

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550174

研究課題名（和文） 酸化チタンおよびチタン酸塩コロイドの水溶液を用いたゾルゲル法による薄膜作製

研究課題名（英文） Fabrication of thin films by sol-gel method using aqueous solutions of colloidal titanium oxide and titanate nanocrystals

研究代表者

伴 隆幸 (BAN TAKAYUKI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：70273125

研究成果の概要（和文）：ゾルゲル法では、金属成分が溶解した溶液を塗布して熱処理するだけで、ナノスケールの厚さの薄膜を作製できる。従来の方法では、熱処理により薄膜を結晶化するが、本研究では、既に結晶化した酸化チタンや層状構造の様々な金属酸塩結晶のコロイドが分散した透明水溶液の低温での合成法を見出し、それらを用いて薄膜を作製した。その結果、コロイド間の相互作用やコロイドの形態に由来する様々なナノ構造の薄膜が作製できた。

研究成果の概要（英文）：Transparent aqueous solutions of colloidal nanocrystals of titanium oxide and different layered metallate were synthesized at low temperature. The fabrication of metal oxide thin films was examined by the sol-gel method using the colloidal solutions. The metal oxide films thus obtained had different nanostructures, which were attributed to the interaction between the nanocrystals and the shapes of the nanocrystals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：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：セラミックス，コロイド，ナノ結晶，コーティング，酸化チタン，薄膜，ゾルゲル法，水熱合成

1. 研究開始当初の背景

ゾルゲル法による金属酸化物薄膜の作製では、金属成分が溶解した溶液であるゾルを基板に塗布して、乾燥することでゲル化させ、高温で熱処理することにより結晶性の金属酸化物の薄膜を合成する。物理蒸着法と呼ばれるスパッタリング法やレーザーアブレーション法に比べると、真空装置などの大がかりな装置を必要とせず、化学的な手法を利用した簡便な方法であることが特長である。

ゾルゲル法での金属酸化物の薄膜作製に

おいて、薄膜のナノ構造などは、溶液に溶解した金属種の状態に大きく依存する。水やアルコールに対して難溶解性の金属種に対しては、有機配位子がキレート結合した金属錯体とすることが、広く研究されている。このような金属錯体の溶液ではなく、新たな特長をもった金属種の溶液を用いることは、面白いナノ構造をもった薄膜の作製につながることを期待される。

これまでに我々は、層状構造をもつチタン酸アルキルアンモニウムのナノ結晶の透明

コロイド水溶液を、室温で試薬を混合するだけで合成できることを見出している。このような層状チタン酸塩は従来、高温での固相反応とその後のイオン交換反応により合成されてきた。室温で試薬を混合するだけで、層状チタン酸塩のナノ結晶ができるとは思わなかった。また、そのナノ結晶は水に対して高い分散性を示すという特長をもち、透明なコロイド水溶液になる。このことにより、この面白い発見はゾルゲル法による薄膜作製へ応用できる。その層状ナノ結晶の形態やナノ結晶間の相互作用に起因した微構造をもった薄膜をゾルゲル法で作製できないかと考え、これまでにも、その溶液を用いた薄膜作製を研究してきた。

本研究では、そのチタン酸塩ナノ結晶は、非常に水に対する分散性が高いことに注目し、このコロイドを凝集させることなく酸化チタンに結晶化させることで、結晶化した酸化チタンの透明コロイド水溶液が合成できるのではないかと考えた。従来のゾルゲル法では、非晶質のゲル膜を高温での熱処理により結晶化するが、既に結晶化した金属酸化物ナノ結晶のコロイド水溶液を用いることで、薄膜の作製温度を低くすることが期待できる。それだけではなく、そのようなコロイド水溶液ができれば、メソ孔間に結晶化した金属酸化物の壁をもったメソ多孔体薄膜のゾルゲル法による作製という新たな可能性もでてくる。遷移金属酸化物のメソ多孔体は、界面活性剤と金属成分のハイブリッド材料から界面活性剤を除去することで合成される。しかし、熱処理で壁を金属酸化物に結晶化しようとする、界面活性剤の燃焼温度が低く、その結晶化温度では既に界面活性剤は燃焼して存在しないため、結晶化に伴うイオン拡散でメソ孔が潰れてしまうという問題点がある。そこで、既に結晶化した金属酸化物のゾルを用いると、界面活性剤の除去だけで、メソ孔のあいだの壁が結晶化したメソ多孔体薄膜が合成できると考えられる。

このように、チタン酸塩や酸化チタンのナノ結晶のコロイド水溶液は面白い可能性をもち、酸化チタンだけにこだわらず、チタン以外の金属の金属酸塩についても同様のナノ結晶コロイド水溶液が合成できれば、その応用の幅はさらに広がる。そこで、他の金属酸塩に対しても、チタン酸塩と同様の金属酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液が合成できないかも検討する。

2. 研究の目的

これまでに合成した層状チタン酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液から、酸化チタンナノ結晶のコロイド水溶液を合成する。コロイドの凝集を抑制するために、コロイド表面を有機配位子で化学修飾して水熱処理すること

により、チタン酸塩を酸化チタンに結晶化させることを考えた。その検討を行う前に、まず、有機配位子で化学修飾していないチタン酸塩コロイドを水熱処理したときの、酸化チタンの結晶化挙動を調べることを目的とする研究を行った。

次の研究では、層状構造のチタン酸塩ナノ結晶の表面を有機配位子で化学修飾して水熱処理することにより、酸化チタンナノ結晶が分散した透明コロイド水溶液を合成することと、それを用いて緻密な酸化チタン薄膜やメソ多孔体薄膜をゾルゲル法で作製することを目的とした。

最後に、層状チタン酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液の調製法を、他の金属酸塩へ応用することを目的とした研究を行った。Tiは周期表の4族元素であるので、5族や6族の元素の金属酸塩への展開を考え、ニオブ酸塩とタングステン酸塩に対して、ナノ結晶の透明コロイド水溶液の室温合成を検討した。

3. 研究の方法

(1) チタン酸塩コロイド水溶液の水熱処理

まず、チタン酸テトラメチルアンモニウムのコロイド水溶液を水熱処理して、酸化チタンナノ結晶を合成した。アナターゼ型酸化チタンのナノ結晶が特異な形態に組織化した結晶集合体を得られたので、その形態や結晶方位などを透過型電子顕微鏡(TEM)と電子線回折により解析した。

次に、チタン酸塩コロイド水溶液にチタン板などの基板を浸漬して水熱処理することにより、基板上に酸化チタン薄膜を作製した。ナノスケールの凸凹構造をもつ薄膜が得られ、優れた濡れ性をもつことが期待できたので、水、油(オレイン酸グリセリド)、高誘電率液体(ホルムアミド)の液滴の薄膜上での濡れ特性も調べた。その凸凹構造は、原子間力顕微鏡(AFM)などで詳細に観察した。

(2) 酸化チタンコロイド水溶液の合成

酸化チタンナノ結晶のコロイド水溶液を、チタン酸塩コロイドの表面をクエン酸で化学修飾して水熱処理することで合成した。得られたナノ結晶は、X線回折(XRD)、動的光散乱(DLS)、TEMなどによりキャラクターゼーションした。

次に、合成した酸化チタンコロイド水溶液を用いて、ゾルゲル法により薄膜を作製した。その薄膜の緻密性は屈折率により評価した。

また、酸化チタンメソ多孔体薄膜を作製するために、酸化チタンコロイド水溶液に界面活性剤(トリブロック共重合体)を添加した水溶液を用いて、ゾルゲル法により薄膜を作製した。得られた薄膜の微構造はTEMなどにより観察した。

(3) 種々の金属酸塩コロイド水溶液の合成

まず、ニオブ酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液をチタン酸塩と同様の方法で合成した。そのコロイドのサイズを DLS や TEM で調べ、その結晶構造を XRD, ラマン散乱, 電子線回折により解析した。また、そのニオブ酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液を用いて、ゾルゲル法により酸化ニオブ薄膜を作製した。その薄膜の配向性とニオブ酸塩ナノ結晶の結晶構造の相関性を XRD により調べた。

次に、タングステン酸塩のコロイド水溶液の合成を検討した。チタン酸塩と同様の方法では、ナノ結晶が得られなかったので、層状結晶構造をもつタングステン酸 (H_2WO_4) の層間を、長鎖アルキルをもつアルキルアミンを用いて広げた後、イオン交換するという方法により合成した。

4. 研究成果

(1) チタン酸塩コロイド水溶液の水熱処理

まず、チタン酸塩コロイド水溶液を水熱処理して、その結晶化挙動を調べた。その結果、図 1 に示すような、針状のアナターゼ型酸化チタン結晶が星型に組織化した結晶集合体を得られた。このような形態は、雪の結晶のように六方晶系の結晶ではよく見られるが、アナターゼの結晶系は正方晶系であり、このような形態はほとんど観察されない。そこで、この形態を TEM や電子線回折により解析した。その結果、層状チタン酸塩ナノ結晶の積層、チタン酸塩からアナターゼへのトポクティックな構造変化、およびアナターゼの双晶形成という現象が組み合わさり、その結晶系からは考えられない形態に組織化していることが分かった。

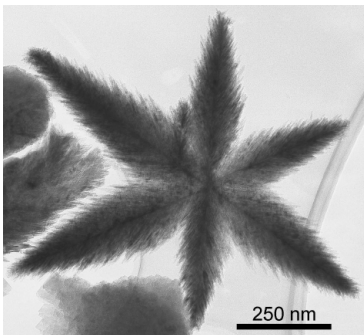


図 1 チタン酸塩コロイド水溶液の水熱処理で得られたアナターゼ結晶の星型集合体

水熱処理によるチタン酸塩ナノ結晶の組織化で面白い形態が得られることが分かったので、次に、これを酸化チタン薄膜の作製へ応用することを検討した。その結果、図 2 に示すような、ナノスケールの凸凹表面をもつ薄膜が得られた。この構造は、図 1 に示す星型構造の 1 本の腕と同じ構造が、柱状に基板上に立つことにより形成されていた。この構造は、Ti 板上には形成されたものの、アルミナ基板上にはできなかったことより、Ti 板

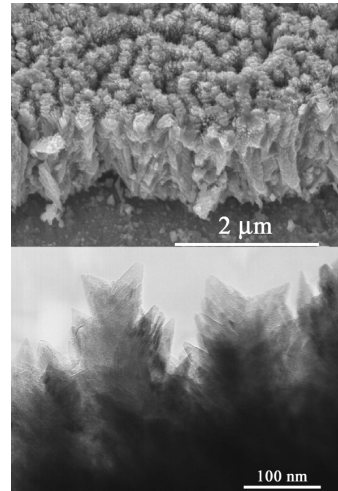


図 2 チタン酸塩コロイド水溶液の水熱処理で得られたアナターゼ薄膜

表面の酸化チタン相も、この形態の形成に対して重要な役割を担っていることも分かった。また、このようなナノスケールの凸凹をもつ薄膜は、面白い濡れ特性を示すことが知られているので、この薄膜に対して、種々の液滴の濡れ特性を調べた。その結果、水に対しても、油（オレイン酸グリセリド）に対しても、また高誘電率液体（ホルムアミド）に対しても、さらにも高い濡れ性を示した。いずれの液滴も接触角はほぼ 0°であった。つまり、親水性と親油性をあわせもつ薄膜となった。また、薄膜表面をドデシルリン酸で処理した場合、高い撥水性を示した。

このように、層状チタン酸塩ナノ結晶の水熱処理による組織化により、面白い形態のナノ結晶集合体や薄膜が得られることが分かった。それが、親水性と親油性をあわせもつ薄膜といった面白い特性にもつながった。

(2) 酸化チタンコロイド水溶液の合成

チタン酸塩コロイドの高い分散性を利用して、酸化チタンのナノ結晶が分散したコロイド水溶液を合成することを検討した。コロイドの凝集を抑制するために、コロイド表面をクエン酸で化学修飾して水熱処理した結果、図 3 に示すような、透明なコロイド水溶液が得られた。コロイドを解析した結果、図 3 に示すような、約 5 nm のアナターゼ型酸化チタンナノ結晶であった。合成した溶液には多くの有機物が含まれるが、ナノ結晶をアルコールで洗浄・回収した後、水にもう一度

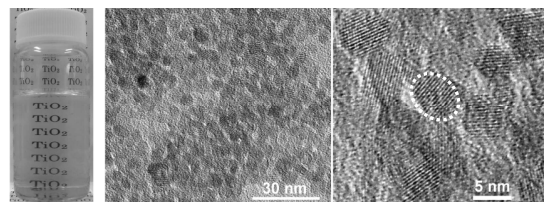


図 3 酸化チタンナノ結晶のコロイド水溶液の概観と酸化チタンナノ結晶の TEM 像

分散すると、高い透明性を維持したまま、有機成分の少ない酸化チタンナノ結晶のコロイド水溶液が得られた。

次に、得られた酸化チタンコロイド水溶液を用いて、ゾルゲル法により薄膜を作製した。この溶液を基板に塗布しただけだと、コロイドの水に対する高い分散性のため、薄膜が水で洗い流されてしまうが、溶液に含まれるテトラメチルアンモニウムイオンの燃焼温度である 300 °C より高い温度で熱処理することで、水に不溶な酸化チタン薄膜が作製できた。300 °C という比較的低い熱処理温度でも、その薄膜の相対密度は 77% と高く、緻密な薄膜であった。この結果より、テトラメチルアンモニウムイオンを紫外線照射などにより分解できれば、さらに低い温度での緻密な酸化チタン薄膜の作製が可能であることが示唆された。

また、酸化チタンコロイド水溶液に界面活性剤（トリブロック共重合体）を添加した溶液を用いて、ゾルゲル法によりメソ多孔体薄膜の作製を試みた。酸化チタンが既に結晶化しているため、メソ孔のあいだの壁が結晶化したメソ多孔体薄膜の作製が期待できる。しかし、図 4 の上の SEM 像のような、酸化チタンナノ結晶と界面活性剤の相相に起因する多孔構造をもつ薄膜となった。酸化チタンナノ結晶は水に対する分散性が高いものの、ゾルゲル過程での濃縮により凝集するため、このような分相構造が生じると考えられた。そこで、酸化チタンナノ結晶の分散性を改善して薄膜を作製した結果、図 4 の下図に示すような、メソ孔の形状にばらつきがあり、規則的な配列はしていないものの、メソ孔をもつ薄膜が得られた。規則配列したメソ孔をもつメソ多孔体薄膜は得られなかったものの、様々な多孔構造をもつ薄膜が作製できるこ

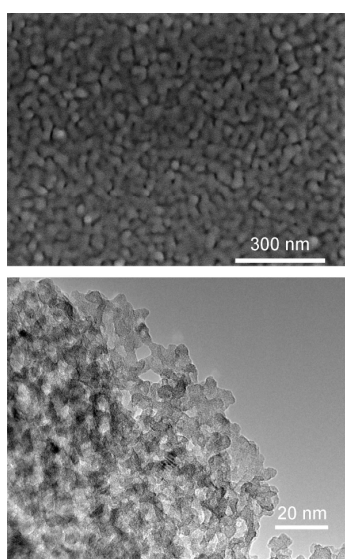


図 4 界面活性剤を添加した酸化チタンコロイド水溶液から得られた様々な多孔質薄膜

とが分かった。

このように、酸化チタンナノ結晶の透明コロイド水溶液の新規の合成方法を見出し、それをゾルゲル法による薄膜作製に応用することで、様々な微構造をもつ薄膜が比較的低い熱処理温度で作製できた。

(3) 種々の金属酸塩コロイド水溶液の合成

層状チタン酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液の合成法の汎用性を調べるために、まず、同様の方法でニオブ酸塩コロイド水溶液の合成を検討した。ニオブエトキシドを水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液と混合して水で希釈した。その結果、チタン酸塩の場合と同様に、図 5 に示すような透明コロイド水溶液が得られた。そのコロイドの粒子サイズは、図 5 に示すように約 2 nm であった。コロイドの構造を調べた結果、この場合も層状構造をもっていることが分かった。層状のニオブ酸塩としては、2 種類の構造が知られているが、 $M_4Nb_6O_{17} \cdot nH_2O$ (M: アルカリ金属) の類似構造をもつことが明らかになった。

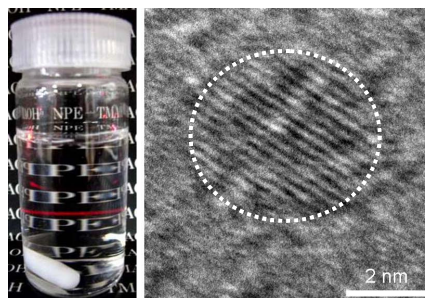


図 5 ニオブ酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液の概観とニオブ酸塩ナノ結晶の TEM 像

また、得られた層状ニオブ酸塩ナノ結晶のコロイド水溶液を用いて、ゾルゲル法により酸化ニオブ薄膜を作製した。その結果、 $T-Nb_2O_5$ 相の配向薄膜が得られた。その配向性は、層状ニオブ酸塩ナノ結晶の基板への配向塗布と、ニオブ酸塩から酸化ニオブへのトポタクティックな構造変化に起因することが分かった。つまり、その配向性は、層状ニオブ酸塩ナノ結晶のコロイド溶液を用いることにより生じたものであった。

次に、タングステン酸塩についても、同様の方法によるナノ結晶コロイド水溶液の合成を検討した。ここでは、取り扱いの容易さからアルコキシドではなく、タングステン酸 (H_2WO_4) を原料として用いた。チタン酸塩の場合と同様に、タングステン酸を水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液と混合した結果、タングステンのポリ酸の水溶液が得られ、コロイド水溶液とはならなかった。そこで、タングステン酸はもともと層状構造をもっているため、長鎖アルキル鎖をもつアルキルアミンを用いて、その層間の H^+ イオンとの酸塩基反応により、相間を広げ、その後、層

間のイオンをテトラメチルアンモニウムイオンとイオン交換した。その結果、チタン酸塩やニオブ酸塩と同様に、層間にテトラメチルアンモニウムイオンをもつ層状タングステン酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液が得られた。

これらの結果より、チタン酸塩だけでなく、5, 6 族元素の金属酸塩に対しても、層間にテトラアルキルアンモニウムイオンをもつ層状金属酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液が室温で簡単に合成できることが分かった。

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 6 件)

- ① T. Ban, Y. Tanaka, Y. Ohya, Fabrication of titania films by sol-gel method using transparent colloidal aqueous solutions of anatase nanocrystals, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 519, No. 11, 2011, pp.3468-3467.
- ② T. Ban, Y. Tanaka, Y. Ohya, Hydrothermal synthesis of highly water-dispersible anatase nanocrystals from transparent aqueous sols of titanate colloids, *Journal of Nanoparticle Research*, 査読有, Vol. 13, No. 1, 2011, pp.273-281.
- ③ T. Ban, N. Nakashima, T. Nakatani, Y. Ohya, Hydrothermal synthesis of oriented anatase films consisting of columnar aggregates and their wetting properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, Vol. 92, No. 6, 2009, pp.1230-1235.
- ④ T. Ban, T. Nakatani, Y. Ohya, Morphology of anatase crystals and their aggregates synthesized hydrothermally from aqueous mixtures of titanium alkoxide and different alkylammonium hydroxides, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 査読有, Vol. 117, No. 3, 2009, pp.268-272.
- ⑤ F. Ogawa, T. Ban, Y. Ohya, Preparation of lamellar hybrid inorganic-organic films of layered titanate and cationic or anionic surfactants, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 516, No. 15, 2008, pp.4863-4867.
- ⑥ T. Ban, T. Nakatani, Y. Uehara, Y. Ohya, Microstructure of six-pointed starlike anatase aggregates, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 8, No. 3, 2008, pp.935-940.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 吉川 尚吾, 伴 隆幸, 大矢 豊, 結晶性ニオブ酸塩の透明コロイド水溶液の調製, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 18 日, 静岡県浜松市

- ② 伴 隆幸, 田中 祐介, 大矢 豊, アナターゼコロイド水溶液を用いたゾルゲル法による薄膜作製, 第 49 回 セラミックス基礎化学討論会, 2011 年 1 月 12 日, 岡山市
- ③ T. Ban, T. Nakatani, N. Nakashima, Y. Tanaka, Y. Ohya, Hydrothermal synthesis of anatase nanocrystals and films from titanate colloidal solutions, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010 年 12 月 19 日, Honolulu, Hawaii.
- ④ 田中 祐介, 伴 隆幸, 大矢 豊, 水溶性チタン酸塩コロイドの結晶化を利用したアナターゼコロイド透明水溶液の調製, 日本ゾルゲル学会 第 7 回討論会, 2009 年 7 月 30 日, 京都市
- ⑤ 田中 祐介, 伴 隆幸, 大矢 豊, チタン酸塩コロイドを原料としたアナターゼ透明水系ゾルの調製, 日本セラミックス協会東海支部 第 38 回東海若手セラミスト懇話会, 2009 年 7 月 9 日, 三重県鳥羽市
- ⑥ 伴 隆幸, 中谷 友彦, 中島 直哉, 田中 祐介, 大矢 豊, チタン酸塩コロイド水溶液からのアナターゼ粉末・薄膜・コロイド水溶液の水熱合成, 第 21 回 東海地区 光電気化学研究会, 2009 年 3 月 13 日, 岐阜市
- ⑦ 田中 祐介, 伴 隆幸, 大矢 豊, アナターゼナノ結晶コロイドの透明水系ゾルの調製, 第 47 回 セラミックス基礎科学討論会, 2009 年 1 月 9 日, 大阪市
- ⑧ 中島 直哉, 中谷 友彦, 伴 隆幸, 大矢 豊, 柱状アナターゼ集合体からなる配向膜の微構造, 第 47 回 セラミックス基礎科学討論会, 2009 年 1 月 8 日, 大阪市
- ⑨ T. Ban, T. Nakatani, Y. Ohya, Influence of starting materials on hydrothermal synthesis of six-pointed starlike anatase aggregates, 21st Congress of the International Union of Crystallography, 2008 年 8 月 26, 27 日, 大阪市
- ⑩ 中島 直哉, 伴 隆幸, 大矢 豊, 柱状結晶集合体からなるアナターゼ薄膜の水熱合成, 2008 年 7 月 31 日, 日本ゾルゲル学会 第 6 回 討論会, 名古屋市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伴 隆幸 (BAN TAKAYUKI)
岐阜大学・工学部・准教授
研究者番号: 70273125

