

メグルミンを用いて剥離した酸化チタンナノシートの結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Titanate Nanosheets Exfoliated with Meglumine

坂井 伸行^{1,*}, 福田 勝利², 海老名 保男¹, 佐々木 高義¹

¹物質・材料研究機構 MANA, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²京都大学 成長戦略本部, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Nobuyuki Sakai^{1,*}, Katsutoshi Fukuda², Yasuo Ebina¹, Takayoshi Sasaki¹

¹MANA, National Institute for Materials Science (NIMS),
1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

1 はじめに

近年、層状化合物の単層剥離により多様な無機ナノシートが合成されている。レピドクロサイト型層状チタン酸化物($\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$)は、HCl 処理により層間の K^+ を H_3O^+ と交換したのち、水酸化テトラブチルアンモニウムと反応させることで単層剥離が起こり、酸化チタンナノシートが生成される[1]。このプロセスでは、母結晶のホスト層に含まれるリチウムが酸により溶出するため、得られる酸化チタン($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)ナノシートはチタンサイトに欠陥を有する。本研究では、メグルミンを用いることで酸処理を経ずに層状チタン酸化物を単層剥離して得られる酸化チタン($\text{Ti}_{0.87}\text{Li}_{0.13}\text{O}_2$)ナノシートの結晶構造を面内 XRD 測定により調べた。

2 実験

層状チタン酸化物($\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$)をメグルミン水溶液(1 M)に分散させ、層間の K^+ をメグルミンと交換した。これを純水中に分散し、振盪することで、 $\text{Ti}_{0.87}\text{Li}_{0.13}\text{O}_2$ ナノシートを得た。また、層状チタン酸化物を 1 M 塩酸で処理し層間の K^+ を H_3O^+ と交換したのち、水酸化テトラブチルアンモニウムと反応させることにより $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ナノシートを得た。スピコート法によりナノシートを単層でシリコン基板上に堆積させた試料について、薄膜回折計を用いてナノシートの面内 XRD パターンを測定した。

3 結果および考察

図 1 に示すように、テトラブチルアンモニウムを用いて剥離した酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)は、二次元長方形格子($a = 0.37677(2)$ nm, $c = 0.29765(1)$ nm)に帰属される回折パターンを示した。一方、メグルミンを用いて剥離した酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.87}\text{Li}_{0.13}\text{O}_2$)も、二次元長方形格子($a = 0.37753(4)$ nm, $c = 0.29811(2)$ nm)に帰属される回折パターンを示したが、テトラブチルアンモニウムを用いて剥離した $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ ナノシートよりも格子定数がわずかに大きかった。メグルミンを用いて剥離した場合は、 Li イオンが溶出せずにナノシート骨格に残っており、そのため格子定数が大きいと考えられる。

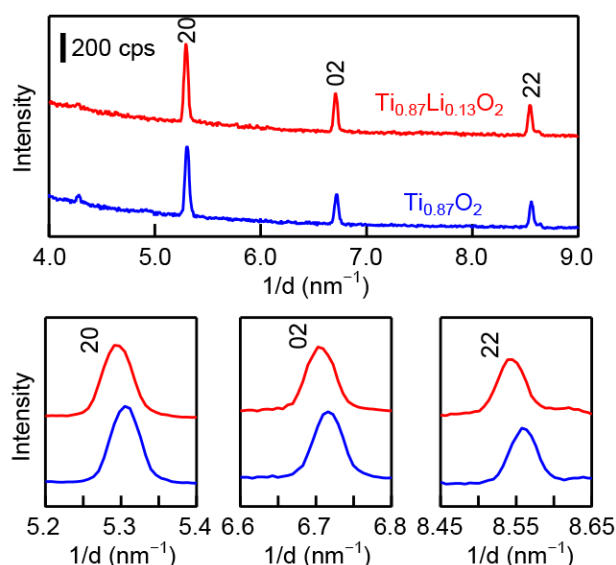


図 1 : テトラブチルアンモニウム(青)またはメグルミン(赤)を用いて層状チタン酸化物を剥離して得られた酸化チタンナノシートの面内 XRD パターン

4 まとめ

新しい剥離プロセスにより得られた酸化チタンナノシートの結晶構造を面内 XRD 測定により明らかにした。

参考文献

[1] L. Wang, T. Sasaki, *Chem. Rev.*, **114**, 9455 (2014).

成果

1. G. Cha, S. Weiß, J. Thanner, S. Rosenfeldt, V. Dudko, F. Uhlig, M. Stevenson, I. Pietsch, R. Siegel, D. Friedrich, W. Bensch, J. Senker, N. Sakai, T. Sasaki, J. Breu, "Gentle, Spontaneous Delamination of Layered Titanate Yielding New Types of Lithium Titanate Nanosheets," *Chem. Mater.*, **35**, 7208 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01486.

* sakai.nobuyuki@nims.go.jp