

集積型金属錯体を前駆体とした多孔性無機酸化物の合成

(北大院理¹, 北大院工²) ○平井健二¹, 磯部繁人², 佐田和己¹

A coordination cluster as a precursor for porous metal oxide

(Hokkaido Univ. Dept. Sci.¹, Hokkaido Univ. Dept. Eng.²) Kenji Hirai¹, Shigehito Isobe², Kazuki Sada¹

【序】

金属イオンと有機配位子が自己集合することによって形成される集積型金属錯体は、光物性、触媒活性、ガス吸着特性など、多様な物性を発現することから、高い注目を集めてきた。従来の集積型金属錯体の研究では、錯体構造を起源とする物性に重きが置かれてきたが、近年、集積型金属錯体を焼成することによって無機酸化物を合成する研究が精力的に行われている。集積型金属錯体に於いては、様々な金属イオンを用いることが可能であるため、多様な金属酸化物の前駆体として用いることが期待される。

無機酸化物はイオン貯蔵材や光触媒として有望な機能性材料である。特に多孔性無機酸化物は、反応基質の拡散やイオン拡散距離の短縮を可能とするため、特に高い活性を示すことが報告されている。本研究では、集積型チタン錯体を前駆体とした多孔性酸化チタンの合成を検討した。また、アミノ基を有する配位子を用いることによって、焼成時に窒素を含むガスを発生させ、多孔性窒素ドーパ酸化チタンの合成を行った。

【実験】

4-アミノ安息香酸、オルトチタン酸テトライソプロピルをアセトニトリルに溶解させ、水熱合成法によって集積型金属錯体 ($[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$) の結晶を合成した。得られたチタン錯体は480度で3時間焼成し、黄色の粉末を得た。この黄色粉末はX線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)、可視紫外線吸収スペクトル(UV-vis)、窒素ガス吸着測定によって同定を行った。また、温度可変XRD(VT-XRD)、示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)、温度可変質量分析(VT-MS)によって反応機構の解明を行った。

【結果と考察】

$[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の結晶を空気下で焼成すると黄色の粉末が得られた。XRD測定より、黄色の粉末は TiO_2 であることが明らかとなった。XPSの結果より、この TiO_2 は微量の窒素を含有しており、 TiO_2 への窒素ドーピングによって黄色を呈していることが分かった。この窒素ドーピング TiO_2 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) は可視光領域(410nm)に吸収帯を有しており、可視光触媒として機能する。また、窒素吸着測定ではメソ孔由来の吸脱着ヒステリシスが観測され、 $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の焼成によってメソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ が得られたことが明らかとなった(Fig.1)。

続いて、 $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の焼成によってメソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ が生成する反応機構の解明を試みた。VT-XRD 測定より、400 度以上の高温で $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ が崩壊し、 TiO_2 が生成していることが明らかとなった。また、TG-DTA により、400 度以上に於いて酸化反応による発熱ピークを観測したことから、400 度から 480 度の間で TiO_2 の生成が起こることが示唆された。DT-MS より、400 度以上で 4-aminobenzoate の分解が起こり、 CO_2 、ベンゼン、窒素原子を含有するガスが発生していることが明らかとなった。以上のことより、有機配位子の分解によるガスの発生とチタン錯体の酸化反応が同じ温度領域で起こっており、ガスが発生しながら TiO_2 が生成することによって多孔質化していると考えられる。また窒素原子を含有するガスが発生しており、このガス中に含まれる窒素原子が TiO_2 にドーピングされていると予測される (Fig.2)。

以上の結果より、有機配位子の分解によるガスの発生と錯体の酸化反応を同期させることによって、多孔性無機酸化物が生成することが明らかとなった。また、有機配位子に導入した元素を無機酸化物にドーピングすることが可能である。集積型金属錯体では金属イオンを様々に替えることが可能であるため、多様な無機酸化物の合成に適応可能だと期待される。

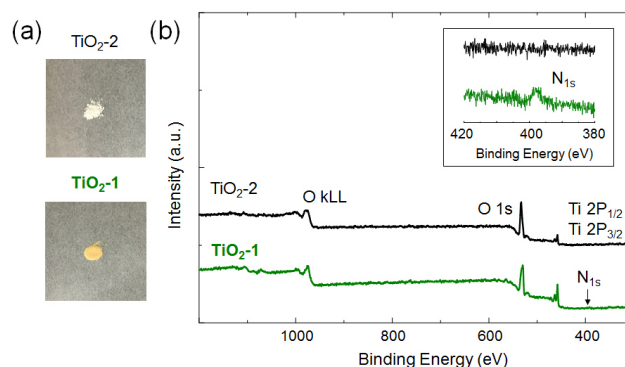


Fig. 1 (a) チタン錯体の焼成によって得られた TiO_2 , (b) XPS. TiO_2 -1: $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ を焼成。 TiO_2 -2: $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{benzoate})_{16}]$ を焼成。アミノ基を含まないチタン錯体を焼成しても窒素はドーピングされない

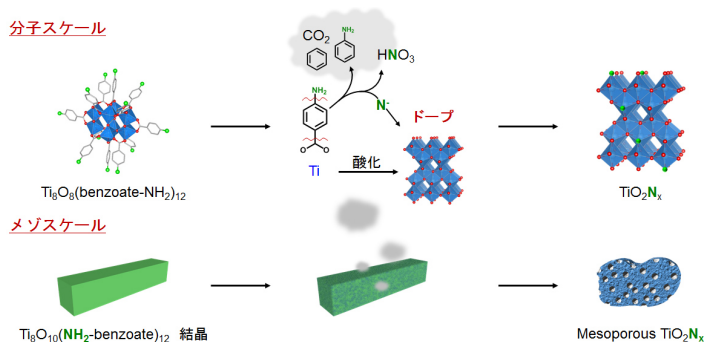


Fig. 2 メソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ の生成機構