

## コバルト酸ナノシートの生成条件の解明

(岐阜大学) ○脇田 高弘・伴 隆幸・大矢 豊

【諸言】当研究室ではチタン酸ナノシートを  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  の加水分解で生じたチタン酸と  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  (TMAOH)との酸塩基反応により、ボトムアップ合成法を用いて得られることを見出している。同様な方法では Nb、Ta、W 系の金属酸ナノシートの合成にも応用できることを明らかにしている。しかし、同様に層状コバルト酸  $\text{HCoO}_2$  を TMAOH と反応させてもコバルト酸ナノシートは合成できなかった。そこで、本研究ではコバルト酸ナノシートができなかった原因を明らかにすることを目的とした。特に、コバルトの酸化数がナノシートの生成に対してどのように影響するかを調べた。また、層状マンガン酸塩に対しても同様の検討を行い、これらの結果をもとに、ナノシートの生成に必要な条件を明らかにすることを試みた。

【実験方法】種々の酸化数のコバルトイオンを含む層状コバルト酸塩を合成するために、 $\text{LiCoO}_2$  を塩酸処理して、 $\text{Co}^{2+}$ の溶出を伴う不均化反応を利用して層状コバルト酸塩中のコバルトイオンを酸化した。また、塩酸の添加量を変化させて種々の酸化数の Co をもつナノシートを調製した。得られた試料を TMAOH と反応させ、コバルト酸ナノシートが生成するかを調べた。次に、マンガン酸ナノシートは  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と TMAOH を室温で混合して合成した。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加量を変化させて、種々の酸化数の Mn をもつナノシートを調製した。

【結果と考察】まず、 $\text{LiCoO}_2$  を種々の量の塩酸で酸処理してコバルトの平均酸化数 3.3 から 3.8 までの層状コバルト酸塩を調製した。これらの試料を TMAOH と反応させた結果、上澄み溶液はコバルトイオンの酸化数が大きいほど黒く濁った。(Fig.1) その溶液を UV-vis スペクトルにおいてナノシートに起因すると考えられる吸収が観察された。その吸収はコバルトイオンの酸化数が約 3.6 で急激に強くなった。(Fig.2) このことより、コバルトイオンの酸化数がナノシートの生成に大きく寄与することが考えられた。そこで次に、コバルト酸と同じ構造をもつマンガン酸ナノシートの生成に必要な金属の酸化数に対しても調べた。 $\text{MnCl}_2$ 、TMAOH と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の反応により、マンガン酸ナノシートの生成を合成した。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加量によりマンガンの酸化数を変化させた。その結果、ナノシートと  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が混在した試料が得られた。そこで、ナノシート中のマンガンイオンの酸化数を XPS で求めた。その結果、ナノシートのマンガンイオンの酸化数は約 3.7 であることが分かった。コバルト酸ナノシートに必要なコバルトの酸化数とわずかな差が生じた。これは、マンガン酸の方がコバルト酸よりわずかに酸性度が小さいことによるものだと考えられた。つまり、金属酸ナノシートの合成には金属酸の酸性度が寄与している可能性があると推測された。

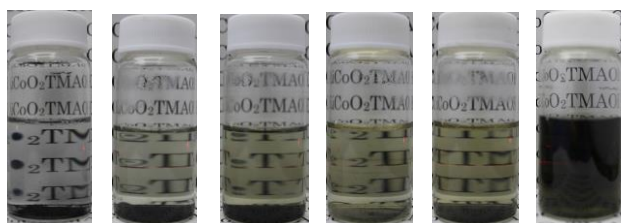


Figure 1 Appearance of the sols obtained by reacting TMAOH aqueous solution with the acid-treated  $\text{LiCoO}_2$ . Oxidation state of Cobalt is (a) 3.21 (b) 3.31 (c) 3.40 (d) 3.44 (e) 3.49 (f) 3.62

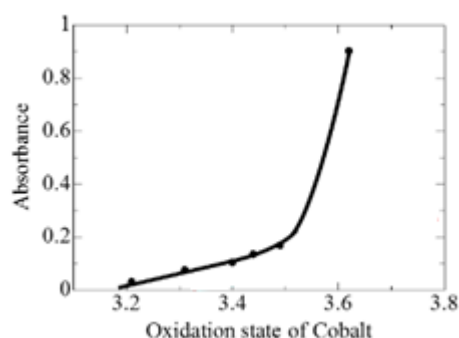


Figure 2 UV-vis spectra of the sols obtained by reacting TMAOH aqueous solution and the acid-treated  $\text{LiCoO}_2$  with different cobalt valences.