

自然界に倣ったソフト溶液プロセスによる 新規な無機ナノ結晶集積体の作製

関西大学 化学生命工学部 化学物質工学科 内山弘章

Nature-Inspired Soft Solution Synthesis of Novel-Type Inorganic Architectures Consisting
of Nanocrystals

Hiroaki Uchiyama

Department of Chemistry and Materials Engineering,
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

天然の無機鉱物である真珠やオパールは、無機ナノ粒子が方位を揃えて手に持てるサイズにまで集積した“メソクリスタル構造”と呼ばれる特異な階層性ナノ構造を有しており、その規則性の高い構造に由来する鮮やかな構造色を示す。本研究では、Mn系リン酸化合物を対象として、より自然界に近い環境下で長期的な無機結晶の成長を促すことで、天然の結晶材料に類似した階層的なナノ構造を有するバルク体の作製を目指した。水溶液からの結晶成長において、キレート剤を添加して核生成を抑制しながら、室温付近の温和な環境下で数週間～数カ月の長期間にわたり結晶成長を促すことで、2–5mm程度の手に持てるサイズの $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 単結晶を得ることに成功した。また、この単結晶を中間体として用いて追加の熱水処理を加えることで、結晶全体の外形を維持しながら、内部に微細構造を有する $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶へと相転移する可能性を見出した。

Some inorganic minerals such as pearls and opals are large-size hierarchical architectures consisting of highly-oriented nanounits, which are called as “mesocrystal”, resulting in vivid color and high luster. In this work, we attempted to prepare nanostructured manganese phosphate crystals by nature-inspired soft solution process. The addition of citric acid as a chelating agent into the precursor solutions helped to maintain the mild supersaturation conditions for a longer time period, and $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ single crystals of 2–5 mm in size were produced by aging at room temperature for 8 weeks. The $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals transformed to $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ phase without the collapse of macroscopic shape by additional hydrothermal treatment, and nanostructures were newly found in the crystals.

1. はじめに

近年、ナノサイズの結晶材料がもつユニークな特性が注目を集めており、それに伴い、ナノ材料の合成技術も飛躍的に進歩してきた。今日では、多くの物質において量子ドットと呼ばれるシングルナノ粒子(直径 10nm 以下)の作製さえも可能となった。現在は、実際にこれらのナノ結晶をデバイスとして応用するために、微細なナノ結晶を二次元・三次元的に配列させるための新たな集積技術の開発が材料分野における主な課題となっている。

無機材料のナノ構造制御のモデルケースとして、自然界において生物が体内で行う無機化合物の合成プロセスである“バイオミネラリゼーション”が関心を集めている。生物が作り出す貝、珊瑚、真珠などのバイオミネラルと呼ばれる無機化合物は、その主成分である炭酸カルシウムのナノ結晶が結晶方位を揃えて集積した規則性・周期性の高い階層構造を有していることが明らかにされている (Fig.1)¹⁻⁴⁾。このようなバイオミネラルのもつ特異なナノ構造は“メソクリスタル構造”と呼ばれ、「単結晶の高い結晶性」と「多結晶の高比表面積」を合わせ持つ新規な結晶材料として注目されている。また、バイオミネラルは、単に階層的なナノ構造を有するだけでなく、そのナノ構造の規則性を維持したまま、手に持てるようなスケールのバルク体レベルにまで成長している点に大きな特徴がある。つまり、バイオミネラリゼーションはナノ材料分野の目標である「ナノ結晶の二次元・三次元的な集積体」の作製をすでに実現していることになる。このバイオミネラルの特異的なナノ・マイクロ構造は、時間的・資源的な制約に縛られない自然のプロセスだからこそ達成可能な特性といえる。この天然の結晶材料を人工的に再現することのできる手法を確立できれば、材料分野においての新たな視点のイノベーション創出につながる可能性がある。

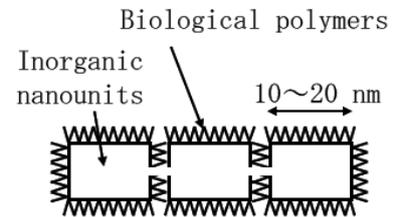


Fig.1 Schematic illustration of the nanostructure of biominerals.

本研究課題では、自然に倣ったソフト溶液プロセスにより、バイオミネラルに類似したメソクリスタル構造を有する無機結晶材料の作製を試みた。Mn系リン酸化合物を対象として、より自然界に近い環境下で長期的な無機結晶の成長を促すことで、「階層性ナノ構造」と「手に持てるマクロ構造」の両立を目指した。まず、前駆溶液濃度の調整およびキレート剤の添加により過飽和度を精密に調整し、温和な条件での長時間の反応により Mn系リン酸化合物結晶の大サイズ化を試みた。次に、得られた大サイズの結晶に対して、溶液中での追加の熱処理を加えることで、元の結晶の外形を維持しながらの内部へのナノ構造の付与の可能性を検討した。

2. 実験方法

純水に所定量の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を加えて溶解させ、200mM の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液を調製した。また、純水に所定量のクエン酸および $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させ、 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 100\text{mM}$ 、 $[\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 400\text{mM}$ のクエン酸含有 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を調製した。これらの溶液を室温で混合し、開放容器中にて 25°C で2-8週間静置することで試料を得た。また、試料を純水に加えたのち、密閉容器中で 100°C で1日水熱処理し、試料の結晶相および形体への影響を調査した。

3. 結果と考察

前駆溶液にクエン酸を加えていない系においては、溶液の調整時に析出が生じ、懸濁液が得られた。この析出物を取り出し、XRD測定により結晶相を確認したところ、複数の Mnリン酸塩の混合相であることが分かった。また、析出物の結晶相および形体は、懸濁液を室温で静置することで変化したが、実験ごとに結果が変わり再現性が低かった。

一方で、クエン酸を加えた系では、調製直後の前駆溶液は無色透明であり、この溶液を

25°Cで2-8週間静置することで析出物が得られた。XRD測定の結果、静置日数によらず、析出物は全て単相の $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。析出した粒子は肉眼でも確認できるほど大きな結晶であり、静置日数を増やすことで成長が進み、8週間の静置で最大で約5mmほどのサイズの透明性・光沢を有するブロック状粒子が得られた(Fig.2)。クエン酸添加の系では、これらの結晶相および形体の再現性は良好であった。単結晶XRD装置により、ブロック状粒子のXRDイメージを測定したところ、 $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 単結晶であることを示すスポットパターンが検出された(Fig.3)。

以上のように、キレート剤であるクエン酸を加え、室温の温和な環境で長時間、結晶成長を促すことで大サイズの $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 単結晶を得ることに成功した⁵⁾。筆者らは、先行研究において、本申請課題と類似した組成の前駆溶液を80°Cで1日静置することで、約500 μm の $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hureaulite)結晶が析出することを報告している⁶⁾。本申請課題では、先行研究と異なる結晶相で、かつ、よりサイズの大きい単結晶が得られた。 Mn 系リン酸化合物の水溶液からの結晶の析出においては、Yinらにより、反応温度の低下により結晶相がHureauliteから $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ へと変化することが知られている⁷⁾。本研究においても室温付近の温和な条件において、低温安定相の $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が析出したのだと考えられる。また、より低い温度で核生成が抑えられた環境下で結晶が成長することで、より大サイズの結晶が得られたと推察される。

次に、大サイズの $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 単結晶に対して、前述のYinらの報告を基に、追加の水熱処理することで、結晶相および形体への影響を調査した。 $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 結晶を100°Cで1日水熱処理することで、Hureauliteへと結晶相が変化することが確認された。また、その過程において、元のマクロなブロック状の形状を維持したまま、結晶内部に20-50 μm の板状粒子が新たに溶解再析出することが分かった(Fig.4)。ここで結晶内部に生じたブロック状粒子は規則的な配列は見られず、ランダムな方向に凝集していることが確認された。

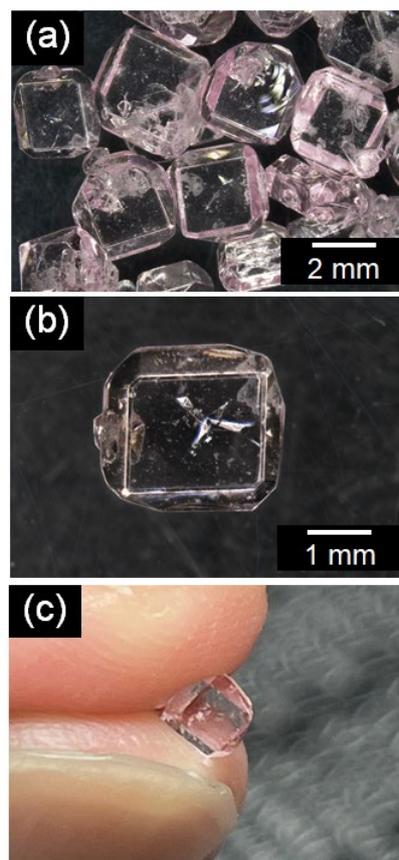


Fig.2 Optical micrographs of the $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals prepared by aging for 8 weeks

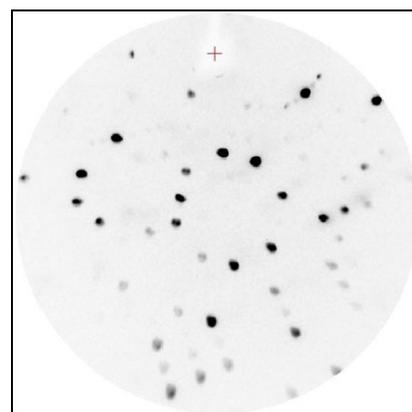


Fig.3 XRD image measured with a CCD detector of the $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals prepared by aging for 8 weeks

4. 結論

本研究では、 MnCl_2 および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を含む水溶液からの結晶成長において、自然に倣った温和なプロセスによる Mn 系リン酸化合物の大サイズ化およびナノ構造の付与を検討した。その結果、キレート剤を添加して核生成を抑えた状態で、室温の温和な環境で長時間の結晶成長を促すことで、2–5mm 程度の大サイズの $\text{Mn}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 単結晶を得ることに成功した。また、この単結晶に追加の熱水処理を加えることで、結晶全体の外形を維持しながら、内部にナノ構造を有する $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶へと相転移する可能性を見出した。ここで結晶内部に生じたブロック状粒子は規則的な配列は見られず、ランダムな方向に凝集していた。しかしながら、この結果は、大サイズの単結晶を中間体として用いて、そこから外形を維持しながら相転移を促すことで、内部にナノ構造を有するバルク体サイズのメソクリスタルが得られる可能性を示唆している。

5. 謝辞

本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) S. Mann, *Nature*, 365 499 (1993).
- 2) Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science*, 306 1161 (2004).
- 3) K. Takahashi, H. Yamamoto, A. Onoda, M. Doi, T. Inaba, M. Chiba, A. Kobayashi, T. Taguchi, T. Okamura, N. Ueyama, *Chem. Commun.*, 8 996 (2004).
- 4) K. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 44 6571 (2005).
- 5) H. Uchiyama, S. Inoue, *Inorg. Chem.*, 63 18877 (2024).
- 6) H. Uchiyama, I. Okumura, S. Inoue, M. Kato, M. Wakahara, *Inorg. Chem.*, 60 14779 (2021).
- 7) H. Yin, F. Liu, X. H. Chen, X. H. Feng, W. F. Tan, G. H. Qiu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 153 115 (2012).

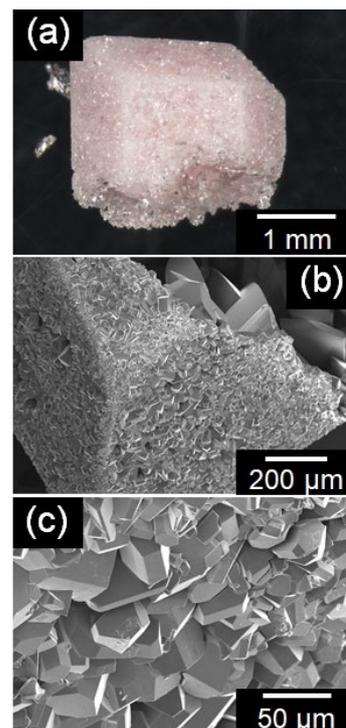


Fig. 4 Optical (a) and SEM images (b, c) of the $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals prepared by additional hydrothermal treatment at 100°C.