

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05262

研究課題名（和文）ラングミュア膜界面を反応場とした単格子厚酸化ナノシートの合成プロセス開拓

研究課題名（英文）Development Synthesis Route of Oxide Nanosheets with Single-unit-cell Thickness by Utilizing Langmuir Film Interface as Reaction Field

研究代表者

久保田 雄太（Kubota, Yuta）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80851279

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：機能性酸化物の単格子厚をシートの厚みとする単格子厚ナノシートのボトムアップ型合成プロセスを新たに開拓した。開拓したGas-assisted Langmuir film Reaction Field (G-LRF) Synthesisは、先行研究Ionic Layer Epitaxy (ILE)と研究者が開拓したGas-assisted Liquid Phase Deposition (G-LPD)との組み合わせである。G-LRFにより合成された単格子厚酸化セリウムナノシートは雰囲気中の酸素濃度変化に対してバルク体とは異なる抵抗変化挙動を示す等の特性変化が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、機能性酸化物の単格子厚ナノシートを再現性良くボトムアップ型で合成可能なプロセスが開拓された。層状化合物の剥離のよらないボトムアップ型合成であることから、本研究で得られたプロセス条件と試料形態に関する知見に基づき、種々機能性酸化物の単格子厚ナノシート合成への展開が期待される。また、合成された単格子厚酸化セリウムナノシートにおいてバルク体と異なる特性が示されたことから、他の酸化物においても同様の変化が起こることが予想され、それらの検証は学術的に大きな意義を有する。

研究成果の概要（英文）：A bottom-up synthesis process for functional oxide nanosheets with single-unit-cell thickness has been developed. The developed Gas-assisted Langmuir film Reaction Field, G-LRF, Synthesis is a combination of the previous research of Ionic Layer Epitaxy, ILE, and the developed process of Gas-assisted Liquid Phase Deposition, G-LPD. Cerium oxide nanosheets with single-unit-cell thickness synthesized by the G-LRF synthesis exhibited characteristic changes, such as a different resistance change behavior in response to changes in the oxygen concentration in the atmosphere, compared to the bulk material.

研究分野：無機材料合成

キーワード：ボトムアップ溶液プロセス 単格子厚ナノシート シート形成メカニズム ラングミュア膜 酸化セリウム 亜酸化銅 酸化せず 酸素ガスセンサ特性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナノシート材料はその高い比表面積やシート面内の高いイオン導電性、活性面としての大きなシート面を有することから、2次電池やスーパーキャパシタの電極材料、触媒材料としての応用研究が盛んに進められている。従来ナノシートは層状化合物の剥離、もしくは容易に2次元成長する水酸化物等の前駆体の焼成により合成されていたが、種々の化合物に対応するためにテンプレート法によるボトムアップ型の合成手法が盛んに提案されている。近年、単位格子厚 ZnO シートを作製する手法として ILE (Ionic Layer Epitaxy)法^{1,2)}(図 1b)が提案された。この手法では、水溶液の気液界面にオレイル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を含んだクロロホルム滴下した後、クロロホルムを揮発させることで界面活性剤配向界面を作製して、その界面を反応場としている。我々は本手法を用いて均一性は低いものの、単位格子厚に相当する0.8 nmのシート厚をもつCoフェライトシートの合成に成功した。均一性が低くなる理由は、反応進行が水溶液に加えたHMT(ヘキサメチレンテトラミン)の加水分解によって生成するアンモニアによるため、溶液内で形成された粒子がシートに付着するためだと考えられる。そこで本研究では、水溶液上に作製したラングミュア膜を通して気相から水溶液界面にアンモニアガスを溶解させることで、核生成点を界面に限定した均一な単位格子厚シートが合成可能なプロセスの開拓を目指す(図 1a)。

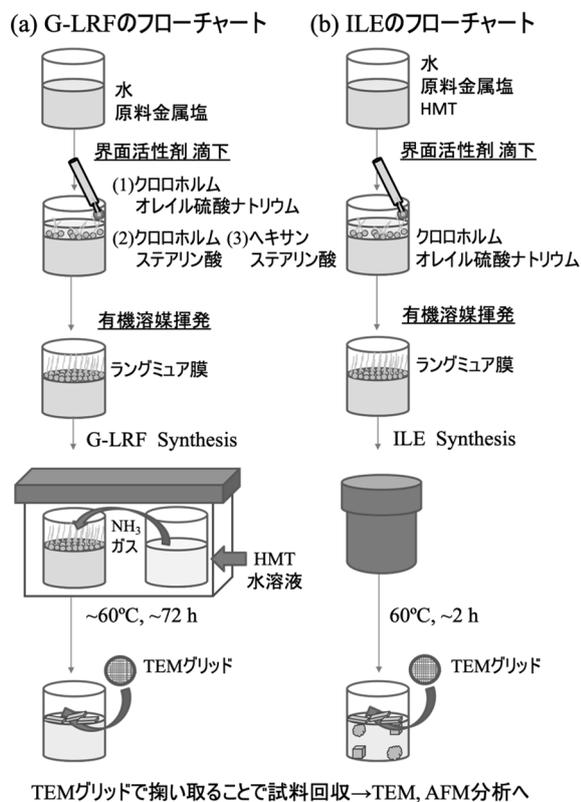


図 1 (a)本研究で提案する G-LRF プロセスと (b)従来の ILE 法のフローチャート

2. 研究の目的

本研究の目的は、先行研究である ILE 法と独自に開拓したガスアシスト液中成膜プロセスである G-LPD (Gas-assisted Liquid Phase Deposition)プロセス^[3]を組み合わせた G-LRF (Gas-assisted Langmuir film Reaction Field)プロセスを開拓することである。合成温度と HMT 水溶液濃度を調整することで、供給されたアンモニアガスによる OH⁻濃度上昇速度が律速段階となるようにプロセス進行を制御する。このような律速段階の時、G-LPD プロセスでは最も生成物の表面エネルギーが小さくなる固液界面に OH⁻濃度上昇に伴い酸化物が析出する。ラングミュア膜が存在する際、生成物の表面にラングミュア膜を構成する界面活性剤が吸着することで表面エネルギーが安定化するため、ラングミュア膜界面で優先的に生成物が形成されると予想される。

3. 研究の方法

ILE 法に関する知見が不十分であったことから、ILE 法における原料金属イオン濃度、HMT 濃度、HMT 以外の pH 調整化合物種、初期 pH、ラングミュア展開溶媒種、滴下量、ラングミュア膜構成界面活性剤種、合成温度、合成時間を変化させた実験を行い、ラングミュア膜界面に形成された試料を回収して、TEM、AFM 等で分析することで、合成条件が試料形態に及ぼす影響を調査した。また、ラングミュア膜展開溶媒内の界面活性剤濃度や滴下量によって、形成されるラングミュア膜の密度が変化することが予想された。この密度変化により、ラングミュア膜界面に形成される原料金属イオンの濃縮領域の厚み、試料表面に対する界面活性剤の吸着割合が変化すると考えられた。これらの変化は試料形態に影響を及ぼすことが予想されたため、本研究では表面張力計を導入して形成されるラングミュア膜近傍の表面張力を測定することで、表面張力の変化から界面活性剤の占有面積の変化、ラングミュア膜の密度変化、また合成温度におけるラングミュア膜の安定性を推測した。

ILE 法でのプロセス条件検討や表面張力測定から得られた知見を G-LRF プロセスに展開してプロセス条件の再調整を行うことで単位格子厚ナノシートの合成を試みた。合成された酸化セリウムナノシートについては、酸素濃度変化に伴う抵抗値の変化を測定することで酸素ガスセンサ特性を評価した。

4. 研究成果

ILE 法におけるプロセス条件と試料形態の関係調査、G-LRF プロセスの開拓、G-LRF プロセスにおけるプロセス条件の再検討と調整を行った結果、厚さ約 0.53 nm、横方向に約 1 μm のアスペクト比 1,000 を超える酸化セリウムナノシートが形成された。酸化セリウムの単位格子厚が 0.54 nm であることから、本研究により単位格子厚酸化セリウムナノシートが合成されたと言える。単位格子厚というシートの薄さから TEM 観察によって格子縞を確認することはできなかったが、個々のナノシートが六角板状であることから、単結晶で形成されているものと考えられる。シート面として大面積に析出している結晶面の調査は今後の課題である。また得られたナノシートの化学状態を分析したところ、セリウムの 3 価が多く観察され、酸素空孔が多く形成されていることが予測された。得られた単位格子厚酸化セリウムナノシートは 600°C における酸素暴露時に抵抗値が低下した。一般的に酸化セリウムは n 型半導体であり、酸化セリウムを用いた酸素センサでは酸素供給時に酸素欠陥濃度が減少することで抵抗値が上昇する。従って、単位格子厚ナノシートとすることでバルク体とは異なる抵抗変化挙動を示したことになる。この原因としては、ラングミュア膜由来の炭素系不純物がシート表面に残っており、その不純物に電子がトラップされることで電気的特性に影響を与えたと考えている。酸化セリウムナノシート合成においては、単位格子厚ナノシートが合成可能なプロセス条件を見出す前には、厚さ約 3.9 nm、横に数百 μm の極めて大きなアスペクト比を有するナノシートが形成された。このナノシートはシート内に 1 μm 程度の円形に近い孔を所々に有しており、また TEM 観察から多結晶体であったため、形成されたナノシートがラングミュア界面の反応場で接触してともに成長したものと考えられた。本研究の主目的は単位格子厚酸化セリウムナノシートの合成プロセス開拓であるが、本研究を通して厚さ数 nm、横方向に数百 μm の極めて大きなナノシートの合成も可能となった。

酸化セリウム以外にも亜酸化銅ナノシートの合成に取り組んだ。種々条件の調整により亜酸化銅では、厚さ 1.7–3.2 nm 程度、横方向に数から数十 μm 程度の形状を有するナノシートが形成された。ただし、得られたナノシートはシートが横に繋がったような形状をしており、酸化セリウムと同様に所々に孔の空いた特徴的な形状であった。孔のサイズは横方向に数十 μm 程度の形状を有する試料で数百 nm から数 μm 程度であった。詳細に合成時間を振って各試料を観察したところ、孔のサイズは合成時間が長くなるにつれて増大する傾向にあった。この詳細に合成時間を振った試料・合成溶液の分析により、亜酸化銅ナノシートの形成過程は、気液界面で形成されたナノ粒子が気液界面に沿って凝集、成長することにより円形に近い形状のナノシートが形成され、その後シート同士の接合による孔の形成、シートサイズの増大が起こり、溶液中での溶解再析出、ラングミュア膜崩壊に伴う気液界面の原料イオン濃縮領域の崩壊による溶解再析出の促進により、円形に近い形状の孔が形成されたものと考えられた。従って、今回の亜酸化銅ナノシートのようなナノ粒子の凝集からナノシートが形成される場合には、合成時間、およびラングミュア膜の安定性が試料形状に大きな影響を及ぼすと考えられた。単位格子厚酸化セリウムナノシートの合成では、反応速度に影響を与えるプロセス条件の調整が単位格子厚化に大きな影響力を有していた。これは、反応速度を抑えることで、核生成よりも核成長が優先的になること、またアンモニアガスの供給速度の変化によってラングミュア膜界面での pH 勾配が維持され、反応が進行するラングミュア膜界面からの距離が減少するためであると考えられる。同様の考えでプロセス条件を調整することで今後亜酸化銅についても単位格子厚ナノシートの合成が可能であると考えられる。

酸化セリウム、亜酸化銅はともに本プロセス温度において結晶化する酸化物である。本プロセスによるナノシート形成メカニズムの理解、単位格子厚化可能な酸化物種の拡大を目指して、本プロセス温度ではアモルファスもしくは低結晶性であるスズ系酸化物のナノシート合成にも取り組んだ。スズ系酸化物のナノシート合成では、TEM 観察による一部結晶化した箇所の格子縞間隔から二酸化スズの他、四酸化三スズの存在も示唆された。これら析出物は厚さ 0.9 nm、横方向に 920 nm 程度の大きさであり、1,000 を超える高アスペクト比のナノシートであった。以上のことから、本研究のようなイオンから酸化物ナノシートを形成するボトムアッププロセスでは、形成物の結晶性や結晶構造によらずナノシートの形成が可能であると考えられた。また、ラングミュア膜の密度調整や、初期 pH、合成温度の調整による反応速度の抑制によって、厚さ 0.38 nm、横方向に 610 nm 程度のアスペクト比 1,000 を超えるナノシートが形成された。このナノシートが二酸化スズであり c 軸を厚み方向としていた場合、その単位格子厚は約 0.32 nm である。AFM により測定された 0.38 nm という値はその値に近い。従って、今後単相化を目的とした二酸化スズと四酸化三スズの作り分け、ナノシート形成後の熱処理検討等の必要はあるものの、本プロセスはアモルファスもしくは低結晶性であるスズ系酸化物においても単位格子厚ナノシートの合成が可能であると考えられる。

以上のように、本研究によりラングミュア膜界面を反応場とした単位格子厚酸化セリウムナノシートの合成プロセスが開拓された。

<参考文献>

- [1] F. Wang, X. Yin, X. Wang, *Extreme Mechanics Letters*, **7**, 64–70 (2016).
- [2] X. Yin, Y. Shi, Y. Wei, Y. Joo, P. Gopalan, I. Szlufarska, X. Wang, *Langmuir*, **33**, 7708–7714 (2017).
- [3] Y. Kubota, T. Kishi, T. Yano, N. Matsushita, *Surf. Coat. Technol.*, **361**, 263–269 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 内山 岳, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面を利用した新規溶液ナノシート合成プロセスの開拓とCeO ₂ ナノシート合成
3. 学会等名 第38回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和崎 啓汰, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面を反応場としたCuOナノシートの作製とシート形成メカニズムの解明
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和崎 啓汰, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面を反応場としたCu ₂ -xOポラスナノシートの作製と新規材料作製に向けたプロセス開拓
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内山 岳, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面を反応場とする機能性酸化ナノシート合成に向けた新規溶液プロセスの開拓
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 和崎 啓汰, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 SnO ₂ ナノシートの均一合成を可能とするラングミュア膜界面を反応場とした溶液プロセス
3. 学会等名 日本セラミックス協会第37回関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和崎 啓汰, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 単位格子厚SnO ₂ シート作製に向けたラングミュア膜界面を反応場とした溶液プロセス開拓
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井 俊, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面をテンプレートとした数nm厚CeO ₂ シートの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永井 俊, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面をテンプレートとしたCeO ₂ ナノシートの作製
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和崎 啓汰, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 ラングミュア膜界面を反応場としたSnO ₂ ナノシートの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------