ナノTiO_2溶液の分析結果　報告

和歌山大学　システム工学部　伊東千尋

1.目的

振動分光測定（ラマン散乱分光、フーリエ変換赤外吸光分光）をおこない、 ナノTiO_2溶液中のTiO_2がアナターゼであるか？また、どのような状態であるかを明らかにする。

2.試料

（株）ゆかコラボレーション清水氏より4/18に送付されてきた30%溶液（以下、透明溶液）と、この溶液に光照射することによって得られた紫色に変色した溶液（以下、紫溶液）

3.測定方法

(1) ラマン散乱分光

溶液をガラスサンプル瓶に入れ、これをサンプルとして、λ=514.5 nmのレーザ光線をプローブ光に用いて、ダブルモノクロメータとMCP付きマルチチャンネル光学検出器を用いて測定した。

(2) フーリエ変換赤外吸光分光

溶液をGe板上に滴下し、そのままの状態で自然に溶媒を蒸発させた状態（半乾き）、フーリエ変換赤外吸光分光計（JASCO FT/IR-610V）と赤外顕微鏡（JASCO IRT-3）を用いて、透過配置で測定を行った。

4.測定結果

(1) ラマン散乱分光

液体試料からのラマン散乱は非常に弱く、透明溶液、紫溶液ともにノイズの多いスペクトルが得られた。特に、紫溶液の強度は非常に弱かった。得られたスペクトルから信号成分を取り出すために、フーリエ変換型ローパスフィルタで処理した。結果をFig.1 に示す。

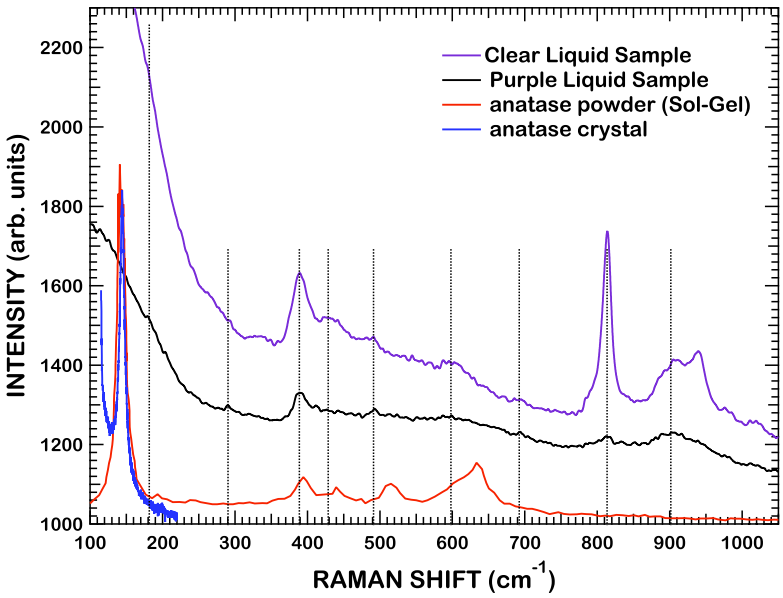

Fig. 1 溶液試料と参照物質のラマン散乱スペクトル
透明溶液（紫線）、紫溶液（黒線）、比較のために同一測定系で測定したアナターゼ結晶（青線）、ゾルゲル法で作成したアナターゼ粉末（赤線）

透明溶液のラマン散乱スペクトルは、386 cm^{-1}と813 cm^{-1}に顕著なピークを示す。これらを含めた透明溶液で得られたラマン散乱ピークは、いずれもアナターゼに観られるピークとは一致しない。このことから、溶液中に存在する粒子はアナターゼ結晶ではないと結論できる。しかしながら、386 cm^{-1}のピークはアナターゼ結晶の示す394 cm^{-1}のピークの極近傍にあることから、同種の振動によるピークと考えられる。つまり、Ti-O結合が形成されていることを強く示唆する。813 cm^{-1}のピークは、Ti-OHの伸縮振動の可能性がある。

一方、紫溶液のラマンスペクトルに現れるピークは基本的にット透明溶液のものと一致している。散乱強度の低下が生じていることから、粒子状態が変化していると考えられるが、今回の測定だけからではどのような変化が生じているかを明らかにすることはできない。

(2) フーリエ変換赤外吸光分光

透明溶液について測定した赤外吸収スペクトルをFig.2に示す。830 cm^{-1}と912 cm^{-1}に現れる特徴的なピークは、Ti-O結合に由来するものである。また、3240 cm^{-1}付近に現れる巨大なピークはO-H結合に由来する。

透明溶液は、アナターゼ結晶の921 cm^{-1}のピーク（Ti-O結合の伸縮振動）に対応すると考えられる912 cm^{-1}のピークを示すが、このピークはゾルゲル法によるTiO_2作製の原料である$Ti(OC_3H_5)_4$のピークよりもアナターゼ結晶に近い。よって、$Ti(OC_3H_5)_4$から得られた物質よりも透明溶液の法がアナターゼにより近い結合状態をとっていることを示すと考えられる。この結果は、ラマン分光測定の結果と矛盾しない。

透明溶液の半乾き状態では、参照物質に比べてOH結合に起因するピークの強度が強い。このことは，得られた物質が、Ti-OHを多く含むと考えることで説明できる。しかしながら、溶液に含まれるアルコールに由来する可能性もあり、今後さらに検討をする必要があると考える。

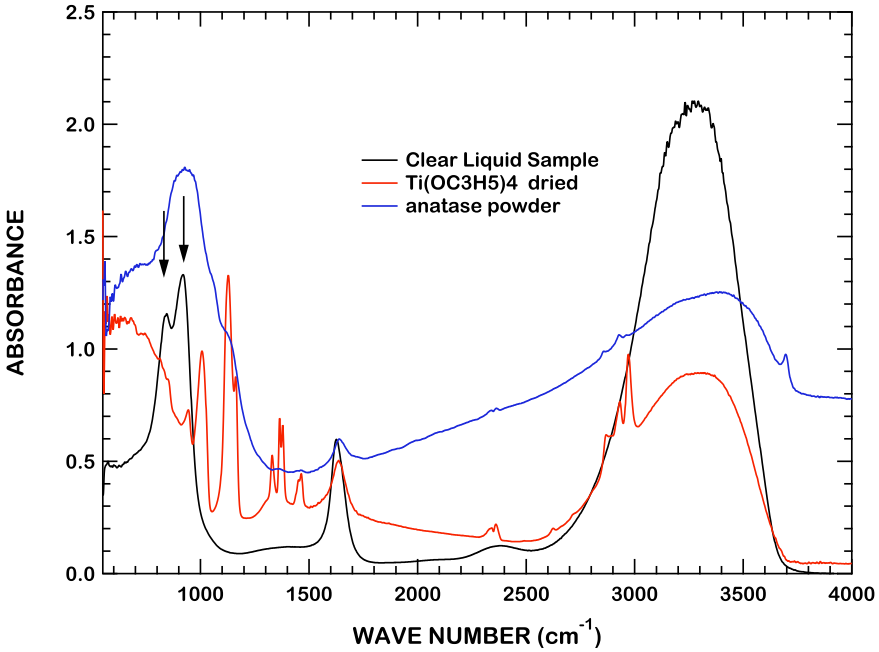

Fig.2 透明溶液の赤外吸収スペクトル
透明溶液（黒線）、$Ti(OC_3H_5)_4$を滴下後そのまま乾かしたもの（赤線）、アナターゼパウダー（青線）

1600cm-1に現れるピークについては確定的な結論は得られていない。

5.結論

ラマン散乱の結果からは、溶液中に存在する粒子はアナターゼ結晶ではないと結論できる。しかしながら、Ti-O結合に由来する振動ピークがラマン散乱、赤外吸収測定により検出できた。また、Ti-OH、OH結合が含まれていると考えられる。これらの結果から溶液中に存在する粒子の形態を特定することはできないが、酸化チタンの前駆体（単分子的なものではなく、もっと複雑なもの）あるいはアナターゼとは異なる形態を取ったナノ結晶、もしくは末端がOH化された酸化チタンナノ結晶ではないかと推論する。

以上の結論は、溶液中あるいは溶液が半乾きになった状態が含有する物質について得られた結論であり、乾燥後に得られるパウダーがアナターゼ結晶であるというこれ迄に判明した事実を覆すものではない。