

N124

新規水溶性チタン錯体の開発およびそれらを用いた酸化チタンの水熱合成と評価

(東北大多元研) ○ (学) 吉澤満・(学) 小林亮
(J. Heyrovsky Inst.) Petrykin Valery・(東北大多元研) (正) 垣花真人*

【緒言】当研究グループでは、環境調和型チタン原料である水溶性チタン錯体の水熱処理による酸化チタン(TiO₂)の合成に関する研究を行っている。一連の研究により、錯体の配位子や溶液のpHを変化させることで、アナターゼ、ルチル、ブルカイト、TiO₂(B)の4種類の結晶型をそれぞれ単相で合成することに成功している。また、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を配位子とすることで、添加物を用いることなく合成困難なブルカイトが単相で得られることも見出した。このように水溶性チタン錯体の水熱処理によるTiO₂の合成では、その錯体の配位子選択が、得られる結晶型に大きく影響を与えると言える。本発表では、これまでに未検討であった化合物を配位子に用いた新規水溶性チタン錯体の開発およびそれら錯体の水熱処理によるTiO₂の合成と評価について報告する。

【実験】金属チタン粉末を過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液中で溶解させた後、錯形成剤として(1)ヒドロキシカルボン酸、(2)アミン系化合物のいずれかを適量添加した。この溶液を80°Cで蒸発・乾固させることで余分な過酸化水素とアンモニアを除去し、乾固物を得た。ここに蒸留水を加え、乾固物が溶解して透明な水溶液となったものを水溶性チタン錯体とした。得られた錯体水溶液をステンレス製オートクレーブに封入し、任意条件で水熱処理を行った。得られた沈殿を遠心分離またはろ過によって回収後、洗浄、乾燥させ目的粉末とした。得られた試料は、XRD測定、TEM観察などにより評価した。



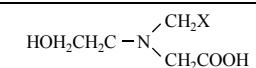
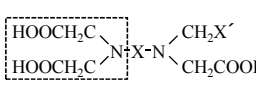

【結果と考察】(1)ヒドロキシカルボン酸を配位子とする場合:グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、ロイシン酸、キナ酸、マンデル酸のいずれかのα-ヒドロキシカルボン酸を用いた場合、加水分解による沈殿を長時間生じない安定な水溶液(pH 4-6)が得られた。一方、β-ヒドロキシカルボン酸またはカルボン酸を用いた場合、安定な水溶液を得ることができなかった。既往の研究においても、中性の水に可溶かつ安定な錯体が調製できるヒドロキシカルボン酸は全てα体であった。これらの結果より、α-ヒドロキシカルボン酸の有するカルボキシ基およびヒドロキシ基が同時にチタンに配位することで五員環を形成し、チタンの持つ強い加水分解能が抑制され、安定なチタン錯体水溶液が得られるものと考えている。これら錯体の200°C・24時間の水熱処理から得られるTiO₂結晶型と配位子の関係(Table (1))より、カルボキシ基およびヒドロキシ基を1つずつのみ持つα-ヒドロキシカルボン酸を配位子とすることで、ルチル粒子が得られていることが分かる。このことから、これらの配位子を用いたチタン錯体の水熱処理では、ルチル核の生成が有利に進行するものと考えている。

(2)アミン系化合物を配位子とする場合:モノアミン系の(2-

ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸(HIDA)、ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン(DHEG)、ジアミン系の1,3-プロパンジアミン四酢酸(PDTA)、(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、1,2-ジアミノプロパン四酢酸(Methyl-EDTA)、*trans*-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)のいずれかを用いた場合、加水分解による沈殿を長時間生じない安定な水溶液(pH 5-7)が得られた。これらの水溶液はα-ヒドロキシカルボン酸を用いた場合と異なり褐色を呈した。これは配位子中で孤立電子対を持つ窒素がチタンに配位したことによるチタンの価数変化(Ti⁴⁺ → Ti³⁺)によるものと考えられる。この窒素に加えて、ヒドロキシ基またはカルボキシ基のいずれかが同時にチタンに配位することで五員環を形成し、チタンの持つ強い加水分解能が抑制されると推察した。これら錯体の200°C・24時間の水熱処理からは、DHEG以外の配位子でブルカイト粒子が得られており、アミン系化合物を配位子とすることで添加物なしでブルカイトが得られやすい傾向が見られた(Table (2))。このことから、Table (2)中の破線で囲まれた構造の配位子を有するチタン錯体の水熱処理では、ブルカイト核の生成が有利に進行するものと考えている。

尚、TiO₂粒子の光触媒能に関しては当日報告する。

Table. Relationship between ligands and the obtained crystal-type of TiO₂ by hydrothermal treatment at 200°C for 24 h (ligand : α-hydroxycarboxylic acid (1), amino-group compound (2)).

(1)	Structures of ligands	Name	Crystal-type	Number	
				-OH	-COOH
	R' = H	Glycolic acid*	R	1	1
	R' = CH ₃	Lactic acid*	A + R	1	1
	R' = C ₂ H ₅	2-Hydroxybutyric acid	R	1	1
	R' = CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Leucic acid	A + R	1	1
	R' = Ph	Mandelic acid	A + R	1	1
	R' = CH ₂ OH	Glyceric acid	A	2	1
	R' = CH ₂ COOH	Malic acid*	A	1	2
	R' = CH(OH)COOH	Tartaric acid*	A	2	2
	R = R' = CH ₂ COOH	Citric acid*	A	1	3
		Quinic acid	A	4	1
A : Anatase, R : Rutile, * : previous work					
(2)	Structures of ligands	Name	Crystal-type		
	HIDA(X : COOH)	A + B			
	DHEG(X : CH ₂ OH)	A			
	EDTA*	B			
	(X : C ₂ H ₅ , X' : COOH)				
	PDTA	A + B			
	(X : C ₃ H ₆ , X' : COOH)				
	HEDTA	A + B			
	(X : C ₂ H ₄ , X' : CH ₂ OH)				
	Methyl-EDTA	A + B			
(X : CH(CH ₃)CH ₂ , X' : COOH)					
CyDTA	A + B				
(X :  , X' : COOH)					
A : Anatase, B : Brookite, * : previous work					

*E-mail : kakihana@tagen.tohoku.ac.jp