

[緒言]

様々な用途が期待されるルチル型二酸化チタン (r-TiO<sub>2</sub>)は、熱力学的に最安定な結晶系であるため、高温に加熱することで容易に調製できる。一般に、高機能材料としての TiO<sub>2</sub> にはナノ粒子化された高比表面積のものが要求されている。しかし、ナノ粒子は高温でシンタリングし易いため、この高温加熱法で高比表面積の r-TiO<sub>2</sub> ナノ結晶を得ることは困難である。新たな手法として、ペルオキシチタングリコール錯体<sup>1)</sup>(PTGC, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ti<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O)の水熱合成が報告されている。しかし、その比表面積は 50 m<sup>2</sup>/g 程度に留まっている<sup>2)</sup>。一方、本研究室ではソルボサーマル法を用いて、高い比表面積を有するアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子多孔体 (MARIMO a-TiO<sub>2</sub>)の合成に成功している。そこで、本研究室のソルボサーマル法を改良し、高い比表面積を有する r-TiO<sub>2</sub> 粒子合成法の開発を検討した。

[結果と考察]

まず、既存の高比表面積の MARIMO a-TiO<sub>2</sub> を各種添加剤とともに 300°C で水熱処理し、MARIMO a-TiO<sub>2</sub> の表面への添加剤の配位に伴う結晶全体の構造変化を期待した。添加剤に i) 硝酸、ii) 乳酸、iii) グリコール酸を用いた。その結果、

ii) と iii) の条件で一部が r-TiO<sub>2</sub> に変化した (図 1 a-ii, a - iii)。次に、既知の PTGC をソルボサーマル処理し、比表面積の増大を試みた。PTGC は Ti 粉末に過酸化水素水、アンモニア水、グリコール酸を加えて調製した。得られた PTGC をギ酸とともに 300°C、10 分、水/メタノール混合溶媒中、またはメタノール中でそれぞれソルボサーマル処理した。その結果、すべての条件で r-TiO<sub>2</sub> が得られた (図 1 b-i, b-ii, b-iii)。特に、溶媒にメタノールを用いると比表面積 87 m<sup>2</sup>/g を有する枝状粒子が得られた (図 2 i, ii)。以上、ソルボサーマル法を用いる高比表面積 r-TiO<sub>2</sub> 粒子合成法を開発した。

[参考文献]

- 1) K. Tomita et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2378-2381.
- 2) M. Kobayashi et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, S21-S26.

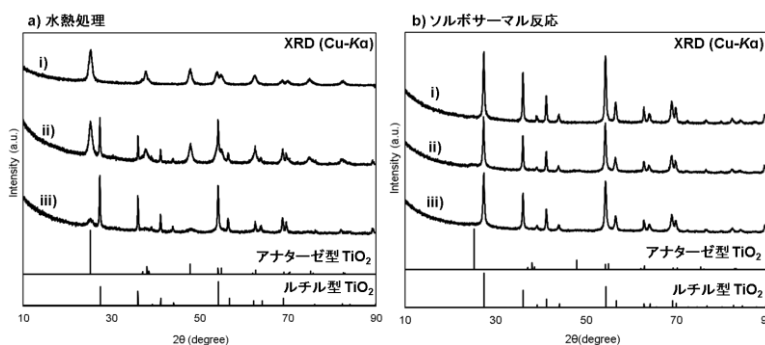


図 1. a) MARIMO a-TiO<sub>2</sub> を各種添加剤とともに水熱処理して得られた粉末の XRD スペクトル, a-i) 硝酸水溶液中, a-ii) 乳酸水溶液中, a-iii) グリコール酸水溶液中。b) PTGC のソルボサーマル処理により得られた粉末の XRD スペクトル, b-i) 水/メタノール混合比 50/50, b-ii) 水/メタノール混合比 75/25, b-iii) メタノールのみ。

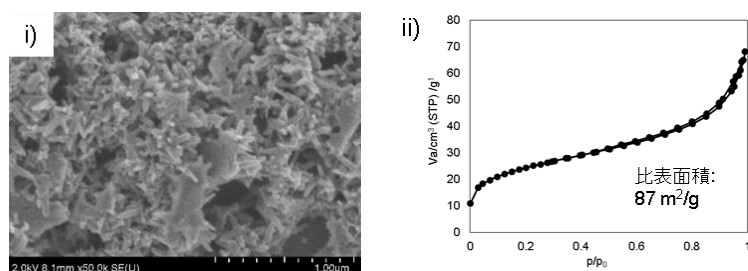


図 2. メタノール中で PTGC をソルボサーマル処理して得られた粉末の i) SEM 画像と ii) 窒素吸着脱着等温線。

以上、ソルボサーマル法を用いる高比表面積 r-TiO<sub>2</sub> 粒子合成法を開発した。