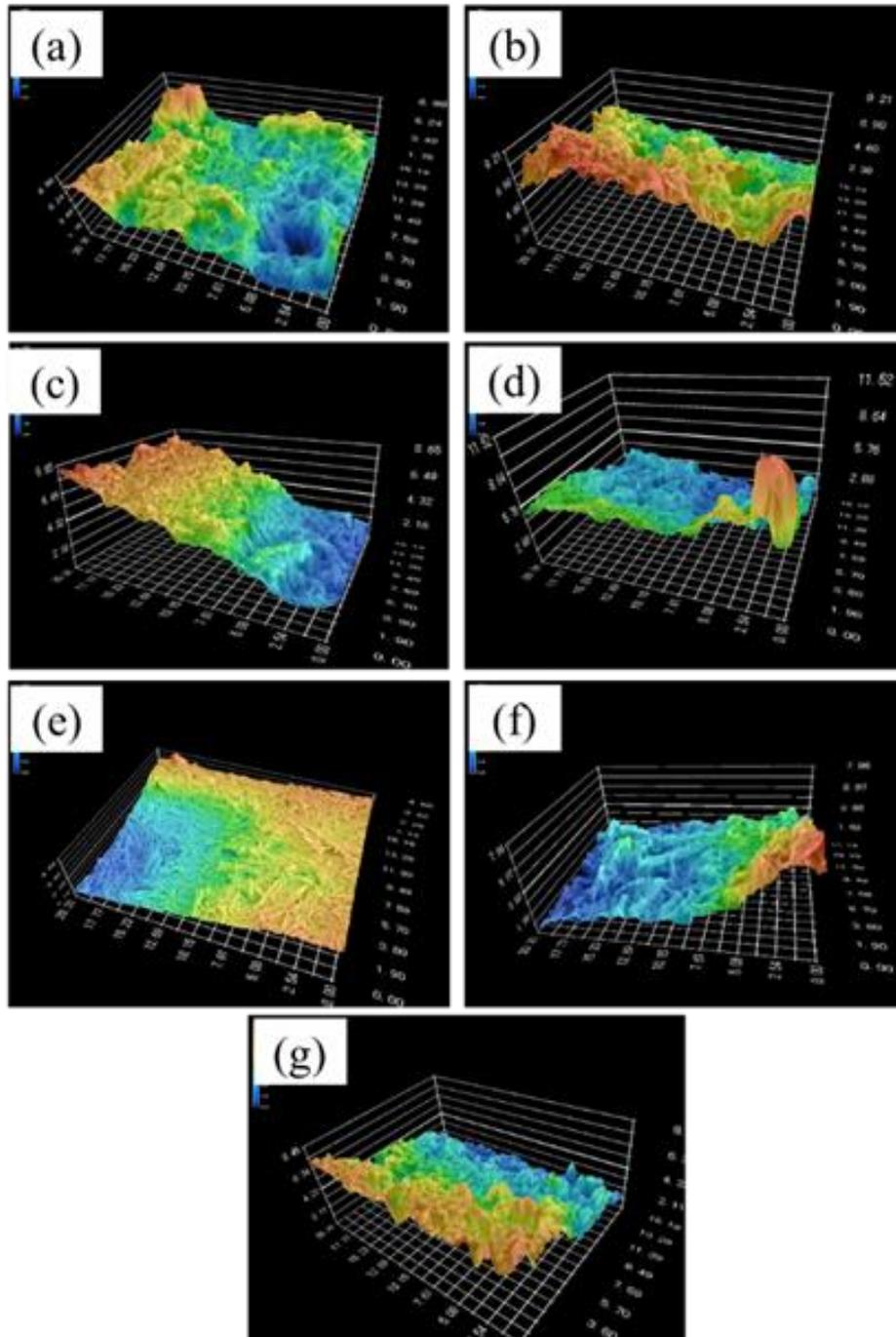


Fig. 3.10 SEM images of titanium oxide thin film using (a) Acetone at 10 MPa, (b) Acetone at 20 MPa, (c) 1-butanol at 10MPa, (d) 1-butanol at 20MPa (e) NMP at 10 MPa, (f) NMP at 20 MPa, (g) nano-sphere with 150 nm in diameter.

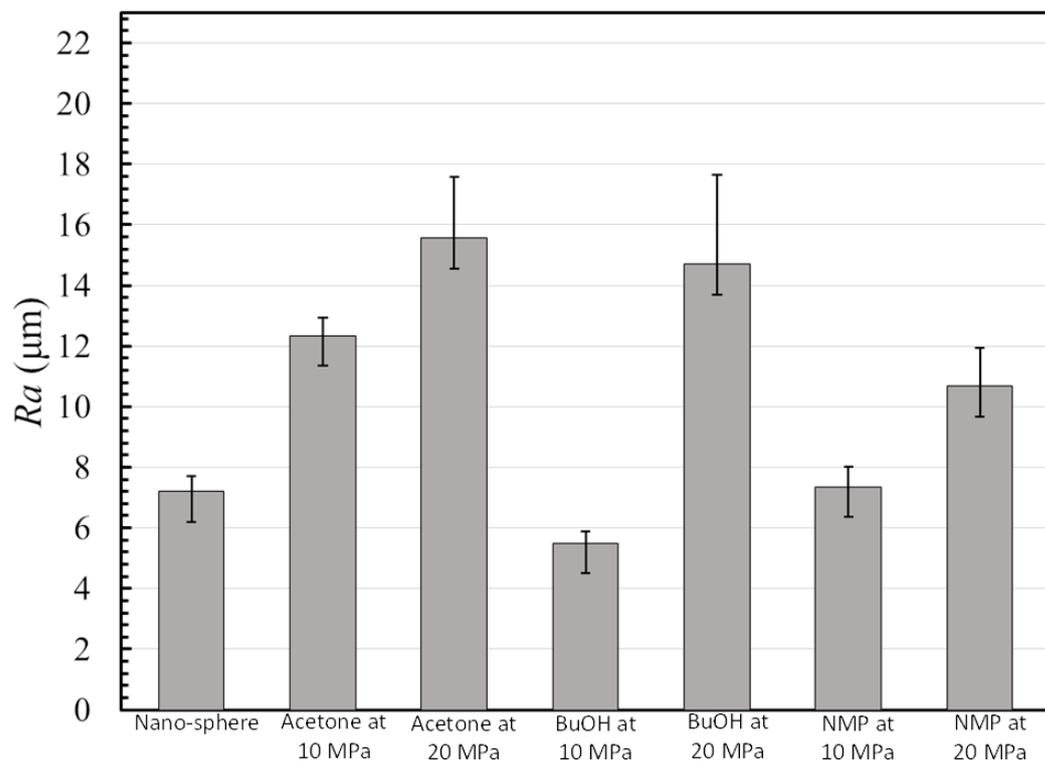


Fig. 3.11 Surface roughness of titanium oxide thin film using nano-needle aerogel and nano-shpere.

4 章 超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン微粒子の合成

4.1 本章の目的

本研究の超臨界ゾルゲル反応では、超臨界二酸化炭素中において、ゾルゲル反応を進行させ、その後流通操作により超臨界乾燥を行う、合成と溶媒分離を一括したプロセスである。3章では、超臨界乾燥において粒子の凝集が抑制される条件を見出した。しかしながら、超臨界ゾルゲル反応における反応機構の把握は、いまだ不十分であり、反応挙動の詳細および前駆体濃度などの操作パラメータによるモルフォロジーへの影響は明らかにされていないのが現状である。超臨界ゾルゲル反応による高い比表面積を有する酸化チタンの合成のためには、超臨界二酸化炭素中の反応機構の把握が不可欠である。そこで本研究では、前駆体濃度、反応温度による超臨界ゾルゲル反応挙動および作製した酸化チタンのモルフォロジー、結晶性への影響について把握することを目的とした。

4.2 試料

チタニア前駆体である titanium tetrabutoxide (TBO)は関東化学株式会社製の試薬 (純度 97.0%)を使用した。TBO とのゾルゲル反応に使用した acetic acid (HAc) は、和光純薬工業株式会社製の試薬 (純度 99.9%)を使用した。二酸化炭素は藤井物産株式会社製の液化炭酸ガス(純度 99.95%)を使用した。

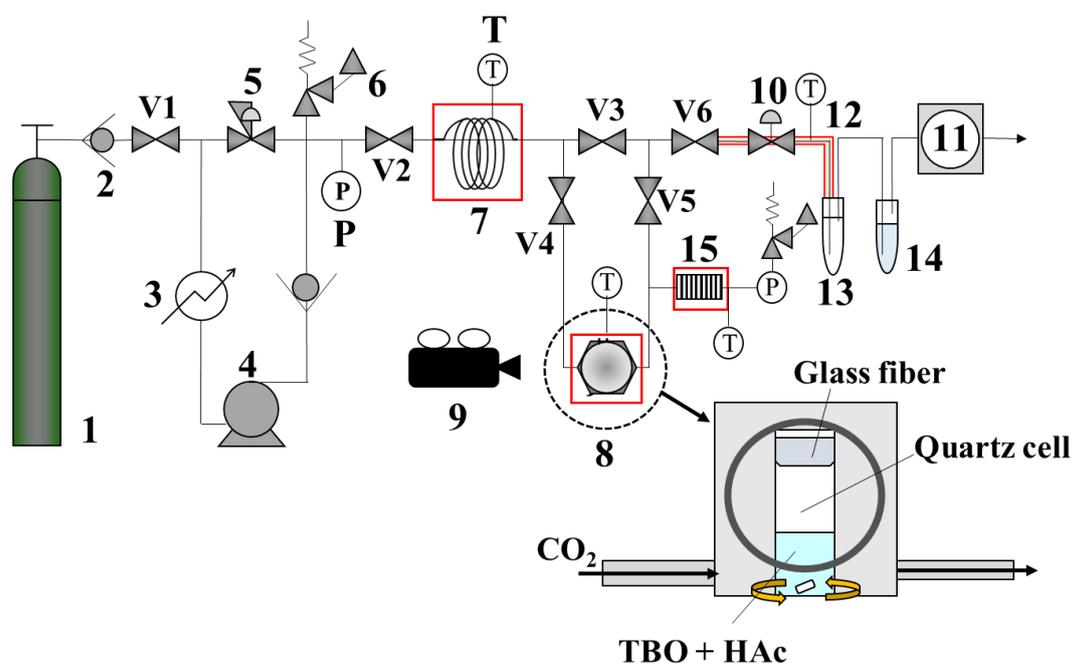
4.3 超臨界ゾルゲル反応における相挙動の観察

4.3.1 装置概要

超臨界ゾルゲル反応における相挙動の観察を、Fig. 4.1 に示す装置により行った。

4.3.2 装置部品

装置部品は、3章で用いたものと同じであり、詳細は 3.5.2 項で述べたとおりである。加えて本実験では以下の部品を使用した。



- | | | | |
|-----|--------------------------|-------|----------------------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | check valve |
| 3: | cooler | 4: | pump |
| 5: | back pressure valve | 6: | safety valve |
| 7: | pre-heating coil | 8: | view cell |
| 9: | video camera | 10: | expansion valve |
| 11: | wet type gas flow meter | 12: | ribbon heater |
| 13: | organic trap | 14: | water trap |
| 15: | filter | V1-6: | stop valve |
| P: | pressure gauge | T: | temperature gauge and controller |

Fig. 4.1 Setup for observation of supercritical carbon dioxide and titanium precursor solvent.

(a) 可視窓付きセル (8. view cell)

TAIATSU 社製の窓付超臨界分光セルを使用した。使用は, SUS316, 耐圧は 25 MPa, 耐熱は 100°C であり, 容積は 72 ml であった。可視窓板の材質はサファイアである。

(b) フィルター (9. filter)

フィルターは, Swagelok 社製のパーティクル除去用フィルター SS-4FWS-05 を使用した。材質は 316 ステンレス鋼であり, ポアサイズは 0.5 μm , 最大使用圧力は, 41.3 MPa である。

4.3.3 操作手順

Figure 4.1 において, 二酸化炭素を液化炭酸ガスボンベ(1)から供給し, 冷却器(3)により冷却することで, 液化させ, 供給ポンプ(4)により加圧した。加圧した二酸化炭素を, 容積が 72 ml の可視窓付きセル(8)に流入させた。系内の圧力は, 背圧弁(5)により所定圧に調節し, 可視セルの温度は, 温度コントローラー(T)で所定温度まで上昇させた。可視セル内には予め, チタニア前駆体である TBO と HAc を石英セル内に設置し, 硝子ウールにより蓋をした。石英セルの容積は 4.7 ml であり, TBO/HAc の物質質量比を 10 に固定した。また, 前駆体濃度は, 石英セルの容積を全容積として算出しており, 0.062 – 0.48 mol L⁻¹ とした。セル内の温度, 圧力が所定値に達した後, マグネチックスターラーにより, 前駆体溶液を攪拌し, 反応過程における相挙動の観察を行った。観察後, ニードルバルブ(10)を通して大気圧まで減圧した。減圧した二酸化炭素は, トラップ(13), (14)を流通させた後に湿式ガスメータ(11)により, 二酸化炭素の流量を測定した。反応温度・圧力はそれぞれ, 313 - 353 K, 20 MPa に設定し, 0.1 MPa min⁻¹ の減圧速度により減圧操作を行った

4.3.4 超臨界ゾルゲル反応過程における相挙動の評価

超臨界ゾルゲル反応において, 超臨界二酸化炭素と液相とが形成する相挙動は, 次式のように, 均一相形成係数 τ と, 溶媒膨張率 α により評価した。

$$\tau = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{react}}} \times t_h \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{V_1}{V_0} \quad (4.2)$$

t_h は超臨界二酸化炭素とチタニア前駆体溶液が均一相を形成するまでの時間を示している。 m_{CO_2} と m_{react} は、それぞれ可視窓付きセル内に導入した二酸化炭素の物質質量 [mol] および TBO+HAc の物質質量 [mol] を表している。 V_0 と V_1 は、それぞれ石英セルに設置したチタニア前駆体溶液の体積 [ml] と、二酸化炭素の溶解により膨張した溶液の体積 [ml] を意味する。膨張溶媒の体積は、液面の高さを測定することで算出した。

4.4 超臨界ゾルゲル反応

4.4.1 装置概要

超臨界ゾルゲル反応による酸化チタンの合成に用いた装置の概略図を Fig. 4.2 に示す。

4.4.2 装置部品

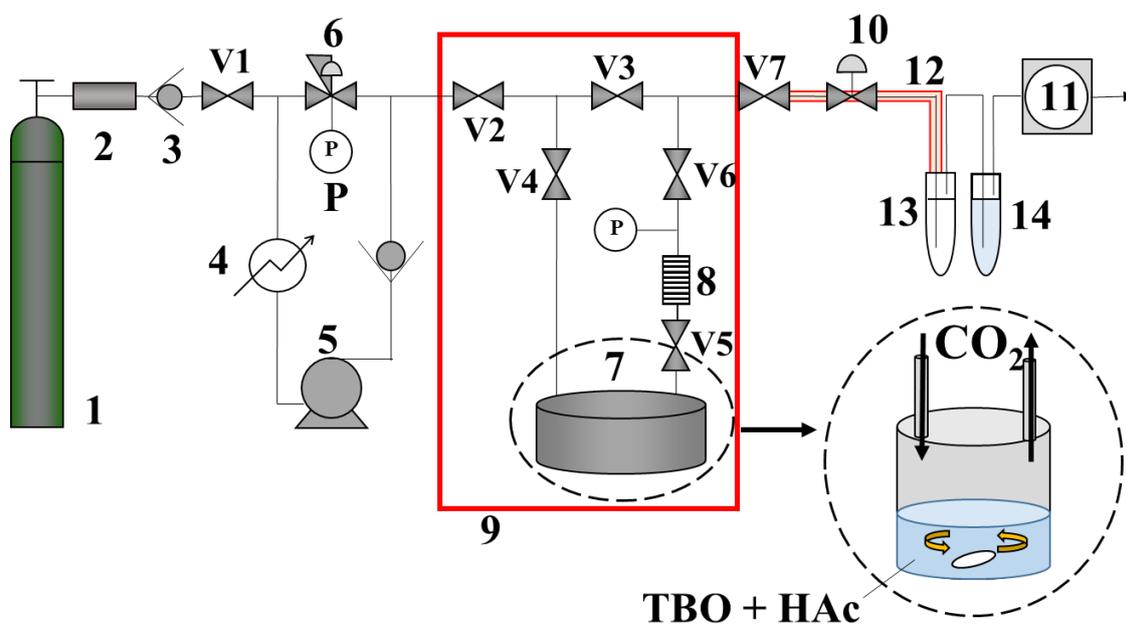
装置部品は、3 章で用いたものと同一であり、詳細は 3.4.2 項で述べたとおりである。加えて本実験では以下の部品を使用した。

(a) フィルター (8. filter)

フィルターは、Swagelok 社製のパーティクル除去用フィルター SS-4FWS-05 を使用した。材質は 316 ステンレス鋼であり、ポアサイズは $0.5 \mu\text{m}$ 、最大使用圧力は、 41.3 MPa である。

4.4.3 操作手順

Figure 4.2 において、二酸化炭素を液化炭酸ガスポンプ(1)から供給し、冷却器(3)により冷却することで液化させ、供給ポンプ(4)により加圧した。加圧した二酸化炭素を、容積が 34 ml の高圧セル(7)に流入させた。系内の圧力は、背圧弁(5)により所定圧に調節し、高圧セル内の温度は、恒温槽(9)により所定温度に調節した。高圧セル内には予め、チタニア前駆体である TBO と HAc を仕込んだ。TBO/HAc の物質質量比は 10 に固定し、前駆体濃度は、 $1.47 \times 10^{-2} - 8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ とした。高圧セル内の温度、圧力が所定値に達した後、マグネチックスターラーにより、前駆体溶液を攪拌し、超臨界二酸化炭素中におけるゾルゲル反応を進行させた。反応後、所定圧力を保持した状態で、流通操作による超臨界二酸化炭素乾燥を行った。反応条件および乾燥条件は Table 4.1 に示した。乾燥における二酸化炭素の流量は $100 - 200 \text{ mL min}^{-1}$ に設定した。乾燥後、ニードルバルブ(10)を通して、大気圧まで 0.1 MPa min^{-1} の減圧速度により減圧操作を行った。作



- | | | | |
|-----|--------------------------|-------|---------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | silica gel cell |
| 3: | check valve | 4: | cooler |
| 5: | pump | 6: | back pressure valve |
| 7: | high-pressure cell | 8: | filter |
| 9: | air thermostat | 10: | expansion valve |
| 11: | wet type gas flow meter | 12: | ribbon heater |
| 13: | organic trap | 14: | water trap |
| P: | pressure gauge | V1-7: | stop valve |

Fig. 4.2 Setup for titanium oxide synthesized by sol-gel reaction and drying in supercritical carbon dioxide.

Table 4.1. Experimental conditions of sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide.

| Sample | Reaction temperature [K] | Reaction pressure [MPa] | $C_{\text{TBO}} \times 10^2$ [mol L ⁻¹] | Reaction time [h] | Drying Time [h] |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---|-------------------|-----------------|
| TiO ₂ -313-a | 313 | 20.0 | 1.47 | 3 | 6 |
| TiO ₂ -313-b | 313 | 20.0 | 4.41 | 24 | 6 |
| TiO ₂ -313-c | 313 | 20.0 | 8.36 | 24 | 6 |
| TiO ₂ -333-a | 333 | 20.0 | 1.47 | 3 | 3 |
| TiO ₂ -333-b | 333 | 20.0 | 4.41 | 3 | 6 |
| TiO ₂ -333-c | 333 | 20.0 | 8.36 | 3 | 6 |
| TiO ₂ -353-a | 353 | 20.0 | 1.47 | 3 | 6 |
| TiO ₂ -353-b | 353 | 20.0 | 4.41 | 3 | 6 |
| TiO ₂ -353-c | 353 | 20.0 | 8.36 | 3 | 6 |

製した酸化チタンは白色の粉末状であり、結晶化のための空気下による 773 K, 2 h の焼成操作を行った。

4.5 酸化チタンの構造評価と分析

4.5.1 走査型電子顕微鏡による酸化チタン微粒子の観察

焼成後における、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタン微粒子を、走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JGM-6000)により観察した。また、高解像度によるモルフォロジーの観察のために、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)(Hitachi High-Tech, SU9000)を用いて観察を行った。観察に用いた酸化チタンは、異なる前駆体濃度、反応温度により作製した酸化チタンであり、操作条件によるモルフォロジーへの影響を検討した。

4.5.2 赤外分光法による酸化チタン微粒子の分析

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの分子間相互作用を、赤外分光法(日本分光株式会社, FT/IR-4100)により分析した。焼成前における、異なる前駆体濃度および反応温度により作製した酸化チタンに対し分析を行った。赤外分光測定により、酸化チタンを構成する反応中間体の有無を確認した。

4.5.3 X線回折法による結晶構造の分析

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンに対し、X線回折法(XRD)(Bruker AXS D8 DISCOVER μ HR)を用いて結晶構造分析を行った。また、XRD から得られたスペクトルデータから、結晶子サイズ D [Å], 結晶歪み η [-] を次式の Scherrer 式 [75], Williamson-Hall plot [76] から算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin\theta}{\lambda} + \frac{1}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

K はシェラー定数(=0.9) [-], λ は X 線の波長 [nm], β は半値幅 [rad], θ は回折角 [rad] であり, ε は平均結晶子サイズ[Å]を表している。前駆体濃度、反応温度による、結晶相、結晶子サイズおよび結晶歪みへの影響について検討した。

4.6 結果と考察

4.6.1 超臨界ゾルゲル反応過程における相挙動

Figure 4.3 は、反応温度 333 K における超臨界ゾルゲル反応における相挙動を示している。反応プロセスは、所定圧力である 20 MPa に達したところから観察を開始した。はじめに、前駆体溶液は、二酸化炭素の溶解により膨張している。その後、二相の界面が徐々に消失し、均一相が形成されており、酸化チタン粒子が析出していることが確認できる。Figure 4.4 は、前駆体濃度が 0.30 mol L^{-1} における超臨界ゾルゲル反応過程での相挙動を示している。反応温度 313 K, 333 K の場合、界面が消失し、均一相を形成しているが、反応温度 353 K の場合、均一相が形成されないことがわかった。反応温度 353 K において、超臨界二酸化炭素とチタニア前駆体溶液が、相互溶解しないことは文献でも報告されており、本研究の結果と一致している [6]。

ゾルゲル反応過程での相挙動の観察結果より、均一相形成までの時間、膨張溶媒の体積から、均一相形成係数 τ と膨張率 α を算出した。Table 4.2 と Fig. 4.5 に均一相形成係数と膨張率の結果を示す。Figure 4.5 から、均一相形成係数 τ は、反応温度・前駆体濃度が増加するにつれて、減少している。これは、反応温度、前駆体濃度が高くなるにつれて、反応速度が増加し未反応溶液量が減少したため、均一相の形成が促進されたと考えられる。また、膨張率 α も同様に、反応速度が大きい条件ほど、高い値を示している。反応速度が促進されることで、ゾルゲル反応における中間物質が多く生成される。TBO と酢酸を用いたゾルゲル反応は、反応中間体として、1-butanol, 水が生成される [7]。反応中間体である 1-butanol, 水、そして HAc の超臨界二酸化炭素との均一相観察を行った。Figure 4.6 と Table 4.2 に反応中間体の均一相観察の結果を示す。超臨界二酸化炭素は 1-butanol, HAc と均一相形成および高い膨張率を示していることが確認できる。一方、超臨界二酸化炭素と水の二成分系においては、均一相を形成せず、膨張現象も生じていない。これは、水と超臨界二酸化炭素との親和性が低いことが起因していると考えられる。高い反応温度および前駆体濃度は、反応速度を促進し、多量の水を生成する。二酸化炭素の膨張が生じない水の生成により、膨張率が減少したと考えられる。以上の結果から、超臨界ゾルゲル反応プロセスは、気液二相から溶液の膨張を経て、均一相が形成されるプロセスであり、溶媒挙動は、反応中間体である水の生成が大きく影響を与えることが考えられる。

4.6.2 酸化チタン微粒子のモルフォロジー

チタニア前駆体と酢酸とのゾルゲル反応において、二種類の反応中間体が形

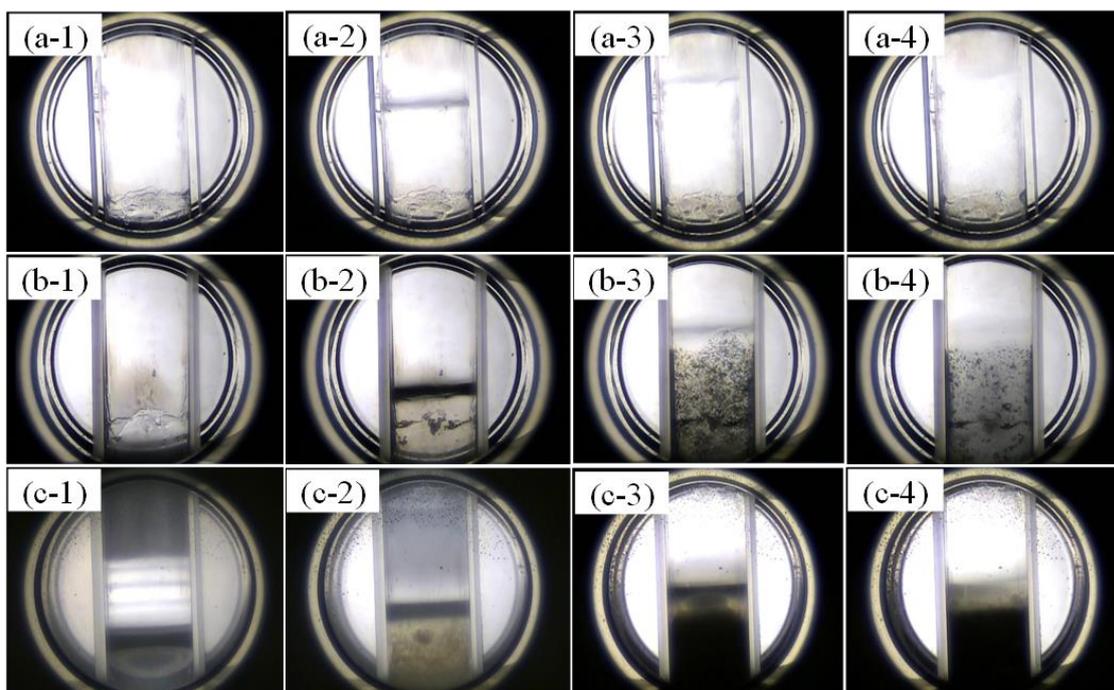


Fig. 4.3 Results of observation of sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide in different C_{TBO} at 333 K. (a) $C_{TBO} = 0.062 \text{ mol L}^{-1}$; (a-1) 0 min (a-2) 10 min (a-3) 23 min (a-4) 31 min, (b) $C_{TBO} = 0.12 \text{ mol L}^{-1}$; (b-1) 0 min (b-2) 10 min (b-3) 72 min (b-4) 82 min, (c) $C_{TBO} = 0.30 \text{ mol L}^{-1}$; (c-1) 0 min (c-2) 15 min (c-3) 30 min (c-4) 40 min.

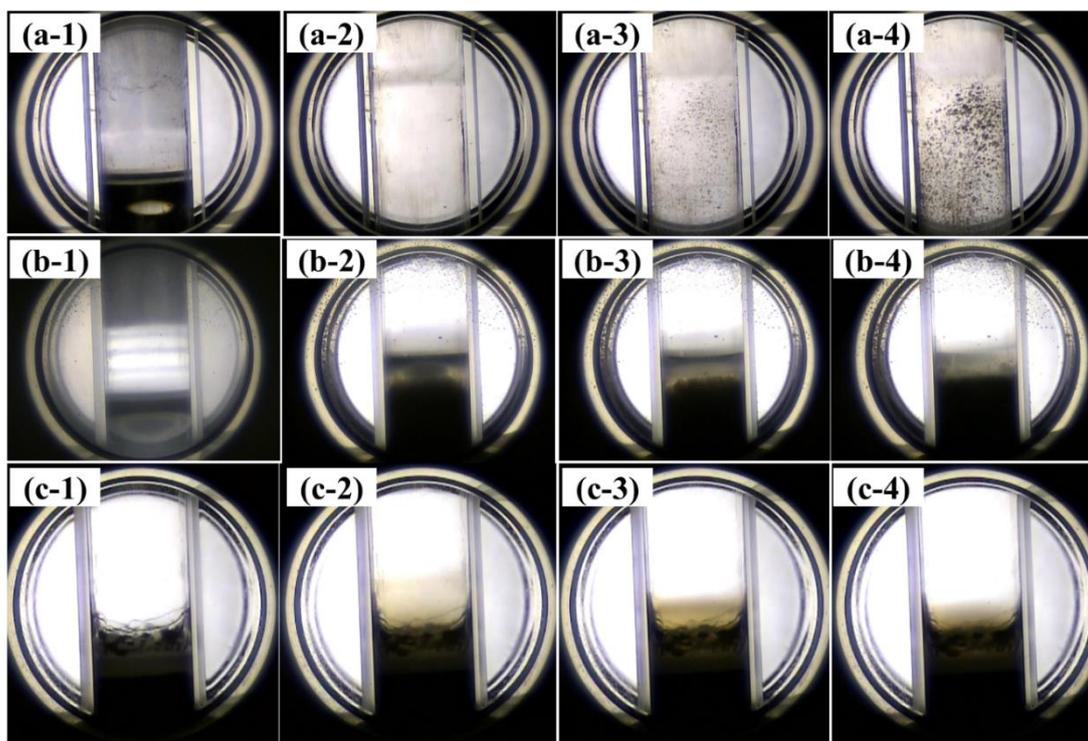


Fig. 4.4 Results of observation of sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide in different reaction temperature at 0.30 mol L^{-1} . (a) 313 K; (a-1) 0 min (a-2) 220 min (a-3) 300 min (a-4) 370 min, (b) 333 K; (b-1) 0 min (b-2) 30 min (b-3) 33 min (b-4) 40 min, (c) 353 K; (c-1) 0 min (c-2) 60 min (c-3) 180 min (c-4) 300 min.

Table 4.2 Experimental conditions and results of dynamic phase behavior during sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide.

| Solvent | Temperature [K] | C_{TBO} [mol L ⁻¹] | $\tau \times 10^{-2}$ [h] | α [-] | |
|------------------|-----------------|---|---------------------------|-----------------|----------------|
| TBO+HAc | 313 | 0.062 | 5.5 ± 0.05 | 12 ± 0.3 | |
| | | 0.30 | 3.4 ± 0.01 | 2.1 ± 0.07 | |
| | | 0.48 | 0.34 ± 0.01 | 1.1 ± 0.08 | |
| | 333 | 0.062 | 1.2 ± 0.04 | 10 ± 0.4 | |
| | | 0.12 | 1.5 ± 0.02 | 4.5 ± 0.2 | |
| | | 0.30 | 0.31 ± 0.01 | 1.7 ± 0.05 | |
| | | 0.48 | 0.20 ± 0.005 | 1.2 ± 0.05 | |
| | | 353 | 0.25 | | 1.7 ± 0.07 |
| | | | 0.30 | | 1.5 ± 0.07 |
| HAc | 333 | 0.48 | | 1.1 ± 0.07 | |
| | | | 0.95 ± 0.01 | 6.2 ± 0.2 | |
| | | | 1.0 ± 0.02 | 5.7 ± 0.2 | |
| 1-butanol | | | | | |
| H ₂ O | | | | 1.1 ± 0.003 | |

C_{TBO} ; concentration of titanium tetrabutoxide (TBO), τ ; homogeneous phase formation factor defined in equation (1) and α ; swelling ratio of liquid phase defined in equation (2).

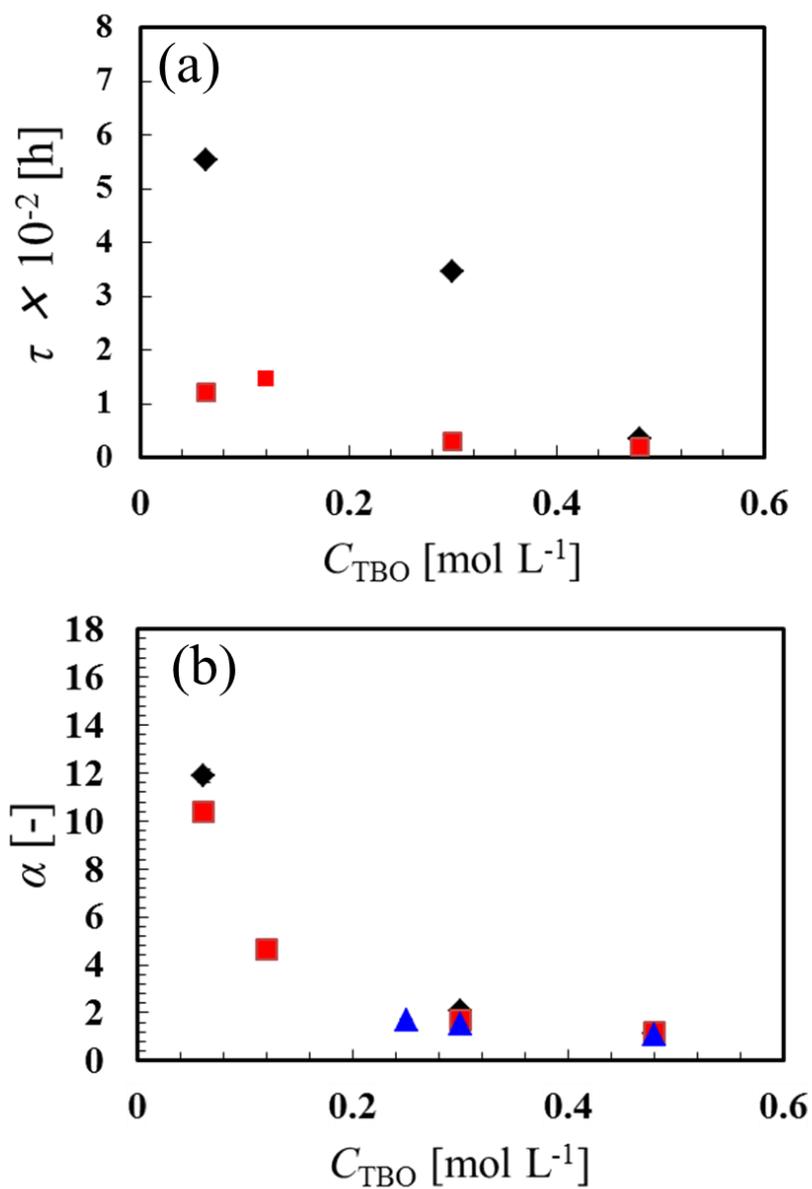


Fig. 4.5 (a) Correlation diagram of homogeneous phase formation factor τ and TBO concentration C_{TBO} . (b) Correlation diagram of swelling ratio α and TBO concentration C_{TBO} . Reaction temperature; (\blacklozenge) 40 °C, (\blacksquare) 60 °C, (\blacktriangle) 80 °C.

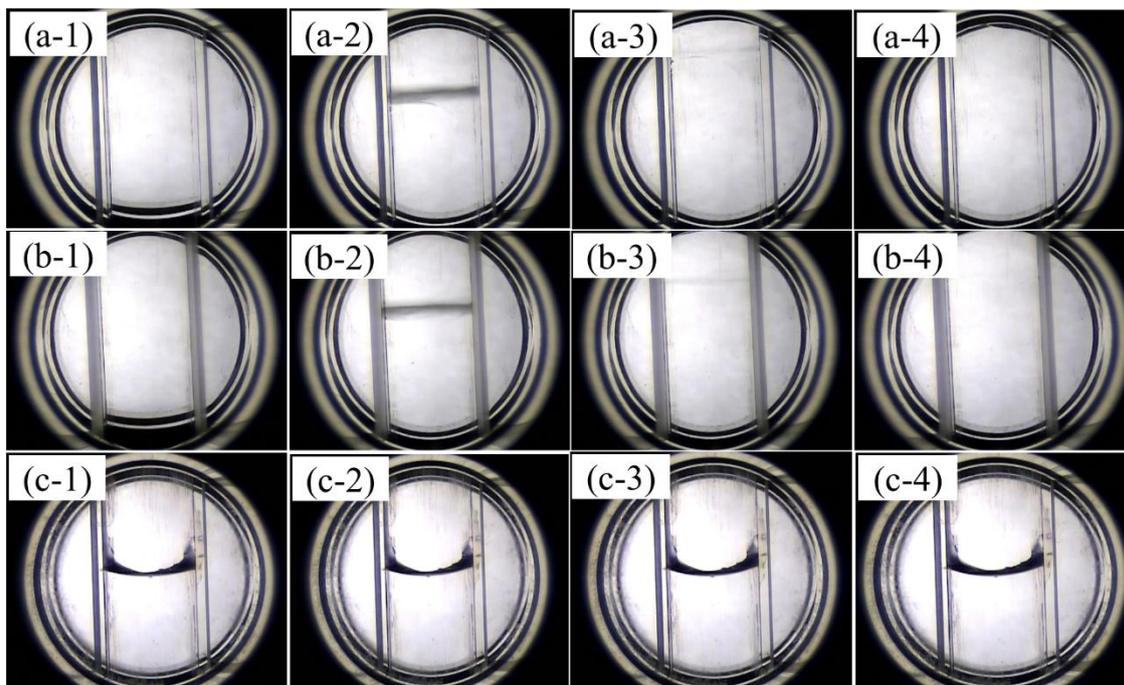


Fig. 4.6 Results of observation of supercritical carbon dioxide + various solvents at the experimental conditions of 20 MPa and 60 °C. (a) Acetic acid; (a-1) 0 min (a-2) 10 min (a-3) 25 min (a-4) 66 min, (b) 1-butanol; (b-1) 0 min (b-2) 10 min (b-3) 35 min (b-4) 43 min, (c) H₂O; (c-1) 0 min (c-2) 30 min (c-3) 120 min (c-4) 180 min.

成されることが報告されている [7]. Hexamer 1 は針状を形成する中間体であり, Hexamer 2 は球状を形成する中間体である. 球状の酸化チタンを形成する. Hexamer 2 は, HAc/TBO 物質比が低い場合に多く生成され, 高い場合は, 針状を形成する Hexamer 1 が多く生成される. これらの反応中間体が, 酸化チタンのモルフォロジーの形成に大きく影響する. 超臨界ゾルゲル反応において, 反応温度や前駆体濃度などの操作パラメータが, モルフォロジーに与える影響を SEM 観察により検証を行った. 超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの SEM 画像を Fig. 4.7 に示す. 異なる前駆体濃度および反応温度により, 様々なモルフォロジーを形成する酸化チタンが確認できる. TiO₂-313-a や TiO₂-313-b など, 低い前駆体濃度, 反応温度下においては, 約 1.8 μm の球型酸化チタンが形成されている. 4.6.1 項の均一相観察の結果から, 前駆体濃度, 反応温度が低くなるほど, 二酸化炭素の溶解による膨張率が增大する. 高い膨張率は, 反応速度を低下させ, 水の生成を抑制する. 水の生成量が減少することで, 加水分解が十分に進行しないため, 球状を生成する hexamer 2 が多く生成されたと考えられる. 一方, TiO₂-333-a や TiO₂-333-b, TiO₂-353-c のように高い前駆体濃度, 反応温度により合成した酸化チタンは, 短軸径が 50 – 70 nm のニードル型であった. 4.6.1 項における均一相観察の結果から, 前駆体濃度および反応温度が高くなるにつれて, 溶媒の膨張率が減少する. 低い膨張率は, 多量の水が生成していることを示唆しており, 加水分解が十分に進行したため, 針状を形成する hexamer 1 が多く生成されたと考えられる. また, TiO₂-313-c, TiO₂-333-a, TiO₂-353-a, TiO₂-353-b のモルフォロジーはブロック状を形成していた. これは, 針状を形成する hexamer 1 と球状を形成する hexamer 2 が両方とも混在することで, 三次元方向に縮合反応が進行し, ブロック状が形成されたと考えられる. TiO₂-333-c のモルフォロジーは Fig. 4.8 に示すように, 中空アーチン型であることが確認できる. 4.6.1 項における均一相観察の結果から, 反応温度 333 K, 高い前駆体濃度において, 超臨界二酸化炭素と前駆体溶液は均一相を形成していることが確認されている. また, 膨張率が低いことから, 水の生成量が多いことがわかる. これらの結果を踏まえ, Fig. 4.9 に示すような中空アーチン型酸化チタンの形成メカニズムが考えられる. Figure 4.9 (a) に示すように, 加水分解反応・縮合反応前において, 超臨界二酸化炭素に溶解した反応中間体と水の二相が存在する. 水相界面上において, 反応中間体である hexamer 1 の加水分解反応が起こり, 水が消費されていく. 続いて, 加水分解された hexamer 1 同士の縮合反応が起こり, 酸化チタン粒子を形成する. その結果, Fig. 4.9 (b) に示すように中空アーチン型酸化チタンが形成されたと考えられる. 既往の研究から, 中空アーチン型酸化チタンは, 高い比表面積が確認されている [14-16]. 本研究の中空アーチン型酸化チタンは, 既往の研究と比較すると, より簡便な合成プロセスにより作製が可能であることがわかった.

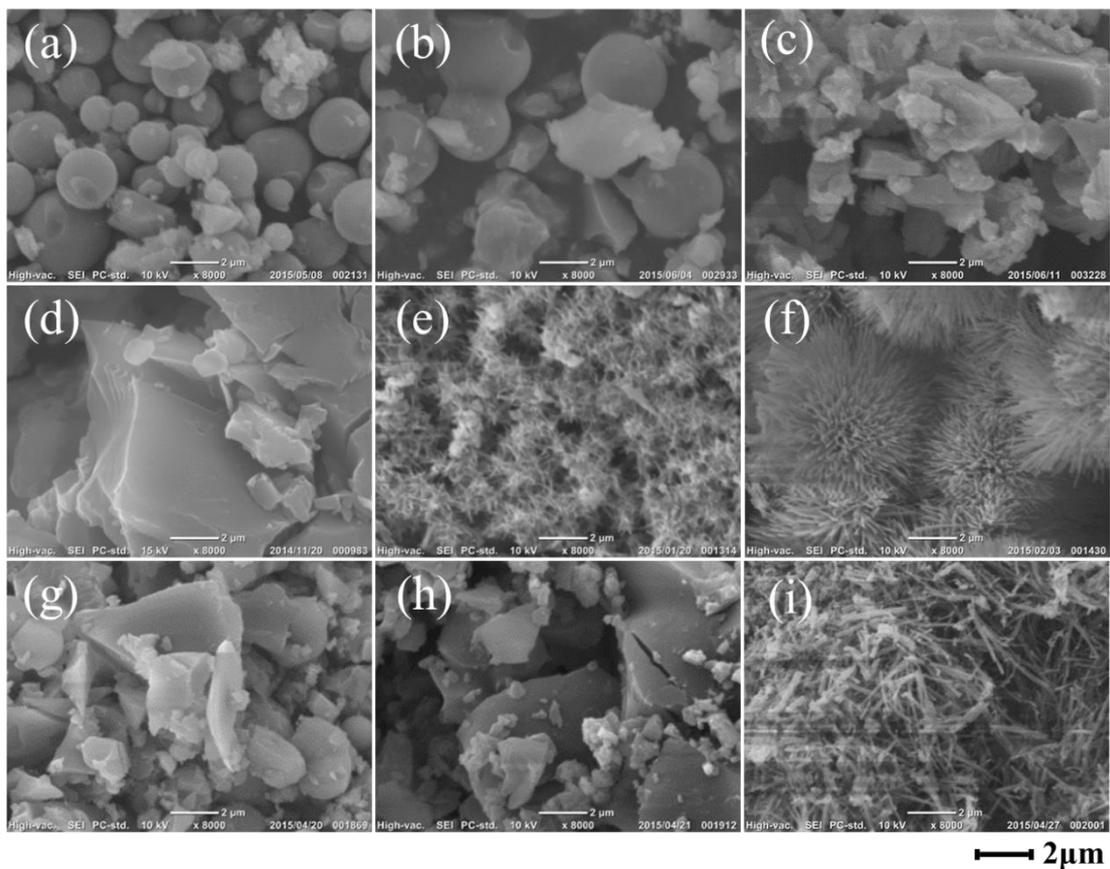


Fig. 4.7 SEM images of titania synthesized from sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide. (a) TiO_2 -313-a, (b) TiO_2 -313-b, (c) TiO_2 -313-c, (d) TiO_2 -333-a, (e) TiO_2 -333-b, (f) TiO_2 -333-c, (g) TiO_2 -353-a, (h) TiO_2 -353-b, (i) TiO_2 -353-c.

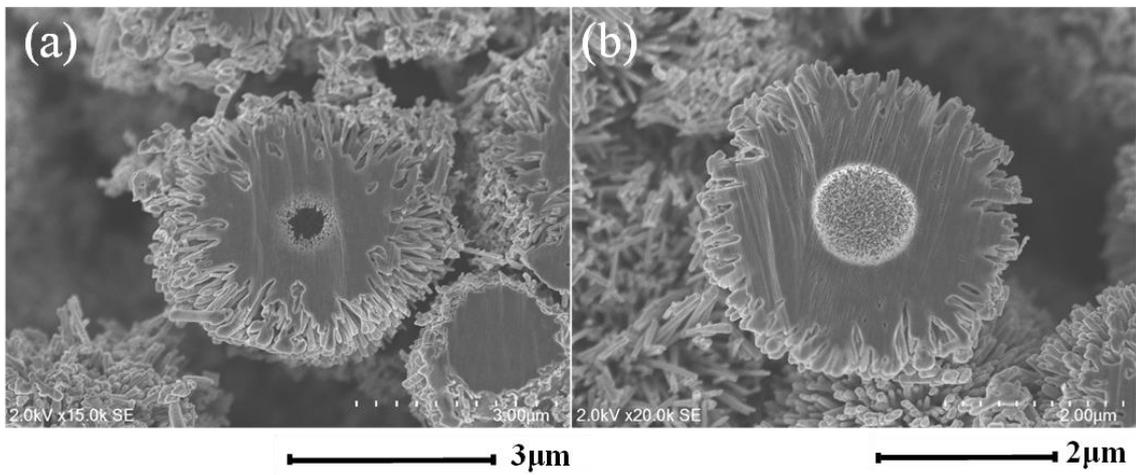


Fig. 4.8 FE-SEM images of the cross section of calcined TiO_2 -333-c. (a) with 15000 magnification and (b) with 20000 magnification.

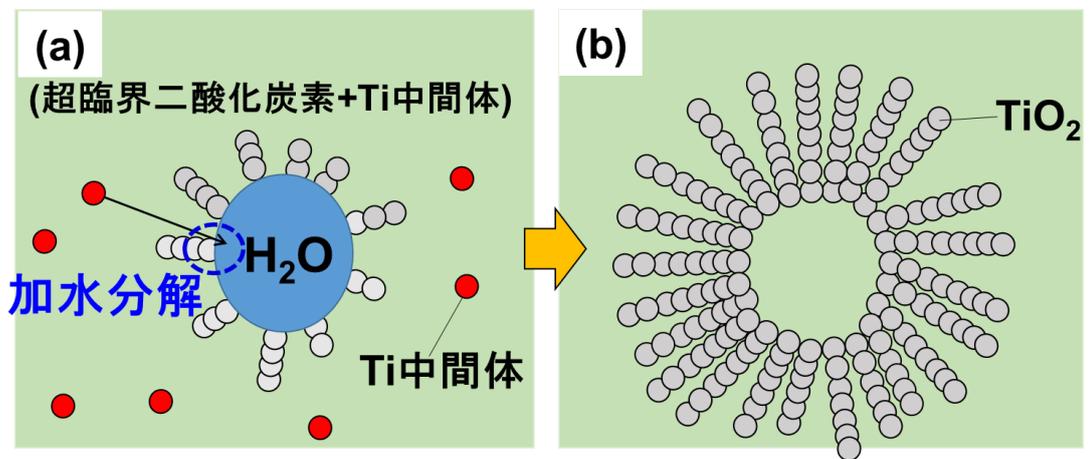


Fig. 4.9 Formation mechanism of hollow-urchin structure of titania during sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide. (a) before reaction (b) after reaction.

4.6.3 酸化チタン微粒子の赤外吸収スペクトル

Figure 4.10 に超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの赤外吸収スペクトルを示す。作製した酸化チタンは、 $1550, 1410\text{ cm}^{-1}$ にピークを有しており、これは反応中間体のピークを表している。また、 $1120, 1020\text{ cm}^{-1}$ に Ti-O-C とブチル基による小さな結合ピークの存在が確認できる [7]。また、各酸化チタンにおいて、 $700-800\text{ cm}^{-1}$ のオキシ結合ピークに大きな違いがあることがわかる。針状を形成する反応中間体である hexamer 1 は、球状を形成する hexamer 2 よりも、多くのオキシ結合ピークを含むことが報告されている [7]。TiO₂-333-b, TiO₂-333-c, TiO₂-353-c において $700-800\text{ cm}^{-1}$ に強いピークが確認できる。これらの酸化チタンは針状を形成する hexamer 1 を多く含んでおり、4.6.2 項における SEM 観察結果と一致する。また、球状やブロック状の酸化チタンにおけるオキシ結合ピークは、針状を形成した酸化チタンと比較すると、弱いことが確認できる。この結果から、低い反応温度、前駆体濃度では、hexamer 2 がより生成されていることが示唆された。SEM 観察及び赤外吸収スペクトルの分析結果から、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、反応温度や前駆体濃度などの操作パラメータにより異なるモルフォロジーを形成していた。また、これらのモルフォロジーは、反応中間体 hexamer 1, hexamer 2 の生成量に大きく影響を受けることがわかった。Figure 4.11 は、焼成後における酸化チタン FT-IR スペクトルを示している。TiO₂-313-a において、 1120 cm^{-1} 付近に Ti-O-C 結合ピークが現れていることが確認できる。TiO₂-313-a は、反応温度、前駆体濃度が低く、反応中間体である水の生成量が少ない。そのため、加水分解および縮合反応が十分に進行せず、酸化チタン内に未反応のアルキル基が残存したと考えられる。

4.6.4 酸化チタン微粒子の結晶構造

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの 773 K の焼成後における XRD 分析結果を Fig. 4.12 に示す。XRD の回折ピークから、作製した酸化チタンは全てアナターゼ相を形成することが確認された。Table 4.3 と Fig. 4.13 は、得られた XRD スペクトルから算出した結晶子サイズおよび結晶歪みを示している。結晶子サイズの算出のために、アナターゼ相(101)面ピークを用いた。Figure 4.12 から、反応温度 313 K で作製した酸化チタンの結晶子サイズが、超臨界二酸化炭素を用いずに大気圧下のゾルゲル反応により作製したものと比べ、大きくなった。既往の研究において、反応溶液の pH 値が低い場合、結晶子サイズが小さくなることが報告されている [77]。高い反応温度、前駆体濃度の場合、反応速度が促進され、水が多く生成される。生成した多量の水に対し、二酸化炭素が溶解することで pH 値が減少する。一方、反応温度が低い場合、水の生成量が少ないため、pH 値はあまり変化がないと考えられる。そのため、反応温度 313 K にお

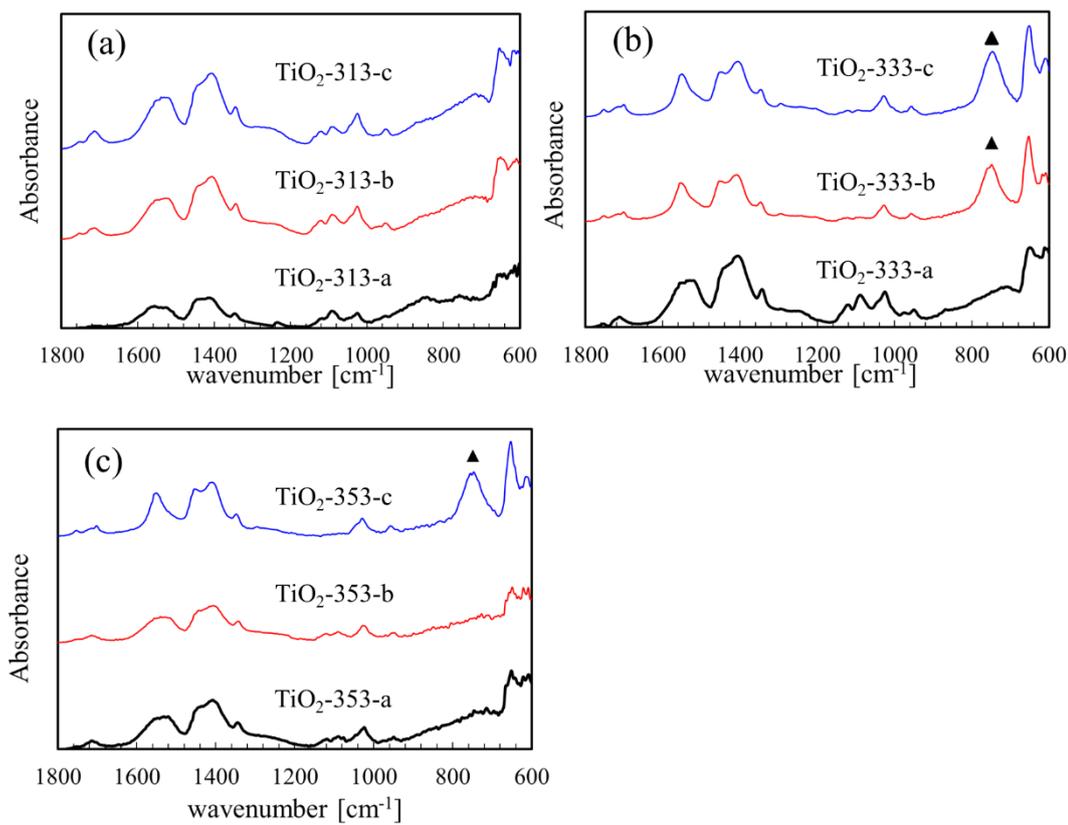


Fig. 4.10 Results of FT-IR analysis of titania from sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide. (a) 313 K, (b) 333 K, (c) 353 K. (▲) oxo bonding peak of hexamer 1.

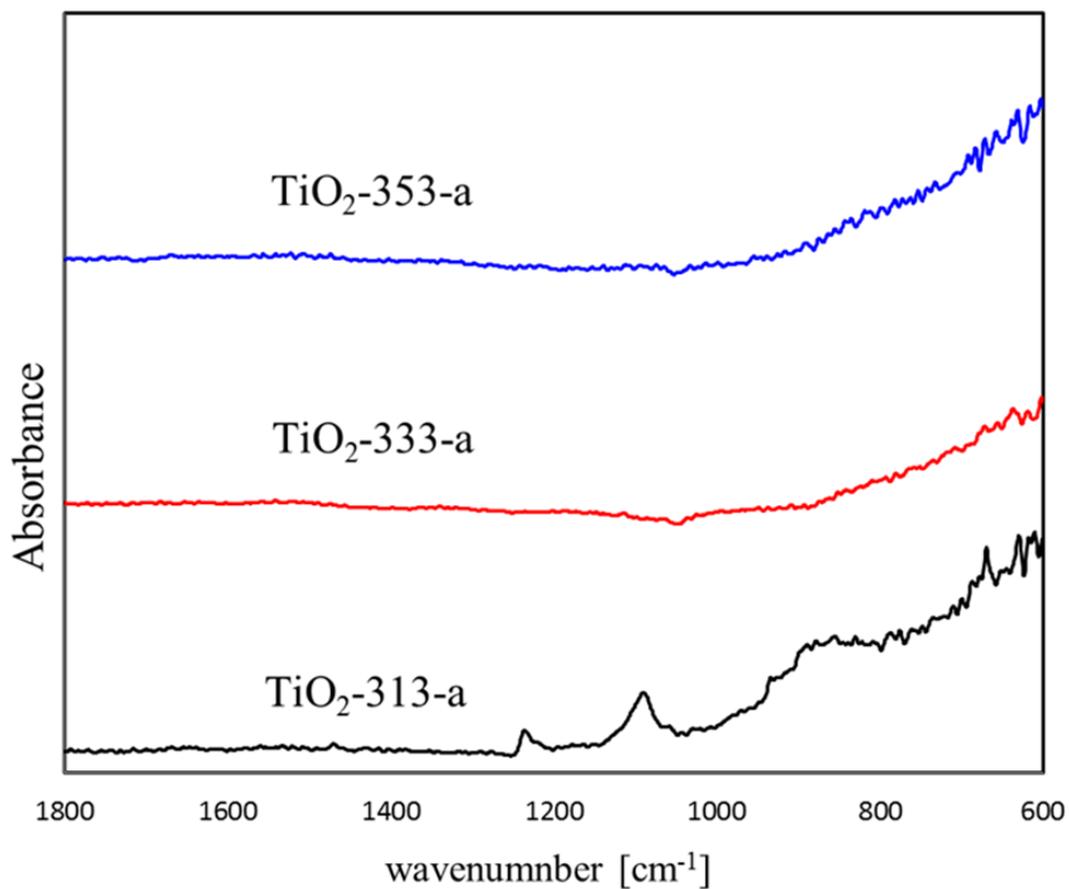


Fig. 4.11 Results of FT-IR analysis of titania from sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide after calcination at 773 K.

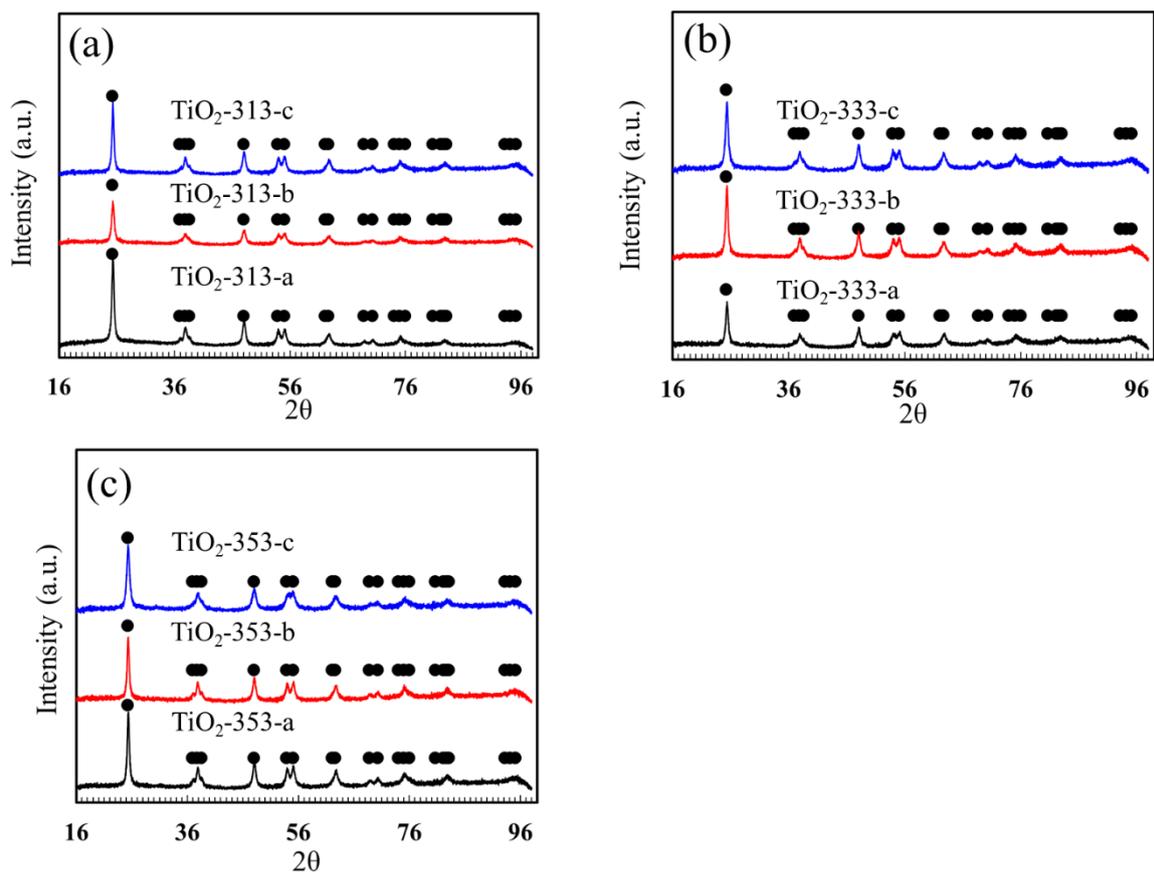


Fig. 4.12 Results of XRD analysis of calcined TiO_2 from sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide. (a) 313 K, (b) 333 K, (c) 353 K. (●) Anatase.

Table 4.3 Crystallite size and lattice strain of titanium oxide synthesized in supercritical carbon dioxide.

| Sample | Reaction temperature [K] | $C_{\text{TBO}} \times 10^2$ [mol L ⁻¹] | D [Å] | $\eta \times 10^3$ [-] |
|-------------------------|--------------------------|---|---------|------------------------|
| TiO ₂ -313-a | 313 | 1.47 | 319 | 14 |
| TiO ₂ -313-b | 313 | 4.41 | 285 | 6.7 |
| TiO ₂ -313-c | 313 | 8.36 | 356 | 6.7 |
| TiO ₂ -333-a | 333 | 1.47 | 259 | 5.0 |
| TiO ₂ -333-b | 333 | 4.41 | 290 | 3.0 |
| TiO ₂ -333-c | 333 | 8.36 | 259 | 2.8 |
| TiO ₂ -353-a | 353 | 1.47 | 195 | 0.95 |
| TiO ₂ -353-b | 353 | 4.41 | 316 | 3.5 |
| TiO ₂ -353-c | 353 | 8.36 | 252 | 3.5 |

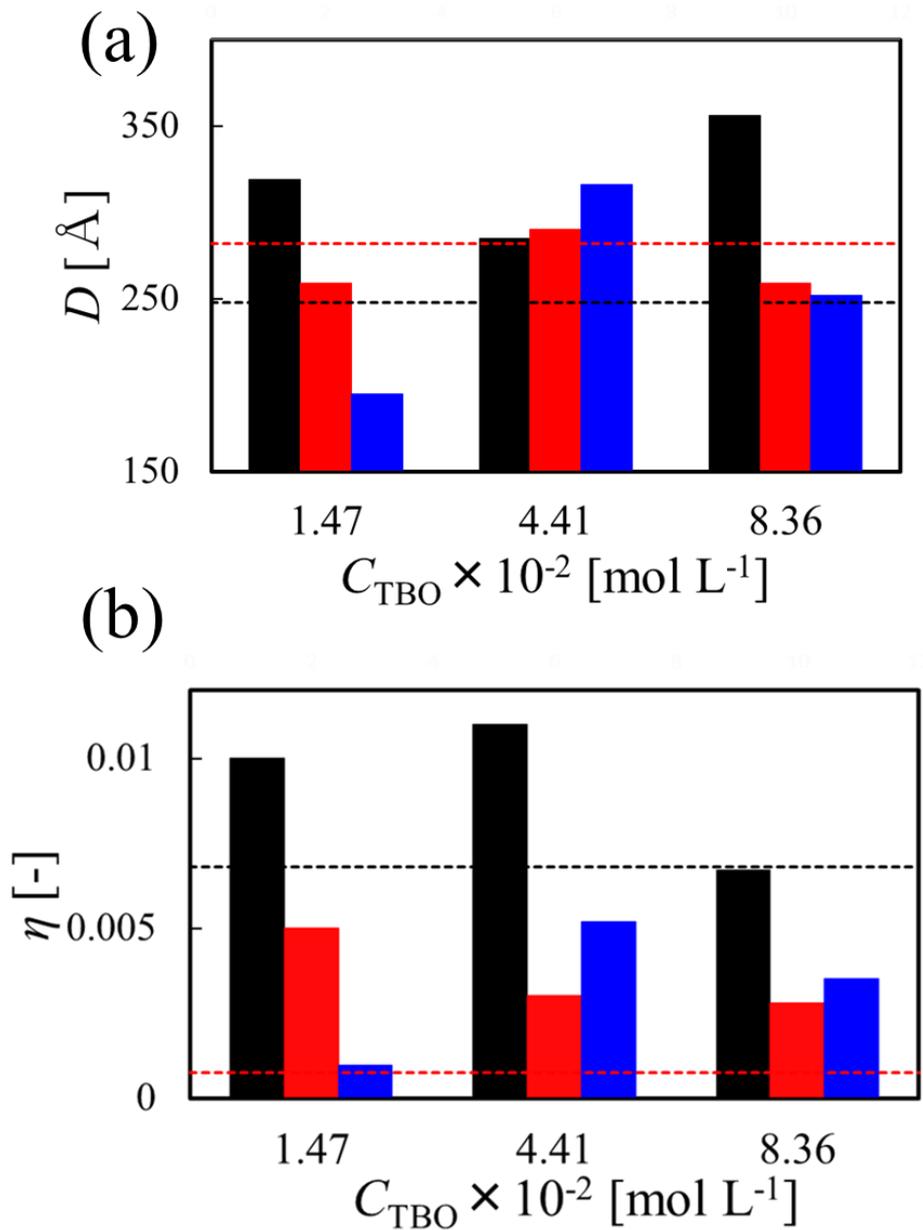


Fig. 4.13 Results of (a) Crystallite size and (b) lattice strain of titania. (■) 313 K, (■) 333 K, (■) 353 K, (----) reaction in liquid phase at 313 K, (- - - -) reaction in liquid phase at 333 K. C_{TBO} ; concentration of titanium tetrabutoxide (TBO).

いて結晶子サイズが最も大きい値を示したと考えられる。また、結晶歪みは、反応温度 313 K において最も大きい値を示していることが確認できる。4.6.3 項における焼成後の FT-IR 分析結果から、反応温度 313 K において Ti-O-C 結合ピークが確認されている。反応速度が低い条件の場合、水の生成量が少なく、加水分解および縮合反応が十分に進行しない。したがって未反応のアルキル基が残存したため、結晶歪みが大きくなったと考えられる。炭素が含有した酸化チタンは、可視光応答性の発現や、ルチル相の転移促進が報告されている [78-81]。

4.7 本章のまとめ

本章では、超臨界ゾルゲル反応を用いた酸化チタンの合成において、前駆体濃度や反応温度など、反応速度に関わる操作因子による前駆体溶液の挙動への影響について検討した。反応速度条件により、均一相の形成時間や、二酸化炭素の溶解による溶媒膨張率が大きく異なり、これは反応中間体である水の生成量の差異が起因していることを明らかにした。この水の生成量の違いにより、針状を形成する hexamer 1、球状を形成する hexamer 2 の生成量が異なるため、前駆体濃度および反応温度により、針状や中空アーチン状、ブロック状や球状など様々なモルフォロジーを有する酸化チタンが得られた。特に中空アーチン型酸化チタンは、水の生成量が多く、超臨界二酸化炭素と前駆体溶液が均一相を形成する条件下での超臨界ゾルゲル反応により合成可能であり、高い比表面積が期待される。また、前駆体濃度や反応温度により、結晶子サイズや結晶歪みなどの結晶構造に影響を与えることが示された。

第 5 章 超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン/炭素複合体の合成

5.1 本章の目的

酸化チタンの有機物分解効率の低さの要因として、紫外光にのみにしか光活性を示さないという問題がある。これは、酸化チタンのバンドギャップの幅が大きいため、紫外光のような強いエネルギー光が求められるからである。

既往の研究により、酸化チタンへのカーボン含有によるバンドギャップ幅の減少が報告されている [19-21]。しかしながら、これらの研究の多くは、グラファイトやカーボンナノチューブといった高価な添加物を用いており、複雑なプロセスが必要とされる。

カーボンブラック(CB)は、安価であり、高い比表面積・導電性を有するカーボン材料である。Cong ら [82]は、熔融塩反応により酸化チタン/CB 複合体の作製を報告している。CB の添加によりバンドギャップが減少し、光触媒活性が向上したことを確認している。しかしながら、CB を添加した酸化チタンは、他のカーボン材料と比較すると、報告例が少ないのが現状である。

3,4 章において、超臨界ゾルゲル反応による酸化チタンの合成および反応・乾燥機構について検証した。超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンは、高比表面積であることが報告されており、本研究においても、高比表面積が期待される針状の酸化チタンの作製が確認されている。

そこで本章では、3.4 章で得られた知見をもとに操作条件を定め、CB を添加した超臨界ゾルゲル反応により、高比表面積かつ可視光応答性を有する酸化チタンの合成を目的とした。CB の添加による、酸化チタンのモルフォロジー、結晶構造、バンドギャップ、光触媒活性に与える影響を検討した。

5.2 試料

チタニア前駆体である titanium isopropoxide (TIP)と acetic acid(HAc)は Sigma-Aldrich 社製の試薬を使用し、純度はそれぞれ 97.0 %, 99.85 %であった。カーボンブラック(CB)は Alfa Aesar 社製のものを用い、CB の粒子径は 42 nm であった。光触媒活性評価実験において、色素である methylene blue (MB)を用い、Sigma-

Aldrich 社より購入した。二酸化炭素、アルゴンは Praxair Canada 社製のものを用いており、純度は 99.99 % である。

5.3 酸化チタン/CB 複合体の合成

5.3.1 装置概要

超臨界ゾルゲル反応による酸化チタン/CB 複合体の合成に用いた装置の概略図を Fig. 5.1 に示す。

5.3.2 装置部品

(a) CO₂ ボンベ (1. CO₂ cylinder)

Praxair Canada 社製のものを用いており、純度は 99.99 % である。

(b) 供給ポンプ (2. syringe pump)

ISCO 社製の 260D Syringe pump を使用した。最大流量及び吐出圧力はそれぞれ、100 mL min⁻¹, 7500 psi である。

(c) 冷却器 (3. Cooler)

Julabo Labortechnik GMBH 社製の冷却循環装置 MB 型を使用した。供給ポンプ(2)に接続し、CO₂ ボンベ(1)から供給した CO₂ を液化させた。

(d) 高圧容器 (4. high-pressure vessel)

Western Ontario University machine services 製のものを用いた。材質はステンレス鋼であり、容積は 25 ml である。

(e) デジタル温度調節計 (T. temperature controller)

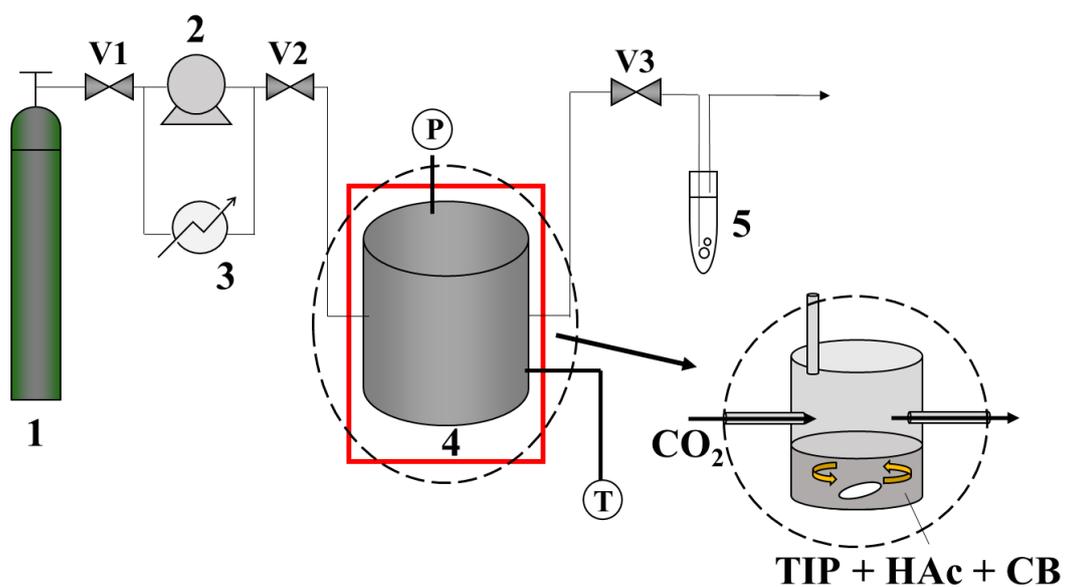
富士電機システムズ株式会社製のマイクロコントローラーPXZ-4を使用した。付属のヒーターは OMEGA 社製の SRT051-020 を用いた。温度調節計の接続したヒーターにより、可視セルを所定温度まで制御した。

(f) デジタル圧力計 (P: pressure gauge)

Omega 社製の PX302-10KGV を用いた。圧力範囲は、0 – 10000 psig である。

(g) ストップバルブ (V: stop valve)

High pressure Equipment 社製のストップバルブを用いた。耐久圧力は 10000 psig



- | | | | |
|----|--------------------------|-------|----------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | pump |
| 3: | cooler | 4: | high-pressure vessel |
| 5: | organic trap | P: | pressure gauge |
| T: | Temperature controller | V1-7: | stop valve |

Fig. 5.1 Setup for titanium oxide / CB synthesized by sol-gel reaction and drying in supercritical carbon dioxide.

である。

5.3.3 操作手順

まず, TIP, HAc, CB の混合溶液を, 容積 25 ml の高圧容器内に充填した。HAc/TIP 物質質量比, CB/TIP 物質質量比はそれぞれ 5 - 10, 0 - 0.25 と設定し, 前駆体濃度は 0.14 mol L^{-1} とした。その後, 温度コントローラー(T)で温度を調節し,(V1)のバルブを開けた。ガスボンベ(1)から供給ポンプ(2)へ二酸化炭素が流入し, 冷却器(3)により液化された。次に (V2)を閉じ, ポンプを作動し, 所定圧まで液化二酸化炭素を加圧した。反応圧力および温度はそれぞれ, 38 MPa, 333 K に設定した。(V3)は閉じた状態で(V2)を開き, 所定圧に達した二酸化炭素を高圧容器(4)内に導入した。導入後, (V2)を閉め, 回分操作により反応を進行させた。反応開始後はガスボンベ, (V1)を閉じ, セル内はマグネチックスターラーにより, 溶液を攪拌した。24 h 反応後, 同じ圧力, 温度下による超臨界乾燥を行った。まず, ガスボンベと(V1)を開き, 供給ポンプを作動させ, 所定圧力まで昇圧させた。(V2)を開き, セル内の圧力, 温度が所定値になっていることを確認した後, V3 を開き, 流通操作による超臨界乾燥を行った。乾燥時間および二酸化炭素の流量は 100 mL min^{-1} に設定した。供給ポンプから加圧した二酸化炭素の流量がわかるため, そこから大気圧下の流量に変換した。乾燥後, ガスボンベ, (V1), (V2)を閉じることで減圧操作を行った。減圧後, 可視セルから黒色の酸化チタン/CB 複合体が得られた。酸化チタン単体の合成手順は, CB 添加を行わず, 上記と同様の操作を行う。得られた酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体をアルゴン下の焼成操作により結晶化させた。焼成温度は 723 - 1023 K に設定した。

5.4 メチレンブルー分解による光触媒活性評価

超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体の光触媒活性を, 可視光照射によるメチレンブルー(MB)の分解により評価を行った。まず, 5 mg L^{-1} の MB 水溶液 100 mL を作製し, 酸化チタン/CB 複合体 31 mg を添加した。次に, 超音波処理により MB 水溶液内の酸化チタン/CB 複合体を分散させた。酸化チタン単体の場合, 酸化チタン/CB 複合体の酸化チタンの物質質量と合わせるため, 25 mg 添加した。可視光光源として, 430 nm 以下の波長光を遮断するフィルターが付属した, ソーラーシミュレーター(Luzchem 社, LZCX-ICH1, 300W Xenon Lamp)を用いた。可視光照射の前に, MB を酸化チタンに吸着させるため, 暗闇下にて 30 分間攪拌を行った。MB 濃度を測定するために, 酸化チタン/CB を含む MB 水溶液から 4 ml 採取し, 6000 rpm の遠心分離を 10 分間行うこと

で測定用の MB 水溶液を得た。MB 濃度は、UV-VIS-NIR 分光光度計(SHIMADZU UV-3600)により測定した 664 nm の最大吸光度を用いて算出した。予め、吸光度と MB 濃度の検量線を作成し、分光光度計から得られた吸光度を MB 濃度に変換した。比較サンプルとして Degussa P25 を用いた。測定サンプルの光触媒活性の定量評価として、次式で示す Langmuir-Hinshelwood 式 [83]を用いた。

$$-\frac{dC}{dt} = k_t \frac{K_a C}{1+K_a C} \quad (5.1)$$

C は MB の濃度 [mol m^{-3}]であり、 k_t は反応速度定数 [min^{-1}], K_a は吸着定数 [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]を表している。MB 濃度が微小の値である場合、(5.1)式における $K_a C$ の項は無視でき、次式のように表せる。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app} t \quad (5.2)$$

C は時間 t における MB 濃度 [mol m^{-3}], C_0 は MB 初期濃度 [mol m^{-3}], k_{app} はみかけの分解速度定数 [min^{-1}]をそれぞれ表している。光触媒活性は、分解速度定数 k_{app} の値により評価を行った。

5.5 酸化チタン/CB 複合体の構造評価と分析

5.5.1 走査型電子顕微鏡による酸化チタン/CB 複合体の観察

超臨界ゾルゲル反応により合成した、酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)(Leo/Zeiss 1540XB)により観察した。観察したサンプルは全てアルゴン焼成後のものである。HAc/TIP 物質質量比、CB 添加量によるモルフォロジーへの影響および CB 粒子の有無の確認を目的とした。

5.5.2 BET 法による比表面積の測定

超臨界ゾルゲル反応により作製した、酸化チタンの比表面積を BET 法による窒素吸着により算出した。酸化チタンは、723 K によりアルゴン焼成を行ったものを使用した。窒素吸着装置は、Micrometric 社の Tristar IIを用いており、窒素吸

着は 77 K の窒素を用いて行った。窒素吸着前に、測定試料に対し窒素を流しながら加熱操作を行うことで、脱ガスを行った。比較サンプルとして Degussa P25 を用いた。光触媒活性を向上させる因子として比表面積があるため、5.4 項における光触媒活性評価の結果と比較し、モルフォロジーによる光触媒活性への影響を検討した。

5.5.3 バンドギャップの算出

酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体のバンドギャップを、UV-VIS-NIR 分光光度計による吸収波長の測定結果から算出した。まず、酸化チタン濃度を 30–260 mg L⁻¹ に調整した酸化チタン溶液を作製した。溶媒としてエタノールを使用しており、超音波処理を 30 分間施すことにより酸化チタンを分散させた。酸化チタン分散液の吸光度を、波長領域 220–700 nm において測定した。バンドギャップの算出方法として、吸収端波長 λ_g を用いた方法がある [84–85]。Figure 5.2 に、吸光度スペクトルにおける吸収端波長 λ_g を測定する手法を示す。Figure 5.2 に示すように、ベースラインの外挿直線と吸収端との交点を吸収端波長 λ_g として定めた。測定した λ_g から、次式を用いてバンドギャップ E_g を算出した [86]。

$$E_g = \frac{1239}{\lambda_g} \quad (5.3)$$

算出したバンドギャップ値を比較することで、可視光応答性の評価を行った。

5.5.4 X 線光電子分光による化学的相互作用の検証

酸化チタン/CB 複合体における酸化チタンと CB との化学的相互作用の有無を X 線光電子分光(XPS)(Kratos AXIS Ultra Spectrometer))により分析を行った。XPS 分析に用いた酸化チタンおよび複合体の HAC/TIP 物質比、CB/TIP 物質比はそれぞれ 20, 0.12 のものを用いた。また、比較サンプルとして、アナターゼ型酸化チタンを用いた。

5.5.5 X 線回折法による酸化チタン/CB 複合体の結晶構造の分析

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタン、酸化チタン/CB 複合体の結晶構造を X 線回折法(XRD)(D2 PHASER, Bruker AXS)を用いて分析を行った。CB 添加および焼成温度による、酸化チタンの結晶構造への影響を検討した。アナターゼ相とルチル相の重量分率を算出するために、次式の Spurr-Myer 式 [87]を用いた。

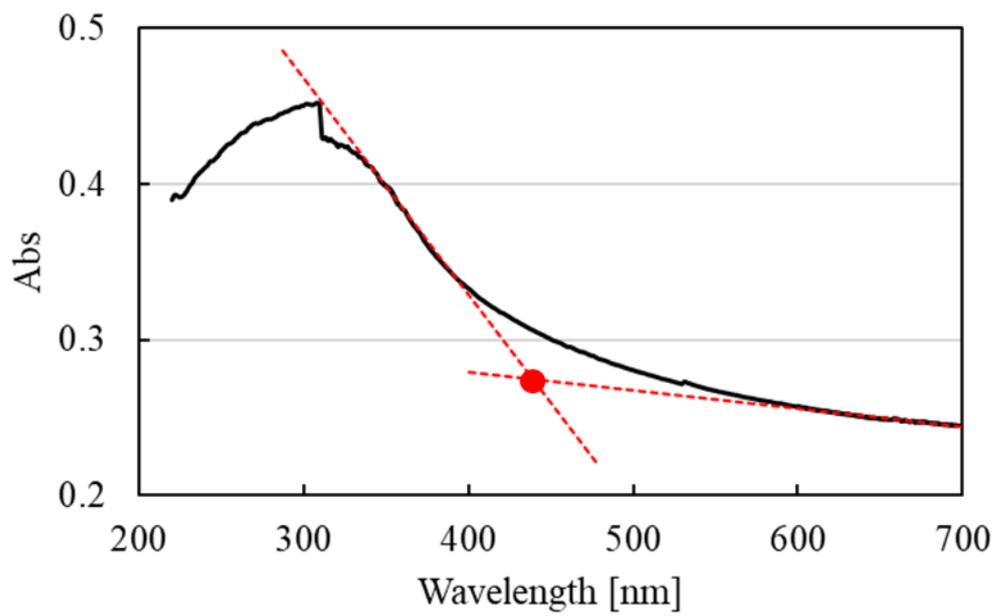


Fig. 5.2 Determination of bandgap from the result of UV-VIS-NIR spectrophotometer.

$$f_A = \frac{1}{1+1.26\frac{I_R}{I_A}} \quad (5.4)$$

$$f_R = 1 - f_A \quad (5.5)$$

f_A と f_R はそれぞれ、アナターゼ相とルチル相の重量分率を表している。 I_A , I_R はアナターゼ相の(101)面, ルチル相の(110)面を示している。

5.6 結果と考察

5.6.1 酸化チタン/CB 複合体の光触媒活性評価

可視光照射による MB の光分解により, 超臨界ゾルゲル反応を用いて合成した酸化チタンと酸化チタン/CB 複合体の光触媒活性を評価した。 Figure 5.3 に, 可視光照射による MB 分解実験の結果を示す。 Figures 5.3 (a), (b)は酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体における時間経過ごとの MB 濃度を表しており, Fig 5.3 (c), Table 5.1 に焼成温度による MB 吸着量の影響を示す。 Figures 5.3 (a), (b)から, 分解実験開始 30 分間における MB 吸着量は, P25 より超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンのほうが大きいことがわかる。 また, Fig. 5.3 (c)により, 全ての焼成温度における酸化チタン, および酸化チタン/CB 複合体の MB 吸着量は, P25 よりも大きい値を示している。 この結果から, 超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体は, P25 よりも高い比表面積を有していると考えられる。

光触媒活性を定量的に評価するために, (5.2)式から分解速度定数 k を算出した。 算出した分解速度定数を Table 5.1 に示す。 Table 5.1 から, 作製した酸化チタン酸化チタン/CB 複合体の反応速度定数は, それぞれ焼成温度 923 K, 1023 K において P25 よりも高い値を示していることが確認できる。 焼成温度 923 K においては, CB 添加により分解速度定数が低下しているのに対し, 1023 K における酸化チタン/CB 複合体の分解速度定数は, 酸化チタン単体よりも高い値を示している。 これらの分解速度定数の変化について, 次項の分析を交えて検討した。

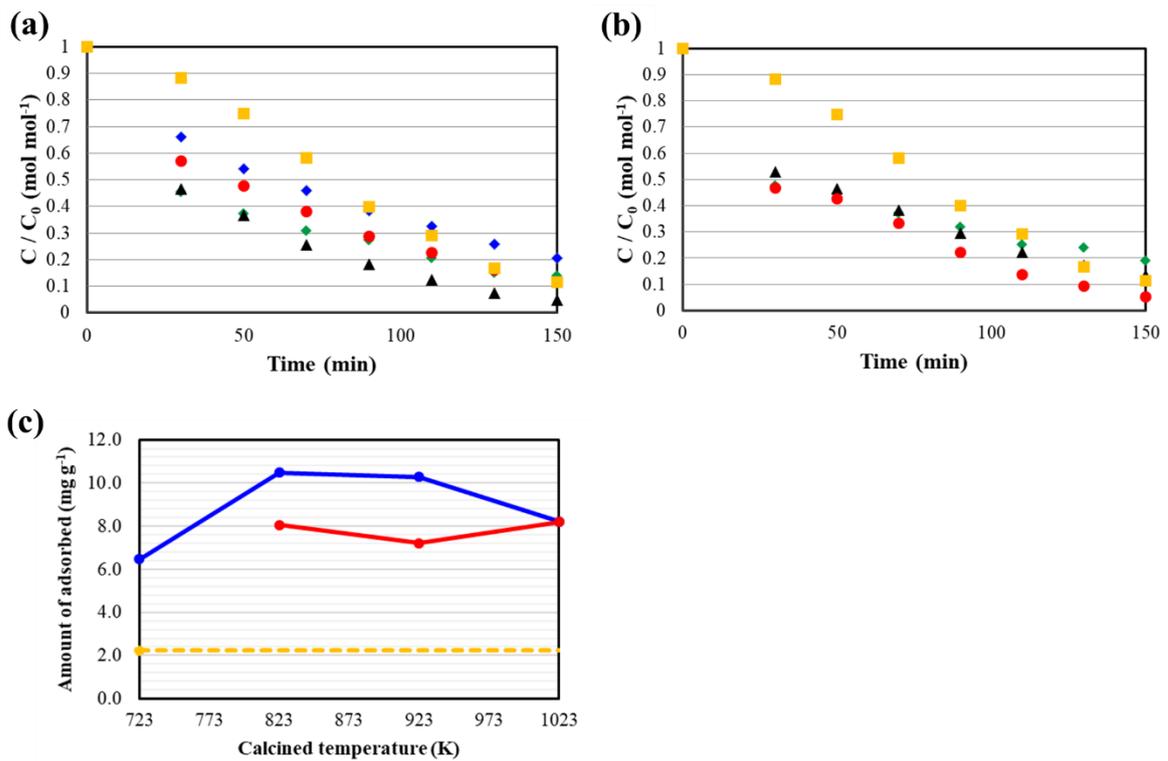


Fig. 5.3 Photocatalytic degradation of MB under visible light less than 430 nm: (a) TiO₂ (b) TiO₂/CB, (■) P25, calcined at: (◆)723 K, (◇) 823 K, (▲) 923 K, (●) 1023 K (c) The adsorption amount of MB on titania or titania / CB at different calcined temperature (---) P25, (●) TiO₂, (●) TiO₂/CB.

Table 5.1 Absorbed amount and rate constants for photocatalytic degradation of methylene blue with synthesized TiO₂ and TiO₂ / CB composite.

| Sample | CB/TIP [mol mol ⁻¹] | Calcined temperature [K] | Adsorbed amount of MB [mg g ⁻¹] | Rate constant $k_{app} \times 10^3$ [min ⁻¹] |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|--|--|
| P25 | - | - | 2.2 | 15.5 |
| TiO ₂ | 0 | 723 | 6.5 | 9.6 |
| | 0 | 823 | 10.5 | 10.1 |
| | 0 | 923 | 10.3 | 17.8 |
| | 0 | 1023 | 8.2 | 12.4 |
| | 0.25 | 823 | 8.1 | 7.3 |
| TiO ₂ / CB | 0.25 | 923 | 7.2 | 10.9 |
| | 0.25 | 1023 | 8.2 | 15.8 |

5.6.2 酸化チタン/CB 複合体の微細構造と比表面積

超臨界ゾルゲル反応により作製した、酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体のモルフォロジーを SEM により観察した。Figure 5.4 は、HAc/TIP 物質比が 10 mol mol^{-1} における酸化チタン、酸化チタン/CB 複合体の SEM 画像を表している。Figure 5.4 (a)は、P25 の SEM 画像であり、球型の酸化チタンであることが確認できる。一方、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンはどの焼成温度下においても、Figs. 5.4 (b) – (e)に示すように、短軸径が約 70 nm のニードル型酸化チタンを形成していることがわかる。酸化チタン/CB 複合体のモルフォロジーは、Figs. 5.4 (f) – (i)に示すように、ニードル型を形成している。HAc 量が多かったため、反応速度が促進され、ニードル状を形成する反応中間体 hexamer 1 が多く生成したことが起因していると考えられる。また、CB 粒子がニードル型酸化チタンの表面に存在することが確認できる。超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンは、ニードル型を形成しており、高い比表面積が期待される。これを立証するために、BET 法による比表面積の測定を行った。

Figure 5.5 は、P25 と超臨界ゾルゲル反応により作製したニードル型酸化チタンの窒素吸着等温線を表している。酸化チタンは 723 K でのアルゴン焼成を行ったものを用いた。Figure 5.5 (a)から、P25 はタイプIIの吸着等温線であり、ノンポーラスの構造であることを示唆している [88]。一方、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの吸着等温線はタイプIVであり、 $2 - 50 \text{ nm}$ のメソポーラス構造を形成している。BET 法から得られた P25、ニードル型酸化チタンの比表面積はそれぞれ、 $50.3, 81.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。ニードル型酸化チタンは P25 よりも高い比表面積を有しているため、5.6.1 項における MB 吸着量が大きくなったと考えられる。また、P25、ニードル型酸化チタンの細孔容積および細孔サイズはそれぞれ、 $0.093 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}, 7.4 \text{ nm}, 0.169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}, 8.3 \text{ nm}$ がそれぞれ得られた。超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの細孔容積、細孔サイズは P25 よりも大きいことがわかる。超臨界ゾルゲル反応は、乾燥工程において、超臨界二酸化炭素乾燥を用いており、溶媒除去の際に界面張力が極めて低くなることから、多孔性構造が形成されたと考えられる。

5.6.3 酸化チタン/CB 複合体のバンドギャップ

作製した酸化チタンと酸化チタン/CB 複合体の吸光度スペクトルおよびバンドギャップを Fig. 5.6 および Table 5.2 に示す。吸光度スペクトルから、 $400 - 500 \text{ nm}$ 付近から吸光度が増大していることが確認できる。この吸光度スペクトルから、5.4.3 項で示した手法を用いて、バンドギャップを算出した。算出した P25 のバンドギャップは 3.05 eV であり、他の文献 [89-90]と近い値を示していることから、本手法によるバンドギャップの算出法は、信頼性が高いといえる。

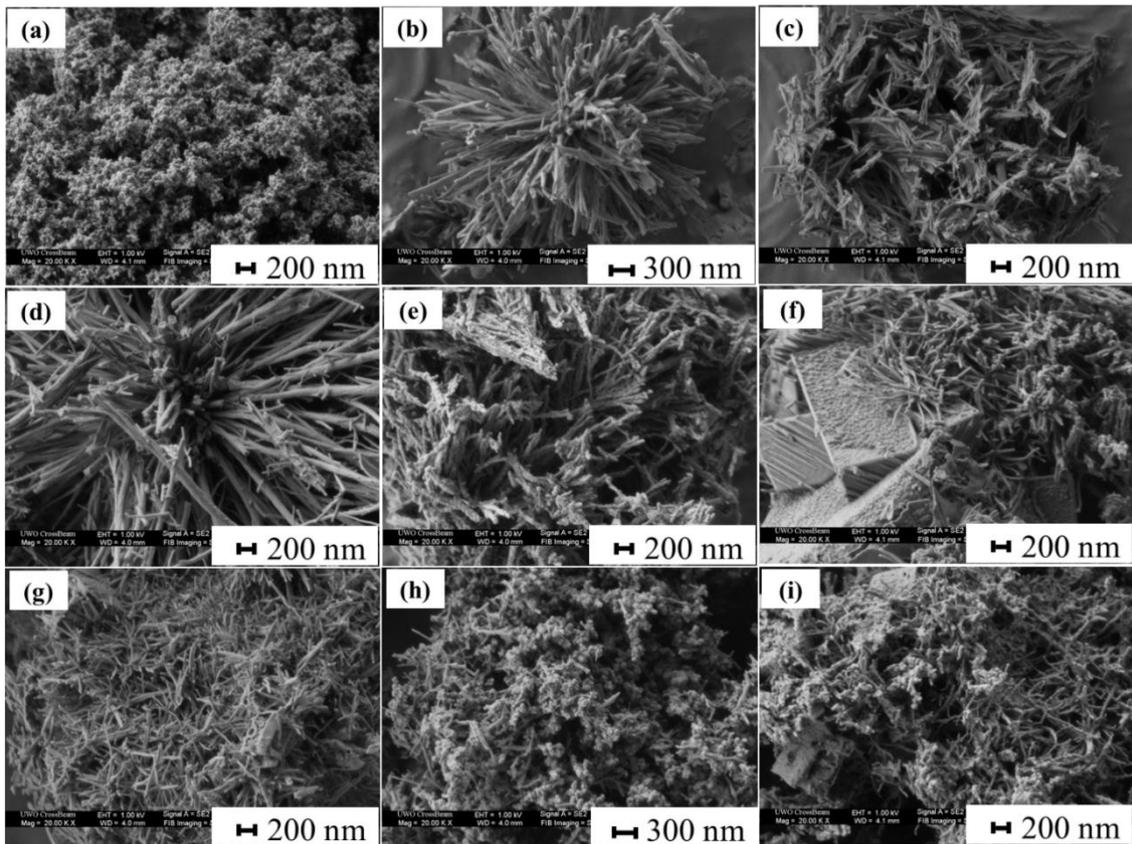


Fig. 5.4 SEM images TiO_2 and TiO_2 / CB synthesized from sol-gel reaction and drying in supercritical carbon dioxide. (a) P25, (b) TiO_2 at 723 K, (c) TiO_2 at 823 K, (d) TiO_2 at 923 K, (e) TiO_2 at 1023 K, (f) TiO_2/CB at 723 K, (g) TiO_2/CB at 823 K, (h) TiO_2/CB at 923 K, (i) TiO_2/CB at 1023 K.

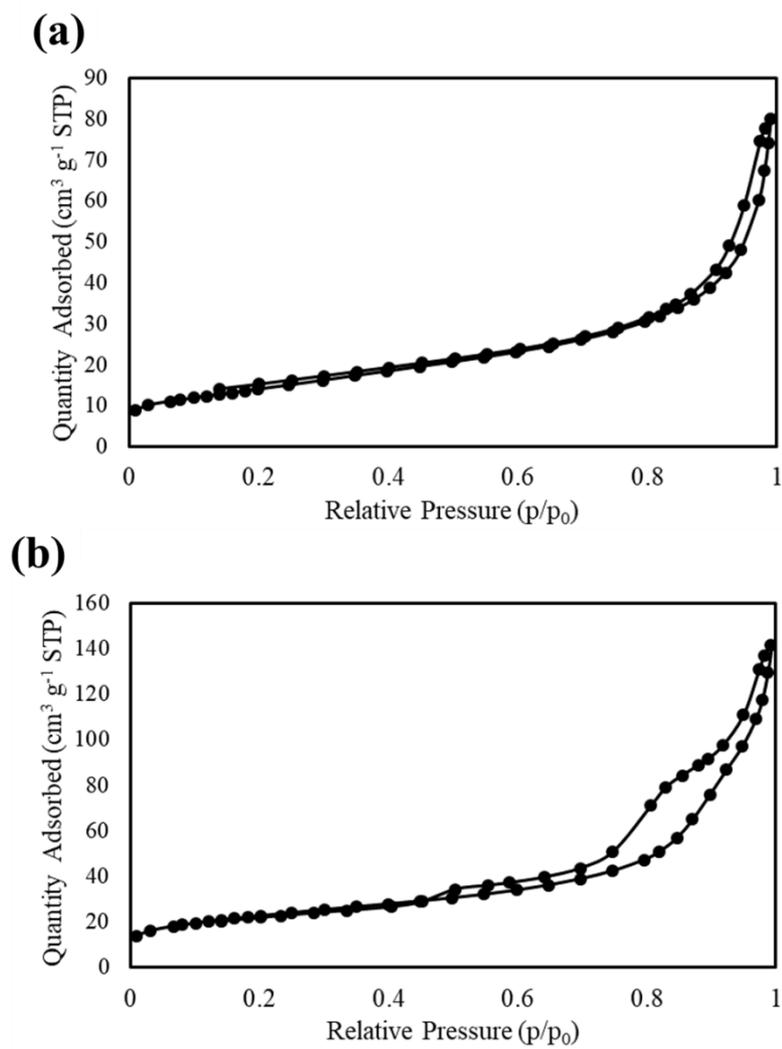


Fig. 5.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) P25, (b) synthesized TiO₂ calcined at 723 K.

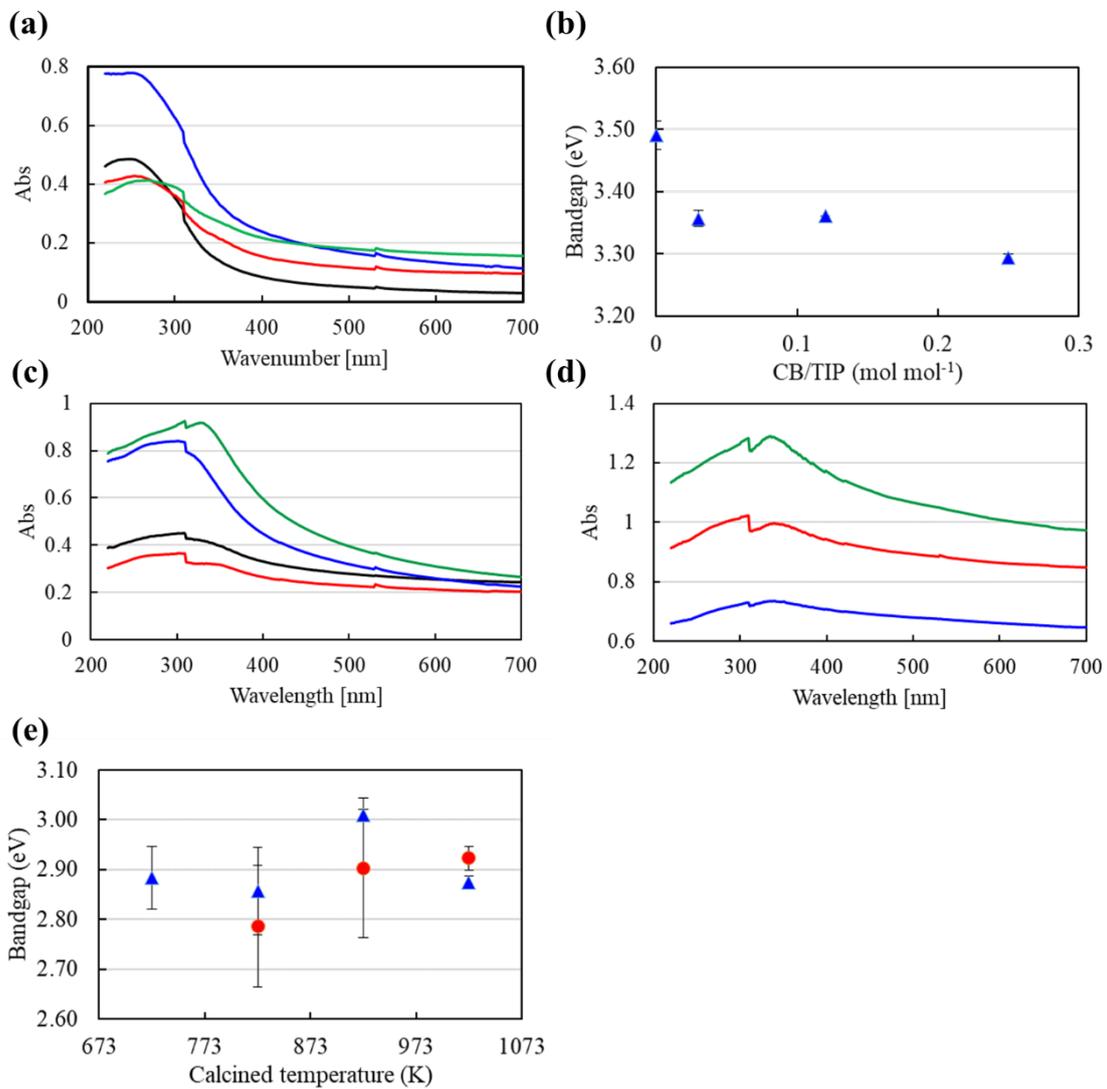


Fig. 5.6 (a) UV-vis spectra of titania with CB/TIP molar ratio, (—) 0 mol mol⁻¹, (—) 0.03 mol mol⁻¹, (—) 0.12 mol mol⁻¹, (—) 0.25 mol mol⁻¹, (b) Bandgap of TiO₂ and TiO₂/CB composite with different CB/TIP molar ratio, (c) UV-vis spectra of titania calcined at, (—) 723 K, (—) 823 K (—) 923 K, (—) 1023 K, (d) UV-vis spectra of TiO₂ / CB composite calcined at, (—) 823 K (—) 923 K, (—) 1023 K, (e) Bandgap of (▲) TiO₂ and (●) TiO₂ / CB composite.

Table 5.2 Band gap of TiO₂ and TiO₂ / CB composite synthesized in supercritical carbon dioxide.

| Sample | HAc/TIP [mol mol ⁻¹] | CB/TIP [mol mol ⁻¹] | Calcined temperature [K] | Bandgap [eV] |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------|
| P25 | - | - | - | 3.05 ± 0.02 |
| TiO ₂ | 5 | 0 | 723 | 3.49 ± 0.02 |
| | 10 | 0 | 723 | 2.88 ± 0.06 |
| | 10 | 0 | 823 | 2.86 ± 0.09 |
| | 10 | 0 | 923 | 3.01 ± 0.01 |
| | 10 | 0 | 1023 | 2.87 ± 0.01 |
| TiO ₂ / CB | 5 | 0.03 | 723 | 3.36 ± 0.01 |
| | 5 | 0.12 | 723 | 3.36 ± 0.00 |
| | 5 | 0.25 | 723 | 3.29 ± 0.01 |
| | 10 | 0.25 | 823 | 2.79 ± 0.12 |
| | 10 | 0.25 | 923 | 2.90 ± 0.14 |
| | 10 | 0.25 | 1023 | 2.92 ± 0.02 |

Figures 5.6 (a) - (b)は, HAc/TIP 物質量比が 5 mol mol^{-1} であり, 異なる CB/TIP 物質量比における酸化チタン/CB 複合体の吸光度スペクトルおよびバンドギャップを示している. CB 添加量を大きくすることで, バンドギャップが減少しており, CB/TIP = $0.25 \text{ mol mol}^{-1}$ において最も低いバンドギャップ値であることが確認できる. これは, 酸化チタン内に炭素が残存したことが起因していると考えられる. Figures 5.6 (c) - (e)は, HAc/TIP 物質量比が 10 mol mol^{-1} における酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体の吸光度スペクトルとバンドギャップを示している. 複合体の CB/TIP 物質量比は 0.25 に固定をした. Table 5.2 から, 作製した酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体のバンドギャップは P25 よりも低い値を示していることが確認できる. また, CB 添加なしの酸化チタンにおいてもバンドギャップが減少していることがわかる. 本研究では, 焼成操作を不活性ガスであるアルゴン雰囲気下により行っている. Albetran [91]らは, アルゴン焼成によるバンドギャップの減少を報告しており, これは, 酸化チタン内に酸素欠損が生じたことが要因であると主張しており, 本研究においても同様の現象が生じたと考えられる. また, 焼成温度 823 K における複合体のバンドギャップは 2.79 eV であり, 酸化チタン単体のバンドギャップ 2.86 eV よりも減少していることが確認できる. しかしながら, 焼成温度 923 K においては, 複合体と酸化チタン単体のバンドギャップがほぼ等しい. Lin ら [81]は, glucose 由来の酸化チタン/カーボン複合体を作製しており, 高い焼成温度において, 酸化チタン内の炭素が熱分解を生じ, バンドギャップが増大することを報告している.

5.6.4 酸化チタンと CB の化学的相互作用

前項で確認した, バンドギャップへの炭素の影響を検証するために, X 線光電子分光(XPS)分析を行った. Figure 5.7, Table 5.3 に XPS スペクトルと酸化チタン内の C 1s 原子比率を示した. Table 5.3 から, 作製した酸化チタンおよび酸化チタン/CB の C 1s 比はアナターゼ酸化チタンよりも高い値を示している. このことから, 作製した酸化チタン, 複合体には炭素が多く残存していることがわかる. XPS スペクトルから得られた結合エネルギーを Table 5.3 に示す. Figure 5.7 (b)は, Ti 2p 1/2 と Ti 2p 3/2 のピークを表している. アナターゼ酸化チタンの Ti 2p 1/2 と Ti 2p 3/2 の結合エネルギーはそれぞれ, $464.3, 458.6 \text{ eV}$ であった. 一方, 合成した酸化チタン, 酸化チタン/CB 複合体の結合エネルギーは, $464.7, 459.0 \text{ eV}$ であった. この結合エネルギーのシフトは, 酸化チタン内に結晶格子の歪みが生じていることを示唆している [92]. Figure 5.7 (c)の O 1s スペクトルから, 格子状酸素 (Ti-O)および水酸基 (O-H) [19]の 2 つの結合ピークが確認できる. Table 5.3 から作製した酸化チタン, 複合体の結合エネルギーは, アナターゼ酸化チタンの Ti 2p 1/2 と Ti 2p 3/2 の結合エネルギーはそれぞれ, $464.3, 458.6 \text{ eV}$ であ

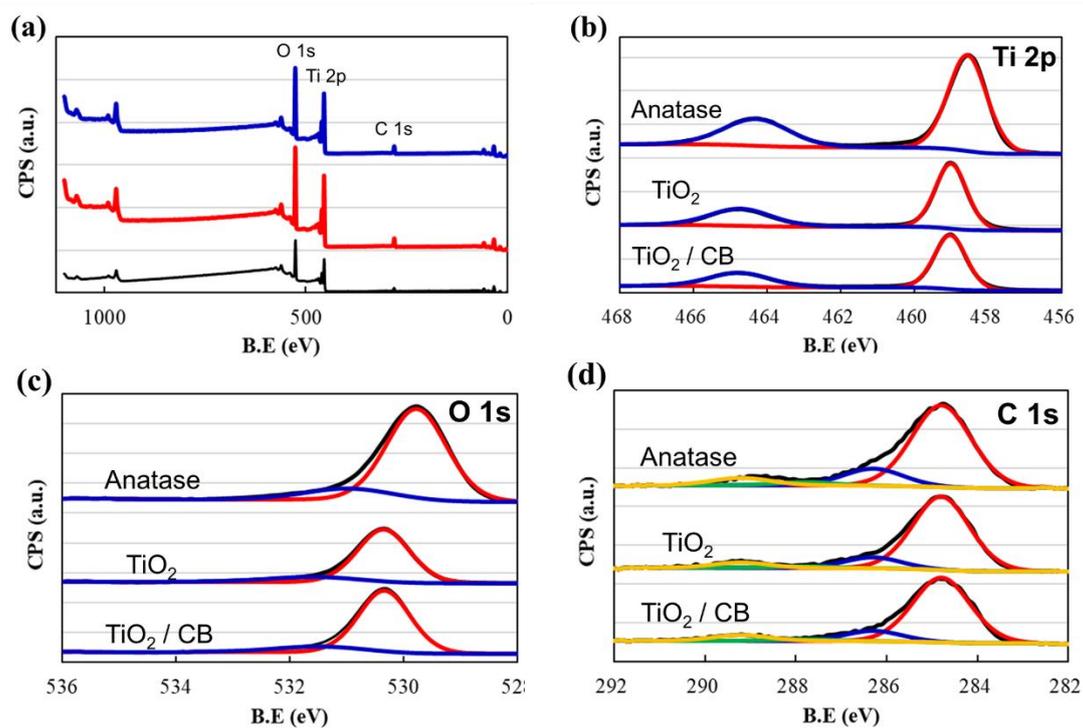


Fig. 5.7 (a) XPS spectra of (—) anatase TiO₂, (—) TiO₂, (—) TiO₂ / CB, (b) spectra of Ti 2p, (—) Ti 2p 1/2, (—) Ti 2p 3/2, (c) spectra of O1s, (—) lattice oxide, (—) defective oxide, (d) spectra of C1s, (—) C-C, C-H, (—) C-OH, C-O-C, (—) C=O, (—) O-C=O.

Table 5.3 Atomic percent of C 1s and for TiO₂ and binding energy of Ti 2p, O 1s and C 1s for titania and TiO₂ / CB composite.

| Sample | C 1s [at%] | Ti 2p 1/2 [eV] | Ti 2p 3/2 [eV] | Lattice oxide [eV] | Defecti ve oxide [eV] | C-C, C-H [eV] | C-OH, C-O-C [eV] | C=O [eV] | O- C=O [eV] |
|--------------------------|---------------|----------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------|-------------------|
| Anatase | 14.9 | 464.3 | 458.6 | 529.8 | 531.0 | 284.8 | 286.3 | 287.8 | 289.2 |
| TiO ₂ | 20.2 | 464.7 | 459.0 | 530.3 | 531.5 | 284.8 | 286.3 | 287.8 | 289.2 |
| TiO ₂ / CB | 21.2 | 464.7 | 459.0 | 530.4 | 531.6 | 284.8 | 286.3 | 287.8 | 289.2 |

った。一方、合成した酸化チタン、酸化チタン/CB 複合体の結合エネルギーは、464.7, 459.0 eV であった。この結合エネルギーのシフトは、酸化チタン内に結晶格子の歪みが生じていることを示唆している [92]。Figure 5.7 (c)の O 1s スペクトルから、格子状酸素 (Ti-O)および水酸基 (O-H) [19]の 2つの結合ピークが確認できる。Table 5.3 から作製した酸化チタン、複合体の結合エネルギーは、アナターゼ酸化チタンと比べ、0.5, 0.6 eV のエネルギーシフトが生じている。これは、酸化チタン格子中の Ti 原子が C 原子に置換されていることを意味している [19]。Figure 5.7 (d)は、C 1s の XPS スペクトルを示しており、4つの結合ピークが確認される。しかしながら、結合エネルギーシフトは見られなかった。Ti 2p, C 1s の結合エネルギーシフトの結果から、C 原子が作製した酸化チタンおよび複合体の格子中に取り込まれていることが示唆される。前項におけるバンドギャップの低下は、酸化チタン格子内に炭素が含有されたことが起因していると考えられる。

5.6.5 酸化チタン/CB 複合体の結晶構造

Figure 5.8 は、異なる焼成温度における酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体の XRD スペクトルを示している。焼成温度 723 K, 823 K の場合、酸化チタンおよび複合体はアナターゼ相を形成している。しかしながら、焼成温度が 923, 1023 K の場合、アナターゼ・ルチル混合相を形成していることが確認できる。5.4.5 項に示した、Spurr-Myer 式から、アナターゼ相とルチル相の重量分率を算出した結果を、Table 5.4 に示す。Table 5.4 から、焼成温度 923 K における酸化チタンおよび複合体のルチル相の重量分率は、それぞれ 38, 47 wt.%であり、P25 よりも高い値を示している。また、CB の添加により、ルチル相の形成が促進されていることがわかる。酸化チタン内に炭素が導入されることでアナターゼ相からルチル相への結晶構造の形成が促進されることが報告されている [81, 93]。5.5.1 項における光触媒活性評価の結果から、焼成温度 923 K の酸化チタンと焼成温度 1023 K の酸化チタン/CB 複合体は、P25 よりも MB 分解速度定数を示していた。XRD 分析結果から、これらの酸化チタンおよび複合体はアナターゼ・ルチル混合相を形成していることが確認されている。アナターゼ・ルチル混合相は、2章で述べた通り、励起電子と正孔の再結合を抑制する。そのため、高い光触媒活性を発揮したと考えられる。また、最も大きい分解速度定数を示したのは、CB を添加していない、酸化チタン単体のものであった。混合相結晶において、ルチル相よりもアナターゼ相の割合が大きい場合に、高い光触媒活性を示すことが報告されている。Table 5.4 から、焼成温度 923 K の酸化チタンのルチル相は 37 wt.% であり、1023 K の複合体は、87 wt.%であった。そのため、酸化チタン単体の方が、分解速度定数が大きくなったと考えられる。また、CB を添加しているため、CB の表面上に MB が吸着し、光照射による MB 分解が生じないと考えられる。ま

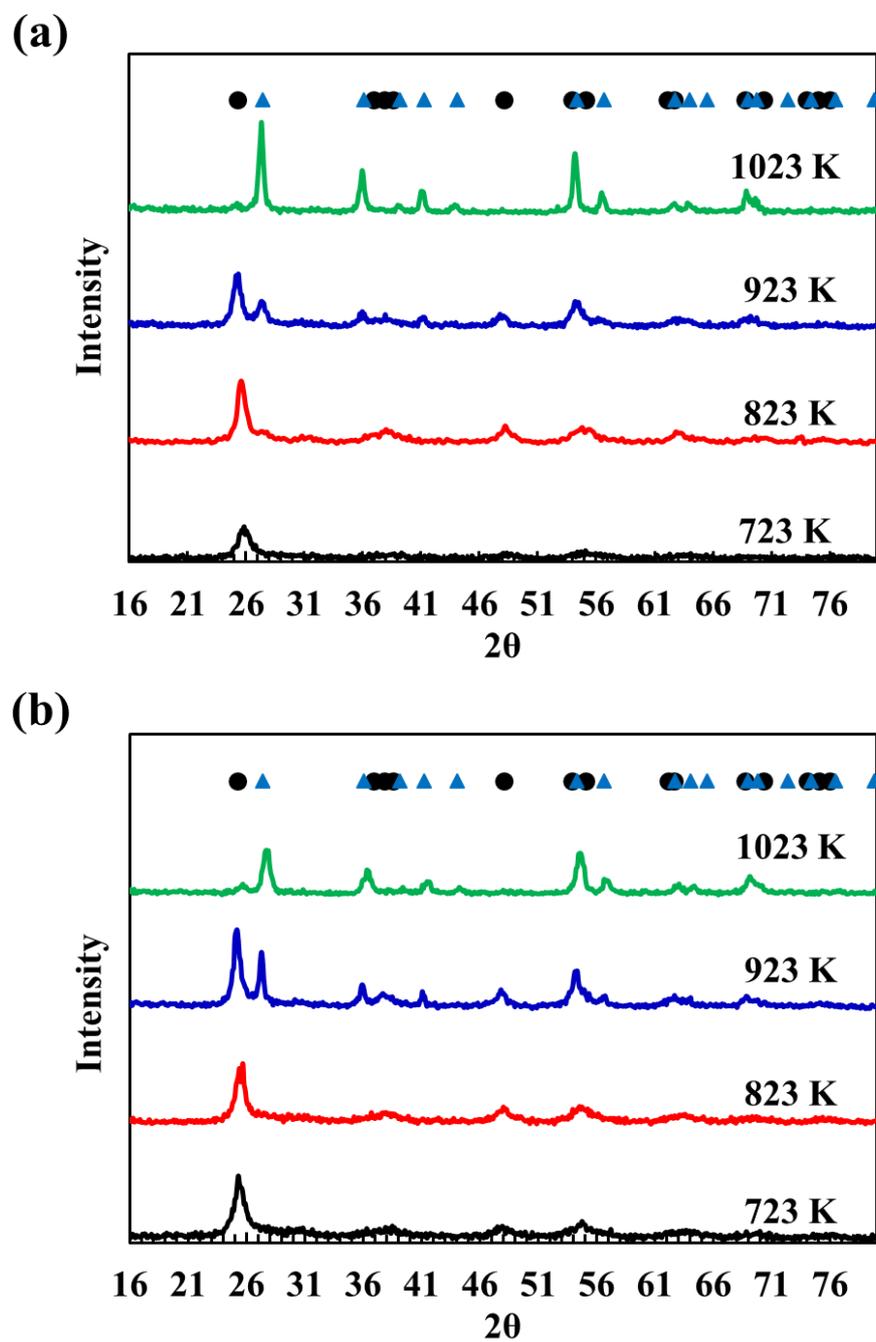


Fig. 5.8 XRD spectra of TiO_2 and TiO_2/CB composite calcined at different temperature. (a) TiO_2 , (b) TiO_2/CB composite (●:Anatase ▲:Rutile).

Table 5.4 Weight ratio of anatase and rutile phases of synthesized TiO₂ and TiO₂ / CB composite.

| Sample | CB/TIP [mol mol ⁻¹] | Calcined temperature [K] | Anatase [wt.%] | Rutile [wt.%] |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------|
| P25 | - | - | 80 | 20 |
| TiO ₂ | 0 | 923 | 62 | 38 |
| | 0 | 1023 | 7 | 93 |
| TiO ₂ / CB | 0.25 | 923 | 53 | 47 |
| | 0.25 | 1023 | 13 | 87 |

た、酸化チタン/CB 複合体はルチル相の割合が最も大きいにもかかわらず、高い分解速度定数を有している。He ら [94]は、酸化チタン表面に炭素基が結合している場合、高温焼成を行うことで、未結合手(ダングリングボンド)形成し、再結合を抑制することを報告している。焼成温度 1023 K における複合体の場合、酸化チタン表面上の CB が高温焼成により除去されることで、ダングリングボンドが形成されたと考えられる。5.6.3 項において、焼成温度 923 K の酸化チタンと焼成温度 1023 K の複合体におけるバンドギャップは、3.01, 2.92 eV と他の焼成温度条件と比較すると最も大きい値を示している。可視光応答性が、他の条件で焼成した酸化チタンと比較しバンドギャップが低いにも関わらず、高い MB 分解速度定数を有している。バンドギャップが減少することで、可視光の吸収が可能となる。しかしながら、アナターゼ相のみの場合、可視光吸収により励起した電子と正孔は再結合を起こしてしまうため、分解速度定数が低い値を示したと考えられる。以上の結果から、作製した酸化チタンの光触媒活性は再結合を抑制するアナターゼ・ルチル混合相に大きく影響することがわかった。

5.7 本章のまとめ

本章では、超臨界ゾルゲル反応により酸化チタン/CB 複合体を合成し、CB の添加による光触媒活性およびモルフォロジー、結晶構造への影響について検討した。MB 分解実験における光触媒活性評価では、P25 よりも、作製した酸化チタンおよび酸化チタン/CB 複合体の方が、高い光触媒活性を示した。合成した酸化チタンは全てニードル型を形成しており、BET 法により高い比表面積を有していることが確認された。また、CB 添加により酸化チタンのバンドギャップが減少し、可視光応答性の付与が確認された。XPS 分析の結果から、バンドギャップの減少は、酸化チタン格子内にカーボンが残存していることが起因していることが示唆された。また、高温下における焼成操作において、アナターゼ・ルチル混合相の形成が確認されており、CB の添加によりルチル相の形成が促進されていた。有機物分解における高い光触媒活性は、酸化チタンの比表面積およびアナターゼ・ルチル混合相に大きく影響を受けることがわかった。

第 6 章 超臨界ゾルゲル反応による混合相結晶酸化チタンの合成

6.1 本章の目的

第 5 章では、カーボンブラック(CB)を添加した超臨界ゾルゲル反応により、酸化チタン/CB 複合体を合成し、可視光応答性付与による光触媒活性の向上を図った。しかしながら、光触媒活性に大きく与えていたのは、バンドギャップの低下ではなく、アナターゼ・ルチル混合相結晶であることが示唆された。混合相により、光照射により励起した電子と正孔が再結合を起こさずに、有機物分解作用を示したと考えられる。

第 4 章において、超臨界ゾルゲル反応により、高比表面積が期待される針状の酸化チタンが確認されており、前駆体濃度および反応温度によるモルフォロジーへの影響を把握した。しかしながら、これらの酸化チタンにおける結晶相は全てアナターゼ相であり、混合相結晶に関する知見は蓄積されていない。また、アナターゼ・ルチル相の形成は、チタニア前駆体種および焼成雰囲気下に影響されることが報告されている [95-96]。

そこで本研究では、チタニア前駆体の種類に着目し、超臨界ゾルゲル反応によりアナターゼ・ルチル混合相酸化チタンを合成した。前駆体の構造による合成した酸化チタンのモルフォロジーおよび結晶構造への影響について検討を行った。また、heptane をゾルゲル反応の溶媒として用いた酸化チタンと比較することで、超臨界二酸化炭素のモルフォロジーや結晶構造に与える影響を検討した。

6.2 試料

Titanium isopropoxide (TIP), titanium tetrabutoxide (TBO)は関東化学株式会社製の試薬を使用し、純度は 97.0 %である。Titanium ethylhexoxide (TEO), titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), acetic acid (HAc), heptane は和光純薬工業株式会社製の試薬を使用した。純度はそれぞれ、95.0, 75.0, 99.99, 99.0 %である。二酸化炭素とアルゴンは、藤井物産株式会社製の液化炭酸ガス(純度 99.95%, 99.99%)を使用した。Figure 6.1 に用いたチタニア前駆体の構造式を示す。TIP と TBO はそれぞれ、短鎖である isopropyl 基と butyl 基を有しており、反応性が高い前駆体で

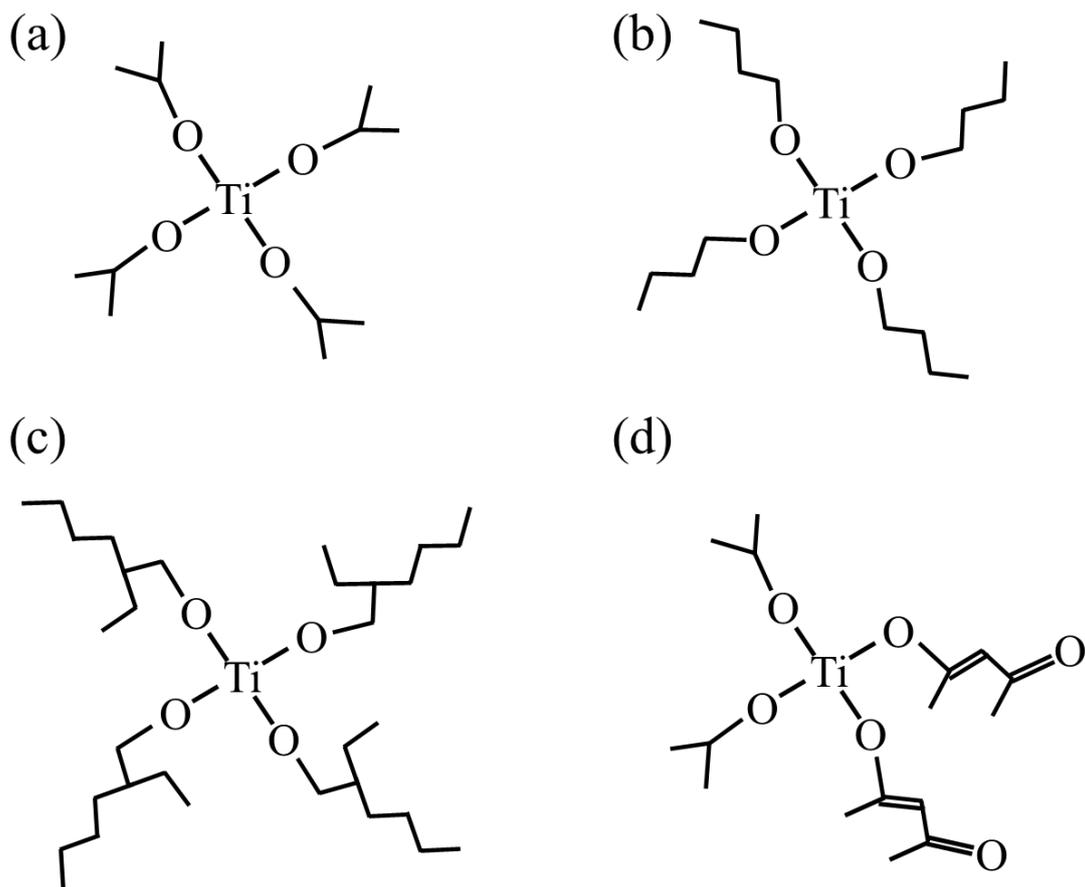


Fig. 6.1 Chemical structure of titanium precursor: (a) titanium isopropoxide (TIP), (b) titanium tetrabutoxide (TBO), (c) titanium ethylhexoxide (TEO), (d) titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate).

ある。一方、TEO は長鎖である 2-ethylhexyloxide, TDB は二重結合をもつ acetylacetonate 基をそれぞれ有しており、反応性が低い前駆体である。

6.3 混合相結晶を有する酸化チタンの合成

6.3.1 装置概要

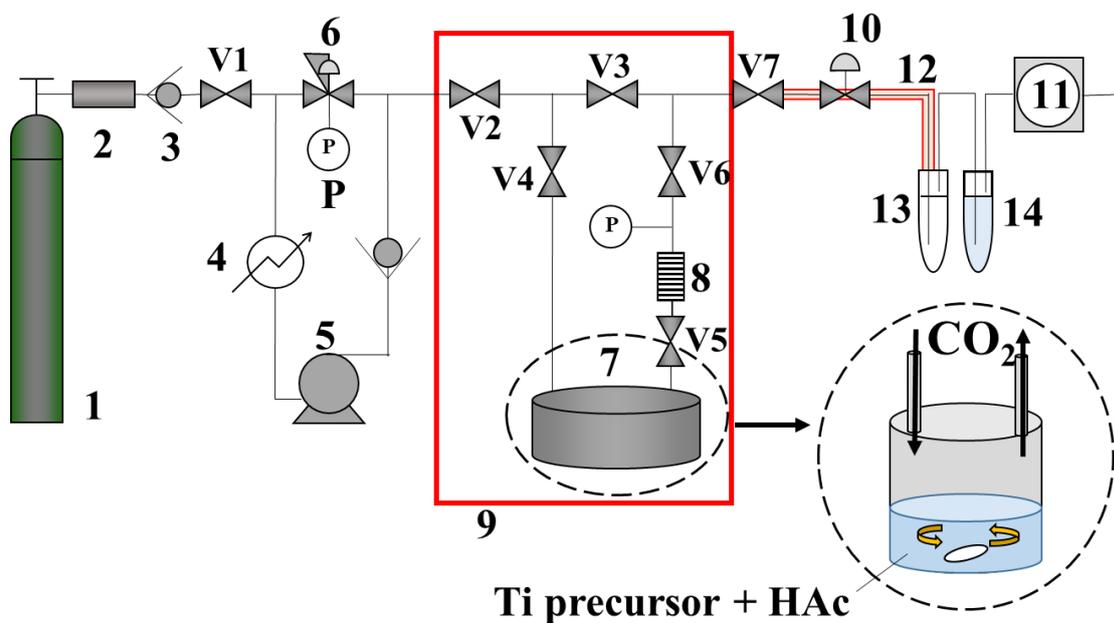
超臨界ゾルゲル反応による混合相を有する酸化チタンの合成に用いた装置の概略図を Fig. 6.2 に示す。機構や操作方法は、4 章で行った超臨界ゾルゲル反応プロセスと同一である。

6.3.2 装置部品

装置部品は、4 章で用いたものと同一であり、詳細は 3.4.2 項で述べたとおりである。

6.3.3 操作手順

操作手順は 4 章とほぼ同一である。二酸化炭素を液化炭酸ガスポンベ(1)から供給し、冷却器(3)により冷却することで液化させ、供給ポンプ(4)により加圧した。加圧した二酸化炭素を、容積が 34 ml の高压容器(7)に流入させた。系内の圧力は、背圧弁(5)により所定圧力に調節し、高压容器内の温度は、恒温槽(9)により調節した。高压容器内には予め、既知量のチタニア前駆体と HAc を導入した。HAc/チタニア前駆体の物質質量比は 10 に固定し、前駆体濃度は、 $8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ とした。高压容器内の温度、圧力が所定値に達した後、マグネチックスターラーにより、前駆体溶液を攪拌し、超臨界二酸化炭素中におけるゾルゲル反応を進行させた。反応後、所定圧力を保ったまま、流通操作による超臨界乾燥を行った。反応条件および乾燥条件は Table 6.1 に示したとおりである。乾燥における二酸化炭素の流量は $100 - 200 \text{ mL min}^{-1}$ に設定した。乾燥後、ニードルバルブ(10)を通して、大気圧まで 0.1 MPa min^{-1} の減圧速度により減圧操作を行った。減圧後、セル内から酸化チタンの粉末を得た。Heptane 溶媒を用いた酸化チタンの合成手順に関しては、まず、heptane 溶媒に既知量のチタニア前駆体と HAc を加え、大気圧下、反応温度 333 K においてゾルゲル反応を 24 h 進行させた。HAc/チタニア前駆体物質質量比および前駆体濃度は、超臨界ゾルゲル反応と同一の条件であり、前駆体は TBO と TEO を用いた。得られた酸化チタンゲルを高压容器内に移し、乾燥圧力、温度をそれぞれ 20 MPa, 333 K に設定し、超臨界乾燥を 6 h 行った。超臨界ゾルゲル反応および heptane 下のゾルゲル反応に



- | | | | |
|-----|--------------------------|-------|---------------------|
| 1: | CO ₂ cylinder | 2: | silica gel cell |
| 3: | check valve | 4: | cooler |
| 5: | pump | 6: | back pressure valve |
| 7: | high-pressure cell | 8: | filter |
| 9: | air thermostat | 10: | expansion valve |
| 11: | wet type gas flow meter | 12: | ribbon heater |
| 13: | organic trap | 14: | water trap |
| P: | pressure gauge | V1-7: | stop valve |

Fig. 6.2 Setup for titanium oxide synthesized by sol-gel reaction and drying in supercritical carbon dioxide.

Table 6.1 Experimental conditions of sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide.

| Precursor | Reaction temperature [K] | Reaction pressure [MPa] | $C_{\text{Ti}} \times 10^2$ [mol L ⁻¹] | Reaction time [h] | Drying Time [h] |
|-----------|--------------------------|-------------------------|--|-------------------|-----------------|
| TIP | 333 | 20.0 | 8.36 | 24 | 6 |
| TBO | 333 | 20.0 | 8.36 | 24 | 6 |
| TEO | 333 | 20.0 | 8.36 | 24 | 6 |
| TDB | 313 | 20.0 | 8.36 | 24 | 6 |

より得られた酸化チタンを結晶化するために、空気下もしくはアルゴン下で焼成操作を 2 h 行った。アルゴン下焼成は、プログラム管状電気炉(ASONE, TMF-300N)を使用し、流量 30 mL min^{-1} における流通操作により行った。

6.4 混合相結晶を有する酸化チタンの分析

6.4.1 X線回折法による混合相結晶の分析

異なる前駆体を用いた、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンの結晶構造を X 線回折法(XRD)(Bruker AXS D8 DISCOVER μ HR)を用いて分析を行った。前駆体種および焼成雰囲気下による、酸化チタンの混合相結晶への影響について検討した。アナターゼ相とルチル相の重量分率を算出するために、次式の Spurr-Myer 式 [87]を用いた。

$$f_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (6.1)$$

$$f_R = 1 - f_A \quad (6.2)$$

f_A と f_R はそれぞれ、アナターゼ相とルチル相の重量分率を表している。 I_A , I_R はアナターゼ相の(101)面、ルチル相の(110)面を示している。

6.4.2 走査型電子顕微鏡による混合相結晶酸化チタンの観察

焼成後の合成した酸化チタンを、走査型電子顕微鏡(SEM)(JEOL, JGM-6000)により観察した。前駆体種、焼成雰囲気、超臨界二酸化炭素におけるモルフォロジーへの影響について検討した。また、SEM 観察と画像分析法により、酸化チタン微粒子の粒径を測定した。測定は 1 サンプルごとに 50 回行い、平均値のサイズを算出した。

6.4.3 赤外分光法による分子間相互作用の分析

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの分子間相互作用を、赤外分光法(日本分光株式会社, FT/IR-4100)により分析した。焼成前における、異なる前駆体種により作製した酸化チタンに対し、FT-IR 分析を行った。赤外分光測定により、前駆体種による反応中間体および残留炭素基への影響について検討した。

6.4.4 BET 法による比表面積の測定

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの比表面積を, BET 法による窒素吸着により算出した. 窒素吸着装置は, Micrometric 社の Gemini VII を用いており, 窒素吸着は 77 K の窒素を用いて行った. 窒素吸着前の前処理として, 空気下, 353 K における加熱処理を 2 h 行った. 測定する相対圧範囲は, 0.05 – 0.25 であり, 窒素吸着量は 15 回測定を行った. 比較サンプルとして Degussa P25 を用いた. 6.4.2 項により観察したモルフォロジーと比表面積との関係性を明らかにし, 異なる焼成雰囲気による比表面積への影響も検討した.

6.4.5 示差走査熱量計による熱物性の評価

合成した酸化チタンの熱物性を, 示差走査熱量計 (DSC) (株式会社島津製作所, DSC-60A) により測定した. 測定温度範囲, 昇温速度はそれぞれ 308 K – 873 K, $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ であり, 1 サンプルにつき 3 回測定を行った. 得られた DSC 曲線におけるピーク面積から, 熱量を測定した.

6.5 結果と考察

6.5.1 混合相結晶を有する酸化チタンの結晶構造分析

異なる前駆体種を用いた超臨界ゾルゲル反応により, 酸化チタン粉末を作製した. TIP, TBO, TEO は白色の粉末であり, TDB は黄色の粉末を形成した. しかしながら, 大気圧下におけるゾルゲル反応では, TDB は反応が進行しなかった. TDB は, β -diketone 基を有しており, 超臨界二酸化炭素中では, ヒドロキシ基を有するエノール型に変化することが報告されている [97]. エノール型の β -diketone 基はヒドロキシ基を形成しやすくなるため, 加水分解が進行したと考えられる.

異なる前駆体種を用いて合成した酸化チタンの, 焼成後における結晶構造を XRD により分析した. Figure 6.3 は, 超臨界ゾルゲル反応により作製した, 焼成温度 973 K の空気下焼成後の酸化チタンの XRD 解析の結果を示している. Figure 6.3 から, 全ての前駆体種において, アナターゼ・ルチル混合相が形成されることが確認できる. アナターゼとルチルの重量分率を 6.4.1 項で示した Spurr-Myer 式により算出し, Table 6.2 に示した. Table 6.2 から, 焼成温度 973 K において, TDB を用いた酸化チタンは, 94 wt.% とルチル相の割合が多いのに対し, TIP を用いた酸化チタンは, 11 wt.% と最も低い値を示している. 同じ焼成温度においても, TEO や TDB を用いて合成した酸化チタンは, TIP, TBO を用いたものと比較し,

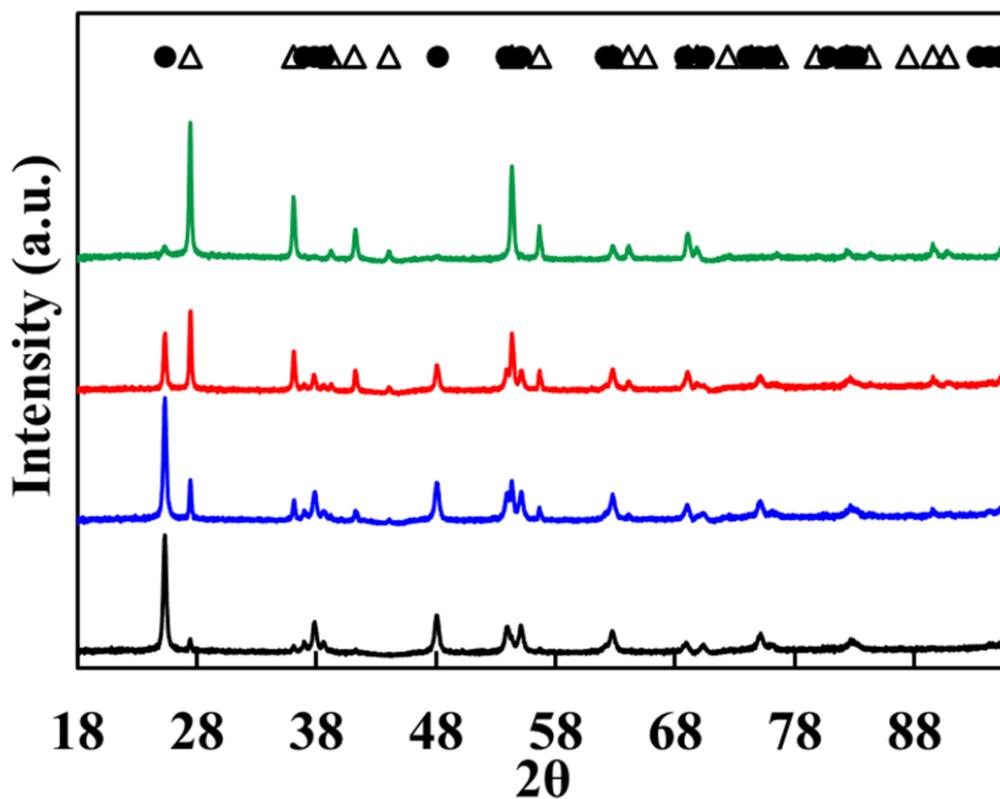


Fig. 6.3 XRD spectra of TiO_2 synthesized in supercritical carbon dioxide calcined in the air at 973 K using different titanium precursor: (—) TIP, (—) TBO, (—) TEO, (—) TDB (●: Anatase △: Rutile).

Table 6.2 Weight ratio of anatase and rutile phases of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide calcined in air.

| Precursor | Calcined temperature [K] | Anatase [wt.%] | Rutile [wt.%] |
|-----------|--------------------------|----------------|---------------|
| TIP | 973 | 89 | 11 |
| | 1023 | 82 | 18 |
| | 1073 | 82 | 18 |
| | 1123 | 61 | 39 |
| TBO | 948 | 97 | 3 |
| | 973 | 71 | 29 |
| | 1023 | 75 | 25 |
| | 1073 | 47 | 53 |
| TEO | 933 | 76 | 24 |
| | 948 | 54 | 46 |
| | 973 | 36 | 64 |
| | 1023 | 12 | 88 |
| | 1073 | 6 | 94 |
| TDB | 873 | 78 | 22 |
| | 973 | 6 | 94 |
| | 1023 | 1 | 99 |
| | 1073 | 1 | 99 |

ルチル相が多く形成されることが確認できる。異なる焼成温度における酸化チタンのルチル相の重量分率を Fig. 6.4 に示した。焼成温度が高くなるにつれて、ルチル相重量分率も増大する。また、TEO, TDB を用いた酸化チタンは、TIP, TBO を用いた酸化チタンよりも低い焼成温度において、多くのルチル相が形成されている。TEO や TDB はそれぞれ、長いアルキル鎖である 2-ethylhexyloxide, 二重結合を有する acetylacetonate の官能基で構成されており、TIP や TBO に比べて、加水分解速度が小さい [95, 98]。Ting ら [95]は、加水分解反応性が低いチタニア前駆体を用いた場合、アナターゼ相からルチル相への形成が容易となり、低温下の焼成においてルチル相が形成されることを報告している。また、酸化チタン内にカーボンを残存させることで、ルチル相の形成が促進される [81]。さらに、チタニア前駆体由来のカーボン含有酸化チタンの合成が報告されており [79-80], 前駆体により、酸化チタン内への炭素導入が可能であることを示唆している。TEO や TDB はゾルゲル反応における加水分解反応性が低いため、多量のカーボンを酸化チタン内に導入することが考えられる。特に TDB が有する acetylacetonate 基は、高い熱安定性を有しており、熱分解されにくいという特性を有する [98]。加水分解反応性が低く、熱分解が困難である acetylacetonate 基を有する TDB は、他の前駆体と比べ、多量の炭素を酸化チタン内に残存させる。この多量の炭素残存が、低温下における焼成操作によるルチル相の形成に結びついたと考えられる。

Figure 6.5 は、アルゴン雰囲気下により焼成した酸化チタンの XRD スペクトルを示している。Table 6.3 は、異なる温度によりアルゴン焼成した酸化チタンのルチル相の重量分率を示している。Table 6.3 から、空気下焼成した酸化チタンと比較すると、アルゴン焼成した酸化チタンでは、低温下の焼成においてルチル相が形成される。アルゴンのような、不活性ガス雰囲気下の焼成により、酸化チタン内のアナターゼ相に酸素欠損が生成されることが報告されている [96, 99]。この酸化チタン内の酸素欠損はルチル相の形成を促進する。そのため、本研究においてもアルゴン焼成により、低温下においてルチル相が形成されたと考えられる。また、Fig. 6.5 (d)から TDB を用いた酸化チタンはアナターゼ相とルチル相のピークが、ブロードであることから、焼成過程において、多量の炭素の残存により、酸化チタンの結晶化が抑制されたと考えられる。

Figure 6.6 は、超臨界ゾルゲル反応と heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンの空気下焼成後の XRD スペクトルを表している。用いた前駆体は TBO と TEO であり、焼成温度は 973 K である。Heptane 下ゾルゲル反応における TBO, TEO を用いた酸化チタンのルチル相重量分率はそれぞれ 20 wt.%, 7 wt.% であった。一方、超臨界ゾルゲル反応における TBO, TEO を用いた酸化チタンは、Table 6.2 から、29 wt.%, 64 wt.% であることが確認できる。これらの結果から、超

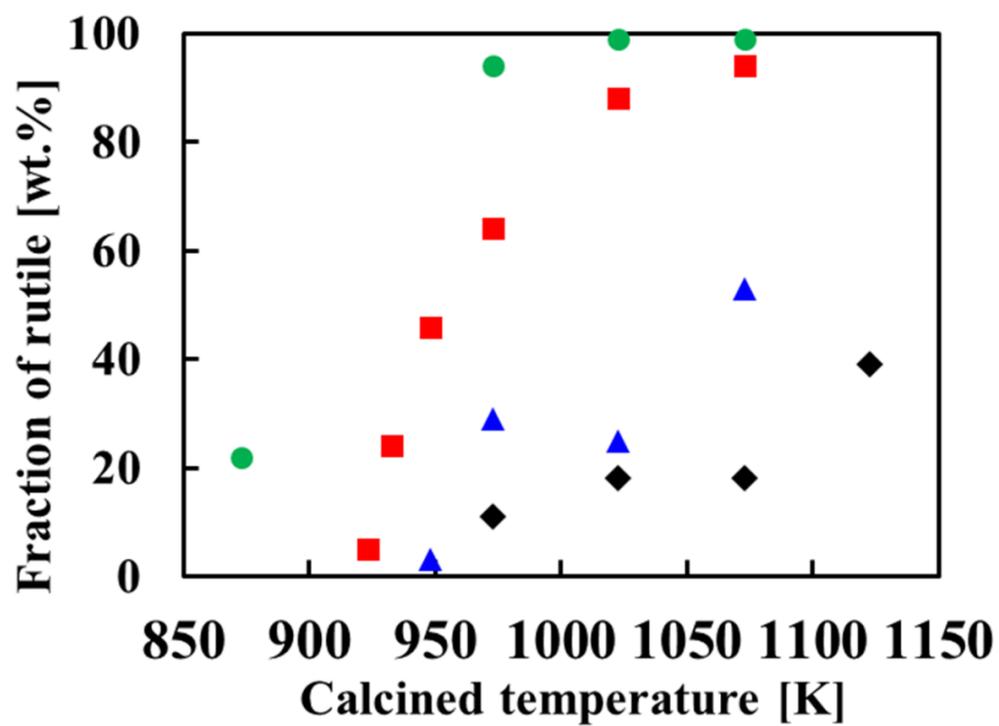


Fig. 6.4 The effect of calcination temperature on the fraction of rutile phase using different titanium precursor: (♦) TIP, (▲) TBO, (■) TEO, (●) TDB.

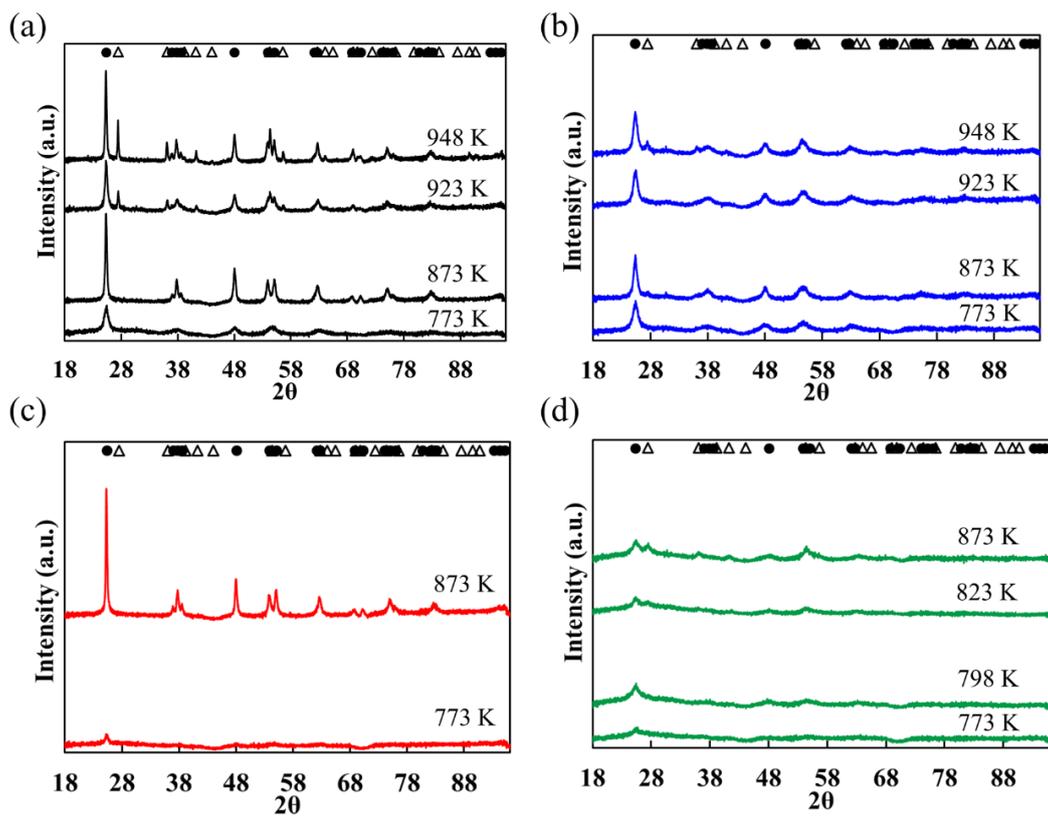


Fig. 6.5 XRD spectra of TiO_2 calcined in argon using different titanium precursor: (a) TIP, (b) TBO, (c) TEO (d) TDB (●: Anatase, Δ : Rutile).

Table 6.3 Weight ratio of anatase and rutile phases of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide calcined in argon.

| Precursor | Calcined temperature [K] | Anatase [wt.%] | Rutile [wt.%] |
|-----------|--------------------------|----------------|---------------|
| TIP | 773 | 100 | 0 |
| | 873 | 100 | 0 |
| | 923 | 68 | 32 |
| | 948 | 64 | 36 |
| TBO | 773 | 100 | 0 |
| | 873 | 100 | 0 |
| | 923 | 100 | 0 |
| | 948 | 78 | 22 |
| TEO | 773 | 100 | 0 |
| | 873 | 100 | 0 |
| TDB | 773 | 100 | 0 |
| | 798 | 100 | 0 |
| | 823 | 56 | 44 |
| | 873 | 51 | 49 |

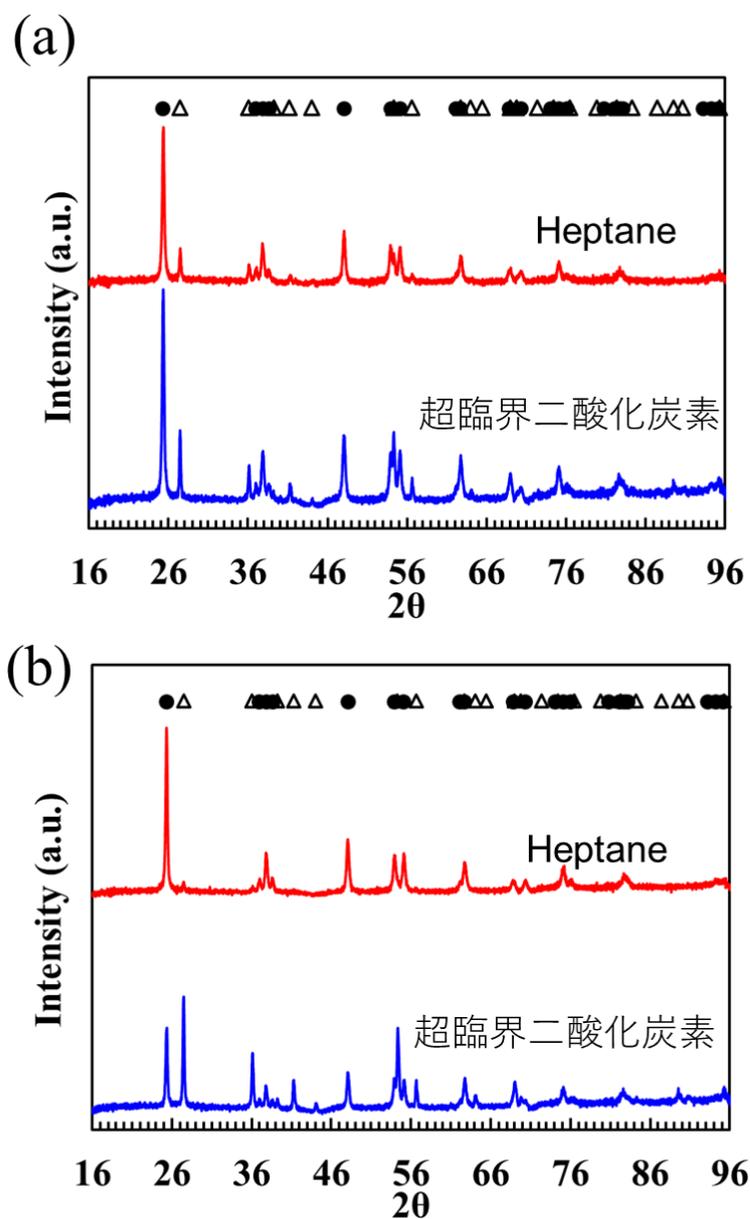


Fig. 6.6 XRD spectra of TiO_2 synthesized in heptane calcined in the air at 973 K using different titanium precursor: (a) TBO, (b) TEO (●: Anatase △: Rutile).

臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは, **heptane** 下のゾルゲル反応から作製した酸化チタンよりも, ルチル相の形成が促進されていることが確認できる. 超臨界二酸化炭素は, **heptane** よりも低い粘性を有しているため [100-101], 反応物の拡散係数が増加し, 反応速度が向上すると考えられる. また, 2.2.2.3 項で示したように, ゾルゲル反応における **HAc** と **ethanol (EtOH)** がエステル反応することで, **ethylacetate (EtAc)** と水が生成される. 超臨界二酸化炭素は, 水との親和性が低いため, エステル反応において, 超臨界二酸化炭素相 (**HAc, EtOH, EtAc**) と水の 2 相に分離する. 生成した水が, エステル反応中において分離していくため, ルシャトリエの原理により水の生成反応が促進される [102-103]. 超臨界二酸化炭素の低粘性と水との親和性の低さから, ゾルゲル反応速度が促進されると考えられる. **Heptane** 下の反応では, 反応速度が小さく, 水の生成量が少ないため, 加水分解が十分に進行しないと考えられる. そのため, 酸化チタン内における未反応炭素基の残存量が多すぎてしまい, アナターゼ相からルチル相への転移を阻害したと考えられる. 前駆体種および超臨界二酸化炭素におけるルチル相の形成促進に関してより検証を行うために, 6.5.5 項では示差走査熱量計による熱物性の評価を行った.

6.5.2 混合相結晶酸化チタンのモルフォロジーの観察

Figure 6.7 は, 異なる前駆体種を用いた超臨界ゾルゲル反応により合成した, 焼成後における酸化チタンの SEM 画像を示している. 焼成温度は, ルチル相の重量分率が 20 – 40 wt.% となる温度を選択した. **Figures 6.7 (a) - (d)** は, 空気下において焼成した酸化チタンのモルフォロジーを表している. 前駆体種により, ニードル状や球状など多種のモルフォロジーの形成が可能であることがわかる. 超臨界ゾルゲル反応において加水分解反応速度は, 酸化チタンのモルフォロジーを形成する重要な因子となる [7]. 本研究では, **HAc/チタニア** 前駆体物質質量比は 10 に固定しているため, 酸化チタンのモルフォロジーは前駆体種の反応性に依存すると考えられる. **Figures 6.7 (a) - (d)** において, **TIP** を用いた酸化チタンは, 短軸径が約 130 nm の針状を形成し, **TBO** の場合は短軸径が約 110 nm のアーチン状を形成している. **TIP, TBO** はそれぞれ, **isopropyl** 基と **butyl** 基などの短鎖により構成されており, ゾルゲル反応における反応速度が大きく, 単位時間当たりの水の生成量が多いと考えられる. **TIP** や **TBO** などの高い加水分解反応性を有しているものは, 針状を形成する反応中間体 **Hexamer 1** が多く生成する [7]. 一方, **Figs. 6.7 (c) - (d)** に示すように **TEO** を用いた酸化チタンは, ブロック状を形成し, **TDB** の場合は粒径が約 1.6 μm の球状を形成していることがわかる. **TEO, TDB** をそれぞれ構成する, **2-ethylhexyloxide** と **acetylacetonate** の場合には, ゾルゲル反応における反応速度が小さくなると考えられる. 単位時間当たりの水の

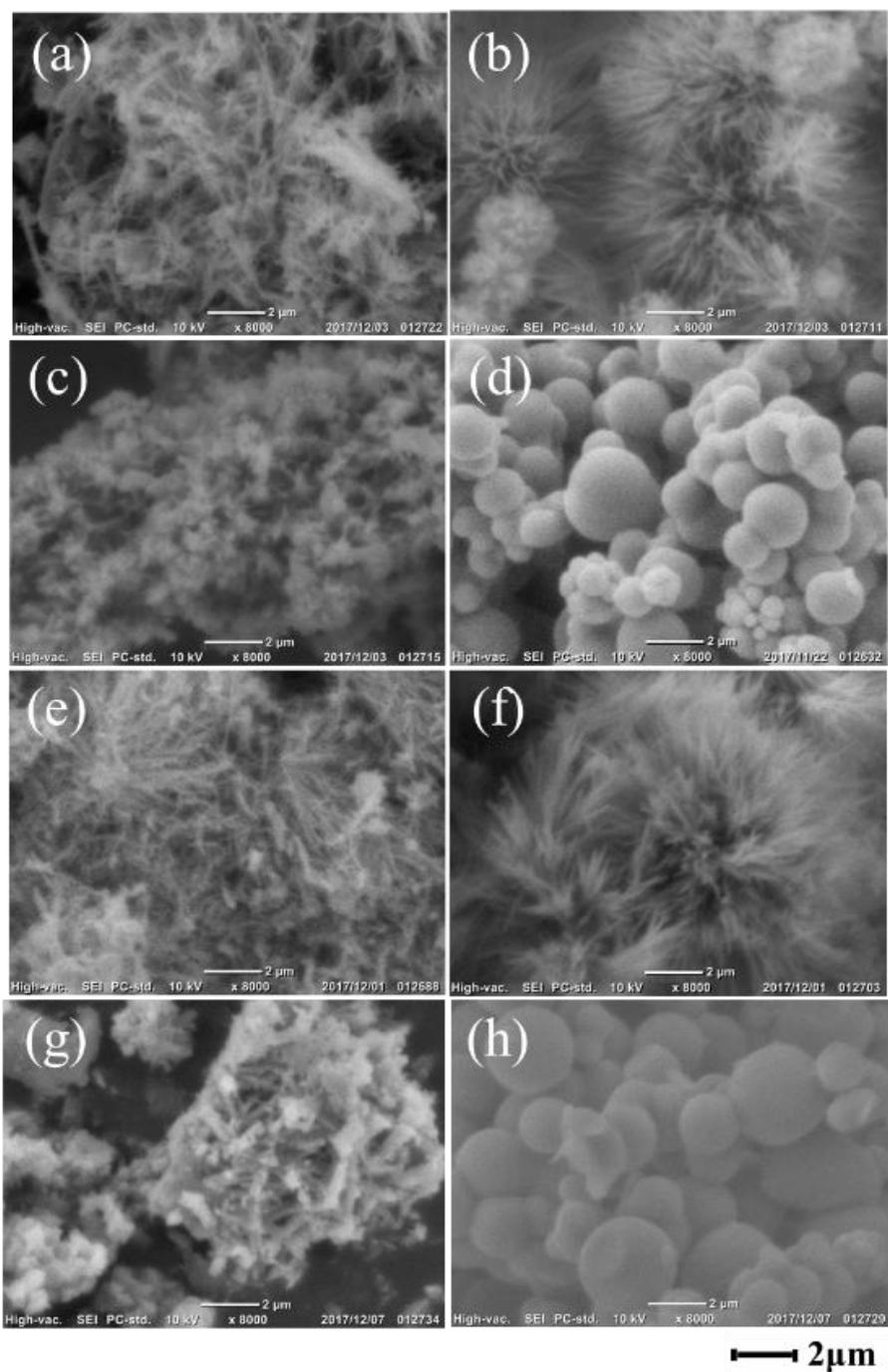


Fig. 6.7 SEM images of TiO_2 synthesized in supercritical carbon dioxide calcined in air. (a) TIP at 1023 K, (b) TBO at 973 K, (c) TEO at 933 K, (d) TDB at 873 K. TiO_2 synthesized in supercritical carbon dioxide calcined in argon. (e) TIP at 923 K, (f) TBO at 948 K, (g) TEO at 873 K, (h) TDB at 823 K.

生成量が少なくなるため、加水分解が十分に進行せず球状を形成する反応中間体 Hexamer 2 が多く生成される。TEO の場合、Hexamer 1 と Hexamer 2 が混在したため、針状とブロック状のモルフォロジーが形成されたと考えられる。Figures 6.7 (e) – (h)に、アルゴン焼成した酸化チタンの SEM 画像を示す。空気焼成後の酸化チタンのモルフォロジーと比較し、大きな差異は観察されなかった。Heptane 下のゾルゲル反応により作製した、焼成後における酸化チタンのモルフォロジーを Fig. 6.8 に示す。TBO と TEO どちらの場合においても、球状やブロック状の酸化チタンが形成されていることが確認できる。Figures 6.7 (b) – (c)に示すように、TBO, TEO を用いた、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンは、針状を形成している。6.5.2 項で記述した通り、超臨界二酸化炭素は低粘性かつ水との親和性が低いことから、ゾルゲル反応速度を促進する。反応速度が大きくなることで、加水分解のための水の生成量が増加し、針状を形成する反応中間体 hexamer 1 が多く生成される。そのため、超臨界ゾルゲル反応により針状の酸化チタンが形成されたと考えられる。4.6.1 項における TBO を用いた超臨界ゾルゲル反応の相挙動の観察において、超臨界二酸化炭素の前駆体溶液への溶解による溶媒膨張、均一相形成を経て、酸化チタン粒子が生成していることが確認できる。この溶媒膨張および均一相形成時において、超臨界二酸化炭素による反応速度の促進効果が起こり、水の生成量が増加していると考えられる。

6.5.3 酸化チタンの赤外吸収スペクトル

異なる前駆体種により合成した、焼成前における赤外吸収スペクトルを Fig. 6.9 に示す。1550, 1410 cm^{-1} のピークは、反応中間体の COO 結合の存在を表している。全ての前駆体種において、1200 – 1000 cm^{-1} 付近に Ti-O-C 結合のピークが確認される [7]。超臨界ゾルゲル反応後においては、前駆体のアルコキシ基が残存していることを示唆している。また、各前駆体種において、700 – 800 cm^{-1} のオキソ結合ピークに大きな違いがあることがわかる。針状を形成する反応中間体である hexamer 1 は、球状を形成する hexamer 2 よりも、多くのオキソ結合ピークを含むことが報告されている [7]。TIP や TBO を用いた酸化チタンのオキソ結合ピークは、TEO や TDB を用いた酸化チタンのピークよりも高いことがわかる。赤外吸収スペクトルにおけるオキソ結合ピークの結果は、Fig. 6.7 のモルフォロジーの結果と一致している。

6.5.4 混合相結晶を有する酸化チタンの比表面積

超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの比表面積を Table 6.4 に示す。比表面積を測定した酸化チタンは、P25 と比較するため、ルチル相の重量分率が 20 – 40 wt.% のものを用いた。測定した P25 の比表面積は 51 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり、他の

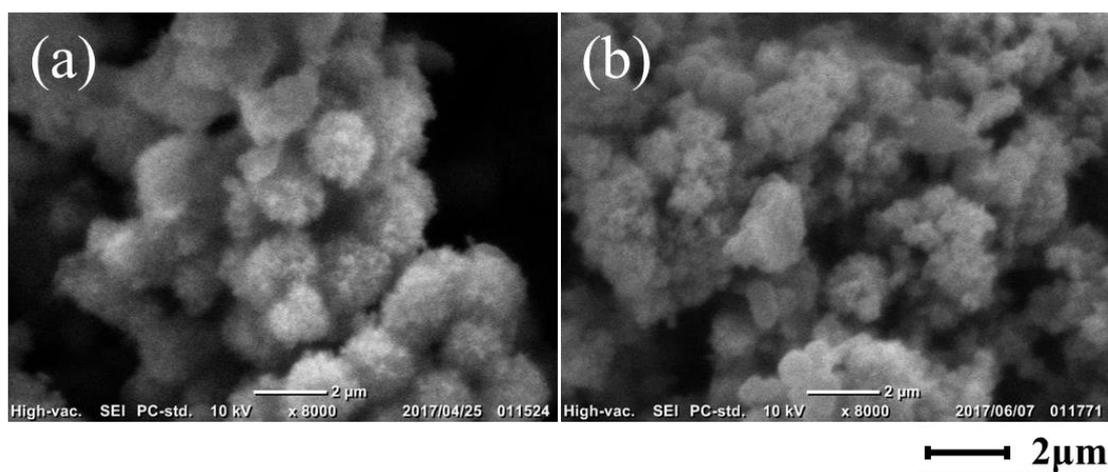


Fig. 6.8 SEM images of TiO_2 synthesized in heptane calcined in air. (a) TBO at 973 K, (b) TEO at 973 K.

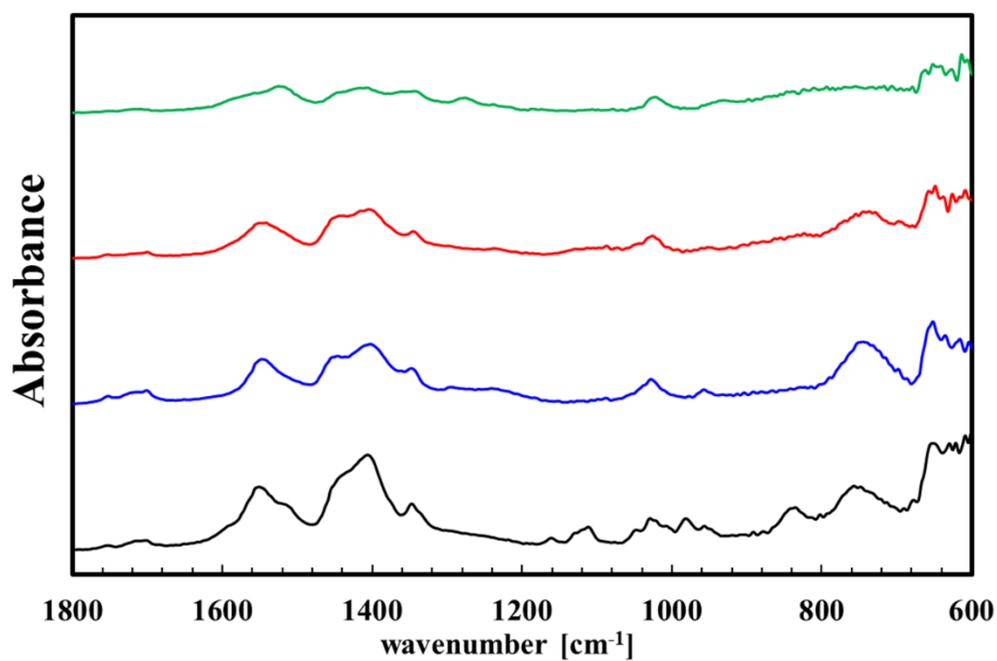


Fig. 6.9 FT-IR spectra of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide before the calcination. (—) TIP, (—) TBO, (—) TEO, (—) TDB.

Table 6.4 The BET surface area of the TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide.

| Atmosphere | Precursor | Calcined temperature [K] | Surface area [m ² g ⁻¹] |
|------------|-----------|--------------------------|--|
| Air | TIP | 1023 | 26 |
| | TBO | 973 | 21 |
| | TEO | 933 | 7 |
| | TDB | 873 | 10 |
| Argon | TIP | 923 | 27 |
| | TBO | 948 | 63 |
| | TDB | 823 | 12 |

文献値と一致している [28, 40]. 空気焼成において, TIP や TDB を用いて作製した針状酸化チタンの比表面積は, TEO や TDB を用いて作製したものよりも, 高い比表面積値を示している. Sui ら [8]は, 針状酸化チタンの比表面積が, ブロック状や球状の酸化チタンの比表面積よりも高いことを報告しており, 本研究結果と一致する. しかしながら, 空気焼成後における酸化チタンの比表面積は, P25 の比表面積の半分にも達していない. Table 6.4 から, アルゴン焼成による酸化チタンは, 空気焼成による酸化チタンよりも比表面積が大きい値を示していることが確認できる. 6.5.1 項における XRD の結果から, アルゴン焼成によりルチル相の形成の焼成温度が低下することがわかる. この焼成温度の低下が, 比表面積の低下を抑制したと考えられる. 特に, TBO を用いて作製したアーチン型の比表面積は, $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という値を示しており, P25 よりも大きいことから, 有機物分解における高い光触媒活性が期待される.

6.5.5 酸化チタンの熱物性の測定

作製した酸化チタンの熱物性を分析するために, 示差走査熱量計による測定を行った. Figure 6.10 に, 超臨界ゾルゲル反応および heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンの DSC 曲線を示す. 前駆体は, 反応性が高い TIP, TBO と反応性が低い TEO を用いた. どの DSC 曲線においても, 523 – 823 K において発熱ピークが確認できる. これは, 酸化チタン内における残存有機物の分解熱による発熱ピークである [104]. これらの DSC 曲線におけるピーク面積から, 有機物分解熱を算出した. TIP, TBO, TEO を用いた超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンにおける分解熱は, それぞれ, $977 \pm 98 \text{ J g}^{-1}$, $784 \pm 15 \text{ J g}^{-1}$, $1865 \pm 78 \text{ J g}^{-1}$ であった. TEO は, 加水分解がされにくい 2-ethylhexyloxide を有しているため, 未反応アルキル基として酸化チタン内に残存し, 分解熱量が大きくなったと考えられる. 6.5.1 項における XRD の結果と DSC の結果から, TEO を用いたことによる, 酸化チタン内の残存炭素が, ルチル相の転移を促進したと考えられる [81]. また, TEO を用いた, heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンの分解熱は, $2320 \pm 158 \text{ J g}^{-1}$ であり, 超臨界ゾルゲル反応により作製した場合の分解熱よりも高い値を示した. この結果から, heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンには, 超臨界ゾルゲル反応の場合よりも多量の炭素が残存していたことがわかる. しかしながら, 6.5.1 項における XRD の結果では, 超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの方がルチル相の形成が促進されていることが確認できる. TEO を用いた heptane 下のゾルゲル反応では, 反応速度が小さく, 未反応のアルキル基が多量に残存したため, アナターゼ相からルチル相への結晶相転移を阻害したと考えられる.

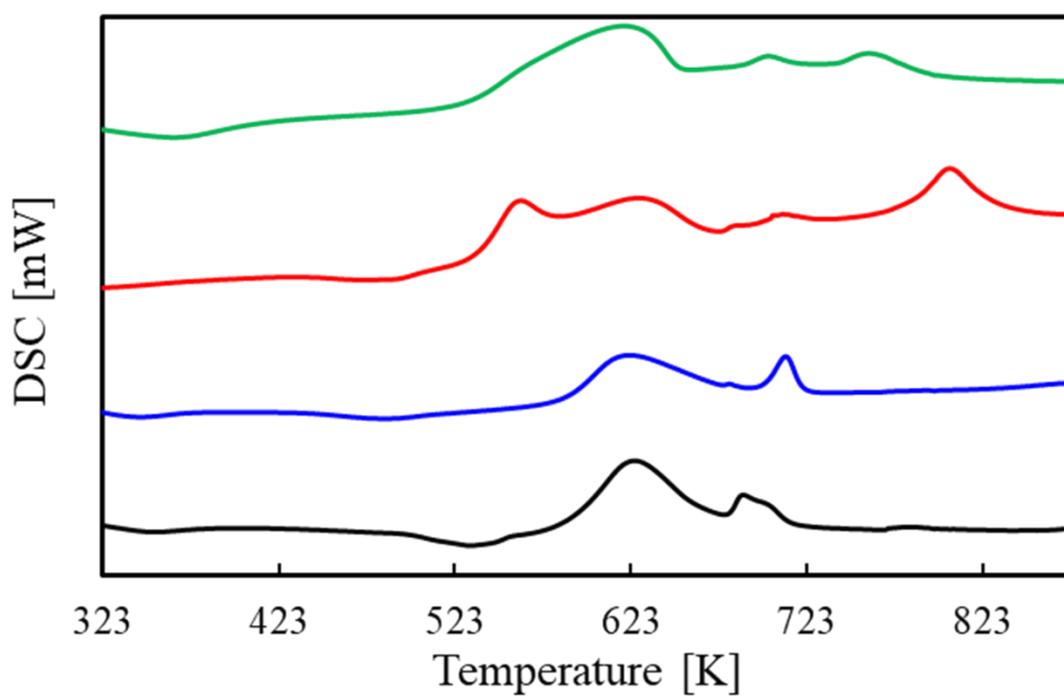


Fig. 6.10 DSC curves of TiO₂ using (—) TIP in supercritical carbon dioxide, (—) TBO in supercritical carbon dioxide, (—) TEO in supercritical carbon dioxide, (—) TEO in heptane

6.6 本章のまとめ

本章では、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンに対して、前駆体種と焼成雰囲気によるモルフォロジー、混合相結晶の形成に与える影響を検討した。前駆体種により、同じ焼成温度においてもルチル相の重量分率が異なり、ルチル相の形成を促進することが可能となった。これらの混合相結晶およびモルフォロジーへの影響を与える因子として、前駆体のアルコキシ基の反応性が挙げられる。反応性が低い **TEO**, **TDB** は、加水分解反応のための水の生成量が少なく、酸化チタン内にアルコキシ基が残存し、かつ球状を形成する **hexamer 2** が多く形成すると考えられる。そのため、**TEO**, **TDB** を用いた酸化チタンは、ルチル相の形成の促進が確認され、ブロック状や球状のモルフォロジーを形成したと考えられる。また、アルゴン焼成した酸化チタンは、空気焼成よりもルチル転移促進がされることが確認されており、比表面積も高い値を示した。アルゴン焼成により、酸化チタン内に酸素欠損が生じたため、アナターゼ相からルチル相への形成が容易になったと考えられる。低温下でのルチル相の形成が可能となったことから、高温操作での焼成過程による比表面積の減少が抑制され、アーチン型酸化チタンは $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ という **P25** よりも高い表面積を有することが確認された。また、**heptane** 下におけるゾルゲル反応により酸化チタンを作製し、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンとの比較を行うことで、超臨界二酸化炭素の影響を検討した。超臨界ゾルゲル反応により、ゾルゲル反応速度が促進され、針状のモルフォロジーを形成しやすくなり、ルチル相の転移促進が確認された。

第7章 混合相結晶を有する酸化チタンの光触媒活性評価

7.1 本章の目的

第6章では、異なるチタニア前駆体種を用いた超臨界ゾルゲル反応により、針状や球状など、多種のモルフォロジーを有する酸化チタンを合成した。空気またはアルゴン下により焼成を行うことで、アナターゼ・ルチル混合相結晶を有する酸化チタンの合成が可能となった。

本章では、メチレンブルー(MB)分解実験により、6章で合成した混合相結晶を有する酸化チタンの光触媒活性評価を行った。光触媒活性の評価の指標として、Langmuir-Hinshelwood式によるMB分解速度定数を算出した。得られた反応速度定数と、比表面積や結晶構造、水溶液中の酸化チタンの分散性との関連性を検討し、超臨界ゾルゲル反応の操作因子による、酸化チタンの光触媒活性の制御を目的とした。

7.2 試料

メチレンブルーは、和光純薬工業株式会社製のものを用いており、純度は98.5%である。超純水は、EMD Millipore社製の超純水製造装置(Direct-Q UV3)から得た。また、比較サンプルとして、Sigma aldrich社製P25を用いており、一次粒子径は21 nmである。

7.3 メチレンブルー分解実験による光触媒活性の評価

7.3.1 操作手順

酸化チタンの光触媒活性の評価として、可視光照射によるMB分解実験を行った。Figure 7.1にメチレンブルー分解実験手順を示す。まず、作製した酸化チタン粉末と超純水を用いて、酸化チタン濃度 50 mg L^{-1} の酸化チタン水溶液を調製した。次に、超音波処理機(ASONE, AS12GTU)を用いて、酸化チタン微粒子を30分間水溶液中に分散させた。超音波処理後、MB水溶液を加え、酸化チタン + MB水溶液を作製した。MB濃度は 7 mg L^{-1} であり、水溶液の体積は100 mlとした。酸化チタン+MB水溶液を暗幕下で攪拌することで、MBを酸化チタンに

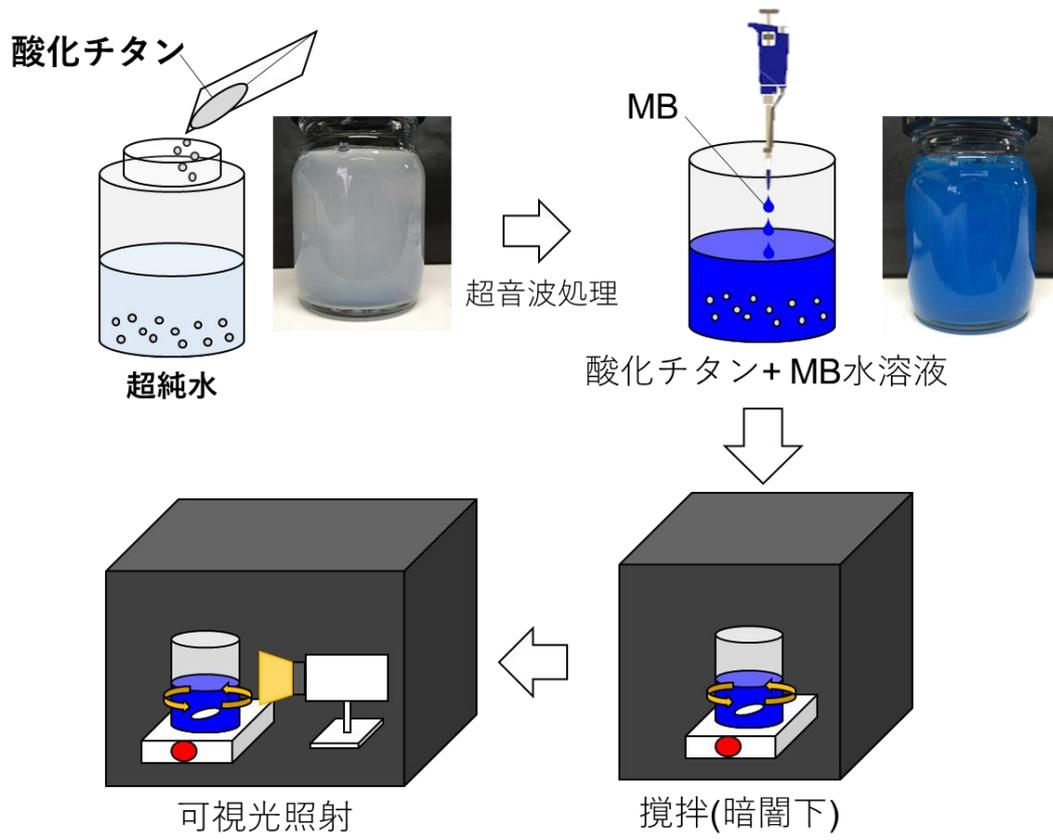


Fig. 7.1 Experimental procedure of methylene blue decomposition experiment.

吸着させた。攪拌における回転数は、1500 rpm とした。30 分間の攪拌後、可視光照射を行い、MB 分解実験を 2 h 行った。可視光光源として、LED 光源装置(シグマ光機株式会社, SLA-100A, ハロゲン, 100 W)を用いており、照射光波長は 400 nm 以上である。測定サンプルと光源との距離を 10 cm とし、照度は 17900 lx である。20 分ごとに、酸化チタン+MB 水溶液から 4 ml 採取し、遠心分離機(ニッコー・ハンセン株式会社, Micro12)を用いて酸化チタンと MB 水溶液を分離させた。遠心分離における回転数は、10000 rpm であり、10 分間行った。採取した MB 水溶液の濃度は、UV-vis 分光光度計(JASCO, V-730)を用いることで測定した。Table 7.1 は、本実験で用いた酸化チタンの詳細を示している。

7.3.2 メチレンブルー分解速度定数の算出

MB 濃度は、UV-vis 分光光度計により得られる吸光度ピークを用いて算出した。吸光度ピークは 664 nm におけるピークを用いた。予め、MB 濃度と吸光度の検量線を作成し、これを用いて MB 濃度を算出した。得られた時間変化ごとの MB 濃度から、次式の Lagmuir-Hinshelwood 式 [83]を用いて分解速度定数を算出した。

$$-\frac{dc}{dt} = k_t \frac{K_a C}{1 + K_a C} \quad (7.1)$$

C は MB の濃度 [mol m^{-3}]であり、 k_t は反応速度定数 [min^{-1}], K_a は吸着定数 [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]を表している。MB 濃度が微小の値である場合、(5.1)式における $K_a C$ の項は無視でき、次式のように表せる。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app} t \quad (7.2)$$

C は時間 t における MB 濃度 [mol m^{-3}], C_0 は MB 初期濃度 [mol m^{-3}], k_{app} はみかけの分解速度定数 [min^{-1}]をそれぞれ表している。みかけの分解速度定数は、MB 吸着における濃度変化と、光分解反応による濃度変化の両方を考慮した速度定数となる。吸着による濃度変化の影響を除くため、暗幕下の攪拌による MB 吸着量を測定し、分解実験において測定した濃度から MB 吸着分の濃度を差し引いた。差し引いた濃度から得られた分解速度定数を k とし、 k_{app} , k の値を評価した。酸化チタンの最大 MB 吸着量は、初期 MB 濃度を変えることにより、Langmuir 式から算出できる [105]。ある初期 MB 濃度により吸着を行った際の、平衡 MB 濃度と平衡吸着量のグラフの傾きと切片から、最大 MB 吸着量と吸着定数

Table 7.1 Properties of TiO₂ used for experiment of methylene blue degradation.

| Precursor | Calcination atmosphere | Calcined temperature [K] | Rutile ratio[wt.%] | Surface area [m ² g ⁻¹] |
|-----------|------------------------|--------------------------|--------------------|--|
| TIP | Air | 1023 | 18 | 26 |
| TBO | Air | 973 | 29 | 21 |
| TEO | Air | 933 | 24 | 7 |
| TDB | Air | 873 | 22 | 10 |
| TBO | Argon | 948 | 22 | 63 |

K_a の算出が可能となる。本研究では、初期濃度は一定濃度に固定しており、一定時間の暗幕下における吸着量から、吸着速度を算出した。また、MB 吸着量および分解速度定数は、酸化チタン 1 g あたりの値として算出した。

7.4 動的光散乱法による酸化チタンの分散性の評価

水溶液中の酸化チタンの分散性を評価するために、ナノ粒子解析装置 (HORIBA, SZ-100)を用いた動的光散乱法による液中の粒子径分布およびゼータ電位の測定を行った。平均粒子径 D_{ave} は、以下のように定義した。

$$D_{ave} = \sum_i p_i \times d_i \quad (7.3)$$

d_i はある区間を代表する粒子径、 p_i はその区間に存在する粒子の重量基準の割合を示す。測定サンプルは、濃度 100 mg L^{-1} の酸化チタン水溶液を用いた。測定前は、分解実験と同様に超音波処理を 30 分間行った。粒径分布およびゼータ電位は、1 サンプルごとに 3 回測定した。

7.5 電界放射型透過型電子顕微鏡による結晶子の観察

混合相結晶酸化チタンにおける結晶子を、電界放射型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) (日本電子, JEM-2010F)を用いて観察した。酸化チタン内のアナターゼ結晶子、ルチル結晶子における粒子径および格子縞の測長を行った。格子縞は 1 サンプル当たり 50 回測長を行った。

7.6 結果と考察

7.6.1 混合相結晶酸化チタンの光触媒活性

Figure 7.2, Table 7.2 は、可視光照射による MB 分解実験結果を示している。UV-vis 分析により測定した吸光度スペクトルは、Fig. 7.2 (a)に示すように、波長 664 nm に吸光度ピークが確認された。波長 664 nm における吸光度から、MB の濃度を算出した。Figure 7.2 (b)から、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタン

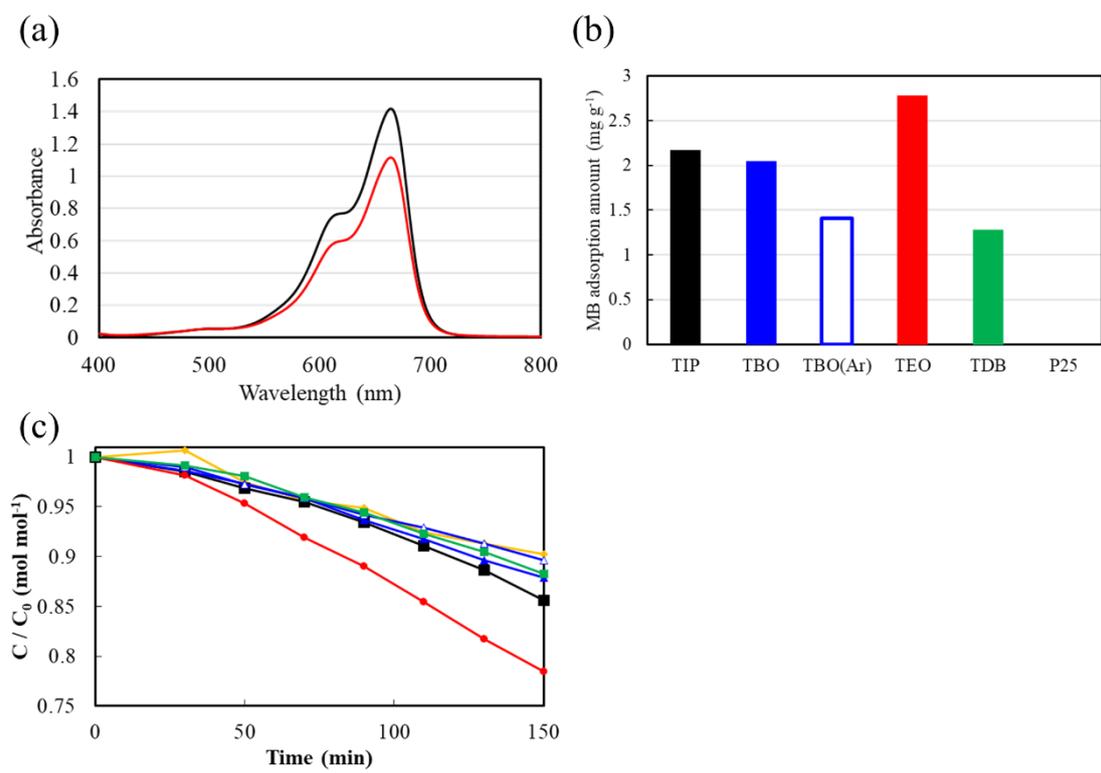


Fig. 7.2 (a) UV-vis spectra: (—) before experiment, (—) after experiment, (b) Amount of Methylene blue adsorption on TiO₂, (c) Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light less than 400 nm: (◆) P25, (■) TIP, (▲) TBO, (△) TBO calcined in argon (●) TEO, (■) TDB.

Table 7.2 Absorbed amount and rate constants for photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide and crystallite size of anatase and rutile phase.

| Precursor | Calcination atmosphere | Amount of MB [mg g ⁻¹] | Rate constant k_{app} [min ⁻¹ g ⁻¹] | Rate constant k [min ⁻¹ g ⁻¹] | Anatase crystallite size [nm] | Rutile Crystallite size [nm] |
|-----------|------------------------|------------------------------------|--|--|-------------------------------|------------------------------|
| TIP | Air | 2.17 | 0.212 | 0.107 | 30 | 46 |
| TBO | Air | 2.05 | 0.185 | 0.0836 | 27 | 45 |
| TEO | Air | 2.78 | 0.359 | 0.213 | 29 | 37 |
| TDB | Air | 1.28 | 0.183 | 0.121 | 19 | 23 |
| TBO | Argon | 1.41 | 0.197 | 0.0932 | 9 | 14 |

は、P25 よりも高い MB 吸着量を示している。Table 7.1 において、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの比表面積は、アルゴン焼成の TBO を除き、P25 よりも大きく下回っていた。しかしながら、MB 吸着量は超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの方が高い値を示している。Figure 7.3 は、超音波処理後の酸化チタン水溶液の画像を表している。Figure 7.3 から、P25 は白濁している一方、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタン水溶液は、透明性が確認できる。このことから、P25 は水溶液中において凝集が起きてしまい、MB の吸着サイトが減少したと考えられる。また、TBO を用いて作製した酸化チタンにおいて、アルゴン焼成よりも空気焼成の方が、MB 吸着量が大きいことが確認できる。MB 吸着量の差異をより検証するために、次項において動的光散乱法(DLS)による水溶液中の酸化チタンの分散性について検討した。

MB 分解反応実験において、P25 の分解速度定数 k_{app} , k は $0.197 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ を示した。Table 7.2 から、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの分解速度定数 k_{app} は、P25 よりも高い値を示していることが確認できる。これは、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、P25 よりも高い光触媒活性を有していることを示唆している。TEO を用いて合成した酸化チタンは、P25 の約 1.8 倍の光触媒活性を有している。しかしながら、Table 7.1 から TEO の比表面積は最も低い値であり、またルチル相の割合も他の酸化チタンとほぼ同じ値である。吸着の影響を除いた分解速度定数 k を比較すると、P25 は吸着が極めて小さいにも関わらず、高い分解速度定数 k を示した。一方、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンは、TEO を用いたものだけが P25 と同等の分解速度定数 k を有していることが、Table 7.2 から確認できる。つまり、吸着を除いた光触媒活性が同様であり、これは酸化チタンの結晶構造に大きく影響すると考えられる。第 6 章における XRD 分析の結果から、第 4 章の(4.3)式である Scherrer 式を用いてアナターゼ相とルチル相の結晶子サイズを算出し、Table 7.2 にまとめた。P25 におけるルチル相の結晶子サイズは 36 nm であり、TEO とほぼ同じ結晶子サイズである。アナターゼ相はルチル相よりも電子輸送速度が高いことが報告されており [106]、ルチル相の結晶子が大きすぎる場合、酸化チタン表面における励起電子による反応が生じにくくなると考えられる。TIP, TBO を用いた酸化チタンは、反応性が高く、ルチルの結晶子サイズが大きくなる。そのため、分解速度定数 k が低下したと考えられる。一方、TDB を用いた酸化チタンや、TBO かつアルゴン雰囲気下において焼成を行ったものは、ルチル相の結晶子サイズは小さいが、分解速度定数は高い値を示していない。TDB は熱安定性である acetylacetonate 基を有しており、酸化チタン中に多量の炭素を残存させると考えられる [98]。また、TBO を用いてアルゴン雰囲気下において焼成を行った酸化チタンは、酸素分圧が低い雰囲気下で焼成を行っているため、酸化されずに炭素が多く残

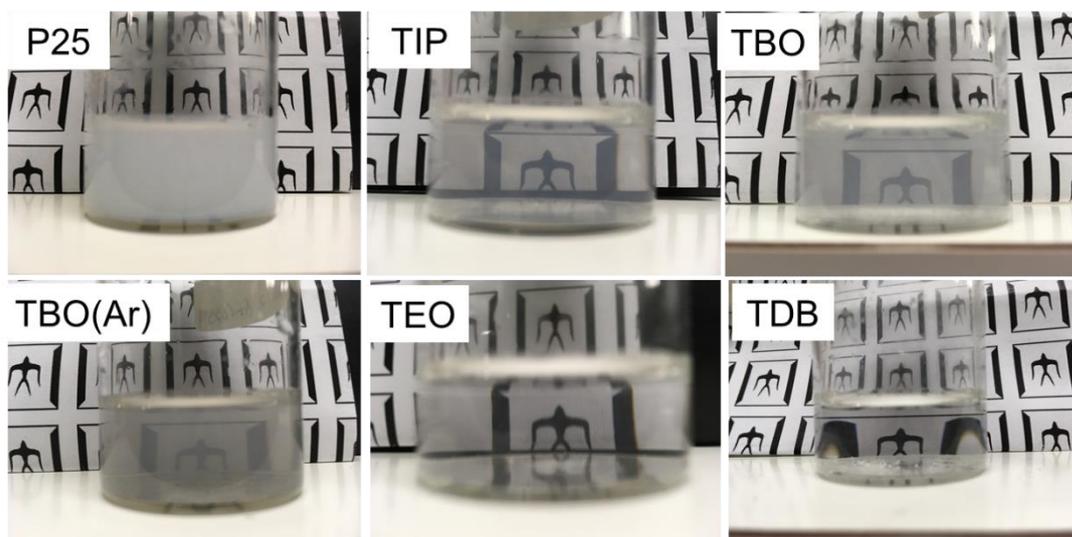


Fig. 7.3 Observation of TiO₂ aqueous solution using P25 or TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide.

存すると考えられる [96]. TDB を用いた酸化チタンや, TBO かつアルゴン焼成を行ったものは, ルチル相だけでなく, アナターゼ相の結晶子サイズも小さいことが確認できる. したがって, 多量の炭素残存が, ルチル相の結晶成長を阻害し, 光触媒活性を低下させたと考えられる.

次に, TEO を用いた超臨界ゾルゲル反応において, 反応速度に関わる操作パラメータである前駆体濃度に着目し, 光触媒活性への影響を検討した. また, 超臨界ゾルゲル反応との比較として, heptane 溶媒中でゾルゲル反応を行い, その後, 超臨界乾燥を行うことで作製した酸化チタンを用いた. Figure 7.4 は, MB 分解実験における時間変化ごとの MB 濃度を表しており, Table 7.3 は, 合成した酸化チタンの MB 吸着量, 分解速度定数, ルチル相の結晶子サイズを示している. 酸化チタンは, ルチル相よりもアナターゼ相の重量分率が大きいものを用いた. Table 7.3 から, 前駆体濃度が最も高い条件において, P25 の, 約 2.4 倍の分解速度定数を示している. また, 吸着の影響を除いた反応速度定数 k では, 最も低い値を示したのにもかかわらず, k_{app} は高い値を示していた. よって, 光触媒活性の向上は, 高い MB 吸着性が起因していると考えられる. また, Table 7.3 から, heptane 溶媒における反応の場合, MB の吸着がほとんど見られないことがわかる. このことから, 超臨界二酸化炭素がゾルゲル反応に関与することより, MB 吸着性を促進することが示唆された. 超臨界二酸化炭素は, 低粘性および水との親和性の低さから, ゾルゲル反応速度を促進する [42,102-103]. 反応速度の増加により, 加水分解反応が促進するため, 酸化チタン表面には多くのヒドロキシ基が残存すると考えられる. 酸化チタン表面上のヒドロキシ基は, 水溶液中で負に帯電するため, カチオン性の色素である MB を静電引力により強い吸着が起こることが報告されている [105,107]. したがって, heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンよりも, 超臨界ゾルゲル反応の方が, MB を多く吸着したと考えられる. また, 前駆体濃度を大きくすることで, 反応速度がより増加するため, ヒドロキシ基の数が増え, MB 吸着量が向上したと思われる. 以上の結果から, TEO を用いた超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは, 前駆体濃度を増加させることで, 光触媒活性が向上することが明らかとなった. 第 2 章における Table 2.1 で示した, ブラック酸化チタンの可視光照射における反応速度定数は, $0.99 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ であり, 本研究の最も高い分解速度定数である $0.47 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ と比較すると, 約 2 倍の光触媒活性である [24]. しかしながら, 本研究で作製した酸化チタンにおいても, 前駆体濃度をより高く設定することにより, 分解速度定数の向上が期待される.

7.6.2 混合相を有する酸化チタンの分散性

Figure 7.5, Table 7.4 に, P25 と超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタ

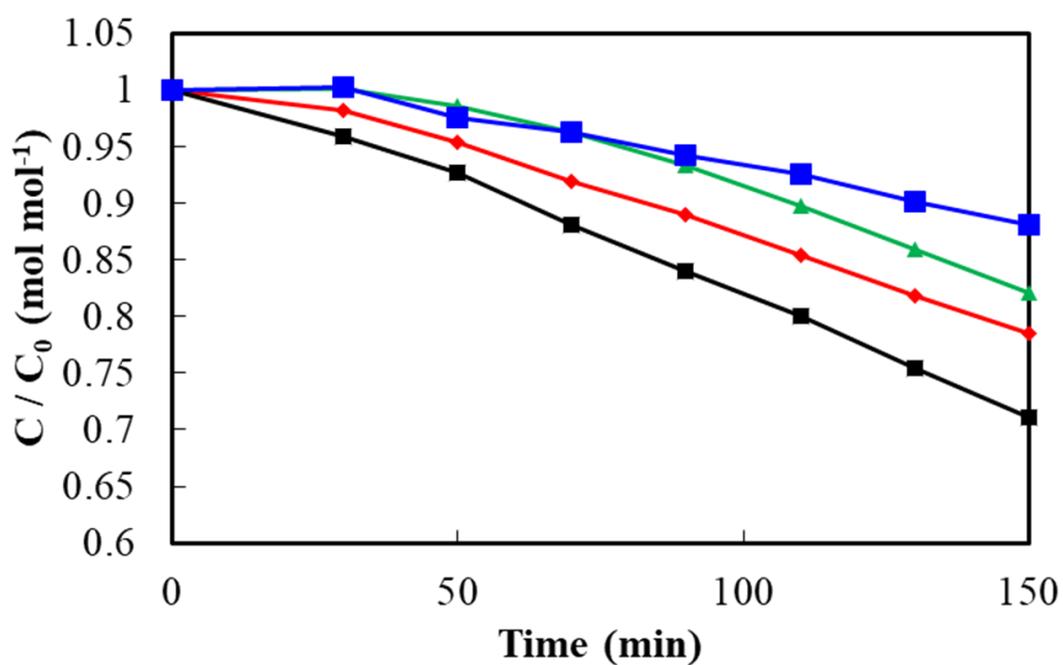


Fig. 7.4 Photocatalytic degradation of MB under visible light less than 400 nm. (■) $C_{Ti} = 4.18 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (♦) $C_{Ti} = 8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (■) $C_{Ti} = 16.7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (▲) $C_{Ti} = 8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ using heptane.

Table 7.3 Absorbed amount and rate constants for photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ using TEO precursor and crystallite size of rutile phase.

| Solvent | Precursor concentration $C_{\text{Ti}} \times 10^2$ [mol L ⁻¹] | Amount of MB [mg g ⁻¹] | Rate constant k_{app} [min ⁻¹ g ⁻¹] | Rate constant k [min ⁻¹ g ⁻¹] | Rutile ratio [wt.%] | Crystallite size of rutile [nm] |
|-------------------|--|---------------------------------------|---|--|------------------------|------------------------------------|
| ScCO ₂ | 4.18 | 0 | 0.210 | 0.210 | 43 | 25 |
| ScCO ₂ | 8.36 | 2.78 | 0.359 | 0.213 | 24 | 37 |
| ScCO ₂ | 16.7 | 5.42 | 0.474 | 0.138 | 34 | 39 |
| Heptane | 8.36 | 0 | 0.296 | 0.296 | 7 | 20 |

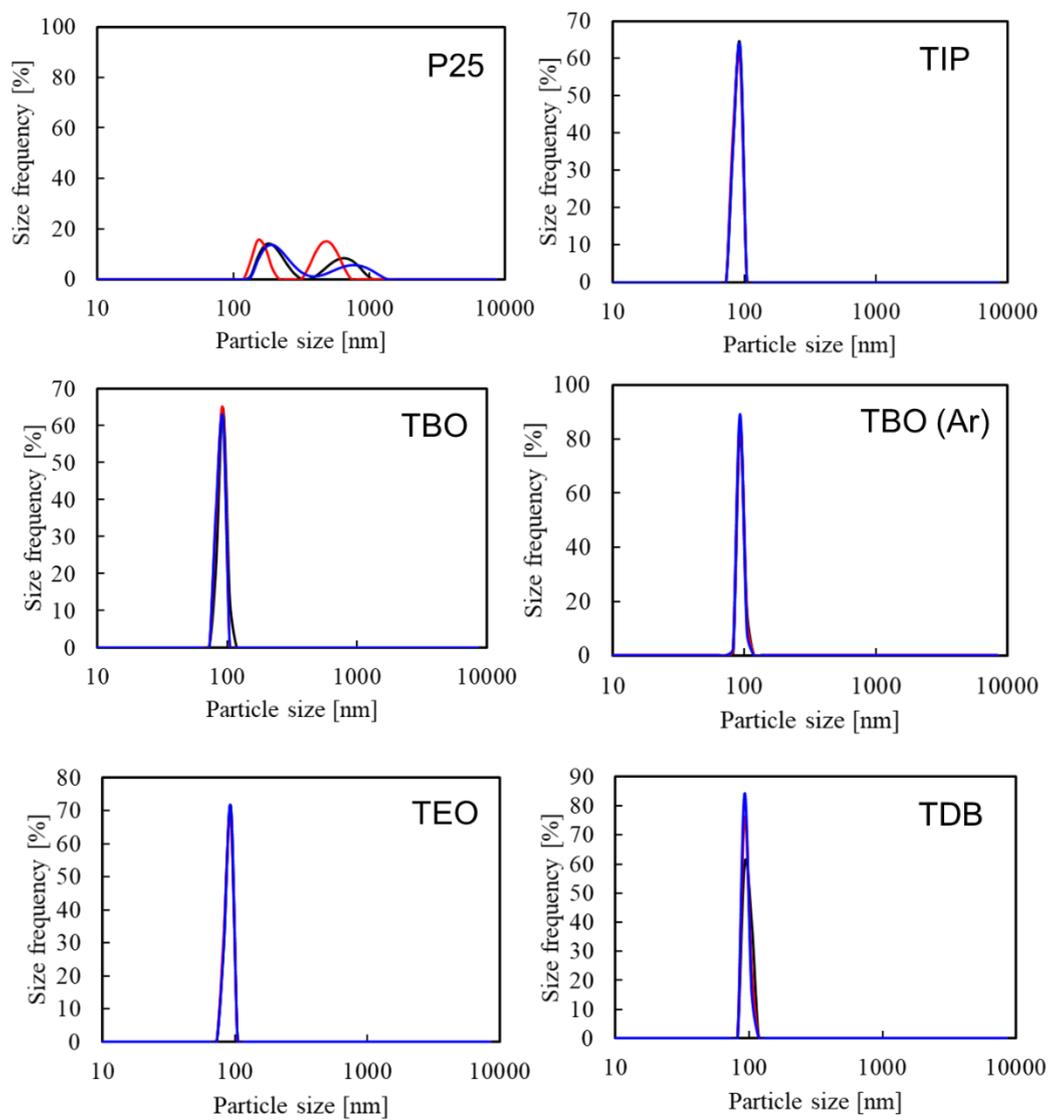


Fig. 7.5 DLS results of aqueous solution of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide. (—) 1st, (—) 2nd, (—) 3rd.

Table 7.4 Average particle size of TiO₂ in aqueous solution and zeta potential.

| Precursor | Calcination atmosphere | Amount of MB [mg g ⁻¹] | Average particle size D_{ave} [nm] | Zeta potential [eV] |
|-----------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| TIP | Air | 2.17 | 83.7 ± 0.3 | -32.6 ± 3.1 |
| TBO | Air | 2.05 | 84.8 ± 1.9 | -33.2 ± 1.2 |
| TEO | Air | 2.78 | 84.5 ± 0.2 | -31.2 ± 3.6 |
| TDB | Air | 1.28 | 90.7 ± 1.4 | -49.6 ± 3.1 |
| TBO | Argon | 1.41 | 88.8 ± 0.7 | -24.9 ± 1.5 |

ンの DLS 分析結果を示す。P25 は、水溶液中において 100 – 1000 nm の多分散の粒径分布をとり、平均粒子径は 361 ± 13 nm であった。P25 の一次粒子径が 21 nm であり、水溶液中において凝集が起きていると考えられる。一方、超臨界ゾルゲル反応の場合、粒径が 100 nm において単分散のピークが得られた。Table 7.4 から、これらの酸化チタンの平均粒径は 100 nm 以下であり水溶液中で分散している。また、P25 のゼータ電位を測定すると、 -5.6 ± 4.0 とゼロに近い値であった。Table 7.4 から、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは大きく負に帯電していることが確認できる。これは、酸化チタン表面上のヒドロキシ基が多いことを意味する [107]。負に帯電しているため、酸化チタン粒子が互いに反発し、分散性が向上したと考えられる。また、メチレンブルーはカチオン性の色素であり、負に帯電しているものと静電引力により強い吸着が起きることが報告されている [105]。7.6.1 項において超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンは、高い MB 吸着性を示していた。これは、酸化チタン表面上にヒドロキシ基が多く存在したため、水溶液中において負に帯電し、分散性が向上したことが起因していると考えられる。さらに、MB との静電引力も、吸着性が向上した要因であると考えられる。

Figure 7.6, Table 7.5 は、TEO を用いた場合の異なる前駆体濃度、および heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンの DLS 分析結果を示している。Table 7.5 から、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、どの前駆体濃度においても負に帯電していることが確認できる。しかしながら、前駆体濃度が低い条件においては MB の吸着がほとんど起こらなかった。TEO は反応性の低い前駆体であり、低い前駆体濃度の条件では、ゾルゲル反応が十分に進行せず、未反応のアルキル基が酸化チタン内に残存する。そのため、焼成後においても酸化チタン内にアルキル基が存在し、MB の吸着を阻害したと考えられる。前駆体濃度が高い条件では、加水分解が十分に進行するため、残存するアルキル基が低い前駆体濃度の場合に比べ少なくなるため、MB の吸着量が向上したと考えられる。Heptane 下のゾルゲル反応において作製した酸化チタンは、低い前駆体濃度における超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンと同様に負に帯電しているが、MB の吸着がほとんど起こらなかった。6.5.5 項における DSC の分析結果から、heptane 下のゾルゲル反応により作製した酸化チタンにおける有機物の分解熱が、超臨界ゾルゲル反応の場合よりも大きいことが確認されている。このことから、酸化チタン内に未反応のアルキル基が多量に残存しており、MB 吸着に影響を与えたと考えられる。

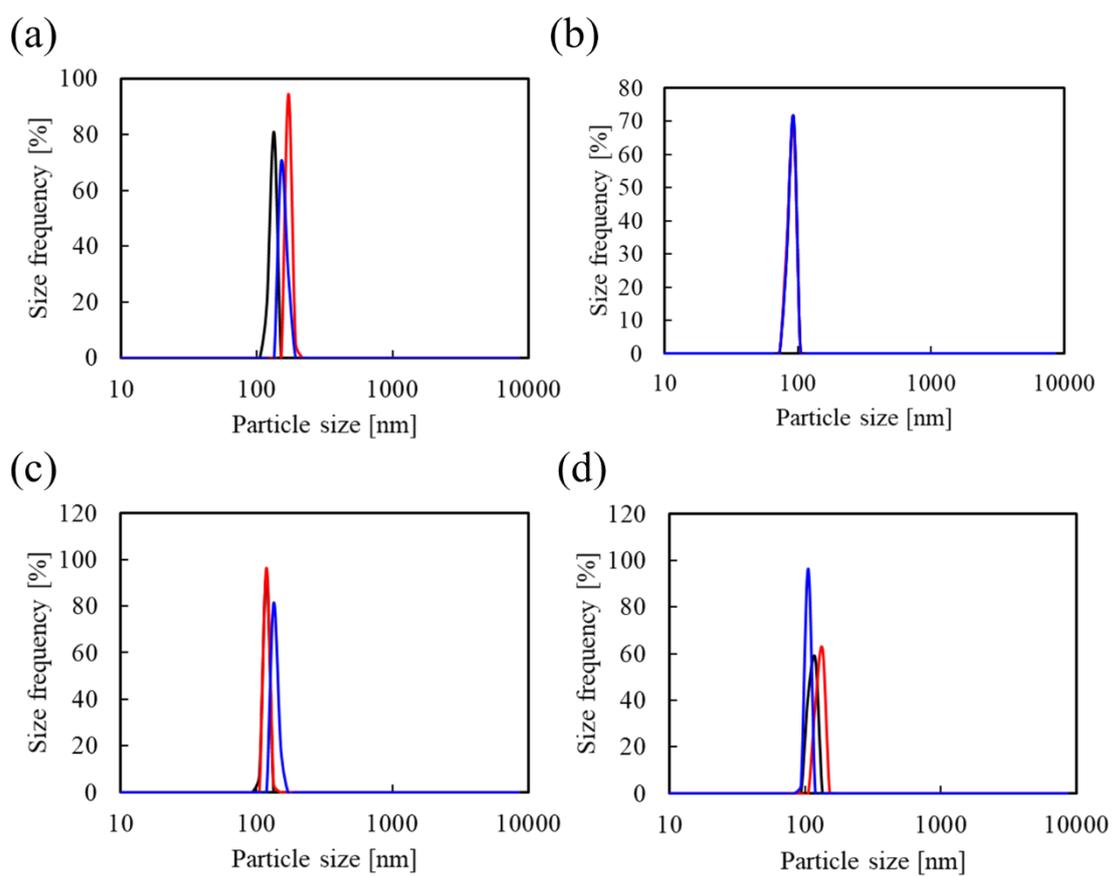


Fig. 7.6 DLS results of aqueous solution of TiO_2 using TEO, (a) $C_{Ti} = 4.18 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $C_{Ti} = 8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $C_{Ti} = 16.7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $C_{Ti} = 8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in heptane. (—) 1st, (—) 2nd, (—) 3rd.

Table 7.5 Average particle size of TiO₂ in aqueous solution and zeta potential using TEO precursor.

| Solvent | Precursor concentration $C_{\text{Ti}} \times 10^2$ [mol L ⁻¹] | Amount of MB [mg g ⁻¹] | Average particle size D_{ave} [nm] | Zeta potential [eV] |
|-------------------|---|------------------------------------|---|---------------------|
| ScCO ₂ | 4.18 | 0 | 140.4 ± 30.0 | -49.1 ± 0.8 |
| ScCO ₂ | 8.36 | 2.78 | 84.5 ± 0.2 | -31.2 ± 3.6 |
| ScCO ₂ | 16.7 | 5.42 | 117.4 ± 11.7 | -48.9 ± 2.2 |
| Heptane | 8.36 | 0 | 108.5 ± 12.7 | -31.4 ± 1.2 |

7.6.3 混合相結晶を有する酸化チタンの結晶子の観察

TBO, TEO を用いた超臨界ゾルゲル反応により, 合成した酸化チタンを TBO_{CO_2} , TEO_{CO_2} とし, TEO を用いた heptane 中のゾルゲル反応により合成した酸化チタンを $\text{TEO}_{\text{heptane}}$ と定義する. 前駆体濃度はどれも $8.36 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ に固定している. Figures 7.7–9 は, TEO_{CO_2} , $\text{TEO}_{\text{heptane}}$, TBO_{CO_2} をそれぞれ電界放射型透過型電子顕微鏡(FE-TEM)により観察したものである. どの TEM 画像においても, 結晶子内に結晶縞が確認できる. 結晶縞から, 赤色と青色で囲った部分の面間距離はそれぞれ, 0.2 nm, 0.1 nm であり, 面間距離が 0.2 nm である結晶子サイズは約 32 nm であった. Scherrer 式により TEO_{CO_2} , $\text{TEO}_{\text{heptane}}$, TBO_{CO_2} のアナターゼ相の結晶子サイズを算出したところ, それぞれ 29, 34, 32 nm であることを確認した. これらの値は, 面間距離が 0.2 nm である結晶子サイズと近い値を示していることから, 赤色の部分の結晶相はアナターゼ相であり, 青色の部分はルチル相であると考えられる. どの酸化チタンにおいても, アナターゼ相とルチル相の結晶子が確認されており, 互いの結晶相が隣接しながら混合相を形成していることがわかる. また, ブロック状を形成していた TEO_{CO_2} , $\text{TEO}_{\text{heptane}}$ の結晶子は, 密に隣接しているのに対し, ファイバー状の TBO_{CO_2} は結晶子が一つずつ連結していることが確認できる. Tables 7.2-3 における吸着を除いた分解速度定数を比較すると, ファイバー状の TBO_{CO_2} が最も低い値を示していた. アナターゼ相とルチル相の結晶子との接触面積が小さいため, 光照射により励起した電子と正孔における電荷分離が十分ではなかったと考えられる.

7.7 本章のまとめ

本章では, 6 章における超臨界ゾルゲル反応により合成した, アナターゼ・ルチル混合相結晶を有する酸化チタンの光触媒活性を評価した. 超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの分解速度定数は, P25 よりも高い値を示した. P25 は水溶液中における分散性が悪く, 粒子が凝集する. 一方, 超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは, 負に大きく帯電しており, 分散性が良く粒子径も小さいことが確認された. このことから, 光触媒活性の因子としては, 比表面積ではなく, 水溶液中における酸化チタンのモルフォロジーが重要であることを明らかにした. また, 前駆体種により, 分解速度定数が大きく異なることが確認された. 特に TEO を用いた酸化チタンは, 高い MB 吸着性および光触媒活性を有していた. さらに前駆体濃度を大きくすることで, 光触媒活性が大きく上昇した. このことから, 反応速度に関わるパラメータを操作することにより, 光触媒活性に影響を与えることが明らかとなった.

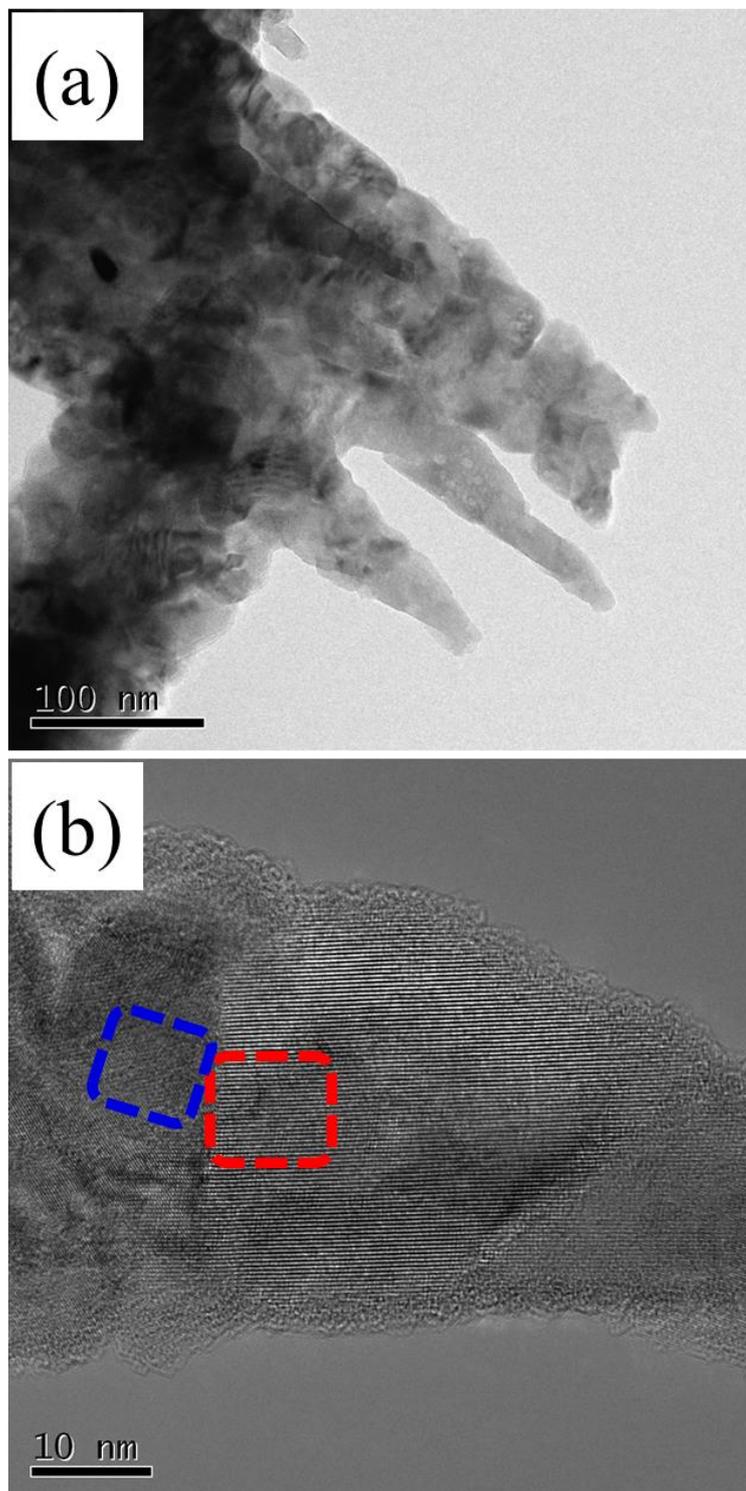


Fig. 7.7 FE-TEM images of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide using TEO. (a) low-magnification, (b) high-magnification.

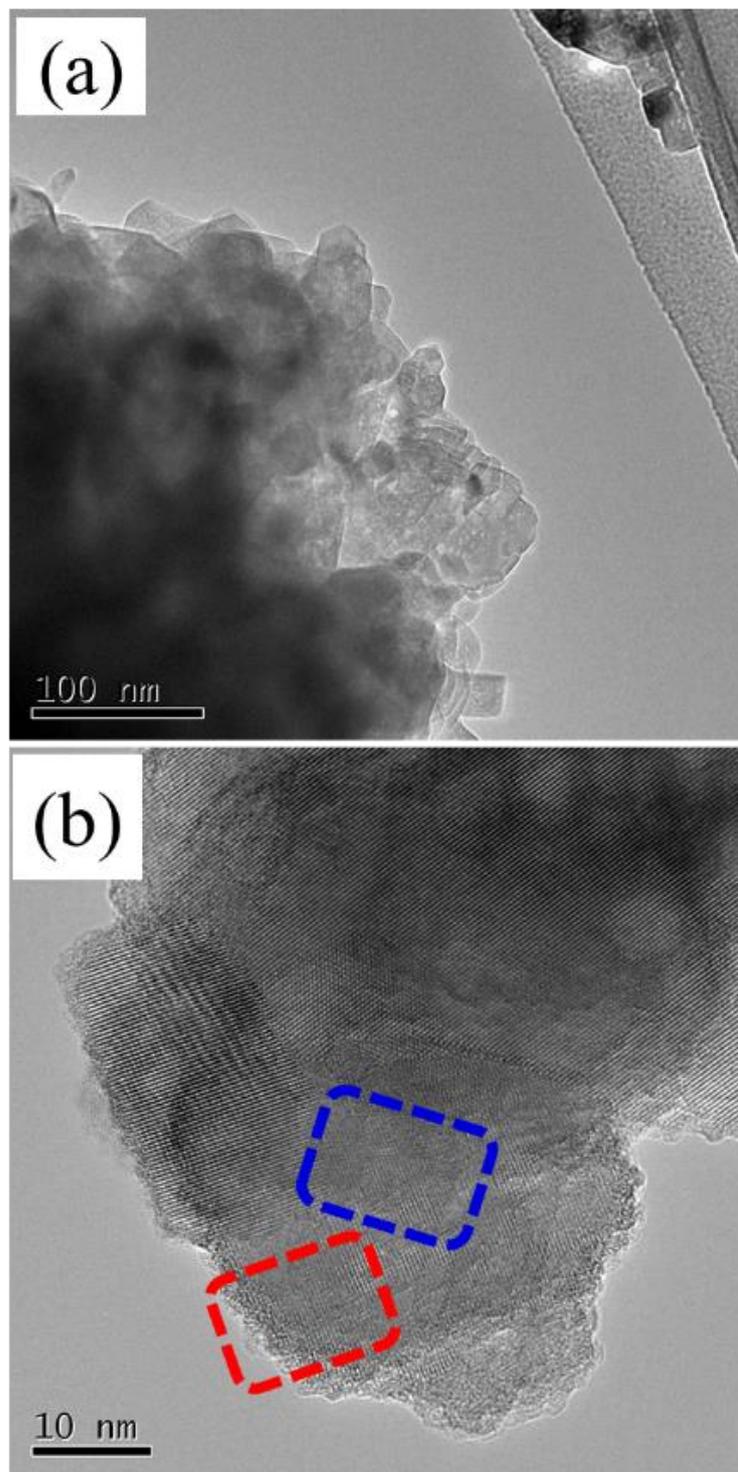


Fig. 7.8 FE-TEM images of TiO₂ synthesized in heptane using TEO. (a) low-magnification, (b) high-magnification.

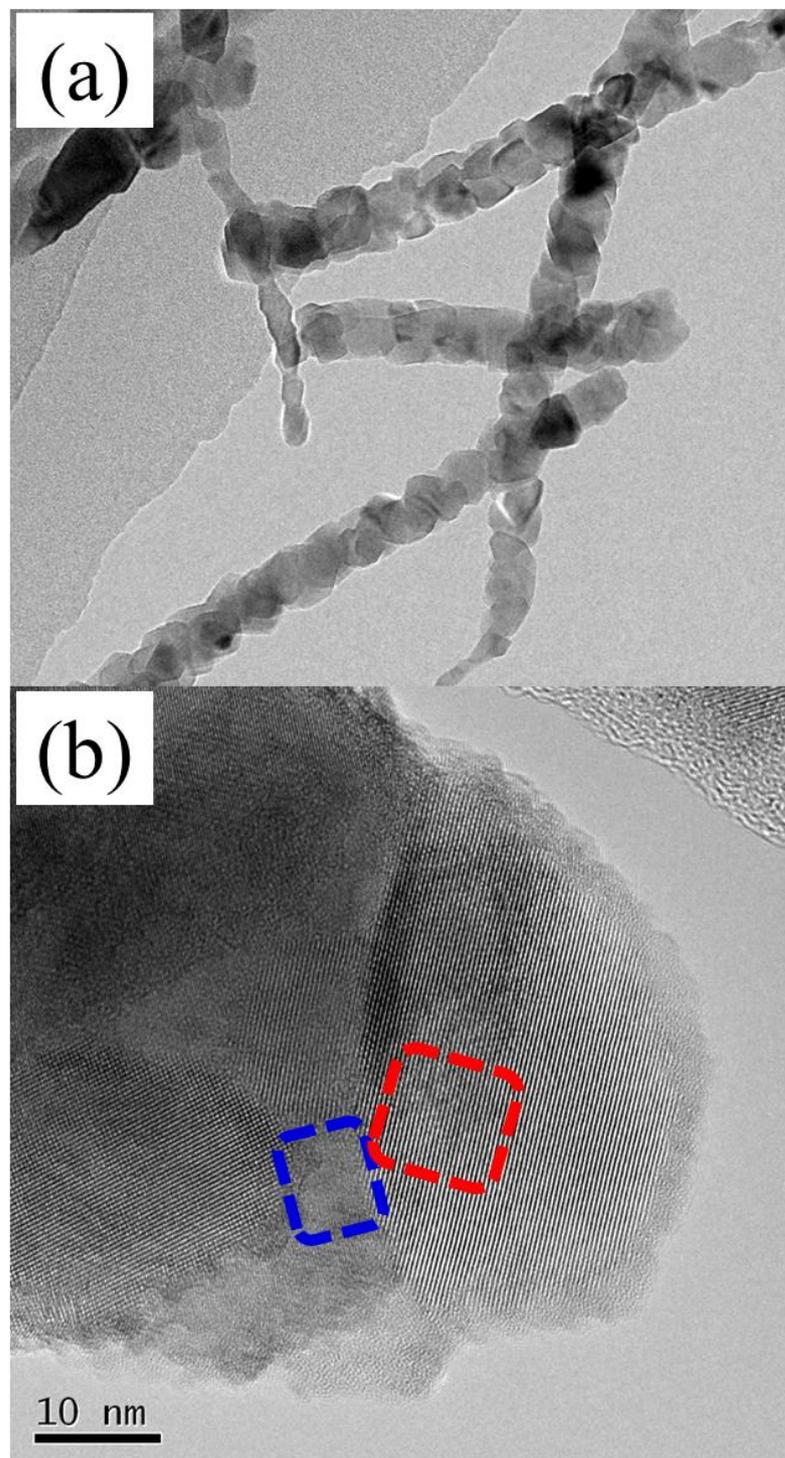


Fig. 7.9 FE-TEM images of TiO₂ synthesized in supercritical carbon dioxide using TBO. (a) low-magnification, (b) high-magnification.

第 8 章 結言

本研究では、超臨界二酸化炭素を用いたゾルゲル反応、乾燥プロセスによる酸化チタンの合成に関する研究を行った。以下では、本研究で得られた成果について示す。

超臨界乾燥プロセスにおいて、溶媒種、乾燥圧力による酸化チタンのモルフォロジーに与える影響について検討した（第 3 章）。

- 溶媒種、乾燥圧力により、ニードル型酸化チタンの短軸径の変化など、モルフォロジーに影響を与えることが明らかとなった。
- 超臨界二酸化炭素と有機溶媒との均一相の形成は、乾燥圧力の増大により促進されることがわかった。
- 超臨界乾燥プロセスは、二酸化炭素の溶解と有機溶媒の揮発の二つの物質移動から成り立っており、二酸化炭素の溶解速度を大きくすることで、溶媒蒸発による凝集が抑制される。このことから、超臨界乾燥を含む超臨界ゾルゲル反応の操作条件を決める上で、重要な知見となった。

超臨界ゾルゲル反応における酸化チタンのモルフォロジー制御を行うために、超臨界二酸化炭素中におけるゾルゲル反応過程の相挙動の観察を行い、形成するモルフォロジーとの関連性について検証した。（第 4 章）

- 超臨界ゾルゲル反応では、超臨界二酸化炭素と前駆体溶液の気液二相から、液相溶液の膨潤を経て、均一相を形成することが明らかとなった。前駆体濃度や反応温度により溶媒膨張率が異なることから、反応中間体の水の生成量に差異があり、モルフォロジーの形成に大きく影響することがわかった。
- 超臨界ゾルゲル反応により高比表面積が期待される中空アーチン状酸化チタンが形成された。これは、超臨界二酸化炭素に溶解した反応中間体が水の表面上で反応は進行すると考えられる。
- 反応速度に関わるパラメータの操作により、超臨界ゾルゲル反応におけるモルフォロジー制御が可能であり、高い比表面積が期待される針状の酸化チタンの形成条件がわかった。

3,4 章から、超臨界ゾルゲル反応により高い比表面積が期待される針状の酸化チタンの作製条件を確立した。超臨界ゾルゲル反応により作製したニードル型酸化チタンに対し、カーボンブラック(CB)を添加することで、可視光応答性を付与し、光触媒活性の向上を試みた。（第 5 章）

- 超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンと酸化チタン/CB 複合体の光触媒活性を評価したところ、酸化チタン単体が最も高い値を示した。
- 酸化チタン単体のバンドギャップは大きい値を示したが、結晶構造はアナターゼ・ルチル混合相を形成しており、再結合を抑制する混合相が光触媒活性に大きく影響することが示唆された。

5章から、酸化チタンの光触媒活性はアナターゼ・ルチル混合相結晶に大きく影響を受けることがわかった。そこで、3, 4章で得られた知見を基に、超臨界ゾルゲル反応を用いて、高い比表面積かつ混合相結晶を有する酸化チタンの合成を目的とした。異なるチタニア前駆体種、焼成雰囲気および超臨界二酸化炭素がモルフォロジーおよび結晶構造に与える影響を検討した。(第6章)

- 異なる前駆体種により、ルチル相の形成促進、および多種のモルフォロジーの形成がされることを明らかにした。これは、前駆体種のゾルゲル反応における反応性が起因していると考えられる。
- アルゴン焼成は、空気焼成と比べ、ルチル相転移促進がされることがわかった。また、アルゴン焼成による低温条件でのルチル相の形成により、比表面積が高くなることが示された。
- 超臨界ゾルゲル反応は、heptane 下のゾルゲル反応よりも、ゾルゲル反応速度が大きく、針状のモルフォロジーや、ルチル相を形成しやすくなることがわかった。
- TBO を用いた超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、アルゴン焼成後において、混合相結晶かつ $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積を有していた。比較対象である P25 は、比表面積が $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンの方が、比表面積が高いことから、高い光触媒活性が期待される。

6章では、超臨界ゾルゲル反応により混合相結晶酸化チタンを合成した。合成した混合相結晶酸化チタンの光触媒活性評価を行い、比表面積や混合相におけるルチル相の結晶子サイズなどのパラメータとの関連性を検討した。(第7章)

- メチレンブルー(MB)分解実験により、分解速度定数を算出したところ、比表面積と分解速度定数は比例関係にないことを明らかにした。
- 水溶液中における酸化チタンの分散性を評価したところ、超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、負に大きく帯電し、分散性が良いことがわかった。分散性が良いことから、凝集している場合と比べ、酸化チタン表面の吸着サイトが増加し、MB の吸着量が向上したと考えられる。
- TEO を用いた超臨界ゾルゲル反応により作製した酸化チタンは、他の前駆

体種と比べ、最も高い分解速度定数を示しており、P25 約 1.8 倍であった。これはルチル相の結晶子サイズが影響していると考えられる。

- 前駆体濃度を増大することで、さらに向上する傾向があることを明らかにした。また、この分解速度定数の向上は、MB 吸着性に大きく起因しており、超臨界二酸化炭素中のゾルゲル反応は、従来の大気圧下ゾルゲル反応よりも MB 吸着性を大きく向上させることがわかった。

以上から、Fig. 8.1 に示すように本研究では 3, 4 章により超臨界ゾルゲル反応によるモルフォロジーの制御を行い、5 章による酸化チタン/CB 複合体の合成により、アナターゼ・ルチル混合相が光触媒活性に大きく影響を与えることを明らかにした。6 章では、異なる前駆体種を用いた、超臨界ゾルゲル反応により混合相結晶酸化チタンを合成し、混合相結晶かつ高比表面積を有する酸化チタンの合成を可能とした。7 章では、超臨界ゾルゲル反応により合成した酸化チタンの光触媒活性の評価を行った。光触媒活性は、比表面積ではなく、前駆体種による結晶構造や水溶液中の分散性に大きく影響を受けることを明らかにした。また、超臨界ゾルゲル反応における、反応速度に関するパラメータの操作により光触媒活性の制御が可能であることが示唆された。以上から本研究では、水浄化技術の応用に向けた、高い光活性を有する酸化チタンの合成および制御の可能性を示した。

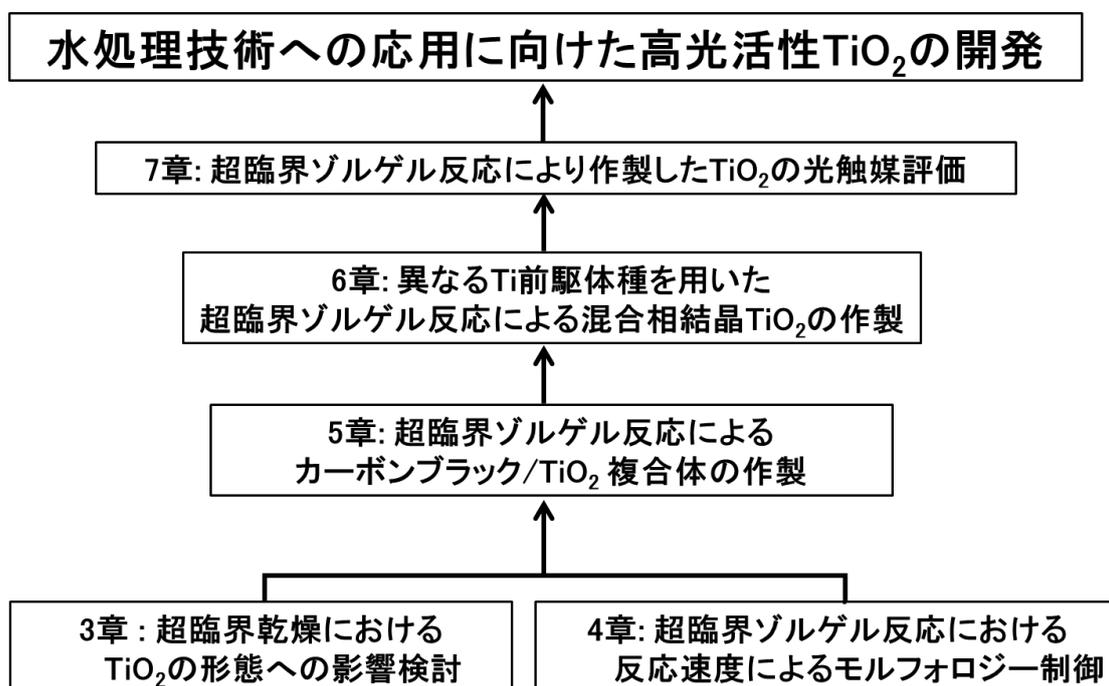


Fig. 8.1 Summary of this work

引用文献

- [1] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44 (2010) 2997 - 3027.
- [2] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1761–1769.
- [3] J. Kim, Y. Chung, D. Shin, M. Kim, Y. Lee, Y. Lim, D. Lee, Chlorination by-products in surface water treatment process, *Desalination* 151 (2002) 1 - 9.
- [4] 山下弘巳, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山寛, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純 著, “触媒・光触媒の科学入門”, 講談社 (2006).
- [5] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chiu, The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 363 – 370.
- [6] R. Sui, A.S. Rizkalla, P.A. Charpentier, Formation of Titania Nanofibers: A direct sol-gel route in supercritical CO₂, *Langmuir* 21 (2005) 6150-6153.
- [7] R. Sui, A.S. Rizkalla, P.A. Charpentier, FTIR Study on the Formation of TiO₂ nanostructures in supercritical CO₂, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 16212 - 16218.
- [8] R. Sui, A.S. Rizkalla, P.A. Charpentier, Experimental study on the morphology and porosity of TiO₂ aerogels synthesized in supercritical carbon dioxide, *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 688 - 695.
- [9] Z. Luo, A.S. Poyraz, C.H. Kuo, R. Miao, Y. Meng, S.Y. Chen, T. Jiang, C. Wenos, S.L. Suib, Crystalline Mixed Phase (Anatase/Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 6 - 17.
- [10] H. Xu, G. Li, G. Zhu, K. Zhu, S. Jin, Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO₂ heterojunction nanoflowers, *Catalysis Communications* 62 (2015) 52 - 56.
- [11] A. Tiwari, I. Mondal, S. Ghosh, N. Chattopadhyay, U. Pal, Fabrication of mixed phase TiO₂ heterojunction nanorods and their enhanced photoactivities, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 15260 - 15268.
- [12] D. S. Kim, S.Y. Kwak, The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalyst A: General* 323 (2007) 110 - 118.
- [13] X. Chen, D.H. Kuo, D. Lu, Y. Hou, Y.R. Kuo, Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ nanoparticle using biological renewable resource of unmodified lignin as a Template, *Microporous and Mesoporous Materials* 223 (2016)

145 - 151.

- [14] S. Yao, Y. Zhang, Z. Shi, S. Wang, Physical Properties of Nano-Titania Hollow Fibers and their Photocatalytic Activity in the Decomposition of Phenol, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 87 (2013) No.1 69 - 73.
- [15] Y. Zhou, Y. Wang, M. Li, X. Li, Q. Yi, P. Deng, H. Wu, Solvothermal synthesis and high optical performance of three-dimensional sea-urchin-like TiO₂, *Materials Research Bulletin* 66 (2015) 115 - 122.
- [16] Q. Cheng, V. Pavlinek, Y. He, Y. Yan, C. Li, P. Saha, Synthesis and electrorheological characteristics of sea urchin-like TiO₂ hollow spheres, *Colloid and Polymer Science* 289 (2011) 799 - 805.
- [17] W.W. Hui, W.W. Zhong, X.H. Xing, A Facile Method for Synthesizing TiO₂ Sea-Urchin-Like Structures and Their Applications in Solar Energy Harvesting, *Chinese Physics Letters* 28 (2011) No.7 078103.
- [18] L. Zeng, Z. Lu, M. Li, J. Yang, W. Song, D. Zeng, C. Xie, A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO₂ nanoparticle with high photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (2016) 308 - 316.
- [19] J. Jia, D. Li, J. Wan, X. Yu, Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO₂ composite for enhanced photocatalytic performance, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 (2016) 162 - 169.
- [20] R.M. Mohamed, I.A. Mkhaldid, Visible light photocatalytic degradation of cyanide using Au-TiO₂/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22 (2015) 390 - 395.
- [21] S. Wang, L. Zhao, L. Bai, J. Yan, Q. Jiang, J. Lian, Enhancing photocatalytic active ity of disorder engineered C/TiO₂ and TiO₂ nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 7439 - 7445.
- [22] Y.C. Wu, L.S. Ju, Annealing-free synthesis of CAN co-doped TiO₂ hierarchical spheres by using amine agents via microwave-assisted solvothermal method and their photocatalytic activities, *Journal of Alloys and Compounds* 604 (2014) 164 - 170.
- [23] C. Li, Z. Sun, Y. Xue, G. Yao, S. Zheng, A facile synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalysts by sol-gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light, *Advanced Powder Technology* 27 (2016) 330 - 337.
- [24] M.W. Shah, Y. Zhu, X. Fan, J. Zhao, Y. Li, S. Asim, C. Wang, Facile Synthesis of Defective TiO_{2-x} Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-light Photocatalysis, *Scientific Reports* 5 (2015) 15804.

- [25] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals, *SCIENCE* 331 (2011) 746 - 749.
- [26] B. Liu, L. Peng, Facile formation of mixed phase porous TiO₂ nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds* 571 (2013) 145 - 152.
- [27] Y.C. Hsu, H.C. Lin, C.H. Chen, Y.T. Liao, C.M. Yang, Nonaqueous seeded growth of flower-like mixed-phase titania nanostructures for photocatalytic applications, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1917 - 1924.
- [28] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ Photo catalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 82 - 86.
- [29] J. Li, X. Xu, X. Liu, W. Qin, M. Wang, L. Pan, Metal-organic frameworks derived cake-like anatase/rutile mixed phase TiO₂ for highly efficient photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2017) 640 - 646.
- [30] H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials* 3 (2010) 3794 - 3817.
- [31] O. Yakaboylu, J. Harinck, K.G. Smit, W. Jong, Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview, *Energies* 8 (2015) 859 - 894.
- [32] 青木宣明, 相田努, 北篠大介, 高見誠一, 阿尻雅文, 超臨界水熱合成によるハイブリッドナノ粒子の創製, *表面科学* Vol. 35 (2014) No. 9, 498 - 503.
- [33] K. Sue, Y. Hakuta, R.L. Smith, T. Adschiri, K. Arai, Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water, *Journal of Chemical & Engineering Data* 44 (1999) 1422 - 1426.
- [34] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 4901 - 4907.
- [35] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 1019 - 1023.
- [36] T. Arita, K. Moriya, K. Minami, T. Neka, T. Adschiri, Supercritical Hydrothermal Synthesis of Carboxylic Acid-surface-functionalized TiO₂ Nanocrystals: pH Sensitive Dispersion and Hybridization with Organic Compounds, *Chemistry Letters* 39 (2010) 961 - 963.
- [37] H. Hayashi, K. Torii, Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions, *Journal of Materials Chemistry* 12

(2002) 3671 - 3676.

- [38] T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase, *Journal of Nanoparticle Research* 9 (2007) 1067 - 1071.
- [39] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai, Hydrothermal synthesis of photocatalyst potassium hexatitanate nanowires under supercritical conditions, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4977 – 4980.
- [40] Z. Zhang, S. Brown, J.B.M. Goodall, X. Weng, K. Thompson, K. Gong, S. Kellici, R.J.H. Clark, J.R.G. Evans, J.A. Darr, Direct continuous hydrothermal synthesis of high surface area nanosized titania, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 451 - 456.
- [41] M.S.A. Perera, P.G. Ranjith, D.R. Viete, Effects of gaseous and super-critical carbon dioxide saturation on the mechanical properties of bituminous coal from the Southern Sydney Basin, *Applied Energy* 110 (2013) 73 - 81.
- [42] R. Sui, P. Charpentier, Synthesis of Metal Oxide Nanostructured by Direct Sol-Gel Chemistry in Supercritical Fluids, *Chemical Reviews* 112 (2012) 3057 - 3082.
- [43] 井上均, 超臨界流体急速膨張法による材料創製, *高圧力の科学と技術* Vol.12 (2002) No.4 337 - 344.
- [44] N. Yildiz, S. Tuna, O. Doker, A. Calimli, Micronization of salicylic acid and taxol (paclitaxel) by rapid expansion of supercritical fluids (RESS), *Journal of Supercritical Fluids* 41 (2007) 440 - 451.
- [45] B. Kongsombut, W. Chen, A. Tsutsumi, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, Formation of deagglomerated PLGA particles and PLGA-coated ultra fine powders by rapid expansion of supercritical solution with ethanol cosolvent, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (2008) 838 - 845.
- [46] X.Y. Sun, T.J. Wang, Z.W. Wang, Y. Jin, The characteristics of coherent structures in the rapid expansion flow of the supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids* 24 (2002) 231 – 237.
- [47] K. Matsuyama, K. Mishima, K. Hayashi, H. Matsuyama, Microencapsulation of TiO₂ nanoparticles with polymer by rapid expansion of supercritical solution, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 87 - 95.
- [48] A. Tsutsumi, M. Ikeda, W. Chen, J. Iwatsuki, A nano-coating process by the rapid expansion of supercritical suspensions in impinging-stream reactors, *Powder Technology* 138 (2003) 211 - 215.
- [49] L.K. Campbell, B.K. Na, E.I. Ko, Synthesis and Characterization of Titania Aerogels,

- Chemistry of Materials 4 (1992) 1329 - 1333.
- [50] Y. Shimoyama, Y. Ogata, R. Ishibashi, Y. Iwai, Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide, *Chemical Engineering Research and Design* 88 (2010) 1427 - 1431.
- [51] Y. Shimoyama, T. Sugamura, Design of nano-needle titania and surface roughness of its film by processing sol-gel reaction and supercritical drying, *Chemical Engineering Research and Design* 113 (2016) 250 - 255.
- [52] A.H. Mamaghani, F. Haghghat, C.S. Lee, Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 247 - 269.
- [53] W.J. Fisk, A.H. Rosenfeld, Estimates of Improved Productivity and Health from Better Indoor Environments, *Indoor Air* 7 (1997) 158 - 172.
- [54] C.H. Ao, S.C. Lee, Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 103 - 109.
- [55] Y. Lu, D. Wang, C. Ma, H. Yang, The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde, *Building and Environment* 45 (2010) 615 - 621.
- [56] C.H. Ao, S.C. Lee, Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (2004) 131 - 140.
- [57] S.B. Riffat, X. Zhao, Preliminary study of the performance and operating characteristics of a mop-fan air cleaning system for buildings, *Building and Environment* 42 (2007) 3241 - 3252.
- [58] Y.H. Jan, L.Y. Lin, M. Karthik, H. Bai, Titanium Dioxide/Zeolite Catalytic Adsorbent for the Removal of NO and Acetone Vapors, *Journal of the Air & Waste Management Association* 59 (2009) 1186 - 1193.
- [59] B. Oregan, M. Gratzel, A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737 - 739.
- [60] M. Gratzel, Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight, *Chemistry Letters* Vol.34 (2005) No.1 8 - 13.
- [61] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, G. Will, P. Liu, An efficient and low-cost TiO₂ compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1319 - 1324.
- [62] S. Lee, J.H. Noh, H.S. Han, D.K. Yim, D.H. Kim, J.K. Lee, J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized

- Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 6878 - 6882.
- [63] S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, S. Hayase, Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel How to make gels with a small amount of gelator, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 33 – 39.
- [64] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1176 - 1188.
- [65] P. Joshi, L. Zhang, D. Davoux, Z. Zhu, D. Galipeau, H. Fong, Q. Qiao, Composite of TiO₂ nanofibers and nanoparticles for dye-sensitized solar cells with significantly improved efficiency, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 1507 - 1510.
- [66] W.A. Felsing, S.A. Durban, The vapor pressures, densities, and some derived quantities for acetone, *Journal of American Chemical Society* 48 (1926) 2885–2893.
- [67] A.I. Toryanik, Surface tension of aqueous solutions of acetone, *Journal of Structural Chemistry* 17 (1976) 464 - 465.
- [68] S.I. Kreps, Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols, *Journal of Chemistry & Engineering Data* 14 (1969) 98 - 102.
- [69] J.C. Bonnet, F.P. Pike, Surface properties of nine liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data* 17(1972) 145 - 150.
- [70] J. Zielkiewicz, Preferential solvation in amide + alcohol binary mixtures. Part2. The N-methylpyrrolidinone + methanol mixture at T = 313.15 K :thermodynamic results and molecular dynamics calculation, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 3193 - 3201.
- [71] F. Bandarkar, I.S. Khattab, F. Martinez, M. Khoubnasabjafari, S. Vahadati, A. Jouyban, Viscosity and surface tension of glycerol + N-methyl-2-pyrrolidone mixtures from 293 to 323 K, *Physics and Chemistry of Liquids* 53 (2015) 104 - 116.
- [72] T. Adrian, G. Maurer, Solubility of carbon dioxide in acetone and propionic acid at temperatures between 298 K and 333 K, *Journal of Chemical & Engineering Data* 42 (1997) 668 - 672.
- [73] K. Ishihara, A. Tsukajima, H. Tanaka, M. Kato, T. Sako, M. Sato, T. Hakuta, Vapor liquid equilibrium for carbon dioxide + 1-butanol at high pressure, *Journal of Chemical & Engineering Data* 41 (1996) 324 - 325.
- [74] M.J. Dávila, A. Cabanas, C. Pando, Excess molar enthalpies for binary mixtures related to supercritical antisolvent precipitation: carbon dioxide + N-methyl-2-pyrrolidone, *Journal of Supercritical Fluids* 42 (2007) 172 - 179.
- [75] A.A. Elsayed, O.G. Allam, S.H.S. Mohamed, H. Murad, Self Cleaning PET fabrics

- treated with nano TiO₂ chemically cross-linked with xanthenes gum or cyclodextrin, *American Journal of Nano Research and Applications* 3 (2015) 46 - 52.
- [76] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22 - 31.
- [77] S. Riaz, S. Nasseem, Controlled nanostructuring of TiO₂ nanoparticles: a sol–gel approach, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 74 (2015) 299 - 309.
- [78] Y. Zhang, Z. Zhao, J. Chen, L. Cheng, J. Chang, W. Sheng, C. Hu, S. Cao, C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 715 – 722.
- [79] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 355 - 361.
- [80] J.A. Sullivan, E.M. Neville, R. Herron, K.R. Thampi, J.M.D. MacElory, Routes to visible light active C-doped TiO₂ photocatalysts using carbon atoms from the Ti precursors, *Journal of Photochemistry and Photobiology* 289 (2014) 60 - 65.
- [81] Y.T. Lin, C.H. Weng, Y.H. Lin, C.C. Shiesh, F.Y. Chen, Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst, *Separation and Purification Technology* 116 (2013) 114 - 123.
- [82] Y. Cong, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, Z. Cui, J. Zhang, Core–shell structured carbonblack@TiO₂ microsphere with enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Letters* 138 (2015) 200 - 203.
- [83] M.A. Mumin, G. Moula, P.A. Charpentier, Supercritical CO₂ synthesized TiO₂ nanowires covalently linked with core–shell CdS–ZnS quantum dots: enhanced photocatalysis and stability, *Royal Society of Chemistry Advances* 5 (2015) 67767 - 67779.
- [84] Z. Chai, Q. Li, D. Xu, Photocatalytic reduction of CO₂ to CO utilizing a stable and efficient hetero–homogeneous hybrid system, *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2014) 44991 - 44995.
- [85] K.D. Machado, D.F. Sanchez, G.A. Maciel, S.F. Brunatto, A.S. Mangrich, S.F. Stolf, Vibrational, optical and structural studies of an amorphous Se_{0.90}S_{0.10} alloy produced by mechanical alloying, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 195406.
- [86] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 239 - 245.
- [87] J.G. McEvoy, W. Cui, Z. Zhang, Degradative and disinfective properties of carbon-doped anatase–rutile TiO₂ mixtures under visible light irradiation, *Catalysis Today*

- (2013) 191 - 199.
- [88] K.J.A. Raj, B. Viswanathan, Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, *Indian Journal of Chemistry* 48A (2009) 1378 - 1382.
- [89] H. Yang, X. Li, A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Photocatalytic degradation of methylene blue by MoO₃ modified TiO₂ under visible light, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 140 - 147.
- [90] T. Phongamwong, W. Donphai, P. Prasitchoke, C. Rameshan, N. Barrabeis, W. Klysubun, G. Rupprechter, M. Chareonpanich, Novel visible-light-sensitized Chl-Mg/P25 catalysts for photocatalytic degradation of rhodamine B, *Applied Catalysis B: Environmental* 207 (2017) 326 - 334.
- [91] H. Albetran, B.H. O'Connor, I.M. Low, Effect of calcination on band gaps for electrospun titania nanofibers heated in air–argon mixtures, *Materials and Design* 92 (2016) 480 - 485.
- [92] E.M. Neville, M.J. Mattle, D. Loughrey, B. Rajesh, M. Rahman, J.M. MacElroy, J.A. Sullivan, K.R. Thampi, Carbon-Doped TiO₂ and Carbon, Tungsten-Codoped TiO₂ through Sol–Gel Processes in the Presence of Melamine Borate: Reflections through Photocatalysis, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16511 - 16521.
- [93] A. Chatterjee, S.B. Wu, P.W. Chou, M.S. Wong, C.L. Cheng, Observation of carbon-facilitated phase transformation of titanium dioxide forming mixed-phase titania by confocal Raman microscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 1075 - 1080.
- [94] Z. He, W. Que, Y. He, Enhanced photocatalytic performance of sensitized mesoporous TiO₂ nanoparticles by carbon mesostructures, *Royal Society of Chemistry Advances* 4 (2013) 3332 - 3339.
- [95] C.C. Ting, S.Y. Chen, Influence of ligand groups in Ti precursors on phase transformation and microstructural evolution of TiO₂ thin films prepared by the wet chemical process, *Journal of Materials Research* 16 (2001) No.6 1712 - 1719.
- [96] H. Albetran, B.H. O'Connor, I.M. Low, Activation energies for phase transformations in electrospun titania nanofibers: comparing the influence of argon and air atmospheres, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2016) 122:367.
- [97] T. Tsukahara, Y. Kachi, Y. Kayaki, T. Ikariya, Y. Ikeda, ¹H, ¹³C, and ¹⁹F NMR Studies on Molecular Interactions of CO₂ with β-Diketones and UO₂(β-diketonato)₂DMSO Complexes in Supercritical CO₂, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 16445 – 16454.
- [98] E. Alonso, I. Montequi, S. Lucas, M.J. Cocero, Synthesis of titanium oxide particles

- in supercritical CO₂: Effect of operational variables in the characteristics of the final product, *The Journal of Supercritical Fluids* 39 (2007) 453 – 461.
- [99] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 855 – 874.
- [100] E.K. Michailidou, M.J. Assael, M.L. Huber, I.M. Abdulagatov, R.A. Perkins, Reference Correlation of the Viscosity of n-Heptane from the Triple Point to 600 K and up to 248 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 43 (2014) No.2.
- [101] A. Fenghour, W.A. Wakeham, V. Vesovic, The Viscosity of Carbon Dioxide, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 27 (1998) No.1.
- [102] L.A. Blanchard, J.F. Brennecke, Esterification of acetic acid with ethanol in carbon dioxide, *Green Chemistry* 3 (2001) 17 – 19.
- [103] Z. Hou, B. Han, X. Zhang, H. Zhang, Z. Liu, Pressure Tuning of Reaction Equilibrium of Esterification of Acetic acid with Ethanol in Compressed CO₂, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 4510 – 4513.
- [104] A. Tang, Y. Deng, J. Jin, H. Yang, ZnFe₂O₄-TiO₂ Nanoparticles within Mesoporous MCM-41, *The Scientific World Journal* 2012 (2012) 480527.
- [105] T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration, *Journal of Colloid and Interface Science* 433 (2014) 104–114.
- [106] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 2042 – 2047.
- [107] J. Lim, J. Feng, W. Yan, Excellent adsorption and desorption characteristics of polypyrrole/TiO₂ composite for Methylene Blue, *Applied Surface Science* 279 (2013) 400– 408.

使用記号

| | | | |
|--------------------|---|---|--------------------------------|
| X | : | homogeneous phase coefficient | [-] |
| Q_{CO_2} | : | molar ratio of CO_2 | $[\text{mol min}^{-1}]$ |
| M_{cell} | : | molar amount of solvent | [mol] |
| t_{h} | : | time required for the homogeneous phase formation | [min] |
| Ra | : | Arithmetic meab roughness | $[\mu\text{m}]$ |
| l | : | length of the film | $[\mu\text{m}]$ |
| $f(x)$ | : | roughness curve function | $[\mu\text{m}]$ |
| τ | : | homogeneous phase formation factor | [-] |
| m_{CO_2} | : | molar amount of carbon dioxide | [mol] |
| m_{react} | : | molar amount of the solution of TBO and HAc | [mol] |
| α | : | swelling ratio of the liquid phase | [-] |
| V_0 | : | volume of the liquid phase before the swelling | [ml] |
| V_1 | : | volume of the liquid phase after the swelling | [ml] |
| D | : | crystallite size of titanium oxide | $[\text{\AA}]$ |
| η | : | lattice strain of titanium oxide | [-] |
| K | : | Scherer constant | [-] |
| λ | : | radiation wavenumber of X-ray | [nm] |
| β | : | peak width at half maximum | [rad] |
| θ | : | angle of Braggs diffraction | [rad] |
| ε | : | average crystallite size | $[\text{\AA}]$ |
| C | : | concentration of methylene blue | $[\text{mol m}^{-3}]$ |
| C_0 | : | initial concentration of methylene blue | $[\text{mol m}^{-3}]$ |
| k_t | : | reaction rate constant | $[\text{mol min}^{-1}]$ |
| K_a | : | adsorption coefficient of methylene blue | $[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$ |
| k_{app} | : | apparent rate constant of methylene blue | $[\text{mol min}^{-1}]$ |
| λ_g | : | band gap absorption edge wavelength | [nm] |
| E_g | : | value of band gap | [eV] |
| f_A | : | weight fraction of anatase phase | [wt.%] |
| f_B | : | weight fraction of rutile phase | [wt.%] |
| I_A | : | intensity of the anatase (101) diffraction | [counts] |
| I_B | : | intensity of the rutile (110) diffraction | [counts] |
| D_{ave} | : | average particle size | [nm] |
| p_i | : | particle size in the certain section | [nm] |
| d_i | : | weight percentage of particle size in the section | [%] |

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始適切なご指導ご鞭撻を賜りました東京工業大学物質理工学院 下山裕介准教授に、深い感謝の意を表します。

本研究の共同研究者であり、約半年間という短時間ではありましたが、数多くの貴重な助言及びご指導を賜りましたウエスタンオンタリオ大学の Paul 教授に深く感謝の意を表します。

本論文の審査にあたり、数多くの有益なご助言ご指導を賜りました東京工業大学物質理工学院 伊東章教授、多湖輝興教授、谷口泉准教授、森伸介准教授に、厚く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、科学研究費補助金(日本学術振興会特別研究員奨励費)をいただきましたことを記し、ここに謝意を表します。

東京工業大学物質理工学院下山研究室の各位には、研究の遂行にあたり日頃より有益なご討論ご助言を頂いたことに、ここに感謝の意を表します。