

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870048

研究課題名(和文)水溶性錯体と制御剤の組み合わせによる多形と形態を制御した酸化チタン結晶の合成

研究課題名(英文) Synthesis of titania polymorph crystals with controlled structures employing water-soluble titanium complexes and molecular control agents

研究代表者

小林 亮 (Kobayashi, Makoto)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50613395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、水溶性チタン錯体の水熱処理による酸化チタン多形の形態制御および制御技術の確立を目指した。様々な化合物を制御剤として用いた結晶成長制御においては、ルチル型酸化チタンのc軸異方成長に対して、制御剤の官能基が与える影響を明らかにした。一方で、温和な条件において、高次数面など表面エネルギーが高い結晶面を露出したルチル型酸化チタン結晶が合成可能であることを見出した。加えて、合成が困難なブルックサイト型酸化チタンにおいても、高次数面露出結晶の合成や微粒子化を達成した。これらの成果により、本研究課題により、結晶の形態制御に対して、新たな知見を生み出すことに成功したといえる。

研究成果の概要(英文)：In this project, I have attempted hydrothermal synthesis of titania polymorphs with controlled morphologies and development of methodology for the morphological control. On the morphological control using molecular control agents, the effect of functional groups in compounds used as the molecular control agent on the anisotropic growth of rutile-type titania along c-axis was clarified. On the other hand, it was succeeded on synthesis of rutile crystals exposing facets with high energy such as high-index ones under mild conditions. In addition, synthesis of high-index faceted or nanosized brookite-type titania, which was difficult to be obtained as the single phase, was attained. These achievements produced novel knowledge for morphological control of crystals.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化チタン 水熱法 結晶成長 水 分子制御

### 1. 研究開始当初の背景

TiO<sub>2</sub>の組成を持つ酸化チタンは、白色顔料や光触媒として幅広い分野で利用されていることから、最も有用な機能材料の一つといえる。酸化チタンには常温常圧で8種類の多形が存在することが知られており、それぞれが異なる機能を示す。一方、形状異方性を有する酸化チタンは、ほかの材料と同じく、異方性による結晶の歪みや露出結晶面の面積割合の変化により、平衡形を有する酸化チタンよりも高機能を発揮することや、場合によっては、特異な機能を示すことが報告されている。たとえば、c軸方向に異方成長したルチル型酸化チタンは、平衡形を有するルチル型酸化チタンよりも高い誘電特性を示すことが理論から報告されている (*Phys. Rev. B*, 51, 13023 (1995))。また、高次数面や低次数面であっても表面エネルギーの高い結晶面を多く露出させることで、光触媒活性が向上することも報告されている (例えば *Nature*, 453, 638 (2008))。

既往の研究における酸化チタンの多形や結晶形態(異方成長)制御へのアプローチは、溶液チタン原料にその原料を分解しない添加物を制御剤として加え、熱処理を行うというものであった。しかしながら既存のチタン源は、強酸性水溶液やアルコキシドであるため安定に扱うことのできる条件が極めて限定されており、制御剤の選択に制限があった。そのため、既往の手法では、酸化チタンの多形と結晶形態の同時制御は著しく困難であり、結果として、報告される成果の多くは、偶発的な制御であった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では大別して以下の2つを目的とした。

(1) 異方成長したアナターゼ、ルチル、ブルッカイト型酸化チタン、TiO<sub>2</sub>(B)結晶の合成

これまでに、水溶性チタン錯体の水熱処理において、α-ヒドロキシ酸を制御剤として用いることで、ルチル型酸化チタンのc軸方向への異方成長制御が達成される傾向がみられていることから、まずこの結晶成長制御がどのような因子により達成可能であることを明らかにする。続いて、水溶性チタン錯体の水熱処理により、合成が容易なアナターゼ型とルチル型に加えて、ブルッカイト型やTiO<sub>2</sub>(B)が選択的に合成可能であることから、ルチル以外の酸化チタンの結晶形態制御を試み、どのような化合物によりどのような結晶形態(異方成長)制御が達成されるのかを調査する。

(2) 異方成長機構の解明および異方成長酸化チタン結晶作製手法の確立

(1)で実施する結晶成長(異方成長)制御を真の意味での制御にするために、結晶成長機構を明らかにする。そのために、結晶形態制御が達成された制御剤を中心に系統的

に化合物を抽出し、その効果を調査する。また得られる結晶に対して、電子顕微鏡観察や電子線回折測定などといった各種分光測定を行うことで成長機構の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、水溶性チタン錯体を原料とし、制御剤として機能する添加物を用いた水熱処理による酸化チタンの多形と結晶形態の同時制御を目指した(図1)。水溶性チタン錯体は既報にならぬ(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1285 (2010))、金属チタンを過酸化水素とアンモニア水で溶解し調製したペルオキシチタン酸錯体に錯形成剤を添加することで調製した。ここに制御剤として機能する化合物を添加し、水熱処理を実施した。制御剤の選定は、研究代表者らの既往の研究に基づき行った。得られた結晶に対して、粉末X線回折測定、Raman分光測定により相同定を、走査型および透過型電子顕微鏡を利用し形態の観察や結晶成長方向の特定を行った。また、析出した粒子への制御剤の吸着状態や量を測定するために、赤外分光測定や示差熱重量測定を実施した。得られた結果を、原料や制御剤、合成条件にフィードバックをかけることで系統的な調査を実施し、結晶形態制御の理論の構築を狙った。加えて、得られる粒子の物理的性質の調査として、窒素吸着による細孔分布や比表面積の測定を実施した。さらに、有機物の分解による光触媒活性評価を実施することで特性と結晶形態の関係を明らかにし、結晶形成制御による機能制御の可能性を探索した。

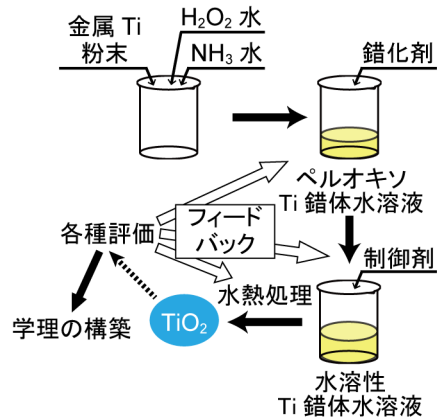


図1 本研究課題実施方法の概略

### 4. 研究成果

主な成果を以下に4項目に分けて述べる。

(1) ルチル型酸化チタンのc軸異方結晶成長制御

α-ヒドロキシ酸(R(OH)COOH)の内、最も分子量の小さいグリコール酸(R=CH<sub>2</sub>)が、ルチル型酸化チタンのc軸異方成長を促進するという研究代表者らの既往の研究を受け、炭素鎖が異なるα-ヒドロキシ酸がルチル型酸化チタンの結晶成長に与える影響を調査した。その結果、同物質量の添加物を加えたときに得られる粒子の長径の序列は、ヒ

ドロキシ酪酸 ( $R = C_3H_6$ ) > 乳酸 ( $R = C_2H_4$ ) > グリコール酸 ( $R = CH_2$ ) > 添加物なし, となり, 炭素鎖がより長いヒドロキシ酸を添加物として用いると, 粗大かつ異方性が高い粒子が析出する傾向が確認されることが明らかとなった (図1). また, メタノールなどの一価アルコールや酢酸などのモノカルボン酸を制御剤として用いると, アルコール添加時は長軸方向へのみの異方成長, カルボン酸添加時は, アスペクト比の変化は見られず粗大化が観察された. このことから, カルボキシ基は粒子の溶解再析出を促進させる効果が, ヒドロキシ基は  $c$  軸方向への異方成長を強く促進する効果があることが示唆された. また, 添加物の有無にかかわらず, 反応初期ではアナターゼがルチルとともに生成していた. 生成するアナターゼの量は, 炭素鎖が長い分子を制御剤として用いるほど多い傾向が観察された. このことから, 炭素鎖の長さは, 核生成に影響を与えており, 炭素鎖が長いほどアナターゼ核が優先的に生成すると考えた. 加えて, ルチル型酸化チタンの異方成長において, アナターゼオヨビルチルの溶解再析出により, ルチルが成長 (オストワルト成長) しているといえ, この成長過程においてもヒドロキシ酸が作用することで成長が制御されていると考えた. 以上の理由により, ヒドロキシ基とカルボキシ基を合わせ持つヒドロキシ酸において高い異方性を有するルチル結晶が生成したと結論付けた.

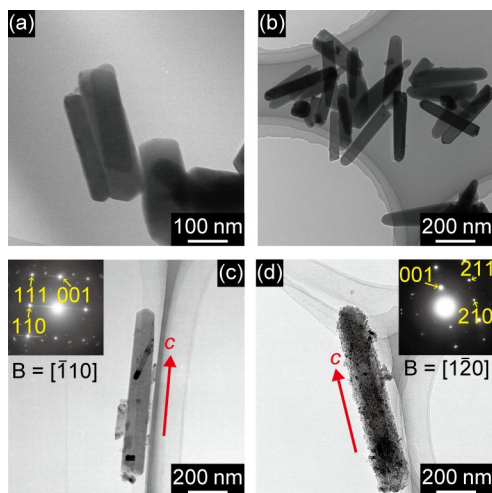


図2 様々な添加物存在下で得られたルチル結晶のTEM写真および電子回折図形 (a) 添加なし, (b) グリコール酸添加, (c) 乳酸添加, (d) ヒドロキシ酪酸添加. 添加量はすべて同じ.

得られた試料をシュウ酸水溶液に懸濁させ, 紫外線を照射することで, アスペクト比が異なる棒状ルチル型酸化チタン結晶のシュウ酸の光触媒分解能を評価した. すると, 短径が短い結晶ほど高い活性を示す傾向が見られた. 光触媒反応において, 結晶面ごとに酸化還元反応に対しての活性が異なるこ

とから, 短軸が短い粒子ほど, 速度論的に効率なシュウ酸の光触媒分解反応が進行したものと考えた.

## (2) 高次数面露出 rutile 型酸化チタンの合成

平衡形において, 露出する面積が小さい結晶面や露出しない結晶面は, エネルギー的に安定でなく高エネルギーを持つ. したがって, 平衡形と異なる形態を有する結晶は, 触媒などとしての応用において高性能や特異な機能の期待できる. 一連の研究において, 反応溶液のチタン濃度を変化させることで, 析出する結晶相および形態に変化があることが見出された. チタン濃度が 0.1M 以上のときは, 平衡形に近い棒状のルチル型酸化チタンが析出する (図2 (a)). 一方で, チタン濃度が 0.075 M 以下のとき, 多数の結晶面が露出した結晶や直方体状の結晶の析出が確認された (図2). X線回折および電子線回折測定より, 得られた粒子はルチル型酸化チタンであることが示された. また, 多結晶面露出結晶では, 少なくとも  $\{121\}$  や  $\{101\}$  が露出しており, 直方体状粒子は  $\{001\}$  と  $\{110\}$  から成る結晶であることが明らかとなった. またいずれの結晶においても表面には無数のステップが観察された. ルチル型酸化チタンの平衡形は図2 (a) で示されているような棒状粒子であり, 広く露出している面は  $\{110\}$  であることから, 本法により, 不安定な面が優先的に露出した結晶が得られているといえる. 既往の研究ではこのような高次数面や不安定な面が露出した酸化チタン結晶の合成には, 弗酸などの強酸が必要であった. したがって本研究により, 環境調和型のプロセスを用いても, 不安定な面が露出した結晶の合成が可能であることが示された.

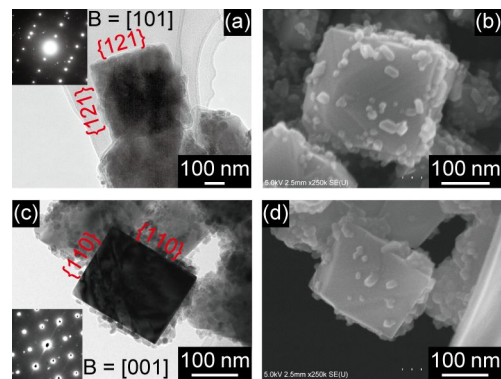


図3 温和な条件で合成可能であった不安定な面が露出したルチル結晶の (a, c) TEM写真と電子回折図形および (b, d) SEM写真. (b) と (c) は同じ粒子を撮影

## (3) 高次数面露出ブルッカイト型酸化チタンの合成

ルチル型酸化チタンの形態制御に効果があった  $\alpha$ -ヒドロキシ酸やアルコール存在下でブルッカイト型酸化チタンの水熱合成を実施したが, 得られる粒子は制御剤を加えて



いないとき(図3(a))と同様の棒状であった。これはブルッカイト型酸化チタンの合成には塩基性が必要であるために(*J. Mater. Sci.*, 43, 2158 (2008)),析出する結晶の表面が負に帯電し、静電的な反発のために制御剤が作用できなかったことによるものと考えた。一方で、ジメチルアミン( $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ )などのアミンを用いることで、アスペクト比が小さな多面体状ブルッカイト結晶が析出することをこれまでに見出していたことを受け、非共有電子対を持つ窒素を含有する化合物を制御剤として利用した。すると、グリシン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ )を添加したときに析出するブルッカイト結晶が微粒化する傾向が確認された(図3(b))。一方、ピコリン酸( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ )を用いたときには、添加物を加えていないときと同様の $c$ 軸方向に成長し、 $\{210\}$ の露出割合が多い棒状粒子の析出が観察された(図3(c))。しかしながらその先端の形状は、制御剤を加えていないときに得られる結晶よりも丸くなっていることが確認された。高解像度写真(図3(d))より、表面に無数のステップが確認されたことから、ピコリン酸を用いることで、高次数面が露出したブルッカイト型酸化チタン結晶を得ることに成功した。ピコリン酸を用いることでルチル型酸化チタンやマグネタイト結晶においても高次数面を露出させることに成功しており、ピコリン酸のように非共有電子対を有する窒素とカルボキシ基を持つ化合物が高次数面露出に有効であることが示唆された。

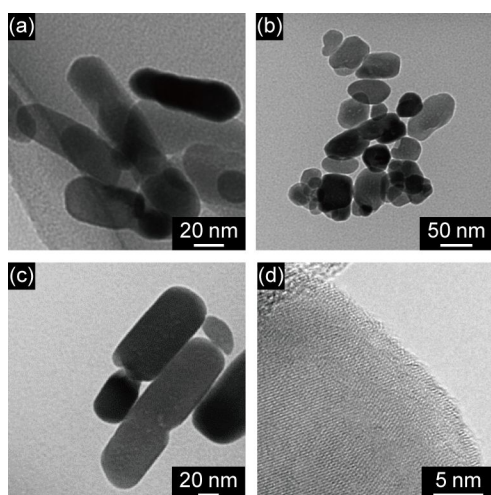


図4 形態が制御されたブルッカイト型酸化チタン結晶のTEM写真(a)添加なし、(b)グリシン添加、(c,d)ピコリン酸添加。(d)は(c)で観察される棒状粒子の先端の拡大

#### (4) 制御剤存在下における $\text{TiO}_2(\text{B})$ ナノ粒子の生成

本研究課題で対象とした酸化チタン多形の内、報告されている合成手法が最も少ない  $\text{TiO}_2(\text{B})$  について、ルチル型やブルッカイト型酸化チタンの結晶成長制御に効果のあった制御剤を用いた結晶成長制御を試みたところ、

いずれの場合においても数 nm から十数 nm の微粒子の凝集体が得られるのみであった。しかしながら、様々な制御剤存在下においても  $\text{TiO}_2(\text{B})$  を単相で析出可能なことが明らかとなった。この結果は、今後、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  の結晶成長制御技術の開発において、重要な知見であるといえる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計4件)

Makoto Kobayashi, Synthesis and Development of Titania with Controlled structures, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 印刷中.

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcersj2/-char/ja/>

小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, 酸化チタン多形の水熱結晶成長, *結晶成長学会誌*, 査読有, 42, 2015, 283-289.

<http://www.jacg.jp/jacg/journal/index.html>

Makoto Kobayashi, Minoru Osada, Hideki Kato, Masato Kakihana, Design of Crystal Structures, Morphologies, and Functionalities of Titanium Oxide Using Water-soluble Complexes and Molecular Control Agents, *Polymer Journal*, 査読有, 47, 2015, 78-83. DOI: 10.1038/pj.2014.89

##### [学会発表](計18件)

Makoto Kobayashi, Sungho Lee, Hideki Kato, Masato Kakihana, Hydrothermal Synthesis of Rutile-type Titania with Uncommon Shapes, The 18<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016年8月9日, 名古屋国際会議場(名古屋).

小林亮, 多形・形態を制御した酸化チタン多形の合成とその展開, 日本セラミックス協会2016年年会, 2016年3月15日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京).

Makoto Kobayashi, Minsung Kim, Hideki Kato, Masato Kakihana, Synthesis of ceramics with controlled nano- and micro-structures by aqueous solution methods, EMN Meeting on Ceramics 2016, 2016年1月26日, Kowloon (Hong Kong).

小林亮, 灘浩樹, 加藤英樹, 垣花真人, 水熱法による rutile 型酸化チタンの  $c$  軸既報成長とその機構解明, 粉体粉末冶金協会平成27年度秋季大会(第116回講演大会), 2015年11月11日, 京都大学百

周年時計台記念館.

Makoto Kobayashi, Hideki Kato,  
Masato Kakihana, Hydrothermal  
Synthesis of Titania and Magnetite  
Crystals with Unique Morphologies,  
The 2014 Collaborative Conference on  
Crystal Growth (3CG2014), 2014 年 11  
月 6 日, Phuket (Thailand)

〔その他〕

本研究助成による成果を含む業績により、  
以下の賞を受賞した。

小林亮, 多形・形態を制御した酸化チタ  
ンの合成とその展開, 第 70 回 (平成 27  
年度) 日本セラミックス協会賞進歩賞,  
日本セラミックス協会, 2016 年 6 月 3 日 .

小林亮, 水熱法による酸化チタンのナノ  
マクロ構造制御と高機能化, 第 25 回  
(平成 26 年度) トーキン科学技術賞,  
公益財団法人トーキン科学技術振興財  
団, 2015 年 3 月 5 日 .

ホームページ等

東北大学多元物質科学研究所垣花研究室

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kakiha  
na/](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kakihana/)

新機能無機物質探索研究センター

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CENI  
M/index.html](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CENIM/index.html)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小林 亮 ( KOBAYASHI MAKOTO )

東北大学多元物質科学研究所・助教

研究者番号 : 50613395