

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22107002

研究課題名（和文）融合マテリアル形成制御用無機クラスターの設計と合成

研究課題名（英文）Design and Synthesis of Inorganic Clusters for Controlled Formation of Fusion Materials

研究代表者

垣花 真人 (Kakihana, Masato)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50233664

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 57,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、融合マテリアル形成を可能にするありふれた元素の水溶性化合物の創成とそれらを用いた融合・無機マテリアルの開発を試みた。その結果、チタンやリン、シリコン、鉄を中心元素とした水溶性化合物や材料の創成、高度機能化が達成された。また研究代表者グループ単独だけではなく、領域内での共同研究も実施し、例えば、水を溶媒に用いた高次数面が露出したマグネタイト粒子が、高分子重合反応において高活性を示すことや分子制御による酸化チタン結晶の形態制御における制御剤の役割の計算科学を用いた解明といった従来の研究領域の枠組みを超えた連携による成果が生み出された。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have attempted development of ubiquitous element-based water-soluble compounds and their applications for synthesis of fusion and inorganic materials. We have succeeded in development of water-soluble compounds including titanium, silicon, phosphorus and iron, and synthesis and high-functionalization of materials. Collaborative works beyond research fields were also carried out and a lot of achievements were produced. For example, it was revealed that magnetite crystals exposing high-index facets synthesized by an aqueous solution method exhibited high catalytic activity for polymerization of styrene and computer simulation was applied for elucidation of formation mechanism of titania crystals in the presence of molecular control agents.

研究分野：無機材料化学

キーワード：融合マテリアル ハイブリッド材料 自己組織化 水溶性化合物 水 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

チタン、ケイ素、リン、鉄などのありふれた元素は、光触媒機能や発光機能、高強度・高靱性、高電気伝導など優れた機能を発現する無機材料を構成する基幹元素として不可欠である。メソポーラスシリカに酸化チタンを担持した高活性光触媒など、上記元素を意図的に融合させた無機系融合材料も興味深い研究対象であるが、チタンやシリコンなどの無機成分と高分子・液晶あるいは生体分子に代表される有機分子とをハイブリッド化した融合材料は全く新しい機能発現が期待されるより刺激的な研究分野である。しかしながら、これらの元素を主たる無機成分とする融合材料製造に関連する国内外の研究動向を精査したところ、プロセス面での深刻な制約がその発展を妨げていることが浮き彫りになった。この制約は、『チタンとシリコンは共に水に馴染まず、水溶液として利用できない。リンは水とはなじむものの多くの元素と直ちに不均一な沈殿を形成する。』という事実起因している。『上記元素を複数含む水溶液を用意できない』という事実は、環境に優しい水溶液を使った無機材料の製造ルートの放棄を意味するだけでなく、革新的な融合材料の創成研究において、『反応場として水が使えない』という致命的な問題を抱えていることを意味する。

チタンおよびシリコンについてさらに詳しく見てみると、従来型チタン化合物の四塩化チタンは濃塩酸中でのみ安定であり、水と接触すると激しく反応し塩化水素ガスを発生しながら不溶性水酸化チタン化合物の沈殿を生じる。また、ゾルゲル法の原料であるチタンアルコキシドは水に敏感であり、容易に加水分解して不溶化する。対照的に、研究代表者グループが新しい親水錯体化学技術により開発した水溶性チタン錯体は水に安定であり、沈殿を生じることなく水に良く溶ける。シリコンでは、従来型ケイ素化合物の代表であるテトラエトキシシラン (TEOS) は、水と油の関係のように 2 層に分離する。それに対し、研究代表者グループは TEOS をグリコールで改質したグリコール修飾シラン (Glycol-modified Silane : GMS) が水に均一に分散することを利用したシリコン含有無機材料合成の水溶液合成に関する研究を展開している。

上述の背景から、本研究は『水に溶けるチタンとシリコンおよびそれらの水溶化の知見を活用した革新的水溶液プロセスによる融合材料の合成を初めて可能にする研究』と見なされ、国内外において先駆的研究として位置づけられる。

2. 研究の目的

本研究は、類例のない水に馴染む化合物を融合材料形成制御用の環境調和型無機クラスターとして活用し、(1) 融合/無

機材料形成制御用水溶性クラスターの合成、(2) 水溶性クラスターの集積化学と有機分子制御による新規構造体創成、(3) 水溶性クラスターと有機分子との融合による高度機能発現、の3つの研究課題を設定し、全く新しい融合材料の創成と高度機能開拓を研究目的とする(図1)。

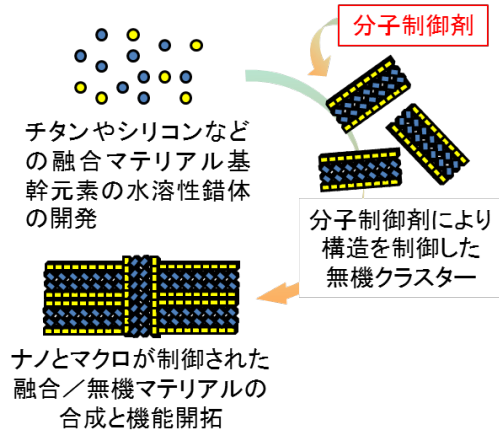


図1 研究計画・目的の概念

(1) 融合/無機材料形成制御用水溶性クラスターの合成

チタン、シリコンを中心とし、水溶液中でクラスター化(自己組織化)しうる水に馴染む化合物を化学設計(配位子設計)し、融合材料の無機成分として提供可能な化合物を開発する。

(2) 水溶性化合物・クラスターの集積化学と有機分子制御による新規構造体創成

研究代表者等は、水溶性チタン錯体のクラスター化能力と分子制御技術を併用することで、高い光触媒能を有するルチル型酸化チタンのウニ状結晶の合成に成功した。そこで、前項で設計した水溶性化合物の自己組織過程に構造制御用有機分子を導入させることにより、新規構造体の創成を目指す。結晶成長・構造形成を支配する要素を明らかにし、高度機能化へのルートを確立する。

(3) 水溶性化合物と有機分子との融合による高度機能発現

研究代表者等は、水分散性シリコン化合物とポリビニルアルコールとのハイブリッド膜の水溶液中での合成に成功している。そこで、高分子・液晶・ポリペプチドなどに代表される有機分子と水溶性化合物との化学反応を利用した新規構造体を特徴とする融合材料を創成し、高度機能発現が可能なことを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は、チタンとシリコンを中心とした融合材料基幹元素の水に馴染む無機クラスターを化学設計し、クラスターの集積化学と有機分子制御による新規構造体を創成すると共に、有機化合物を活用して産まれる融合材料の高度機能発現を実現さ

せる。より具体的には、水溶液中での集積化を可能にする水溶性チタン化合物の化学設計を行い、酸化チタン機能の高次発現を目指した結晶形態制御に力点を置くと共に、水分散性ケイ素を活用した低環境負荷プロセスによるケイ素含有無機材料の合成ならびに得られた知見を基にした多様な水溶性化合物の開発とそれらを用いた高性能融合/無機材料の創成を目指す。

(1) 融合/無機材料形成制御用水溶性化合物・クラスターの開発

水溶性チタン及びケイ素化合物は水熱処理することで自己組織化して構造ゲル体を形成する。水中での水溶性化合物の自己組織化挙動を制御するために、多種多様な配位子(アミノ酸、ヒドロキシ酸、複素環式化合物など)を用いた新規水溶性化合物の合成を行う。

(2) 水溶性化合物クラスターの集積化学と有機分子制御による新規構造体創成

水溶性チタン錯体のゲル形成過程に有機分子を介在させることにより酸化チタンの形態を制御できる。これまでに有機分子としてグリコール酸を選択した水溶性チタン水溶液の熱処理からは、ルチル型酸化チタンのウニ状結晶が得られることを明らかにしており、多様な分子制御剤と用いた酸化チタン高次構造体の合成とその生成メカニズムの解明を共同研究により実施する。

(3) 水溶性化合物を活用した水溶液プロセスによる高機能材料の合成

開発した水に馴染む化合物を用いた環境調和型の新規水溶液プロセスによる材料合成法の開発と材料の高度機能化を目指す。

(4) 水溶性化合物と有機分子を活用した融合材料の創成

高分子・液晶・ポリペプチドなどの有機化合物と水溶性化合物との相互作用を活用した新しい融合材料形成を目指した研究を領域内の研究者と連携し推進する。具体的には、水溶液中における水溶性化合物の自己組織過程に際し、高分子・液晶・ポリペプチドを構造制御用物質として介在させ、特異な新規構造体を特徴とする融合材料を創成し、その光機能(光触媒能・発光能)の高度発現を実現させ、柔軟で強度の高い構造体としての優れた性質を付与する。

4. 研究成果

(1) 水溶性チタン錯体の開発と分子制御による酸化チタンの形態制御・高機能化に関する研究

研究代表者グループは、乳酸、グリコール酸などのヒドロキシ酸を配位子とすることで、水中で高い化学的安定性を有する水溶性チタン錯体が得られることを見出し、その水溶液を水熱処理することでナノマクロ構造が制御された酸化チタンナノ結晶を得る手法を構築してきた。更なる多様な制御を目指し、新しい配位子群の探索を実施した。その

結果、ピコリン酸(C_5H_4NCOOH)などの複素環式化合物が水溶性チタン錯体の配位子として機能することを見出した。さらに、その錯体水溶液の水熱処理による酸化チタンの合成において、過剰のピコリン酸を分子制御剤として加えることで、酸化チタンナノロッドの特異な集合体や{331}などの高次数面が露出したルチル型酸化チタン多針体が生成することを見出し(図2)、それらが光触媒として高機能を示すことを明らかにした。

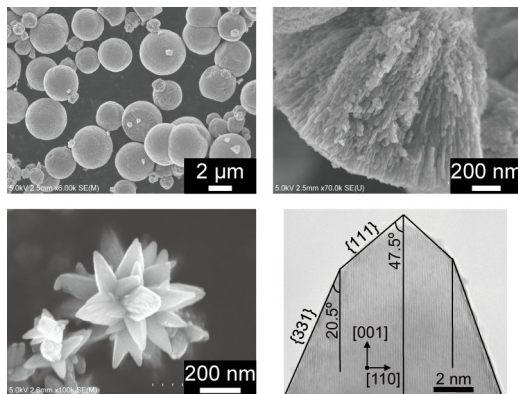


図2 ルチル型酸化チタンの電子顕微鏡写真。(上段)ピコリン酸錯体から合成、(下段)ピコリン酸を分子制御剤として利用。

また、分子制御剤を変化させることにより、合成が困難であるとされるブルッカイト型酸化チタンの多様な形態制御にも成功した。アンモニア水を制御剤に用いたときには、制御剤量を増加させることにより得られるロッド状粒子のアスペクト比が増大し、2~10程度の範囲でアスペクト比を制御したブルッカイト型酸化チタン粒子が得られた。また、アンモニア水濃度が高いときには棒状粒子が雪の結晶状に集合した特異な凝集体が生成することも見出している。対して、アミンを制御剤に用いたときには、添加量の増大に伴いアスペクト比が小さくなることを確認し、アスペクト比が1程度の多面体ブルッカイト粒子が生成することを明らかにした。また本法により作製されたナノサイズのブルッカイト粒子が、高結晶性かつ相純度が高いことから、ナノ粒子酸化チタンとしては世界最高レベルの誘電特性($\epsilon_r = 91$)を示すことを、長田(A01班公募)との共同研究により見出している。

ヒドロキシ酸であるグリコール酸($CH_2(OH)COOH$)を分子制御剤として用いることで得られる、c軸方向に異方成長し{110}の露出割合が多いアスペクト比の大きなルチル型酸化チタン粒子が、異方成長をしていないルチル型酸化チタン粒子よりも高誘電率を示すことを長田(A01班公募)との共同研究により明らかにした。さらに、制御剤として用いるヒドロキシ酸の炭素鎖が長いほど異方成長度合いが大きくなることを示唆する結果を得ている。また灘(A01班計画)との共同研究により、計算からも形態制

御因子の解明を進めており、分子動力学シミュレーションからは、この異方成長において、成長する結晶面近傍に存在する水分子の配列状況が制御剤として働く有機分子の影響を制御している様子がみられた。一方で、片桐ら（A03 班計画）との共同研究により、ポリカチオン水溶性錯体複合体を活用することにより、多形を制御した酸化チタン中空粒子の作製にも成功している。

このように水溶性錯体を利用した水を反応場としたプロセスにより、酸化チタンという古くから研究がされている材料の高機能化を達成したことにより、環境調和型プロセス構築のための溶媒としてではなく、高機能材料創成における水の重要性を示すことができたと考えている。

（２）分子制御による特異な形態を有するマグネタイトの合成と機能開拓

磁性細菌を利用することで、化学合成では得られない{310}や{210}などの高次数結晶面が露出した特異な形態を有するマグネタイト粒子が合成可能であることが知られている。水を溶媒としたプロセスによる酸化チタンの多様な形態制御を受け、磁性細菌がつくりだす高次数結晶面が露出したマグネタイト合成を、安価な試薬を分子制御剤として用いた水を溶媒とするプロセスにより作製することを目指した。その結果、分子制御剤を用いていないときは、既報通り{111}や{110}から成る擬似八面体粒子が得られるが、ピコリン酸（ C_5H_4NCOOH ）を用いたプロセスでは、{311}や{331}といった高次数面が露出した多結晶面露出マグネタイト粒子が作製可能であることを明らかにした（図3）。

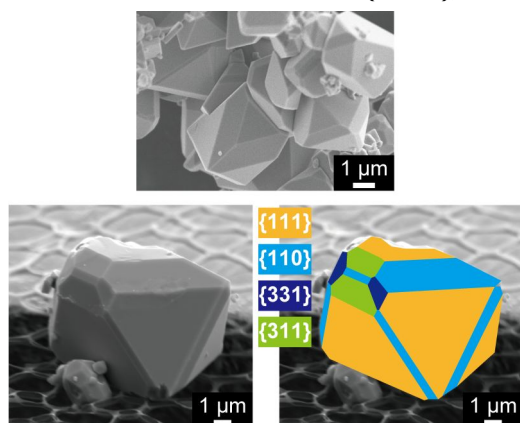


図3 分子制御により形態が制御されたマグネタイト結晶のSEM写真。(上段)制御剤なし、(下段)制御剤としてピコリン酸を使用

加えて青島ら（A02 班計画）との共同研究により、得られた多結晶面露出マグネタイト粒子（比表面積： $0.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ）が、スチレンのリビングカチオン重合反応において、市販のマグネタイト粒子（比表面積： $3.0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ）よりも低比表面積であるにも関わらず高い触媒活性を示すことを見出している。この高活性

は得られた粒子の特異的な形態に起因しているものと考えている。

（３）新規水分散性シランの開発およびその特性調査と特性を活かした高機能材料合成手法の開拓

グリコール修飾シラン（GMS）は水に均一に分散するシリコン原料であり、水を溶媒に用いた低環境負荷プロセスによる高機能性材料合成の有用な原料になる。一方で GMS の詳細な構造に関する知見は未だ乏しい。そこで、GMS の詳細な構造解析および新規水溶性ケイ素化合物の開発を試みた。その結果、 $1H$, $13C$, $29Si$ NMR 測定より、得られる GMS はグリコールの 1~4 置換体であることが明らかにされた。また、ポリエチレングリコールなどの高分子系グリコールを用いても同様の GMS が調製可能であることが見出された。一方で、GMS 水溶液の加水分解特性が pH により大きく変化することを利用し、均一沈殿による $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体の合成を試みた（図4）。

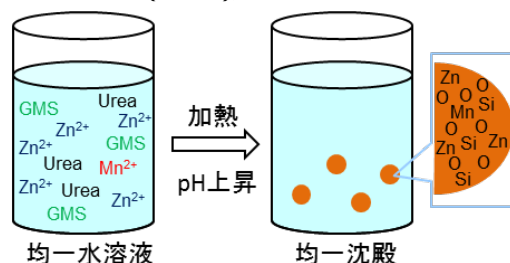


図4 グリコール修飾シランの特性を利用した材料合成の概念図

すると、沈殿剤として尿素を用いた場合、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ の熱処理で ZnO の生成を経ずに Zn_2SiO_4 の単相試料が得られた。この結果は、得られた前駆体中で亜鉛とケイ素が原子レベルで混合した非晶質状態が実現しており、 Zn_2SiO_4 相の形成に陽イオンの熱拡散が不要なため、非晶相から直接 Zn_2SiO_4 相が結晶化したことを示唆している。一方、固相法で Zn_2SiO_4 相を単相で得るためには、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度が必要であった。すなわち GMS と均一沈殿法を適用することで Zn_2SiO_4 を低温で合成できることが明らかとなった。また、均一沈殿法で得た前駆体を $1100\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理して合成した $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 試料は同じ熱処理条件の固相法試料と比べて 1.2 倍の発光強度を示した。両者の結晶性はほぼ同等であったことから、賦活剤である Mn の分散性が均一沈殿法で向上したと考えられる。以上のように原料の特性を活かしたプロセスを構築することで、材料の高機能化が達成されることを示した。

（４）水を反応場とするチタン系融合マテリアルの創成

水溶性チタン錯体を用い、水を溶媒とした $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下のプロセスにより、チタンと有機

物が複合した融合材料が創製可能であることを見出した。ピコリン酸を添加した乳酸チタン錯体水溶液を 90 °C で熱処理をすることで、ピコリン酸：チタン = 1 : 1 で構成されるシート状チタン化合物が生成した。電子顕微鏡観察では、シートに網目構造が観察でき、得られた化合物が特異な三次網目構造を有していることが示唆される (図 5)。

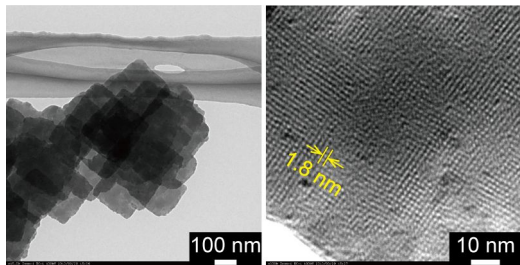


図 5 水溶性チタン錯体を用いたチタンピコリン酸複合化合物：(左)全体図、(右)拡大図。シート状粒子に網の目状に格子が観察される。

また本化合物は、100 °C 程度での加熱により層間距離縮めながら水が脱離し、続けて大気下に放置することで、水の吸着を伴い元の構造に戻る性質を有していた。一方、ピラジンカルボン酸 (C₄H₃N₂COOH) を用いることでチタン化合物を創成することが可能であった。得られた化合物は、ピコリン酸を用いたときに得られる化合物とは異なり層状構造を有していなかったが、加熱・徐冷操作による構造の変化を伴う水の吸脱着が観察され、この変化は可逆的であった。また西原ら (A03 班公募) との共同研究により、真空乾燥後の本化合物の水蒸気吸着等温線には、3 段階の吸着とヒステリシス、相対圧 1 において 230 cm³ g⁻¹ の吸着が確認された。対して窒素吸着等温線は II 型で、相対圧 1 で吸着量は 12 cm³ g⁻¹ を示し、吸着質により著しい差が生じていることが確認された。以上より本試料は、水に対してゲート吸着のような特性を有していると考えている。以上のように、水を溶媒とすることで新しい融合材料の創成に成功した。

(5) 水溶性リン化合物の開発と高機能性リン酸塩の合成

リンは融合材料の基幹元素の一つである。その化合物を水溶媒から創成する場合、従来リン原料を適用するとリンがほかの多くの元素と直ちに塩を形成してしまい、その結果、目的とする構造が形成しないことや著しく機能が低い材料が得られてしまうことが多い。このことから、高い安定性を有するリン原料を利用できれば、より多くのリン化合物を水溶液法により合成することが可能になるといえる。そこで鎖状構造を有するリン酸塩が、水中でほかの金属塩と均一な水溶液を形成することが有機化学分野で知られていることに着目し、リン酸とエチレング

リコールまたはポリエチレングリコールの還流することで、リン酸-エチレングリコールエステル (EG-P) およびポリエチレングリコールエステル (PEG-P) を調製した (図 6)。

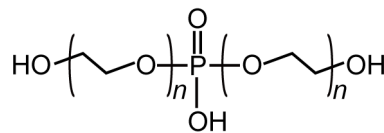
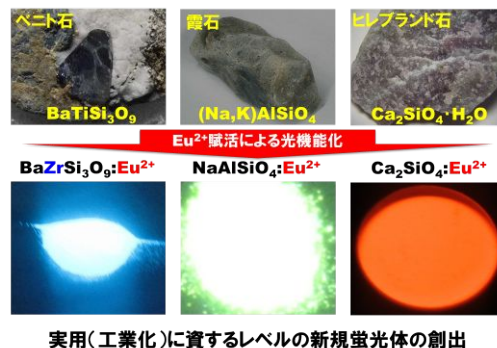


図 6 水溶性リン酸エステルの構造。
n = 1: リン酸-エチレングリコールエステル (EG-P), n > 2: リン酸-ポリエチレングリコールエステル (PEG-P)

これらのエステルを用いることで、リン酸二水素アンモニウムやリン酸水溶液中では不溶性の沈殿を生じる Ca や Ba などの元素存在下でほとんど沈殿が形成されない、安定な混合水溶液を調製可能であった。また EG-P および PEG-P を用いて合成したリン酸塩化合物は、リン酸などの従来リン源を用いたときよりも高い機能を発揮した。これは調製したエステルを用いることで相純度が高く、構成元素が原子レベルで均一に分散した材料が合成可能であり、その結果、材料が有する性能が最大限に発揮されたためであるといえる。

(6) 鉱物に倣う新規光機能性材料の開発

ありふれた元素であるケイ素を含有する無機結晶化合物の種類は 1 万 8 千を越えるが、そのほとんどが天然鉱物に由来し、人工合成が困難なことから、機能性無機材料としての応用展開は不十分であった。逆に言えば、鉱物資源の中に新規蛍光体のヒントが隠されていると考えられる。そこでケイ酸塩鉱物を対象に、組織的に人工組成ライブラリーを構築し、GMS を用いた『溶液並列合成』による新規蛍光体探索研究に着手した。その結果、ベニト石 (benitoite)、霞石 (nepheline)、ジャービス輝石 (jervisite)、ガノマル石 (ganomalite) をヒントに、それぞれ BaZrSi₃O₉:Eu²⁺ (青緑色発光)、NaAlSiO₄:Eu²⁺ (黄緑色発光)、SrCaSiO₄:Eu²⁺ (赤橙色発光)、Ca₂SiO₄:Eu²⁺ (赤色発光) を新規蛍光体として発見した (図 7)。



実用(工業化)に資するレベルの新規蛍光体の創出

図 7 鉱物にヒントを得た蛍光体開発例

特に Ca₂SiO₄:Eu²⁺ 赤色発光蛍光体は、酸化

物では極めて珍しい青色励起により赤色発光を示す蛍光体であり、実用化に向けた展開を行っている。以上のように、天然鉱物を画期的な光機能材料に変容させることに成功した。

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42件)

Makoto Kobayashi, Minoru Osada, Hideki Kato, Masato Kakihana, Design of Crystal Structures, Morphologies, and Functionalities of Titanium Oxide Using Water-soluble Complexes and Molecular Control Agents, *Polymer Journal*, 査読有, 47, 2015, 78-83. DOI: 10.1038/pj.2014.89

Junki Sato, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Takamichi Miyazaki, Masato Kakihana, Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 査読有, 2, 2014, 258-262. DOI: 10.1016/j.jascer.2014.05.008

Yasushi Sato, Hideki Kato, Makoto Kobayashi, Takaki Masaki, Dae-Ho Yoon, Masato Kakihana, Tailoring of Deep-Red Luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, 53, 2014, 7756-7759. DOI: 10.1002/anie.201402520

Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana, Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals with Controlled Crystal- and Micro-structures from Titanium Complexes, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 査読有, 3, 2013, 1-10. DOI: 10.5772/57533

Makoto Kobayashi, Valery Petrykin, Koji Tomita, Masato Kakihana, Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, 337, 2011, 30-37. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2011.09.046

[学会発表](計204件)

Masato Kakihana, Jihae Kim, Hiroki Kuwahara, Hironori Sato, Yohei Takeda, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Yasushi Sato, Exploration of New Phosphors Using a Mineral-Inspired Approach in Combination with Solution Parallel Synthesis, 2015 3rd SKKU Workshop on Materials Frontier Research, 2015年2月23日, 韓国・水原市
Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato

Kakihana, Hydrothermal Synthesis of Titania and Magnetite Crystals with Unique Morphologies, The 2014 Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG2014), 2014年11月6日, タイ・プーケット

垣花真人, 小林亮, 金珉成, 加藤英樹, 佐藤泰史, 水溶液プロセスによるケイ酸塩及びリン酸塩系蛍光体の合成, 日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 2014年9月9日, 鹿児島

小林亮, 加藤英樹, 垣花真人, 水溶性無機クラスターの設計と機能性セラミックス合成への応用, 第23回日本MRS年次大会, 2013年12月10日, 横浜

Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana, Solvothermal Synthesis of Titanium Dioxide Polymorphs with Various Morphologies using water-soluble titanium complexes, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), 2012年10月22日, オーストラリア・ブリスベン

[図書](計3件)

垣花真人, 小林亮, 加藤英樹, 富田恒之, 佐藤泰史, (株)情報機構, <詳解>無機材料合成・探索法, 2014, 全262ページ.

[産業財産権]

取得状況(計13件)

名称: 青色発光シリケート蛍光体及びその製造方法

発明者: 小向哲史, 垣花真人, 加藤英樹

権利者: 住友金属鉱山株式会社

種類: 特許

番号: 5512871

出願年月日: 2013年9月10日

取得年月日: 2014年4月4日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

東北大学多元物質科学研究所垣花研究室

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kakihana/>

新機能無機物質探索研究センター

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CENIM/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

垣花 真人 (KAKIHANA, Masato)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 50233664

(3)連携研究者

小林 亮 (KOBAYASHI, Makoto)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 50613395