

# ゾルゲル法を用いたチタン酸ナノシートのボトム・アップ合成

(岐阜大院・工) ○中川 拓也・伴 隆幸・大矢 豊

**【諸言】** これまでに我々は、 $\text{NR}_{4+}$ イオンの水酸化物と、 $\text{Ti}(\text{OPri})_4$  (TIP)の加水分解で生じたチタン酸の間での酸塩基反応により、室温条件で簡単に層状チタン酸塩がボトム・アップ合成できることを明らかにしている。これは層剥離の前段階の化合物と同じ化合物であり、金属酸ナノシートの前駆体となりうる。しかし、得られるコロイド溶液は透明であり、層状チタン酸塩結晶は小さく、層剥離してもシート状にならないと考えられる。これは多量のチタン酸と  $\text{NR}_{4+}$ イオンの水酸化物が一度に供給されるため、反応が速く、結晶核生成速度が速いことが原因だと考えられる。そこで本研究では、これまでゾル-ゲル法のコーティング溶液の調製で見出した水溶性のチタン錯体をチタン源として用い、それを熱分解することにより、酸・塩基反応へのチタン酸の供給を遅くし、大きなチタン酸ナノシートを合成することを検討した。

**【実験方法】** 有機配位子であるトリエタノールアミン (TEA) と TIP を、Ti 濃度 0.1~0.5 M、TEA/Ti = 2~4 のモル比で混合攪拌したものを水で希釈して、チタン錯体の水溶液を調製した。そこに  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$  (TBAOH) を TBAOH/Ti = 0.5 のモル比で添加し、1日攪拌した。その水溶液を 80°C で 1~28 日熱処理して試料とした。また有機配位子として乳酸を用いた試料も同様に調製した。得られた試料は XRD、TEM、AFM によって評価した。

**【結果と考察】** まず、有機配位子として TEA を用いた試料に対して、熱処理前と後で XRD 測定を行った。層状チタン酸塩のピークは、熱処理前のサンプルでは確認できず、熱処理後に現れた。つまり、錯体が熱処理で徐々に分解することにより、チタン酸が生成し、層状チタン酸塩が合成されたことが確かめられた。また、熱処理時間が長くなるにつれピークは増大した。そこで、熱処理 80°C 7 日の試料に対して、有機配位子添加の有無による形態の影響を観察した。その TEM 像を Fig. 1 に示す。錯体を用いることで結晶が大きくなっており、最大で 100 nm 程度の結晶も確認できた。有機配位子を乳酸に変えた試料でも同様に 100 nm 程度の結晶が生成した。次に、ナノシートが生成しているのか調べるために、配位子に TEA を用いた 80°C 7 日熱処理後のサンプルを、AFM 測定をした。その結果を Fig. 2 に示す。結晶の厚みが 1 nm 程度であることが確認でき、単層のチタン酸ナノシートが生成しているとわかった。以上の結果から、チタン源としてチタン錯体を用いることで、結晶核生成速度を抑制し、ゾルゲル法により大きなチタン酸ナノシートがボトム・アップ合成できることがわかった。

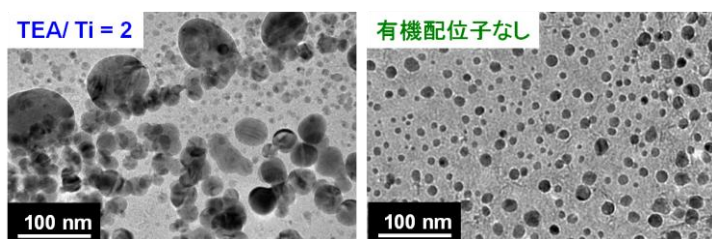


Fig. 1 有機配位子添加の影響

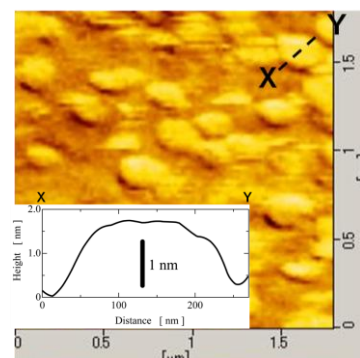


Fig. 2 AFM による結晶の厚みの測定