

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：24403
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23710132
 研究課題名（和文） 四面体最密充填構造を持つシリカ／水／界面活性剤系
 メソ構造体の秩序形成
 研究課題名（英文） Structural kinetics of silica/water/surfactant meso-phase with
 tetrahedrally close-packed structure
 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）：

四面体最密充填（TCP: Tetrahedrally Close-Packed）構造をもつメソポーラスシリカは、多種多様なメソ構造を示す。本研究課題では、それらの構造変化を電子顕微鏡法をもちい明らかにした。その結果、アニオン性界面活性剤をもちいた系において、 $Pm\bar{3}n$ 構造（A15 型構造）、 $Cmmm$ 構造（H 構造）、 $P4_2/mnm$ 構造（o 構造）、 $P6/mmm$ 構造の存在を明らかにした。また、十二回対称性を示すメソポーラスシリカ準結晶の TEM 像が、正方形と正三角形の二次元タイリングとして表されることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Mesoporous silicas with tetrahedrally close-packed (TCP) structures display rich structural diversity. We have investigated their structural changes by electron microscopy. The results were as follows: (i) in anionic surfactant system, we have found and characterized $Pm\bar{3}n$ (A15), $Cmmm$ (H), $P4_2/mnm$ (o) and $P6/mmm$ structures, (ii) we have found and characterized mesoporous silica quasicrystals with dodecagonal symmetry, which show two dimensional aperiodic tilings of squares and equilateral triangles on the mesoscale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：ナノ構造科学，電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス，ナノ構造形成・制御

キーワード：四面体最密充填構造，アルキメデスタイリング，自己組織化，規則性多孔質材料，電子顕微鏡法，メソポーラスシリカ，準結晶，界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

シリカ／水／界面活性剤系メソ構造体（メソポーラスシリカ）は、界面活性剤とシリカが水溶液中で協奏的に秩序構造を形成し、通常物質と比べて一桁から二桁大きなメソスケールの空間的特徴（数 nm から数百 nm）を持つ系である。そこでは界面活性剤が示すソフトマターの性質により形成された界面活性剤ミセルと、加水分解と縮重合反応したシリカにより安定なメソ構造複合体が形成される。この物質を焼成し界面活性剤を取り除くことにより界面活性剤ミセルの部分

がそのサイズと形状を反映した細孔（メソ孔）となり、アモルファスシリカを骨格とした規則性多孔体のひとつであるメソポーラスシリカが得られる。

それらメソ構造体の中で球形ミセルから形成される $Pm\bar{3}n$ 構造（A15 型構造）や $Fd\bar{3}m$ 構造（C15 型構造）は結晶学的に独立な二種類のサイトに特定の多面体（12, 14, 15, 16 面体）が配列した構造（図 1）を持ち、構造中のすべての頂点は 4 つの多面体（4 つの辺と 6 つの面）が集まった四面体最密充填（TCP: Tetrahedrally Close-Packed）構造と

なる。

しかしその一方で、同じ球形ミセルから形成される立方最密充填 (CCP) 構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) や六方最密充填 (HCP) 構造 ($P6/mmm$) 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、同じパッキングパラメータ $g = 1/3$ ($g = Va/l$: V は界面活性剤のアルキル鎖の実効体積, a は親水基の実効面積, l はアルキル鎖の長さ) を持つ界面活性剤からなる球形ミセルがどのようなメカニズムで TCP 構造を形成するか、それぞれの TCP 構造がどのような構造的関係を持つかは未だ明らかにされていない。

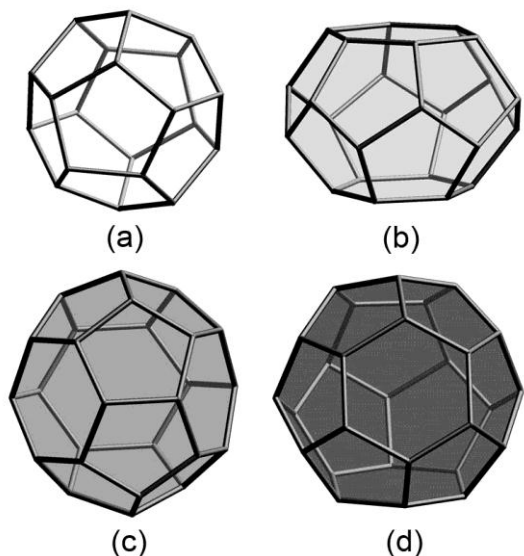


図 1. (a) 5^{12} , (b) $5^2 6^2$, (c) $5^2 6^3$, (d) $5^2 6^4$ 多面体。

これまでに我々は、C15 型構造メソ構造体が、シリカ/水/界面活性剤系の pH (加える酸の量) に依存して、CCP 構造や新規な TCP 構造と積層欠陥を形成することを発見した (Y. Sakamoto, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2009). そこではスケールは異なるものの金属間化合物などで見られる Frank-Kasper 相が持つ構造と非常に良い類似性があることが明らかになっている (Y. Sakamoto, *et al.*, *Solid State Sci.*, 2011). さらに最近の予備的な実験から、十二回対称性を持った準周期メソ構造や近似結晶の存在の可能性も明らかになっており、TCP 構造を持つシリカ/水/界面活性剤系メソ構造体の全体像を理解することが可能になってきている。

2. 研究の目的

本研究課題では、シリカ/水/界面活性剤系メソ構造体の形成する多様な TCP 構造の構造変化のキネティクスと、それらの秩序形成メカニズムを主に透過電子顕微鏡 (TEM) 法を用い明らかにすることを目的とし以下

の点に着目して研究を進めた。

(1) アニオン性界面活性剤を用いたシリカ/水/界面活性剤系メソ構造体において、 $Pm\bar{3}n$ 構造 (A15 型構造) から $P4_2/mnm$ 構造 (σ 構造, 十二回対称性をもった準周期構造の近似結晶) への構造変化のキネティクスを明らかにする。

(2) 十二回対称性をもったメソポーラスシリカ準結晶の探索を行うとともに、その構造評価を行う。

(3) $Fd\bar{3}m$ 構造 (C15 型構造) から $R\bar{3}m$ 構造 (μ 構造, Frank-Kasper 相のひとつ) への構造変化のキネティクスを明らかにし、TCP 構造を持つシリカ/水/界面活性剤系メソ構造体の全体像を理解するとともに、それらの秩序形成メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

アニオン性界面活性剤 (N-ミリストイルグルタミン酸: C14GluA 等) を構造規制剤として用いたメソポーラスシリカを作製し、それらのメソ構造を TEM 法や小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用い評価する。

4. 研究成果

(1) 二次元タイリングとして記述できる TCP 構造をもつメソポーラスシリカ

図 2 にアニオン性界面活性剤を用いて作製されたメソポーラスシリカの TEM 像を示す。それぞれ (a) $Pm\bar{3}n$ 構造 (A15 型構造), (b) $Cmmm$ 構造 (H 構造), (c) $P4_2/mnm$ 構造 (σ 構造), (d) $P6/mmm$ 構造に対応する。各 TEM 像は正方形と正三角形の二次元タイリング (アルキメデスタイリング) として表され、それぞれアルキメデスタイリング $\{4, 4\}$, $\{3, 3, 3, 4, 4\}$, $\{3, 3, 4, 3, 4\}$, $\{3, 4, 6, 4\}$ に対応する。また、正三角形と正方形の比 (T/S) が、0 ($Pm\bar{3}n$ 構造), 2 ($Cmmm$ 構造), 2 ($P4_2/mnm$ 構造), 2.67 ($P6/mmm$ 構造) と変化する。特に、 $Pm\bar{3}n$ 構造から $Cmmm$ 構造を経て $P4_2/mnm$ 構造への変化は、構造中へ欠陥として入った正三角形で表されるタイリングが周期的に配列することにより次の構造へと変化している事が明らかになった。例えば、 $Pm\bar{3}n$ 構造に入った欠陥 (図 2(a) の中央や下) が周期的に配列することにより、 $Cmmm$ 構造 (図 2(b)) になる。

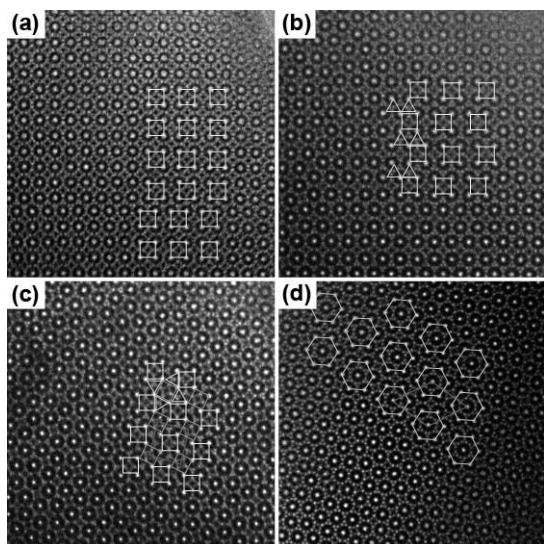


図 2. アニオン性界面活性剤を用いて作製されたメソポーラスシリカの透過電子顕微鏡像. (a) $Pm-3n$ 構造 (A15 型構造), (b) $Cmmm$ 構造 (H 構造), (c) $P4_2/mnm$ 構造 (σ 構造), (d) $P6/mmm$ 構造.

(2) 十二回対称性をもつメソポーラスシリカ準結晶

メソポーラスシリカ準結晶は十二角柱状の結晶外形を示した数ミクロンの粒子で、その十二回対称軸方向の TEM 像は、A15 構造等と同じように正方形と正三角形の二次元タイリングとして表される。結晶粒子を TEM 法により観察した結果、中央部に十二回対称準結晶 (図 3) が形成し、周辺部は 12 個の結晶ドメイン ($Cmmm$ 構造等) で形成されていることが明らかになった。この準結晶構造は、界面活性剤ミセルが非平衡構造成長過程の中で複数の配置の競合のもと形成されたと考えられる。

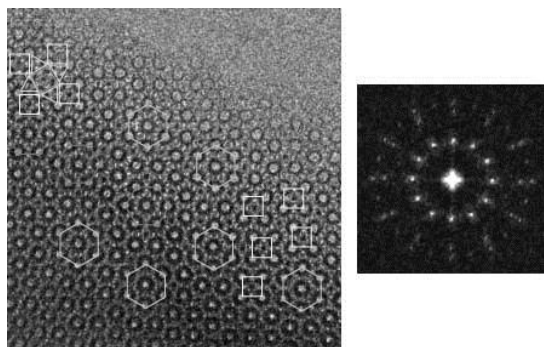


図 3. メソポーラスシリカ準結晶の透過電子顕微鏡像 (左) とフーリエ回折図形 (右)。

(3) TCP 構造をもつメソポーラスシリカとそれらを構成する多面体の関係

図 4 にメソポーラスシリカの系これまでに

報告されている TCP 構造を Sullivan によって報告された TCP 構造とそれらを構成する多面体の関係を表した三角形 (J. M. Sullivan, *Proc. Eurofoam* (2000).) にプロットした。この三角形は、各頂点が $Pm-3n$ 構造 (A15 型構造), $Fd-3m$ 構造 (C15 型構造), $P6/mmm$ 構造 (Z 構造) に対応し、横軸が多面体あたりの面の平均数、縦軸が $5^{12}6^3$ 多面体の割合に対応する。本研究課題で明らかにした TCP 構造は、この三角形の $Pm-3n$ 構造 (A15 型構造) から $P6/mmm$ 構造 (Z 構造) への辺に相当し、4 つの TCP 構造がその辺の上に存在する。

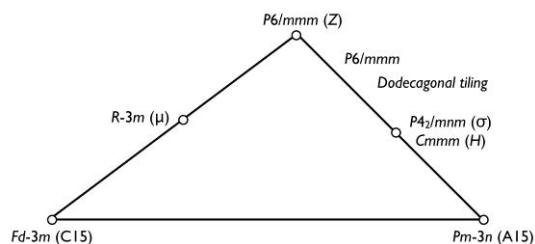


図 4. TCP 構造をもつメソポーラスシリカとそれらを構成する多面体の関係。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Z. Liu, N. Fujita, K. Miyasaka, L. Han, S. M. Stevens, M. Suga, S. Asahina, B. Slater, C. Xiao, Y. Sakamoto, M. W. Anderson, R. Ryoo, O. Terasaki, A Review of Fine Structures of Nanoporous Materials as Evidenced by Microscopic Method, *Microscopy*, 査読有, 62 (2013) 109-146.
2. C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Dodecagonal Tiling in Mesoporous Silica, *Nature*, 査読有, 487 (2012) 349-353.
3. 阪本康弘, 電子顕微鏡法によるシリカメソ多孔体の構造解析, *固体物理*, 査読無, 46 (2011) 817-824.

[学会発表] (計 10 件)

1. 阪本康弘, メソポーラスシリカ準結晶, 日本物理学会第 68 回年次大会シンポジウム, 2013/3/28, 広島.
2. Y. Sakamoto, S. Toko, Y. Kuroda, T. Matsui, K. Kuroda, Binary Silica Nanoparticle Superlattices with ico-AB13 structure, *Jülich Soft Matter Days 2012*, 2012/11/13-16, Bad Honnef, Germany.
3. Y. Sakamoto, S. Toko, Y. Kuroda, T. Matsui, K. Kuroda, Structural Characterization of Binary Silica

- Nanoparticle Superlattices,
International Symposium on Zeolites
and Microporous Crystals 2012
(ZMPC2012), 2012/7/28-8/1,
Hiroshima.
4. 阪本康弘, 電子線結晶学を用いた規則性
多孔質材料の三次元構造解析, 電顕技術
開発若手研究部会 第3回ワークショップ,
2012/1/5-6, 名古屋.
 5. Y. Sakamoto, Binary silica
nanoparticle superlattice with
ico-AB13 structure, International
Conference Phase Transition Dynamics
in Soft Matter: Bridging Microscale
and Mesoscale, 2012/2/20-22, Kyoto.
 6. 東岡進, 黒田義之, 山内悠輔, 松井利
之, 黒田一幸, 阪本康弘, シリカナノ
粒子を用いた二元系超格子構造の混合
比依存性, 第27回ゼオライト研究発表
会, 2011/12/1-2, 大阪.
 7. Y. Sakamoto, O. Terasaki,
Tetrahedrally Close-Packed Structure
in Silica-Water-Surfactant System,
Geometry of Interfaces, 2011/10/3-7,
Primosten, Croatia.
 8. Y. Sakamoto, Structural
Investigation of Tetrahedrally
Close-Packed Structure in Silica
Mesoporous Crystals, 16th
International Symposium on
Intercalation Compounds (ISIC16),
2011/5/22-26, Sec-Ustuky, Czech
Republic.
 9. Y. Sakamoto, EM Studies of
Meso-structured Materials, 2011
KIST-OPU Joint Symposium on
Nano-Science and Materials,
2011/5/2-3, Seoul, Korea.
 10. Y. Sakamoto, Structural
Investigation of Tetrahedrally
Close-Packed Structure in Silica
Mesoporous Crystals, 2nd
Korea-Sweden and International
Workshop "Novel nanoporous materials
and the role of curvature on their
structures", 2011/4/18-19, Daejeon,
Korea.

[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