

原著論文

二成分系高温溶液を用いた光触媒 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの 環境調和型育成

手嶋勝弥^{1,*}, 杉浦詩織¹, 湯蓋邦夫², 鈴木孝臣^{1,3}, 遠藤守信^{3,4}, 宍戸統悦²,
大石修治^{1,3}

¹信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

²東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

³信州大学カーボン科学研究所, 380-8553 長野市若里 4-17-1

⁴信州大学工学部電気電子工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

Environmentally Friendly Growth of Photocatalytic $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Whiskers from the High-temperature Solutions of Two-component System

Katsuya TESHIMA^{1,*}, Shiori SUGIURA¹, Kunio YUBUTA², Takaomi SUZUKI^{1,3}, Morinobu ENDO^{3,4},
Toetsu SHISHIDO², Shuji OISHI^{1,3}

¹Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University,
4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

²Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

³Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

⁴Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University,
4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received April 6, 2007; E-mail: teshima@gipwc.shinshu-u.ac.jp

Sodium hexatitanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) whiskers with hexagonal prismatic shape, which elongated in the direction of $\langle 010 \rangle$, have been grown by the slow-cooling of NaCl-TiO_2 (anatase) mixtures. The $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers had average lengths of up to $380 \mu\text{m}$ and widths of up to $4 \mu\text{m}$ and were transparent and colorless. The whiskers exhibited good photocatalytic activity under UV light irradiation. Sodium chloride was found to be a very suitable flux for environmentally friendly growth of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers and tubes.

Key Words: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, Whisker, Photocatalyst, NaCl , Anatase

1. 緒言

近年, 最先端デバイスの超精密化や高性能化の目覚ましい進歩により, 形状やサイズ, または配列などを制御する結晶育成がますます重要になっている。その代表例として, サイズ効果が期待されているナノ粒子, 一次元材料のチューブやウィスカー[1-6], あるいは二次元材料の薄膜[7-9]が挙げられる。これらの材料は, その特徴的な形態に依存して, さまざまな異方的な特性を示すことが知られている。したがって, その特性を最大限に引き出すためには, 形状, サイズあるいは結晶性などを精密に制御することがきわめて重要である。現在, さまざまな一次元材料が研究・開発され, 半導体, クリーンエネルギーあるいは環境機能デバイスとしての応用が期待されている。

六チタン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) は単斜晶系(空間群: $C2/m$)に属し, トンネル型構造をもつ物質である (Fig.1)[10-12]。その格子定数は $a = 1.513$, $b = 0.375$ および $c = 0.916 \text{ nm}$ であり, $\beta = 99.3^\circ$ である[13,14]。融点は約 1300°C であり, 密度は $3.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である[13,14]。Fig.1 に示すように, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は Ti を中心にした TiO_6 八面体の稜や頂点により三

次的なネットワークを構築し, 空孔が連続的につながったトンネルを形成する。そのトンネル空間に Na^+ イオンが存在

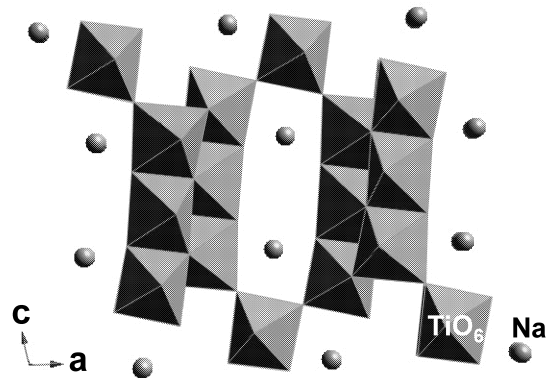


Fig.1 Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

する。アルカリ金属イオン（例えば Na, K, Rb）の大きさによって、トンネルのサイズが変化し、骨格である TiO_6 八面体構造も変形する。このため、アルカリ金属種により、チタン酸塩がもつ特性に差異が生じる。 b 軸の格子定数が極端に小さく、さらに結晶構造を反映して、一般的に $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は針状（ウィスカー）や柱状結晶として成長する。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーは、化学的に安定な物質であり、断熱性、耐熱性および耐摩耗性などの特長をもつ。紫外光照射下では、光触媒特性を発現することも知られている[5,15,16]。

六チタン酸塩ウィスカーはこれまでに焼成法、水熱合成法およびフラックス法などにより作製されている[5,10,16-20]。溶液法の一つであるフラックス法は、融点よりもはるかに低い温度で自形をもつ結晶を育成できる利点がある[3-6,21-24]。また、フラックス法には特殊な装置は不要であり、単純な加熱装置と容器があれば結晶を育成できる。フラックス法は、高温溶液を過飽和にする手段により、徐冷法、蒸発法、あるいは温度差法に大別できる。結晶育成においては、フラックスの選択がきわめて重要である。筆者らは、溶質に化学量論組成の $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ を用い、フラックスに NaCl を用いた徐冷法、あるいは $\text{NaCl} \cdot \text{TiO}_2$ (ルチル) 二成分系高温溶液を用いた徐冷法により、きわめて高品質な $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を育成できることを見出している[5,6]。筆者らがこれまでに見出した NaCl フラックスは、天然に豊富に存在し、環境や人体への影響がきわめて小さな物質である。また、水に容易に溶解するため、フラックスと成長した結晶を分離し易いなどの特長ももつ。そのため、 NaCl フラックス法による結晶育成は、現代のものづくり事情に適応した環境調和型プロセスであるといえる。

本研究の目的は、 $\text{NaCl} \cdot \text{TiO}_2$ (アナターゼ) 二成分系高温溶液の徐冷により、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーを育成し、評価することである。特に、 NaCl と TiO_2 の高温溶液における Ti 濃度とウィスカー成長の関係を調査した。また、異なる TiO_2 (ルチルとアナターゼ) によるウィスカー成長の違いも考察した。

2. 実験方法

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの育成には、 TiO_2 (アナターゼ、和光純薬工業製、特級試薬) および NaCl (和光純薬工業製、特級試薬) の各粉末試薬を用いた。高温溶液中で、 TiO_2 と NaCl が反応し、大気から酸素が供給されることで目的結晶が育成されることを期待した。Ti 濃度が 0.3~13 mol% となるように、 NaCl (21.230~29.754 g) と TiO_2 (0.122~4.353 g) を秤量した。所定の割合で乾式混合した調合物約 25~30 g を容量 30 cm^3 の白金るつぽに充填し、ふたをして電気炉に入れた。1100 $^\circ\text{C}$ まで約 45 $^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の加熱速度で昇温し、その温度で 10 h 保持した後、5 $^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ の冷却速度で 500 $^\circ\text{C}$ まで徐冷した。その後、電気炉の電源を切り、炉内で室温まで放冷した。るつぽを温水中に浸して、残存する NaCl フラックスを溶解し、生成したウィスカーを取り出した。

生成したウィスカーを光学顕微鏡 (NIKON 製, SMZ800) や走査型電子顕微鏡 (SEM, HITACHI 製, S-4100) により観察した。また、粉末 X 線回折 (XRD, X 線源: $\text{CuK}\alpha$, SHIMADZU 製, XRD-6000) 法により結晶相を同定し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS, HORIBA 製, EMAX) 法により結晶中の元素分布を観察した。任意抽出したウィスカー (約 200 個) の長さ (L 値) と幅 (W 値) を測定し、その平均値 (L_{av} および W_{av} 値, 上位 100 個) を求め、形態を評価した。さらに、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーによる有機色素 (メチレンブルー) の紫外光分解実験を以下の手順で実施し、ウィスカーの光触媒特性の有無を評価した。紫外光光源として、市販のブ

ラックライト (中心波長 352 nm, 15 W \times 2) を用いた。メチレンブルー水溶液 (濃度 0.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 50 ml に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカー 0.5~1.0 g を添加して青色懸濁液を作製した。その懸濁液に紫外光を照射し、その色変化を観察した。比較として、ウィスカーを添加せずに同様の光分解実験を実施した。

3. 結果と考察

$\text{NaCl} \cdot \text{TiO}_2$ (アナターゼ) 系高温溶液から、すべての育成条件で無色透明の $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが生成した。放冷直後のるつぽ内部の様子を Fig.2a に示す。生成したウィスカーが固化した溶液全体に均一に分散して存在し、その全体が白色に見えた。筆者らはこれまでに、 TiO_2 (ルチル) を原料に用いた二成分系高温溶液から、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの育成に成功している[6]。この場合、ウィスカーはるつぽ底部に集合し、上部には透明な NaCl フラックスのみが固化した。比較として、 TiO_2 (ルチル) を原料に用いた場合のるつぽ内部の様子も示す (Fig.2b)。ウィスカーの生成状況は、出発原料に用いた TiO_2 の種類 (アナターゼとルチル) に大きく依存することがわかった。これは、密度、格子エネルギーあるいは溶解度などが TiO_2 の種類により異なり、高温溶液中での TiO_2 の拡散状態が異なるためと考えられる。Fig.3 に、生成した $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの一例を示す (Ti 濃度 1.5 mol%)。生成したウィスカーは、ひとつひとつが個々に分離されていた。 TiO_2 (ルチル) を原料に用いた場合、ウィスカーはそれら一方が根元で束ねられたような形の集合体が形成される傾向が観

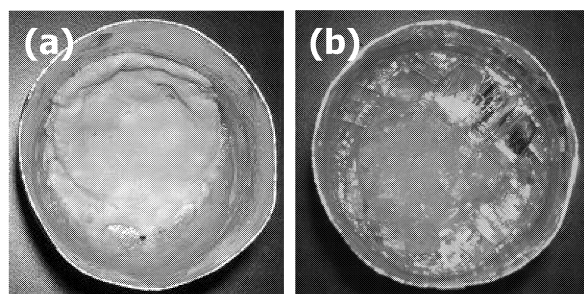


Fig.2 Photographs of solidified solutions. Anatase (a) or rutile (b) was, respectively, used as Ti source.

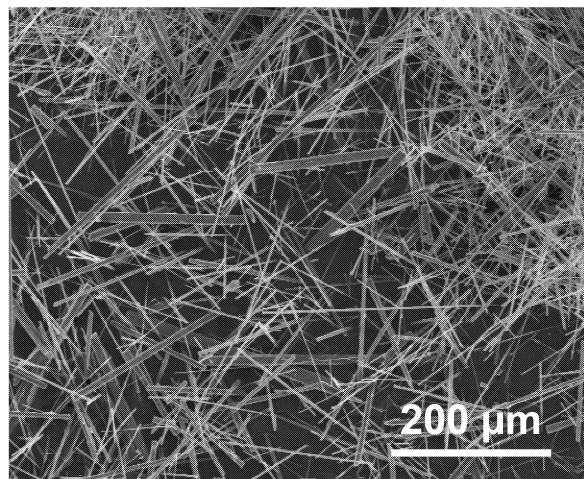


Fig.3 Typical $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers grown from a $\text{NaCl} \cdot \text{TiO}_2$ (anatase) mixture (Ti conc.: 1.5 mol%).

察された。しかし、 TiO_2 (アナターゼ)を用いた本研究では、そのような集合体は観察されなかった。また、化学量論組成の溶質 $[\text{Na}_2\text{CO}_3+6\text{TiO}_2(\text{anatase})\rightarrow\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}+\text{CO}_2]$ と NaCl フラックスからなる高温溶液から $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーを育成した場合も、本研究のように、個別に分離されたウィスカーが得られている [5]。720(L)×15(W) μm 、アスペクト比(L/W)48 に達する比較的大きなウィスカーも観察された(Ti 濃度 1.5 mol%)。

生成した $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーは、長方形の側面に囲まれた六角柱を基本形状とした。ウィスカーの先端や断面は、ほとんどが平坦な六角形(Fig.4a)であったが、稀に穴のあいた六角形(Fig.4b, Ti 濃度 13 mol%)も観察された。短く折れたウィスカーの断面観察でもこのような空洞が観察されており、先端に穴のあいた $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ はチューブを形成する可能性もある。このチューブはさまざまな Ti 濃度で観察された。

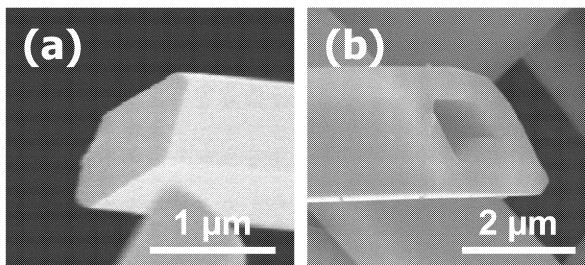


Fig.4 SEM images showing typical $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tube.

出発調合物の Ti 濃度が 0.3~1.5 mol% の場合、生成した結晶のほとんどが $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーであった。XRD 分析や SEM 観察では、副産物結晶の生成は確認されなかった。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーが単一相で生成する Ti 濃度範囲は、Ti 源として用いる TiO_2 種に依存し、ルチル[6]よりもアナターゼにおいて拡大した。Ti 濃度が 3 mol% 以上のときには、バルク状の TiO_2 (ルチル)結晶も共生した(Fig.5)。Ti 濃度の増加とともに、 TiO_2 (ルチル)結晶の生成割合が増加することが、SEM 観察および XRD 分析により確認された。これは、出発原料としてルチル粉末を用いた場合と同様であった[6]。副産物として生成する TiO_2 結晶は出発原料によらず、いずれもルチルであった。これは、ウィスカー育成時に出発調合物を 1100 °C まで加熱しているためと考えられる。この温度では、

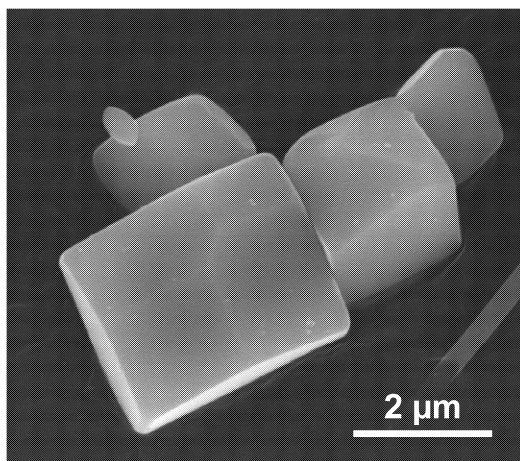


Fig.5 SEM image showing typical TiO_2 (rutile) crystals.

アナターゼは安定に存在できず、生成する結晶はすべてルチルとなると考えられる。Fig.6 に、生成したウィスカーの平均サイズ(L_{av} 値と W_{av} 値)と Ti 濃度の関係を示す。Ti 濃度が 1.5 mol% のとき、 L_{av} 値が約 380 μm 、 W_{av} 値が約 4 μm となった。Ti 濃度がそれ以上でもそれ以下でも、ウィスカーの平均サイズは小さくなる傾向が観察された。 TiO_2 結晶が共生する場合があるため、ウィスカーサイズと Ti 濃度の関連性を明言することはできない。しかし、Ti 濃度の増加とともに、目的の結晶核が多発することは想像に難しくなく、その結果、ウィスカーサイズが小型化することが予想できる。

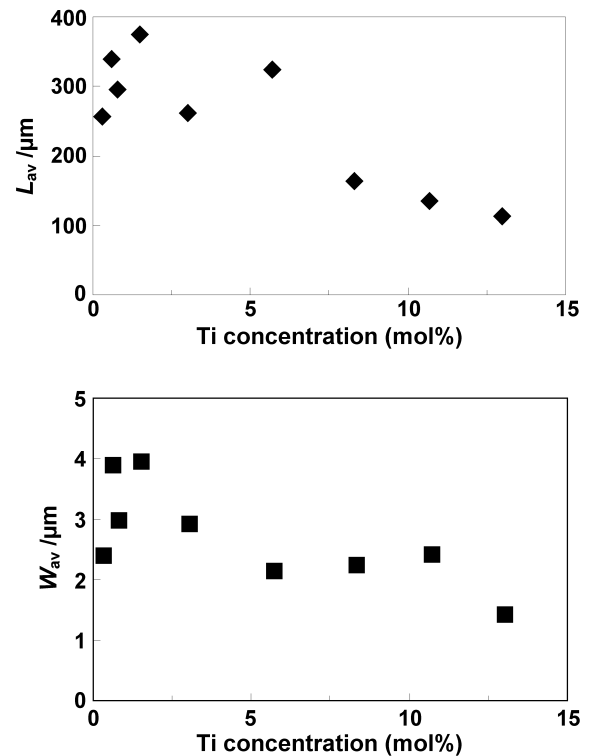


Fig.6 Relationship between Ti concentration and grown whisker sizes. (a) L_{av} and (b) W_{av} .

さらに、 NaCl-TiO_2 (アナターゼ)系高温溶液の徐冷により生成した $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーを評価した。Fig.7 に各種 XRD パターンを示す。Fig.7a は生成したウィスカーの結晶面を配向した XRD 図形であり、Fig.7b はウィスカーを乳鉢で粉砕して測定した粉末 XRD 図形である。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の ICDD PDF[13]をもとに作製した図形を比較として Fig.7c に示す。生成したウィスカーの粉末 XRD 図形は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の文献値と良く一致した。Ti 濃度 1.5 mol% 以下で生成したウィスカーの場合、 TiO_2 (ルチル)結晶に起因する回折線はほとんど観察されなかった。また、EDS を用いてウィスカーを構成する元素の分布を観察したところ、ナトリウム、チタンおよび酸素がそれぞれ均一に分布することが確認された。フラックス構成元素である塩素やつぼ材の白金は検出されなかった。この結果、生成したウィスカーを $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と同定した。ウィスカーを配向した XRD 図形には、 $\{100\}$ や $\{201\}$ 面に起因する回折線が大きく出現した。この結果、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ウィスカーの伸長方向は(010)であるとわかった。この(010)伸長は、過去の報告例[5,6]や $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の格子定数($a=1.512$, $b=0.374$ and $c=0.916$ nm)を考慮しても妥当である。

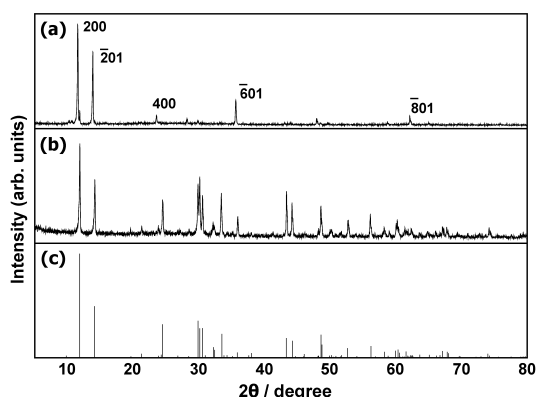


Fig.7 X-ray diffraction patterns (CuK α) of Na₂Ti₆O₁₃ whiskers: (a) Oriented hexagonal whiskers, (b) pulverized crystallites and (c) Na₂Ti₆O₁₃ ICDD PDF[5a].

過去の研究報告[5,15,16]にて、Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーが光触媒特性や選択的吸着特性をもつことが知られている。本研究では、二成分系高温溶液から育成された Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーの光触媒特性を有機色素の紫外光分解により簡易評価した。メチレンブルー水溶液にウィスカーを添加し、攪拌しながら、0~6 h 紫外光を照射した。紫外光照射前に淡青色であった溶液の色は、紫外光照射時間の増加とともに淡くなり、照射 6 h では無色透明に変化した。この無色透明溶液に酸やアルカリを添加しても、淡青色に戻らなかった。一方、ウィスカー未添加のメチレンブルー水溶液では、6 h の紫外光照射では顕著な色変化は観察されなかった。この結果、ウィスカーの光触媒効果により、メチレンブルー(あるいはその発色団)が分解されると考えられる。さらに、メチレンブルー水溶液にウィスカーを添加し、光を遮断した状態で 1 h 攪拌した後、ウィスカーと溶液を遠心分離したところ、ウィスカーが淡青色に着色した。これは、ウィスカーがメチレンブルー色素を吸着したことを意味する。

SEM 観察や XRD 分析より、本研究で育成した Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーは自形が良く発達しており、結晶性も良好であると考えられる。そのため、Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーは、他の光触媒材料に比べ、光の利用効率が高い、あるいは材料が長寿命であるなどの特長をもつことが考えられる。また、本研究では Na₂Ti₆O₁₃ チューブの存在も確認された。出発原料組成や各種温度条件(昇温、冷却あるいは保持温度など)を詳細に検討することで、Na₂Ti₆O₁₃ チューブの選択的な合成も期待できる。単結晶チューブは新たな特性発現の可能性も秘めている。本研究では NaCl と TiO₂ を混合して加熱するだけのきわめて単純な方法で、光触媒特性や吸着特性をもつウィスカーを育成できた。このウィスカー作製方法は、環境調和や工業展開の観点からも期待のできる技術である。

4. まとめ

NaCl-TiO₂(アナターゼ)系高温溶液の徐冷により、高品質な Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーの育成に成功した。Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーは無色透明であり、六角柱を基本形状とした。稀に、チューブ状の Na₂Ti₆O₁₃ も観察された。ウィスカーの伸長方向は(010)であることが確認された。得られたウィスカーは、個々が分離しており、放冷後の固化した溶液中でも均一に分散している状態が観察された。TiO₂(ルチル)を原料に用いた場合に顕著に観察されたウィスカー集合体(根元で束ねられ

た形状)は、観察されなかった。また、Na₂Ti₆O₁₃ ウィスカーが単一相で生成する Ti 濃度領域も、TiO₂の種類により変化した。ウィスカー生成への使用原料の影響が明白に観察された。Ti 濃度 1.5 mol%のときに生成したウィスカーの平均サイズは、380(L)×4(W) μm であり、それ以上あるいはそれ以下の濃度でもウィスカーは小型化した。

謝辞

本研究の一部は、財団法人ソルト・サイエンス研究財団(助成番号 0609 および 0706)、財団法人東電記念科学技術研究所、財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金の援助のもとに遂行された。また、本研究の一部は、平成 18・19 年度東北大学金属材料研究所附属金属ガラス総合研究センター共同利用研究として実施された。

References

- 1) S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
- 2) M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresslhaus, *Nature*, **2005**, 433, 476.
- 3) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, Y. Fujita, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 1598.
- 4) K. Teshima, K. Yubuta, S. Ooi, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 2538.
- 5) K. Teshima, K. Yubuta, S. Sugiura, T. Suzuki, T. Shishido, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 1725.
- 6) K. Teshima, S. Sugiura, K. Yubuta, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, S. Oishi, *J. Ceram. Soc. Japan.*, **2007**, 115, 230 [in Japanese].
- 7) K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, *Langmuir*, **2003**, 19, 8331.
- 8) K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, *Langmuir*, **2003**, 19, 10624.
- 9) K. Teshima, H. Sugimura, A. Takano, Y. Inoue, O. Takai, *Chem. Vap. Deposition*, **2005**, 11, 347.
- 10) S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **1962**, 15, 194.
- 11) A. D. Wadsley, W. G. Mumme, *Acta Crystallogr.*, **1968**, B24, 392.
- 12) Y. Inoue, T. Niiyama, K. Sato, *Top. Catal.*, **1994**, 1, 137.
- 13) ICDD PDF 73-1398.
- 14) H. Harada, S. Mori, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **1988**, 96, 1087 [in Japanese].
- 15) Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1298.
- 16) R. B. Yahya, H. Hayashi, T. Nagase, T. Ebina, Y. Onodera, N. Saitoh, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 842.
- 17) S. Taki, K. Tanaka, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1963**, 66, 417 [in Japanese].
- 18) T. Shimizu, K. Hashimoto, H. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **1975**, 83, 305 [in Japanese].
- 19) A. L. Plumley, W. C. Orr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1289.
- 20) Y. Fujiki, F. Izumi, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **1977**, 85, 155 [in Japanese].
- 21) S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4768.
- 22) K. Teshima, A. Takano, T. Suzuki, S. Oishi, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1620.
- 23) K. Teshima, H. Kondo, S. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1259.
- 24) K. Teshima, D. Tomomatsu, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 18.