

酸化チタンを用いたリートベルト法による結晶相解析精度の向上

森澤 諭^{*}、増山和晃^{*}

Improvement of Quantitative Phase Analysis Accuracy of TiO₂ by Rietveld Analysis

Satoshi MORISAWA, Kazuaki MASUYAMA

1. はじめに

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^{1)~3)}し、大気や水の浄化に役立てられている。光触媒活性は酸化チタンの結晶構造に依存している^{4)~7)}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。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だと考えられる。

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⁸⁾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。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. 実験方法

2.1. 酸化チタンの調製

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、ルチルとアナターズ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 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、

^{*} 材料技術研究課

本研究ではコランダム (γ -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ぜて混合し、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、粉体を保持する試料ホルダには、アルミ製のものを用いた。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⁹⁾。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。

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 40kV、管電流 300mA
モノクロメータ	なし
走査範囲(2 θ)	18-80 degree
ステップ幅(2 θ)	0.02 degree

表2 酸化チタンに含まれる結晶相の構造パラメータ¹¹⁾⁻¹²⁾

相	アナタース	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	F ₄	F ₄	F _{hca}
格子定数(nm)	a=0.3784(1) c=0.9515(2)	a=0.4599(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	
アナタース	Ti(1)	4(a)	0	0	0	0.896
	O(1)	8(a)	0	0	0.2081(2)	0.619
ルチル	Ti(1)	2(a)	0	0	0	0.426
	O(1)	4(b)	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.606
ブルッカイト	Ti(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)	0.6366(6)	0.637

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ともに、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. 解析プログラムの導入

本研究では、元名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターの虎谷秀穂教授（現理学電機株式会社 X 線研究所長）が開発された、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り、名古屋工業大学の虎谷先生のホームページ¹⁰⁾から入手できる。pfls の導入のために、ルートフォルダの直下に二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 t

mp 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。

2. 3. 2. 解析用データファイルの作成

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、以下のように計算する。

- 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

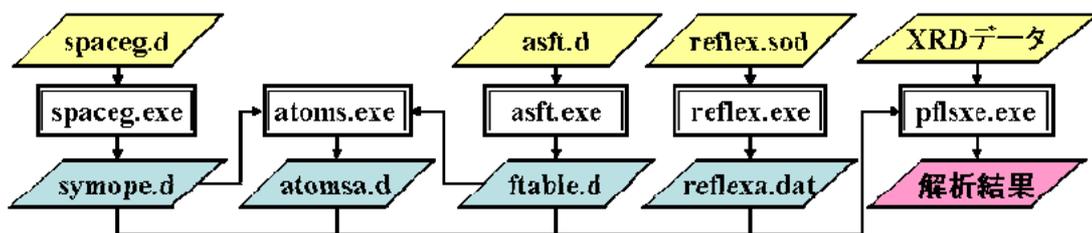


図 1 pfls によるリートベルト解析のフローチャート

イルとしては①、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。

2. 3. 3. リートベルト解析計算

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¹⁰⁾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、

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

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、

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

であり、非晶質の割合は

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

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。

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

ここで、 $Y(2\theta_i)_{obs}$ は i 番目の回折線における観測強
度であり、 $Y(2\theta_i)_{calc}$ 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、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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-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

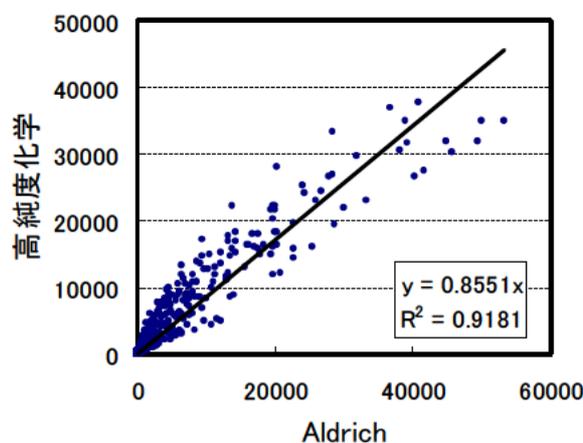


図 2 純度による X 線回折パターンの比較

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

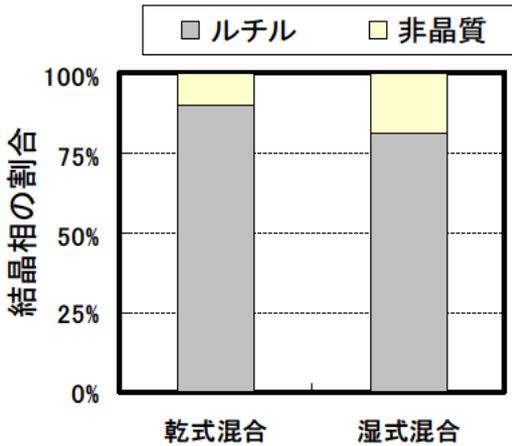


図3 混合方法による各相の割合
ることとした。

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%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

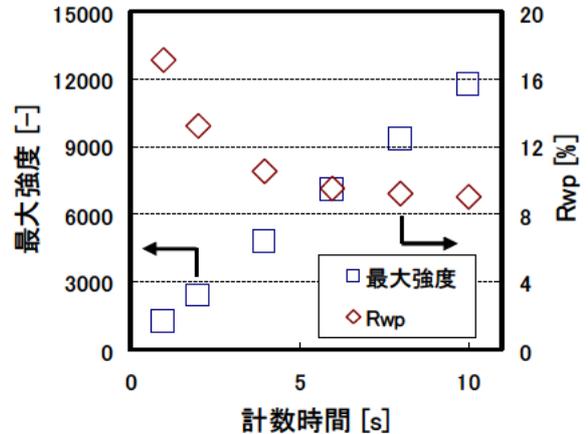


図4 計数時間による最大強度と R_{wp}
アナターズ ルチル 非晶質

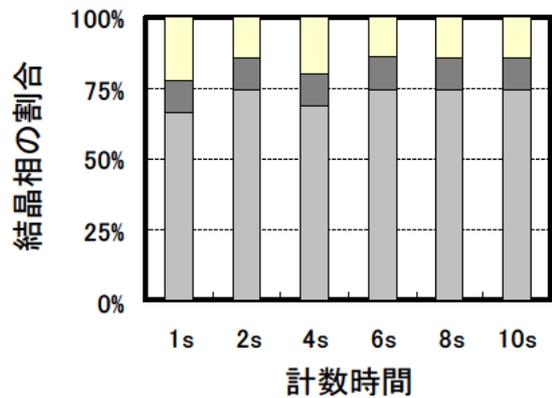


図5 計数時間による各相の割合
示唆された。

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

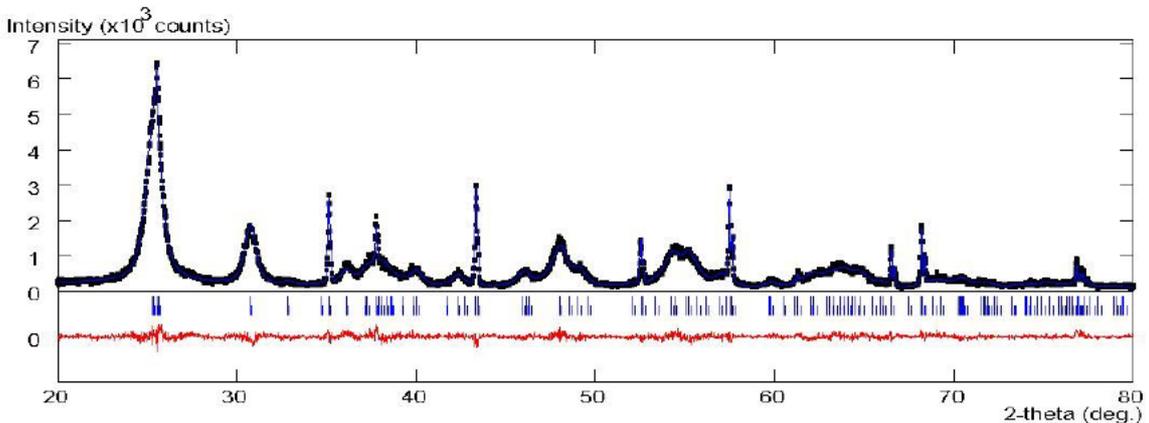


図6 リートベルト法によるNTB-1の解析結果

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 程度で 10% となった。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、 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わかった。

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、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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、

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% - Al_2O_3 (湿式)	25%	52%	23%	6.72%

ルチルは存在しないことがわかった。

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、以下の知見を得た。

- ・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。
- ・試料の調製にはエタノールを用いた湿式混合で行う。
- ・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する。

謝辞

本研究は、経済産業省「地域イノベーション創出共同形成事業・研究開発環境支援事業」の下で行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

1) Fujishima A. et al. : "Electrochemical photolysis of

water at a semiconductor electrode". Nature, 238, p37-38 (1972)

2) Amano F. et al. : "Nanowire-structured titanate with anatase titania: Characterization and photocatalytic activity". Appl. Catal. B: Environ., 89, p583-589 (2009)

3) Fujishima A. et al. : "Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup". Intern. J. Hydrogen Energy, 32, p2664-2672 (2007)

4) Rao, M. V. : "Photosynthetic production of hydrogen and hydrogen peroxide on semiconducting oxide grains in aqueous solutions". J. Phys. Chem., 84, p1987-1991 (1980)

5) Nishimoto S. : "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". J. Chem. Soc., Faraday Trans., 81, p61-68 (1985)

6) Ohno T. et al. : "Unique Effects of Iron(III) Ions on Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Titanium Dioxide". J. Chem. Phys. B, 101, p6415-6419 (1997) ;errata, 101, p10605-10606 (1997)

7) Fujihara K. et al. : "Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO_2 particles". J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, p3705-3709 (1998)

8) H. M. Rietveld : "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". J. appl. Crystallogr. 2, p65-71 (1969)

9) JIS R1640 : "窒化けい素の相組成分析方法" (2002)

10) 虎谷秀穂. "虎谷秀穂 / 自作ソフトウェア" 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究 HP, <http://www.crl.nitech.ac.jp/~toraya/software/index-j.html>

11) K. V. KRISHNA RAO et al. : "Thermal Expansion of Rutile and Anatase". J. Ame. Cera. Soc., 53, p124-126 (1970).

12) E. P. Meagher et al. : "Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature". The Canadian Mineralogist, 17, p77-85 (1979)

