

機関番号：24403

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21810024

研究課題名（和文） メソ構造物質の三次元構造評価と自己組織化メカニズムの解明

研究課題名（英文） Structural Characterization of Meso-structured Materials.

研究代表者

阪本 康弘 (Sakamoto Yasuhiro)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：10548580

研究成果の概要（和文）：

シリカメソ多孔体は、メソスケールで高い周期性を有した数 nm から数十 nm の大きさの細孔をもつ。本研究課題では、シリカメソ多孔体の構造評価を電子顕微鏡法を用い行うとともに、電子線トモグラフィを用いた三次元構造評価法の開発を行った。その結果（1）球状シリカメソ多孔体中のメソ孔の三次元ネットワーク構造を明らかにした。また（2）アニオン性界面活性剤を用いて作製したケージ型シリカメソ多孔体が、新規な四面体最密充填構造をもつことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Silica mesoporous crystals have well-ordered meso-structures with the pore size of several nanometers. We have investigated their structures by electron microscopy and developed three dimensional (3D) reconstruction methods such as electron tomography. The results were as follows; (i) we characterized 3D networks of mesopores in spherical silica mesoporous materials, (ii) we observed new tetrahedrally close-packed structures in cage-type silica mesoporous materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010 年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：電子顕微鏡法，ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ構造科学

キーワード：規則性多孔体，電子顕微鏡法，自己組織化，構造・機能材料，ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

シリカメソ多孔体は、メソスケールで高い周期性を有した数 nm から数十 nm の大きさの細孔を持ち、狭い細孔径分布と高い比表面積を有する物質として、ゼオライトなどのマイクロ孔をもった物質と同様、触媒や吸着の分野でこれまで多く研究されてきた。また、近年は細孔径の正確な制御と細孔表面の機能化

により、目的に合わせ薬剤や生理活性物質の放出挙動を制御した DDS (Drug Delivery System) や、環境調和型ナノ材料として太陽電池への応用も積極的に試みられている。シリカメソ多孔体の歴史は、1990 年代初め早稲田大学グループが、界面活性剤を層状ケイ酸塩鉱物の層間にインターカレートさせることによって、メソスケールの周期性をもつ

た有機無機複合体を作製したことに始まる。この研究はその後、早稲田大学と豊田中央研究所グループによって FSM-16 と呼ばれるシリカメソ多孔体の合成へと至り、後述するアモルファスシリカを用いたシリカメソ多孔体とは異なった性質をもった物質として現在も盛んに研究が進められている。また、早稲田大学グループとは独立に、アメリカの Mobile 社グループはシリカ源としてアモルファスシリカを用い同様な周期性をもったシリカメソ多孔体を発見した。この発見をきっかけにシリカメソ多孔体はより多くの注目を浴びることになり、現在はシリカのみならず金属、金属酸化物、カーボン、ゲルマニウム等さまざまな材料を用いて合成が行われている。

その一方でシリカメソ多孔体は、メソスケールでは周期性をもつが、原子スケールではアモルファスという構造の特異性から、粉末 X 線回折パターンには低散乱角側に数本の反射と、高散乱角側に散漫散乱が観測されるのみであり、従来の X 線を用いた原子座標を精密化して行くような構造評価法は十分な偉力を発揮しない。つまりこの回折パターンのみからシリカメソ多孔体の三次元構造を決めることは非常に困難である。その点で透過電子顕微鏡法 (TEM 法) は、実空間と逆空間の構造情報 (TEM 像と回折図形) を直接与えるため、現在シリカメソ多孔体の構造評価を行う上で必要不可欠なものとなっている。

2. 研究の目的

シリカメソ多孔体の構造を決定する上で大きな役割を果たしているのは、構造規定剤として働く界面活性剤やブロック共重合体である。これらは集合して数 nm から数百 nm の大きさをもつ集合体を形成し、一般にソフトマテリアルと呼ばれ以前から盛んに研究が行われている。その構造は結晶性固体とは対照的に「原子や分子スケールでの流体的な無秩序性」と「より大きなスケール (メソスコピックなレベル) における高度な秩序性」によって特徴づけられる。特に後者は、物質の物理化学的特性を左右するものであり、その構造が非常に重要になる。

一方、電子線は X 線に比べて物質との相互作用が四桁ほど大きく、その特性を利用してごく微小領域から物質の単結晶情報を容易に取り出すことができる。また TEM 像には構造解析を行う上で極めて重要な結晶構造因子に関する位相情報が含まれており、これは電子回折図形からは得られない TEM 法の大きな利点である。メソ構造物質 (シリカメソ多孔体) の電子線結晶学や電子線トモグラフィに基づいた三次元構造評価においては、この TEM 像が大きな役割を果たす。

シリカメソ多孔体やブロック共重合体な

どのソフトマテリアルに代表される「メソ構造物質」の三次元構造を明らかにする事は、応用利用を考える上で、またそれらの特性を理解する上で必要不可欠である。本研究課題では両親媒性物質の自己組織化能を用いて合成したシリカメソ多孔体の構造評価を TEM 法を用い行うとともに、これらの系に最適な三次元構造評価方法の開発を行う。また、得られた知見をもとにメソ構造物質の自己組織化メカニズムの解明を行い、新規機能性メソ構造物質の創製への足がかりを得る事を目的とする。

3. 研究の方法

界面活性剤またはブロック共重合体を用いて作製したシリカメソ多孔体に着目し、そのメソ構造および三次元細孔構造を TEM 法を用い明らかにする。三次元構造評価には、電子線結晶学または電子線トモグラフィを用い、その構造評価法の開発も進める。

4. 研究成果

(1) シリカメソ多孔体などのシリカ系規則性多孔材料は、電子線照射によるダメージを容易に受け構造が劣化する。劣化を低減するためには照射量を極力減らすとともに、より高加速電圧での観察が効果的である。そこで超高压電子顕微鏡 (九州大学, JEOL-1300NEF, 加速電圧 1300kV) を用い球状シリカメソ多孔体の構造中に空いたメソ孔 (細孔径: 約 6nm) が形成する三次元ネットワーク構造を明らかにした。実験は、倍率 20k~30k, $\pm 70^\circ$ (ステップ幅 2°) の範囲で試料を傾斜させ合計 71 枚の像を取得した。また、試料への電子線照射によるダメージを軽減するため照射量と露光時間を最適化した。図 1 に球状シリカメソ多孔体を傾斜し撮影した一連の透過電子顕微鏡像の一部を示す。この一連の電子顕微鏡像を三次元再構築用ソフトウェア (JEOL TEMography) を用い解析し、シリカメソ多孔体の三次元構造を明らかにした。その結果、シリカの壁で区切られたメソ孔が三次元ネットワークを組み球状のメソ構造を形成していることが明らかになった。

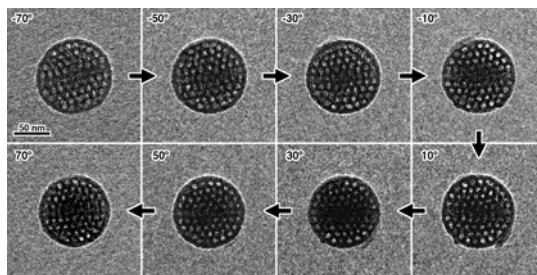


図 1. 球状シリカメソ多孔体の一連の透過電子顕微鏡像。

(2) アニオン性界面活性剤を用いて作製したケージ型シリカメソ多孔体に着目し、そこで観察された新規な四面体最密充填 (TCP: Tetrahedrally Close-Packed) 構造について TEM 法 (JEOL-3010, 加速電圧 300kV) を用い構造評価を行った。TCP 構造をもつシリカメソ多孔体は、結晶学的に独立な複数のサイトに特定の多面体 (5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$) が配列した構造として記述することができる (図 2)。また、TCP 構造をもつシリカメソ多孔体は、非常に多種多様なメソ構造を示す一方で、同じ充填パラメータ $g = 1/3$ をもつ球形ミセルから形成される立方最密充填 (CCP) 構造 (Fm-3m 構造) や六方最密充填 (HCP) 構造 (P6/mmc 構造) など剛体球の最密充填構造として安定化される系と異なり、球形ミセルがどのようなメカニズムで TCP 構造を形成するのか、他にどのような TCP 構造があるのかなど興味深い点が多く残されている。

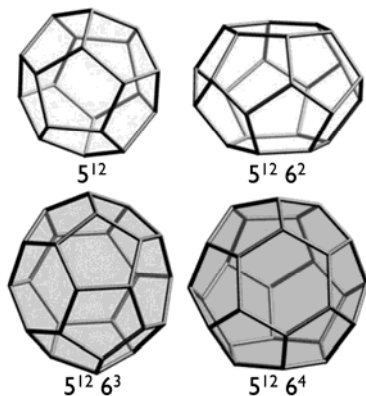


図 2. TCP (Tetrahedrally Close-Packed) 構造を構成する多面体。

Fd-3m 構造をもつシリカメソ多孔体は二種類の多面体 (5^{12} , $5^{12}6^4$) がダイヤモンド構造に配列した構造を持ち、単位体積当たり 5^{12} ケージが 16 個と $5^{12}6^4$ ケージが 8 個存在する。また、この Fd-3m 構造は、多面体から構成される二種類のレイヤー (Layer A と Layer α) の積層 (A α B β C γ) としても記述することができる。ここで (A, B, C) は Layer A を、(α , β , γ) は Layer α を表す。図 3 にケージ型シリカメソ多孔体の TEM 像を示す。ここでは、Layer A の積層を A, B, C で示してある。図 3 上部には Fd-3m 構造 (ABC) と P6₃/mmc 構造 (AB) が観察できる。また、図 3 下部には、本研究で明らかになった新規構造が観察できる。この新規構造は、 $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ 多面体からなる新しいレイヤー (Layer z) を含んだ z 構造 (空間群: P6/mmm, CzCzC 積層) と μ 構造 (空間群: R-3m, CzC γ AzA α BzB 積層) である (図 4)。

興味深いことに、これら二つの新規構造を含めシリカメソ多孔体で見られる TCP 構造は、スケールは異なるものの合金等でみら

れる Frank-Kasper 相がもつ構造と非常に良い類似性をもつことが明らかになった。

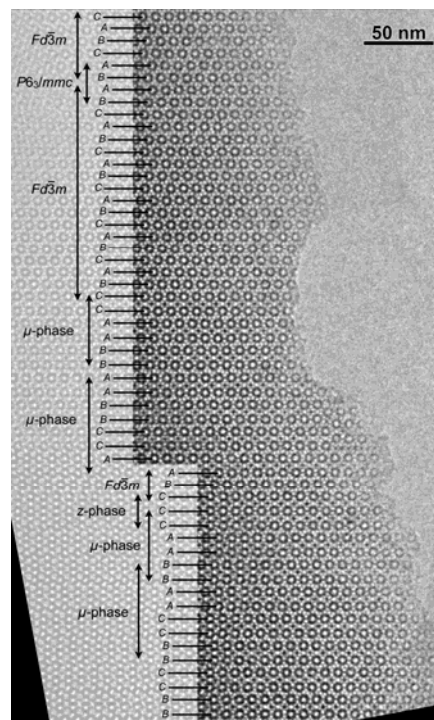


図 3. TCP 構造をもつシリカメソ多孔体の透過電子顕微鏡像。

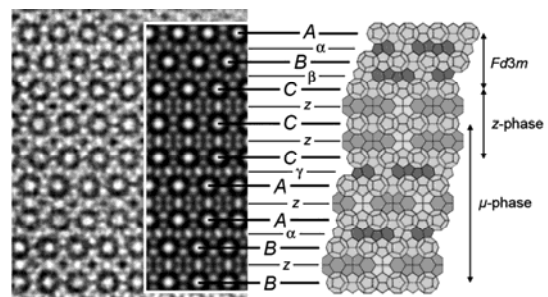


図 4. TCP 構造 (Fd-3m, z-phase, μ -phase) の透過電子顕微鏡像 (左), 4 種類の多面体からなる構造のモデル図 (右), モデル図の構造から計算した電子顕微鏡像 (中央)。

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 2 件)

1. Y. Sakamoto, O. Terasaki, A layer stacking with large repeating unit in multi-modal cage-type anionic-surfactant-templated silica mesoporous crystal, Solid State Sciences, 査読有, 13 (2011) 762-767.
2. T. Ohsuna, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Kuroda, TEM image simulation of

- mesoporous crystals for structure type identification, Solid State Sciences, 査読有, 13 (2011) 736-744.
3. Y. Doi, A. Takai, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Tailored Synthesis of Mesoporous Platinum Replicas Using Double Gyroid Mesoporous Silica (KIT-6) with Different Pore Diameters via Vapor Infiltration of a Reducing Agent, Chemical Communications, 査読有, 46 (2010) 6365-6367.
 4. K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 132 (2010) 4169-4177.

[学会発表] (計 7 件)

1. Y. Sakamoto, O. Terasaki, L. Han, S. Che, Defects of cage type silica mesoporous crystals, Annual Meeting of the Nordic Microscopy Society, 2009/6/8-10, Reykjavik, Iceland.
2. Y. Sakamoto, L. Han, C. Gao, C. Xiao, S. Che, O. Terasaki, Multi-Modal Cage-Type Silica Mesoporous Crystals, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2009 (ZMPC2009), 2009/8/3-7, 東京.
3. Y. Sakamoto, O. Terasaki, Defects of cage-type silica mesoporous crystals, FEMMS2009 The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, 2009/9/27-10/2, 長崎.
4. 阪本康弘, 「電子顕微鏡で何がわかるか?ゼオライト合成の理想と現実」第2回石油学会JS研究講演会, 2009/11/24, 北九州.
5. Y. Sakamoto, Structural Investigation of Tetrahedrally Close-Packed Structure in Silica-Surfactant-Water System, International soft matter conference 2010, 2010/7/5-8, Granada, Spain.
6. 阪本康弘, 「規則性多孔材料の電子顕微鏡法による構造評価」日本顕微鏡学会関西支部特別企画講演会, 2010/12/17-18, 大阪.
7. Y. Sakamoto, Structural Studies of Porous Materials Using Electron Microscopy, NIMS International Symposium on Photocatalysis and Environmental Remediation Materials, 2011/1/17, つくば.

[図書] (計 1 件)

1. 阪本康弘, 化学同人, 電子顕微鏡法を用いた構造評価 (18章, CSJ Current Review「革新的な多孔質材料:空間をもつ機能性物質の創成」), 2011, 5頁.

[その他]

ホームページ:

<http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阪本 康弘 (Sakamoto Yasuhiro)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号: 10548580