

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14118

研究課題名(和文) 極限的2次元構造を有する金属酸化物単結晶ナノシート合成プロセスの開拓

研究課題名(英文) Development of the novel synthesis process of metal oxide single crystal with two-dimensional nanosheet structure by using ion liquids

研究代表者

勝又 健一 (Katsumata, Ken-ichi)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・准教授

研究者番号：70550242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体を用いた新しい金属酸化物ナノシートの合成プロセスを開拓することを目的とし、酸化ジルコニウムナノシートについて研究を行った。イオン液体の種類(構造)により、前駆体および焼成後の酸化ジルコニウムの形態が変化することから、イオン液体を用いることで金属酸化物の形態制御ができることが分かった。ナノシートを得るには、前駆体がシート状であること、焼成中にイオン液体からの金属イオンの供給が重要であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed the novel synthesis process of metal oxide nanosheets by using ion liquids, and firstly tried to synthesize zirconium oxide nanosheets. Morphologies of precursor and zirconium oxides after heat treatment were changed by changing of the molecular structure of ion liquids. It is revealed that morphology of metal oxides can be controlled by using ion liquids. Then, it is concluded that the precursor with sheet morphology and the supply metal ions from ion liquids during heat treatment are important factors for obtaining metal oxide nanosheets.

研究分野：無機環境材料

キーワード：イオン液体 ナノシート セラミックス 溶液プロセス

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物粒子の形状制御は、その材料が有する物性や特性を引き出す手段の一つとして注目を集めている。特に、2次元の金属酸化物ナノシートは優れた誘電特性や触媒活性を有するなど大変期待されている。しかし、その合成方法は固相法により合成した層状体を単層剥離する方法、または溶液中で界面活性剤等を用いて形状制御する方法しかなく、さらには既存(既報)の層状体からしか合成できないため、新しい化学組成のナノシートを得ることは困難であった。

そこで申請者はイオン液体の分子構造と揮発性で高い融点を持つ特徴に着目した。イオン液体の分子内の5または6員環の π - π 結合により金属イオンは層状に並ぶことが期待され、さらにイオン液体中で加熱することで物質拡散が起こり層状体のまま酸化物へと結晶化できると考えた。イオン液体は高い融点を有するため、酸化物へと結晶化する温度まで液体として存在できる。申請者は既に予備実験により、酸化ジルコニウムのナノシートの合成に成功しているが、その形成過程が明らかになっていない。これらの知見を踏まえて申請者は、イオン液体を用いることで極限的2次元構造を有する単結晶ナノシート合成プロセスを新規開拓できるという考えに至った。

2. 研究の目的

イオン液体を用いた新規ナノシート合成プロセスの開拓に挑戦し、種々の化学組成から構成される金属酸化物単結晶ナノシートの合成、及びナノシート構造とその物性・特性との関係性を明らかにすることを最終目的とし、その前段として酸化ジルコニウムの単結晶形成過程について明らかにすることを本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) イオン液体と金属塩を用いた前駆体の作製とその形成メカニズムの解明

前駆体の作製条件の検討

前駆体の作製方法は、イオン液体と金属塩を耐圧テフロン容器に入れ、加熱した状態において作製するイオノサーマル法とする。加熱されることによりイオン液体と金属イオン種の反応性が上がるだけではなく、流動性が増す(粘性が下がる)ことで、イオン液体分子と金属イオン種が結合した複合分子の配列が促進され、5または6員環同士が層状に並ぶと考えられる。

イオン液体と金属イオン種は以下の物質を検討する。

□イオン液体：イミダゾリウム系、ピリジニウム系、アンモニウム系

□金属イオン： Zn^{2+}

上記の他、加熱温度やイオン液体と金属イオン種の混合割合などを検討し、シート状

(層状体)の前駆体が見つけ出される条件を見つけて出す。作製した前駆体について、X線回折装置、可視・紫外ラマン分光、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、ICP発光分光分析、フーリエ変換赤外分光法、核磁気共鳴法を用いて粒子形状、化学組成、結晶構造などを明らかにする。

前駆体から金属酸化物への焼成プロセスの検討

焼成中にイオン液体は燃焼して無くなるため、緻密なシート形状を維持するにはイオン液体中に存在する金属イオン種の濃度が重要である。そこで、焼成する雰囲気、温度、昇温速度、イオン液体中に存在する金属イオン種の濃度を検討し、シート状の金属酸化物が見つけ出されると共に前駆体の形状が与える影響と形成メカニズムについて明らかにする。

(2) 前駆体を用いて作製した金属酸化物ナノシートの構造解析

作製した金属酸化物ナノシートについて、X線回折装置、可視・紫外ラマン分光、X線光電子分光法、X線吸収微細構造分析、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で構造解析を行い、ICP発光分光分析で化学組成を決定する。また、放射光粉末X線回折からナノシートの精密結晶構造解析と電子密度分布を明らかにする。上記の構造解析において、1枚の単層金属酸化物ナノシートが必要となる。得られるシート状の粉末を単層ナノシートに剥離または分散する手法として、極性(水または有機溶媒)または非極性溶媒中に懸濁させて超音波処理する。シートが破壊されないように超音波の周波数と処理時間の条件を見つけて出す。

(3) 作製した金属酸化物ナノシートの物性・触媒特性の調査

ナノシート、特に1枚の単層ナノシートはバルク体と比較してその特異な構造に起因される新しい物性が発現している可能性が高い。原子間力顕微鏡(AFM)により表面微構造(表面粗さ)、ケルビンフォース顕微鏡(KFM)により表面電位や電子伝導性、磁気力顕微鏡(MFM)により磁性について測定し、上記で得られる結晶構造の情報を踏まえて、それら物性の異方性やバルク体との違いについて明らかにする。また、ナノシートを階層的に構築して膜を作製し、誘電性、圧電性、触媒特性(光触媒や排ガス浄化触媒)に与える効果について新しい知見を得る。

4. 研究成果

(1) イオン液体中の水が形態に及ぼす影響
イオノサーマル処理後(200°C, 1 h)の試料では明確な回折ピークが見られなかったことから、イオノサーマル処理のみでは結晶化しない(アモルファス)ことがわかった。焼

成後(800°C)の試料ではジルコニア(ZrO₂)の単斜晶に起因する回折パターンが主相として得られたが、立方晶または正方晶に由来する回折ピークも観察された。この結果からジルコニアを作製するにはイオノサーマル処理後に焼成処理を行う必要があることが分かった。

イオノサーマル処理後の試料の TG-DTA 曲線から、50-800°C の測定温度内では質量減少が続き、240°C で発熱ピークと及びわずかな質量減少ピークが確認された。これはイオン液体の燃焼温度に一致した。また、イオノサーマル処理後の試料はジルコニウムの水酸化物が生成していると思われ、水の脱離も重量減少として観察されていると推察される。DTA 曲線から 300°C 付近に変曲点がある。これは水の脱離が終了したことを示している。300°C 以上においても質量減少が終わっていないがこれは表面にある OH 基が脱離し質量減少が起こったと推察される。430°C 付近の鋭い発熱ピークはアモルファスから ZrO₂ へ結晶化することに起因する発熱ピークであると思われる。示差熱分析結果よりジルコニア結晶を合成するには 430°C 以上で加熱する必要があることがわかった。

電子顕微鏡観察により、イオノサーマル後には棒状粒子が配列して大きな集合体を作っている様子が観察された。800°C で焼成すると集合体は小さくなり、その集合体は 50-100 nm の粒子で形成されていた。イオノサーマル処理により棒状の粒子が形成される過程については図 1 のように考えた。

温度上昇に伴い塩化酸化ジルコニウム・八水和物の水が脱離して Zr⁴⁺が水の中に溶解する。

イオン液体のイミダゾリウムの 5 員環が π-π スタッキングにより円状に水を取り囲む。

さらに温度が高くなるとイオン液体の粘性が小さくなり、水と水が接触して円柱状が形成される。

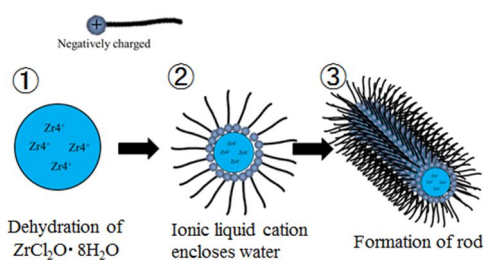


図 1 イオノサーマル処理による棒状粒子形成の予想図

(2) イオン液体の側鎖が形態に及ぼす影響

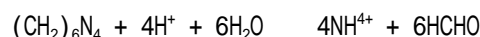
各種イオン液体を用いた試料及びイオン液体無しで作製した試料の XRD パターンより、すべての試料に単斜晶に由来する回折ピークが見られた。一般的に、立方晶と正方晶に由来するピーク位置は重なるところが多いため、どちらの晶系と判断することは難しい。しかしながら、立方晶が存在しないと考えた

場合、正方晶の(202), (220)に由来するピーク強度が反転することになる。単斜晶に由来するピークで特に配向がみられないことから、正方晶の(202), (220)に由来するピーク強度が反転することは考えられないため、立方晶の混在が示唆された。

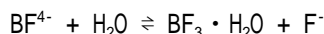
XRD の結果から見積もった単斜晶の最強線と立方晶、正方晶の最強線の強度比と側鎖の関係から、強度比が大きくなると試料中の単斜晶が減少していることを示している。イオン液体を用いない場合は単斜晶が主相であったが、イオン液体を用いることで強度比が飛躍的に増加した。また、イオン液体の側鎖が長くなるにつれ強度比が大きくなる傾向があった。イミダゾリウムにメチル基がつくと強度比が減少した。この原因として単斜晶ジルコニアは最も表面エネルギーの高い状態であることから、疎水基が溶液に存在することで表面状態がより不安定になり表面エネルギーの低い晶系(立方晶、正方晶)に転移したことが考えられる。もう一つの原因としてイオン液体を加えたことで反応中の圧力が上昇し単斜晶系が減少したと考えられる。(単斜晶ジルコニアの体積が最も大きい)

(3) フッ素系イオン液体による形態制御

イオノサーマル処理(1, 12, 24 h)後の XRD 結果より、すべての試料において NH₄Zr₂F₆ のピークパターンと一致した。イオノサーマル処理 200°C, 1 h 後の IR 結果から、3378 cm⁻¹ と 1420 cm⁻¹ の吸収はそれぞれ -NH₂ と NH₄⁺ に由来するものであり、XRD の結果と一致した。しかしながら、アンモニアの吸収と水由来の吸収が同じ位置にあるので判別することは困難であった。-CH₂-由来の吸収が 2927, 2853 cm⁻¹、-CH₃由来の吸収が 2963, 2875 cm⁻¹、そして、イミダゾール由来の吸収が 1125, 1083 cm⁻¹に見られることからイオン液体が残存していることがわかった。イオノサーマル処理(1, 12, 24 h)の SEM, TEM 像から、1 h では六角プレートが観測された。TEM 像から小さい六角プレートが何枚か重なりあい大きな六角プレートを構成していることがわかった。また、処理時間が長くなるにつれ一つの粒子が小さくなり六角形から円形に変化した。これらの現象は HMT の分解と BF₄⁻の脱離に関係していると考えられる。水中での HMT の分解は以下のように表される。



この反応式からイオノサーマル処理時間が長くなると多くの HMT が分解され、アンモニアイオンの生成に伴い pH が増加する。また、BF₄⁻からフッ素イオンが脱離する反応は以下に示される。



この反応は高い pH では反応が進みづらいと考えられる。イオノサーマル処理時間が長くなると HMT 分解によって pH が上昇すると共に BF_4^- の脱離が抑制され、試料 ($\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$) が溶解し始めたかと予想される。

次にイオノサーマル処理前、処理後(100, 200°C, 1 h)の XRD 結果から、イオノサーマル処理温度が高くなると半値幅が狭まり結晶子が良くなることが分かった。更に最も低角度側に存在する層状由来のピークはイオノサーマル処理温度が上昇するにつれ大きくなり層の重なりが多くなることがわかった。SEM 像から、イオノサーマル前では凝集粒子からプレートが生成する過程が観察され、加熱温度が 100, 200°C と高くなるにつれプレートが形成されていく様子がみられた。沈殿物は塩化酸化ジルコニウム・八水和物を入れた瞬間に生じることから、温度が上昇すると小さい粒子が溶解再析出して大きいな粒子が成長(オストワルト成長)したと考えられる。

(4) エチレングリコールとイオン液体を用いたジルコニア前駆体の形態制御

イオノサーマル処理 (200°C, 1, 24, 48 h) によって得られた試料の XRD パターンから、すべての試料は $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ のピークパターンと一致した。1 h では(200)回折ピークが最も強く、ICDD カードデータに記載されている強度比と異なっていた。24 h 及び 48 h 処理した場合では(200)よりも(111)のピーク強度が大きくなり、カードデータと一致した。イオノサーマル処理時間が長くなったことによりたくさんの熱エネルギーが与えられた結果、より安定な状態に変化したと考えられる。また、イオノサーマル処理が長いほど(220)ピーク強度が大きくなり、一方で(200)ピークは弱くなる傾向が見られた。

SEM 像から、全ての粒子が同じ形態を持っているわけではないことが分かり、その一部では球状や八面体が観察された。次にイオノサーマル処理時間 24 h の SEM 像から、得られた粒子の形態は八面体で、その表面を拡大してみると正三角形の凹凸が見られた。一方、面と面の接合する稜を観察すると長方形の凹凸が見られた。八面体を構成する微粒子を観察するために超音波処理を行った後 TEM で観察すると、全体的に角がある粒子が観察され、一つの粒子を拡大すると四角形の粒子が見られた。SEM では表面に三角形の凹凸を有する八面体が見られ、TEM 観察からは構成する粒子が四角形の粒子であることがわかった。

エチレングリコール 5.0 ml でソルボサーマル処理(200°C, 1, 24, 48 h)して得られた試料の XRD パターンより、1, 48 h では目立った回折ピークが見られなかったが、24 h では低角度に 2 つのピークが見られた。24 h ではエチレングリコールが残存し粒子が規則的に配列している可能性がある。次にエチレングリコール 5.0 ml でソルボサーマル処理

(200°C, 24 h)を行った場合、多くの微粒子が凝集して均一性のない粒子が見られた。エチレングリコールとイオン液体(IL)の比を変化させて得られた試料の XRD パターンから、IL-6 g の場合、 $\text{H}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ が得られた。一方、IL 量を減らすと $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ が得られたが、IL-4.5 g, 3.0 g, 1.5 g と IL 量の減少と共に(220)由来のピーク強度が弱くなった。IL-6.0 g を用いイオノサーマル処理(200°C, 24 h)した試料の形態はプレート形状であった。IL-4.5 g の SEM 像から、八面体の頂点を切り落とした形状をしており、八面体が生成される途中だと考えられる。頂点を切り落とされた部分では繊維上の物質が表面から析出している様子が観察された。また、表面部分では繊維上の物質が一部で見られたが頂点を切り落とされた部分より少なかった。またロッド形状もみられ、このロッドは繊維が成長してできたものだと考えられる。最後に IL-1.5 g の SEM 像から、大部分で八面体が見られ、その表面を拡大すると IL-0.45 g と同様に頂点部分から繊維上の物質が析出している様子が見られた。以上の結果から、IL 量が多い場合はロッドが生成しやすい傾向があり、ロッドの形成に IL が関わっていると考えられる。また、イオノサーマル処理(200°C, 48h)の XRD と IL-4.5 g を用いてイオノサーマル処理(200°C, 24)を行った場合の XRD を比べると、(220)回折ピークが強くなっていることがわかる。このことからロッドの側面が(220)であることが示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Tetsuya Yamada, Ken-ichi Katsumata, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada, Porous ZrO_2 Sheets Synthesized Using an Ionothermal Method and Their Absorption Properties, Dalton Transactions, 44 (2015) 8247-8254. (査読有)
DOI: 10.1039/c4dt03737e

[学会発表](計3件)

勝又健一, 光触媒を利用した環境・エネルギー材料の開発, 第7回エネルギー変換の材料科学研究会, 日本大学駿河台キャンパス, 2017年3月17日(東京都)

Ken-ichi Katsumata, Synthesis of Zirconia Nanosheets by Ionothermal Method, The 22nd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Element Suzhou Science and Technology Town, Suzhou, September 22-25, 2016 (China)

山田 哲也, イオン液体中におけるジルコニアナノシートの合成, 表面技術協会第 132 回講演大会, 2015 年 9 月 9-10 日, 信州大学長野キャンパス (長野県)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rs.tus.ac.jp/pirc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝又 健一 (KATSUMATA, Ken-ichi)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院光

触媒研究推進拠点・准教授

研究者番号: 70550242

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

洪 正洙 (HONG, Jeongsoo)

山田 哲也 (YAMADA, Tetsuya)