

金属酸化物担持メソポーラスシリカの開発と紫外線遮 蔽材への応用

岩	永	宏	\mathbb{P}^{*1}
浅	野	祥	生 ^{*2}
吉	冨	史	晃 *1
大	須 賀	遼	太* 3
野	村	淳	子*4

Developments of Metal Oxide-Supported Mesoporous Silica and Applications to UV Protection Agents

Kohei IWANAGA Sachio ASANO Fumiaki YOSHITOMI Rvota OSUGA Junko NOMURA KONDO

Novel titanium-oxide supported mesoporous silica has been developed as an inorganic ultraviolet protection agent. To improve the UV protection ability in UVA region (400-315 nm), cerium or iron oxide precursor was introduced to the material following the stabilization of the titanium oxide precursor to the mesoporous silica before calcination. The properties and UV-Vis spectra indicate that introducing cerium or iron oxide improved UVA protection ability without clogging mesopores nor crystallization of oxides.

1. 背 봂

酸化チタンは触媒や触媒担体などの材料として様々 な研究が行われている。触媒能の向上には比表面積の 増大が有効であり、この観点から、比表面積が大きい メソポーラス構造を有する酸化チタンの合成が種々検 討されている。1しかし一般に、焼成などの高温条件 では酸化チタンの結晶化に伴い、メソポーラス構造が 崩壊することが知られている。メソポーラスシリカ等 の基材を用いて、細孔内表面に酸化チタンを担持する ことができれば、熱的に安定な高比表面積の表面を得 ることができると考えられる。四塩化チタンやチタン テトライソプロポキシドとメソポーラスシリカとの反

- * 4 東京工業大学 科学技術創成研究院

応による酸化チタン担持メソポーラスシリカの検討は 種々行われてきたが、²酸化チタンがメソポーラスシ リカの粒子の外部へ析出したり、細孔内で凝集して細 孔を閉塞させるなどの問題があった。

我々は近年、金属酸化物の極薄膜をメソポーラスシ リカ上に担持する研究を行う中で³、Ti クラスター化 合物 Ti₁₁O₁₃ (OⁱPr)₁₈ を酸化チタン前駆体として用いる ことにより、細孔構造を維持したまま酸化チタンを メソポーラスシリカ上に担持できることを見出した。 ⁴この材料は酸化チタンに由来する紫外線遮蔽特性を 有していながら、可視光の散乱が抑制されており、紫 外線遮蔽材として好適な特性を備えていた。一方、こ の材料が遮蔽する紫外線の波長はおよそ350 nm 以下 であり、太陽光に含まれる紫外線のうち UVB 波(315 -280 nm) は効率よく遮蔽できるものの、UVA 波(400 -315 nm)の遮蔽能は不十分であった。

アドバンスマテリアル研究所 光機能材グループ アドバンスマテリアル研究所 調査・企画グループ * 2 *3 東京工業大学 物質理工学院

そこで今回、酸化チタンに加え第三の金属を共担持 させることで、紫外線遮蔽能の改善を試みた。共担持 させる物質は、UVA 波の遮蔽能を有し、かつ実用に 際しての安全性の観点から、鉄及びセリウムを選択し た。これらの前駆体を Ti クラスター化合物とともに メソポーラスシリカに共担持させ、その組成と構造、 及び紫外線遮蔽能の評価を行った。

2. 実 験

Ti クラスター化合物 Ti₁₁O₁₃ (O'Pr)₁₈ は、文献⁵ に従っ て合成したものを用いた。メソポーラスシリカは、東 ソー・シリカ(株より提供いただいた球状多孔質シリカ をそのまま用いた。本材料は不規則細孔を有する球状 多孔質シリカ(Fig. 1)であり、その細孔径及び比表 面積は Table 1の通りである。その他の試薬は、購入 したものをそのまま用いた。

金属酸化物担持球状多孔質シリカの分析は以下の通 り行った。組成分析は、(㈱島津製作所 ICPE-9000 を 用いた ICP 発光分析により行った。粉末 X 線解析は、 (㈱リガク Ultima III diffractometer を用いて行った。比 表面積、全細孔容積、細孔径の測定は、マイクロトラッ ク・ベル(㈱ BELSORP-mini を用いて測定し、BET 法 及び BJH 法により算出した。UV-Vis 拡散反射スペク トルは、日本分光 V-650 を用いて行った。光触媒能



Fig. 1 Spherical mesoporous silica SPS1

Table 1 Properties of mesoporous silica samples

	Average particle size [µ m]	Pore diameter [nm]*	Pore volume [cm ³ g ⁻¹]	$\begin{array}{c} \text{SBET} \\ [m^2 \text{g}^{-1}] \end{array}$
SPS1	3.6	12.1	1.6	570
SPS2	3.7	13.9	1.6	520

*BJH desorption peak

試験(トルエン分解試験)は、(独)神奈川県立産業技 術総合研究所に依頼し、各サンプル 0.1 g をガラス基 板上にドロップキャスト法により担持した試験片につ いて、JIS R 1703-1:2016 に従って行った。走査型透 過電子顕微鏡(STEM)による微細構造解析は、(㈱東 ソー分析センターにて実施した。

2.1 球状多孔質シリカへの酸化チタン、及びその他の酸化物の担持

使用したメソポーラスシリカ及び試薬の種類と量、 及び収量は **Table 2**の通りである。メソポーラスシリ カとして球状多孔質シリカを用いた。酸化物前駆体と して Ti₁₁O₁₃ (O[']Pr)₁₈、硝酸鉄(III) 九水和物(和光純薬(株)) 及び硝酸セリウム (III) 六水和物(和光純薬(株))を用い た。

球状多孔質シリカを油回転式真空ポンプを用いて 200℃、1時間減圧乾燥させた。これにアルゴン雰囲 気下、Ti₁₁O₁₃ (O'Pr)₁₈の脱水トルエン(和光純薬(株)) を加え、3時間加熱還流した。これをろ過し、脱水へ キサン(関東化学(株))で洗浄後、100℃で1時間減圧 乾燥することで、酸化チタン前駆体を担持した多孔質 シリカを得た。

さらに別種の金属を担持する場合には、硝酸鉄(III) 九水和物又は硝酸セリウム(III)六水和物のエタノール (キシダ化学(株))溶液を加え、室温で30分撹拌した後、 エバポレータで溶媒を留去した。

得られた粉末を 500℃で 5 時間焼成し、金属酸化物 担持球状多孔質シリカを得た。

Table 2	Syntheses	of metal	oxide-supp	orted r	nesoporous	silica

entry name	substrate (amount[g])	Ti ₁₁ O ₁₃ (O ⁱ Pr) ₁₈ [mmol]	Fe/Ce precursor (amount[mmol])	toluene [mL]	ethanol [mL]	yield [g]
Ce/Ti/SPS2	SPS2 (1.08)	0.660	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O(1.49)	120	30	1.47
Ce/Ti/SPS1	SPS1 (1.02)	0.613	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O(1.24)	120	30	1.33
Fe/Ti/SPS1	SPS1 (5.01)	3.04	$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O(1.00)$	150	15	0.78
Ti/SPS1	SPS1 (5.06)	3.06	—	400	—	6.36

2.2 UV-Vis 拡散透過スペクトルの測定

金属酸化物担持球状多孔質シリカにジメチルポリシ ロキサン(200 cSt,シグマアルドリッチ)を加え、粉 体重量20 wt%のスラリーを調製した。さらに1時間 の超音波処理を行い、溝付き石英板に塗布して20 μ m厚の薄膜を作製した。これを、積分球を備えた日本 分光 V-650を用いて、拡散透過スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 組成と構造

ICP発光分析により得られた組成を**Table 3**に示す。 Ti/Siの比率は、添加量よりも明らかに小さくいずれも 0.2-0.3の範囲にとどまった。これは、Ti₁₁O₁₃ (O'Pr)₁₈ の担持機構が、球状多孔質シリカの表面水酸基との反 応によるものであることを示唆している。表面水酸基 と反応しない余剰の前駆体は、ろ過・洗浄の過程で取 り除かれるため、添加量を増やしてもチタンの担持量 は増加しないと考えらえる。

BET 法及び BJH 法による細孔解析結果を Fig. 2 及 び Tabel 4 に示す。いずれも IV 型の吸脱着等温線を 示しており、担持の前後でメソポーラス構造をよく維 持していることを示唆している。比表面積及び全細孔 容積は、担持に伴って低下した。脱着側の BJH プロッ

Table 3	Atomic ratio	estimated by	/ ICP 1	neasurement
---------	--------------	--------------	---------	-------------

entry name	M/Si (M=Ce or Fe)	Ti/Si
Ce/Ti/SPS2	0.09	0.23
Ce/Ti/SPS1	0.09	0.22
Fe/Ti/SPS1	0.11	0.20
Ti/SPS1	_	0.28



Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms

トでは、ピークトップが0.4-0.9 nm程度縮小しており、 担持に伴い細孔径は僅かに縮小するものの、孔の顕著 な閉塞は見られなかった。

粉末X線回折の結果をFig.3に示す。酸化チタン 単独、及び酸化セリウムを共担持したものは、担持に よって明瞭な結晶ピークを与えておらず、500℃の焼 成条件においても非晶質を維持していることを示唆し ている。一方、鉄と酸化チタンを担持させた場合では 僅かながら回折ピークが見られており、ナノ結晶の生 成を示唆している。

光触媒試験の結果を Fig. 4 に示す。結晶性酸化チ タン P25 (シグマアルドリッチ)を用いた場合、光照 射に伴ってトルエン濃度の顕著な低下が見られた。一 方、金属酸化物担持球状多孔質シリカではトルエン濃 度に変化は見られなった。これらの材料は結晶性が低

Table 4	Properties of metal oxide-supported
	mesoporous silica

	Pore diameter [nm]*	Pore volume [cm ³ g ⁻¹]	$\begin{array}{c} \text{SBET} \\ [\text{m}^2\text{g}^{-1}] \end{array}$
Ce/Ti/SPS2	13.5	1.00	330
Ce/Ti/SPS1	11.2	0.91	341
Fe/Ti/SPS1	11.6	0.91	362
Ti/SPS1	11.5	1.12	388

*BJH desorption peak



Fig. 3 Wide-angle XRD patterns of metal oxide-supported mesoporous silica



Fig. 4 Photocatalytic purification test with toluene

いため光触媒能が低く、トルエンが分解されなかった ものと考えられる。

微細構造について詳細な情報を得るため、走査型透 過電子顕微鏡(STEM)を用い、電子エネルギー損失 分光(EELS)によって元素分布を分析した。結果を Fig. 5に示す。酸化チタン担持球状多孔質シリカにお いては、酸化チタンは数 nm の島状構造をもって担体 表面に分布していることが示唆された。

3.2 紫外線遮蔽特性

酸化チタン担持球状多孔質シリカ粉末の、拡散反射 UV-Vis スペクトルを Fig. 6 に示す。酸化チタンを担 持した場合に比べ、酸化セリウム、酸化鉄を共担持し たものは長波長領域への吸収帯の伸張が見られた。一 方、いずれのスペクトルにおいても、バルクの酸化チ タン、酸化セリウム及び酸化鉄に比べて、短波長シフ トした比較的急峻な吸収波長端を有している。原因と しては、均一な極薄膜が形成されることにより量子効 果に起因するバンドギャップの拡大が観測されている ことと、酸化チタンと酸化セリウム、酸化鉄を共担持 した薄膜においては、複合酸化物を形成している可能 性が考えられる。

塗膜としての紫外線遮蔽特性を評価するため、酸化 チタン担持球状多孔質シリカ粉末をジメチルポリシロ キサンに分散させたスラリーを用いて薄膜を形成し、



Fig. 5 STEM-EELS images of Ti/SPS1



Fig. 6 Diffuse reflactance UV-Vis spectra

拡散透過スペクトルの測定を行った。石英基板上に形 成した薄膜の写真を Fig. 7 に示す。ルチル型酸化チ タン (<5μm,シグマアルドリッチ)に比べ、良好 な透過性を有していることが分かる。鉄を含む薄膜 はやや黄色に着色している。拡散透過スペクトルを Fig. 8 に示す。吸収帯、及び吸収端の形状は拡散反射 スペクトルと同様であり、酸化セリウム又は酸化鉄を 添加することによって、400 nm 付近までの紫外線遮 蔽特性が得られた。

4. 結 論

酸化チタンと酸化セリウム又は酸化鉄を共担持させ た球状多孔質シリカを作製した。これら金属酸化物は 細孔表面にナノサイズの島状構造を形成し、細孔を閉 塞させることなくシリカ表面に担持させることができ た。担持させた金属酸化物はいずれも500℃の焼成条 件で明確な結晶化を示さず、それに伴って光触媒能は 低い値を示した。これは、樹脂などの媒質に分散して 使用する際に、樹脂を分解するおそれが小さいことを 示唆している。紫外線の遮蔽能は、極薄膜に特有な短 波長シフトした急峻な吸収端を維持しながら、共担持 させた金属に応じて吸収帯は長波長側に伸張した。今 後は本材料の吸収挙動の起源についてより詳細な解析 を行い、紫外線遮蔽材としての特性改善を図るととも に、触媒等その他の用途についても検討を行っていく 予定である。



Fig. 7 Films on quartz substrate



Fig. 8 Diffuse transmission UV-Vis spectra

5. 謝辞

球状多孔質シリカをご提供いただいた東ソー・シリ カ(㈱、STEM を測定いただいた㈱東ソー分析センター に御礼申し上げます。STEM-EELS 元素分析は、文 部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム 課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラット フォームの支援を受けて実施されました。

6. 参考文献

- (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 710(1992)
 (b) D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34(18), 2014(1995)
- 2 (a) H. -C. Yang, H. -Y. Lin, Y. -S. Chien, J. C. -S. Wu, H.
 -H. Wu, *Catal. Lett.* 131, 381(2009) (b) L. Ma, J. Ji, F.
 Yu, N. Ai, H. Jiang, *Microporous Mesoporous Mater.*,
 165, 6(2013) (c) N. P. Hung, N. T. V. Hoan, N. V.
 Nghia, *Nanosci. Nanotechnol.* 3(1), 19(2013)
- 3 (a) J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga,
 S. Takao, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura, T. Tanaka, *ChemistrySelect*, 1, 3124(2016) (b) J. N. Kondo, Y. Hiyoshi, R. Osuga, A. Ishikawa, Y. -H. Wang, T. Yokoi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 262, 191(2018)
- 4 東ソー株式会社,国立大学法人東京工業大学,酸 化チタン被覆メソポーラスシリカの製造方法,特開 2017-186222 号,2017-10-12
- 5 N. Steunou, F. Ribot, K. Boubekeur, J. Maquet, C. Sanchez, *New. J. Chem.*, 23, 1079(1999)