

修 士 学 位 論 文

超膨潤ラメラを鋳型とする
MOF ナノシートの合成

平成 30 年 2 月 8 日
物質創成専攻 化学工学領域

大 宮 尊

大阪大学大学院 基礎工学研究科

目次

序章	はじめに	1
第1章	総説	2
1.1	ナノシート ^[1]	2
1.2	界面活性剤	4
1.2.1.	ミセル相	5
1.2.2.	ミドル相	5
1.2.3.	キュービック相	6
1.2.4.	ラメラ相 (Lα 相)	6
1.2.5.	2分子膜からなるその他の相	6
1.2.6.	逆ミセル	6
1.3	流体膜の曲率弾性 ^[28]	7
1.3.1.	変形モード	7
1.3.2.	飽和した界面と圧縮	7
1.3.3.	曲率変形	9
1.3.4.	曲率エネルギー	9
1.3.5.	簡単な微視的モデル	9
1.4	超膨潤ラメラ相	10
1.4.1	超膨潤ラメラ相を形成する系	11
1.4.2	超膨潤ラメラ相の特性	12
	(1) Helfrich 相互作用 ^[34]	12
	1. 膜の立体斥力	12
	2. 波打ち自由エネルギーと斥力相互作用	14
	(2) 非イオン性界面活性剤の分子構造	16
1.5	多成分系超膨潤ラメラ相の安定化	16
1.6	超膨潤ラメラ相を用いたナノシート合成	17
第2章	MOF ナノシートの合成	19
2.1	諸言 ^[37]	19
2.1.1	MOF を形成する金属イオンと配位子	20
2.1.2	MOF の化学的・熱的安定性	20

2.1.3	MOFの多孔性構造の特徴	21
2.1.4	ソフト多孔体結晶(SPC)	21
2.1.5	MOFの形態制御	22
2.2	実験	23
2.2.1	MOFの選定	23
2.2.2	ELM-11の合成手順	24
2.2.3	キャラクタリゼーション	25
2.2.4	結果と考察	25
2.3	結言	37
第3章	その他のMOFナノシートの合成	38
3.1	諸言	38
3.2	ELM-13ナノシートの合成	38
3.2.1	合成手順	38
3.2.2	キャラクタリゼーション	38
3.2.3	結果と考察	38
3.3	[Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄] _n ナノシートの合成	40
3.3.1	合成手順	41
3.3.2	キャラクタリゼーション	41
3.3.3	結果と考察	41
3.4	結言	43
第4章	オイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いたナノシートの合成	44
4.1	諸言	44
4.2	オイルリッチ超膨潤ラメラ相の発現	44
4.3	高活性・高表面積アモルファスTiO ₂ ナノシートの合成	46
4.3.1	諸言	46
4.3.2	合成手順	46
4.3.3	キャラクタリゼーション	47
4.3.4	結果と考察	47
4.4	結言	51
第5章	総括	52

第6章	その他（失敗例）	53
6.1.	[Cu ₂ (pzdc) ₂ (bpy)]·2H ₂ O	53
6.2.	MOF-177	54
6.3.	大量合成に向けた試み	55
6.4.	LTA ゼオライトナノシートの合成	55
第7章	今後の展望	59
7.1.	薄膜化による選択吸着 MOF 材料の応用	59
7.2.	高透過性・高選択性二酸化炭素薄膜分離膜の開発	60
7.3.	可視光応答型光触媒の高効率化	61
	参考文献	62
	謝辞	67

図・表

Figure 1.1 Top-down method and bottom-up method as nanosheets synthesis.....	3
Figure 1.2 Schematic representation of different micellar architectures.	5
Figure 1.3 (a) Image and (b) picture of hyper swollen lamellar phase of C ₁₂ E ₅ -water system.	11
Figure 1.4 Layers piled up at an average spacing d and having fluctuation.	13
Figure 1.5 (a) Hyperswollen lamellar phases have highly separated (~200 nm for aqueous C _m E _n solutions) bilayers. (b) Aqueous C ₁₂ E ₆ solutions naturally do not show any hyperswollen lamellar phases due to the packing parameter of C ₁₂ E ₆	17
Figure 1.6 Synthesized carbon nanosheets. (a) TEM photograph of one of the synthesized carbon nanosheets. (b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized carbon nanosheets.	17
Figure 2.1 The scheme forming structure of PCP in liquid phase.	19
Figure 2.2 Schematic illustration of the synthesis procedure for the Nanosheets (NSs) of ELM-11.	25
Figure 2.3 Synthesized ELM-11-NSs. (a) TEM photograph of one of the synthesized NS of ELM-11. (b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized NS of ELM-11..	26
Figure 2.4 XRD patterns of ELM-11 and ELM-11-NS at 298 K.	27
Figure 2.5 (a) Peak number of XRD pattern. (b) Gaussian fit of No. 5 XRD peak.	28
Figure 2.6 Experimental setup for the reflectance spectroscopy.	30
Figure 2.7 Reflectance spectroscopy of C ₁₂ E ₆ -bpy solution.	31
Figure 2.8 Reflectance spectroscopy of C ₁₂ E ₆ solution with Cu(BF ₄) ₂ . (a) Reflection spectra of a C ₁₂ E ₆ solution after addition of 0.20 g Cu(BF ₄) ₂ recorded at various injection. (b) The data are expressed as relative values, with 0.20 g Cu(BF ₄) ₂ being 100 percent.	32
Figure 2.9 N ₂ and CO ₂ adsorption isotherms of bulk sample and NSs of ELM-11. (a) Adsorption isotherms of N ₂ on the bulk sample of ELM-11 (produced by TCI) (black square) and the synthesized NSs of ELM-11 (red circles) at 77 K. (b) We performed carbon dioxide adsorption measurements at 273 K on the NSs of ELM-11.....	33
Figure 2.10 Difference of the total amounts of absorbed guest molecules between on the ELM-11 and the ELM-11-NS.	34

Figure 2.11 (a) Image of fictitious adsorption isotherms of CO ₂ on the open host framework structures of ELM-11. (b) Image of osmotic free energy changes of system $\Delta\Omega_{\text{host}}$	36
Figure 3.1 TEM photograph of one of the synthesized ELM-13-NSs.	39
Figure 3.2 Adsorption isotherms of N ₂ on the bulk sample of ELM-11 (black square) and the synthesized NSs of ELM-13 (red circles) at 77 K.	40
Figure 3.3 Synthesized Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ -NSs. (a) TEM photograph of one of the synthesized NS of Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ . (b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized NS of Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄	42
Figure 3.4 Adsorption isotherms of N ₂ on the bulk sample of Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (black square) and the synthesized NSs of Co ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (red circles) at 77 K.	43
Figure 4.1 Image of hyper swollen lamellar phase of oil-roch system.	44
Figure 4.2 Reflectance spectroscopy of hyper swollen lamellar phase of oil-roch system.	45
Figure 4.3 XRD patterns of base peak and TiO ₂ -am-NS at 298 K.	47
Figure 4.4 TEM photograph of one of the synthesized NS of amorphous TiO ₂	48
Figure 4.5 Adsorption isotherms of N ₂ on the bulk sample of TiO ₂ (black square), the synthesized TiO ₂ -am (red circles) and NSs of TiO ₂ -am (blue triangles) at 77 K.	49
Figure 4.6 TEM photograph of one of the synthesized NS of amorphous TiO ₂ after carbonization.	50
Figure 4.7 ORR result of NSs of amorphous TiO ₂	51
Figure 6.1 TEM photograph of one of the synthesized [Cu ₂ (pzdc) ₂ (bpy)]·2H ₂ O.	54
Figure 6.2 TEM photograph of one of the synthesized MOF-177.	55
Figure 6.3 XRD patterns of the synthesized sample at 298 K.	57
Figure 6.4 TEM photograph of one of the synthesized NS of LTA zeolite.	58
Figure 7.1 Aim of next research using new method for synthesis of nanosheet.	59
Figure 7.2 Image of high permeability of carbon dioxide by nanosheet formation.	60
Figure 7.3 Image of increase in photocatalytic active site by nanosheet formation.	61

序章 はじめに

ナノシートとは、分子レベルの厚みをもち、横方向には数百倍以上のという高い異方性をもつ 2 次元物質に対して与えられた名称であり、金、白金などの金属、酸化ガリウム、酸化チタンをはじめとした様々な酸化物、硫化モリブデンなどのカルコゲナイドなど、広範囲な物質系について報告がある。近年、ナノシートは、その組成や構造、分子レベルの厚みに起因する様々な性質や新規特性を持つことが明らかになり、盛んに研究されている。ナノシートの多くは、層状化合物の層間に嵩高いゲスト分子を挿入し、単層剥離するトップダウン的な手法を用いることで得られる。その他、化学蒸着法や水熱合成法といったボトムアップ的な手法も報告されているが、得られる 2 次元物質の膜厚は数十～数百 nm と分厚い。また、剥離法や化学蒸着法、水熱合成法に限らず、適用された物質系が限られており、ナノシートの粒径や形態制御手法の確立が求められている。

材料合成分野において、界面活性剤の自己集合体を鋳型に用いることで機能性材料の構造制御を行う有機鋳型法が広く用いられている。界面活性剤は、両親媒性分子が親水性-疎水性相互作用により様々な自己集合体を形成する。中でも界面活性剤が 2 重平面膜をつくり、膜が周期的な規則を持ち配列したラメラ相は、界面活性剤濃度が高濃度な条件で発現することが一般的である。しかし、いくつかの界面活性剤では、非常に低濃度な条件でラメラ相を形成する。この低濃度ラメラ相のことを超膨潤ラメラ相という。超膨潤ラメラ相は、2 重平面膜の膜間隔が数百 nm の周期をもって配列した構造をとるため、可視光領域のブラッグ反射により呈色する。また、ラメラ相自体が、親水部と疎水部の大きさが釣り合った構造をもつ界面活性剤で発現する相状態であるので、超膨潤ラメラ相においても界面活性剤分子の分子構造が重要になる。

本研究では、超膨潤ラメラ相という特異的な 1 次元周期構造を有する自己集合状態を鋳型に、ナノシートの合成を試みた。具体的には、界面活性剤 2 重膜の内部（疎水場）に疎水性分子を導入して、その内部で反応を進行させることでナノシート化を試みた。界面活性剤 2 重膜は数 nm の大きさを持つので、その内部でナノシートを合成することで、ボトムアップ的なおシート合成手法の課題であった薄膜化が期待できる。

第1章 総説

1.1 ナノシート¹⁾

ナノシートとは、分子レベルの厚み(数 nm)に対して、横方向には数百倍以上(ミクロンサイズ)を持つ 2 次元ナノスケール物質のことである。近年、ナノシートは、その組成や構造により、誘電性、光触媒性、磁性といった様々な性質及び、分子レベルの厚みに起因するバルクでは見られない新規特性を持つことが明らかになってきた。また、ナノシートは、ナノスケール物質としては、比較的新規な研究領域であり、新規ナノシートの探査に研究の重点が置かれている。一方、その先の展開として、ナノシートの特性解明、機能化、さらにはナノシートをビルディングブロックとして活用し、フロキレーション反応、静電的相互吸着法、LB 法により、新規ナノ構造体を構築する研究も盛んになりつつある。

ナノシートを合成する手法としては、層状化合物の層間に嵩高いゲスト分子を挿入し、単層剥離するトップダウン的な手法のほかに、化学蒸着法 (CVD 法)、気相成長法や水熱合成法といったボトムアップ的な手法が用いられている (Fig. 1.1)。前者の歴史は古く、1950 年代にスメクタイト系粘土鉱物が水中で自発的に層間剥離することが、初めて報告された^[2-3]。粘土鉱物は、その層が持つ電荷密度が小さく、層間の相互作用が弱いため、自発的に層間剥離する。当時、この剥離反応は粘土鉱物に固有の反応であると考えられてきた。しかし、1970 年代以降、金属カルコゲニド^[4]、金属リン酸塩やホスホン酸塩^[5]、層状金属酸化物^[6-10]といった広範囲の層状無機化合物の剥離シートが報告されてきた。これらの層状化合物は、層の電荷密度が高く、層間相互作用が大きいため、剥離には、層間カチオンや溶媒を最適化し、剥離反応を促進させる必要がある。

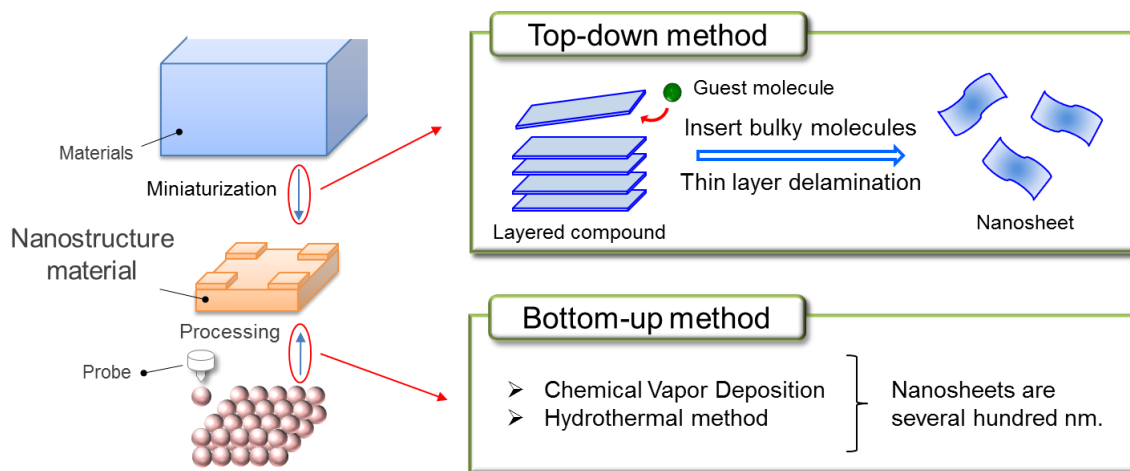


Figure 1.1 Top-down method and bottom-up method as nanosheets synthesis.

1990年代後半には、様々な層状化合物、とくに酸化チタンやペロブスカイトといった機能性物質の剥離ナノシート化が達成されたことにより研究が活性化してきている。現在までには、**Table 1.1** に示す多くの層状化合物の剥離が報告されている。この剥離方法では、層状構造の構成基本単位である層 1 枚まで分割することから、得られるナノシートの厚みは 1 ナノメートル程度と分子レベルである。

Table 1.1 List of reported nanosheets using exfoliation method.

Clay minerals	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_x\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, etc.
Transition metal chalcogenide	MoS_2 , WS_2 , TaS_2 , NbS_2
Phosphate	$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-ZrPO}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Titanate	$\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{11}$
Titanium niobate	KTiNbO_5 , KTi_2NbO_7
Niobate	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, KNb_3O_8
Layered perovskite	$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KL}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{NaCaTa}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_2$
Manganate	$\text{K}_{0.45}\text{MnO}_2$, $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ruthenate	$\text{K}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$
Layered double hydroxide	$[\text{Mg}_{1-y}\text{Al}_y(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Li}_{1/3}\text{Al}_{2/3}(\text{OH})_2][\text{Cl}_{1/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

一方、後者のボトムアップ的手法である化学蒸着法（CVD 法）、気相成長法や水熱合成法では、気相、液相中で物質本来の自発的性質を利用して 2 次元物質として

成長させたり、液液界面や層状物質の層間などを反応場として用いることによる空間的制約から 2 次元成長を促進させたりする。これらの手法では、金や白金、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化タングステン、炭素、窒化ケイ素、硫化亜鉛等のナノシート合成に関して様々な報告がなされている^[11-21]。中には、空間的制約を与える物質として、界面活性剤の自己集合体を鋳型に用いた酸化チタンや酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウムのナノシート合成に関しての報告もある^[22-25]。ボトムアップ的手法で得られるナノシートの厚みは、数十ナノメートルであることが多く、薄膜化が課題である。

上記のようにナノシートの合成に関しては、数多くの報告がなされているが、適応された物質系は限られており、系統的な検討及び、ナノシートの粒径や形態の制御手法の確立が求められている。

1.2 界面活性剤

界面活性剤とは、分子内に水のような大きな誘電率を持つ媒質を好む部分（親水基）と水に比較的溶けにくく、油との親和性の高い炭化水素部分（疎水基または親油基）を持つ物質の総称であり、両親媒性分子とも呼称される。溶媒（多くの場合は水）に界面活性剤を加えていくと、界面活性剤分子は、溶媒との親和性の低い部分が溶媒と接触しないように集合する（親水性-疎水性相互作用）。溶媒が水である場合、界面活性剤の量が少ないうちは、ほとんどが疎水基を空気側に向けて水-空気界面に集まる。界面活性剤濃度が、ある一定量（臨界ミセル濃度、CMC）を超えると、疎水基を内側に、親水基を外側にしたミセルを形成する。非極性溶媒の場合、親水基を内側に、疎水基を外側にしたミセルを形成する。さらに、界面活性剤濃度が増加すると、その集合体は、棒状ミセルや、2重膜、逆ミセルといった様々な形状をとる（**Fig. 1.2**）。界面活性剤が形成するミセルでは、その内部に外部環境と性質の異なる物質を内包し、溶媒中に均一に分散させることができるため、身近なところでは洗剤や化粧品に用いられている。また、界面活性剤の自己集合体を鋳型に用いることで機能性材料の構造制御が可能であるため、材料合成分野においても幅広く用いられている。さらには、界面活性剤の自己集合体は、その濃度に依存性して液晶相を発現するリオトロピック液晶としても知られており、ソフトマターの観点からも高い関心もたれている。

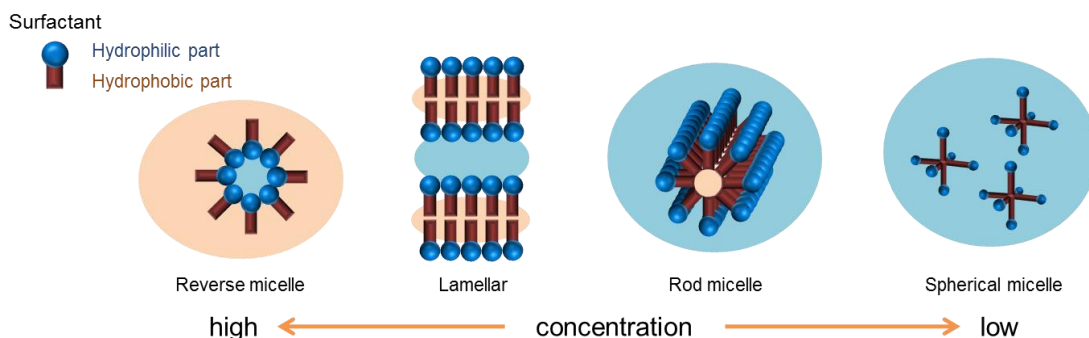


Figure 1.2 Schematic representation of different micellar architectures.

界面活性剤水溶液が親水性-疎水性相互作用により作る分子集合体の形状は、パッキングパラメーターと呼ばれる分子形状と最適な分子集合体の形状との関係を表す量を用いて説明される^[26-27]。親水基の占有面積 a と炭化水素鎖の長さ l との関係をも、界面活性剤の体積 v との関係で表した v/al をパッキングパラメーターと呼ぶ。パッキングパラメーターは、分子の化学構造に大きく依存するが、温度、濃度、pH、塩強度など様々な要因で微妙に変化する。以下に界面活性剤にみられるリオトロピック液晶相について説明する。

1.2.1. ミセル相

炭化水素鎖が 1 本で、親水基が大きい三角錘状の分子は、パッキングパラメーターが小さく球状の分子集合体を形成しやすい。界面活性剤濃度の低い領域（20～30%）以下では、球状ミセルが溶液中に分散しているミセル相を示す。ミセル相は等方相であり、液晶相には分類されない。低濃度の状態から界面活性剤濃度を上昇させると、ミセルの形状は球のまま変化せず、密度が上昇する。一方、高濃度では、ミセルの形状が球から、楕円、棒状へ変化する。

1.2.2. ミドル相

パッキングパラメーターが大きくなり、分子の形状がより円柱状に近くなると、柱状の分子集合体が安定となる。この柱状ミセルが六方晶的な秩序をもって並んだ相をミドル相と呼ぶ。パッキングパラメーターは、濃度によっても変化するため、同一分子の溶液では、ミセル相よりも高濃度な領域にミドル相が現れる。ミドル相は、液晶相に分類される。

1.2.3. キュービック相

ミドル相と高濃度側のラメラ相（後述）との間の濃度領域で、柱状ミセルが三次元的につながり、格子をつくったようなキュービック相と呼ばれる相が発現する場合がある。キュービック相は液晶相に分類される。

1.2.4. ラメラ相 (L_{α} 相)

パッキングパラメーターが 1 に近く、分子形状が円柱状になると、2 分子膜と呼ばれる分子集合体を形成する。この 2 分子膜が層状に積み重なった相をラメラ相と呼ぶ。この相では、2 分子膜の膜間には水などの溶媒が存在し、界面活性剤濃度を変えることにより、層の繰り返しの周期（膜間隔）が変化する。ラメラ相は、液晶相に分類される。本研究では、ラメラ相の中でも特異的な相状態をナノシート合成鋳型として用いているが、この『特異的なラメラ相』に関しては後述する。

1.2.5. 2 分子膜からなるその他の相

2 分子膜が層状に積み重なったラメラ相のうち、特に層内分子の配置が液体的な相を L_{α} 相と呼ぶ（前述）が、2 分子膜から成る液晶相にはさらに多くの種類がある。合成脂質分子がつくるラメラ相には、低温低含水率において、ボンド配向秩序を持つ L_{β} 相が存在する。一般的に L_{β} 相では、2 分子膜に対して分子は傾いているとされている。また、含水率が高い L_{α} 相と L_{β} 相との境界温度域では、 P_{β} 相と呼ばれる相が存在する。 P_{β} 相は、2 分子膜の膜面が数 100Å の周期で波打った長周期構造を持つ。

一方、ラメラ相が 2 分子膜を層状に積み重ねた構造をもつものに対して、2 分子膜が三次元的にランダムにつながった、相互連結構造をもつ相をスポンジ相と呼ぶ。スポンジ相は、ラメラ相と比べ、高温・低濃度の領域に現れる。また、スポンジ相における 2 分子膜のネットワークが三次元的な規則性をもったキュービック相（秩序スポンジ相）も存在することがわかっている。

1.2.6. 逆ミセル

表面積の小さい親水基と短く分岐のあるような太い炭化水素鎖を持つ分子の場合、もしくは水の濃度が非常に少ない場合、ミセルとは逆に水を界面活性剤が取り囲んだ逆ミセルを形成する。逆ミセル相には、球状ミセルの位置がランダムな液体相と、

逆ミセル間の強い相互作用のために、ミセルの配置に秩序を持つ相がある。

1.3 流体膜の曲率弾性^[28]

ここでは、界面活性剤がつくる自己集合体のうち、本研究の対象となるラメラ相に着目し、流体膜（面内のずり弾性がなく、面内の変形は圧縮または膨張のみ）の物理的な性質について述べる。

1.3.1. 変形モード

流体膜は、多くの異なった種類の化学的物質や分子から成り立っている。その振る舞い（形、ゆらぎ、熱力学）は、膜の変形の自由エネルギーを考えることで統一的理解することができる。もしも膜が平面内にあるように制約を受けていれば、唯一の問題となるエネルギーは分子の圧縮、つまり分子当たりの平均面積の変化である。しかし、膜は垂直方向（膜の外側）にも変形することができるので、薄膜の形状を記述する付加的な『モード』がある。面の外側への変形は曲げモードまたは曲率モードとして知られ、このようなモードに対応した自由エネルギーは、曲率自由エネルギーと呼ばれる。有限の厚さの膜の場合には、純粋な曲率変形は以下のように定義する。すなわち、膜全体の体積は変化しないが、膜の異なった部分が局所的な膨張や圧縮を伴うような膜の摂動である。膜の一般的な変形では体積と曲率の両方が変化するが、変形エネルギーの最低次では、通常曲率しか含まない。膜の平均体積を変えるためにはより高いエネルギーを必要とするので、そのような体積変化は膜の熱的な振舞いを考える際には重要ではない。さらに有限の厚さの膜内における界面の位置を、曲率エネルギーの最低次までで、界面を定義する面（中立面）が膨張も圧縮も受けないように選ぶことができる。しかし、真ん中の面に対して完全に対称である膜を除くと、この面の選択は系の様々な弾性定数に依存し、従って系に依存する。波長が膜の厚みよりもはるかに長い長波長の曲率変形に対しては、膜内における界面の厳密な位置は本質的ではない。

1.3.2. 飽和した界面と圧縮

水・油の界面にある単層の流体膜を考え、水中と油中の両親媒性分子の希薄溶液と膜は平衡関係にあるとする。一般的に、界面に吸着した両親媒性分子とバルクの

溶液中の両親媒性分子との間には平衡が成り立っている。両親媒性分子の体積分率が非常に小さい場合には、溶液との混合エントロピーが大きくなるので、界面活性剤は溶液中に存在しようとし、界面には単位面積当たり比較的少量の両親媒性分子が吸着される。しかし、親水基と炭化水素溶媒間、および疎水基と極性溶媒間の好ましくない相互作用のために両親媒性分子がどちらかの溶液に非常に溶けにくい場合には、界面活性剤が溶液中に存在しにくくなる。そのため、分子を溶液中に留めるために必要なエネルギーのためのエネルギー損失が大きすぎ、両親媒性分子は界面に集まろうとする。

溶液中の界面活性剤の体積分率を増加させると、より多くの分子が界面に集まり、界面での分子当たりの面積 Σ が減少する。しかし、界面において無限大の密度で分子をパッキングすることはできない。平らな界面においてパッキングエネルギーが $\Sigma = \Sigma_0$ という値で最小値をとる場合、 Σ が Σ_0 の近傍の値に減るまで両親媒性分子は平らな界面に集まり続ける。さらに体積分率を増加させると Σ を減らして自由エネルギーを「増加」させる代わりに、両親媒性分子は $\Sigma \approx \Sigma_0$ に保ったままより多くの界面を作る（例えば、平らな界面を波打たせたり、油を水の中に取り込む）ことによって余分な分子を受け入れる。このような時、界面は飽和しているといい、界面は曲率を持つようになり実際の Σ は、曲率に依存する。

界面間の相互作用と並進のエントロピーが薄膜の局所的な変形エネルギーと比較して無視できる場合には、まず局所的な変形エネルギーを最小化して界面の大きさと形を求めることができる。その後で曲率エネルギーで決まる形状に対する補正をしてエントロピーと相互作用の効果を考慮することができる。

まず、局所的に平らな界面を考える。界面自由エネルギーが最小になるときに、飽和が起こるとすると式 (1.1) となる。

$$\frac{\partial f_0}{\partial \Sigma} = 0 \quad (1.1)$$

ここで f_0 は平らな膜の分子当たりの自由エネルギーで、 Σ は分子当たりの面積である。分子当たりの自由エネルギーは、 $\Sigma = \Sigma_0$ のときに最小化される。

1.3.3. 曲率変形

曲率を考え、その主曲率が κ_1 と κ_2 で与えられるとする。平均曲率とガウス曲率はそれぞれ式 (2) および式 (3) となる。

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (1.2)$$

$$K = \kappa_1 \kappa_2 \quad (1.3)$$

1.3.4. 曲率エネルギー

単位面積当たりの曲率自由エネルギー f_c の最も一般的な表式は式 (1.2) および式 (1.3) で定義された平均曲率とガウス曲率を用いて表すことができる。二つの曲率 κ_1 と κ_2 の二次のオーダーまででは

$$f_c = 2k(H - c_0)^2 + \bar{k}K \quad (1.4a)$$

と書くことができ

$$f_c = \frac{1}{2}k(\kappa_1 + \kappa_2 - 2c_0)^2 + \bar{k}\kappa_1\kappa_2 \quad (1.4b)$$

と等しい。この単位面積当たりの自由エネルギーは Helfrich によって議論され、自由エネルギーを最小化する平均曲率は c_0 であることを意味している。これは膜の自発曲率と呼ばれる。自発曲率からのずれによるエネルギーの損失は、曲げ剛性率または曲率剛性率 k で表される。パラメータ \bar{k} はサドル・スプレイ剛性率として知られ、サドル型の変形に対するエネルギーの損失を表す。自発曲率は、界面活性剤の膜が水（慣習的に $c_0 < 0$ とする）または油（慣習的に $c_0 > 0$ とする）の方向に曲がる傾向を示している。曲げ剛性率 k およびパラメータ \bar{k} は頭部・頭部と尾部・尾部の相互作用から決まる弾性定数から生じる。これらの剛性率は界面活性剤の鎖長には敏感に依存するが頭部・頭部の相互作用の強さにはあまり依存しないことが期待される。

1.3.5. 簡単な微視的モデル

鎖は、ばね定数が k_s 、平衡の自然長が l_s である鎖の単層膜モデルを考える。ばね

の実際の長さ（伸びているか、あるいは縮んでいる状態の長さ）を l と定義する。分子の体積を v_0 とすると、自発曲率 c_0 は頭部のパッキングから決まる最適な鎖当たりの面積 Σ_0 と、鎖の伸長エネルギーから決まる面積 v_0/l_s の差と関係していて式 (1.5) で与えられる。

$$c_0 = \frac{v_0 - l_s \Sigma_0}{\Sigma_0 l_0^2} \quad (1.5)$$

c_0 は膜の自発曲率で、このモデルによって簡単な物理的意味を与えることができる。強制される面積 Σ_0 が鎖のパッキングから決まる最適な面積 v_0/l_s より大きい場合、面がとろうとする曲率は負である。すると、分子の頭部を『外側』にして詰め合わせようとする。曲がった界面の自由エネルギーは、平らな界面の自由エネルギーよりも低い。すなわち、頭部と鎖間の不釣り合いによって生じる歪みの一部を曲がることによって調節している。

最後に、二つの単層膜から成る対称な二重膜の場合には、（膜が互いに透過しなければ）各々の単層膜の曲率エネルギーを加えることによって曲率自由エネルギーが求まる。しかし、各々の膜が有限の厚さを持つので、それぞれの単層膜の曲率の符号と、曲率を考える界面の位置については、ある程度注意を払う必要がある。各々の単層膜の自発曲率がゼロの場合、すなわち両親媒性分子が頭部と尾部のパッキングに関してバランスしている場合、2重膜の単位面積当たりの曲げ自由エネルギーは式 (1.6) のような簡単な表式で表される。

$$f_c = \frac{1}{2} k_b (\kappa_1 + \kappa_2)^2 + \bar{k}_b \kappa_1 \kappa_2 \quad (1.6)$$

ただし、 $k_b = 2k$ 、 $\bar{k}_b = 2\bar{k}$ である。この表式は曲率が小さいという近似のもとで正しい。また、二枚の単層膜が持つ曲率の絶対値が等しく、符号が反対であるという事は厳密には成り立っていないが、この点を考慮した補正は、 f_c の高次の項になるため無視できる。

1.4 超膨潤ラメラ相

1.2.で述べようにラメラ相は、パッキングパラメーターが 1 に近く、分子形状が円柱状になると形成される。したがって、一般的には界面活性剤の濃度が高い領域で

現れる相状態である。しかし、いくつかの界面活性剤では、水が約 99wt%という非常に低濃度でもラメラ相が現れるということが知られている (Fig. 1.3)。この低濃度で発現するラメラ相のことを超膨潤ラメラ相(Hyper Swollen Lamellar Phase)と呼ぶ。先行研究においては、dilute lamellar phase^[29-30]、highly swollen lamellar phase^[31]などと呼ばれている場合もある。超膨潤ラメラ相は、界面活性剤がつくる 2 重平面膜の間隔が可視光波長程度まで拡張するため、ブラッグ反射により呈色するといったユニークな特性を有している。

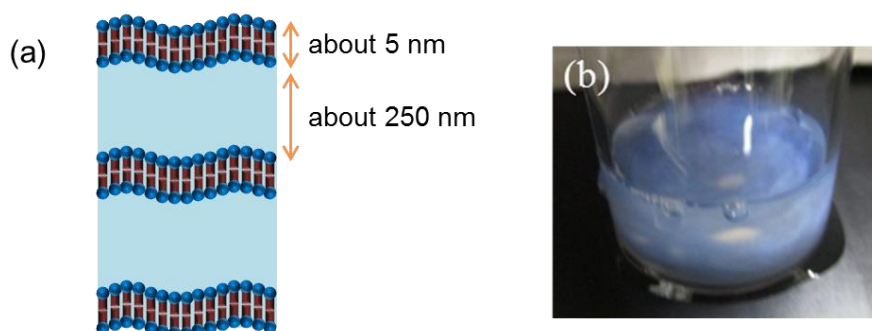


Figure 1.3 (a) Image and (b) picture of hyper swollen lamellar phase of $C_{12}E_5$ -water system.

1.4.1 超膨潤ラメラ相を形成する系

1985年にイオン性界面活性剤である AOT が、超膨潤ラメラ相を形成するということが明らかになった^[32]。AOT はイオン性であるため、超膨潤ラメラ相の特異的な 2 重平面膜の周期構造は、長距離的な静電的斥力によって維持されていると考えられてきた。しかし、1990年に非イオン性界面活性剤であるペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}E_5$) が超膨潤ラメラ相を形成することが R. Strey によって明らかにされた^[33]。 $C_{12}E_5$ は非イオン性であるため、それらがつくる 2 重膜は、イオン性界面活性剤のような長距離的な静電的斥力を持たない。したがって、R. Strey による非イオン性界面活性剤における超膨潤ラメラ相の発見は、ソフトマターの観点から非常に重要なものである。現在では、膜の立体斥力により超膨潤ラメラ相の周期構造が維持されているという説が有力であり、この膜の立体斥力は提唱者の名前から Helfrich 相互作用と呼ばれている^[34]。Helfrich 相互作用について詳しくは後述する。

超膨潤ラメラ相を形成することが明らかになっている系の一部を Table 1.2 に示す。

Table 1.2 List of system formed hyper swollen lamellar phase.

System	Property of Surfactant	Ref.
Sodium di-2-ethylhexylsulfosuccinate(AOT)-Water	ionic	32
Didodecyldimethylammonium Bromide(DDAB)-Water	ionic	35
Octylbenzene sulfonate(OBS)-Water-Pentanol-Decane	ionic	36
Alkenylsuccinic acids(CnASA(n=12-18))-Water	ionic	37
Diocetadecyldimethylammonium Chloride (DOAC)-Water	ionic	38
Triethanolammonium Dihexadecylphosphate(DHP)-Water-Ethanol	ionic	39
C ₁₂ E ₅ -Water	non-ionic	33
C ₁₂ E ₄ -water	non-ionic	40
C ₁₀ E ₃ -Water	non-ionic	41
C ₁₀ E ₄ -Water	non-ionic	42
C _k C _n GE ₈ M-Water	non-ionic	43
Srisilixane Polyoxyethylene-Water	non-ionic	44

Table 1.2 に示したようないくつかのイオン性界面活性剤や、C₁₂E₅ と似た構造も持つ非イオン性界面活性剤、その他有機シラン系の界面活性剤の一部で超膨潤ラメラ相が発現する。本研究では、非イオン性界面活性剤の C₁₂E₅ とその類似分子を用い、水で膨潤したラメラ相を対象としている。

1.4.2 超膨潤ラメラ相の特性

(1) Helfrich 相互作用^[34]

上述したように、超膨潤ラメラ相の特異的な 1 次元周期構造は、界面活性剤 2 重膜の持つ熱的な『ゆらぎ (立体斥力)』によって維持されている。このゆらぎによる斥力相互作用のことを Helfrich 相互作用という。もちろん、イオン性界面活性剤のつくる超膨潤ラメラ相の周期構造が維持される要因は、静電的斥力の影響が大きく支配的である場合が多いので注意する必要がある。

1. 膜の立体斥力

多くの膜が積み重なった系における『ゆらぎ』による斥力相互作用は、エントロ

ピー的な制約のために生じる。このエントロピー的な制約の効果を計算するために、膜の平均的な位置が格子間隔を d とする z 方向の一次元格子に存在するような系を考える (Fig. 1.4)。膜の絶対的な高さ Z_n は、式 (1.7) のように表現できる。

$$Z_n = nd + h_n(x, y) \quad (1.7)$$

ここで、 n は格子の位置を示す整数で、 $h_n(x, y)$ は膜の平均位置 ($\langle Z_n \rangle = nd$) からの局所的な (xy 平面で変化する) 変位である。膜がゆらぎを有していないとすると $h_n(x, y) = 0$ である。ゆらぎのために膜は互いに衝突し、これによってエントロピー的に損をする。これは、膜間のハードコア的な斥力を考えれば理解できる。隣接する膜の排除体積効果は各々の膜の形態に制約を与え、エントロピーは減少する。このエントロピー的な制約は、積み重なった膜一枚あたりの自由エネルギーが単一の自由な膜の自由エネルギーよりも大きくなることを意味している。

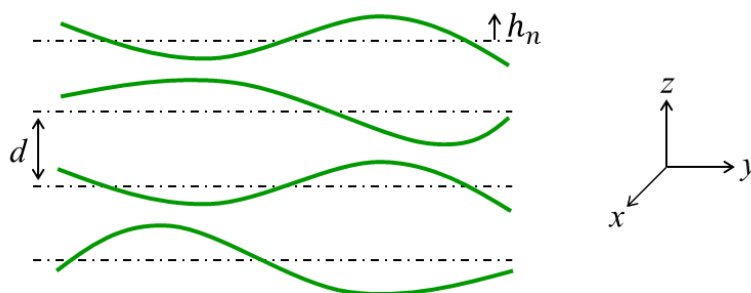


Figure 1.4 Layers piled up at an average spacing d and having fluctuation.

Helfrich の導出に従うと、衝突による正味の結果として、各々の膜と最も近くに存在している膜の間で実効的な相互作用が働くことになる。この相互作用は、式 (1.8) で記述できるような周期的な構造のときに最も低い「エネルギー」状態をとる。

$$Z_{n+1} - Z_n = d \quad (1.8)$$

相互作用は、 $(Z_{n+1} - Z_n) - d$ のゼロからの変位、あるいは $h_{n+1}(x, y) - h_n(x, y)$ の二次形式で表わされる。さらに、各々の膜の曲率エネルギーが加わる。すると、ハミルトニアン \mathcal{H} は

$$\mathcal{H} = \int dx dy u(x, y) \quad (1.9a)$$

$$u = \frac{1}{2}B \sum_n (h_n - h_{n+1})^2 + \frac{1}{2}k \sum_n (h_{n_{xx}} + h_{n_{yy}})^2 \quad (1.9b)$$

となる。ここで、 k は曲げ剛性率であり、添字 xx と yy は膜の位置変数による二階微分を表す。つまり、 $(h_{n_{xx}} + h_{n_{yy}})/2$ は n 番目の膜の平均曲率である。この表式は、膜の波打ちが小さい ($\nabla h \ll 1$) の時に正しい。そうでなければこの曲率の表式は不正確であり、面積の制約も考え直さなければならない。圧縮弾性定数 B は膜間の実効的な反発を表し、後にセルフコンシステントに計算される。このハミルトニアンは、すべての膜の位置を一様によらずだけの変位に対しては、不変である。フーリエ変換を \hat{z} 方向 (フーリエ変換波数ベクトル Q は周期性により上限のカットオフ $\pm\pi/d$ を持つ) と xy 方向 (フーリエ変換波数ベクトルは $\vec{q} = (q_x, q_y)$) の両方について行うと

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{q}, Q} |h(\vec{q}, Q)|^2 \left[B(1 - \cos Qd) + \frac{1}{4}kq^4 \right] \quad (1.10)$$

を得る。

2. 波打ち自由エネルギーと斥力相互作用

式 (1.9) のハミルトニアンに対するボルツマン因子はガウスのなので、自由エネルギー F は式 (1.10) から計算することができる。

$$F = -T \log \left[\prod_{\vec{q}, Q} \int dh(\vec{q}, Q) e^{-\mathcal{H}/T} \right] \quad (1.11)$$

積分を実行すると、多数の膜が存在する系の単位体積当たりの自由エネルギーと、膜が一枚しか存在しない系 ($d \rightarrow \infty, B \rightarrow 0$ を仮定する) の単位体積当たりの自由エネルギーとの差 Δf は、式 (1.12) で与えられる。

$$\Delta f = \frac{T}{2(2\pi)^3} \int d\vec{q} dQ \log \left[\frac{B(Q) + kq^4}{kq^4} \right] \quad (1.12)$$

ただし、 $B(Q) = 2B(1 - \cos Qd)$ である。最初に \vec{q} について積分し上端のカットオ

フを ∞ におくと式 (1.13) のようになる。

$$\Delta f = \frac{T}{16\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dQ \sqrt{\frac{2B(1 - \cos Qd)}{k}} \quad (1.13)$$

式 (1.13) を計算すると式 (1.14) を得る。

$$\Delta f = \frac{T}{2\pi d} \sqrt{\frac{B}{k}} \quad (1.14)$$

ここで、弾性定数 B は自由エネルギーを平均の膜間隔について二階微分したものと関係している。すなわち、系を一様に膨潤もしくは圧縮させたときの復元力こそ B の実効的な値であり、それは系の巨視的な圧縮率に比例している。これから Helfrich の導出に従って、 B を決めるセルフコンシステントな方程式 (1.15) を得る。

$$B = \frac{\partial^2(\Delta f d)}{\partial d^2} \quad (1.15)$$

式 (1.14) と式 (1.15) から B を求めると

$$B = \frac{9T^2}{\pi^2 k d^4} \quad (1.16)$$

となり、(投影された) 単位面積当たりのエネルギー差 Δf_a は式 (1.17) のようになる。

$$\Delta f_a = \frac{3T^2}{2\pi^2 k d^2} \quad (1.17)$$

式 (1.17) は、実効的な斥力を表しており、 d の増加に対してゆっくりと減衰する。このエントロピー的な長距離斥力はすべての多層膜系に存在する。この斥力に加えて、電荷効果によるクーロン斥力やファン・デル・ワールス相互作用による引力の結果、実効的な引力の井戸ができて、膜を特定の位置に『バインド』する。このような引力がなければ、膜は大きな距離まで膨潤することができる。しかし、非常に大きく膨潤すると、一次元的な積み重ねの秩序は『メルト』し (崩れて)、膜は乱れた双連結のスポンジ相を形成する。

(2) 非イオン性界面活性剤の分子構造

Table 1.2 で示したようにいくつかの系で超膨潤ラメラ相が発現することが知られている。ここでは、R. Strey が明らかにした超膨潤ラメラ相を形成する非イオン性界面活性剤である $C_{12}E_5$ とその類似分子の分子構造について考察する。

Table 1.3 Relationship between structure of molecule and existence of hyper-swollen lamellar phase.

Surfactant(C_nE_m)	$C_{10}E_5$	$C_{12}E_6$	$C_{12}E_5$	$C_{10}E_4$	$C_{12}E_4$	$C_{12}E_2$
Value of n/m	2	2	2.4	2.5	3	6
Hyper-Swollen Lamellar phase	×	×	○	○	○	×

○: existence of hyper-swollen L_α phase, ×: nonexistence of hyper-swollen L_α phase

Table 1.3 から超膨潤ラメラ相の形成には、相を形成する界面活性剤の親水基と疎水基の大きさが重要な要素であることがわかる。非イオン性界面活性剤である C_nE_m において、n/m 値が 2.4-3 の範囲で、超膨潤ラメラ相が発現する。例えば、ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}E_6$) では、エチレンオキサイド (親水基) の長さに対して炭素鎖 (疎水基) が短いため超膨潤ラメラ相を形成しない。

1.5 多成分系超膨潤ラメラ相の安定化

前述にも述べた様に、 $C_{12}E_6$ や $C_{12}E_6$ の水溶液はパッキングパラメーターの関係より超膨潤ラメラ相を示さない。しかし、この状況は両親媒性分子の溶液に第三の物質が加わることで劇的に変わる。例えば $C_{12}E_8$ の水溶液は元々超膨潤ラメラ相を示さないが、1-ヘキサノールを加えると疎水部が膨らむことで超膨潤ラメラ相を発現するようになる^[35]。さらに近年、当研究室では $C_{12}E_6$ の系においても、第3成分である疎水成分を添加し、擬似的に疎水部を増加することで超膨潤ラメラ相が発現されることを見出した^[36]。**Fig. 1.5** に超膨潤ラメラ相発現のメカニズムを示す。

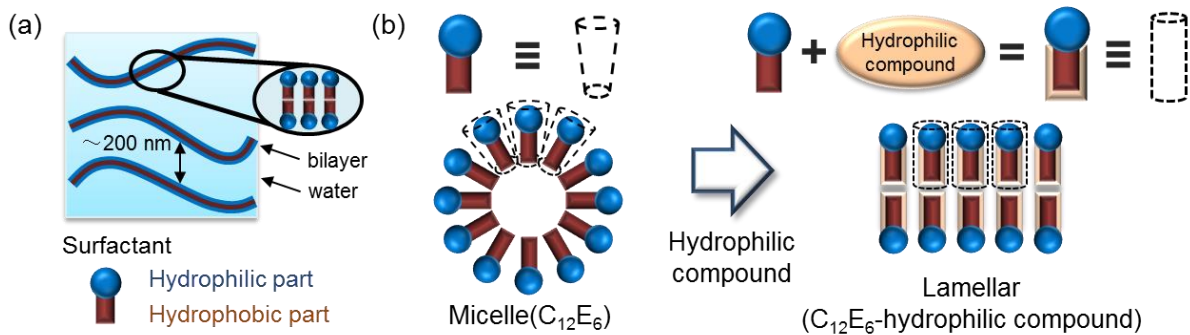


Figure 1.5 (a) Hyperswollen lamellar phases have highly separated (~ 200 nm for aqueous C_mE_n solutions) bilayers. (b) Aqueous $C_{12}E_6$ solutions naturally do not show any hyperswollen lamellar phases due to the packing parameter of $C_{12}E_6$.

超膨潤ラメラ相の発現は反射スペクトル測定により確認され、ブラッグの式から溶質濃度が 2.0 から 1.2 wt%まで下がると、膜厚の構造の周期は 210 nm から 260 nm まで広がることも明らかとなった。さらに筆者らは、超膨潤ラメラ相の疎水部内に内包されたスチレンを重合させることによって、カーボンナノシートの合成に成功した。

1.6 超膨潤ラメラ相を用いたナノシート合成

近年、超膨潤ラメラ相を用いた新規ナノシート合成法が開発された^[36]。具体的には、界面活性剤である $C_{12}E_5$ に疎水性分子としてスチレンを加え超膨潤ラメラ相を発現し、その混合溶液を水浴中で加熱することによってポリスチレンナノシートを合成する。その後、得られた高分子ナノシート分散液をシリコン基板上で焼成し、膜厚約 2 nm のカーボンナノシートの合成に成功した (Fig. 1.6)。

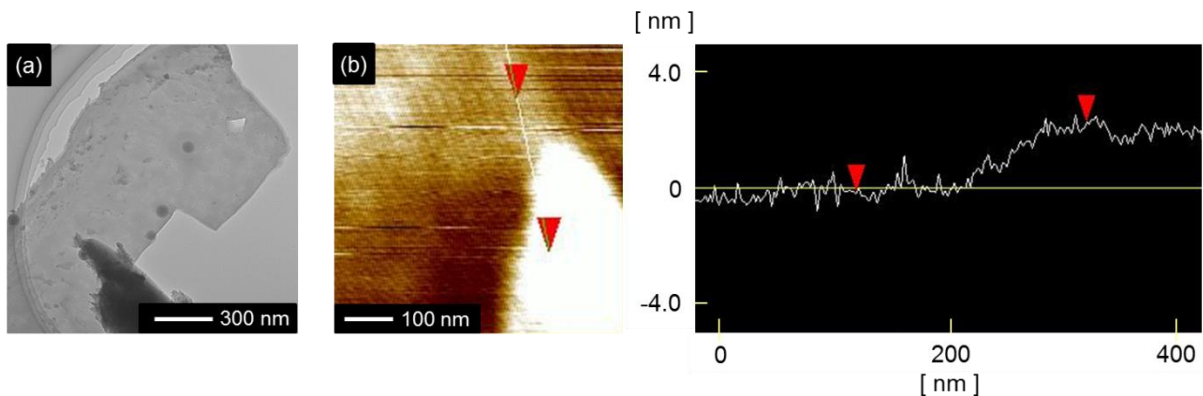


Figure 1.6 Synthesized carbon nanosheets. (a) TEM photograph of one of the synthesized carbon nanosheets. (b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized carbon nanosheets.

これらの結果から、非イオン性の両親媒性分子の二重膜をテンプレートとするナノシート合成法は、高分子ナノシートとカーボンナノシートの合成に適用できることが明らかとなった。

1.6 本研究

上述したように、超膨潤ラメラ相は、数 nm の界面活性剤 2 重膜が数百 nm の周期で配列した構造を有している。そして、この界面活性剤 2 重膜の内部という周期的な疎水場をナノシート合成の反応場として利用することで、ボトムアップ的な手法の課題であったナノシートのさらなる薄膜化が期待できる。特に、これまでナノシート化が困難であった物質に新たな性質を付与することが出来る可能性も高い。

第2章 MOF ナノシートの合成

2.1 諸言^[37]

固体の構造内部に細孔を持つものを多孔性（ポーラス）化合物という。例えば空気中の酸素と窒素を分けるためには活性炭が用いられているが、それは活性炭の構造内部に数 nm の細孔が無数に存在し、その細孔に酸素のみが選択的に取り込まれることを利用している。

このような多孔性材料は、有機物や無機物など様々なものが知られているが、この分野において 1990 年代後半に新たに見出された材料として金属-有機構造体（metal-organic framework, MOF）がある。MOF は金属イオンと有機物の配位結合を利用して多孔性構造を形成する錯体化学を基板とする材料である。Fig. 2.1 に示すように、様々な金属イオンとそれらを連結する架橋性の有機配位子（リンカー）を組み合わせることで、内部に空間（細孔）を持つ結晶性の高分子構造をつくる。MOF は多孔性配位高分子（porous coordination polymer, PCP）とも呼ばれ、ガスの貯蔵や、分離などの機能を持つ多孔性材料として、高い関心を持たれている。

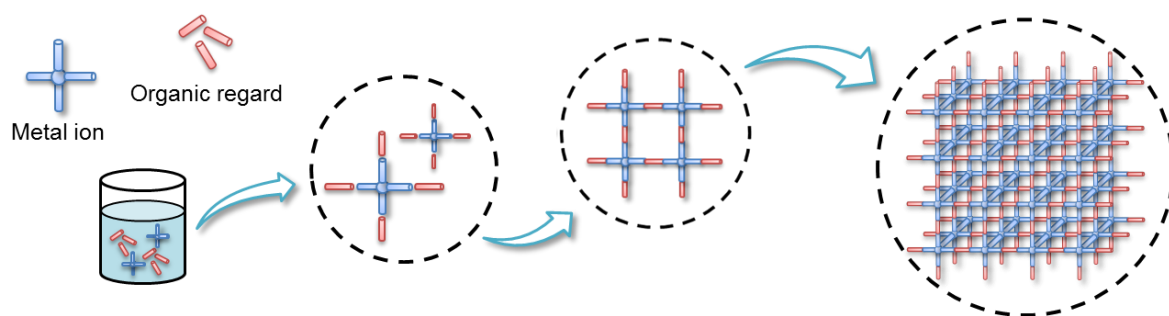


Figure 2.1 The scheme forming structure of PCP in liquid phase.

配位高分子（coordination polymer）という言葉は、1916 年にすでに論文中に登場しており、一世紀にわたって錯体化学の分野では知られていた。配位高分子を構成する金属や配位子の特性に注目した研究は以前からなされていたが、90 年代後半に配位高分子が多孔性材料としての機能を示すことが始めて見出されて以降、MOF は多孔性材料として急激に注目されるようになった。

2.1.1 MOFを形成する金属イオンと配位子

MOFを構成する金属イオンは周期表のほとんどすべての金属で可能であるが、特に Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が非常に多く研究されている。また、架橋性の有機配位子（リンカー）としては、酸素ドナー性配位子及び窒素ドナー性配位子が多く用いられ、代表的な配位子としては、1,4-benzenedicarboxylic acid や 4,4'-bipyridyl、imidazoleなどが挙げられる。MOFを合成する際に、金属イオンと配位子の組み合わせは、1:1である必要はなく、二種類の金属イオンを含むMOF、あるいは複数種の配位子をひとつの結晶構造内部に含むMOFも多数存在する。また、ある金属イオンと有機配位子の組み合わせにおいても、調整法を変えることによって様々な結晶多型ができるため、MOFの取り得る構造は無限にあるといえる。例えばカルボン酸を配位子として用いる場合、脱プロトン化して $-\text{CO}^{2-}$ の形で金属に配位するため、全体として金属カチオンと配位子のみで中性になり、内部に細孔が形成される。一方、4,4'-bipyridlyのように中性の状態では金属カチオンと配位する配位子は、MOF形成の電気的中性を保つため、MOFの骨格が正に帯電し、その補償のためアニオンが内部に入る。アニオンの多くは用いた金属塩に由来するものが多く、 NO_3^- や SiF_6^{2-} など配位性のアニオンを用いた場合は骨格をつくる構成要素にも成り得る。

2.1.2 MOFの化学的・熱的安定性

MOFは、主に配位結合によって組み上がるため、その結合は一般的に共有結合やイオン結合より弱く水素結合や分子間力より強いとみなすことができる。その構造の形成は、**Fig. 2.1**に示すように溶液中で自己集合的に行われ、得られた結晶性は非常に高い。一般的にMOFは、窒素雰囲気下で $300\sim 500^\circ\text{C}$ まで安定であり、この安定性はTGA測定等によって見積もられる。空気中では熱的安定性は下がるが、 300°C 程度まで安定であるものが多くみられる。

一方、配位結合で形成されるため、多くのMOFは水に対して安定性が低い。これは、金属-配位子の配位結合が金属-水分子の配位に置き換わってしまうため、多孔性構造が崩れることが主原因である。しかし、この安定性もMOFの種類によって大きく変わる。例えば、亜鉛イオン(Zn^{2+})を用いたMOFは水に不安定なものが多いが、アルミニウムイオン(Al^{3+})やジルコニウムイオン(Zr^{4+})は非常に耐水性の高い構造をつくる。この傾向は、典型的な金属イオンの水和の挙動である程度は説明でき

る。また一方で、耐水性の高い有機配位子を用いた MOF では、その疎水特性により細孔内への水の浸入を防ぐため、高い耐水性を獲得することもでき、一週間水で還流しても全く崩壊しないものもある。このように MOF の化学的・熱的安定性はローカルな配位環境と骨格全体の組み上がり方の両方に依存するため、安定性を予想する明確な指針はないが、金属と配位子の組み合わせと構造の特性をより好適化することにより共有結合並の安定な多孔性骨格をつくることも可能である。MOF は基本的に溶媒に不溶である。多くの有機ポリマーは、構造の化学修飾によって溶解性を制御できるが、MOF はその高い結晶構造を維持したまま溶媒に溶けることはない。また、耐酸性・耐アルカリ性に関しても配位子の交換が起こるため、安定性の低いものが多いが、中には 8 規定の水酸化ナトリウム水溶液に 100°C で浸漬しても崩壊しないものもある。

2.1.3 MOF の多孔性構造の特徴

配位子と金属の配位環境周りを変えることで、最も小さなクラスの細孔径 (0.4 nm 以下) やこれまでの材料で最も高い比表面積 (BET 表面積 \sim 6000 m²/g) を実現できる。MOF には、ガス分子とほぼ同等の規則的な細孔があるため、ガス分子を異方的かつ高密度で内包できる。これは、気相反応触媒などの反応場としての機能として興味深い。また、高い空隙率に由来した 6000 m²/g を超える巨大 BET 表面積 MOF においてはガス貯蔵において大きな利点を有している。

MOF の合成において、ほぼすべての金属イオンを用いることができる。骨格に多彩な金属イオンや配位子を利用できることは、骨格に内包できる諸物性の豊かさをもたらす。例えば、金属イオンのみを考えると、磁性、伝導性、触媒特性、誘電特性、酸還元特性、光物性などが機能として考えられる。また、配位子の設計としては、金属と配位する部分以外に様々な機能を持たすことができる。不斉点の付与、疎水性・親水性、光応答性など有機化学を範とした物質設計を取り入れることができ、多孔性構造の設計に幅の広がりを与える。

2.1.4 ソフト多孔体結晶(SPC)

このように多種多様な構造体を設計することが可能である MOF の中でも、ソフト多孔体結晶(soft porous crystal, SPC)と呼ばれる多孔性材料が近年大変注目を集めている

る。SPC は結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性を有するものがあり、特異な吸着挙動を示すことが知られている^[38-39]。この SPC は、低圧部では無孔性のために吸着量がほぼゼロにも関わらず、ある圧力（ゲートオープン圧）において多孔性の構造へと構造転移し、急激に吸着量が増加するという特異的な吸着挙動を示す。他の多孔性材料には見られないこの吸着挙動はゲート吸着と呼ばれ、ガス貯蔵や分離だけでなく、センサーへの応用も期待されるが、その実現のためには、ゲート吸着挙動の制御が課題である。これまでに、吸着時の温度変化によるゲート吸着挙動の変化や SPC を構成する金属イオンもしくは有機配位子を変更することでゲート吸着挙動が変化することが報告されているものの、その変化挙動は複雑で系統的な理解には至っていない^[40]。一方で、Sakata らは SPC の一種である $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine) を対象に、添加する酢酸の濃度を変えることでナノメートルから数十マイクロメートルの範囲で異なる粒子径の SPC 粒子を合成した上で、それらのゲート吸着挙動が粒子径に依存して変化することを示した^[41]。これは SPC の粒子サイズによるゲート吸着制御の可能性を示唆するもので、異なる SPC 種でも同様に粒子径依存性が報告されている^[42]。さらに、ゲート吸着挙動の制御のみならず、ナノリアクタやドラッグデリバリーシステム、バイオイメージングへの応用や、粒子を配列させることによる機能性向上が期待されるなど、MOF をナノ粒子化することの重要性が認識されるにつれ、SPC の粒径制御手法の確立が強く求められている^[43]。

しかしながら **Fig. 2.1** に示す様に MOF は溶液中において自己集合的に合成し、一般的には約数 10 μm の微結晶粒子として粉末で得られる^[44-45]。上述に示す様に、用途によっては化学的な性質だけでなく、マイクロ構造やサイズ、形態などを制御する必要があり、MOF を粉末粒子として扱うのではなく、ナノ結晶化や薄膜化、他の材料との複合化の手法が必要になる。

2.1.5 MOF の形態制御

前述にあるように、MOF のナノ結晶化及び形態制御に大きな注目が集まっている。これまでに、ソルボサーマル法や、マイクロ波、エマルジョン、超音波を用いて、中空粒子^[44]やナノキューブ、ナノロッド^[46]、ナノシート^[47]、コアシェル^[48]、メソポーラス構造^[49]を持つ MOF が合成されてきた。近年、界面活性剤やイオン液体の自己

集合体を鋳型とし、その集合体の形状をコントロールすることで、MOF の形態制御が可能であることが報告されている^[50-52]。しかしながら、MOF の形態制御手法の開発は、まだまだ興味深い研究領域であり、広く研究されている。

界面活性剤のラメラ構造を鋳型に用いることで、MOF の形態をナノシート化する手法^[50-51]は、MOF ナノシート形成のボトムアップ的手法であると言える。この手法で得られる MOF ナノシートは数百 nm の膜厚を有している。例えば、吸着剤や触媒反応を考えたとき、膜厚をさらに薄く成形できれば、性能の向上に期待できる。一方、トップダウン的な手法においては、金属ナノシートの合成と同様に、層状 MOF の層間に嵩高いゲスト分子を導入して、剥離する手法が報告されている^[47]。この手法では、MOF ナノシートの膜厚は数 nm と単位格子数個分まで薄膜化できるが、適用できる系に限られる。そこで本研究では、超膨潤ラメラ相の疎水場をナノ反応場として用いることで、数 nm の膜厚を持つ MOF ナノシートのボトムアップ的合成を試みた。

2.2 実験

2.2.1 MOF の選定

本研究では、SPC の中でも積層型多孔性配位錯体の一つである $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$ (bpy = 4,4'-bipyridine) ELM-11 (elastic layered metal-organic framework, ELM) を対象物とする。選定理由としては、超膨潤ラメラ相の疎水場をナノ反応場として MOF ナノシートの合成する場合、水と混和しない疎水性の高い有機配位子を選択する必要があるためである。これらの条件を満たす化合物として、有機配位子に bpy を選択した。

ELM-11 はレイヤーが何重にも積層した構造を有しており、そのレイヤー間隔は約 6 Å である。この二次元レイヤーは銅とビピリジンから構成されており、ピラーに相当するのが BF_4 である。ピラー同士は弱い相互作用力によってレイヤー間にはさまった構造をとっているため、ゲスト分子を吸着する際にレイヤー間隔が柔軟に膨潤しゲート吸着現象を発現する。ELM-11 の従来の合成手法は、原料液界面で核発生させた後、試験官壁面で数週間かけて粒子を成長させるというもので、単結晶構造解析用のサブ nm から mm オーダーの結晶を作成することに主眼を置いている。したがって 100 μm 程度の大きな結晶を合成可能であるが、粒径制御手法は確立されていない

いのが現状である。そこで本研究では、超膨潤ラメラ相を鋳型とする新規ナノシート合成法を用いて ELM-11 ナノシート合成を試みた。

またこれまで、ゲート吸着挙動の解明として ELM-11 が主に研究されており、吸着時の温度によってゲート吸着挙動が変化することは実験で明らかにされた^[41]。そしてごく最近、ELM-11 の吸着温度依存のゲート吸着挙動は、分子シミュレーションにより原理が解明され、予測が可能になった^[53]。しかしながら、結晶のダウンサイジング効果によるゲートオープン圧への影響は明らかにされておらず、原理も未だ解明されていない。そこで、ダウンサイジング化が不可能であった ELM-11 をナノシート化することで、SPC のゲート吸着理論の解明につなげる。

2.2.2 ELM-11 の合成手順

界面活性剤となる $C_{12}E_6$ と有機配位子の bpy を 87.8 : 12.2 (質量比) で混合し、 $C_{12}E_6$ -bpy 溶液を調製した。この $C_{12}E_6$ -bpy 溶液と水を 97.7 : 2.3 (質量比) で混合した。調製した水溶液を、ラメラ相由来のヒモ状の欠陥が確認できる温度 (57°C) まで加熱攪拌し、その温度で 10 分ほど攪拌した。超膨潤ラメラ相が安定的に維持されていることを確認した後、0.1 M の $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液 1ml を加えた。温度を一定に保ったまま 15 分間混合した後、生成したサンプルを遠心分離により回収した。エタノールで数回洗浄することで界面活性剤を取り除き、70°C で一晩乾燥させた (Fig. 2.2)。

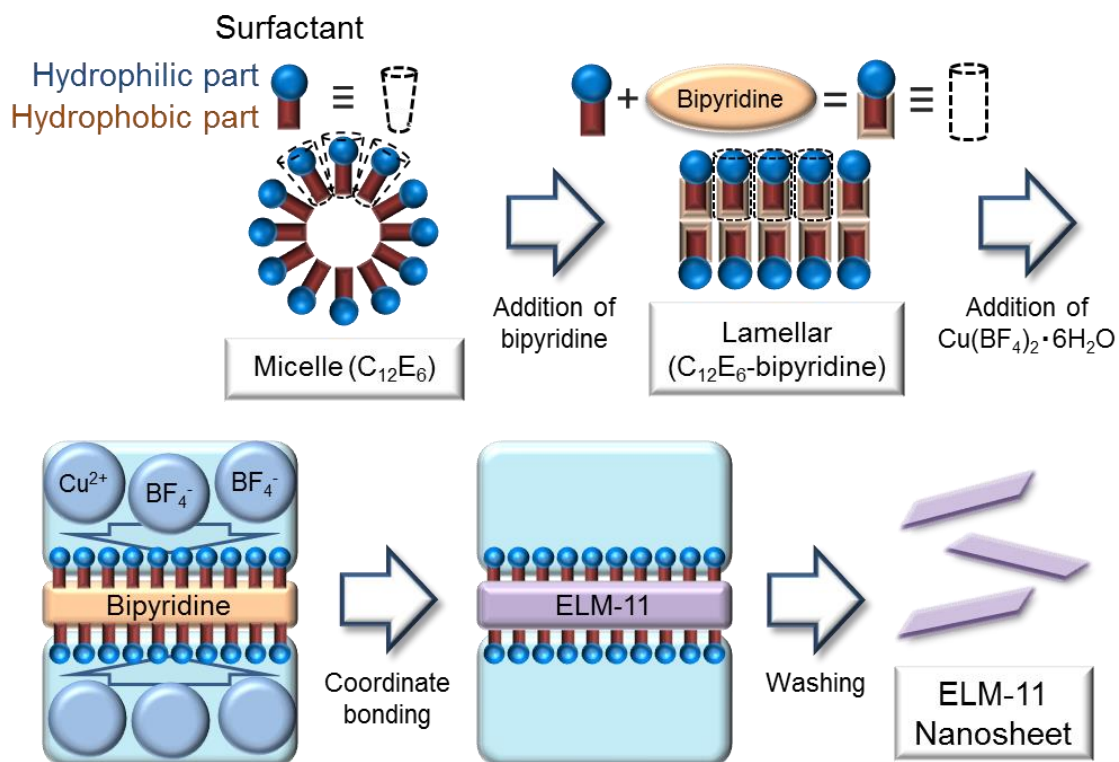


Figure 2.2 Schematic illustration of the synthesis procedure for the Nanosheets (NSs) of ELM-11.

2.2.3 キャラクターゼーション

合成したサンプルの形状及び、骨格構造の評価を粉末 X 線回折 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。また、 $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液による超膨潤ラメラ相への影響を観測するために反射スペクトル測定を行った。さらに、ELM-11 ナノシートの窒素吸着試験と二酸化炭素吸着試験を行い、吸着挙動と粒子サイズの評価を行った。

2.2.4 結果と考察

合成したサンプルの TEM と AFM の観察結果を **Fig. 2.3** に示す。TEM 観測の結果から、シート状の化合物が合成されていることが確認でき、超膨潤ラメラ相の疎水部を反応場とした ELM-11 の形状制御に成功したと言える。また AFM 観測の結果から、膜厚 5~10 nm の ELM-11 ナノシートが合成されたことが明らかとなった。

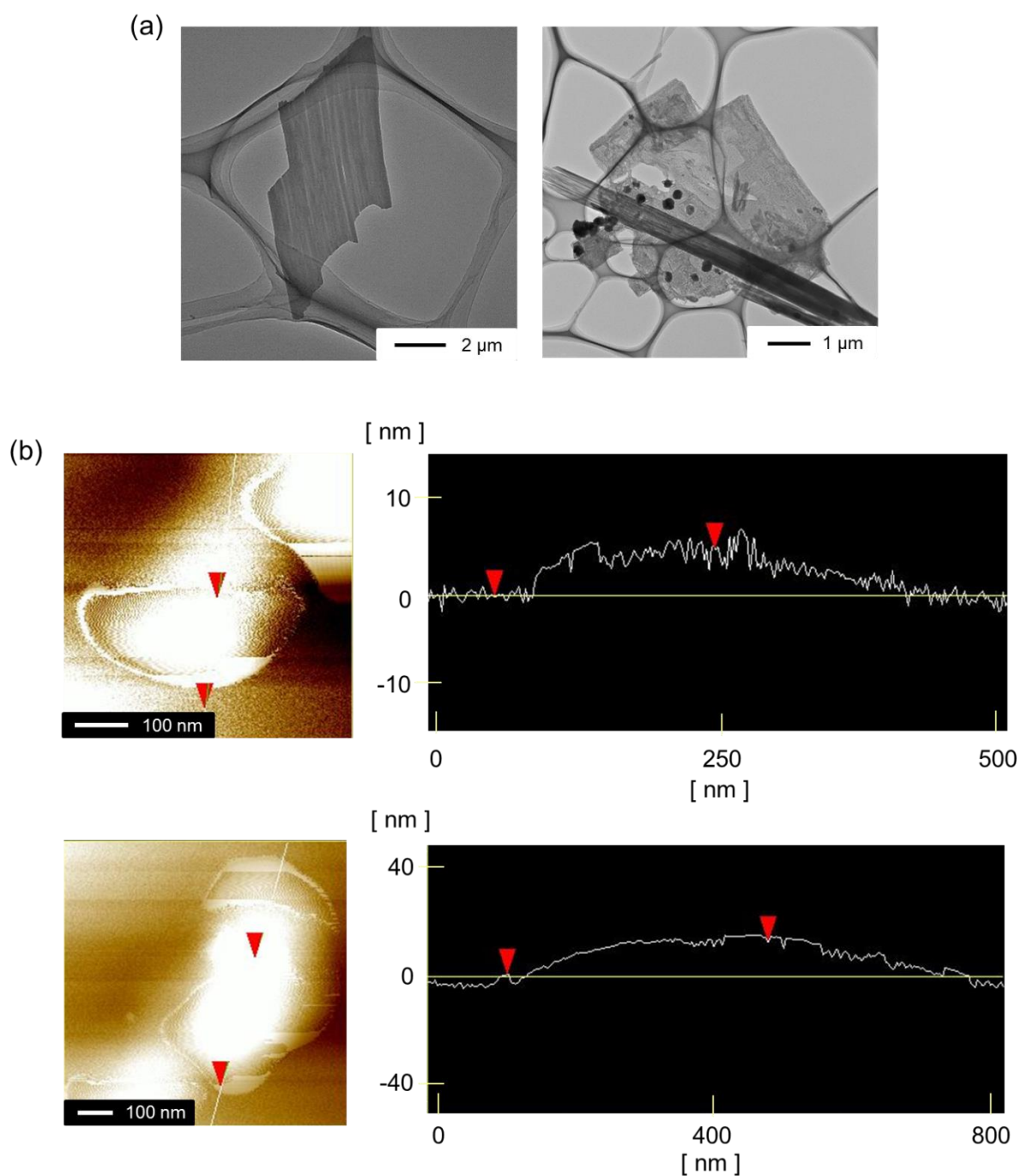


Figure 2.3 Synthesized ELM-11-NSs. (a) TEM photograph of one of the synthesized NS of ELM-11.

(b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized NS of ELM-11.

東京化成工業で販売されている ELM-11 粒子と合成されたナノシート(ELM-11-NS)の XRD 測定結果を **Fig. 2.4** に示す。XRD 測定により、純粋な ELM-11 の結晶相が得られたことを確認し、得られた XRD ピークはこれまでの研究結果と一致していることが分かる^[54-55]。しかしながら、 $2\theta = 21.9^\circ$ の XRD ピークに関しては、ELM-11 のナ

ノシート化により、ピークが高波長側にシフトされたことが明らかとなった。このことから、ナノシート化により ELM-11 格子内のいずれかの結晶面が圧縮されていることが考えられる。

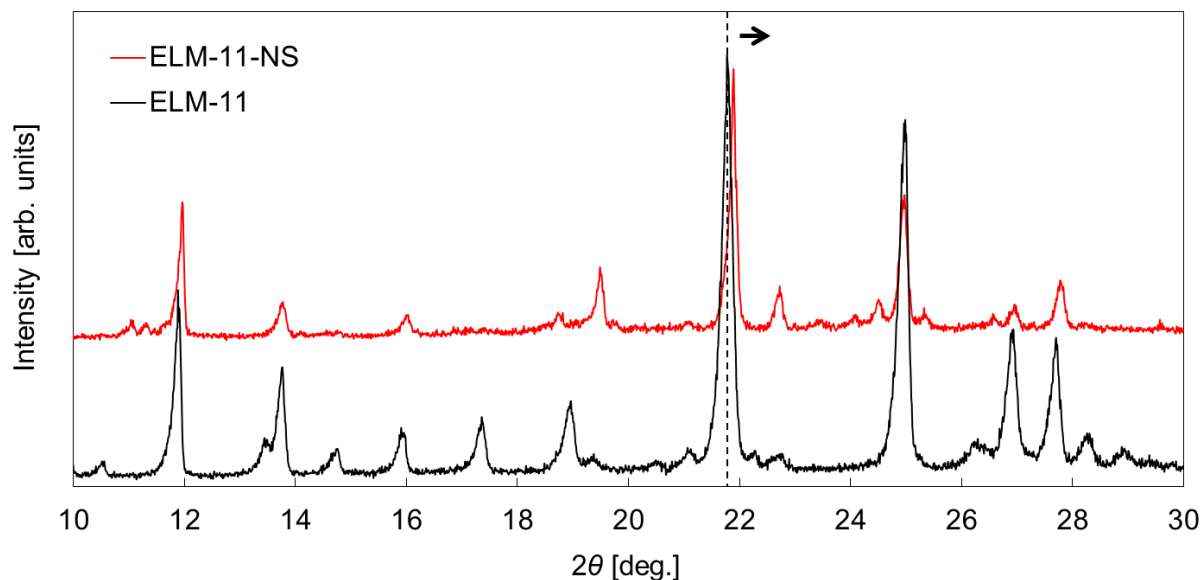


Figure 2.4 XRD patterns of ELM-11 and ELM-11-NS at 298 K.

さらに、各 XRD ピークにガウス分布のフィッティングを行い、それぞれのガウス関数の半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) とピーク積算値を比較することで、得られた ELM-11-NS サンプルに含まれるナノシートの割合を求めた。Fig. 2.5 に、今回ガウシアンフィッティングを行ったピークと Gnuplot を用いて行われたフィッティング例を示し、Table 2.1 に各 XRD ピークの FWHM と積算値の割合の結果をまとめた表を記す。

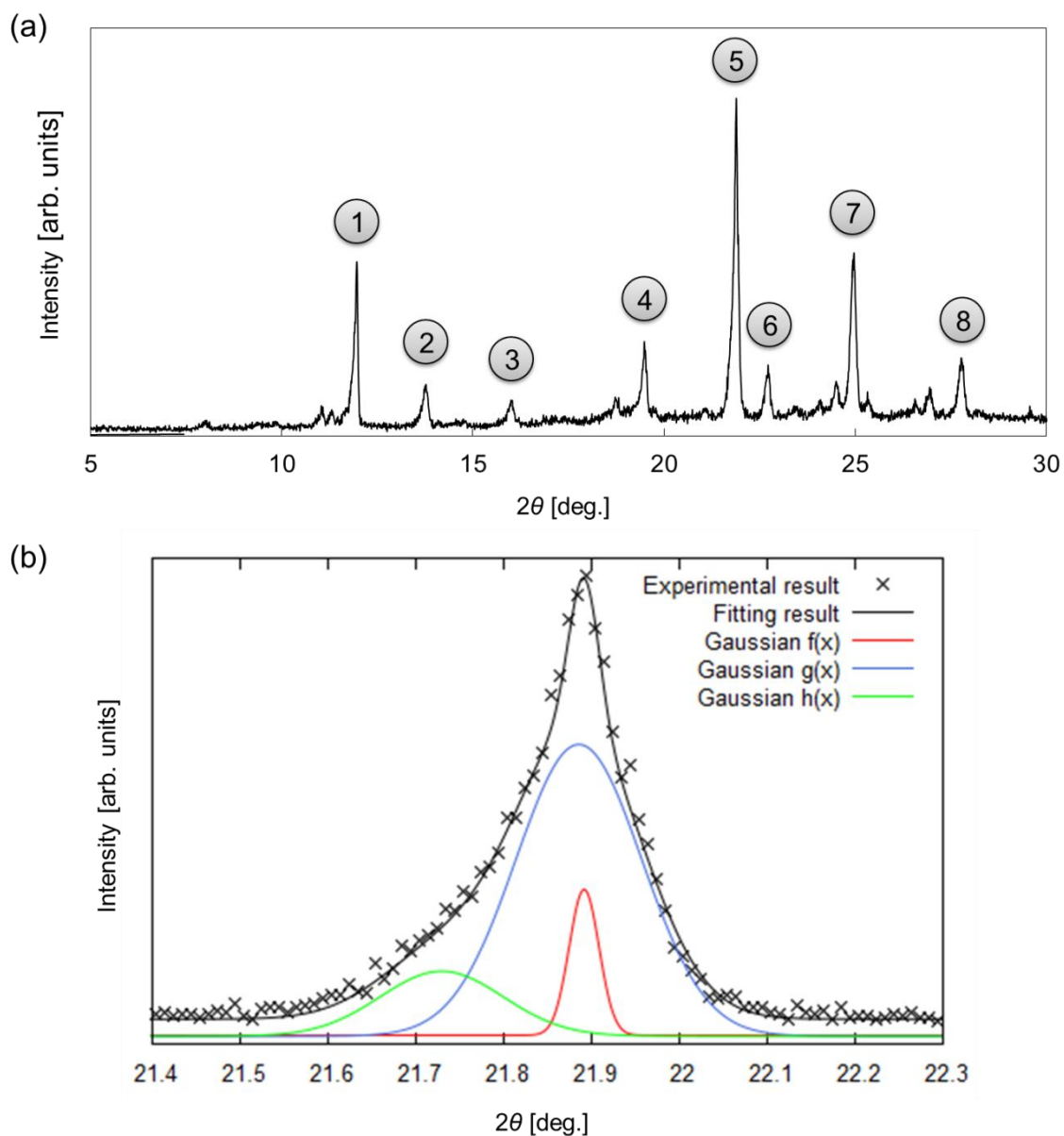


Figure 2.5 (a) Peak number of XRD pattern. (b) Gaussian fit of No. 5 XRD peak.

Table 2.1 FWHM and integrated value of each XRD peak.

	f(x) : particle		g(x) : nanosheet		h(x) : amorphous	
	FWFM	Integrated value	FWFM	Integrated value	FWFM	Integrated value
①	0.032	11.7 %	0.108	62.1 %	0.130	26.2 %
②	0.070	11.7 %	0.212	74.4 %	0.188	13.9 %
③	—	—	0.142	87.0 %	0.058	13.0 %
④	0.048	5.9 %	0.136	76.4 %	0.188	17.7 %

⑤	0.040	8.9 %	0.168	74.8 %	0.164	16.3 %
⑥	—	—	0.164	86.4 %	0.188	13.6 %
⑦	0.070	7.6 %	0.178	83.2 %	0.282	9.2 %
⑧	—	—	0.164	84.0 %	0.188	16.0 %

ガウシアンフィッティングから求められた各ピークの半値全幅と結晶子サイズの関係は、以下のシェラーの式で表される^[56]。

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

ここで K は形状因子、 λ は X 線波長、 β はピーク半値全幅 (full width at half maximum, FWHM)、 θ はブラッグ角、 τ は結晶子の平均サイズであり、結晶子は実際の粒子サイズより小さくなる。一個の粒は複数の結晶子によって構成されており、結晶子とは、単結晶とみなせる最大の集まりのことである。つまりこのシェラーの式からも、線幅が結晶粒サイズの逆数に比例することは導かれる。

Fig. 2.5 (b)の No.5 の XRD ピークのガウシアンフィッティング結果では、3つのガウシアン関数がフィッティングに用いられた。Gaussian f(x)の FWHM は 0.040 と最も小さく、シェラーの式を用いて結晶子は 202 nm と求めることができる。続いて得られた Gaussian g(x)の FWHM は 0.168 であり、結晶子は 57 nm であった。このことから、得られた ELM-11-NS サンプルでは、結晶子のサイズの異なる粒子が存在し、それらは ELM-11 粒子と ELM-11 ナノシートであることが推測される。ELM-11 粒子は、界面活性剤の疎水部内に完全に内包されなかった bpy と $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ が水溶液中で合成し、結晶が十分成長されたことが考えられる。また、Gaussian h(x)のフィッティングピークは他のピークに比べて低波長側にシフトし、ピーク全体がブロードしていることからアモルファスであることが予想される。そしてこれらのピーク積分値から、ELM-11 ナノシートの収率が約 75 %であることが予想され、その他のピークの積分値の平均結果からも約 80 %の高収率で ELM-11 ナノシートが合成されたことがわかる。

続いて、ELM-11 が疎水場内で合成される過程で変化する超膨潤ラメラ相の測定観測を行った。超膨潤ラメラ相のキャラクタリゼーションとしては、主にブラッグ反射による構造色を測定する手法が用いられており、超膨潤ラメラ相の構造色であれ

ば、溶液の濃度によりピーク位置は劇的にシフトすることが知られている^[57]。生成 20 ml スクリュー管瓶 (AS ONE 製) に $C_{12}E_6$ -bpy 溶液を調製し、**Fig. 2.6** のように、スクリュー管の端に白色光を照射し、約 24 度の角度への反射光を集光してスペクトルの解析を行った。なお、反射スペクトル測定は、超膨潤ラメラ相を形成している溶液を 300 rpm で攪拌している状態及び、静置している状態(0 rpm)で測定を行い、静置状態のスペクトルから攪拌状態のスペクトルを差し引くことでラメラ相に起因するブラッグ反射のみのスペクトルを算出した。これは、 $C_{12}E_6$ -bpy 溶液内には、ラメラ相由来の構造色以外にも、ミセル等による光の散乱が生じやすくその散乱光を取り除いて反射光のみを観測するためである。

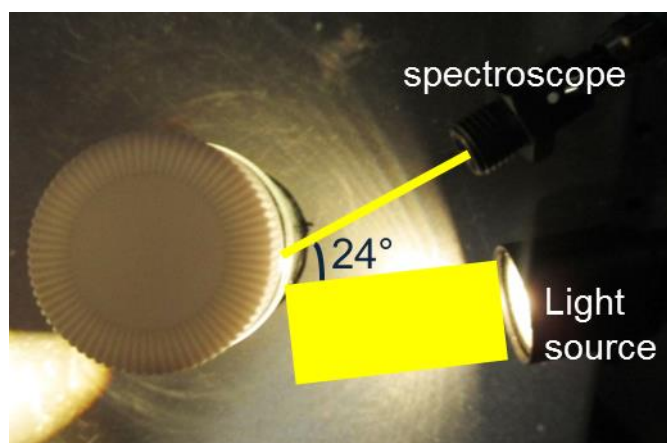


Figure 2.6 Experimental setup for the reflectance spectroscopy.

$C_{12}E_6$ -bpy 溶液を調製し、**Fig. 2.6** のようにスクリュー管瓶をセットした状態で 0.1 M の $Cu(BF_4)_2$ 水溶液を少しずつ加えた。超膨潤ラメラ相内に内包されている bpy が完全に反応する 1.5 ml まで加え、その後、反応の様子を観測するために過剰量である 4.0 ml まで $Cu(BF_4)_2$ 水溶液を加えた。**Fig. 2.7** に ELM-11 合成過程の超膨潤ラメラ相の反射スペクトル結果を示す。

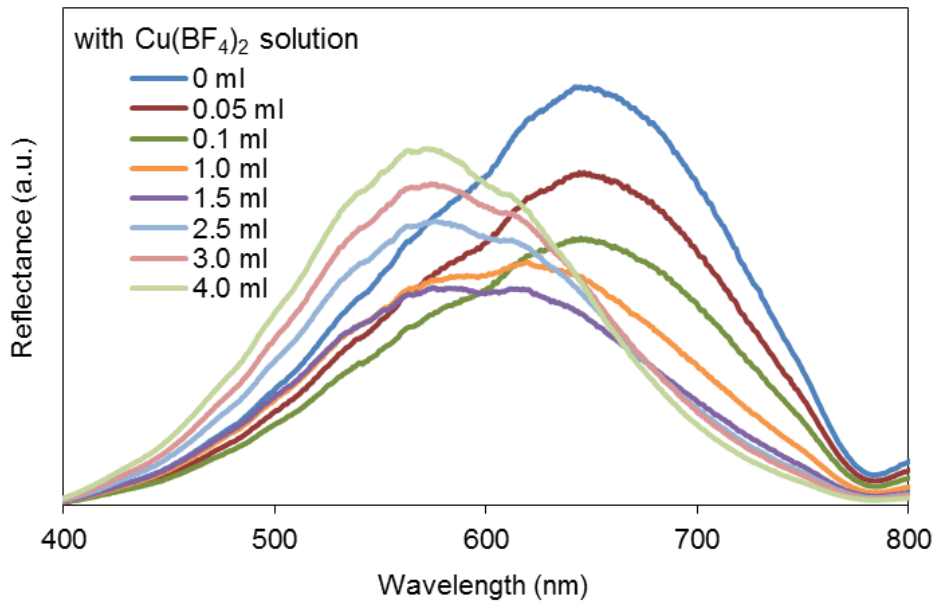


Figure 2.7 Reflectance spectroscopy of $C_{12}E_6$ -bpy solution.

Fig. 2.7 より、 $C_{12}E_6$ -bpy 溶液のみが示す反射スペクトルは 642 nm であり、またブラッグの式から超膨潤ラメラ相の膜厚の周期は 246 nm であることがわかる。また、溶液中の $Cu(BF_4)_2$ 水溶液の濃度増加に伴い、反射スペクトルのピーク強度が低下していることから、油層部に内包されていた bpy が ELM-11 の結晶成長に移行し、超膨潤ラメラ相が消滅していることがわかる。

さらに、 $Cu(BF_4)_2$ 水溶液を過剰に加え続けると、反射スペクトルのピークは低波長側 (574 nm) にシフトし、新たにピーク強度が増加している。すなわち、過剰量の $Cu(BF_4)_2$ が新たに $C_{12}E_6$ の疎水部内に内包され超膨潤ラメラ相が再発現していると考えられる。そこで、ラメラ相が形成されていない $C_{12}E_6$ 溶液に $Cu(BF_4)_2$ 水溶液を加えて反射スペクトルを測定することで、超膨潤ラメラ相の発現を確かめた。

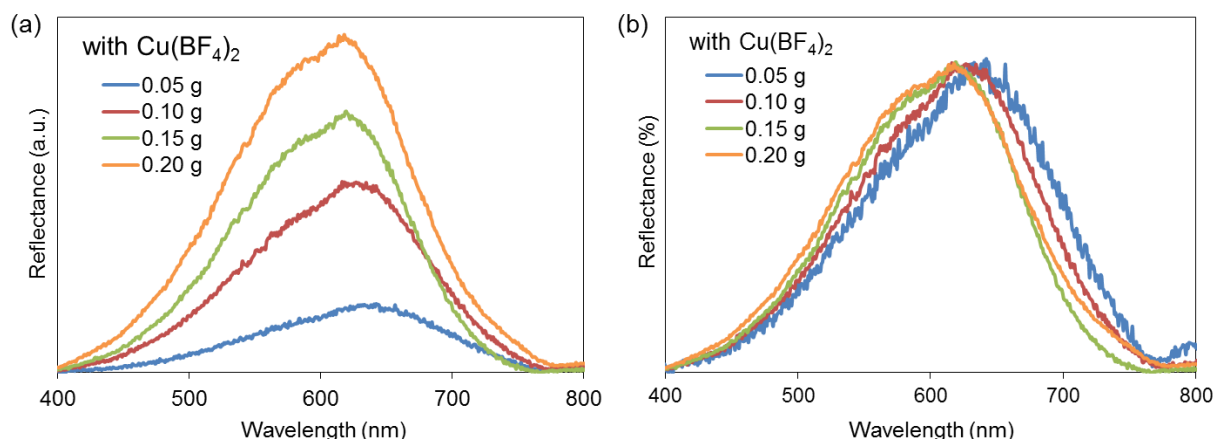


Figure 2.8 Reflectance spectroscopy of C₁₂E₆ solution with Cu(BF₄)₂. (a) Reflection spectra of a C₁₂E₆ solution after addition of 0.20 g Cu(BF₄)₂ recorded at various injection. (b) The data are expressed as relative values, with 0.20 g Cu(BF₄)₂ being 100 percent.

Fig. 2.8 より、溶液中の Cu(BF₄)₂ 水溶液の濃度増加に伴い、反射スペクトルのピーク強度が向上し、低波長側にシフトすることが確認できる。このことから、C₁₂E₆-Cu(BF₄)₂ 系において超膨潤ラメラ相が発現することが明らかとなり、水溶液中の Cu²⁺ イオンにより低波長側にピークがシフトしていることが考えられる。

続いて、東京化成工業で販売されている粒子径が約 100 μm の ELM-11 粒子と合成された ELM-11 ナノシート(ELM-11-NS)の細孔構造を比較するために、77 K における窒素吸着試験と 273 K における二酸化炭素吸着試験を行った。その結果を **Fig 2.9** に示す。窒素吸着試験から、ELM-11 粒子は相対圧が約 0.15 に達したときに急激に吸着量が増加するゲート吸着が行われていることが分かる。その一方で、ELM-11-NS のゲートオープン圧は約 0.4 と非常に高压側にシフトされており、ELM-11 のナノシート化はゲート吸着挙動が粒子径に依存して変化することが分かる。また二酸化炭素吸着試験も同様に、ELM-11 がナノシート化されることによってゲート吸着現象に変化が見られた。これは、Sakata らが述べる SPC のゲート吸着挙動は粒子径依存性するという概念と一致することが明らかとなり、ELM-11 も同様に結晶サイズがダウンサイジングされることによりゲートオープン圧が高压側にシフトされることが証明された。

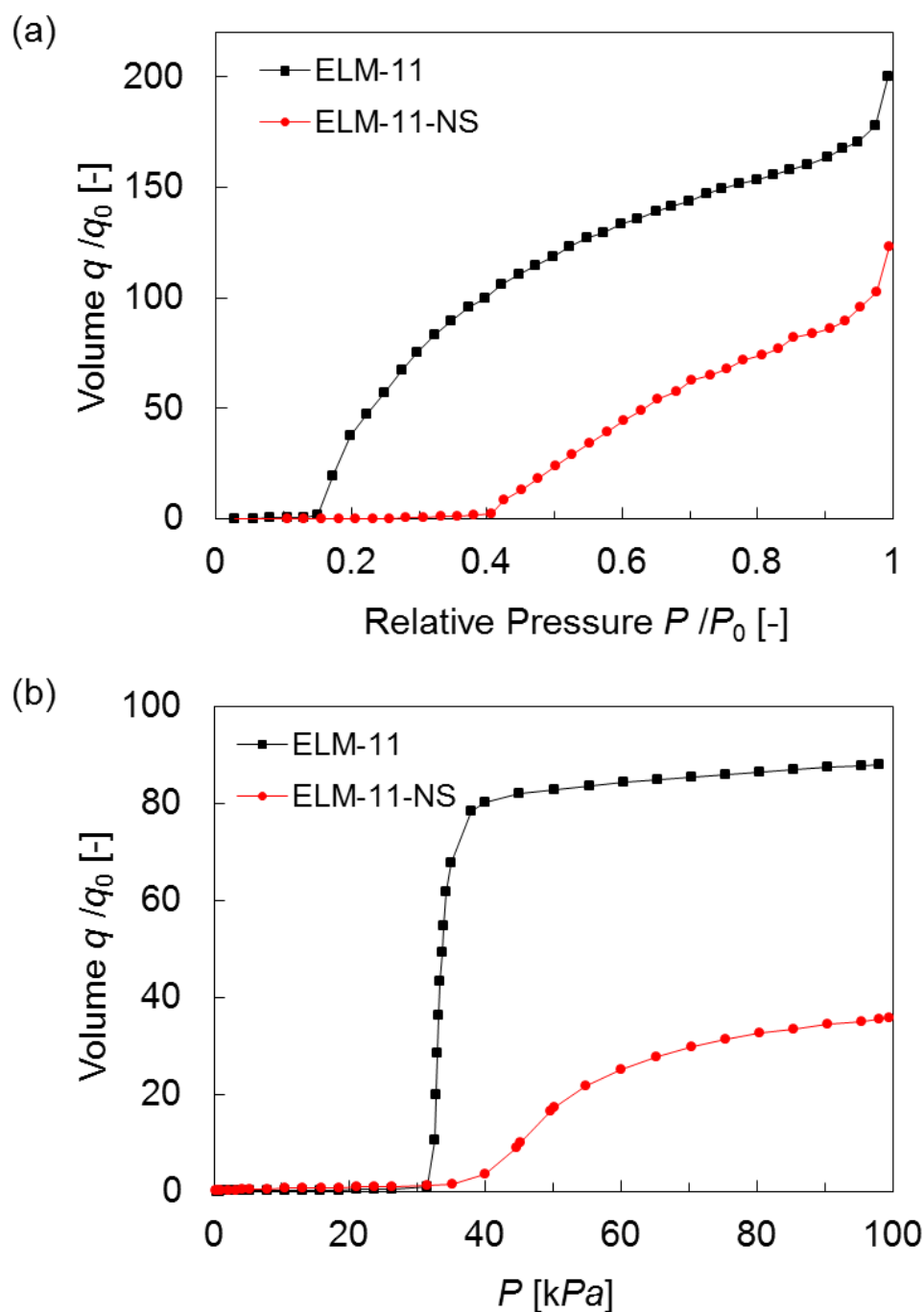


Figure 2.9 N_2 and CO_2 adsorption isotherms of bulk sample and NSs of ELM-11. (a) Adsorption isotherms of N_2 on the bulk sample of ELM-11 (produced by TCI) (black square) and the synthesized NSs of ELM-11 (red circles) at 77 K. (b) We performed carbon dioxide adsorption measurements at 273 K on the NSs of ELM-11.

しかしながら ELM-11 はナノシート化することによって、全体の吸着量は大幅に低下している。**Fig. 2.9** に示す様に、窒素吸着試験においては約 0.62 倍、二酸化炭素

吸着試験においては約 0.36 倍に総吸着量が変化することが明らかとなった。これは、ELM-11 は積層型多孔性配位錯体に由来することから、ナノシート化されることにより吸着量が低下することが示唆される (Fig. 2.10)。

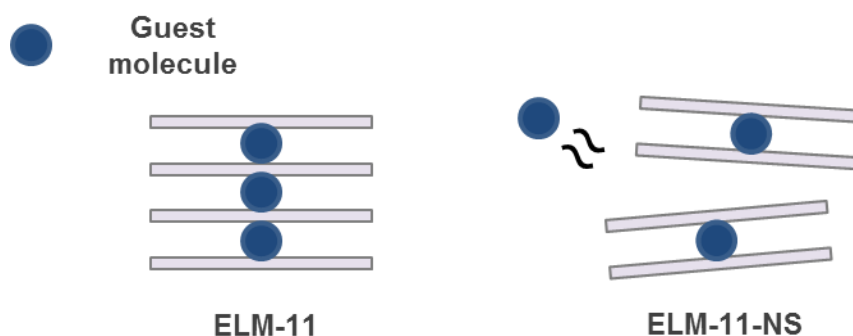


Figure 2.10 Difference of the total amounts of absorbed guest molecules between on the ELM-11 and the ELM-11-NS.

本研究の成果として、超膨潤ラメラ相の疎水場をナノシート合成の鋳型として用いることで、世界で初めて ELM-11 のナノシート化に成功した。また、得られた ELM-11 ナノシートのゲートオープン圧は高压側にシフトすることが明らかとなった。しかしながら、SPC の粒子変化におけるゲート吸着挙動の解明は未だ成されておらず、将来的な SPC の応用的な利用においてこのゲート吸着現象の理解は強く求められている。そこで、これまでの ELM-11 に関する研究成果を基に、ゲート吸着現象理解の考察を行った。

ELM-11 のゲート吸着現象解明の研究としてはこれまで、吸着時の温度変化を対象とした研究が多く行われてきた。そして近年では Hiraide らが、ELM-11 の CO₂ ゲート吸着を対象とし、粉末 X 線構造解析に基づく計算科学的な検討からゲート吸着挙動のモデル化を行ってきた^[53]。この研究結果は、本研究成果であるダウンサイジング化による ELM-11 のゲート吸着挙動においても置き換えることが可能であると考えられ、その考察を以下に示す。

ホスト骨格の i 状態の熱力学ポテンシャルは以下に表される。

$$\Omega_i^{\text{host}}(N_i^{\text{host}}, \mu, P, T) = F_i^{\text{host}}(N_i^{\text{host}}, V_i, T) + PV_i + \Omega_i^{\text{guest}}(\mu, V_i, T) \quad (2.2)$$

ここで、 N_i^{host} はホスト骨格の原子数を示しており、 μ はゲスト分子の化学ポテンシャルを表している。また、 P は外気圧、 T は温度、 F_i^{host} はホスト骨格のヘルツホル

自由エネルギー、 V_i はホスト骨格の体積、 Ω_i^{guest} はゲスト分子の熱力学ポテンシャルをそれぞれ表している。ゲスト分子の熱力学ポテンシャルは、 i 状態のホスト骨格の疑似吸着実験によって求められ、以下の式に表すことができる。

$$\Omega_i^{\text{guest}}(\mu, V_i, T) = -k_B T N_i^{\text{guest}}(\mu_{\text{id}}, V_i, T) - \int_{\mu_{\text{id}}}^{\mu} N_i^{\text{guest}}(\mu', V_i, T) d\mu' \quad (2.3)$$

k_B はボルツマン係数である。右辺の初項は非常に小さい化学ポテンシャル、 μ_{id} 時の熱力学ポテンシャルである。ホスト骨格の開閉時の熱力学ポテンシャル差は以下に表される。

$$\begin{aligned} \Delta\Omega^{\text{host}} &= \Omega_{\text{op}}^{\text{host}}(N_i^{\text{host}}, \mu, P, T) - \Omega_{\text{cl}}^{\text{host}}(N_i^{\text{host}}, \mu, P, T) \\ &= F_{\text{op}}^{\text{host}}(N_{\text{op}}^{\text{host}}, V_{\text{op}}, T) - F_{\text{cl}}^{\text{host}}(N_{\text{cl}}^{\text{host}}, V_{\text{cl}}, T) + P(V_{\text{op}} - V_{\text{cl}}) \\ &\quad + \Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu, V_{\text{op}}, T) - \Omega_{\text{cl}}^{\text{guest}}(\mu, V_{\text{cl}}, T) \end{aligned} \quad (2.4)$$

‘op’と‘cl’はそれぞれホスト骨格の開孔時と閉孔時を示している。ホスト骨格が開孔時には、 μ とは無関係に熱力学ポテンシャルは 0 になるため、式(2.3)は μ と T の関数の式に置き換えることができる。

$$\Delta\Omega^{\text{host}}(\mu, T) = \Delta F^{\text{host}}(T) + P(\mu)\Delta V + \Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu, T) \quad (2.5)$$

ここで用いられる ΔV は、ホスト骨格の開閉孔時に変化するホスト骨格の体積であるが、非常に微小であるため無視することができる。さらに、平衡ゲート吸着の化学ポテンシャル μ_{gate} において、熱力学ポテンシャルは 0 になるため、式(2.2)を式(2.4)に代入することで以下の式に表すことができる。

$$\Delta F^{\text{host}}(T) - k_B T N_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu_{\text{id}}, T) - \int_{\mu_{\text{id}}}^{\mu_{\text{gate}}} N_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu', T) d\mu' = 0 \quad (2.6)$$

Hiraide らはこのモデルを用いて、二酸化炭素吸着試験における温度変化のゲート吸着挙動のシミュレーションを行った。**Fig. 2.11** に参考論文^[53]の結果を簡略化した図を示す。図からも分かるように、**Fig. 2.11(a)**で示されるゲートオープン圧は **Fig. 2.11(b)**において $\Delta\Omega^{\text{host}}$ がゼロになる圧力と一致していることがいえる。

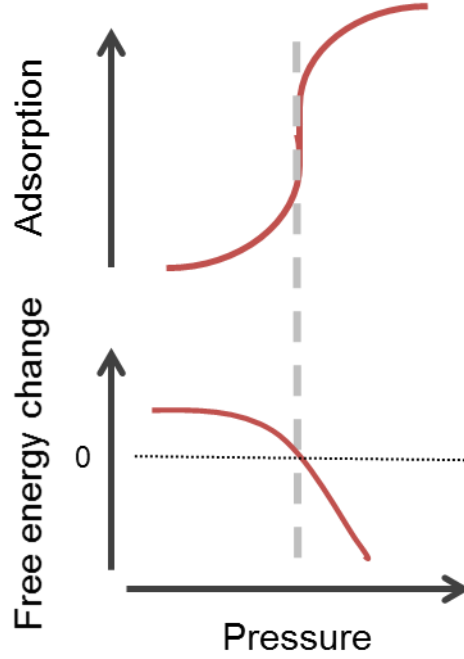


Figure 2.11 (a) Image of fictitious adsorption isotherms of CO₂ on the open host framework structures of ELM-11. (b) Image of osmotic free energy changes of system $\Delta\Omega^{\text{host}}$.

そしてここから、これらの Hiraide のシミュレーション結果を用いて、結晶サイズ依存性によるゲート吸着現象を考察する。ゲートオープン圧時に、宿主骨格の熱力学ポテンシャル差は 0 になることから、式(2.4)から $P(\mu)\Delta V$ を無視した式を用いて結晶ダウンサイジングにおけるゲートオープン圧を予測する。

$$\Delta\Omega^{\text{host}}(\mu, T) = \Delta F^{\text{host}}(T) + \Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu, T) \quad (2.7)$$

式 (2.6) の右辺を初項と第二項に分けて考察すると、初項にある ΔF^{host} には以下に示す熱力学の関係式が成り立つ。

$$\Delta F^{\text{host}}(T) = \Delta U^{\text{host}}(T) - T\Delta S^{\text{host}}(T) \quad (2.8)$$

ここで、 ΔU^{host} および ΔS^{host} はそれぞれホストの内部エネルギーおよびエントロピー変化である。本研究成果にある ELM-11 のナノシート化においては、これらの値はそれぞれ変化されないと考えることができるため、 ΔF^{host} は実質的に変化しないと言える。さらに、第二項目にある $\Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}$ は以下に示す関係式が成り立つ。

$$\Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu, T) = -k_{\text{B}}T N_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu_{\text{id}}, T) - \int_{\mu_{\text{id}}}^{\mu_{\text{gate}}} N_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu', T) d\mu' \quad (2.9)$$

ここで $N_{\text{op}}^{\text{guest}}$ はホスト分子の吸着量を示しており、Hiraide らの研究においては $N_{\text{op}}^{\text{guest}}$ は実測が不可能な仮想量であるため、Grand canonical Monte Carlo (GCMC) 法を用いた open 構造に対する吸着シミュレーションによって算出している。この $N_{\text{op}}^{\text{guest}}$ を自身の研究成果に置き換えると、前述に示したようにナノシート化によって吸着量が全体的に低下するため、結果的に $\Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}$ の減少率は低下されることがわかる。これを Fig. 2.11(b) の図に当てはめて考えると、切片である $\Delta F^{\text{host}}(T)$ はナノシート化によって変化されないが、減少率を示す $\Omega_{\text{op}}^{\text{guest}}(\mu, T)$ はナノシート化により低下するため、結果的に open 状態と close 状態の自由エネルギー差 $\Delta\Omega^{\text{host}}$ がゼロとなる圧力は、高压側にシフトされることが考えられる。これにより、ELM-11 のゲート吸着挙動は吸着時の温度依存性による理論と同様に証明することができると考えられる。

2.3 結言

超膨潤ラメラ相の疎水場をナノシート合成の鋳型として用いることで、世界で初めて ELM-11 のナノシート化に成功した。また、TEM 及び AFM 観察の結果から、得られた ELM-11 ナノシートの厚さは約 5-10 nm と非常に薄く、横方向には数百 nm の大きさをもつナノシートであることがわかる。また、XRD 測定結果から、ナノシート化によって ELM-11 格子内のいずれかの結晶面が圧縮されていることが考えられ、ELM-11 ナノシートの収率は 80 % と非常に高いことが明らかとなった。さらに、ELM-11 の合成過程の超膨潤ラメラ相の変化を示す、反射スペクトル測定から、疎水場内に内包されている bpy は徐々に ELM-11 の合成に用いられることで、超膨潤ラメラ相が消滅し、過剰に加えられた $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 水溶液は疎水場内に内包されることで、再び超膨潤ラメラ相が発現することが明らかとなった。

本研究から得られた結果で特に強調すべき点は、得られたサンプルの吸着試験結果である。窒素吸着試験と二酸化炭素吸着試験から、ELM-11 はナノシート化されることによってゲート吸着挙動に大きな変化がみられることが明らかとなった。さらにこの結果は、これまで研究されている内容と考察することで、更なるゲート吸着理論の理解につながることも考えられる。

第3章 その他の MOF ナノシートの合成

3.1 諸言

第 2 章で記述した様に、超膨潤ラメラ相の疎水場を鋳型として用いることによって SPC の一種である ELM-11 ナノシートの合成に成功した。しかし、MOF の種類は組み合わせ次第で多種多様あり、ナノシート合成法においては高い汎用性も求められる。そこで本章では、この新規ナノシート合成法の汎用性について考察するために、その他の MOF のナノシート化についても検討した。本研究では、その他の SPC として $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CF}_3\text{BF}_3)_2]_n$ (bpy = 4,4'-bipyridine) ELM-13、そして SPC 以外の MOF として $[\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4]_n$ のナノシート化に試みた。

3.2 ELM-13 ナノシートの合成

3.2.1 合成手順

界面活性剤となる C_{12}E_6 と有機配位子の bpy を 87.8 : 12.2 (質量比) で混合し、 C_{12}E_6 -bpy 溶液を調製した。この C_{12}E_6 -bpy 溶液と水を 97.7 : 2.3 (質量比) で混合した。調製した水溶液を、ラメラ相由来のヒモ状の欠陥が確認できる温度 (57°C) まで加熱攪拌し、その温度で 10 分ほど攪拌した。超膨潤ラメラ相が安定的に維持されていることを確認した後、あらかじめ準備していた、0.1 M の $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 水溶液 0.5 ml と 0.1 M の KCF_3BF_3 水溶液 0.5 ml を混合した溶液を加えた^[58]。温度を一定に保ったまま 15 分間混合した後、生成したサンプルを遠心分離により回収した。エタノールで数回洗浄することで界面活性剤を取り除き、70°C で一晩乾燥させた。

3.2.2 キャラクターゼーション

合成したサンプルの形状及び、骨格構造の評価を粉末 X 線回折 (XRD) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。さらに、ELM-13 ナノシートの窒素吸着試験を行い、吸着挙動と粒子サイズの評価を行った。

3.2.3 結果と考察

合成したサンプルの TEM の観察結果を **Fig. 3.1** に示す。TEM 観測の結果から、シート状の化合物が合成されていることが確認でき、超膨潤ラメラ相の疎水部を反応場とした ELM-13 の形状制御に成功したと言える。

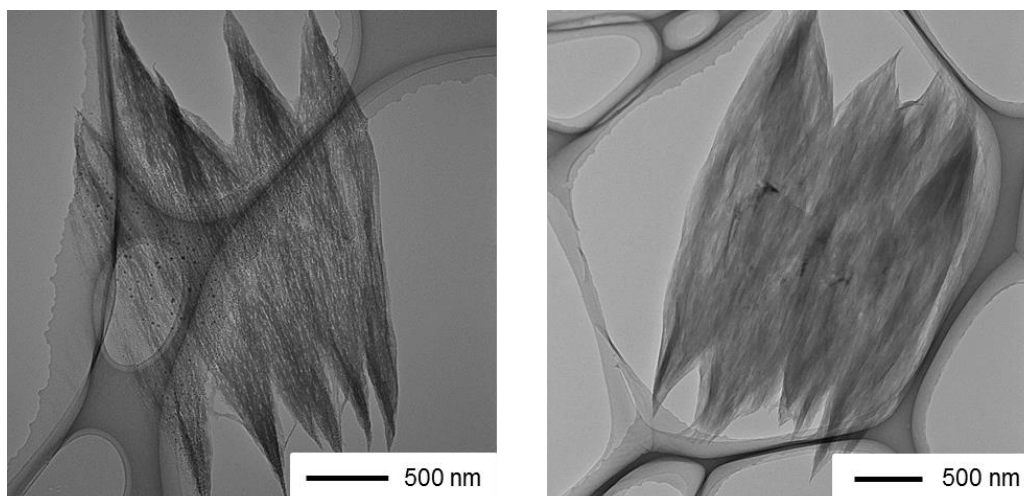


Figure 3.1 TEM photograph of one of the synthesized ELM-13-NSs.

続いて、一般的な合成手法で得られた ELM-13 粒子とナノシート化された ELM-13 ナノシート(ELM-13-NS)の細孔構造を比較するために、77 K における窒素吸着試験を行った。その結果を **Fig 3.2** に示す。窒素吸着試験から、ELM-13 粒子は相対圧が約 0.4 に達したときに急激に吸着量が増加するゲート吸着が行われていることが分かる。その一方で、ELM-13-NS のゲートオープン圧は約 0.8 と非常に高圧側にシフトされており、ELM-13 のナノシート化はゲート吸着挙動が粒子径に依存して変化することが分かる。しかしながら ELM-11 と同様に ELM-13 はナノシート化することによって、全体の吸着量は大幅に低下している。**Fig. 3.2** に示す様に、窒素吸着試験においては約 0.23 倍に総吸着量が変化することが明らかとなった。以上の結果から、ELM-13 も同様に超膨潤ラメラ相を用いたナノシート化は可能であり、また、ELM-13 の結晶サイズがダウンサイジングされることによりゲートオープン圧が高圧側にシフトされることも証明された。

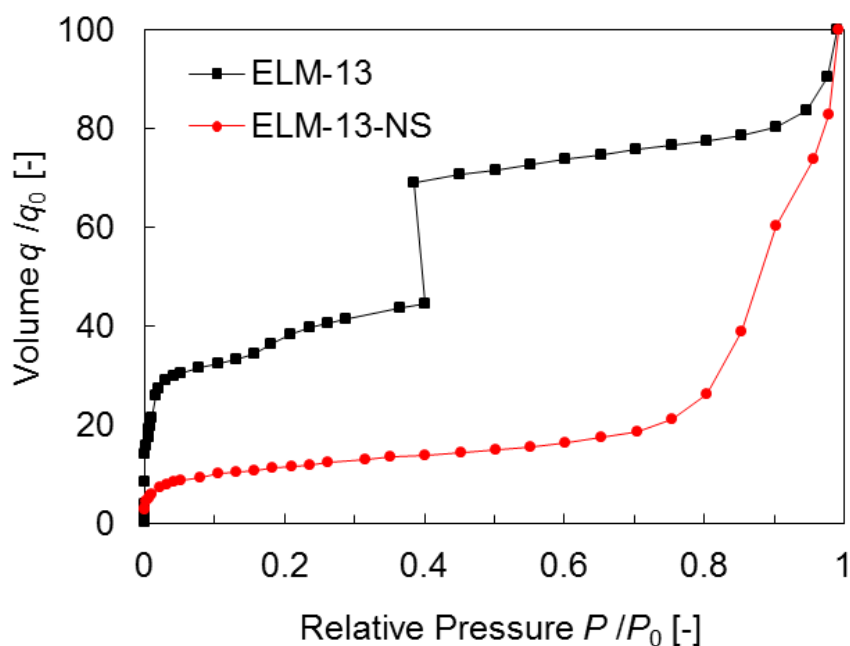


Figure 3.2 Adsorption isotherms of N_2 on the bulk sample of ELM-11 (black square) and the synthesized NSs of ELM-13 (red circles) at 77 K.

3.3 $[Co_2(bpy)_3(NO_3)_4]_n$ ナノシートの合成

次に、MOF にガス吸着能があることを初めて示した $[Co_2(bpy)_3(NO_3)_4]_n$ のナノシート化に試みた。一般的に $[Co_2(bpy)_3(NO_3)_4]_n$ の合成手法は、最も一般的な MOF 合成手法であり、室温において金属イオンと有機配位子の自己集積反応を利用する手法である^[59]。初めに、複数の配位可能部位を有する架橋配位子と置換活性な金属イオンの塩の溶液に、必要に応じて補助配位子の溶液を混合して静置することで、自発的に反応が進行する。続いて、錯形成反応の進行、あるいは反応溶液の濃縮により結晶核生成が始まり、一定のサイズ以上の核から結晶が成長する。結晶化には、反応溶液の緩やかな濃縮の他に、構成成分の溶液を拡散・混合して錯形成反応を緩やかに進行させる液層拡散法や、反応溶液に貧溶媒を拡散して溶解度を下げする方法などがある。反応時の構成成分のモル比は必ずしも生成物の組成に対応しておらず、過剰の配位子の添加により平衡を偏らせて結晶化させるなど、成分比や濃度により目的物を誘導することもある。

Kitagawa らは、硝酸コバルト(II) と 4,4'-bipyridine (bpy) を室温で混合することで、自己集積的に $[Co_2(bpy)_3(NO_3)_4]_n$ を合成した^[59]。この化合物は、2つの硝酸イオンが

配位した Co(II) イオンを 4 つの bpy が面内で架橋した二次元シート構造を構築しており、このシートが tongue-and-groove 状にかみ合うことで一次元細孔が形成されている。この骨格構造は、ゲスト分子の吸脱着に対して安定であり、室温においてメタンの優れた吸着特性を示す。

3.3.1 合成手順

界面活性剤となる $C_{12}E_6$ と有機配位子の bpy を 87.8 : 12.2 (質量比) で混合し、 $C_{12}E_6$ -bpy 溶液を調製した。この $C_{12}E_6$ -bpy 溶液と水を 97.7 : 2.3 (質量比) で混合した。調製した水溶液を、ラメラ相由来のヒモ状の欠陥が確認できる温度 (57°C) まで加熱攪拌し、その温度で 10 分ほど攪拌した。超膨潤ラメラ相が安定的に維持されていることを確認した後、あらかじめ準備していた、0.1 M の $Co(NO_3)_2$ 水溶液 1.0 ml を加えた^[59]。温度を一定に保ったまま 15 分間混合した後、生成したサンプルを遠心分離により回収した。エタノールで数回洗浄することで界面活性剤を取り除き、70°C で一晩乾燥させた。

3.3.2 キャラクターゼーション

合成したサンプルの形状及び、骨格構造の評価を粉末 X 線回折 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。さらに、 $Co_2(bpy)_3(NO_3)_4$ ナノシートの窒素吸着試験を行い、吸着挙動と粒子サイズの関係性を評価した。

3.3.3 結果と考察

合成したサンプルの TEM と AFM の観察結果を **Fig. 3.3** に示す。TEM 観測の結果から、シート状の化合物が合成されていることが確認でき、超膨潤ラメラ相の疎水部を反応場とした $Co_2(bpy)_3(NO_3)_4$ の形状制御に成功したと言える。また AFM 観測の結果から、膜厚 1~4 nm の $Co_2(bpy)_3(NO_3)_4$ ナノシートが合成されたことが明らかとなった。

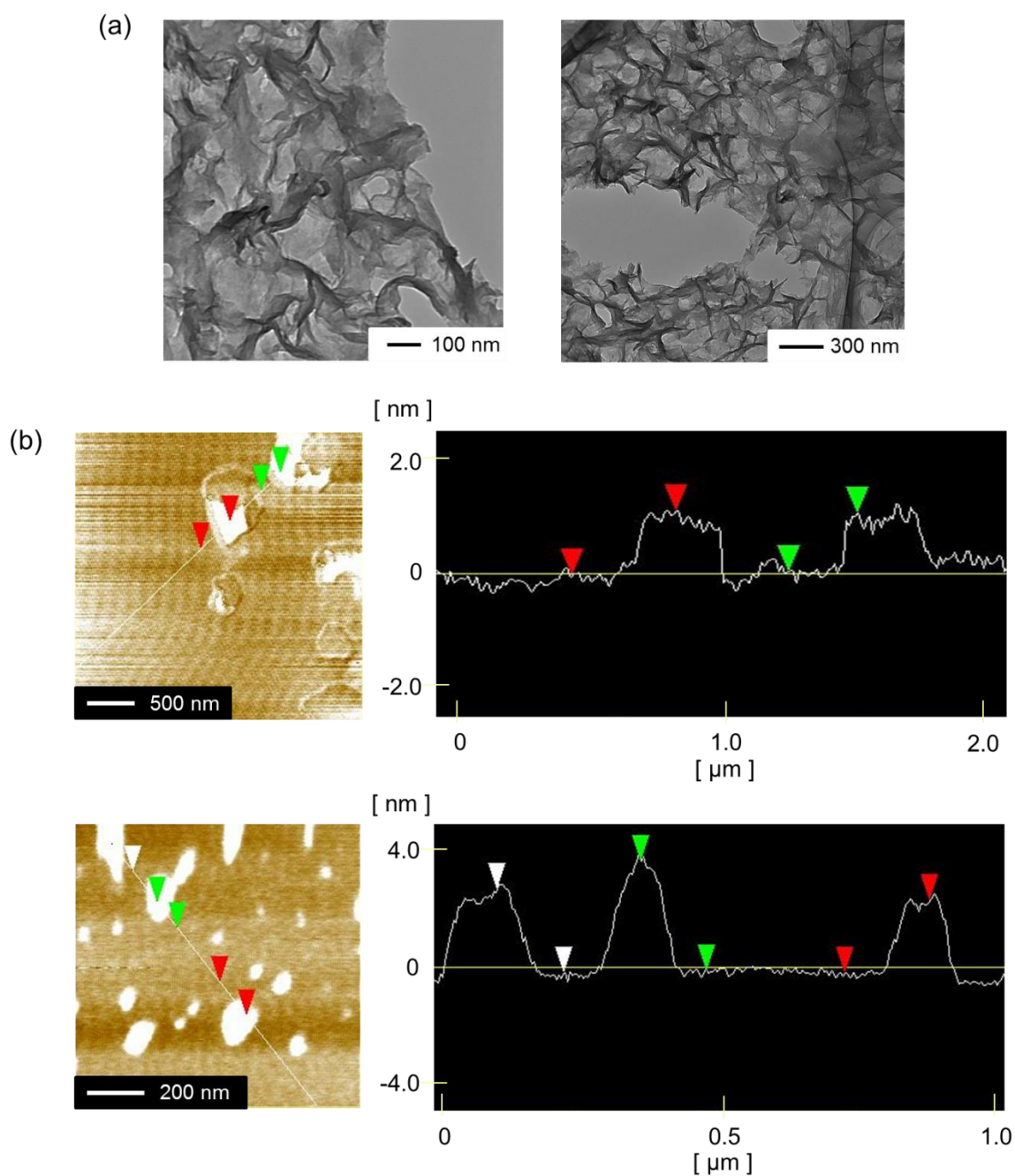


Figure 3.3 Synthesized $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ -NSs. (a) TEM photograph of one of the synthesized NS of $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$. (b) AFM photograph and cross section of one of the synthesized NS of $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$.

続いて、一般的な合成手法で得られた $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ 粒子^[60]とナノシート化された $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ ナノシート($\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ -NS)の細孔構造を比較するために、77 Kにおける窒素吸着試験を行った。その結果を **Fig 3.4** に示す。窒素吸着試験から、 $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ -NS は細孔構造を示さないことが分かる。この理由としては、以前の

論文から $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ の細孔径は 11 \AA であることが明らかにされており^[61]、今回のナノシート化によって得られたサンプルの膜厚は、約 $1\sim 4 \text{ nm}$ であることから細孔を多くもたないことが予想される。

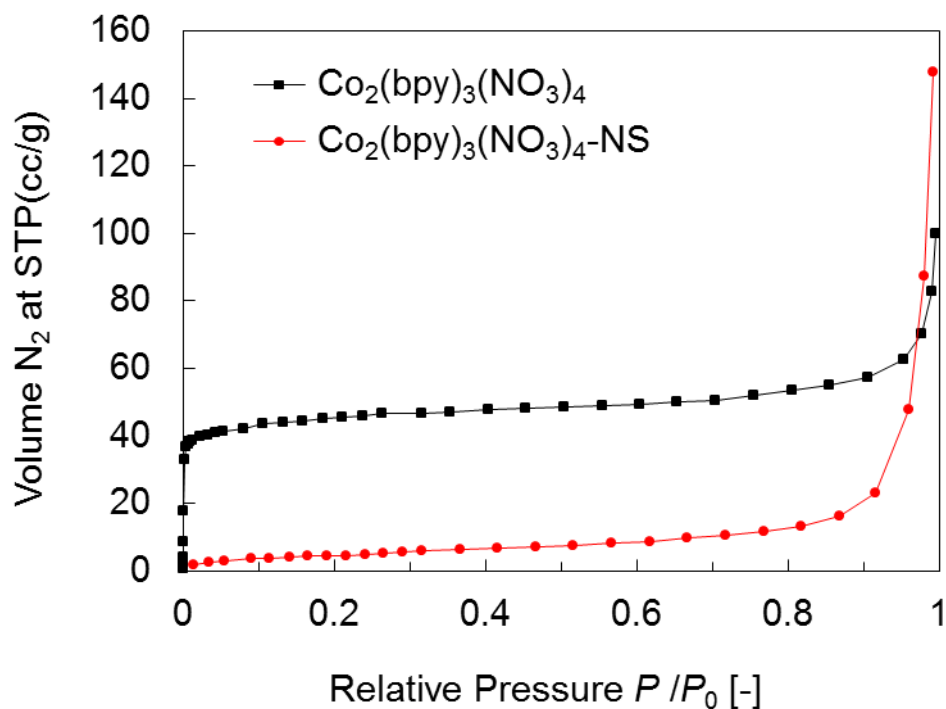


Figure 3.4 Adsorption isotherms of N_2 on the bulk sample of $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ (black square) and the synthesized NSs of $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ (red circles) at 77 K.

3.4 結言

超膨潤ラメラ相の疎水場を用いたナノシート合成は、ELM-11 だけでなくその他の SPC である ELM-13 のナノシート化にも適用可能であることが明らかとなった。得られた ELM-13 ナノシートは、ELM-11 ナノシートと同様に、ゲートオープン圧が高圧側にシフトされることが明らかとなった。また、SPC 群以外の最も一般的な MOF 合成手法によって合成される $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ においても超膨潤ラメラ相の疎水場を用いたナノシート合成は適応できることも明らかとなった。AFM の結果から膜厚 $1\sim 4 \text{ nm}$ のナノシートを得ることに成功したが、この大きさは $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ の細孔構造とほぼ同じ大きさであるため、窒素吸着試験において吸着を示さないことが明らかとなった。本研究で用いられる超膨潤ラメラ相を用いたナノシート合成法は、様々な MOF においても適応可能であり、その他の系の新規 MOF ナノシートにおいても期待できる。

第4章 オイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いたナノシートの合成

4.1 諸言

これまでの研究では、主に約 98wt%の水で膨潤する水リッチな超膨潤ラメラ相を対象にしてきた。カーボンナノシートを合成するための炭素源や、MOF ナノシートを合成するための有機配位子はそれ自身が水に不溶で液体であるが、重合反応や加水分解反応、錯体形成などの単量体同士を結び付ける反応が進行する系は限られている。そのため、今後の展開として、オイルリッチな超膨潤ラメラ相を用いて水相を反応場とすることで、ナノシート合成の可能な系の拡張を試みた (Fig. 4.1)。

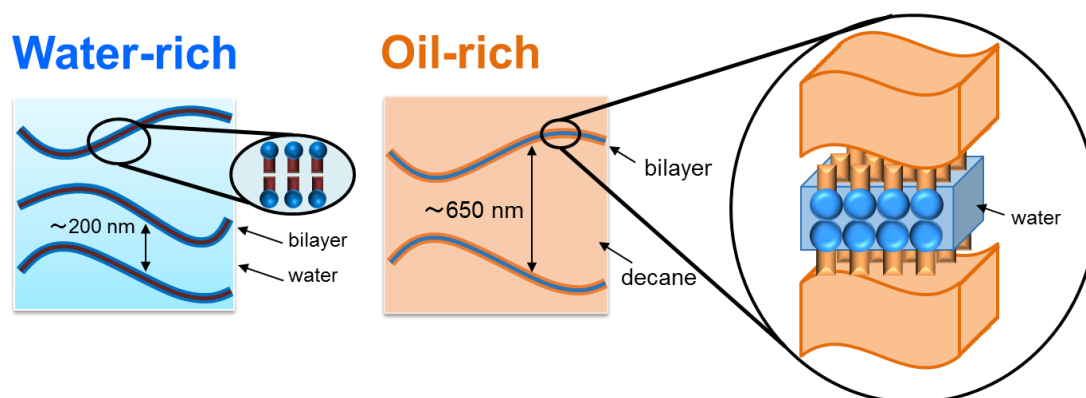


Figure 4.1 Image of hyper swollen lamellar phase of oil-rich system.

F. C. Larche らの研究により、オクチルベンゼンスルホン酸-ペンタノール-水-デカンの 4 成分系において、オイルリッチな超膨潤ラメラ相が形成されることがわかっている^[62]。しかしながら、本系におけるオイルリッチ超膨潤ラメラ相の形成濃度域及び、温度域が不明確であったため、本研究ではまずそれらを明らかにした。続いて、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水場をナノシートの合成に用いることで様々な新規ナノシート化に取り組んだ。

4.2 オイルリッチ超膨潤ラメラ相の発現

参考論文^[62]に基づき、Initial Lamellar Liquid Crystal (ILLC) の溶質濃度が 1.5 wt%, 2.5 wt%及び 3.5 wt%となるように ILLC と Diluent を混合し (Table 4.1)、25°C に設定したインキュベーターに静置した溶液を振り混ぜると C₁₂E₅ 水溶液で観察されるラメラ相由来のヒモ状欠陥とよく似た欠陥が確認できた。

Table 4.1 Mass fraction of initial lamellar liquid crystal and diluent.

Initial Lamellar Liquid Crystal (ILLC)		Diluent	
reagent	mass fraction[wt%]	reagent	mass fraction[wt%]
Sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate (OBS)	39.5	decane	92
1-pentanol	18	1-pentanol	8
water	42.5		

続いて、前章で述べた測定方法と同様に反射スペクトル測定によって、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の発現を確認した。**Fig 4.2** に各濃度におけるスペクトルの測定結果を示す。溶液中の ILLC の濃度増加に伴い、反射スペクトルのピーク位置が低波長側にシフトしていることが確認できる。すなわち、この反射スペクトルは、超膨潤ラメラ相の周期構造に起因するブラッグ反射であることがわかり、オイルリッチ超膨潤ラメラ相が発現したと言える。

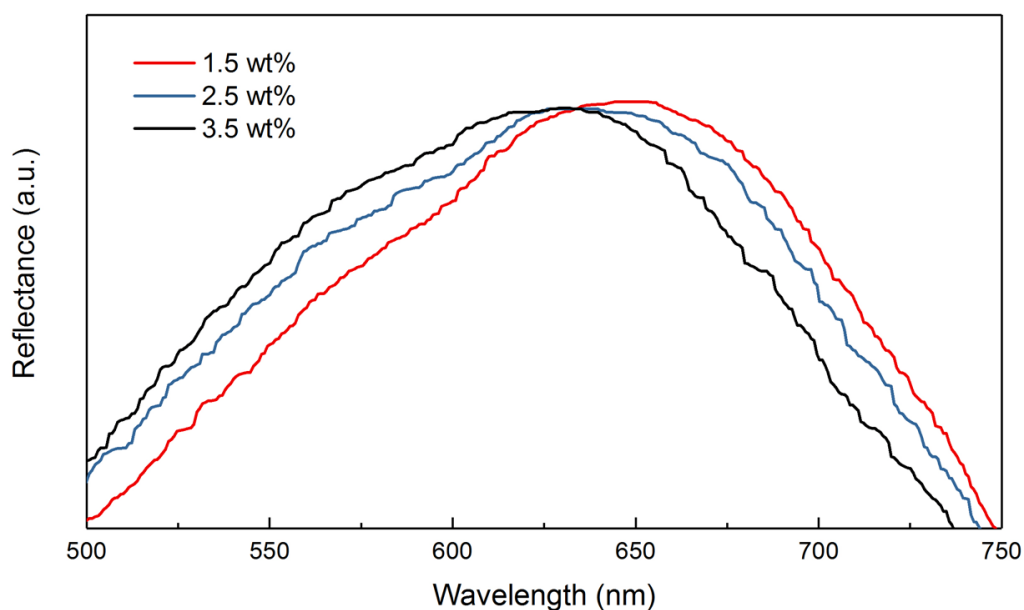


Figure 4.2 Reflectance spectroscopy of hyper swollen lamellar phase of oil-roch system.

本章では、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水部を鋳型として用いたナノシート合成に取り組んだ。それらの結果を以下に示す。

4.3 高活性・高表面積アモルファス TiO₂ ナノシートの合成

4.3.1 諸言

光触媒活性を示す物質には半導体や色素、錯体などがあるが、中でも酸化チタン (TiO₂) はその高い光触媒活性と化学的安定性から、最も注目されている光触媒である。酸化チタンは半導体であり、そのバンドギャップ (アナターゼ型 3.2 eV (波長約 380 nm)、ルチル型 3.0 eV (波長約 410 nm)) 以上のエネルギーを持つ紫外光に応答して、強い酸化力を発現する。この酸化力は有機物を分解できることから、大気や水の浄化、防汚、脱臭材料など、様々な分野へ応用されている^[63-65]。酸化チタンは太陽光に約 5%しか含まれていない紫外光照射下でのみ触媒活性を発現するため、より効率的に太陽光を利用するために、エネルギーの低い可視光照射下でも活性を示す光触媒の開発が求められている。その一つが酸化チタンのナノサイズ化である。光触媒反応は表面反応であるため、粒子をナノサイズ化し、高表面積化することが有効であると考えられている。

酸化チタンのナノ構造を制御する研究は非常に多くされており、チタンアルコキシドを原料として、粒子状のものからナノロッドやファイバー、チューブなどの一次元的な構造^[66-69]、ナノシート状などの二次元的な構造^[70]、さらには、スポンジ状やフラワー状など三次元的なもの^[71-72]まで様々な酸化チタンの合成法が報告されている。しかしながら、これらの従来報告されているナノサイズ化は多段階プロセスを要し、また、更なるナノサイズ化も期待されている。

ごく最近、当研究室ではチタンアルコキシドの加水分解反応時に用いる溶媒に THF を用いることで、高活性・高表面積アモルファス TiO₂ の合成に成功した^[73]。本研究では、高活性・高表面積アモルファス TiO₂ の更なるナノサイズ化を目標として、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水場を用いた高活性・高表面積アモルファス TiO₂ のナノシート化を試みた。

4.3.2 合成手順

Table 4.1 にあるように、Sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate (OBS) と 1-pentanol と水を 39.5 : 18 : 42.5 (質量比) で混合し、界面活性剤の元となる ILLC を調製した。続いて、decane と 1-pentanol を 92 : 8 (質量比) で混合した Diluent と先ほど調製した ILLC の溶質濃度が 3.5 wt% になるように混合した。調製した水溶液を、ラ

メラ相由来のヒモ状の欠陥が確認できる温度 (25°C) で攪拌し、その温度で 10 分ほど攪拌した。超膨潤メラ相が安定的に維持されていることを確認した後、あらかじめ準備していた、Tetrahydrofuran (THF) 2.14 g と Titanium tetraisopropoxide (TTIP) 0.10 g で混合した溶液を加えた^[73]。温度を一定に保ったまま 3 時間混合した後、生成したサンプルを遠心分離により回収した。メタノールで数回洗浄することで界面活性剤となる ILIC を取り除き、90°C で一晩乾燥させた。

4.3.3 キャラクターゼーション

合成したサンプルの形状及び、骨格構造の評価を粉末 X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。さらに、窒素吸着試験を行い、吸着挙動と粒子サイズの評価を行った。

4.3.4 結果と考察

合成されたアモルファス TiO₂ ナノシート (TiO₂-am-NS) の XRD 測定結果を **Fig. 4.3** に示す。XRD 測定により、純粋な TiO₂ の結晶相が得られたことを確認し、得られた XRD ピークはこれまでの研究結果と一致していることが分かる^[73]。

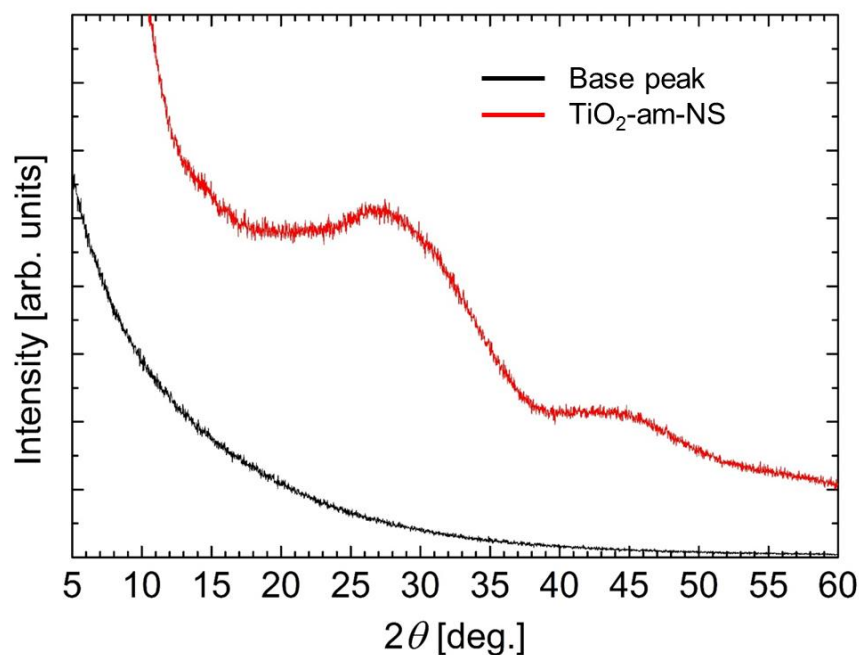


Figure 4.3 XRD patterns of base peak and TiO₂-am-NS at 298 K.

合成したサンプルの TEM の観察結果を **Fig. 4.3** に示す。TEM 観測の結果から、シ

ート状の化合物が合成されていることが確認でき、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水部を反応場としたアモルファス TiO_2 の形状制御に成功したと言える。

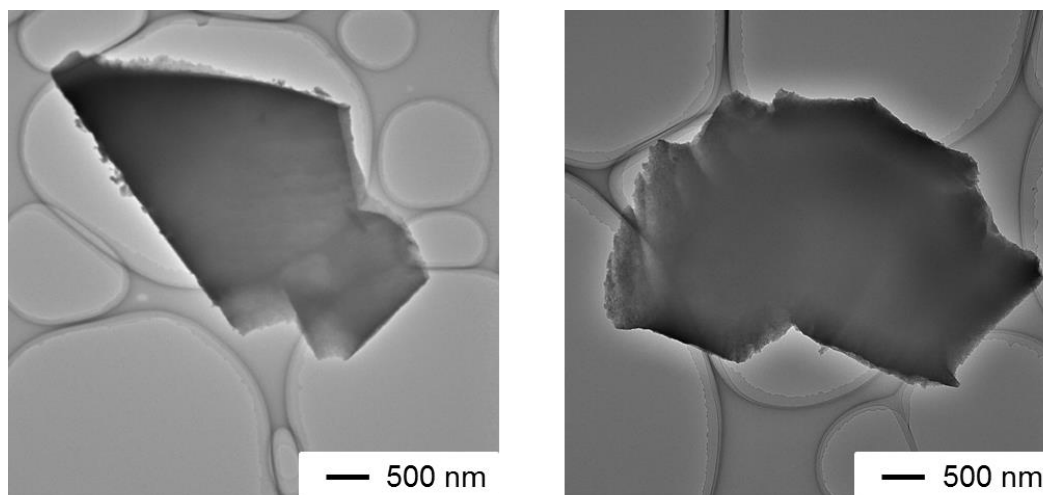


Figure 4.4 TEM photograph of one of the synthesized NS of amorphous TiO_2 .

続いて、一般的な合成手法で得られた TiO_2 粒子とごく最近開発されたアモルファス $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2\text{-am})^{[73]}$ とオイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いてナノシート化された $\text{TiO}_2\text{-am-NS}$ の細孔構造を比較するために、77 K における窒素吸着試験を行った。その結果を **Fig 4.4** に示す。窒素吸着試験から、ナノシート化により BET 比表面積は従来の $\text{TiO}_2\text{-am}$ に比べて、約 1.3 倍上昇したことが分かる。また、 $\text{TiO}_2\text{-am-NS}$ のマイクロ孔がナノシート化により大幅に増加したことからもナノシート化による比表面積の拡大も示唆される。

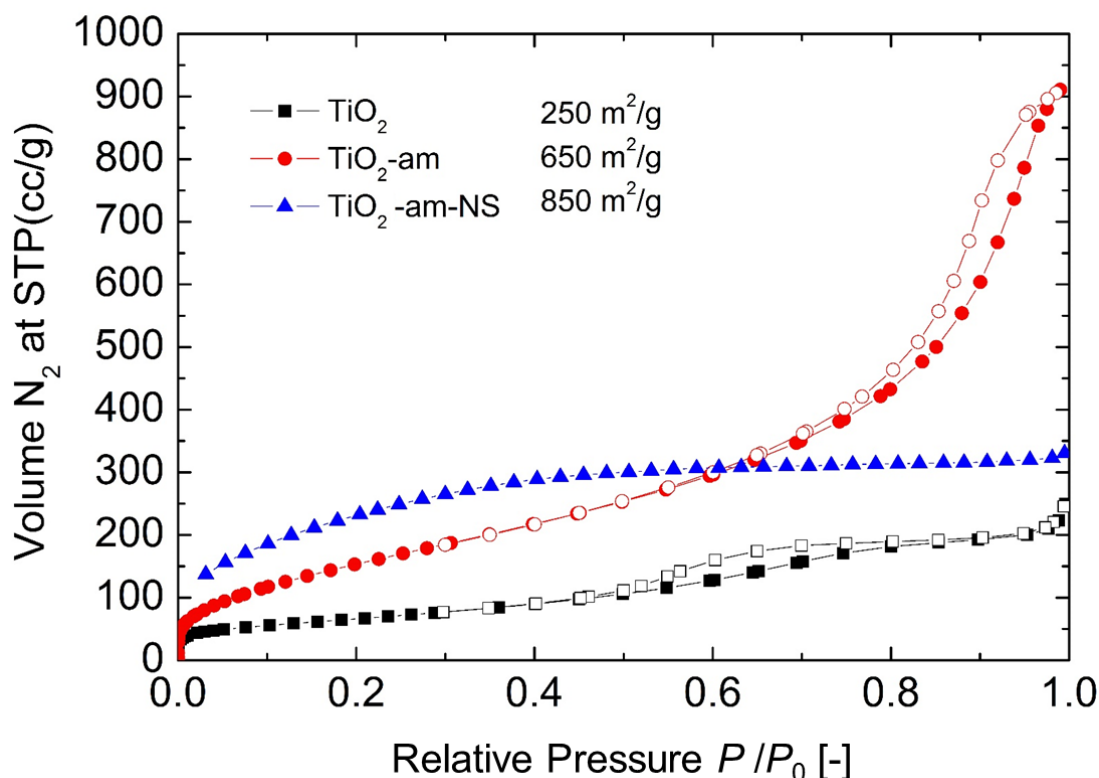


Figure 4.5 Adsorption isotherms of N₂ on the bulk sample of TiO₂ (black square), the synthesized TiO₂-am (red circles) and NSs of TiO₂-am (blue triangles) at 77 K.

続いて、TiO₂-am-NS の応用先として、酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)に用いられる電極触媒としての利用に試みた。近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、発電効率が高く発電時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー変換技術として現在研究が進められており、小型化や 100°C 以下での低温作動が可能である^[74]。しかしながら、低温作動であるが故に電極反応が遅く、白金や白金合金などを電極触媒として用いることが必要である。特に空気極での酸素還元反応は、反応速度が遅く、大量の白金を使用せざるを得ない状況にある。白金はレアメタルの一つで、その資源量には限りがあると同時に高価であるため、その使用量削減は本格普及に向けた喫緊の課題の一つである。そこで PEFC の更なる普及のためには、白金に代わる安価な材料を用いた電極触媒の開発が不可欠である。白金代替触媒としてはこれまでに Fe、Co 系金属錯体が用いられてきたものの^[75]、これら材料は酸性雰囲気下で安定ではなく、代替触媒としては不適當であった。近年、Ti や Nb といった 4、5 族の遷移金属の窒化物、酸窒化物が酸性雰囲気下で安定であり、ORR に触媒活性を示すことが見いだされている^[76-80]。本研究では、この TiO₂-am-NS の応用

先のさきがけとして、電極触媒としての利用に試みた。

通常、ORR に用いられる電極触媒は炭化して用いられるため、得られた $\text{TiO}_2\text{-am-NS}$ のサンプルを 800°C で 5 時間、窒素雰囲気下で焼成した。焼成後に、TEM 観察によりナノシート形状保存を確認し ORR 測定を行った。TEM 測定の結果から、焼成後もナノシートの形状は維持されていることがわかる (Fig 4.6)。

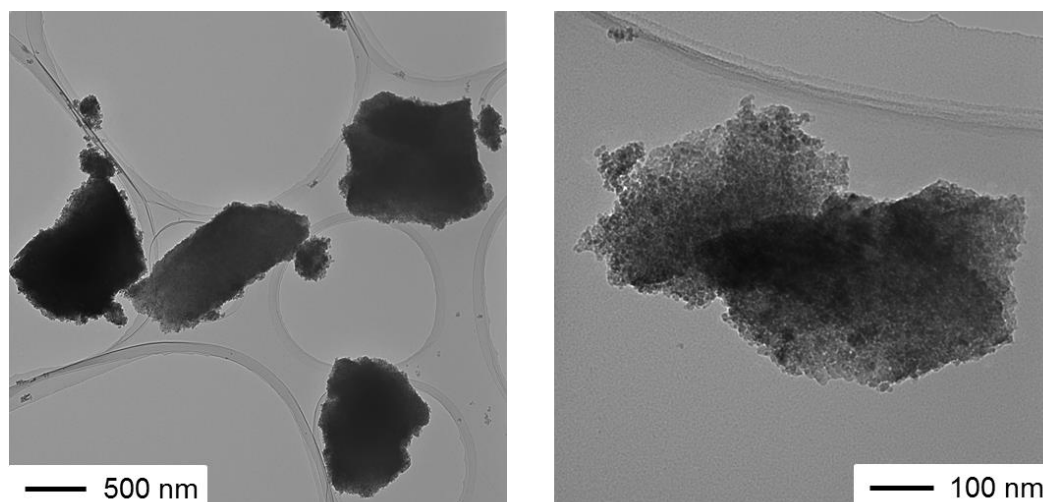


Figure 4.6 TEM photograph of one of the synthesized NS of amorphous TiO_2 after carbonization.

続いて、焼成後に得られた $\text{TiO}_2\text{-am-NS}$ と一般的な合成手法で得られた TiO_2 粒子の ORR 測定を行った (Fig 4.7)。しかしながら、予想に反して $\text{TiO}_2\text{-am-NS}$ の ORR 測定結果からは、ORR 触媒としての性能向上は見られず、むしろ性能は低下していることが明らかとなった。これは、ナノシート化より TiO_2 のサイズが小さくなり、酸素が供給されにくくなっていることが予想される。

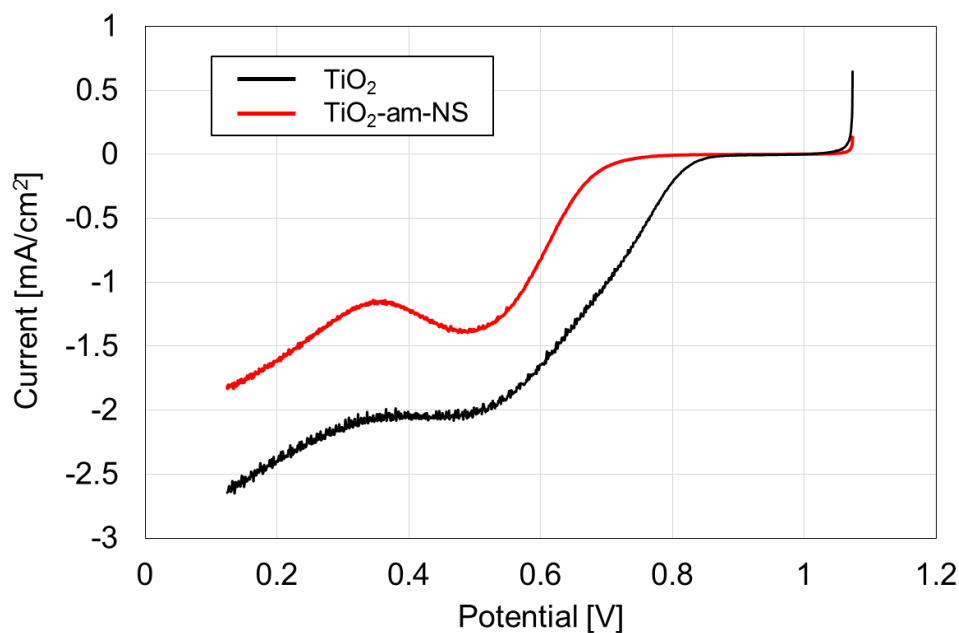


Figure 4.7 ORR result of NSs of amorphous TiO₂.

4.4 結言

オイルリッチ超膨潤ラメラ相の発現を確認するために、超膨潤ラメラ相での発現確認にも同様に用いた反射スペクトル測定を行った。結果から、オイルリッチ超膨潤ラメラ相は ILLC と diluent の溶質濃度が 1.5 wt% から 3.5 wt% のときに発現し、また溶質濃度の増加にともなって、反射スペクトルは低波長側にシフトすることが明らかとなり、超膨潤ラメラ相特有の性質を観察することができた。

また、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水場をナノシート合成の反応場として用いることで、アモルファス TiO₂ のナノシート化に成功した。本研究から得られた結果で特に強調すべき点は、得られたサンプルの窒素吸着試験結果である。窒素吸着試験から、はナノシート化されることによって、BET 比表面積は約 1.3 倍にも増大したことがわかる。TiO₂ の用途として用いられる光触媒反応は表面反応であるため、本研究で得られたアモルファス TiO₂ の高表面積化は非常に有効であると考えられる。

第5章 総括

本研究では、超膨潤ラメラ相という特異的な 2 次元周期構造を有する自己集合状態の疎水場をナノシート合成の鋳型として用いることで、様々なナノシート合成に試みた。その中でも、新規色々な MOF ナノシート合成に取り組み、またナノシート化による性能の影響も検討した。さらに、界面活性剤を反転にしたオイルリッチ超膨潤ラメラ相の研究に取り組むことで、親水場を新たにナノシート合成の反応場として用いることに試みた。

超膨潤ラメラ相の疎水場をナノシート合成の鋳型として用いることで、世界で初めて ELM-11 のナノシート化に成功した。得られた ELM-11 ナノシートの厚さは約 5-10 nm と非常に薄く、横方向には数百 nm の大きさをもつナノシートであることが明らかとなった。本研究から得られた結果で特に強調すべき点は、得られたサンプルの吸着試験結果である。吸着試験結果から、ELM-11 はナノシート化されることによってゲート吸着挙動に大きな変化がみられることが明らかとなった。さらにこの結果は、これまで研究されている内容と考察することで、更なるゲート吸着理論の理解につながることも考えられる。さらに、超膨潤ラメラ相の疎水場を用いた MOF ナノシート合成は、ELM-11 だけでなくその他の ELM-13 や $\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4$ においても超膨潤ラメラ相の疎水場を用いたナノシート合成は適応であり、その他の系の新規 MOF ナノシートにおいても期待できる。

本研究では、この新規合成法がその他のナノシート化に適応可能にするために、反応場として用いていた疎水場を親水場に切り替えることで、適応できる系を広げることにも試みた。その一つとして、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水場をナノシート合成の反応場として用いることで、アモルファス TiO_2 のナノシート化に成功した。本研究から得られた結果で特に強調すべき点は、得られたサンプルの窒素吸着試験結果である。窒素吸着試験から、はナノシート化されることによって、BET 比表面積は約 1.3 倍にも増大したことがわかる。 TiO_2 の用途として用いられる光触媒反応は表面反応であるため、本研究で得られたアモルファス TiO_2 の高表面積化は非常に有効であると考えられる。

第6章 その他（失敗例）

6.1. $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

過塩素酸銅、2,3-pyrazinedicarboxylic acid(H_2pzdc)と prazine(pz)の水溶液を混合・攪拌するだけの簡便な方法で、 $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (CPL-1)が得られる^[81]。この化合物では、Cu(II)イオンに3つの pzdc^{2-} と1つの pzが配位しており、Cu(II)と pzdc^{2-} が形成する二次元シートを pzが架橋した pillared-layer 型構造が構築されている。この化合物は、酸素、窒素やアセチレンなどの様々なガス分子を吸着し、高輝度放射光による粉末 X線回折の解析から、細孔中におけるガス分子の配列構造が決定されている^[82]。この構造における pzのようにシート構造を連結する配位子は、「ピラー配位子」と呼ばれ、ピラー配位子の pzを 4,4'-bpy や N-(pyridin-4-yl)isonicotinamide(pia)などに変えることで、細孔サイズの異なる化合物群が得られ、CPL(Coordination Pillared-Layer structures)系として、系統的な研究が展開されているため、どれか一つナノシート化に成功することができれば、様々な種類において適応できると考えられる。

ELM-11-NSの合成法と同様に、超膨潤ラメラ相の疎水場に bpyを内包させた状態で過塩素酸銅を加え、 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のナノシート化に試みた。TEM測定の結果を Fig. 6.1に示す。得られたサンプルは、溶液に分散していたもの、その厚みは分厚い。錯体形成（固体の析出）までに、2時間の時間を要し、固体が多く析出したことから、超膨潤ラメラ相の疎水場を反応場としているのではなく、水相で反応が進行している、もしくは、超膨潤ラメラ相の疎水場でナノシートが形成された後、ナノシートが水相に分散し、さらに結晶成長したと考えられる。しかしながら、詳細は不明である。

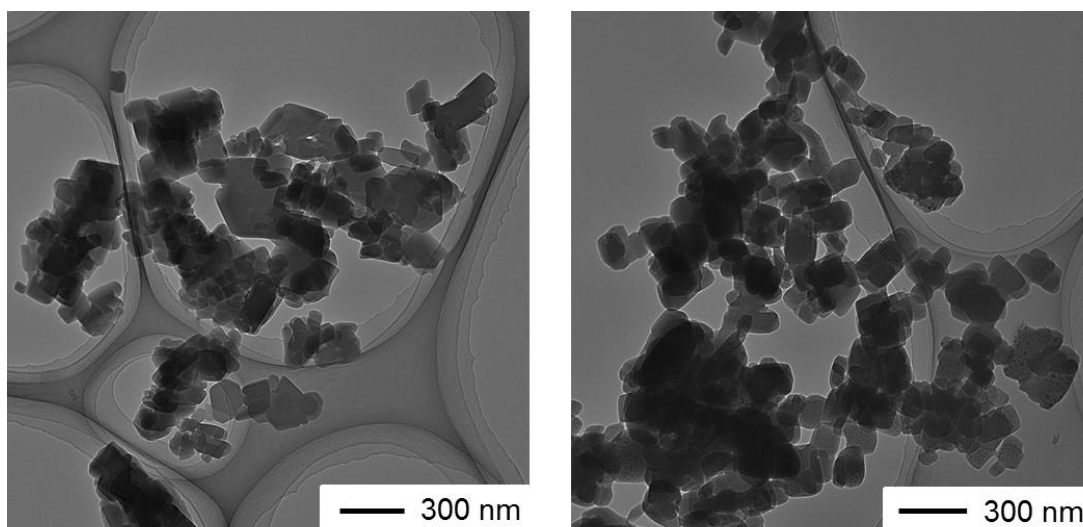


Figure 6.1 TEM photograph of one of the synthesized $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6.2. MOF-177

既知材料のなかで最も高表面積な物質の 1 つである MOF-177^[83]は、MOF-5 と同じ金属クラスターと、非直線的な構造の、 H_3BTB と呼ばれることもあるトリトピック (tritopic) カルボン酸の 1,3,5-tris(4'-carboxyphenyl)benzene から構成される。MOF-177 は、MOF-5 と同じ条件下 (*N,N*-ジエチルホルムアミド、 100°C) で合成され、その BET 表面積は $4,750\text{m}^2/\text{g}$ に達する^[84]。本研究では、MOF-177 のナノシート化によって更なる表面積の拡大を試みた。

界面活性剤である C_{12}E_6 にトリトピックカルボン酸を溶かすことで、 C_{12}E_6 -1,3,5-tris benzene 溶液の調製を試みたが、トリトピックカルボン酸は C_{12}E_6 に非常に難溶であり、得られたサンプルは非常に少量であった。TEM 観測の結果を **Fig. 6.2** に示す。TEM 画像の結果からもナノシート化されていないことがわかる。この結果から、界面活性剤として C_{12}E_6 だけでなく、その他の界面活性剤 (C_{10}E_5 等) を用いた超膨潤ラメラ相によるナノシート化に取り組むことで、溶媒の選択性を広げる必要性が明らかとなった。

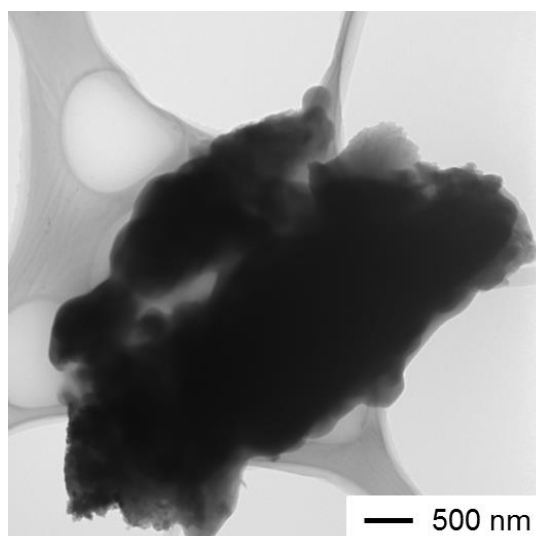


Figure 6.2 TEM photograph of one of the synthesized MOF-177.

6.3. 大量合成に向けた試み

本研究で開発されたナノシート合成の欠点として、一度に合成できる量が少量であることが挙げられる。繰り返し合成を行うことで、必要量のナノシートを得ることは可能であるが、本研究で用いられている $C_{12}E_6$ は非常に高価であり、大量のナノシートを合成する上においてはコスト削減が必須である。以上の課題を克服するために、本研究では $C_{12}E_6$ の代わりに非常に安価な界面活性剤の一つである Brij[®] 30 を用いてナノシート合成を行った。前研究の $C_{12}E_5$ 水溶液と同様の質量比を用いて、水と Brij[®] 30 を混合し、超膨潤ラメラ相を発現した。しかしながら、本研究のねらいは、超膨潤ラメラ相が発現しない相に、ナノシート材料の原料となる有機物をラメラ相内の疎水場に内包し、擬似的に疎水場を増大させることで超膨潤ラメラ相を発現することであり、Brij[®] 30 水溶液の時点では超膨潤ラメラ相がみられないことが必須条件である。これは、Brij[®] 30 はポリオキシエチレンラウリルエーテルと呼ばれ、複数の界面活性剤の混合物から成ることが原因であると考えられる。大量合成の解決策として Brij[®] 30 を利用する場合は、超膨潤ラメラ相が発現しない温度域や溶質濃度を定めることが今後の課題であると考えられる。

6.4. LTA ゼオライトナノシートの合成

ゼオライトは 1 nm 以下の分子レベルの細孔を有し、触媒反応においては、その細

孔構造や酸強度が、触媒寿命や生成物選択性を決定する非常に重要な要素となる。一般的なゼオライト合成法ではマイクロメートルサイズの粒子として得られるが、最近では、新たな機能性の発現を期待してナノメートルサイズのゼオライト合成が報告されている^[85-92]。さらに、Zhu らは形態の整った LTA 型ゼオライトのナノメートルサイズの単結晶の合成方法を報告している^[92]。しかしながら、合成したゼオライトの粒子サイズは 100 nm とゼオライト薄膜として用いる場合は更なる薄膜化が期待されている。本研究では、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水場をナノシート合成の鋳型として用いることで、LTA ナノシートの合成に試みた。

第 4 章で述べた、オイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いて合成されたアモルファス TiO₂ ナノシートと同様に、ILLC と Diluent を調製し LTA ナノシートの合成に試みた。まず初めに、水、NaOH、Tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)、Tetraethyl orthosilicate (TEOS)、1-pentanol、OBS を順に加え、ILLC を調製した。続いて、Decane、1-pentanol、Aluminium isopropoxide (Al(O-i-Pr)₃) で混合した Diluent と先ほど調製した ILLC の溶質濃度が 3.5 wt% になるように混合した (Table 6.1)。LTA の質量は一般的な LTA 合成に用いられる質量比を基に、溶液を調製している^[93]。調製した水溶液を、ラメラ相由来のヒモ状の欠陥が確認できる温度 (40°C) で攪拌し、その温度で 5 日間攪拌した。生成したサンプルを遠心分離により回収し、メタノールで数回洗浄することで界面活性剤となる ILLC を取り除き、90°C で一晩乾燥させた。

Table 6.1 Mass of initial lamellar liquid crystal and diluent.

Initial Lamellar Liquid Crystal (ILLC)		Diluent	
reagent	mass [g]	reagent	mass [g]
water	0.3225	decane	26.634
NaOH	0.000791	1-pentanol	2.316
TMAOH	0.16547	Al(O-i-Pr) ₃	0.0122
TEOS	0.07726		
1-pentanol	0.189		
Sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate (OBS)	0.41475		

合成したサンプルの形状及び、骨格構造の評価を透過型電子顕微鏡 (TEM)、粉末 X 線回折 (XRD) により行った。さらに、窒素吸着試験を行い、吸着挙動と粒子サ

イズの関係を評価した。

得られたサンプルの XRD 測定結果を **Fig. 6.3** に示す。しかしながら、XRD 測定結果からは LTA 特有のピークは見られず、 $2\theta = 22^\circ$ 付近にアモルファスシリカ特有のブロードなピークがみられた^[94]。このことから、オイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いた LTA ナノシート合成には、ゼオライトの結晶構造を形成する上で、何らかの因子が不十分であったと考えられる。その理由としては、一つ目にゼオライトの結晶構造を促す NaOH の pH が十分に足りなかったこと、二つ目に反応温度が不十分であったこと、そして合成容器が完全な密閉を保たれてなく圧力が不十分であったことの三つが考えられる。

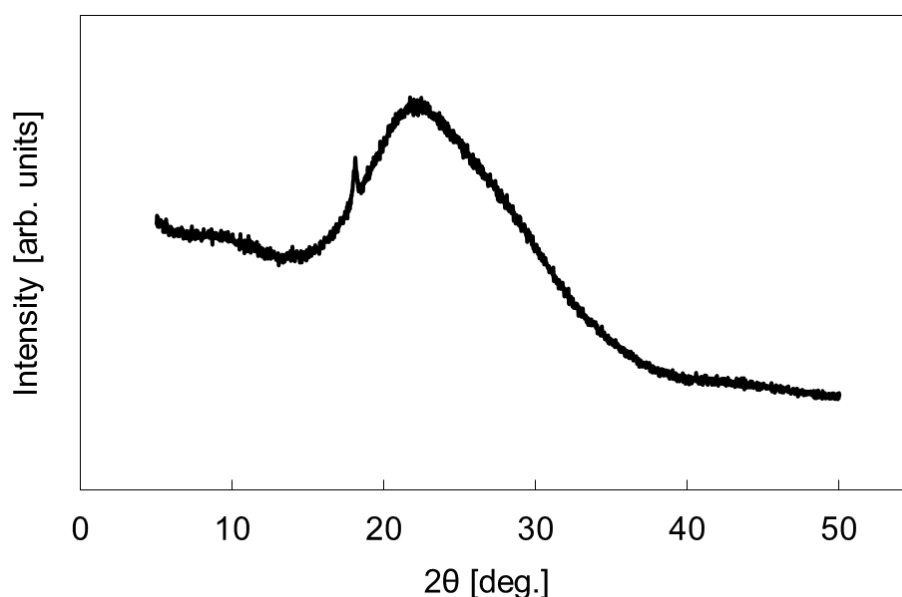


Figure 6.3 XRD patterns of the synthesized sample at 298 K.

合成したサンプルの TEM の観察結果を **Fig. 6.4** に示す。TEM 観測の結果から、シート状の化合物が合成されていることが確認でき、オイルリッチ超膨潤ラメラ相の親水部を反応場としたアモルファスシリカの形状制御に成功したと言える。

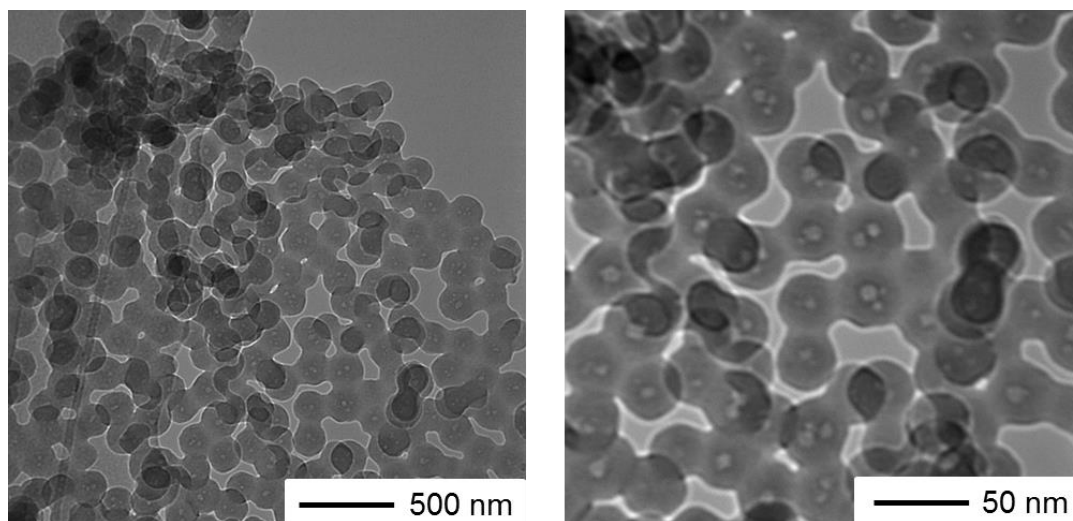


Figure 6.4 TEM photograph of one of the synthesized NS of LTA zeolite.

さらに得られたアモルファスシリカナノシートを焼成し、窒素吸着試験を行った。しかし、上述にもあるようにアモルファスシリカナノシートはゼオライトの持つ骨格構造をもたないため、全く吸着挙動を示さなかった。

本研究では、オイルリッチ超膨潤ラメラ相を用いた LTA ナノシート合成には到達しなかったものの、アモルファスシリカナノシートの合成には成功した。今後の展開としては、LTA ナノシート合成法に上述に示したような改良を加えるか、これをゼオライト合成の結晶種として用いることで新たな形状を持つゼオライトを形成することも期待できる。

第7章 今後の展望

近年、従来の MOF ナノシート合成法を用いて、高いガス選択吸着性を示すガス分離膜の開発や MOF 光触媒の開発など実用化に向けた応用研究が多くなされている [95-96]。今後の展望としては、超膨潤ラメラ相を鋳型とする新規 MOF ナノシート合成法と MOF ナノシートの応用化への知識を融合させることで、以下の三つの研究が期待される。

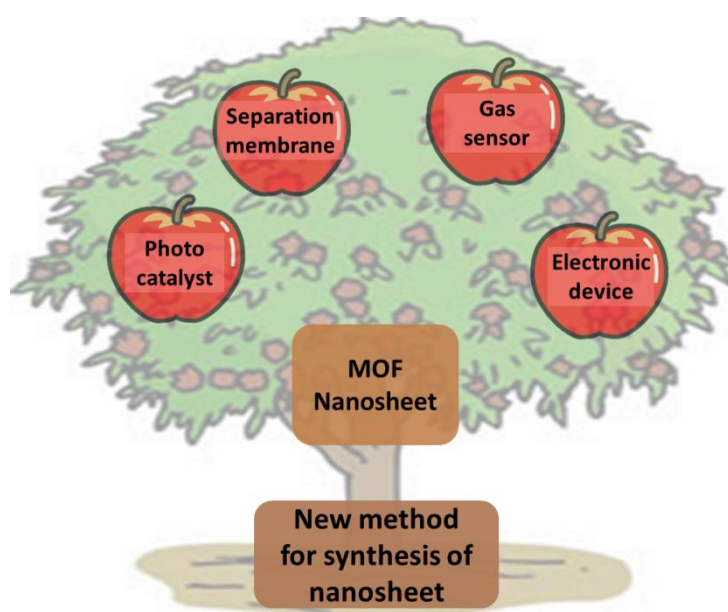


Figure 7.1 Aim of next research using new method for synthesis of nanosheet.

7.1. 薄膜化による選択吸着 MOF 材料の応用

近年、二次元層状ホフマン型錯体と呼ばれる MOF が、結晶をナノメートルサイズに小型化（薄膜化）するとメタン分子を吸着するようになるという現象が明らかとされた [97]。しかしながら、この研究で使われている Layer-by-Layer 法は、金基盤やアンカーとなる自己組織化単分子膜が必要とされる多段階なプロセスを要し、また、ナノシート化される物質は平均 16 nm と分厚い。

この研究では、申請者が開発した新規ナノシート鋳型合成法を用いて、ナノシートホフマン型錯体の合成に試みる。具体的にはピリジンを疎水性分子として疎水場に導入し、厚さ 5 nm の疎水場で配位結合させナノシート化を行う。次に、エタノール分子の蒸気にこの薄膜を晒して放射光 X 線回折実験を行い、ナノシート化による

層間距離の影響を測定する。これにより合成される MOF ナノシートは金基盤を用いないため、ガス分子に対する応答性を精密に調節可能なセンサー材料や、ガス分離膜等への応用につながることを期待できる。

7.2. 高透過性・高選択性二酸化炭素薄膜分離膜の開発

近年、Gascon らは MOF の一種である Azine-linked Covalent Organic Frameworks (ACOF-1) を含む混合マトリックス膜を調整し、CO₂/CH₄ 混合気体における CO₂ 分離研究を行った^[96]。結果として、選択率が向上し 2 倍以上の CO₂ 透過率を持つ混合マトリックス膜が得られた。しかしながら、一般的な膜分離には、より選択的なガス分離はガス透過性を低下させ、逆に透過性を上げると選択性が下がるという相反問題がある。この分離膜に使われる ACOF-1 の粒子径は約 400 nm と大きく、ガス分離速度に影響を与えている。この問題に取り組むべく、さらに分離膜のさらなる薄膜化が期待されている。

この研究では、申請者が開発した新規ナノシート合成法を用いて、ナノシート ACOF-1 の合成に試みる。最終的に合成されたナノシートを回収しポリマー Matrimid[®] に成膜後、ガス分離実験を行う。二酸化炭素の浸透性は薄膜厚に反比例するため、ACOF-1 の薄膜化により得られた分離膜は CO₂/CH₄ 混合気体において高選択性と二酸化炭素の高透過性を持ち合わせることが期待できる (Fig. 7.2)。

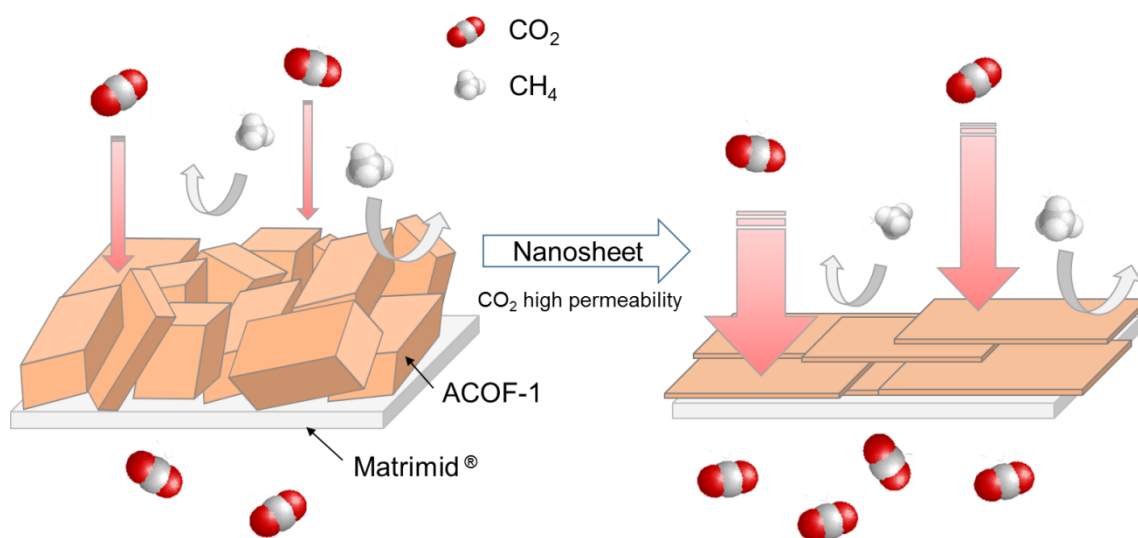


Figure 7.2 Image of high permeability of carbon dioxide by nanosheet formation.

7.3. 可視光応答型光触媒の高効率化

光触媒は光を吸収して触媒作用を発現する物質であり、無尽蔵な太陽光をエネルギー源として利用可能であることから、エネルギー・環境問題を解決する上で大変注目されている。また MOF は、金属イオンと架橋性有機配位子には無限の組み合わせが存在し、その特徴を活かして、有機部位に可視光吸収能を、無機部位に水素生成能を構築する MOF を創製することができる。近年、Gascon らは MOF の様々な組み合わせに注目し、光触媒用途に最適な組み合わせを明らかにした^[98]。しかし合成法においては検討されておらず、また、光触媒 MOF のナノシート化の知見は皆無である。そのため、更なる光触媒活性の向上に向けた研究が必要とされている。

この研究では、申請者が開発した新規ナノシート合成法を用いて、ナノシート NH₂-MIL-125 (Ti) の合成を試みる。具体的な合成手順は上記に示す方法と同様であるが、ここで注意する点は Titanium Isopropoxide (TTIP) は水と反応し酸化チタンが沈殿するため、超膨潤逆ラメラ相を使うことが望まれる。超膨潤逆ラメラ相は、疎水場の膜間隔が非常に広く親水部でナノシート合成が可能である (Fig. 7.3)。これにより得られる薄膜型光触媒は、ナノシート化による表面積の増大により活性点が増加し、可視光照射下で高効率な水素の製造が期待できる (Fig. 7.3)。

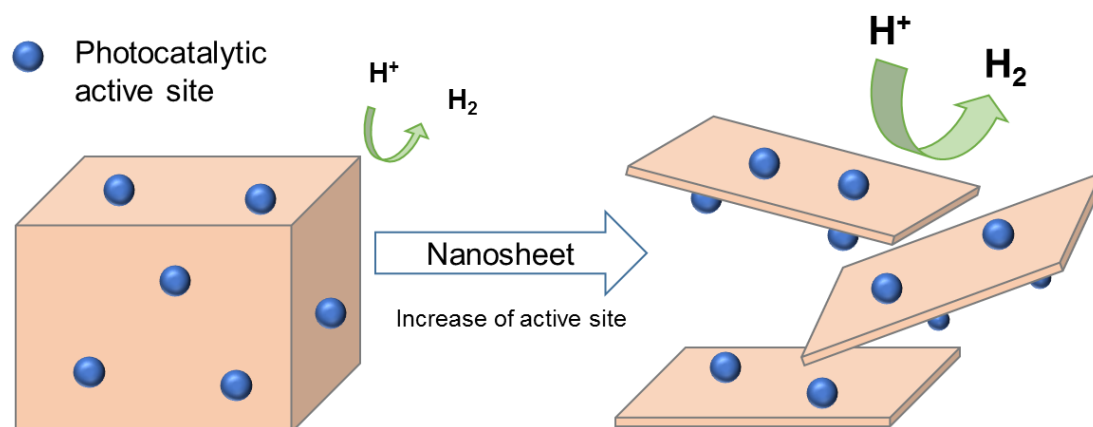


Figure 7.3 Image of increase in photocatalytic active site by nanosheet formation.

参考文献

- [1] R. Z. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5082-5104.
- [2] A. J. Jacobson. in *Soft Chemistry Routes to New Materials - Chimie Douce* Vol. 152-**1994**, 1-12.
- [3] G. F. Walker, *Nature* **1960**, *187*, 312-313.
- [4] A. Lerf and R. Schollhorn, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2950-2956.
- [5] G. Alberti, M. Casciola and U. Costantino, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 256-263.
- [6] H. Rebbah, M. M. Borel and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 317-321.
- [7] M. M. J. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson and J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 279-286.
- [8] L. F. Nazar, S. W. Liblong and X. T. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5889-5890.
- [9] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8329-8335.
- [10] M. M. Fang, C. H. Kim and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1519-1525.
- [11] L. Dai *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1062-1064.
- [12] G. Gundiah, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 189-194.
- [13] X. S. Fang *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 3040-3043.
- [14] A. Sanyal and M. Sastry, *Chem. Commun.* **2003**, DOI: 10.1039/b302591h1236-1237.
- [15] J. U. Kim, S. H. Cha, K. Shin, J. Y. Jho and J. C. Lee, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 459-+.
- [16] Z. H. Liang, Y. J. Zhu and X. L. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3488-3491.
- [17] Y. R. Ma, L. M. Qi, J. M. Ma and H. M. Cheng, *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 351-354.
- [18] J. J. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1265-1267.
- [19] X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. H. Wang and Y. C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 63-68.
- [20] Z. H. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14445-14448.
- [21] C. L. Yan and D. F. Xue, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12358-12361.
- [22] I. Moriguchi, H. Maeda, Y. Teraoka and S. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1139-1140.

- [23] S. H. Yu and M. Yoshimura, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 296-+.
- [24] Y. C. Zhu and Y. Bando, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 640-644.
- [25] M. Adachi, K. Nakagawa, K. Sago, Y. Murata and Y. Nishikawa, *Chem. Commun.* **2005**, DOI: 10.1039/b419017c2381-2383.
- [26] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1976**, *72*, 1525-1568.
- [27] シグマ出版. in *日本液晶学会編* **2007**, 23-34.
- [28] S. S.A. in *コロイドの物理学* **2001**.
- [29] C. Stubenrauch, S. Burauer, R. Strey and C. Schmidt, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 39-53.
- [30] D. Varade, H. Kunieda, R. Strey and C. Stubenrauch, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 338-347.
- [31] N. Awata, K. Minewaki, K. Fukada, M. Fujii and T. Kato, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *183*, 449-455.
- [32] A. Khan, B. Jonsson and H. Wennerstrom, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5180-5184.
- [33] R. Strey, R. Schomacker, D. Roux, F. Nallet and U. Olsson, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1990**, *86*, 2253-2261.
- [34] W. Helfrich, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **1978**, *33*, 305-315.
- [35] T. Yamamoto, N. Satoh, T. Onda and K. Tsujii, *Langmuir* **1996**, *12*, 3143-3150.
- [36] Y. Uchida, T. Nishizawa, T. Omiya, Y. Hirota and N. Nishiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1103-1105.
- [37] シグマアルドリッチ. in *材料科学の基礎*.
- [38] K. Seki, *PCCP* **2002**, *4*, 1968-1971.
- [39] S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 695-704.
- [40] S. Bourrelly *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521.
- [41] Y. Sakata *et al.*, *Science* **2013**, *339*, 193-196.
- [42] D. Tanaka *et al.*, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 410-416.
- [43] M. Sindoro, N. Yanai, A. Y. Jee and S. Granick, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 459-469.
- [44] A. Umemura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15506-15513.
- [45] A. Carne-Sanchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia and D. Maspoch, *Nature Chemistry*

- 2013**, 5, 203-211.
- [46] Y. S. Li *et al.*, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3322-+.
- [47] P. Z. Li, Y. Maeda and Q. Xu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8436-8438.
- [48] H. J. Lee, W. Cho and M. Oh, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 221-223.
- [49] L. B. Sun, J. R. Li, J. Park and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 126-129.
- [50] Y. P. Yuan *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 131, 358-361.
- [51] P. Sarawade, H. Tan and V. Polshettiwar, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, 1, 66-74.
- [52] W. T. Shang *et al.*, *Langmuir* **2013**, 29, 13168-13174.
- [53] S. Hiraide, H. Tanaka and M. T. Miyahara, *Dalton Trans* **2016**, 45, 4193-4202.
- [54] J. Yang *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 161, 154-159.
- [55] D. Jiang, T. Mallat, D. M. Meier, A. Urakawa and A. Baiker, *J. Catal.* **2010**, 270, 26-33.
- [56] A. L. Patterson, *Physical Review* **1939**, 56, 978-982.
- [57] C. Kobayashi, J. Yamamoto and Y. Takanishi, *J. Appl. Phys.* **2012**, 112.
- [58] H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko and H. Kanoh, *Int J Mol Sci* **2010**, 11, 3803-3845.
- [59] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, *Angewandte Chemie-International Edition* **1997**, 36, 1725-1727.
- [60] K. Mauger-Sonnek, L. K. Streicher, O. P. Lamp, A. Ellern and C. L. Weeks, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 418, 73-83.
- [61] P. Losier and M. J. Zaworotko, *Angewandte Chemie-International Edition* **1996**, 35, 2779-2782.
- [62] F. C. Larche, J. Appell, G. Porte, P. Bassereau and J. Marignan, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 1700-1703.
- [63] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37-+.
- [64] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu and J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735-758.
- [65] X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959.
- [66] S. Y. Chae *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3326-3331.
- [67] J. Joo *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15297-15302.
- [68] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa and P. Schmuki, *Small* **2007**, 3, 300-304.

- [69] D. J. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17885-17893.
- [70] K. L. Lv, Q. J. Xiang and J. G. Yu, *Applied Catalysis B-Environmental* **2011**, *104*, 275-281.
- [71] F. Carn *et al.*, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 62-+.
- [72] G. H. Tian *et al.*, *Crystengcomm* **2011**, *13*, 2994-3000.
- [73] M. Ota *et al.*, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1285-1287.
- [74] K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa and S. Mitsushima, *Electrochemistry* **2010**, *78*, 970-975.
- [75] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212-&.
- [76] A. Ishihara *et al.*, *Electrochemical and Solid State Letters* **2005**, *8*, A201-A203.
- [77] R. Ohnishi, Y. Takahashi, A. Takagaki, J. Kubota and K. Domen, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 838-839.
- [78] J. Chen *et al.*, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7492-7494.
- [79] R. Ohnishi, M. Katayama, K. Takanabe, J. Kubota and K. Domen, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5393-5400.
- [80] F. X. Yin, K. Takanabe, M. Katayama, J. Kubota and K. Domen, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1177-1179.
- [81] M. Kondo *et al.*, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 140-143.
- [82] R. Kitaura *et al.*, *Science* **2002**, *298*, 2358-2361.
- [83] X. Lin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159-2171.
- [84] H. K. Chae *et al.*, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [85] L. C. Boudreau and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1705-&.
- [86] Z. W. Chen, S. Li and Y. S. Yan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2262-2266.
- [87] Y. Hirota *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 507-509.
- [88] L. M. Huang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3530-3531.
- [89] W. T. Nichols *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 83-89.
- [90] R. A. Rakoczy and Y. Traa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 69-78.
- [91] H. Yoshitake, T. Yokoi and T. Tatsumi, *Chem. Lett.* **2002**, DOI: 10.1246/cl.2002.586586-587.
- [92] G. S. Zhu *et al.*, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1483-1486.

- [93] Y. Bouizi, L. Rouleau and V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4959-4966.
- [94] G. Nallathambi, T. Ramachandran, V. Rajendran and R. Palanivelu, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* **2011**, *14*, 552-559.
- [95] T. Rodenas *et al.*, *Nature Materials* **2015**, *14*, 48-55.
- [96] M. Shan *et al.*, *Chemistry-a European Journal* **2016**, *22*, 14467-14470.
- [97] S. Sakaida *et al.*, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 377-383.
- [98] M. A. Nasalevich *et al.*, *Scientific Reports* **2016**, *6*.

謝辞

本学位論文は著者が大阪大学基礎工学研究科博士課程前期において 2015 年から 2018 年にかけて行った研究成果を記述したものである。

本研究を進めるにあたり、的確なコメントやアドバイスをしていただいた廣田雄一朗助教授に深く感謝いたします。廣田雄一朗助教授には研究室報告会において自身では気づくことのできなかつた新たな研究の着想や鋭いご指摘をくださり、研究を多角的に捉えることができるようになりました。

そして、2 年間直接指導して頂いた西山憲和教授、内田幸明准教授に深く感謝いたします。

内田先生とのディスカッションを通じて、文献調査を含めた研究の進め方を学ばせて頂き、より深い考察をすることができました。私が未熟なため投稿論文の作成では、ご負担をかけることとなり、この場をお借りしてお詫び申し上げます。また、研究に関する話題だけでなく、普段の生活や進路決定に役立つお話をたくさんして頂き、自身の考えを深めることができました。本当にありがとうございました。

西山先生には、研究を進めていくうえで大変お世話になりました。どんなにお忙しくとも、週に一度ディスカッションする機会を設けて頂き、いつも新しく面白い着想やアドバイスをして頂き深く感謝します。本研究とは異なる様々な研究分野を学ばせて頂き、充実した研究室生活を送ることができました。また、ディスカッション中での雑談であったり、飲み会やご飯に誘って下さったり、研究以外のところでも楽しい時間を与えてくださり、本当にありがとうございました。

また、TEM 観察にご協力頂きました大阪大学大学院 理学研究科 阪本康弘准教授に深く感謝いたします。

研究室の先輩の皆様には非常にお世話になりました。特に、週に一度の西山先生とのディスカッションに参加いただいたり、装置の扱い方法や実験の仕方を丁寧に教えて下さったりと本当にお世話になりました。飲みみに連れて行ってくださったり、毎晩夕食に付き合っていたり、研究以外のところでも良くしていただき、楽しい研究室生活を送ることができました。本当にありがとうございました。研究が終わってから映画に連れて行ってくださったり、飲みみに連れて行ってくださったり、旅行したりと研究以外のところでも楽しい時間を共有していただき、本当に感謝し

ております。

同期や後輩の皆様にも沢山お世話になりました。皆様に感謝しております。研究の話はもちろんのこと、趣味の話や、他愛もない話をする事ができ、楽しい毎日を過ごすことができました。ありがとうございました。

最後に、大学院まで進学させて頂いた私の両親に感謝の意を表して謝辞とさせて頂きます。

2018年3月13日

大阪大学大学院 基礎工学研究科
物質創成専攻 化学工学領域
大宮 尊