The Clay Science Society of Japan

粘土科学　第53巻　第2号　45−51（2015）

ワーキンググループ報告：解説

固体表面における低次元系無機結晶の育成

岡田友彦
信州大学工学部物質工学科
〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1

Crystal Growth of Low-Dimensional Inorganic Substances on Solid Surfaces

Tomohiko OKADA
Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University
Wakasato 4-17-1, Nagano City, Nagano 380-8553, Japan

Abstract

Recent studies on the crystal growth of inorganic layered solids and zeolites on solid surfaces are reviewed. The growth has been conduced through contact of solids (e.g. silica and alumina) with aqueous solutions dissolving starting chemicals of the crystals, followed by a heat-treatment of the mixtures. The fine crystals of layered silicates, layered titanosilicates, and silicalite-1 have grown on silica substrates, and Mg/Al, Ni/Al, Zn/Al-LDHs crystals have been formed on the aluminas. These crystals have been firmly immobilized on the solids without any pretreatment including surface modifications.

Key words: Layered silicates, Layered double hydroxides, Crystal growth, Heterogeneous nucleation, Hydrothermal reactions, Ion-exchange reactions, Core-shell Particles

1．はじめに

スメクタイト族粘土鉱物[1,2]や層状複水酸化物（以下LDHと略記）[3]，遷移金属酸素酸塩[4,5]などの層状物質をはじめ，ゼオライト[6,7]などの低次元系無機物質は，その構造規則性を活かし，吸着剤や徐放剤，色素担体，触媒担体など有用なホスト物質として幅広い分野で基礎応用両面から研究されている．これらの物質は主に粉末で利用されるだけでなく，実用性を考慮して種々の形状の支持体に固定することがある．光機能材料としての応用では，透明ガラス基板に塗布あるいはコーティングして成膜することが多い．膜の作製法として，懸濁液をキャストする方法[8]やlayer-by-layer（交互積層）法[9,10]，Langmuir-Blodgett法[11,12]などが知られており，配向膜となる場合もある[13,14]．気相触媒反応やガスセンサなど流通系で使用する場合，粉末のままでは圧力損失により機能が低下するため，粉末を成型するか支持体に固定する．支持体に強く接着させるために，共有結合による固定も行われている[15-17]．

支持体の一部を低次元系無機結晶の原料とすることで，支持体表面に強固に固定する方法もある．支持体を溶媒に分散あるいは接触させ，無機結晶の原料の一部を溶媒から供給して反応させると，支持体表面で目的結晶が成長する場合がある[19-27]．これにより結晶成長させる方法は，犠牲鋳型法（sacrificial template method）あるいは自己鋳型法（self-template method）などと呼ばれる．目的結晶と支持体とは組成が異なるが，支持体（出発物質）が非晶質物質である場合があるので，いわゆるヘテロエピタキシャル成長とは若干概念が異なる．室温で固体の物質を熱して溶融し，溶媒（あるいはフラックス）として機能させる場合もある[26,27]．例えば，Cr_2O_3を微量含んだフラックスをアルミナるつぼに詰めて加熱すると，るつぼ表面をルビーの結晶が覆う[27]．球状微粒子を犠牲鋳型とした場合では，結果として支持体がほとんど溶解し，中空球状微粒子が得られることもある[21-25]．用途に応じて支持体を選択し，その表面で所望の微結晶を，支持体（犠牲鋳型）の形状を損ねることなく成長させることができれば，微結晶そのものの機能を有効に活用できると考えられる．

本稿では，犠牲鋳型法あるいは自己鋳型法という手法で，固体表面から低次元系無機結晶（層状および多孔質の結晶）が成長する例について紹介する．

2014年（平成26年）11月30日受付，2014年12月25日受理

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

Fig.1　Schematic representation of crystal growth of a hectorite-like layered silicate on a spherical silica particle through a sacrificial template method. Reprinted from Ref. 38. Copyright 2012 American Chemical Society.

２．固体表面における層状ケイ酸塩の結晶成長

スメクタイトやアルカリシリケート，膨潤性雲母などの層状ケイ酸塩は，水溶液からの沈殿反応や水熱反応，固相・融液反応などにより得られる[28-30]．イオン交換やシリル化反応を利用すると，シリケート層間という２次元のナノ空間をピラー化や有機修飾でき，用いる層間の化学種の構造（サイズ）や空間充填密度の違いによって，分子レベルで多様な構造設計ができる[2,5]．この手法により，分子認識的な吸着剤や触媒担体などとして応用を検討する研究が活発に行われている[31-34]．これらの層間化合物の応用研究で多用されている合成のホスト物質はスメクタイト（スメクトン SA，ラポナイト XLG など）や膨潤性フッ素雲母（Na-TSM）である．

水熱合成スメクタイトの中でも比較的温和な条件で得られるヘクトライト（理想組成：$Li_x(Li_xMg_{6-x})Si_8O_{20}(OH)_4$）は，シリカゾルと Li，Mg 塩，およびアルカリを混合して反応させると得られる[35-37]．筆者らは最近，シリカ源として単分散球状シリカ微粒子（直径0.6 μm）を用いると，ヘクトライト様層状ケイ酸塩がシリカ表面から成長することを報告した[38]（Fig. 1）．単分散球状シリカ粒子，LiF，$MgCl_2$および尿素を原料として用い，添加する Li および Mg 量をヘクトライト合成条件（Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0）[34,35]と比較して２割に減じて仕込んだ（100℃ 48時間）．その結果，単分散球状シリカ微粒子の一部がヘクトライトの生成に使われ，球状シリカを核，ヘクトライトを殻としたコアシェル粒子が得られた．試料の粒子表面には微細な凹凸がみられ，この凹凸は，XRD，ζ電位測定などからヘクトライトであることを確認した．また，試料の TEM 像（Fig. 2b および 2c）ではもとの平滑なシリカ（Fig. 2d）とは異なり，厚さ1 nm 程度のシリケート層がスタックした様子がみられ，シリカ表面とシリケート層が接着した様子の像も得られた．一般に不均一核生成反応の速度は，均一核生成よりも速い

Fig. 2　TEM images of (a) to (c) hectorite-silica core-shell particles and (d) the original silica spherical particles. Images (b) to (d) are cross-sections. Reprinted from Ref. 38. Copyright 2012 American Chemical Society.

と理解されている．SEM による観察では，本方法で得られる生成物に均一核生成反応による微結晶はほとんど含まれなかったことなどから，シリカ表面におけるヘクトライト微結晶の生成は，不均一核生成反応によるものと考えている．

得られたコアシェル粒子へはジオクタデシルジメチルアンモニウム（$2C_{18}$）およびメチレンブルーを陽イオン交換反応によって吸着する．$2C_{18}$の吸着量は，0.15 meq/g であった．Li:Mg:Si=1.4:5.3:8.0で調製したヘクトライトのイオン交換容量が0.62 meq/g[36]であることを考慮し，生成ヘクトライトの質量を全体の２割とすると，被覆したヘクトライトは$2C_{18}$と定量的にイオン交換したと考えられる．メチレンブルー（陽イオン性色素）吸着平

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

衡後，遠心分離して得られた上澄みには粒子が存在しなかった．水溶液中でもヘクトライトは剥落することなく，シリカ表面に固定されていたと考えられる．

シリカ表面のヘクトライトの厚みは非常に薄いため，粘土相を出入りする分子の物質移動抵抗は小さいと予想できる．筆者らは，この合成法を応用して，最近東邦大学の山岸皓彦教授，愛媛大学佐藤久子教授と共同で，溶離液の使用量を極力抑えることのできる光学分割用HPLCカラム充填剤を開発した[39]．光学活性な陽イオン性の金属錯体をインターカレートしたヘクトライトは，種々のラセミ混合物を光学分割できる[40,41]．コアシェル粒子表面のヘクトライト層間にΛ-$[Ru(phen)_3]^{2+}$を導入し，カラムとして使用すると，分子性のラセミ混合物をきわめて短時間で分割できることがわかった．他方，表面上のヘクトライトの層表面電荷密度は，出発物質の仕込み比（Li/Mg比）を変えることによって変化する[42]ので，層間の有機陽イオンの空間充填密度の違いに起因する多様な吸着特性の発現も期待している．

Ruiz-Hitzkyらのグループは，繊維状シリカとチタノシリケート（JDF-L1型）との複合化について報告している[43]．チタノシリケート源として，シリカゾル，アルカリおよび三塩化Tiを用い，これらを繊維状シリカ共存下で水熱反応（230℃）させた．Fig. 3のように10 μmの繊維径は，水熱反応により6 μmに減少したとともに，繊維表面を約3 μmの厚みをもつチタノシリケートで覆っている様子がわかる．水熱反応を4日に延長すると，Fig.3dのようにチタノシリケートの結晶がより大きく成長することもわかる．また，得られた繊維にPdを担持させることで水素吸着能が改善したことも報告している．

最近筆者らは，繊維状シリカ（ガラス製のろ紙）表面におけるヘクトライト結晶成長[44]をはじめ，種々のスメクタイト（サポナイト様層状ケイ酸塩）[45]に対しても犠牲鋳型法の適用を検討しており，多様な吸着・分離機能を有する材料展開を図っている．

3．固体表面におけるLDHの結晶成長

LDHは$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$で表される陰イオン交換性の複水酸化物である．所定の濃度とモル比の二価および三価金属イオンを含む混合水溶液をpH調

Fig.3 FE-SEM images of (a) a cross-section of a titanosilicate (JDF-L1)-glass fiber hybrid where they observed the growth of the titanosilicate crystals radial to the glass fibers, (b) as-made JDF-L1, (c) naked glass fiber, and (d) the hybrid obtained after 4 days of reaction. Reprinted from Ref. 43. Copyright 2013 American Chemical Society.

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

整して金属イオンを加水分解すると得られる[46-48]．また，金属水酸化物ゲルをあらかじめ調製しこれを所定のモル比で混合した後加熱することで合成する方法や，固体粒子同士を反応させる例[49,50]もある．LDH 粒子（結晶）そのものの形態制御法についても報告例があり，尿素[51]やヘキサメチレンテトラミン[52]を沈殿剤とする手法では，長径数 μm の比較的大きくかつ揃った LDH 粒子も得られる．

Duan らのグループは，陽極酸化ポーラスアルミナ（アルミニウムを酸性の電解液中で陽極酸化した際に形成される酸化皮膜）基板表面からの Ni/Al 系 LDH の微結晶育成に成功している[53]．LDH を構成する Ni イオンを水溶液から供給し，Al 源をポーラスアルミナ基板から供給すると，Fig. 4 のように厚み約2 μm の LDH 結晶が垂直かつち密に配向した膜が形成することを明らかにした．複合膜を構成する LDH をイオン交換により疎水化すると，表面の凹凸の均一性も反映して，超はっ水性を示すようになる．同グループでは，同様の方法で Zn/Al 系 LDH の結晶育成も行っている[54]．

繊維状アルミナを犠牲鋳型とした LDH 合成の試みもある．Zhang らは，まず既報[55]に従いアルミナゾルを含浸した綿を作製し，これを焼成することで繊維状アルミナを得ている．続いてこの繊維状アルミナと Mg 塩[56]または Zn 塩[57]を水熱反応させることで，Mg/Al 系または Zn/Al 系 LDH の微結晶をそれぞれアルミナ表面で育成している．Fig. 5 に Mg/Al 系で得られた試料の SEM 像を示す．試料表面には400–800 nm の微結晶が繊維表面に対して垂直方向に発達している様子がみられる．得られる LDH 複合繊維の熱的な形状安定性について明確ではないが，再構築法（焼成温度は500℃）によるタンパク質の吸着挙動についても検討している．

４．固体表面におけるゼオライト結晶の成長

Tosheva らは繊維状シリカ（市販のガラス製ろ紙）表面でシリカライト-1の結晶が成長することを報告している[58]．シリカライト-1は，構造コード MFI のゼオライトであり，骨格構造中に Al を含まず組成が比較的単純（SiO_2）である．繊維状シリカにテトラエチルオルソシリケートと構造規定剤としての水酸化テトラプロピルアンモニウム混合水溶液にエタノールを添加して水熱反応（150℃）させると，Fig. 6 のように繊維状シリカ表面はシリカライト-1で均質に被覆されることを示している．陽イオン性ポリマーで修飾した基板[59]や繊維状粒

Fig.4　SEM images of Ni/Al-LDH films obtained after 36 h at 120 °C on porous alumina/aluminum substrates: a) top view of the Ni/Al-LDH film, b) a high-magnification SEM image of (a), and c) cross section of the Ni/Al-LDH film and the corresponding EDX line scan. Reprinted from Ref. 53. Copyright 2006 Wiley-VCH.

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

Fig.5 (A-C) SEM images and (D) corresponding EDS spectrum of Mg/Al-LDH/alumina composites. Reprinted from Ref. 56. Copyright 2014 Elsevier.

Fig.6 (A-C) SEM images taken at different magnifications of an as synthesized silicalite-1-silica fiber hybrid obtained at 150 °C for 44 h, and (D) a SEM micrograph of the calcined sample. Reprinted from Ref. 58. Copyright 2005 Elsevier.

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

子[60]の表面にゼオライト結晶を固定する例は知られているが，表面修飾することなく固定できた例は，現在のところ筆者の知る限りこれ以外ない．

5．まとめと今後の課題

犠牲鋳型（あるいは自己鋳型）という手法で，固体表面から低次元系無機結晶（層状および多孔質物質）が成長する例について紹介した．シリカ表面においては，スメクタイト様層状ケイ酸塩や層状チタネート，シリカライト-1の結晶が成長し，アルミナ表面からはLDH（Mg/Al, Ni/Al および Zn/Al 系）の微結晶が成長するという例がみられた．支持体（犠牲鋳型）の組成，さらには目的結晶としての低次元系物質の構造と組成は多様であることから，支持体ー結晶の組み合わせは原理的に無限であるといえる．しかしながら，結晶生成機構が明確であるとはいえず，本複合系の発展にはさらなる系統的な基礎研究が必要である．また，固体表面上で成長した低次元系結晶そのものの性質は，従来の均一核生成で合成したものとは異なる可能性があることに注意したい．逆に均一系では生成しない新たな性質の結晶の発見や，低次元系結晶の未知の機能がみつかることを期待している．

犠牲鋳型法に限らず，現在低次元系物質との複合化はより複雑系へと発展しており，構造（次元性を含む）・形態の多様な物質と，全く別の機能をもつ無機結晶との複合化により，各々単独のみでは発現しない協奏的機能（吸着特性，触媒活性，光物性，磁気物性など）の創出を期待したい．

参考文献

1）Bergaya, F., Theng, B. K. G. and Lagaly, G. (Eds.) (2006) Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science, Vol. 1), Elsevier Science, Amsterdam.

2）Okada, T., Seki, Y. and Ogawa, M. (2014) J. Nanosci. Nanotech., 14, 2135.

3）Duan, X. and Evans, D. G. (Eds.) (2006) Layered Double Hydroxides, Springer-Verlag, Heidelberg.

4）Nakato, T. and Miyamoto, N. (2009) Materials, 2, 1734.

5）Ide, Y., Sadakane, M., Sano, T. and Ogawa, M. (2014) J. Nanoscience Nanotechnol. 14, 2135.

6）Barrer, R. M. (1978) Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London.

7）Auerbach, S. M., Carrado, K. A. and Dutta, P. K. (Eds) (2003) Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC Press, New York.

8）Ogawa, M. Takahashi, M. Kato, C. and Kuroda, K. (1994) J. Mater. Chem., 4, 519.

9）E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, (1994) Science, 265, 370.

10）Ariga, K. Li, Q., McShane, M. J., Lvov, Y. M., Vinu, A. and Hill, J. P. (2012) Chem. Mater., 24, 728.

11）Inukai, K., Hotta, Y., Taniguchi, M., Tomura, S. and Yamagishi, A. (1994) J. Chem. Soc., Chem. Commun., 959.

12）Suzuki, Y., Tenma, Y., Nishioka, Y. and Kawamata, J. (2012) Chem. Asian J. 7, 1170.

13）Takagi, S., Shimada, T., Ishida, Y., Fujimura, T., Masui, D., Tachibana, H., Eguchi, M. and Inoue, H. (2013) Langmuir, 29, 2108.

14）Sasai, R., Itoh, H., Shindachi, I., Shichi, T. and Takagi, K. (2001) Chem. Mater., 13, 2012.

15）Yan, Y. and Bein, T. (1992) J. Phys. Chem., 96, 9387.

16）Ha, K., Lee, J., Lee, J., Yoon, K. (2000) Adv. Mater., *12*, 1114.

17）Kulak, A.; Lee, Y.; Park, Y. and Yoon, K. (2000) Angew. Chem., Int. Ed., 39, 950.

18）Lei, S., Tang, K., Qi, Y., Fang, Z. and Zheng, H. (2006) Eur. J. Inorg. Chem., 6, 2406.

19）Yao, Z., Zhu, Xi, Wu, C., Zhang, X. and Xie, Y. (2007) Cryst. Growth Des., 7, 1256.

20）Lei, S., Peng, X., Li, X., Liang, Z., Yang, Y., Cheng, B., Xian, Y. and Zhou, L. (2011) Mater. Phys. Lett., 125, 405.

21）Miao, J.-J., Ren T., Dong, L., Zhu, J.-J. and Chen, H.-Y. (2005) Small, 1, 802.

22）Yang, S., Hu, M., Xi, L., Ma, R., Dong, Y. and Chung, C. Y. (2013) ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 8961.

23）Jia, G., You, H., Song, Y., Huang, Y., Yang, M., Mei, Y., and Zhang, H. (2010) Inorg. Chem., 49, 7721.

24）Zhang, T., Zhang, Q., Ge, J., Goebl, J., Sun, M., Yan, Y., Liu, Y., Chang, C., Guo, J. and Yin, Y. (2009) *J. Phys. Chem.* C, 113, 3168.

25）Zhang, L., Jia, G., You, H., Liu, K., Yang, M., Song, Y., Zheng, Y., Huang, Y., Guo, N. and Zhang, H. (2010) Inorg. Chem., 49, 3305.

26）Teshima, K., Matsumoto, K., Kondo, H., Suzuki, T., Oishi, S. (2007) J. Ceram. Soc. Jpn., 115, 379.

27）Teshima, K., Takano, A., Suzuki, T., Oishi, S. (2005) Chem. Lett., 34, 1620.

28）山田裕久・田村堅志（2009）“合成法（粘土鉱物の合成と安定関係）”粘土ハンドブック　第3版，pp.192-196，技報堂．

29）Kloprogge, J. T.; Komarneni, S. and Amonette, J. E. (1999) Clays Clay Miner., 47, 529.

30）Carrado, K. A. (2000) Appl. Clay Sci., 17, 1.

31）Okada, T., Ide, Y. and Ogawa, M. (2012) Chem.-Asian J. 7, 1980.

32）Okada, T. and Ogawa, M. (2011) Clay Sci., 15, 103.

33）Seki, Y., Ide, Y., Okada, T. and Ogawa, M., manu-

NII-Electronic Library Service

The Clay Science Society of Japan

script in revision.
34) Okada, T., Oguchi, J., Yamamoto, K., Shiono, T., Fujita, M. and Iiyama, T., manuscript in revision.
35) Carrado, K. A., Thiyagarajan, P. and Song, K. (1997) Clay Miner., 32, 29.
36) Ogawa, M., Matsutomo, T. and Okada, T. (2008) J. Ceram. Soc. Jpn., 116, 1309.
37) Okada, T., Matsutomo, T. and Ogawa, M. (2010) J. Phys. Chem. C, 114, 539.
38) Okada, T., Yoshido, S., Miura, H., Yamakami, T., Sakai, T. and Mishima, S. (2012) J. Phys. Chem. C, 116, 21864.
39) 熊崎愛作・清水　慶・岡田友彦・佐藤久子・北澤孝史・山岸皓彦（2014）第58回粘土科学討論会, A10；特願2014-180909.
40) Yamagishi, A. (1985) J. Am. Chem. Soc., 107, 732.
41) Yamagishi, A. (1994) in Dynamic Processes on Solids Surfaces, Plenum, New York, pp.307-347.
42) 鈴木飛鳥・吉戸志帆・岡田友彦・三島彰司（2013）第32回固体・表面光化学討論会, 115.
43) Pérez-Carvajal, J., Aranda, P., Berenguer-Murcia, A., Cazorla-Amorós, D., Coronas, J. and Ruiz-Hitzky, E. (2013) Langmuir, 29, 7449.
44) 清水　慶・鈴木飛鳥・岡田友彦・三島彰司（2014）第58回粘土科学討論会, A2.
45) 末吉　舞・鈴木飛鳥・岡田友彦・三島彰司（2014）第58回粘土科学討論会, B5.
46) Duan, X. Evans, D. G. (eds) (2006) Layered Double Hydroxides, Springer-Verlag, Heidelberg.
47) 日比野俊行（2003）粘土科学, 42, 139.
48) 成田榮一・會澤純雄（2010）“機能性粘土素材の最新動向（小川　誠監修）” シーエムシー出版, pp.43-58.
49) Xu, Z. P. and Lu, G. Q. (2005) Chem. Mater., 17, 1055.
50) Kuramoto K. and Ogawa M. (2011) Bull. Chem. Soc. Jpn., 84, 675.
51) Ogawa, M. and Kaiho, H. (2002) Langmuir, 18, 4240.
52) Liang, J., Ma, R., Iyi, N., Ebina, Y., Takeda, K. and Sasaki, T. (2010) Chem. Mater., 22, 371.
53) Chen, H., Zhang, F., Fu, S. and Duan, X. (2006) Adv. Mater., 18, 3089.
54) Zhang, F., Zhan, L., Chen, H., Xu, S., Evans, D. G. and Duan, X. (2008) Angew. Chem. Int. Ed., 47, 2466.
55) Zhu, S., Zhang, D., Li, Z., Furukawa, H. and Chen, Z. (2008) Langmuir, 24, 6292.
56) Zhang, T., Zhou, Y., Bu, X., Xue, J., Hu, J., Wang, Y. and Zhang, M. (2014) Microporous Mesoporous Mater., 188, 37.
57) Zhang, T., Zhou, Y., He, M., Zhu, Y., Bu, X. and Wang, Y (2013) Chem. Eng. J., 219, 278.
58) Tosheva, L and Valtchev, V. (2005) Microporous Mesoporous Mater., 81, 11.
59) Mintova, S., Schoeman, B. J., Valchev, V., Sterte, J., Mo, S. and Bein, T. (1997) Adv. Mater., 7, 585.
60) Valchev, V., Hedlund, J., Schoeman, B. J., Sterte, J. and Mintova, S. (1997) Microporous Mater., 8, 93.

NII-Electronic Library Service