

平成 22 年 5 月 6 日現在

研究種目：基盤研究(G)

研究期間：2007～2009

課題番号：19569001

研究課題名（和文） 酸化チタンナノ結晶化ガラスの透明光触媒材料への展開

研究課題名（英文） Application of glass-ceramics containing TiO₂ nanocrystals for transparent photocatalytic material

研究代表者

正井 博和 (MASAI HIROKAZU)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10451543

研究成果の概要（和文）：

酸化チタンナノ結晶が選択的に析出した透明な結晶化ガラスを創製した。高い屈折率を有するTiO₂結晶の析出サイズを制御することにより結晶化ガラスにおける透明性を達成した。TiO₂結晶化ガラスにおいて、準安定相であるアナターゼ相を選択的に結晶化させることに成功し、ガラスの化学組成と析出結晶相とに相関があることを見出した。一方、表面近傍の構造変化をパルスレーザーや化学処理により検討した。これらの結果より、本結晶化ガラスにおいて、透明光触媒材料への応用の可能性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Transparent glass-ceramics with TiO₂ nanocrystallites have been fabricated. By controlling precipitated size of TiO₂ that possesses high refractive index, high transparency of the glass-ceramics was obtained. Preparation of metastable anatase was observed in transparent TiO₂ glass-ceramics, which indicates that there is a correlation between the chemical composition of glass and the precipitated crystalline phase. On the other hand, we examined surface structural change by pulsed laser irradiation or chemical treatment. These results have shown that the present TiO₂ glass-ceramic can be a candidate for transparent photocatalytic material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ガラス・結晶化ガラス・酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

- (1) 結晶化ガラスは、高い透明性や広い透過波長性、および優れた賦形性等のガラス本来の特性と、ガラスを結晶化させることにより析出する結晶固有の特性を兼ね備えたガラス材料である。一方、酸化チタンは優れた化学的耐久性と高い屈折率を有する酸化物半導体であり、光触媒機能を有することが1970年代に報告された。近年、酸化チタンは、ガラス基板表面に成膜され、光触媒能を有する透明材料として広く用いられている。しかし、表面に付着した汚れの物理除去によりコーティング膜が経時変化するため、定期的に酸化チタン膜をコーティングする必要がある。
- (2) これに対して、ガラス中に結晶化させた酸化チタン微粒子を均一に分散させることができれば、経時変化による物性の変化がほとんどなく半永久的に光触媒能を材料に賦与することができると考えられる。のみならず、ガラスの賦形性を生かした応用展開が期待できる。
- (3) しかし、酸化チタンは、通常、他の酸化物結晶の成長を促進する核形成剤としてガラス中に添加されているため、選択的な酸化チタンの結晶化は困難であった。実際、ガラス中から選択的に酸化チタンを析出させた透明結晶化ガラスは2006年の我々の報告以前にはなされていなかった。また、高い屈折率を有する酸化チタンの析出サイズを制御しなければ、得られる結晶化ガラスが失透してしまうという問題がある。

2. 研究の目的

研究者は特定のガラス組成における酸化チタンの選択的結晶化の達成を2006年に速報として論文発表したが、結晶化機構の解明、および光触媒能の詳細な検討は未だ達成できていない。そこで、実用に供しうる機能材料として、本結晶化ガラスを世界に発信するために本研究の研究期間内の目標を「酸化チタン ナノ結晶化ガラスを用いた透明光触媒材料への応用展開」とした。

本研究の目的を達成するために、明らかにすべき目標を、研究初年度において、次のように決定した。

- 1) 酸化チタン ナノ結晶を選択的に析出するガラス組成の探索・および最適組成
- 2) 酸化チタン ナノ結晶化ガラスにおける結晶化に伴う局所構造変化
- 3) 酸化チタン ナノ結晶の粒子径および結晶化の制御と透明性の相関
- 4) アナターゼ型酸化チタン ナノ結晶の選択的結晶化と光触媒作用

3. 研究の方法

まず、我々が既に見出した酸化チタンを選択的に析出するガラス組成を中心として、組成の探索をおこなった。ガラスは種々の酸化物、あるいは炭酸塩を原料とし、秤量混合したのちアルミナルツボ、あるいは白金ルツボを用いた熔融急冷法で作製した。ガラスの熔融温度は、概して1350~1400℃、熔融時間は40~60分である。融液を冷却して得られるガラスを、ガラス転移温度において除歪して、目的の母ガラスが得られた。切断し表面研磨を施された母ガラス(約10mm×10mm×1mm)を熱処理することで、目的の結晶化ガラスが得られた。

結晶化ガラスの物性評価には、X線回折(XRD)、光吸収測定、屈折率測定、透過型電子顕微鏡(TEM)、X線光電子分光(XPS)などを用いた。一方、光触媒評価は、メチレンブルーの分解反応を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン結晶化ガラス用母ガラスの透明性の向上を達成した。結晶化ガラスの光触媒能を確認した。

既に報告した酸化チタン結晶化ガラスにおいて、熱処理をおこなう前の母ガラスは、可視光域において、10%程度の透過率であり、結晶化後の透明性を考慮すると重大な問題であった。また、光触媒能の評価もおこなわれていなかった。

研究者は選択的に酸化チタンを析出させるガラス組成に、少量のSnO₂を添加することで500 nmにおける透明性を60%程度まで向上させることに成功した。図1は、得られたガラスの写真と、吸収スペクトルである。SnO₂添加量の増大に伴い、ワイン色から薄い黄色へと試料の色が劇的に変化していることがわかる。さらに、この結晶化ガラスを熱処理することにより、酸化チタンが選択的に析出することを確認した。母ガラスの透明性向上と酸化チタンの選択結晶化が達成された。また、このガラスの着色が酸化ビスマス由来の成分であることも明らかにした。

また研究者は、連携民間企業と協力し、本結晶化ガラスにおける光触媒能を評価した。実際には紫外光をメチレンブルー水溶液に照射し、その濃度変化より単位表面積あたりの光触媒能を評価した。比較光触媒材料として、アナターゼ80%ルチル20%からなる一般的なP-25という光触媒材料を用いた。結晶化ガラスの単位表面積あたりの光触媒能はP-25の10分の1程度であったが、結晶の単位表面積あたりの光触媒能は過小評価し

でも P-25 の 50%以上であった。ここで、用いた本研究の結晶化ガラスの析出結晶相が、ルチルであることを考慮すると、得られた結果は、結晶化ガラスとしてガラス中に酸化チタンを析出させることで、単位体積あたりの光触媒能が飛躍的に向上していることを示している。

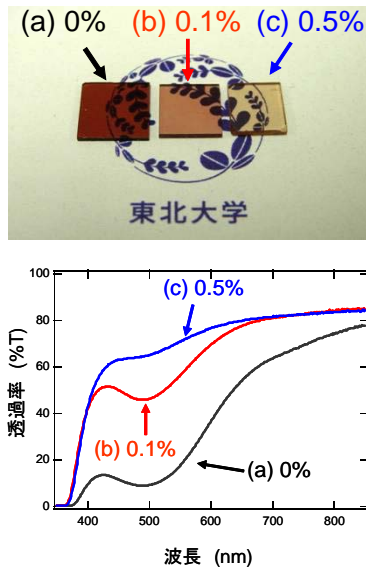


図 1 SnO 添加ガラスの写真(上)と透過スペクトル(下)

論文発表

H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **92**, 141902 (2008).

(2) 酸化チタンが析出可能なガラスに対して紫外パルスレーザーを照射し、表面近傍の微細構造を誘起させることに成功した。

研究者は、酸化チタンが析出可能なガラスに対して紫外パルスレーザーを照射することで表面近傍の構造変化を誘起させることを試みた。まず、位相マスクを用いてレーザー照射することにより、図 2(a)のような周期構造をガラス表面に形成させることに成功した。一方、試料表面近傍においては、レーザー照射により、酸化チタン結晶ではなく、ビスマスクラスタが生成している様子が TEM 像から確認できる(図 2(b))。この結果は、パルスレーザー照射による結晶化により、通常の電気炉を用いた結晶化と異なる位相構造を誘起できることを示している。

論文発表

H. Masai *et al.* *Opt. Express* **16**, 2614 (2008).

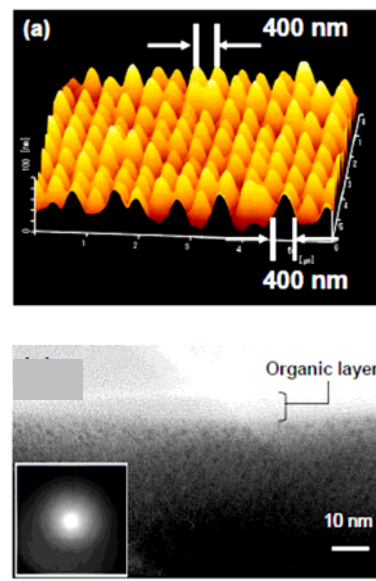


図 2 (a) 位相マスクを用いてパルスレーザーを照射した後の試料表面の AFM 像 (b) 照射表面の断面 TEM 像

(3) 酸化チタンが析出可能なガラス系における赤外発光特性を見出した。

赤外領域において広帯域の発光を示す Bi_2O_3 を含有するガラスは、新しい光学材料として注目を集めている。熱処理により TiO_2 を選択的に析出する $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (CaBBAT) ガラスは、酸化ビスマスを含有するガラスとして、近赤外における発光特性を示すことが期待される。

研究者は、豊田工大の大石先生・鈴木先生の協力の下、CaBBAT ガラスにおける近赤外発光スペクトルと ESR スペクトルを測定し、それらの解析により、SnO の添加効果、および CaBBAT ガラスにおける発光の起源について考察をおこなった。その結果、ガラス中の低原子価のビスマスが発光の起源である

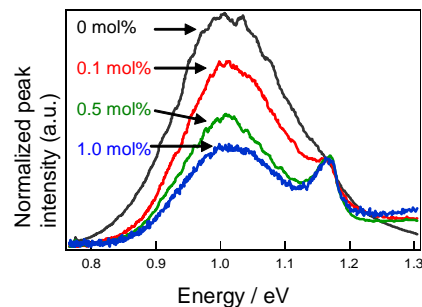


図 3 SnO 量の異なる CaBBAT ガラスからの発光スペクトル。測定温度は 473 K、励起光源は 800nm の Ti サファイアレーザー

ことを明らかにした。近赤外の発光を示すガラス材料の起源を明らかにしたという点で、価値ある結果である。

論文発表

H. Masai *et al.* *J. Appl. Phys.* **105**, 083538 (2009).

H. Masai *et al.* *J. Appl. Phys.* **106**, 103523 (2009).

(4) ビスマスフリーの酸化チタン透明ナノ結晶化ガラスの作製に成功した。母ガラス、および結晶化ガラスの透明性の大幅な向上に成功した。アナターゼを主な析出結晶相として析出させることに成功した。

これまでに報告された酸化チタン結晶化ガラスは、重金属である酸化ビスマスを含有する組成であり、環境の面から、ビスマスフリーのガラスが望ましいと考えられる。また、可視光領域の吸収はビスマスに由来するものであり、透明性向上の観点からも新規組成が望ましいと考えられる。

2008年、研究者は酸化ビスマスを他の二種類の酸化物に置換することにより、ビスマスフリーの酸化チタン結晶化ガラスを作製することに成功した。図4は、得られたビスマスフリーの酸化チタン結晶化ガラスと、これまでのビスマス含有結晶化ガラスを示す。以前の結晶化ガラスで確認された青色の散乱光が見られず、可視光域で優れた透明性を有していることが判る。

また、図5に示すように得られた結晶化ガラスのXRDパターンは、アナターゼの析出が結晶化ガラスで確認されていることがわかる。また、電子線回折パターンからも、アナターゼの析出が確認できた。これまで、準安定なアナターゼのガラスからの析出は困難とされてきた。本研究で得られた結果は、ビスマスフリーで、透明性を有し、かつ、アナターゼを主析出相として含有する透明ナノ結晶化ガラスが実際に得られたことを示しており、これまでにない、革新的材料として非常に有望であるといえる。

論文発表

H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **94**, 151910 (2009).

H. Masai *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, accepted



図4 Bi含有酸化チタン結晶化ガラス(左)とBiフリー酸化チタン結晶化ガラス(右)の写真

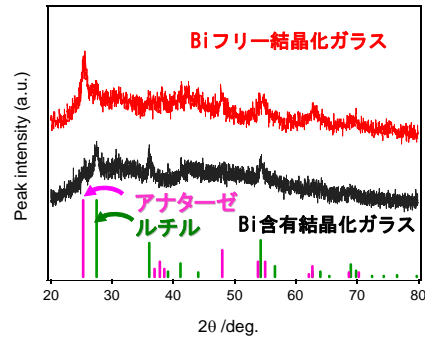


図5 図4のBi含有酸化チタン結晶化ガラスとBiフリー酸化チタン結晶化ガラスのXRDパターン

(5) ガラスへの位置選択的な結晶化に関する研究をおこなった。

ガラスの結晶化は、熱的に安定な結晶相への相転移現象であるが、透明性を向上させるためには、析出結晶子サイズをナノサイズに制御することと、析出部位を限定し、ガラスと結晶の界面における光散乱を低減させる必要がある。通常の熱処理では、ガラス全体から結晶の析出が進行するが、光を吸収する元素の非輻射緩和による発熱を利用することにより、位置選択的に温度を上昇させ結晶化を誘起させることが可能になる。

研究者は、赤外線を吸収する元素(例えば、Cu, Fe)を含有するガラスに対して、赤外線による加熱処理をおこなうことにより試料表面近傍に結晶を析出させる手法に関する特許を申請した。結晶化ガラスの表面近傍における結晶化を誘起できる有効な手法であるといえる。

論文発表

H. Masai *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, accepted

(6) ガラス表面を化学処理することにより、酸化チタン結晶を有する微細構造が作製できることを明らかにした。

結晶化ガラスの機能性を向上させる手法として、表面近傍の微細構造化が挙げられる。また、高い屈折率を有する酸化チタンから成る微細構造は、光学的応用の観点からも興味深い。

研究者は、酸化チタン結晶化ガラス表面に対して、酸を用いた化学処理を施すことにより、表面近傍で、結晶含むマイクロメートルオーダーの微細構造を形成させることに成功した。結晶化条件や化学処理条件を検討することにより、ナノオーダーの微細構造を作製できることを示しているといえる。

(7) まとめ

以上の研究成果により、申請者は、可視光領域において透明性を有する酸化チタン結晶化ガラスを創製することに成功した。一方、酸化チタンの析出結晶相として、安定相のルチルと準安定相のアナターゼとを選択的に析出させることにも成功した。これらの成果より、当初の目的をかなりの部分達成することができたと考えられる。今後は、結晶の体積分率の増加、および、表面近傍の処理による光触媒能の向上が必要になってくると考えられる。

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 7 件)

- 1) H. Masai, E. Kanamori, Y. Takahashi, T. Fujiwara “Surface crystallization of $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glass using IR furnace” *Journal of Non-Crystalline Solids* **accepted** (2010). 査読有
- 2) H. Masai, T. Toda, Y. Takahashi, T. Fujiwara “Fabrication of Bi-free TiO_2 nano-crystallized glass” *Journal of Non-Crystalline Solids* **accepted** (2010). 査読有
- 3) H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, T. Suzuki, T. Ohishi “Correlation between NIR emission and bismuth radical species of Bi_2O_3 -containing aluminoborate glass” *Journal of Applied Physics*, **106**, 103523/1-103523/5 (2009). 査読有
- 4) H. Masai, T. Toda, Y. Takahashi, T. Fujiwara “Fabrication of Anatase

Precipitated Glass-Ceramics Possessing High Transparency” *Applied Physics Letters*, **94**, 151910/1-151910/3 (2009). 査読有

- 5) H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara “Addition effect of SnO in optical property of Bi_2O_3 -containing aluminoborate glass” *Journal of Applied Physics*, **105**, 083538/1-083538/4 (2009). 査読有
- 6) H. Masai, T. Fujiwara, H. Mori “Effect of SnO addition on optical absorption of bismuth borate glass and photocatalytic property of the crystallized glass” *Applied Physics Letters*, **92**, 141902/1-141902/3 (2008). 査読有
- 7) H. Masai, S. Mizuno, T. Fujiwara, H. Mori, T. Komatsu “Fabrication of metal nanocluster and nanoparticles in the $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glass by irradiation of XeCl pulsed laser” *Optics Express*, **16**, 2614-2620 (2008). 査読有

[学会発表] (計 18 件)

- 1) 正井博和、金森英児、戸田達也、平川圭祐、高橋儀宏、藤原巧 “ TiO_2 結晶化ガラスの結晶化挙動とその形態制御” 日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京農工大学
- 2) 平川圭祐、正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “ TiO_2 結晶化ガラスにおける結晶形態の評価” 第 48 回セラミックス基礎科学討論会、2010 年 1 月 12 日、沖縄
- 3) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “金属ナノ粒子含有ガラスの光学物性と結晶化挙動” 第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2009 年 10 月 29 日、京都大学
- 4) 正井博和、金森英児、高橋儀宏、藤原巧 “Space selective crystallization using IR furnace” Crystallization-2009、2009 年 9 月 12 日、イグアス (ブラジル)
- 5) 金森英児、正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “チタニア結晶化ガラスの赤外線集光炉による表面結晶化” 第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 10 日、富山大学
- 6) 正井博和、戸田達也、高橋儀宏、藤原巧 “Fabrication of TiO_2 nano-crystallized glass” International conference on the Physics on Non-Crystalline Solids、2009 年 9 月 9

- 日、イグアス (ブラジル)
- 7) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “酸化ビスマスを含まない酸化チタン結晶化ガラスの作製” 第 55 回応用物理学関連総合講演会、2009 年 4 月 1 日、筑波大学
 - 8) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “ビスマスフリー酸化チタンナノ結晶化ガラスの作製” 日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 18 日、東京理科大学
 - 9) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧 “Fabrication of TiO_2 nano-crystallized glass containing no Bi_2O_3 ” 第 47 回セラミックス基礎科学討論会、2009 年 1 月 8 日、大阪
 - 10) 正井博和、金森英児、高橋儀宏、藤原巧 “Crystallization Behavior of MO_x -Doped $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$ glass” The 6th International Conference on Borate glasses, crystals and melts、2008 年 8 月 20 日、姫路
 - 11) 正井博和、立花伸浩、高橋儀宏、藤原巧、小松高行 “ $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$ ガラスにおける構造と光吸収特性” 第 55 回応用物理学関連総合講演会、2008 年 3 月 29 日、日本大学
 - 12) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧、小松高行 “酸化チタン結晶化ガラスの作製と結晶化挙動” 日本化学会第 88 春季年会 (2008)、2008 年 3 月 27 日、立教大学
 - 13) 立花伸浩、正井博和、高橋儀宏、藤原巧、 “SnO 添加による CaBBAT ガラスの透明性向上” 日本セラミックス協会 2008 年年会、2008 年 3 月 20 日、長岡技術科学大学
 - 14) 金森英児、正井博和、高橋儀宏、藤原巧、 “チタニアナノ結晶化ガラスにおける結晶相と組成の検討” 第 62 回応用物理学会東北支部学術講演会、2007 年 12 月 7 日、東北大学
 - 15) 正井博和、高橋儀宏、藤原巧、小松高行 “ビスマスガラスの可視光域における透明性向上” 第 48 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、2007 年 11 月 30 日、豊橋技術科学大学
 - 16) 正井博和、藤原巧、高橋儀宏、森宏、小松高行 “ $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$ 結晶化ガラスの透明性向上” 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム、2007 年 9 月 12 日、名古屋工業大学
 - 17) 正井博和、藤原巧、坂本明彦、瀬戸直 “ $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$ ガラスの透明性向上と結晶化挙動” 第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 6 日、北海道工業大学
 - 18) 正井博和、高橋儀宏、森宏、藤原巧、小松高之 “Fabrication of TiO_2 nano-crystallized glass” International Congress on Glasses, 2007 年 7 月 4 日、

ストラスブール (フランス)

[図書] (計 2 件)

- 1) 藤原巧、高橋儀宏、正井博和 「ガラスの結晶化/光結晶化と非線形光学応用」セラミックス 43 巻 12 号 1036-1041 (2008)
- 2) 藤原巧、正井博和 「酸化チタン透明ナノ結晶化ガラスの創製—時空間レーザー結晶化制御によるガラスベース未来材料—」未来材料 (NTS 社)、8 p.22-28 (2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 結晶化ガラス及びそれを用いた光触媒部材

発明者: 藤原巧、正井博和、坂本明彦、瀬戸直

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許出願 2007-227847

出願年月日: 2007 年 9 月 3 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/fujiwara-1ab/>

新聞報道 :

日経産業新聞 (2007 年 4 月 23 日)

日刊工業新聞 (2007 年 4 月 16 日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

正井 博和 (MASAI HIROKAZU)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10451543

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし