

光触媒材料開発のためのリートベルト法による結晶相解析精度の向上

森澤 諭 (三重県工業研究所, moriss02@pref.mie.jp)

古川 真衣 (三重大学 大学院工学研究科, maif@chem.mie-u.ac.jp)

立石 一希 (三重大学 国際環境教育研究センター, tateishi@gecer.mie-u.ac.jp)

勝又 英之 (三重大学 大学院工学研究科, hidek@chem.mie-u.ac.jp)

金子 聡 (三重大学 大学院工学研究科, kaneco@chem.mie-u.ac.jp)

増山 和晃 (三重県工業研究所, masuyk00@pref.mie.jp)

Improvement of quantitative phase analysis by rietveld methods for fabricating active photocatalyst

Satoshi Morisawa (Mie Prefecture Industrial Research Institute, Japan)

Mai Furukawa (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

Ikki Tateishi (Mie Global Environment Center for Education and Research, Mie University, Japan)

Hideyuki Katsumata (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

Satoshi Kaneco (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

Kazuaki Masuyama (Mie Prefecture Industrial Research Institute, Japan)

要約

近年、半導体光触媒材料は、様々な分野において用いられてきており、今後、さらなる応用が期待されている機能性材料の一つである。従来のチタンや亜鉛の酸化物以外にも光触媒機能を発現している材料物質が多数報告されており、結晶構造と光触媒材料の機能との関連性が非常に重要であると再認識されてきている。したがって、本研究では、高活性な光触媒材料開発に資するために、リートベルト解析法を用いる結晶相解析精度の向上を検討した。粉末X線回折法により取得したデータをリートベルト解析法により詳細に解析し、結晶相解析精度の向上を図った。

キーワード

半導体光触媒材料, 機能性材料, 酸化チタン, リートベルト解析, 結晶相解析

1. 緒言

環境浄化材料として注目されている酸化チタンは、クリーンエネルギーである光で有害物質を分解し、大気や水の浄化に役立てられている (Amano et al., 2009; Fujishima et al., 1972; 2007)。光触媒活性は酸化チタンの結晶構造に依存しているが、その結晶相の分析手法については、これまで大学等の研究でも厳密に行われておらず、触媒学会が参照試料として提供している酸化チタン粉末試料に対しても、いまだに結晶相の厳密な定量は行われていない (Fujihara et al., 1998; Nishimoto et al., 1985; Ohno et al., 1997; Rao et al., 1980)。現在社会における安全・安心の確保の観点からも、多くの光触媒関連企業は酸化チタンの結晶相を知ることが光触媒活性を向上させていく上で必要であると考えられる。

そこで本研究では、酸化チタン粉末のX線回折強度から各結晶相の割合が算出できるリートベルト法の精度向上を目的とし、非晶質の定量を行う場合に使用する内部標準物質とその混合方法を検討した (Rietveld, 1969)。また、誤差の少ない算出を行うために、X線回折測定条件の検討を行った。

2. 実験

2.1 酸化チタン試料

分析対象の酸化チタンは、触媒学会が提供する試料のうち、ルチルのみからなる試料 (TiO-6) と、ルチルとアナター

スの両相からなる試料 (TiO-4)、ブルッカイト相を含有する昭和タイタニウム株式会社製のナノチタニア (NTB-1) を使用し、恒量となるまで 110 °C で乾燥させた。また、非晶質の同定には結晶組成の安定な物質を内部標準として添加する必要があるため、本研究ではコランダム (α -Al₂O₃) を選択した。X線回折測定にあたり、試料は微細結晶かつ無配向となるように調製する必要があるが、粉碎・混合時のメカノケミカル現象により相変化が起こる可能性がある。そのため、2種類の試料調製方法を検討した。一つは、メノウ乳鉢に粉末を取り、そのまま粉碎・混合する方法 (乾式混合) である。もう一つは、粉末をメノウ乳鉢に取り、同体積のエタノールを混合し、乾燥を繰り返すことで混合する方法 (湿式混合) である。この二種類の混合方法で粉末中の各相の割合を比較検討した。

2.2 X線回折測定

X線回折測定は、表1に示す装置条件で行った。また、粉末を保持する試料ホルダには、アルミ製のものを用了。リートベルト法による解析を行う場合は、定性解析の場合と異なり、分析対象となる回折ピーク強度が平均で1,000カウント以上得られるように計数時間を設定する必要がある (JIS, 2002)。そのため、計数時間に対する信頼度因子や定量結果の検討を行った。

2.3 リートベルト法による解析

リートベルト法は、粉末X線回折や粉末中性子回折で得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法であり、格子定数や格子ひずみ、結晶子サイズを求めると共

表1：X線回折測定における装置条件

装置	RINT2000
X線管球の種類	封入式管球
管球のターゲット	銅(Cu)
X線管球の条件	管電圧 40 kV 管電流 300 mA
モノクロメータ	なし
走査範囲(2θ)	18 ~ 80 degree
ステップ幅(2θ)	0.02 degree

に、混合物中の各成分の含量を定量できる方法である。

2.3.1 解析プログラム

本研究では、元名古屋工業大学虎谷教授が開発した、リートベルト法による結晶相解析プログラム (pflsxe.exe、以下 pfls と表記) を使用した。このプログラムは、pfls を含むファイルと、それを動かすために必要な入力データファイルが圧縮されたファイルからなる。pfls の導入のために、ルートフォルダの直下に2種類のフォルダを作成する。一つはプログラムや入力用データを入れる作業フォルダであり、ASCII 文字で任意に名前を付けることができる。もう一つは成形、解析さ

れたデータが作成される出力フォルダであり、こちらは名前が tmp と決められている。作成した作業フォルダに、圧縮ファイルの中身をコピーすることで導入した。

pfls によるリートベルト解析には、X線回折データに加えて、表2に示す、各結晶組成の構造パラメータが必要である。ここで、pfls を用いたリートベルト解析のフローチャートを図1に示す。解析には、結晶構造パラメータによって計算した、対称操作に関するデータ (symope.d) と原子散乱因子のデータ (ftable.d)、結晶構造パラメータのデータ (atomsa.d)、プロファイルパラメータと反射のデータ (reflexa.dat) の4つのデータファイルが必要であり、次のように計算する。

表2：酸化チタンに含まれる結晶相の構造パラメータ (Rao et al., 1970; Meagher, 1979)

相	アナターズ	ルチル	ブルッカイト
化学組成	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
空間群	I4 ₁	P4 ₂	Pbca
格子定数 (nm)	a = 0.3784(1) c = 0.9515(2)	a = 0.4593(2) c = 0.2959(2)	a = 0.9174(2) b = 0.5449(2) c = 0.5138(2)
単位胞体積 (nm ³)	0.1362	0.06242	0.2569
式数	4	2	8

相	原子	位置	位置座標			温度因子
			X	Y	Z	B
アナターズ	T _i (1)	4(a)	0	0	0	0.396
	O(1)	8(e)	0	0	0.2081(2)	0.619
ルチル	T _i (1)	2(a)	0	0	0	0.426
	O(1)	4(f)	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.606
ブルッカイト	T _i (1)	8(c)	0.1289(1)	0.0972(1)	0.8628(1)	0.373
	O(1)	8(c)	0.0095(4)	0.1491(5)	0.1835(5)	0.466
	O(2)	8(c)	0.2314(4)	0.1110(4)	0.5366(6)	0.537

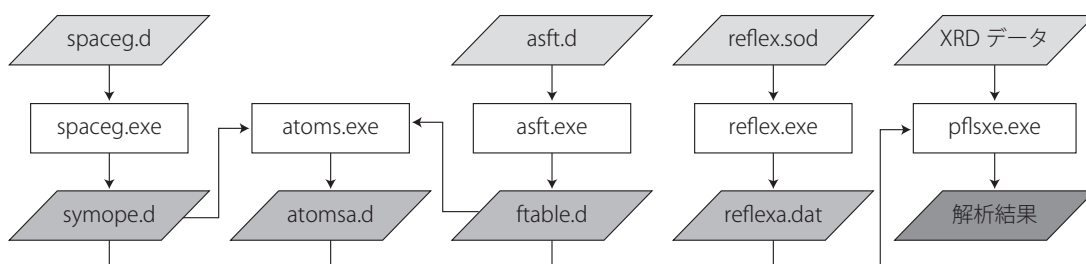


図1：pflsによるリートベルト解析のフローチャート

1. symope.d : spaceg.exeによって計算する。入力ファイルとしてspaceg.d、入力データとして結晶系と空間群が必要となる。
2. ftable.d : asft.exeによって計算する。入力ファイルとしてasft.d、入力データとして結晶組成と電荷、単位胞中の独立原子についての化学種が必要となる。
3. atomsa.d : atoms.exeによって計算する。入力ファイルとしては、1.と2.で作成したsymope.dとftable.d、入力データとして式数と独立原子に対する各パラメータが必要となる。
4. reflexa.dat : reflex.exeによって計算する。入力ファイルとしてreflex.sod、入力データとして空間群と消滅則、格子定数が必要となる。

リートベルト法を用いた解析では、各相における構造の精密化と定量を同時に行うことが可能であるが、多成分系試料では、十分な精度を得ることが一般的には困難である。そのため、本研究では、各成分の結晶構造パラメータ（原子座標、温度因子、席占有率）を文献値で固定し解析した。なお、バックグラウンド関数の各パラメータ、 2θ 零点補正、格子定数、半値幅、非対称性パラメータ、擬似ヴォイト関数のパラメータ、スケール因子、全体の温度因子に関しては、精密化を行った。

リートベルト法による解析によって得られた結果から、非晶質の割合を算出する方法を以下に示す。解析する結晶粉末中に、二つの結晶相と非晶質がある場合、それぞれの割合を W_1 、 W_2 、 W_4 とする。この粉末に内部標準物質を所定の割合(W'_3)添加、混合しX線回折測定する。ここで測定する粉末中の相の割合は、

$$W'_m = W_m \times (1 - W'_3) \quad m = 1, 2, 4 \quad (1)$$

である。得られた回折データをリートベルト法によって解析

すると、定量のためのデータとして、それぞれの結晶相と内部標準物質のスケール因子 (S_1 、 S_2 、 S_3) が得られる。スケール因子は、それぞれの物質の割合に比例するため、 $W'_m = CS_m$ であり、 W'_3 と S_3 は既知のため、定数部である C が算出できる。この C を用いて、それぞれの結晶相の粉末中の重量分率(W'_1 、 W'_2)が計算できる。さらに粉末中の非晶質の重量分率(W'_4)は、 $\sum_{k=1}^4 W'_k = 1$ より、 $W'_4 = 1 - \sum_{k=1}^3 W'_k$ から計算できる。ただし、式(1)より、もとの結晶中のそれぞれの結晶相の割合は、

$$W_m = \frac{CS_m}{1 - W'_3} \quad (m = 1, 2) \quad (2)$$

であり、非晶質の割合は

$$W_4 = \frac{1 - \sum_{k=1}^3 W'_k}{1 - W'_3} \quad (3)$$

となる。

さらに、フィッティングの統計精度として、次の信頼度因子(R_{wp})を用いて検討した。

$$R_{wp} = \left(\sum_{i=1}^N w_i [Y(2\theta)_{obs} - Y(2\theta)_{calc}]^2 / \sum_{i=1}^N w_i Y(2\theta)_{obs}^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 $Y(2\theta)_{obs}$ は i 番目の回折線における観測強度であり、 $Y(2\theta)_{calc}$ は i 番目の回折線における計算強度である。式(4)に示されるように、 R_{wp} は期待値からの誤差であり、低い方がよりよく精密化できていることを示す。今回の解析では、一般的に目安とされている15%以下を目標にフィッティングを行った。

3. 結果と考察

3.1 内部標準物質の検討

内部標準物質は、結晶組成が安定であり試料中に存在しない物質を選ぶ必要があるため、 α - Al_2O_3 を選択した。しかしながら、同じ化合物でも製法や試薬グレードにより、その純度や結晶性は大きく異なると考えられる。そのため、Sigma-

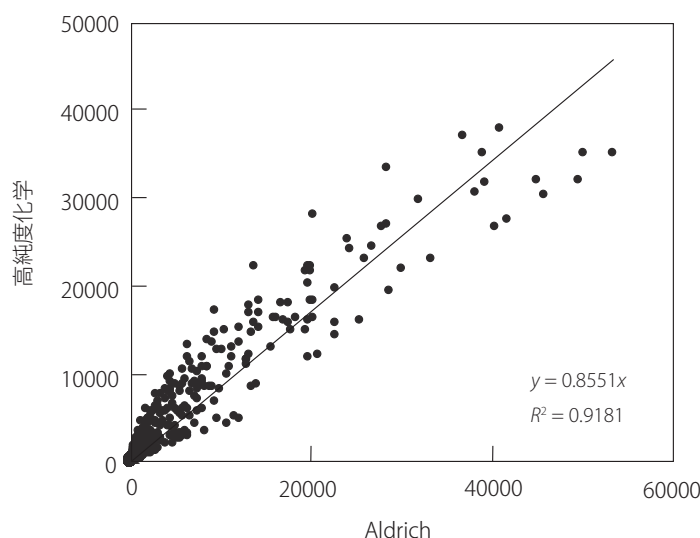


図2：純度によるX線回折パターンの比較

Aldrich社製（純度 $\geq 99\%$ ）と高純度化学製（純度99.999%）の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を選択し、それぞれ単体のX線回折測定を行った。得られたそれぞれの回折パターンに対して、同一角度での強度を比較した結果を図2に示す。全く同一の結晶相であれば比例関係となるので、このプロットは直線上に載る。しかし、得られた結果は大きくばらついた。

このことより、これらの試薬は結晶性が異なることがわかる。また、それぞれの結果をリートベルト法によって解析し、 R_{wp} を算出した結果、Sigma社製は22.49%、高純度化学製は13.55%となった。この結果、以下の検討にはより純度の高い、高純度化学製の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用することとした。

3.2 酸化チタン粉末の調製方法の検討

酸化チタンの調整方法を検討するために、ルチル相と非晶質からなるTIO-6に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を重量比として20%乾式、湿式の2方法で混合し、検討を行った。X線回折パターンをリートベルト法によって解析し、算出した各相の割合を図3に示す。 R_{wp} はどちらも12%程度であり、適切に計算が行われている事が確認できた。一方、非晶質の割合は、湿式が19%

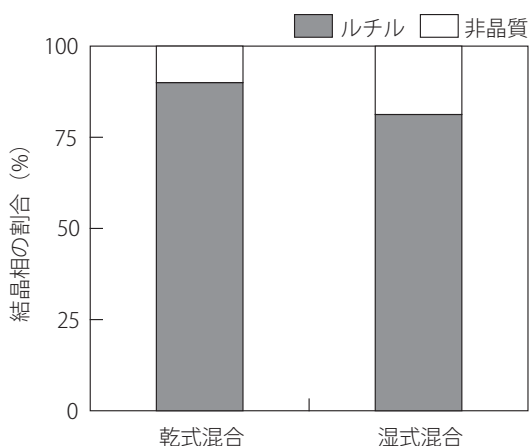


図3：混合方法による各相の割合

程度であったのに比べ、乾式は10%程度と半分近い結果となった。湿式に比べて乾式は、メカノケミカル現象が起りやすいと考えられるため、混合により非晶質が相変化したと推定した。この結果、安定して粉碎混合するには、エタノールを用いた湿式混合を行う必要があることが示唆された。

3.3 X線回折の測定条件の検討

測定条件による定量誤差を検討するために、TIO-4に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を20%混合した試料で、計数時間を1~10sの範囲で変化させ測定したX線回折パターンをリートベルト法で解析した。計数時間に対して最大強度値と R_{wp} をプロットしたグラフを図4に示す。この結果、最大強度は計数時間に比例した。また、 R_{wp} は緩やかに減少し、4sで10%程度になった。さらに、図5に計数時間に対する、各相の割合を示す。

この計数時間の範囲では割合に相関は見られなかったが、6s以降では各相の割合が安定した。この時の R_{wp} は図4より9.5%程度であった。これにより、リートベルト法による定量には、

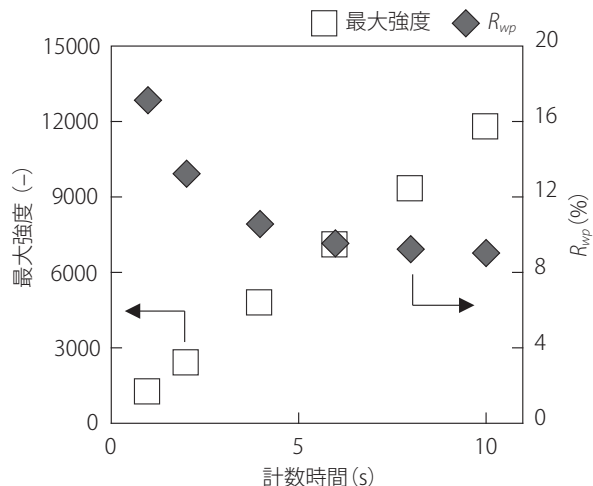


図4：計数時間による最大強度と R_{wp}

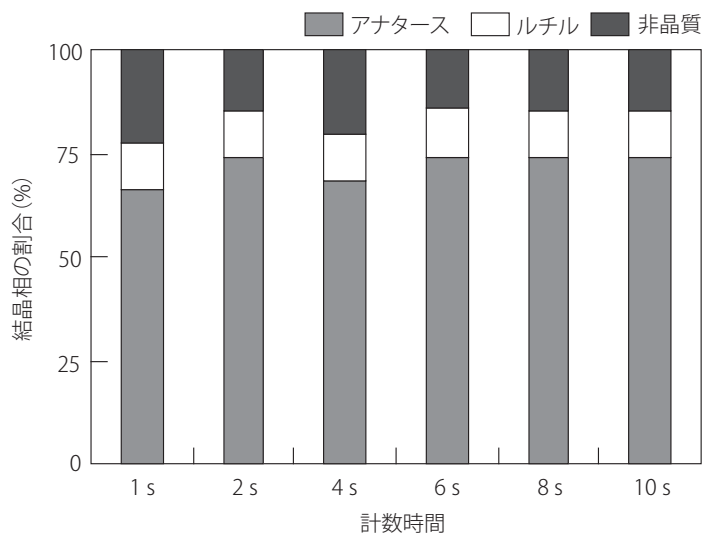


図5：計数時間による各相の割合

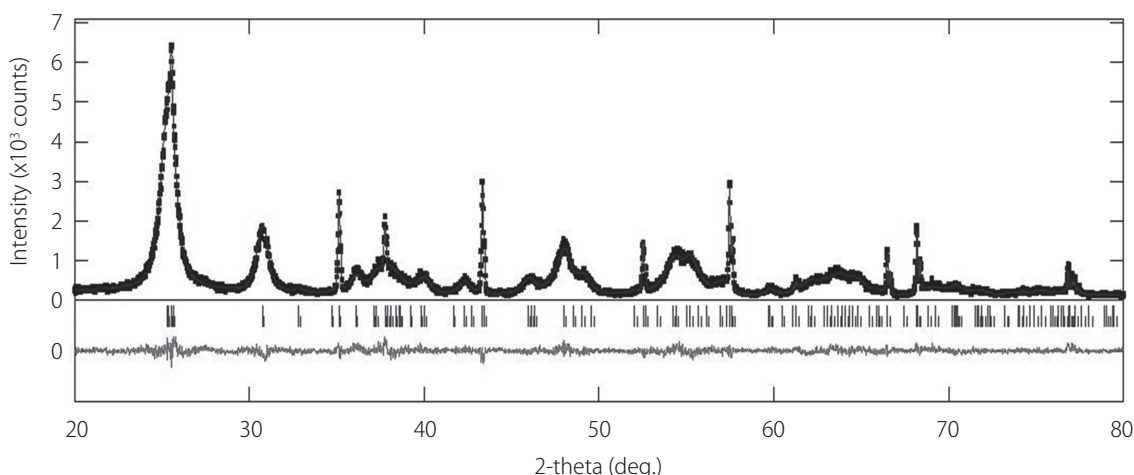


図6：リートベルト法によるNTB-1の解析結果

表3：NTB-1の各相の組成

	アナターズ	ブルッカイト	非晶質	R_{wp}
NTB-1	35 %	65 %	-	6.14 %
NTB-1 with 20 % α - Al_2O_3 (湿式)	25 %	52 %	23 %	6.72 %

R_{wp} が一般的な収束の目安である15%より小さく10%以下とすることが望ましいことが分かった。

3.4 ブルッカイト含有試料の定量

これまでの検討結果を確認するために、NTB-1を湿式混合により調製し、 R_{wp} が10%以下となるような条件で測定したX線回折パターンをリートベルト法により解析した。また、非晶質を含めた測定の場合には、 α - Al_2O_3 を20%混合し測定した。解析結果を図6に、算出した各相の割合を表3に示す。この結果、試料にはブルッカイトが50%程度、非晶質は23%程度含まれ、ルチルは存在しないことが分かった。

4. まとめ

リートベルト法による、酸化チタン粉末のX線回折強度からの結晶相割合の算出に関して、次のような知見を得た。①非晶質の定量を行う場合、内部標準物質には試料中に存在せず結晶組成が安定である物質を選び、可能な限り純度の高いものを用いる必要がある。②試料の調製にはエタノールを用いた湿式混合で行うことが望ましい。③リートベルト法で解析した際に、信頼度因子 R_{wp} が10%以下となるよう、X線回折測定条件を選定した方がよい。

引用文献

Amano, F., Yasumoto, T., Shibayama, T., Uchida, S., and Ohtani, B. (2009). Nanowire-structured titanate with anatase titania: Characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 89, 583-589.

Fujihara, K., Ohno, T., and Matsumura, M. (1998). Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO_2 particles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 94, 3705-3709.

Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, Vol. 238, 37-38.

Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, D. A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2664-2672.

JIS R1640 (2002). 窒化けい素の相組成分析方法.

Krishna Rao, K. V., Nagender Naidu, S. V., and Iyengar, L. (1970). Thermal expansion of rutile and anatase. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 53, 124-126.

Meagher, E. P. and Lager, G. A. (1979). Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 17, 77-85.

Nishimoto, S., Ohtani, B., Kajiura, H., and Kagiya, T. (1985). Correlation of the crystal structure of titanium dioxide prepared from titanium tetra-2-propoxide with the photocatalytic activity for redox reactions in aqueous propan-2-ol and silver salt solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, Vol. 81, 61-68.

Ohno, T., Haga, D., Fujihara, K., Kaizaki, K., and Matsumura, M. (1997). Unique effects of iron(III) ions on photocatalytic and photoelectrochemical properties of titanium diox-

ide. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, 6415-6419.

Rao, M. V., Rajeshwar, K., Pai Verneker, V. R., and DuBow, J. (1980). Photosynthetic production of hydrogen and hydrogen peroxide on semiconducting oxide grains in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 84, 1987-1991.

Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 2, 65-71.

(受稿：2018年7月2日 受理：2018年7月27日)