

イオン液体中での小さいチタン酸ナノシートの合成

(岐阜大学) ○近藤 靖彦・伴 隆幸・大矢 豊

【緒言】 これまでに我々は、水溶液中において、 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (TIP) の加水分解で生じたチタン酸と $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ aq (TBAOH aq) との酸塩基反応により、チタン酸ナノシートが分散した水系ゾルが調製できることを明らかにした。このナノシートは、層間カチオンが TBA^+ イオンである層状チタン酸塩が層剥離して得られる。この層間カチオンである TBA^+ イオンの塩の中には融点が低くイオン液体となるものがある。イオン液体はさまざまな合成反応の新しい溶媒として研究されている化合物である。これを用いると、水溶媒では合成できないナノシートが合成できる可能性もある。本研究では、イオン液体となる TBA 塩を溶媒として用いて、水溶液プロセスと同様のチタン酸ナノシートの合成を検討する。これより、水溶液中でのナノシートの生成機構が明らかになったり、水溶媒では得られない形態のナノシートが得られないかと考えた。

【実験方法】 本研究では、融点が 45°C 付近のイオン液体である $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ (TBACl) を溶媒として用いた。TIP、40%TBAOH aq、TBACl を $\text{TIP}:\text{TBAOH}:\text{TBACl}=1:X:10-X$ ($X=0.5\sim 4$) のモル比となるように混合し、 80°C で熱処理してチタン酸ナノシートを合成した。生成物の XRD 測定において、溶媒である TBACl のピークが現れることを避けるため、生成物を TBAOH aq (pH ~ 10) 中で 1 日間透析して TBACl を除去した。得られたゾルをガラス基板上で乾燥して試料とした。また、試料の形態は TEM により評価した。

【結果と考察】 まず、イオン液体中でチタン酸ナノシートが生成するのかを調べた。水溶液プロセスでは $\text{TBAOH}/\text{TIP}\geq 0.5$ のモル比の範囲においてチタン酸ナノシートが生成することが分かっている。そこで、TBACl イオン液体溶媒においても同様に、 TBAOH/TIP 比 (X) が $X\geq 0.5$ の条件で合成を検討した。その結果、 $X=1, 2$ の条件では層状チタン酸塩に由来する XRD の鋭い回折ピークが確認された。ここから、TBACl イオン液体中でも層剥離によりチタン酸ナノシートを与える層状チタン酸塩の結晶化がチタン酸と TBAOH の酸塩基反応により起こると確認できた。

次に、合成したチタン酸ナノシートの形態を TEM により観察した。 $X=1$ の条件で熱処理 80°C 4 日の試料の TEM 像を Fig.1 に示す。この時、粒径 $3\sim 4$ nm 程度の非常に小さいチタン酸ナノシート単結晶が確認できた。これは、TBACl 中では層状チタン酸塩の合成反応に寄与する TBA^+ イオンが多量に存在するので、層状チタン酸塩結晶の結晶核生成が非常に速かったと考えられる。さらに、イオン液体中でのチタン酸ナノシートの形態制御についても検討した。当研究室では水溶液プロセスにおいて、チタン源を TIP からチタン錯体に変更して、酸塩基反応へのチタン酸の供給を遅くすることで 100 nm 程度のチタン酸ナノシートが合成できることを明らかにしている。TBACl イオン液体溶媒においても同様に、チタン源にチタン錯体を用いて $X=1$ の条件で熱処理 80°C 7 日の試料を合成した。この試料の TEM 像を Fig.2 に示す。この時、粒径 100 nm 程度のチタン酸ナノシートが確認できた。これより、チタン源にチタン錯体を用いた場合は水溶媒でも TBACl イオン液体溶媒でも同じ大きさのチタン酸ナノシートが合成できることが分かった。ナノシートは水中で層剥離しており、イオン液体中で積層している。これらのことより、ナノシートの結晶成長には液中で層剥離しているかどうかは影響しないと考えられた。

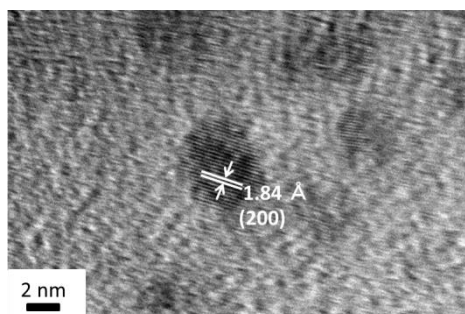


Fig.1 TBACl 中で合成したチタン酸ナノシート

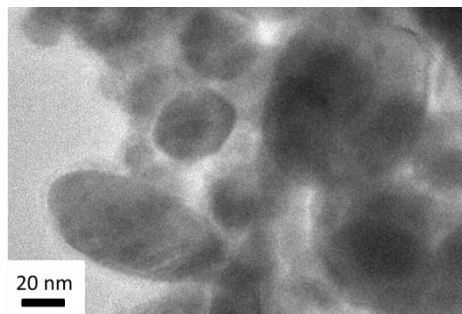


Fig.2 TBACl 中でチタン源にチタン錯体を用いた時のチタン酸ナノシート