

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05647

研究課題名(和文) 高次構造制御による歪み誘起電気的特性発現

研究課題名(英文) Development of electric properties induced by distortion of controlled structures

研究代表者

小林 亮 (Kobayashi, Makoto)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

研究者番号：50613395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々なアスペクト比を有するルチル型およびブルッカイト型酸化チタンナノロッド結晶の合成に成功した。圧粉体の交流インピーダンス測定から、ルチル型では誘電率が增大するアスペクト比のしきい値が存在することが示唆された。ブルッカイト型では、アスペクト比が小さいほうが高誘電率を示す傾向が観察された。走査型プローブ顕微鏡を用いたナノロッドの電気化学特性評価では、応答は観察されたものの、正確な誘電率算出には至らなかった。目標であった形態と機能の関係調査においては一定の成果が得られ、単粒子に対する誘電特性評価においては次につながる大きな進展が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子の機能が形態により変化することは報告されているものの、その本質を調査した研究は僅少である。本研究ではこの難題に挑み、酸化チタンをモデル化合物として選択し、異方成長と機能の関連を調査した。結果、異方成長により歪みが生じることや電気的特性との関連をある程度明らかにするとともに、ナノロッド1つの電気化学特性評価に対して一定の指針を示すことができた。これらナノ粒子の形態と機能に関して蓄積された基礎的な知見は、今後、よりポテンシャル高い化合物への応用が期待できることから、学術的・社会的な意義は十分にあったといえる。

研究成果の概要(英文)：Rutile and brookite-type titania nanorods with various aspect ratios have been successfully synthesized. AC impedance measurement of nanorod green bodies indicates that the threshold of dielectric constant enhancement by anisotropic growth along the c-axis may exist. Brookite nanorods with a higher aspect ratio exhibited a lower dielectric constant. Electric properties of nanorods were evaluated by scanning probe microscopy, however, the dielectric constant was not calculated properly due to the measurement geometry. In this study, an investigation of the relationship among morphologies and properties was successfully performed to some extent and new knowledge for the evaluation of electric properties of a single particle was accumulated.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化チタン 形態制御 ナノ材料 誘電率 異方結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

物質は、サイズ、形態により機能が変化するため、高機能化や新機能発現を目指したそれらの制御に関する基礎から応用に向けた幅広い研究が多数行われてきた。金属やセラミックス粒子に対しては、機能発現や高機能化を目指した、ナノ化や異方成長制御に注力がされてきた。固相法、液相法、気相法いずれの手法によってもナノ粒子合成や異方成長制御は達成されるものの、液相法による粒子合成がもっとも多様な成果を挙げている。具体的には、液相法により、0次元のナノ粒子だけではなく、ナノワイヤー、ナノウィスカー、ナノシート、ナノロッド、ナノプレートといった形態が制御されたナノ結晶が様々な物質について合成されており、形態制御による高機能化や機能発現が報告されている。このような機能変化は、比表面積の増大、高エネルギー面の露出、歪みの導入などに起因しており、計算や計測技術の発展に伴い、それら機能変化が理論的にも立証されるようになってきた。一方で、狙った形態を持つ粒子が合成できない、理論通りの機能が発現しないといったケースも散見される。これは、高純度なサンプルが合成できていない、測定手法が適切でない、理論に誤りがある、ことによるものと考えられる。すなわち、高機能粒子のテーラーメイド合成とそれらの正確な機能評価には至っておらず、形態変化による機能発現機構の理論についても未解明な部分が多い。したがって、無機ナノ粒子分野では、形態制御により物質の機能が本質的にどのように変化するか、という「問い」が存在していた。

## 2. 研究の目的

無機ナノ粒子における形態と機能の関係を調査するために、本研究課題では、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )に着目した。酸化チタンは幅広く用いられている機能性材料であるため、本課題の問いに対する一般的な答えを提供するだけでなく、産業的なインパクトもある。さらには理論も含めた多角的な研究が行われている基幹物質であり、「問い」への回答の対象としては好適であると考えた。そこで本研究課題では、異方成長した酸化チタン多形ナノ粒子1つ(単粒子)の機能評価を通して、電気的性質が“歪み”により“本質的に”どのように変化するかを明らかにすることを目標とした。懸濁系における触媒反応などとは異なり、誘電性や電気伝導性といった電気的な特性は、得られた物質が粒子であっても成型体や薄膜を作製してから評価される。そのため、粒子界面の影響が無視できず、期待通りの機能が発現しないばかりが、そのナノ粒子の本質的な機能が評価し難い。本研究課題では、形態と結晶型が同時に制御=高次構造制御されたナノ粒子の単粒子測定によりナノ粒子本来の機能を調査することで、構造と機能の相関を明確にし、形態制御による高機能材料開発の指針を提示することを目指した。より具体的には、ナノウィスカーやナノロッドの単粒子評価を行い、形態制御による歪みと結晶型の違いによる相対的な歪みがどのように機能に影響を与えるかを明らかにすることを目標とした。

## 3. 研究の方法

酸化チタンの結晶型と形態を同時に制御することは困難であるが、研究代表者らは、これを実現するプロセスを開発していた。<sup>1)</sup>本研究ではこの方法を発展させ、アスペクト比を制御した酸化チタン多形ナノロッドを合成し、その電気化学特性評価を実施する。形態と機能の関係を正確に明らかにするために、走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いたナノロッド単粒子の電気化学評価を実施した。

## 4. 研究成果

### (1) 一次元異方成長酸化チタン多形ナノ結晶の合成

既報<sup>1)</sup>に基づいて水溶性チタン錯体を調製し、錯体の配位子や添加物を変えることでアスペクト比の異なるナノロッドの合成を試みた。<sup>2)</sup>グリコール酸チタン錯体にグリコール酸を添加した水溶液の水熱処理では、グリコール酸の添加量により得られるルチル型酸化チタンナノロッドのアスペクト比が増大する傾向が確認され、3(平均粒径:  $50\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ )~9( $90\text{ nm} \times 800\text{ nm}$ )の範囲で制御されたナノロッドの合成に成功した(Figs. 1(a, b))。また、L-ロイシン酸を添加物として用いると、アスペクト比が16( $120\text{ nm} \times 1900\text{ nm}$ )のルチルナノロッドが得られた(Fig. 1(c))。ブルッカイト型酸化チタンにおいては、グリコール酸チタン錯体にジメチルアミンに添加物として用いた場合に、アスペクト比が1とみなせる平均粒径が $80\text{ nm} \times 80\text{ nm}$ の多面体結晶が析出した(Fig. 1(d))。クエン酸チタン錯体にアンモニア水を添加物として加えた場合は、アスペクト比が8( $150\text{ nm} \times 1200\text{ nm}$ )のロッド状結晶が観察された(Fig. 1(e))。これら得られた試料粉末は、単相のルチル型もしくはブルッカイト型であることを、XRD測定およびラマン分光測定により確認している。粒子の電子回折図形はすべてスポットパターンであり、これらの粒子が単結晶であることが明らかとなった。またその解析により、ルチル型では、長軸がc軸に平行であり、その法線方向は[110]であった。ルチル型酸化チタンのWulff多面体は、アスペクト比が2~4のロッド状形状であり、長軸が[001]、短軸が[110]である。<sup>3)</sup>また、結晶が成長する反応場が酸性であるほどアスペクト比が減少することが報告されている。<sup>3)</sup>本課題では、グリコール酸を

添加することにより、アスペクト比が 3 から 9 まで増加し、その長軸方向が[001]であったことから、グリコール酸の添加により、*c* 軸方向への異方成長が制御されたことが明らかとなった。ブルッカイト型酸化チタンにおいては、アスペクト比が 8 の結晶において、長軸方向が[001]であり、その法線方向は[210]であった。アスペクト比が 1 の多面体粒子では、ブルッカイト型酸化チタンの{210}, {310}, {-310}にアサインされるスポットが確認された。ブルッカイト型酸化チタンの Wulff 多面体は、様々な面が露出した多面体粒子として描かれるが<sup>4)</sup>、溶液合成においては、アスペクト比が 3 程度の棒状粒子として析出することが多く、その長軸方向は[001]である。これらのことから、本法により、*c* 軸方向への成長が制御されたブルッカイト型酸化チタンの合成に成功したといえる。

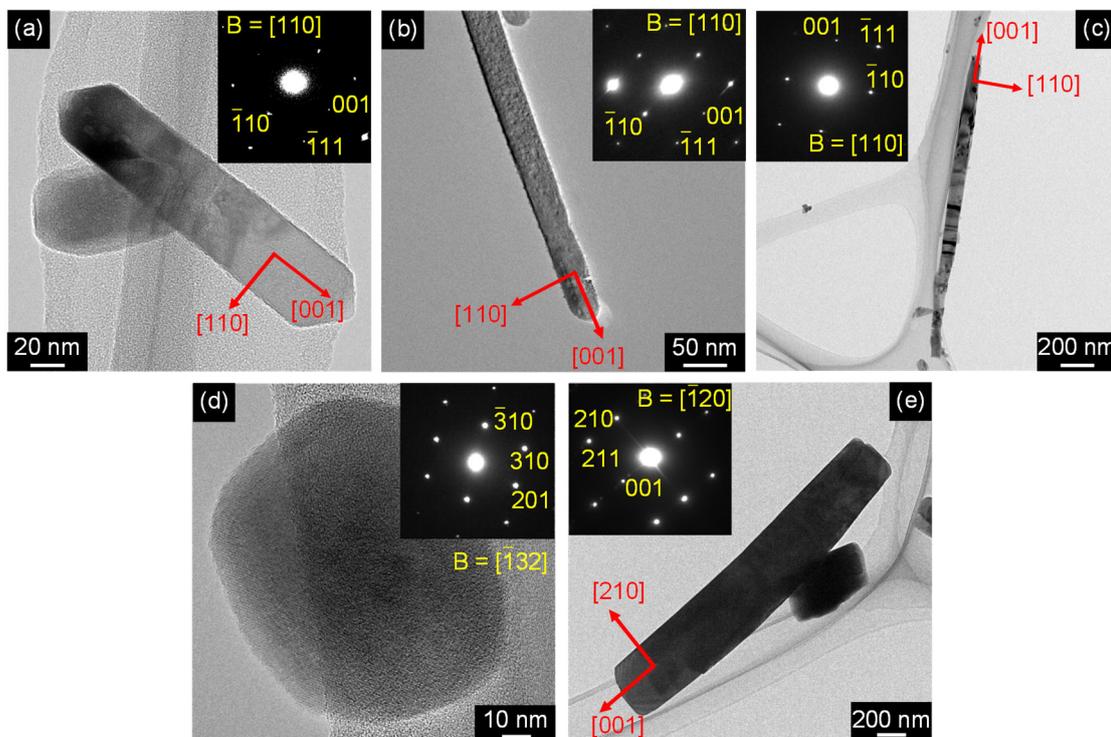


Fig. 1. TEM images and electron diffraction patterns of (a-c) rutile-type and (d, e) brookite-type titania nanorods.

## (2) 異なるアスペクト比を有する酸化チタン多形ナノロッドの誘電特性

水溶性チタン錯体の水熱処理に得られた酸化チタン粉末から付着した有機分を除去するために、大気中で  $773\text{ K} \cdot 1$  時間の熱処理を行った。熱処理を行った酸化チタン粉末に焼結助剤としてポリビニルブチラル (PVB、平均重合度: 530~730) を加えて混合後、一軸加压によりペレット化した。続いて、冷間等方圧プレスを用いて  $100\text{ MPa}$  の加压を行った後に、大気下で  $923\text{ K}$  で 12 時間の熱処理を行い、圧粉体を作製した。圧粉体の XRD 測定および SEM 観察では、結晶相の変化や形態の変化は確認されなかった。得られた圧粉体は  $383\text{ K}$  で乾燥させ、クイックコーターを用いて圧粉体の上面と下面に金を、 $30\text{ nm}$  厚になるように蒸着させた。圧粉体を金電極で挟み込みキャパシタ構造を形成させ、 $0.5\text{ V}$  の交流電圧を印加し、周波数を  $50\text{ Hz}$  から  $1\text{ MHz}$  の間で変化させながら静電容量を測定した。この測定から算出した  $100\text{ kHz}$  における誘電率を Fig. 2 に示す。

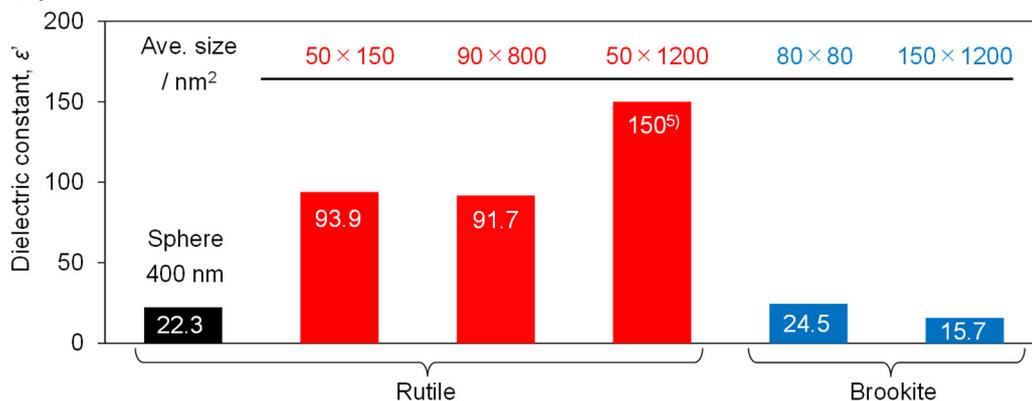


Fig. 2 Summary of dielectric constants of titania green bodies evaluated by AC impedance measurements

ルチル型では、本研究課題で作製したナノロッドが、市販の球状ナノ粒子よりも高い誘電率を示した。また、アスペクト比が3および9のナノロッドでは誘電率に変化がみられず、その値は、既報<sup>5)</sup>のアスペクト比24のナノウィスカーに比べ小さくなった。ルチル型酸化チタンの理論誘電率は120程度であり、*c*軸方向には170程度を示す<sup>6)</sup>。ナノウィスカーでの大きな誘電率は、結晶の*c*軸方向への大きな異方成長に伴い[001]に沿ったTi-O結合のソフト化が生じたことによるものと考えている。そこで、本研究課題で合成したナノロッドのラマン分光測定を行った

(Fig. 3)。ルチル型酸化チタンにみられる  $B_{1g}$  ( $143\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $447\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  ( $612\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{2g}$  ( $826\text{ cm}^{-1}$ )の4つのラマンモードのうち、市販の球状ルチル型酸化チタンと比べて合成した試料では、 $E_g$ モードにごくわずかなレッドシフトが観察されるのみであり、*c*軸の法線方向の[110]に相当する  $A_{1g}$ モードにはほとんど変化がみられな

かった。誘電率が向上したアスペクト比24のナノウィスカーでは  $A_{1g}$ モードにも変化が見られたことから<sup>5)</sup>、本研究課題で検討したアスペクト比9以下の範囲では誘電率向上に効果的な歪みが誘起されなかったために誘電率が変化せず、アスペクト比9以上の範囲で誘電率が大きく上昇する閾値が存在すると推察した。ブルッカイト型では、アスペクト比が小さい粒子の方がわずかに大きな誘電率を示し、アスペクト比と誘電率に相関がある可能性が示唆された。また、多形で比較すると、ブルッカイト型酸化チタンナノロッドに比べてルチル型酸化チタンナノロッドが高い誘電率を示すことが分かり、この傾向が理論値と一致することを確認した。圧粉体の外形から密度を見積もったところ、いずれの圧粉体でも形状、多形に関わらず、 $2\text{ g cm}^{-3}$ 程度と、理論密度(ルチル： $4.23\text{ g cm}^{-3}$ 、ブルッカイト： $4.13\text{ g cm}^{-3}$ )の半分以下であり、十分な密度が得られなかった。圧粉体の上面と断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、圧粉体内の粒子に配向性はなく、多数の間隙が確認された。より高温での処理により密度は上昇するものの、形態や多形が維持されなかった。これらの結果から、粒子の形態を維持したまま圧粉体を作製すると、その形状に起因して粒子間に間隙が生まれ、その粒子がもつ機能を正しく評価することが困難であることが示された。

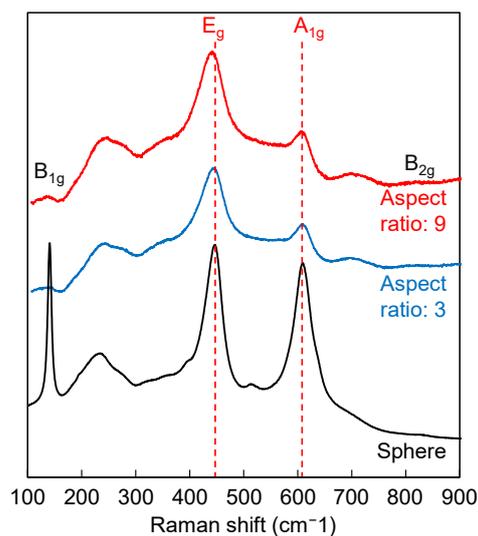


Fig. 3 Raman spectra of rutile particles

### (3) 走査型プローブ顕微鏡を用いたナノロッドの電気特性評価

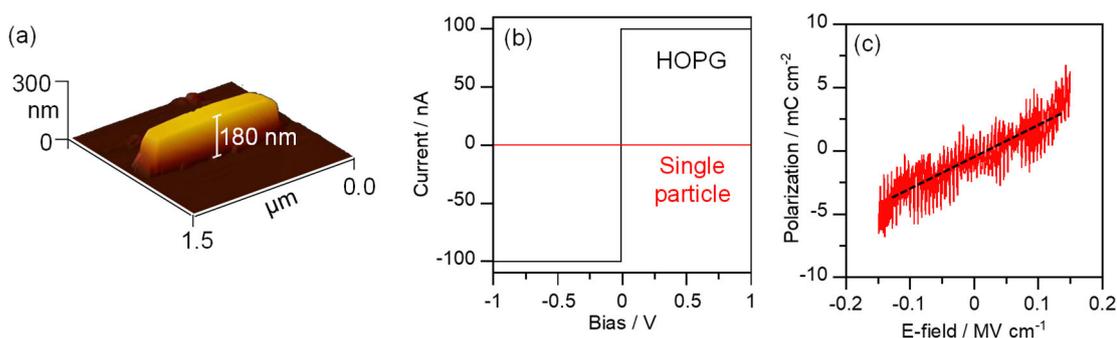


Fig. 4 (a) AFM image of a brookite nanorod. (b) I-V and (c) P-E curves of a brookite nanorod agglomeration.

課題申請時より予想していたように、圧粉体では正確な特性評価が困難であったことから、SPMを用いた電気化学特性評価を試みた。種々の検討の結果、基板としては高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いることが最も適切だと判断された。HOPG上にナノロッド単粒子をマウントし、AFM像観察を行うことには成功した(Fig. 4(a))が、プローブが単粒子に衝突し、粒子を動かしてしまうために、カンチレバー/単粒子/HOPGからなるキャパシタ構造を作製することはできなかった。そこで、ナノロッド凝集体に対してプローブを接地させ評価を試みた。試料上に上部電極となるロジウムがコートされた導電性カンチレバーを接地させ、カンチレバー/ナノロッド凝集体/HOPGからなるキャパシタ構造を形成させた。電流-電位(I-V)測定では、ナノロッドがキャストされていない基板部分で抵抗がほとんど観測されなかったことに対

し、ナノロッド凝集体では抵抗が観測された (Fig. 4(b))。このことからカンチレバーはナノロッド上に位置していると考え、この状態で分極-電場 (P-E) 測定を行ったところ、電場に対して線形な誘電応答が確認された (Fig. 4(c))。この結果から誘電率を算出したところ、10 万を超える値となった。種々の検討の結果、この巨大な誘電率の大部分はカンチレバー治具/空気/基板という空気層由来であり、試料由来の成分はマスクされていると結論付けた。以上より、ナノロッド単粒子の測定には、空気層の影響を除去した測定システムの開発が必要であることが明らかとなった

<引用文献>

- 1) M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita, V. Petrykin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1285–1308 (2010).
- 2) M. Kobayashi, H. Kato, M. Kakihana, *Nanomater: Nanotechnol.*, 3, 1–10 (2013).
- 3) P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey, S. C. Parker, *J. Mater: Chem.*, 7, 563–568 (1997).
- 4) X. Q. Gong, A. Selloni, *Phys. Rev. B*, 76, 235307 (2007).
- 5) M. Osada, M. Kobayashi, M. Kakihana, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 593–597 (2013).
- 6) E. Shojaee, M. Abbasnejad, M. Saeedian, M. R. Mohammadizadeh, *Phys. Rev. B*, 83, 1–10 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小林亮	4. 巻 315
2. 論文標題 水溶液プロセスによる無機結晶の構造形態制御と高機能化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 東海化学工業会会報	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 9件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Makoto Kobayashi, Masaki Yokoyama, Eisuke Yamamoto, Minoru Osada
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis and dielectric properties of 1D titania nanocrystals
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林亮, 加藤英樹, 長田実, 垣花真人:
2. 発表標題 水溶液を用いたセラミックスの構造・形態制御とその展開
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第19回討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 水溶液プロセスによる無機結晶の構造形態制御と高機能化
3. 学会等名 第57回 東海化学工業会賞 受賞記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, 長田実
2. 発表標題 合成・計算・計測の融合によるナノ材料創出
3. 学会等名 第18回 新機能無機物質探索研究センター・シンポジウム 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山政季, 小林亮, 山本瑛祐, 長田実
2. 発表標題 水熱法により合成した酸化チタン多形ナノロッドの誘電特性
3. 学会等名 日本電子材料技術協会2020年度第57回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山政季, 小林亮, 山本瑛祐, 長田実
2. 発表標題 ルチル型およびブルッカイト型酸化チタンナノロッドの水熱合成と誘電特性評価
3. 学会等名 2020年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山政季, 小林亮, 山本瑛祐, 長田実
2. 発表標題 酸化チタン多形ナノロッドの合成と誘電特性評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Minoru Osada, Masato Kakihana
2. 発表標題 Hydrothermal Synthesis of Oxide Nanocrystals with Various Morphologies
3. 学会等名 The 13th Pacrim Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Minoru Osada, Masato Kakihana
2. 発表標題 Synthesis of Oxide Nanocrystals with Controlled Morphologies by Hydrothermal Method
3. 学会等名 The 4th International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 合成・計算・計測による材料研究
3. 学会等名 第12回ワークショップ「固体材料合成および評価技術の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林亮
2. 発表標題 学問融合によるナノ材料開発
3. 学会等名 第4回IMaSS交流会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masato Kakihana, Makoto Kobayashi, Koji Tomita, Yasushi Sato, Hideki Kato
2. 発表標題 Synthesis of inorganic materials by solution process using inorganic clusters
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-Ceramics 36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 垣花眞人, 小林亮, 富田恒之, 加藤英樹, 佐藤泰史
2. 発表標題 無機クラスターを活用した水溶液プロセスによる高機能無機材料合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Minoru Osada, Masato Kakihana
2. 発表標題 Hydrothermal Synthesis of Rutile-type Titania Crystals with Pseudocubic Shapes
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Minoru Osada, Masato Kakihana
2. 発表標題 Hydrothermal Synthesis of Rutile-type Titania Nanocrystals with Controlled Morphologies
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山政季, 小林亮, 山本瑛祐, 長田実
2. 発表標題 酸化チタンナノロッドの水熱合成と誘電特性評価
3. 学会等名 2019年度 日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋大学未来材料・システム研究所長田研究室ウェブサイト <a href="http://mosada-lab-nagoya.com/">http://mosada-lab-nagoya.com/</a>
---

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
---------	---------