

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655199

研究課題名(和文)モノレイヤーナノドット：究極に薄く小さい無機ナノ材料の溶液合成と機能開拓

研究課題名(英文) Monolayered Nanodots: Synthesis of ultrathin tiny inorganic nanomaterials and their function exploration

研究代表者

緒明 佑哉(OAKI, Yuya)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：90548405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、層状の結晶構造を有する材料を原子層1枚レベルまで分離させたモノレイヤーについて、その横幅サイズ・表面修飾・特性の制御を行うことを目指して研究を行った。層状化合物のナノ結晶を作製し、これを溶液反応によって分離させることで、横幅サイズが数ナノメートルかつ厚さが原子層レベルのモノレイヤーナノドットを作製することができた。また、これらの表面修飾や分散性を制御し、特性との関係を調査した。

研究成果の概要(英文)：The present work focuses on the monolayered nanodots with the atomic-scale thickness and single-nanometer lateral size. Control of lateral size, surface chemistry, and property is achieved on the monolayered materials based on transition metal oxides, such as titanium, tungsten, and manganese oxides.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノ材料 モノレイヤー ナノシート 量子ドット モノレイヤーナノドット 表面修飾 疎水化 イオン交換樹脂

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料に関する研究は盛んに行われ、様々な合成方法・化合物において多様な形態の制御が可能になっている。ナノ材料を、形態の異方性の観点で分類した場合、本研究の目指すモノレイヤーナノドットは、2次元ナノシートと0次元ナノドットの間位置づけられる究極に薄く・小さい無機ナノ材料とみなすことができる。国内外における多くの先行研究において、マイクロメートルサイズの層状化合物を原子層レベルに単層はく離させたモノレイヤーの作製、様々な物質におけるナノドットの合成に関して多くの報告がされている。しかし、層状無機化合物のナノドットのモノレイヤーへの単層はく離、もしくはモノレイヤーの形態制御によるナノドット化は、十分検討されているとは言い難い。近年、2次元形状を有する硫化モリブデンクラスターの作製やグラフェンのナノドット化に関する研究は行われているが、多様な無機材料系に展開する動向は見られていない。また、モノレイヤーの作製に関する検討は進んでいるものの、横幅サイズ・表面修飾による分散性・特性の制御は十分に検討されているわけではない。

2. 研究の目的

本研究は、遷移金属酸化物モノレイヤーのナノドットを温和な条件下で溶液合成する手法を確立し、その基礎的な物性の理解および新しい機能性の開拓を目指した。層状無機化合物を原子層レベルの厚みへ単層はく離したモノレイヤー構造において、さらにその横幅のサイズを5ナノメートル以下程度に制御した究極に薄く・小さい無機ナノ材料が、目的とするモノレイヤーナノドットである。この特異な形状・サイズを併せ持つ新しいナノ材料に関して、溶液プロセスによる合成法の確立、極性および非極性分散媒への分散性制御、基礎的な構造・物性相関の理解を目指した。

3. 研究の方法

(1) モノレイヤーを作製してから横幅サイズを制御することは困難と考えられる。よって、層状化合物のナノ結晶を作製し、これをはく離することで、サイズ制御されたモノレイヤーナノドットを作製できると考えられる。さらに、得られたモノレイヤーナノドットのバンドギャップエネルギーについて考察を進めた。

(2) モノレイヤーの作製は、一般的には水系の媒質中で行われる。同様の作製工程では、非極性有機媒質中に分散させることができない。そこで、まず、非極性有機媒質中に分散可能なモノレイヤーの作製手法の開拓を行った。このとき、層状化合物の層間イオンを、長鎖アルキル基を有するアンモニウム塩にイオン交換することで、層間を疎水化した。これを非極性有機媒質中に分散させること

で、ファン・デア・ワールス力によって非極性有機媒質中に分散可能なモノレイヤーを得ることを目指した。

(3) さらに、(1), (2)の知見を統合し、非極性有機媒質中に分散可能なモノレイヤーナノドットの作製と特性の調査を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化チタン、酸化タングステン、酸化マンガンにおいて、実際にモノレイヤーナノドットの作製に成功した。対応する層状化合物のナノ結晶を水溶液プロセスによって作製し、これらをはく離することで、横幅が10ナノメートル以下程度・厚さが原子層レベルのモノレイヤーナノドットを合成することが可能であった(図1)。得られた酸化チタン・酸化タングステンのモノレイヤーナノドットは、横幅と厚み方向の制御による強い量子サイズ効果を示すことが観測された。一方で、酸化マンガンのモノレイヤーナノドットは、半導体ではないため、光吸収挙動の変化は現れなかった。酸化チタンおよび酸化タングステンにおいて観測された量子サイズ効果によるバンドギャップエネルギーのブルーシフトは、理論計算の値ともよく一致し、モノレイヤーナノドットの生成とその測定値の信頼性を支持するものであった。また、原子間力顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法、紫外可視吸収スペクトルなどによって、このような薄くて小さい材料を評価する方法論もおおむね確立することができたともいえる。

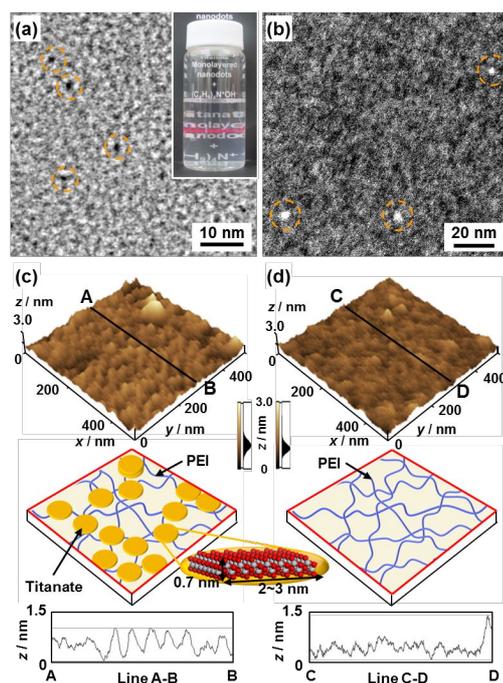


図1. 酸化チタンモノレイヤーナノドットの透過型電子顕微鏡写真(a,b)と原子間力顕微鏡写真およびモデル図と高さプロファイル(c). (d)は原子間力顕微鏡像観察用の基板のみの参照画像。

(2) (1)で得られたモノレイヤーナノドットは、電荷を帯びた構造であり、コロイド分散液として得られるため大気中への取出しが容易で無いことや、有機媒質への分散は実現できていない。有機分子修飾を行うことで、大気中への取り出し、あるいは有機媒質への分散が可能となり、触媒応用などが可能となる。そこで、非極性有機溶剤に分散するようなモノレイヤーナノドットの作製を目指した。まずは非極性有機溶剤に分散可能なモノレイヤーを作製する方法論を確立することを2年度目の目標とした。これまでも様々な化合物においてモノレイヤー構造が作成されていたが、いずれも水系や極性有機溶剤に分散するものであった。非極性有機溶剤に分散しうるモノレイヤーを得るための新たな方法論が必要である。そこで次のようなアプローチを提案し、実際に非極性有機溶媒に分散可能なモノレイヤーの作製を行った(図2)。層状構造を有するチタン酸やマンガン酸の層内に長鎖アルキル基を有する分子をインターカレーションし、複合体を作製した。ここで得られた複合体を、非極性有機溶剤中に分散させることでアルキル鎖と有機溶剤との相互作用によってはく離できないかを試みた。その結果、アルキル鎖を表面に修飾した遷移金属酸化物モノレイヤーの生成を原子間力顕微鏡によって確認することができた。このとき、アルキル鎖の長さを適当な範囲で変化させた場合でも、非極性有機溶剤に分散可能なモノレイヤーを得ることができた。さらに、非極性有機溶剤中に分散させたモノレイヤーを有機合成反応の触媒として使用すると、収率・反応率の向上が見られた。具体的には、酸化マンガンのアルコールからアルデヒドへの選択的な酸化反応において、触媒活性の向上が見られた。また、表面修飾した酸化チタンモノレイヤーは、これまで報告されていた中で最も大きなバンドギャップエネルギーのシフトを示した。これは、モノレイヤー構造へのはく離による量子サイズ効果のみならず、モノレイヤーの表面修飾がバンドギャップエネルギーを決める電子とホールの有効質量に影響をおよぼしたためと考えられる。

Inorganic-Organic Composite Nanosheets

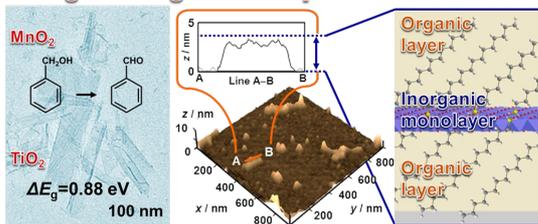


図2．非極性有機媒質中に分散するモノレイヤーの透過型電子顕微鏡写真(左端)、原子間力顕微鏡写真(中央)、モデル図(右図)。

(3) (1)(2)の成果をもとに、非極性有機分散

媒に分散可能かつ有機分子を表面修飾したモノレイヤーナノドットの作製を行った(図3)。具体的には、横幅サイズが2~5 nm程度の層状化合物ナノ結晶を、表面修飾するための有機分子を溶解した有機溶剤中に分散させた。これにより、表面修飾と層状構造のはく離を同時に促すことで、表面修飾されたモノレイヤーナノドットの作製に成功した。透過型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡観察により、横幅サイズが2~5 nm程度、厚さが2.5 nm前後の表面修飾されたモノレイヤーナノドットが有機分散媒中に形成していることがわかった。この厚さは、モノレイヤーに有機分子が表面修飾されたものとして妥当な値であった。得られたアルキルアミン修飾チタン酸モノレイヤーナノドットは、横幅サイズと厚さの減少と表面修飾の効果によって、チタン酸化物系で報告されている中では最も大きなバンドギャップエネルギーを示した。また、ジヒドロキシナフタレンを表面修飾することで、表面修飾された有機分子からチタン酸への光吸収が起こることが確認された。これにより、バンドギャップの拡大による酸化準位の上昇と可視光吸収を両立させた光触媒材料としての応用が期待できる。以上より、当初の目標通り、非極性有機分散媒に分散可能かつ有機分子を表面修飾したモノレイヤーナノドットの創製を達成した。

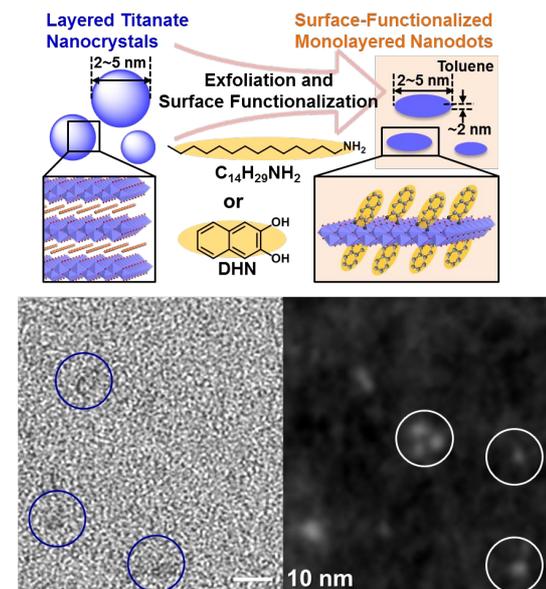


図3．2つの有機分子で表面修飾したモノレイヤーナノドットのモデル図(上)と実際の透過型電子顕微鏡写真(下：左が明視野像、右が暗視野走査透過像)

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)(全て査読有)

(1) Masashi Honda, Yuya Oaki and Hiroaki Imai,

“Hydrophobic monolayered nanoflakes of tungsten oxide: Coupled exfoliation and fracture in a nonpolar organic medium”, *Chemical Communications*, (2015). (掲載確定)
DOI: 10.1039/C5CC02203G

(2) Masashi Honda, Yuya Oaki and Hiroaki Imai, “Hydrophobic Inorganic-Organic Composite Nanosheets Based on Monolayers of Transition Metal Oxides”, *Chemistry of Materials*, **26**, 3579–3585 (2014).
DOI: 10.1021/cm5012982

(3) Keisuke Nakamura, Yuya Oaki and Hiroaki Imai, “Monolayered Nanodots of Transition Metal Oxides”, *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 4501-4508, (2013).
DOI: 10.1021/ja400443a

(4) Yuya Oaki, Keisuke Nakamura, and Hiroaki Imai, “Homogeneous and Disordered Assembly of Densely Packed Titanium Oxide Nanocrystals: An Approach to Coupled Synthesis and Assembly in Aqueous Solution”, *Chemistry–A European Journal*, **18**, 2825-2831 (2012). [Selected as Cover Picture]
DOI: 10.1002/chem.201103585

〔学会発表〕(計8件)

(1) 本田真志, 緒明佑哉, 今井宏明, “非極性有機媒質に分散可能な疎水性無機 - 有機複合ナノシートの作製”, 第4回CSJ化学フェスタ, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2014年10月14日.

(2) 本田真志, 緒明佑哉, 今井宏明, “遷移金属酸化物モノレイヤーを用いた疎水性無機 - 有機複合ナノシートの作製”, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大学郡元キャンパス, 鹿児島県鹿児島市, 2014年9月11日.

(3) 緒明佑哉, 今井宏明, “遷移金属酸化物ナノ結晶の均一かつ不規則な集積およびその剥離による単層ナノドットの合成”, 粉体粉末冶金協会平成25年度秋季大会(招待講演), 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市, 2013年11月27日.

(4) 緒明佑哉, “結晶から高分子をつくる”, 公益社団法人高分子学会 関東高分子若手研究会 2013 秋の講演会(招待講演), 東京工業大学, 東京都目黒区, 2013年11月2日.

(5) 本田真志, 緒明佑哉, 今井宏明, “非極性有機媒質に分散可能な酸化マンガンモノレイヤーの合成”, 日本化学会秋季事業 第3回CSJ化学フェスタ2013, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2013年10月23日.

(6) 本田真志, 緒明佑哉, 今井宏明, “溶液プロセスによる非極性有機媒質に分散可能な酸化マンガンモノレイヤーの作製”, 日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム, 信州大学長野(工学)キャンパス, 長野県長野市, 2013年9月5日.

(7) 中村圭佑, 緒明佑哉, 今井宏明, “層状チタン酸ナノ結晶の単層剥離によるモノレイヤーナノドットの作製”, 日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム, 名古屋大学東山キャンパス, 愛知県名古屋市, 2012年9月20日.

(8) 中村圭佑, 緒明佑哉, 今井宏明, “酸化チタンおよび酸化スズナノ結晶の均一で不規則な集積構造の作製”, 日本セラミックス協会 2012年 年会, 京都大学吉田キャンパス, 京都府京都市, 2012年3月19日.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.applc.keio.ac.jp/~hiroaki/staff/oaki-message.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

緒明 佑哉 (OAKI, Yuya)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号: 90548405

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し

(4) 研究協力者

中村 圭佑 (NAKAMURA, Keisuke)

本田 真志 (HONDA, Masashi)