次元制御ゾル-ゲル法による酸化チタン合成と光触媒への展開

宇都宮大学
地域共生研究開発センター
先端計測分析部門

松本 太輝
Taki Matsumoto

宇都宮大学
UTSUNOMIYA UNIVERSITY

◇本日の講演内容

１．ゾル-ゲル法による金属酸化物合成と成長次元

２．塩触媒の発見と酸化チタン系における成長次元制御

３．低次元成長酸化チタンからの機能性材料合成

１．ゾル-ゲル法による金属酸化物合成と成長次元

◇ゾル-ゲル法とは

金属元素を含む出発物質（主として金属アルコキシド）の化学反応を利用して、液相で金属酸化物の重合体を得る方法

◇無機合成におけるゾル−ゲル法の位置づけ

焼結法

溶融法

化学気相析出（CVD）法

高温過程によって結合（M-O-M）を形成

ゾル−ゲル法

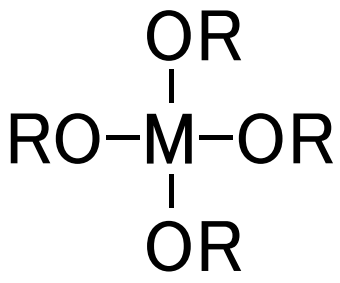
化学反応によって結合（M-O-M）を形成

◇金属アルコキシドのゾル-ゲル反応

金属アルコキシド

M：金属原子

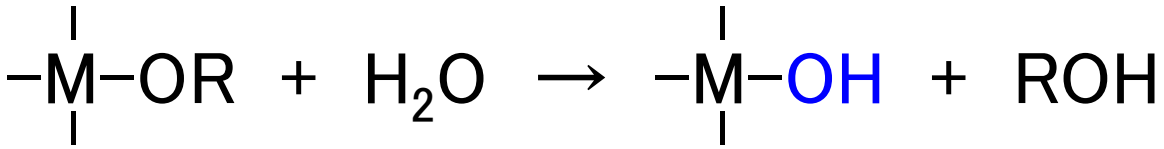
OR：アルコキシ基



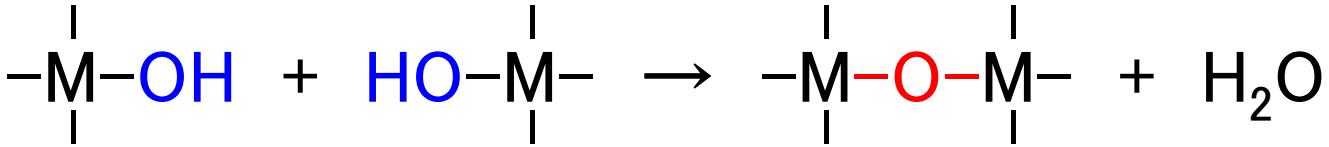
M =

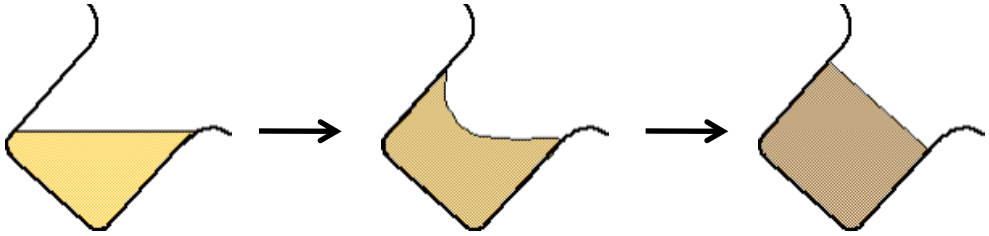
Si, Zr, Sn, Ti, Al, etc.

加水分解反応



重縮合反応



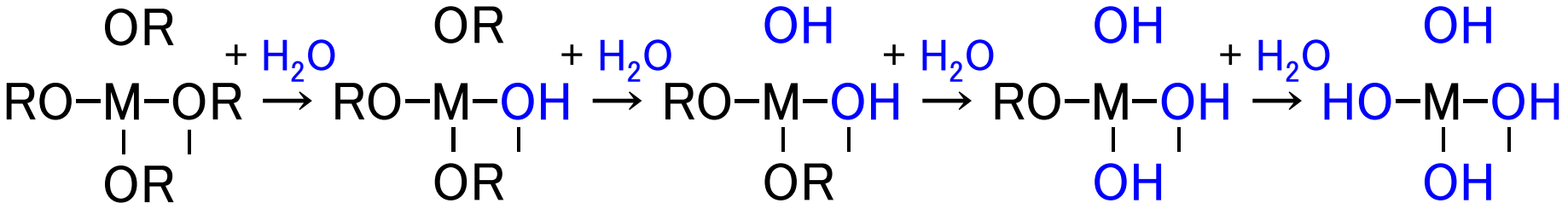


溶液　ゾル　ゲル

反応の進行に伴って-M-O-M-結合が形成され、金属酸化物の分子量が増大する

◇金属アルコキシドの加水分解反応

金属アルコキシドの加水分解は逐次的に進行する

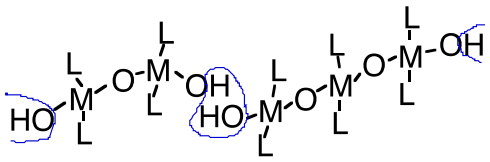


3つ以上のアルコキシ基が加水分解を受けた後に重合すると、
枝分かれが生じる

どの程度加水分解を受けたあとに重合するかによって、
生成する酸化物重合体の形態が変化する

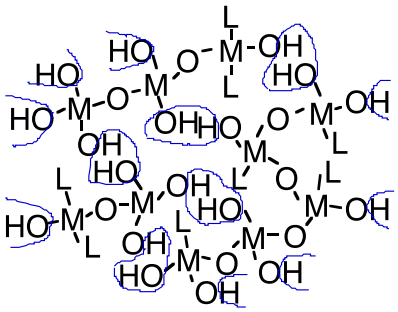
◇ゾルーゲル法における成長次元の概念

加水分解 ＜ 重縮合



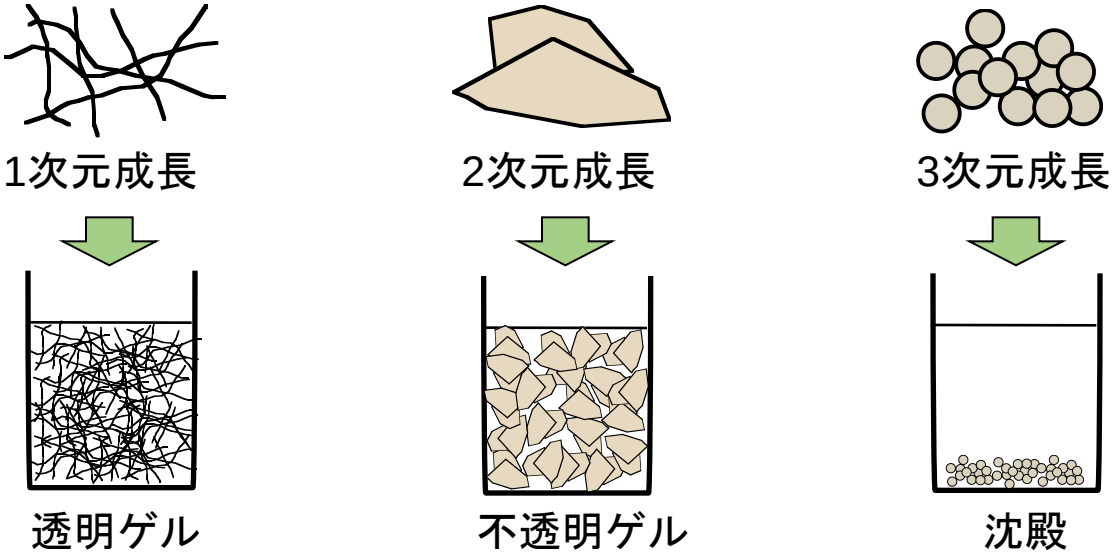
低次元成長

加水分解 ＞ 重縮合



高次元成長

加水分解速度と重縮合速度のバランスで成長次元が決まる



低次元成長の場合に溶液の増粘・ゲル化が生じる

２．塩触媒の発見と酸化チタン系における成長次元制御

◇金属アルコキシドの反応性の違い

添加剤	0.05M ブタノール溶液	
	$Sn(O\text{-}Bu)_4$	$Ti(O\text{-}Bu)_4$
無し	沈殿生成	変化無し
DEG（加水分解抑制）	増粘・ゲル化	変化無し
過剰の水（加水分解促進）	―	沈殿生成
HCl or CH_3COOH	―	変化無し

溶液の増粘・ゲル化が生じる低次元成長の条件：加水分解 ＜ 重縮合

Snアルコキシド：加水分解速度が速い、重縮合速度が速い

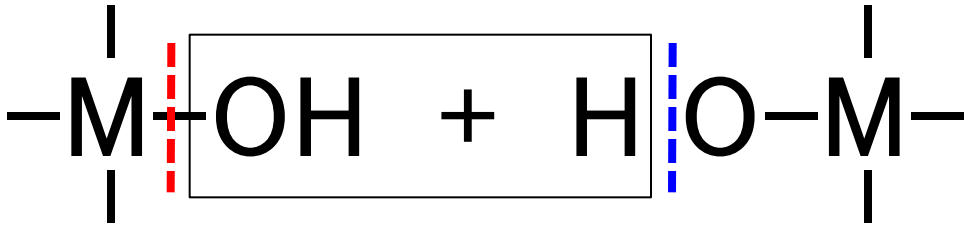
→　加水分解の抑制で低次元成長が生じる

Tiアルコキシド：重縮合速度が遅い

→　低次元成長には重縮合の促進が必要

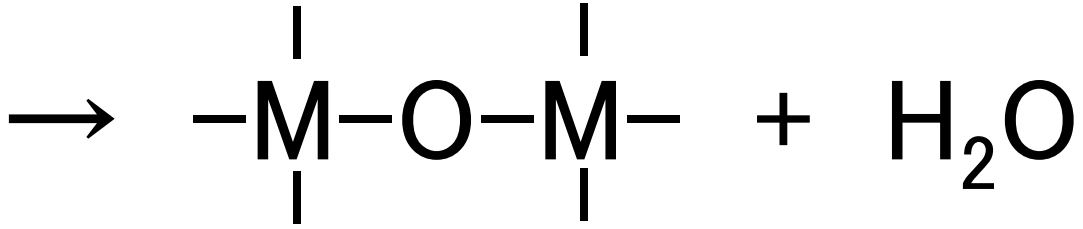
◇金属アルコキシドの重縮合反応

加水分解により生じた2つの水酸基種が脱水縮合し、
M-O-M結合を形成



脱水酸基：
酸触媒で促進

脱プロトン：
塩基触媒で促進



重縮合反応全体を効果的に促進するためには
酸触媒と塩基触媒の共存が必要

◇塩触媒　–酸触媒と塩基触媒を共存させる新しい概念–

酢酸アンモニウム（弱酸と弱塩基の中和により生じる「塩」）

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

塩基触媒として脱プロトンを促進

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

酸触媒として脱水酸基を促進

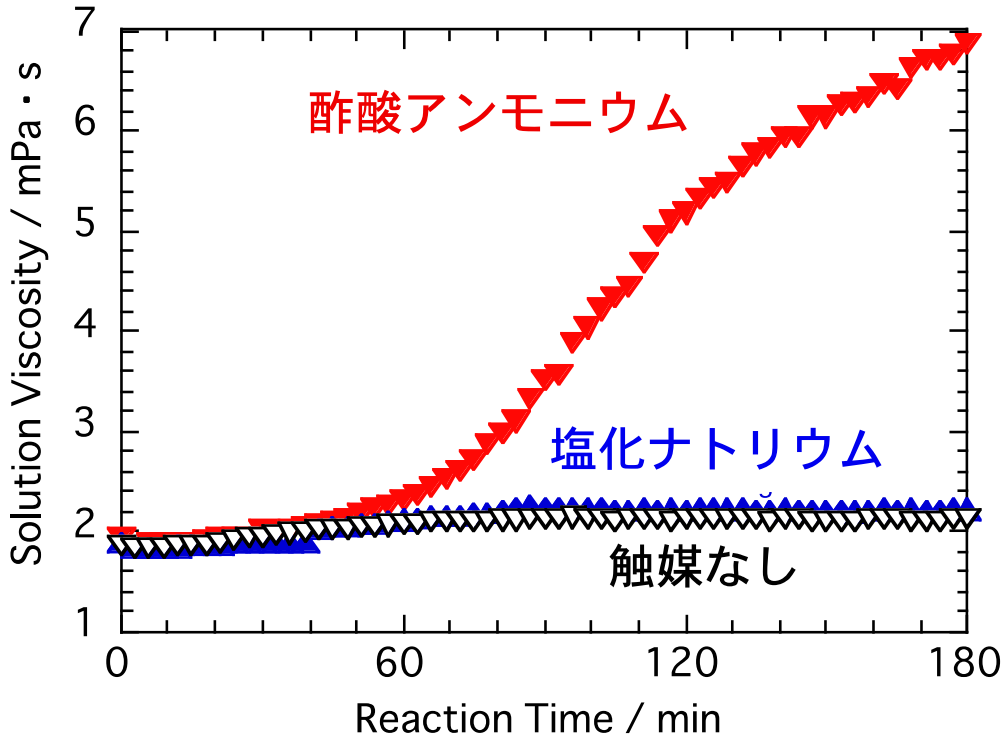
$$Cl^- + H^+ \longleftarrow HCl$$

$$Na^+ + OH^- \longleftarrow NaOH$$

強酸と強塩基の中和により生じる「塩」（例えば塩化ナトリウム）は触媒とはならない

酢酸アンモニウムのような弱酸と弱塩基の中和により生じる「塩」を用いれば酸触媒と塩基触媒を同一系内に共存できる

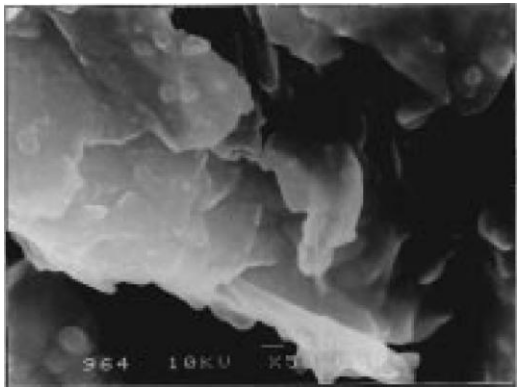
◇酢酸アンモニウムによる重縮合促進と低次元成長



酢酸アンモニウムの添加によって溶液粘度が増大

溶液が均一にゲル化（不透明）

酢酸アンモニウムの添加によって重縮合反応が効果的に促進され、チタンアルコキシド系において低次元成長（2次元成長）が可能になった

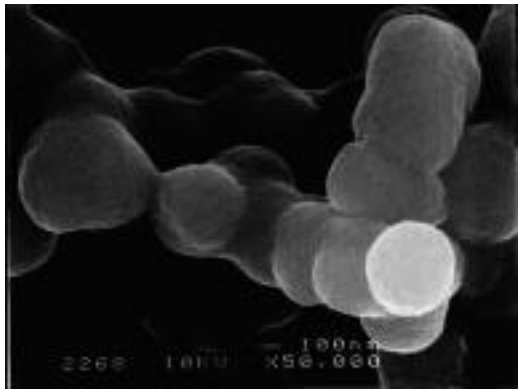


薄片状の酸化チタンが生成

◇炭酸アンモニウムによる重縮合促進

炭酸アンモニウム濃度 / M	沈殿生成時間 / min
0.005	300
0.020	15
0.035	8
0.050	5

水濃度：0.05M



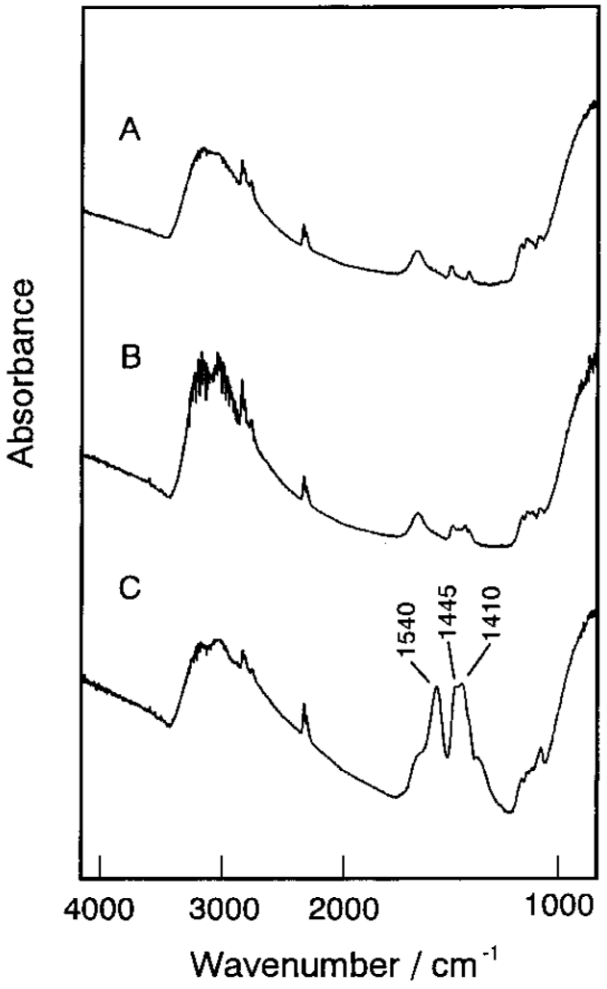
水濃度 / M	沈殿生成時間 / min	
	炭酸アンモニウム あり	炭酸アンモニウム なし
0.05	300	−
0.25	15	−
0.50	8	−
1.00	5	8
1.50	0	2

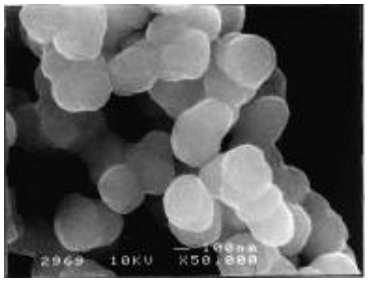
炭酸アンモニウム濃度：0.05M

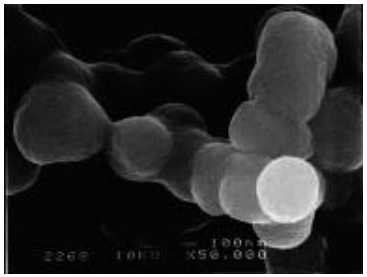
炭酸アンモニウムの添加によって重縮合反応が促進されるが、高次元成長（3次元成長）により沈殿が生成する

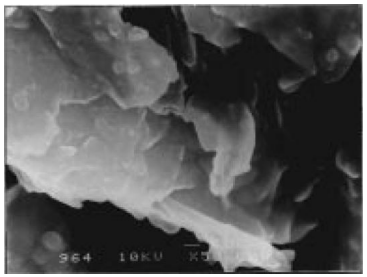
◇酢酸イオンの配位による加水分解抑制

生成した酸化チタンのIR吸収スペクトル









A: 過剰の水
高次元（3次元）成長

B: 炭酸アンモニウム
高次元（3次元）成長

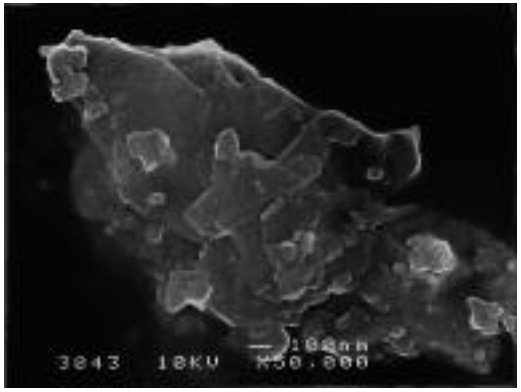
C: 酢酸アンモニウム
低次元（2次元）成長

酢酸アンモニウム触媒によって得られた薄片状酸化チタンには、
酢酸イオンが配位していた

◇炭酸アンモニウム＋加水分解抑制剤による低次元成長

炭酸アンモニウム（塩触媒）とDEG（加水分解抑制剤）の双方を添加

溶液が均一にゲル化（不透明）



薄片状の酸化チタンが生成

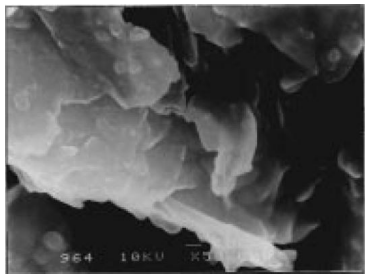
DEG（加水分解抑制剤）の添加によって、炭酸アンモニウム触媒を用いた場合も低次元成長（2次元成長）が生じる

◇塩触媒による成長次元制御（2次元、3次元）

弱酸と弱塩基の中和により生じる「塩」が重縮合反応を効果的に促進

・酢酸アンモニウム

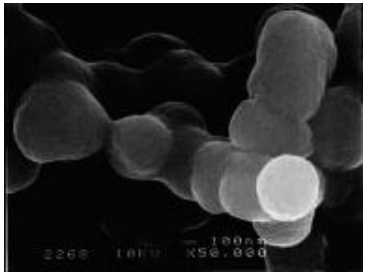
塩触媒として重縮合を促進
酢酸イオンが加水分解を抑制



低次元（2次元）成長

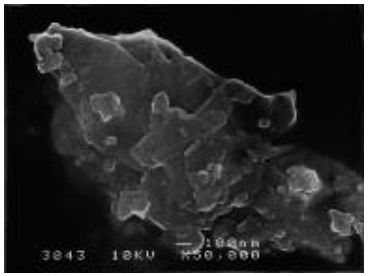
・炭酸アンモニウム

塩触媒として重縮合を促進



高次元（3次元）成長

加水分解抑制剤
（DEG）を添加



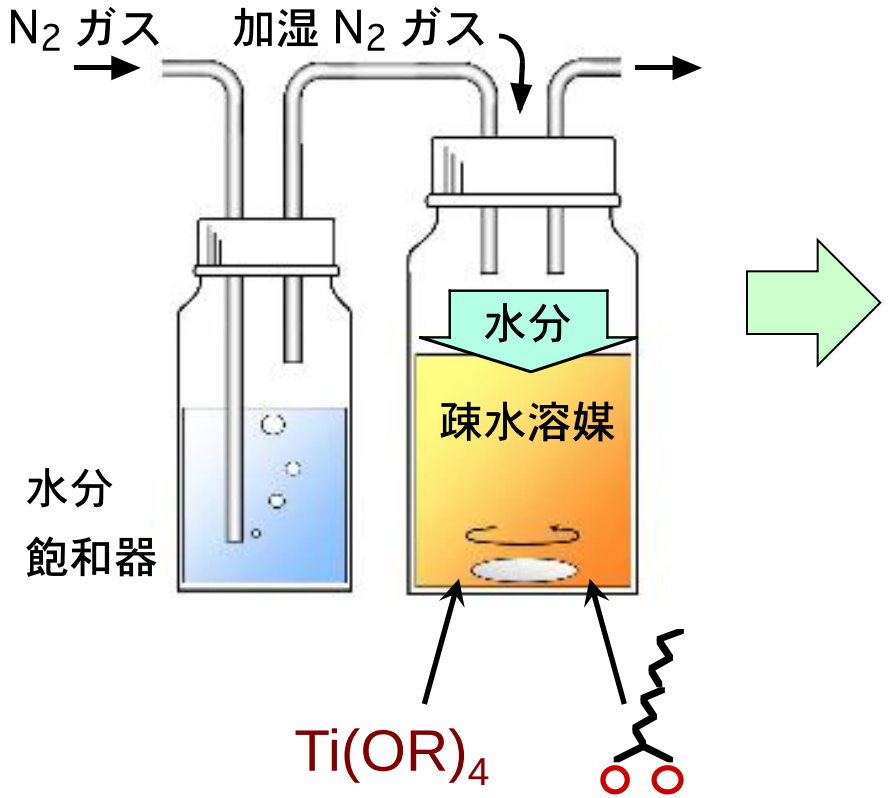
低次元（2次元）成長

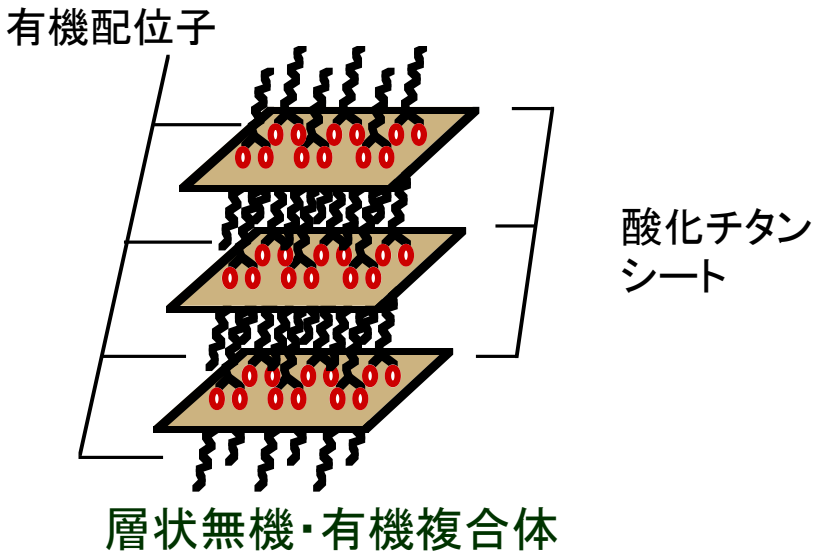
Y. Murakami et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1836 (1999).
T. Matsumoto et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1916 (2000).

2次元成長酸化チタンの応用例

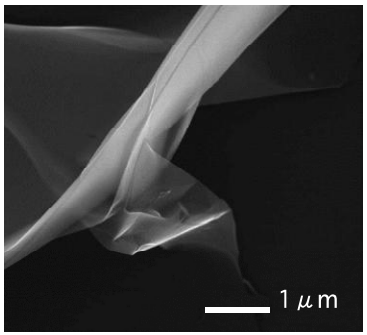
◇高アスペクト比２次元成長酸化チタンの合成

水の溶解度が低い疎水溶媒中で反応を行い、反応系に水を逐次供給





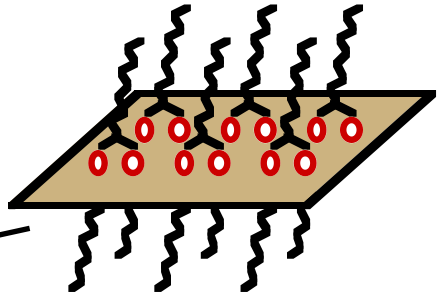
反応速度が遅いため
塩触媒による重縮合促進が必須



高アスペクト比の
酸化チタンシート

T. Matsumoto et al., *J. Mater. Res.*, **20**, 1308 (2005).

◇紫外線防御化粧品（１）



商品化した紫外線防御化粧品と
酸化チタンシートUV吸収剤のイメージ

松本, 村上, *Fragrance Journal*, **35**, 39 (2007).
特願平10-155265

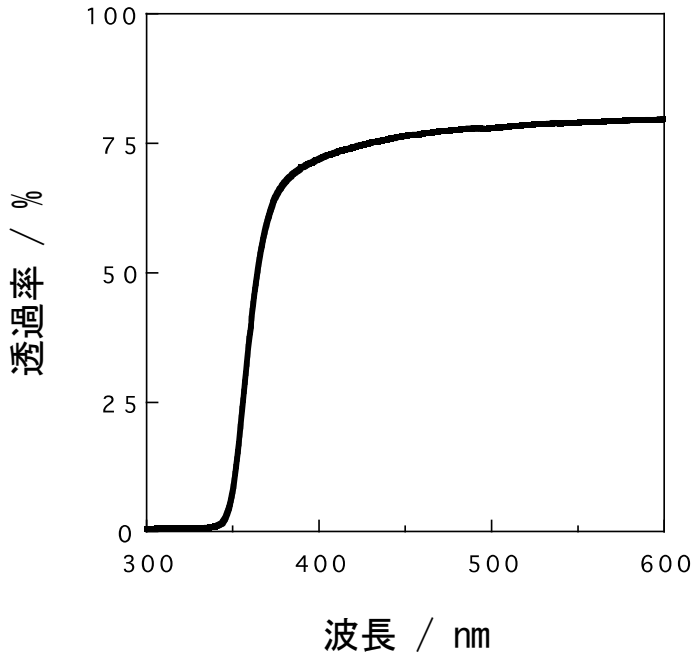
- 紫外線吸収能と高い透明性の両立
  厚さ約1nmの酸化チタンシートは光散乱がほとんど生じない

- 低刺激性と安全性
  シート面内は完全アモルファスで光触媒活性ゼロ　体内に取り込まれない

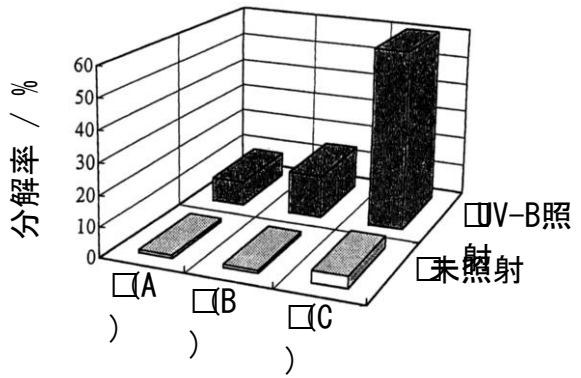
- 肌への高い親和性とウォータープルーフ性
  有機配位子で修飾されているためオイル基剤への親和性が高く
  逆に水への親和性は低い

◇紫外線防御化粧品（２）

酸化チタンシートUV吸収剤の
透過率スペクトル



UV-B照射下でのリノール酸の分解率



(A) 酸化チタンシート
(B) 顔料用酸化チタン（不活性化処理済）
(C) 顔料用酸化チタン（未処理）

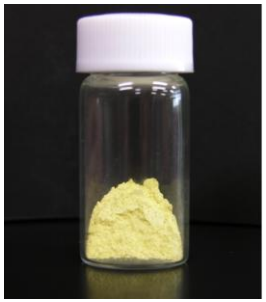
◇窒素ドープによる酸化チタンの可視光化

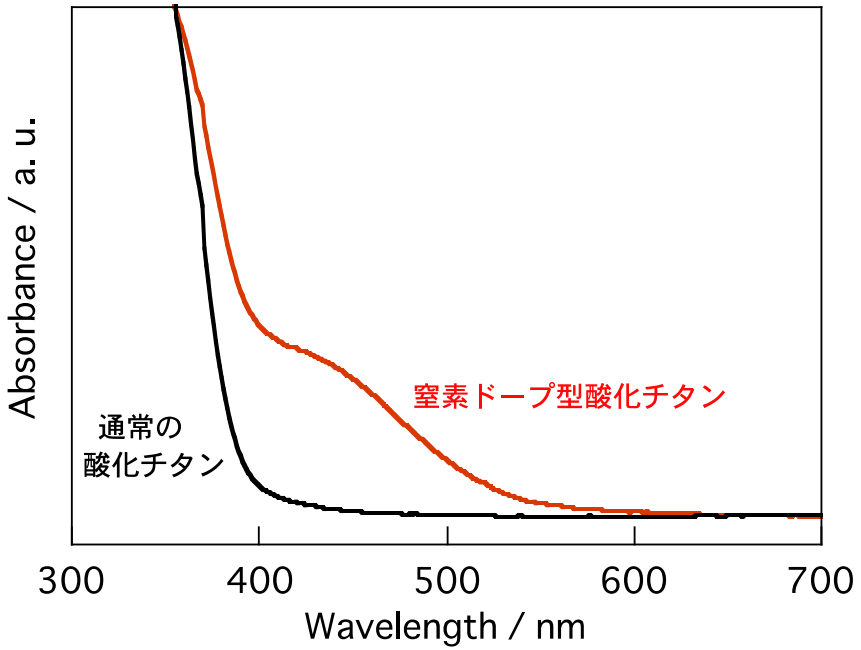
酸化チタン：ΔE_g = 3.2 eV
光触媒能の発現には紫外光（λ ＜ 380 nm）が必要

- 太陽光を高効率で利用した環境浄化
- 太陽光の届かない室内環境の浄化

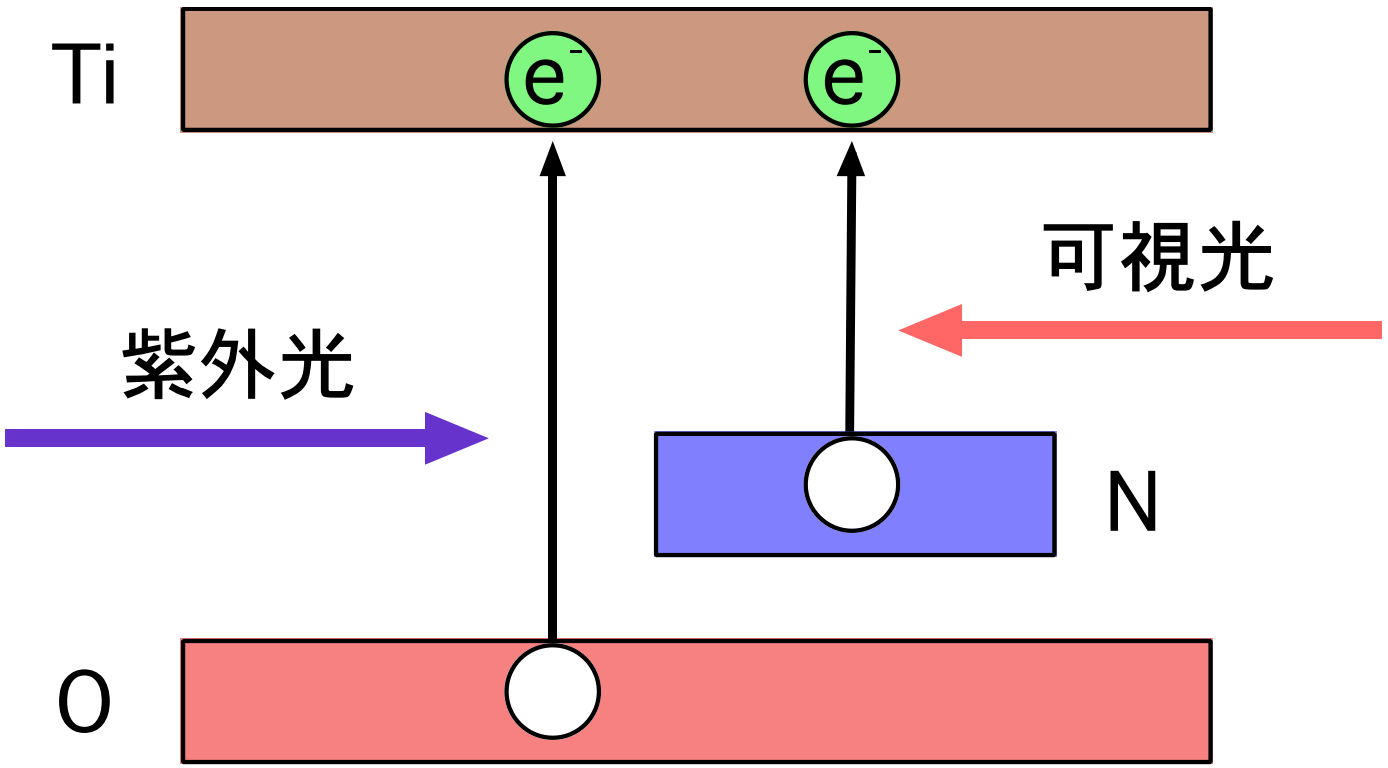
可視光応答型光触媒が必要

窒素ドープ型酸化チタン
可視光照射下においても
光触媒特性を発現





◇窒素ドープによる酸化チタン可視光化の機構



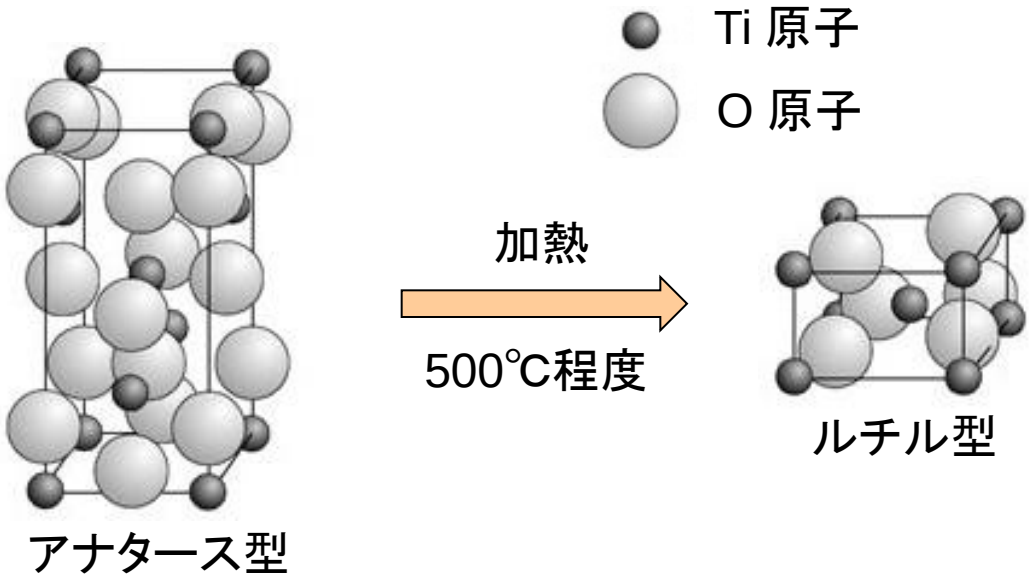
ドープした窒素が新しいドナー準位を作る

◇窒素ドープ型酸化チタンの問題点

アンモニア気流中600°C以上で酸化チタンを焼成

- 緻密化による比表面積の低下
- 酸化分解活性の低いルチル型への転移

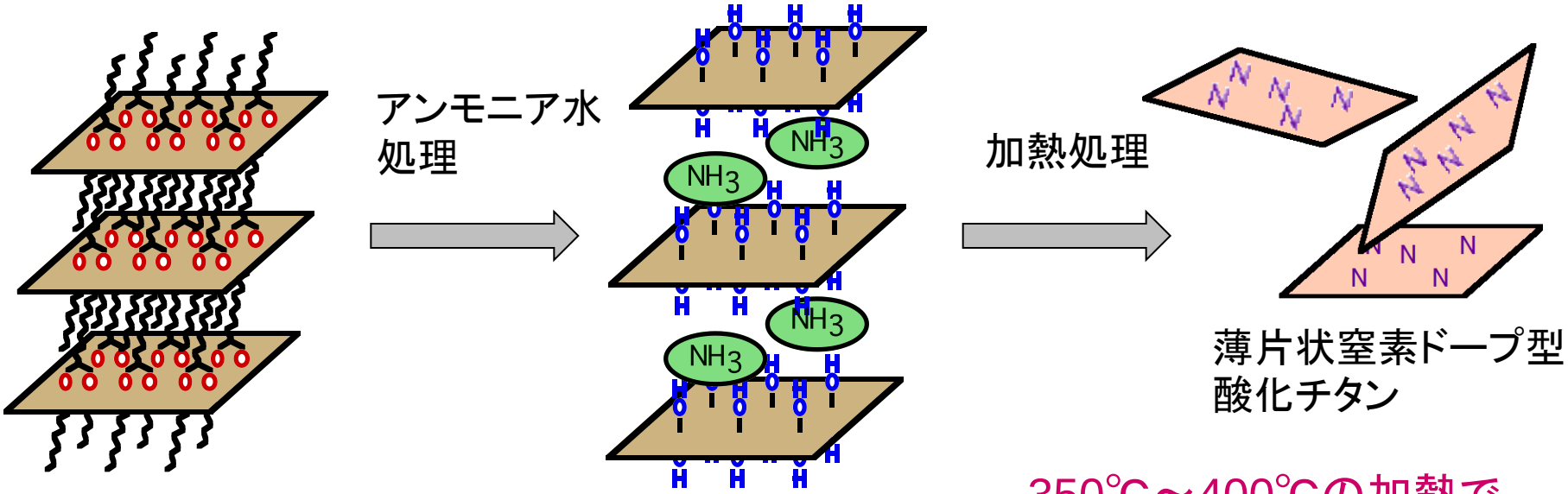
可視光化の一方で、光触媒活性自体が低下

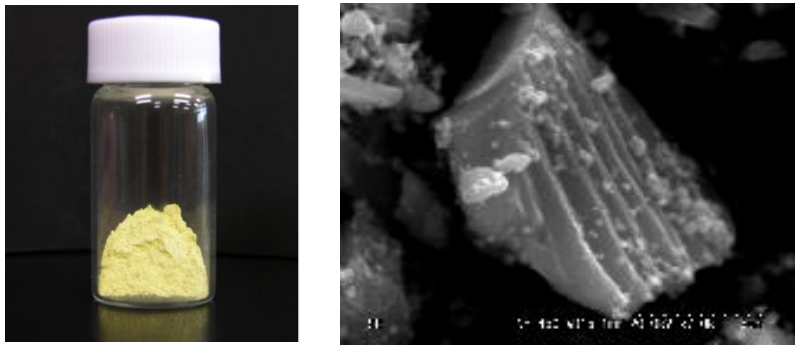


低次元成長酸化チタンを前駆体とし、窒素と複合化して、
低温で窒素ドープ型酸化チタンを合成する

◇可視光応答型光触媒（１）

層状無機/有機複合体からの窒素ドープ型酸化チタン合成





薄片状窒素ドープ型酸化チタンのSEM像および外観

350℃～400℃の加熱で
窒素ドープ型酸化チタンが生成
（従来は600℃以上の加熱が必要）

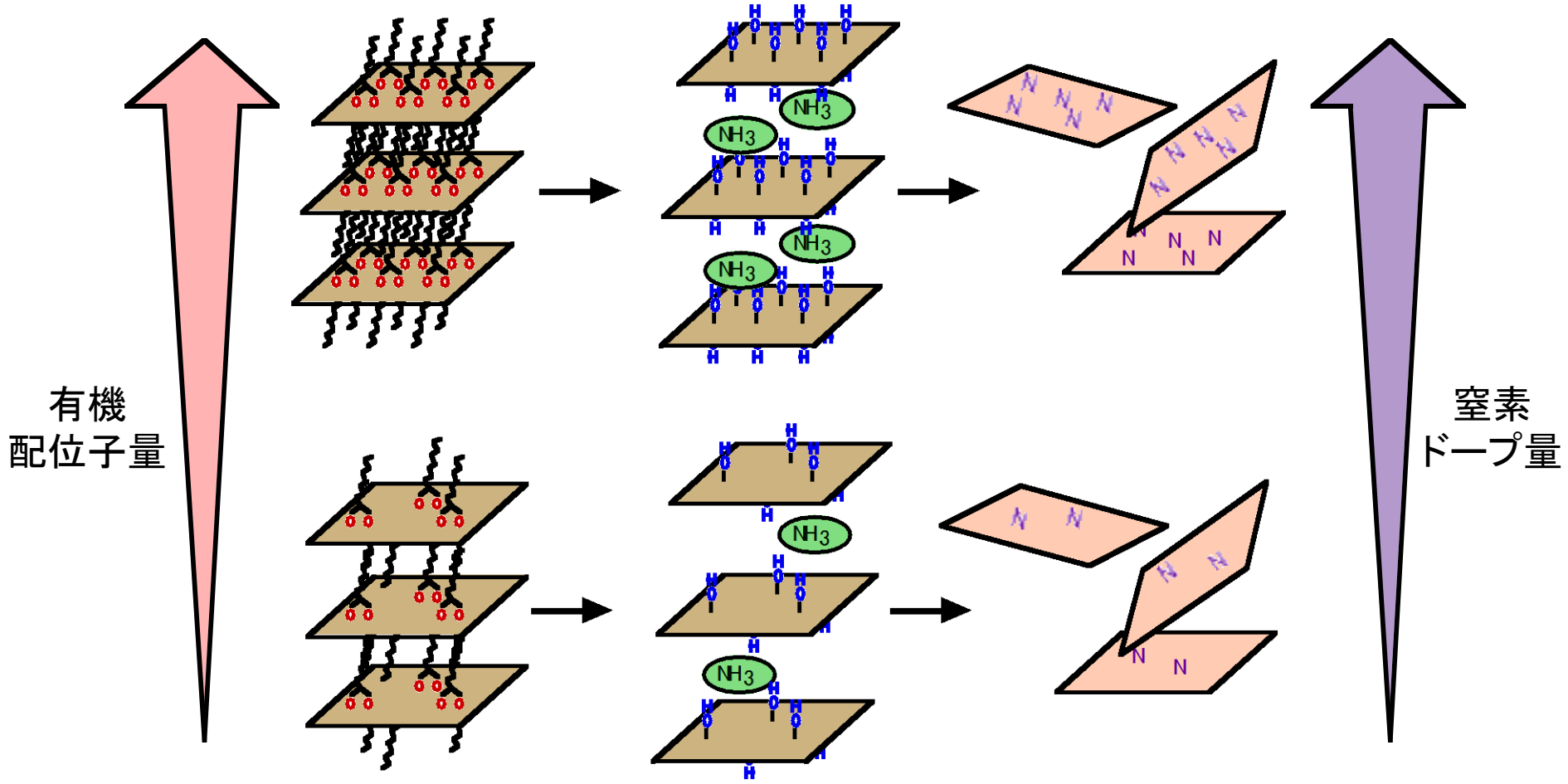
- 高い比表面積（約150 m^2g^{-1}）
- 高活性なアナターゼ型を維持

高い光触媒活性

T. Matsumoto et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1508 (2004).
T. Matsumoto et al., *Catal. Today*, **120**, 226 (2007).　特願2004-265318　特願2006-065671

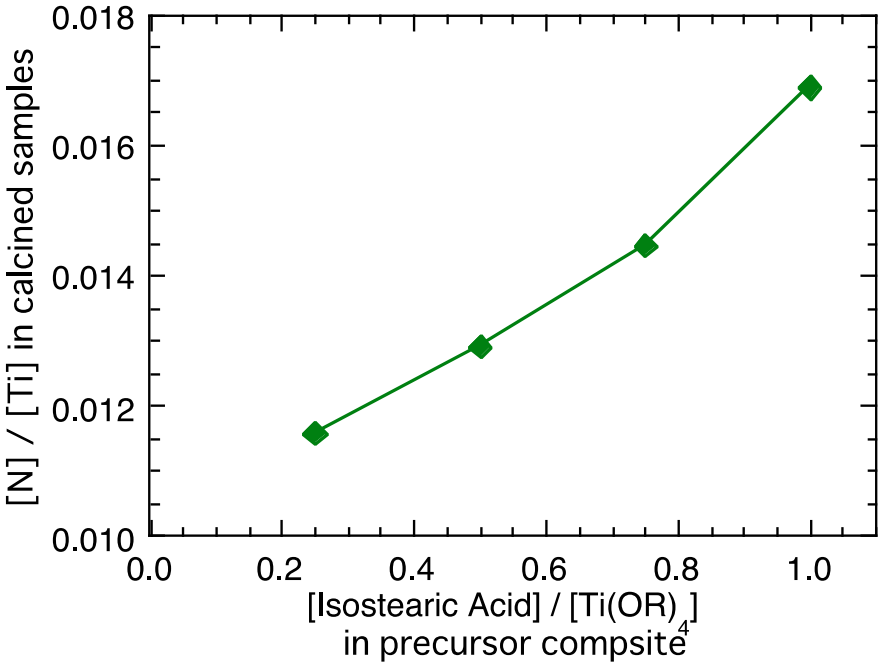
◇可視光応答型光触媒（２）

有機配位子量の制御による窒素ドープ量制御のコンセプト

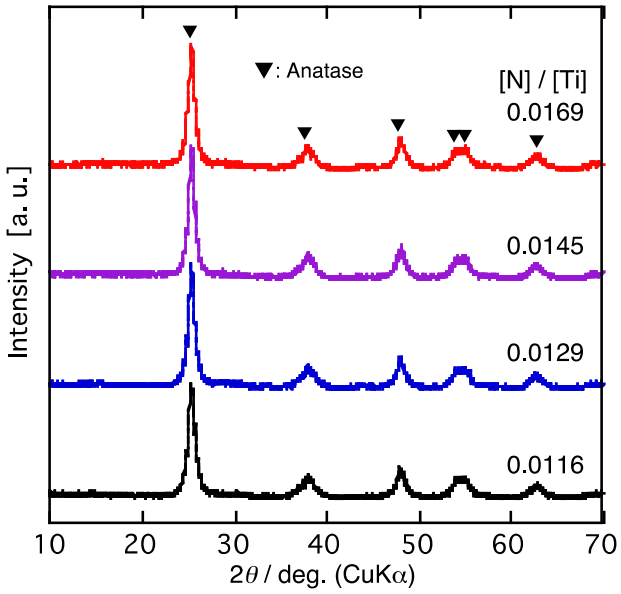


◇可視光応答型光触媒（３）

有機配位子量による窒素ドープ量制御



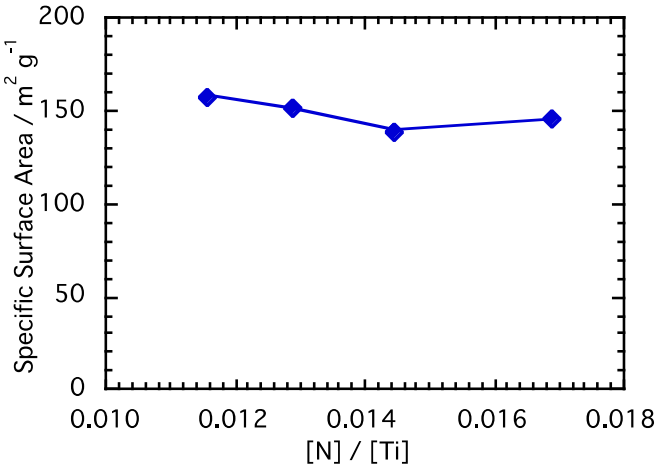
XRDパターン



前駆体に複合化する有機配位子量に応じて、
窒素ドープ量が連続的に変化

結晶性と比表面積がほぼ同等で、
窒素ドープ量のみ異なる試料が
複数得られた

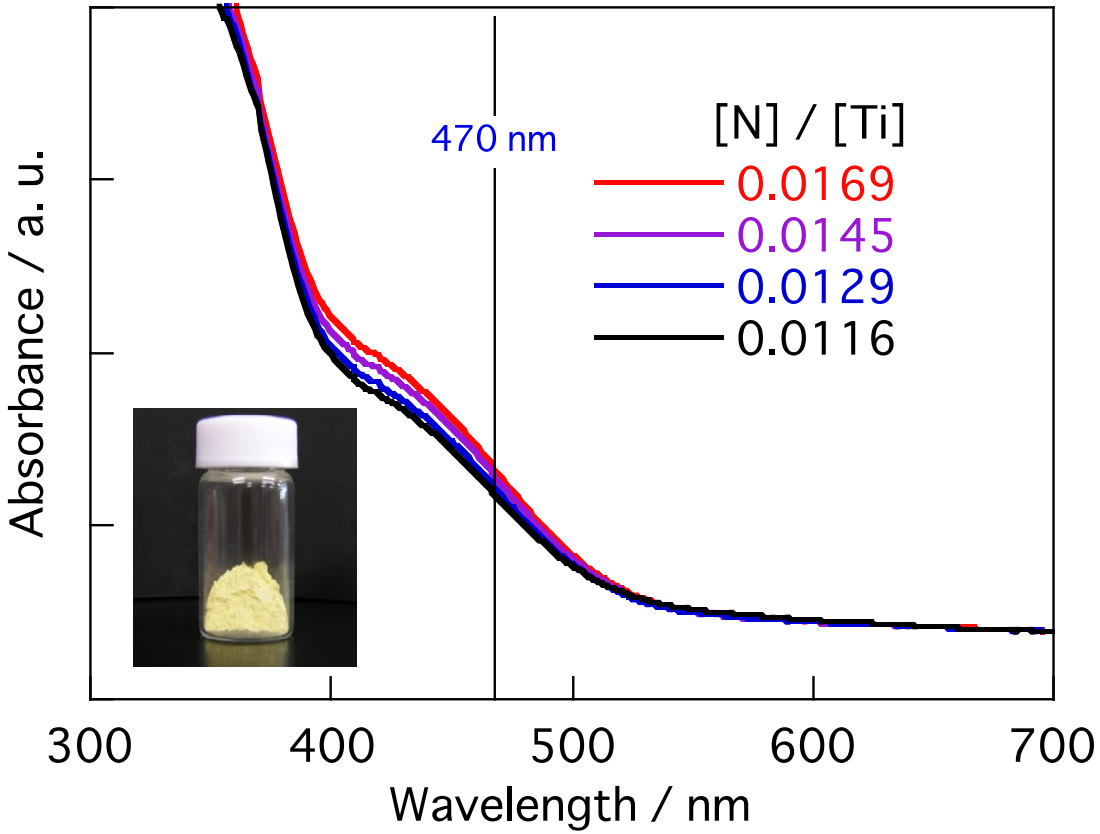
BET比表面積

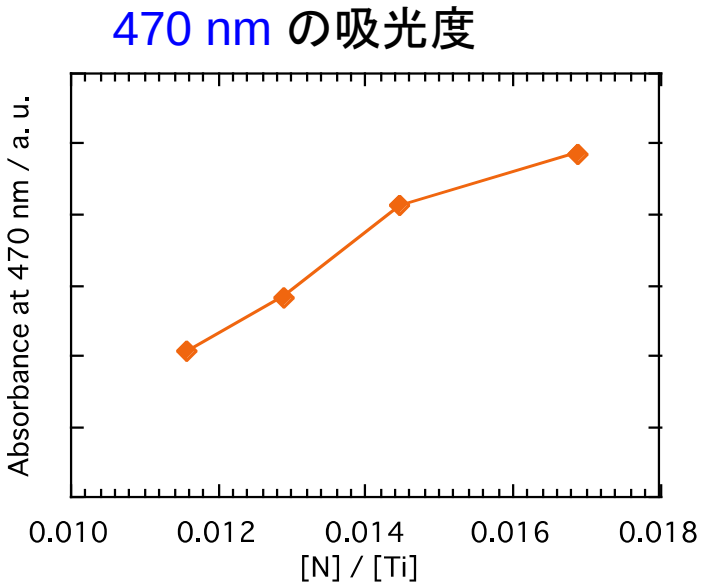


T. Matsumoto et al., *Top. Catal.*, **52**, 1584 (2009).

◇可視光応答型光触媒（４）

可視光吸収への影響



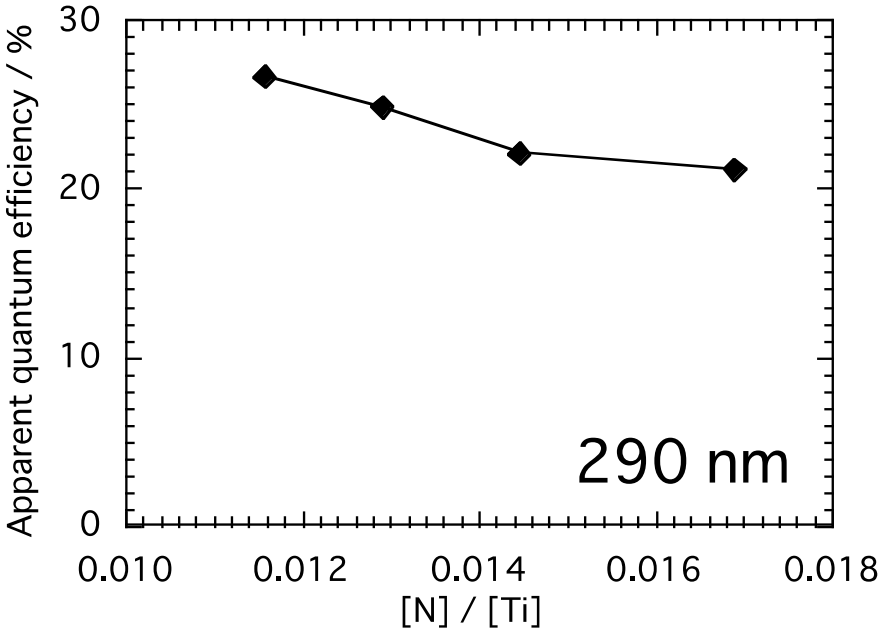


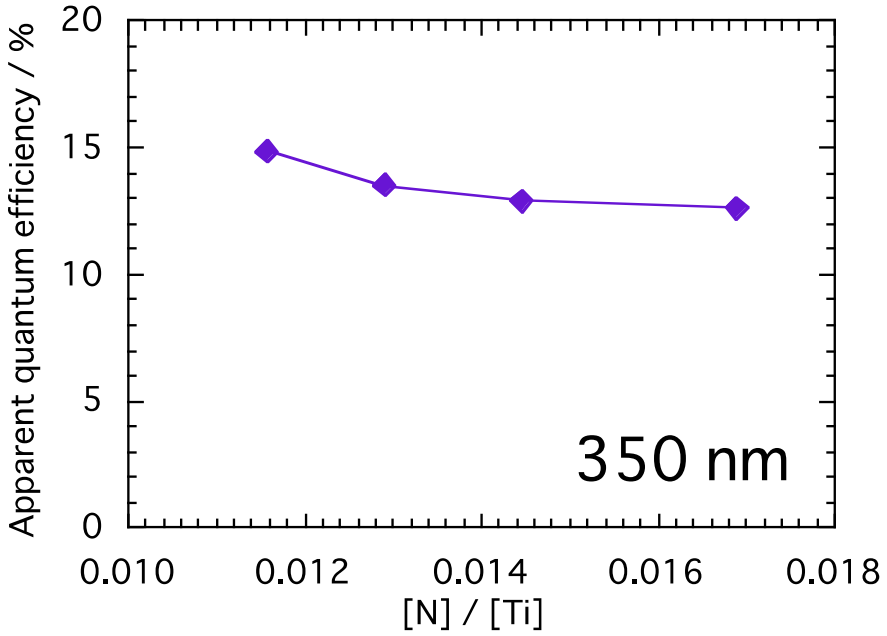
窒素ドープ量と可視光域の吸収が単純に相関

◇可視光応答型光触媒（６）

光触媒活性（紫外光）への影響

試料 20 mg を 5 vol % 酢酸水溶液 2 ml に懸濁
キセノンランプを分光し単色化した光を照射
CO_2の生成速度から見かけの量子収率を算出し光触媒活性を評価



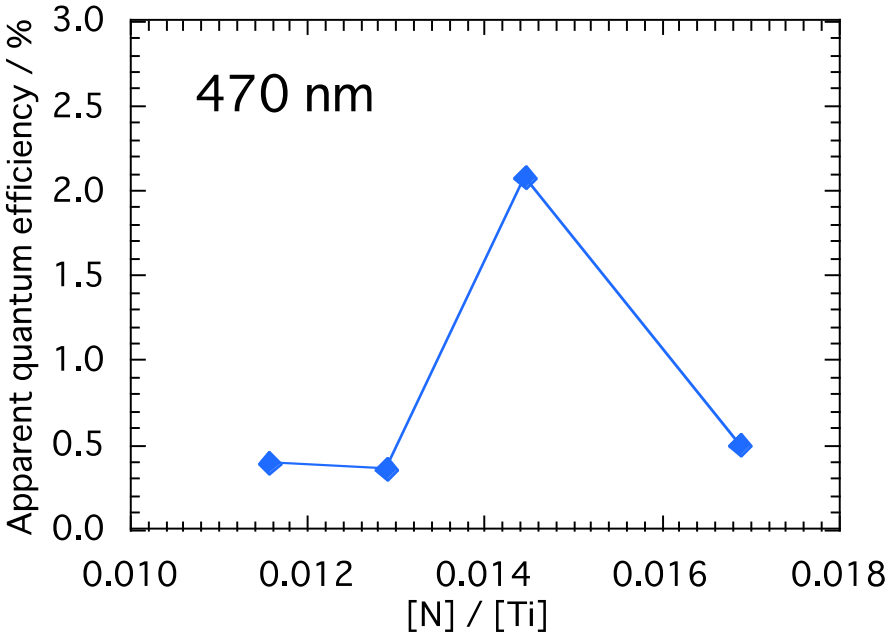


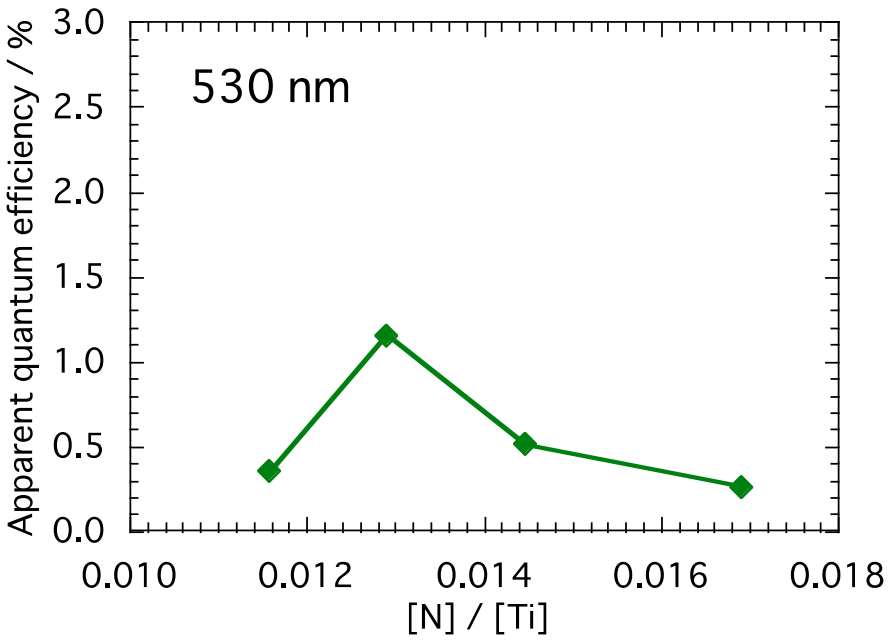
窒素ドープ量の増大に伴って紫外光照射下での活性が低下

ドープした窒素が再結合中心として働き、活性を低下させる

◇可視光応答型光触媒（７）

光触媒活性（可視光）への影響





・活性は特定の窒素ドープ量において極大値を示す

・窒素ドープ量の精密制御によって極めて高い見かけの量子収率（470nmで2%以上、530nmで1%以上）を達成

総　括

ゾルーゲル法に「塩触媒」という新しい触媒概念を導入し、重縮合反応を促進する手法として提案する。

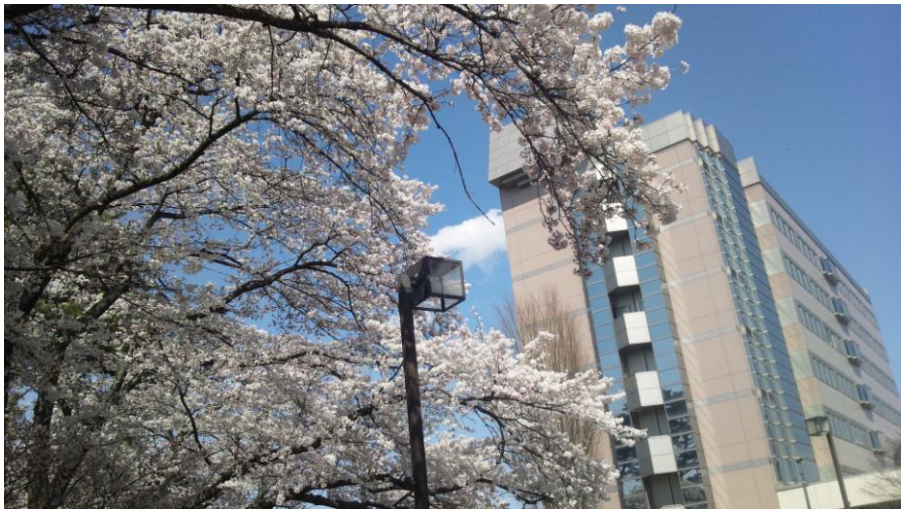
重縮合反応が遅い「チタンアルコキシド」のゾル-ゲル反応系に「塩触媒」を導入し、重縮合反応を促進することによって、生成する酸化チタンの成長次元を制御できる。

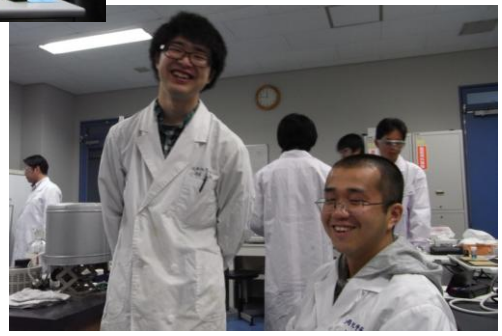
従来、特に困難であった酸化チタンの低次元成長を、「塩触媒」の導入により達成できる。

低次元成長酸化チタンは、通常の酸化チタン粒子とは異なる特性（透明性、反応性、etc.）を有し、これを前駆体とすることによって、光触媒材料等の新規な光機能性材料を創出できる。

「塩触媒」の概念は、酸化チタンのみならず、金属酸化物をベースとするあらゆる無機材料、無機/有機複合材料の合成に適用可能である。今後、応用領域の拡大とさらなる発展を望む。

◇研究室HP





「光材料化学」で
Google検索

http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/photo/