

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810118

研究課題名(和文)無機ホスト-ゲスト系化合物のナノサイズ効果を利用した機能材料の創製

研究課題名(英文)Development of Functional Materials Utilizing Nano-Size Effects of Host-Guest Compounds

研究代表者

黒田 義之(Kuroda, Yoshiyuki)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：50638640

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)：本研究では、層状化合物や多孔体に代表されるホスト-ゲスト系化合物のナノ構造制御とそれに伴う物性変化を検討し、いくつかの新材料を開発した。特に、三脚型配位子と呼ばれる有機分子が層状水酸化物と安定な結合を作ることを見だし、層状複水酸化物ナノ粒子を用いた高速吸着、高活性固体塩基触媒、構成元素と表面官能基を自在制御可能な新規ナノシート材料を開発した。また、シリカナノ粒子を自己組織化させるアプローチにより、従来法では実現困難なナノ空間の超格子構造を有する多孔体や、骨格が単結晶石英からなる多孔体を開発した。これらの材料は、触媒やエネルギー貯蔵、環境浄化(分離、吸着)に有用であると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, several new functional materials have been developed by using nano-size effects of host-guest compounds with controlled nanostructures. Tripodal ligands are found to be useful for the control of nanostructures of layered metal hydroxides. Layered double hydroxides as adsorbents for rapid removal of pollutants, highly active solid base catalysts, and novel nanosheet materials whose constituent elements and surface functional groups are independently controllable have been developed using tripodal ligands. By assembling silica nanoparticles, superlattice of nanospace and porous materials with single-crystalline quartz framework have also been prepared. These materials are expected to be useful for applications in catalysis, energy storage, and environmental purification (separation and adsorption).

研究分野：無機材料化学

キーワード：ホスト-ゲスト系化合物 多孔体 層状化合物 イオン交換 触媒 ナノシート 超格子

1. 研究開始当初の背景

近年我々が直面する環境、エネルギー、資源問題の解決に向け、低環境負荷な物質生産、高効率なエネルギー貯蔵、環境浄化等を可能にする新材料の開発が重要性を増している。多孔体や層状化合物に代表されるナノ空間物質からなるホストゲスト系化合物は、触媒、エネルギー貯蔵、吸着・分離といった分野において主要な役割を果たす物質であり、ホストゲスト系化合物を基盤とした高機能材料の開発が進められている。例えば、多孔体は大きな表面積を有しており、触媒や触媒担体として高活性、高寿命が期待できる。代表的なエネルギー貯蔵材料であるリチウムイオン電池は、主に層状化合物等のホストゲスト系化合物が電極材料として利用されている。また、吸着、分離に対しても、多孔体の大表面積、均一細孔径による分子ふるい、層状化合物によるイオン交換や選択吸着が有効である。

これらのホストゲスト系化合物の物性は構成元素、結晶構造、形態等により決まるものであるが、これらの要素を独立して制御することは困難である。従って、無機材料の構造をそれぞれの視点から独立して制御し、それぞれの機能が複合化された複合機能を制御していくアプローチが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、このようなホストゲスト系化合物のナノサイズ効果に着目し、構成元素、結晶構造、形態を独立に制御しつつ機能制御する方法論の確立を目指す。研究代表者らは本研究課題に先行する研究として、粒径 10 nm 程度の層状複水酸化物 (LDH) ナノ粒子を合成し、これが 100 nm 以上の LDH には見られない特異なアニオン交換能を有することを報告している。¹⁾ このようなナノ粒子では、粒子端面においてホストゲスト相互作用が異なることが考えられ、ナノサイズ効果が発現していると考えられる。本研究では、このようなホストゲスト系化合物のナノ構造体の合成と評価を通じ、構造パラメータを独立に制御可能な合理的材料設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的に対し、以下の観点から研究を実施した。

(1) LDH ナノ粒子の分散制御による高速アニオン吸着剤の調製

LDH ナノ粒子の集合状態を制御し、水に対する分散性を変化させる。これを用い、水溶液中の有害アニオンの吸着速度を検討し、ナノ構造が有害物質除去に及ぼす影響を検討する。

(2) LDH ナノ粒子の集合による固体塩基触媒の調製

LDH は熱分解により強塩基性の Mg-Al 複酸化物に変化する。そこで、LDH ナノ粒子を界面活性剤と共に集合させ、熱分解により多孔質 (メソポーラス) 固体塩基触媒を調製する。これを用い、LDH ナノ粒子の粒子径や集合状態の触媒活性への影響を検討する。

(3) 三脚型配位子を用いたブルーサイト型層状水酸化物の構造制御

三脚型配位子は金属酸素八面体ユニットと選択的に安定な結合を作る有機分子であり、従来金属酸素クラスターであるポリオキソメタレートへの結合が報告されてきた。²⁾ 代表者らは前述の先行研究において、この結合が固体水酸化物である LDH にも適用できることを示していた。¹⁾ 本研究項目では、この修飾法を一般の層状金属水酸化物に拡張し、構成金属元素と表面構造の独立制御を行い、その物性への影響を検討する。

(4) シリカナノ粒子の集積による超格子ナノ空間の創成

様々なナノ空間構造を制御するためのアプローチとして、シリカナノ粒子の集積に着目した。従来シリカにおけるナノ空間制御には、界面活性剤ミセルを鋳型とした方法が用いられてきた。³⁾ しかし、複数のナノ構造が規則的に集合した超格子構造の制御は原理上非常に困難であった。すなわち、異なる構造の界面活性剤ミセルを混合すると、容易に分解・再集合してしまい、単一の単純な構造が形成されてしまう。

シリカナノ粒子は、粒径の均一な 10 nm から 100 nm 程度の粒子であり、自己組織化により規則構造を形成する。⁴⁾ このとき、通常は面心立方構造 (fcc) を形成するが、サイズの異なるシリカナノ粒子を混合すると、AlB₂ 型構造や NaZn₁₃ 型構造といった複雑な構造を作ることにもできる。この場合、シリカナノ粒子のサイズは不変であり、超格子の様な複雑な構造を制御できる可能性がある。本研究項目では、この手法によりナノ空間が超格子構造を持つ新規構造の形成を目指した。

(5) 骨格が単結晶石英からなる新規ナノ空間材料の創成

シリカからなる多孔体は、骨格がアモルファスシリカからなり、ナノ構造は規則的に制御されているものの、結晶構造に由来する機能に乏しい。本研究項目では、シリカコロイド結晶を融剤を用いて結晶化させることで、シリカ骨格を単結晶石英に変換することを検討した。

4. 研究成果

(1) LDH ナノ粒子の分散制御による高速アニオン吸着剤

LDH ナノ粒子は、金属塩水溶液と三脚型配位子 (tris(hydroxymethyl)aminomethane, Tris-NH₂) 水溶液を混合し、80 °C で 24 h 反

応させることで得た。Tris-NH₂ の濃度は最終濃度 0.5 M とし、金属塩水溶液 (MgCl₂ と AlCl₃ を 3:1 の割合で含む) の金属塩の最終的な濃度は 10 mM、30 mM、50 mM とした。

金属塩濃度 10 mM で調製した試料は、粒子が均一に分散した分散液として生成したが、金属塩濃度 30 mM、50 mM で調製した試料は、溶液中で粒子同士が凝集した状態であった。しかし、これらを濾過して得られた粉末は、水に対する分散性が逆転しており、金属塩濃度 10 mM で調製した試料が再分散せず、金属塩濃度 30 mM、50 mM で調製した試料は再分散した。金属塩濃度 10 mM で合成した試料は高分散していたため、濾過の際に密に凝集し、板状粒子が face-to-face の様式で集合していた (図 1a)。このため、粒子間相互作用が強く、再分散しなかった。一方、金属塩濃度 30 mM、50 mM で調製した試料は濾過の前から疎に凝集していたため、濾別後は edge-to-face の様式で集合しており (図 1b)、粒子間相互作用が低かったと考えられる。

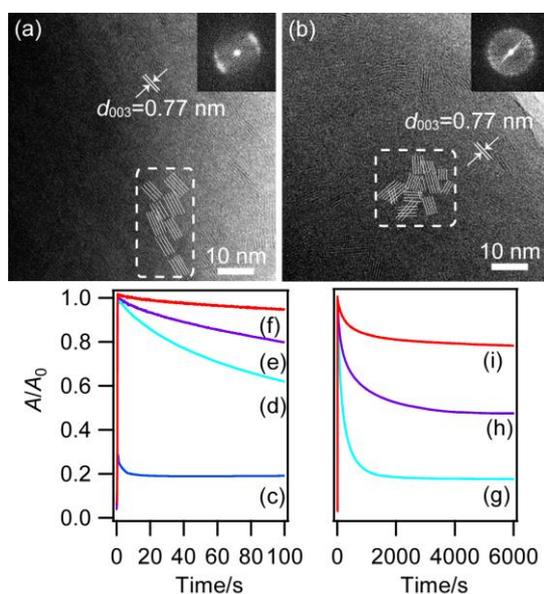


図 1. (a) 金属塩濃度 10 mM, (b) 50 mM で調製した LDH ナノ粒子の TEM 像. (c-i) メチルオレンジの吸光度の経時変化. (c) 金属塩濃度 50 mM, (d, g) 10 mM で調製した LDH ナノ粒子, (e, h) C1 型, (f, i) CO₃ 型の LDH.

これらの LDH ナノ粒子を用い、モデル汚染物質としてメチルオレンジの吸着除去試験を行った。メチルオレンジの濃度の時間変化を吸光度により測定しつつ、LDH ナノ粒子試料を分散させたところ、金属塩濃度 10 mM で調製した試料や、従来の LDH は吸着平衡までに 2000 秒以上の時間を要した (図 1d-i)。一方、金属塩濃度 50 mM で合成した試料はわずか 20 秒以内に吸着平衡に到達した (図 1c)。メチルオレンジの濃度変化を LDH ナノ粒子凝集体に対する拡散 (Fick の法則) と、分散した LDH に対する吸着 (Langmuir 理論) により解析した結果、高分散性の試料では吸着過程

が支配的である一方、低分散性の試料では拡散過程が支配的であることが明らかとなった。従って、LDH ナノ粒子の分散性が有害物質の吸着挙動に本質的に重要な因子であることが明らかとなった。

(2) LDH ナノ粒子の集合による固体塩基触媒の調製

LDH ナノ粒子は(1)の実験と同様、金属塩水溶液と Tris-NH₂ 水溶液を混合し、80 °C で加熱することで調製した。Tris-NH₂ の濃度を 0.5 M、0.25 M、0.10 M と変化させると、生成物の平均粒径は 12 nm、26 nm、60 nm と変化した。Tris-NH₂ が LDH の粒子成長を抑制しているためと考えられる。これらをそのまま凝集させた試料と、LDH ナノ粒子と界面活性剤 Pluronic F127 を混合してから凝集させた試料を調製し、熱分解させて多孔質 Mg-Al 複酸化物とした。得られた多孔質 Mg-Al 複酸化物の触媒活性は、代表的な塩基触媒反応であるシアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドの Knövenagel 縮合により調査した (シアノ酢酸エチル 2 mmol、ベンズアルデヒド 3 mmol、触媒 60 mg、トルエン 4 mL、反応温度 60 °C)。

生成物の電子顕微鏡観察より、多孔質 Mg-Al 複酸化物において、用いた LDH ナノ粒子に由来する板状の粒子形状は概ね保持されていることが確認された (図 2a)。界面活性剤 鋳型を用いた試料では、鋳型を用いない場合と比べて粒子間距離が大きく拡大していた (図 2b)。表面積は用いた LDH ナノ粒子が小さい程大きく、鋳型を用いることでさらに増大した。12 nm の LDH ナノ粒子と鋳型を用いた場合、表面積は 400 m²/g という極めて大きな値を示した。

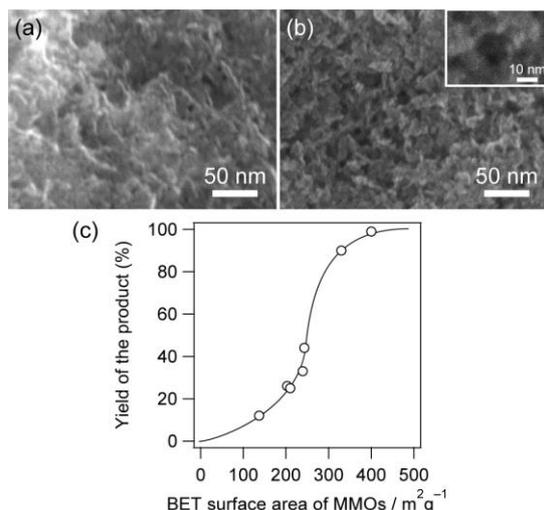


図 2. 12 nm の LDH ナノ粒子より調製した多孔質複酸化物の SEM 像; (a) 鋳型無し, (b) 鋳型有り. (c) BET 表面積と反応時間 10 分における触媒活性の関係.

調製した多孔性 Mg-Al 複酸化物はいずれも Knövenagel 縮合に高い活性を示した。最も表

面積の大きい、12 nm の LDH ナノ粒子と鑄型を用いて調製した試料では、およそ 10 分で生成物収率が >99% に到達した。また、反応途中で触媒を濾過すると反応が停止したことから、生成物は固体触媒として利用できることがわかった。反応時間 10 分における生成物収率は、試料の表面積と良い相関があった (図 2c)。従って、極めて小さい LDH ナノ粒子を用い、界面活性剤鑄型により集合状態を制御することが、高活性に有効であることがわかった。

(3) 三脚型配位子を用いたブルーサイト型層状水酸化物の構造制御

三脚型配位子を用いた水酸化物は、以下の反応により調製した。代表例として水酸化マグネシウムの場合について示す。MgCl₂ 水溶液と Tris-NH₂ 水溶液を混合し、80 °C で 24 h 加熱した。生成物はゲル状であり、濾過により分離した後、乾燥して粉末とした。また、MgCl₂ は種々の金属塩化物に置き換えることも出来る。CoCl₂、FeCl₂、MnCl₂ を用い、同様の方法でも三脚型配位子により修飾された水酸化物が得られた。また、NiCl₂、CuCl₂ はアミノ基を有する Tris-NH₂ と沈殿を生じない錯体を形成したため、Tris-NH₂ の代わりに pentaerythritol を用いた。この場合、1 M NaOH 水溶液を用いて pH を 10 に調節し、水酸化物を形成させた。三脚型配位子は 3 つのヒドロキシメチル基と 1 つの末端官能基を持つ分子と一般化することができ、分子式は R-C(CH₂OH)₃、R=NH₂、CH₂OH、NHC₂H₄SO₃H などと表すことが出来る。これらと金属塩 MCl₂、M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu との反応により得られた生成物を M-Tris-R と表す。

Mg-Tris-NH₂ は XRD、電子線回折、FTIR、¹³C CP/MAS NMR 等の結果を総合し、ブルーサイト層に三脚型配位子が共有結合したシートが乱雑に積層した構造を取っていると結論された (図 3a)。水酸化マグネシウムは層電荷を持たず、水や殆どの有機分子をインターカレートすることができない。しかし、この様に層間修飾された水酸化マグネシウムは容易に水や有機分子をインターカレートするようになり、水やジメチルスルホキシド中では単層剥離もなされた (図 3b)。また、一分子中に C(CH₂OH)₃ 部位を 2 つ有する分子 (bis-Tris) を合成に用いたところ、同様に膨潤性の物質が得られたことから、本合成法では表面修飾された水酸化物ナノシートが直接合成されていると推定された。また、いずれの金属種を用いた場合にも同様の層間修飾体を得られ、遷移金属原子は酸化還元能を保持していた。このため、M-Tris-R は構成元素と表面官能基を自在に制御することができる設計性の高い物質群であることが明らかとなった。

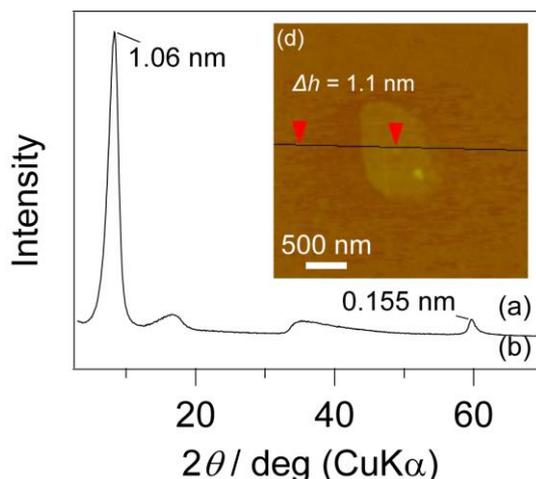


図 3. (a) Mg-Tris-NH₂ の XRD パターン. (b) 剥離した Mg-Tris-NH₂ の AFM 像.

(4) シリカナノ粒子の集積による超格子ナノ空間の創成

シリカナノ粒子分散溶液は、L-lysine を触媒としたテトラエトキシシランの加水分解により調製した。さらに種粒子成長法により、粒子数を保持しつつ粒子径を変化させた。粒径 32.9 nm (粒子 A) 及び 16.9 nm (粒子 B) のナノ粒子を個数比 1:1 となるように混合し、溶媒揮発により試料を得た。また、同様の分散溶液をシリコン基板にディップコートすることで薄膜試料を得た。

詳細な電子顕微鏡及び SAXS の解析から、生成物は CrB 型構造を有することが明らかとなった (図 4a-d)。CrB 型構造は fcc 構造の単位格子の半分と AlB₂ 構造の単位格子が交互積層した構造であり、異なる構造のコロイド結晶が超格子を形成していると言える (図 4e, f)。シリカ粒子の間にはナノスケールの空間が存在するため、ナノ空間が超格子構造に配列していると解釈できる。

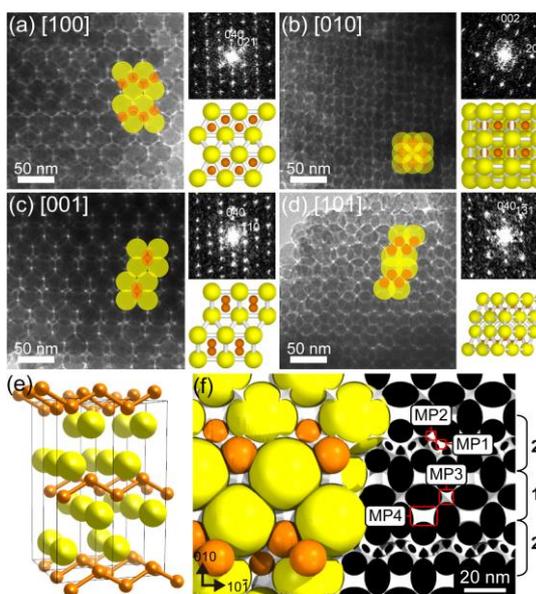


図 4. (a-d) 各方位から観察した CrB 型コロイド結晶の TEM 像. (e, f) CrB 型構造のモデル図. MP1-4 は異なる細孔を示す.

また、シリコン基板上に得られた薄膜は、CrB型構造のb軸が基板に垂直に配向した構造であった。b軸はfcc構造とAlB₂型構造の交互積層の軸であり、基板上に交互積層膜を作製できたことに相当する。従って、シリカナノ粒子を組み合わせることで自己組織化させることで、界面活性剤鋳型法では調製がほぼ不可能なナノ空間の超格子構造体を調製できることが明らかとなった。

(5) 骨格が単結晶石英からなる新規ナノ空間材料の創成

fcc構造のコロイド結晶の粒子間隙に融剤であるLiNO₃の水溶液を導入し、次いでLiNO₃で飽和したフルフリルアルコール (FA) を導入した。これをAr雰囲気中で熱処理し、FAを炭化させ、シリカの結晶化を行った。最後に大気中で熱処理し、炭化物を除去した。

シリカを熱処理により結晶化するためには、通常1000℃以上の高温が必要である。しかし、この様な高温ではシリカ同士が融合し、ナノ構造が崩壊してしまう。本研究では融剤であるLi⁺を導入することでシリカの結晶温度を低減し、さらに粒子間隙に炭素を形成することで、構造崩壊を抑制した。これにより、870℃でシリカを結晶化させることが可能となり、石英からなるナノ空間物質が得られた。TEM観察の結果、生成物の骨格はフレック上の広い範囲で単一ドメインを形成しており、ほぼ単結晶と呼べる状態であった(図5)。石英は化学的、機械的に安定なだけでなく、圧電性を示す多形であるため、本物質はナノ空間の形状を電気的に制御可能な新しいナノ空間材料となる可能性を有している。

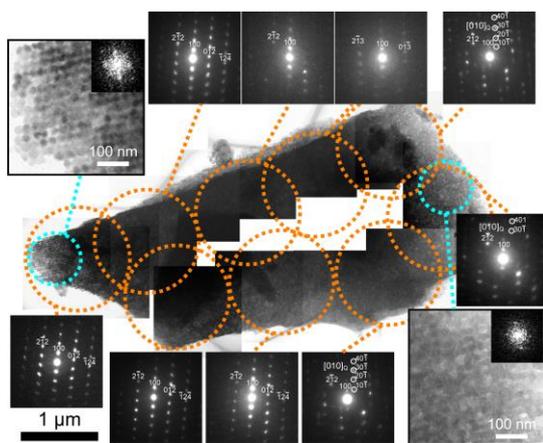


図5. 単結晶石英骨格からなるシリカコロイド結晶のTEM像と電子線回折の複合図。

(6) 総括

以上のように、多孔体、層状化合物などのホストゲスト系化合物のナノ構造を制御するための種々の方法を提案し、ナノ構造に由来する物性変化を明らかにした。これらの手法を用いることで、構成元素、結晶構造、ナノ構造、形態といった要素を独立に制御する

ことが可能であり、特に三脚型配位子を用いた合成法では、種々の組成、構造を共通の手法で制御することが可能であった。これらの手法をさらに発展させることで、環境・エネルギー分野における有用な新材料が生み出せるものと期待される。

<引用文献>

① Y. Kuroda, Y. Miyamoto, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2291.

② A. Blazevic, A. Rompel, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 42.

③ Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821.

④ T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13664.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5件)

(1) Yoshiyuki Kuroda, Kazuya Yamaguchi, Kazuyuki Kuroda, Noritaka Mizuno
Relationship between Aggregated Structures and Dispersibility of Layered Double Hydroxide Nanoparticles ca. 10 nm in Size and Their Application to Ultrafast Removal of Aqueous Anionic Dye
Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 88, 2015, pp. 1765-1772
DOI:10.1246/bcsj.20150271

(2) Takamichi Matsuno, Yoshiyuki Kuroda, Masaki Kitahara, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda
A Single-Crystalline Mesoporous Quartz Superlattice
Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, Vol. 55, 2016, pp. 6008-6012
DOI:10.1002/anie.201600675

(3) Yoshiyuki Kuroda, Yosuke Shimbo, Yasuhiro Sakamoto, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda
A Mesoporous Superlattice Consisting of Alternately Stacking Interstitial Nanospace within Binary Silica Colloidal Crystals
Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, Vol. 55, 2016, pp. 10702-10706
DOI:10.1002/anie.201605027

(4) Yoshiyuki Kuroda, Tatsuyuki Koichi, Keisuke Muramatsu, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda
Direct Synthesis of Highly Designable

Hybrid Metal Hydroxide Nanosheets by Using Tripodal Ligands as One-Size-Fits-All Modifiers

Chem. Eur. J., 査読有, Vol. 23, 2017, pp. 5023-5032

DOI:10.1002/chem.201605698

(5) Yuya Oka, Yoshiyuki Kuroda, Takamichi Matsuno, Keigo Kamata, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda
Preparation of Mesoporous Basic Mixed Metal Oxides through Assembly of Monodispersed Mg-Al Layered Double Hydroxide Nanoparticle

Chem. Eur. J., 査読有, 印刷中

DOI:10.1002/chem.201701282

[学会発表] (計 35 件)

1) Yoshiyuki Kuroda, Yasuhiro Sakamoto, Kazuyuki Kuroda, “A Novel CrB-Type Binary Colloidal Crystal with an Interstratified Structure”, ZMPC2015, P2-030, 札幌コンベンションセンター (北海道), 2015/7/1.

2) 黒田義之, 山口和也, 黒田一幸, 水野哲孝, “高分散性層状複水酸化物ナノ粒子による色素の高速除去”, 第 59 回粘土科学討論会, B8, 山口大学 (山口), 2015/9/3.

3) 黒田義之, 岡佑弥, 山口和也, 水野哲孝, 黒田一幸, “三座配位子を用いた層状複水酸化物ナノ粒子の合成と応用”, 第 31 回ゼオライト研究発表会, C4 総, とりぎん文化会館 (鳥取), 2015/11/26.

3) Yoshiyuki Kuroda, Tatsuyuki Koichi, Yuki Saito, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Kazuyuki Kuroda, “Synthesis, characterization, and intercalation properties of novel hybrid layered metal hydroxides modified with tris(hydroxymethyl)aminomethane”, Pacifichem2015, MTL51177, Hawaii (USA), 2015/12/17.

4) Yoshiyuki Kuroda, Takamichi Matsuno, Masaki Kitahara, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, “Preparation of Single-Crystalline Mesoporous Quartz Superlattice Using Flux Confined in Nanospace”, 日本化学会第 96 春季年会, 4D1-10, 同志社大学 (京都), 2016/3/27.

5) 黒田義之, 山口和也, 水野哲孝, 黒田一幸, “三脚型配位子を用いた層状金属水酸化物の構造・機能制御”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2K04, 広島大学 (広島), 2016/9/8.

6) Yoshiyuki Kuroda, Tatsuyuki Koichi, Keisuke Muramatsu, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, “Hybrid Brucite-Type Metal Hydroxide Nanosheets Modified with Tripodal Ligands”, The 3rd Asian Clay Conference, Oral, Guangzhou (China), 2016/11/19.

7) Yoshiyuki Kuroda, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, Kazuyuki Kuroda, “Structural Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles Using Tripodal Ligands for the Removal of Harmful Anions”, The 3rd Asian Clay Conference, Invited Lecture, Guangzhou (China), 2016/11/19.

他 28 件

[その他]

ホームページ等

http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 義之 (KURODA, Yoshiyuki)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：50638640