

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550226

研究課題名(和文)水熱条件下の固相反応を用いた、機能性ナノリボンの調製法の研究

研究課題名(英文) Study on preparation of functional nanoribbons via solid phase reactions under hydrothermal conditions

研究代表者

枝 和男 (Eda, Kazuo)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00193996

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、モリブデンブルーブロンズ($M_{0.3}MoO_3$, $M=K,Rb,Cs,Tl$)のナノリボン調製法の確立を目指して研究を行った。

1) 計画を効率よく進めるため、「簡便で水素含量制御の良い水素モリブデンブルーブロンズ合成法」と「簡単な添加物を用いることで空気除去を必要としない、水熱法によるブルーブロンズ合成法」を開発した。2) 1)の方法を用いて伝導鎖方向によく伸長した $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンを単一相として調製する方法を開発することに成功した。3) これまでの合成法では合成できないCsのブルーブロンズおよびCsとKの混晶ブルーブロンズのナノリボン調製法を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Blue bronzes exhibit numerous interesting behaviors due to the CDW motion at a lower temperature and have been expected to show novel properties when being nanoribbon-like crystals. However, so far it was hardly possible to obtain blue bronze nanoribbons. In this study we aimed at developing preparation methods of them.

First we developed a facile preparation method of single phase of blue bronze. Using the method we have succeeded in preparing the potassium blue bronze $K_{0.3}MoO_3$ nanoribbons grown well along the crystal b axis that corresponds to the direction of quasi-1D metallic conduction. Some properties of the nanoribbons (the electrical conductivity and the magnetic susceptibility of nanoribbon ensemble) were measured. Furthermore, we have succeeded in preparing nanoribbons of cesium blue bronze $Cs_{0.3}MoO_3$ and cesium-potassium blue bronze mixed crystals $Cs_{0.3-x}K_xMoO_3$ ($0 < x < 0.3$) that cannot be obtained by usual preparation techniques such as molten salt methods.

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：無機合成 ソフトケミストリ 機能性酸化物 ナノリボン 水熱合成

1. 研究開始当初の背景

(1) 機能性物質を低温で合成する方法として水熱法がしばしば用いられる。それは、水熱条件下にある溶媒が高い溶解能をもち、難溶性の化合物でさえ溶解し合成できるためである。しかしこの場合、溶解により出発物質の構造が失われ、その構造が生成系に反映されることはない。ところが固相反応では出発物質の構造を受け継がせることによって生成系の構造を制御できる。そこで申請者は、生成系結晶の目的意識的な構造制御を可能とする手段として「水熱条件下という活性で特異な環境で起こる固相反応」に注目し、この新しい領域を研究してきた。

(2) その研究で固相反応における構造転換前後の構造不整合によると考えられる亀裂・剥離によって、結晶がナノメートル太さの針状結晶に細片化される系 ($H_{0.3}MoO_3$, $K_{0.3}MoO_3$ in KCl soln. [文献 1. Eda *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **178**, 158 (2005)] や $NiMoO_4 \cdot nH_2O$ $NiMoO_4$ [文献 2. Eda *et al.*, *ibid.*, **183**, 1334 (2010)]) があることを見出した。このような細片化は、比表面積を上げ、生成物に新たな特性を付与すると期待される。

(3) ブルーロンズ $M_{0.3}MoO_3$ は常温で 1 次元金属であるが、低温では金属-半導体転移を起こし CDW 状態を取り、CDW の滑り運動に由来した非線形電気伝導やメモリー効果などの興味深い物性を示す。最近はその CDW 状態が光に応答して変化することで注目されている [文献 3. Ogawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 256401 (2001)]。コヒーレント長程度のサイズの結晶では、CDW がサイズ効果を受け、バルク結晶とは異なった特性を示すことが報告されている [文献 4. Dumas *et al.*, *Phys. Lett. A*, **373**, 4189 (2009)]。また、光の浸入長 (約 0.1 μm) 程度の厚さの結晶では、結晶全体の CDW 状態を光照射により変化させ得るので、細片化結晶は画期的な光応答非線形伝導材料になると期待される。このため、細片化結晶を方向選択的に結晶成長させて、利用しやすいナノリボンとして取り出すことを着想した。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、水熱条件下で起こる固相反応に特異的に見られる“結晶の細片化”と、その後の“方向選択的な結晶成長”を利用して、機能性酸化物をナノメートルサイズの太さと数百マイクロン以上の長さをもつ針状単結晶 (ナノリボン) 試料として育成する方法を確立することである。

(2) 本研究計画では、電荷密度波 (CDW) の振る舞いに由来した光応答などのため最近

注目されているブルーロンズ $M_{0.3}MoO_3$ ($M=K, Rb, Cs$) やその混晶のナノリボン調製法の確立を目指す。ブルーロンズでは、層間の陽イオンの種類と濃度を変えることによって、伝導鎖の構造を変化させることなく、「電子系の次元性」や「不純物特性」を変化させることができる。また、他の多くの CDW 物質と異なり、蒸気輸送成長などによる合成が難しく、これまでナノリボンなどの形状に調製することはできなかった。そのため、本研究計画の意義は大きい。

3. 研究の方法

(1) 従来からある「出発物質の水素モリブデンブルーロンズの合成法」や申請者が以前に開発した「水熱法による $M_{0.3}MoO_3$ の合成法」は非常に手間がかかる非効率な合成法であるため、新しい視点でこれらの合成法を見直し、効率的に研究計画を実施できる合成法の開発を行った。

(2) 本研究計画で新たに開発された「出発物質の水素モリブデンブルーロンズの合成法」や「水熱法によるブルーロンズの合成法」を用い、出発物質の装填量、水熱処理溶液の組成・濃度、処理時間などの様々なパラメータを変化させて調製条件の検討を行った。得られた試料を粉末 XRD, SEM, TEM, TG-DTA, IR, 原子吸光分析などにより調べ、「結晶の細片化」と“方向選択的な結晶成長”に必要な因子を明らかにし、研究で得られた情報をフィードバックさせてブルーロンズ・ナノリボンの調製法の確立を行った。

(3) ナノリボン形状に由来して発現する特異な電子物性の存在の有無を調べるため、単一相として調製できたブルーロンズ・ナノリボンについては、圧粉体による伝導度測定と粉体による磁化率測定を行い、その電子物性を調べた。

4. 研究成果

(1) 従来の水素ブルーロンズ H_xMoO_3 の調製は、氷浴冷却下、窒素流中で HCl 溶液に懸濁した MoO_3 を顆粒状 Zn で還元することによって得られる。しかし、この方法で得られる H_xMoO_3 の均質性は高くなく、水熱法によるブルーロンズの出発物質として用いた場合、水熱処理時に高い水素含量を持つ部分で起こる H_xMoO_3 の分解反応のため、目的のブルーロンズ以外の物質の生成を引き起こす。この H_xMoO_3 の不均一性は還元時の MoO_3 と Zn の接触の悪さにあると考えられるが、用いる Zn を単純に粉末に替えるだけでは、 MoO_3 を還元する前に粉末の Zn が消費されてしまい、うまく H_xMoO_3 を得ることはできない。本研究では発想を変え、粉末の Zn により効率よく MoO_3 を還元する「簡便で水素含量制御の良い水素モリブデンブルーロンズの合成法」を確立した。この方法を用いると、氷浴冷却や窒素を流しての空気酸化による妨害の抑制

を行わなくても効率よくMoO₃を還元することができ、均質なH_xMoO₃を得ることができる。その詳細については、現在準備している論文で報告する。

(2) 水熱法により酸化物の還元体といえるブルーロンズを合成する場合、水熱合成系に含まれる空気による妨害が問題となる。申請者が以前に開発した「水熱法によるK_{0.3}MoO₃の合成法」ではグローブボックスと真空ラインを用いて容器中の空気や溶液に溶けた空気を完全に除去することによって単一相のK_{0.3}MoO₃の調製を可能にした。しかし、その空気除去操作は非常にわずらわしく、水熱処理溶液の組成・濃度、処理時間などの様々なパラメータを変化させてナノリボン調製法の確立を行うための膨大な実験を実施するには不向きであった。研究計画を効率的に進めるため、より簡便な合成方法を利用できるようにするため、申請者がこれまでの水熱合成の経験で得た知識から水熱処理条件下での有機物、特にアルコール類の還元性を利用して空気による試料の酸化を抑制する方法を検討した。(1)で開発された「水素モリブデンブルーロンズ合成法」で調製されたH_xMoO₃を用いて水熱処理によるK_{0.3}MoO₃の合成を行い、水熱処理溶液へのアルコールなどの添加による空気酸化抑制効果を詳細に調べることにより、「空気除去を行うことなく、大気中での操作だけで実施可能な水熱法による単一相のブルーロンズの合成法」を開発することに成功した。図

1 (b) にその方法により調製された単一相のK_{0.3}MoO₃試料の粉末回折パターンを示す。

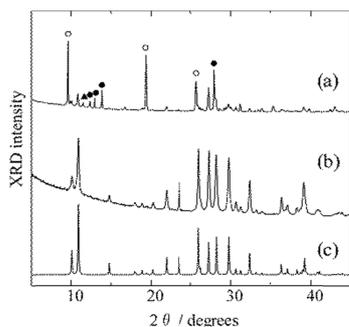


図1. 粉末XRDパターン:

(a) エタノール無添加試料、(b) 2 v/v % 添加試料、(c) から計算純粋 K_{0.3}MoO₃ (計算) (シミュレーション) された回折パターン。図1 (c) のピーク位置と良い一致を示すことがわかる。アルコールを添加しない場合 (図1 (c)), 空気酸化による妨害のため、ブルーロンズ以外の物質 (: レッドブルーロンズ K_{0.33}MoO₃, : カリウムデカモリブデン酸, : MoO₃) が生成する。

(3) (2) で開発された「水熱法によるブルーロンズ合成法」を用い、出発物質の装填量、水熱処理溶液の組成・濃度、処理時間などの様々なパラメータを変化させて、K_{0.3}MoO₃ナノリボンの調製に取り組み、ブル

ーロンズの伝導鎖方向によく伸長したナノリボンを単一相として調製する方法を開発することに成功した。K_{0.3}MoO₃ナノリボンの調製には、出発物質の装填量が重要で、水熱処理時間をいくら長くしても、ナノリボンの伸長が促進されることがないこともわかった。図2にK_{0.3}MoO₃ナノリボンのTEMとED像を示す。この図からリボンの伸長方向が結晶のb軸方向(1次元金属としての電気伝導方向)に一致することがわかる。

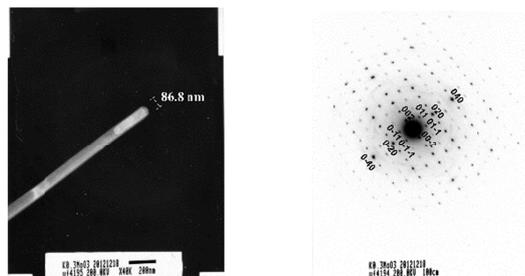


図2. TEMとED像: K_{0.3}MoO₃ナノリボン試料

(4) 申請者が以前に開発した「水熱法によるK_{0.3}MoO₃の合成法」では出発物質としてH_xMoO₃を用いるが、この場合K_{0.3}MoO₃以外のブルーロンズを調製することはできなかった。以前の研究でH_xMoO₃は水熱処理の過程で一旦水和カリウム金属モリブデンブルーロンズに変化してからK_{0.3}MoO₃に転換することがわかっていたので、本研究計画で目指した多種のブルーロンズ・ナノリボンの調製法を確立するため、H_xMoO₃の代わりに水和アルカリ金属モリブデンブルーロンズを出発物質として(2)で開発された「水熱法によるブルーロンズ合成法」に準じて、K_{0.3}MoO₃以外のブルーロンズ・ナノリボンの調製法を確立することに取り組んだ。ただし、研究計画の期間内で効率よく調製法の開発を行うため、対象の陽イオン種として基本となるカリウムと、ブルーロンズをつ

くる4種の陽イオン (K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺) のうち通常のブルーロンズの合成法 (電解析出法) などでは合成できない、合成が最も難しいと予想される、イオ

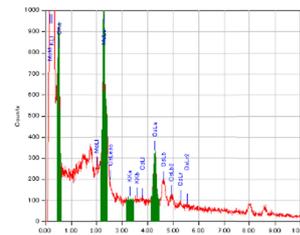


図3. EDS スペクトル: Cs_{0.3}MoO₃ナノリボン試料

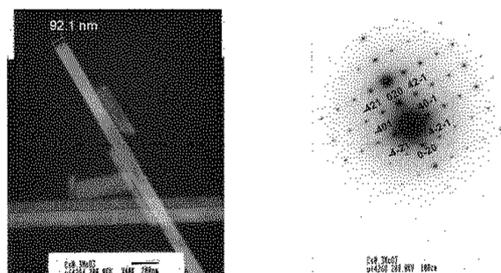


図4. TEMとED像: Cs_{0.3}MoO₃ナノリボン試料

サイズの最も大きなセシウムに絞る、その純粋相および混晶相のブルーロンズ・ナノリボンの生成条件を詳細に調べ、水和アルカリ金属モリブデンブルーロンズを出発物質とした、 $K_{0.3}MoO_3$ 、 $Cs_{0.3}MoO_3$ (図3と4)、 $K_xCs_{0.3-x}MoO_3$

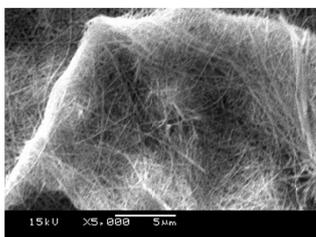


図5 . SEM像

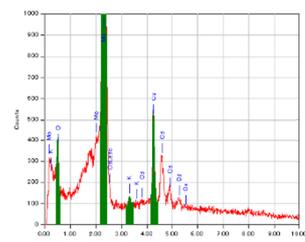


図6 . EDS スペクトル ($K_xCs_{0.3-x}MoO_3$ ナノリボン試料)

(図5と6) ナノリボンの調製法を確立することに成功した。この方法でもブルーロンズの電気伝導方向に沿って伸長したナノリボンが得られることがわかる(図4)。

(5) 単一相として調製されたカリウムブルーロンズ・ナノリボン試料の圧粉体の電気伝導度を四端子法を用いて、室温から25 Kの温度範囲で調べたところ、全温度領域で半導体的な振る舞いを示し、金属-半導体転移に由来する異常点は認められなかった。これは、試料粒子間の界面の大きな寄与によるものと思われる。さらに粉末試料の磁化率をSQUIDを用いて測定したところ、200 K以上でパウリ常磁性(金属)的振る舞いをし、それより低温域で急激な磁化率の低下(金属-半導体転移)を示した。このときの転移温度は、バルク試料のそれより若干高い温度であった。また、この試料は80 K以下の温度領域で不純物または格子欠陥によって起こると考えられる比較的大きなキュリー常磁性による磁化率の増加を示すが、この寄与を差し引いても全温度領域でモル磁化率は正の値を示し、バルク試料とは異なる振る舞いを示すことが確認された。現在、単一ナノリボンの特性を直接調べるため、新たな研究計画に取り組んでいる。

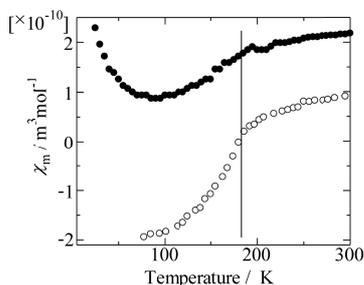


図7 . $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボン試料の磁化率の温度変化

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 1件)

1) "Preparation of Nanoribbons of Blue Potassium Molybdenum Bronze," T. Nishida, K. Eda, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, and M. S. Whittingham, *Chemistry Letters*, 査読有, **42**, 1514-1516 (2013).

DOI: 10.1246/cl.130792

[学会発表](計 3件)

1) "水熱条件下での固相反応を利用した混晶モリブデンブルーロンズ・ナノリボンの調製," 西田孝昌, 枝 和男, 日本化学会第94春季年会(2014年3月27日, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市) 講演番号 1F1-49.

2) "水熱条件下での固相反応を利用したモリブデンブルーロンズ・ナノワイヤーの調製," 西田孝昌・枝 和男, 日本化学会第93春季年会(2013年3月23日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 草津市) 講演番号 2B3-25.

3) "水熱条件下での固相反応を利用したカリウムモリブデンブルーロンズナノワイヤーの調製," 西田孝昌, 枝 和男, 日本化学会第92春季年会(2012年3月26日, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 横浜市) 講演番号 2F1-32.

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~eda/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

枝 和男 (EDA, Kazuo)

神戸大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 00193996

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

斧田 宏明 (ONODERA, Hiroaki)

京都府立大学・大学院生命環境科学研究科・講師

研究者番号: 80360246