

利用者名：工学部 応用化学科 助教 藤田 隆史



Title:	Control of crystallization pathways in SiO ₂ -coated amorphous TiO ₂ nanoparticles
論文名 (和訳)	SiO ₂ 被覆アモルファス TiO ₂ ナノ粒子における結晶化経路の制御
Authors:	徳光 力也(東京工科大学 大学院生)、西尾 和之(東京工科大学 教授)、藤田 隆史(東京工科大学 助教)
Journal:	Ceramics International
掲載年月	2026 年 5 月

研究概要：SiO₂で被覆したアモルファス TiO₂ナノ粒子の結晶化挙動を調べ、TiO₂と SiO₂が接する界面の面積を制御することで、焼成条件を変えることなく結晶化温度・結晶相・結晶子サイズを制御できることを明らかにしました。特に、中間の乾燥工程を省いて懸濁液中で直接 SiO₂を被覆すると、約 9～10 nm の均一で微細なアナターゼナノ結晶が得られました。

研究背景：TiO₂ナノ粒子は、光触媒、太陽エネルギー変換、環境浄化、化学センサーなど、持続可能な社会を支えるさまざまな技術への応用が期待されている機能性材料です。その性能を最大限に引き出すには、ナノ粒子の結晶相や結晶サイズを適切に制御することが重要です。特に、光触媒材料として有用なアナターゼ相は、高温処理によって粒子が粗大化したり、ルチル相へ変化したりすることが課題となっていました。TiO₂を SiO₂で被覆する方法は、こうした熱処理中の変化を抑える有効な手段として知られています。これに対し本研究では、すでに結晶化した TiO₂ではなく、結晶化する前のアモルファス TiO₂を SiO₂で被覆することに着目しました。結晶が形成される初期段階から SiO₂との界面を設計できれば、最終的に得られる結晶相や結晶サイズをより精密に制御できる可能性があります。この考えに基づき、本研究では TiO₂/SiO₂界面を利用して、アモルファス TiO₂ナノ粒子の結晶化経路を制御することを目指しました。

研究成果：赤外分光測定により、SiO₂被覆後の TiO₂表面には Ti-O-Si 結合に由来する吸収が確認され、TiO₂と SiO₂が界面で化学的に結合していることが示されました。示差熱分析 (DTA) では、SiO₂で被覆したアモルファス TiO₂で、結晶化に伴う発熱ピークが低温側と高温側の二つに分かれる現象が観察されました (図 1)。温度依存 X 線回折測定から、これらはいずれもアモルファス TiO₂からアナターゼ相への結晶化に対応しており、アナターゼからルチルへの相転移ではないことが確認されました。この二つのピークは、SiO₂との界面接触が少ない TiO₂領域と、界面によって強く拘束された TiO₂領域とで結晶化のしかたが異なることを反映しています。つまり、被覆前の TiO₂粒子の凝集状態に応じて TiO₂/SiO₂の有効界面面積が不均一になることが、二峰化として現れたものと解釈できます。また、Si/Ti 比を高めると、900 °Cで 2 時間焼成した後のルチル相の生成が抑制され、アナターゼ結晶子の成長も抑えられました。これは、SiO₂被覆による界面拘束が、アナターゼ相の保持と結晶粒成長の抑制に有効であることを示しています。さらに、被覆前の TiO₂粒子の凝集状態を制御することの重要性も明らかにしました。乾燥工程を挟まず、アモルファス TiO₂懸濁液に直接 SiO₂を被覆した場合、TiO₂/SiO₂界面の有効面積が増大し、低温側の結晶化ピークは認められなくなりました (図 2)。その結果、約 640 °Cに単一の結晶化ピークが現れ、900 °Cで 2 時間焼成した後でも、約 9～10 nm の微細アナターゼナノ結晶が得られました。これらの結果は、SiO₂被覆を単なる熱安定化のための保護膜としてではなく、アモルファス TiO₂の結晶化経路を制御する界面設計手法として利用できることを示しています。Si/Ti 比と被覆前の凝集状態を調整することで、焼成条件を変えることなく、TiO₂の結晶化温度、アナターゼ／ルチル相の割合、結晶子サイズを制御できる新たな材料設計指針が得られました。

社会への影響：本研究で示した界面設計手法を活用すれば、高温処理後でも微細なアナターゼ TiO₂ナノ結晶を安定に得られる可能性があり、TiO₂材料の耐熱性や機能の向上につながると考えられます。特に、焼成条件を変えることなく、SiO₂被覆量や被覆前の粒子状態を調整するだけで結晶相や結晶サイズを制御できる点は、材料プロセスの簡便化にも貢献します。今後、光触媒、環境浄化、センサー、エネルギー変換材料などの高性能化・長寿命化に向けた基盤技術としての展開が期待されます。

専門用語：

アモルファス TiO_2 ：原子が規則正しく並んだ結晶構造をもたない酸化チタンのことです。加熱すると結晶化し、アナターゼ相などの結晶構造へ変化します。本研究では、この結晶化が始まる段階から制御することを目指しました。

アナターゼ相・ルチル相： TiO_2 がとる代表的な結晶構造です。アナターゼ相は光触媒材料として有用とされる一方、高温処理によって、より熱的に安定なルチル相へ変化することがあります。本研究では、 SiO_2 被覆によってアナターゼ相を保持し、ルチル相への変化を抑えることを示しました。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 界面： TiO_2 と SiO_2 が接している境界部分のことです。本研究では、この界面が TiO_2 の結晶化温度や結晶サイズ、結晶相に大きく影響することを明らかにしました。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 界面の面積を調整することで、焼成条件を変えずに TiO_2 の結晶化を制御できる可能性があります。

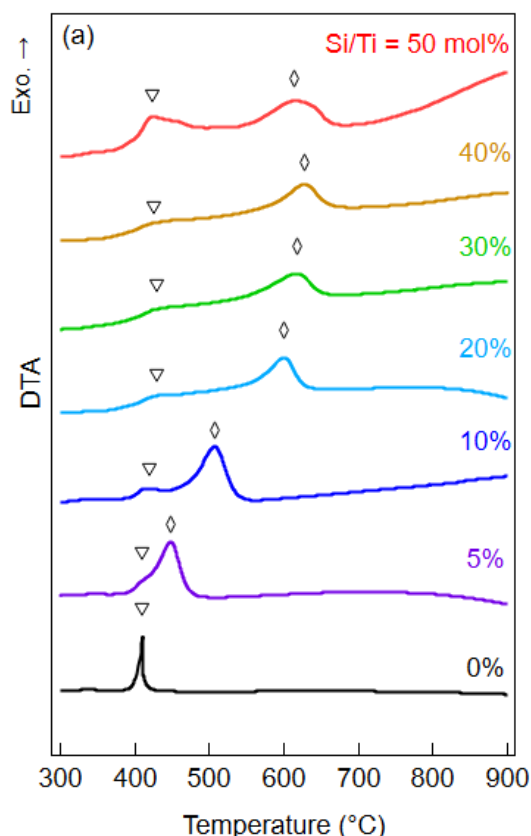


図 1 SiO_2 で被覆したアモルファス TiO_2 ナノ粒子の示差熱分析 (DTA) 曲線。発熱ピークは結晶化が起こった温度を示します。 SiO_2 を被覆していない試料 ($\text{Si}/\text{Ti}=0$) では結晶化のピークが一つだけ現れるのに対し、 SiO_2 を被覆した試料では低温側 (▽) と高温側 (◇) の二つに分かれます。これは、 SiO_2 との界面接触が少ない部分と、界面に強く拘束された部分とで結晶化のしかたが異なるためです。被覆量 (Si/Ti 比) を増やすほど高温側のピークが高温へ移動し、 SiO_2 被覆によって結晶化を制御できることがわかります。

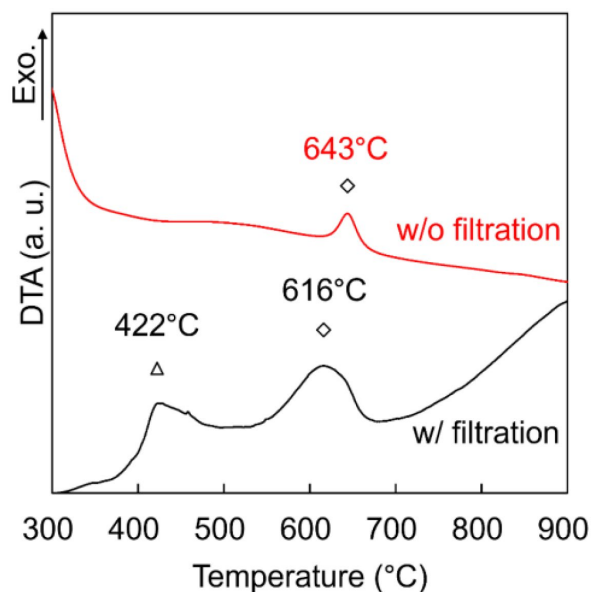


図 2 懸濁液中で直接 SiO_2 を被覆した TiO_2 ナノ粒子の示差熱分析 (DTA) 曲線。乾燥工程を挟まず、アモルファス TiO_2 の懸濁液に直接 SiO_2 を被覆した試料 ($\text{Si}/\text{Ti}=0.50$) の結果です。先の粉末から被覆した試料では低温側と高温側に二つのピークが現れましたが、この試料では約 640 °C に一つのピークしか現れません。乾燥を省くことで TiO_2 と SiO_2 の界面が広がり、すべての領域が界面に拘束された状態で結晶化したためと考えられます。(赤：被覆後そのまま測定した試料、黒：ろ過・洗浄・乾燥してから測定した試料。赤の試料で約 300 °C に見られる小さなピークは、残った有機物の燃焼によるものです。)