

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560680
 研究課題名 (和文) 温水処理を伴うゾルーゲル法による層状複水酸化物薄膜の作製と配向制御
 研究課題名 (英文) Preparation and orientation control of layered double hydroxide thin films by the sol-gel process with hot water treatment
 研究代表者
 忠永 清治 (Kiyoharu TADANAGA)
 大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：90244657

研究成果の概要：

ゾルーゲル法で作製した $MO-Al_2O_3$ ($M=Mg, Co, Ni, Zn$) 系前駆体薄膜を、様々な塩を含む温水に浸漬させることにより、陰イオンが層間に挿入された層状複水酸化物微結晶が表面に析出した薄膜を作製した。本手法により、有機色素などの大きな有機分子が挿入された層状複水酸化物微結晶を基板上に容易に析出させることができた。遷移金属を含む薄膜は、電気化学素子の電極として動作することを確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ゾルーゲル法・温水処理

1. 研究開始当初の背景

液相から酸化物を作製するゾルーゲル法によるコーティング薄膜の形成は、ガラス、金属、高分子など様々な材料の表面改質法として研究されている。これらの薄膜の性質は、組成だけでなく、表面微細組織の影響を大きく受けると考えられている。我々はこれまでに、この表面組織の制御を行なうにあたって、薄膜を温水中に浸漬することによって、微細な結晶を析出させるプロセスについて検討を行なっている。例えば、アルミナ薄膜を温水中に浸漬することによってベーマイト結晶が薄膜表面に析出し、表面に微細な凹凸が

形成されること、あるいは、シリカ-チタニア系ゲル膜を温水に浸漬することによってアナターゼナノ微結晶が析出することを見出している。

これらをベースに我々は、 Al_2O_3-ZnO 系 2 成分薄膜を温水中に浸漬すると、 $Al-Zn$ 系層状複水酸化物 (LDH) が析出することを見出した。さらに、様々な有機アニオンの水溶液中に Al_2O_3-ZnO 系 2 成分薄膜を浸漬することによって、有機アニオンが挿入された LDH 薄膜が容易に形成できることも見出した。LDH は、アニオン交換能を有する層状構造を持つ結晶であり、その層間でのインターカ

レーションによる機能材料化が可能である。特に、近年ではその層間を、異方性を有するナノスケールでの化学反応場として捕らえ、様々な有機分子を挿入した無機-有機複合体の作製および層間を利用した反応について検討が進められている。しかし、LDH は主に金属塩水溶液の pH をコントロールすることによる共沈法により作製されるので、粉末での検討が中心に行われている。

これまで国内外の研究者によって LDH の固定化に関していくつか報告されている。例えば、一旦共沈法で作製した LDH 粉末を層間に大きなアニオンを挿入することによってナノシートを剥離し、これを基盤の上に塗布するといった方法が報告されている。また、金属アルミニウムのパターンを形成し、それを ZnO 前駆体溶液に浸漬することによって、Zn-Al 系の LDH を析出させるといった方法も報告されている。しかし、応用を考えた場合に基板へ固定化が重要であるにもかかわらず、その検討は十分に行われておらず、研究の進展が期待される分野である。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに得られた Zn-Al 系を中心とした LDH 薄膜の直接合成に関する知見をさらに発展させ、Zn-Al 以外の 2 価-3 価イオンの組み合わせた LDH 薄膜の形成、あるいは様々な機能性分子の挿入された様々な系の LDH のナノ複合体微結晶を基板上に析出させることを目標とする。さらに、微結晶の析出時の配向の制御についても検討する。

本研究では、基板上に形成した前駆体薄膜を温水処理することによって、基板上に層状複水酸化物 (LDH) 薄膜を直接形成し、LDH の様々な応用の可能性を検討することを目的とする。その際、温水処理の条件がその結晶成長速度、方位、結晶サイズ等に及ぼす影響について明らかにし、表面の微細組織の制御について検討する。さらに、温水処理と同時に光機能性分子のインターカレーションを行い、新たな光機能性薄膜の構築を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 層状複水酸化物 (LDH) 薄膜の基板上への直接合成

様々な 2 価と 3 価のイオンの組み合わせた LDH 薄膜の基板上への直接合成について検討する。まず、ゾル-ゲル法による 2 成分系薄膜の形成方法について検討する。そして得られた薄膜を温水中に浸漬することによって、LDH の析出を試みる。温水の pH の制御を行い析出可能な pH 領域についての検討を行う。

(2) 様々なアニオンがインターカレートされた LDH の基板上への直接合成

通常の温水を用いた LDH の形成では、温水中に溶解した空気中の二酸化炭素によって、炭酸イオンが層間に挿入された LDH が形成されやすい。そこで、温水処理を行う際に、温水に様々な濃度のアニオンを溶解させることによって、そのアニオンがインターカレートされた LDH を析出させ、その結晶成長の挙動について詳しく調べる。

(3) 温水処理の条件が結晶成長に及ぼす影響

前駆体薄膜を温水処理して LDH 結晶を成長させる場合の、温水処理の条件が結晶成長に及ぼす影響について詳しく検討する。

4. 研究成果

(1) 様々な系の LDH 薄膜の作製

Al₂O₃-MgO 系薄膜を作製し、この膜の温水処理による LDH の析出条件の検討を行ったところ、中性条件下では LDH 結晶の析出は観察されなかったが、pH=12 の NaOH 溶液を用いて温水処理をおこなったときに最も多くの結晶が析出することがわかった。温水処理を伴うゾル-ゲル法を用いた

次に、Ni-Al 系 LDH および Co-Al 系 LDH 薄膜の作製とその電気化学特性の評価を行った。Ni-Al 系 LDH 薄膜の場合、Ni と Al のモル比が 1:1 のゾルを用いて作製したときに最も多くの板状結晶が多く析出した。また、pH=9 において 100°C 30 分間温水処理を行うことで最も多くの LDH の板状結晶が析出することがわかった。

この条件で作製した Ni-Al 系 LDH 薄膜は、共沈法で作製した粉末と同様のサイクリックボルタモグラムの示し、電極として使用できることがわかった。また、酸化還元が起こらない電位領域でのサイクリックボルタメトリーを行い、表面積に比例することが知られている電気二重層容量を算出したが、容

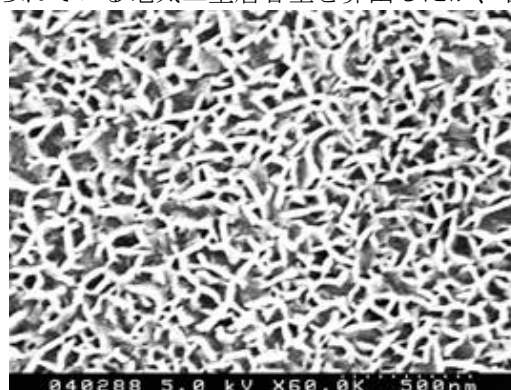


図1 Al₂O₃-NiO 系前駆体薄膜 (Ni/Al=1) を pH=9、100°C で 30 分間温水処理した薄膜の表面の FE-SEM 写真

量は板状結晶が析出していない、前駆体薄膜とほぼ同じ値であり、板状結晶の析出による表面積増加の効果は見られなかった。これはNi-Al系LDHの電子伝導性が小さく、十分に板状結晶での電気二重層容量を利用できなかったからであると考えられる。

Co-Al系LDH薄膜の場合には、CoとAlのモル比が3:1のゾルを用いて作製したときに最も多くの板状結晶が多く析出した。また、pH=10において100°C30分間温水処理を行いCo-Al系LDH薄膜を作製することで最も多くのLDHの板状結晶が析出することがわかった。この条件で作製したCo-Al系LDHは共沈法で作製したLDH粉末と同様のサイクリックボルタモグラムが得られた。サイクリックボルタモグラムから電気化学キャパシタとしての擬似容量を算出すると400Fg⁻¹と比較的大きな容量を示すことがわかり、今回作製したCo-Al系LDH薄膜は電気化学キャパシタの電極として用いることができることが確認された。

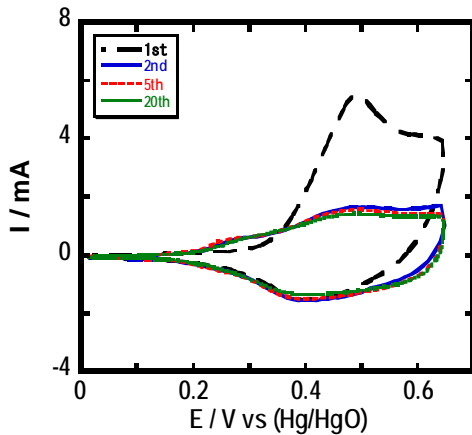


図2 Co-Al系LDH薄膜のサイクリックボルタモグラム。

一方、Mg-Al系LDHに関して、イオン伝導体への適用の可能性について検討を行った。層間の陰イオンを交換した試料について導電率測定を行ったところ、炭酸イオンを層間を含むMg-Al系LDHの方が硫酸イオンを層間を含むMg-Al系LDHよりも高いイオン伝導性を示すことがわかった。

(2) 様々なアニオンがインターカレートされたLDHの基板上への直接合成

スルホ基を有する様々なアニオン性有機色素を層間に保持したZn-Al系LDH薄膜を作製し、その光学特性の評価を行った。末端にスルホ基を有するアニオン性有機色素のBrilliant blue FCF、Fast green FCF、Bordeaux Sの水溶液を用いて温水処理を行った。図3に、温水処理前のAl₂O₃-ZnO薄膜(a)、この膜をイ

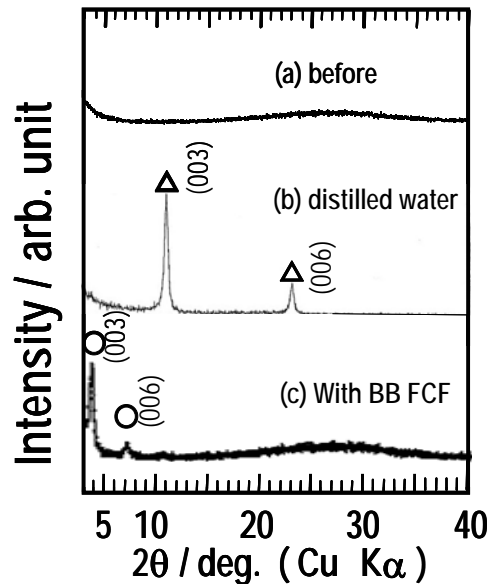


図3 温水処理前のAl₂O₃-ZnO薄膜(a)、この膜をイオン交換水のみで温水処理した薄膜(b)、Brilliant blue FCFを溶解した温水で処理した薄膜(c)のXRDパターン

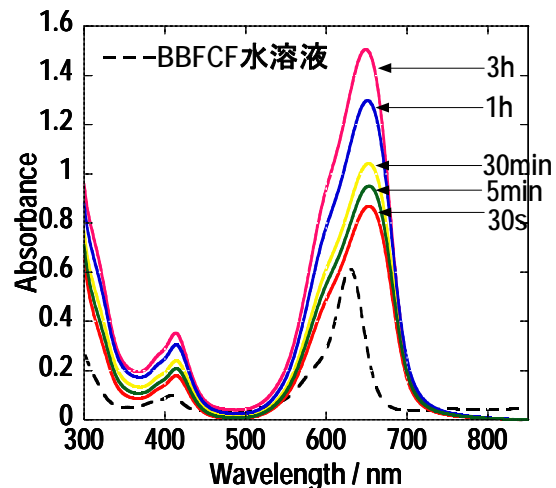


図4 Brilliant blue FCF溶液およびBrilliant blue FCFを溶解した65°Cの温水で処理した薄膜の吸収スペクトル

オン交換水のみで温水処理した薄膜(b)、Brilliant blue FCFを溶解した温水で処理した薄膜(c)のXRDパターンを示す。温水処理前の薄膜は非晶質であり、イオン交換水のみで温水処理した薄膜には面間隔が0.79 nmの、炭酸イオンが挿入されたLDHが析出した。一方、Brilliant blue FCFを溶解した温水で処理した場合には、面間隔が2.7 nmに対応する回折ピークが観察された。図4にBrilliant blue FCF溶液およびBrilliant blue FCFを溶解した温水で処理した薄膜の吸収スペクトルを示す。温水処理によって得られた薄膜は、水溶液のみ場合の吸収極大の629 nmより長波長の649 nmに吸収極大を示し、時間の経過とともにその吸収ピークの強度は上昇し

た。以上より、Brilliant blue FCF が層間に挿入された Zn-Al 系 LDH 結晶が温水処理によって薄膜表面に形成したことが確認できた。

また、Fast green FCF、Bordeaux S が Zn-Al 系 LDH 層間に挿入された結晶が析出した薄膜も同様に得ることができた。

層間に挿入することによって、これらの色素の耐熱性も向上していることが確認され、着色コーティングなどへの応用が期待できる。

一方、Brilliant yellow、Tartrazine などの色素分子の水溶液を用いて温水処理しても、層間にこれらの色素が挿入された LDH 微結晶は得られなかった。大きな色素分子の場合、層間への挿入において分子の形（官能基の位置）が重要であることがわかった。

（3）温水処理の条件が結晶成長に及ぼす影響

炭酸イオン、上記の有機色素などが層間に挿入された Zn-Al 系 LDH 微結晶を析出させた場合、結晶は基板に対して主に垂直方向に成長する。しかしながら、温水処理の際に、温水にドデシル硫酸ナトリウム（SDS）溶液を用いて、ドデシル硫酸イオンが挿入された LDH を析出させた場合には、条件によって、基板と平行方向に結晶が析出することがわかった。基板と平行に結晶が析出した場合は、少量の結晶の析出でも XRD 測定において強い回折線が得られた。SDS 濃度が高い場合や温水処理温度が高い場合には、垂直方向に成長する結晶が多く見られ、比較的穏やかな条件で成長させる必要があることがわかった。

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 4 件）

① K. Tadanaga, N. Yamaguchi, M. Tatsumisago, Formation of Zn-Al layered double hydroxide thin films intercalated with sulfonated spiropyran, Res. Chem. Intermediates, 2009, in press (査読有).

② K. Tadanaga, N. Yamaguchi, Y. Uraoka, A. Matsuda, T. Minami and M. Tatsumisago, Anti-Reflective Properties of Nano-Structured Alumina Thin Films on Poly(Methyl Methacrylate) Substrates by the Sol-Gel process with Hot Water Treatment, Thin Solid Films, **516**, 4526-4529 (2008) (査読有).

③ K. Tadanaga, N. Yamaguchi, A. Matsuda, T. Minami and M. Tatsumisago, Effects of Various Additives during Hot Water Treatment on the Formation of Alumina Thin Films for Superhydrophobic Surfaces, J. Adhesion Science and Technology, **22**, 387-394 (2008) (査読有).

④ N. Yamaguchi, D. Ando, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, Direct Formation of Mg-Al-Layered Double Hydroxide Films on Glass Substrate by the Sol-Gel Method with Hot Water Treatment, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 1940-1942 (2007) (査読有).

〔学会発表〕（計 8 件）

① 忠永清治・田村隆明・辰巳砂昌弘、温水処理を伴うゾルーゲル法によるアニオン性色素を含む Zn-Al 系層状複水酸化物薄膜の作製、日本セラミックス協会 2009 年年会 (2009.3.16, 東京理科大学) .

② 古川佳宏・忠永清治・林晃敏・辰巳砂昌弘、Mg-Al 系層状複水酸化物のアニオン交換とイオン伝導性の評価、第 34 回固体イオニクス討論会 (2008.12.5, 東京大学).

③ 忠永清治・林晃敏・辰巳砂昌弘、温水処理を伴うゾルーゲル法による層状複水酸化物薄膜の作製と応用、日本セラミックス協会関西支部平成 20 年度支部セミナー (2008.11.21, 京都大学).

④ 忠永清治、温水処理を伴うゾルーゲル法による層状複水酸化物薄膜の作製と応用（招待講演）、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム (2008.9.19, 北九州国際会議場).

⑤ K. Tadanaga, A. Miyata, D. Ando, N. Yamaguchi, M. Tatsumisago, Preparation of Co-Al and Ni-Al Layered Double Hydroxide Thin Films by Hot Water Treatment, 10th International Conference on Ceramic Processing Science (2008.5.25-28, 犬山国際会議場).

⑥ 忠永清治・古川佳宏・辰巳砂昌弘、Mg-Al 系層状複水酸化物のイオン伝導性の評価、日本化学会第 88 春季年会 (2008.3.27, 立教大学) .

⑦ 宮田明・忠永清治・辰巳砂昌弘、温水処理により Co-Al 系層状複水酸化物薄膜の作製とその評価、第 46 回セラミックス基礎科学討論会 (2008.1.11, 名古屋国際会議場) .

⑧ 宮田明・安藤大介・山口奈緒子・忠永清治・辰巳砂昌弘、温水処理による Ni-Al 系層状複水酸化物薄膜電極の作製と特性評価、第 2 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会 (2007.7.15, 大阪大学) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

忠永 清治 (TADANAGA KIYOHARU)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90244657