

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05660

研究課題名(和文) バイオポリマーマトリクスを用いた新規ソフト溶液プロセスによるナノ結晶集積体の作製

研究課題名(英文) Preparation of highly-ordered nanostructured materials via novel aqueous process with biological polymers

研究代表者

内山 弘章 (UCHIYAMA, Hiroaki)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：10551319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、“生体由来の有機成分であるバイオポリマー”と“準安定相(中間体)”を含んだ「バイオポリマーマトリクス」中での結晶成長によって、三次元的なナノ構造を持つ無機バルク体の作製を目指した。

期間全体を通じて、バイオミネラル化を模倣したソフト溶液プロセスにより $WO_3 \cdot H_2O$ および WO_3 ナノ構造体の作製に成功した。また、Mn系リン酸化合物において、長期間、水溶液中での結晶成長を促すことで、ミリメートルスケールに成長した単結晶が得られることを見出した。これらは、生物に倣った水溶液プロセスによって「バイオミネラル類似の階層的ナノ構造を有するバルク体の作製」を目指す上で、重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物を模倣した水溶液プロセスにより、階層的ナノ構造を有する WO_3 粒子および薄膜の作製が可能となった。また、長期間の結晶成長により、遷移金属リン酸塩の単結晶をミリ・センチメートルスケールまで成長させることが可能となった。

国内外を問わず、バイオミネラル化の模倣に関する研究において、生体には含まれない“遷移金属化合物”において、バルク体レベルにまで成長したバイオミネラル類似体の作製に成功した例はない。本課題で得られた成果は、「階層的ナノ構造を有するバルク体の作製」を目指す上での重要な知見であり、ナノ材料分野において学術・工業両面での大きなブレイクスルーとなることが期待できる。

研究成果の概要(英文)： We address the preparation of three-dimensionally nanostructured inorganic materials by biomimetic aqueous route.

We achieved the morphological control of WO_3 film materials by an aqueous solution process. WO_3 hydrate layers were prepared on glass substrates via heterogeneous nucleation from aqueous solutions, and then thermally converted to monoclinic WO_3 films. Micron-scale platy-particle WO_3 films were obtained from WO_3 hydrate layers. Hureaulite ($Mn_5(P_3O_4)_2(P_4O_{12})_2 \cdot 4H_2O$) crystals were obtained from the aqueous suspensions containing the as-deposited phases. The crystal size of the hureaulite products increased by increasing heating temperature and by addition of citric acid. Large hureaulite single crystals of ca. 500 μm in size was prepared from the precursor solutions containing citric acid.

These results are beneficial for the development of novel aqueous solution techniques for making nanostructured inorganic materials.

研究分野：無機材料化学

キーワード：バイオミネラル化 シェルプロセス 結晶材料 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノサイズの結晶材料がもつユニークな特性が注目を集めるようになり、それに伴い、ナノ材料の合成技術も飛躍的に進歩してきた。今日では、多くの物質において量子ドットと呼ばれるシングルナノ粒子（直径 10nm 以下）の作製さえも可能となった。現在は、実際にこれらのナノ結晶をデバイスとして応用するために、微細なナノ結晶を二次元・三次元的に配列させるための新たな集積技術の開発が材料分野における主な課題となっている。

ナノ結晶の集積体を作製する上でのモデルケースとして、生物が体内で行う“バイオミネラリゼーション”と呼ばれる無機化合物の合成プロセスが関心を集めている。生物が作り出す貝、珊瑚、真珠などのバイオミネラルと呼ばれる無機化合物は、その主成分である炭酸カルシウムのナノ結晶が結晶方位を揃えて集積した規則性・周期性の高い階層構造を有していることが明らかにされている（図 1）(S. Mann, *Nature* 365, 499 (1993)、Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 6571 (2005)など)。また、単に階層的なナノ構造を有するだけでなく、バイオミネラルは、ナノ構造の規則性を維持したまま、手に持てるようなミリ・センチメートルスケールのバルク体レベルにまで成長している点に大きな特徴がある。つまり、バイオミネラリゼーションは、ナノ材料分野の目標である「ナノ結晶の二次元・三次元的な集積体」の作製をすでに実現していることになる。このようなバイオミネラルのもつ特異なナノ構造は“メソクリスタル構造”と呼ばれ、「単結晶の高い結晶性」と「多結晶の高比表面積」を合わせ持つ新規な結晶材料として注目されている。

遷移金属酸化物などの無機半導体材料でメソクリスタル構造を実現するために、多くの研究グループがバイオミネラリゼーションを模倣した材料合成に取り組んでいる。しかしながら、そこで得られているナノ結晶集積体は、マクロなサイズが電子顕微鏡レベルでようやく観察できるサブミクロンからマイクロスケールのものであり、手に持てるサイズまで成長したバルク体の作製には至っていない。バイオミネラルのような階層的なナノ構造を有するバルク体を作製するためには、よりバイオミネラリゼーションに条件を近づけた新たな結晶成長プロセスの構築が求められる。

代表者は、これまでに生物を模倣したソフト溶液プロセスによる無機化合物のナノ構造制御の検討を進めてきた。その中で、“バイオポリマー”を無機結晶の成長を制御するための“添加物”として加えることで、バイオミネラル類似のナノ構造を有する SnO や CeO₂ 粒子の作製に成功している（図 2）。しかしながら、これまでに得られた遷移金属化合物粒子においては、結晶が放射状に広がる傾向があり、バイオミネラルの主成分である炭酸化合物で得られるような“(1) 完全に結晶方位のそろった構造”は困難であった。また、真珠などの実際のバイオミネラルに見られるような“(2) 手に持てるようなバルク体レベルの構造体”の実現には未だにまでは至っていない。

上記の課題を解決するための手段として、代表者らは、生体中で行われるバイオミネラリゼーションの特徴である「① 系内の酸・塩基 (pH) や無機成分 (金属イオン濃度) の量がおおよそ一定に保たれている」、「② ある程度の粘性をもった流動性の低いゲルマトリクス中で結晶が析出・成長する」といった点にあらためて注目した。これらの特徴を取り入れて、よりバイオミネラリゼーションに近い環境を整えることで、“バイオミネラル類似の三次元的なナノ構造を有するバルク体”の作製を実現できる可能性がある。そこで、代表者らは、“バイオポリマー”および“中間体”を“結晶成長の制御”と“原料供給”の役割を兼ねた「反応場」として活用した新たなソフト溶液プロセスを構築するという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では、バイオミネラリゼーションを模倣したソフト溶液プロセスによって、バイオミネラル類似の階層的なナノ構造を有するバルク体の作製を目指した。メソクリスタル構造をバルク体レベルまで成長させるためには、よりバイオミネラリゼーションに近い環境下で無機結晶の成長を進める必要がある。バイオミネラリゼーションでは、“①タンパク質などの生体由来の有機成分 (バイオポリマ

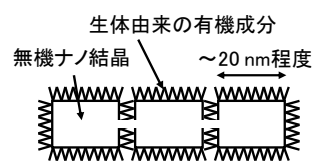


図 1. バイオミネラルのナノ構造 (メソクリスタル構造)

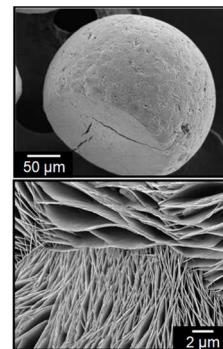


図 2. ナノプレートで構成された SnO 粒子

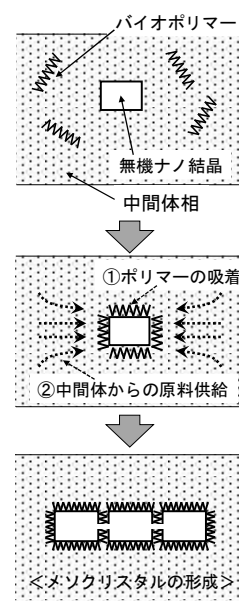


図 3. バイオミネラリゼーションの結晶成長プロセス

一)の吸着・配位”が、無機結晶のナノサイズ化と規則的な配列に寄与していることが示唆されている(図3)。また、バイオミネラリゼーションにおいては、アモルファス相や準安定相などの中間体を経由する多段階の結晶成長プロセスを経てバイオミネラルが形成することが知られている。代表者らの独自の見解として、中間体を経由するプロセスにおいて、“②多量に存在する中間体から継続的に金属イオンが供給され過飽和状態が長期的に維持される”ことが、無機結晶のバルク体レベルまでの成長を促す重要な要素となる、と考えている(図3)。本研究では、これらの要素を取り入れ、バイオポリマーと中間体を含むマトリクスを反応場とする「バイオポリマーマトリクス中での結晶成長」によって、“バイオミネラル類似の階層的ナノ構造を有するバルク体”の作製を試みた。

また、2020年度以降においては、前述の“②中間体からの継続的な原料供給”から着想を得た「数週間~1カ月ほどの長期間の結晶成長によるバルク結晶の作製」について検討を行った。ここでは、“階層的ナノ構造の構築”よりも“結晶の大サイズ化”に重点を置き、光学材料や色材として利用されている無機化合物において、長期間の結晶成長を促すことで、バルクレベルまで成長した単結晶の作製を試みた。

3. 研究の方法

【タングステン(W)系酸化物薄膜の作製】

W系酸化物を対象とし、①ナノ構造の形成を促す“準安定相(中間体)”の探索、②中間体からの酸化タングステン薄膜の作製、について検討を行った。タングステンは水溶液中で多数のイオン種が存在し、水溶液中においてpHや共存するイオン種に応じて様々な化合物として析出することが知られている。多数存在するW系準安定相を中間体として利用し、その結晶相およびナノ構造をコントロールすることで、より幅広いWO₃材料のナノ構造制御につながることを期待できる。

本研究では、(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁水溶液を出発原料とし、溶液中での核生成・結晶成長を制御することで、ガラス基板上に析出するW系化合物の結晶相およびナノ構造のコントロールを試みた。

【Mn系リン酸化合物バルク結晶の作製】

顔料や塗料などの色材として利用されているMn系リン酸化合物を対象とし、数週間~1カ月ほどの長期間の結晶成長を促すことで、バルク体レベルに成長した単結晶の作製を試みた。Mn系リン酸化合物には組成・結晶相・価数の異なる様々な鉱物が存在し、その形体や組成に応じて色彩が変化することが知られている。Mn系リン酸化合物のバルク単結晶が得られれば、天然の宝石のような色鮮やかな色材を人工的に作製することが可能となる。

本研究では、MnCl₂および(NH₄)₂HPO₄を含む水溶液を出発原料とし、溶液中での核生成・結晶成長を制御し、長期間にわたり継続的に結晶を成長させることで、よりサイズの大きいMn系リン酸化合物単結晶の作製を試みた。

4. 研究成果

【タングステン(W)系酸化物薄膜の作製】

pHを1.0に調整したHCl水溶液20mlを80°Cに加熱し、0.10gの(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂Oおよび0~0.040gのゼラチンを加えて完全に溶解させて前駆溶液を得た([(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O]=1.7mM、C_{ge}=0~2.0g/L⁻¹)。この前駆溶液を60°Cで1~7day静置して析出物を得た。析出物をデカンテーションによって分離し、純水で洗浄した後、60°Cで24h乾燥することによりWO₃前駆体試料を得た。また、得られた前駆体試料を大気中で600°Cで1h焼成してWO₃試料を得た。

XRD測定の結果、全ての条件において、析出物はWO₃・H₂O、ならびに微量のWO₃・0.33H₂OとWO₃・0.5H₂Oの混合物であることが分かった。ゼラチン無添加の条件(C_{ge}=0g/L⁻¹)では、WO₃前駆体は、幅約5.0μmのプレート状粒子の凝集体であることが分かった。C_{ge}=1.5g/L⁻¹の条件では、幅約30μmのプレート状粒子が方位をそろえて積層した集積体を得られた。

結晶表面へのゼラチンの吸着によってプレート状粒子の表面に生成した新たな核のランダムな方向への成長が抑制され、下地となったプレートに沿って粒子が成長し、方位のそろったプレート粒子の集積体が形成したと考えられる。また、プレート状の粒子は100nm以下の微細なユニットによって構成されていることが分かった。ゼラチンの吸着によってプレートの横方向の成長が阻害され、結晶が分岐し、ナノサイズのユニットが形成したと推察される。

C_{ge}=1.5g/L⁻¹の条件で作製したWO₃前駆体粒子を焼成してWO₃粒子を得た。焼成後のWO₃粒子においても前駆体粒子のマクロな形状が維持されていることが確認された。一方、焼

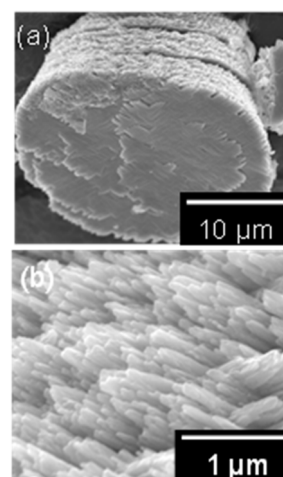


図4. WO₃粒子のSEM像(C_{ge}=1.5g/L⁻¹, 600°C焼成)。

成によって、 WO_3 粒子中のユニットの形状はブロック状から針状へと変化することが分かった (図 4)。

次に、基板上への不均一核生成を利用した WO_3 薄膜の作製を行った。pH を 1.0 に調整した HCl 水溶液 20 ml を 80°C に加熱し、0.10 g の $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を加えて完全に溶解させて前駆溶液を得た ($[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 1.7 \text{ mM}$)。この前駆溶液にソーダ石灰ガラス基板を浸漬し、 60°C で 3 day 静置することにより基板上に析出物を得た。これを純水で洗浄した後、 60°C で 24 h 乾燥し、 WO_3 前駆体薄膜を得た。また、得られた前駆体薄膜を大気中で 600°C で 1 h 焼成して WO_3 薄膜を得た。

XRD 測定の結果、基板上の析出物は $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。SEM 観察の結果、基板上に多数の幅約 $5.0 \mu\text{m}$ のプレート状粒子が析出していることが確認された。この析出物のサイズおよび形状は、同条件において溶液からの均一核生成によって得られる $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子とほぼ同様であった。

得られた $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 薄膜を焼成することによって、結晶性の WO_3 薄膜が得られた。焼成後も前駆体である $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の形状は維持されていた (図 5)。このマイクロ構造を有する WO_3 膜の太陽電池用電極材料としての特性を評価したところ、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から得られたプレート状粒子膜は 400 nm 付近の可視光のエネルギー変換効率に優れることが明らかになった。この結果は、電極材料の微細構造を制御によって、太陽電池としての応答波長をコントロールできることを示しており、太陽光下でのエネルギー変換に適した電極材料の開発につながる重要な知見といえる。

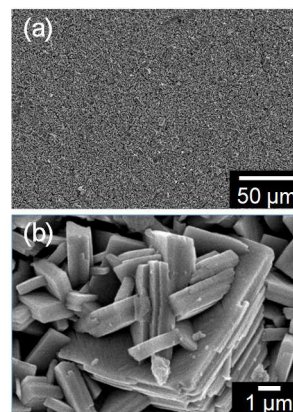


図 5. WO_3 膜の SEM 像 (600°C 焼成)。

【Mn 系リン酸化合物バルク結晶の作製】

純水 20.0 cm^3 に 0.528 g の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加えて溶解させ、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液を調製した ($[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4] = 200 \text{ mM}$)。また、純水 20.0 cm^3 に $0-0.336 \text{ g}$ の $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させた後、 1.58 g の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させ、クエン酸含有 MnCl_2 水溶液を調製した ($[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 400 \text{ mM}$, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] (x) = 0-80 \text{ mM}$)。これらの溶液を室温で攪拌しながら混合し、密閉容器中にて $80-120^\circ\text{C}$ で 1 day 静置することで粉末試料を得た。

まず、クエン酸無添加の系 ($x = 0 \text{ mM}$) において、反応温度を $80-120^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて Mn 系リン酸化合物を作製した。全ての反応温度において、淡いピンク色の析出物が得られた。XRD 測定の結果、全ての反応温度において、析出物は単相の $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hureaulite) 結晶であることがわかった。SEM 観察の結果、反応温度によらず、析出物は $100-150 \mu\text{m}$ のブロック状粒子であった (図 6 a)。

次に、反応温度を 80°C に固定し、クエン酸濃度 x を $0-80 \text{ mM}$ の範囲で変化させて Mn 系リン酸化合物を作製した。全ての溶液から、濃いピンク色の析出物が得られた。XRD 測定の結果、クエン酸濃度 x によらず、析出物は単相の $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶であった。SEM 観察の結果、クエン酸の添加により、ブロック状粒子のサイズが、 $100-150 \mu\text{m}$ から約 $500 \mu\text{m}$ に増大することがわかった (図 6 b-d)。また、単結晶 XRD 測定の結果、このブロック状粒子は $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の単結晶であることが確認された (図 7)。

水溶液からの $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶の核生成・成長において、反応温度を下げることに加えて、キレート剤であるクエン酸の Mn^{2+} イオンへの配位により核生成が抑えられたことで、温和な条件下でサイズの大きい単結晶へとゆっくりと成長するようになったと考えられる。これらの結果は、ソフト溶液プロセスによるバルク体レベルの結晶材料の作製につながる重要な知見といえる。

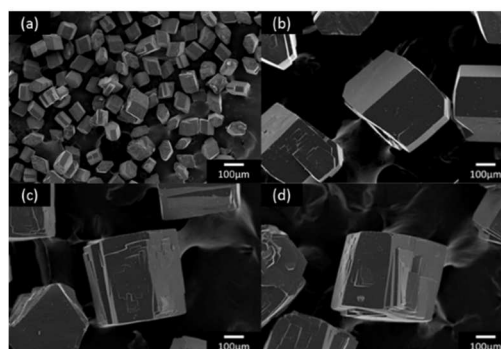


図 6. Mn 系リン酸化合物粒子の SEM 像 ($x = 0$ (a), 4 (b), 40 (c) and 80 (d) mM、 80°C 静置)。

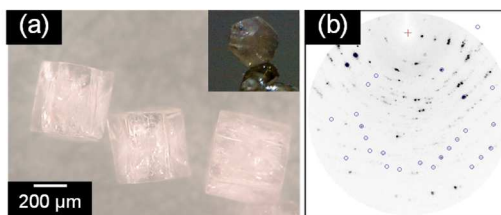


図 7. Mn 系リン酸化合物粒子の外観 (a) および XRD イメージ (b) ($x = 40 \text{ mM}$, 80°C 静置)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Uchiyama Hiroaki, Bando Takahiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Water-assisted crystallization and densification of sol-gel-derived TiO ₂ films during low-temperature heating	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 253 ~ 261
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/21870764.2022.2039347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Uchiyama Hiroaki, Okumura Itta, Inoue Sho, Kato Masanori, Wakahara Masashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Aqueous Synthesis of Manganese Phosphate Hydrate Crystals for Creating Inorganic Pigment Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14779 ~ 14785
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c02008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uchiyama Hiroaki, Nakamura Yoshiki, Igarashi Seishirou	4. 巻 11
2. 論文標題 Aqueous synthesis of tin- and indium-doped WO ₃ films via evaporation-driven deposition and their electrochromic properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 7442 ~ 7449
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra00125f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Uchiyama Hiroaki, Puthusseri Dhanya, Grins Jekabs, Gribble Daniel, Seisenbaeva Gulaim A., Pol Vilas G., Kessler Vadim G.	4. 巻 60
2. 論文標題 Single-Source Alkoxide Precursor Approach to Titanium Molybdate, TiMoO ₅ , and Its Structure, Electrochemical Properties, and Potential as an Anode Material for Alkali Metal Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3593 ~ 3603
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.0c03087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Uchiyama Hiroaki、Nagayasu Yuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Nano- and micro-structural control of WO ₃ photoelectrode films through aqueous synthesis of WO ₃ ·H ₂ O and (NH ₄) _{0.33} WO ₃ precursors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 11444 ~ 11449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra01321h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 内山弘章
2. 発表標題 水溶液プロセスによるMn系リン酸化合物粒子の作製および色彩の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長安優紀, 内山弘章
2. 発表標題 水溶液プロセスによるWO ₃ ナノ構造体の作製: 前駆体の結晶相がナノ構造に及ぼす影響の調査
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

無機材料化学研究室HP https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/mukizai/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スウェーデン	SLU			