

# 大きな多結晶金属酸ナノシートのボトムアップ合成

岐阜大学 工学部化学・生命工学科 伴 隆幸

## Bottom-Up Synthesis of Large Polycrystalline Metalate Nanosheets

Takayuki Ban

Faculty of Engineering, Gifu University

金属酸ナノシートが水溶液プロセスによりボトムアップ合成できることをこれまでに報告してきた。しかし、この方法で合成されるナノシートは面内サイズの小さいフレーク状のものであった。本研究では、この方法で合成されるチタン酸ナノシートの面内サイズを大きくすることを検討した。まず、Ti 錯体を原料として用いることにより、ナノシートの結晶核生成が抑制されて大きくなることが分かった。この効果は、Ti 錯体が安定に存在する pH 域に依存することも分かった。また、大きな多結晶ナノシートの調製も試みた。2カ所でナノシートに結合する配位子を添加してナノシートを繋ぎ合わせることを検討したが、密に凝集したものは得られなかった。しかし、ナノシートゾルを透析すると、ナノシートの形態が菱形の自形に変化した後に面内方向に凝集して、数十ミクロンの面内サイズの大きく緻密な多結晶ナノシートが生成するという興味深い現象を見出すことができた。

Until now, we reported the bottom-up synthesis of titanate nanosheets by aqueous solution process. However, this synthetic method provided only small flake-like nanosheets. In this study, the bottom-up synthesis of large titanate nanosheets was examined. The use of Ti complexes as a starting material enlarged titanate nanosheets. The effect of Ti complexes on the enlargement of nanosheets was dependent on the pH range, in which the Ti complexes are stable. Moreover, upon dialyzing nanosheet sols, the morphology of nanosheets was changed to a euhedral shape, that is, rhombic one. Interestingly, prolonged dialysis yielded large polycrystalline nanosheets with a lateral size of tens of micrometers by the aggregation of rhombic nanosheets in the lateral direction.

### 1. はじめに

二次元材料は、その構造異方性に起因した興味深い特性が期待される材料である。金属酸ナノシートも二次元材料のひとつであり、層間に  $N(CH_3)_4^+$  (以下、 $TMA^+$  と略す) のような嵩高い陽イオンをもつ層状金属酸塩が水溶液中で、層間が膨潤して層剥離することにより得られる。従来、嵩高い陽イオンをイオン交換により層間にインターカレートすることで、金属酸ナノシートは調製されてきた<sup>1-3)</sup>。一方我々は、嵩高い陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩を水溶液中での化学反応により合成して金属酸ナノシートを調製するボトムアップ合成法を見出した<sup>4-10)</sup>。具体的には、チタンアルコキシド ( $Ti(OR)_4$ ) のような金属源と嵩高い陽イオンの水酸化物を混合して水で希釈するだけで、室温でも金属酸ナノシートが得られる。この場合、 $Ti(OR)_4$  の加水分解により生じた  $Ti(OH)_4$  がチタン酸とし

て働き、TMAOHのような嵩高い陽イオンの水酸化物と酸塩基反応することで、層間にTMA<sup>+</sup>イオンなどをもつ層状金属酸塩が得られ、水溶液中なので膨潤・層剥離してチタン酸ナノシート (Fig. 1)が生じる。この反応は室温で

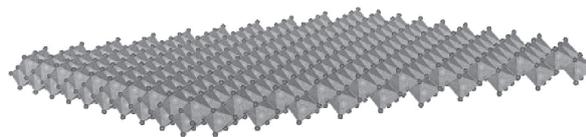


Fig. 1 Crystal structure of titanate nanosheets.

も起こるので、低温合成という点では面白いが、室温でも結晶化が起こるくらい層状チタン酸塩の結晶核生成が速く、小さいフレーク状のナノシートしか得られない。二次元構造をもっているにもかかわらず、その構造異方性が小さく、この二次元構造を有効に利用するためには面内サイズの大きいものを合成する必要がある。

そこで本研究では、面内サイズの大きいチタン酸ナノシートをボトムアップ合成することを目的とした。具体的には、層状チタン酸塩の結晶核生成を抑制して大きくすることと、面内方向に優先的に凝集させて大きな多結晶ナノシートを調製することを検討した。

## 2. 実験方法

まず、層状チタン酸塩の結晶核生成を抑制した条件でのナノシートの合成法を説明する。チタンイソプロポキシド( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ; TIP)を、配位子である乳酸、トリエタノールアミン( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ ; H<sub>3</sub>tea)またはフッ酸と種々の割合で混合し、水で希釈してチタン錯体ゾルを調製した。そこにTMAOHまたは $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$  (TBAOH)を、Tiの0.5倍または等倍モル加え、乳酸とフッ酸を用いた場合はそれらの配位子と等倍モル量をさらに添加した。そのゾルを水で希釈して1日攪拌した後、ナノシートの結晶化のために密閉容器中で80℃で加熱した。

次に、透析による大きな多結晶ナノシートの調製は次のように行った。トリエタノールアミンを用いて、TIP : H<sub>3</sub>tea : TBAOH = 1 : 2 or 3 : 0.5の混合比で合成したナノシートゾルを、80℃で加熱後に約5 mLを透析チューブに入れて400 mLの蒸留水中で攪拌しながら透析した。透析液は1時間後と1日後に新たな蒸留水に交換した。

最後に、リンカー分子でチタン酸ナノシートを繋ぎ合わせることを試みた方法は次のとおりである。リンカー分子として2,5-ジヒドロキシテレフタル酸( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ ; DHTP)を用いた。TIPとTMAOHをモル比で1/0.5で混合して水で希釈したゾルを80℃で1日加熱してチタン酸ナノシートゾルを調製した。そのゾルに、TMAOHで中和したDHTPをTi<sup>4+</sup>に対して0.02~0.05倍のモル比で添加して十分に攪拌した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 層状チタン酸塩の結晶核生成抑制

結晶成長速度に対する結晶核生成速度の比を小さくすれば、結晶サイズは大きくなる。そのためにはゾル中での溶存成分の過飽和度を小さくすることが有効である。チタン酸ナノシートの場合、反応物であるTi(OH)<sub>4</sub>の濃度を配位子添加による錯体形成で減少させられれば核生成は抑制できる。Ti(OH)<sub>4</sub>が結晶化で消費されても錯体形成の平衡反応が錯体分解の方にわずかに傾き、Ti(OH)<sub>4</sub>が低濃度を保ちながら供給され続ける。それによってナノシートが大きく成長する。

本研究では、配位子としてF<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>tea, 乳酸を検討した。F<sup>-</sup>がTi<sup>4+</sup>に対して強い配位力を

もつことは知られているものの、 $F^-$ の配位による錯体形成は、 $OH^-$ の配位と競合するために酸性から中性条件でしか起こらなかった。一方、 $H_3tea$ と乳酸はキレート結合により塩基性条件でも $Ti^{4+}$ 成分へ配位した。チタン酸ナノシートのボトムアップ合成では、結晶化は塩基性条件でしか起こらず、その結果、 $H_3tea$ と乳酸の添加による結晶核生成の抑制で、ナノシートのサイズの大きくなったものの、 $F^-$ 添加ではそのような効果はあまり見られなかった。つまり、錯体を原料とする結晶核生成抑制では、ナノシートの結晶化と錯体形成の条件の関係が重要であった。

錯体を用いて合成したナノシートをTEM観察した結果、Fig. 2に結果を示した条件では、 $H_3tea$ や乳酸を添加することで、無添加試料(面内サイズ約10 nm)の約十倍まで大きくなった。また、 $H_3tea$ 添加した試料ではナノシートは丸っぽい形態に、乳酸添加では特定の結晶面で囲まれた形となった。つまり、配位子は原料の $Ti^{4+}$ 成分だけでなく、生成したナノシートの末端にも配位しており、それによりナノシートの形態制御も可能であることが示唆された。

### 3.2 ナノシートゾルの透析

塩基としてTBAOHを添加して合成したナノシートゾルを透析すると、層状チタン酸塩の層間陽イオンとなる $TBA^+$ の除去により、ナノシートは積層しにくくなり、 $OH^-$ の除去により、ナノシートの末端の負に帯電したダングリングボンドの帯電の程度が小さくなり面内に凝集しやすくなる。この現象を利用して面内方向に優先的にナノシートを凝集させて大きな多結晶ナノシートを調製することを試みた。

$H_3tea$ とTBAOHを用いて合成したナノシートゾルを1時間透析すると菱形のナノシートとなった(Fig. 3a)。チタン酸ナノシートは、 $b$ 軸方向にチタン酸層が積層した斜方晶系のレピドクロサイト型層状チタン酸塩(Fig. 1)が層剥離したものである。この菱形形態は $\{101\}$ 面に囲まれた形であり、透析により末

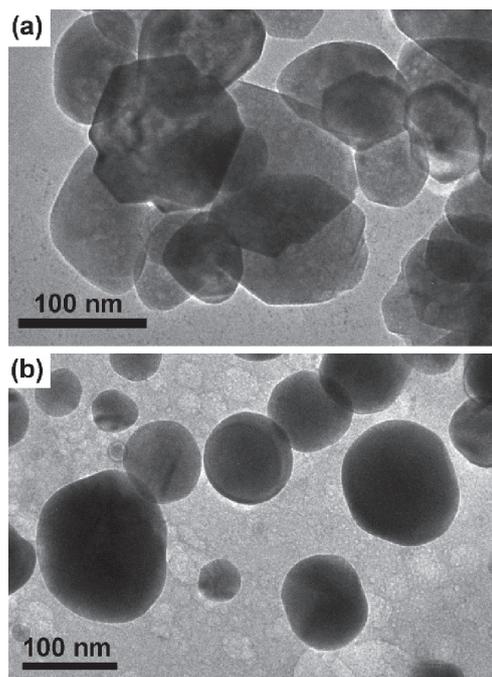


Fig. 2 TEM images of the titanate nanosheets synthesized by using (a) lactic acid and (b) triethanolamine as a ligand.

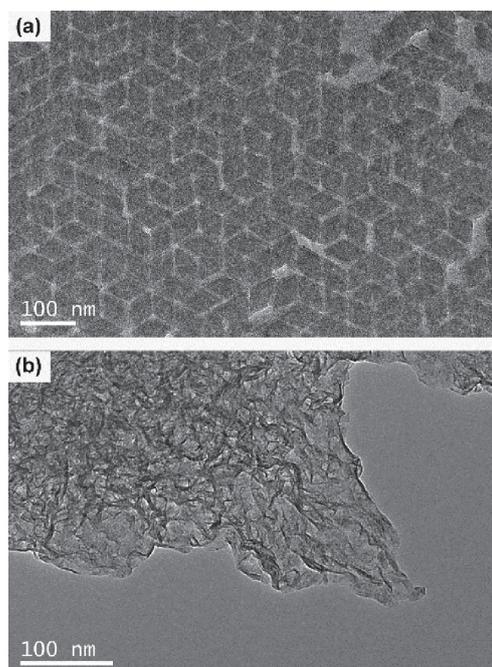


Fig. 3 TEM images of the titanate nanosheets prepared by dialysis for (a) 1 h and (b) 2 days.

端に吸着していた配位子が外れることで生じた自形形態と考えられる。また、2日間透析すると菱形のナノシートが面内方向に密に凝集してしわくちゃの大きなナノシートとなった(Fig. 3b)。少量の TBAOH 水溶液を添加して皺を伸ばすと、面内サイズが数十マイクロンの大きな多結晶ナノシートであった(Fig. 4)。このように、自形形態のナノシートが密に充填したモザイク構造をもつ多結晶ナノシートができるという面白い現象が観察された。

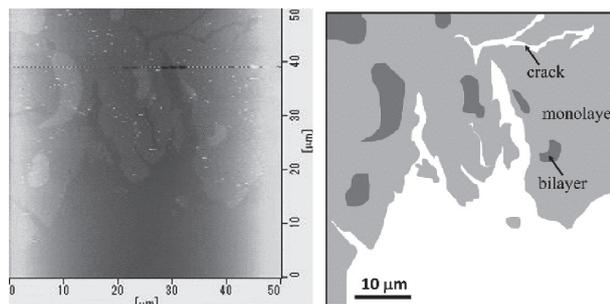


Fig. 4 AFM image of the titanate nanosheets prepared by dialysis for 2 days.

### 3.3 チタン酸ナノシートへのリンカー分子の吸着

より簡便に大きな多結晶ナノシートを調製するために、2つのナノシートを繋ぎ合わせるためのリンカー分子の添加も検討した。リンカー分子として DHTP(Fig. 5)を用いた。ベンゼン環に結合した、隣り合ったヒドロキシ基とカルボキシ基が2組あるので、2つのナノシートの末端に配位して、それらを繋ぎ合わせ、それにより大きな多結晶ナノシートが調製されることが期待できる。

まず、DHTP 分子がナノシートに配位するかを調べた。

DHTP は強塩基水溶液中で構造変化し、UV-vis スペクトルも変化するが、ナノシートゾルに添加した DHTP 分子にはそのような構造変化は観察されなかった。つまり、DHTP 分子がナノシートに配位して構造が安定化したと考えられる。また、DHTP のナノシートへの吸着サイトについても調べた。DHTP を添加したナノシートゾルを乾燥すると、ナノシートが積層して層状化合物を形成するが、DHTP の添加に関わらず層状化合物の底面間隔は変化しなかった。もし DHTP がナノシート表面に吸着すれば、積層した層状化合物の面間隔が広がるはずであることより、DHTP 分子はナノシートの末端部分に吸着していると考えられた。さらに、DHTP を添加したナノシートゾル中のナノシートの状態を TEM 観察した(Fig. 6a)。ナノシートは密には凝集しておらず隙間だらけで、緻密な多結

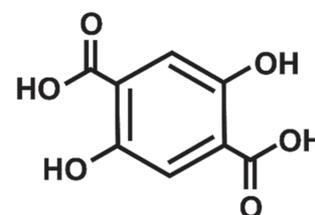


Fig. 5 Molecular structure of 2,5-dihydroxyterephthalic acid

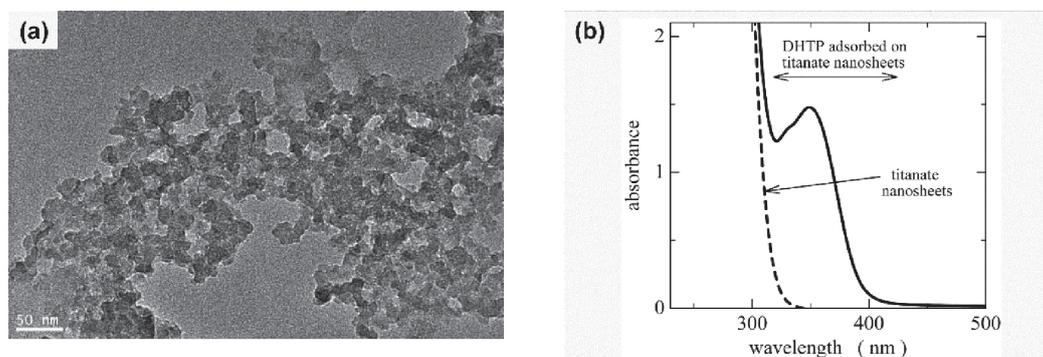


Fig. 6 (a) TEM image of DHTP-nanosheet nanocomposites and (b) UV-vis spectrum of aqueous mixture of nanosheets and DHTP.

晶ナノシートの調製にはこの手法は適していないことが分かった。しかし面白いこととして、ナノシートに吸着した DHTP が光増感剤として作用して、光触媒作用を示すことが分かった。ナノシートは量子サイズ効果によりバンドギャップが広く、光触媒に使うには非常に短波長の紫外線が必要となるが、ナノシートに吸着した DHTP はナノシートより長波長側に吸収を示し (Fig. 6b), その光吸収で作用する光触媒として DHTP- ナノシート ナノコンポジットを応用できるという新たな展開を見出すことができた。

#### 4. 結論

ボトムアップ合成したナノシートは面内サイズが小さいという問題点があるが、Ti 錯体を原料として用いることがナノシートを大きくするのに有用であることが分かった。また、どのような錯体が有効であるのかも明らかにできた。さらに、ナノシートゾルを透析することで、緻密にナノシートが凝集した大きな多結晶ナノシートが調製できるという面白い現象を見出すことができた。リンカー分子でナノシートを繋ぎ合わせることは、大きな多結晶ナノシートの調製には有用ではなかったものの、ナノシートとリンカー分子のナノコンポジットの光触媒への応用という新たな展開を見出すことができた。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8329 (1996).
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, and H. Nakagawa, *Chem. Commun.*, **229** (1996).
- 3) M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
- 4) T. Ohya, A. Nakayama, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Chem. Mater.*, **14**, 3082 (2002).
- 5) T. Ban, S. Yoshikawa, and Y. Ohya, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **364**, 85 (2011).
- 6) T. Ban, S. Yoshikawa, and Y. Ohya, *CrystEngComm*, **14**, 7709 (2012).
- 7) T. Ban, T. Ito, and Y. Ohya, *Inorg. Chem.*, **52**, 10520 (2013).
- 8) T. Ban, S. Iriyama, and Y. Ohya, *Adv. Pow. Technol.*, **29**, 537 (2018).
- 9) T. Ban, T. Wakita, R. Yokoyama, T. Miyake, and Y. Ohya, *CrystEngComm*, **20**, 3559 (2018).
- 10) T. Ban, T. Kaiden, and Y. Ohya, *Cryst. Growth. Des.*, **19**, 6903 (2019).