

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620038

研究課題名(和文) 無機イオン性化合物の粒子形態制御による新機能の開拓

研究課題名(英文) Morphology-Controlled Synthesis of Inorganic Ionic Crystals

研究代表者

内田 さやか(Uchida, Sayaka)

東京大学・総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体材料の機能性は、その組成や結晶構造のみならず、粒子形態にも大きく依存する。有機添加剤を用いて合成された無機材料は、官能基の間に働く様々な相互作用(水素結合や π - π 相互作用など)の活用により、熱力学的に安定な等方性粒子(球や立方体)のみならず、異方性粒子(一次元ロッドや二次元シート)や高指数面が露出した多面体粒子としても得られる。一方、無機材料のなかでも無機イオン性化合物は、等方的かつ長距離に働くクーロン相互作用により構築されるため、粒子形態の制御が困難である。本研究を通じて、無機イオン性化合物の粒子形態を制御する手法を提案し、粒子形態に立脚した機能開拓を行った。

研究成果の概要(英文)：Unique properties associated with facets and morphologies have been reported for various cubic metal and metal-oxide particles. For example, catalytic activities of the crystal faces of bcc iron in ammonia synthesis increase in the order of $\{110\} < \{100\} < \{111\}$. In ionic crystals, charge neutralization as well as atomic density is an important parameter to discuss the stability of facets and morphologies. In this work, cubic particles of cesium hydrogen silicododecatungstate crystals are obtained for the first time by the use of spherical seed crystals and control of the cation to anion ratio in the synthetic solution. Despite the small amounts of acidic protons, the cubes exhibit moderate proton conductivity at room temperature under water vapor, suggesting that mobile water molecules in the anion vacancies contribute to the proton conduction.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ材料 複合材料・物性 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

環境保全やエネルギーの有効利用に貢献する機能性材料の開発は、地球規模の重要な課題の一つである。この分野において我が国は高い技術力と競争力を有しているが、原料の多くを輸入に頼っている。固体材料の機能性は、その組成や結晶構造のみならず、粒子形態にも大きく依存する。従って、粒子形態の制御により、機能の向上や新機能の開拓が行えれば、限られた原料の有効活用につながる。このような研究は、有機物を含む系では系統的になされているが、無機材料では発展途上である。

無機材料の代表として金属が挙げられる。金属の多くは立方晶構造をとり、熱力学的に安定な粒子形態は{100}{110}や{111}といった低指数面に囲まれた等方性粒子（立方体、菱形十二面体や八面体）である。一方、高指数面はステップやキックを有するため配位不飽和度が高い原子が存在し、これらが吸着点として働くことから、等方性粒子にはない高いセンシング機能や触媒能が報告されている。このような高指数面は表面エネルギーが高く不安定だが、合成溶液の電気化学的還元や適切な還元剤の添加により、高指数面が露出した多面体粒子が得られる。また、合成溶液に有機テンプレート、ポリマーや錯体を添加すると、特定の面の成長速度が制御され、異方性粒子（一次元ロッドや二次元シート）が得られる。従って、無機材料のなかでも金属は、粒子形態制御の手法、形態-機能の相関、が確立されつつある。

一方、無機イオン性化合物の多くも立方晶構造（例：酸化銀(I), 酸化銅(I), ペロブスカイトやフェライト）をとり、等方性粒子として得られる。しかし、金属とは異なり、複数種の原子やイオンにより構成される、等方的かつ長距離に働くクーロン相互作用により構築される、ために粒子形態の制御が困難である。有機添加剤の利用、磁場や電場の印加、電子線や紫外線の照射による欠陥の導入、により異方性粒子や高指数面が露出した多面体粒子が合成されている（例：Co₃O₄ 一次元ロッドの合成&酸化触媒能, Cu₂O{311}面の露出&酸化触媒能）。しかし、これらの手法は、添加剤の除去により粒子サイズや形態が変化すること（凝集が起こる）が多い、特殊な設備が必要で再現性に乏しい、という問題点がある。

2. 研究の目的

固体材料の機能性は、その組成や結晶構造のみならず、粒子形態にも大きく依存する。有機材料や有機添加剤を用いて合成された無機材料は、官能基の間に働く様々な相互作用（水素結合やπ-π相互作用など）の活用により、熱力学的に安定な等方性粒子（球や立方体）のみならず、異方性粒子（一次元ロッドや二次元シート）や高指数面が露出した多面体粒子としても得られる。一方、無機材料のなかでも無機イオン性化合物は、等方的かつ

長距離に働くクーロン相互作用により構築されるため、粒子形態の制御が特に困難である。本研究では、無機イオン性化合物の粒子形態を制御する手法を提案し、粒子形態に立脚した新機能（ターゲット：吸着分離、触媒、イオン伝導）の開拓を行う。

3. 研究の方法

ヘテロポリ酸アルカリ金属塩 (A₃[PW₁₂O₄₀]及び A_xH_{4-x}[SiW₁₂O₄₀], A = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, Ag) を無機イオン性化合物のモデルとして取りあげ、以下の二通りの方法により無機原料のみを用いた粒子形態の制御を行い、新機能（ターゲット：吸着分離、触媒、イオン伝導）を開拓する。

(1) 結晶子の生成, 集合, 成長・配列の素反応制御

(2) アニオンとカチオンの電荷比-サイト比のミスマッチによるサイト欠陥生成

(1)について、合成溶媒の誘電率・極性（結晶子の生成）、合成溶媒の粘度（結晶子の集合）、原料濃度と合成温度・時間（結晶子の成長・配列）をパラメーターとし、粒子形態の作り分けを行う。

(2)について、アニオンを3価の[PW₁₂O₄₀]³⁻から4価の[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻に置換すると、電荷比-サイト比のミスマッチによりアニオンサイト欠陥が生成する。このミスマッチを利用した異方的な粒子成長、サイト欠陥を利用したイオンや分子の吸着・輸送機能を検討する。

4. 研究成果

本研究に関する主な成果（雑誌論文②）を要約する。

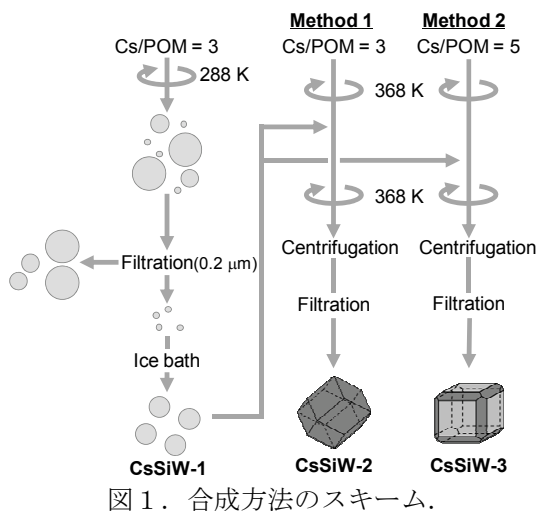


図1. 合成方法のスキーム.

図1に沿って、合成温度、原料の比を制御すると、ヘテロポリ酸セシウム塩の球状粒子、12枚の{110}面に囲まれた菱形十二面体粒子、6枚の{110}面に囲まれた立方体粒子が作り分けられることがわかった。これらは、すべて同一の粉末 X線パターンを与えることから、単位格子の構造は同じであるといえる。

得られた球状粒子、菱形十二面体粒子、立方体粒子の走査電子顕微鏡写真を図2に示す。

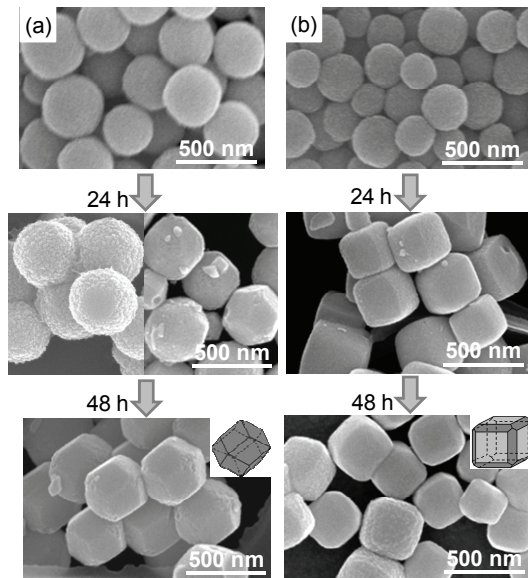


図2. ヘテロポリ酸セシウム塩の走査電子顕微鏡写真.

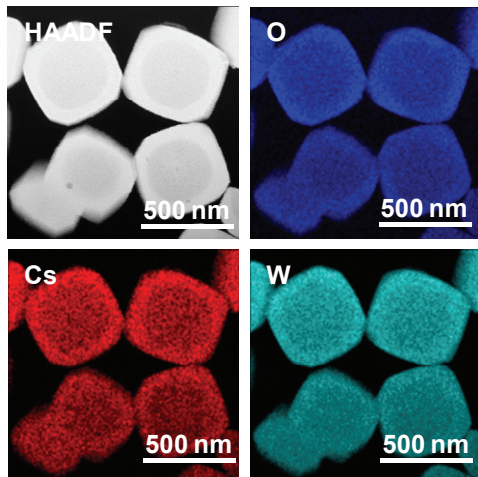


図3. 立方体粒子の元素マッピング.

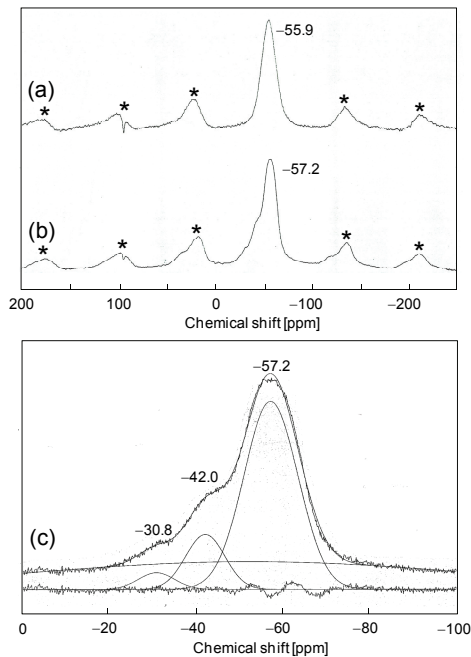


図4. 立方体粒子のNMRスペクトル.

立方体粒子について、粒子内部の元素組成（元素マッピング）を確認した（図3）. その結果、各元素（イオン）は均質に存在することがわかった. 一方、密度はコア（内部）とシェル（外側）で異なることがわかった.

次に、立方体粒子のセシウム及びプロトンの核磁気共鳴スペクトル（NMR）を測定したところ、アニオンサイト欠損が生じており、欠損部には大量の吸着水が存在することがわかった（図4）. 欠損サイトに種々の分子が吸着できる可能性があることから、吸着等温線の測定を行ったところ、窒素や水分子を吸着できることがわかった（図5、吸着サイトをもたない粒子との比較を掲載している）.

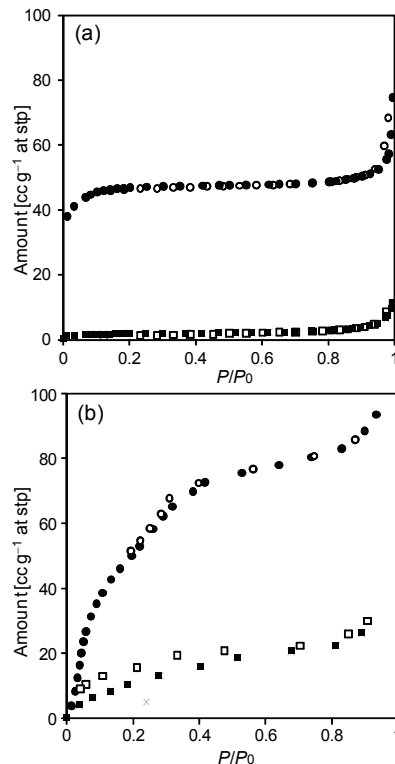


図5. 吸着等温線. (a) 窒素, (b) 水蒸気.

立方体粒子のアニオン欠損サイトには多量の水分子が含まれることから、固体バルク全体でプロトンが伝導されると考えられる. 交流インピーダンス法によりプロトン伝導度を測定したところ、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、酸性プロトンを含まない（＝セシウム塩であるということ）にも関わらず、高いプロトン伝導性を示した.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計6件）

① R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, "Redox-Induced Reversible Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalate: Cooperative Migration of Electrons with Alkali Metal Ions" *Chem. Mater.*, **27**, 2092-2099 (2015). DOI: 10.1021/cm504526z

② S. Uchida, Y. Ogasawara, T. Maruichi, A. Kumamoto, Y. Ikuhara, T. Yamada, H. Kitagawa, N. Mizuno, "Morphology-Controlled Synthesis of Cubic Cesium Hydrogen

Silicododecatungstate Crystals" *Cryst. Growth Des.*, **14**, 6620-6626 (2014). DOI: 10.1021/cg501575x

③ S. Uchida, K. Mizuno, R. Kawahara, E. Takahashi, N. Mizuno, "Porous Ionic Crystals Modified via Coordination Programming through Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation: Effect of Basicity" *Chem. Lett.*, **43**, 1192-1194 (2014). DOI: 10.1246/cl.140251

④ R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, "Concerted Functions of Anions and Cations in a Molecular Ionic Crystal with Stable Three-Dimensional Micropores" *Inorg. Chem.*, **53**, 3665-3661 (2014). DOI: 10.1021/ic4031574

⑤ S. Uchida, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, "Highly Selective Sorption and Unique Packing Geometries of Unsaturated Hydrocarbons and CO₂ in a Fluorine-Substituted Organic-Inorganic Ionic Crystal" *Dalton. Trans.*, **42**, 16209-16215 (2013). DOI: 10.1039/c3dt51458g

⑥ S. Uchida, E. Takahashi, N. Mizuno, "Porous Ionic Crystals Modified by Post-Synthesis of K₂[Cr₃O(OOCH)₆(etpy)₃]₂ [α-SiW₁₂O₄₀] · 8H₂O through Single-Crystal-to-Single Crystal Transformation" *Inorg. Chem.*, **52**, 9320-9326 (2013). DOI: 10.1021/ic4008334

[学会発表] (計 14 件)

①水野広介, 内田さやか, ポリ酸と多核水酸化アルミニウムイオンからなる不均一系触媒の合成, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

②川原良介, 内田さやか, Redox 型多孔性イオン結晶による金属イオンの選択的導入と吸着機能制御, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

③清野紗央里, 川原良介, 内田さやか, Redox-Induced Selective Uptake of Cs⁺ by Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalates, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

④村拓人, 内田さやか, 多核水酸化アルミニウムイオンを用いた多孔性イオン結晶の合成及び酸触媒機能, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

⑤ Sayaka Uchida, Redox-Induced Reversible Uptake-Release of Cations, CBNM4 (invited), 2015 年 3 月 18 日, ホテルメトロポリタン長野, 長野市, 長野県

⑥川原良介, 内田さやか, ポリ酸のレドックスを利用した多孔体のポストシンセシス, CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 14 日, 船堀, 江戸川区, 東京都

⑦坪井優季, 内田さやか, 日比野光弘, 水野哲孝, PEG 含有ポリ酸塩を基盤とした中温作動プロトン伝導体の合成, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 19 日, 中央大学, 文

京区, 東京都

⑧橋本大地, 内田さやか, 3-メチルピリジン配位子とする Cr 錯体を用いた多孔性イオン結晶の構造と吸着機能, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 19 日, 中央大学, 文京区, 東京都

⑨川原良介, 内田さやか, Redox イオン結晶による吸着機能スイッチング, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 18 日, 中央大学, 文京区, 東京都

⑩水野広介, 川原良介, 内田さやか, 高橋恵理, 水野哲孝, 多孔性イオン結晶におけるポストシンセシス法の実践, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 18 日, 中央大学, 文京区, 東京都

⑪ Sayaka Uchida, Hierarchically-Assembled Porous Ionic Crystals, 日本化学会第 94 春季年会 (招待講演), 2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県

⑫内田さやか, 多孔性イオン結晶の構築と機能の開拓, 日本化学会第 94 春季年会 (招待講演), 2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県

⑬ Sayaka Uchida, Crystal Structure-Function Relationships in Porous Organic-Inorganic Ionic Crystals, The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association (Invited), 2013 年 12 月 8 日, 香港科技大, 香港, 中国

⑭川原良介, 内田さやか, 水野哲孝, フッ素イオンを導入したイオン結晶の合成及び不飽和炭化水素と二酸化炭素の吸着分離, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013 年 11 月 3 日, 琉球大学, 那覇市, 沖縄県

[図書] (計 4 件)

① 水野哲孝, 山口和也, 内田さやか, "ポリオキソメタレートを経路とした階層的触媒設計" *触媒*, **56**, p.324-329 (2014).

②内田さやか, 鈴木康介, 鎌田慶吾, 水野哲孝, "ポリオキソメタレートの階層的配列制御による分子の吸着・反応場の創製" *表面*, **51**(2), p.57-65 (2013).

③内田さやか, "金属酸化物クラスターを基盤とした機能性固体の創製とその応用" *Material STAGE*, **13**(4), p.23-25 (2013).

④内田さやか, "ポリオキソメタレート化合物の吸着・触媒作用" *触媒年鑑「触媒技術の動向と展望 2013」* (触媒学会監修), p.15-24 (2013).

[その他]

ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/suchida/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 さやか (UCHIDA, Sayaka)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号: 10361510