

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410237

研究課題名(和文) 水溶液プロセスによる金属酸ナノシート薄膜のボトムアップ合成

研究課題名(英文) Bottom-up synthesis of metalate nanosheet thin films by aqueous solution process

研究代表者

伴 隆幸 (BAN, Takayuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：70273125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属酸ナノシートは、厚さ数ナノメートルのシート状の形態をもつ二次元材料であり、その大きな構造異方性に起因した興味深い特性が期待される材料である。そのような特性を引き出すために、基板上に単層ナノシート薄膜を作製することが有用ではないかと考えた。我々はこれまでに、水溶液中で金属酸ナノシートをボトムアップ合成する方法を見出しており、このボトムアップ法でナノシート薄膜を作製することや、そのためのナノシート形態制御について検討した。その結果、チタン酸ナノシートゾルを面内方向に凝集させることによる、薄膜作製に有用な大きい多結晶ナノシートの合成法などを見出した。

研究成果の概要(英文)：Metalate nanosheets are a two-dimensional material and have possibilities that novel physical and chemical properties emerge due to their highly anisotropic shapes. For taking advantage of such an anisotropic shape, it is desirable that monolayer thin films of metalate nanosheets are fabricated on a substrate. Moreover, we previously reported that metalate nanosheets were synthesized in aqueous solutions by very simple and convenient bottom-up process. So, the object of this study is to fabricate monolayer thin films of metalate nanosheets by the bottom-up process. Furthermore, the morphology control of metalate nanosheets was also examined for nanosheet thin film fabrication. As a result, when titanate nanosheet sols were dialyzed, the nanosheets were aggregated in the lateral direction, providing large polycrystalline nanosheets useful for thin film fabrication.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ナノシート ボトムアップ合成 水溶液プロセス 薄膜 二次元材料 ゾルゲル法

1. 研究開始当初の背景

金属酸ナノシートとは、厚さ数ナノメートルの金属酸層のことである。嵩高い層間陽イオンをもつ層状金属酸塩を水中に分散すると、層間に水分子が入り込むことで膨潤して層剥離することによりナノシートが生成する。このナノシートは従来、二段階のイオン交換により層間に嵩高い有機陽イオンをインターカレートして層剥離するトップダウン型の手法で調製されてきた。それに対して我々は、従来法とは異なる水溶液プロセスによるボトムアップ型の金属酸ナノシートの合成法を見出している。例えば、嵩高い陽イオンである四級アンモニウムイオンの水酸化物とチタンアルコキシドを混合して水で希釈するだけで、チタン酸ナノシートゾルが合成できることを明らかにした。

また、金属酸ナノシートは高い構造異方性をもつため、それに起因した興味深い特性が期待される材料である。そのような特性を引き出すための形態のひとつとして、基板上に作製された薄膜とすることが考えられる。Langmuir-Blodgett 法などにより作製したナノシート薄膜は、電子デバイスなどに应用した場合、興味深い特性を示すことや、ナノシート薄膜上にはエピタキシャル成長した金属酸化物薄膜が作製できるといった面白い研究が既に報告されている。そこで、ボトムアップ法によっても金属酸ナノシート薄膜が作製できないかと考えた。ボトムアップ合成したものの特有の形態をもつ薄膜が作製できれば、それを利用した新たな応用につながる可能性も期待できる。

2. 研究の目的

金属酸ナノシート薄膜のボトムアップ合成の可能性を2つの方法で検討することを目的とした。

ひとつは、基板上に直接、金属酸ナノシートを析出させて薄膜を作製するという方法である。しかし、我々が見出したボトムアップ合成法は強塩基性条件下で行われるので、多くの基板材料は腐食されてしまうという問題がある。そこでまず、酸性から中性の水溶液中で合成できる層状アルミノリン酸塩を層剥離したナノシートのボトムアップ合成を検討する。その結晶化挙動を詳細に調べ、アルミノリン酸ナノシートを基板上に直接析出させて薄膜作製できるかを検討することとした。

もう一つの方法は、ボトムアップ合成では自形形態のナノシートが合成できるという特長を利用した薄膜作製法である。ボトムアップ合成した、形のそろったナノシートを、面内方向に結晶方位をそろえて凝集させて大きなナノシートを作製して、それを基板上に塗布して緻密な薄膜とする方法である。このような手法でナノシート薄膜が合成できるかを、チタン酸ナノシートを用いて検討することとした。

また、後者の方法ではナノシートの形態制御が重要となる。そこで、イオン液体中でのナノシートのボトムアップ合成を検討して、水溶媒中とは異なる形態のナノシートが合成できないかも調べた。

さらに、金属酸ナノシートがなぜボトムアップできるのかを明らかにするために、ナノシート合成に必要な条件を明らかにすることも試みた。

3. 研究の方法

(1) 酸性から中性の水溶液中での金属酸ナノシートの合成 (基板上でのナノシート析出を目指して)

酸性から中性の水溶液中で、アルミノリン酸ナノシートを合成することを試みた。ペーライト ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、リン酸 (H_3PO_4)、水酸化テトラメチルアンモニウム ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$; TMAOH と略す) を水中で混合したものを水熱処理することにより層状アルミノリン酸塩を合成した。得られた沈殿を水で洗浄したときに上澄みに分散してきたアルミノリン酸ナノシートを回収して評価した。また、種々の条件で同様の合成を行い、アルミノリン酸ナノシートの結晶化挙動についても調べ、基板上でのナノシートの析出が可能かを考察した。

(2) 大きな多結晶のチタン酸ナノシートの合成

チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; TIP と略す) と水酸化テトラブチルアンモニウム ($\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$; TBAOH と略す) を水中で混合すると、面内サイズ 10 nm 程度の小さなナノシートしか得られない。そこでまず、TIP の代わりに Ti 錯体を原料として用いて、ある程度大きなチタン酸ナノシートを合成した。トリエタノールアミン ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) などの有機配位子と TIP をまず混合して Ti 錯体を合成し、TBAOH と水を加えたゾルを密閉容器中で加熱することにより合成した。

強塩基性水溶液中ではチタン酸ナノシートの縁の部分は強く負に帯電しているので、得られたチタン酸ナノシートゾルを透析して、ゾルから OH や有機配位子を除去することにより、ナノシートを面内方向に凝集させて大きな多結晶ナノシートを調製した。得られた多結晶ナノシートをガラス基板上に塗布して形態を観察した。

(3) イオン液体中でのチタン酸ナノシートのボトムアップ合成

$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ イオン (TBA⁺) は、金属酸ナノシートの調製において層状金属酸塩を層剥離するためによく用いられるが、そのイオンのいくつかの塩は、比較的低い融点をもち、イオン液体となる。そこで、このようなイオン液体中でチタン酸ナノシートをボトムアップ合成するとどのような形態のナノシートが得られるのかを調べた。イオン液体としては主に、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ (TBACl; 融点 約 70 °C)

を用いた。TBACl, TIP, 40%TBAOH 水溶液の混合物を密閉容器中で加熱することによりチタン酸ナノシートを合成した。

(4) ナノシート合成に必要な条件の解明

我々が見出した金属酸ナノシートのボトムアップ合成では、例えば、TIP の加水分解で生じたチタン酸と TMAOH や TBAOH の酸塩基反応でチタン酸ナノシートが生成する。しかし、層状コバルト酸 HCoO_2 などは TMAOH とは反応せず、コバルト酸ナノシートを与えない。そこで、コバルト酸やマンガン酸のナノシートが合成できる条件を調べるために、種々の酸化数のコバルトイオンやマンガンイオンを用いて、これらのナノシートの合成に対する金属酸化数の影響を調べた。さらに、金属の酸化数がナノシート生成に影響する原因を調べることや、その原因が、これまでにボトムアップ合成した金属酸ナノシートにも適用できるかを検証して、ナノシートのボトムアップ合成に必要な条件を明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

(1) 酸性から中性の水溶液中での金属酸ナノシートの合成

金属酸ナノシートは負に帯電しているため、基板に直接析出させようとした場合、シランカップリング剤などを用いて基板表面をアルキルアンモニウムイオンで化学修飾することが有効と考えられる。しかし、これまでに我々が見出してきた金属酸ナノシートのボトムアップ合成は強塩基条件での反応である。そのような条件では、基板表面や化学修飾した成分を腐食してしまう。そこで、酸性から中性条件で金属酸ナノシートがボトムアップ合成できないかと考えた。ここでは、アルミノリン酸ナノシート合成を検討した。まず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3PO_4 , TMAOH を水中で混合したほぼ中性の懸濁液を水熱処理した結果、 170°C での加熱で、底面間隔が 2.3 nm の層状アルミノリン酸塩が生成した。底面間隔が大きいことから層間に嵩高い TMA^+ イオンをもつ層状アルミノリン酸塩と考えられた。ゲル状沈殿である生成物を水に分散して洗浄した結果、アルミノリン酸ナノシートが上澄みに分散してきた(図1)。以上の結果より、中性の条件でもアルミノリン酸ナノシートがボトムアップ合成できることが確かめられた。

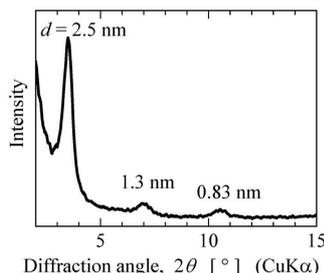


図1 アルミノリン酸ナノシートゾルを乾燥した試料のX線回折パターン

また、得られたアルミノリン酸ナノシートは面内サイズが約 10 nm の小さいものであり、電子回折の結果から、カネマイト構造をもつと推測された。(図2)

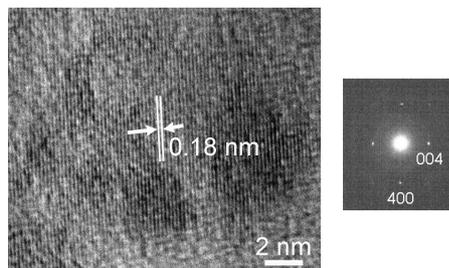


図2 アルミノリン酸ナノシートのTEM像とSAED

さらに、アルミノリン酸ナノシートの結晶化挙動を種々の条件で調べたが、ゲルがはじめに生成し、そのなかで層状アルミノリン酸塩が結晶化することが分かった。つまり、ゲルの生成を経るために、基板にナノシートを直接析出させるのは難しいと考えられた。この方法でナノシート薄膜を作製する場合、ゲルの生成を抑制する工夫が必要である。

(2) 大きな多結晶のチタン酸ナノシートの合成

比較的大きな単結晶ナノシートの合成

単結晶ナノシートをできるだけ結晶方位をそろえながら凝集させて、隙間のない大きな多結晶ナノシートが作製できないかを検討した。ボトムアップ合成で得られる単結晶チタン酸ナノシートは面内サイズが約 10 nm 程度と小さく、このような多結晶ナノシートの作製には適さないと考えられる。そこでまず、比較的大きな単結晶チタン酸ナノシートを合成することとした。

比較的大きなナノシートを合成するには、その結晶核生成を抑制しながら結晶化させる必要がある。チタン酸ナノシートは、TIP の加水分解で生じたチタン酸と TBAOH との酸塩基反応により生成する。そこで、Ti 源として TIP の代わりに Ti 錯体を用いることでチタン酸の濃度を減少させることとした。少量のチタン酸が結晶化で消費されても、錯体形成の平衡反応が、錯体が分解する方向に傾き、チタン酸がゆっくりと供給し続けられ、結晶核生成が抑制されたまま結晶成長が起こり、大きなナノシートが得られることが期待される。ここでは、錯体形成のためにトリエタノールアミンや乳酸といった有機配位子を用いた。配位子を添加しない場合、面内サイズが約 10 nm であったものが、有機配位子の

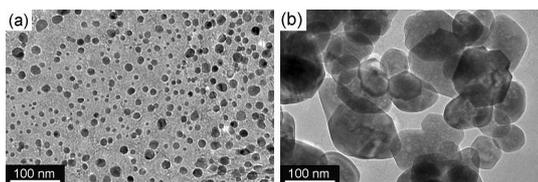


図3 チタン酸ナノシートのTEM像

(a) 配位子無添加, (b) 配位子(乳酸)添加

添加により約 100 nm まで大きくなった(図3)。そこで、この比較的大きなチタン酸ナノシートを用いて、大きな多結晶ナノシートの作製を検討することとした。

ナノシートの面内方向への凝集

比較的大きな単結晶チタン酸ナノシートのゾルを透析することで面内方向に凝集させて大きな多結晶ナノシートを作製することとした。透析により有機配位子が除去されれば、チタン酸ナノシートは、隙間のない緻密なナノシートを与えうる自形形態の菱形に変化することが予想される。また、OH⁻濃度の減少により、ナノシートの末端部分の負電荷が減少して面内方向に優先的に凝集することが期待される。さらに、TBA⁺イオン濃度の減少により、ナノシートの積層が起りにくくなり単層ナノシートとして取り扱いやすくなると考えられた。

まず、チタン酸ナノシートゾルを1時間透析した。その結果、チタン酸ナノシートは自形形態の菱形に変化して、面内方向に凝集しはじめた(図4)。ゾルのpHは約11であった。

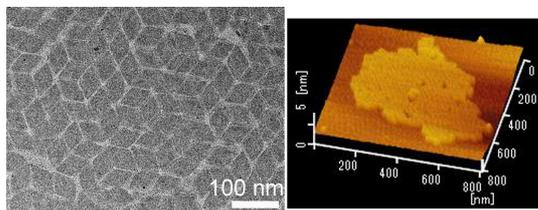


図4 1時間透析したチタン酸ナノシートのTEM像とAFM像

ナノシートを密に凝集させるために、さらに透析を続け、2日間透析してゾルのOH⁻濃度を中性近くまで減少させた結果、ナノシートが非晶質化しはじめ、しわくちゃな形態となった。そこで、非晶質化した部分を結晶化するために少量のTBAOHを添加した。得られたゾルを基板上に塗布した結果、大きな多結晶ナノシートが作製できた。また、電子回折の結果、そのなかのナノシートは、3つの異なっ

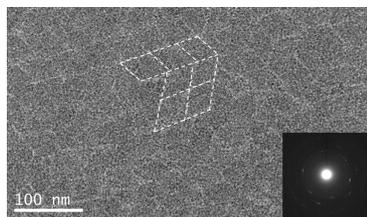


図5 多結晶チタン酸ナノシートのTEM像とSAED

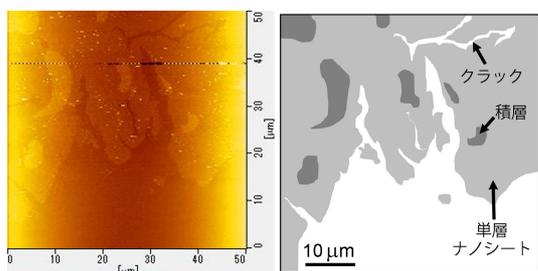


図6 多結晶チタン酸ナノシートのAFM像

た方向を向いており、比較的結晶方位もそろっていることが分かった(図5)。AFM像からは、面内サイズが数十ミクロンの多結晶ナノシートが観察された(図6)。

クラックの抑制やさらに大きな面内サイズにすることなどまだ多くの改善が必要ではあるものの、このような方法で、多結晶ではあるものの大きなナノシートが作製できることが分かった。

(1)と(2)の2つの方法での金属酸ナノシート薄膜のボトムアップ合成を検討した結果、このような形態制御においては、自形形態をもつものが作りやすいという特長などを活かすことにより、ボトムアップ合成特有の形態の薄膜が作製できることが分かってきた。その形態を有効に活かした応用を考えることにより、新規性や独自性をもった応用展開につなげられる可能性が示唆された。

(3) イオン液体中でのチタン酸ナノシートのボトムアップ合成

ナノシート薄膜作製においては、ナノシートの形態制御が重要であることが分かった。そこで、層状金属酸塩の層剥離に用いられるTBA⁺イオンの塩であるTBAClイオン液体を水の代わりに溶媒として用いるとどのような形態のナノシートが生成するのかを調べることとした。

TBACl, TIP, 40% TBAOH水溶液を混合して80℃で加熱してチタン酸ナノシートをボトムアップ合成した。その結果、イオン液体中でもチタン酸ナノシートが生成することが分かった。TBACl以外の耐塩基性があるイオン液体中でも、ナノシートは得られた。しかし、水溶媒の場合と比べて、ナノシートが生成する条件は狭かった。イオン液体中ではチタン酸イオンの溶解度が水溶液中より大きいということ以外に、TBA⁺とOH⁻のあいだでのホフマン分解反応などによるOH⁻濃度の減少が悪影響してしまうことが分かった。

TBAClイオン液体中で合成されたチタン酸ナノシートは、3~4 nmの非常に小さい面内サイズをもつものであった(図7)。面内サイズが小さいということは、表面積に対する末端の長さが長い。つまり、末端を有機配位子などで化学修飾して用いる応用に適した形態のナノシートがイオン液体溶媒を用いることで得られると分かった。

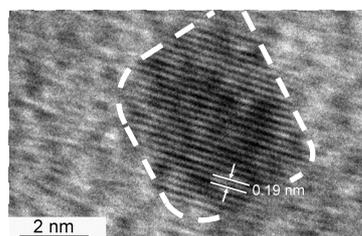


図7 TBAClイオン液体中で合成されたチタン酸ナノシートのTEM像

そのほか、水溶液中ではチタン酸ナノシートは剥離して存在しているのに対して、イオン液体中では積層した層状チタン酸塩として存在しているという違いなども観察された。しかし、このような違いは結晶化機構などにはあまり大きく影響していないことも分かった。むしろ、結晶化中でも OH⁻濃度が減少し続けていることが結晶化を阻害しており、イオン液体溶媒ならではの特長を表れにくくしている可能性がある。(1)でのアルミノリン酸ナノシートの合成のような中性領域でのナノシート合成に用いることにより、ここでは見えなかったイオン液体の面白い特長が現れるのではないかと期待される。

(4) ナノシート合成に必要な条件の解明

金属酸ナノシート薄膜のボトムアップ合成を検討するうえでも、そもそも、なぜ金属酸ナノシートがボトムアップ合成できるのかは重要な課題である。

ボトムアップ合成では、金属酸と TMAOH などの塩基との酸塩基反応が重要な役割を担う。しかし、層状コバルト酸 HCoO_2 は TMAOH とは反応しない。そこで、その原因を調べるために、 LiCoO_2 を酸処理して、不均化反応を利用して様々な酸化数のコバルトイオンを含む層状コバルト酸を合成し、TMAOH と反応させた。その結果、コバルトイオンの酸化数が 3.6 以上になると、TMAOH との反応が急激に進み、コバルト酸ナノシートが生成して上澄み中に分散することが分かった(図 8)。同様の金属イオンの酸化数の影響が、マンガン酸ナノシートの生成に対しても観察された。また、それらの結果を比較することにより、金属イオンの酸化数の影響は、金属酸の酸性度などよりはむしろ、生成する金属酸ナノシートの負電荷密度に関係していることも分かった。つまり、金属酸ナノシートの負電荷密度が小さくないと、ナノシートは合成されないということが示唆された。

これまでにボトムアップ合成した金属酸ナノシートに対しても、ナノシートの負電荷密度について調べた。例えば、層状チタン酸塩として、いくつかの化合物が知られている

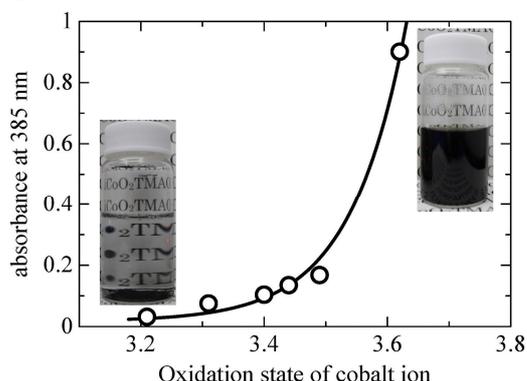


図 8 種々の酸化数のコバルト酸と TMAOH 水溶液との反応で得られた試料の外観と、上澄みの UV-vis スペクトルにおけるコバルトイオンの λ_{max} での吸光度のコバルト酸の酸化数に対する変化

が、ボトムアップ合成されるのはレピドクロサイト型構造の層状チタン酸塩が層剥離したものばかりである。そこで、様々な層状チタン酸塩のチタン酸層の負電荷密度を調べた結果、レピドクロサイト型構造のものが最も小さい負電荷密度をもつことが分かった。ニオブ酸やタンタル酸のナノシートについても同様に結果が得られた。

金属酸ナノシート薄膜の作製について、(1)~(3)のように結晶化挙動をもとに考えることも重要であるが、そもそも、どのような構造をもつナノシートであればボトムアップ合成できるのかを考えるうえで重要な指針が示されたと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

T. Ban, Y. Kondo, Y. Ohya, "Bottom-up synthesis of titanate nanoflakes and nanosheets in ionic liquid solvents," *CrystEngComm*, 査読有, **18** [45], 8731 - 8738 (2016). DOI: 10.1039/C6CE01543C

T. Ban, T. Nakagawa, Y. Ohya, "Bottom-up synthesis of titanate nanosheets in aqueous sols and their morphology change by the addition of organic ligands and dialysis," *Cryst. Growth Des.*, 査読有, **15** [4], 1801 - 1807 (2015). DOI: 10.1021/cg501852a

〔学会発表〕(計 16 件)

近藤靖彦, 伴隆幸, 大矢豊, "嵩高い層間陽イオンをもつ層状金属酸塩のイオン液体中でのボトムアップ合成," 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 2017 年 1 月 13 日, 岡山コンベンションセンター (岡山県岡山市)

脇田高弘, 伴隆幸, 大矢豊, "コバルト酸およびマンガン酸ナノシートの生成に対する金属の酸化数の影響," 日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 8 日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

T. Ban, Y. Kondo, T. Nakagawa, Y. Ohya, "Bottom-up synthesis of titanate nanosheets in ionic liquids," 6th International Congress on Ceramics, 2016 年 8 月 23 日, ドレスデン (ドイツ)

近藤靖彦, 伴隆幸, 大矢豊, "イオン液体を用いた小さなチタン酸ナノフレークのボトムアップ合成," 日本ゾル-ゲル学会 第 14 回討論会, 2016 年 8 月 8 日, 早稲田大学 西早稲田キャンパス (東京都新宿区)

近藤靖彦, 伴隆幸, 大矢豊, "イオン液体中での小さいチタン酸ナノシートの合成," 第 52 回東海若手セラミスト懇話会 2016 年夏期セミナー, 2016 年 6 月 23 日, 十八楼 (岐阜県岐阜市)

T. Ban, K. Imaeda, T. Nakagawa, Y. Ohya,

“Morphology control of titanate nanosheets synthesized by aqueous solution process,” 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 2016年5月9日, 東大寺総合文化センター(奈良県奈良市)

T. Ban, “Bottom-up synthesis of metalate nanosheets by aqueous solution process,” 25th Annual Meeting of MRS-Japan 2015, 2015年12月8日, 横浜情報文化センター(神奈川県横浜市)

入山翔太, 伴隆幸, 大矢豊, “水熱合成による層状アルミノリン酸塩から多孔質リン酸アルミニウムへの構造変化” 日本ゾル-ゲル学会 第13回討論会, 2015年11月19日, 北海道大学(北海道札幌市)

近藤靖彦, 伴隆幸, 大矢豊, “イオン液体中でのチタン酸ナノシートのボトムアップ合成,” 日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム, 2015年9月16日, 富山大学 五福キャンパス(富山県富山市)

T. Ban, T. Nakagawa, Y. Ohya, “Bottom-up synthesis of large titanate nanosheets by aqueous solution process,” XVIII International Sol-Gel Conference, 2015年9月8日, メルパルク京都(京都府京都市)

入山翔太, 伴隆幸, 大矢豊, “嵩高い層間カチオンをもつ層状アルミノリン酸塩の多孔質リン酸アルミニウムへの構造変化,” 第50回東海若手セラミスト懇話会 2015年夏期セミナー, 2015年6月25日, アヤハレークサイドホテル(滋賀県大津市)

入山翔太, 伴隆幸, 大矢豊, “嵩高い層間カチオンをもつ層状アルミノリン酸塩の一段階合成,” 日本セラミックス協会 2015年年会, 2015年3月18日, 岡山大学 津島キャンパス(岡山県岡山市)

中川拓也, 伴隆幸, 大矢豊, “水溶液プロセスにより合成したチタン酸ナノシートの形態や層剥離の制御,” 第53回セラミックス基礎科学討論会, 2015年1月8日, 京都テルサ(京都府京都市)

T. Ban, T. Nakagawa, Y. Ohya, “Bottom-up syntheses of layered metalates with bulky interlayer cations and titanate nanosheets by aqueous solution process,” 5th International Congress on Ceramics, 2014年8月19日, 北京(中国)

中川拓也, 伴隆幸, 大矢豊, “有機配位子を用いたチタン酸ナノシートのボトム・アップ合成,” 日本ゾル-ゲル学会 第12回討論会, 2014年8月7日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

中川拓也, 伴隆幸, 大矢豊, “ゾルゲル法を用いたチタン酸ナノシートのボトム・アップ合成,” 第46回東海若手セラミスト懇話会 2014年夏期セミナー 2014年6月26日, 希望荘(三重県菟野町)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伴 隆幸 (BAN, Takayuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 70273125