

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22077

研究課題名（和文）配位結合ネットワークによる凍結反応場を持つナノ結晶形状誘導効果の数学的理解

研究課題名（英文）Study of the nanocrystal morphology control effect by coordination polymer network network

研究代表者

富樫 貴成（Togashi, Takanari）

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：80510122

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、数種の銀系配位高分子のスクリーニングによりナノ結晶の形状をコントロールする効果を有する銀系配位高分子を発見した。発見された配位高分子はいずれも、プレート状の銀ナノ結晶を選択的に合成する効果を有する。銀ナノプレートを選択的に析出するシュウ酸銀の酸化-還元反応速度および溶解-析出反応速度を制御し、単分散銀ナノプレートの合成まで成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

運動が制限された固体である配位高分子が異方性結晶を選択的に析出する反応場としての効果の証明により、擬似的な固相反応により平板形状を有する異方性ナノ結晶合成法の可能性が広がる。さらに、形状・サイズ単分散性も液相合成同等のレベルまで向上させることができた。これにより、液相合成の最大の課題であった廃液を100分の1程度まで減少させることができる。

研究成果の概要（英文）：In this paper, some coordination polymer with nanocrystal morphology control effect have been found by the screening test of the many coordination polymer of silver. The polydispersed silver nanoplate with various selectively synthesized by the reduction of coordination polymers using PVP solution. Nearly monodisperse silver nanoplate was synthesized by tuning reduction-oxidation and deposition-dissolution reaction ratio of silver oxalate.

研究分野：ナノ材料合成

キーワード：配位高分子 ナノ結晶 形状制御 固相合成

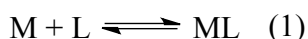
科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ結晶の物性は、サイズ・形状に強く依存する。特に、露出結晶面の変化に伴う触媒能変化や、アスペクト比の変化に伴う光学物性変化など形状に対してナノ結晶の物性は特に顕著に変化する。一般的にナノ粒子の形状は、溶液内で発生した核へ配位子が吸着し露出する結晶面が決定し、吸着した配位子の結合強度でそれぞれの方角への結晶成長が変化した結果アスペクト比が決定し、最終的な形状が決定する(図1)。

ナノ結晶が合成される溶液内では金属(M)と配位子(L)は式(1)の平衡関係にある。



そのため、配位子によるキャッピング効果を最大限に得るためには、配位子に対して存在する金属イオンの濃度を極端に下げなければならない。溶液中の金属イオン濃度は極めて低くなり、単位重量当たりの廃液量は極めて多量となる(1 g/14000 mL)。そのため、合成コスト・労力が極めて高く、社会実装の壁となっている。

### 2. 研究の目的

MOF は配位結合ネットワークにより金属イオンの位置・幾何学的配置が一義的に凍結された状態にある(凍結反応場)。さらに、金属と配位子は化学両論の関係においても100%右辺に偏り、キャッピング効果を最大限に得ることができる。事実、申請者は、シュウ酸銀結晶を還元すると、あ

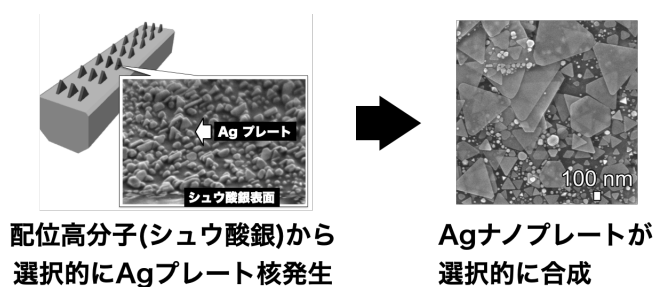


図1.シュウ酸銀の結晶誘導効果(申請者発見)

る特定結晶面からc軸に配向し金属銀ナノプレートが選択的に析出することを見出した(図1)。これは、配位高分子結晶が持つ幾何構造が、発生するナノ結晶を特定の形状へ誘導することを意味する(形状誘導効果)。また、固体上を反応場とする本手法は廃液量が劇的に低減する(1g/35mL)。この効果を理解し積極的に合成法へと利用できれば、本質的に溶液を必要としない革新的なナノ結晶形状制御技術へと発展できる。しかし、合成されるナノ結晶の粒度分布の広さ、本質的な結晶誘導効果の理解不足が課題であり、現状では形状制御技術とはなり得ない。

そこで本研究では、初めに溶解・再析出過程を導入した異方性ナノ結晶のサイズ単分散化を試みた。それと並行に、シュウ酸銀以外の形状誘導効果を有する配位高分子の探索を行い、ライブラリの構築を試みた。

### 3. 研究の方法

#### 3-1 過酸化水素添加による熟成過程の導入

形状誘導効果を有する配位高分子であるシュウ酸銀(0.24g)を還元剤・表面修飾剤として働くポリビニルピロリドン(PVP)水溶液(300 mg/ml, 3mL)に懸濁させた。そこへ、溶液内に発生する銀イオンをシュウ酸銀へ再析出を加速する100 mM シュウ酸アンモニウム水溶液を1.0~0.01mL加えた後、反応懸濁液の総量が4 mLとなるように蒸留水を加えた。調整した混合物を80 °C, 1時間

加熱攪拌した後、溶液内で銀結晶の溶解を促進するそれぞれ濃度の異なる過酸化水素水溶液(11.3 ~ 1.88wt%)を400 μl添加し、3~4日間加熱攪拌を行なった。得られた固体生成物は、

蒸留水 16 mL 加えたのち、遠心分離 (22140 G, 30 分) し回収したのち、20 mL の蒸留水へ再分散後、遠心分離により回収した。

得られた生成物の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

### 3-2 形状誘導効果を有する配位高分子の探索

既報の手法を参考に、銀を中心金属に持つ配位高分子錯体を合成した。合成された配位高分子 0.1g を 300mg/ml の PVP 水溶液 2mL に懸濁したのち 80 °C, 5 時間加熱攪拌し、銀ナノ結晶を合成した。得られた固体生成物は、蒸留水 16 mL 加えたのち、遠心分離 (22140 G, 30 分) し回収したのち、20 mL の蒸留水へ再分散後、遠心分離により回収した。得られた生成物の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察、表面プラズモンは紫外可視吸収スペクトルにより測定した。

本研究期間には、2,4-dichlorophenoxy acetic acid (Hdcpa)、4,4'-oxy-bis(benzoic acid) (H<sub>2</sub>OBA)、4,4'-bipyridine (4,4'-bpy)、3,5-pyridinecarboxylic acid (H<sub>2</sub>pydc), を配位子とする配位高分子錯体を合成し、形状誘導効果の有無を確認した。

## 4. 研究成果

### 4-1 熟成過程導入による銀ナノプレートの単分散化の試み.

図 2 にシュウ酸アンモニウムを加えず、過酸化水素濃度を変化させた際に得られた銀ナノ結晶の SEM 像を示す。過酸化水素濃度を加えない場合 (図 1 右) と比較して、濃度の増加と共に徐々に銀ナノプレートのサイズが減少および均一になる傾向が見られたが、球状ナノ粒子の割合が多くなる様子が観察された。これは、過酸化水素濃度の増加と共に形状誘導効果のない溶液内の銀イオン濃度が増加し、溶液内での銀の核発生が生じたためと考える。そこで、過酸化水素による金属銀の溶解により溶液内で発生する銀イオンを形状誘導効果を持つシュウ酸銀への再析出を促すことを目的に、シュウ酸アンモニウムを添加し溶液内シュウ酸濃度を増加させた。図 3 に過酸化水素濃度 0.05 wt% 時に加えたシュウ酸アンモニウム濃度を変化させた際に得られた生成物の SEM 像を図 3 に示す。添加したシュウ酸イオン濃度の増加に伴い球状のナノ粒子生成の選択率は減少し、それに伴いプレート状ナノ結晶のサイズ分布が狭まる傾向が見られ、16 mM のシュウ酸アンモニウム添加時には約 100 nm の均一な銀ナノプレートの合成に成功した。これより、熟成過程を導入制御することにより、形状誘導効果を持つ配位高分子表面での合成が均一な異方性ナノ結晶へ応用できる可能性を示すことができた。

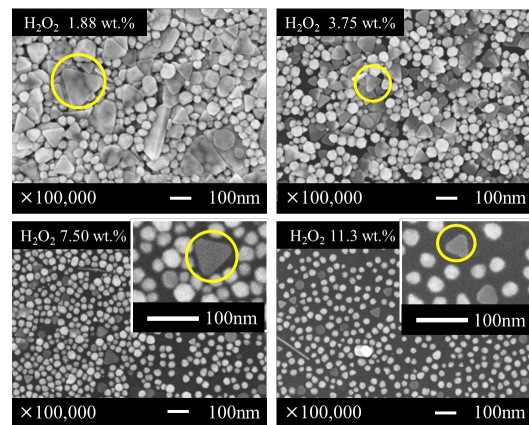


図 2.形状に対する過酸化水素濃度の影響

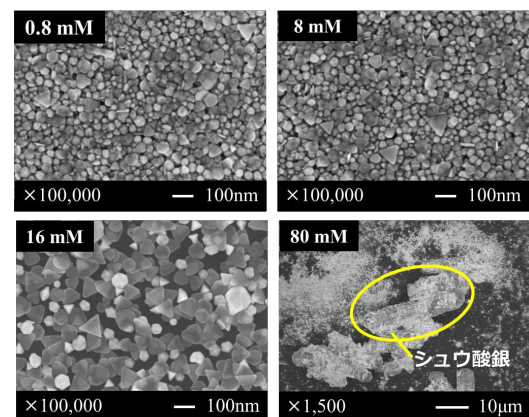


図 3.形状に対するシュウ酸イオンの効果

#### 4-2 形状誘導効果を有する配位高分子の探索

シュウ酸銀の他に形状誘導効果を有する配位高分子の探索を行なった。各種配位高分子を既報の手法で合成後、粉末 X 線回折 (XRD) により確認した。合成した配位高分子それぞれをシュウ酸銀同様、PVP 水溶液中で還元し XRD により、全ての配位高分子から金属銀の合成を確認した。得られた生成物の SEM 像を図 3 に示す。

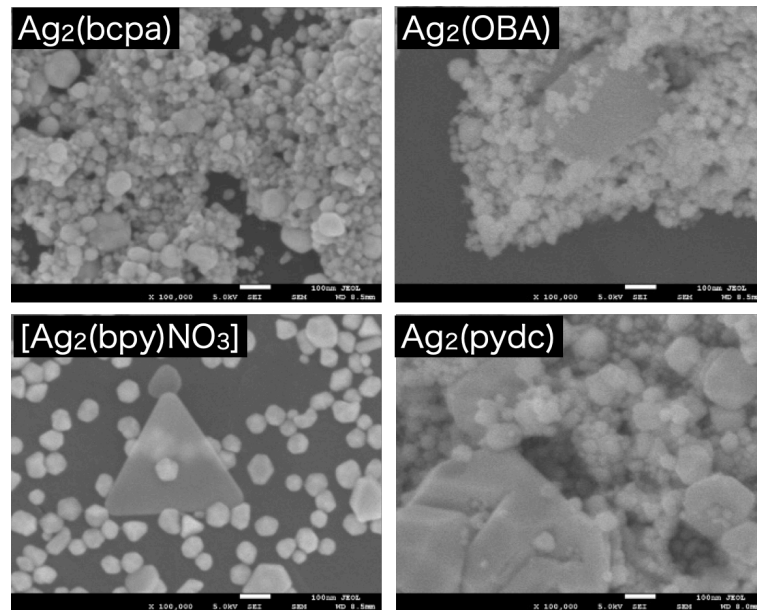


図 3. 各種配位高分子から生成した銀の SEM 像

Ag<sub>2</sub>(bcpa)、Ag<sub>2</sub>(OBA)、Ag<sub>2</sub>(pydc)を還元し合成された銀はいずれも定まった形状の銀ナノ結晶は得られず、サイズも不均一であった。一方、[Ag<sub>2</sub>(bpy)NO<sub>3</sub>]から得られた銀は約 50 nm の多面体ナノ結晶の他、数 100 nm のナノプレートが得られた。形状・サイズが不定形な銀結晶が合成された、Ag<sub>2</sub>(bcpa)、Ag<sub>2</sub>(OBA)、Ag<sub>2</sub>(pydc)で用いている配位子は銀へ配位する官能基がカルボキシル基である。一方で、形状誘導効果が確認できた[Ag<sub>2</sub>(bpy)NO<sub>3</sub>]では、ピリジン環の N 原子が金属イオンへ配位する。これは、形状誘導効果が銀に配位する官能基で決定せず、配位高分子が有する結晶構造に由来することが強く示唆された。

本研究では、配位高分子構造が有する結晶誘導効果を利用した異方性ナノ結晶の超高濃度合成に関する研究を行なった。熟成過程の導入により、均一な銀ナノプレートの合成を可能とし従来の液相法の代替法として強い可能性を示した。さらに、形状誘導効果を有する配位高分子の探索を行い、形状誘導効果と配位高分子の結晶構造を数学的に分類し、形状誘導効果の本質の理解に努める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	石渡 聡  (Ishiwata Satoshi)  (70375393)	山形大学・理学部・准教授    (11501)	

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