

学位論文 博士（工学）

イオン液体を用いたナノ無機材料合成への
アプローチ

2018年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

鈴木 綾 美

目次

第1章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. イオン液体の化学プロセスへの応用	4
1.2.1. イオン液体の構造	
1.2.2. イオン液体の歴史と特徴	
1.2.3. イオン液体を反応場とした有機合成技術	
1.2.4. イオン液体を用いた金属ナノ粒子の合成と反応	
1.2.5. イオン液体を利用した材料改質技術	
1.2.6. イオン液体の可能性	
1.3. マイクロ波加熱による材料合成	15
1.3.1. マイクロ波加熱の原理	
1.3.2. マイクロ波加熱の特徴	
1.3.3. マイクロ波加熱の応用例	
1.3.4. マイクロ波加熱を用いた無機材料合成の可能性	
1.4. 金属酸化物ナノ粒子の合成	23
1.4.1. 金属酸化物ナノ粒子の実用例	
1.4.2. 金属酸化物ナノ粒子の合成例	
1.4.2.1. 二酸化ケイ素ナノ粒子の合成法	
1.4.2.2. 二酸化チタンナノ粒子の合成法	
1.4.3. 金属酸化物ナノ粒子合成における問題点	
1.5. 樹脂との複合化に向けた無機フィラーとしての粘土鉱物	31
1.5.1. 粘土鉱物と樹脂の複合材料の必要性和歴史	
1.5.2. 粘土鉱物の構造と性質	
1.5.3. 粘土鉱物-樹脂複合材料の例	
1.5.4. 樹脂との複合化に向けた無機フィラーとしての粘土鉱物の可能性と問題点	
第2章 イオン液体の支援による二酸化チタンナノ粒子の合成と結晶成長のコントロール	49
2.1. はじめに	49
2.2. 方法	51
2.2.1. マイクロ波照射を用いた基本プロセス	
2.2.2. 通常の加熱による比較プロセス	
2.2.3. 二酸化チタンナノ粒子合成における塩化物イオンの影響	

2.2.4. Nb のドーピング	
2.2.5. 解析方法	
2.3. 結果と考察	54
2.3.1. マイクロ波照射にともなう基本的な反応	
2.3.2. 反応に及ぼす溶媒組成 ($R = (\text{BMIMCL の質量}) / (\text{水の質量})$) の影響	
2.3.3. 反応におよぼすマイクロ波照射時間の影響	
2.3.4. マイクロ波照射による反応媒質の温度上昇	
2.3.5. 生成粒子の形状やサイズにおよぼす溶媒組成 ($R = (\text{BMIMCL の質量}) / (\text{水の質量})$) の影響	
2.3.6. オイルバス加熱によるイオン液体/水混合媒質中での二酸化チタンの結晶化速度	
2.3.7. 粒子形状およびサイズ	
2.3.8. マイクロ波照射にともなう二酸化チタン形成におよぼすイオン液体の効果	
2.3.9. Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子の合成	
2.4. 結論	76
第3章 イオン液体を用いた粘土鉱物の層間へのイオン交換および粘土単層シートの剥離	79
3.1. はじめに	79
3.2. 方法	82
3.2.1. モンモリロナイトの有機化処理	
3.2.2. ポリイミドークレイコンポジットの作製	
3.2.3. 解析方法	
3.3. 結果と考察	84
3.3.1. イオン交換による構造変化	
3.3.2. 有機化クレイのイオン交換率および耐熱性	
3.3.3. 有機カチオンが層間距離に与える影響	
3.3.4. クレイ単層シートの確認	
3.3.5. 有機化クレイの単層剥離におよぼす有機カチオンの効果	
3.3.6. ポリイミドークレイナノコンポジットの作製	
3.3.7. チクソトロピー性の抑制について	
3.4. 結論	93
第4章 総括	95
謝辞	98

第1章 序論

1.1. 緒言

イオン液体とは、一般的に融点が 100°C 以下の塩であり、アニオンまたはカチオンの片方もしくは両方が有機物である^[1-1]。一般的なイオン液体の特徴としては、高い熱安定性・低融点・高いイオン伝導性・難揮発性・イオン種の変更に伴う高い設計自由度と機能デザインの多様性などが挙げられる^[1-2]。これらの特性から、イオン液体は電解液や樹脂改質剤などとして注目されており、様々な分野で応用されている^{[1-3][1-4]}。また、熱安定性が高く難揮発性であり、そのイオン性に基づく特殊な環境を提供できることから、イオン液体は有機合成のための反応媒質としても活用されてきた。高いイオン伝導度と極性有機カチオンを持つことからマイクロ波によって効率よく加熱することも、反応媒質としてイオン液体を利用する場合の大きなメリットである^[1-5]。一方、金属ナノ粒子などの合成にイオン液体を用いた例が報告されており、無機材料合成におけるイオン液体の有用性も示されている。金属酸化物への応用例としては、Dai らによるシリカエアロゲルの合成^[1-6]、Zhou らによるメソポーラスシリカの合成がある^[1-7]。これらの報告では、イオン液体が生成物のモルフォロジーに影響していると考えられているが、無機酸化物結晶の合成へのイオン液体の応用はあまり報告されていない。

数ナノメートルの粒径の無機ナノ粒子や数ナノメートルの厚さの無機ナノシートなどのナノ無機物質は、バルク体では見られない特異な性質を示すことから新規な機能材料として期待されている。多様な手法により様々なナノ無機材料が開発されているが、より迅速で簡便なプロセスの開発や特異な機能のさらなる向上を今後目指すために、ナノ無機材料の合成に関する研究には大きな余地が残されている。そこで、本研究では、イオン液体が有する高耐熱性・難揮発性・分子設計の自由度・マイクロ波加熱特性などに着目し、ナノ無機材料工学の分野における新たな手法の開発と新規な機能材料の創製を目的とし、イオン液体を活用した以下の2つのアプローチを行った。

第一のアプローチは、イオン液体を活用して迅速かつ簡便にナノ無機材料を得るための新規合成法の開発である。ここでは、反応場にイオン液体を加えて、マイクロ波加熱を励起源とする金属酸化物ナノ粒子の合成を試みた。金属酸化物ナノ粒子は、バルク体やマイクロサイズ粒子では発現しない様々な機能を有するため、機能性材料として古くから盛んに研究されている。なかでも二酸化チタンナノ粒子は、光触媒・樹脂用フィラー・色素増感型太陽電池・オフセット印刷の感光体などの様々な用途があり^[1-8,9,10,11,12]、硫酸法・水熱合成法・ゾルゲル法など種々の合成法で研究が進められている。二酸化チタンナノ粒子を上記の用途で使用する際には、二酸化チタンナノ粒子の結晶性や形態がその機能に大きく影響している。例えば、光触媒の活性向上のために、表面積の大きいシングルナノメートルスケールの粒径やチューブ状の形態をもつアナターゼ型二酸化チタンが研究されている^[1-13,14,15,16]。ま

た、樹脂用フィラーは、樹脂の屈折率や機械強度を増加する目的で添加されるため、粒子の高い透明性と屈折率が重要であり、粒子径 30 nm 以下かつ結晶性の高いものが望ましい。シングルナノメートルスケールの二酸化チタン粒子の合成は、水熱合成法やゾルゲル法によって可能であるが、高温高压や強酸などの厳しい反応条件や長い反応時間が必要であり、簡便かつ短時間で迅速に合成するのは難しい。シングルナノメートルスケールの粒径をもつ二酸化チタンナノ粒子が、常圧のマイルドな条件で迅速な、なおかつ結晶径の制御が容易な合成手法を開発できれば、工学上極めて利用価値が高い。また、その手法を用いてニオブなどの異種金属を二酸化チタンにドーピングすることができれば、新規合成法で得られる金属酸化物の種類が広がり、多様な応用分野への展開が期待できる。そこで、本研究ではナノ粒子の迅速合成を実現するにあたり高い熱安定性と極めて低い蒸気圧を持つイオン液体に着目した^[1-17]。イオン液体はマイクロ波への高い感受性をもつことから、励起源としてマイクロ波加熱を適用し、シングルナノメートルスケールの粒径をもつ結晶性金属酸化物の迅速合成を試みた。ここでは、通常加熱法と比較しながら、イオン液体とマイクロ波加熱の組み合わせが金属酸化物ナノ粒子の新規な合成法として有用であることを検証した。

第二のアプローチは、イオン液体の特性を活用した新規で高機能なナノ無機材料の開発である。ここでは、イオン液体を粘土鉱物の改質へ応用し、有機高分子への高い親和性と高い耐熱性を有するナノシート材料の合成を試みた。粘土鉱物は厚さ約 1 nm、幅は数十～数百 nm の広いシート状のシリケートであり^[1-18]、通常はこのシートが重なって三次元構造が形成されている。粘土鉱物は古くから、化粧品・塗料の増粘剤などに使用されているが、このシートを単層で分散させることで、樹脂の透明性や光学特性を維持しながら機械特性や水蒸気バリア性などを大きく向上することができる。近年、エレクトロニクス分野では、ディスプレイなどの光学特性が要求される樹脂の高耐熱化や機械特性の向上・線膨張率の低減・水蒸気バリア性の向上などが要求され、ポリイミドやポリアリレートなどの高耐熱樹脂と粘土鉱物との複合化が重要になってきており^[1-19,20]、高い耐熱性を持ちつつ有機ポリマーとの親和性が高い単層無機ナノシートが求められている。本研究では、粘土鉱物としてモンモリロナイトを用い、イオン液体を活用して有機化された粘土シート（有機化クレイ）を合成し、これを単層剥離状態で有機溶媒中に分散させるとともに、モンモリロナイトの単層剥離メカニズムと分散媒との親和性についても考察した。モンモリロナイトの単層剥離のためには層間に挿入する有機カチオンと分散媒との親和性が重要であり、さらに樹脂との複合化の際には有機化クレイ・分散媒・樹脂のすべての親和性を考慮する必要がある。イオン液体は耐熱性が高く、分子設計自由度が大きいので、粘土鉱物の有機化剤として極めて有効であり、イオン液体を活用することで高耐熱性で高機能なナノシート材料を合成することが可能である。

第 1 章では、本研究を進めるうえで必要となる理論的な背景や先行研究により明らかにされた知見について述べている。ここでは、まずイオン液体の歴史やイオン液体を用いた材料合成および材料改質の先行研究について示し、本研究で二酸化チタンナノ粒子合成に採

用したマイクロ波加熱に関する原理および実用例を示した。次に、金属酸化物ナノ粒子の実用例および合成に関する先行研究を紹介し、続いて粘土鉱物の構造と性質および樹脂との複合化に関する先行研究について示し、さらに各項目において現状の課題を提示した。

第2章では、第一のアプローチとして、イオン液体を反応溶媒として用いてシングルナノメートルスケールの粒径をもつアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子の合成に関する検討を行った。この際の加熱方法にはマイクロ波照射を採用し、二酸化チタンナノ粒子の形成および結晶成長における通常加熱法との比較検討を行い、マイクロ波加熱の利点について考察した。また、反応溶液中のイオン液体比率が二酸化チタン結晶の形成や結晶成長に与える影響について調査した。さらに、ニオブを少量ドーブしたニオブドーブ二酸化チタンナノ粒子を同様の方法で合成可能であることを検証し、金属酸化物ナノ粒子合成におけるイオン液体の活用の可能性について示した。

第3章では、第二のアプローチとして、粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトを基本材料として、イオン液体を用いた有機化処理およびナノシート合成について検討を行った。ここでは、有機化処理後にポリイミドなどの高耐熱樹脂の溶媒としてよく用いられる N-メチルピロリドンに分散させ、単層剥離した有機化クレイ分散液が得られることを示し、さらにこの分散液とポリイミドを混合することにより、単層剥離したモンモリロナイトが樹脂内に均一に配向分散したナノコンポジットフィルムを形成することを検証した。モンモリロナイトの有機化処理剤として使用するイオン液体のアルキル鎖長によって溶媒への分散性が変化することから、モンモリロナイト・イオン液体・分散媒の3成分が及ぼし合う影響について考察した。

第4章では、本研究で議論された内容の総括を行い、新たな研究成果を加えながら今後の課題や展望について述べた。第2章では、イオン液体を無機合成の反応溶媒として活用し、さらにマイクロ波加熱を用いることにより、結晶性の高いシングルナノサイズのアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子がより迅速に形成でき、その結晶径も反応時間によって制御可能であること示されたが、そのほかの金属酸化物ナノ粒子合成への適用の可能性を検証する必要がある。ここでは、イオン液体を反応場としてマイクロ波加熱をおこなう手法を三酸化タングステンナノ粒子の合成に応用し、その効果から、イオン液体の活用による金属酸化物ナノ粒子の新規合成法が広く応用可能であることを示した。第3章では、粘土鉱物の単層剥離と分散にイオン液体が有効で、新規で高機能なナノシート材料の開発されたことが示された。ここでは、イオン液体の分子設計の自由度から、より高機能な有機化クレイや樹脂-クレイナノコンポジット材料などの新規材料の設計や開発の可能性を検討した。最終的には、上記の2つのアプローチに基づき、ナノスケールの無機材料合成におけるイオン液体の可能性を検討し、その有用性を明らかにした。

1.2. イオン液体の材料プロセスへの応用

1.2.1. イオン液体の構造

イオン液体とは、融点が 100°C 以下の塩のことを指す^[1-1]。通常、無機塩は食塩に代表されるように常温で固体であり、イオン間の静電相互作用が大きいため、融解には 800°C 以上の高温を必要とする。イオン液体は、ある種の有機イオンを陽イオンに用いることで融点が低くなり、室温付近でも液体で存在する。イオン液体には、陽イオンとしてイミダゾリウム・ピリジニウム・ピロリジニウム・ペペリジニウム・アンモニウム・ホスホニウムなどの骨格をもつ有機イオンが用いられることが多く (図 1.2.1)、陰イオンとしてフッ素を含むイオン (BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- など) やハロゲン化物イオン (Cl^- , Br^- , I^-) を組み合わせたものが多い。イオン液体に用いられる有機イオンの物性は骨格が持つ官能基によって変化する。イオン液体を使用する場合は結晶化しにくい構造である方が使いやすく、メチレン基・エーテル酸素 (-O-)・フッ素 (- CF_2 -) などを導入することで側鎖の柔軟性を調整して結晶化を抑えたり、粘性・ガラス転移温度・融点などの物性を制御することができる^[1-21]。また、有機カチオンの構造だけでなく、陰イオン種によっても、極性・融点・分解点等の物性が変化するため、近年は用途によってさまざまなイオン液体の分子設計がなされている。

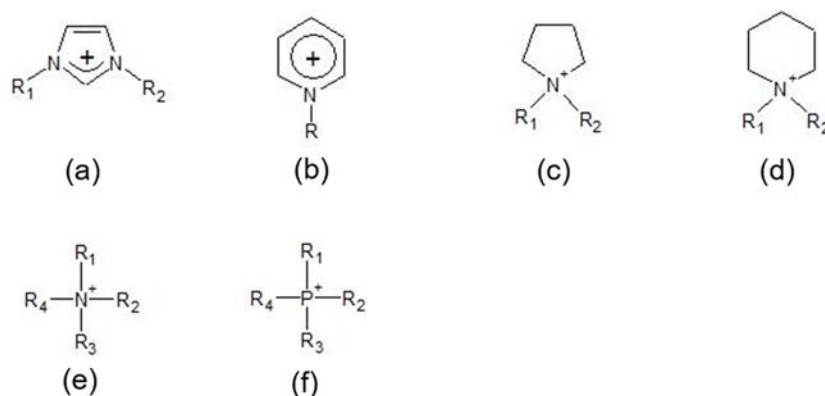


図 1.2.1. イオン液体に用いられる代表的なカチオン。(a) イミダゾリウム系、(b) ピリジニウム系、(c) ピロリジニウム系、(d) ペペリジニウム系、(e) アンモニウム系、(f) ホスホニウム系)

1.2.2. イオン液体の歴史と特徴

イオン液体の最も古い例は、融点が 12°C の硝酸エチルアンモニウム (EAMNO₃) であり、Paul Walden によって 1914 年に報告された^[1-22]。塩の融点は主にイオン間の静電相互作用に依存するため、イオン構造を変えると融点も変化する。イオン液体ではイオン間の静電相互作用を弱めて融点を下げるとともに、結晶化しにくいようにデザインされている。当時はイオン液体を実際に工業的に使うには有機イオンが不安定であり、なかなか研究が進ま

なかったが、1992年に電解質用途としてイオン液体が注目され始めた。Wilkesらが水や空気に対して安定なイオン液体を報告して以来徐々に研究例が増え^[1-23]、21世紀に入ってから多様な用途に展開が期待されることから再び注目され広く研究されるようになった。最近では、様々な有機イオン、無機イオンを組み合わせた新規なイオン液体が次々と報告されるようになった^[1-24]。イオン液体が注目され始めた当初は反应用溶媒と電解質溶液代替物としての研究が主流であったが、帯電防止などの樹脂改良剤として新たな用途展開が続々と提案され、イオン液体の応用研究は広がっている。例えば、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride; BMIMCL) は、セルロースを溶解する新規な溶媒として注目された^[1-25]。

イオン液体の特徴としては、①高い熱安定性、②低融点でなおかつ結晶化しにくい、③高いイオン伝導率、④難揮発性、⑤イオン種によって物性や機能デザインが豊富、などが挙げられる^[1-2]。特に熱安定性が高く難揮発性であることは、有機合成の反応場として環境上の意味でも非常にメリットが大きい。イオン液体は実用的には蒸気圧が低いと言われているが、実際は蒸気圧が無視できるほど極めて低く、これは通常の有機溶媒とは全く異なる物性である。難揮発性であるということは真空中で扱うことが可能であり、生体や絶縁体試料にイオン液体を塗布して走査電子顕微鏡で観察したり、後ほど詳しく述べるがイオン液体中にスパッタリング法によって新規なナノ粒子合成を行う報告もされている。イオン液体の分解点はイオンの組み合わせによってさまざまであるが、200~400°Cを超えるものまであることから、有機合成の反応場としては通常の有機溶媒では与えられない高温環境を与えることができることも利点である。

1.2.3. イオン液体を反応場とした有機合成技術

イオン液体を有機合成の反応溶媒として使用した初めての報告は、1986年にWilkesらが1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェラート (1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate; BMIMCF₄) を溶媒とルイス酸兼用でFriedel-Crafts反応を試みたものである^[1-26]。しかし、BMIMCF₄は大気中の水分と反応しHClを発生するため通常雰囲気では扱うことが困難なイオン液体であったことから、反応溶媒としてのイオン液体の研究は当時あまり進展しなかった。ところが、1992年になりWilkesらによって、ヘキサフルオロホスフェート (hexafluorophosphate; PF₆) やテトラフルオロボラート (tetrafluoroborate; BF₄) などを陰イオンとする安定で水と反応しない塩が合成され、イオン液体を溶媒とする有機合成反応研究が大きく進展した^[1-23]。

イオン液体の反応溶媒としての特徴としては、蒸気圧が極めて低く超難燃性であるため待機中に拡散して大気汚染したり爆発したりする危険がなく環境負荷が少ないこと、液体として存在できる温度範囲が広く熱的に安定であるため様々な温度での反応が可能であること、各種の有機・無機物を選択的に溶解すること、非プロトン性の極性溶媒として利用で

きること、重大な毒性が認められていないことが挙げられる^[1-17]。以下に、イオン液体を用いた有機合成例を述べる。

(1) Mizoroki-Heck 反応

Mizoroki-Heck 反応とは、触媒にパラジウム錯体を用い、塩基存在下でハロゲン化アリールまたはハロゲン化アルケニルでアルケンの水素を置換する反応である (図 1.2.2)。Seddon らは、イオン液体である 1-ブチル 3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate; BMIMPF₆) が水にもシクロヘキサンにも溶解せず、反応触媒であるパラジウム錯体のみを溶解することを見出し、Mizoroki-Heck 反応にイオン液体が有効であることを示した^[1-27]。BMIMPF₆ 中で Mizoroki-Heck 反応を行った後に水とシクロヘキサンを添加すると、生成物は疎水性であるためシクロヘキサン層に移動し、反応副生成物であるアミノウ化水素塩は水溶性であるため水層に移動し、触媒のみがイオン液体層に残る。上からシクロヘキサン、水、BMIMPF₆ と分離しているため、デカンテーションにより副生成物と生成物を取り出し、残ったイオン液体で再び Mizoroki-Heck 反応を行うことが可能である。このような連続反応を 10 回繰り返しても収率が変わらなかったことから、イオン液体を用いることで、非常に後処理が簡便で、かつ溶媒に触媒を固定化して連続合成が可能であることが示された。この報告以降、触媒の再利用や揮発性有機溶媒の使用量削減、反応の安全性などを改善するための手段としてイオン液体を反応場とする合成研究が多く行われた。

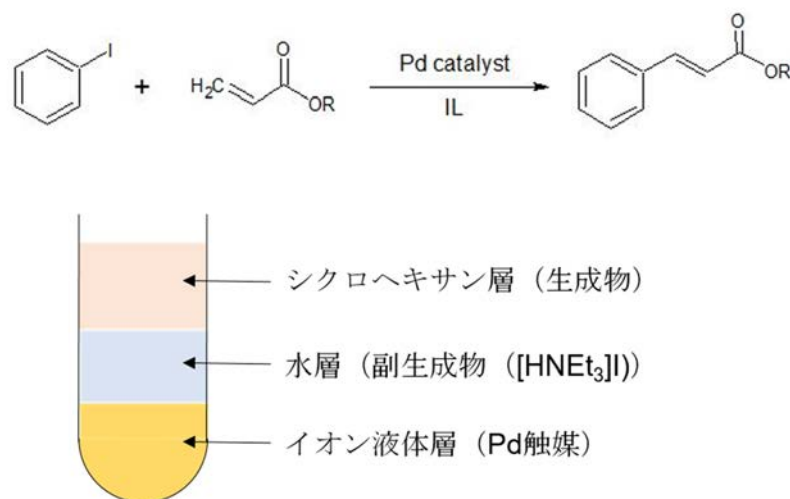


図 1.2.2. イオン液体を反応溶媒に用いた Mizoroki-Heck 反応。

(2) Friedel-Crafts 反応

Friedel-Crafts 反応にはイオン液体を反応媒体とした例が多く報告されている。例えば、イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨード (1-ethyl-3-methylimidazolium iodide; EMIMI) に塩化アルミニウムを溶解し、さらにここに無水トルエンを加え、その混合溶媒中でフェロセンに無水酢酸やアセチルクロリドを反応させるとフェロセンのアセチル化がほぼ定量的に進行することが報告された (図 1.2.3) [1-28]。

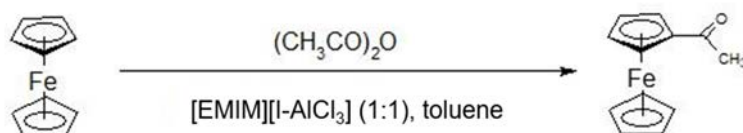


図 1.2.3. イオン液体を反応溶媒として用いた Friedel-Crafts 反応例。

上記のようなルイス酸を触媒とした反応とイオン液体は相性が良く、ルイス酸をイオン液体に溶解し、イオン液体を反応媒体として使用する合成反応の報告は多い。その一つがカルボン酸とアルコールのエステル化であり、従来の硫酸触媒よりも収率が良いことが報告されている。具体的には、イオン液体としてブチルピリジニウムクロリド (N-butylpyridinium chloride; BPYCL) を用いてルイス酸である塩化アンモニウムを溶解し、アルコールと酢酸を反応させエステル化する (図 1.2.4) [1-29]。さらにこのスキームでは、イオン液体を減圧乾燥することで再利用することができる。同様のエステル化反応では、触媒として銅トリフレート (Cu(OTf)₂) を触媒に用いるものも報告されている [1-30]。イオン液体として BMIMPF₆ を用い触媒を溶かした後、アルコールと無水酢酸を加えるとアセチル化が定量的に進行する。また反応終了後にエーテルを加えると生成したエステルはエーテル層に移り、イオン液体にはルイス酸が残る。ここに反応基質であるアルコールと無水酢酸を加えるとアセチル化が再び進行するので、イオン液体と触媒の再利用が可能である。

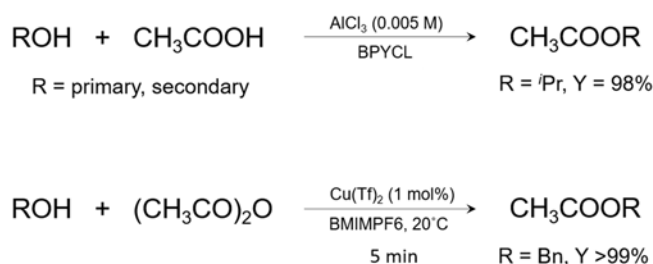


図 1.2.4. イオン液体を反応溶媒として用いたエステル化反応。

(3) フッ素化反応

これまで、イオン液体を触媒の再利用など環境に優しい反応媒体として使用する例を挙げてきたが、ここではイオン液体を有機合成に使用することで、水や既存の有機溶媒では起こらない反応を可能にした報告例を記載する。反応媒体としてイオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (1-butyl-3-methyltetrafluoroborate; BMIMBF₄) を使用し、フッ化カリウムと第一級メシラートを反応させるとフッ素化が起こる^[1-31]。フッ化物イオンは求核性が低いため、この反応は他の溶媒では全く進行しない。さらに、反応溶媒をイオン液体単体ではなくアセトニトリルとの混合溶媒にすることで収率が大きく上昇することもわかった。このように、既存の有機溶媒では進行しない反応がイオン液体で進行することはイオン液体の実用性を考える上で非常に興味深い。

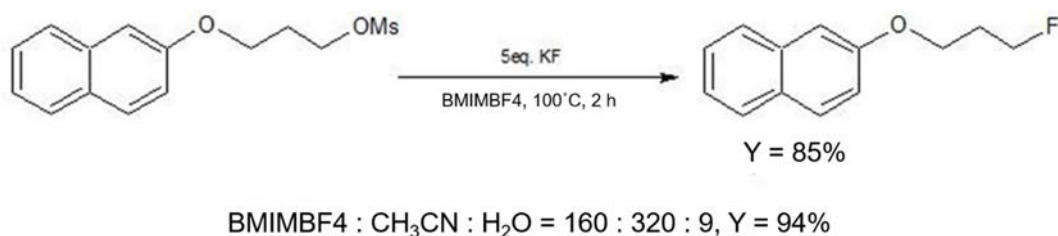


図 1.2.5. イオン液体を反応溶媒として用いたフッ素化反応。

上記のフッ素化反応の応用例としてイオン液体自体を HF 塩とすることで、フッ素化剤として利用した例が報告されている^[1-32]。この HF 塩は荻原らによって合成されたものであり、図 1.2.6 のスキームのようにエポキシドからフルオロヒドリンの合成に成功している。

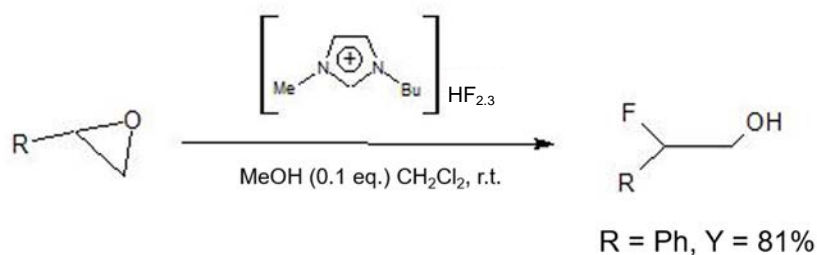


図 1.2.6. HF 塩イオン液体を反応溶媒兼フッ素化剤として用いたフッ素化反応。

(4) Diels-Alder 反応

イオン液体を反応場を用いることで、Diels-Alder 反応におけるエンド選択性が上がるという報告がある。Diels-Alder 反応とは共役ジエンにアルケンが付加して不飽和 6 員環構造を形成する環化付加反応であるが、この反応が起こる時、立体的構造的にエンド体 (endo) とエクソ体 (exo) が生成する。Fischer らは、イオン液体溶媒中でアクリル酸メチルとシクロブタジエンの Diels-Alder 反応を行うことでエンド選択性が得られることを見出した^[1-33]。特に硝酸エチルアンモニウム (ethylammonium nitrate; EAMNO₃) を使用した際は endo : exo = 87 : 13 となり、エンド選択性が極めて高い結果となった (図 1.2.7)。

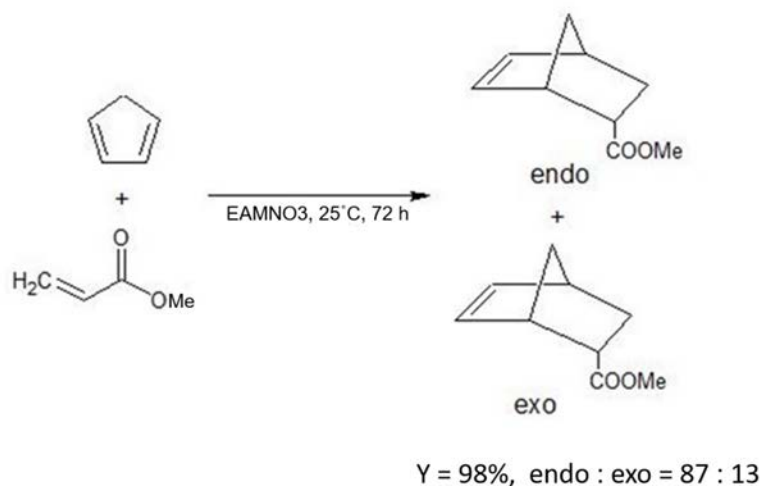


図 1.2.7. Diels-Alder 反応。

1.2.4. イオン液体を用いた金属ナノ粒子の合成と反応

イオン液体は有機合成のみではなく、金属ナノ粒子合成にも利用されている。金属はそのサイズや形状によって物理化学特性が大きく変化する。例えば金属をナノ粒子化すると単位体積あたりの表面積が増加するため、バルク体では得られない物性が発現する。それらを利用して近年はバイオセンシングや光電変換素子などの分野で金属ナノ粒子が盛んに研究されている^[1-34,35,36]。また、金属ナノ粒子は触媒としても有用であり、たとえば金はバルク体では触媒活性を示さないが、ナノ粒子化や他の金属との合金ナノ粒子を形成することにより高い触媒活性を示すようになる。

金属ナノ粒子の多くは、水または有機溶媒中に金属ナノ粒子前駆体となる金属イオンや金属錯体を溶解し、還元または加熱分解するなど、液相法によって合成される。この時、生成したナノ粒子は溶液中で凝集しやすいため、有機配位子やポリマーなどの保護材や安定化剤を添加し、これを防ぐ必要がある。しかしこのような添加剤は粒子表面の反応活性点を覆ってしまい、金属ナノ粒子の触媒活性や光学特性など表面状態に大きく依存する特性に影響を与える可能性があるため、金属ナノ粒子を触媒等へ応用する際には除去が必要とな

る場合がある。

一方、イオン液体は金属ナノ粒子の合成溶媒として注目されている^[1-37]。イオン液体はカチオンやアニオンの組み合わせや官能基の導入により、その物理化学特性をデザインできる。そのためイオン液体は、金属ナノ粒子前駆体を溶解するような設計、親水・疎水・またどちらにも溶解しないような設計、官能基の導入による安定化剤フリーの金属ナノ粒子分散液の調製など、イオン液体の設計次第で、金属ナノ粒子合成に大きなメリットを与えると考えられている。また、イオン液体の大きな特徴である蒸気圧が限りなくゼロに近い点は、真空下でも液体として安定に存在できることを示しており、この特性を利用して減圧下でスパッタリング法を用いた金属ナノ粒子合成が報告されている。

(1) イオン液体を用いた金属ナノ粒子の液相合成

まずは、イオン液体を用いた金属ナノ粒子の液相化学合成について紹介する。Wang らはイオン液体として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)amide; BMIMNTf2) を用い、表面保護材としてオレイン酸を添加して、トリフルオロ酢酸銀を 200°C で 40 分間加熱還元することにより、イオン液体中に平均粒子径 4 nm の単分散銀ナノ粒子を合成した^[1-38]。上記はイオン液体とは別に表面保護材を添加した例であるが、イオン液体の分子デザイン性を活かして、金属ナノ粒子表面と高い親和性を持つ官能基を導入し、イオン液体自身に表面保護剤としての機能を付与することで、表面保護剤を必要としない金属ナノ粒子合成を行った例もいくつか報告されている。Kim らが行ったのは、チオール基をイオン液体に導入するもので、このイオン液体を反応溶媒として塩化金酸 (HAuCl₄) を水酸化ホウ素ナトリウムで還元することにより粒子径 2.0~3.5 nm の金ナノ粒子を合成した^[1-39]。イオン液体中での金ナノ粒子の分散性は、導入したチオール基の数に依存した。さらに Kim らは、ヒドロキシル基を導入したイオン液体を用いると、イオン液体が溶媒としてだけでなく還元剤および表面保護剤としても作用することを見出し、添加剤を加えることなく平均粒子径が 4.3 nm のほぼ単分散な金ナノ粒子を合成した^[1-40]。

イオン液体を用いた金属ナノ粒子の液相合成では、金属ナノ粒子の形態制御も可能であることが報告されている。鎖長の異なる 2 種のイオン液体の混合液をマトリックスとすることで、塩化金酸の加熱還元によって厚さ 10~30 nm、大きさ 500 μm の金プレートがされた^[1-41]。また、イオン液体とマイクロ波の組み合わせによる異形状ナノ粒子合成の報告もある。Li らは、イオン液体として BMIMBF₄ を用い塩化金酸を溶解し、マイクロ波照射することにより、三角形または六角形状の単結晶金シート (厚さ 50 nm、長さ 30 μm) が得られることを示した^[1-42]。これらの異形状金ナノ粒子の形成メカニズムは明らかになっていないが、イオン液体を構成するアニオンまたはカチオンが形態制御剤として金属ナノ粒子の特定の結晶面に吸着することによって、結晶成長方向に異方性が生じるためであると考えられている。

(2) イオン液体中でのスパッタリング法を用いた金属ナノ粒子合成

イオン液体は常温での蒸気圧が無視できるほど低く、真空中でも帯電しない特殊な性質をもつ液体であるため、減圧下でイオン液体に金属をスパッタリングする金属ナノ粒子合成法が報告されている (図 1.2.8) [1-43]。イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (EMIMBF₄) または N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムビス (トリフルオロメタン) スルホニル) アミド (TMPAMNTf₂) を用いた。イオン液体は十分に減圧乾燥した後、スパッタコーターの試料台に固定したスライドガラス上に乗せ、金を空気圧 20 Pa にてスパッタリングした。こうして得られた金ナノ粒子は球状であり、安定化剤なしでイオン液体中に均一に分散した。粒子径は、EMIMBF₄ 中で形成したものが 5.5 ± 0.9 nm であり、TMPAMNTf₂ 中で形成したものが 1.9 ± 0.5 nm であったため、イオン液体種によって生成する金ナノ粒子のサイズ制御が可能であることが示唆された。また、本手法で合成される金ナノ粒子のサイズはスパッタリング時間に依存しない事がわかった。イオン液体種によって、粒子径の制御が可能であり、またスパッタリング時間により濃度のみ調整できることは、単分散で純度の高い (前駆体等の未反応物や副生成物が生じない) 金属ナノ粒子合成法として大いに期待できる。

さらに、本手法は単体金属ナノ粒子だけでなく、2種の金属ターゲットを用いて同時にスパッタリングを行うことで合金ナノ粒子が合成できることも報告されている [1-44]。このとき作製される合金ナノ粒子の金属組成は、金属ターゲットの面積比で制御できることも示された。一般的に合金ナノ粒子を液相法で合成する場合は化学的に還元する方法と加熱分解する方法があるが、還元反応を行う場合は金属ナノ粒子前駆体である金属塩や金属錯体の酸化還元電位に依存して、金属の種類によっては合金化が困難な組み合わせがあり、加熱分解反応を行う場合は加熱による粒子径増加を抑制するための表面保護剤が不可欠である。その点、イオン液体へのスパッタリング法による金属ナノ粒子合成では、化学反応や加熱を伴わないため、酸化還元電位等に縛られない様々な組み合わせの合金ナノ粒子が表面保護剤を使用せずに得られる可能性がある。

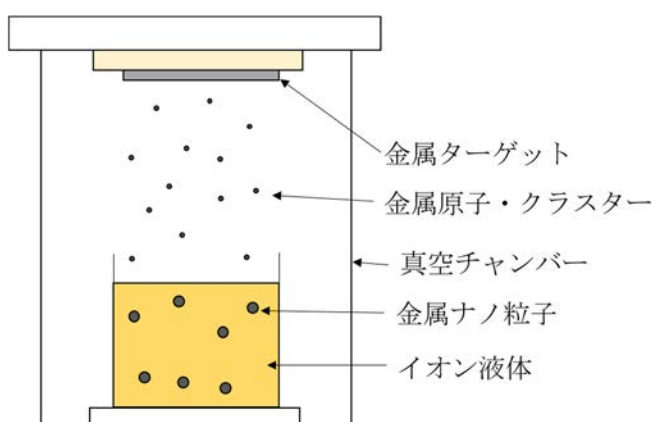


図 1.2.8. スパッタリング法を用いた金属ナノ粒子合成イメージ。

1.2.5. イオン液体を利用した材料改質技術

高分子化合物を機能材料として用いる場合、製膜・成形・物性制御の目的で多くの有機溶媒や添加剤が使用されている。例えばキャスト成膜の場合は、高分子を有機溶媒に溶かして塗布し、溶媒を加熱除去する必要がある。塩化ビニルなどの樹脂の中には、高分子を柔らかくするための可塑剤が多く含まれている。イオン液体もこのような高分子材料の溶媒や添加剤としての使用可能性が期待され、研究が進められている。

(1) イオン液体を用いたセルロースの抽出

イオン液体と高分子の研究として最初に注目されたのは Rogers らが報告したセルロースに関する研究である^[1-25]。彼らは、イオン液体 1,3-ジアルキルイミダゾリウムクロリドが加熱下でセルロースを溶解することを見出し、これをバイオマスからのセルロースの抽出、精製や加工に展開できる可能性を示した。イオン液体の中でもクロリド塩は極性が高く、クロリドアニオンがセルロースのヒドロキシル基に配位し、水素結合を切断することによってセルロースは溶解する。しかしクロリド塩系イオン液体は一般的に融点が高いため、セルロースの溶解や処理に 100°C 以上の加熱が必要である。そのため、近年は低エネルギーでセルロースの溶解から処理までを行えるイオン液体の開発研究が盛んに進められている。低温でのセルロースの溶解に適した新規イオン液体の探索が行われた結果、アニオンとしてメチル亜リン酸を用いたものが、同種のカチオンを有するクロリド塩よりも低温でセルロースを溶解することが分かった^[1-45]。特に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチル亜リン酸 ([EMIM][MeO(H)PO₂]) のセルロース溶解性が高く、45°C、30 分間の攪拌で 10% のセルロース溶液が得られた (図 1.2.9 (a))。また非加熱での攪拌でもセルロースが溶解することが分かった。

イオン液体をセルロースの抽出溶媒として使用するために重要とされる物性は、高い熱安定性・低融点・低粘性の 3 つである。高い熱安定性はイオン液体を繰り返し使用するために必要な物性であり、これを満たすことで環境負荷が低減できる。低融点であることで、セルロース溶解の際に加熱が不要になることが期待され、低粘性であることでより高濃度のセルロース溶液を調整することができる。これら 3 つの物性を併せ持つイオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム次亜リン酸 ([EMIM][H₂PO₂]) が合成された (図 1.2.9(b))^[1-46]。このイオン液体は室温で液体である上に、室温での粘土が 65 mPa·s という低粘性を実現した。

上記 2 種のイオン液体でセルロースの溶解性をブラン粉末 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン的高分子複合体) を用いて比較したところ、[EMIM][MeO(H)PO₂] は 50°C、30 分の攪拌で 29% のセルロースが抽出できたのに対し、[EMIM][H₂PO₂] は同様の条件で 32% のセルロースを抽出し、さらに 120 分の攪拌で 41% のセルロースが抽出された。

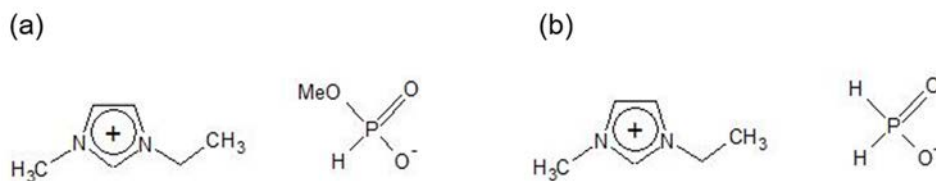


図 1.2.9. セルロース溶解に適したイオン液体の開発 ((a) [EMIM][(MeO)(H)PO₂], (b) [EMIIM][H₂PO₂])。

以上のように、近年注目されているバイオマスの有効利用のためにイオン液体が非常に有用であり、低エネルギーでセルロースの抽出や処理ができる溶媒として大いに期待されている。今後は、セルロースの抽出のみならず、加水分解などの処理を行いグルコース等の有用物質に変換することが重要であり、それらに適した新たなイオン液体の構造設計等、さらなる研究が必要である。

(2) イオン液体—高分子ゲル

イオン液体はもともと電解質用途として注目されていたため、イオン液体と高分子を複合化することで安定なゲルを作製することができれば固体電解質としての展開が期待される。アクリル系樹脂のポリメチルメタクリレート (PMMA) は、疎水性イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMIMNTf₂) に完全相溶するため、メタクリル酸メチル (MMT) と架橋剤を加えて重合するとイオン液体を担持したゲル (イオンゲル) を得ることができる。この手法を用いて、EMIMNTf₂ に MMT とエチレングリコールジメタクリレートを混合し、重合させることでイオンゲルを生成した例がある^[1-4]。このゲルは単一のガラス転移点を持ち、その値が PMMA のガラス転移点 (96°C) からイオン液体のガラス転移点 (-86°C) まで連続的に変化し、相溶系の挙動を示した。

これまでも通常溶媒を用いた高分子ゲルを作製した例は多くあったが、水であれば、ゲルの使用範囲は 0~100°C に限定されるなど、溶媒が蒸発してしまうため使用温度や使用環境に大きな制限があった。その点、イオン液体は使用温度範囲が広く、蒸気圧も極めて低いため蒸発することはなく、ゲルとしての物性が経時的に変化せず安定である。今回 PMMA と複合化した EMIMNTf₂ は 400°C 以上まで安定で、マトリックス樹脂である PMMA よりも安定なため、イオンゲルとしては初めて 300°C 程度の耐熱性を有することが示されている。イオンゲルは、液体を含む構造を持ちながら、イオン液体の高耐熱性、不揮発性を利用することで新しい高分子材料として期待されている。

1.2.6. イオン液体の可能性

(1) 無機合成反応場としての可能性

前述のように、イオン液体は反応溶媒や材料改質の分野で研究が進んでおり、他にも様々な材料合成や材料改質に使える可能性がある。例えば、イオン液体はそのイオン伝導度の高さと有機カチオンの極性から、マイクロ波吸収性が高く^[1-5]、マイクロ波加熱プロセスを用いて新規な材料合成方法を提案できる可能性がある。また、イオン液体の材料選択的な溶解性とイオン性は、金属酸化物の原料となる金属アルコキシドや加水分解後の金属酸化物前駆体の溶媒または安定化剤としても期待できる。本研究では、ゾルゲル法を用いた金属酸化物である二酸化チタンナノ粒子合成プロセスへイオン液体とマイクロ波を導入し、イオン液体が二酸化チタンナノ粒子の結晶成長や粒子径制御などに寄与する可能性を検証する。

(2) 高度な材料改質剤としてのイオン液体の可能性

4級アンモニウム塩やイミダゾリウム塩は粘土鉱物の有機化処理剤として広く使用されているが、イオン液体を構成するカチオン種の最適化により簡便に粘土鉱物を改質、剥離し、イオン液体の特性によってより分散性の高いナノ材料が構築できれば、樹脂の機能性を大幅に改善できる可能性がある。本研究では、粘土鉱物の改質剤としてイオン液体を使用し、イオン液体の特性を生かして高耐熱かつ単層剥離したクレイナノシートの分散液調製およびクレイ樹脂ナノコンポジット調整の可能性を検証する。

1.3. マイクロ波加熱による材料合成

1.3.1. マイクロ波加熱の原理

マイクロ波とは、波長 1 m から 100 μm 、周波数 300 MHz から 3 THz の電磁波のことを指し、無線・各種レーダー・通信・テレビなど、様々な分野で使用されている。その中でも電子レンジなどのマイクロ波加熱で使用され波長は 2~4 GHz であり、その加熱の原理には、誘電加熱・磁性加熱・ジュール加熱などがある^[1-47]。

(1) 誘電加熱

まずは、誘電加熱の原理とマイクロ波と液体物質の相互作用について述べる。マイクロ波には電場と磁場の両方の成分があり、その中で電場と物質が相互作用して起こる加熱が誘電加熱にあたる。水やアルコールなどの極性分子は、分子内にプラスとマイナスの電荷の偏りがあり分極しているため、電気双極子モーメントを持っている。液体分子の電気双極子モーメントは、全体として電荷を打ち消し合うようにランダムに配向しているため、液体全体としては分極していないが、マイクロ波の電場が印加されることで電気双極子は回転して電場の向きと平行になろうとする。これがマイクロ波と物質の相互作用の特徴であり、配向分極という。液体の配向分極は、マイクロ波の周波数に沿って同調して起こるが、実際にはマイクロ波の電場の振動に追従できず時間差が生じ、この遅れがエネルギー損失として熱に変わると考えられている (図 1.3.1) ^[1-48]。マイクロ波よりも周波数が低くなると、この分極と電場の振動のずれが徐々に解消され、物質は加熱されにくくなり、逆にマイクロ波よりも周波数が高くなると物質内部に電磁波自体が侵入しにくくなることで加熱が進みにくくなるのが分かっている。

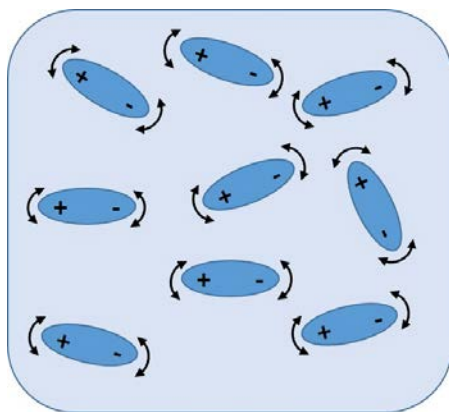


図 1.3.1. 誘電加熱イメージ図。

次に固体物質の誘電加熱原理について述べる。固体物質には導体と絶縁体があり、金属などの導体は自由電子を持つため電場を加えると自由電子が追従し電流が流れる。一方、絶縁

体は電子が拘束されているため電場を加えても電気を流さないが、電場を加えた絶縁体の中ではプラスとマイナスの電荷の偏りが生じている。これを誘電性と呼び、絶縁体は同時に誘電体でもあり、電荷の偏りの生じ方によってイオン分極と電子分極に分類される。固体物質においては、格子点と呼ばれる電子の位置のわずかな変異や構造のゆがみがマイクロ波の電場の時間変化に追従できないときにエネルギー損失が起こり、加熱される。このため、分極が小さく誘電率が低い絶縁体はマイクロ波の電磁場に対して応答しないため加熱されない^[1-49]。

(2) ジュール加熱

ジュール加熱は抵抗加熱とも呼ばれ、導体に電流が流れた時に生じる熱であり、液体の場合は電解質溶液などで起こる（図 1.3.2）。例えば電解質水溶液の場合は、水と比較して誘電損失が大きく上昇することから、電解質水溶液のマイクロ波加熱による温度上昇については、水がメインで起こる誘電加熱よりも、電解質由来のジュール加熱の方が中心であるといえる。塩化ナトリウム水溶液を電場のみで加熱すると、電場の浸透深さが浅く表面しか加熱されない。30°C の超純水と 0.125 N の塩化ナトリウム水溶液で電場の浸透深さを調べたところ、超純水では約 21 mm であったのに対して、塩化ナトリウム水溶液では約 8.8 mm と浅くなっていることが分かった^[1-50]。一方、磁場由来の過電流損失では、ジュール加熱により効率よく加熱を行うことが可能である。

固体物質の場合も、導体に起こるのがジュール加熱である。マイクロ波の電磁場に反応して導体の電子が動くことでジュール加熱が発生するが、金属のように自由電子濃度（キャリア濃度）が高くなると誘起された表面電流によってマイクロ波が遮蔽され、導体の中にマイクロ波がほとんど侵入できず、加熱されない。

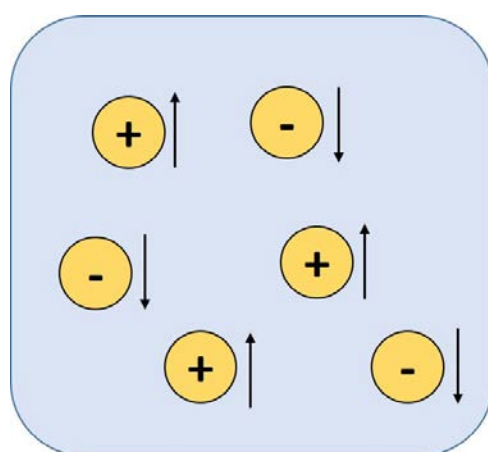


図 1.3.2. ジュール加熱のイメージ図。

(3) 磁性加熱

磁性加熱は固体物質に対して起こる磁場の損失による加熱であり、この損失はヒステリシス損失と渦電流損失がある。ヒステリシス損失は、強磁性体に外部から磁場を印加したときに磁区の向きが変わる際の損失であり、磁区とは、強磁性体内部の磁化がある方向へ向きが揃った領域に分かれているその領域のことをいう。強磁性体にマイクロ波を照射したとき、マイクロ波磁場の強度に比例して磁区の変化割合も大きくなり、強磁性体は外部磁場がゼロになっても磁化が残留するためにヒステリシス曲線を描く。このヒステリシス曲線が描く内部面積に相当するエネルギー分が損失となり熱に変わることによって加熱される^[1-51]。そのため、ヒステリシス損失は外部磁場をゼロにした条件で磁場が残留する強磁性体に限られ、常磁性体や反磁性体にはマイクロ波によるヒステリシス損失はない。

渦電流損失による加熱は、印加されたマイクロ波磁場によって生じる誘導電流によって進む抵抗加熱であり、前項のジュール熱と似ている。渦電流損失による磁性加熱は、磁場によって励起された誘導電流によって起こるものであるため、磁性損失に分類され、主に金属粉末の加熱で重要な役割を持っている。磁性加熱は固体物質の透磁率や非磁性損失が加熱効率に大きく寄与するが、磁性損失には周波数依存性があり、粒子径によって最大磁性損失が得られる周波数に変化する。例えば、マグネタイト粒子の場合、38～62 μm の粒子径では最大磁性損失は 2.56 GHz で得られ、100～180 μm の粒子径では 0.706 GHz が最大磁性損失の周波数となる。このように金属粉末の透磁率や磁性損失は粒子径に大きく依存し、マイクロ波での加熱効率を高めるためには粒子径が重要な要素である^[1-52]。

1.3.2. マイクロ波加熱の特徴

1.3.1 で述べたようにマイクロ波加熱は、通常のオープンやオイルバスなどによる加熱とは大きく異なるため、合成反応を行う上で様々な利点がある。マイクロ波加熱の特徴は、(1) 内部加熱ができること、(2) 物質を選択的に加熱できること、(3) 精度の高い加熱制御ができること、(4) 環境への負荷が低いこと、(5) 省エネルギーなどが挙げられ、それぞれについて以下に詳しく述べる^[1-53]。

(1) 内部加熱ができる

誘電体を加熱する場合、通常のオイルバスやオープンではその熱伝導率の低さから系内の中心部まで加熱するには時間がかかるが、マイクロ波の場合は、誘電体そのものがマイクロ波を吸収し自己発熱するため熱伝導率には依存せず、また複雑な形状であっても内部から均一に加熱され、系内を迅速に加熱することが可能である。これが通常の加熱ではできないマイクロ波加熱の大きな利点の一つである。

(2) 物質を選択的に加熱できる

マイクロ波加熱は、マイクロ波によるエネルギー損失が起こる物質のみで起こるため、系内の目的物のみを選択的に加熱することができる。また、例えば系内に比誘電率の差が大きい複数の物質がある場合は、マイクロ波照射時の各物質の加熱挙動が大きく異なる。これにより、系内に局所的な高温部分が発生する場合もある。

(3) 精度の高い加熱制御ができる

マイクロ波加熱は、物質そのものが発熱するため、マイクロ波照射を止めることで外部雰囲気（空気や反応容器）によって急速に冷却される。そのため、マイクロ波の出力強度やオンオフの切り替えによって精密な温度制御をおこなうことが可能である。

(4) 環境への負荷が低い

マイクロ波加熱は電気で駆動し、化学燃料等を必要としないためクリーンなエネルギーである。

(5) 省エネルギー

通常、容器と物質の間に熱伝導性の低い空間（空気）があり、通常加熱の場合は容器の外から中の物質を加熱するには長時間を要するが、マイクロ波は空間を伝搬して物質を直接加熱することができる。製造においても炉体や雰囲気を加熱する必要がなく余分なエネルギーを必要としない。

これらの特徴を活かしたマイクロ波加熱合成のシステムを設計できれば、迅速に目的の物質を効率よく合成できる可能性がある。本研究で使用したイオン液体は、分極したカチオンを有すると同時にイオン性も有しており、1.3.1 における誘電加熱とジュール加熱両方の加熱効果が得られることから、迅速な反応場の加熱がマイクロ波によって行える可能性がある。

1.3.3. マイクロ波加熱の応用例

マイクロ波を用いた反応例は多く報告されており、(1) 有機合成、(2) 金属錯体合成、(3) 金属ナノ粒子合成、(4) 金属酸化物合成などが挙げられる。いずれもマイクロ波加熱の特徴を活かした合成反応と言える。以下に、それぞれの合成例について詳しく記述する。

(1) 有機合成

マイクロ波を用いた有機合成反応は、迅速かつ高収率・高選択性・低環境負荷など、従来加熱法と比較して様々な利点があり、環境に優しい合成法として注目されている。マイクロ

波加熱を用いて有機合成を行う場合は、これらの特徴を活かすため、溶媒自体を使用しない（無溶媒）合成反応や、有機溶媒の使用量を通常の加熱反応よりも大幅に削減した合成反応、水やイオン液体などの低環境負荷な液体を使用する合成反応が報告されている。

水を溶媒とした合成例としては、第 3 級アミンの合成やアリアルアミドの合成などが挙げられ、これらはマイクロ波加熱することによって効率的に進行することが分っている^[1-54]。通常加熱の場合、第 3 級アミンを合成するのに 12 h の加熱が必要であるが、マイクロ波加熱では 20 min で合成が完了するため、大幅な時間短縮と省エネルギーが実現する（図 1.3.3）^[1-55]。

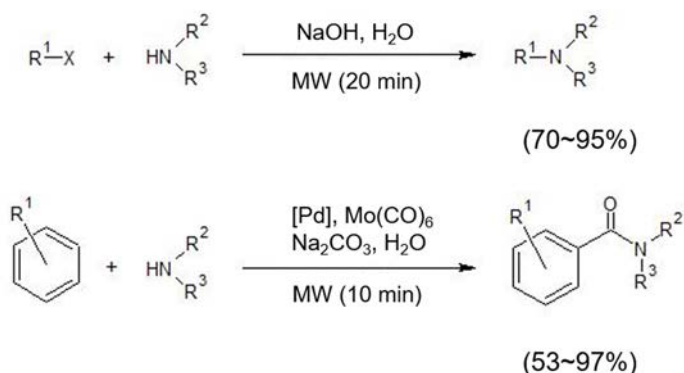


図 1.3.3. 水溶媒を用いたマイクロ波加熱有機合成例。

イオン液体を溶媒として用いたマイクロ波加熱有機合成の例としては、ベンゾチアゾールの合成が挙げられる。イオン液体として、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド（1-pentyl-3-methylimidazolium bromide; PMIMBR）を用い、合成原料としてアミノチオフェノール（aminothiophenol）とベンズアルデヒド（benzaldehyde）を混合し、マイクロ波照射 3～5 min という短時間で 2-アリルベンゾチアゾール（2-allylbenzothiazole）を得た（図 1.3.4）^[1-56]。この反応で使用するイオン液体（PMIMBR）は熱安定性が高く反応終了後容易に分離・回収し再利用できるため、環境に優しい合成反応である。

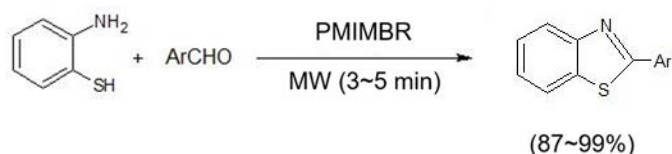


図 1.3.4. イオン液体を用いたマイクロ波加熱有機合成例。

無溶媒で行う有機合成例は高効率的に進行する合成反応が多数報告されており、特に原

料のいずれかが液体の場合や、加熱によって融解し液体になる場合は、合成原料自体が溶媒としての役割も果たす。無溶媒有機合成例の中にはアルミナやシリカ、粘土などを担体として用いる合成方法もある。無溶媒有機合成の例としてエステル化反応が挙げられる。カルボン酸とアルコールを等モルで混合し、触媒として *p*-トルエンスルホン酸 (PTSA) を添加し、希釈溶媒は加えずにそのまま 2 min マイクロ波を照射するだけで反応が完結し、高収率でエステルを得ることができる^[1-57]。この反応においては、固体酸の触媒として粘土鉱物であるモンモリロナイトや酸性のゼオライトを用いた場合も同様に短時間で反応が完了する (図 1.3.5)。

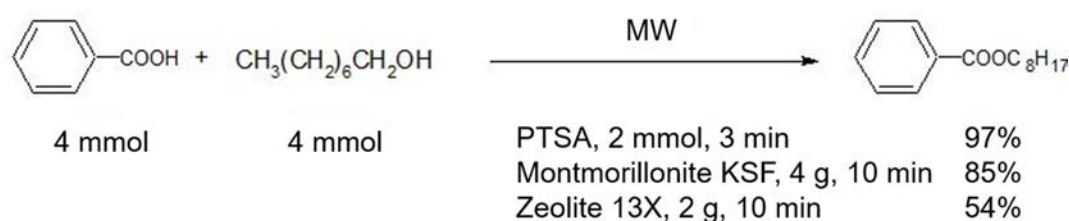


図 1.3.5. 無溶媒でのマイクロ波加熱有機合成例。

(2) 金属錯体合成

金属錯体は、近年有機 EL や色素増感型太陽電池などのエレクトロニクス分野において機能材料として注目されており、多くの研究開発が行われているが、現在研究されている機能性金属錯体は、フタロシアニンやポルフィリンを配位子とする合成が困難なものや、中心金属に配位子の置換不活性金属であるルテニウムやロジウム、インジウムを持つ金属錯体が多い。そのため、目的の錯体を合成するまでの合成過程が複雑であったり、合成条件が高温・長時間を必要とし、さらに副生成物が多く収率が低いというのに精製に手間がかかるなど、合成において多くの課題がある。マイクロ波加熱を採用することで、高純度な金属錯体を迅速に合成できる可能性があるため、近年マイクロ波を使った金属錯体合成について研究が進んでいる。

例えばポルフィリンを配位子とする金属錯体については、固体酸上での無溶媒合成が検討されている。Petit らの報告によると、収率は低いが用いる固体酸の種類によって収率が異なることが報告されているほか、マイクロ波の振動モードによっても収率が変化することが示された^[1-58]。マイクロ波条件としては 2.45 GHz のシングルモードでは出力を上げるにつれて収率が向上することが分かった。一方、マルチモードでは 600 W でもシングルモードの 90 W よりも収率が低かった。

また、フタロシアニン錯体もマイクロ波照射による合成が行われている。フタロシアニン

類を出発原料として用いた場合の通常加熱での合成では収率が5~10%と低く、低収率が課題となっている^[1-59,60]。これは、溶媒として用いるキノリンと、配位子の出発原料が、高い反応温度(190°C, 1 h)で金属塩を添加する前に分解するためと考えられる。一方、マイクロ波加熱を用いると、昇温スピードが通常加熱と比較して非常に早く、反応条件も190°C, 15 min という短時間で収率が45~78%と大幅に改善した^[1-61]。これはマイクロ波による高速加熱効果が活かされた例と言える。

(3) 金属ナノ粒子合成

金や銀などの金属ナノ粒子合成によく用いられる方法として、ポリオール法がある。ポリオール法とは、反応溶媒としてエチレングリコールなどの高沸点アルコールまたはジオールを用いるものである。通常加熱によるポリオール法の課題は、高沸点のポリオールの加熱に時間がかかることと、加熱中に金属ナノ粒子の精製が始まってしまうことで粒子径制御が難しいことである。ポリオールは誘電損失が大きいためマイクロ波照射により効率よく加熱することが可能であり、マイクロ波加熱法に適した合成系と言える。マイクロ波とポリオール法の組み合わせで迅速に金属ナノ粒子が合成できることを Tsuji らが報告している。具体的に塩化金酸を原料として、PVP を表面修飾剤として用い、エチレングリコール中でマイクロ波照射 2 min (196°C までの加熱所要時間: 1 min、196°C キープ時間: 1 min) で金ナノ粒子が合成された^[1-62]。196°C までの昇温が 1 min で完了することが、マイクロ波加熱での大きな利点と言える。

上記と同様の手法で、銀ナノ粒子の合成も可能である^[1-63]。塩化銀酸を原料とし、PVP を表面修飾に用いてエチレングリコール中でマイクロ波加熱 198°C で 0.5~8 min 間行うことにより、銀ナノ粒子を得た。

このように、溶媒がマイクロ波加熱に適したものの場合は、加熱方法をマイクロ波に変えるだけで、合成時間の大幅な短縮と省エネルギーが得られる場合が多い。

(4) 金属酸化物合成

マイクロ波加熱で金属酸化物ナノ粒子を合成した例も報告されている^[1-64]。四塩化チタンと塩化バリウム二水和物と水酸化カリウムを水中で混合し、マイクロ波照射を 30 min 行うことでチタン酸バリウムナノ粒子が生成した。この時得られたチタン酸バリウムナノ粒子の結晶子サイズは、同時間の水熱合成法で得られたチタン酸バリウム結晶子サイズよりも小さいことがわかった。

また、前項の金属ナノ粒子と同様に、ジオール中でオルトチタン酸テトライソプロピル (titanium tetraisopropoxide; TTIP) をマイクロ波照射により加水分解し、二酸化チタンナノ粒子を合成した報告がある^[1-65]。1,4-ブタンジオールや1,5-ペンタンジオールを溶媒として、マイクロ波照射 30 min (240°C) でアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子が生成した。この時得られた二酸化チタンナノ粒子の粒子径は、1,4-ブタンジオール溶媒中では 5.3 nm、1,5-ペ

ンタンジオール溶媒中では 8.3 nm と、溶媒によって粒子径が変化した。

1.3.4. マイクロ波加熱を用いた無機材料合成の可能性

マイクロ波加熱は、オイルバスなどの通常の加熱法とは加熱のメカニズムが全く異なり、選択的または局所的な加熱が可能であることや、内部加熱が可能であることが特徴である。有機合成ではこの特徴を活かして、無溶媒合成反応や、水を溶媒とした合成反応、マイクロ波加熱に適した溶媒を用いた合成反応など、低環境負荷かつ高効率な合成研究が進んでいる。金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子においても、ポリオール法などのジオール類等を用いた合成反応において、ジオール類の誘電損失を利用したマイクロ波加熱による合成反応が報告されている。一方、誘電加熱およびジュール加熱双方が起りマイクロ波加熱がより効果的なイオン液体については、金属酸化物合成の報告例がまだ見られない。イオン液体は、マイクロ波加熱に適しているだけでなく、そのイオン性や極性が反応場に与えるため通常の有機溶媒では起り得ない反応や反応に与える効果があると期待される。

1.4. 金属酸化物ナノ粒子の合成

1.4.1. 金属酸化物ナノ粒子の実用例

ナノ粒子はミクロンサイズ以上の粒子では得られない性質や機能を有することから、機能性材料として盛んに研究が進められている。ナノサイズの粒子になることで得られる性質としては、光散乱の低下にともなう透明性や、比表面積増加にともなう表面特性、シングルナノサイズの粒子における量子サイズ効果などが挙げられる。これらの性質が発現することで、機能性材料として活用できる用途が大きく広がり、様々な分野で利用されている。この章ではナノ粒子の中でも一般的に広く使用されている金属酸化物ナノ粒子の実用例について紹介する。

金属酸化物として広く工業的に使用されているものとしては二酸化ケイ素や二酸化チタンが主に上げられる。二酸化ケイ素ナノ粒子はこれまで多くの研究者により製造法や用途開発が行われ^[1-66,67]、様々な粒子径のナノ粒子が製造、利用されている。粒子径が 30 nm 以下の二酸化ケイ素ナノ粒子は透明度が高いため、プラスチックの高硬度化や低硬化収縮などの機能性を向上するためのフィラーとして多く用いられている。また、粒子径が 40~80 nm の二酸化ケイ素ナノ粒子はその硬度の高さを利用して、シリコンウエハや電子材料基板の研磨剤として使用されている^[1-68]。

二酸化チタンは金属酸化物の中でもサイズや結晶形によって多くの用途を持ち、顔料、日焼け止め、樹脂用フィラー、光触媒、色素増感型太陽電池の電極材料、オフセット印刷の感光体など、様々な分野で使用されている。二酸化チタンの結晶形にはアナターゼ型・ルチル型・ブルッカイト型と 3 種類あり、その中で工業的によく使用されるのはアナターゼ型とルチル型である。粒子径が約 10~50 nm のルチル型二酸化チタンナノ粒子は、透明性・紫外線遮蔽・可視光散乱・高屈折率などの性質を持つため、化粧品・塗料・反射防止膜等の用途で使用されており^[1-69]、粒子径が数~30 nm のアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子は、透明性・光触媒活性・高比表面積等の性質を活かして、光触媒や太陽電池用の触媒担体等の用途で使用されている^[1-11]。また、それよりも大きい数百 nm のナノ粒子は、塗料の白色顔料をはじめ、紙や化粧品の添加材として用いられている^[1-70,71]。上記のように様々な用途で使用されている二酸化チタンの中で、光触媒や太陽電池用触媒担体として使用されるアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子は、その粒子径・形状・結晶性が物性に大きく影響する。一般的に表面積が大きい方が光活性は高くなるため、二酸化チタンナノ粒子の形状を針状・チューブ状・シート状にする、もしくは粒子径をさらに小さくしてシングルナノメートルスケールのサイズにするなどの研究が行われており^[1-72,73]、その性能をさらに高めるために形状のみならず結晶性の高いアナターゼ型二酸化チタンが求められている。

1.4.2. 金属酸化物ナノ粒子の合成例

1.4.2.1. 二酸化ケイ素ナノ粒子の合成法

ここでは、金属酸化物ナノ粒子の合成方法について二酸化ケイ素と二酸化チタンに分けていくつか例を記載する。二酸化ケイ素は、工業的な製造方法としては湿式法と乾式法に大きく分けられており、湿式法には水ガラスを原料とする製造方法がよく用いられ、その合成条件によって、沈降シリカ、ゲルシリカ、コロイダルシリカと、生成する二酸化ケイ素の名称が異なる。この中で沈降シリカとゲルシリカは、製造過程に凝集が生じるため二次粒子径がミクロンサイズとなり、コロイダルシリカはナノサイズの二酸化ケイ素粒子である。湿式法には他にも、水ガラスではなくアルコキシシランを原料として用いるゾルゲル法もあり、アルコキシシランが水ガラスと比較して高価なため、工業的には高純度な二酸化ケイ素微粒子が求められる場合に使用される他、研究分野では広くこの合成法が用いられている。乾式法では四塩化ケイ素の火炎加水分解法（火炎法）が用いられている。以下に、二酸化ケイ素の各合成法について詳しく述べる。

(1) 沈降シリカの合成法（湿式法）

湿式法による工業的な二酸化ケイ素粒子の合成は、一般的にケイ酸ナトリウム（水ガラス）と硫酸の中和反応によって行われる（図 1.4.1）。沈降シリカの合成条件の特徴は、アルカリ性領域で反応を進めることであり、それによって二酸化ケイ素の一次粒子の成長の進行が早く、これがフロック状に凝集して沈降する。反応温度や pH、塩濃度を制御して一次粒子の成長をコントロールすることにより様々な凝集構造を持つシリカを得ることができる。例えば、低温で中性の pH 領域かつ高い塩濃度の条件では一次粒子の成長が抑制され、この状態で凝集を起こさせた後にさらに一次粒子を成長させることで、従来の製造方法で得られる二酸化ケイ素粒子に比べて比表面積が高く細孔容積や吸油量が高い傾向があることが分かっている^[1-74,75]。

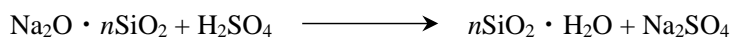


図 1.4.1. 水ガラスを原料とする湿式法の化学反応式。

(2) ゲルシリカの合成法（湿式法）

ゲルシリカは沈降シリカと同じく水ガラスと硫酸との中和反応によって行われるが、沈降シリカとは異なり、中和反応を酸性の pH 領域で行うことが特徴である^[1-76]。酸性条件下で反応を行うことにより、一次粒子径の成長が抑えられた状態で凝集を起こすことで、凝集体が 3 次元の網目構造を形成し反応液全体がゲル化する。このような反応液全体のゲル化は、反応液中の水ガラス濃度が高い状態（15～25 wt%）で起こり反応も短時間で進むた

め、製造設備における攪拌部は剪断力の高い攪拌ノズルが用いられることが多い。ゲルシリカはゲル化した反応液を微粉碎することによって得られる。ゲルシリカは一般的に、沈降シリカと比較して一次粒子同士のシロキサン結合力が強く、二次粒子として硬度が高いと言われているため、フィルムのアンチブロッキング剤などの強剪断による分散系で、二酸化ケイ素の凹凸を利用する分野でゲルシリカが用いられる。

(3) コロイダルシリカの合成法（湿式法）

コロイダルシリカも沈降シリカやゲルシリカと同様の水ガラスと硫酸の中和反応によって形成されるが、一次粒子を成長させながら凝集を pH 調整などにより抑制して、安定な一次粒子分散液として得るものである^[1-66]。この合成法では原料濃度、温度や pH、熟成等の反応条件によって一次粒子径を制御することができるため、約 10 nm～数百 nm のコロイダルシリカ粒子を合成することができる。さらに湿式法で得られる二酸化ケイ素粒子の表面にはシラノール基が多く残っているため、これらをシランカップリング剤などで表面修飾することで、分散媒を水から有機溶媒に置換することも可能である。また、コロイダルシリカを表面修飾して樹脂と複合する研究も行われている^[1-77]。

(4) ゴルゲル法（湿式法）

ゾルゲル法とは金属アルコキシドの加水分解、重縮合により、粒子、ファイバー、バルク体など様々な形状の金属酸化物を合成する手法である。原料としてアルコキシシランを用いることで二酸化ケイ素ナノ粒子を得ることができる。アルコキシシランから非晶質の二酸化ケイ素粒子を合成する方法は 1968 年に Stober らによって報告されており^[1-78]、この手法を応用して様々なナノ粒子の合成方法が研究されている^[1-79,80,81,82,83]。アルコキシドは、アルコキシ基の長さによって反応速度が変わるため、アルコキシドの種類や濃度、溶媒、触媒種、反応温度などの反応条件を制御することによって、ナノ粒子の粒子径を制御することができる。前述のコロイダルシリカと同様に、粒子表面を修飾することによって、有機溶媒への親和性を高めたり、樹脂との親和性や反応性を持たせることで複合体を形成するなど、様々な応用研究が行われている。また、アルコキシシランを原料に用いることによって、水ガラスよりも純度の高い二酸化ケイ素粒子を得ることができる。

(5) 火炎法（乾式法）

乾式法で二酸化ケイ素ナノ粒子を製造する方法として良く用いられるのが火炎法であり、この手法で得られる二酸化ケイ素ナノ粒子をヒュームドシリカナノ粒子と呼ぶ^[1-84]。この製造法は 1942 年に Kloepfer によって開発されている^[1-85]。その製法は四塩化ケイ素を酸素と水素の混合気中で燃焼させることで高温気相加水分解させるもので、下図に示すように副生成物として塩酸が発生する。

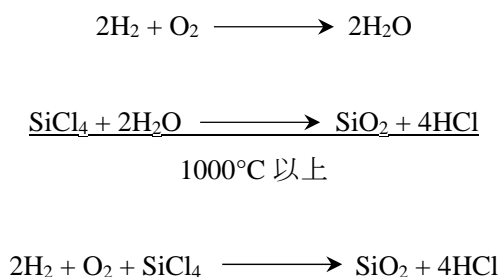


図 1.4.2. 火炎法による二酸化ケイ素ナノ粒子合成の化学反応式。

日本で 1972 年に特許取得された製法によると、二酸化ケイ素原料である四塩化ケイ素の供給量や火炎中での滞留時間、火炎の温度（700～1400°C）、酸素と水素の供給比率、得られた二酸化ケイ素を凝集させるプロセスの長さ等の製造条件をコントロールすることで、比表面積が 50～380 m²/g のヒュームドシリカ粒子を合成している^[1-86]。この製法で得られる二酸化ケイ素ナノ粒子の特徴は、製造工程中に一度も液相状態になることなく粒子が製造されることにより粒子同士の凝集力は弱く、液体等への分散性が優れていることである。火炎法による製造は、現在も基本的には上記のプロセスで製造されており、工業的にナノ粒子を連続大量合成する手法として確立されている。

1.4.2.2. 二酸化チタンナノ粒子の合成法

二酸化チタンナノ粒子は、湿式法で製造されており硫酸法や塩酸法が用いられることが多い。研究分野ではチタンアルコキシドなどを原料とし、ゾルゲル法や水熱合成法で合成された報告が多く、粒子径、形態、結晶系などを制御する様々な研究が行われている。

(1) 硫酸法（湿式法）

顔料用途として使用される粒子径 100 nm 以上の二酸化チタンナノ粒子やチタニアゾル、触媒用二酸化チタンなどは、図 1.4.3 のような硫酸法によって製造されることが多い^[1-87]。硫酸法では、イルメナイト（FeTiO₃）を用いて、これを微粉碎した後に濃硫酸に溶解して鉄

を硫酸鉄 (FeSO₄) として分離・除去し、オキシ硫酸チタン (TiOSO₄) を得る。

このオキシ硫酸チタンを水抽出し、抽出液に残った硫酸鉄を晶析によって除去した後、オキシ硫酸チタンを加熱沸騰して加水分解すると、含水酸化チタンが析出する (TiO₂・H₂O)。この加水分解の工程で、二酸化チタンの結晶形 (アナターゼまたはルチル) や粒度、白色度などの顔料としての特性が決まるため、TiO₂ 濃度や硫酸濃度 (pH)、硫酸鉄濃度や加水分解時間などの反応条件のコントロールが重要である。

この含水酸化チタンは、その後の二酸化チタンの用途によって処理条件が異なる。顔料用二酸化チタンとしてルチル型二酸化チタンを形成する場合は、より低温でルチル転移するように加水分解工程で処理が行われている場合が多く、この含水酸化チタンは 750°C 程度で溶融が始まり、液相流動状態となる。この溶融流動状態の中でアナターゼ型からルチル型に転移し、粒子は焼結しながら成長していきルチル型の顔料二酸化チタンが得られる。焼成後の二酸化チタンはミリサイズになっているため、湿式粉碎工程を入れることにより約 200～300 nm の二酸化チタン粒子を得る。

チタニアゾルは含水酸化チタンの二次粒子の解膠によって得られる。加水分解後に得られる含水酸化チタンの結晶子径は 3～5 nm であり、これが集まって 40～80 nm のミセルを形成し、更にこのミセルが凝集して二次粒子を形成している。触媒用の二酸化チタンは、顔料用二酸化チタンと同様に含水酸化チタンを焼成することで得られる。触媒用二酸化チタンは触媒活性を高めるためにその比表面積が重要であり、焼成温度などの条件が比表面積をコントロールする因子である。さらに含水酸化チタンに残留している SO₃ は焼成時のルチル化や粒子の成長、比表面積に大きな影響を及ぼすため、焼成前に十分に取り除くこともある。含水酸化チタンを加熱していくと約 400°C で脱水が完了し、その時はまだ 3～5 nm の結晶子は残っている。ここからさらに温度を上げると約 550°C で SO₃ が脱離し、同時に結晶子の溶着が始まる。SO₃ と結晶子の溶着が完了すると、ミセル単位 (40～80 nm) にアナターゼ型結晶粒子が形成する。このとき、焼成の 400～550°C の間に、結晶子の溶着が進行するに従い比表面積も小さくなるため、焼成条件のコントロールは触媒活性を高める上で重要である。

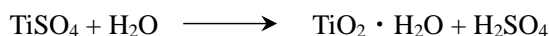
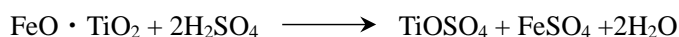


図 1.4.3. 硫酸法による二酸化チタン粒子合成の化学反応式。

(2) 塩酸法（湿式法）

塩酸法は、イルメナイトや合成ルチルなどをコークスと塩素と反応させて塩素化し、ガス状の四塩化チタンを得てこれを冷却、液体化した後に高温で酸素と反応させることで酸化し、二酸化チタンを得る方法である^[1-87]。この反応では出発原料のチタン濃度が低いと不純物に塩素が多く消費されることから、イルメナイトよりも合成ルチルの方が製造には多く用いられている。この際、酸化反応で生成する塩素ガスは、次の塩素化反応で再利用される（図 1.4.4）。

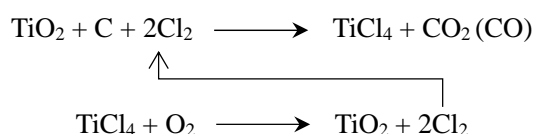


図 1.4.4. 塩酸法による二酸化チタン粒子合成の化学反応式。

この製造方法で得られる四塩化チタンは、冷却液体化の上精製され、精製された四塩化チタンは顔料用二酸化チタン、導電性二酸化チタン、超微粒子二酸化チタン、針状二酸化チタン、感光性二酸化チタン、高純度二酸化チタンなどの機能性材料の原料となる。四塩化チタンから二酸化チタンを合成する方法には気相法（気相酸化法）と液相法（加水分解法）がある。気相法と液相法のどちらを選択するかは、その二酸化チタンの用途と必要特性によって決められる。例えば顔料用二酸化チタンの場合は、ルチル化度が 99% 以上で粒子径が 200～300 nm であること、そして工業的には四塩化炭素の反応率が 100% であることなどが挙げられ、さらに製造装置の面でも気相で析出した二酸化チタン粒子が反応器内壁を閉塞しない事や気相法特有の高熱（1000°C）に十分耐えうる反応器の材質などが求められる。これらをクリアしながら定常的に気相法で二酸化チタンを製造するためには、ルチル化促進剤や耐候性付与剤、付着防止剤、粒径コントロール剤などの添加剤が用いられる。

四塩化チタンから導電性二酸化チタンを合成する際には、液相法（加水分解法）が選択される。四塩化炭素原料溶液中に塩化錫と塩化アンチモンを添加して加水分解することにより二酸化チタン表面がコーティングされ、その後焼成することによって導電性二酸化チタンが得られる。また、顔料用二酸化チタンよりも小さい 20 nm 程度の二酸化チタンナノ粒子を得たい場合も加水分解法が用いられる。これは気相法で二酸化チタンナノ粒子を製造するためには、四塩化チタンの濃度を下げる必要があり、製造工程の都合上、気相酸化法で生成した塩素を次の塩素化反応に再利用する機構になっているため行程中で反応器内の四塩化チタン濃度を下げるのが難しく、また四塩化チタンの分圧を下げるために不活性ガ

ス（アルゴンなど）で反応器内の反応ガスを希釈することで 20 nm 程度の二酸化チタンナノ粒子を製造することは技術的には可能であることは分かっているが、希釈ガスによって製造コストが大きく上がるため現実的ではない。以上のことから、20 nm 程度の二酸化チタンナノ粒子を得るためには、液相法が適している。具体的には四塩化チタン水溶液をアルカリで中和することによって含水酸化チタンナノ粒子が得られる。この時の粒子径は、中和する際のアルカリ種、原料のチタン濃度、中和時の pH、反応温度、反応時間などによって制御される。焼成はなるべく粒子成長しないように低温で行われ、用途によっては表面処理が行われる場合もある。

(3) 水熱合成法（湿式法）

水熱合成法の定義は、100°C、1 気圧以上の高温高压下の水を利用する合成法である^[1-88]。高温高压下での反応を行うために、通常高温高压容器であるオートクレーブが必要である。高温高压下の水の性質は常圧の水とは異なり、密度、粘性、誘電率、表面張力などの各物性は温度が上昇するとともに減少する。また、水のイオン積は温度上昇に伴って増加し、270°C で極大値となる。このように、高温高压下の水は、常圧の水には溶解しない有機物を溶解したり、100°C 以上の温度環境を提供したり、イオンや分子が拡散しやすく反応速度が向上したりするなど、優れた溶媒となる。そのため、水熱合成法を用いて様々な金属酸化物を合成する研究が行われている。また、溶媒に水ではなくアルコールなどの有機溶媒を用いて高温高压で反応を行う手法をソルボサーマル法と呼ぶ^[1-89]。

水熱合成法は、硫酸法等の湿式法と比較して不純物が少なく、短時間で結晶粒子が合成でき、さらに粉碎、分級などの後処理なしに直接合成が可能であることが特徴である。また、反応条件を制御することによって、ナノ粒子からセンチメートル単位の単結晶までさまざまな大きさの粒子を合成できることも大きな特徴である。水熱合成法は 1997 年頃から急激に研究報告が増えており、これは水熱合成法がナノチューブやメソポーラス粒子などの形態制御が可能であることに起因している。二酸化チタンの形態制御についてはチタニアナノチューブが有名である。水熱合成法によるチタニアナノチューブは Kasuga らによって初めて報告された。チタニア原料を 5~10 M の水酸化ナトリウム水溶液中で 110°C、20 時間水熱処理した後、生成物を水または塩酸で処理することにより、外径 8 nm、内径 5 nm、長さ 100 nm の中空針状結晶が容易に得られる。

(4) ゴルゲル法（湿式法）

ゴルゲル法は、二酸化ケイ素の合成法と同様に、オルトチタン酸テトライソプロピル（titanium tetraisopropoxide; TTIP）などのチタンアルコキシドを原料とし、加水分解、脱水縮合反応を経て二酸化チタンが形成される^[1-90]。数十 nm のナノ粒子の合成はこのゴルゲル法を用いた研究例が多く報告されている。TTIP の加水分解と脱水縮合の反応速度は速く反応の制御が難しいため、二酸化チタン前駆体をトリエタノールアミンなどの塩基、もしくはは

塩酸などの酸を用いて安定化させることで反応速度や核生成の制御を行っている例が多い。また、エチレンジアミンやオレイン酸などを形態制御剤として添加することで、粒子形状の制御も行われており、針状、球状など様々な形状の二酸化チタン粒子が合成されている。

1.4.3. 金属酸化物ナノ粒子合成における問題点

金属酸化物ナノ粒子は高結晶性かつ粒子径が小さければ小さいほど表面積が大きくなり、光触媒活性などの特性が向上する。二酸化チタンナノ粒子は、前述のように多くの用途があるため盛んに研究が行われておりナノ粒子の合成例は多い。10 nm 程度の二酸化チタンナノ粒子の合成は多く報告されているが、シングルナノサイズの二酸化チタンナノ粒子を、簡便にかつ短時間に合成した例はあまり見られない。反応条件として通常加熱を選択した場合は、昇温時間が長くなることや、温度の不均一が発生することから、シングルナノサイズの粒子を迅速に合成することは難しく、結晶性を上げるための加熱処理が行われることもあり、これらの工程により結晶径が大きくなる。本研究では、イオン液体を反応場を使用し、イオン液体の加熱に適したマイクロ波を組み合わせることにより、常圧雰囲気下で簡便かつ迅速にシングルナノサイズの二酸化チタンを合成する検討を行った。イオン液体はマイクロ波加熱に適しているだけでなく、そのイオン性や極性が二酸化チタン前駆体に作用することも期待される。またイオン液体は熱安定性が高いことから再利用可能な溶媒としても注目されており、クリーンな合成方法と言える。

1.5. 樹脂との複合化に向けた無機フィラーとしての粘土鉱物

1.5.1. 粘土鉱物と樹脂の複合材料の必要性和歴史

(1) 樹脂と無機材料との複合化

無機材料を樹脂などに充填するフィラーとして使用する研究は多く行われており、樹脂の高機能化の分野で特に注目されている^[1-91,92,93,20]。樹脂を電子機器や車、飛行機等の構造材料として使用する際、樹脂単体では熱特性や機械特性が不足する 경우가多くあり、フィラーの添加によってこれらの特性を向上する研究が行われている。例えば、ポリプロピレンやナイロンなどの熱可塑性樹脂の高機能化については炭素繊維やガラス繊維などの短繊維が古くから用いられている^[1-94]。この短繊維を無機ナノシートに置き換えることで、繊維の充填では得られなかった高機能化が期待できることから、無機ナノシートの研究が盛んに行われている^[1-95]。

(2) 樹脂と粘土鉱物との複合化

無機ナノシートとしてもっとも注目されているのは粘土鉱物である。その理由は、安価で供給が安定していること、シート表面に高い活性を持ち、厚さ約1 nmで大きさが数十nm～サブミクロンオーダーと広い表面積を持つことである。ガラス繊維の太さが13 μm、長さが約300 μmとすると、粘土鉱物とガラス繊維を同体積充填した場合、粘土鉱物の方が約 10^9 倍の数の粒子を充填できることになり、フィラーの比表面積も格段に増大する。また、ガラス繊維は、複合材料のマトリックス内で、樹脂と弱い分子間力でしか相互作用していないが、粘土鉱物を使用することで、粘土鉱物の化学的な吸着力を利用し、樹脂-フィラー間で化学的に強い相互作用を持たせることができ、複合材料の高機能化がさらに向上すると期待されている。

光学樹脂の高機能化においては、プロセス上で必要とされる加熱温度に光学的に耐える樹脂材料が求められている。光学樹脂に用いられている代表的なフィラーには、ガラス繊維、ナノ粒子、ナノシートがある。各種フィラーの樹脂添加イメージを図1.5.1に示し、それらの各樹脂特性に対する添加効果を表1.5.1にまとめた。

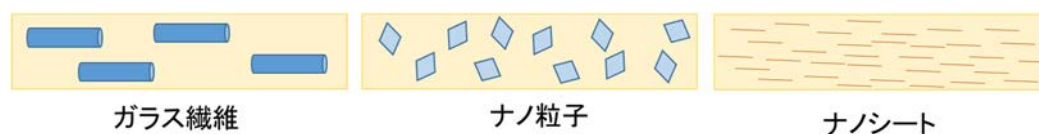


図 1.5.1. 各種フィラーの樹脂への添加イメージ。

表 1.5.1. 各種フィラーの樹脂への添加効果。

材料	アスペクト比	熱特性	機械特性	水蒸気バリア性	透明性
ガラス繊維	低	○	○	×	×
ナノ粒子	低	○	○	×	○
ナノシート	高	○	◎	◎	○

ガラス繊維を光学樹脂に対して使用する場合は、透明性を維持するために繊維と樹脂との屈折率の合わせこみが必須であり、適用できる樹脂が極めて少なくなる。また、ナノ粒子を使用した場合は透明性については良好であるが、水蒸気バリア性の向上は望めない。一方、粘土鉱物を樹脂の中に単層シートとして分散することができれば、光学特性を維持したまま機械特性や熱特性および水蒸気バリア性を向上することができるため、樹脂-粘土ナノコンポジットが期待されている。

アスペクト比の大きなナノシートと樹脂のコンポジットが水蒸気バリア性の向上に効果的なのは「迷路による拡散遅延」効果と言われ、下の理論式で表される^[1-96]。

$$P/P_0 = \Phi_p / (1 + 0.5A\Phi_f)$$

ここで、 P/P_0 は比透過度、 Φ_p はポリマー体積分率、 Φ_f はフィラー体積分率、 A はアスペクト比をそれぞれ表している。この理論式から、フィラーの添加比率の増加にともなう水蒸気の比透過度の変化を算出し、その結果を図 1.5.2 に示す。ここで示すように、フィラーのアスペクト比が大きいほど水蒸気バリア性向上への効果が高い。したがって、アスペクト比が 400 以上となる厚さ 1 nm、一辺数百 nm ある粘土単層シートは樹脂の高機能化に有用である。

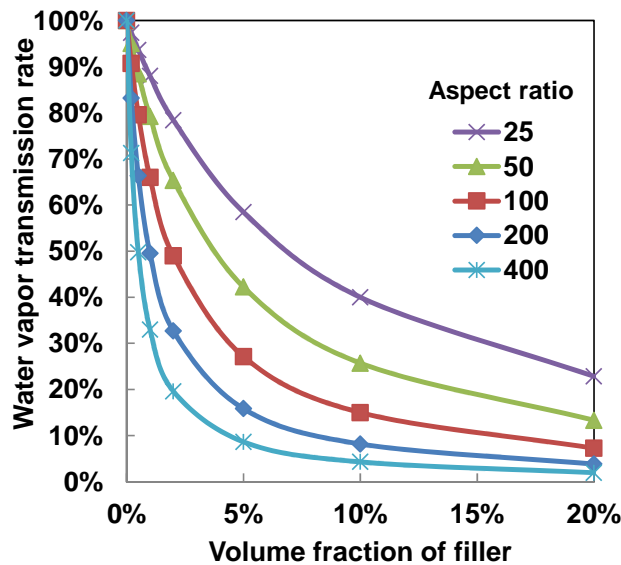


図 1.5.2. 異なるアスペクト比のフィラーの添加比率の増加にともなう水蒸気の比透過度の変化。

1.5.2. 粘土鉱物の構造と性質

(1) 粘土鉱物の活用と歴史

自然界に存在する粘土とは水を含むと粘性が生じる土の総称であり、主に層状ケイ酸塩鉱物である。層状ケイ酸塩鉱物は、その構造によってカオリン鉱物、スメクタイト、雲母粘土鉱物、バーミキュライトなどに分類され、1枚の厚さは約1 nmでシートの大きさはミクロンからサブミクロンオーダーである^[1-18]。層状ケイ酸塩鉱物は、このように薄く平らなシート状粒子のため比表面積が大きく、また粘土鉱物によってはシートの表面はプラスもしくはマイナスに帯電していることから表面活性が高いことも特徴である。粘土鉱物は、この高い表面活性により様々な機能を発現するため、昔から様々な用途で工業的に使用されている^[1-97]。

粘土鉱物の機能としては、層間の陽イオンが環境中の他の有機イオン等と交換する「イオン交換性」、水や有機分子などを層間に取り込む「吸着性」、シート表面の帯電によって起こる分散媒中への「分散・凝集」、そして層間に水を多く取り込むことによって起こる「膨潤性」が挙げられる。これらの特性は、粘土を機能性材料として用いていくためには利用、制御することが必要である。

層状ケイ酸塩鉱物1枚の構造は、四面体シートと八面体シートが組み合って複合層が形成されたものである。四面体シートはSi-O四面体が二次元的につながったものであり、八面体シートはAl-O, Mg-Oなどの八面体が繋がっているものである^[1-98]。この両シートが組合、四面体シート：八面体シートが1：1または2：1の複合層が形成される（図1.5.3）。こ

の2:1型構造の層状ケイ酸塩の中の雲母、スメクタイト、バーミキュライトなどでは、部分的に金属原子が入れ替わる同形置換が起こる ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ など)。これにより1枚の結晶内で電荷が不足し、結晶層面がマイナスに帯電する^[1-99]。これらの粘土鉱物は、この電荷不足を補うために層間にナトリウムイオンなどの陽イオンを挟んで結晶相同士が重なり、三次元構造を形成している。

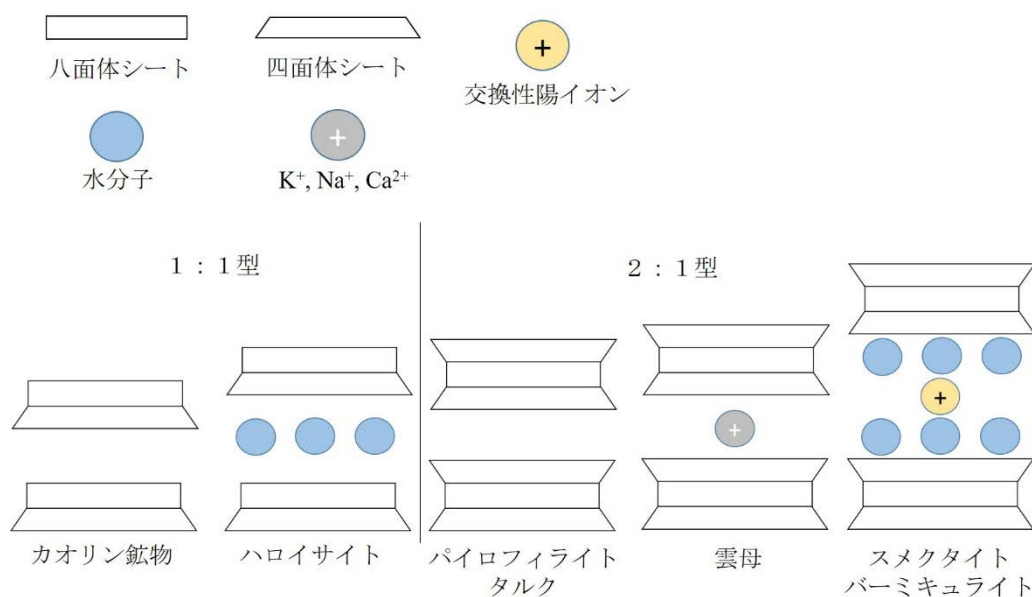


図 1.5.3. 粘土鉱物の分類。

(2) モンモリロナイトの構造と性質

樹脂-粘土複合材料としてはナイロクレイハイブリッドが最初の実用化され、その際に用いられていた粘土鉱物はモンモリロナイトである^[1-100]。モンモリロナイトは、スメクタイトの一種であり、結晶層面に永久負電荷を持つ層状ケイ酸塩である。ベントナイトと混同して取り扱われることもあるが、ベントナイトはモンモリロナイトを主成分としてゼオライトやクォーツ、長石、方解石等の鉱物を含んでいる粘土であり、1888年に米国のワイオミング州にある **Fort Benton** で発見されたため、ベントナイトと命名された^[1-101]。ベントナイトは火山の噴火によって発生した火山灰が風によって海底や湖底に堆積し、これらが温度や圧力によって浸食・風化し、また地熱の熱水作用を受けることによって鉱床が生成されたため、世界各地で産出されている^[1-102]。日本では年間約50万トン生産され、各分野で使用されている^[1-103]。

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、 $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の構造式で表され、層間陽イオンによってNa型、Ca型、K型、Mg型などが存在する^[1-104]。モンモリロナイトには水を吸収すると何倍にも膨らむ膨潤性や、水に分散させると粘性を示し、

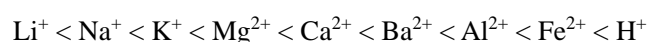
チクソトロピー性を付与するなど、結晶表面の電荷に由来する特異な性質や、各種陽イオンを吸着する能力など、多くの特性がある。このような特性を活かして、モンモリロナイトは鋳物、土木工事（ボーリング）の際の側壁崩壊防止^[1-105]、農薬の粘結・徐放材、不純物除去のための吸着材、化粧品（パックや洗顔）や医薬品（軟膏の基材）、食品添加物（膨張剤）など広く産業分野で利用されている^[1-97]。また、1 nm と非常に薄いながら一辺が 300~800 nm という面積をもつ層状シートであるため、樹脂と複合体を形成することでガスバリア性の向上や機械特性の向上など、機能性材料の分野でも利用されている。さらに近年では、放射性廃棄物を地層処分する際のバリア材としての検討も行われるなど、新たな分野での活用も期待されている^[1-106,107]。以下にモンモリロナイトが持つ、特徴的な性質について述べる。

(3) モンモリロナイトのイオン交換性

モンモリロナイトは、その層間陽イオンがナトリウムのもものとカルシウムのもものがあり、ナトリウム型のを Na 型モンモリロナイトと呼ぶ^[1-108]。Na 型モンモリロナイトは、ナトリウムイオンが水とよく溶媒和し、膨潤性が高いことから層間が開きやすく、イオン交換しやすい粘土鉱物と言われている^[1-109]。

イオン交換とは、結晶層間の陽イオンが、他の陽イオンと交換することであり、イオン交換反応によって溶液中に放出される陽イオンの量を測定することにより、粘土鉱物の結晶層面の負の電荷量を見積もることができる。これをイオン交換容量（Cation Exchangeable Capacity; CEC）といい、単位は meq/100 g で、粘土鉱物 100 g 中のミリ当量で表される^[1-110]。

層間の陽イオンは任意の陽イオンと交換するが、原子価の高いイオン程、層間に選択的にインターカレートし、原子価が同じ場合はイオン半径が大きいほど選択的にインターカレートする。無機陽イオンのインターカレートしやすい順列は、以下のようになる。



水素イオンはモンモリロナイトの結晶層面に存在する酸素と水素結合するため、他の多価陽イオンよりも優先的に層間にインターカレートする。また、無機陽イオンよりも分子量の大きい有機陽イオンは、無機陽イオンよりも優先的に層間にインターカレートするため、長鎖アルキル基を有する 4 級アンモニウム塩などが有機化処理剤として広く使われている^[1-111]。イオン交換により長鎖アルキル基を持つ 4 級アンモニウムカチオンが層間にインターカレートすると、そのアルキル基の長さによって親油性が向上し、トルエンやキシレンのような低極性溶媒にも長鎖アルキル基と溶媒和することによって層間に取り込まれ膨潤する^[1-112]。また、モンモリロナイトは端部がプラス帯電していることからカードハウス構造を

形成するため、溶液にチクソトロピー性を付与できる。そのため、有機溶剤系塗料等のレオロジーコントロール剤として使用されている。

(4) モンモリロナイトの膨潤

モンモリロナイトは水と接触すると層間陽イオンが水と溶媒和し次々と層間に水を取り込むことで層間が広がり膨潤する。特に Na 型モンモリロナイトは、ナトリウムイオンの介在による結晶層面同士の電氣的引力が弱いため水分子が層間に入り込みやすく、水分子は次々に層間にインターカレートしオスモチック膨潤を示す^[1-113,114]。オスモチック膨潤とは層間距離が 3 nm 以上に広がった膨潤状態をいう。一方で、2 価陽イオンであるカルシウムイオンやマグネシウムイオンを層間に持つ Ca 型モンモリロナイトや Mg 型モンモリロナイトは、結晶層同士の電氣的引力が強く層間への水分子のインターカレートが制限されるため、層間距離が 3 nm 以下の結晶性膨潤を示す。その他のモンモリロナイトとしては、ナトリウムイオンと同じ 1 価陽イオンのカリウムイオンを層間にもつ K 型モンモリロナイトがあるが、カリウムイオンの大きさと、結晶層面の 4 面体構造の表面酸素の 6 員環の大きさがほぼ一致するため、カリウムイオンが結晶層面に固定化され安定な構造となるため、Na 型のようなオスモチック膨潤はせず、結晶性膨潤となる。

また、モンモリロナイトは、空気中の水分も取り込むため通常雰囲気中では層間水を含んだ状態で存在しており、モンモリロナイトの層間水の量は大気相対湿度によって変化する。相対湿度が上昇するごとに層間水の量が増加し、それに伴って X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) によって観察される底面間隔が 1.0 nm, 1.26 nm, 1.52 nm と広がり、相対湿度 100% では底面間隔が 1.82 nm まで広がる^[1-18]。この際の底面間隔の増加は段階的であり、この時のモンモリロナイトは、図 1.5.4 のように水分子が無い状態 (底面間隔 : 1.0 nm)、1 層の水分子が存在する状態、2 層の水分子が存在する状態、3 層の水分子が存在する状態である。

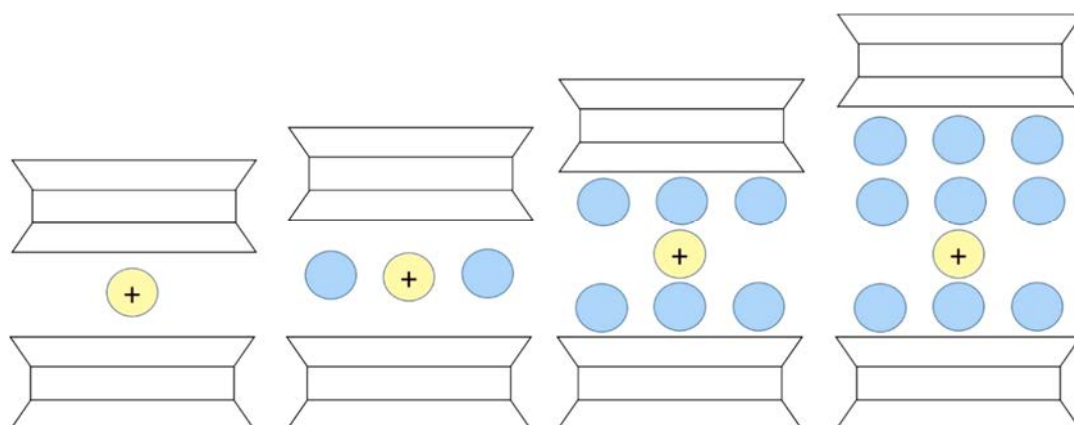


図 1.5.4. モンモリロナイト層間の水分子存在状態イメージ図。

(5) モンモリロナイトの吸着性

モンモリロナイトの表面は同形置換や結晶端面のプロトン化や脱プロトン化によって帯電しているため、水や有機・無機イオン、極性分子、有機酸等の物質を吸着することができる。中でも水や極性有機分子の吸着は顕著なものであり、それらの性質を利用して産業的に広く使用されている。また、モンモリロナイトは層状化合物であるため、層間に入り込む物質に対しては非常に大きな表面積を提供できる。また、モンモリロナイト表面と有機分子の相互作用は、有機分子の形状、大きさ、極性、電荷に依存する。

モンモリロナイト層面への吸着は、物理的吸着と化学的吸着があり、物理的吸着は、ファンデルワールス力や静電的引力に起因し、化学的吸着には、共有結合や水素結合、配位子交換に起因する。モンモリロナイトは前述のように有機無機様々な物質を吸着するが、水については前項にて膨潤として説明し、無機・有機イオンについては (3) にてイオン交換として説明した。本項では主に有機分子の吸着について述べる。

有機陽イオンに分類される有機染料であるメチレンブルーはベントナイト中のモンモリロナイトの定量に用いられる。これは、メチレンブルーイオンがベントナイトに含まれる鉱物の中ではモンモリロナイトのみに吸着されることと、モンモリロナイトと定量的にイオン交換によって吸着しモンモリロナイトーメチレンブルーイオンーモンモリロナイトの複合体を形成するためである^[1-115,116]。

トリアジンやアンモニア、アニリン、ピリジン、尿素などの有機塩基もモンモリロナイトに吸着する。これらの有機塩基が低い pH 環境にある場合はプロトン化によって陽イオンとしてふるまうため、吸着のメカニズムはモンモリロナイト層間の無機陽イオンとのイオン交換反応によるものである^[1-117]。

アルコール、ケトン、ニトリル、アルデヒドなどの極性有機分子はモンモリロナイト表面の電荷に引き寄せられインターカレート（吸着）する。特にエチレングリコールがモンモリロナイト（スメクタイト）の層間にインターカレートし、X 線回折において 1.7 nm の底面間隔を示すため、スメクタイトの同定の際にはエチレングリコールを用いるのが一般的である。

ベンゼン、キシレン、トルエン、ナフタレンなどの無極性有機分子もモンモリロナイト表面に吸着する^[1-118]。しかしその吸着量はモンモリロナイトの含水率によって変化する。モンモリロナイトが極めて低い含水量の場合、無極性有機分子はモンモリロナイト表面にファンデルワールス力によって吸着する。一方、モンモリロナイトの含水量が多くなると、水分子がモンモリロナイト層間の陽イオンと水素結合するため、無極性有機分子はモンモリロナイト表面に吸着することができない。無極性有機分子をモンモリロナイト表面に吸着させるためには、層間の陽イオンを長鎖アルキル基を持つ有機イオンなどにイオン交換することで層間陽イオンと無極性有機分子の親和性を高めることが必要である（図 1.5.5）^[1-119]。

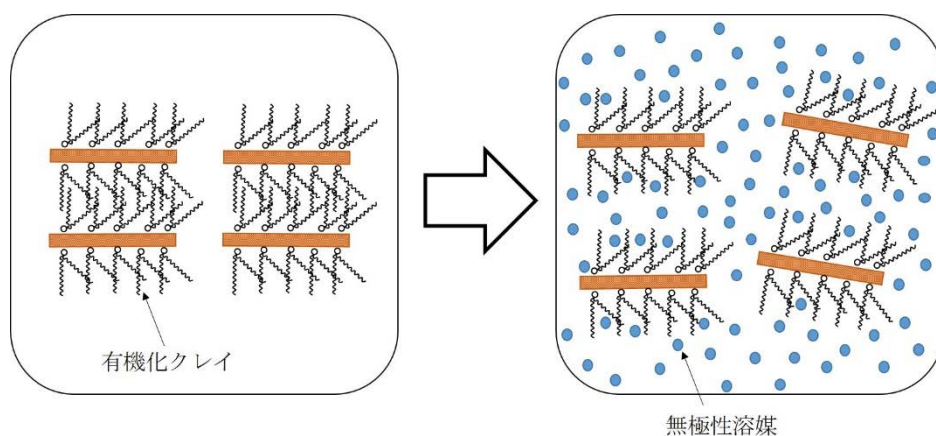


図 1.5.5. 長鎖アルキル基を有する有機カチオンとのイオン交換と無極性有機分子による膨潤。

(6) モンモリロナイトの分散と凝集

モンモリロナイト粒子は1枚が約1 nm、大きさが約300~800 nmの結晶が数枚~数十枚重なったものがさらに凝集して3次元構造をとっている。そのためモンモリロナイトの分散を議論するときには以下の2つの状態を考慮する必要がある。1つ目が3次元的な凝集が解け結晶が数枚~数十枚重なったユニットの状態溶液中に分散する「解膠」、2つ目はさらにそこから結晶1枚1枚まで剥離し、単層状態で溶液中に分散する「分散」である(図1.5.6)。

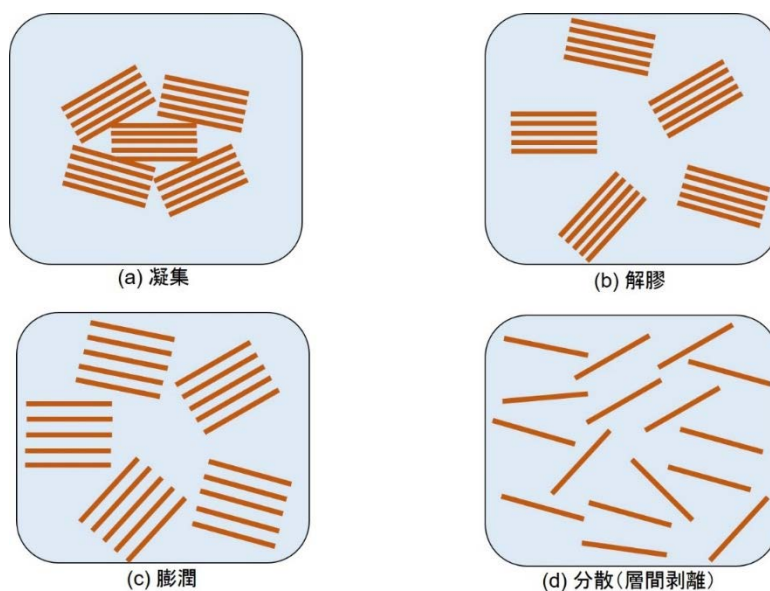


図 1.5.6. モンモリロナイトの凝集、解膠、膨潤、分散状態のイメージ図。

モンモリロナイトを完全に単層剥離することは容易ではなく、通常は数層～数十層重なったユニットの状態溶液中に分散（解膠）していることが多い。またモンモリロナイト表面は層面がプラス帯電、端面がマイナス帯電しているため、モンモリロナイトの水分散液を静置するとマイナス電荷を有する結晶層面とプラス電荷を持つ結晶端面が引き合い、図 1.5.7 (b) のようなカードハウス構造を形成することによりチクソトロピー性を発現する。なお解膠状態からさらに剥離が進むと、分散液中モンモリロナイトシート数が増えるためその分カードハウス構造が系内で多くなり、さらにチクソトロピー性が増大する。このチクソトロピー性は、増粘剤として使用する際には非常に有効であるが、モンモリロナイトを単層分散して分散液を調製し、樹脂と混合してキャスト成膜するなどのプロセスで使用する際には問題となる。

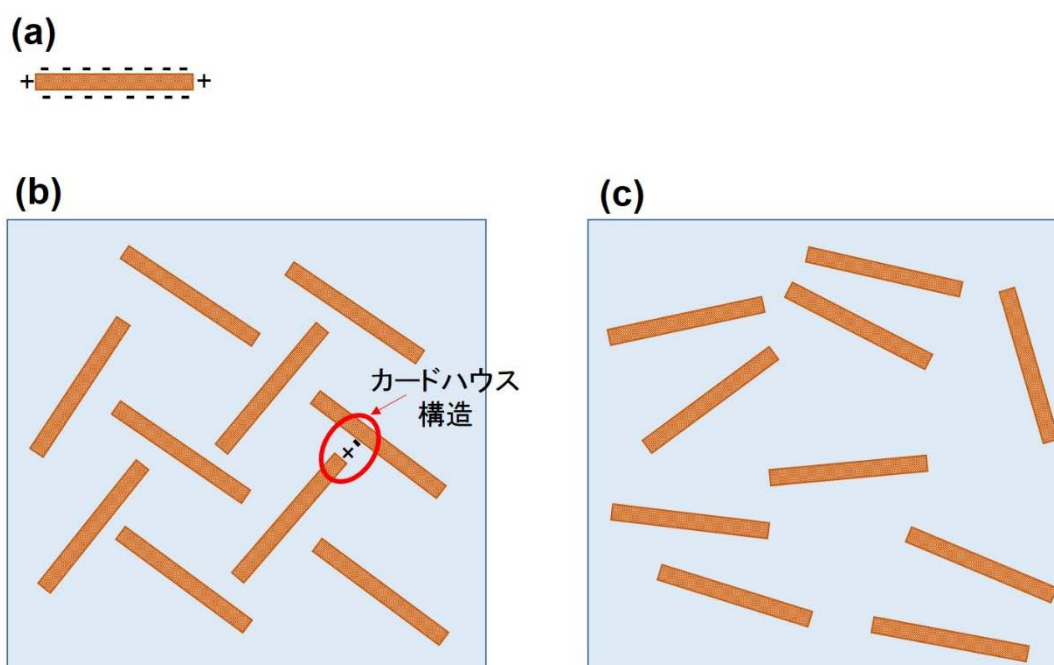


図 1.5.7. モンモリロナイトが持つ電荷と分散イメージ図。((a) モンモリロナイトが持つ電荷、(b) カードハウス構造イメージ、(c) カードハウス構造を形成しない分散イメージ)

このような表面に電荷を持つ粒子をコロイド粒子と言うため、モンモリロナイトはコロイド性をもっており、このコロイド性はモンモリロナイトの分散、凝集に寄与している^[11-120]。一般的にコロイド粒子は分散している状態を安定、凝集している状態を不安定と定義しており、この分散と凝集は粒子間の静電的な反発力とファンデルワールス力によって決まる。

モンモリロナイトの表面電荷は結晶中無機元素の同形置換等によって起こり、水中で結晶層面は負に帯電し、陽イオンがモンモリロナイトの周囲に多く分布している。反対に水中の陰イオンはモンモリロナイトから離れるほど増加するため、モンモリロナイトからある距離で陽イオンと陰イオンの濃度が等しくなり、モンモリロナイト表面から両者の濃度が等しくなるまでの距離を電気二重層という。電気二重層が厚い場合は、モンモリロナイトシート間のファンデルワールス力が作用する前にモンモリロナイト周囲の陽イオン同士の反発が起きるためモンモリロナイトはシート同士の凝集がしにくくなり分散状態となる。逆に電気二重層が薄いとモンモリロナイト周辺の陽イオン同士の反発以上にファンデルワールス力が作用し、シート同士が凝集して沈降する。

1.5.3. 粘土鉱物－樹脂複合材料の例

(1) ナイロンクレイハイブリッド

粘土鉱物と樹脂のナノコンポジットは 1990 年にナイロンクレイハイブリッドとして最初に実用化された^[1-19,20]。このときに使用された粘土鉱物はモンモリロナイトであり、モンモリロナイト層間のナトリウムイオンを有機アンモニウムイオンとイオン交換して疎水化した上で、ナイロンの原料であるモノマーを層間にインターカレートしてその場で重合して複合化した。この手法を層間重合法と呼ぶ。層間重合によって層間が拡がり最終的にポリマー中にナノシートが均一分散した材料が得られる（図 1.5.8）。

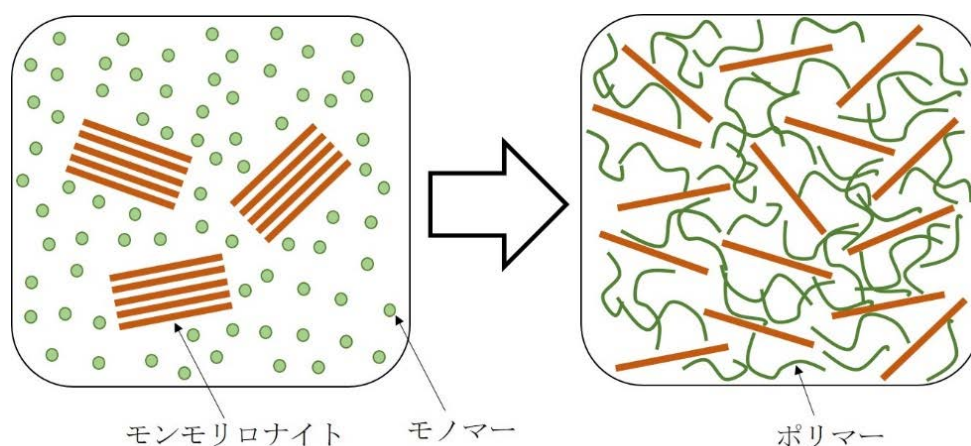


図 1.5.8. ナイロンクレイコンポジット合成イメージ図。

モノマーとして ϵ -カプロラクタムを用いると、ナイロン 6 をポリマーとしてナイロンポリマー中にモンモリロナイトが均一分散したナイロンクレイハイブリッドが形成できる。ナイロンクレイハイブリッドの形成方法はその後様々な検討が行われ改良が行われて

いる。モンモリロナイトをあらかじめイオン交換し有機化してからモノマーを添加して重合する従来の方法以外に、簡便にワンポットで重合を行う方法が提案されている^[1-121]。モンモリロナイト、カプロラクタム、リン酸を同時に混合して重合するとナイロンクレイハイブリッドが得られる。この時モンモリロナイトの分散と力学的性質は層間重合法で作製したナイロンクレイハイブリッドと同じであることから工程を短縮できることが明らかになった。層間重合法以外の方法としてはナイロンポリマーと有機化クレイを押出機を使用して高熱で混練する方法が開発されている（ドライコンパウンド法）^[1-122,123]。単軸押出機ではクレイの分散が不十分であるが二軸押出機を使用することで、分散性が良好な複合材料が得られると言われている。

工業的に複合材料を製造する場合には所望のモンモリロナイト濃度の複合材料を製造する必要があるため、マスターバッチ法が検討されている。例えば高分子量のナイロン6にモンモリロナイトを20%, 14%, 8.25%添加したマスターバッチを製造しておき、それを低分子量ナイロン6で希釈する手法が報告されている^[1-124,125]。このようにして製造された複合材料は、高分子量ナイロン6でドライコンパウンド法によって製造されたモンモリロナイトが同濃度の複合材料と、ほぼ同じ機械特性を示すことが分かっている。

工業的にはさらにコストダウンの検討も行われている。モンモリロナイトの層間Naイオンをアンモニウムイオンでイオン交換する工程が最もコストが高く、この工程を経ずにナイロンクレイハイブリッドを得る方法が検討されている。それはNa型モンモリロナイトを水中に分散し、スラリー状にして熔融樹脂の中に混練する方法（ウェットコンパウンド法）である^[1-126]。押出機を用いて熔融したナイロン樹脂に、途中からスクリーフイーダーでクレースラリーを注入し、最後に減圧下で水分を除去することでナイロン中にモンモリロナイトが均一分散したナノコンポジットが得られる。この手法を用いることで有機化の工程を取り除くことができ、安価にナノコンポジットを得ることができる。

このようにナイロン6でナイロンクレイハイブリッドが形成でき、その性能が大きく向上することが分かったため、その他のナイロン樹脂での検討も進んでいる。例えば、ナイロン66クレイナノコンポジットは主にドライコンパウンド法により製造されている^[1-127]。モンモリロナイトの前処理としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンによる有機化とエポキシ樹脂で処理した後、二軸押出機でナイロン66と混練しクレイナノコンポジットが得られた。ナイロン66に関してはモンモリロナイトの添加量が増加するとともにガンマ層の形成量が増加することがわかった。これはナイロン66とモンモリロナイト表面の強い相互作用によるものと推定されている。

ナイロン1012クレイナノコンポジットは層間重合法により形成される^[1-128]。モンモリロナイトをイオン交換によって有機化し、有機化モンモリロナイト存在下で、1,10-ジアミノデカンと1,10-デカンジカルボン酸を重縮合することによってナイロン1012クレイナノコンポジットが得られる。この時ナイロン1012単体と比較してナノコンポジットの結晶化速度が速くなることによって、引張強さと引張弾性率が向上し、吸水量はバリア性の改

良により減少することが分かった。

一方、ナイロン6クレイナノコンポジットは機械特性や熱特性が上がるだけでなく、難燃性があることが報告されている^[1-129,130]。これは複合体表面にモンモリロナイトによる保護層が形成され熱保護層として働くためだと推測されている。この保護層の分析により、内部には約80%のモンモリロナイトと20%のグラファイト構造を持った有機層があることがわかった。このナイロン6クレイナノコンポジットはモンモリロナイト濃度が表面ほど高いことがわかりモンモリロナイトの層がポリマーの保護膜として働いている可能性があることがわかった^[1-131]。

(2) ポリオレフィンクレイコンポジット

ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料は、自動車用途に最も使用される樹脂であることから、機械特性の向上が強く望まれており様々な検討が進んでいる。ポリオレフィンとモンモリロナイトの複合化はナイロン6と同様の手法ではなかなか実現できなかったが、水酸基を有するポリオレフィンオリゴマーを使用することによってポリマーそのものが有機化モンモリロナイトの層間にインターカレートすることがわかり、変性ポリプロピレンクレイナノコンポジット作製されるようになった^[1-132]。この変性ポリオレフィンの合成法としてはポリオレフィン、無水マレイン酸、ラジカル開始剤を押出機を用いて熔融混練することによって無水マレイン酸基がポリオレフィンにグラフトし、無水マレイン酸変性ポリオレフィンが得られる。

ポリプロピレンに無水マレイン酸を導入した変性ポリプロピレンと有機化モンモリロナイトをさらに熔融混練することによって、変性ポリプロピレンが有機化モンモリロナイトの層間へインターカレートし、ナノコンポジットが形成されることが分かった。さらに、モンモリロナイトの濃度が5%以下の領域では、モンモリロナイトが層剥離してナノレベルで均一に分散することが明らかになった。モンモリロナイトが変性ポリプロピレンと有機モンモリロナイトのナノコンポジット形成において重要なのは、無水マレイン酸基の量、モンモリロナイトの層間有機カチオンの親和性や、モンモリロナイト層面の電荷と層間有機カチオン間の静電的な相互作用であると考えられる^[1-133]。

変性ポリプロピレンクレイナノコンポジットの物性は、モンモリロナイトの添加量増加に伴い貯蔵弾性率がが増大した^[1-134]。

(3) ポリ乳酸クレイコンポジット

近年の環境問題の影響により、再生可能資源材料の活用が検討されている。再生可能資源材料としては植物由来の樹脂としてポリ乳酸が広く知られているが、工業的に使用するには機械特性や熱特性が不足している。これらの特性を向上するために、ポリ乳酸をマトリックス樹脂としたコンポジットが研究されている。ポリ乳酸とクレイのナノコンポジットは、有機化モンモリロナイトとポリ乳酸を二軸押出機で熔融混練するドライコンパウン

ド法で作製される^[1-135,136]。しかし、長鎖アルキルアンモニウムなどの一般的な有機カチオンでは、モンモリロナイトの層間剥離は十分ではなく、ビス(2-ヒドロキシエチル)メチルオクタデシルアンモニウムで有機化された有機化モンモリロナイトを使用し、水酸基からラクチドを開環重合することによって、モンモリロナイトを完全剥離したポリ乳酸クレイナノコンポジットを作製した報告がある^[1-137]。クレイを樹脂に充填するフィラーとして用いるメリットの一つとして、クレイと樹脂のイオン結合や水素結合などの比較的強い相互作用による飛躍的な樹脂の特性改善が期待できることが挙げられる。ポリ乳酸のようなポリエステル系樹脂はクレイとの強い相互作用は見込めないが、クレイがポリ乳酸の結晶化に影響を与える可能性は高い。

1.5.4. 樹脂との複合化に向けた無機フィラーとしての粘土鉱物の可能性と問題点

粘土鉱物は、ガラス繊維等と比較して非常に大きなアスペクト比を有し、シート状であるため、少量添加で機械特性、熱特性、水蒸気バリア性を向上する非常に有用なフィラーである。透明性が求められない用途であれば、粘土鉱物が単層剥離していなくても機械特性や熱特性の向上が見られ、問題ではないが、近年、ディスプレイ用フィルムなどの光学特性が求められる用途で、水蒸気バリア性の付与や高温プロセスに耐える樹脂のニーズがあるため、粘土鉱物は単層剥離状態で樹脂に分散させることが求められている。また、高温プロセスに耐えるためには、粘土鉱物を有機化する有機カチオンの耐熱性も合わせて求められる。単層剥離することのメリットは、厚さが1 nmと非常に薄くなることで、マトリックス樹脂のヘイズ等の光学特性が維持される事や、剥離するだけシート枚数とアスペクト比が増え、より少量の添加で樹脂特性を向上できる事、分散するシート枚数が増えるほど迷路効果が高まるため、水蒸気バリア性も向上する事などが挙げられる。ポリイミドやポリアリレート等の高耐熱樹脂はキャスト法で製膜されているため、これらの樹脂へ粘土鉱物を分散させる場合は、粘土鉱物の単層剥離分散液の調製が必要となる。しかし、粘土鉱物、特に本研究で使用したモンモリロナイトには層面と端面に電荷があり、分散液にチクソトロピー性が発現する。また、分散媒には樹脂の溶媒と同じものを使用することが望ましく、その溶媒に合わせた有機化処理剤の選定や有機カチオンの耐熱性など、有用な単層剥離分散液を調製するための課題が多い。

本研究では、耐熱性に優れ、分子設計の自由度が高いイオン液体を有機化処理剤として選定し、溶媒中への高耐熱有機化クレイの単層剥離分散を検討した。

参考文献

- [1-1] R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, **2003**, 302, 792-793.
- [1-2] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, 68, 351-356.
- [1-3] H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 594-598.
- [1-4] M. A. Susan, T. Kaneko, A. Noda and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4976.
- [1-5] R. S. Varma and V. V. Namboodiri, *Chem. Commun.*, **2001**, 643-644.
- [1-6] S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook and C. E. Barnes, *Chem. Commun.*, **2000**, 0, 243-244.
- [1-7] Y. Zhou, J. H. Schattka and M. Antonietti, *Nano Letters*, **2004**, 4, 477-481.
- [1-8] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 69-96.
- [1-9] T. Watanabe, H. Hayashi and H. Imai, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **2006**, 90, 640-648.
- [1-10] V. F. Stone and R. J. Davis, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1468-1474.
- [1-11] B. O' Regan and M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [1-12] Y. Zhu, J. Shi, Z. Zhang, C. Zhang and X. Zhang, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 120-124.
- [1-13] U. Lafont, D. Carta, G. Mountjoy, A. V. Chadwick and E. M. Kelder, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 1372-1378.
- [1-14] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, **1998**, 14, 3160-3163.
- [1-15] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1307-1311.
- [1-16] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda and H. Hirashima, *J. Mater. Chem.*, 9, **1999**, 2971-2972.
- [1-17] T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
- [1-18] T. Sato, *粘土科学*, **2001**, 41, 26-33.
- [1-19] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1179-1184.
- [1-20] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1185-1189.
- [1-21] Z. B. Zhou, H. Matsumoto and K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 6581-6591.
- [1-22] P. Walden, *Bull. Russian Aca. Sci.*, **1914**, 405-422.
- [1-23] J. S. Wilkes and M. J. Zawarotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 965-966.
- [1-24] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4, 73-80.
- [1-25] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4974-4975.
- [1-26] J. B. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug and J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 480-483.

- [1-27] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 997-1000.
- [1-28] C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts and K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, **1998**, 2097-2098.
- [1-29] Y. Deng, F. Shi, J. Beng and K. Qiau, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2001**, 165, 33-36.
- [1-30] S. G., Lee and J. H. Park, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2003**, 194, 49-52.
- [1-31] D. W. Kim, C. E. Song and D. Y. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10278-10279.
- [1-32] H. Yoshino, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, K. Oshima and S. Matsubara, *J. Fluorine Chem.*, **2006**, 127, 29-35.
- [1-33] T. Fischer, T. Welton and J. Woolf, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 793-796.
- [1-34] X. M. Qian, S and M. Nie, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 912-920.
- [1-35] Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7632-7637.
- [1-36] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6928-6929.
- [1-37] J. Dupond and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780-1804.
- [1-38] Y. Wang and H. Yang, *Chem. Commun.*, **2006**, 2545-2547.
- [1-39] K. S. Kim, D. Demberelnyamba and H. Lee, *Lamgmuir*, **2004**, 20, 556-560.
- [1-40] K. S. Kim, S. Choi, J. H. Cha, S. H. Yeon and H. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1315-1317.
- [1-41] H. Kawasaki, T. Yonezawa, K. Nishimura and R. Arakawa, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 1038-1039.
- [1-42] Z. H. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao and T. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14445-14448.
- [1-43] T. Torimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117-243119.
- [1-44] K. Okazaki, *Chem. Commun.*, **2008**, 691-693.
- [1-45] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno, *Green Chem.*, **2008**, 10, 44-46.
- [1-46] M. Abe, Y. Fukaya and H. Ohno, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1274-1280.
- [1-47] 堀越智, マイクロ波化学反応、プロセスと工学応用, **2013**, 三共出版, 28-29.
- [1-48] S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, **26**, **1997**, 233-238.
- [1-49] 堀越智, マイクロ波化学反応、プロセスと工学応用, 三共出版, **2013**, 122-129.
- [1-50] 堀越智, マイクロ波化学反応、プロセスと工学応用, 三共出版, **2013**, 108-109.
- [1-51] M. Tanaka, H. Kono and K. Maruyama, *Chem. Rev. B*, **2009**, 79, 104420-1-5.
- [1-52] 堀越智, マイクロ波化学反応、プロセスと工学応用, **2013**, 三共出版, 124.
- [1-53] 堀越智, マイクロ波化学反応、プロセスと工学応用, **2013**, 三共出版, 88-89.
- [1-54] Y. Ju and R. S. Varma, *Green Chem.*, **2004**, 6, 219-221.
- [1-55] X. Wu and M. Larhed, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3327-3329.
- [1-56] B. C. Ranu, R. Jana and S. S. Dey, *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 274-275.
- [1-57] A. Loupy, A. Petit, M. Ramdani, C. Yvanaeff, M. Majdoub, N., Labiad, and D. Villemin, *Can. J. Chem.*, **1993**, 71, 90-95.

- [1-58] A. Petit, A. Loupy, Ph. Maiuardb and M.Momenteaub, *Syn. Commun.*, **1992**, 22, 1137-1142.
- [1-59] R. D Joyner and M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 236-238.
- [1-60] G. Pawlowski, M. Hanack, *Synthesis*, **1980**, 4, 287-289.
- [1-61] C. Ungurenaus, *Synthesis*, **1998**, 1213-1234.
- [1-62] M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, and T. Tsuji, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 2326-2330.
- [1-63] T. Yamamoto, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, M. Goto, S. Hibino, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **2004**, 158-159.
- [1-64] S. H. Jhung, J. H. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J. S. Hwang, S. E. Park, and J. S. Chang, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 3161-3165.
- [1-65] T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **2003**, 964-965.
- [1-66] P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, **1940**, 36, 964-973.
- [1-67] R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, *Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.*, **1955**, 324.
- [1-68] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana and F. Wypych, *Mater. Res.*, **2009**, 12, 1-39.
- [1-69] Y. Okada, S. Murata, T. Ando, T. Suenaga, T. Lorenaga and M. Suzuki, *高分子論文集*, **2010**, 67, 390-396.
- [1-70] M. Sakamoto, H. Okuda, H. Nimta, A. Sakai and T. Iida, *色材*, **1995**, 68, 203-210.
- [1-71] P. B. Mitton, L. W. Vejnaska and M. Frederick, *Off. Dig.*, **1961**, 33, 1264.
- [1-72] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada and S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, G488-G493.
- [1-73] Y. Takezawa and H. Imai, *Small*, **2**, **2006**, 390-393.
- [1-74] 日本特許, 公開特許公報, 特開昭 60-155524.
- [1-75] 日本特許, 公開特許公報, 特開昭 60-221315.
- [1-76] 日本特許, 公開特許公報, 特開昭 47-006512.
- [1-77] K. Yoshinaga, T. Kobayashi and H. Karakawa, *高分子論文集*, **2000**, 57, 244-250.
- [1-78] W. Stober and A. Fink, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26, 62-69.
- [1-79] H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1971**, 10, 363-370.
- [1-80] 尾崎義治, *化学と工業*, **1986**, 39, 348.
- [1-81] 作花濟夫, *高分子加工*, **1985**, 34, 9.
- [1-82] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, 1843-1849.
- [1-83] J. Mackenzie, *J. Non-Cryst Sol.*, **1982**, 48, 1-10.
- [1-84] Y. Mitani, T. Teshima, Y. Yoshida and N. Yamazoe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1993**, 101, 707-712.
- [1-85] DBP 870242, Degussa 社, **1994**
- [1-86] 日本特許, 特許公報, 特公昭 47-46274.
- [1-87] Y. Yasuda and K. Kobshi, *エアロゾル研究*, **1990**, 5, 24-31.

- [1-88] R. L. Penn and J. F. Banfield, *American Mineralogist*, **1998**, 83, 1077-1082.
- [1-89] C. S. Kima, B. K. Moon, J. H. Parka, B. C. Choi and H. J. Seo, *J. Crystal Growth*, **2003**, 257, 309-315.
- [1-90] D. P. Macwan, P. N. Dave and S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.*, **2011**, 46, 3669-3686.
- [1-91] M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, 28, 1-63.
- [1-92] K. Yano, A. Usuki and A. Okada, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1997**, 35, 2289-2294.
- [1-93] K. Yano, A. Usuki, A. Okada and N. Kurauchi, *Jpn. Patent Koukai*, **1992**, 1992-33955.
- [1-94] E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 29-35.
- [1-95] A. Blumstein, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1965**, 3, 2665-2672.
- [1-96] L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. A Chem.*, 1967, 1, 929-942.
- [1-97] C. Kato, *粘土科学*, **1961**, 1, 40-47.
- [1-98] H. Shiramizu, *粘土鉱物学*, **1988**, 朝倉書店.
- [1-99] N. Watanabe, *粘土科学*, **1981**, 21, 72-74.
- [1-100] A. Usuki, *粘土科学*, **2000**, 39, 151-153.
- [1-101] W. C. Knight, *Eng. Mining J.*, **1989**, 66, 491-492.
- [1-102] C. S. Ross and E. V. Shannon, *J. Am. Ceram. Sci.*, **1926**, 9, 77-96.
- [1-103] H. Takeshi, *粘土科学*, **1968**, 8, 10-18.
- [1-104] H. Takeshi and Y. Uno, *粘土科学*, **1980**, 20, 67-78.
- [1-105] S. Koga, *粘土科学*, **1985**, 25, 89-94.
- [1-106] H. Komine *粘土科学*, **2002**, 41, 182-189.
- [1-107] H. Yamada *粘土科学*, **2011**, 50, 33-36.
- [1-108] Kendall T., *Ind. Min.*, 1996, 25-37.
- [1-109] C. Kato, *粘土科学*, **1967**, 6, 50-58.
- [1-110] K. Wada, *粘土科学*, **1981**, 21, 160-163.
- [1-111] F. Kanamaru, A. Tsunashima, S. Yamanaka and M. Koizumi, *粘土科学*, **1970**, 10, 1-7.
- [1-112] J. W. Jordan, *J. Phys. Coll. Chem.*, **1949**, 53, 294-306.
- [1-113] Norrish, K., *Disc. Faraday Soc.*, **1954**, 18, 120-134.
- [1-114] Y. Fukushima, *Clays and Clay Minerals*, **1984**, 32, 320-326.
- [1-115] W. Worrall, *Trans. Brit. Ceram.Soc.*, **1958**, 57, 210-217.
- [1-116] R. H. S. Robertson and R. M. Ward, *J. pharm. Pharmaol.*, **1951**, 3, 27-35.
- [1-117] M. J. Frissel and G. H. Bolt, *Soil Sci.*, **1962**, 94, 284-291.
- [1-118] H. E. Doner and M. M. Mortland, *Science*, **1969**, 166, 1406-1407.
- [1-119] C. Kato and K. Kuroda, *粘土科学*, **1986**, 26, 292-305.
- [1-120] E. A. Hauser, U. Colombo, *2nd Nation. Conf. on Clay and Clay Min.*, **1953**, 439-461.
- [1-121] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., A Polym. Chem.*, **1993**, 31, 1755-1758.

- [1-122] L. Liu, Z. Qi and X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71, 1133-1138.
- [1-123] J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **2001**, 42, 1083-1094.
- [1-124] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula and D. R. Paul, *Polymer*, **2001**, 42, 9929-9940.
- [1-125] R. K. Shah and D.R.Paul, *Polymer*, **2004**, 45, 2991-3000.
- [1-126] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki and N. Sato, *Polymer*, **2003**, 44, 2933-2937.
- [1-127] X. Liu, Q. Wu and L. A. Berglund, *Polymer*, **2002**, 43, 4967-4972.
- [1-128] Z. Wu, C. Zhou, R. Qi and H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 2403-2410.
- [1-129] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. Harris, Jr., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1866-1873.
- [1-130] T. Kashiwagi, R. H. Harris, Jr., X. Zhang, R. M. Briber, B. H. Cipriano, S. R. Raghavan, W. H. Awad and J. R. Shields, *Polymer*, **2004**, 45, 881-891.
- [1-131] H. Fong, R. A. Vaia, J. H. Sanders, D. Lincoln, A. J. Vreugdenhil, W. Liu, J. Bultman and C. Chen, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4123-4129.
- [1-132] A. Usuki, M. Kato, A. Okada and T. Kurauchi, *J. Appl. Sci.*, **1997**, 63, 137-139.
- [1-133] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase and A. Usuki, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 76, 280-281.
- [1-134] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 1918-1922.
- [1-135] P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda and K. Okamoto, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4654-4661.
- [1-136] J. Y. Nam, S. S. Ray and M. Okamoto, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7126-7131.
- [1-137] H. Okamoto, M. Nakano, M. Ouchi, A. Usuki and Y. Kageyama, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, 791, 399.

第 2 章 イオン液体の支援による二酸化チタンナノ粒子の合成と結晶成長のコントロール

2.1. はじめに

イオン液体は蒸気圧が極めて低く、種類によっては 400°C 以上の耐熱性を持つなど^[2-1]通常の有機溶媒とは全く異なる性質を持つ。さらに環境に優しく、そのイオン性によって特殊な環境を提供できることから、材料合成のための新規な反応媒質として注目されている^[2-2,3]。イオン液体を有機合成の反応媒質として使用することで既存の有機溶媒や水では起こらなかった反応を可能にし^[2-4]、ルイス酸をイオン液体に溶解して用いることでルイス酸を触媒とした反応を繰り返し行えるなど、イオン液体ならではの反応例が多く報告されている。また、イオン液体は有機合成のみならず金属ナノ粒子の合成媒質としても使用されている。

金属酸化物粒子は、その光学特性、電気化学的特性から、多様な用途に用いられている^[2-5]。中でも、二酸化チタン粒子は、顔料・透明保護膜・導電性膜・光触媒・半導体・紫外線カット被膜などの各種用途において広く利用されている^[2-6-11]。応用にあたって、結晶性向上・粒子径制御・形状制御・複合酸化物形成などによる高機能化が検討されており、特に光触媒としての二酸化チタンの利用において活性向上や可視光応答性の付与に関して多くの研究が行われている^[2-12, 13]。光触媒としては、アナターゼ型が適しており、結晶性が高く、比表面積が大きいほど触媒活性は高いと考えられている^[2-14]。そのため、二酸化チタンの形状制御は主にその比表面積を上げるために行われており、ポーラスな構造やナノチューブ等の形状の二酸化チタン合成例が報告されている^[2-15-18]。

二酸化チタン等の金属酸化物合成法としては水熱合成法などの湿式合成法がある。最近では、アルコキシドを出発原料とするゾルゲル法が、高純度で制御性のよい湿式合成法としてよく研究されている^[2-19,20]。しかし、ゾルゲル法による二酸化チタンの合成においては、アルコキシド由来の前駆体の加水分解および脱水縮合の速度が大きく、反応の制御が難しいという欠点がある。そのため、ゾルゲル反応によって液中で直接結晶は得られず、通常は非晶質の酸化チタンが生成する。したがって、ルチル型やアナターゼ型結晶を得るためには 500°C 程度の熱処理が必要となっている^[2-21]。

ここで、結晶性二酸化チタンナノ粒子の湿式条件における合成例を示す。Melghit らは 300°C で四塩化チタン (TiCl_4) から球状のアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子を合成した^[2-22]。Zhu らは 60°C でのベンジルアルコール中の TiCl_4 の非加水分解ゾルゲル反応と 400°C 焼成によりアナターゼ型二酸化チタンを得た^[2-23]。高温での熱処理は、凝集等による比表面積の減少やポーラス構造の崩壊を引き起こすために、ナノ構造や多孔質構造を形成するためには適していない^[2-22]。そこで、ナノサイズの結晶性酸化チタンナノ粒子を合成するためには穏やかな温度条件で結晶相を合成する新規な方法が必要となる。150°C 以下で水熱合成

を用いて溶液中でアナターゼ結晶粒子が直接生成されるものがあるが^[2-25,26]、オートクレーブを必要とする高圧条件を伴う。Dufour らは、マイクロ波を利用した水熱プロセスを用いて2時間の照射により直径 10~20 nm の微細な二酸化チタン結晶粒子を合成した^[2-27]。マイクロ波は極性分子やイオンの分子に直接作用するため、有機合成や無機合成の加熱システムとして注目されている。水もマイクロ波感受性が高い分子であるが、イオン液体はそのイオン性とカチオンの極性によってさらに高いマイクロ波感受性を持つことから、マイクロ波加熱による合成プロセスにおける媒質として適していると考えられる。そこで、本研究では、よりマイルドな温度条件かつ常圧プロセスで迅速にアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子を合成することを目的とし、イオン液体とマイクロ波を組み合わせた合成方法を検討した。

さらに、アナターゼ型二酸化チタンはニオブ (Nb) を 6 wt% 程度ドーピングすると、抵抗率が劇的に低下し、エピタキシャル薄膜の値は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ とインジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide; ITO) に匹敵することが分かっている^[2-28]。したがって、Nb ドープアナターゼ型二酸化チタンは資源やコストなどの観点から ITO 代替の透明導電材料として有望視されている。透明導電材料は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス (EL) デバイスなどの透明電極として欠かせない材料である。現在、透明導電性材料としては ITO がほぼ独占している状態であり、その理由は ITO が他の材料よりも下記の点で優れた特性を持っているからである。具体的な特性は、①低い抵抗率 ($1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度)、②ガラス基板に対する強固な付着力、③可視光領域における高い透明性、④適度な耐薬品性および良好なエッチング特性、⑤高い電気化学的な安定性、である。しかし、ITO 原料であるインジウムは希少金属であり、亜鉛鉱石中に僅かしか含まれていない。近年の供給不安により価格高騰が起こったことなどから ITO 代替品の開発が盛んに行われている。新しい透明導電材料には低い抵抗率以外にいくつかの特性が求められている。具体的には、①原料が安価で、低コストで製膜が可能なこと、②環境に優しく、毒性が無いこと、③ITO 同等もしくはそれ以上の透明性をもつこと、④ドーパント選択による物性制御が可能なことである。ITO 代替品としては、Al ドープ ZnO 膜が広く研究されている^[2-29]。Al ドープ ZnO のメリットは、資源の豊富さと、低い抵抗率 ($3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) である。しかし、ZnO は酸性溶液に弱い問題あり、これが普及の妨げになっている。

Nb ドープアナターゼ型二酸化チタンも資源やコストなどの観点から ITO 代替品として有望視されており、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法やスパッタ法によって抵抗率が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ レベルの薄膜が報告されている^[2-30]。しかし、製膜法としてはより安価なウエットプロセスでの低抵抗膜の報告はなく、Nb ドープアナターゼ型二酸化チタン粒子の粒界抵抗の問題があると推測される。均一で微細なナノ粒子が得られれば、ウエットプロセスによって緻密な薄膜が得られ、低い抵抗率の透明導電材料としての利用が促進される可能性がある。そこで本研究では、イオン液体とマイクロ波の組み合わせによる二酸化チタンナノ粒子の合成方法を適用し、Nb ドープアナターゼ型二酸化チタンナノ粒子合成の検討を行った。

2.2. 方法

2.2.1. マイクロ波照射を用いた基本プロセス

本実験では、原料としてのアルコキシドおよび加水分解のための水と混和するイオン液体を用いる必要がある。そこで、水に対して高い親和性を有するイオン液体として、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride; BMIMCL) (Merck) を使用した。10 mL ガラス瓶に入れた 2.13 g (35.2 mmol) の氷酢酸 (関東化学、99.98%) に 2.00 g (7.04 mmol) のオルトチタン酸テトライソプロポキシド (titanium tetraisopropoxide; TTIP) (東京化成) を添加し、室温で 30 分間攪拌した。次に 100 mL 三口フラスコに BMIMCL と純水の混合液 20 g を入れ、そこに先ほど混合した TTIP-酢酸を加え、60 分間攪拌した。ここでは、反応媒体中の BMIMCL と純水の質量比 ((BMIMCL の質量) / (水の質量) = R) は、それぞれ 0/1 (純水), 1/4, 1/2, 1/1, 2/1 とした。次いで、各溶媒比率の反応液にマイクロ波 (2.45 GHz, 126 W) を 30 分間照射した。この際、生成した蒸気が還流するように容器上部に水冷したコンデンサーを設置した。反応終了後、エタノールで洗浄し、遠心分離後に上澄みを除去した。このエタノール洗浄操作を 3 回繰り返したのち沈殿物を回収した。回収した試料は、空气中 80°C で 2 時間乾燥させた。

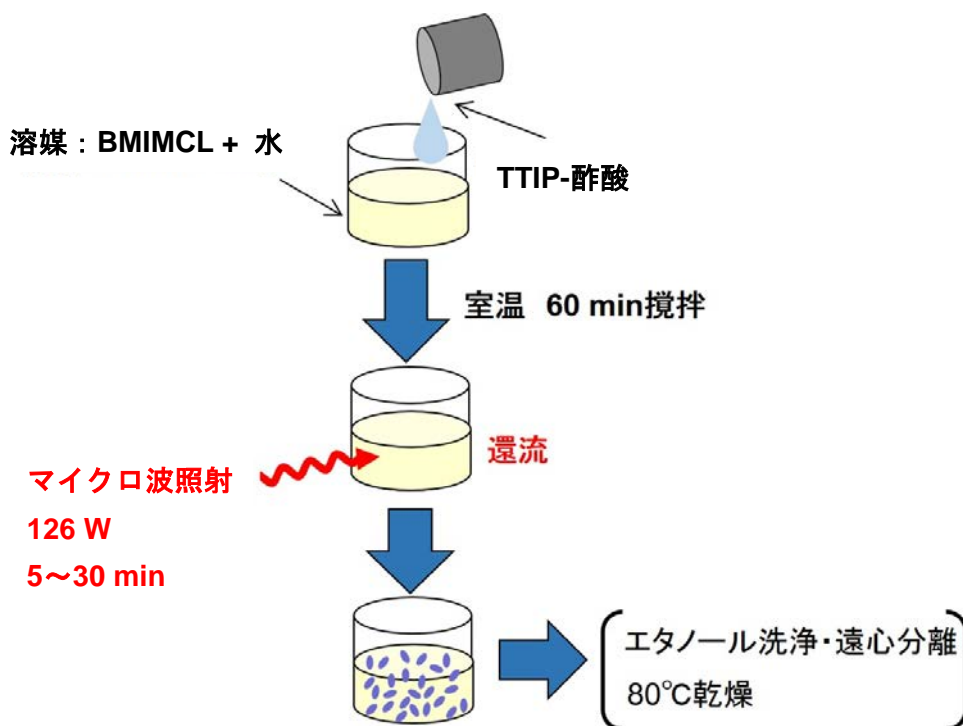


図 2.2.1. イオン液体とマイクロ波の組み合わせによる二酸化チタンナノ粒子高速合成のプロロー。

2.2.2. 通常の加熱による比較プロセス

マイクロ波の効果と比較するために、二酸化チタンの前駆体溶液は 2.2.1 と同様に調製し、反応媒体として $R = 1/2$ の混合液を選択し、反応液をオイルバスで加熱した。ここでの加熱温度は、マイクロ波加熱における最高到達点と同等となるように調整した。反応終了後、エタノールで洗浄し、遠心分離後に上澄みを除去した。このエタノール洗浄を 3 回繰り返し沈殿物を回収した。回収した試料は、空气中 80°C で 2 時間乾燥させた。

2.2.3. 二酸化チタンナノ粒子合成における塩化物イオンの影響

マイクロ波照射による二酸化チタンナノ粒子の高速合成において用いたイオン液体 BMIMCL は、塩化物イオンを含む。したがって、合成プロセスにおけるイオン液体の効果を検討する際には、塩化物イオンの影響を考慮する必要がある。そこで、図 2.2.1 で示した合成フローにおいて、イオン液体の代わりに、等量の NaCl を添加した実験を行い、生成する二酸化チタンナノ粒子に与える影響を調査した。ここで、添加する塩化物イオンと水のモル比は $1/2$ とした。

2.2.4. Nb のドーピング

2.2.1 で示した基本プロセスを用いて、導電性の付与を目指して Nb をドーピングした二酸化チタンナノ粒子の合成を試みた。Ti に対する Nb のドーピング量は、5, 10, および 20 mol% の 3 水準とした。Nb ドーピング量 5 mol% の場合、10 mL のガラス容器に、2.22 g (37.0 mmol) の酢酸 (関東化学、99.98%)、ニオブエトキシド ($\text{Nb}(\text{OEt})_5$) 0.12 g (0.37 mmol)、TTIP 2.00 g (7.04 mmol) を順に加えて、室温で 30 分間攪拌した (Ti-Nb-acetic acid)。100 mL 三口フラスコに $R = 1/2$ の比率で混合した BMIMCL/純水混合液 20 g を入れ、そこに上記の Ti-Nb-acetic acid を添加し、60 分間攪拌した後、マイクロ波 (2.45 GHz, 126 W) を 30 分間照射した。この際、生成した蒸気が還流するように容器上部に水冷したコンデンサーを設置した。同様に Nb ドーピング量 10 mol% では氷酢酸 2.11 g (35.2 mmol)、ニオブエトキシド 0.22 g (0.70 mmol)、TTIP 1.80 g (6.33 mmol) で合成し、Nb ドーピング量 20 mol% では氷酢酸 2.11 g (35.2 mmol)、ニオブエトキシド 0.45 g (1.41 mmol)、TTIP 1.60 g (5.63 mmol) で合成を行った。マイクロ波を 5~30 分照射した後、エタノールで洗浄し、遠心分離後に上澄みを除去した。このエタノール洗浄操作を 3 回繰り返した後に沈殿物を回収した。回収した試料は、空气中 80°C で 2 時間乾燥させた。

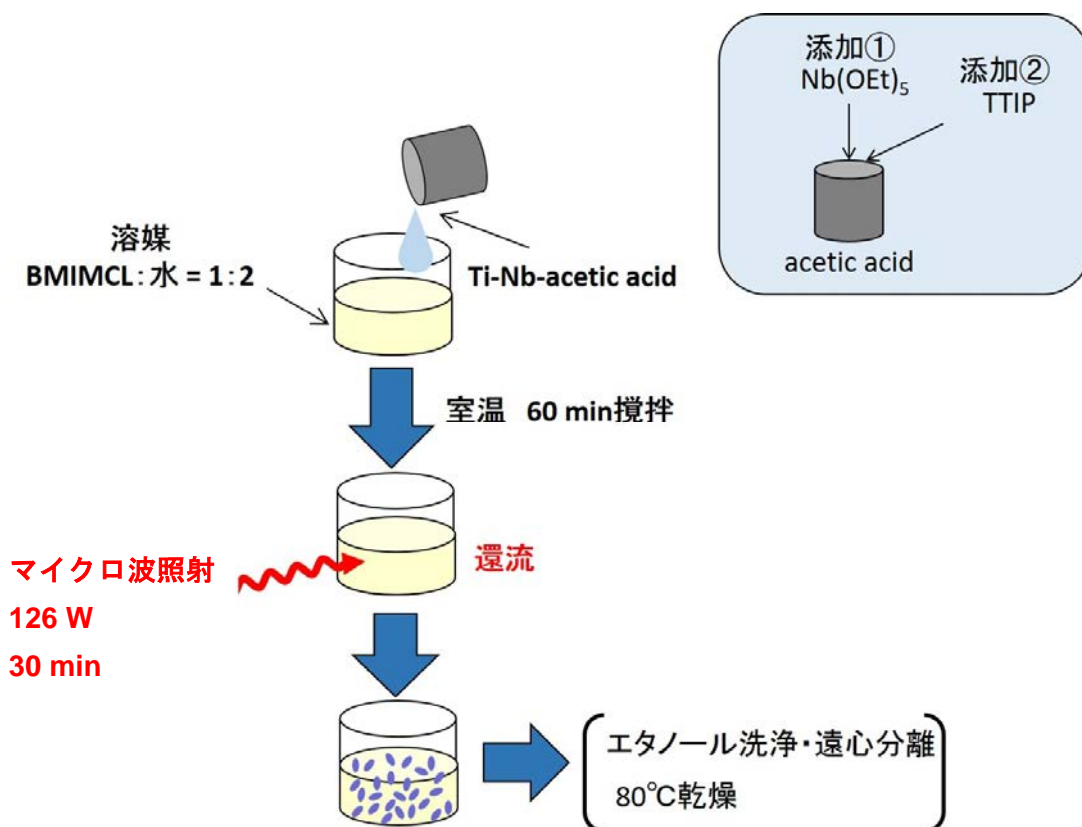


図 2.2.2. マイクロ波照射によるイオン液体中での Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子高速合成のフロー。

2.2.5. 解析方法

結晶相の同定は、Rigaku Ultima IV ディフракトメーターを用いて記録した X 線回折 (XRD) パターンを用いて行った。結晶化度は、532.1 nm のレーザー光波長を有する Horiba XploRA スペクトロメーターを使用して得られたラマン散乱スペクトルにより評価した。試料のサイズおよび形態の観察は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) (Hitachi H-7100 および FEI Tecnai F20) でおこなった。組成は、TEM に備えられたエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) モジュール (Oxford X-Max 80T) により分析した。

2.3.2. 反応に及ぼす溶媒組成 ($R = (\text{BMIMCLの質量}) / (\text{水の質量})$) の影響

マイクロ波照射によって到達した溶液の最高温度は、 100°C ($R=0/1$) から 128°C ($R=2/1$) まで上昇した。いずれの組成においても溶液中の沈殿物の量は、マイクロ波照射によって増加した。図 2.3.1 および図 2.3.2 は、様々な R 値の溶媒中で 5 分間のマイクロ波照射で生成した沈殿物の XRD パターンおよびラマン散乱スペクトルである。図 2.3.1 に示すように、析出物の結晶性に由来する X 線回折パターンは R 値の影響を強く受けていた。水が多い媒質 ($R=0/1$ あるいは $1/4$) で得られた試料では、アナターゼ型二酸化チタンに帰属される弱い回折シグナルが見られ、 $R=1/2$ では、明瞭なピークが観測された。しかし、イオン液体が多い場合 ($R=1/1$ あるいは $2/1$)、サンプルホルダーのシリカガラスに由来するハローのみが見られ、明確な結晶化は確認されなかった。

図 2.3.2 に示すラマン散乱スペクトルでも、 $R=1/2$ では明瞭なシグナルが観測され、 150 cm^{-1} ($\nu_6(\text{E}_g)$), 400 cm^{-1} ($\nu_4(\text{B}_{1g})$), 510 cm^{-1} ($\nu_3(\text{A}_{1g})$), 640 cm^{-1} ($\nu_1(\text{E}_g)$) の位置にアナターゼ型二酸化チタンの特徴的なラマンシグナルが見られた。これにより、 $R=1/2$ において生成した二酸化チタンの高い結晶性が支持される。一方、 $\nu_6(\text{E}_g)$ のシグナル (O-Ti-O 曲げ振動モード) はすべての条件で見られることから、沈殿物はチタンの酸化物であることが示唆される。

$R > 1/2$ では、媒質中の水が少なく、チタンアルコキシドの加水分解およびその後の縮合は十分に進まないために、二酸化チタン結晶の形成が起こりにくいと考えられる。一方、 $R=0/1$ および $1/4$ よりも $1/2$ でアナターゼ型結晶の形成が促進される結果となった。

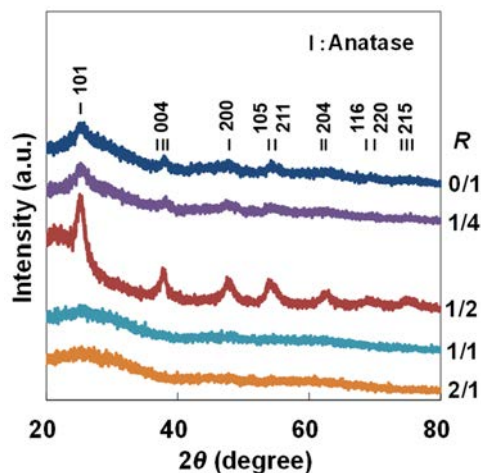


図 2.3.1. 各 R 値におけるマイクロ波照射 5 分後に生成した沈殿物の XRD パターン。

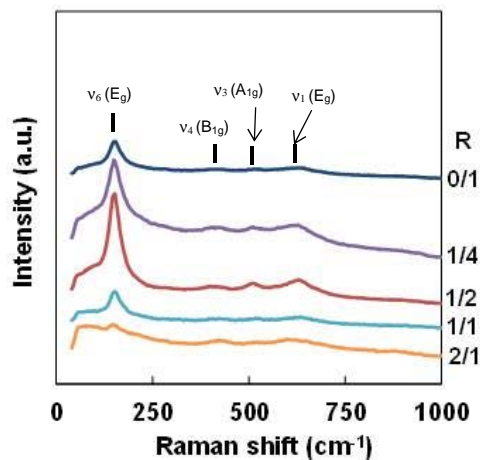


図 2.3.2. 各 R 値におけるマイクロ波照射 5 分後に生成した沈殿物のラマンスペクトル。

2.3.3. 反応におよぼすマイクロ波照射時間の影響

$R = 1/2$ および $0/1$ (純水) の反応溶媒を使用して、マイクロ波照射時間が結晶化度および粒子サイズに及ぼす影響を調べた。図 2.3.3 に、5 分間および 30 分間のマイクロ波照射後の生成物の XRD パターンを示す。水中 ($R = 0/1$) では 5 分間のマイクロ波照射による生成物ではアナターゼ型二酸化チタンの弱い回折シグナルが得られた。一方、 $R = 1/2$ の反応溶媒では 5 分間のマイクロ波照射で明瞭なアナターゼ型二酸化チタンのシグナルが観測された。30 分間の照射時間では両者ともにアナターゼの結晶に帰属される明瞭な回折パターンが見られた。ここで、図 2.3.3 (a) のマイクロ波照射 5 分の生成物の XRD パターンでハローが強く出ているのは、30 分照射の生成物と比較してサンプル量が少ないためである。

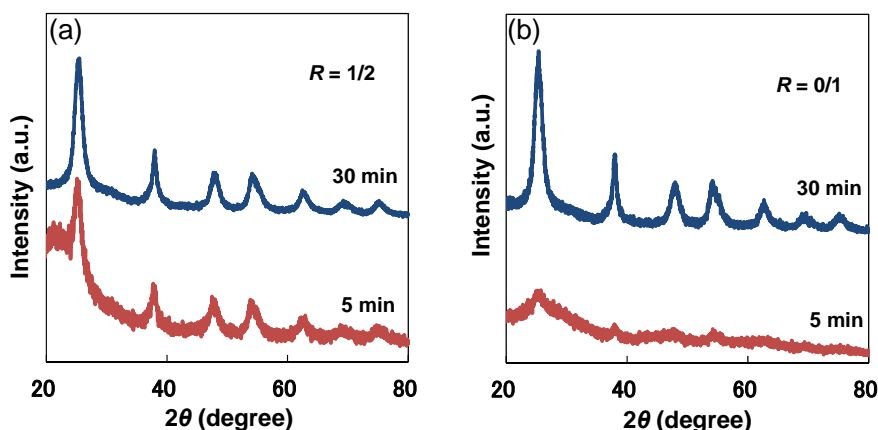


図 2.3.3. $R = 1/2$ (a) および $0/1$ (b) の反応溶媒中でマイクロ波照射による生成物の XRD パターン。

2.3.4. マイクロ波照射による反応媒質の温度上昇

マイクロ波照射 (126 W) による温度上昇について図 2.3.4 に示す。いずれの溶媒条件においても、マイクロ波照射開始後 3 分間で 100°C 以上まで急激に温度が上昇し 5 分後には還流が始まった。 $R = 0/1$ (純水) を反応溶媒にした場合は、反応開始後 5 分以降は 100°C で安定した。BMIMCL/水混合媒質では、いずれの比率においても 100°C を越え、BMIMCL の比率が最も高い $R = 2/1$ ではマイクロ波照射 3 分で 128°C に達した。これは BMIMCL の高いマイクロ波感受性と相まって、通常の水系よりも高温の環境に短時間で達することができることを示している。このような高温環境を提供できることが、結晶化促進の一因となっていると考えられる。しかし、実際にマイクロ波照射 5 分でアナターゼ型ナノ粒子が生成したのは $R = 1/2$ であり、その温度は 115°C であった。この結果から、結晶化促進の効果が巨視的な反応温度のみによるものではないことが示され、結晶化促進効果を発現する最適なイオン液体/水の比率が存在する可能性が示唆された。

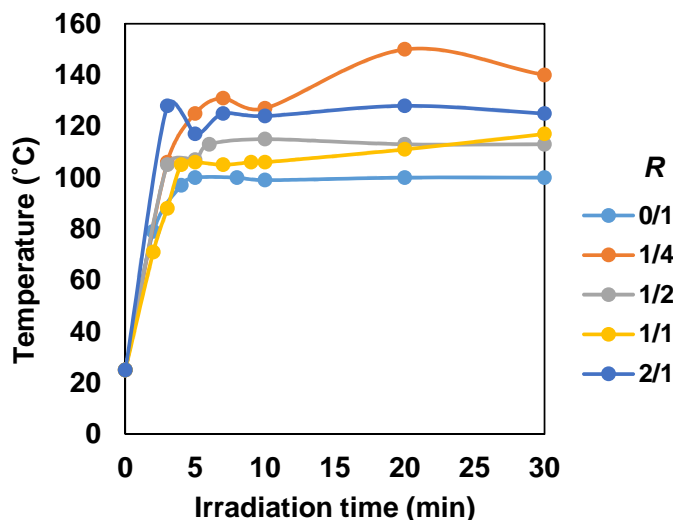


図 2.3.4. マイクロ波照射時間の増加にともなう各 R 値における反応媒質の温度変化。

2.3.5. 生成粒子の形状やサイズにおよぼす溶媒組成 ($R = (\text{BMIMCL の質量}) / (\text{水の質量})$) の影響

図 2.3.5 で示したラマン散乱スペクトルでの解析により、いずれの R 値においても、マイクロ波照射 30 分でアナターゼ型酸化チタンナノ粒子が生成したことが明らかとなった。ここでは、形成されたアナターゼ粒子の形状におよぼす溶媒組成の影響について TEM 観察から検討する。特にその形状の違いが顕著であった $R = 0/1$ および $1/2$ の溶媒比率における反応時間ごとの TEM 像を図 2.3.6 に示す。

TEM 像からわかるように、 $R = 0/1$ ではマイクロ波照射 5 分では粒子形状が明確ではなく、10 nm 程度の生成物がネットワーク状に繋がっているように見える。このネットワーク状構

造は、XRD やラマン散乱スペクトルで見られた低い結晶性と関連づけられる。マイクロ波照射時間が長くなるにつれて粒子の形が明確になるが、照射時間が 30 分になっても、粒子の大きさや形状に変化はあまり見られない。 $R=1/2$ では、マイクロ波照射 5 分で XRD パターンにおけるアナターゼ型結晶の回折が顕著であり、この場合は 10 nm 以下のサイズの粒子が明瞭に観察された。さらに、反応時間が長くなるにしたがってその長径が増加していることがわかる。

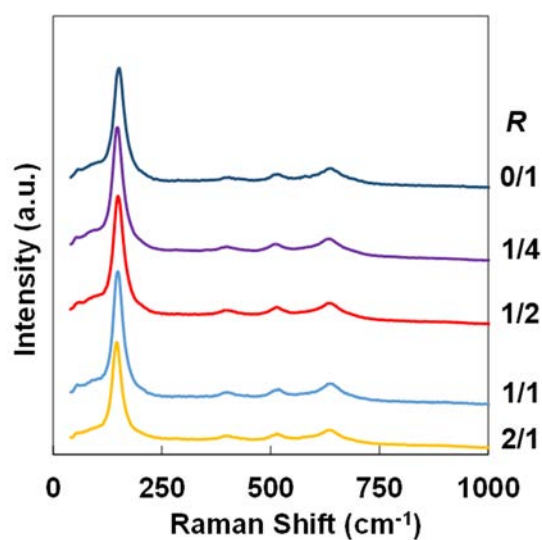


図 2.3.5. マイクロ波照射 30 min 後の各 R 値における生成物のラマンスペクトル。

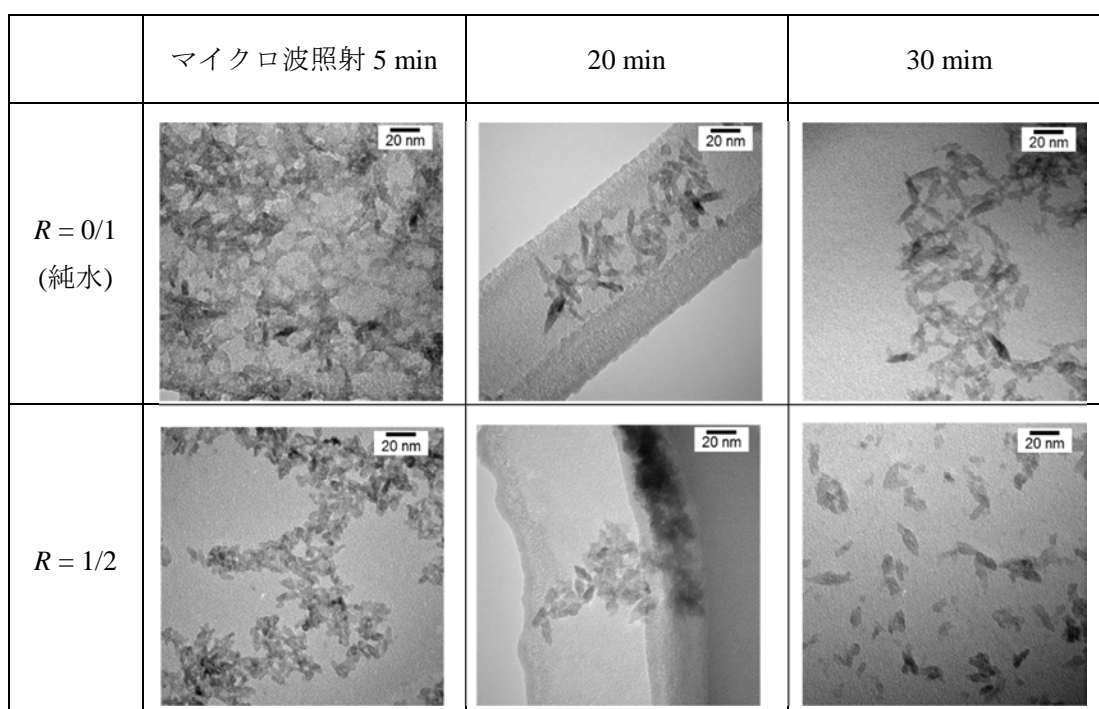


図 2.3.6. $R = 0/1$ および $1/2$ においてマイクロ波照射によって得られた生成物の TEM 像。

図 2.3.7 (a~d) に、 $R = 1/2$ でのマイクロ波照射によって形成された粒子の詳細な TEM 画像を示す。画像より、形成されたナノ粒子におけるアナターゼ相の結晶格子が観察された。図 2.3.7 (a, b) の格子像から (101) 面の格子間隔 (0.352 nm) が観察され、結晶が c 軸方向に成長していることが分かる。また、図 2.3.7 (c, d) より、マイクロ波照射時間に伴って粒子の長軸が成長していることが分かる。TEM 像から求めた粒子サイズを図 2.3.8 (a~c) に示す。照射時間が 5 分から 30 分に増加するにつれて、長軸の長さは 5.5 から 16.6 nm に増加した。一方、短軸の長さは、5 分後で 3 nm 程度であり、反応を延長することによって 5 nm 程度までしか増加しなかった。すなわち、本反応条件において形成されるアナターゼ型二酸化チタン結晶は c 軸方向に伸長しやすく、反応時間の増加にともなってアスペクト比が大きくなった。また、30 分間の照射によって生成された粒子の比表面積は $255 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

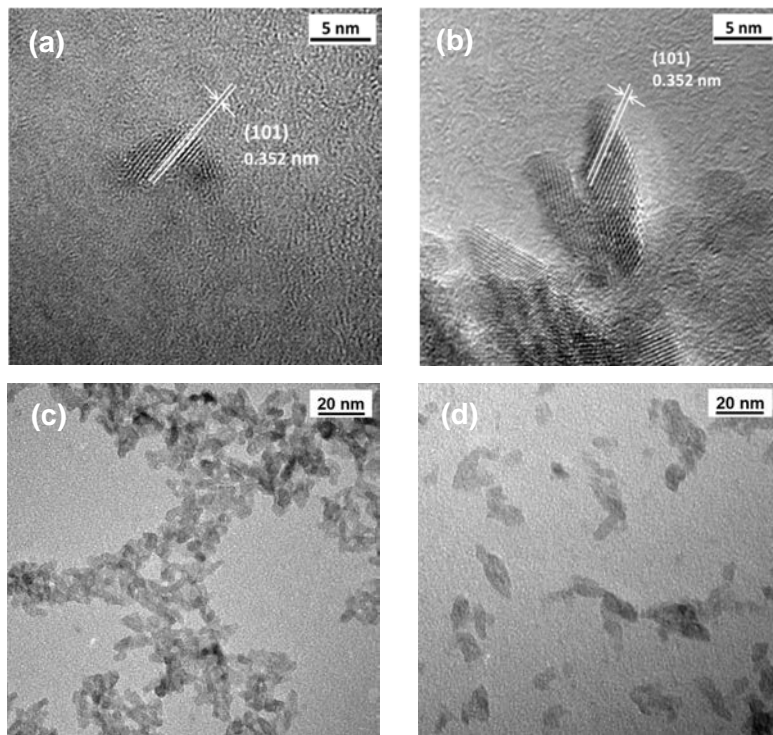


図 2.3.7. $R=1/2$ の反応溶媒中で生成したナノ粒子の TEM 像 ((a, c) はマイクロ波照射 5 min、(b, d) はマイクロ波照射 30 min)。

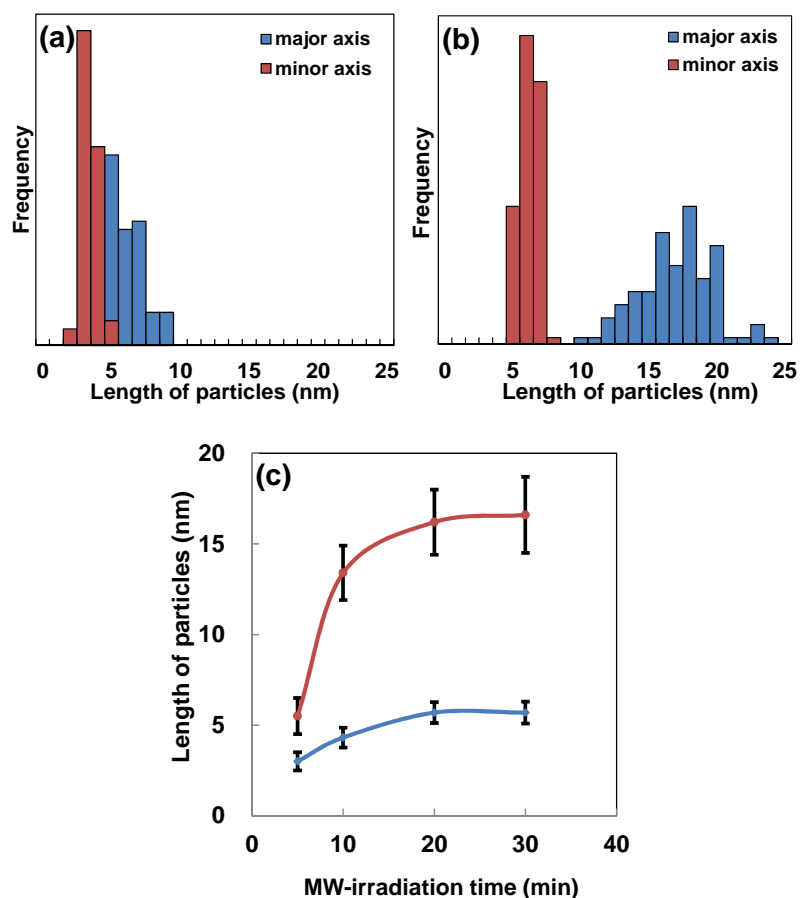


図 2.3.8. $R=1/2$ においてマイクロ波 (MW) 照射によって生成した粒子の長軸および短軸サイズの時間変化 (c) および照射時間 5 min (a) および 30 min (b) における各サイズのヒストグラム。

2.3.6. オイルバス加熱によるイオン液体/水混合媒質中での二酸化チタンの結晶化速度

ここでは、イオン液体/水混合媒質中での二酸化チタンの合成における、マイクロ波照射加熱とオイルバス加熱の違いを調査し、マイクロ波加熱に優位性を検証する。マイクロ波加熱においてアナターゼ結晶が形成しやすかった $R=1/2$ の溶媒中で 110°C のオイルバスで加熱して二酸化チタン粒子を調製した。図 2.3.9 および 2.3.10 に、オイルバス加熱によって形成された沈殿物の XRD パターンおよびラマンスペクトルを、それぞれ示す。反応時間 5 分における沈殿物では、アナターゼ結晶の (101) の弱い回折シグナルが観測され、30 分から 17 時間と反応時間が長くなるにともなって、(101) の回折ピーク強度が増加した。ラマン散乱スペクトルでは 150 cm^{-1} の $E_g (v_6)$ モードの散乱ピークが徐々に増加し、チタン酸化物の形成が示唆された。

ラマン散乱スペクトルから、5 min の加熱において Ti-O の結合の形成は示されているが、

XRD からは十分な結晶性は確認できない。すなわち、通常の加熱方式では、XRD パターンで十分に認識できるような二酸化チタンの結晶が形成するまでには 30 分以上の時間が必要と考えられる。

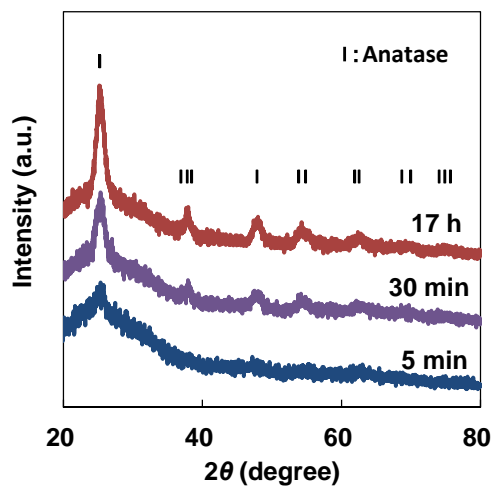


図 2.3.9. $R = 1/2$ の反応溶媒中でオイルバス加熱法にて生成した沈殿物の XRD パターン。

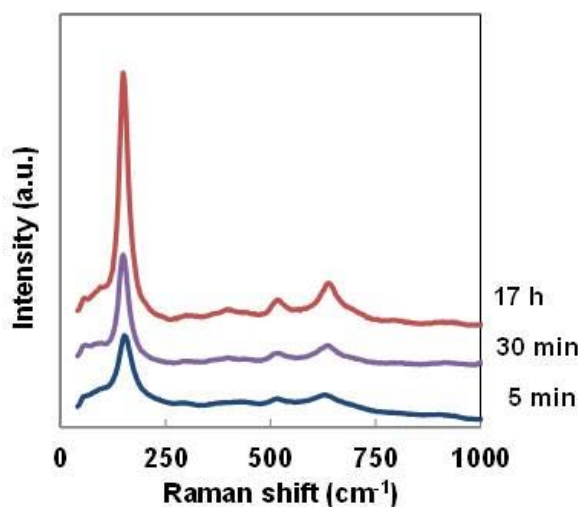


図 2.3.10. $R = 1/2$ の反応溶媒中でオイルバス加熱法にて生成した沈殿物のラマン散乱スペクトル。

さらにマイクロ波照射法およびオイルバス法で加熱開始 5 分後に生成した粒子の XRD パターンを図 2.3.11 で比較すると、マイクロ波照射法は加熱開始 5 分後ですでにアナターゼ型二酸化チタンのピークが観察されたが、オイルバス法ではピークはほぼみられず、結晶化はほとんど進んでいないことが分かった。これはオイルバス法よりもマイクロ波照射

法の方がより二酸化チタンの結晶化が進みやすいことを示しており、マイクロ波とイオン液体の組み合わせによる二酸化チタンナノ粒子の結晶化に対する効果が改めて示された。

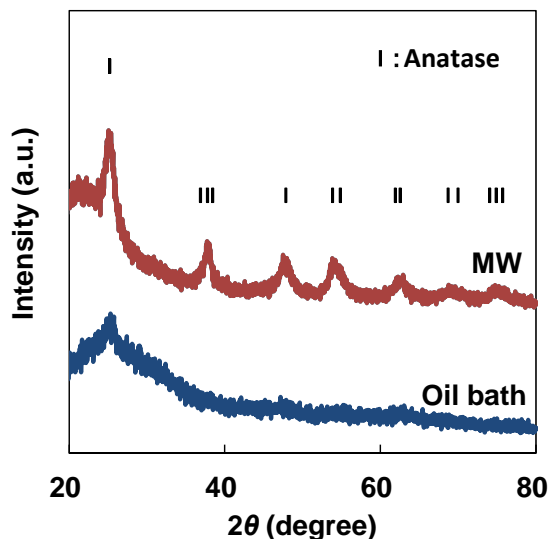


図 2.3.11. マイクロ波照射およびオイルバス加熱の反応開始 5 分後の各生成物の XRD パターン。

2.3.7. 粒子形状およびサイズ

$R = 1/2$ の反応溶媒中において形成される二酸化チタン粒子の形状とサイズについて、オイルバス加熱およびマイクロ波照射加熱の違いを TEM 観察により検討した (図 2.3.12)。オイルバス加熱によって生成した酸化チタンナノ粒子は、マイクロ波照射によって生成したものと同様、反応時間が長くなるにつれて粒子成長していることが分かった。また、オイルバス加熱 5 分後の粒子はマイクロ波照射同時間後の粒子と比較して小さく、前項のラマン散乱スペクトルよりわずかに 150 cm^{-1} (ν_6 (E_g)), 400 cm^{-1} (ν_4 (B_{1g})), 510 cm^{-1} (ν_3 (A_{1g})), 640 cm^{-1} (ν_1 (E_g)) の位置にアナターゼ二酸化チタンの特徴的なラマンシグナルが観察されていることから、核生成が起こっている段階と推測される。

表 2.3.2 および図 2.3.13 より粒子の短径はマイクロ波照射法とオイルバス法で変わらず、一方、長径はマイクロ波照射法と比較してオイルバス法の方が同反応時間で小さく、長軸方向への成長はオイルバス法の方がゆっくり進行していることが分かった。

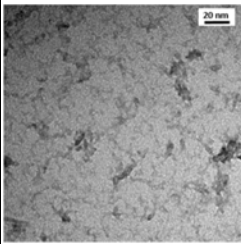
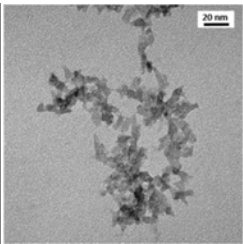
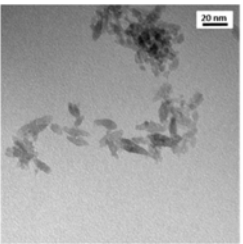
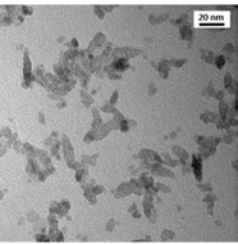
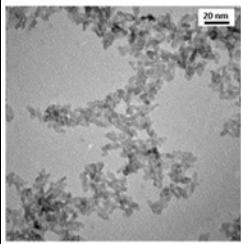
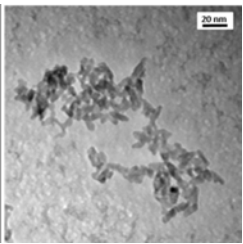
加熱時間	5 min	30 min	2 h	24 h
Oil bath				
MW				

図 2.3.12. オイルバスおよびマイクロ波（MW）照射により生成した酸化チタンナノ粒子の TEM 画像。

表 2.3.2. オイルバスおよびマイクロ波（MW）照射により生成した二酸化チタン粒子径の経時変化。

		5 min	10 min	20 min	30 min	2 h	24 h
Oil bath	major axis	6.7	-	-	10.7	17.9	25.3
	minor axis	3.8	-	-	5.9	6.4	6.7
MW	major axis	5.5	13.4	16.2	16.6	-	-
	minor axis	3.0	4.3	5.7	5.7	-	-

粒子径単位：nm

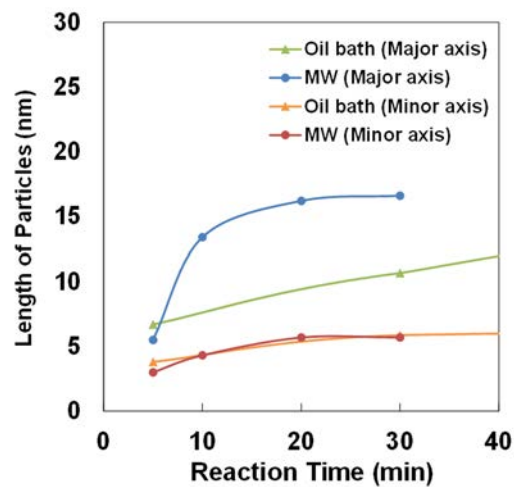


図 2.3.13. オイルバスおよびマイクロ波（MW）照射により生成した二酸化チタン粒子径の経時変化。

2.3.8. マイクロ波照射にともなう二酸化チタン形成におよぼすイオン液体の効果

(1) 塩化物イオンの影響

これまでの結果から、反応媒質中における BMIMCL の存在がマイクロ波照射にともなう二酸化チタンの形成に影響を与えることが明らかとなった。BMIMCL はイミダゾリウムカチオンと塩化物イオンからなる塩であり、塩化物イオンが単体で今回の反応に影響を与えている可能性も考えられる。そこで、BMIMCL 添加系で最も結晶形成が早かった $R=1/2$ と塩化物イオンが等量になるように純水に NaCl を添加して同様の合成実験を実施した。

得られた粒子の TEM 像を図 2.3.14 に示す。マイクロ波照射 5 分では不定形の生成物が観察され、照射 30 分後では約 10 nm の粒子の生成が確認された。これらの結果は、BMIMCL-水混合系 ($R=1/2$) とは異なり、水のみをの媒質 ($R=0/1$) と同様である。したがって、マイクロ波照射による二酸化チタンの形成において塩化物イオン自体は影響を与えていないことが明らかになった。

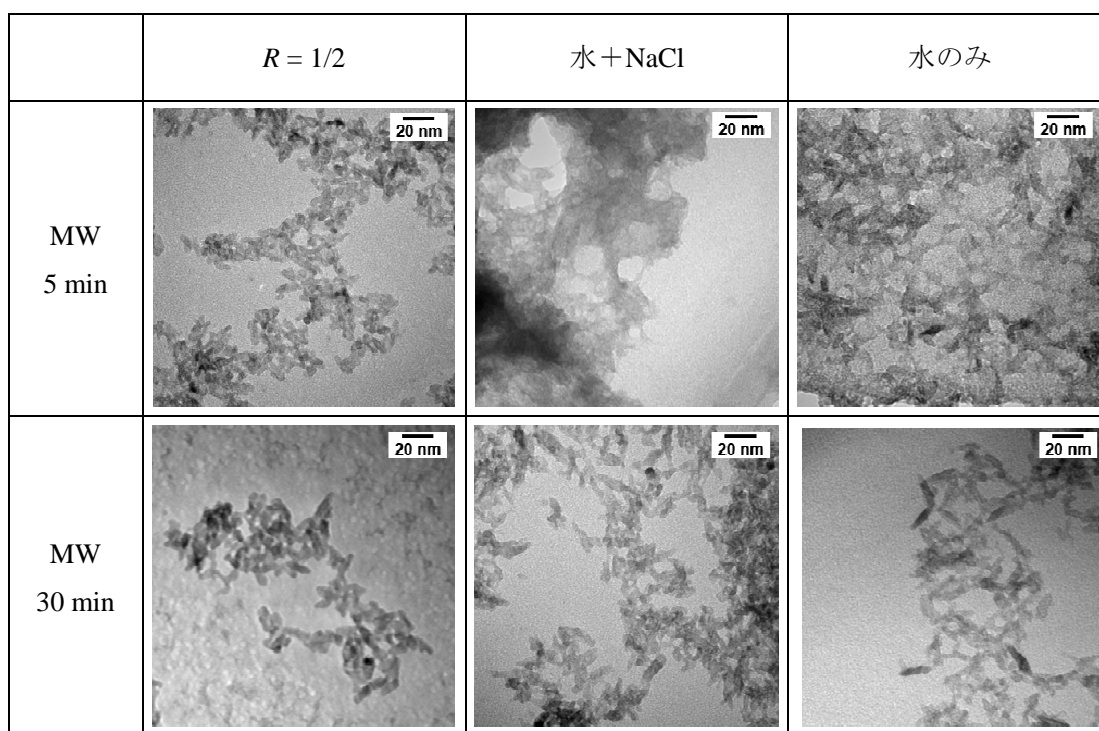


図 2.3.14. 反応溶媒が異なる場合に生成した粒子の TEM 像。

(2) イミダゾリウムカチオンの影響

前頁の結果から、塩化物イオンは二酸化チタンの形成に対して影響を与えていないことが明らかになった。このことから、イオン液体 BMIMCL の添加効果は、イミダゾリウムカ

チオンによるものと考えられる。ここでは、今回の二酸化チタン合成の過程においてマイクロ波照射前までの BMIMCL 添加効果について考察する。

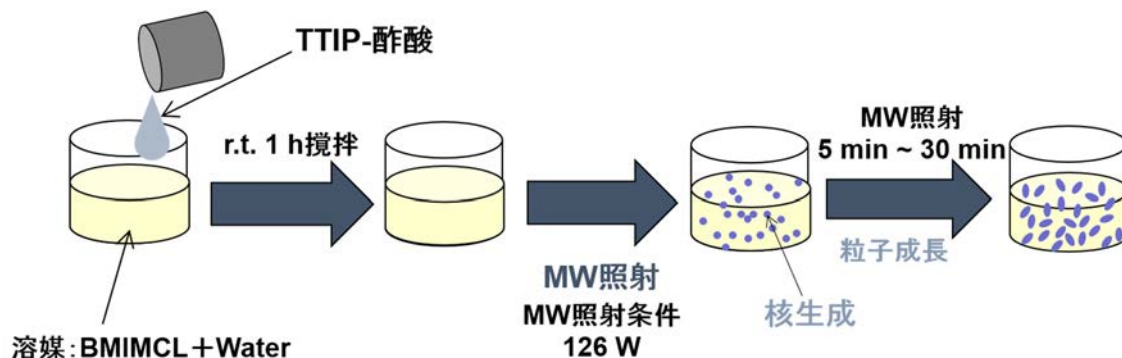


図 2.3.15. 二酸化チタンナノ粒子合成フロー。

図 2.3.15 に BMIMCL 支援による二酸化チタンナノ粒子合成のフローを示した。ここで TTIP-酢酸は、TTIP に対して 5 当量の氷酢酸に TTIP を添加し安定化したものである。また、表 2.3.3 に各 R 値における BMIMCL と水の質量比、モル比、体積比を示した。

表 2.3.3. 各 R 値における BMIMCL と水の比率

R	0/1		1/4		1/2		1/1		2/1	
	BMIMCL	水	BMIMCL	水	BMIMCL	水	BMIMCL	水	BMIMCL	水
質量比	0	100	20	80	33	67	50	50	67	33
モル比	0	100	3	97	5	95	9	91	17	83
体積比	0	100	19	81	31	69	48	52	65	35

表 2.3.3 より、質量比と体積比に関しては BMIMCL の密度が 1.08 g/cm^3 であることから、大きな違いは見られなかったが、モル比に関しては BMIMCL の分子量が 274.67、水の分子量が 18 であることから、質量比と比較して大きな差が見られた。

次に、TTIP-酢酸を各比率で混合した BMIMCL/水混合液に添加した際（マイクロ波照射前）の模式図を図 2.3.16 に示す。

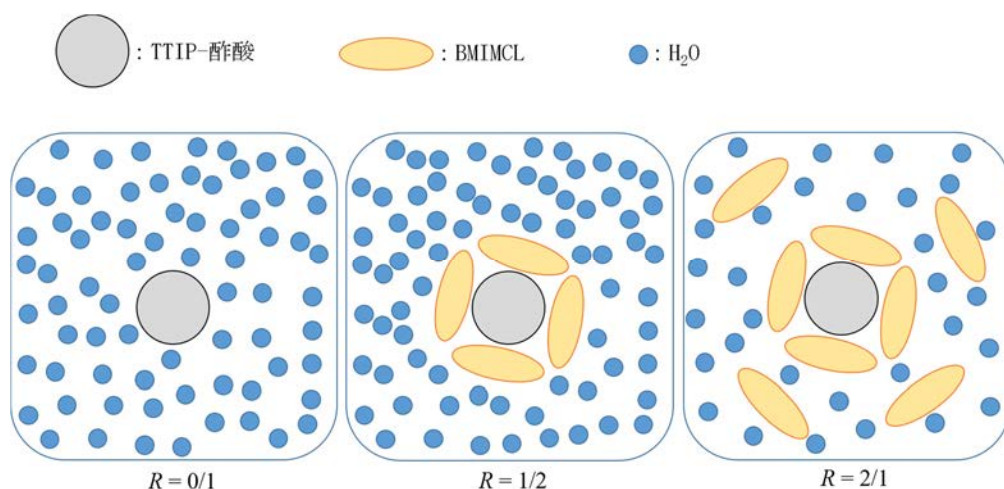


図 2.3.16. 反応系内の各分子の存在状態の模式図。

BMIMCL と水の混合系では、チタニア前駆体を囲むように BMIMCL（主にイミダゾリウムカチオン）が存在し、その周りに水分子が存在していると考えられる。これは、TTIP-酢酸における酢酸は TTIP に対して 2 配位であり、アルコキシドの加水分解と加水分解によって起こる急激な縮合を抑制しており、その中で TTIP-酢酸に残された 2 つのイソプロピル基が系内の水分子によって加水分解したとき、Ti-O に対して BMIMCL のイミダゾリウムカチオン (BMIM⁺) が静電的に配位するためと推測する。このように、酢酸による安定化効果および系内に存在するイオン液体の作用により縮合反応が抑制され、マイクロ波照射前は安定な状態が維持されていると考えられる。また、表 2.3.3 では $R = 1/2$ と $1/4$ の BMIMCL と水のモル比はそれぞれ [BMIMCL]:[水] = 3:97 と 5:95 でありほぼ変わらないように見えるが、合成反応の結果、 $R = 1/2$ ではマイクロ波照射 5 min でアナターゼ型結晶が生成し、 $R = 1/4$ では結晶は生成しなかった。この結果は、BMIMCL と水の混合比ではなく TTIP に対する BMIMCL の量に起因すると考えられる。TTIP と BMIMCL のモル比は、 $R = 1/2$ では [TTIP]:[BMIMCL] = 1:5.4 であるのに対して、 $R = 1/4$ では 1:3.3 であった。BMIMCL が図 2.3.16 のように TTIP-酢酸を取り囲んでいると考ええると、 $R = 1/4$ では BMIMCL の量が TTIP に対して不足しており、BMIMCL が TTIP-酢酸の安定化に十分寄与していなかったと推測される。そのため、 $R = 1/4$ では TTIP-酢酸の縮合反応により O-Ti-O ネットワークが成長し、マイクロ波照射 5 min でのシングルナノサイズのアナターゼ型結晶が生成しなかったと考えられる。

次に上記の反応系に対して、マイクロ波照射を行いゾルゲル反応が進行していくプロセスについて考察する。マイクロ波照射による加熱は、マイクロ波に対する感受性が高い分子が優先的に励起されるため、本研究の系ではイミダゾリウムカチオンが優先的に励起される。二酸化チタン前駆体の周りにイオン液体が存在していることから、二酸化チタン前駆体

は通常のオイルバス加熱と比較して、照射開始から効率的に励起されることになる。また、イミダゾリウムカチオンと水の親和性の高さと、チタニア前駆体をイミダゾリウムカチオンが取り囲んでいる系内の状況から、加水分解反応には、より高い水分子比率が必要であると考えられる。これを確認するために水比率を下げて TTIP に対して 8 当量の水が存在する BMIMCL/水混合液内でマイクロ波照射による二酸化チタン合成を試みた。マイクロ波 30 min 照射後に得られた固体のラマンスペクトルを図 2.3.17 に示す。ラマンシフトからは 147 cm^{-1} にアナターゼ結晶由来のピークが確認されたが、 $273, 383, 442, 705, 811\text{ cm}^{-1}$ にチタン酸塩由来のピークが見られた。チタン酸塩は二酸化チタン前駆体が加水分解、脱水縮合して多量体化したものであり、今回得られた固体のラマンスペクトルは $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ に類似している^[2,32]。このことから BMIMCL と水の混合系において、TTIP に対して 8 当量の水の量では二酸化チタンを生成する反応が十分に進行しないことがわかった。

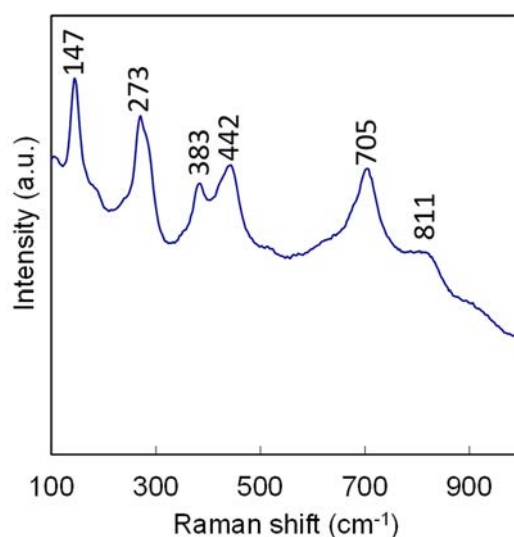


図 2.3.17. TTIP に対して 8 当量の水を BMIMCL に添加した系でマイクロ波を 30 min 照射して得られた生成物のラマンスペクトル。

この系の分子状態は図 2.3.18 のようであり、イオン液体と親和性の高い水分子はほとんど二酸化チタン前駆体には届かず、マイクロ波照射を行っても反応が進まなかったと考えられる。

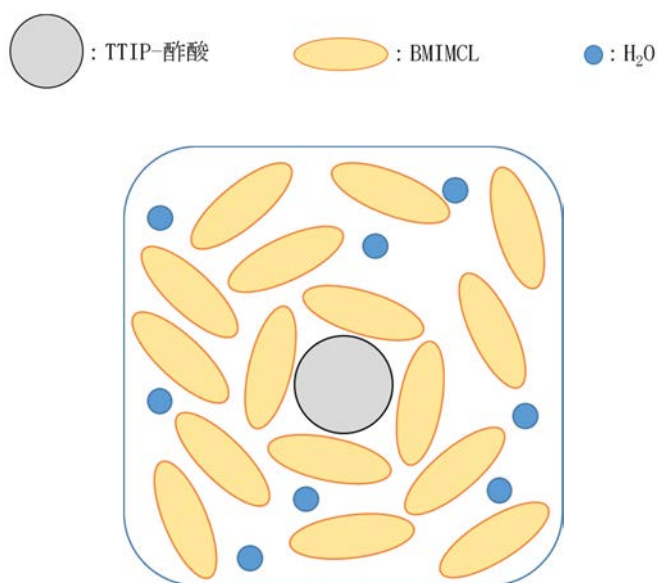


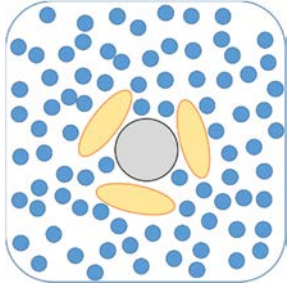
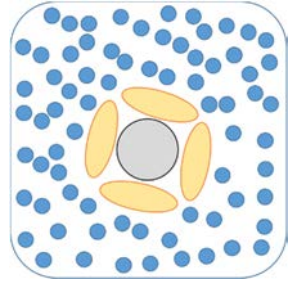
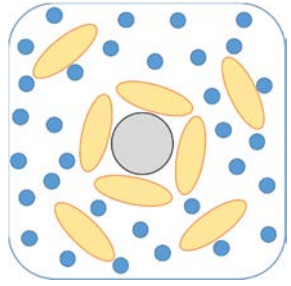
図 2.3.18. TTIP に対して 8 当量の水を BMIMCL に添加した系の模式図。

上記を踏まえたうえで、BMIMCL/水混合系でのマイクロ波加熱、オイルバス加熱双方の二酸化チタン生成プロセスについて考察する。各溶媒比率におけるまとめを表 2.3.4 に示した。今回最も結晶化促進効果が高かった $R = 1/2$ の系では、二酸化チタン前駆体をイオン液体（主にイミダゾリウムカチオン）が取り囲んでおり、マイクロ波照射時にイオン液体が優先的に加熱されることで二酸化チタン前駆体を効率的に加熱することが可能であったと考えられる。さらに周囲の水と加水分解反応を起こした際にもイオン液体が O-Ti-O ネットワークの急速な成長を抑制し、非常に小さな O-Ti-O ユニットの形成しマイクロ波の効率的な加熱によりこのユニットが結晶化することで結晶核が生成し、反応時間に伴い結晶が成長したと考えられる。一方、オイルバス加熱では加熱による加水分解は同様に起こり O-Ti-O ネットワーク成長も抑制されるが、結晶化するほどのエネルギーが与えられなかったためマイクロ波加熱と比較して結晶化が遅くなり、結果としてシングルナノサイズレベルでの結晶が得られなかったと考えられる。

また、より水が多い $R < 1/2$ の系ではイオン液体の二酸化チタン前駆体保護効果が低く、マイクロ波加熱、オイルバス加熱双方において、加水分解開始と同時に縮合反応が一気に進行し、アモルファスのネットワークが形成されたと考えられる。また、系内はイオン液体よりも水優位な状態であることから、イオン液体のマイクロ波感受性を活かした結晶化促進効果も高くなく、結晶化の進行が遅くなったと考えられる。

逆に水が少ない $R > 1/2$ の系では、加水分解反応に十分な水分子の供給が得られず、反応の進行が遅いと考えられる。この場合はマイクロ波加熱、オイルバス加熱双方共に、反応時間に伴い徐々に反応が進行すると考えられる。

表 2.3.4. 各 R 値における反応の進行の様子。

			反応開始直後	5~30 min
$R < 1/2$		MW	O-Ti-Oのアモルファスネットワークの形成 核生成や結晶化は起こらない	縮合反応によりネットワークが成長しつつ結晶化
		Oil bath		
$R = 1/2$		MW	O-Ti-Oネットワークの成長がイオン液体によって抑制され核生成 イオン液体×マイクロ波により二酸化チタン前駆体が効率的に加熱され結晶化	結晶成長 粒子成長しつつ結晶化
		Oil bath	O-Ti-Oネットワークの形成がイオン液体によって抑制されるが、加熱効率がマイクロ波に劣るため結晶核が形成しない（アモルファス）	
$R > 1/2$		MW	加水分解に必要な水分子が十分に供給されず、反応の進行が遅い	反応時間に伴い反応進行、結晶化
Oil Bath				

2.3.9. Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子の合成

(1) Nb ドープ二酸化チタンの合成の意義

これまでに示したように、イオン液体を含む媒質中でマイクロ波を照射することで、アナターゼ型二酸化チタンのナノ粒子を高速で合成することが可能である。この手法が、不純物をドープした二酸化チタンの合成にも適用可能かを検証する。ここでは、導電性が期待される Nb のドープを試みるが、そのほかの多様な不純物添加をおこなった二酸化チタンナノ粒子の合成にもマイクロ波による高速合成手法の応用が可能であると考えられる。

(2) Nb ドープ二酸化チタンの結晶性

$R = 1/2$ の媒質でマイクロ波照射 30 分によって合成した試料の XRD パターンを図 2.3.19 に示す。Nb 仕込み濃度 0~20 mol% の全ての試料においてアナターゼの結晶パターンが観測された。(101) ピークからシェラー式を用いて結晶子サイズを算出したところ、Nb 仕込み濃度の増加にしたがって結晶子サイズが 5.4 から 10.9 nm へと大きくなっていった(表 2.3.5)。

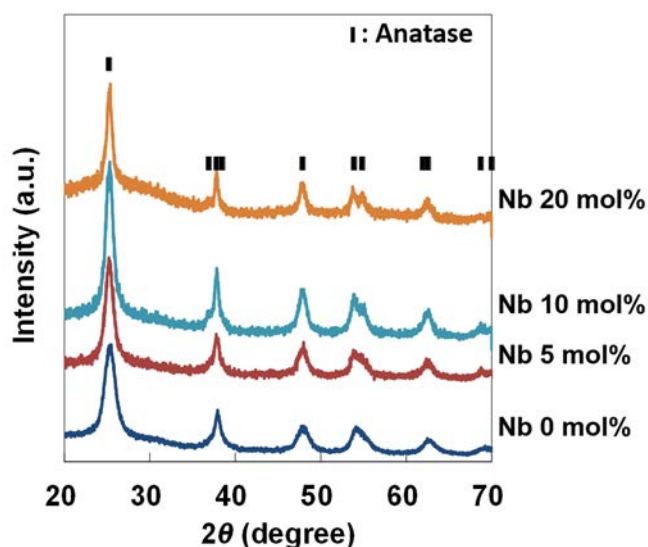


図 2.3.19. マイクロ波照射 30 分で生成した Nb ドープ酸化チタンナノ粒子の XRD パターン。

表 2.3.5. シェラー式より算出した Nb ドープ酸化チタンナノ粒子の結晶子サイズ。

Nb Fraction (mol%)	Crystallite size (nm)
0	5.4
5	7.2
10	8.0
20	10.9

得られたアナターゼ結晶の (101) 面の面間隔を XRD パターンにより算出した (図 2.3.20)。ノンドープの二酸化チタンでは面間隔は 0.3523 nm であったが Nb 10 mol% の仕込み量で 0.3537 nm に広がり、一方、20 mol% の仕込み量では、0.3526 nm へと狭くなった。

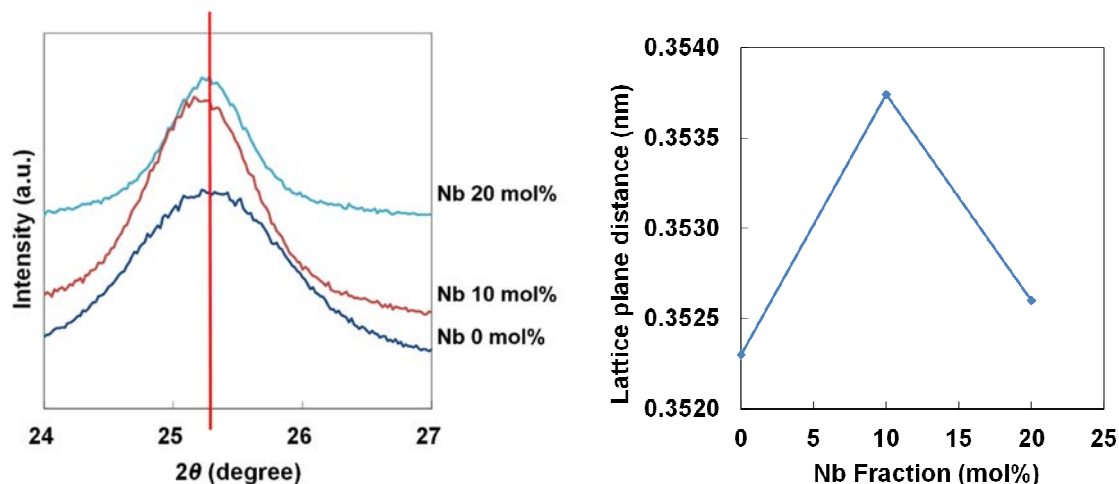


図 2.3.20. Nb ドープ二酸化チタンの (101) 面間隔と Nb ドープ仕込み量による面間隔変化。

(3) Nb ドープ二酸化チタンの組成

得られた試料における Nb ドープ率の EDX 分析を行った (図 2.3.21, 2.3.22)。その結果、仕込みの Nb 分率が 10 mol% の試料における Ti と Nb の比率が約 9:1 であり、ほぼ仕込み通りに Nb がドープされていることが分かった。一方、仕込みの Nb 分率 20 mol% の試料では Nb が 6 mol% 程度しか存在していなかった (表 2.3.6)。これにより、面間隔と Nb 濃度とのある程度の相関が得られた (図 2.3.23)。また、10% 以上の高い濃度のドープが本手法では難しい可能性が示唆された。

表 2.3.6. Nb 仕込み分率と EDX より算出した Ti および Nb 濃度。

Nb mol%	Atom (%)	
	Ti	Nb
0	-	-
10	89.68	10.32
20	94.09	5.91

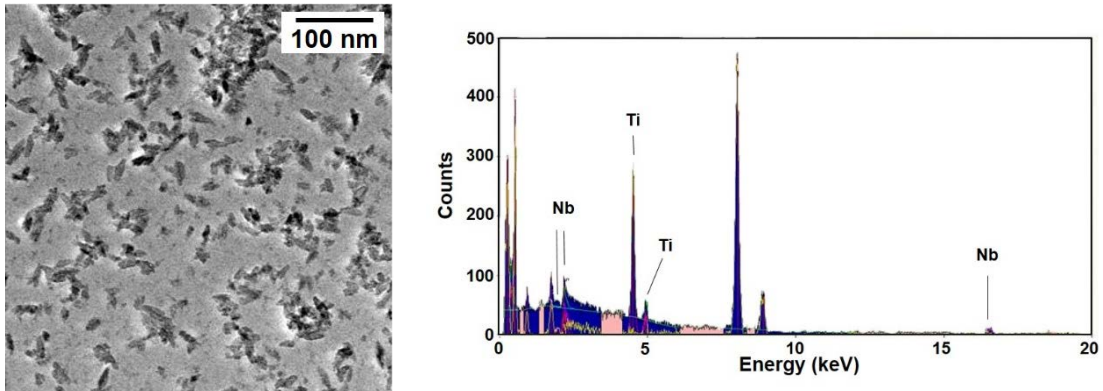


図 2.3.21. 仕込み Nb 分率 10 mol% の Nb ドープ二酸化チタン粒子の EDX 分析結果。

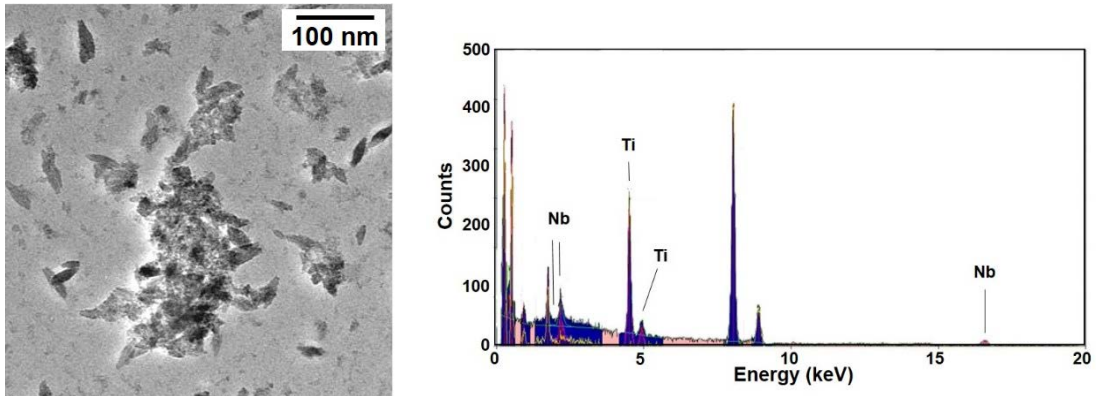


図 2.3.22. 仕込み Nb 分率 20 mol% の Nb ドープ二酸化チタン粒子の EDX 分析結果。

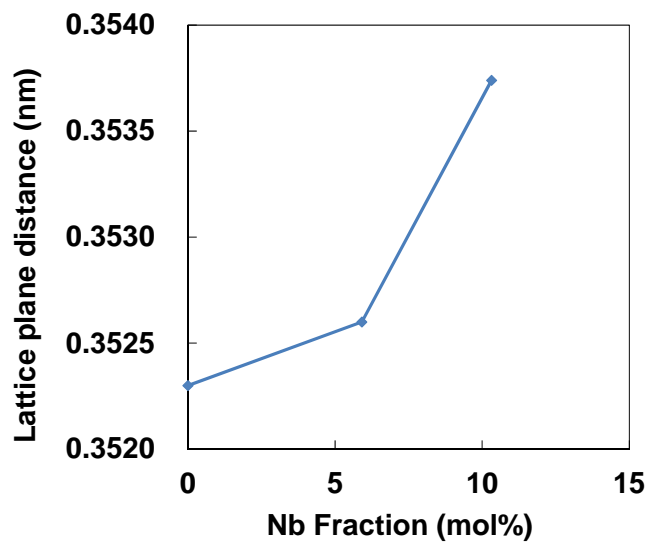


図 2.3.23. EDX によって実測した Nb ドープ量と面間隔の相関。

(4) Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子の形状

得られた粒子の形状を TEM により観察した (図 2.3.24)。その結果、Nb をドープしたアナターゼ型二酸化チタン場合もノンドープと同様にナノ粒子となっていることが確認された。仕込み Nb 分率 0~20 mol% と増えていくにしたがって、粒子径、特に長径が長くなる傾向が見られた。Nb 分率 20 mol% では、大きいもので長径が約 60 nm あり、ノンドープの同条件で合成した酸化チタンナノ粒子の長径 16.6 nm と比較して 3 倍以上長かった。このことから、Nb を添加することにより粒子成長が促進されていることが考えられる。ここで、仕込み Nb 分率と生成した粒子の大きさには相関があるが、実際のドープ率と粒子の大きさには相関が無かった。これは Nb(OEt)₅ の方が TTIP と比較して反応性が高いため、Nb 分率が高くなった方が加水分解後の縮合反応が迅速に進み、ネットワークの成長が促進されたと考えられる。このように、縮合反応による粒子成長はアルコキシドの反応性が高い方が速いが、結晶内への異種金属のドープは、異種の金属アルコキシドの反応性が異なる場合は均一に反応しないことが起こりうる。今回の場合は、仕込み Nb 分率が 20 mol% まで高くなると、二酸化チタン中に Nb が仕込み通り均一に反応しなかったため、実際の Nb ドープ率が 5.91 mol% に下がってしまったと推測される。

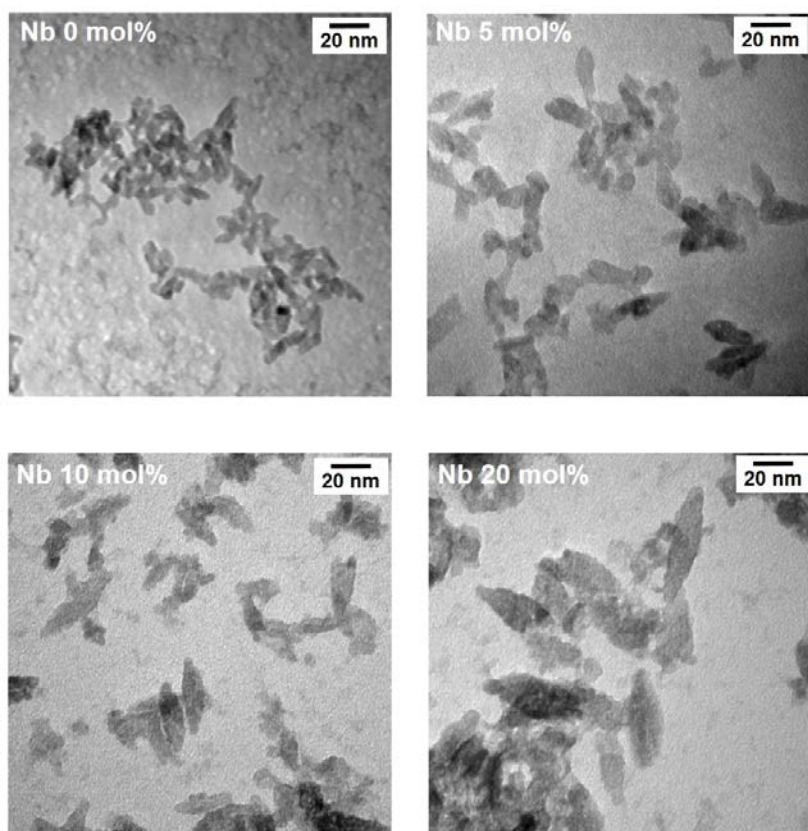


図 2.3.24. 各 Nb 仕込み分率により生成した Nb ドープ二酸化チタン粒子の TEM 像。

以上の結果から、イオン液体を含む媒質中でマイクロ波を照射することで、Nb をドープしたアナターゼ型二酸化チタンのナノ粒子を高速で合成することが可能であることが明らかとなった。ドーパントは Nb に限定されないので、多様な異種金属の添加をおこなった二酸化チタンナノ粒子の合成にもマイクロ波による高速合成手法の応用が可能であると考えられる。

2.4. 結論

本章では、イオン液体として **BMIMCL** を添加した反応媒体中でマイクロ波照射によりアナターゼ型二酸化チタンナノ結晶の高速合成を達成し、そのメカニズムを検討した。さらに、本手法における不純物ドーピングの可能性についても検証した。

BMIMCL と水の混合比率を 1/2 とした溶媒中では、二酸化チタン前駆体の周りにイミダゾリウムカチオンが存在することで縮合反応によるネットワークの急速な成長を抑制し、ここにマイクロ波加熱を行うことでマイクロ波感受性の強いイミダゾリウムカチオンを通して効率的に二酸化チタン前駆体が励起されてアナターゼ結晶を形成すると考えられる。本手法では、イオン液体の支援によって 5 nm 程度の微細なナノ粒子が迅速に得られるとともに、照射時間の変化によって結晶性ナノ粒子の粒子径制御が可能である。

同様の方法で Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子が合成可能である。本手法では 10% 以上の Nb ドーピングは難しかったが、Nb ドープ二酸化チタンのエピタキシャル膜において最も導電性が良好なのは 6% ドープしたものであったため、透明導電膜用途への展開が期待できる。上記のように、マイクロ波照射とイオン液体ベースの反応媒体との組み合わせは、アナターゼ型二酸化チタンナノ結晶の高速合成を達成した。この手法は、ナノサイズの金属酸化物の製造のための有効な経路を提供できる。

参考文献

- [2-1] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, **2000**, 357, 97-102.
- [2-2] J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac and K. R. Soddon, *Org. Lett.*, **1999**, 997-1000.
- [2-3] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399-2407.
- [2-4] D. W. Kim, C. E. Song and D. Y. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10278-10279.
- [2-5] Y. Fujiki, *日本鉱業会誌*, **1884**, 100, 176-186
- [2-6] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [2-7] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **1972**, 278, 37-38.
- [2-8] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, *Nature*, **1998**, 95, 583-585.
- [2-9] M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catal.*, **2003**, 216, 505-516.
- [2-10] H. Y. Yang, S. K. Zhu and N. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 3201-3210.
- [2-11] F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier and A. Merlin, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 3737-3745.
- [2-12] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science*, **2001**, 293, 269-271.
- [2-13] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, 40, L 561.
- [2-14] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz and H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6716-6723.
- [2-15] D. Chen, F. Huang, Y. B. Cheng and R. A. Caruso, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2206-2210.
- [2-16] Z. Liu, Darren D. Sun, Peng Guo and James O. Leckie, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1851-1855.
- [2-17] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda and H. Hirashima, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2971-2972.
- [2-18] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2007**, 11, 3-18.
- [2-19] D.P. Macwan, P.N. Dave and S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.*, **2011**, 46, 3669-3686.
- [2-20] J. Yu, X. Zhao, J. Du and W. Chen, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2000**, 17, 163-171.
- [2-21] Q. R. Sheng, Y. Cong, S. Yua, J. L. Zhang and M. Anpo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 95, 220-225.
- [2-24] Y. G. Chen and D. D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 244, 73-82.
- [2-22] K. Melghit, S. S. Al-Rabaniah and I. Al-Amri, *Ceram. Intern.*, **2008**, 34, 479-483.
- [2-23] J. Zhu, J. Yang, Z. F. Bian, J. Ren, Y. M. Liu, Y. Cao, H. X. Li, H. Y. He and K. N. Fan, *Appl. Catal. B*, **2007**, 76, 82-91.
- [2-24] Y. G. Chen and D. D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 244, 73-82.
- [2-25] G. H. Wang, *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 274, 185-191.

- [2-26] V. Puddu, R. Mokaya and G. L. Puma, *Chem. Commun.*, **2007**, 4749-4751.
- [2-27] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-J and C. Chanéac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 16, 2707-2715.
- [2-28] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Tamamoto, K. Inada, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 252101.
- [2-29] J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 71, 880-890.
- [2-30] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 212106.
- [2-31] D. P. Birnie III, N. J. Bendzko, *Mater. Chem. Phys.*, **1999**, 59, 26-35.
- [2-32] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, J. Frantti, O. I. Lebedev, B. R. Churagulov, G. V. Tendeloo and M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 4030-4038.

第3章 イオン液体を用いた粘土鉱物の層間へのイオン交換および

粘土単層シートの剥離

3.1. はじめに

モンモリロナイトは、スメクタイトグループに属する粘土鉱物（クレイ）の一種で、単斜晶系の層状ケイ酸塩鉱物であり、層間イオンによってナトリウム型とカルシウム型が存在する。その層状構造の層間に水分を多く蓄える吸水性やそれに伴う膨潤性や可塑性、層間カチオンと環境中カチオンとのイオン交換性を持つ^[3-1~4]。また、解膠や膨潤にともなってクレイは数十層単位（クレイシート）で剥離し、水や有機媒質に分散する^[3-5~8]。このクレイ分散体は、クレイの端面がプラス帯電、層面がマイナス帯電をしている事により液体の増粘効果やチクソトロピーに寄与する^[3-9]。さらに、安価であることから古くから工業的に広く用いられている。例えば、石油製品の脱水や、油分を吸着する性質を利用した洗顔料やパックなどの化粧品、塗料の増粘剤、吸水性やアンモニア分子の吸着性を利用したペット用の排泄物固化材等が挙げられる^[3-10]。特に日本の新潟県・山形県・群馬県などで良質なナトリウム型モンモリロナイトが採掘される^[3-11]。

クレイの応用にあたっては、シートの分散状態が重要となる。通常のクレイは、クレイシートが二次的に凝集した状態であり、水中で膨潤・解膠することで、分散状態となる。分散状態のよって、粘度やチクソトロピー性が変化する。原子層1層の単層シート状態が実現することは、少量で大きな効果が得られることから重要であるが、これまでの研究で単層シートでの分散は確認されていない。

モンモリロナイトの層間のナトリウムイオンは任意の有機カチオンに交換され（図 3.1.1）、そのカチオンのサイズや性質によって層間距離や各種溶媒との親和性が変化する^[3-1~4]。この層間イオンが有機カチオンに交換されたクレイのことを「有機化クレイ」と呼び、有機化することで、有機分子との親和性を高め、有機分散媒やポリマーに数十層単位のクレイシートを分散させることができる。そのため、クレイの有機化は、各種溶媒への分散、ポリマーとのコンポジットの形成には欠かせない技術である。

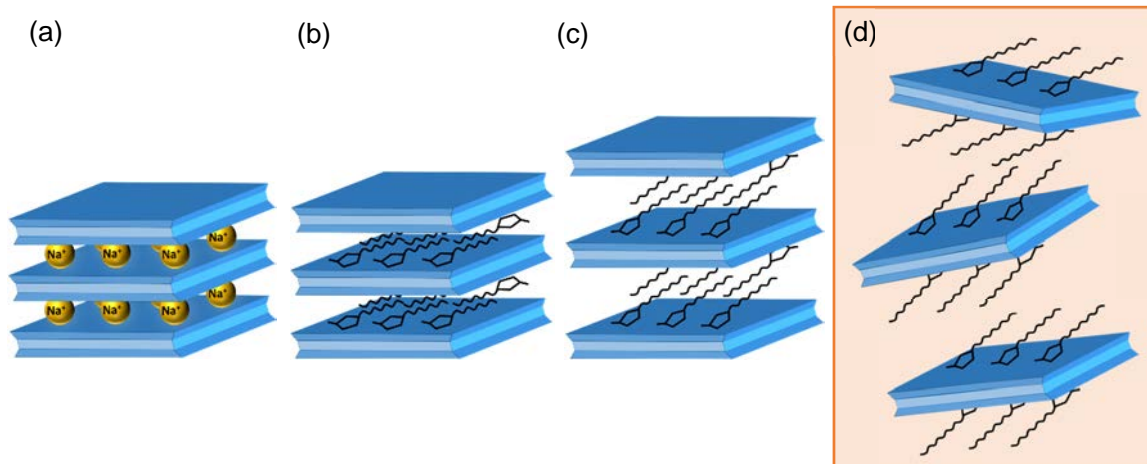


図 3.1.1. モンモリロナイト層間のナトリウムナトリウムイオンから有機カチオンへのイオン交換による単層のイメージ図。(a) モンモリロナイト、(b) 短いアルキル鎖を有する有機カチオンによるイオン交換後の有機化クレイ、(c) 長いアルキル鎖を有するカチオンによるイオン交換後の有機化クレイ、(d) 液体およびポリマー媒体中での単層剥離した有機化クレイ)

クレイとしては大型の結晶も存在するが、一般的には、数十層のシート（クレイシート）が凝集した状態で得られる。このような凝集したクレイシートを水中に分散するとシート間に水分子が侵入して膨潤して凝集が解消（解膠）する。クレイは有機化されることで有機分子との親和性が高まり、有機溶媒中においても膨潤とシートの分散が進行するようになる^[3-12]。しかし、有機媒質中の有機化クレイの剥離と薄層化の詳細な解析はおこなわれておらず、液体媒質中での分散状態や膜厚についても十分な報告例が見られない。

クレイとポリマーとの複合化は、ポリマーのガスバリア性^[3-13~15]や機械的強度を向上させる^[3-16~18]ことから、光学ディスプレイの保護膜として期待されている。有機媒質中の有機化クレイの分散状態を明らかにすることは、複合材料の特性の理解や向上を検討するうえで重要である。また、ポリマーとクレイとの複合材料において、その特性を大きく向上するためには、クレイを単層シート状態で分散させることが望ましく、単層に剥離する技術が求められている。これは、厚さ 1 nm という非常に薄いシートをポリマー中に分散させる事で、得られたナノコンポジット膜はヘイズ等の光学特性が低下せず、さらにクレイシートが薄くなることでアスペクト比が高くなると同時にポリマー中のシートの枚数が増加し、ナノコンポジット膜のガスバリア性や機械特性が向上するからである^[3-19]。

本研究は、ポリイミドなどの高耐熱のポリマーとの複合化を目的とした新規ナノ材料としての単層クレイシートの剥離を検討する。その理由は、従来のポリエチレンテレフタレートなどと比較して高温に耐えられる透明ポリマーフィルムが求められており、高耐熱性が

リマーとクレイの複合化が着目されているためである。ポリイミドの耐熱性は一般的に350°C以上であり、クレイの有機化に使用する有機カチオンにも同様の耐熱性が求められている。

一般的にイオン液体は、耐熱性が高く、イオン液体を形成する有機カチオンでイオン交換された有機化クレイは材料としてのメリットが大きい。また、イオン液体として知られている多様な炭素鎖の分子が容易に入手できることから、単層剥離の検討には都合がよい。そこでこの章では、モンモリロナイトをアンモニウム塩およびイオン液体として知られるイミダゾリウム塩を用いて有機化し、この有機化クレイの有機媒質中および有機ポリマー中での分散状態を調べた。これによって、有機化クレイの剥離の条件を検討するとともに、単層シートでの分散状態を調査する。このような知見は耐熱性の高い有機化クレイ材料の開発に向けて重要な手掛かりとなる。

3.2. 方法

3.2.1. モンモリロナイトの有機化処理

500 mL 三口フラスコに 300 dm³ の純水を入れ、攪拌しながらモンモリロナイト [Na_{2/3}Si₈(Al_{10/3}Mg_{2/3}O₂₀ · OH)₄] (クニピア-F (クミネ工業)) 6.0 g (イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity; CEC) : 115 mmol/100 g) を添加し、分散させた。これを 12 時間攪拌し、オイルバスで 80°C まで加熱した (クレイ分散液)。ガラス瓶にアルキル鎖をもつアンモニウム塩あるいはイミダゾリウム塩を CEC に対して 1.2 当量秤量し、純水 10 g、エタノール 5 g の混合溶媒に溶解させた。これをクレイ分散液に滴下し、80°C のまま 2 時間加熱した。アンモニウム塩としては n-デシルトリメチルアンモニウムクロリド (decyltrimethylammonium chloride; DTMAMCL, アルキル鎖中のカーボン数 (n_C) = 10 東京化成) トリメチルステアリルアンモニウムクロリド (trimethylstearyl ammonium chloride; TMSAMCL, n_C = 18 東京化成)、イミダゾリウム塩としては 1-デシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-decyl-3-methylimidazolium chloride; DMIMCL, n_C = 10 東京化成)、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムクロリド (1-methyl-3-n-octylimidazolium chloride; MOIMCL, n_C = 8 東京化成)、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-hexyl-3-methylimidazolium chloride; HMIMCL, n_C = 6 東京化成)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-butyl-3-methylimidazolium chloride; BMIMCL, n_C = 4 Aldrich) をそれぞれ用いた (図 3.2.1)。

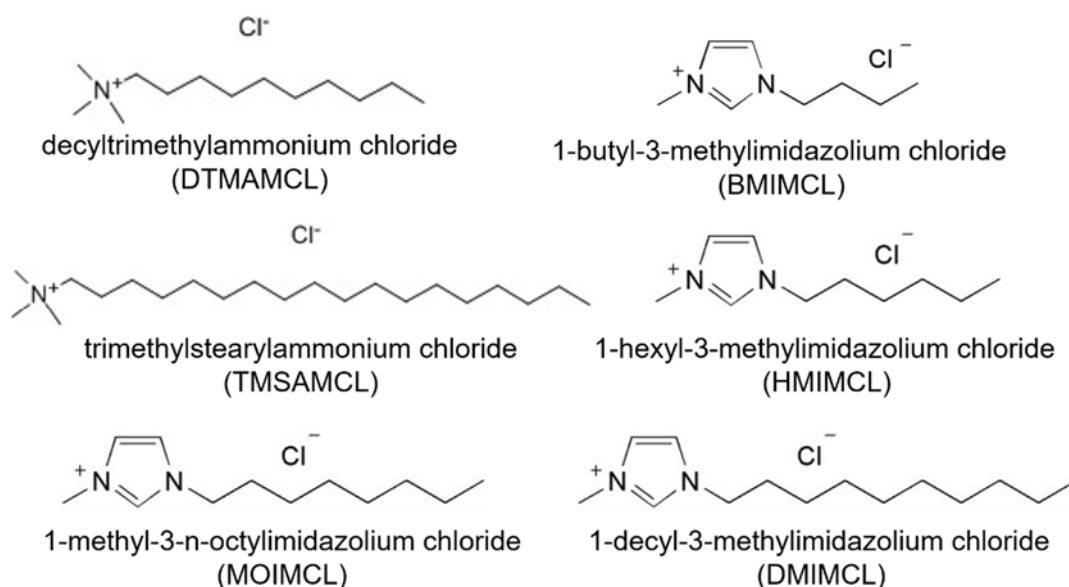


図 3.2.1. 本研究で使用したイミダゾリウム塩系イオン液体および有機化処理剤の構造式。

クレイ分散液を室温まで放冷したあと、遠心分離を行い、上澄みを捨てて新たに蒸留水を加えて攪拌して再度遠心分離を行って上澄みを捨てた。この洗浄処理を 3 回繰り返して行い、イオン交換によって生成した塩を取り除いた。3 回目の上澄みを除去した後、アセトンを加えて攪拌したあと遠心分離を行い、上澄みを除去した、この操作を 2 回繰り返した。上澄み除去後のクレイに N-メチルピロリドンを追加して超音波槽による分散処理を行った。N-メチルピロリドンはポリイミドの溶媒として一般的に用いられるために選択した。超音波処理は 2 時間以上行い、遠心分離によって粗大粒を取り除き、クレイの N-メチルピロリドン分散液を得た。

3.2.2. ポリイミド-クレイコンポジットの作製

ポリイミド-クレイコンポジットフィルムは、以下の方法で作製した。まずはマトリックス樹脂として使用するポリイミドワニス（ポリアミック酸）の合成方法を述べる。窒素雰囲気の中三フラスコに 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-oxydianiline; ODA, Aldrich）3.0 g を 50°C に加温した N-メチルピロリドン（25.0 g）中に溶解した。次に、この溶液を 70°C まで昇温し、ピロメリット酸無水物（pyromellitic dianhydride; PMDA, Aldrich）3.3 g を 27.2 g の N-メチルピロリドンに溶解したものを滴下した。上記の方法で得られたポリイミドワニスと有機化クレイの N-メチルピロリドン分散液を混合し、ポリイミド中の有機化クレイ添加量が 5 wt% となるように混合液を調製した。この混合液をシリコン基板上にキャストして 80°C で 10 min、その後 250°C で 30 min 加熱して、ポリイミド-クレイコンポジットフィルムを得た。

3.2.3. 解析方法

有機化クレイのイオン交換反応の分析は、X 線回折（X-ray diffraction; XRD（Rigaku Ultima IV））およびフーリエ変換赤外分光光度計（Fourier transform infrared spectrometer; FTIR（Thermo Scientific Nicolet 6700FTIR））で行った。また、有機化クレイのイオン交換率は熱重量測定（Thermogravimater Differential Thermal Analyzer; TG-DTA（Rigaku Thermo plus TGS8120））を用いて、有機分の重量減少より算出した。N-メチルピロリドン中に分散した有機化クレイの解析は原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope; AFM（Shimadzu SPM9600））により行った。さらにポリイミドワニス（N-メチルピロリドン溶液）とクレイの N-メチルピロリドン分散液を混合してガラス上に製膜したポリイミド/クレイコンポジット膜の断面の透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope; TEM（FEI Tecnai F20））観察を行った。

3.3. 結果と考察

3.3.1. イオン交換による構造変化

図 3.3.1 にイオン交換前後のモンモリロナイト (MMT) の FTIR スペクトルを示す。各有機化クレイの名称は、有機化処理剤が DTAMCL ($n_c = 10$), TMSAMCL ($n_c = 18$), DMIMCL ($n_c = 10$), MOIMCL ($n_c = 8$), HMIMCL ($n_c = 6$), BMIMCL ($n_c = 4$) の場合、それぞれ MMT-DTAMCL, MMT-TMSAMCL, MMT-DMIMCL, MMT-MOIMCL, MMT-HMIMCL, MMT-BMIMCL とする。

FTIR におけるモンモリロナイトの吸収帯は $3600, 1650, 1000 \text{ cm}^{-1}$ 付近にあり、それらの吸収はそれぞれ、水酸基、吸着水、Si-O と O-Al-OH の伸縮振動に帰属される^[3-20]。これら 3 つのモンモリロナイトの特徴的な吸収帯は、イオン交換反応後も変化しなかったが、吸着水のピーク強度については、イオン交換後に弱くなっていた。イオン交換反応によって新たに検出された吸収帯は C-H 結合を示す 2900 cm^{-1} 付近と、N-H 結合を示す 3150 および 1550 cm^{-1} 付近に見られ、すべての有機化クレイ中にイミダゾリウムまたはアンモニウムカチオンが存在することが確認された。

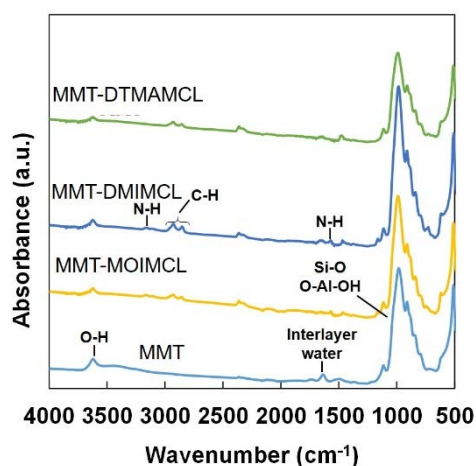


図 3.3.1. イオン交換前後のモンモリロナイトの FTIR スペクトル。

3.3.2. 有機化クレイのイオン交換率および耐熱性

次に、TG の結果 (図 3.3.2) を示す。有機化クレイ中の有機分の燃焼による質量減少よりモンモリロナイト中のナトリウムイオンが 100 mol% 有機カチオンに交換した場合を理論値として、有機カチオンの重量比からイオン交換率を算出した (表 3.3.1)。TG 曲線で見られる 100°C 近辺の減量は水分等の残留液体によるものであり、 $100\sim 800^\circ\text{C}$ でほぼすべての有機分子が燃焼する。 1000°C 時点で残っているのはモンモリロナイトのみである。本研究の手法では、すべての有機化クレイにおいて 80 mol% を超えるナトリウムカチオンが、有機カチオンに置換されていることが判明した。

また、有機化クレイ中のイミダゾリウムカチオンの燃焼開始温度 (270~350°C) は、アンモニウムカチオン (227~233°C) よりも高かった。これは、イミダゾリウム塩によって有機化されたクレイが高い耐熱性を有することを意味する。本研究では、ポリイミドなどの高耐熱のポリマーとの複合化を想定しており、その耐熱性は一般的に 350°C 以上である。したがって、イミダゾリウム塩による有機化クレイは、ポリイミド等との複合化に有用であると考えられる。

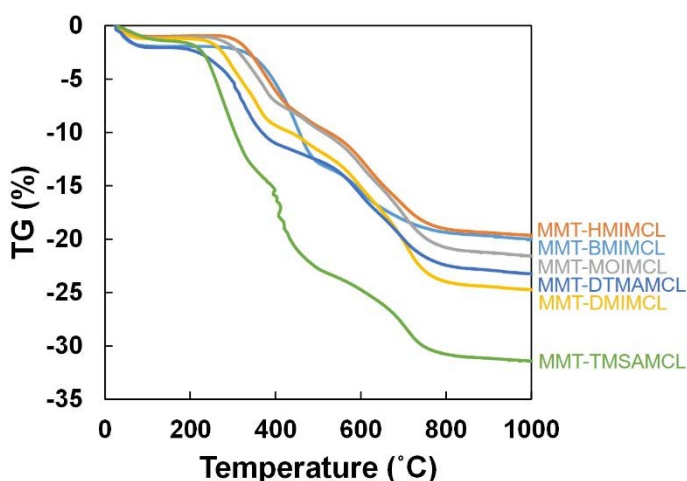


図 3.3.2. 各種有機化クレイの TG 曲線。

3.3.3. 有機カチオンが層間距離に与える影響

図 3.3.3 に、モンモリロナイトおよび各種有機化クレイの XRD パターンを示す。ここでは、各種クレイのイオン交換による層間距離の広がりと比較分析した。モンモリロナイトの底面間隔を示す回折ピークは 7°付近にあり、イオン交換によって低角側にシフトした。これは、モンモリロナイトの層間距離が広がったことを示している^[3-21,22]。本研究で合成した有機化クレイは全て 80 mol%以上のイオン交換率であったので、層間距離は有機カチオンのアルキル鎖長の影響を主に受けると推測される。表 3.3.1 にモンモリロナイトおよび各種有機化クレイの回折角とそれに対応する底面間隔 (d) を示した。イオン交換前のモンモリロナイトの底面間隔は 1.24 nm であり、MMT-BMIMCL ($n_c=4$) では、1.39 nm と底面間隔は広がった。イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長 (n_c) を 4 から 10 に伸ばすと、底面間隔は 1.39 から 1.61 nm に広がったが、 $n_c = 4, 6$ および 8 までは底面間隔はそれぞれ 1.39, 1.41, 1.43 と、その広がりには小さかった。これは、 $n_c = 4\sim 8$ の短いアルキル鎖を有する有機カチオンが、モンモリロナイト層に有機カチオン同士が平行に並んで存在しており (図 3.1.1 (b))、 $n_c = 10$ では有機カチオン同士が重なって存在している事を示唆している (図 3.1.1 (c))。一方、アンモニウムカチオンでイオン交換した有機化クレイの底面間隔は、 $n_c = 10$ から 18 で、

1.44 nm から 2.04 nm に変化した。これは、アンモニウムカチオンの場合は、 $n_c = 10$ までは層に平行に有機カチオンのアルキル鎖が配列し、 $n_c = 18$ では有機カチオン同士が重なって存在している可能性を示唆している。

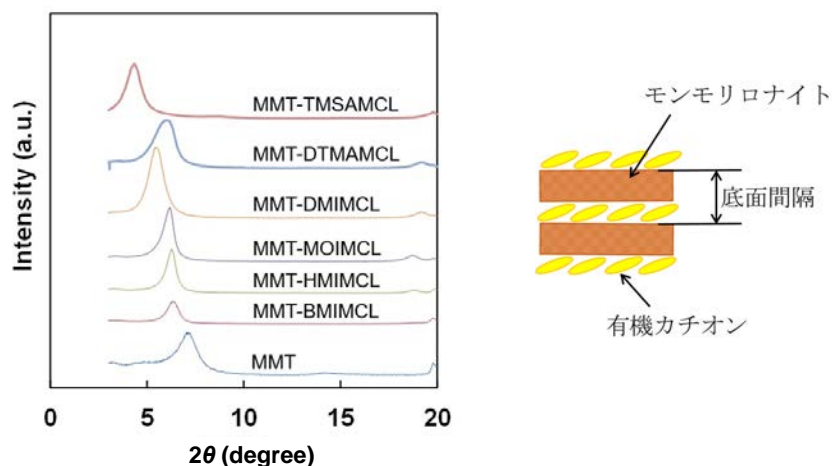


図 3.3.3. イオン交換前後のモンモリロナイトの底面間隔を示す XRD パターンおよび底面間隔の模式図。

表 3.3.1. イオン交換前後のモンモリロナイトの底面間隔を示す回折ピーク、底面間隔およびイオン交換率。

サンプル名	2θ (°)	底面間隔 (nm)	イオン交換率 (%)
MMT	7.14	1.24	-
MMT-BMIMCL	6.36	1.39	90.5
MMT-HMIMCL	6.28	1.41	80.2
MMT-MOIMCL	6.18	1.43	81.0
MMT-DMIMCL	5.48	1.61	88.7
MMT-DTMAMCL	6.12	1.44	84.6
MMT-TMSAMCL	4.34	2.04	95.2

前述の有機カチオン存在状態についてさらに述べる。まず、各種有機カチオンの大きさを表 3.3.2 に示す。表中の層間距離とは、X 線回折より得られた底面間隔から、クレイ自身の厚さ (1 nm) を引いたものである。クレイ層間で有機カチオン同士が重なって存在していると仮定した場合、アルキル鎖が長くなるほど有機カチオン分子の傾斜角 (θ) が大きくなるはずであるが、イミダゾリウム塩に置いて BMIM+ ($n_c = 4$) から MOIM+ ($n_c = 8$) までは傾斜角が小さくなっている。これは、BMIM+から MOIM+までは有機カチオンが層と平行に存在している事を示している。モンモリロナイトの CEC (115 mmol/100 g) から算出した 100%

イオン交換時の有機化処理剤の分子数は 6.92×10^{22} 個であり、その時のモンモリロナイトの面積はモンモリロナイトの比重 (2.38 g/cm^3) と厚さ (1 nm) から算出され、 $4.20 \times 10^{22} \text{ nm}^2$ となる。これにより、モンモリロナイト上の有機化処理剤 1 分子に与えられた面積が約 $0.61 \text{ nm}^2/\text{個}$ であり、分子の幅が 0.5 nm 程度とすると、分子長が 1.2 nm 以下の分子であれば、モンモリロナイトの層上で重なることなく平行に存在することが可能となる。表 3.3.2 の結果から、イミダゾリウム塩では MOIM+ ($n_c = 8$) まで、アンモニウム塩では DTMAM+ ($n_c = 10$) までは有機カチオンがモンモリロナイトの層に平行に存在しており、DMIM+ ($n_c = 10$) および TMSAM+ ($n_c = 18$) は有機カチオン同士がモンモリロナイトの層上で重なって存在していると考えられる (図 3.3.4)。

表 3.3.2. 有機カチオンの分子長と層間距離、およびそれらから算出された層間での有機カチオンの傾斜角。

	アルキル鎖	アルキル鎖長 (nm)	分子長 (nm)	層間距離 (nm)	$\theta(^{\circ})$
BMIM+	4	0.43	0.7	0.39	32.1
HMIM+	6	0.65	1.0	0.41	25.5
MOIM+	8	0.87	1.2	0.43	21.6
DMIM+	10	1.09	1.4	0.61	26.1
DTMAM+	10	1.09	1.2	0.44	21.8
TMSAM+	16	1.74	1.8	1.04	34.5

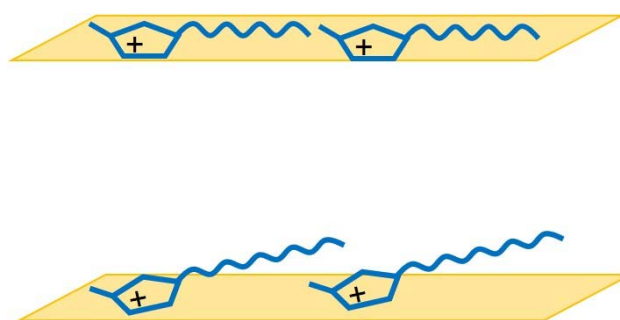


図 3.3.4. イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長によるモンモリロナイト層上での存在状態。

3.3.4. クレイ単層シートの確認

本研究で合成した有機化クレイの内、MMT-MOIMCL ($n_c = 8$) , MMT-DMIMCL ($n_c = 10$), MMT-DTMAMCL ($n_c = 10$) が N-メチルピロリドン中に均一分散した。分散液の濃度はそれぞれ 1.7 wt%, 1.7 wt%, 2.0 wt% であり、収率はそれぞれ 60%, 68%, 59% であった。その他の有機化クレイは N-メチルピロリドン中に分散せず、遠心分離によって直ちに沈殿した。また、これまで有機媒質中でのクレイの存在状態は解析されていなかった。

N-メチルピロリドン中に均一分散した上記 3 種の有機化クレイ分散液をシリコン基板上で乾燥させることで得られた分散性ナノシートの AFM 画像を図 3.3.5 に示す。MMT-MOIMCL, MMT-DMIMCL および MMT-DTMAMCL から得られた分散性ナノシートの厚さは、それぞれ 1.53, 1.31 および 1.66 nm であった。モンモリロナイトの厚さは約 1 nm であり、AFM 観察によって得られたナノシートの厚さが 1~2 nm の範囲であったので、これらのナノシートは有機カチオンで覆われたモンモリロナイトのアルミノシリケート単分子層であると推測される。これらの結果は、MOIMCL, DMIMCL および DTAMMCL の鎖長 ($n_c = 8, 10$ および 10) が、非プロトン性極性液体中の有機化クレイの剥離に適していることを示唆している。 $n_c = 8$ より短いアルキル鎖の疎水性は弱く、 $n_c = 10$ より長いアルキル鎖の極性媒体に対する親和性は低い。従って、単層剥離した有機化クレイの製造には、有機カチオンの最適な鎖長が必要である。

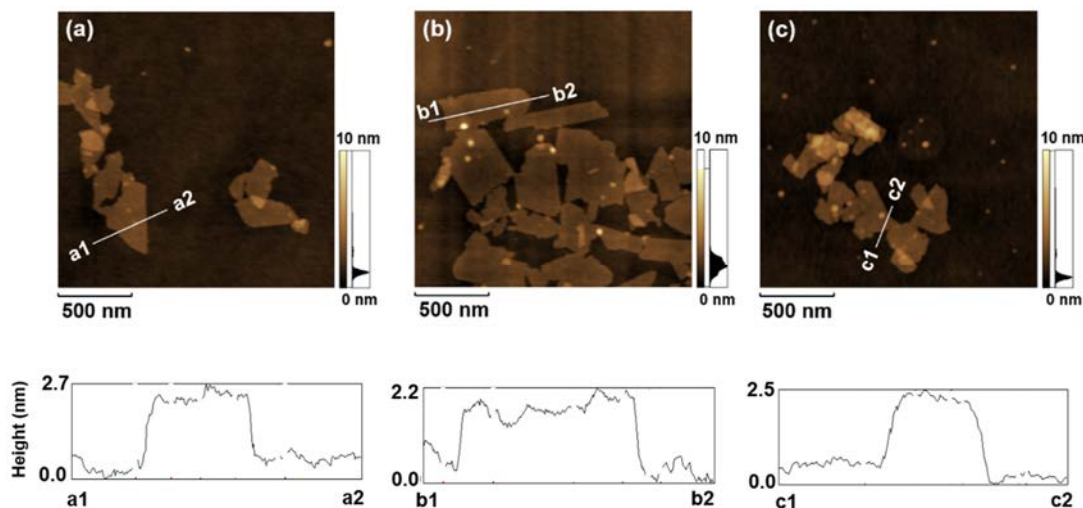


図 3.3.5. MMT-MOIMCL (a), MMT-DMIMCL (b), MMT-DTMAMCL (c) から得られた分散型ナノシートの AFM 画像と高さプロファイル。

3.3.5. 有機化クレイの単層剥離におよぼす有機カチオンの効果

ここでは、どのような有機カチオンが有機化クレイを単層状態で剥離させることができるかを検討する。第 1 には、分子の極性によるところが大きいと考えられる。例えば、へ

キサンやトルエンなど極性の低い溶媒にモンモリロナイトを分散させたい場合は、ステア
リル基等の長いアルキル鎖を持つ有機カチオンでイオン交換をすると層間陽イオンと溶媒
の親和性が良く、膨潤や分散が起こる。そのため、単層剥離させるためには、まず分散し
たい溶媒と極性がマッチするような有機化処理剤（有機カチオン）を選定することが重要
である。

本研究では、ポリイミド等の高耐熱樹脂とクレイとの複合化を目指している。そこでポ
リイミドの溶媒としてよく使用される N-メチルピロリドンにモンモリロナイトの分散溶媒
として選定した。有機化処理剤としてイミダゾリウム塩を用いた場合はアルキル鎖がオク
チルおよびデシル基、アンモニウム塩を用いた場合にはアルキル鎖がデシル基で単層剥離
が確認された。これは、これらの有機カチオンと N-メチルピロリドンとの親和性が良好で
あったことを示している。しかし、これだけでは、ヘキシル基やステアリル基を持つカチ
オンで剥離できないことが説明できない。前項で示したように、ヘキシル基を持つカチ
オン（HMIM⁺）では、層表面を完全に覆いつくすことができない。したがって、アルキル鎖
での被覆が不十分となり単層シートの N-メチルピロリドン中での安定性が下がっている
と思われる。ステアリル基を持つカチオン（TMSAM⁺）では層表面の被覆は十分であるが、
アルキル鎖が長いと極性が低く、極性の高い N-メチルピロリドンとの親和性が低いと考
えられる。

3.3.6. ポリイミド-クレイナノコンポジットの作製

ポリイミド-クレイコンポジットフィルムは、ポリイミドワニスと有機化クレイの N-メ
チルピロリドン分散液を混合し、ポリイミド中の有機化クレイ添加量が 5 wt% となるよう
に混合液を調整し、これをガラス板上にキャストし、透明なポリイミド-クレイコンポジット
フィルムを作製した。

ポリイミド-クレイコンポジットフィルム中クレイシートの状態を観察するためにミク
ロトーム切片を作製し TEM 観察をおこなった。代表的な TEM 画像を図 3.3.6 に示す。3 種
のサンプル全てにおいてポリマーマトリックス中に厚さ約 1 nm のシートが明確に観察され
た。よって、MMT-MOIMCL, MMT-DMIMCL, MMT-DTMAMCL の 3 種の有機化クレイはポ
リイミド中に単層のナノシートとして分散していたことが確認された。すなわち、N-メチル
ピロリドン中で単層シートであった有機化クレイは、ポリマー中でも同様の分散性を維持
していると考えられる。

単層クレイのフィルム中の配向状態は、ガラス表面に対してほぼ平行であり、これはキャ
スト法によって製造したフィルムの特徴である。したがって、フィルムの断面を観察する
ことにより、分散したナノシートの断面を観察することが可能である。また、第 1 章で述べ
たように単層クレイの配向がフィルムに対して平行であることは、「迷路による拡散遅延」
によってフィルムの厚み方向のガスバリア性を向上するためには非常に効果的である。

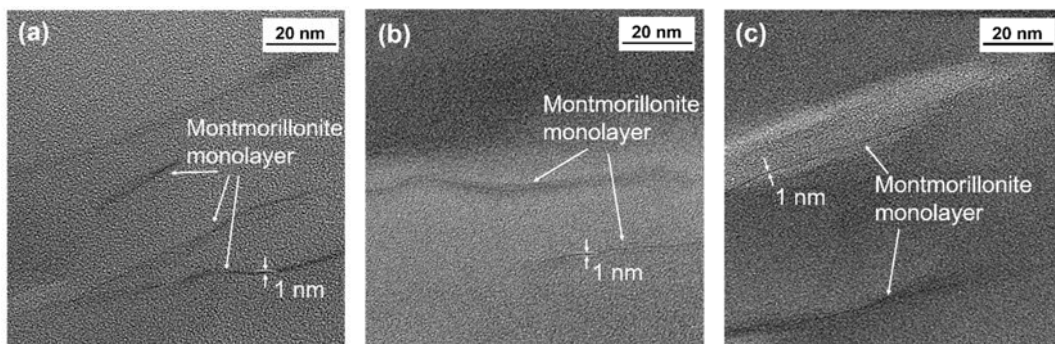


図 3.3.6. ポリイミド-クレイコンポジットフィルムの断面 TEM 画像 (MMT-MOIMCL (a), MMT-DMIMCL (b), MMT-DTMAMCL (c))。

3.3.7. チクソトロピー性の抑制について

前項までで N-メチルピロリドン中に有機化クレイが単層分散し、ポリマーとのナノコンポジット膜も形成できたが、本来モンモリロナイトには増粘剤として使用されている通り、塗料等にチクソトロピー性を付与する特性がある。今回のようにクレイの単層分散液を調製し、ポリマーと混合しキャスト法で製膜する場合は、粘度増加を抑制する必要があり、チクソトロピー性を低下することが重要である。ここでは、チクソトロピー性を発現する要因であるモンモリロナイトのカードハウス構造について述べる。

カードハウス構造は、図 3.3.7 (a, b) のように層面のマイナス帯電と端面のプラス帯電が互いに引き合うことで形成され、その相互作用によってチクソトロピー性を発現する。カードハウス構造は、モンモリロナイトの濃度が高いほど、またモンモリロナイトの剥離が単層に向かって進めば進むほど、系内のモンモリロナイトシート同士の距離が近くなるため形成されやすい。このカードハウス構造を形成しないようにすることは、単層剥離したモンモリロナイト分散液のモンモリロナイト濃度を高めるために非常に重要である。理想的には、このカードハウス構造を崩し、(c) のようにモンモリロナイトシートが系内で相互作用せずに存在できれば、モンモリロナイトの濃度をあげることと、キャスト法による成膜が容易になる。

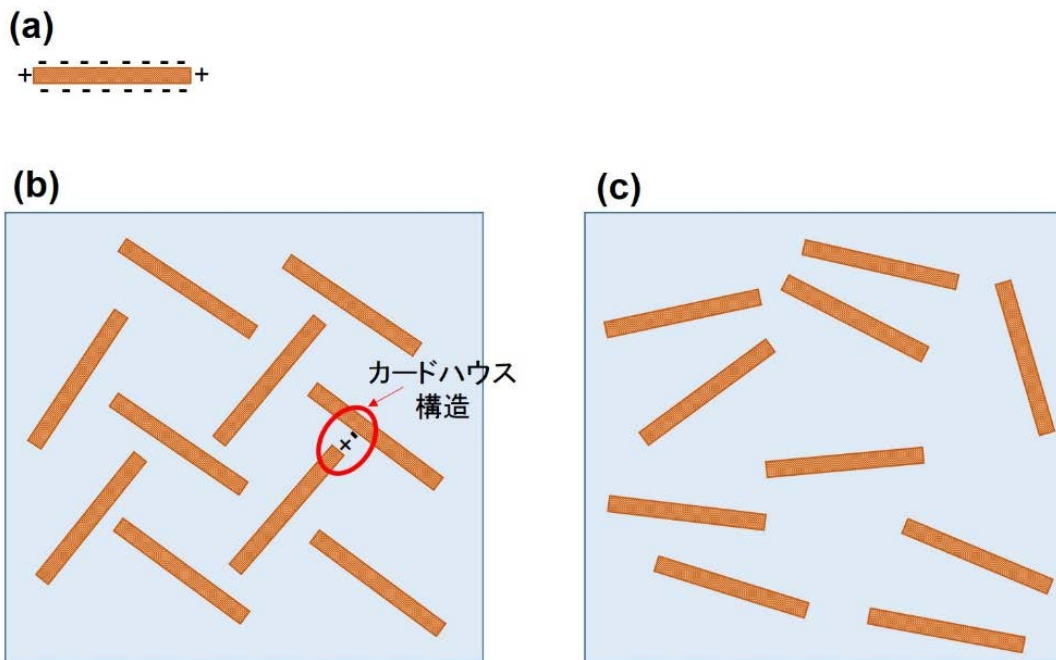


図 3.3.7. モンモリロナイトシートの帯電状態 (a) と、溶剤内でのモンモリロナイトのカードハウス構造形成の様子 (b) およびカードハウス構造を形成しない分散の様子のイメージ。

このカードハウス構造を崩す方法としては大きく 2 つある。1 つは、図 3.3.8 (a) のようにモンモリロナイトの層部と端部が引き合わない程度の距離以上離れるように、イオン交換させる有機カチオンを分子量が大きなものにすることである。例えば、トルエンなどの溶剤に分散させる際は、極性が低く分子量の大きいトリメチルステアリアルアンモニウム塩や、ジメチルジステアリアルアンモニウム塩などが一般的に用いられる。

もう一つは、分散媒として双極子モーメントの大きな溶剤を使用することである。溶剤の分極が大きければ大きいほど、図 3.3.8 (b) のようにモンモリロナイトの周りに分散媒による壁ができ、モンモリロナイト同士の相互作用をキャンセルしカードハウス構造の形成を阻害する。水の双極子モーメントは 1.9 Debye と低いためカードハウス構造を形成し、分散液はチクソトロピー性を発現する。一方、N-メチルピロリドンは双極子モーメントが 4.1 Debye と大きいため、モンモリロナイトのカードハウス構造形成を抑制しチクソトロピー性が発現しないため、モンモリロナイトの濃度向上や樹脂との混合、成膜にとって有効である。

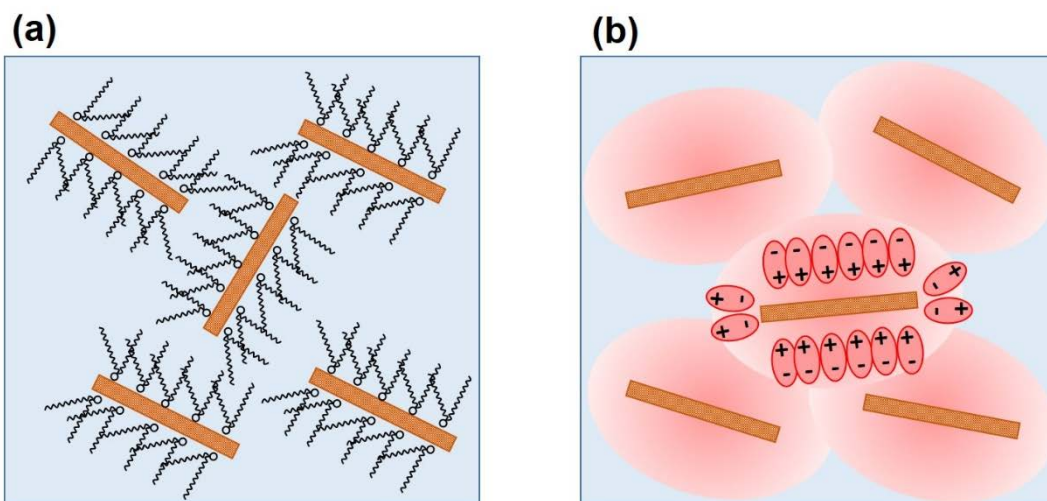


図 3.3.8. 分子量の大きな有機カチオンを使用した場合 (a) および双極子モーメントの大きい溶剤を使用した場合 (b) のモンモリロナイト分散状態イメージ。

3.4. 結論

本研究では、長鎖アルキル基を有するアンモニウム塩およびイミダゾリウム系イオン液体の有機カチオンとクレイの層間ナトリウムとのイオン交換により、単層剥離したクレイの分散性ナノシートを作製した。これは、クレイが単層シートとして液体中に分散していることを確認した最初の例であり、クレイ単層シートは新規材料と位置付けられる。単層剥離には、8以上の炭素鎖の官能基をもつイミダゾリウム塩やアンモニウム塩が有効であった。耐熱性の観点から、イミダゾリウム塩が好ましい。

有機カチオンで覆われたクレイ単層シートは、Nメチルピロリドンなどの双極子モーメントの大きな有機媒質にチクソトロピー性を発現せず均一に分散し、得られたクレイ単層シート分散液とポリマーを混合させキャスト成膜することにより、ポリマー中にモンモリロナイトが単層分散したナノコンポジット樹脂が得られた。高い分散性をもつクレイ単層ナノシートは、ポリマー-クレイナノコンポジットの様々な特性を改善する重要な新ナノ材料と考えられている。

参考文献

- [3-1] H. Takeshi and Y. Uno, *J. Clay Sci. Soc. Jpn.*, **1980**, 20, 67-78.
- [3-2] C. S. Ross and E. V. Shannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1926**, 9, 77-96.
- [3-3] C. S. Ross and S. B. Hendricks, *U. S. Geol. Surv. Profess. Pap.*, **1945**, 205B, 23-79.
- [3-4] M. V. Eirish and L. I. Tret'yakova, *Clay Miner.*, **1970**, 8, 255-266.
- [3-5] H. Komine and N. Ogata, *J. Jpn. Soc. Civ. Eng.*, **2002**, 701, 58, 373-385.
- [3-6] K. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, **1954**, 18, 120-134.
- [3-7] S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai and E. van Oort, *Science*, **1996**, 271, 23, 1102-1104.
- [3-8] R. W. Mooney, A. G. Keenan and L. A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 1371-1374.
- [3-9] T. Monma, M. Kudo and T. Masko, *粘土科学*, **1997**, 37, 47-57.
- [3-10] M. Kondo, *粘土科学*, **1981**, 21, 1-13.
- [3-11] S. Yokoyama, M. Kuroda, M. Tsutsui, T. Sato, K. Suzuki and H. Enoto, *粘土科学*, **2004**, 44, 45-52.
- [3-12] J. W. Jordan, B. J. Hook, and C. M. Finlayson, *J. Phys. Chem.*, **1950**, 54, 1196-1208.
- [3-13] M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, 28, 1-63.
- [3-14] K. Yano, A. Usuki and A. Okada, *J. Poly. Sci. A. Polym. Chem.*, **1997**, 35, 2289-2294.
- [3-15] K. Yano, A. Usuki, A. Okada and N. Kurauchi, *Jpn. Patent Koukai*, **1992**, 1992-33955.
- [3-16] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1185-1189.
- [3-17] E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 29-35.
- [3-18] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki and N. Sato, *Polymer*, **2003**, 44, 2933-2937.
- [3-19] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Poly. Sci. A: Poly. Chem.*, **1993**, 31, 983-986.
- [3-20] S. Okuda and K. Inoue, *J. Clay Sci. Soc. Jpn.*, **1962**, 2, 61-75.
- [3-21] P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda and K. Okamoto, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4654.
- [3-22] A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 1329-1338.

第4章 総括

本研究では、高耐熱性・難揮発性・分子設計の自由度・マイクロ波吸収特性などに着目し、イオン液体を用いたナノ無機材料合成への2つのアプローチを行った。

第2章では第1のアプローチとして、アナターゼ型二酸化チタンナノ粒子をイオン液体の支援によって合成する新規な手法について検討した。ここでは、反応溶液中のイオン液体比率が二酸化チタン結晶の形成や結晶成長に与える影響について調査すると同時に、イオン液体を反応溶媒として使用することによる結晶形成および結晶成長の特徴と効果について考察した。また、この際の加熱方法にはマイクロ波照射を採用し、二酸化チタンナノ粒子の形成および結晶成長における通常加熱法との比較を行い、マイクロ波加熱の利点について考察した。さらに、ニオブ (Nb) を少量ドーピングした Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子を同様の方法で合成可能であることを確認し、イオン液体の金属酸化物ナノ粒子合成における可能性について示した。

イオン液体として **BMIIMCL** を使用し、水との混合系で二酸化チタンナノ粒子合成を試みた。その結果、**BMIMCL**: 水 = 1:2 のときにマイクロ波照射 5 分で長径が 5.5 nm、短径が 3 nm のシングルナノサイズアナターゼ型二酸化チタン粒子が生成し、この粒子が高い結晶性を持つことが分かった。また、マイクロ波照射時間を延ばすことによって結晶が c 軸方向に成長し、マイクロ波照射 30 分後には長径が 16.6 nm となった。反応溶媒を水のみにした場合や、アニオンの影響を確認するためイオン液体の代わりに塩化ナトリウムを使用した場合には、上記のような結晶核の形成や結晶成長が見られなかったことから、結晶の形成と成長にはイオン液体のイミダゾリウムカチオンが影響していると考えられる。反応溶媒が水のみの場合、マイクロ波照射 5 分後はアモルファス状の粒子がネットワーク状に繋がっていたのに対し、**BMIMCL**: 水 = 1:2 の時にはシングルナノメートルサイズの結晶が得られたことから、イミダゾリウムカチオンが部分加水分解したチタンアルコキシドに配位してチタンアルコキシドの縮合を抑制し、より微小な結晶核の形成に寄与したと考えられる。また、この配位の影響により、結晶成長が c 軸方向で起こっていると考えられる。同様の溶媒系で、Nb ドープ二酸化チタンナノ粒子の合成にも成功した。5~10 mol% のニオブドープが EDX による元素分析と XRD による面間隔分析によって確認され、組成が異なる金属複合酸化物の合成にも本研究が適用可能であることが分かった。これらの研究成果により、イオン液体は様々な金属酸化物ナノ粒子の合成に適用できる可能性があり、ゾルゲル反応のみならず、焼成法の代替、水熱合成の代替として、低エネルギーかつ常圧の安全な合成手法を提供できると期待される。また、イオン液体の加熱に適しているマイクロ波を使用することにより迅速かつ省エネルギーな合成が可能となり、製造にも適していると考えられる。

第3章では、第2のアプローチとして、イオン液体を粘土鉱物の改質剤 (有機化処理剤)

として使用し、粘土鉱物の単層剥離により、高い分散性をもつクレイ単層シートの開発を試みた。粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトの層間ナトリウムを、イオン液体のカチオンとイオン交換することで有機化クレイの合成を検討した。この有機化クレイをポリイミドなどの高耐熱樹脂の溶媒としてよく用いられる N-メチルピロリドンに分散させ、イオン液体として MOIMCL, DMIMCL を使用した場合に単層剥離した有機化クレイ単層シートの分散液が得られた。この時、層間剥離がより進むためには分散媒と層間カチオンの親和性が非常に重要であり、今回使用したイミダゾリウム系イオン液体の内、アルキル鎖にブチル基 (BMIMCL)、ヘキシル基 (HMIMCL) を持つものでイオン交換した有機化クレイは N-メチルピロリドン中で単層剥離せず、分散媒との親和性が低かったことがわかる。一方、ステアリル基を持つアンモニウム塩 (TMSAMCL) でイオン交換した有機化クレイも N-メチルピロリドン中で単層剥離せず、アルキル鎖が長すぎたことで疎水性が高くなり、分散媒との親和性が低かったと考えられる。今回 N-メチルピロリドン中に単層剥離分散した有機化クレイについて AFM で観察したところ、モンモリロナイト 1 シート分の厚さである約 1 nm のシートが観察され、N-メチルピロリドン中に有機化クレイが単層シートとして存在していることが明らかになった。

モンモリロナイトの単層分散液を得るにあたって分散媒と層間カチオンとの親和性以外に考慮すべき点は、モンモリロナイト自体が持つ電荷である。モンモリロナイトは層面がマイナス、端面がプラスに帯電しており、それらが引き合うことでカードハウス構造が形成され分散液にチクソトロピー性が発現する。モンモリロナイトの剥離が進み枚数が増えるほどシート間距離が近くなり、チクソトロピー性が強く発現するため、単層剥離分散液を後に樹脂とコンポジットしキャスト成膜する場合は、いかにチクソトロピー性の発現を抑えるかが重要である。チクソトロピー性を低減する方法は 2 つ考えられ、1 つ目は交換有機カチオンに分子量の大きなカチオンを使用し、立体的に有機化クレイの層部と端部の距離を保つこと、2 つ目は双極子モーメントの大きな分散媒を使用することでクレイ単層シート間に溶媒の壁を作り層部と端部の相互作用を抑制することである。本研究では N-メチルピロリドンという双極子モーメントの大きな分散媒を用いることで、モンモリロナイトの層部と端部の相互作用を抑制し、チクソトロピー性のない有機化クレイ分散液を調製することができた。さらにこの分散液とポリイミドを混合することにより、単層剥離したモンモリロナイトが樹脂内に均一に配向分散したナノコンポジットフィルムを形成した。

イオン液体はそのイオン性だけでなく、耐熱性や分子設計の自由度が大きな特徴であり、粘土鉱物の改質においても、分散させたい液体やバインダー樹脂との親和性・耐熱性・機械特性・バリア性などの材料に対する要求特性に合わせて選択・設計することが可能である。また、モンモリロナイトは天然物であり安価で環境負荷が少なく、昔から化粧品や塗材の増粘剤などの様々な用途で使用されてきており、工業的に使用しやすい材料である。一方、イオン液体は高価なものが多いが粘土鉱物の改質に使用する量は少量であり、イオン交換の反応効率も非常に良いため、イオン液体を使用した有機化クレイ単層シートも十分工業的

に製造可能である。

これらの研究結果より導かれる、イオン液体の材料合成へのアプローチについて、今後の展望を以下に示す。イオン液体は様々な金属酸化物ナノ粒子合成に展開できる可能性が示唆されたため、二酸化チタン以外の金属酸化物ナノ粒子合成に対してイオン液体およびマイクロ波が適用できる可能性がある。その一つとして三酸化タングステンナノ粒子の合成への展開がある。単斜晶三酸化タングステンは、エレクトロクロミック性を活かしてスマートウインドウに使用されており、その変色のスピードは、結晶径が小さい方が速くなるため、現状はスパッタ法で製膜されることが多く、ウエット製膜のためにはより結晶形の小さい三酸化タングステンナノ粒子の合成が望まれている。試みとして、イオン液体に 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート (1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate; BMIMBF₄) を使用し、メタタングステン酸アンモニウムを溶解した後、窒素雰囲気下でマイクロ波を 120 W で 30 min 照射することにより、平均粒子径が 3.8 nm の単斜晶系酸化タングステンナノ粒子を得た。これはスパッタ法で得られる粒子径とほぼ同等であり、ウエットプロセスでシングルナノサイズの三酸化タングステンを合成した例は初めてである。また、この時の反応温度は 250°C であり、この温度では通常の有機溶媒での常圧反応は難しく、イオン液体の利点が活かされた合成反応と言える。本合成法は収率が低く、より三酸化タングステンナノ粒子合成に適したイオン液体の設計等、合成条件のさらなる検討が必要であるが、イオン液体を用いることで、簡便に常圧短時間でシングルナノサイズの単斜晶三酸化タングステンが得られたことにより、イオン液体の金属酸化物ナノ粒子合成へのさらなる応用が期待される。

粘土鉱物の改質剤としてのイオン液体については、今後フィルムに求められる耐熱性が上がってくることによりさらにイオン液体が有用になると考えられる。現在、ディスプレイ用途向けの透明ポリイミドや透明ポリアリレートに求められる耐熱性 (光学特性を含む) は 400°C とされており、400°C 加熱後も黄変しない事やフィルムの引き裂き強度の維持が求められている。耐熱性の低い有機カチオンで有機化クレイを合成すると、加熱後の黄変はもちろん樹脂とクレイの間にある有機カチオンが分解することで樹脂とクレイの界面の結合が弱くなり、フィルムの強度が下がる問題がある。今後は、イオン液体が耐熱性や分子設計の自由度といった特徴を活かして、より高耐熱な有機化クレイ単層シートを開発することで、耐熱性の高いポリマー-クレイナノコンポジット合成が期待される。

謝辞

本論文は、平成 24 年（2012 年）10 月から、平成 27 年（2015 年）9 月までの慶應義塾大学理工学研究科後期博士課程在学中に行った研究をまとめたものです。

本研究を進めるにあたり、私自身の至らなさのため、非常に長い年月をかけてしまいました。その間、どんな状況にあってもいつも変わらず見守り、的確なご指導を下さいました、今井宏明慶應義塾大学理工学部教授に深く感謝とお礼を申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、ご多忙中にもかかわらず副査を引き受けてくださり、貴重な助言を下さいました慶應義塾大学理工学部の藤原忍教授、朝倉浩一教授、緒明佑哉准教授に感謝いたします。

実験にご協力いただきました景山宏之氏、神山幸子氏、また、社会人学生で不在が多い私にご理解いただき、ご協力いただきました材料化学研究室所属の学生の皆さんに感謝いたします。

材料研究者としての扉を開き、育てて下さいました、中島理一郎同志社大学理工学部教授、田村隆氏、株式会社 KRI、花畑誠氏、股木宏至氏、山口日出樹氏に感謝いたします。

大学院進学のかっかけを与えてくださり、多くのお力添えを下さいました株式会社 KRI 土岐元幸副社長に深く感謝いたします。

最後になりますが、育児中にもかかわらずこのような機会を与えてくれ、いつも応援してくれた父 鈴木秀人、母 倫代、そして同じ材料化学研究室所属でもあった妹 萌菜美、常に支えてくれた夫 竹下昌利、夫の両親に深く感謝いたします。結菜も小さいながらお母さんと一緒にパソコンに向かって手伝ってくれてありがとう。お母さん頑張ったよ！

平成 30 年 6 月 16 日

鈴木 綾美