チタンテトライソプロポキシド—ジエタノールアミン系におけるアルコール交換反応のラマン分光法による検討

飯田 康夫・加藤 一実・古川 正道

名古屋工業技術研究所 名古屋市北区平手町 1-1 (〒462)

(1996年 1 月 24 日 受理)

Raman Studies of Alcoholysis Reaction of
Titanium Tetraisopropoxide with Diethanolamine

Yasuo IIDA, Kazumi KATO, and Masamichi FURUKAWA

National Industrial Research Institute of Nagoya, Agency of Industrial Science and
Technology, MITI, 1-1 Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462

(Received January 24, 1996)

Detailed investigation of the Raman spectra of titanium tetraisopropoxide and the mixtures with diethanolamine have revealed the unique function of diethanolamine as an additive for controlling the sol-gel reaction. Diethanolamine makes a stable compounds with the alkoxide and prevents the alkoxide from a rapid hydrolysis/condensation reaction. The spectral peaks around 610 cm^{-1} and 560 cm^{-1} of the alkoxide and the related compounds correspond to the bridging Ti-O-Ti vibration of oligomeric species and Ti-O vibration of monomeric alkoxide, respectively. The intensity changes of the peaks shows the chemical and structural changes of the alkoxide in the course of gel formation. The alcoholysis reactions of the alkoxide with diethanolamine and ethanol were quantitatively studied by determining the amount of isopropanol liberated by the reaction.

Keywords: Raman Spectroscopy, titanium tetraisopropoxide, sol-gel process, diethanolamine

1. 緒 言

酸化チタンは光触媒等の機能を有する材料として多くの応用が見いだされ、高機能化への開発が進められている。ゾルーゲル法は、酸化チタンなどの機能性セラミックスを材料化するための、有力な方法の一つである。ゾルーゲル法においては、多くの場合、金属アルコキシドをアルコール等の溶媒に溶かした溶液を出発原料とし、アルコキシドの溶液内における加水分解、重縮合過程を制御することにより、分子レベルでのミクロな構造、あるいは微粒子、薄膜、バルク体などのマクロなレベルでの形態を発現させるとともに、目的の機能を付与した材料を生成させることが行われている¹⁾。そのような反応性の制御を目的として、各種の酸やキレート化合物が修飾剤として用いられているが、ジエタノールアミン (DEA) がチタンのアルコキシドに対して、いくつかの優れた特徴をもつ修飾剤であることが高橋ら²⁾により見いだされ、DEA を用いたゾルーゲ

ル法による機能性薄膜の作成例もすでに報告されている³⁻⁵⁾。アルコキシドの修飾剤との反応は、以降の加水分解、重縮合反応に大きく影響するため、修飾剤の作用機構を理解することが重要となる。一般に、アルコキシド自体の化学は比較的よく研究されており⁶⁾、例えば、チタンアルコキシドのアルコール交換反応は、活性であり、アルコキシドに結合しているアルコキシル基と溶媒として存在するアルコールの間で速やかな交換反応が起こることが知られている⁷⁾。また、固体あるいは液体における構造も X 線回折法⁸⁾、EXAFS⁹⁾、あるいは NMR¹⁰⁾により検討されている。しかしながら、ゾルーゲル法への応用を目的として、修飾剤とアルコキシドの反応を検討した例は少なく、特にチタンアルコキシドについては、チタンテトラブトキシドと酢酸との反応が赤外分光法により検討されているにすぎない¹¹⁾。本研究では、ゾルーゲル法における代表的出発原料であるチタンテトライソプロポキシド (TIP) と DEA との反応についてラマン分光法を用いて検討した。

ラマン分光法では、赤外分光法とともに、振動スペクトルをもとにした物質構造についての情報を得ることができる。さらに、赤外分光法と比較した場合、骨格振動の情報が得やすいこと、水溶液系にも適用が容易であること、偏光スペクトルから振動の対称性についても知ることができることなどの特徴を有し、溶液内反応を検討する上で最も有効な手段の一つである。本研究では、まず TIP の偏光ラマンスペクトルをもとに、各スペクトルピークの同定を行い、単体での存在状態について検討した。また、TIP をゲル化した場合、あるいは TIP にエチルアルコール (EtOH) や DEA を混合した場合のスペクトル変化から、TIP の溶液内での構造変化について議論した。さらに、溶液内でのアルコールの交換反応について、交換反応で遊離してくるイソプロピルアルコール (i-PrOH) の量を測定する事によって得られるアルコキシドの平均組成をもとに、より定量的な観点から検討を加えた。

2. 実 験

2.1 装置及び薬品類

ラマンスペクトル測定用の励起光源には、cw-Nd: YAG (CVI Laser, C-140) に Q スイッチをかけることにより発生させた第二高調波 (532 nm) を 10–100 mW 程度の出力で使用した。検出系としては、シングル分光器 (Jobin-Yvon, HR-320) にレーリー光除去用のノッチフィルタ (Kaiser Optical Systems, HSNF-532-1.0) を前置し、インテンシファイア付きのフォトダイオードアレイ (Princeton Applied Research, 1421B-1024HQ) を検出器として使用した。スペクトル分解能は 5 cm^{-1} で測定を行った。

TIP, DEA 等の試薬は市販品をそのまま使用した。各種溶液は試料ビン (10 ml) 内で重量を秤量することにより調製し、試料ビンのままラマンスペクトルを測定した。

2.2 i-PrOH の定量法

TIP に他のアルコールを添加することにより生成する i-PrOH の濃度を、ラマン分光法により定量した。その際、内部標準として、1,2-ジクロロエタンを添加し、その 754 cm^{-1} のピークと、i-PrOH の 819 cm^{-1} のピーク高さの比から i-PrOH の濃度を求めた。定量には、TIP, i-PrOH, および 1,2-ジクロロエタンの混合溶液で作成した検量線を使用した。

3. 結果と考察

3.1 TIP のラマンスペクトル

TIP の偏光ラマンスペクトルを Fig. 1-a (ZZ), b (ZY) に示す。特徴的な偏光帯である 1026 cm^{-1} , および 560 cm^{-1} のピークについては Bladley ら⁶⁾により、それぞれ Ti に配位したアルコキシル基の Ti-(O-C) および (Ti-O) による伸縮振動と同定されている。これら以外のピークについては、他のアルコキシド^{12,13)}や i-PrOH について

Fig. 1 Raman spectra of TIP (titanium tetraisopropoxide), the related gel and the solution. (a) Polarized (ZZ) and (b) depolarized (ZY) spectrum of neat TIP. (c) Gel prepared from the solution of TIP:i-PrOH:H₂O:HCl=1:10:2:0.2 in molar ratio. The peaks from i-PrOH are spectrally subtracted to clarify the features. (d) Mixture solution of TIP:ethanol=1:2 in molar ratio.

の結果¹⁴⁾を参考にすることにより、 919 及び 853 cm^{-1} はともに骨格伸縮振動、 $420, 300$ および 180 cm^{-1} 付近のブロードなピークは Ti-O を含むアルコキシドの骨格変角振動と推定される。アルコキシドの構造と関連して興味深いのは 600 cm^{-1} 以下のピーク群である。比較のために、TIP を加水分解してゲル化したもののスペクトルを c に、また、TIP に EtOH をモル比で TIP : EtOH = 1 : 2 となるように添加した溶液のスペクトルを d に示した。ゲルはモル比として、TIP : i-PrOH : H₂O : HCl = 1 : 10 : 2 : 0.2 となるように塩酸を触媒として調整した。比較を容易にするために、c においては i-PrOH のピークはスペクトルの的に消去してある。加水分解—ゲル化によって、スペクトルのピークは幅広くなるとともに、いくつかのピークは観察できなくなる。853 および 919 cm^{-1} のピークは生成する i-PrOH のピークと重なるため消失したかどうかの確認は難しいが、 560 cm^{-1} のピークは加水分解—ゲル化に

よってほとんど観察されなくなる。ゲルの 1030 cm^{-1} 付近のブロードなピークは、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{C})$ がそのままゲル中にも存在していることを示しており、さらに $610, 430$, および 200 cm^{-1} の幅の広いピークは $\text{Ti}-\text{O}$ を含むアモルファスなネットワーク構造が重縮合反応によりゲル中に生成したことに起因していると考えられる。アルコキシドの 600 cm^{-1} 付近に存在する2つのピーク、即ち 560 および 610 cm^{-1} のピークは、ゲルのスペクトルと比較することにより、低波数側のものがアルコキシドの単量体による $\text{Ti}-\text{O}$ の伸縮振動であり、高波数側のピークがオリゴマーを含む重合体におけるブリッジを形成した $\text{Ti}-\text{OR}-\text{Ti}$ や $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ （以下では、両者を $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ と表記する）の振動によるものと推定される。このような構造変化によるピーク位置の移動は、他のアルコキシドにおいても赤外スペクトルによって検討されており、終端 $\text{M}-\text{O}$ と架橋 $\text{M}-\text{O}$ の振動数変化の傾向や移動量は本実験結果に対応している⁶⁾。TIPの 420 cm^{-1} 付近のピークについても、中心よりやや高波数側にピークを持つ単量体の振動と、線幅の広がった重合体のピークが重なったものと思われるが、ピーク位置の移動が 600 cm^{-1} 付近のものに比べて小さいために明瞭には分離していない。チタンアルコキシドの溶液内における存在状態については、分子量測定とNMR¹⁰⁾あるいはEXAFS⁹⁾などの結果から、TIPについてはほぼ単量体で、チタンテトラエトキシドについては3量体として存在するものと考えられている。このような複雑な構造変化が起こるのは、Tiがイオンとしては4価である一方、5あるいは6配位の構造をとりやすいために、エトキシドにおいては3量体を形成する事により両者を満たすような構造をとっているが、TIPにおいてはイソプロポキシ基が嵩高いために、4面体構造をとるものと説明されている^{9,10)}。Fig. 1-a, bのスペクトルは、TIPにおいても、いくらかの架橋をした $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ が存在することを示していることになるが、これは分子量測定などが不活性溶媒中で希釈された状態で行われることを考えれば、これらの結果とは矛盾しないものと考えられる。事実、TIPを、例えば $i\text{-PrOH}$ で希釈することにより、 610 cm^{-1} のピークの相対強度の減少が認められた。また、Fig. 1-bに示したZY配置で測定したスペクトルにおいて、ゲルのピークとよく似た位置で盛り上がりが見られるのは、TIPにおける対称性の低い振動とゲルにおける振動とが、関連深いものであることを示しているように思われる。さらに、これらゲルの $610, 430\text{ cm}^{-1}$ に見られるピークは、イオンビームスパッタリングにより得られたアモルファス酸化チタン薄膜¹⁶⁾においても観測されているもので、アモルファスの酸化チタンに共通して見られる振動モードである。Exarhors¹⁷⁾は、これらのバンドが8面体配位をしているチタンにおける短距離秩序構造に起因することを示唆している。TIPの 180 cm^{-1} に存在するピーク、およびゲルに

見られる 200 cm^{-1} 付近のピークは、アナターゼに特徴的な 144 cm^{-1} のピークに関連深いものと思われる。アナターゼ単結晶の格子振動解析¹⁵⁾からは、この振動は $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ の変角振動モード(E_g)に同定されている。次に、TIPのスペクトル (Fig. 1-a, b) とTIPに EtOH を加えたもの (Fig. 1-d) を比較する。Fig. 1-dには、TIPと EtOH とのアルコール交換反応で生じた $i\text{-PrOH}$ 以外にもいくつかのピークが新たに加わっている。これらは $\text{Ti}-\text{O}-\text{Et}$ に基づく伸縮及び変角振動と考えられるが、特に 610 cm^{-1} 付近の $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ のブリッジした構造に基づくピークとした位置で、ピーク高の増加が認められるのは興味深い。これは、一つには $i\text{-Pr}-\text{O}-\text{Ti}$ に基づく伸縮振動が $\text{Et}-\text{O}-\text{Ti}$ となることにより、高波数側にシフトした比較的幅の狭いピークが重なっているものと思われるが、もう一つの要因として、チタンの配位子が、嵩高いイソプロポキシ基から直鎖の小さなエトキシ基に変わることにより、TIPモノマーの4面体型構造から、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ の3量体構造と類似のアルコキシドオリゴマーが形成されやすく

Fig. 2 Raman spectra of DEA (diethanolamine) and the solutions involving DEA. (a) Neat DEA. (b), (c) Mixtures of $\text{TIP}:\text{DEA}=1:1$ and $1:2$ (molar ratio), respectively. (d), (e) After the addition of water ($\text{TIP}:\text{H}_2\text{O}=1:2$ in molar ratio) to the solution (b) and (c), respectively. The peaks from $i\text{-PrOH}$ in the spectra (b), (c), (d) and (e) are spectrally subtracted to ease the comparison.

なったために、架橋構造の Ti-O-Ti が増加していることを示しているものと思われる。

3.2 DEA 関連混合物のラマンスペクトル

DEA, および TIP と DEA をモル比で 1:1 および 1:2 になるように加えた溶液のラマンスペクトルを Fig. 2-a, b および c に示す. 混合物については, 比較を容易にするためにアルコール交換反応で生成する i-PrOH のピークをスペクトル的に差し引いてある. DEA (Fig. 2-a) では, 338 cm^{-1} 及び 524 cm^{-1} に骨格変角に基づく振動, $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ には骨格伸縮による振動が存在する. DEA を TIP に混合することにより DEA や TIP に特徴的なピークはともにほぼ消失し, ゲルに近い形のスペクトルが得られる. TIP:DEA=1:1 のものについては, 1016 cm^{-1} に TIP の Ti-(O-C) のピークが見えてはいるものの, 幅の広がったものとなっている. さらに, 量論比と考えられる TIP:DEA=1:2 まで DEA を添加することにより, 1016 cm^{-1} のピークはほとんど見えなくなり, TIP 中のイソプロポキシ基はほぼ完全に DEA で置換されているものと考えられる. Doeuff らにより報告されている酢酸を修飾剤として用いた場合¹¹⁾では, アルコキシドに対してモル比にして 10 倍量の酢酸を添加することにより Ti-O-C の伸縮振動のピークが消失するとされていることから, DEA は酢酸よりもチタンに対して, より強い結合を形成していると言える. また, TIP と DEA を 1:1 と 1:2 の比で添加したもの (Fig. 2-b, c) を比較すると, 1:1 のスペクトルで特徴的な 610 cm^{-1} 付近の Ti-O-Ti の架橋構造の振動に帰せられる位置のピークが, DEA を化学量論比と考えられる 1:2 まで加えることにより減少していることがわかる. これは, DEA が少ないときに生成しているものが, Ti-O-Ti といった架橋構造を生成することが可能であるのに対して, DEA を増加させたときに生成すると考えられる, より安定な Ti に 2 つの DEA が配位した化合物,

(以下ではこれを $\text{Ti}(\text{DEOA})_2$ と表す) では, 二つの Ti にまたがるような架橋構造が形成されないためと説明される. また, DEA の二つの酸素が異なった Ti と結合したものにおいても, Ti-O の振動数は高波数側にシフトすることが予想されるが, このような DEA を仲介とした架橋構造を持った化合物の生成も 610 cm^{-1} 付近のピーク強度の増加に寄与している可能性がある. Fig. 2-d, e はそれぞれ TIP:DEA=1:1, TIP:DEA=1:2 の溶液にモル比で TIP:H₂O=1:2 となるように水を添加したもののラマンスペクトルである (i-PrOH のピークは差し引いてある). d と e の比較から 560 cm^{-1} 付近の振動が d より e

において明確であり, 水分の添加後も TIP:DEA=1:2 のものについて, 安定な DEA の酸素と Ti の結合が, TIP:DEA=1:1 の場合よりも, 多く存在していることを示唆している. また, 水の添加により高波数側の 610 cm^{-1} 付近の振動バンドはほとんど見えなくなり, アルコキシドの架橋構造が水の添加により, 大きく減少していることが推定される. このような水による架橋構造の減少は, 酢酸を修飾剤とした場合においても報告されている¹¹⁾. 酢酸の場合では, チタンに対してモル比で 4 倍量の水を加えることによりゲル化がおり, 酢酸分子を仲介とした架橋構造が壊されて, より安定なキレート状化合物や酢酸自体の生成が見いだされている. 一方, DEA と TIP の場合には, 水の添加によってもゲル化することなく安定な溶液として存在し続ける. 特に, TIP:DEA=1:2 の組成の溶液は非常に安定であり, 大気中 120°C で数時間乾燥し, 溶媒を蒸散させた後においても, 粘性の高い溶液状態のままであった. TIP:DEA=1:1 のものは溶媒の乾燥途中でゲル化した.

3.3 アルコール交換反応

TIP は各種のアルコールと容易に交換反応を起こし, その反応性は, 相手となるアルコール分子が小さいほど活発であることなどが知られている⁷⁾. ここでは, ゼルーゲル法で溶媒としてよく用いられている EtOH と DEA を比較することにより, DEA と TIP の反応性について検討することとした. 交換量は, 交換反応により生成する i-PrOH を定量することにより求めた. 解析結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3 の横軸は添加したアルコールの TIP に対

Fig. 3 Alcoholysis reaction of TIP with DEA (●) and ethanol (▲). The amount of liberated i-PrOH from TIP through the alcoholysis reaction was plotted in the molar ratio to TIP vs. the molar ratio of added alcohol to TIP.

するモル比であり、縦軸はアルコールを加えたときに遊離してきた *i*-PrOH の TIP に対するモル比をプロットしたものである。Fig. 3 における EtOH のプロットについての破線は

という溶液内平衡を考えたときの平衡定数を $K=10$ として計算したときのものである。また、プロットの間中位置付近での傾きは約 0.7 であり、このことは、EtOH 1 モルあたりほぼ 0.7 モル程度の *i*-PrOH が遊離するような交換反応が起こっていることに相当する。Fig. 1-d は TIP に対してモル比で 2 倍量の EtOH を加えたとき、すなわち系に含まれるアルコキシル基の比が $\text{EtO} : i\text{-PrO} = 1 : 2$ の条件におけるスペクトルであるが、生成した *i*-PrOH のピークが 819 および 953 cm^{-1} に明瞭に見え、一方、遊離の EtOH に特徴的なピークは 883 cm^{-1} にわずかに見えている。Fig. 3 の結果から、EtOH と *i*-PrOH が等モル存在する時には、Ti についている 4 つのアルコールのうち 2.3 程度は EtOH と交換し、さらに、過剰量の EtOH が存在するときには、ほとんどの TIP のイソプロポキシル基は EtOH で置換されていると言える。

次に、DEA を TIP に加えた場合では、DEA は EtOH よりもさらに安定な化合物を形成し、添加した DEA はほぼ選択的に TIP のイソプロポキシル基を置換した。Fig. 3 の DEA についてのプロットの傾きはほぼ 2 となり、DEA 1 個あたりほぼ 2 個の *i*-PrOH が遊離してきていることを示している。また、

という溶液内平衡を考えた場合、その平衡定数はプロットの折れ曲がり位置付近のデータからおおよそ $K=5000$ 程度と推定された。このことは、EtOH と比較した場合、TIP のアルコール交換反応が、DEA において圧倒的に安定なものとなっていることを示している。TIP : DEA = 1 : 2 以上の DEA を加えた場合には、アルコール交換反応がほぼ完全に進み、TIP に含まれていたイソプロポキシル基は *i*-PrOH としてすべて遊離して存在すると同時に、Ti (DEOA)₂ という安定な化合物が形成されているものと考えられる。アルコキシドとアルカノールアミンの反応では、アルコールの水酸基とアミノ基の両方が反応する場合と、水酸基のみが反応してアミノ基は金属に弱く配位する場合の 2 通りの反応が知られているが¹⁸⁾、TIP と DEA の場合には後者に相当する反応が起きているという結果が得られたことになる。このことは、チタンアルコキシドとエタノールアミンの反応が水酸基のみで起きているとし

た Puri ら¹⁹⁾の結果と一致している。また、Ti (DEOA)₂ では、Ti は TIP と同じような 4 配位のようにも見えるが、アミンの窒素が配位することにより、Ti にとっては安定な 6 配位となって存在しているものと思われる。

4. ま と め

チタンの代表的なアルコキシド化合物である TIP と 2 価のアルコールである DEA の溶液内反応についてラマン分光法を用いて検討した。その結果、TIP と DEA はアルコール交換反応によって安定な化合物を形成することにより、ゾルーゲル法における有益な前駆体として機能していることが明らかとなった。TIP およびその関連化合物においては、610 cm^{-1} および 560 cm^{-1} のピークが、それぞれ溶液内における架橋構造の Ti-O-Ti とモノマーとしての Ti-O の振動に相当するピークであり、これらの変化から溶液内で生じているアルコキシドの構造変化について知見を得ることができた。

参 考 文 献

- 1) C. J. Brinker and G. Scherer: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- 2) Y. Takahashi and Y. Matsuoka: *J. Mater. Sci.* **23**, 2259 (1988).
- 3) Y. Takahashi, Y. Matsuoka, K. Yamaguchi, M. Matsuki, and K. Kobayashi: *J. Mater. Sci.* **25**, 3960 (1990).
- 4) K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, and Y. Butsugan: *J. Mater. Sci.* **29**, 5911 (1994).
- 5) K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, and Y. Butsugan: *J. Mater. Sci.* **30**, 837 (1995).
- 6) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- 7) I. D. Varma and R. C. Mehrotra: *J. Chem. Soc.*, 2966 (1960).
- 8) J. A. Ibers: *Nature (London)* **197**, 686 (1963).
- 9) E. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Cartier, and M. Verdaguer: *Inorg. Chem.* **27**, 3166 (1988).
- 10) D. C. Bradley and C. E. Holloway: *J. Chem. Soc. (A)*, 1316 (1968).
- 11) S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage: *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 206 (1987).
- 12) C. A. M. Mulder and A. A. J. M. Damen: *J. Non-Cryst. Solids* **93**, 169 (1987).
- 13) U. Posset, M. Lankers, W. Kiefer, H. Steins, and G. Schottnner: *Appl. Spectrosc.* **47**, 1600 (1993).
- 14) 田仲智津子: *日本化学雑誌* **83**, 521 (1962).
- 15) T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki: *J. Raman Spectrosc.* **6**, 321 (1978).
- 16) L. S. Hsu, R. Rujkorakarn, J. R. Sites and C. Y. She: *J. Appl. Phys.* **59**, 3475 (1986).
- 17) G. J. Exarhos: *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2962 (1986).
- 18) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978) p. 226.
- 19) D. M. Puri and R. C. Mehrotra: *J. Indian Chem. Soc.* **39**, 447 (1962).