(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4919505号
(P4919505)

(45)発行日　平成24年4月18日(2012.4.18)　(24)登録日　平成24年2月10日(2012.2.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C01G 23/04	(2006.01)	C01G	23/04	B
C01G 23/053	(2006.01)	C01G	23/053	
B01J 35/02	(2006.01)	B01J	35/02	J
B01J 21/06	(2006.01)	B01J	21/06	M
B01J 37/34	(2006.01)	B01J	37/34	

請求項の数 10　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2007-210787(P2007-210787)
(22)出願日　平成19年8月13日(2007.8.13)
(65)公開番号　特開2009-46317(P2009-46317A)
(43)公開日　平成21年3月5日(2009.3.5)
審査請求日　平成22年6月14日(2010.6.14)

(73)特許権者　504133110
国立大学法人電気通信大学
東京都調布市調布ヶ丘一丁目５番地１
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100101247
弁理士　高橋　俊一
(74)代理人　100120455
弁理士　勝　治人
(72)発明者　チュウ　チャオキョン
東京都調布市調布ヶ丘１丁目５番地１　国立大学法人　電気通信大学内
(72)発明者　田中　勝己
東京都調布市調布ヶ丘１丁目５番地１　国立大学法人　電気通信大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アナターゼ型酸化チタン微粒子及びアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
バンドギャップＥｇが、
３．８７ｅＶ≦Ｅｇ≦４．１３ｅＶ
であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン微粒子。
【請求項２】
液体中のルチル型酸化チタンからなる原料にパルスレーザー光を照射することにより生成されたことを特徴とする請求項１に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子。
【請求項３】
直径が２０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１または請求項２のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子。
【請求項４】
液体中に載置されたルチル型酸化チタン単結晶からなる原料にパルスレーザー光を照射する工程を備え、
前記原料に照射されるレーザーフルエンスｆが、
ｆ≧０．２５Ｊ／ｃｍ^2
であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【請求項５】
レーザーフルエンスｆの大きさに基づいて生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項４に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方

法。
【請求項６】
$\log_{10} Y = a \times f + b$
ａ，ｂ：定数
に基づいて、パルスレーザー光１パルスで生成されるチタンイオンの量Ｙを制御することにより、アナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項５に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【請求項７】
原料と液体の液面との距離Ｄに基づいて生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項４に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【請求項８】
$\log_{10} X = c \times D + A$
ｃ：定数
Ａ：誤差
に基づいて、単位レーザーフルエンス（＝１Ｊ／ｃｍ^2）当たりで生成されるチタンイオンの量Ｘを制御することにより、アナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項７に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【請求項９】
前記液体は、蒸留水であることを特徴とする請求項４～請求項８のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【請求項１０】
前記液体は、アンモニア水であることを特徴とする請求項４～請求項８のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光触媒等に用いられるアナターゼ型酸化チタン微粒子及びアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、ガラス製品やプラスチック製品などの表面に形成することによって、汚れをセルフクリーニングすることが可能な光触媒である酸化チタンやその製造方法の研究が盛んに行われている（例えば、特許文献１参照）。
【０００３】
酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型及びブルッカイト型の結晶構造があることが知られている。これらのうち、アナターゼ型酸化チタンは、光触媒として最もよく機能することが知られている。アナターゼ型酸化チタンは、約３．２ｅＶのバンドギャップを有する。従って、従来のアナターゼ型酸化チタンでは、約３．２ｅＶ以上の光を吸収することにより光触媒として機能していた。
【特許文献１】特開２００６－１２８０７９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、従来のアナターゼ型酸化チタンを光触媒として適用する場合、約３．２ｅＶ以上の光を吸収しないようにすることができず、吸収可能な光の自由度が低いといった課題がある。
【０００５】
本発明は、上述した課題を解決するために創案されたものであり、吸収可能な光の自由度が高いアナターゼ型酸化チタン微粒子及びアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法を

提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記目的を達成するために、請求項１に記載の発明は、バンドギャップＥｇが、
３．８７ｅＶ≦Ｅｇ≦４．１３ｅＶ
であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン微粒子である。
【０００７】
また、請求項２に記載の発明は、液体中のルチル型酸化チタンからなる原料にパルスレーザー光を照射することにより生成されたことを特徴とする請求項１に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子である。
【０００８】
また、請求項３に記載の発明は、直径が２０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１または請求項２のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子である。
【０００９】
また、請求項４に記載の発明は、液体中に載置されたルチル型酸化チタン単結晶からなる原料にパルスレーザー光を照射する工程を備え、前記原料に照射されるレーザーフルエンスｆが、
ｆ≧０．２５Ｊ／ｃｍ^{2}
であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１０】
また、請求項５に記載の発明は、レーザーフルエンスｆの大きさに基づいて生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項４に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１１】
また、請求項６に記載の発明は、
$\log_{10} Y = a \times f + b$
ａ，ｂ：定数
に基づいて、パルスレーザー光１パルスで生成されるチタンイオンの量Ｙを制御することにより、アナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項５に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１２】
また、請求項７に記載の発明は、原料と液体の液面との距離Ｄに基づいて生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項４に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１３】
また、請求項８に記載の発明は、
$\log_{10} X = c \times D + A$
ｃ：定数
Ａ：誤差
に基づいて、単位レーザーフルエンス（＝１Ｊ／ｃｍ^{2}）当たりで生成されるチタンイオンの量Ｘを制御することにより、アナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整することを特徴とする請求項７に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１４】
また、請求項９に記載の発明は、前記液体は、蒸留水であることを特徴とする請求項４～請求項８のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【００１５】
また、請求項１０に記載の発明は、前記液体は、アンモニア水であることを特徴とする請求項４～請求項８のいずれか１項に記載のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法である。
【発明の効果】

【００１６】
本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は３．８７ｅＶ～４．１３ｅＶのバンドギャップを有する。これにより、３．２ｅＶ～３．８７ｅＶの光を吸収させないことができるし、不純物のドープにより３．２ｅＶ～３．８７ｅＶの光を吸収させることもできる。これにより、吸収可能な光の自由度を向上させることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
以下、図面を参照して本発明による一実施形態を説明する。
【００１８】
（アナターゼ型酸化チタン微粒子の製造装置）
約３．８７ｅＶ～約４．１３ｅＶのバンドギャップＥｇを有するアナターゼ型酸化チタン微粒子を製造するためのパルスレーザーアブレーション（以下、ＰＬＡ）装置について、図面を参照して説明する。図１は、アナターゼ型酸化チタン微粒子を製造するためのＰＬＡ装置の概略図である。
【００１９】
図１に示すように、ＰＬＡ装置１は、パルスレーザー部２と、反射鏡３と、集光レンズ４と、ビーカー５と、制御部６とを備えている。
【００２０】
パルスレーザー部２は、約１０６４ｎｍを基本波長とするパルスレーザー光を１秒当たり１０パルス出射可能なＮｄ：ＹＡＧレーザーである。ここで、原料Ｒとなるルチル型酸化チタン単結晶のバンドギャップは、３．０ｅＶ（波長：４１３ｎｍ）である。従って、第４高調波である約２６６ｎｍの波長を有するパルスレーザー光Ｐｕを使用する。尚、第２高調波である約５３２ｎｍの波長を有するレーザー光はルチル型の酸化チタン単結晶を透過することが知られている。パルスレーザー部２は、出射されるパルスレーザー光Ｐｕの出力Ｐ等が制御部６により制御される。
【００２１】
反射鏡３は、パルスレーザー光Ｐｕを反射してビーカー５内の原料Ｒへとパルスレーザー光Ｐｕを導くためのものである。集光レンズ４は、原料に照射されるパルスレーザー光Ｐｕの照射面積を制御するためのものである。ビーカー５は、ポリプロピレンからなるものである。ビーカー５には、蒸留水等の液体とともにスライスされたルチル型酸化チタン単結晶からなる原料Ｒが載置される。
【００２２】
（酸化チタン微粒子の製造方法）
次に、ＰＬＡ法による酸化チタン微粒子の製造方法について説明する。
【００２３】
まず、数ｍｍ、好ましくは約１ｍｍの厚みにスライスしたルチル型酸化チタン単結晶からなる原料Ｒをビーカー５に満たされた、例えば、約１０ｍｌ～約５０ｍｌの液体中に載置する。尚、液体としては、蒸留水、アンモニア水、硝酸水溶液等を適用することができる。液体の容量は特に限定されるものではないが、液面から原料Ｒまでの距離Ｄ（単位ｍｍ）が約３０ｍｍ以下になるような容量が好ましい。
【００２４】
次に、パルスレーザー光Ｐｕを集光レンズ４で集光して原料Ｒに数十分照射する。ここで、パルスレーザー光１パルス当たりのレーザーフルエンスｆとは、パルスレーザー光１パルスの出力からビーカー５の液体に達するまでの損失を削除し、その値を原料上のパルスレーザー光のスポットサイズで割った単位面積当たりのレーザー強度のことである。具体的には、レーザーフルエンスｆは、

$$f = (P \times Lm \times L) / S$$

Ｐ　：出射されるパルスレーザー光１パルスの出力（単位：Ｊ）
Ｌｍ：反射鏡による損失
Ｌ　：集光レンズによる損失

Ｓ　：原料上のパルスレーザー光のスポットサイズ（単位：ｃｍ^2）
である。ここで、
ｆ≧０．２５Ｊ／ｃｍ^2
であることが好ましい。
【００２５】
このようにして、約２０ｎｍ以下の直径を有し、約３．８７ｅＶ～約４．１３ｅＶのバンドギャップＥｇを有するアナターゼ型酸化チタン微粒子を液体中に生成する。
【００２６】
ここで、液体中に生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量は、パルスレーザー光Ｐｕのレーザーフルエンスｆや原料Ｒから液体の液面までの距離Ｄ等によって調整する。以下、具体的に述べる。
【００２７】
パルスレーザー光Ｐｕのレーザーフルエンスｆによりアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整する場合、以下の式に基づいて液体中のチタンイオンの量の制御が行われる。
【００２８】
$\log_{10}Y=a\times f+b$
ａ、ｂ：定数
ここで、定数ａ、ｂを具体的にした一例は、
ｆ≦０．４Ｊ／ｃｍ^{2}の場合
$\log_{10}Y=5.15\times f-2.87$　・・・（１）
ｆ≧０．４Ｊ／ｃｍ^{2}の場合
$\log_{10}Y=2.45\times f-1.80$　・・・（２）
である。尚、Ｙは、パルスレーザー光１パルスで単位体積当たりの液体中に生成されるチタンイオンの量であって、単位はｎｇ（ナノグラム）／ｓｈｏｔである。このチタンイオンの量が増加すると、生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量も増加する。この関係を用いて、レーザーフルエンスｆによりアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整する。
【００２９】
また、原料と液体の液面との距離Ｄによりアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整する場合、以下の式に基づいて、液体中のチタンイオンの量の制御が行われる。
【００３０】
$\log_{10}X=-c\times D+A$
ｃ：定数
Ａ：誤差
ここで、定数ｃ、誤差Ａを具体的にした一例は、
$\log_{10}X=-0.0345\times D+A$
（－０．３４≦Ａ≦０．０５）　・・（３）
である。尚、Ｘは、パルスレーザー光１パルスによる単位レーザーフルエンス（＝１Ｊ／ｃｍ^2）当たりで生成されるチタンイオンの量であって、単位はｎｇ・ｃｍ^2／Ｊである。このチタンイオンの量が増加すると、生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量も増加する。この関係を用いて、原料と液面との距離Ｄによりアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整する。
【００３１】
上述したように本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、約３．８７ｅＶ～約４．１３ｅＶのバンドギャップを有する。本来、アナターゼ型酸化チタンは、約３．２ｅＶのバンドギャップを有する。従って、本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、量子サイズ効果によりバンドギャップが大きくなっていることがわかる。これにより、本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、従来のアナターゼ型酸化チタンよりも短波長の光（約３．２ｅＶ以上の光）によって光触媒として機能させることができる。また、本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、不純物をドープすることにより約３．２ｅ

Ｖ～約３．８７ｅＶの光をも吸収して光触媒として機能するので、従来のアナターゼ型酸化チタンよりも光触媒として機能させるための光の自由度を向上させることができる。

【００３２】

また、蒸留水中またはアンモニア水中でＰＬＡを行うことにより生成されたアナターゼ型酸化チタン微粒子は、可視光よりも大きいバンドギャップを有するにも関わらず、可視光により光触媒として機能させることができる。特に、アンモニア水中でＰＬＡを行った場合、光触媒としてより良好なアナターゼ型酸化チタン微粒子を得ることができる。

【００３３】

また、レーザーフルエンス及び原料と液面との距離により作製されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整できるので、所望の量のアナターゼ型酸化チタン微粒子を容易に得ることができる。

【００３４】

次に、上述のアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法に関して行った各実験について説明する。

【００３５】

（レーザーフルエンスとチタンイオンの量の関係）

まず、パルスレーザー光のレーザーフルエンスｆ（単位：Ｊ／ｃｍ^2）と生成されるチタンイオンの量との関係を調べた実験について説明する。尚、本実験では、原料上のパルスレーザー光のスポットサイズＳをＳ＝３．１ｍｍ^{2}とした。スライスされたルチル型酸化チタン単結晶からなる原料をｐＨ１．０の１０ｍｌの硝酸水溶液中に載置した状態でＰＬＡを行った。

【００３６】

パルスレーザー光の出力Ｐを約２ｍＪ～約２０ｍＪと変化させて、チタンイオンの量をＩＣＰ（誘導結合プラズマ）質量分析法により計測した。計測したチタンイオンの量からパルスレーザー光１パルス当たりで生成される単位体積の液体中のチタンイオンの量Ｙを算出した。結果を図２に示す。図２の縦軸は、パルスレーザー光１パルスで生成される単位体積の液体中のチタンイオンの量Ｙ（ｎｇ／ｍｌ）を示し、横軸はレーザーフルエンスｆ（Ｊ／ｃｍ^2）を示す。

【００３７】

図２に示すように、チタンイオンを生成するためのレーザーフルエンスｆに閾値があることがわかる。具体的には、レーザーフルエンスｆを約０．２５Ｊ／ｃｍ^{2}以上に設定することによりチタンイオンを生成可能なことがわかる。ここで、酸化チタンを原料として用いて気体中でパルスレーザー堆積法により酸化チタンを成膜する場合、数Ｊ／ｃｍ^{2}のレーザーフルエンスが必要なことが幾つか報告されている。これらと比較した場合、本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子の製造方法では、非常に小さいレーザーフルエンスにより酸化チタンの生成を可能としていることがわかる。

【００３８】

ここで、図２の縦軸を$\log_{10}$Ｙに変換したグラフを図３に示す。図３からわかるように、レーザーフルエンスが約０．４Ｊ／ｃｍ^{2}となる所を境として、各点がそれぞれ異なる直線上に乗ることがわかる。これらの直線をそれぞれ式にすると式（１）及び式（２）となる。この結果、これらの式（１）及び式（２）に基づいてレーザーフルエンスｆによりチタンイオンの量Ｙを制御可能なことがわかる。この結果、チタンイオンの量Ｙを制御することにより、生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整可能なことがわかる。

【００３９】

（液面から原料までの距離とチタンイオンの量の関係）

次に、液面からルチル型酸化チタンの原料までの距離Ｄと生成されるチタンイオンの量との関係を調べた実験について説明する。

【００４０】

本実験では、液面からルチル型酸化チタン単結晶からなる原料までの距離Ｄを変化させ

て、ＰＬＡを行い、各距離Ｄで生成されるチタンイオンの量をＩＣＰ質量分析法により測定した。尚、本実験で設定された各パラメータは、以下の通りである。

【００４１】

レーザー出力Ｐ　　２０ｍＪ
スポットサイズＳ　　３．１ｍｍ^2
液体の温度　　３０．７℃

また、原料を載置する液体には、ｐＨ１．０の硝酸水溶液を用いた。これらの条件の下でＰＬＡを約４０分行った。結果を図４に示す。図４の縦軸は、パルスレーザー光１パルスによる単位レーザーフルエンス（＝１Ｊ／ｃｍ^2）当たりで生成されるチタンイオンの量Ｘ（ｎｇ・ｃｍ^2／Ｊ）を示し、横軸は距離Ｄを示す。

【００４２】

図４に示すように、距離Ｄが大きくなるに連れて、生成されるチタンイオンの量Ｘが減少することがわかる。ここで、チタンイオンの量Ｘを介して生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量を調整するためには、チタンイオンの量Ｘと距離Ｄとの関係を式にする必要がある。そこで、図４のグラフの縦軸を$\log_{10}X$に変換したグラフを作製した。そのグラフを図５に示す。

【００４３】

図５からわかるように、各点が略一直線上に乗ることがわかる。図５に示す直線から導いた式が式（３）である。尚、式（３）内の誤差Ａの上限（＋０．０５）は、温度約３０．７℃のｐＨ１．０の硫酸水溶液中でＰＬＡを行ったものから導き、誤差Ａの下限（－０．３４）は、温度約３０．７℃のｐＨ０．０の硝酸水溶液中でＰＬＡを行ったものから導いた。このことから、距離Ｄによってチタンイオンの量Ｘを制御することができることがわかる。この結果、チタンイオンの量Ｘを制御して生成されるアナターゼ型酸化チタン微粒子の量の調整をできることがわかる。

【００４４】

次に、上述のアナターゼ型酸化チタン微粒子に関して行った各実験について説明する。

【００４５】

（アナターゼ型酸化チタン微粒子のＸＲＤ観測）

まず、蒸留水中のルチル型酸化チタン単結晶からなる原料にＰＬＡを行って生成された微粒子をＸＲＤ（Ｘ線回折）観測した。結果のＸ線回折データを図６に示す。図６に示すように、かなり弱いが２θ＝２５．３°、３７．８°、４８．０°に回折ピークが観測されている。これらの回折ピークは、それぞれアナターゼ型酸化チタンの（１０１）面、（００４）面、（２００）面からの回折と帰属できる。このことから、生成された微粒子が、アナターゼ型酸化チタン微粒子であることがわかる。尚、２θ＝２０°近傍にある大きなブロードのシグナルは微粒子を載置した基板を構成する石英からのものである。

【００４６】

（アナターゼ型酸化チタン微粒子のＳＴＭ観測）

上述した製造方法に基づいて、液体中のルチル型酸化チタン単結晶からなる原料にＰＬＡを行うことによりアナターゼ型酸化チタン微粒子を含む液体を生成した。その液体をグラファイトの表面に滴下した後、加熱により溶媒を乾燥させた。その結果、グラファイトの表面上に析出したアナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ（scanning tunnel microscopy）により観測した。ＳＴＭにより観測された画像を図７～図１２に示す。尚、画像中の白い粒状のもの及びそれらの集合がアナターゼ型酸化チタン微粒子である。アナターゼ型酸化チタン微粒子は、グラファイトの表面に溶媒とともに滴下した後、加熱により溶媒を乾燥させた状態でＳＴＭ観測を行った。

【００４７】

図７及び図８は、蒸留水中の原料にＰＬＡを行って生成されたアナターゼ型酸化チタン微粒子の画像である。図７は、約３７３Ｋで溶媒を乾燥させたアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例１）の画像であり、図８は、約５７３Ｋで溶媒を乾燥させたアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例２）の画像である。

【００４８】
図７の円内に示すように、実施例１では、約４ｎｍ程度の直径を有するアナターゼ型酸化チタン微粒子が生成されていることがわかる。また、図８に示すように、実施例２では、約１０ｎｍ～約２０ｎｍの直径を有するアナターゼ型酸化チタン微粒子が多数形成されていることがわかる。これらにより、蒸留水中でのＰＬＡにより量子サイズ効果を充分に得ることができるアナターゼ型酸化チタン微粒子を生成できることがわかる。
【００４９】
図９及び図１０は、アンモニア水溶液中の原料にＰＬＡを行って生成されたアナターゼ型酸化チタン微粒子の画像である。図９は、約３７３Ｋで溶媒を乾燥させたアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例３）の画像であり、図１０は、図９の状態から更に約２０分間約３７３Ｋで加熱した状態でのアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例４）の拡大図ある。
【００５０】
図９に示すように、実施例３では、アナターゼ型酸化チタン微粒子の２つの集合が上部に見られるとともに、ステップに沿ってアナターゼ型酸化チタン微粒子が集合しているのがわかる。また、図１０に示すように、実施例４では、アナターゼ型酸化チタン微粒子の直径が約１ｎｍ～約２ｎｍ程度になっていることがわかる。これらにより、アンモニア水中でのＰＬＡにより量子サイズ効果を充分に得ることができるアナターゼ型酸化チタン微粒子を生成できることがわかる。
【００５１】
図１１及び図１２は、硝酸水溶液中の原料にＰＬＡを行って作製されたアナターゼ型酸化チタン微粒子の画像である。図１１及び図１２ともに、約３７３Ｋで溶媒を乾燥させたアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、それぞれを実施例５及び実施例６）の画像である。
【００５２】
また、図１１及び図１２に示すように、実施例５及び実施例６では、アナターゼ型酸化チタン微粒子の直径が、アンモニア水中で生成されたアナターゼ型酸化チタン微粒子の直径よりも小さいことがわかる。これらにより、硝酸水溶液中でのＰＬＡにより量子サイズ効果を充分に得ることができるアナターゼ型酸化チタン微粒子を生成できることがわかる。
【００５３】
（アナターゼ型酸化チタン微粒子の光学的物性）
次に、本発明によるアナターゼ型酸化チタン微粒子のバンドギャップが大きくなっていることを調べるために行った実験について説明する。本実験では、石英上で溶液を乾燥させたアナターゼ型酸化チタンの全反射スペクトル及び拡散反射スペクトルを測定した。全反射スペクトルは、アナターゼ型酸化チタン微粒子に入射光を垂直に入射させ、垂直方向に反射してくる光をプローブ光として測定したスペクトルである。拡散反射スペクトルは、アナターゼ型酸化チタン微粒子に入射光を垂直に入射させ、垂直方向から４５°オフした光をプローブ光として測定したスペクトルである。尚、図１３～図１８において、ａ線を本発明の実施例によるものとする。また、比較するために、図１３～図１８にルチル型酸化チタンの反射スペクトルをｂ線として併せて記載した。図１３～図１８の横軸は反射された光の波長（ｎｍ）を示す。図１３、図１５、図１７の縦軸は全反射率（％）を示す。図１４、図１６、図１８の縦軸は拡散反射率（％）を示す。
【００５４】
まず、蒸留水中でＰＬＡを行うことにより製造したアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例７）の反射スペクトルについて、図１３及び図１４を参照して説明する。尚、図１３が全反射スペクトルを示し、図１４が拡散反射スペクトルを示す。
【００５５】
図１３及び図１４に示すように、実施例７によるアナターゼ型酸化チタン微粒子の吸収端の波長は約３２０ｎｍとなっていることがわかる。これにより、実施例７によるアナタ

ーゼ型酸化チタン微粒子では、バンドギャップが本来の約３．２ｅＶから約３．８７ｅＶに広がっていることがわかる。

【００５６】

次に、アンモニア水中でＰＬＡを行うことにより製造したアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例８）の反射スペクトルについて図１５及び図１６を参照して説明する。尚、図１５が全反射スペクトルを示し、図１６が拡散反射スペクトルを示す。

【００５７】

図１５及び図１６に示すように、実施例８によるアナターゼ型酸化チタン微粒子の吸収端の波長は約３００ｎｍとなっていることがわかる。これにより、実施例８によるアナターゼ型酸化チタン微粒子では、バンドギャップが約４．１３ｅＶに広がっていることがわかる。

【００５８】

次に、硝酸水中でＰＬＡを行うことにより製造したアナターゼ型酸化チタン微粒子（以下、実施例９）の反射スペクトルについて図１７及び図１８を参照して説明する。尚、図１７が全反射スペクトルを示し、図１８が拡散反射スペクトルを示す。

【００５９】

図１７及び図１８に示すように、実施例９によるアナターゼ型酸化チタン微粒子の吸収端の波長は約３２０ｎｍとなっていることがわかる。これにより、実施例９によるアナターゼ型酸化チタン微粒子のバンドギャップが約３．８７ｅＶに広がっていることがわかる。

【００６０】

ここで、上述の各アナターゼ型酸化チタン微粒子の光の反射率及び吸収率について説明する。図１３～図１８に示すように、実施例７、実施例８、実施例９による各アナターゼ型酸化チタン微粒子の光の反射率（散乱率）は、それぞれ約３５％、約２７％、約５５％であることがわかる。このことから実施例７、実施例８、実施例９による各アナターゼ型酸化チタン微粒子の光の吸収率は、約６５％、約７３％、約４５％となることがわかる。

【００６１】

次に、上述した各実施例７～実施例９によるアナターゼ型酸化チタン微粒子のＰＬ（フォトルミネッセンス）発光スペクトルを測定した。結果を図１９に示す。尚、ＰＬ発光スペクトルの測定には、ＹＡＧレーザーの第４高調波である２６６ｎｍの波長の光を用いた。図１９の縦軸はＰＬ発光強度を示し、横軸は波長を示す。図１９には、実施例７～実施例９と比較するためにルチル型酸化チタンのＰＬ発光スペクトルを併せて記載した。図１９に示すように、ＰＬ発光スペクトルは、実施例７、実施例８、実施例９の順に強くなっていることがわかる。

【００６２】

次に、光の反射率及びＰＬ発光スペクトルに関する両実験を考察する。ここで、光触媒としての理想的なアナターゼ型酸化チタン微粒子は、光の吸収率が高いことが条件である。なぜなら、吸収された光により、化学反応に寄与する電子－正孔対が生成されるからである。また、別の条件として、ＰＬ発光スペクトルが弱いことが条件となる。なぜなら、ＰＬ発光スペクトルが弱いことは、アナターゼ型酸化チタン微粒子に吸収された光により励起された電子－正孔対があまり発光に寄与していないからである。即ち、ＰＬ発光スペクトルが弱いことは、吸収された光により励起された電子－正孔対の多くが表面での化学反応に寄与していると考えられるからである。

【００６３】

これらの点を考慮すると、光の吸収率が最も高く、ＰＬ発光スペクトルが２番面に弱いアンモニア溶液中で製造された実施例８によるアナターゼ型酸化チタン微粒子が光触媒としては最も優れていると考えられる。

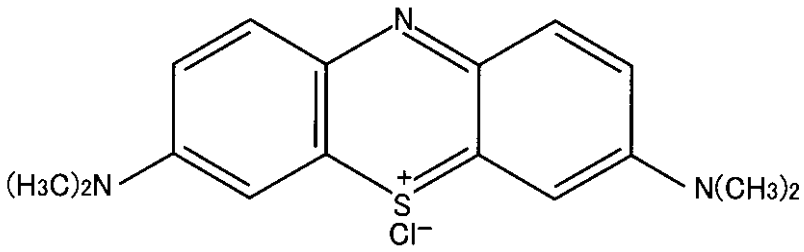
【００６４】

（アナターゼ型酸化チタン微粒子の有機物分解性能）

次に、蒸留水中、アンモニア水中、硝酸水溶液中でＰＬＡすることにより生成されたア

ナターゼ型酸化チタン微粒子の有機物の分解性能を調べた。まず、本実験ではメチレンブルーを有機物として用いた。メチレンブルーの化学式は以下の通りである。尚、蒸留水中、アンモニア水中、硝酸水溶液中で生成されたアナターゼ型酸化チタン微粒子を、それぞれ実施例１０、実施例１１、実施例１２とする。

【化１】



【００６５】

メチレンブルーは、約６６４ｎｍの波長の光（以下、吸収極大光という）を最も吸収する。また、メチレンブルーの溶液中の濃度は、吸収極大光の吸収（以下、吸光度という）と比例関係にある。本実験では、吸光度の減少を、アナターゼ型酸化チタン微粒子による分解によって減少した溶液中のメチレンブルーの量とした。

【００６６】

実施例１０～実施例１２によるアナターゼ型酸化チタン微粒子を含む溶液中にメチレンブルーを加え、可視光を照射してメチレンブルーの分解を調べた。尚、照射した可視光は、Ｈｇ－Ｘｅランプの光を４００ｎｍ以下の波長の光を遮光するフィルターを通すことによって生成したものである。結果を図２０に示す。図２０において、縦軸は吸収極大光の吸光度（無単位）を示し、横軸は時間（ｈｏｕｒ）を示す。

【００６７】

図２０に示すように、実施例１０及び実施例１１によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、時間経過とともに吸光度が小さくなっている。これにより、バンドギャップが３．８７ｅＶ以上であるにも関わらず、実施例１０及び実施例１１によるアナターゼ型酸化チタン微粒子が可視光によってメチレンブルーを分解できることがわかる。一方、実施例１２によるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、吸光度がほとんど減少することがなく、メチレンブルーの分解性能が小さいことがわかる。

【００６８】

ここで、アナターゼ型酸化チタン微粒子によるメチレンブルーの分解は１次反応であることが知られている。そこで、

$V = \log_{10}(Ab0/Ab)$

Ａｂ０：　初期のメチレンブルー吸光度

Ａｂ　：　各時間におけるメチレンブルーの吸光度

とＶを定義する。Ｖを縦軸とし、横軸を時間（ｈｏｕｒ）として図２０のグラフを変換した。結果を図２１に示す。

【００６９】

図２１に示すように、実施例１０によるアナターゼ型酸化チタン微粒子による分解は、略直線となり、１次反応で進行することがわかる。一方、実施例１１によるアナターゼ型酸化チタン微粒子による分解は、時間が経過することにより向上していることがわかる。これは、実施例１１によるアナターゼ型酸化チタン微粒子に可視光を照射することにより、アナターゼ型酸化チタン微粒子が結晶成長していることによるものと考えられる。

【００７０】

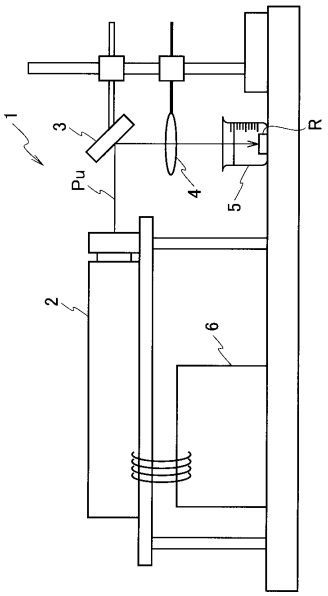
以上、実施形態を用いて本発明を詳細に説明したが、本発明は本明細書中に説明した実施形態に限定されるものではない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載及び特許請求の範囲の記載と均等の範囲により決定されるものである。

【図面の簡単な説明】

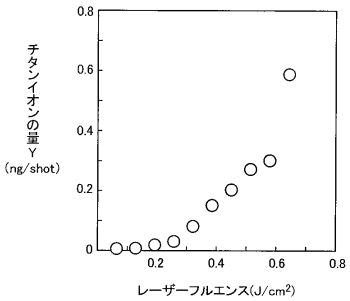
【００７１】

【図１】アナターゼ型酸化チタン微粒子を製造するためのＰＬＡ装置の概略図である。
【図２】レーザーフルエンスとチタンイオンの量との関係を示すグラフである。
【図３】図２の縦軸をlog_{10}Ｙに変換したグラフである。
【図４】液面から原料までの距離とチタンイオンの量との関係を示すグラフである。
【図５】図４のグラフの縦軸をlog_{10}Ｘに変換したグラフである。
【図６】本発明により生成された微粒子のＸ線回折データである。
【図７】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図８】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図９】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図１０】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図１１】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図１２】アナターゼ型酸化チタン微粒子をＳＴＭ観測した画像である。
【図１３】アナターゼ型酸化チタン微粒子の全反射スペクトルである。
【図１４】アナターゼ型酸化チタン微粒子の拡散反射スペクトルである。
【図１５】アナターゼ型酸化チタン微粒子の全反射スペクトルである。
【図１６】アナターゼ型酸化チタン微粒子の拡散反射スペクトルである。
【図１７】アナターゼ型酸化チタン微粒子の全反射スペクトルである。
【図１８】アナターゼ型酸化チタン微粒子の拡散反射スペクトルである。
【図１９】アナターゼ型酸化チタン微粒子のＰＬ発光スペクトルである。
【図２０】アナターゼ型酸化チタン微粒子によるメチレンブルーの分解を測定したグラフである。
【図２１】図２０の縦軸を変換したグラフである。
【符号の説明】
【００７２】
１　ＰＬＡ装置
２　パルスレーザー部
３　反射鏡
４　集光レンズ
５　ビーカー
６　制御部

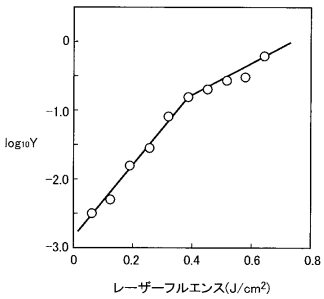
【図１】



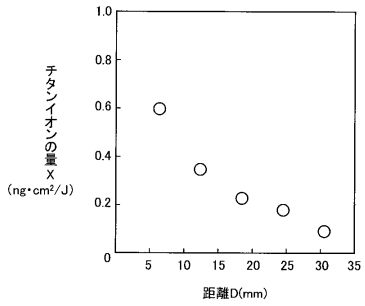
【図２】



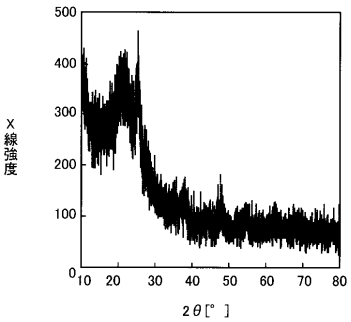
【図３】



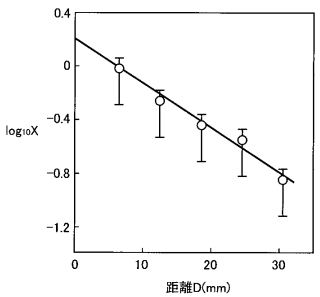
【図４】



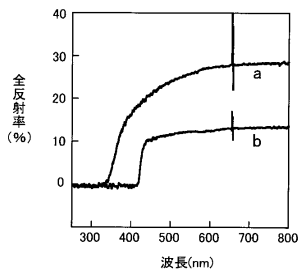
【図６】



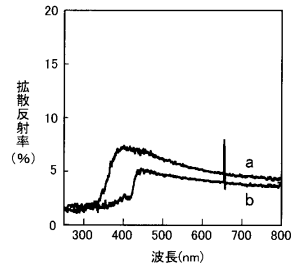
【図５】



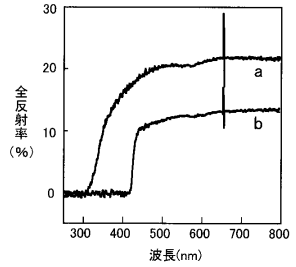
【図１３】



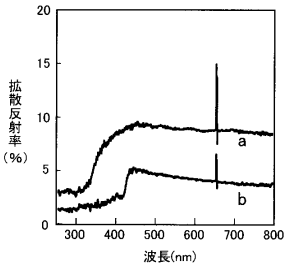
【図１４】



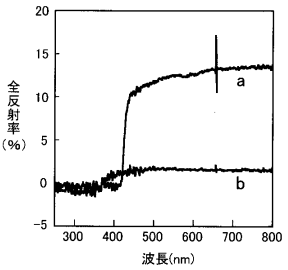
【図１５】



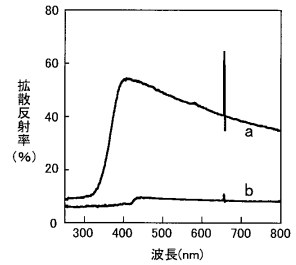
【図１６】



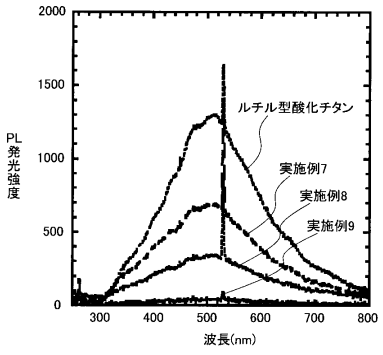
【図１７】



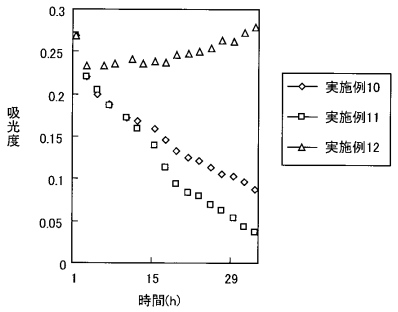
【図１８】



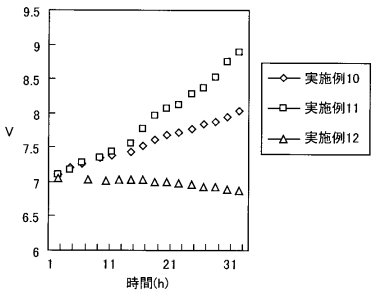
【図１９】



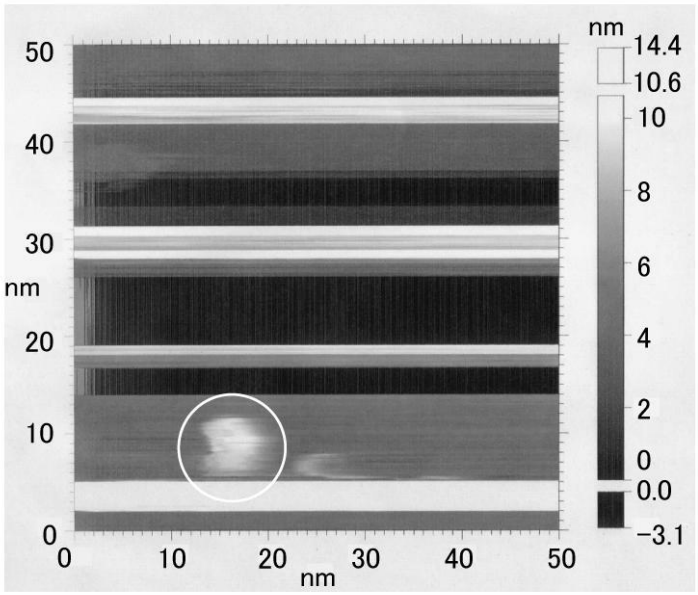
【図２０】



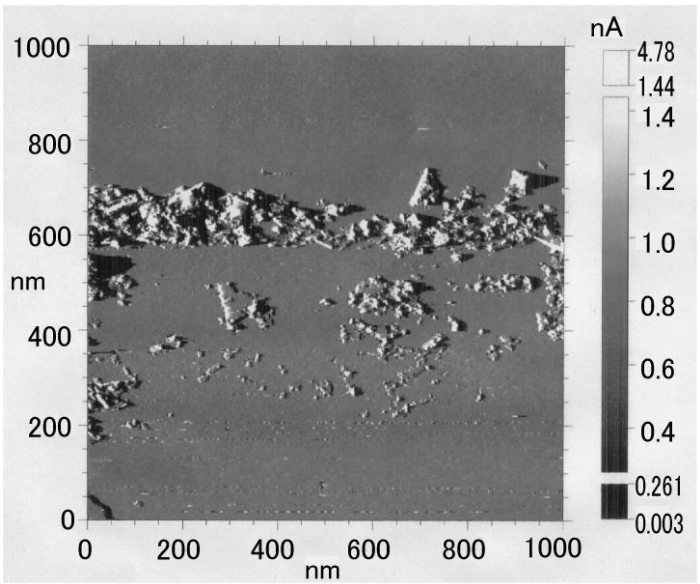
【図２１】



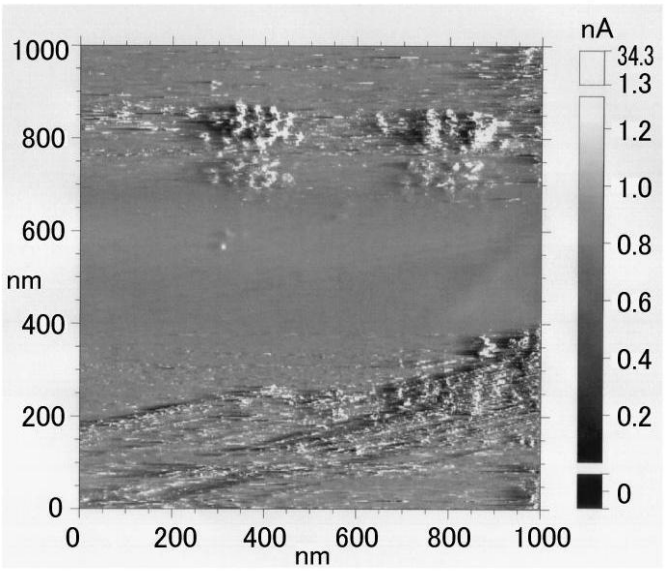
【図７】


nm
14.4
10.6
10
8
6
4
2
0
0.0
−3.1
50
40
30
20
10
0
nm
0
10
20
30
40
50
nm

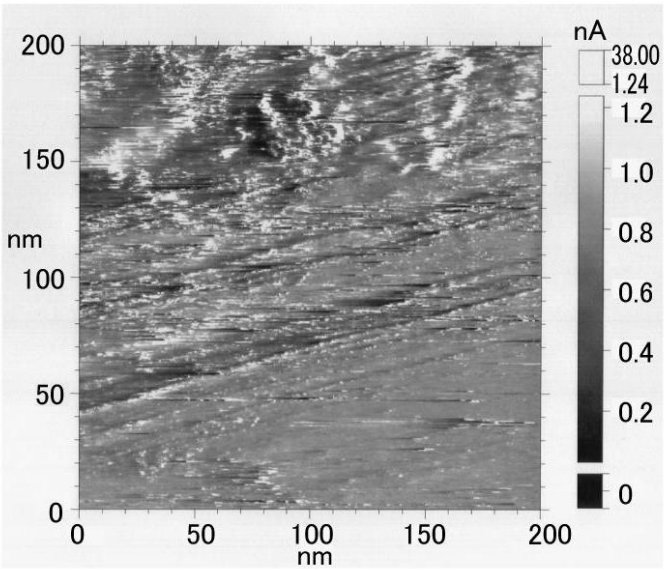
【図８】


nA
4.78
1.44
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.261
0.003
1000
800
600
400
200
0
nm
0
200
400
600
800
1000
nm

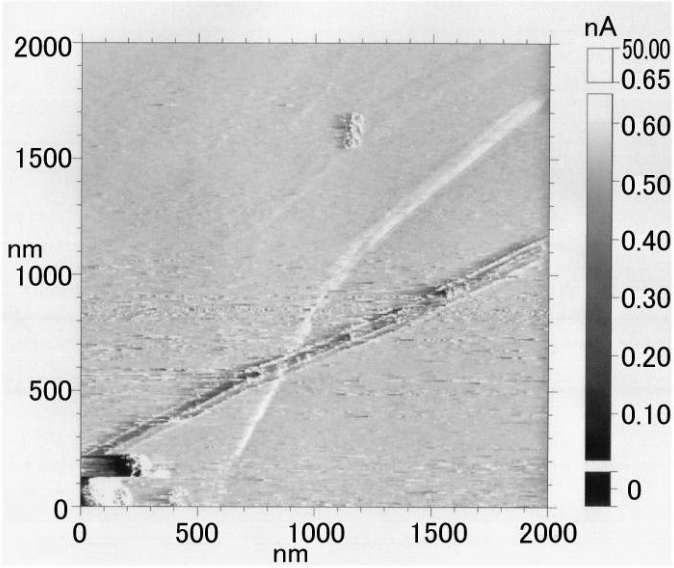
【図９】


nA
34.3
1.3
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1000
800
600
nm
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
nm

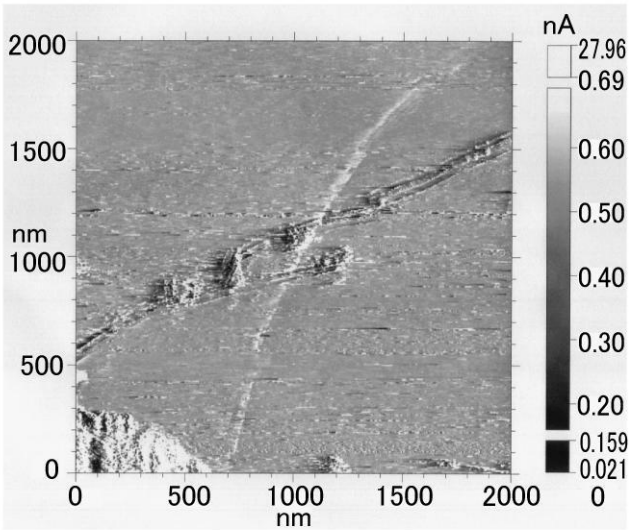
【図１０】


nA
38.00
1.24
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
200
150
nm
100
50
0
0
50
100
150
200
nm

【図１１】


nA
50.00
0.65
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0
2000
1500
1000
500
0
nm
0
500
1000
1500
2000
nm

【図１２】


nA
27.96
0.69
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.159
0.021
0
2000
1500
1000
500
0
nm
0
500
1000
1500
2000
nm

フロントページの続き

審査官　田澤　俊樹

(56)参考文献　特開２００２－３２６８１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３０６３１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２６３２４４（ＪＰ，Ａ）
Akira Iwabuchi et al., "Titania Nanoparticles Prepared with Pulsed Laser Ablation of Rutile Single Crystals in Water", Journal of Physical Chemistry B, ２００４年, Vol.108, No.30, p.10863-10871
岩渕明 他, "水溶液中のレーザーアブレーション法で作製したTiO2微粒子の物性評価", 2002年(平成14年)秋季第63回応用物理学会学術講演会講演予稿集第3分冊, ２００２年　9月２４日, p.974中段
岩渕明 他, "水溶液中のレーザーアブレーション法で作製したTiO2微粒子の物性評価 その2", 2003年(平成15年)春季第50回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第3分冊, ２００３年　3月２７日, p.1207下段
岩渕明 他, "水溶液中のレーザーアブレーション法で作製したTiO2微粒子の物性評価 その3", 2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集第3分冊, ２００３年　8月３０日, p.1031上段

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ　１／００－９９／００
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩ）