

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05640

研究課題名(和文) 表面官能基化した単分散ナノ粒子の重合による細孔性固体の合成と多孔質膜への応用

研究課題名(英文) Polymerization of surface-functionalized monodisperse nanoparticles and synthesis of porous solids

研究代表者

吉武 英昭 (Yoshitake, Hideaki)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20230716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：2種の単分散シリカ微粒子の表面を、それぞれ異なる有機官能基を含む有機シランで修飾した。ただし有機官能基は相互に反応し、結合するように選択する。こうして調製した修飾シリカ粉末を室温で混合、固体反応を起こさせ、シリカ微粒子の交互重合を行った。20 nm-100 nmというシリカ微粒子の組合せでも均一に混合し、新しい細孔構造が出現した。未修飾粒子では同条件で得られた粉体は、それぞれのシリカの細孔構造の平均となった。これは新しいメソ細孔性物質の合成法という点からも、室温における固体反応という点からも新規性が高い。なお表面官能基に含まれるアミノ基は重金属イオンの吸着に活性であり、高い吸着容量を示した。

研究成果の概要(英文)：Two kinds of monodisperse silica nanoparticles were functionalized with different organosilanes, whose organic groups can mutually be reacted. These silica particles were reacted by mortar-and-pestle mixing at room temperature. The polymerization of nanoparticles was confirmed by SEM and nitrogen adsorption/desorption. The combination of 20 nm-silica and 100 nm-silica nanoparticles provided a new mesoporous structure, while the mixing did not occur in the nanoscopic level for the same silica nanoparticles without functionalization. This is one of the best ways to reduce the surface energy and to mix two kinds of silica nanoparticles uniformly. Most of the amino functional groups in the organic chains were active for the adsorption of aqueous heavy metal ions and a high adsorption capacity was obtained.

研究分野：物質化学

キーワード：微粒子重合 メソ細孔性シリカ

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤ミセルの利用により数ナノメートル、単分散微粒子の利用で数百~マイクロメートルの均一な細孔を持つ固体の合成とその利用が盛んになっている。合成の基本的な考え方は均一な形、大きさを持つナノ構造体(ミセル、単分散微粒子)を型剤として用い、それら型材の集合体の空隙を固体の前駆体で満たし、その後型材を除去するというものである。しかしながら数百ナノメートルからマイクロメートルの単分散微粒子の集合体も細孔性物質になりうる。

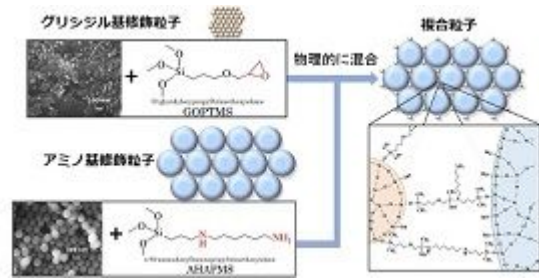
異種微粒子を直接混合により均一な混合体とすることは、1 マイクロメートル未満の領域で一般に困難である。これは高い表面エネルギーのため、機械的な操作では微粒子間の結合を切断することができないためである。微粒子の分散媒への分散でも同様なことが言えるため、そのような混合を考える場合、乾燥した微粒子の調製段階、分散媒に分散している状態で混合する必要がある。これはビルディングユニットから固体を調製する場合に著しい制限となっている。

常識的には固体と固体の反応を行うのは、困難である。化学反応を後半に起こすためには、原子が動きうる高温まで昇温する必要があり、これは固体状態とは言えない。しかし物質がナノメートルレベルで調製される現代では、この古典的な描像は修正または精密化される必要がある。ナノ微粒子も粉体固体であるが、相互に反応させうる余地がある。というのも、表面エネルギーは高く、その表面間での結合なら十分可能であるからである。しかしながらこの場合も反応物の微粒子間相互作用が強いため混合に至らないという問題を解決する必要がある。

2. 研究の目的

上記のような背景を考えると、乾燥している単分散ナノ微粒子を自由自在に接合させる方法を開発すれば、細孔性物質の合成、ナノレベルでの粉体混合、ナノ構造物質の固体反応においてそれぞれブレークスルーを提供する。本研究では、広く単分散微粒子が流通するシリカを用い、単分散微粒子同士の反応を試みた。(スキーム1)つまり粒径の異なる2種の単分散微粒子シリカの表面をそれぞれ有機官能基で修飾する。ただし、有機官能基は相互に選択的に反応するものを選ぶ。これによって反応物である単分散微粒子粉末の表面エネルギー自体はそれほど低下しないものの、混合による反応確率は格段に向上し、ナノ固体間反応が可能になりなる。

直接的には新しい細孔構造の実現が期待される。また反応が起これば、異種粒子同士が隣接するので、基本的に困難なナノ粒子の均一混合が可能になる。この反応は形式の上では、ナノ単分散微粒子同士の交互共重合であり、重合反応、固体反応に新しい概念を提供する。



スキーム1 単分散ナノ粒子間反応

3. 研究の方法

(1) 単分散シリカナノ粒子の表面修飾による単量体の調製

粒径が 10, 20, 100, 300, 500 nm の単分散シリカ微粒子を $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (MPTMS), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ (MUDTMS), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{O}(\text{CO})\text{CH}=\text{CH}_2$ (MAOMTMS) または $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CO})\text{CH}=\text{CH}_2$ (MAOPTMS)などの有機シランと混合、1-プロパノール還流条件で反応させることにより、表面修飾単分散シリカナノ粒子を得る。走査電子顕微鏡(SEM)による粒子形態観察、窒素吸着による凝集状態におけるメソ構造を確認する。

(2) 表面修飾単分散シリカナノ粒子単量体の単重合法の確立と細孔性固体の合成

これら4種のナノ粒子の重合を行う。粉体の状態で、過酸化水素水や加熱により反応させる。条件の最適化を行うと共に、様々な平均粒径、有機官能基量で反応を行い、合成可能条件を明らかにする。生成した固体の細孔構造を窒素脱吸着により解析する。SEMにより細孔構造、粒子形態を解析し、Raman分光法により有機鎖の構造変化を明らかにする。

(3) 交互共重合のための表面修飾単分散シリカナノ粒子単量体の調製

$A_1 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (APTMS) または $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ (AHAPTMS)

$B_{11} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ (TESPIC),

$B_{12} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (TESB),

$B_{13} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHOCH}_2$ (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane, GCOPTMS),

$A_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_5$ (3-cyclopentadienylpropyltriethoxysilane, CPDPTES)

$B_{21} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiC}_4\text{H}_6$ (1,1-diethoxyl 1-silacyclopent-3-ene, DESCP3E),

$B_{22} = (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ (5-hexenyltriethoxysilane, H⁻TES),

$B_{23} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ (7-octenyltrimethoxysilane, O⁻TES)

$A_3 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3$ (3-azidopropyltriethoxysilane, AzPTES)

$B_{31} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (O-(propargyloxy)-N-(triethoxysilylpropyl)-carbamate, PTESPC)

をそれぞれ単分散シリカ微粒子と混合、(1)

と同様に単分散修飾シリカ微粒子を合成する。

(4) 単分散シリカナノ粒子の交互共重合法の確立と多孔性固体の合成

もっとも単純には、乳鉢を用いた機械混合によりナノ粒子の交互共重合を行う。(図1)

A_1 と B_{11} , B_{12} , B_{13} いずれかの組合せ(アミンの反応性に基づく反応) A_2 と B_{21} , B_{22} , B_{23} , B_{24} のいずれかの組合せ(Diels-Alder 反応)で粒子を重合させる。乾燥した状態で乳鉢による単純混合、あるいは溶媒に分散した状態で混合して加熱という2つの経路を検討する。 A_3 と B_{31} との反応は室温で Cu(I)触媒を利用して行う。(アジド-アルキンの Huisgen 環化付加反応)

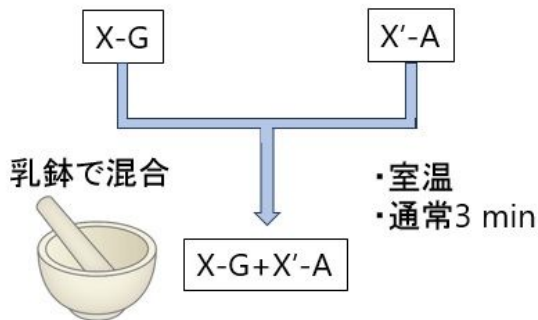


図1 修飾単分散シリカ微粒子の反応

A_i の有機基同志、 B_i の有機基同志は反応しないため、 A_i 由来の単分散微粒子の隣接粒子は B_i 由来の単分散微粒子であり、逆も成り立つ。この事実とそれぞれの粒子径が可変であることから多様な細孔構造を実現できる。したがって様々な粒子径、有機官能基量で重合条件を最適化し、細孔性固体の構造多様性を探究する。

生成した固体の細孔構造を窒素脱吸着により解析する。SEM による構造の解析、Raman 分光法により有機鎖の構造変化を明らかにする。

(5) 水中毒性イオンの高度な吸着剤の開発

A_1 と B_{11} , B_{12} , B_{13} の組合せではアミノ基と反応する官能基が多数表面に残留すると考えられる。したがってそのままオキシアニオンの吸着剤としての機能を有する。ヒ酸の吸着等温線を解析する。

4. 研究成果

修飾単分散シリカ微粒子同士が、室温大気下、乾燥した状態での機械混合というもっとも単純な条件で反応を起こした官能基の組合せは、N-(6-aminoethyl)aminopropyl 基 (A) と 3-glycidyloxypropyl 基 (G) との組合せであった。反応は3分間の乳鉢での混合で終了する。

20 nm 単分散シリカ微粒子を G で、100 nm 単分散シリカ粒微子を A で修飾した粉体を混合した固体 (20-G+100-A) と、修飾を施していない20 nm 単分散シリカ微粒子と100 nm 単分散シリカ粒微子を混合した固体 (20-as+100-as) の窒素吸着脱離等温線では、

両試料で顕著な違いが認められた。20-as+100-as は、それぞれの単分散シリカ微粒子粉体の窒素吸着脱離等温線を平均した等温線を与えたが、20-G+100-A では全く異なる等温線となった。このことは、20-as+100-as では両微粒子はナノレベルでは混合がほとんど起きていない一方、20-G+100-A では粉体全体にわたり、ナノレベルでの混合がなされていることを意味する。

特に 20-G+100-A の吸着脱離等温線では、毛管凝縮がそれぞれのシリカ微粒子の等温線の凝縮の中間領域で起きている。また DFT 細孔径分布でも、20-as+100-as は、20 nm シリカ微粒子のピークと 100 nm シリカ微粒子のピークがそのまま出現したのに対して、20-G+100-A では、中間域に新たなピークが出現した。このことから、均一に異種微粒子同士が隣接して、固体を構成していることが強く示唆される。

これら混合後の粉体を SEM で観察したところ、単分散微粒子の混合状態に顕著な違いがあることが明らかであった。20-G+100-A で単位粒子のレベルで均一な混合が起きているのに対して、20-as+100-as では2種の粒子は全く混合していないことが観察された。

20-G+100-A の調製時に混合時間を変えて、ラマンスペクトルを特定したところ、1256 cm^{-1} の三員環エポキシドに帰属されるバンドが時間と共に減少し、3分でほとんど消失した。その代わりに 978 cm^{-1} のバンドが成長したが、これはアルコールの C-C-O 伸縮振動に帰属される。このスペクトルの変化から、異種微粒子表面間の官能基同士の化学結合形成が広範に起きていることが確認できた。これは粉体全体で 20 nm, 100 nm の異種微粒子が均一に混合していることを意味する。

20-G+100-A の調製において、修飾単分散シリカ微粒子の混合比を質量比で 1:15 から 1:1 まで変えてみたところ、1:15 では、20-as+100-as と細孔容積は変わらなかったが、20 nm 微粒子の混合比が増大するにつれて、細孔容積拡大の程度が大きくなることが明らかになった。高い細孔容積は、混合時の表面反応性の高さを意味する。このことは、粒子の集団が熱力学的に安定な位置に向かって衝突、離散を繰り返すことをせずに、粒子間で最初に衝突した部位で反応が起きて、その後は開裂を起こさず、粒子間がランダムに結合する場合に細孔体積が大きくなることで説明される。官能基が選択性を保ったまま表面に存在していることを示唆する。また高細孔体積は、細孔内の流体の拡散が早いことを意味し、吸着や分離膜への応用が期待できる。

20-G+100-A を用いて、ヒ酸イオンの吸着を行ったところ、ラングミュアプロットに折れ曲がりが見いだされた。これは表面に2種類のアミンが存在することに対応している。吸着容量は、0.2 mmol/g であり、十分高い吸着容量が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

Tepei Takagi, Izuru Kawamura, Yasunori Oumi, Yohei Miwa, Hideaki Yoshitake
“Absorption of Cu(II) in layered diaminoalkyl- and monoaminoalkyl-polysilsesquioxane”
Polymer, 132, 227-234 (2017).

査読有

10.1016/j.polymer.2017.11.011

Shota Kenjo, Hideaki Yoshitake
“Alkoxylation of α , β -unsaturated aldehydes on gold supported on mesoporous anatase”
Microporous Mesoporous Mater., 237, 12-22 (2017).

査読有

10.1016/j.micromeso.2016.09.010

*Nobuyuki Gunji, Yoshihiko Komori, Hideaki Yoshitake

“Double functionalization with mercaptopropyl and vinyl groups of the surface of silica nanoparticles and its application to tire rubber”
Colloids and Surfaces A, 511, 351-356 (2016).

査読有

10.1016/j.colsurfa.2016.10.027

Hideaki Yoshitake, Taiyo Kodate, Tepei Takagi, Izuru Kawamura, Akira Naito
“Polysilsesquioxanes with mixed self-assembled organic tethers: alkyl chains and alkanoate-aminopropyl pairs.”
Reactive and Functional Polymers, 99, 9-16 (2016).

査読有

10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.002

〔学会発表〕(計3件)

福田圭佑, 吉武英昭
「有機修飾単分散シリカ微粒子間の表面反応によるメソポーラス物質」
第33回ゼオライト研究発表会, 岐阜大学
2017年11月30日~12月1日

福田圭佑, 吉武英昭
「有機修飾単分散シリカ微粒子間の表面反応によるポーラス物質の合成」横浜国立大学
横浜市立大学 第12回ナノテク交流シンポジウム, 横浜市立大学
2017年3月7日

③ Hideaki Yoshitake, Shun-ichiro Koga, Keisuke Fukuda

“Polymerization of silica nanoparticles into mesoporous solids.”

18th International Zeolite Conference, (IZC18), Rio de Janeiro, Brazil
19-24 June 2016.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉武 英昭 (YOSHITAKE, Hideaki)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 20230716

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3)連携研究者

なし ()

研究者番号:

(4)研究協力者

なし ()