

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17875

研究課題名(和文) 配位高分子の犠牲鋳型法による無機酸化物のマルチスケール構造制御

研究課題名(英文) Coordination Polymers as Sacrificial Precursors for Nano- and Micro-structured Inorganic Solids

研究代表者

平井 健二 (Hirai, Kenji)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10754400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位高分子の加熱分解によってナノ・マイクロスケールの無機構造体の合成法を開発した。(i)右巻きと左巻きの螺旋状配位高分子から螺旋状の金属硫化物の合成に成功した。このらせん状の金属硫化物は円偏光二色性を示し、ナノスケールの形状に依存した光学特性を示した。(ii)配位高分子ナノワイヤから光触媒能を有する金属硫化物ナノワイヤの合成に成功した。得られた金属硫化物ナノワイヤは表面が有機保護剤で被覆されていないため、基質がアクセスしやすく、可視光水素発生の触媒能において、従来法のナノワイヤよりも高い活性を示した。これらの結果より、配位高分子を前駆体とした合成法の優位性を示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated that nano- micro-structured coordination polymers can be used as precursors for inorganic nano- and microstructures. We synthesized chiroptical Ag₂S-based nanohelices derived from helical coordination polymers (CPs). Right- and left-handed coordination helices used as precursors were prepared from l- and d-glutathione with Ag⁺ and Cu²⁺. Pyrolysis of the coordination helices gave right- and left-handed helices of Cu_{0.12}Ag_{1.94}S/C, which exhibit chiroptical activity spanning the entire visible light region. In the second project, we have demonstrated that CPs can be used as precursors for photocatalysts without stabilizers. The pyrolysis of CP nanowires of [Cd(l cysteinate)]_n gave CdS/C nanowires that exhibit photocatalytic activity for hydrogen generation superior to CdS nanowires with organic stabilizers.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 金属硫化物 キラル光学材料 光触媒

1. 研究開始当初の背景

発光素子、イオン貯蔵材、固体触媒の開発に向けて、無機固体材料の研究が精力的に進められている。特に、微量の不純物をドーピングすることで物性を制御できる点は、これらの応用に於いて大きな利点である。一方、無機固体材料では化学組成に加えて、ナノ/メソスケールの形状も特性の向上に大きく影響する。

ナノ/メソスケールの秩序構造の構築には分子の自己集合を利用するのが有効である。実際に、有機分子集合体を鋳型とした合成法によって、無機酸化物のナノ/メソ構造の精密な制御が可能となっている。しかしながら、有機分子集合体を鋳型とした合成法は、無機固体材料の化学組成の制御には寄与できない。そのため、触媒能や発光特性の制御が可能なカチオンドーピング無機材料でナノ/メソ構造を構築するには、更なる合成法の工夫が必要である。

そこで、金属イオンと有機配位子からなる配位高分子 (CP) を用いた犠牲鋳型法を提案する。CP では、結晶化を制御することによって、複雑なナノ/メソ構造体を構築することが可能である。この CP のナノ/メソ構造体に、形状を維持する焼成方法を適応することで、無機固体材料のナノ/メソ構造体へと変換する。さらに CP に含まれる金属イオンの比率を制御することで、ナノ/メソ構造の鋳型としてだけではなく、無機酸化物の化学組成の制御まで可能となると着想した。本課題では化学構造からナノ/メソ構造までの制御を可能とするマルチスケールな犠牲鋳型法を確立し、触媒材料、光学材料の開発に向けた新たな合成法を進展させる。

2. 研究の目的

金属イオンと有機配位子の自己集合によって得られる CP を焼成して無機固体材料を合成する。CP のナノ/メソ形状の維持、金属イオンの組成の制御を行う。この合成法により、無機化合物のナノ/メソ材料の開発を行い、触媒特性、光学物性における組成・構造由来の物性を明らかにし、合成法の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) 無機ナノワイヤ

金属硫化物は可視光触媒として高い特性を示す。本課題では CP を前駆体とした CdS ナノワイヤの合成を提案する。具体的には、硫黄を含有する cysteine と Cd^{2+} からなる CP ナノワイヤを窒素下で焼成することで、CdS ナノワイヤを合成する。また、 Zn^{2+} と Cd^{2+} の混合比率を調整した固溶体 MOF を前駆体とすることで、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ナノワイヤの合成を行い、吸収波長の精密な制御を行う。

(2) キラル無機材料

キラル光学活性を有する有機分子は、有機化学反応によって容易に合成することが可

能である。これに対して、対称性の高い分子構造を有する無機化合物では、キラル構造を構築するのは困難である。本課題では CP ヘリックスを鋳型としたキラル無機材料の合成法の開発を目指す。

グルタチオンの L 体と銀イオン、銅イオンから CP ナノヘリックスを合成する。この CP ヘリックスを窒素下で焼成することで、有機配位子が分解され、金属硫化物のナノヘリックスを合成する。キラル光学特性は円偏光二色性測定と有限要素法によるシミュレーションによって明らかにする。

4. 研究成果

(1) 無機ナノワイヤ

システインの L 体とカドミウムイオンから CP ナノワイヤ ($[\text{Cd}(\text{L-cysteinate})]_n$) を合成した。結晶構造解析により、ナノワイヤの長軸方向にカドミウムと硫黄の 1 次元チェーンを形成していることが明らかとなった。 $[\text{Cd}(\text{L-cysteinate})]_n$ では、八面体六配位構造をとる Cd^{2+} のアキシアル位に硫黄が配位することで、Cd-S の 1 次元鎖が a 軸方向に伸びている。 Cd^{2+} のエクアトリアル位に酸素と窒素が配位することによって、Cd-S の 1 次元鎖が bc 面方向に繋がっており、3 次元構造体を形成していた。

続いて、 Zn^{2+} と Cd^{2+} の固溶体 CP ナノワイヤ $[\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{L-cysteinate})]_n$ の合成を試みた。過塩素酸亜鉛六水和物、過塩素酸カドミウム六水和物及び L-システインの混合溶液から CP ナノワイヤを合成した。この方法により、亜鉛がドーピングされた固溶体 CP ナノワイヤの合成に成功した ($[\text{Zn}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}(\text{L-cysteinate})]_n$, $[\text{Zn}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}(\text{L-cysteinate})]_n$)。

得られた CP ナノワイヤを、窒素雰囲気中で焼成し、金属硫化物ナノワイヤを得た。X 線光電子分光法より、固溶体 CP ナノワイヤからは、固溶体 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.03, 0.05$) ナノワイヤが得られたことが明らかとなった。この亜鉛ドーピングにより $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ナノワイヤでは吸収波長がブルーシフトした。

光触媒能の評価は、水溶液中に金属硫化物ナノワイヤを分散させた後、攪拌しながら 390 nm 以上の光を照射することで行った。ガスクロマトグラフィー測定によって水素発生量を定量した結果、CdS ナノワイヤでは $29.70 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ と算出された。有機保護剤を用いた通常の合成法で得られたナノワイヤでは $29.70 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ となった。このことから、CP から合成した CdS ナノワイヤの方が高い光触媒活性を示すことが明らかとなった。また、固溶体 CP ナノワイヤから合成した $\text{Zn}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}\text{S}$ ナノワイヤでは $119.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 、 $\text{Zn}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{S}$ ナノワイヤでは $129.2 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 、の水素が発生した。

過渡吸収測定により平均電子寿命をそれぞれ求めると、CdS ナノワイヤで 1.1 ns、 $\text{Zn}_{0.03}\text{Cd}_{0.97}\text{S}$ ナノワイヤで 1.7 ns、 $\text{Zn}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{S}$ ナノワイヤで 1.5 ns となった。電子寿命が向

上していたため、亜鉛のドーピングによって電子と正孔の再結合が抑制されていることを強く示唆した。このことから、亜鉛をドーピングした CdS ナノワイヤの光触媒能の向上は励起電子の寿命が延びたためだと考察される。

(2)キラル無機材料

L-glutathione と過塩素酸銀の水溶液を作製し、混合した後、静置することで錯体ナノファイバーが得られた。この錯体ナノファイバーを硝酸銅溶液中で、1日間攪拌すると、ナノファイバーは螺旋状に集合し、錯体ナノヘリックスが得られた。L-glutathione から得られた錯体ナノヘリックスは右巻き構造を形成するが、光学異性体である D-glutathione を用いて同様の合成法を行うと、左巻きの錯体ナノヘリックスが得られた。

得られた錯体ナノヘリックスを窒素下で焼成した。この焼成過程によって glutathione は部分的に分解されるが、錯体ナノヘリックスの形状は維持された。X線回折測定(XRD) エネルギー分散型 X線分析(EDX)により、焼成後に得られたナノヘリックスは $Cu_xAg_{2-x}S$ とアモルファス炭素の複合体であることが明らかとなった。この $Cu_xAg_{2-x}S/C$ ナノヘリックスは、L-glutathione を用いることで右巻きヘリックス(R- $Cu_xAg_{2-x}S/C$)を、D-glutathione を用いることで左巻きヘリックス(L- $Cu_xAg_{2-x}S/C$)を選択的に合成することが可能である。

円偏光二色性(CD)スペクトル測定により、R- $Cu_xAg_{2-x}S/C$ と L- $Cu_xAg_{2-x}S/C$ は可視光域全体(400-900 nm)にわたって光学活性を有することが明らかとなった。有限要素解析法を用いたシミュレーションにより、短波長側の円偏光二色性は電子遷移に起因しており、長波長側の円偏光二色性は主に光散乱に起因することが示唆された。長波長側の光散乱は $Cu_xAg_{2-x}S$ とアモルファス炭素が有する長波長帯での誘電率に大きく依存する。以上の結果より、金属硫化物/炭素のキラルナノ構造体を構築することで、可視光域全体でキラル光学特性を発現することが明らかとなった。

(3)まとめ

CPを原料とした CdS ナノワイヤは、通常の液相法で合成した CdS ナノワイヤよりも高い光触媒活性を示した。従来のナノマテリアルの形状制御には有機保護剤が一般に用いられてきたが、表面に存在する有機保護剤が反応基質の接近を阻害し、触媒活性を低下させることが課題となっていた。本研究で開発した $Cd_{1-x}Zn_xS$ ナノワイヤは保護剤を用いず、従来と比較して高い触媒能を有することが明らかとなった。

また、CP ナノヘリックスを原料とすることで、無機固体材料のナノヘリックスの合成に成功した。得られた金属硫化物ナノヘリックスは可視光～赤外光の領域でキラル光学特性を示した。新たなキラル無機材料の合成

法として今後発展することが期待される。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計3件)

1. Pyrolysis of Helical Coordination Polymers for Metal-Sulfide-Based Helices with Broadband Chiroptical Activity, Kenji Hirai, Bongjun Yeom, Kazuki Sada, *ACS Nano* **11**, 5309-5317 (2017). 査読あり, 10.1021/acsnano.7b00103
2. Infrared laser writing of MOFs, Kenji Hirai, Kazuki Sada, *Chem. Commun.* **53**, 5275-5278 (2017). 査読あり, 10.1039/C7CC00702G
3. Solid-Solution Coordination Polymers as Precursors for $Zn_xCd_{1-x}S/C$ Composite Nanowires, Shinya Tajima, Yoshiaki Kuroshima, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai, Kazuki Sada, Kenji Hirai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **18**, 2444-2449 (2017). 査読あり, 10.1002/ejic.201700289

(学会発表)(計10件)

1. 田島信哉, 平井健二, 佐田和己, MOF-高分子フィルムのレーザー分解による電気二重層キャパシタの作製, 日本化学会第98春季年会, 2018年3月20日
2. 川合茉莉奈, 田島信哉, 平井健二, 佐田和己, C_{60} 混合有機高分子フィルムを用いたレーザー照射による炭素電極の作製, 第52回高分子学会北海道支部研究発表会, 2018年1月15日
3. 田島信哉, 平井健二, 佐田和己, MOF担持高分子フィルムを原料とした無機-炭素コンポジットのレーザーライティング, 錯体化学会第67回討論会, 2017年9月16日
4. 田島信哉, 黒島佳希, 平井健二, 佐田和己, 配位高分子を前駆体とした金属硫化物ナノワイヤの合成と光水素発生, ナノ学会第15回大会, 2017年5月10日
5. Kenji Hirai, Bongjun Yeom, Kazuki Sada, Coordination Polymers as Precursors for Helical Metal Sulfide, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月19日
6. 田島信哉, 黒島佳希, 平井健二, 佐田和己, 配位高分子を鋳型とした金属硫化物ナノワイヤの合成と触媒活性, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月17日
7. Kenji Hirai, Coordination Polymers for Semiconductor Nanofabrication, Hokkaido University - Johannes Kepler

University, Linz Joint Symposium, 2017 年
2月21日

8. 平井健二, 佐田和己, 第 10 回分子科学
討論会, 配位ミネラルゼーション: 金属
硫化物ヘリックスの合成, 2016 年 9 月 15
日
9. 田島信哉, 黒島佳希, 平井健二, 佐田和
己, 配位高分子を原料とした $Cd_{1-x}Zn_xS$
ナノワイヤの合成, 第 10 回分子科学討
論会, 2016 年 9 月 13 日
10. Kenji Hirai, Building Nanostructures of
Semiconducting Materials by Coordination
Assembly, EMN Meeting on Metal-Organic
Frameworks, June 15, 2016

〔その他〕

ホームページ等

北海道大学電子科学研究所ナノ材料光計測
研究分野ホームページ

<https://www.es.hokudai.ac.jp/labo/inn/Top.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

平井 健二 (HIRAI KENJI)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号: 10754400

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし