

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2011

課題番号：21550187

研究課題名（和文） 分解反応による局所空間構築を機軸とした中空マイクロおよびメソ多孔性構造体の創製

研究課題名（英文） Synthesis of micro- and mesoporous materials with a hollow structure by decomposition of the inside of particles by chemical reactions

研究代表者

岡本 昌樹（OKAMOTO MASAKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10262263

研究成果の概要（和文）：細孔を有する規則性メソ多孔体やマイクロ多孔体（ゼオライトなど）は、固体触媒など様々な分野で利用されている。これら多孔体の粒子の形状を制御することにより更なる高機能化が期待できる。本研究では、形状制御の一つとして、内部を選択的に分解することによる中空構造の多孔体の合成法を開発した。また、得られた中空多孔体を薬物の容器として用いると、内部に閉じ込められた薬物が徐々に放出されることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Ordered mesoporous and microporous materials are used in various fields such as heterogeneous catalysis. Controlling their shape leads to functional materials with high performance. In this work, we developed synthesis methods of hollow porous materials by selective decomposition of the inside of particles. Furthermore, we demonstrated that drugs inside the hollow were released gradually.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：多孔体・中空材料・徐放

1. 研究開始当初の背景

規則性メソ多孔体（MCM-41 や SBA-15）やマイクロ多孔体（ゼオライトなど）は、細孔を有し、高表面積であるなどの特徴をもつ。これらの特徴を利用して、固体触媒や触媒担体、さらには吸着剤などへの利用を目的とした数多くの研究がなされている。また、新しい結晶構造を有するゼオライトや新規メソ多孔体の合成などの研究も盛んに行われている。

一方、多孔体の粒子の形状を制御する方法

についての研究は、あまり行われていない。触媒や吸着剤など様々な用途を考えると、多孔体の形状を制御することは非常に重要であり、新しい形状を作ることにより新たな用途が期待できる。しかし、これまで報告されている研究では、モノリスへの固定、多孔体膜の形成や微粒子化など、限られた形状を形成する方法が大半である。

中空構造などの特異な粒子形状を付加させるなど、形状を精密に制御することによって、これまでになく新たな特徴を有する材料

になることが期待できる。

2. 研究の目的

形状の精密制御の一つとして、化学反応により多孔体の内部に空間の構築を行い、多孔体の形状をカプセル、鈴状にする方法の開発を行う。例えば、中空多孔体は、中空部に様々な化合物を入れることができるため、薬物用のカプセルやマイクロ反応容器などとして様々な分野での利用が期待できる。

3. 研究の方法

(1) 中空ゼオライトの合成と評価

中空 BEA 型ゼオライトの合成法について既に報告した。同様の方法で細孔径の異なる他のゼオライトについて検討する。アルミニウムを有するゼオライトの周りにアルミニウムを含まないゼオライトを結晶成長させ、アルミニウムを除くことにより、内部に欠陥をつくる。その後、シリカ分解触媒であるアルカリ金属塩を親水性の内部にのみ担持し、シリカ分解剤である炭酸ジメチルを供給する。

また、炭酸ジメチル処理の代わりに、アルミニウムの存在場所を逆にしたゼオライトを調製し、アルカリ水溶液に溶解しやすいアルミニウムを含まない内部のゼオライトのみを選択的に分解する。

得られた中空ゼオライトの粒子の評価をアルゴン吸着や透過電子顕微鏡等を用いて行う。

(2) 球状中空メソ多孔性シリカの合成

球状の規則性メソ多孔体を調製し、その周りに有機鎖を有するメソ多孔体を粒子成長させる。その後、親水性である粒子の内部のみにシリカ分解触媒であるアルカリ金属塩を担持し、シリカ分解剤である炭酸ジメチルを供給する。

また、炭酸ジメチル処理の代わりに、アルカリ水溶液により親水性の内部のシリカのみを分解する。

(3) 中空多孔体に内包した薬物の徐放

中空多孔体は中空部の空間があるため、大量に中空部に薬物を内包することができる。内包された薬物は狭い細孔を通過して外部に放出されるため、薬物が徐放されることが期待できる。そこで、得られた中空多孔体の内部に薬物を内包し、薬物の放出速度を測り、徐放剤としての利用を検討する。

4. 研究成果

(1) 中空ゼオライトの合成と評価

MF1, FAU 型などのゼオライトを用いて、内部のみにアルミニウムを有する（あるいはアルミニウムの濃度が高い）ゼオライトを調製できたが、炭酸ジメチル処理を行っても外部から分解した。また、アルミニウムを含まないゼオライトに、耐アルカリ性を示すアルミ

ニウムを有するゼオライトを結晶成長させたゼオライト粒子を用いて、アルカリ水溶液で処理を行った。しかし、内部が分解すると共に、外部も分解した。以上のことから BEA 型以外のゼオライトでは現在のところ中空ゼオライトを合成することができなかった。

中空 BEA 型ゼオライトを、アルゴン吸着によりゼオライトのマイクロ孔以外のメソ孔を有しているかを調べた結果、他のグループが報告した中空ゼオライト合成法で合成したゼオライトでは見られるメソ孔が存在していなかった。また、中空粒子を樹脂で固め、薄くスライスした後に透過電子顕微鏡で調べた結果からも、メソ孔は存在していないことがわかった。このように、本研究で行った合成法では、中空ゼオライトの性能を低下させるメソ孔が存在していないことがわかった。このことは、中空ゼオライトを薬物容器やマイクロ反応容器として用いる場合、高性能を示すことが期待できる。

(2) 球状中空メソ多孔性シリカの合成

炭酸ジメチル処理により、球状中空メソ多孔性シリカを調製できることを見出した（図 1）。この方法により調製した中空多孔体は、メソ孔が放射状で粒子が単分散という特徴をもつ。この特徴は、薬物の徐放用容器や反応容器として用いるために適しており、高性能化が期待できる。

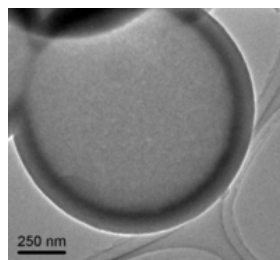


図 1 中空メソ多孔体の断面図（TEM 像）

炭酸ジメチル処理は操作が煩雑で大量合成に適していない。そこで、操作が簡便でスケールアップが容易なアルカリ水溶液処理により中空部の形成を行った結果、中空多孔体を合成できた。しかし、得られた粒子の細孔構造を調べた結果、炭酸ジメチル処理よりも細孔の規則性が低下したものが得られた。そこで、界面活性剤を少量添加することにより、細孔構造を維持した中空多孔体が見出された。

(3) 中空多孔体に内包した薬物の徐放

得られた中空多孔体の内部に薬物を内包し、水溶液中、および空気流中への薬物の放出を調べた。その結果、細孔径が最も小さいゼオライトの放出速度が最も遅くなった。また、細孔径が 15 nm のシリカゲル細孔に閉じ込められた薬物と比べて、中空メソ多孔性シリカに内包した薬物もゆっくり放出される

ことがわかった。また、薬物は時間に対して一定の速度で放出されることから、中空多孔体は徐放剤として適していることがわかった。

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0件)

[学会発表](計6件)

深澤峻，岡本昌樹，アルカリ処理による球状メソポーラスシリカの中空形成，第27回ゼオライト研究発表会，2011.12.2，大阪

望月道久，岡本昌樹，中空多孔性シリカを鑄型とする中空多孔性炭素の合成，第27回ゼオライト研究発表会，2011.12.1，大阪

深澤峻，岡本昌樹，アルカリ処理を中空形成に用いる中空メソポーラスシリカの合成，石油学会，2011.5.18，東京

岡本昌樹，長船行雄，薬物徐放用カプセルとしての中空ゼオライトの利用，第26回ゼオライト研究発表会，2010.12.3，東京

黄惠敏，岡本昌樹，ポスト合成により中空構造を形成した球状中空メソポーラスシリカの合成，第25回ゼオライト研究発表会，2009.11.25，北九州

黄惠敏，岡本昌樹，球状中空メソ多孔体の合成，石油学会第14回JPIJS若手研究者のためのポスターセッション，2009.5.20，東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 昌樹 (OKAMOTO MASAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10262263