

結晶成長プロセスを考慮したメタチタン酸ナノ粒子の構造決定

Structural Identification of Metatitanic Acid Nanoparticles with Considered Their Crystal Growth Mechanism

北陸先端大¹, [○]麻生 浩平¹, 東嶺 孝一¹, 河村 惟友¹, 大島 義文¹

JAIST¹, [○]Kohei Aso¹, Koichi Higashimine¹, Yuito Kawamura¹, and Yoshifumi Oshima¹

E-mail: aso@jaist.ac.jp

アナターゼ酸化チタンの原料として、メタチタン酸ナノ粒子が用いられている。しかし、メタチタン酸の一部の構造は明らかにされていない。未知の構造の X 線回折 (XRD) パターンは、アナターゼの XRD パターンに類似すると報告されている。しかし、酸化チタンの組成は TiO_2 であり、メタチタン酸の組成 H_2TiO_3 と矛盾する。本研究は、メタチタン酸ナノ粒子の未知の構造を決定することを目的とした。

結晶モデルを考えるうえで、酸化チタンの成長プロセスを参考にした。まず、 $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 八面体を考える (Fig. 1a)。六つの八面体の辺を共有して結合させることで、六量体が形づくられる (Fig. 1b)。多数の六量体を三次元的に結合させた構造が、メタチタン酸ナノ粒子の結晶モデルであると考えた。このモデルは、アナターゼ酸化チタンの(002)について、半分の Ti を取り払い、代わりに 4H で置き換えたとも説明できる (Fig. 1c)。メタチタン酸モデルは、[001]方向について、 TiO_2 面とそれよりも面内 Ti の個数が少ない Ti-poor 面が交互に現れるのが特徴である。

モデルを検証するために、メタチタン酸ナノ粒子を観察した。観察には三津和化学薬品(株)製の試料を用いた。XRD パターンはアナターゼのものと類似していた。透過電子顕微鏡 (TEM) による 100 個程度の粒子の観察から、粒径は約 4 nm であること、構造はモデルで予想したものであると明らかになった。Ti を示す像コントラストの明暗が [001] 方向で交互に変化していた。さらに走査型 TEM (STEM) による観察を進めた。STEM 像は、H や O に対して原子番号が大きい Ti を反映したコントラストを呈する。典型的な粒子の STEM 像を Fig. 1d, e に示す。団子状に 2 つ並んだコントラストが Ti ペアに相当する。明るい点と暗い点が交互に現れており、モデルから予想された TiO_2 面と Ti-poor 面の交互な並びに対応すると考えられる。

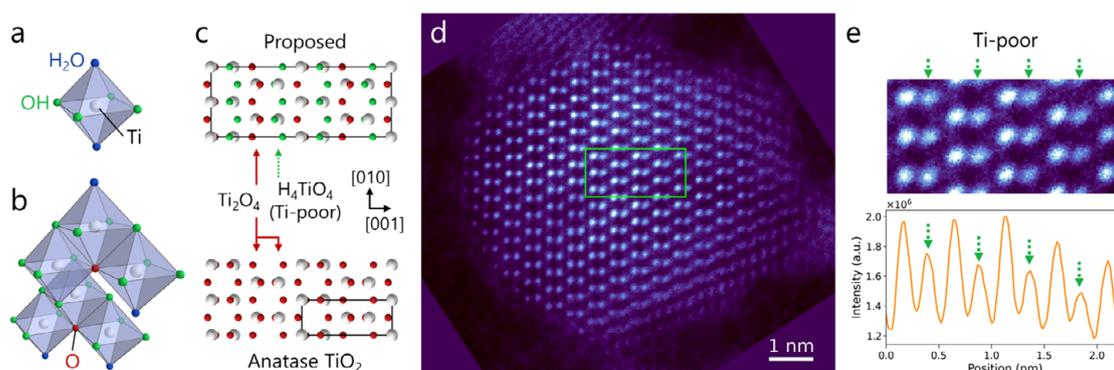


Fig. 1 (a) Octahedron of $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. (b) Hexamer constructed from six octahedra. (c) Models of proposed metatitanic acid and anatase TiO_2 . (d) STEM image of a typical metatitanic acid nanoparticle. (e) Enlarged image of the rectangle in **d** and its intensity profile averaged along vertical direction.