

# アナターゼ-ルチル相転移におけるZrの添加効果

松嶋 茂憲, 土居 茜\*, 小畑 賢次

## Doping Effect of Zr on the Transformation between Anatase and Rutile

Shigenori MATSUSHIMA, Akane DOI, Kenji OBATA

### Abstract

Undoped, Zr-doped and Hf-doped TiO<sub>2</sub> powders were prepared from a sol-gel method and the effect of Zr and Hf additives on the anatase-rutile transformation was characterized using an X-ray diffractometer and a thermal analysis apparatus. As the results, for undoped anatase the ratio of rutile phase to anatase phase gradually increased with calcination temperature above 500 °C and all diffraction peaks were assigned to rutile phase after calcined at 800 °C in air. On the other hand, for Zr-doped and Hf-doped TiO<sub>2</sub> powders the anatase-rutile transformation was remarkably suppressed and a large amount of anatase remained even after calcined at 800 °C in air.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Zr-doped TiO<sub>2</sub>, Transformation, Photocatalyst

### 1. 緒言

酸化チタンは多形性を示し、アナターゼ、ブルッカイト、ルチルの3つの結晶相がよく知られている。これらの中で、前二者は熱力学的な準安定相であるのに対し、ルチルは安定相である。特にアナターゼには、最近、光触媒や色素増感太陽電池材料として注目が集まっている。しかしながら、アナターゼは熱処理温度が増加するとルチルへの相転移を起こす。従って、出発原料からアナターゼ相を得るためには、より低温で焼成しなければならぬ。もし、アナターゼ-ルチル間の相転移温度を制御することが出来れば、アナターゼの調製法や焼成温度の可変域が拡大して、アナターゼの用途を一層拡大できる可能性がある。

本研究では、不純物をドーピングしたアナターゼを調製し、不純物がアナターゼ-ルチル相転移に対してどのような影響を及ぼすのか詳細に検討した。

### 2. 実験方法

undoped, 2.5, 5.0, 7.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>は、ゾルゲル法によって合成した。濃硝酸（和光純薬：98%）を1000mlメスフラスコを用いて1N-HNO<sub>3</sub>溶液に希釈し、NaOH（和光純薬）による滴定で濃度を求めた後、更に1000mlメスフラスコを用いて約0.1M-HNO<sub>3</sub>溶液に希釈した。

チタンイソプロポキシド（和光製：純度95%）とジルコニウムブトキシド（和光製）を、それぞれZr/Tiのモル比が0, 0.025, 0.075になるように混合した。この操作は、アルコキシドの吸湿性を考慮し、グローブボックス内で行った。この混合溶液を、オイルバス中で約80 °Cに保持した0.1M-HNO<sub>3</sub>溶液にゆっくりと滴下し加水分解を行った。滴下中は、スターラーを用いて溶液を攪拌し、滴下終了後1時間熟成した。生成したゾル溶液は、エバポレーターを用いて約40°Cで濃縮し、調製した粉体をメノウ乳鉢で粉碎した後10°C/minで昇温し、空気中で1時間、100~800°Cの温度において焼成した。2.5% Hf-doped TiO<sub>2</sub>についても

\* 物質化学工学専攻1年

も、同様の手順で調製した。

調製した試料の熱分解挙動や結晶相の変化は、TG/DTA装置（株式会社リガク製、Thermo plus EVOII）を用いて調べた。測定条件は、雰囲気：空气中、基準試料：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、温度範囲：室温~1000 °C、昇温速度：10°C/minとした。

調製した試料の結晶構造はX線回折測定（XRD）により評価した。測定にXRD装置（株式会社リガク製、Ultima IV）を用いて、測定条件は、X線源：Cu-Kα線、管電圧-管電流：30kV-20mA、走査範囲：10°-80°、スキャン速度：2.0°/min、サンプリング角度：0.01°、積算回数：3回とした。

### 3. 結果及び考察

Fig. 1にはundoped, 2.5% Zr-doped試料に関するTG曲線を示している。いずれの試料についても、加熱直後から急激な重量減少が観察された。100°C付近までの重量減少は、主に試料からの水の脱離によるものと考えられる。それ以降の減量は、出発原料にアルコキシドを用いていることから判断して、有機物の熱分解に起因するものと推測される。400°C以降では、重量減少が見られなくなった。

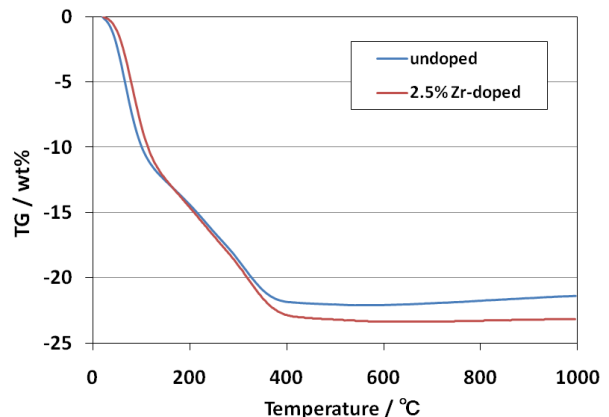
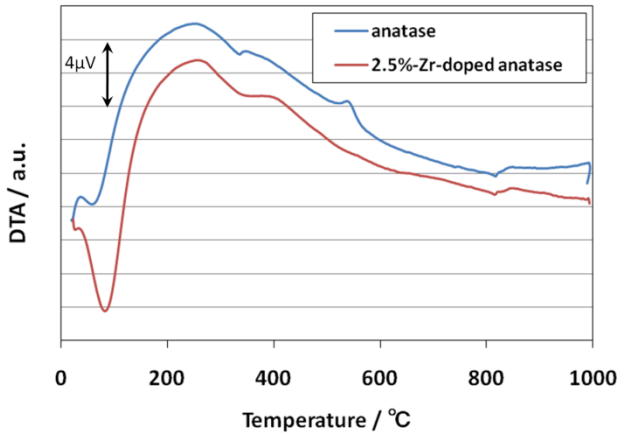


Fig. 1 TG curve for undoped and 2.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>.

**Fig. 2**には、undoped及び2.5% Zr-doped試料に関するDTA曲線を示している。両試料において、100℃付近まで吸熱ピークが見られ、その後大きく緩やかな発熱ピークが現れた。TG曲線との比較から、これらのピークはそれぞれ脱水による吸熱、有機物の熱分解による発熱に起因すると思われる。540℃付近のピークは、以下に示すXRD測定結果との比較から、アナターゼからルチルへの相転移に伴う発熱ピークであると考えられる。2.5% Zr-doped試料では、540℃付近のアナターゼルチル相転移による発熱ピークが消失した。このことは、Zrドープをドープすることによって、相転移が抑制されていることを示唆している。



**Fig. 2** DTA curve for undoped and 2.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>.

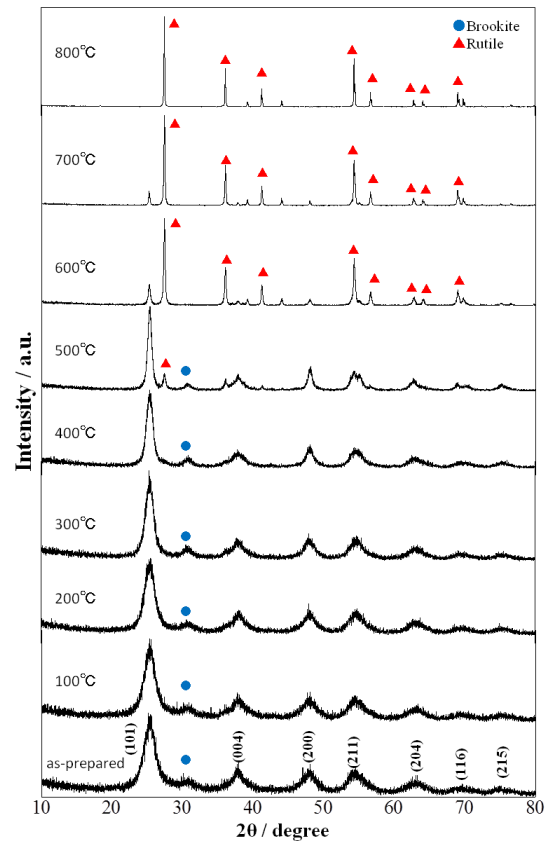
**Fig. 3**には、undoped試料に関するXRDパターンを示している。結晶相の同定は、ICDDファイルと比較することによって実施した。濃縮ゾルを乾燥して得た試料に関しても、すでに回折ピークが認められた。ICDDファイルとの比較から、ほとんどの回折ピークがアナターゼ相に帰属された。なお、2θ=31°付近のピークは、ブルッカイトに帰属された。これを空气中で加熱すると、500℃付近まで、アナターゼ相に帰属される回折ピークの強度が増加した。しかしながら、500℃ではルチル相に起因するピークが出現し、800℃では、すべてのピークがルチル相に帰属された。2.5% Zr-doped試料では、400℃以下においてundoped試料と同様の回折ピークが得られた (**Fig.4**)。しかしながら、undoped試料の場合と比較して、500℃以上では、ルチル相の生成が著しく抑制されていることが明らかであり、500℃以上の高温において熱処理しても、アナターゼに関する強い回折ピークが確認された。

XRDパターンのアナターゼ(101)反射とルチル(110)反射の回折ピークに対し、下記のScherrer式を適用して、結晶子サイズを求めた。

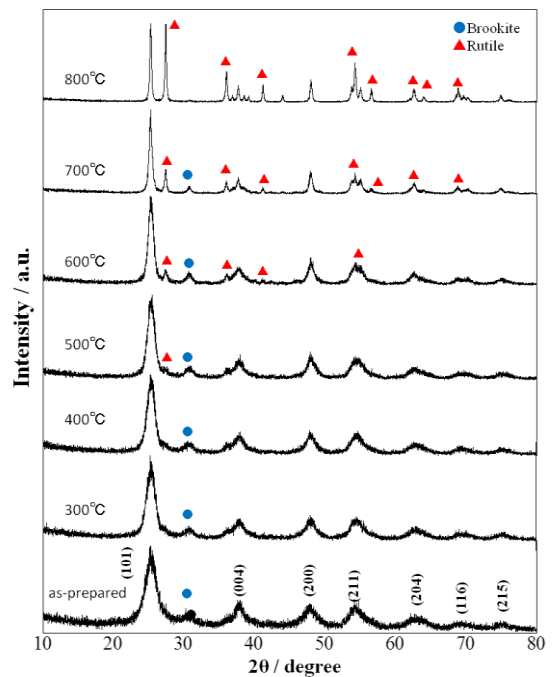
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

- D : 結晶子サイズ [Å]
- K : Scherrer定数 (=0.9)
- λ : 測定X線波長 [Å]
- β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり (ラジアン単位)
- θ : 回折線のブラッグ角 [°]

**Fig. 5**及び**Fig. 6**には、結晶子サイズと焼成温度との関係を示している。これらの図から、undopedの場合よりもZrを添加した試料では、アナターゼ及びルチルのいずれの結晶相も結晶子が微細であることがわかる。



**Fig. 3** XRD patterns for undoped TiO<sub>2</sub> after calcined in the temperature range of 100 to 800 °C for 1h in air.



**Fig. 4** XRD patterns for 2.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub> anatase calcined in temperature range of 300 to 800°C for 1h in air.

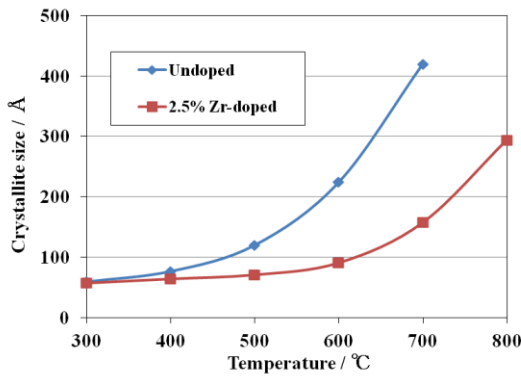


Fig. 5 Crystallite size of anatase vs. calcination temperature for undoped and 2.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>.

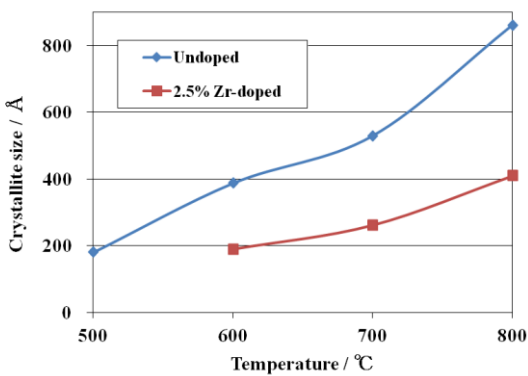


Fig. 6 Crystallite size of rutile vs. calcination temperature for undoped and 2.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>.

Fig. 7は、Zrのドーブ量を変えた試料の500 °C焼成後のXRDパターンを示している。Fig. 7から、undoped試料では500 °C焼成後にルチルの(110)面に帰属される回折ピークが認められている。Zr添加試料ではその量が増える程、ルチル相に帰属される回折ピーク強度が減少している。この様子を明確にするために相転移率：fを算出した。<sup>1)</sup>

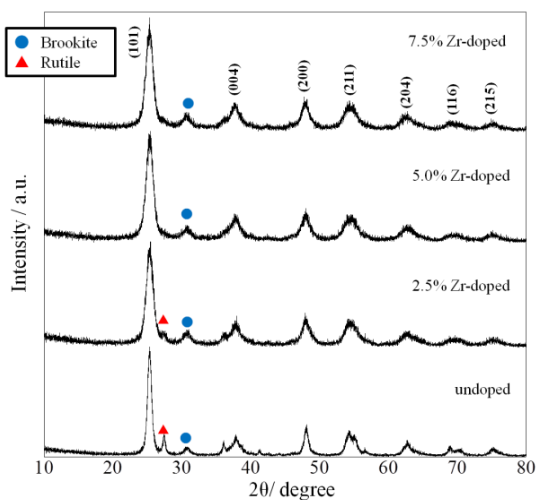


Fig. 7 XRD patterns for undoped, 2.5, 5.0 and 7.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub> calcined at 500°C in air.

$$f = \frac{1}{1 + 0.8 \times \frac{I_{A(101)}}{I_{R(110)}}} \quad (2)$$

ここで、 $I_{A(101)}$ はアナターゼ(101)反射の積分強度、 $I_{R(110)}$ はルチル(110)反射の積分強度である。Fig. 8にundoped試料、2.5%、5%、7.5% Zr-doped試料の相転移率：fと熱処理温度との関係を示している。undoped試料の場合、500 °C付近からfが上昇し、800 °Cにおいてアナターゼからルチルへの相転移が完了している様子がわかる。一方、Zrをドーブするとアナターゼからルチルへの相転移率が減少し、800 °Cにおいてもかなりの量のアナターゼ相が残留している。この相転移抑制効果は、Zr添加量が増加するとより顕著になった。

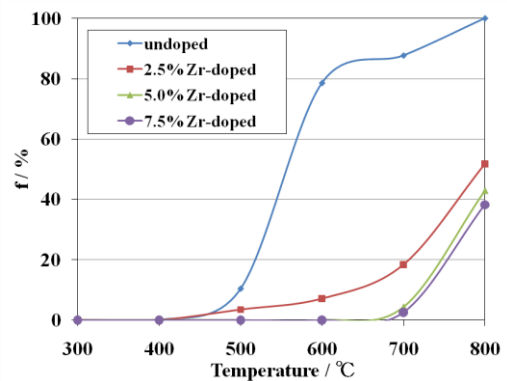


Fig. 8 Transformation rate for undoped, 2.5, 5.0 and 7.5% Zr-doped TiO<sub>2</sub>.

次に、Zrと同族のHfを添加し同様の検討を行った。Fig. 9には700 °Cで焼成したundoped試料、2.5% Zr及び2.5% Hf-doped試料のXRDパターンを比較して示している。2.5% Hf-doped試料においても、ルチル相に帰属される回折ピークの強度が小さいことから、アナターゼ-ルチル相転移の抑制効果が現れていることわかる。Fig. 10には、undoped試料と2.5% Zr、Hf-doped試料の相転移率と熱処理温度との関係を示している。Fig. 10より、Zr及びHfの相転移抑制は、ほぼ同等であることがわかった。

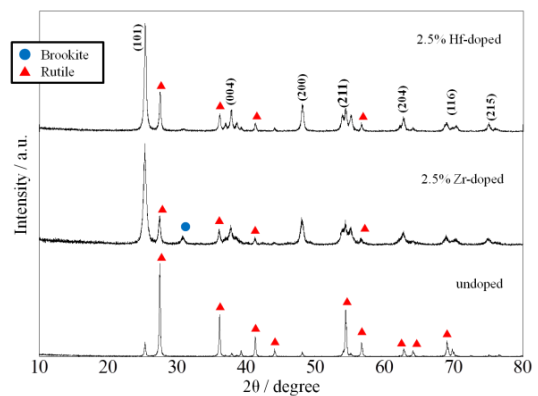


Fig. 9 XRD patterns for undoped, 2.5% Zr, Hf-doped TiO<sub>2</sub> calcined at 700°C.

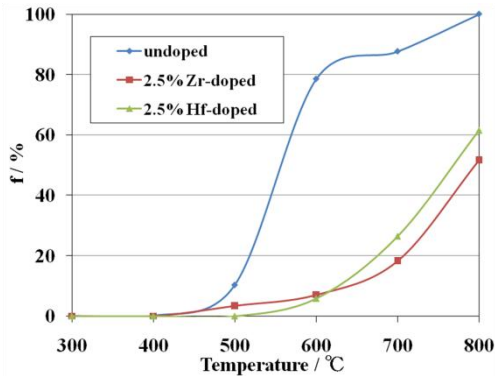


Fig. 10 Transformation rate for undoped, 2.5% Zr and Hf-doped  $\text{TiO}_2$ .

Shannonらは、アナターゼルチル相転移における原子の移動について、次の機構を提出している。<sup>2)</sup>アナターゼの構造は、酸素八面体の積み重ねで、その中心にチタン原子が位置している。なお、その八面体位置の半数は空位となっている。相転移の進行において、チタン原子はその八面体位置から新しい八面体位置（空位であった八面体位置）へと移動する。このとき酸素原子の位置も少しずれるため、Ti-Oの6本の結合のうち2本が切断され、新しい位置に移動したチタン原子は新たに2個の酸素と結合する。この相転移は酸素イオン空孔の存在により促進されることが報告されている。酸素イオン空孔は、ルチル相の核生成点として働き、相転移における構造の再編により発生する歪み応力を緩和する。これにより相転移を促進する。添加物の例を挙げると、 $\text{WO}_3$ や $\text{P}^{5+}$ などは相転移を抑制し、 $\text{CuO}$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などは相転移を加速させる。<sup>3)</sup>しかしながら、ZrはTiと同族であるため、Zrによる酸素空孔濃度の変化は生じない。従って、Zrドープによるアナターゼルチル相転移の抑制は、Zrドープによってアナターゼ結晶における歪みエネルギーの増大に起因すると考えられる。

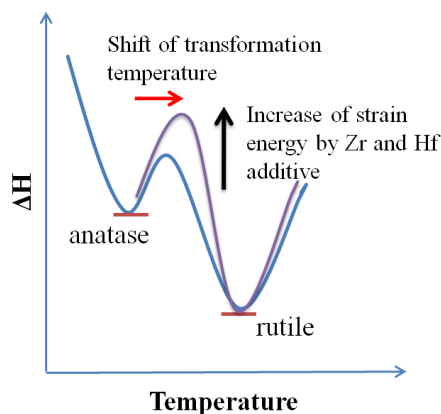


Fig. 11 Image of the increase of phase transition energy between anatase and rutile by doping of Zr or Hf.

#### 4. 結論

本研究では、Zr及びHfをドープしたアナターゼ型酸化チタンを調製し、キャラクタリゼーションを行った。得られた主な結果を以下に列挙する。

- (1) TG曲線に関して、undoped試料と2.5% Zr-doped試料に違いは見られなかった。一方、DTA曲線においては、undoped試料において見られていた540°C付近の発熱ピークが、2.5% Zr-doped試料では消失した。
- (2) 400°C以下ではundoped試料と2.5% Zr-doped試料のXRDパターンに違いは確認されなかったが、500°C以上において、undoped試料と比較すると2.5% Zr-doped試料ではルチルへの相転移が抑制されていることが明らかである。
- (3) 相転移率 $f$ を用いて相転移挙動を解析したところ、undoped試料と比較してZr添加試料では500°Cにおける転移率が減少し、800°Cにおいても、かなりのアナターゼ相が残留していることが確認出来る。相転移抑制効果は、Zrの添加量が増加するとより顕著になった。
- (4) Hfを添加し同様の検討を行ったところ、Zr及びHfの相転移抑制はほぼ同等であることがわかった。
- (5) Zr及びHfドープによるアナターゼルチル相転移の抑制は、Zrドープによってアナターゼ結晶における歪みエネルギーの増大に起因すると考えられる。

#### <参考文献>

- 1) R.A. Spurr and H. Mysers, *Anal. Chem.*, **29**, 760 (1957).
- 2) R.D. Shannon and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391 (1965).
- 3) J. Yang and J.M.F. Ferreira, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 389 (1998).

(2011年11月7日 受理)