

平成22年 6月18日現在

研究種目： 若手研究(スタートアップ)
 研究期間： 2008～2009
 課題番号： 20810036
 研究課題名(和文) 非水溶媒を用いた新規ナノ酸化物合成法の開発
 研究課題名(英文) Preparation of nano-structured oxide materials in non-aqueous reverse micelle solution
 研究代表者
 吉田 暁弘 (YOSHIDA AKIHIRO)
 神奈川大学・工学部・助手
 研究者番号：30514434

研究成果の概要(和文)：通常では混和しないアセトニトリルやエチレングリコールモノメチルエーテル等の高極性溶媒とアルカンの混合溶液に陰イオン性界面活性剤を加えることで、非水溶媒中における逆ミセル類似微小反応場を形成した。非水溶媒の使用により、通常の水系の逆ミセル反応場では不可能であった含水量の厳密な制御とそれにもなう遷移金属アルコキシド種の加水分解の制御が可能となり、サイズの均一な真球状チタニアや、球状の空孔を有するマクロポーラスシリカ、チタニアの調製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Spherical titania nano particles, macroporous silica and titania were successfully prepared by using reverse micelles in non-aqueous solution as templates. The non-aqueous reverse micelle systems were formed by the addition of the highly polar solvent into the anionic surfactant solution of the non-polar solvent. The hydrolysis reaction of metal alkoxide was retarded by controlling the water content in the non-aqueous reverse micelle systems, which lead to the prevention of the formation of amorphous metal oxide products.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：ナノ構造化学

キーワード：ナノ構造触媒, ゾル・ゲル法

1. 研究開始当初の背景

アルコキシドを前駆体とし、含水条件下における加水分解と脱水縮合により酸化物を合成するゾル・ゲル法は、Si などの非金属元素から Ti, V などの前周期遷移金属元素に至

る幅広い元素に適用可能な優れた手法であり、機能性固体酸化物の有力な合成法として知られている。ゾル・ゲル法における典型的なナノ構造の制御手法は、ミセルや金属錯体微結晶等を鋳型とするテンプレート合成であ

る。しかし、その反応過程は、テンプレートの界面における極めて複雑な加水分解や脱水縮合から成り立っている。したがって、前駆体の種類、テンプレートの種類、温度、加水分解促進剤(酸もしくは塩基)の種類や濃度といった合成条件のチューニングが合成の成否の鍵であるにもかかわらず、これらの条件は依然として経験的な要素により決定せざるを得ないのが現状である。また、特定のテンプレートと前駆体とを組み合わせた時のみ、制御されたナノ構造体が得られるに過ぎず、任意のテンプレートと前駆体とを組み合わせて広範なナノ構造体を合成するのは未だに困難である。したがって、広範な材料に対して形状、粒径、周期性や細孔径といったナノ構造の制御が可能な新規ナノ構造体調製法を確立できれば、新規な触媒や吸着材料の開発につながる意義深いものである。

2. 研究の目的

狙い通りの機能を発現する固体材料を合成するためには、固体表面の官能基や活性点構造といったオンゲストロームオーダーの構造制御だけではなく、形状、粒径、周期性や細孔径といったナノ構造についても制御する必要がある。アルコキシドを前駆体とし、含水条件下における加水分解と脱水縮合により酸化物を合成するゾル-ゲル法は、機能性固体酸化物の有力な合成法である。ゾル-ゲル法における典型的なナノ構造の制御手法は、ミセルや金属錯体微結晶等を鋳型とするテンプレート合成である。しかし、これらの手法は、加水分解が著しく高いアルミニウムやチタン等の金属アルコキシドに対する適用が困難である。前駆体から酸化物が生成する際の加水分解速度を制御できれば、上記の問題点を克服でき、様々な金属酸化物についてナノオーダーの構造制御が可能となることが期待される。そこで本研究では、水分含有量を任意に調整できる非水溶媒のみを用いて形成した逆ミセルを用いた酸化物材料調製法の開発を目的とする。さらに、新規手法による実際にゾル-ゲル法で合成しえなかった新規固体酸化物材料の合成と、得られた新規固体材料のキャラクタリゼーションについても検討する。

3. 研究の方法

界面活性剤としてビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)を使用すると、n-ヘキサン中にエチレングリコールモノメチルエーテル(EGME)やアセトニトリルのミセルを形成できることが知られている。これを利用して、以下の手順での材料合成を試みる(Figure 1)。

・n-ヘキサンに各種金属のアルコキシドとAOTを溶解する。

- ・含水EGMEを上記の溶液に加えてミセルを形成させ、アルコキシドの加水分解をミセル表面上で進行させてナノ構造転写を行う。
- ・第三の有機溶媒(エタノール、アセトン等)を添加してミセルを分解し、生成物を沈殿として回収する。
- ・生成物について、高分解能TEM観察を行い、テンプレート由来のナノ構造が転写されているかを確認する。
- ・ナノ構造を有した生成物が得られていれば、焼成を行い酸化物材料とする。

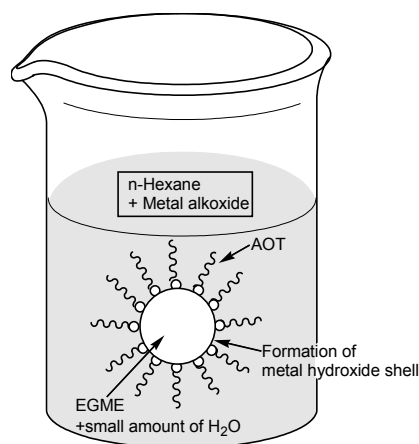


Figure 1. 非水系ミセルの模式図。

本法の特徴は、非水溶媒中に形成した逆ミセル内の低濃度の水分によりアルコキシドの加水分解を進行させるため、加水分解を従来の逆ミセル界面よりも穏やかに進行させることが可能となり、不定形水酸化物生成の抑制が期待される点にある。したがって、本法のターゲットは、従来の逆ミセル法によるテンプレートのナノ構造転写が困難であった、アルミナやチタニア、ジルコニア等遷移金属の酸化物材料の合成である。まずアルミニウムとチタンのアルコキシドを使用して、本法の有効性について検討する。これらの実験と並行して、本法と同様に、二種類の非水溶媒中で逆ミセルを形成可能な界面活性剤の有無について文献調査を行う。界面活性剤にAOTを用いたときに所定の成果が得られなかった場合、他の界面活性剤を用いて実験を行う。

4. 研究成果

極性が著しく異なり、通常では混和しないn-ヘキサンとエチレングリコールモノメチルエーテル(EGME)という二種類の有機溶媒中に、界面活性剤であるビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT)を加えることで、非水溶媒中における逆ミセルを形成した。この逆ミセル中のEGME相には、

金属アルコキシド種の加水分解に必要な水分と塩化イリジウム酸、塩化白金酸などの各種貴金属前駆体が導入可能であることを確認した。これらの貴金属含有ミセル溶液中にチタンテトライソプロポキシドを加えたところ、溶液が徐々に白濁し、淡黄色の沈殿を生じた。これを TEM により観察したところ、直径がおおよそ 200 nm の真球状であることが明らかとなった (Figure 2)。これは、ミセル内部において TIPT の加水分解とそれに伴う酸化物の形成が進行した結果、真球状のミセル形状を反映した貴金属担持チタニアナノ粒子が得られたものと考えられる。模式化した真球状 TiO_2 ナノ粒子の推定生成機構を Figure 3 に示す。

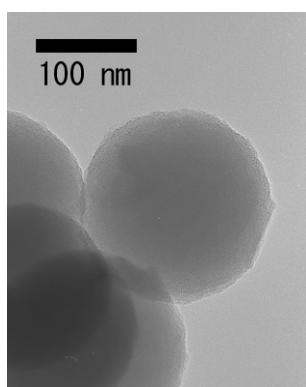


Figure 2. 非水溶媒中逆ミセル反応場を用いて調製した Ir 含有 TiO_2 真球状ナノ微粒子。

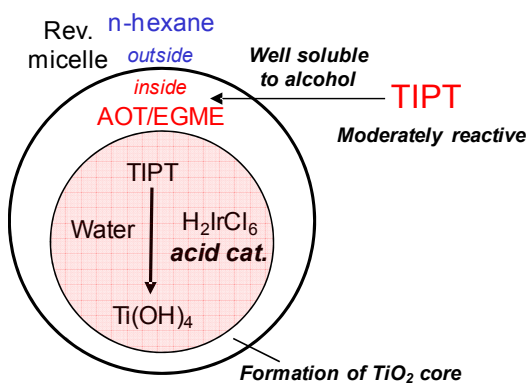


Figure 3. 非水溶媒中逆ミセル反応場中での真球状 TiO_2 ナノ微粒子の推定生成機構。

一方、四塩化ケイ素もしくは四塩化チタンを同様のミセル溶液に加えたところ、Figure 4 の TEM 像からわかるとおり、球状の空孔を有するマクロポーラス酸化物が生成した。空孔の直径はおおよそ 200 nm であり、上記の真球状 TiO_2 の直径とほぼ同様であったことから、これらの空孔もミセルの形状を反映したものと推測される。

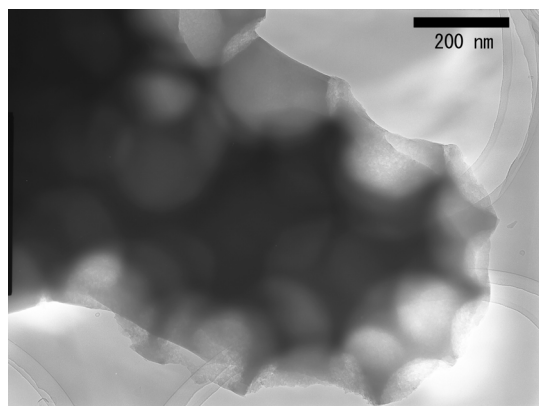


Figure 4. 非水溶媒中逆ミセル反応場を用いて調製したマクロポーラス SiO_2 ナノ粒子。

Figure 5 に、マクロポーラス酸化物粒子の推定生成機構の模式図を示す。四塩化ケイ素や四塩化チタンは低極性溶媒に高い溶解性を示すことから、これらの金属前駆体は逆ミセル内部液よりも逆ミセル外部のヘキサン中に溶存するものと推測される。さらに、逆ミセル中の内部液には、金属前駆体の加水分解に必要な量論量の水分を添加していることから、アルコキシドに比べ著しく高い加水分解速度を有するこれらの塩化物が逆ミセル外周で速やかに加水分解を起こした結果、ミセル部分が空孔となった酸化物が生成したと考えられる。

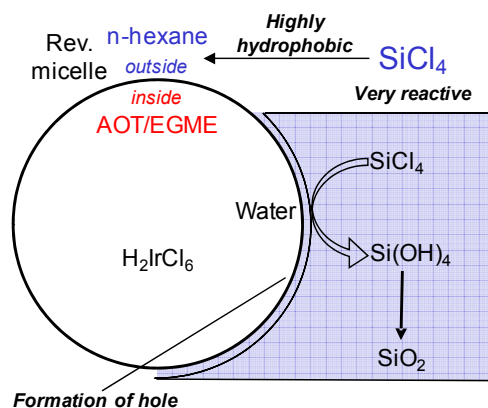


Figure 5. 非水溶媒中逆ミセル反応場中でのマクロポーラス SiO_2 ナノ粒子の推定生成機構。

本研究では、さらに、逆ミセル内部液中に塩化イリジウム酸を導入することで、上記で述べた TiO_2 ナノ粒子とマクロポーラス SiO_2 に対する貴金属の分散担持を試みた。調製した触媒のキャラクターゼーションとして、TEM/EDX による Ir 含有量の測定と、水素及び一酸化炭素の化学吸着量測定を行った。TEM/EDX 測定の結果、球状チタニアナノ粒子

からは導入した塩化イリジウム酸とほぼ同量の 5 wt% のイリジウム原子の存在が観測されたのに対し、メソポーラスシリカからはイリジウム原子はほとんど検出されなかった。これは、球状チタニアナノ粒子の形成時には、ミセル内部液である EGME 相でチタニア源の加水分解が起こるため、同じく EGME 相に含有される貴金属源がチタニアナノ粒子内に分散するのにに対し、メソポーラスシリカの生成時には、シリカ源がミセル外部液に溶解しておりミセル内部液と外部液の界面で加水分解が起こるため、ミセル内部液中の貴金属源がシリカ中に残存しないためと考えられる。ナノ粒子中にイリジウムの存在が確認されたチタニアナノ粒子について、水素及び一酸化炭素の化学吸着量を測定したところ、いずれもほとんど吸着しなかった (H/Ir , $CO/Ir < 0.1$)。TEM 観測でイリジウム粒子の凝集が観測されないことから、イリジウムが気体の透過性に乏しい緻密なチタニア中に分散しているため、低い化学吸着量しか示さなかったものと推測される。今後、本法で調製したナノ粒子を種々の触媒反応に適用するために、細孔の導入について検討する。

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)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 暁弘 (YOSHIDA AKIHIRO)
神奈川大学・工学部・助手
研究者番号：30514434

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

内藤 周弐 (NAITO SHUICHI)
神奈川大学・工学部・教授
研究者番号：20011710