

[研究論文] KIT-6 をテンプレートとしたメソポーラス酸化チタンの合成過程 —分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XXV (3)—

伊藤友貴¹・丹羽紘一¹・伊熊泰郎¹

1 応用化学科

Observation of mesoporous titanium dioxide synthesis process —Research works accomplished by using Electron Microscope System: XXV (3)—

Yuuki ITO¹, Koichi NIWA¹, Yasuro IKUMA¹

Abstract

Using amorphous mesoporous SiO₂ (KIT-6) as a template, mesoporous TiO₂ powder was synthesized by exchanging Si for Ti. The process was examined by TEM and X-RD. Just after the exchange reaction, the microstructure of TiO₂ was almost the same as that of mesoporous SiO₂ (KIT-6). The distance between the neighboring mesopores was slightly expanded. It was still in amorphous phase. Once the powder was heated to 600°C, TiO₂ crystallized to anatase phase. The microstructure of crystalline phase was similar to that of mesoporous SiO₂ with smaller distance between the neighboring pores. The shape of pore was not as clear as amorphous SiO₂.

Keywords: mesoporous TiO₂, template method, mesoporous SiO₂, anatase TiO₂

1. はじめに

金属酸化物を合成する場合、その金属イオンを含む水溶液に沈殿剤を導入し、沈殿をろ過、か焼して合成する。この方法の生成物（沈殿をか焼したもの）は表面積が 5~20 m²/g（酸化ジルコニウムの場合⁽¹⁾）の通常の粉末になる。一方、微構造を制御した粉末、特に高比表面積メソポーラス粉末は触媒などの用途が考えられるため、その合成法を確立することは重要である。界面活性剤を用いて合成したメソポーラスシリカをテンプレートとして、高比表面積金属酸化物を合成する手法⁽²⁾（テンプレート法）を用いて Tuysuz ら⁽²⁾は Co₃O₄ 系酸化物を合成した。本論文の著者の何人かは、Tuysuz らと類似の手法を用いてメソポーラス酸化チタンを合成した⁽³⁾が、その合成過程の変化は良く分かっていない。そこで、本研究ではテンプレート法によるメソポーラス酸化チタン合成過程の一部を理解することを目的とした。

2. 実験方法

チタンのアルコキシドは水との反応が非常に速いため、

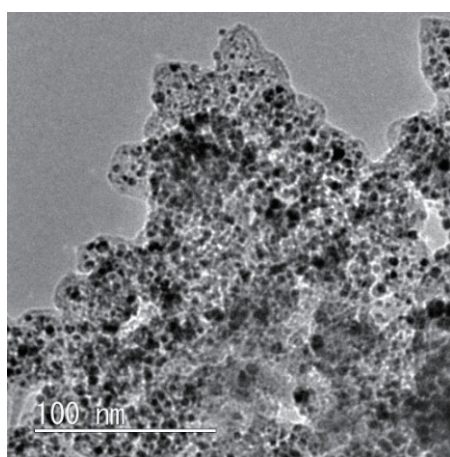
これを用いた反応を制御してメソポーラス酸化チタンを合成することは困難である。一方、ケイ素のアルコキシドは水との反応が遅いので、メソポーラス酸化ケイ素を合成する方法は確立⁽⁴⁾している。本研究では、3次元の秩序構造をとる KIT-6 (SiO₂である)を合成⁽⁴⁾し、その Si を Ti で置換する手法を用いて、メソポーラス酸化チタンを合成することにした。

界面活性剤と TEOS (テトラエトキシシラン)を用いて、KIT-6 (未か焼)を合成した⁽⁴⁾。これを 540°Cでか焼することで、KIT-6 (540°Cか焼後)とした。これがシリコンテンプレートである。次にこのシリコンテンプレート粉末とチタンイソプロポニドを混合し、90°Cで 24 h 加熱することにより、Si と Ti の置換反応を進行させた。さらに、150°Cで 24 h 乾燥した。これを TiO₂ (未か焼)とする。次に、これを酸素気流中、600°Cで 5 h か焼して TiO₂ (600°Cか焼後)を作製した。これら 4 種類の試料を粉末 X 線回折 (X-RD) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価した。

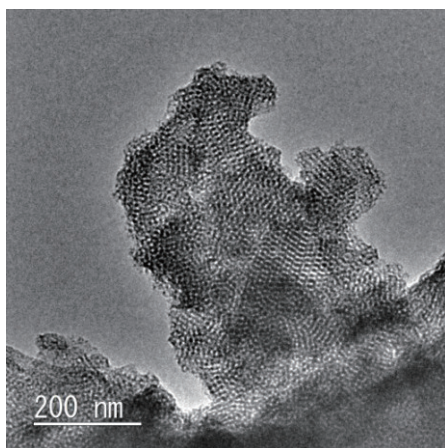
X-RD には Rigaku の RINT 2500VHF を用い、管電流 200 mA、電圧 50 kV、スキャンスピード 4.0°/min の条件で測定した。TEM には JEOL の JEM2100 を用い、加速電圧 200 kV、倍率 40,000~80,000 倍の条件で観察した。

3. 実験結果と考察

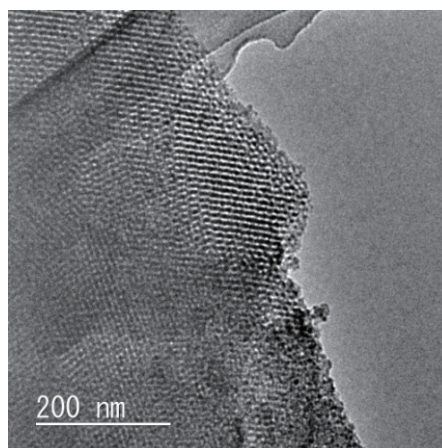
本研究で得られた4種類の試料のTEM観察結果を図1に示す。KIT-6 (未か焼) (図1 (a)) は10 nm以下の粒子の集合体である。X線回折で調べた結果、何のピークも得られなかったので、非晶質の微粒子が集合した粉末である。これを540℃でか焼したものがKIT-6 (540℃か焼後)でそのTEM写真を図1 (b)に示す。図から、100~200 nmの粒子の集合体であることが分かる。すなわち、KIT-6 (540℃か焼後)はKIT-6 (未か焼)より粒成長した。この粒子には黒い線状部分と白い線状部分が交互に存在し、メソポーラスであると言える。なお、この線状部分の長さは最大でも200 nm位であるが、この写真からは3次元の秩序構造であることを確認できない。それでも、きれいな線状部分があるので、KIT-6 (未か焼)より結晶性は高くなったと考えられる。しかし、KIT-6 (540℃か焼後)のX線回折図 (図2の(a))はこの試料が結晶質でなく、非晶質であることを示している。2 θ =23°付近に幅広いピークが見られることから、第1近接原子の距離はほぼ一定であるが、第2近接原子以後は一定ではないと思われる。



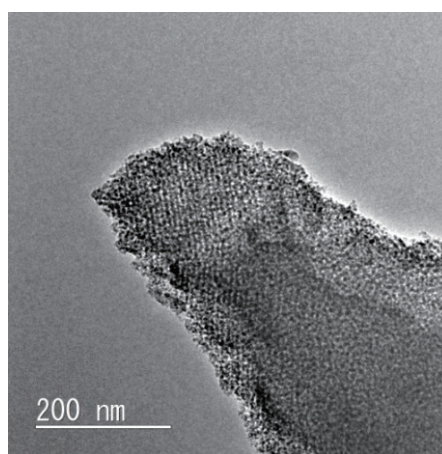
(a)



(b)



(c)



(d)

図1. 試料のTEM画像。(a) KIT-6 (未か焼), (b) KIT-6 (540℃か焼後), (c) TiO₂ (未か焼), (d) TiO₂ (600℃か焼後)

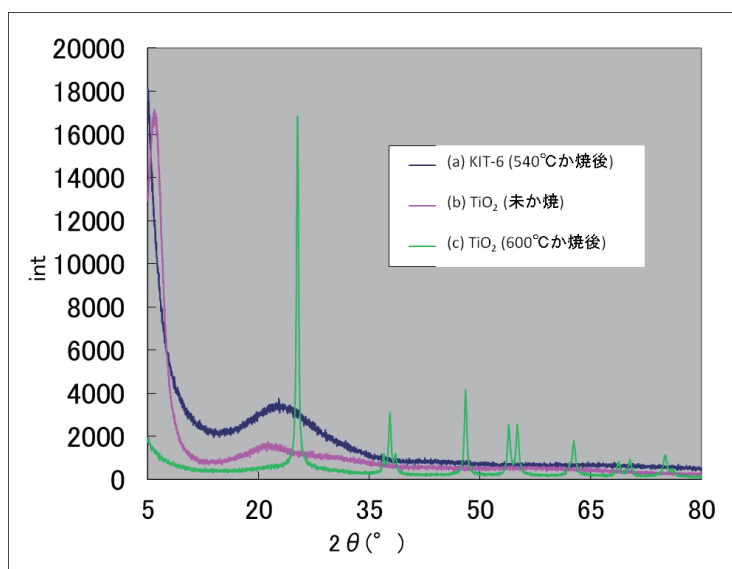


図2. X-RD 結果。(a) KIT-6 (540℃か焼後), (b) TiO₂ (未か焼), (c) TiO₂ (600℃か焼後)

KIT-6 (540℃か焼後)のSiをTiで置換したTiO₂ (未か焼)は図1 (c)に示すとおり、KIT-6 (540℃か焼後)とはほぼ同じような微構造である。つまり、KIT-6 (540℃か焼後)の構造を維持したままSiがTiに置換わったようである。類似の系のEDXで示された⁽⁵⁾ように、Siが数10%残留している。X線的には図2の(b)に示すとおり、結晶性はKIT-6 (540℃か焼後)とはほぼ同じで悪く、幅広いピークが2θ = 23°から21°に移動した。つまり、第1近接原子の距離が長くなった。このTiO₂ (未か焼)を600℃でか焼したTiO₂ (600℃か焼後)は図1 (d)に示す微構造で、TiO₂ (未か焼)より白い線状部分弱くなった。X線回折の結果 (図2の(c))は明らかに結晶性が高いことがわかる。これらのピークは全てアナターゼ型TiO₂のピークに対応する。図2の(c)を良く観察すると、2θ = 15°~30°付近にブロードなピークがあり、少し非晶質な成分が残存していると思われる。

図1 (b)のKIT-6 (540℃か焼後)と図1 (c)のTiO₂ (未か焼)はほぼ同じように見え、図1 (d)のTiO₂ (600℃か焼後)では黒い線状部と白い線状部の区別が弱くなったように思える。この白い線状部は試料の厚さが薄いのでメソ孔があいている部分と思われる。この白い部分と隣の白い部分の間の長さを測定した結果を表1に示す。この表の値は同一試料で100ヶ所のメソ孔間距離を測定した平均値である。KIT-6 (未か焼)ではメソ孔が認識できないので、測定できなかった。KIT-6 (540℃か焼後)のメソ孔間距離 (8.4 nm)は文献値 (4~12 nm)⁽⁴⁾と比べて妥当な値である。これを構成するSiをTiで置換したTiO₂ (未か焼)では、メソ孔間距離は10.2 nmと少し大きくなった。これは、Si⁴⁺のイオン半径0.041 nmよりTi⁴⁺のイオン半径0.068 nmが大きいのに関係している。つまり、メソ孔の周囲の骨格構造が大きくなったため、相対的にメソ孔が大きくなったものと考えられる。TiO₂ (600℃か焼後)のメソ孔間距離が短くなったのは結晶化が進行し、Ti-Oの原子間距離が短くなったからで、焼結が進行したことも影響している。

表1. 試料の平均メソ孔間距離の測定値

試料	平均メソ孔間距離 (nm)
KIT-6 (未か焼)*	—
KIT-6 (540℃か焼後)	8.4
TiO ₂ (未か焼)	10.2
TiO ₂ (600℃か焼後)	7.1

* メソ孔が観察されなかったのでメソ孔間距離は測定しない

4. まとめ

メソポーラス酸化ケイ素KIT-6のSiをTiで置換することでメソポーラス酸化チタンを合成する方法において、物質の微構造変化をTEMで、結晶構造変化をX-RDで調べた。その結果、メソポーラス酸化ケイ素 (KIT-6 (540℃か焼後))は平均メソ孔間距離が8.4 nmの構造で、非晶質であ

った。このSiをTiで置換すると、微構造も非晶質状態も維持したままTiに置換わることが明らかとなった。Ti⁴⁺のイオン半径がSi⁴⁺のイオン半径より大きいため、置換直後のTiO₂ (未か焼)のメソ孔間距離は大きくなったが、非晶質のままであった。これを600℃に加熱したTiO₂ (600℃か焼後)は結晶で、メソポーラスな状態を維持していたが、メソ孔の形が小さくなった。

参考文献

- [1] Y. Ikuma, K. Komatsu, and W. Komatsu, *Adv. Ceram.*, **24**, 749-758 (1988).
- [2] H. Tuysuz, E. L. Salabas, E. Bill, H. Bongard, B. Spliethoff, C. W. Lehmann, and F. Schuth, *Chem. Mat.*, **24**, 2493-2500 (2012).
- [3] S. Anandan, Y. Ikuma, K. Kakinuma, and K. Niwa, *NANO*, **3** [5] 367-372 (2008).
- [4] F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, **2003**, 2136-2137 (2003)..
- [5] 篠川寛、神奈川工科大学応用化学科卒業論文 (2014年3月).