

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21655078

研究課題名（和文） 液液界面を利用した新しい物質合成パラダイムの構築と機能材料への応用

研究課題名（英文） Development of a new synthesis method for functional materials using liquid-liquid biphasic systems

研究代表者

藤原 忍 (FUJIHARA SHINOBU)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：60276417

研究成果の概要（和文）：混ざり合わない有機溶媒と水とを用いた液液二相系にて、大気圧下および常温付近での無機合成を行った。遷移金属あるいは希土類元素を含む水酸化物では、有機酸イオンをインターカレートしたハイブリッド材料が得られた。また、有機相と水相に異なる金属イオンを溶かすことにより、2種類の金属を含む複合酸化物を液液界面での反応を通して合成することもできた。得られた種々の材料について、蛍光体や太陽電池電極としての機能性を評価した。

研究成果の概要（英文）：Inorganic synthesis was carried out using immiscible liquid-liquid biphasic systems under ambient pressure at moderate temperatures. Hybrid materials intercalated with organic acid ions were obtained for hydroxide compounds including transition metal or rare-earth metal elements. By dissolving different metal ions in organic and aqueous solutions, complex metal oxides could be formed through reactions at the liquid-liquid interface. Various materials thus obtained were evaluated as functional materials such as phosphors and electrodes of dye-sensitized solar cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	0	1,100,000
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：液相合成・複合金属酸化物・層状金属水酸化物・インターカレーション・結晶成長・形態制御・蛍光体・太陽電池

1. 研究開始当初の背景

伝統的な無機材料合成は、1000℃以上の高温で長時間を要する固相反応に基づいている。これに対し、機能性無機材料、とりわけナノスケールで構造が制御された金属酸化物の合成法として、室温から100℃程度の低温で行われる液相合成法が盛んに研究されている。国内・国外ともに持続的発展を可

能にするためにも、物質・材料の合成技術にこのような省資源・省エネルギー性がますます求められているという状況は、現段階でも変わっていない。そのような背景のもと、研究代表者は、機能性材料の合成においては、物質の形態とともに物質の組成も重要であり、特に金属有機酸塩や金属水酸化物の豊富な種類と分子性結晶構造の多様性を新しい

物質創製技術の豊かな源泉だと考えていた。そこで、化学平衡論や化学反応速度論といった物理化学的な視点を低温での無機合成に採り入れ、これまでほとんど例のなかった液液界面（例えば水-有機溶媒界面）を反応場とする新しい物質合成パラダイムを構築するという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では液液界面という新しい化学反応場を利用して、従来にはない物質の形態（結晶、集合体、高次構造体）および物質の組成（有機-無機ハイブリッド）を創出する技術の枠組みを構築するとともに、得られた物質の物理的性質を制御することによって、光機能やエネルギー機能をもつ材料への応用を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

3d および 4d 遷移金属イオン (V^{5+} , Zn^{2+} , Nb^{5+}) および希土類イオン (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) を含む化合物を物質創製のターゲットとした。とくにナノメートルスケールでの形態制御により機能創造が期待される金属水酸化物、金属酸化物および有機-無機層状ハイブリッド化合物に注目した。以下に具体的に行った実験手順を示す。

- ①水と、芳香族炭化水素（トルエンおよびキシレン）あるいは長鎖炭化水素（ヘキサン）の有機溶媒における不混和な二相系を利用して、各種化合物の析出反応を系統的に調査した。
- ②各二相系での化合物析出反応において、各反応条件（温度、濃度、pH、時間など）を系統的に調査した。
- ③得られた化合物の分離法として、一方の溶媒の選択除去、遠心分離法、ガラス基板への吸着コート法などを用いた。
- ④得られた化合物の構造および組成を X 線回折法、フーリエ変換赤外分光法、ラマン分光法、熱分析などを用いて決定した。
- ⑤得られた化合物の形態ならびに微細構造を走査型電子顕微鏡や透過型分析電子顕微鏡を用いて観察した。
- ⑥得られた化合物の物理化学的性質（粒度分布、細孔径分布、比表面積など）を粉体評価装置および BET 比表面積評価装置にて調査した。また、基礎的な光学的性質を紫外可視分光光度計により調査した。
- ⑦析出した化合物を導電性ガラス基板上に成膜して熱処理し、色素増感太陽電池の電極として用いた。電極の微細構造と電池性能との関係を詳細に調べた。特に、電解液をゲル化した擬固体型太陽電池としての可能性を探った。
- ⑧析出した希土類化合物およびバナジウム酸

化合物の励起・発光特性を蛍光分光光度計により調査した。

4. 研究成果

(1) 液液二相系での無機合成において、まず、有機酸アニオンが層間にインターカレートされた層状水酸化亜鉛ハイブリッド材料の合成に取り組んだ。安息香酸、ヘプタン酸、デカン酸の3種類の非水溶性有機カルボン酸分子を有機（キシレン）相に、 Zn^{2+} イオンおよび尿素を水相に溶かして液液二相系を形成させ 80 °C 程度の低温に保ち、界面近傍で起こる反応により析出する固体の生成条件、組成および形態を調べた。化合物はおもに水相側に析出した。それぞれの析出物を分析すると、有機分子が水酸化亜鉛シートの層間にインターカレートされていることがわかり、固体としての収率は 70% 以上と非常に高いものであった。また、析出物の形態は用いる有機酸分子の種類によって変化することがわかり、これらを加熱すると形態を維持したまま高い BET 比表面積を有する酸化亜鉛 (ZnO) に変換することができた。

次に、上記3種の有機酸および4種類目の長鎖カルボン酸（ドデカン酸）が水酸化亜鉛層の間にインターカレートされたハイブリッド材料の反応メカニズムを系統的に調べた。その結果、有機相に溶かすカルボン酸の初期濃度、有機相-水相間でのカルボン酸の分配係数および水相でのカルボン酸の解離定数が全体の反応を支配している要因であることがわかった。さらに、これらの反応条件を制御すると液液二相系で新たな構造を持つ層状水酸化亜鉛化合物が高収率で得られ、その析出反応を溶液中に浸漬した基板上で不均一核生成によって優先的に進行させると、二次元ナノシート構造の集積体である階層的多孔質ナノ構造膜を作製することができた。これを熱処理するとナノ構造を維持した高比表面積の ZnO となった。

このようにして得られた新しい構造をもつ ZnO 膜を電極として用いて色素増感太陽電池を構成すると、階層的多孔性に由来する良好な色素吸着と電解液拡散が観測され、高い電池性能が得られた。特にゲル電解質を用いた場合、擬固体型色素増感太陽電池としては極めて優れた性能である光電変換効率 2.05% を達成することができた。ゲル電解質は電池の耐久性に好影響を及ぼすと期待されるが、実際に 500 時間の耐久試験を行うと、初期の性能の 90% 以上を維持できていることがわかった。

(2) 4d 遷移金属元素のニオブを含む化合物を液液二相系により合成し、同時に形態制御を行うことを目指して実験を行った。金属源としてニオブペンタエトキシド

($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) を選択し、まずエタノールに体積比で 1:9 の割合で溶かした有機溶液を作った後、ヘキサンに分散させることで有機相を調製した。有機相と同体積の水を注入して二相系を形成させると界面から析出が起り、これを X 線回折で解析するとアモルファス相であることがわかった。アモルファス相を 700 °C という比較的低温下で焼成することで、斜方晶系の酸化ニオブ (Nb_2O_5) が得られることもわかった。

次に、2つの金属イオンを含む複合酸化物を作るため、水相に種々のナトリウム塩（水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなど）を溶かした。 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を含む上記の有機相と二相系を形成させると、界面から析出したアモルファス相にはナトリウムイオンが含まれ、これを焼成するとペロブスカイト型のニオブ酸ナトリウム (NaNbO_3) が生成することがわかった。さらに、ナトリウム塩の種類、水相の pH、有機相へのキレート剤の添加などの操作を行うとアモルファス相および結晶相の形態を制御できることを見出した。

上記の二相系における析出反応の諸条件を精査したところ、室温において結晶性に優れたマイクロメートルオーダーのヘキサニオブ酸ナトリウム ($\text{Na}_7[\text{HNb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) ロッド状粒子が得られることがわかった。これを熱処理するとロッド状の形態を維持したまま NaNbO_3 が生成した。ここで化学式からわかるように、前駆体としてのヘキサニオブ酸ナトリウムとニオブ酸ナトリウムとは $\text{Na}:\text{Nb}$ の組成比が異なる。よって、化合物の変換メカニズムを解析したところ、600 °C までの昇温による NaNbO_3 への変化過程において組成的に過剰なナトリウムが粒子内に少量の NaOH およびこれと二酸化炭素との反応による Na_2CO_3 を形成することを見出した。これらの副生成物を水洗処理により取り除くことで、単相のペロブスカイト NaNbO_3 を得ることに成功した。ペロブスカイト型の化合物は結晶構造が等方的であるため異方性粒子を作製するのは難しい。その意味で、今回得られたロッド状 NaNbO_3 粒子は、微細構造を高度に制御するための新たなセラミックス原料として有望である。

(3) 有機酸イオンをインターカレートした層状希土類水酸化物の合成および希土類酸化物ナノシート材料の創製に取り組んだ。有機相に有機カルボン酸を溶かしたキシレン、水相に硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) あるいは酢酸イットリウム ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) と尿素を溶かした水溶液を用いて、層状水酸化イットリウム化合物の析出挙動を重点的に調べた。その結果、液液二相系での反応条件の制御により特有の構造を持つ新たな組成の層

状イットリウム水酸化物を合成できることがわかった。特に、安息香酸、デカン二酸およびドデカン酸といった水に溶けにくいカルボン酸を親水性の水酸化物層に挿入できることは液液二相系の特徴を最大限に活かした合成プロセスだと言える。さらに、反応条件と得られる化合物との関係を詳細に検討し、カルボン酸の初期濃度が最も重要な因子となることがわかった。

次に、発光材料への応用を目指して水酸化物層の Y^{3+} の一部を蛍光イオンである Eu^{3+} で置き換えることを試みた。イットリウム源と同じ種類のユウロピウム源（例えばどちらも硝酸塩）を用いて液液二相系を適用すると、水酸化イットリウム層に Eu^{3+} がドーブされた試料を得ることができた。この試料に紫外線を照射すると赤色発光が観測された。特に、安息香酸イオンを挿入した試料ではベンゼン環の紫外線吸収による電子励起と Eu^{3+} へのエネルギー移動によるアンテナ効果によって、特異的に発光強度が高くなる現象を見出した。本来、金属水酸化物は発光を低下させる格子振動をもち、蛍光体の母体材料としては適さないが、本研究で得られた成果はその常識を打ち破るものである。今後は、液液二相系での合成プロセスによる組成および形態制御と発光特性の向上が期待される。

(4) 最後に、3d 遷移金属元素のバナジウムを含む複合酸化物の合成に取り組んだ。バナジウムイオンは+2~+5 価の価数を取り得る多価金属イオンであり、価数に応じてアニオンの配位数が変わる複雑な化学種である。そこでまず、バナジウムイオンの有機および水溶液中での溶解・析出挙動を詳細に調べた。バナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) の水溶液およびバナジウムオキシトリエトキシド ($\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) の有機溶液をそれぞれ調製し、pH、濃度、温度などの溶液条件を変化させたときにどのような化学種が析出するかを調べた。その結果、強酸性条件で V^{5+} を含むバナジン酸イオンが生成し、濃度を制御すると固体化合物が析出することがわかった。

次に、希土類を含まない蛍光体のひとつとして注目され始めているバナジン酸バリウム ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$) の合成を試みた。 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を有機相に溶かし、水相に種々のバリウム塩を溶かして液液二相系を形成させた。pH やバナジウムイオン濃度を変化させて生成物の違いを調査したところ、それぞれを適切に制御することにより、界面反応と水溶液中での溶解・再析出反応が進み、室温付近で $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粒子が生成することがわかった。得られた試料は紫外線照射下で 400~700 nm にわたる幅広い可視発光を示した。一般に高温を必要とする蛍光体の合成に対して低温合成を可能とする技術を開発することは、省エ

エネルギーの観点から今後ますます重要になると考えられる。

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4件)

- ① 田中将啓、藤原忍、Room-Temperature Sol-Gel Synthesis of Sodium Hexaniobate in an Immiscible Hexane-Water System and Its Conversion into NaNbO_3 , *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有、No.8, 2011、pp.1180-1185
- ② 細川人生、藤原忍、Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using ZnO Photoelectrodes Fabricated by a Liquid Process, *Key Engineering Materials*, 査読有、Vol.485, 2011、pp.161-164
- ③ 井上沙羅、藤原忍、Liquid-Liquid Biphasic Synthesis of Layered Zinc Hydroxides Intercalated with Long-Chain Carboxylate Ions and Their Conversion into ZnO Nanostructures, *Inorganic Chemistry*, 査読有、Vol.50, No.8, 2011、pp.3605-3612
- ④ 井上沙羅、藤原忍、Synthesis of Inorganic-Organic Layered Compounds Using Immiscible Liquid-Liquid Systems under the Distribution Law, *Langmuir*, 査読有、Vol.26, No.20, 2010、pp.15938-15944

[学会発表] (計20件)

- ① 藤原忍、細川人生、宇都宮宏和、上野慎太郎、Elaboration of Nanostructured ZnO Films by Wet Chemical Processes for Use in Dye-Sensitized Solar Cells、European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2011、2011年9月12日、モンペリエ(フランス)
- ② 藤原忍、層状金属水酸化物の溶液合成と形態制御およびその応用、日本ゾルーゲル学会第9回討論会(招待講演)、2011年7月28日、関西大学(吹田市)
- ③ 井上沙羅、藤原忍、Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Materials Based on Liquid-Liquid Biphasic Systems、2010年8月30日、スイス連邦工科大学(チューリッヒ、スイス)
- ④ 田中将啓、藤原忍、液液二相系を利用したニオブ酸ナトリウム NaNbO_3 の合成と形態制御、日本セラミックス協会2010年年会、2010年3月22日、東京農工大学(小金井市)

[その他]

<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 忍 (FUJIHARA SHINOBU)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号：60276417

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし