

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201569

(P2012-201569A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 23/053 (2006.01)	CO1G 23/053	4D063
CO1G 25/00 (2006.01)	CO1G 25/00	4G047
CO1G 23/04 (2006.01)	CO1G 23/04 B	4G048
BO1J 21/06 (2006.01)	BO1J 21/06 M	4G169
BO2C 17/08 (2006.01)	BO2C 17/08	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-69562 (P2011-69562)
 (22) 出願日 平成23年3月28日 (2011. 3. 28)

(71) 出願人 504136568
 国立大学法人広島大学
 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
 (74) 代理人 100104444
 弁理士 上羽 秀敏
 (74) 代理人 100112715
 弁理士 松山 隆夫
 (74) 代理人 100125704
 弁理士 坂根 剛
 (74) 代理人 100120662
 弁理士 川上 桂子
 (72) 発明者 齋藤 健一
 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立
 大学法人広島大学自然科学研究支援開発セ
 ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン粒子およびその製造方法

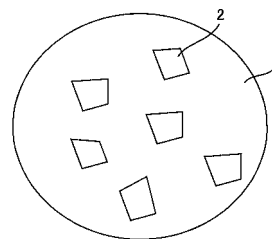
(57) 【要約】

【課題】 反応速度を速くできる酸化チタン粒子を提供する。

【解決手段】 酸化チタン粒子10は、アモルファス相1と、多結晶相2と、 $TiZrO_4$ とを備える。アモルファス相1および多結晶相2の各々は、 TiO_2 からなる。そして、アモルファス相1は、欠陥を有する。酸化チタン粒子10は、ジルコニアからなる粉碎ボールと、多結晶からなる酸化チタンと、メタノールとを粉碎容器に入れ、粉碎容器を自転および公転させて酸化チタンを粉碎することによって製造される。製造された酸化チタン粒子10の粒径は、約400nmである。酸化チタン粒子10をメチレンブルー水溶液の脱色反応における光触媒として用いた場合、アモルファス相1に含まれる欠陥を介してメチレンブルー水溶液の還元反応が促進される。そして、酸化チタン粒子10を光触媒として場合ときの脱色反応の反応速度は、従来の酸化チタンに比べ、約132倍になる。

【選択図】 図1

10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径がナノメートルオーダーの酸化チタン粒子であって、
アモルファス相からなる酸化チタンと、
多結晶相からなる酸化チタンと、
TiZrO₄とを含む酸化チタン粒子。

【請求項 2】

粉砕ボールと、多結晶からなる酸化チタン粉体と、溶媒とを粉砕容器に入れる第 1 の工程と、

第 1 の時間の間、前記粉砕容器を自転および公転させる第 2 の工程と、

前記第 2 の工程の後、前記粉砕容器の自転および公転を停止し、前記第 1 の時間と異なる第 2 の時間の間、前記粉砕容器内の内容物を冷却する第 3 の工程と、

前記第 2 および第 3 の工程を所望の回数だけ行なう第 4 の工程とを備える酸化チタン粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記第 1 の工程において、前記粉砕ボール、前記酸化チタン粉体および前記溶媒は、前記粉砕ボール、前記酸化チタン粉体および前記溶媒の順で前記粉砕容器へ入れられる、請求項 2 に記載の酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の時間は、前記第 2 の時間よりも長い、請求項 2 または請求項 3 に記載の酸化チタンの製造方法。

20

【請求項 5】

前記自転の回転数は、前記公転の回転数よりも大きい、請求項 2 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、酸化チタン粒子およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

光触媒は、化学、物理、工学および医薬の分野をはじめ、一般社会でも非常に注目されている。

30

【0003】

特に、酸化チタン (TiO₂) を材料にした光触媒は、実用化され、抗菌コート of 材料、外壁の汚れを分解する材料、手術室の壁・床などの殺菌材料として幅広く利用されている (非特許文献 1, 2)。

【0004】

また、酸化チタンは、水の分解による水素発生を行なう光触媒として、燃料電池、およびクリーンエネルギー源を生成する重要な役割が期待されている。

【先行技術文献】

40

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays," Nano Lett., 5, 191-195, (2005).

【非特許文献 2】日本化学会編 藤島昭 (責任編集) 「実力養成化学スクール 光触媒」丸善株式会社

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

しかし、従来の酸化チタンを光触媒として用いた場合、反応速度が遅いという問題がある。

【0007】

そこで、この発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、その目的は、反応速度を速くできる酸化チタン粒子を提供することである。

【0008】

また、この発明の別の目的は、反応速度を速くできる酸化チタン粒子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明の実施の形態によれば、酸化チタン粒子は、粒径がナノメートルオーダーの酸化チタン粒子であって、アモルファス相からなる酸化チタンと、多結晶相からなる酸化チタンと、 $TiZrO_4$ とを含む。

【0010】

また、この発明の実施の形態によれば、酸化チタン粒子の製造方法は、粉碎ボールと、多結晶からなる酸化チタン粉体と、溶媒とを粉碎容器に入れる第1の工程と、第1の時間の間、粉碎容器を自転および公転させる第2の工程と、第2の工程の後、粉碎容器の自転および公転を停止し、第1の時間と異なる第2の時間の間、粉碎容器内の内容物を冷却する第3の工程と、第2および第3の工程を所望の回数だけ行なう第4の工程とを備える。

【発明の効果】

【0011】

この発明の実施の形態による酸化チタン粒子は、アモルファス相からなる酸化チタンと、多結晶相からなる酸化チタンとを含むので、多結晶相のみからなる酸化チタンに比べ、欠陥が多い。その結果、酸化チタン粒子をメチレンブルー水溶液の脱色反応における光触媒として用いた場合、アモルファス相に含まれる欠陥を介してメチレンブルー水溶液の還元反応が促進される。

【0012】

従って、酸化チタン粒子を光触媒として用いた場合の反応速度を速くできる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】この発明の実施の形態による酸化チタン粒子の概念図である。

【図2】図1に示す酸化チタン粒子を製造する遊星型ボールミルの斜視図である。

【図3】図2に示す回転盤および粉碎容器の平面図である。

【図4】この発明の実施の形態による酸化チタン粒子の製造方法を示す工程図である。

【図5】図1に示す酸化チタン粒子のX線回折の測定結果を示す図である。

【図6】酸化チタン粒子におけるアモルファスの割合とトータルの粉碎時間との関係を示す図である。

【図7】アモルファスの割合と回転速度との関係を示す図である。

【図8】Zr原子の割合とトータルの粉碎時間との関係を示す図である。

【図9】Zr原子の割合と回転速度との関係を示す図である。

【図10】動的光散乱を用いて計測された相関関数と時間との関係を示す図である。

【図11】図2に示す遊星型ボールミルによる粉碎前後における動的光散乱の相関関数を示す図である。

【図12】光触媒能を検証するための紫外線照射装置の概略図である。

【図13】図12に示す攪拌子の概略図である。

【図14】吸光度の波長依存性を示す図である。

【図15】吸光度とレーザ光の照射時間との関係を示す図である。

【図16】吸光度と粉碎時間との関係を示す図である。

【図17】脱色反応の反応速度とトータルの粉碎時間との関係を示す図である。

【図18】脱色反応の反応速度と粉碎時の公転の回転速度との関係を示す図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付してその説明は繰返さない。

【0015】

図1は、この発明の実施の形態による酸化チタン粒子の概念図である。図1を参照して、この発明の実施の形態による酸化チタン粒子10は、アモルファス相1と、多結晶相2と、 $TiZrO_4$ とを含む。なお、図1においては、 $TiZrO_4$ は、図示されていない。

【0016】

酸化チタン粒子10は、例えば、400nmの粒径を有し、球形からなる。アモルファス相1および多結晶相2の各々は、 TiO_2 からなる。アモルファス相1の割合は、多結晶相2の割合よりも小さくても、大きくてもよいが、好ましくは、多結晶相2の割合よりも大きい。

【0017】

図2は、図1に示す酸化チタン粒子10を製造する遊星型ボールミルの斜視図である。図2を参照して、遊星型ボールミル100は、本体部11と、制御部12と、回転盤13と、粉碎容器14とを備える。なお、遊星型ボールミル100は、フリッチュ社製のpremium line P-7である。

【0018】

制御部12は、本体部11の一方端側において本体部11上に配置される。そして、制御部12は、タッチパネル方式の操作パネル121を有する。

【0019】

回転盤13は、本体部11の空間111内に配置される。そして、回転盤13は、例えば、時計回りに所望の回転速度で回転する。

【0020】

粉碎容器14は、例えば、45ccの容積を有し、ジルコニア(ZrO_2)からなる。粉碎容器14は、回転盤13上に設置され、回転盤13に着脱可能になっている。そして、粉碎容器14は、例えば、半時計回りに所望の回転速度で回転する。

【0021】

粉碎容器14は、ナノ粒子を製造するための原料と、原料を粉碎するためのボールと、溶媒とを入れるための容器である。

【0022】

図2においては、図示されていないが、回転盤13および粉碎容器14を回転させるためのモータが回転盤13の下側の本体部11内に内蔵されている。

【0023】

操作パネル121は、遊星型ボールミル100の操作者から回転盤13の回転速度(=公転の回転速度 V_{rev})と粉碎容器14の回転速度(=自転の回転速度 V_{rot})とを受け付ける。そして、操作パネル121は、その受け付けた回転速度 V_{rev} 、 V_{rot} をモータへ出力する。

【0024】

そうすると、モータは、回転盤13および粉碎容器14をそれぞれ回転速度 V_{rev} 、 V_{rot} で回転させる。

【0025】

そして、所望の時間が経過すると、操作パネル121は、回転盤13および粉碎容器14の回転を停止させるための停止指示を操作者から受け付け、モータを停止させる。

【0026】

このように、回転盤13および粉碎容器14がそれぞれ回転速度 V_{rev} 、 V_{rot} で回転すると、粉碎容器14は、回転速度 V_{rev} で公転し、回転速度 V_{rot} で自転する。そして、公転の方向は、自転の方向と逆方向である。

10

20

30

40

50

【0027】

図3は、図2に示す回転盤13および粉碎容器14の平面図である。図3を参照して、回転盤13は、時計回りに回転速度 V_{rev} で回転し、粉碎容器14は、半時計回りに回転速度 V_{rot} で回転する。

【0028】

そうすると、遠心力 F_{ct1} が回転盤13の回転(=公転)によって発生し、遠心力 F_{ct2} が粉碎容器14の回転(=自転)によって発生する。そして、遠心力 F_{ct1} と遠心力 F_{ct2} とが複合した重力 F が粉碎容器14内で発生する。

【0029】

その結果、粉碎容器14内に入れられた原料(図示せず)は、重力 F によって粉碎ボール15および粉碎容器14の壁にぶつかり、連続的に強い衝撃を受け、粉碎される。

10

【0030】

この場合、重力 F の最大値は、 $97G$ (G :重力加速度)である。

【0031】

図4は、この発明の実施の形態による酸化チタン粒子10の製造方法を示す工程図である。図4を参照して、酸化チタン粒子10の製造が開始されると、所望の直径を有する粉碎ボール15と、多結晶からなる酸化チタンの粉体と、溶媒とを粉碎容器14に入れる(ステップS1)。

【0032】

この場合、粉碎ボール15は、例えば、 1mm の直径を有するジルコニア(ZrO_2)からなる。また、酸化チタンの粉体は、市販されている $anatase$ または $P25$ からなり、ミクロンオーダーの粒径を有する。更に、溶媒は、例えば、メタノールからなる。

20

【0033】

そして、 40g のジルコニア製の粉碎ボール15と、 1.0g の酸化チタンと、 6.0g のメタノールとが粉碎容器14に入れられる。

【0034】

また、ステップS1においては、好ましくは、粉碎ボール15、酸化チタン、および溶媒は、粉碎ボール15、酸化チタン、および溶媒の順で粉碎容器14に入れられる。

【0035】

粉碎ボール15、酸化チタン、および溶媒が粉碎容器14に入れられると、 $n=1$ を設定し(ステップS2)、第1の時間の間、粉碎容器14を自転および公転させる(ステップS3)。この場合、粉碎容器14の公転の回転速度 V_{rev} は、例えば、 600rpm に設定され、粉碎容器14の自転の回転速度 V_{rot} は、例えば、 1200rpm に設定される。また、第1の時間は、 20分 または 1時間 である。

30

【0036】

ステップS3の後、粉碎容器14の自転および公転を停止し(ステップS4)、第2の時間の間、粉碎容器14内の内容物を冷却する(ステップS5)。この場合、第2の時間は、例えば、 10分 または 15分 である。また、粉碎容器14内の内容物は、空冷によって室温まで冷却される。このように、粉碎時間である第1の時間は、冷却時間である第2の時間よりも長い。

40

【0037】

その後、 $n=N$ (N は、所望の回数)であるか否かが判定される(ステップS6)。

【0038】

ステップS6において、 $n=N$ でないと判定されたとき、 $n=n+1$ が設定される(ステップS7)。そして、一連の動作は、ステップS3へ戻り、ステップS6において、 $n=N$ であると判定されるまで、上述したステップS3~ステップS6が繰り返し実行される。

【0039】

その後、ステップS6において、 $n=N$ であると判定されると、酸化チタン粒子10の製造が完了する。なお、図4に示す工程が終了したとき、粉碎容器14内には、メタノール

50

ルが残っており、酸化チタン粒子 10 は、メタノールとともに別の容器に入れられて保存される。

【0040】

上述したステップ S 3 を実行することによって、酸化チタンの粉体が粉碎される。また、N は、ステップ S 3 を実行したトータルの時間が 0.5 時間 ~ 12 時間の範囲になるように設定される。例えば、第 1 の時間が 1 時間であり、ステップ S 3 を実行したトータルの時間が 3 時間である場合、N は、N = 3 回に設定される。

【0041】

上述したように、ステップ S 3 における酸化チタンの粉碎と、ステップ S 5 における粉碎容器 14 内の内容物の冷却とを行なうことによって、後述するように、酸化チタン粒子 10 を光触媒として用いたときの反応速度を速くできる。

10

【0042】

第 1 の時間が 1 時間である場合、ステップ S 3 が終了した時点で、粉碎容器 14 の内容物の温度は、40 よりも高い温度に昇温されている。従って、40 よりも高い温度に昇温された内容物をステップ S 5 において冷却することによって、アモルファス相 1 における欠陥を増加させることができ、酸化チタン粒子 10 を光触媒として用いたときの反応速度を速くできる。

【0043】

図 5 は、図 1 に示す酸化チタン粒子 10 の X 線回折の測定結果を示す図である。図 5 において、縦軸は、X 線回折の回折強度を表し、横軸は、散乱角 2θ を表す。

20

【0044】

また、曲線 k 1 は、酸化チタン粒子 10 の X 線回折の測定結果を示し、曲線 k 2 は、遊星型ボールミル 100 を用いて粉碎する前の酸化チタンの X 線回折の測定結果を示し、曲線 k 3 は、曲線 k 2 の 25.4 度の散乱角におけるピークが曲線 k 1 の 25.4 度の散乱角におけるピークに一致するように曲線 k 2 を規格化し、その規格化後のデータを曲線 k 1 から差し引いた結果を示す。

【0045】

更に、遊星型ボールミル 100 を用いて酸化チタンを粉碎するときの粉碎条件は、次のとおりである。粉碎ボール 15 は、40 g のジルコニア（直径 1 mm）からなり、試料は、1.0 g の酸化チタンからなり、溶媒は、6.0 g のメタノールからなり、図 4 に示すステップ S 3 における第 1 の時間が 1 時間であり、図 4 に示すステップ S 5 における第 2 の時間が 15 分であり、トータルの粉碎時間が 8 時間であり、粉碎容器 14 の公転の回転速度 V_{rev} は、600 rpm であり、粉碎容器 14 の自転の回転速度 V_{rot} は、1200 rpm である。

30

【0046】

図 5 を参照して、遊星型ボールミル 100 を用いて粉碎する前の酸化チタンは、多結晶相に起因するピークのみが観測された（曲線 k 2）。

【0047】

一方、酸化チタン粒子 10 は、多結晶相に起因するピークが著しく減少し（強度が 1/18）、ブロードなアモルファス相に起因する信号が顕著となった（曲線 k 1）。ピーク P1 ~ P3 は、 $TiZrO_4$ に起因するピークである。そして、Zr は、粉碎容器 14 および粉碎ボール 15 の材料であるジルコニア（ ZrO_2 ）に起因する。

40

【0048】

従って、酸化チタン粒子 10 は、多結晶相からなる TiO_2 とアモルファス相からなる TiO_2 と $TiZrO_4$ とからなることが実証された。

【0049】

図 6 は、酸化チタン粒子 10 におけるアモルファスの割合とトータルの粉碎時間との関係を示す図である。

【0050】

図 6 において、縦軸は、アモルファスの割合を表し、横軸は、トータルの粉碎時間を表

50

す。また、粉碎条件は、図5において説明した粉碎条件において、トータル粉碎時間を0.5、0.75、1、3、6、8、12時間と変えたものであり、トータル粉碎時間以外の条件は、上述したとおりである。この場合、トータル粉碎時間が0.5時間、および0.75時間である場合については、図4に示すステップS3における第1の時間をそれぞれ0.5時間、および0.75時間とした。更に、アモルファスの割合は、図5に示す曲線k3の面積を曲線k1の面積で除算することによって算出された。

【0051】

図6を参照して、アモルファスの割合は、トータル粉碎時間が長くなるに従って大きくなり、トータル粉碎時間が8時間以上で飽和する。より詳細には、アモルファスの割合は、トータル粉碎時間が1時間までは、約40%程度まで大きくなり、トータル粉碎時間が1時間から3時間に長くなると、約40%から約80%へ急激に大きくなり、トータル粉碎時間が3時間よりも長くなると、徐々に大きくなり、約90%で飽和する。このように、トータル粉碎時間が1時間以内では、アモルファスの割合は、多結晶相の割合よりも小さく、トータル粉碎時間が3時間以上になると、アモルファスの割合は、多結晶相の割合よりも大きくなる。

10

【0052】

従って、遊星型ボールミル100による粉碎時間が長くなると、酸化チタン粒子10におけるアモルファスの割合が大きくなることが解った。

【0053】

図7は、アモルファスの割合と回転速度との関係を示す図である。図7において、縦軸は、アモルファスの割合を表し、横軸は、遊星型ボールミル100による粉碎時の公転の回転速度を表す。また、粉碎条件は、図5において説明した粉碎条件において、粉碎容器14の公転の回転速度 V_{rev} を100、300、600、800および1000 (rpm)と変えたものであり、公転の回転速度以外の条件は、上述したとおりである。更に、アモルファスの割合は、図5に示す曲線k3の面積を曲線k1の面積で除算することによって算出された。

20

【0054】

図7を参照して、アモルファスの割合は、粉碎容器14の公転の回転速度 V_{rev} が速くなるに従って大きくなる。これは、酸化チタンに印加される衝撃力が回転速度 V_{rev} が速くなるに従って大きくなるためであると考えられる。

30

【0055】

図8は、Zr原子の割合とトータル粉碎時間との関係を示す図である。図8において、縦軸は、Zr原子の割合を表し、横軸は、トータル粉碎時間を表す。また、粉碎条件は、図6において説明した粉碎条件と同じである。更に、Zr原子の割合は、EPM A (Electron Probe Micro Analyzer) によって測定された。

【0056】

図8を参照して、Zr原子の割合は、トータル粉碎時間が長くなるに従って多くなる。これは、トータル粉碎時間が長くなることによって原材料である酸化チタンの粉体と、粉碎容器14および粉碎ボール15の材料であるジルコニア (ZrO_2) との衝突が増加し、 ZrO_2 中のZr原子が酸化チタン中に取り込まれたものと考えられる。また、トータル粉碎時間が長くなることによるZr原子の増加は、図6に示したように、トータル粉碎時間が長くなるに従ってアモルファスの割合が大きくなることと良い一致を示す。

40

【0057】

図9は、Zr原子の割合と回転速度との関係を示す図である。図9において、縦軸は、Zr原子の割合を表し、横軸は、遊星型ボールミル100による粉碎時の公転の回転速度を表す。また、粉碎条件は、図7において説明した粉碎条件と同じである。更に、Zr原子の割合は、EPM Aによって測定された。

【0058】

図9を参照して、Zr原子の割合は、400 rpm程度の回転速度 V_{rev} までは、ほ

50

ば一定であるが、回転速度 V_{rev} が 400 rpm 以上になると、回転速度 V_{rev} が速くなるに従って大きくなる。これは、回転速度 V_{rev} が 400 rpm 程度までは、酸化チタンの粉砕が進行するが、粉砕された酸化チタンの粒径は、相対的に大きいいため、酸化チタンへ取り込まれる Zr 原子の量は、ほぼ一定になるが、回転速度 V_{rev} が 400 rpm 以上になると、酸化チタンの粉砕が更に進行し、酸化チタンの粒径は、相対的に小さくなるため、酸化チタンへ取り込まれる Zr 原子の量が増えるためと考えられる。

【0059】

図4に示す工程に従って製造した酸化チタン粒子10の粒径を計測する方法について説明する。酸化チタン粒子10の粒径は、動的光散乱を用いて計測された。

【0060】

10

図10は、動的光散乱を用いて計測された相関関数と時間との関係を示す図である。酸化チタン粒子10を含むメタノール溶液に 532 nm の波長を有するレーザ光を照射し、ブラウン運動を行なう酸化チタン粒子10によって散乱される散乱光を光電子増倍管で検出する。その結果、図10に示す相関関数と時間との関係が得られる。

【0061】

そして、図10に示す相関関数をキュムラント法(式(1))を用いて解析する。即ち、式(1)に示す $G_1(\tau)$ が図10に示す相関関数に一致するようにフィッティングし、 Γ を得る。

【0062】

【数1】

20

$$G_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3) \dots (1)$$

【0063】

なお、式(1)において、 Γ は、相関時間の逆数であり、 μ は、多分散度である。

【0064】

式(1)を用いた解析によって得られた Γ と次式(2)とを用いて拡散係数 D を算出する。

【0065】

【数2】

30

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= k^2 D \\ k &= \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

【0066】

なお、式(2)において、 k は、散乱ベクトルであり、 n_0 は、溶媒(メタノール)の屈折率であり、 λ_0 は、レーザ光の波長(532 nm)であり、 θ は、酸化チタン粒子10によるレーザ光の散乱角である。

【0067】

40

そして、式(2)を用いて算出した拡散係数 D を次式に代入して粒径 d を算出した。

【0068】

【数3】

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 D} \dots (3)$$

【0069】

なお、式(3)において、 k_B は、ボルツマン定数であり、 T は、絶対温度であり、 η_0 は、溶媒(メタノール)の粘度である。

50

【 0 0 7 0 】

図 1 1 は、図 2 に示す遊星型ボールミル 1 0 0 による粉砕前後における動的光散乱の相関関数を示す図である。なお、図 1 1 の (a) は、遊星型ボールミル 1 0 0 による粉砕前における動的光散乱の相関関数を示す図であり、図 1 1 の (b) は、遊星型ボールミル 1 0 0 による粉砕後における動的光散乱の相関関数を示す図である。

【 0 0 7 1 】

図 1 1 の (a) に示す相関関数を用いて上述した方法によって算出した酸化チタンの粒径は、 $1.011 \mu\text{m}$ であり、一粒の表面積は、 $3.21 \times 10^{-12} \text{m}^2$ であり、一粒の体積は、 $5.41 \times 10^{-19} \text{m}^3$ であった。

【 0 0 7 2 】

また、図 1 1 の (b) に示す相関関数を用いて上述した方法によって算出した酸化チタン粒子 1 0 の粒径は、 402nm であり、一粒の表面積は、 $5.08 \times 10^{-13} \text{m}^2$ であり、一粒の体積は、 $3.04 \times 10^{-20} \text{m}^3$ であった。

【 0 0 7 3 】

このように、遊星型ボールミル 1 0 0 を用いて図 4 に示す工程に従って製造された酸化チタン粒子 1 0 は、粉砕前の酸化チタンの粉体よりも粒径が小さくなり、それに伴って、一粒の表面積および一粒の体積が小さくなる。そして、酸化チタン粒子 1 0 は、ナノメートルオーダーの粒子からなる。

【 0 0 7 4 】

次に、酸化チタン粒子 1 0 の光触媒能について説明する。

【 0 0 7 5 】

図 1 2 は、光触媒能を検証するための紫外線照射装置の概略図である。図 1 2 を参照して、測定装置 2 0 0 は、スターラー 2 1 0 と、攪拌子 2 2 0 と、容器 2 3 0 と、ミラー 2 4 0 , 2 5 0 と、レーザー装置 2 6 0 とを備える。

【 0 0 7 6 】

容器 2 3 0 は、四角柱の形状を有し、石英およびサファイアのいずれかからなる。なお、容器 2 3 0 は、四角柱以外の形状からなってもよい。攪拌子 2 2 0 は、容器 2 3 0 の内部に設置される。そして、攪拌子 2 2 0 が入れられた容器 2 3 0 は、スターラー 2 1 0 上に設置される。

【 0 0 7 7 】

レーザー装置 2 6 0 は、例えば、He / Cd レーザからなり、 325nm の波長を有するレーザー光を出射する。このレーザー光は、 8mW の光強度を有する。

【 0 0 7 8 】

ミラー 2 4 0 , 2 5 0 は、アルミニウムミラーからなる。ミラー 2 4 0 は、レーザー装置 2 6 0 から出射されたレーザー光をミラー 2 5 0 の方向へ反射する。ミラー 2 5 0 は、ミラー 2 4 0 によって反射されたレーザー光を容器 2 3 0 へ照射する。

【 0 0 7 9 】

攪拌子 2 2 0 は、スターラー 2 1 0 から磁力を受け、その受けた磁力によって回転し、容器 2 3 0 内の溶液 2 7 0 を攪拌する。この場合、攪拌子 2 2 0 の回転数は、 1150rpm である。スターラー 2 1 0 は、磁力によって攪拌子 2 2 0 を回転させる。

【 0 0 8 0 】

図 1 3 は、図 1 2 に示す攪拌子 2 2 0 の概略図である。図 1 3 を参照して、攪拌子 2 2 0 は、磁石 2 2 1 と、保護膜 2 2 2 と、带状部材 2 2 3 とを含む。磁石 2 2 1 は、角柱形状からなり、例えば、六角形の断面形状を有する。そして、磁石 2 2 1 は、スターラー 2 1 0 に保持された磁石と同じ極性を有する。

【 0 0 8 1 】

保護膜 2 2 2 は、例えば、テフロン（登録商標）からなり、磁石 2 2 1 を覆う。なお、保護膜 2 2 2 が磁石 2 2 1 を覆うのは、磁石 2 2 1 が容器 2 3 0 の内壁を傷付けるのを防止するためである。带状部材 2 2 3 は、テフロン（登録商標）からなり、磁石 2 2 1 の長さ方向の略中央部において保護膜 2 2 2 を覆うように配置される。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

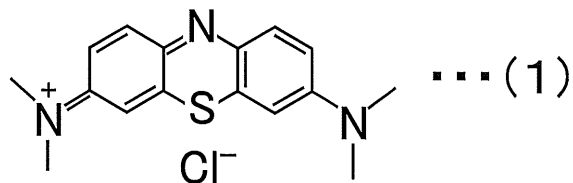
攪拌子 2 2 0 の磁石 2 2 1 は、スターラー 2 1 0 の磁石と同じ極性を有するため、例えば、スターラー 2 1 0 の磁石が反時計回りに回転すると、磁石 2 2 1 は、スターラー 2 1 0 の磁石から矢印 2 2 4 の方向へ磁力を受け、攪拌子 2 2 0 は、矢印 2 2 4 の方向へ回転する。その結果、攪拌子 2 2 0 は、容器 2 3 0 内の溶液 2 7 0 を攪拌する。この場合、攪拌子 2 2 0 は、带状部材 2 2 3 を有するので、保護膜 2 2 2 のうち、带状部材 2 2 3 によって覆われた部分以外の部分は、容器 2 3 0 の底面に接せず、保護膜 2 2 2 と容器 2 3 0 との間に隙間が形成される。その結果、攪拌子 2 2 0 は、スターラー 2 1 0 の磁石が反時計回りに回転することによって、矢印 2 2 4 の方向に回転し易くなる。

【 0 0 8 3 】

再び、図 1 2 を参照して、酸化チタン粒子 1 0 の光触媒能を測定する場合、溶液 2 7 0 は、次の化学式 (1) によって表されるメチレンブルーを含むメチレンブルー水溶液からなる。

【 0 0 8 4 】

【 化 1 】



10

20

【 0 0 8 5 】

メチレンブルー水溶液は、約 2 m g の酸化チタン粒子 1 0 を分散させたメタノール溶液と、 2.94×10^{-5} モルのメチレンブルーとを含み、溶媒が水である。そして、メチレンブルー水溶液の容積は、3.0 m l である。

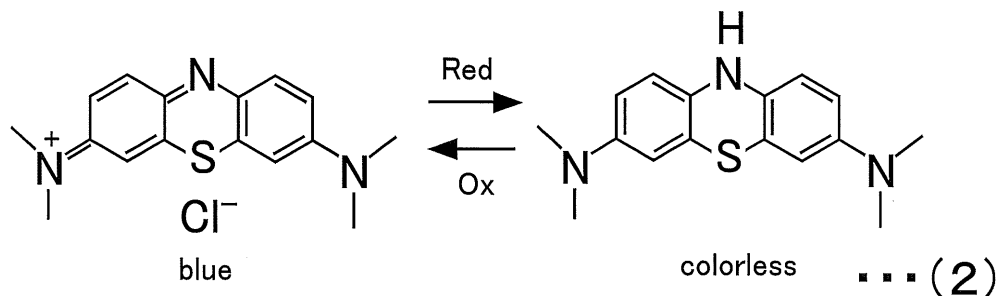
【 0 0 8 6 】

レーザ装置 2 6 0 が 3 2 5 n m の波長を有するレーザ光をメチレンブルー水溶液に照射すると、次の化学式 (2) における還元反応が進行し、メチレンブルー水溶液の色は、青から無色に変化する。そして、レーザ光の照射を停止すると、化学式 (2) の酸化反応が進行し、メチレンブルー水溶液の色は、無色から青に変化する。

30

【 0 0 8 7 】

【 化 2 】



40

【 0 0 8 8 】

測定装置 2 0 0 を用いてメチレンブルー水溶液に 3 2 5 n m の波長を有するレーザ光を照射した後、波長を変えながらメチレンブルー水溶液の吸光度を測定した。吸光度の測定条件は、バンド幅が 5.0 n m であり、走査速度が 4 0 0 n m / m i n であり、開始波長が 9 0 0 n m であり、終了波長が 4 0 0 n m であり、データ取込間隔が 1.0 n m である。

【 0 0 8 9 】

図 1 4 は、吸光度の波長依存性を示す図である。図 1 4 の (a) は、暗状態、即ち、3 2 5 n m のレーザ光を照射しない場合の吸光度の波長依存性を示す図である。また、図 1

50

4の(b)は、遊星型ボールミル100を用いて粉砕しない酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液に325nmのレーザー光を照射した場合の吸光度の波長依存性を示す図である。更に、図14の(c)は、遊星型ボールミル100を用いて粉砕した酸化チタン粒子10を含むメチレンブルー水溶液に325nmのレーザー光を照射した場合の吸光度の波長依存性を示す図である。

【0090】

図14の(b)における曲線k4~k11は、それぞれ、325nmの波長を有するレーザー光の照射時間が15分、30分、45分、60分、75分、90分、105分および120分であるときの吸光度の波長依存性を示す。

【0091】

図14の(c)における曲線k12~k19は、それぞれ、暗状態、325nmの波長を有するレーザー光の照射時間が0.25分、0.5分、0.75分、1分、2分、5分および10分であるときの吸光度の波長依存性を示す。

【0092】

なお、図14の(c)に示す吸光度の測定に用いた酸化チタン粒子10を製造するための粉砕条件は、図4に示すステップS3における第1の時間が1時間であり、ステップS5における第2の時間が15分であり、粉砕のトータル時間(=第1の時間の合計)が6時間であり、粉砕容器14の公転速度Vrevが600rpmであり、粉砕容器14の自転速度Vrotが1200rpmである。

【0093】

図14の(a)を参照して、325nmの波長を有するレーザー光を照射しない場合、15分から120分へと時間が経過しても、吸光度のスペクトルは、殆ど、変化せず、約662nmの波長に吸収のピークを有する。

【0094】

図14の(b)を参照して、吸光度は、約662nmの波長に吸収のピークを有し、レーザー光の照射時間が長くなるに従って低下する(曲線k4~k11参照)。そして、吸光度が低下することは、化学式(2)の還元反応が進行し、メチレンブルーが脱色することを意味する。従って、遊星型ボールミル100を用いて粉砕されていない酸化チタンは、約120分の時間を要してメチレンブルーの還元反応を進行させる光触媒として作用する。

【0095】

図14の(c)を参照して、吸光度は、約662nmの波長に吸収のピークを有する。そして、吸光度は、レーザー光の照射時間が0.25分から0.5分へ長くなると、急激に低下し、レーザー光の照射時間が0.5分よりも長くなるに従って更に低下する。

【0096】

このように、遊星型ボールミル100を用いて粉砕された酸化チタン粒子10は、10分以内という非常に短時間でメチレンブルーの還元反応を促進させる光触媒として作用する。

【0097】

図15は、吸光度とレーザー光の照射時間との関係を示す図である。図15において、縦軸は、図14に示す波長662nmにおける吸光度を表し、横軸は、レーザー光の照射時間を表す。また、直線k20は、暗状態における吸光度とレーザー光の照射時間との関係を示し、曲線k21は、遊星型ボールミル100を用いて粉砕しない酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液に325nmのレーザー光を照射した場合の吸光度とレーザー光の照射時間との関係を示し、曲線k22は、遊星型ボールミル100を用いて粉砕した酸化チタン粒子10を含むメチレンブルー水溶液に325nmのレーザー光を照射した場合の吸光度とレーザー光の照射時間との関係を示す。

【0098】

図15を参照して、暗状態である場合、吸光度は、レーザー光の照射時間に対して殆ど変化しない(直線k20参照)。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

遊星型ボールミル 1 0 0 を用いて粉碎しない酸化チタンを光触媒として用いた場合、吸光度は、レーザ光の照射時間が長くなるに従って低下する（曲線 k 2 1 参照）。

【 0 1 0 0 】

これに対して、遊星型ボールミル 1 0 0 を用いて粉碎した酸化チタン粒子 1 0 を光触媒として用いた場合、吸光度は、レーザ光の照射時間に対して非常に急峻に低下する（曲線 k 2 2 参照）。

【 0 1 0 1 】

曲線 k 2 1 を $\exp(-t/\tau_1)$ の関数によって表した場合の時定数を τ_1 とし、曲線 k 2 2 を $\exp(-t/\tau_2)$ の関数によって表した場合の時定数を τ_2 とした場合、 $\tau_2/\tau_1 = 0.00765$ となる。従って、酸化チタン粒子 1 0 を光触媒として用いたとき、粉碎していない酸化チタンを光触媒として用いた場合よりも、メチレンブルーの還元反応が 1 3 2 倍速く進行することが解った。

10

【 0 1 0 2 】

図 1 6 は、吸光度とレーザ光の照射時間との関係を示す図である。図 1 6 において、縦軸は、波長 6 6 2 nm における吸光度を表し、横軸は、レーザ光の照射時間を表す。

【 0 1 0 3 】

また、図 1 6 の (a) に示す曲線 k 2 3 ~ k 3 0 は、それぞれ、表 1 における粉碎条件を用いて粉碎されたサンプル 1 ~ サンプル 8（酸化チタン粒子）を含むメチレンブルー水溶液の吸光度と粉碎時間との関係を示す。

20

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

サンプル	粉碎前の酸化チタン	公転の回転速度(rpm)	トータルの粉碎時間 (時間)
1	anatase	-----	-----
2	P25	-----	-----
3	P25	600	1
4	anatase	600	1
5	anatase	600	3
6	anatase	600	6
7	anatase	600	8
8	anatase	600	12

30

【 0 1 0 5 】

なお、表 1 において、サンプル 1 は、アナターゼ型の結晶構造を持つ酸化チタンであり、粉碎されていない。サンプル 2 は、光触媒専用の酸化チタンであり、粉碎されていない。また、サンプル 3 ~ 8 の各々において、1 回の粉碎時間（図 4 に示すステップ S 3 の第 1 の時間）は、1 時間であり、冷却時間（図 4 に示すステップ S 5 の第 2 の時間）は、1 5 分である。

40

【 0 1 0 6 】

更に、図 1 6 の (b) は、図 1 6 の (a) に示す曲線 k 2 5 ~ k 3 0 の 0 ~ 3 分における拡大図である。

【 0 1 0 7 】

図 1 6 を参照して、粉碎されていない酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の吸光度は、レーザ光の照射時間が長くなるに従って低下する（曲線 k 2 3 , k 2 4 参照）。

【 0 1 0 8 】

一方、粉碎された酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の吸光度は、レーザ光の照射

50

時間に対して急峻に低下する。そして、粉碎された酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の吸光度の低下割合は、粉碎時間が長い方が大きい(曲線 k 2 5 ~ k 3 0 参照)。

【 0 1 0 9 】

図 1 7 は、脱色反応の反応速度とトータルの粉碎時間との関係を示す図である。図 1 7 において、縦軸は、反応速度を表し、横軸は、トータルの粉碎時間を表す。

【 0 1 1 0 】

また、黒菱形は、表 1 に示すサンプル 1 , 4 ~ 8 の酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の反応速度とトータルの粉碎時間との関係を示し、白菱形は、表 1 に示すサンプル 2 , 3 の酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の反応速度とトータルの粉碎時間との関係を示す。

10

【 0 1 1 1 】

更に、反応速度は、図 1 6 に示す曲線 k 2 3 ~ k 3 0 を $\exp(-t/)$ の関数によって表したときの時定数 の逆数を演算することによって算出された。

【 0 1 1 2 】

図 1 7 を参照して、P 2 5 の酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の反応速度は、粉碎時間が長くなるに従って速くなる(白菱形参照)。

【 0 1 1 3 】

また、anata se の酸化チタンを含むメチレンブルー水溶液の反応速度は、粉碎時間が長くなるに従って速くなる(黒菱形参照)。

【 0 1 1 4 】

更に、反応速度は、トータルの粉碎時間が 1 時間以上において飛躍的に大きくなる(白菱形および黒菱形参照)。これは、図 7 に示したように、トータルの粉碎時間が 1 時間以上になると、酸化チタン粒子 1 0 がアモルファス相を含むようになり、酸化チタン粒子 1 0 の欠陥が増加するためである。

20

【 0 1 1 5 】

トータルの粉碎時間による脱色反応の反応速度の増加率を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

【表 2】

トータル粉砕時間(時間)	anatase		P25	
	反応速度(min^{-1})	粉砕前の反応速度に対する粉砕後の反応速度の比	P25の反応速度に対する比	反応速度(min^{-1})
0	0.01512	1.00000	0.45067	0.03355
1	0.97087	64.21098	28.93800	1.25000
3	1.38889	91.85780	41.39762	-----
6	2.00000	132.27513	59.61252	-----
8	2.04082	134.97487	60.82921	-----
12	1.88679	124.78770	56.23815	-----

10

20

30

40

【0117】

表 2 において、P25 の反応速度に対する比は、トータルの粉砕時間が零である P25 の反応速度 ($= 0.03355 (\text{min}^{-1})$) に対する anatase の反応速度の比である。

【0118】

表 2 に示す結果から、anatase からなる酸化チタンを粉砕することによって、反応速度は、飛躍的に速くなり、最大で約 135 倍になることが解る。また、anatase からなる酸化チタンを粉砕することによって、反応速度は、光触媒専用として用いられる P25 の反応速度に対しても約 29 倍以上に速くなる。更に、P25 の酸化チタンを粉砕することによって、反応速度は、粉砕しない P25 の酸化チタンに対して約 37 倍にな

50

る。

【0119】

このように、図4に示す工程に従って粉碎された酸化チタン粒子を光触媒として用いることによって、メチレンブルーの脱色反応の反応速度を飛躍的に速くできる。

【0120】

図18は、脱色反応の反応速度と粉碎時の公転の回転速度との関係を示す図である。図18において、縦軸は、脱色反応の反応速度を表し、横軸は、粉碎容器14の公転の回転速度を表す。また、粉碎条件は、表1に示す粉碎条件において、トータルの粉碎時間を1時間に設定し、粉碎容器14の公転の回転速度 V_{rev} を 450 rpm、600 rpm、800 rpm および 1000 rpm と変化させたものである。

10

【0121】

図18を参照して、反応速度は、公転の回転速度 V_{rev} が速くなるに従って速くなる。図7に示したように、酸化チタン粒子10におけるアモルファスの割合は、公転の回転数 V_{rev} が速くなると、大きくなる。従って、図7に示す結果と図18に示す結果とを併せて考えれば、酸化チタン粒子10におけるアモルファスの割合が大きくなれば、脱色反応の反応速度が速くなることが解った。

【0122】

粉碎時の公転の回転速度による脱色反応の反応速度の増加率を表3に示す。

【0123】

【表3】

20

公転の回転数 (rpm)	anatase		
	反応速度(min^{-1})	粉碎前の反応速度 に対する粉碎後の 反応速度の比	P25の反応速度 に対する比
0	0.01512	1.00000	0.45067
450	0.72993	48.27579	21.75648
600	0.97363	64.39352	29.02027
800	1.14460	75.70106	34.11624
1000	1.37960	91.24339	41.12588

30

【0124】

表3において、P25の反応速度に対する比は、トータルの粉碎時間が零であるP25の反応速度 ($= 0.03355 (\text{min}^{-1})$) に対する anatase の反応速度の比である。

【0125】

表3に示す結果から、anatase からなる酸化チタンを粉碎することによって、反応速度は、公転の回転速度が速くなるに従って速くなり、最大で約91倍になることが解る。また、anatase からなる酸化チタンを粉碎することによって、反応速度は、光触媒専用として用いられるP25の反応速度に対しても約21倍以上に速くなる。

40

【0126】

上述したように、図4に示す工程に従って製造された酸化チタン粒子10は、アモルファス相1と、多結晶相2とを備える。そして、メチレンブルー水溶液の脱色反応における光触媒として酸化チタン粒子10を用いた場合、アモルファス相1の欠陥を介してメチレンブルー水溶液の還元反応が促進される。従って、メチレンブルー水溶液の脱色反応の反応速度を飛躍的に速くできる。

【0127】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲

50

によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0128】

この発明は、酸化チタン粒子およびその製造方法に適用される。

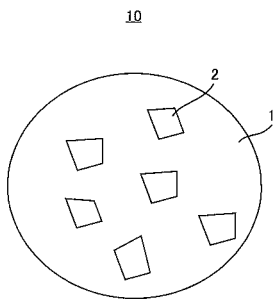
【符号の説明】

【0129】

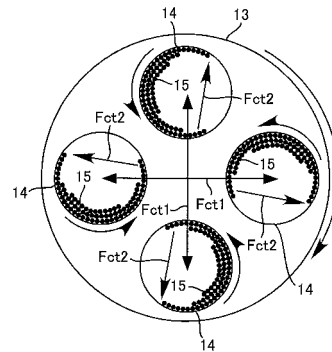
1 アモルファス相、2 多結晶相、10 酸化チタン粒子、11 本体部、12 制御部、13 回転盤、14 粉碎容器、15 粉碎ボール、100 遊星型ボールミル、121 操作パネル、200 測定装置、210 スターラー、220 攪拌子、221 磁石、222 保護膜、223 帯状部材、230 容器、240、250 ミラー、260 レーザ装置。

10

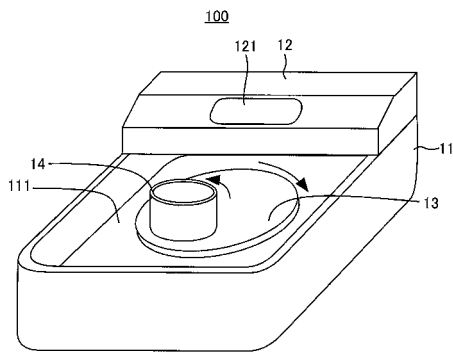
【図1】



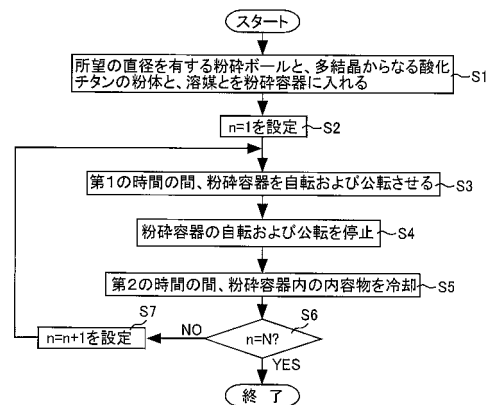
【図3】



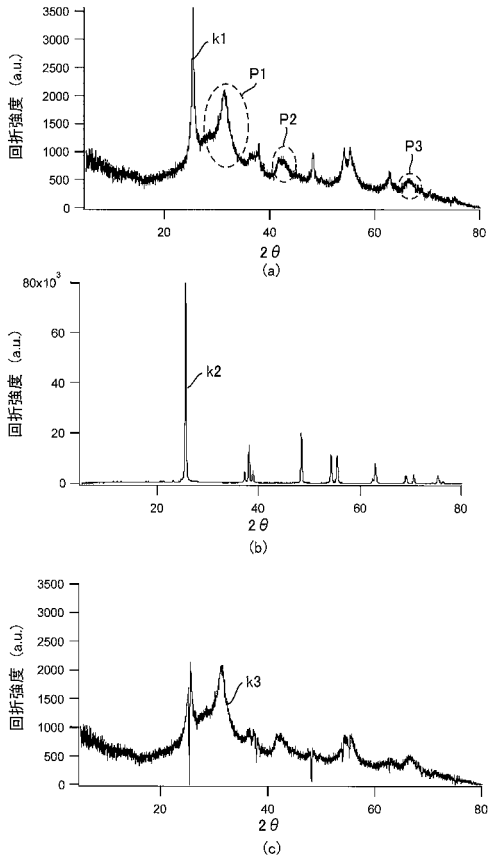
【図2】



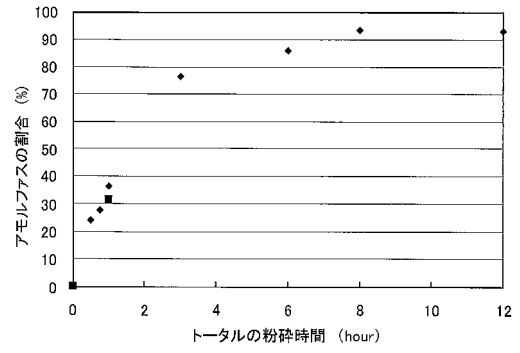
【図4】



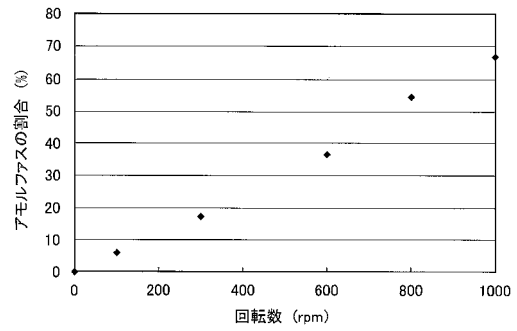
【 図 5 】



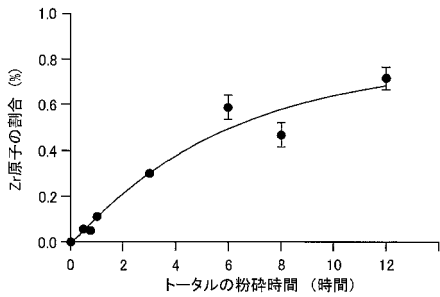
【 図 6 】



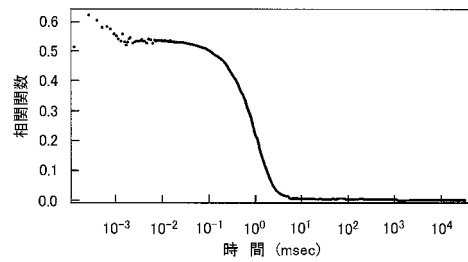
【 図 7 】



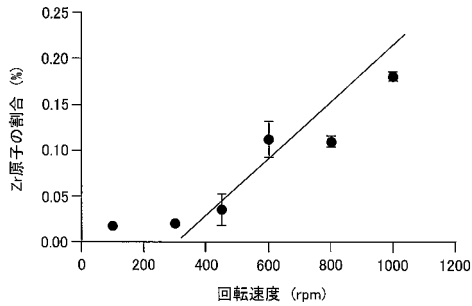
【 図 8 】



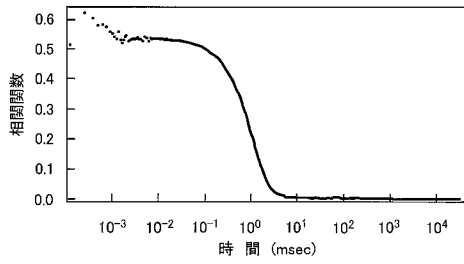
【 図 10 】



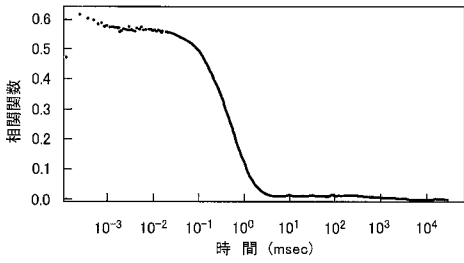
【 図 9 】



【図 1 1】

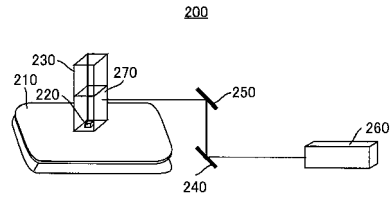


(a)

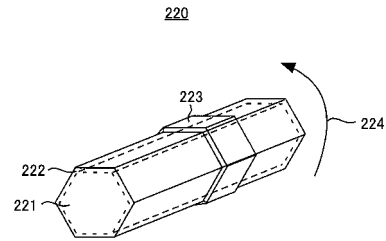


(b)

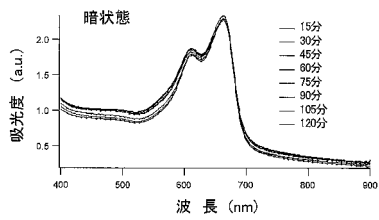
【図 1 2】



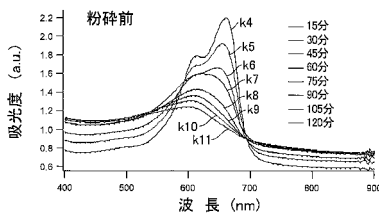
【図 1 3】



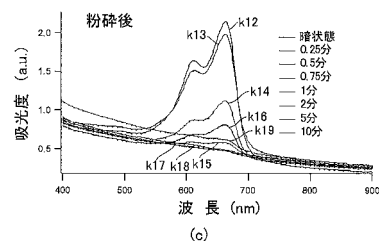
【図 1 4】



(a)

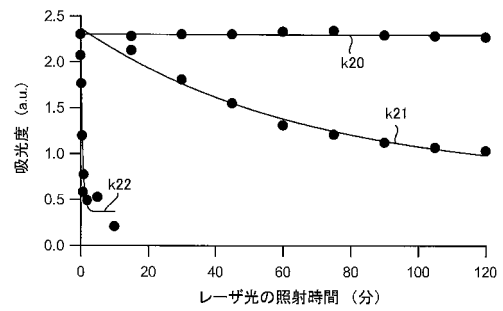


(b)

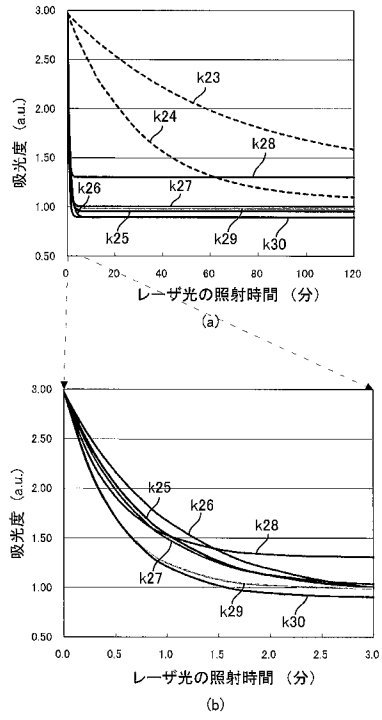


(c)

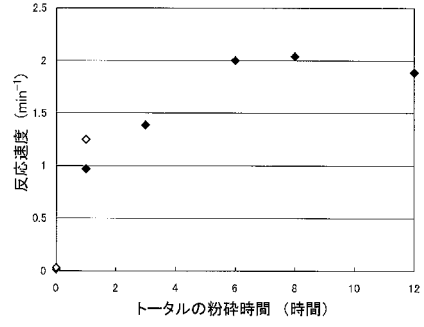
【図 1 5】



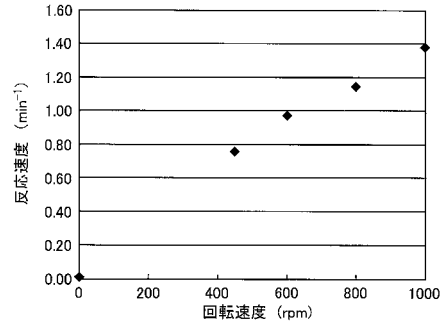
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 0 1 J 35/02	(2006.01)		B 0 1 J	35/02		J
B 0 1 J 37/04	(2006.01)		B 0 1 J	37/04	1 0 1	

(72)発明者 若宮 与二

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内

Fターム(参考) 4D063 FF04 FF35 GA07 GC31
4G047 CA05 CA08 CB05 CC03 CD07
4G048 AA03 AB02 AC08 AE05
4G169 AA02 BA04A BA04B BC50A BC50B BC51A BC51B BD02A BD02B DA05
EC17Y EC22Y EC26 HA01 HB01 HB02 HB10 HC29 HD03 HE20
HF02 HF03 HF05 HF08