

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18240

研究課題名(和文) 層状複水酸化物ナノクラスターの開発 - グリーンプロセスに適したナノ材料群の創成 -

研究課題名(英文) Developing Hydroxide Nanoclusters for Novel Green Processes

研究代表者

徳留 靖明 (Yasuaki, Tokudome)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50613296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：研究の端緒となったNi-Al系ナノクラスターの合成法がLi-Al、Co-Zn、Zn-Al系水酸化物クラスターおよびハイブリッド系金属水酸化物塩の合成にも拡張可能であることを明らかにした。粒子の形成メカニズムのみならずその応用展開にも注力し、特に、得られた材料がナノ塩基触媒材料および光触媒材料として高い活性を示すことを見出した。さらに、水酸化物ナノクラスターを前駆体として利用することで、規則配列メソポーラス薄膜やマイクロ粒子の合成にも成功した。これにより結晶性、メソ構造特性、マクロ構造特性(粒径・形状)が制御された機能性材料群を大量に合成する汎用的な手法が確立できたと考える。

研究成果の概要(英文)：A novel and versatile strategy to synthesize Li-Al, Co-Al, Zn-Al as well as Ni-Al hydroxide nanoclusters were successfully demonstrated. The synthesis route was found to be applicable to various types of layered metal hydroxide salts. These achievements are based on the insights on the formation mechanism of hydroxide nanoclusters elucidated in the first year of the present project. Additionally, application aspects of hydroxide nanoclusters, especially, basic- and photo-catalytic activities, were developed towards the construction of novel green processes. Thus obtained hydroxides nanoclusters were also found to be able to work as nano-building blocks to form thin films and microparticles with well defined mesostructures. In summary, the present research has successfully established a versatile and simple method to access to a novel family of functional (catalytic active and adsorptive) crystalline materials with controllable meso and macro architectures.

研究分野：無機材料科学

キーワード：層状水酸化物 グリーンプロセス 液相合成 セラミックス ナノ材料 触媒材料

1. 研究開始当初の背景

水は究極の低環境負荷溶媒であり、水中で進行する有機合成反応の開発および水中で失活しない触媒の創成が求められている。層状複水酸化物 (LDH) は水溶液中で作製可能な環境材料であり、その水酸化物シート上に塩基点を有する。平滑な結晶表面は化学反応に関与する分子を水素結合的に強く吸着し、なおかつその表面活性は水により被毒しない。このため、グリーンプロセスの開発に向けて LDH は有望かつ希少な固体塩基材料として注目されている。一方で、LDH 材料をはじめとした水酸化物結晶の形態は、長手方向の大きさが数百 nm~数 μm の粗大な異方性結晶 (チューブやプレート) にほぼ限られ、応用上重要なナノ材料 (とりわけナノ粒子分散溶液) を簡便な手法で自在に合成することは困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、従来手法による合成が困難な「水中に安定に分散する極めて微小な LDH 結晶 (層状複水酸化物ナノクラスターと定義)」を合成し、それにより可能となる応用を提案すること目的とした。複水酸化物ナノクラスターの合成プロセス開発およびそのメカニズムの解明といった基礎科学的な研究項目に加えて、ナノ構造特性および水中での分散安定性を生かしたグリーンプロセス応用を開拓した。

3. 研究の方法

上記研究目標の達成に向けて下記の 4 項目に取り組んだ。

LDH ナノクラスターの形成過程の解明/
サイズ形状制御
組成系の拡張
グリーンプロセスへの応用 (環境触媒)
LDH ナノクラスターからのナノ/マクロ構造体作製 (ナノビルディングユニットとしての利用)

4. 研究成果

LDH ナノクラスターの形成過程はその場観察測定を含む各種測定により解明した。また、出発組成により粒子のサイズ制御が可能であることを見出した。これらの研究成果は、2 本の論文誌として既に発表している (ACS Nano, 10, 5550-5559, 2016; J. Asian Ceramic Soc., 5, 466-471, 2017)。

研究の端緒となった、Ni-Al 系のみならず、Li-Al 系、Co-Al 系、Zn-Al 系に組成系を拡張するとともに、複水酸化物以外のハイブリッド系層状金属塩にも本合成手法を拡張することにも成功した。これらの成果に関しては

は現在論文執筆中である。

得られた層状水酸化物ナノクラスターが有望な固体塩基であることを二酸化炭素の光還元反応に対して実証した。既存 LDH 材料の 7 倍に上る高い触媒活性を報告している (J. Mater Chem A, in Press.) また、バイオディーゼル燃料の合成触媒としての応用に関する研究成果に関しては現在論文執筆中である。

水酸化物ナノクラスターの分散液をナノビルディングブロックとして利用することで、規則的な細孔を有するメソポーラス薄膜の合成と極めて高いキャパシタ特性を報告した (Chem. Mater., 28(16), 5606-5610, 2016)。さらに、水酸化物ナノビルディングブロックからのエアロゾルデポジション法によるメソポーラスマイクロ粒子の合成にも成功した。この研究成果に関する論文は現在投稿中である。

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 7 件)

1. Y. Tokudome,* M. Fukui, S. Iguchi, Y. Hasegawa, K. Teramura,* T. Tanaka, M. Takemoto, R. Katsura, M. Takahashi, "Nano LDH catalyst with high CO₂ adsorption capability for photo-catalytic reduction", J. Mater Chem A, accepted. **(査読有)**
2. Y. Tokudome,* "Aqueous Synthesis of Metal Hydroxides with Controllable Nano/Macro Architectures", J. Ceram. Soc. Jpn., 125, 587-602, 2017. (Cover page paper) (Invited Paper) (2017JCS-Japan 優秀総説賞受賞) **(査読有)**
3. V. Prevot,* Y. Tokudome, "3D Hierarchical and Porous Layered Double Hydroxide Structures: an Overview of Synthesis Methods and Applications" J. Mater. Sci., 52, 11229-11250, 2017. **(査読有)**
4. D. Kino, Y. Tokudome,* P. D. Vaz, C. Nunes, M. Takahashi, "Synthesis of Co-Al Layered Double Hydroxide Nanoclusters as Reduction Nanocatalyst in Aqueous Media", J. Asian Ceramic Soc., 5, 466-471, 2017. **(査読有)**
5. Y. Tokudome,* M. Fukui, N. Tarutani, S. Nishimura, V. Prevot, C. Forano, G. Poologasundarampillai, P. Lee, M. Takahashi, "High-Density Protein Loading on Hierarchically Porous Layered Double Hydroxide Composites with a Rational Mesostructure" Langmuir, 32(35), 8826-8833, 2016. **(査読有)**
6. N. Tarutani, Y. Tokudome,* M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi,

Single-nanometer Sized Low-Valence Metal Hydroxide Crystals: Synthesis via Epoxide-Mediated Alkalinization and Assembly Towards Functional Mesoporous Materials”, Chem. Mater., 28(16), 5606-5610, 2016 (査読有)

7. Y. Tokudome,* T. Morimoto, N. Tarutani, P. D. Vaz, C. D. Nunes, V. Prevot, G. B. G. Stenning, M. Takahashi, ”Layered Double Hydroxide Nanocluster: Aqueous, Concentrated, Stable, and Catalytically-Active Colloids Towards Green Chemistry”, ACS Nano, 10, 5550-5559, 2016. (査読有)

[学会発表](計 44 件)

1. 日本セラミックス協会2018年年会サテライトシンポジウム「若手研究者が切り拓くハイブリッド材料」(2018年3月, 仙台) 徳留靖明, “層状ハイブリッドナノクラスターの合成とその応用”(依頼講演)
2. 第56回セラミックス基礎科学討論会(2018年1月, つくば市) 樽谷直紀, 徳留靖明, Matias Jobbagy, Galo Soler-Illia, 高橋雅英, “規則的メソ構造を有する層状金属水酸化物材料の合成”
3. 第9回関西無機機能性材料研究会(2018年1月, 関西大学) 桂怜央, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英, “Zn-Al系層状複水酸化物のナノ粒子コロイド溶液作製と光学的应用へ向けた特性評価”
4. 第9回関西無機機能性材料研究会(2018年1月, 関西大学) 竹本晶紀, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英, “溶液プロセスによる ZnGa₂O₄ ナノ結晶の作製と構造制御”
5. 第9回関西無機機能性材料研究会(2018年1月, 関西大学) 林昭安, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英, “Surface modification of layered double hydroxide nanoclusters”
6. 第9回関西無機機能性材料研究会(2018年1月, 関西大学) 岸田洋次郎, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英, “TiO₂へのCo(OH)₂担持における担持状態の制御”
7. 第9回関西無機機能性材料研究会(2018年1月, 関西大学) 小山晃広, 徳留靖明, 岡田健司, 高橋雅英, “キラリティーを有する金属水酸化物による不斉選択的吸着能の調査”
8. The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (Hamamatsu, Japan, November, 2017) M. Takemoto, Y. Tokudome, M. Takahashi, “Pseudomorphic Replication for the synthesis of Li-Al Layered Double Hydroxide from Amorphous Al(OH)₃ Precursor.”
9. The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (Hamamatsu, Japan, November, 2017) Y. Tokudome, M. Takahashi, “M(II)/M(III) Hydroxides with Controllable Nano/macro Architectures toward Environmental Applications” (Invited Lecture).
10. International Symposium on Biomedical and Environmental Materials (Nagoya, Japan, November, 2017) Y. Tokudome, “Nanocrystalline Metal Hydroxide with Controllable Nano/Macro Structures for Biomedical and Environmental Applications.” (Invited lecture)
11. JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (Kyoto, November, 2017) D. Kino, Y. Tokudome, M. Takahashi, “Synthesis of Co-Al layered double hydroxide nanoparticles with catalytic properties for the reduction of dye molecules in the aqueous media.”
12. JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (Kyoto, November, 2017) Y. Tokudome, M. Fukui, M. Takahashi, “Hydroxide-based Materials with Controllable 3D Architectures for Photocatalytic Reactions in Aqueous Media” (Invited Lecture).
13. JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (Kyoto, November, 2017) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbagy, G. J. A. A. Soler-illia, M. Takahashi, “Synthesis of single-nm-size layered nickel hydroxide as nano-building blocks toward functional ordered mesoporous materials.”
14. 日本セラミックス協会 関西支部 第20回若手フォーラム(2017年10月, 吹田) 徳留靖明, “ナノビルディングブロックからのナノ/マクロ構造が制御された金属水酸化物材料の合成”(依頼講演)
15. 19th International Sol-Gel Conference (Liege, Belgium, September, 2017) Y. Tokudome, T. Morimoto, N. Tarutani, M. Takahashi, “Spontaneous deflocculation of nanocrystalline hydrogels for the synthesis of aqueous suspension of nanometric metal hydroxides.”
16. 19th International Sol-Gel Conference (Liege, Belgium, September, 2017) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbagy, G. J. A. A. Soler-illia, M. Takahashi, “Layered

- metal hydroxide crystals in single-nanometer scale for nano-building approach toward ordered mesoporous materials.”
17. 第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2017年9月,神戸大学)竹本晶紀, 徳留靖明, 高橋雅英, “アモルファス Al(OH)₃ のナノ/マクロ構造転写による Li-Al 系層状複水酸化物の合成”
 18. 第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2017年9月,神戸大学)寄能大佑, 徳留靖明, 高橋雅英, “Co-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の合成と中で触媒活性評価”
 19. 第30回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2017年9月,神戸大学) 徳留靖明, 福井めぐ, 長谷川雄大, 井口翔之, 寺村謙太郎, 田中庸裕, 高橋雅英, “ナノ結晶性層状複水酸化物コンポジットの合成と水中での CO₂ 光還元活性評価”
 20. ゴルゲル学会第15回討論会(2017年8月, i-site Namba) 桂怜央, 徳留靖明, 高橋雅英, “Zn-Al 系層状複水酸化物のナノ粒子コロイド溶液作製と光学的応用へ向けた特性評価”
 21. ゴルゲル学会第15回討論会(2017年8月, i-site Namba) C. Lin, Y. Tokudome, M. Takahashi, “Surface Modification of Layered Double Hydroxide Nanoclusters.”
 22. ゴルゲル学会第15回討論会(2017年8月, i-site Namba) 寄能大佑, 徳留靖明, 高橋雅英, “水溶媒系での触媒応用に向けた Co-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の合成”
 23. 16th International Clay Conference (Granada, Spain, July, 2017) Y. Tokudome, M. Takemoto, M. Takahashi, “Synthesis of Aqueous Colloidal LDH Nanocrystals: Alkalinization Reaction Accompanied with Gelation-Defloculation Transition.”
 24. 16th International Clay Conference (Granada, Spain, July, 2017) Y. Tokudome, M. Takemoto, V. Prevot, C. Forano, M. Takahashi, “Hierarchically Porous Layered Double Hydroxide Through Pseudomorphic Replication from Amorphous Hydroxide.”
 25. 第12回日本セラミックス協会関西支部学術講演会(2017年7月,京都大学)竹本晶紀, 徳留靖明, 高橋雅英, “構造転写による非晶質水酸化アルミニウムからの Li-Al 系層状複水酸化物多孔体の合成と触媒特性評価”
 26. 第12回日本セラミックス協会関西支部学術講演会(2017年7月,京都大学)寄能大佑, 徳留靖明, 高橋雅英, “Co/Al 系複水酸化物ナノクラスターの合成と色素還元特性評価”
 27. 日本セラミックス協会関西支部 H28 年度協会賞受賞記念講演会(2017年4月,大阪) 徳留靖明, “ナノ/マクロ構造が制御された金属水酸化物 合成手法の開発”(依頼講演)
 28. 日本セラミックス協会 2017 年年会(2017年3月,東京) 樽谷直紀, 徳留靖明, Matias Jobbagy, Federico A. Viva, Galo J. A. A. Soler-Illia, 高橋雅英, “層状金属水酸化物ナノ結晶をビルディングブロックとする規則的メソ多孔性材料の作製”
 29. 日本セラミックス協会 2017 年年会(2017年3月,東京) 徳留靖明, “ナノ/マクロ構造が制御された金属水酸化物合成手法の開発”
 30. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 竹本晶紀, 徳留靖明, 高橋雅英, “ナノ結晶を前駆体とした多孔性 Li-Al 系層状複水酸化物の合成”
 31. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 福井めぐ, 徳留靖明, 高橋雅英, “Ni-Al 層状複水酸化物を用いた水溶液中での CO₂ 光還元”
 32. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 寄能大佑, 徳留靖明, 高橋雅英, “Co-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の作製と触媒評価”
 33. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 桂怜央, 徳留靖明, 高橋雅英, “Zn-Al 系層状複水酸化物のナノ粒子作製”
 34. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 長谷部一航, 徳留靖明, 高橋雅英, “エポキシドを介したアルカリ化による高結晶性 Li-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の合成”
 35. 第8回関西無機機能性材料研究会(2016年12月,大阪) 樽谷直紀, 徳留靖明, Matias Jobbagy, Federico A. Viva, Galo J. A. A. Soler-Illia, 高橋雅英, “結晶性配向メソ多孔材料作製に向けた層状金属水酸化物の成長制御”
 36. 13th International Conference on Ceramic Processing Science (Nara, Japan, May, 2016) M. Fukui, Y. Tokudome, N. Tarutani, V. Prevot, C. Forano, M. Takahashi, “Layered double hydroxides with controlled mesostructures toward high-density protein immobilization.”
 37. The 2nd International Conference on NanoMaterials (Flic en Flac, Mauritius,

- September, 2016) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, “Synthesis of single-nm sized layered hydroxide nanocrystals and assembly toward mesoporous materials.”
38. 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム (2016年9月, 広島) 竹本晶紀, 徳留靖明, 高橋雅英 “高比表面積を有する Li-Al 系層状複水酸化物の合成”
39. 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム (2016年9月, 広島) 寄能大佑, 徳留靖明, 高橋雅英 “Co-Al 系層状複水酸化物ナノ粒子の合成”
40. 日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム (2016年9月, 広島) 徳留靖明, 森本剛司, 樽谷直紀, P. D. Vaz, C. D. Nunes, V. Prevot, 高橋雅英, “層状複水酸化物ナノクラスターの合成とナノ触媒特性評価”
41. 第60回粘土科学討論会 (2016年9月, 福岡) 徳留靖明, 森本剛司, 樽谷直紀, 高橋雅英, “解こうを伴うプロセスによるナノ層状複水酸化物懸濁液の合成”
42. 日本ゾル-ゲル学会第14回討論会 (2016年8月, 東京) 樽谷直紀, 徳留靖明, Matias Jobbágy, Federico A. Viva, Galo J. A. A. Soler-Illia, 高橋雅英, “メソ構造体形成に向けた層状水酸化物ナノ結晶の成長制御”
43. 13th International Conference on Ceramic Processing Science (Nara, Japan, May, 2016) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, “Synthesis of nanocrystalline layered hydroxide salt mesoporous films and pseudomorphic conversion to mesostructural transition metal compounds.”
44. 13th International Conference on Ceramic Processing Science (Nara, Japan, May, 2016) Y. Tokudome, T. Morimoto, N. Tarutani, P. D. Vaz, C. D. Nunes, and M. Takahashi, “Synthesis of Stable and Concentrated Colloidal Suspension of Metal Hydroxides and Their Applications in Green Processes”

〔図書〕(計 2 件)

1. K. Nakanishi,* K. Kanamori, Y. Tokudome, G. Hasegawa, Y. Zhu, “Chapter 9, Sol-Gel Processing of Porous Materials” Handbook of Solid State Chemistry: 4. Nano and Hybrid Materials (Ed. Dronskowski et al.) , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp195-241, 2017

2. 徳留靖明, 「第13章 層状水酸化物材料の合成と構造制御」, ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向, CMC 出版, 2017年7月, 分担

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/lmnt/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

徳留 靖明 (YASUAKI TOKUDOME)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 50613296

(2)研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者

高橋 雅英 (MASAHIDE TAKAHASHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20288559