

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550231

研究課題名(和文) 局所空間の選択的分解反応による中空多孔性構造体の創製とマイクロ反応容器としての利用

研究課題名(英文) Synthesis of hollow porous materials by decomposition of the inside of particles and their application to microreactors

研究代表者

岡本 昌樹 (Okamoto, Masaki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10262263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：中空部を選択的に除去することによる中空メソ多孔体の合成法を開発した。親水性であるメソポーラスシリカのコアの周りに、プロピル基を有する疎水性のメソポーラスシリカを粒子成長させた。その後、陽イオン性界面活性剤の依存下でアンモニア水により、親水性シリカであるコアを選択的に分解した。得られた中空シリカをマイクロ反応容器として二相系反応に添加することにより反応速度が増大し、さらにフェニル基で中空シリカ表面を修飾すると、反応速度が3.5倍まで増加した。水相を含んだ中空粒子が油相に相間移動すること、および水相内で中空粒子で囲まれた油滴が形成されることにより界面積が増大し、速度が増加することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The synthesis method of hollow mesoporous silicas by selective removal of core from core-shell structure was developed. Hydrophobic shell of propyl-group grafted mesoporous silica was formed on hydrophilic core spheres of pure mesoporous silica by particle overgrowth. The core-shell structured spheres were treated with an aqueous ammonia solution with cationic surfactants to remove core selectively. Addition of the hollow spheres as microreactors to two-phase reactions increased reaction rates. Modification of the hollow spheres with phenyl groups further increased the reaction rate. Stirring caused the hollow spheres containing the aqueous phase to be transferred into the organic phase and oil droplets formed in the water phase, causing the reaction rate to be increased. Modifying the mesopore walls with phenyl groups to make the spheres highly hydrophobic increased the amount of spheres that was present in the organic phase, increasing the reaction rate.

研究分野：材料化学・無機工業化学

キーワード：多孔体 中空材料 ミクロ反応容器

1. 研究開始当初の背景

規則性メソ多孔体 (MCM-41 や SBA-15) やミクロ多孔体 (ゼオライトなど) は、構造に起因する大きさと形状が決まった細孔が存在することや高表面積を有することなどの特徴をもつ。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。

一方、多孔体の粒子の構造や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化など、限られた形状を形成する方法が大半である。

申請者は多孔体の形状をカスタムメイドで制御する方法の開発を行っている。これまでに、ゼオライトの内部に空間を形成させることにより、中空のゼオライト粒子や規則性メソ多孔体の球状中空粒子を合成する方法を開発した。これら中空を形成する方法には炭酸ジメチルによるシリカの分解反応を用いている。シリカ分解触媒のアルカリ金属塩を選択的に内部のみに担持することにより中空構造を形成する。しかし、この分解反応は気体の炭酸ジメチルによって分解反応を進行させるため、操作が煩雑であり、大量合成に適していない。

また、中空多孔体の利用法としては、徐放カプセルを報告した。細孔内を内包した薬物がゆっくり拡散するため、徐放剤として働く。

本研究課題では、中空形成に用いる大量合成に適した分解反応の開発を行う。塩基の溶液中での分解反応により中空構造の形成を目指す。さらに、中空多孔体に適した利用法として、中空部を反応場とするマイクロ反応容器への利用を検討することを目的とする。マイクロ反応容器としてはこれまで有機材料が主に利用されているが、機械的強度が高く、粒子内外を結ぶ細孔径が均一な無機多孔体を用いることは実用面で有利である。

2. 研究の目的

規則性多孔体の研究において、細孔構造や細孔径の制御という点からは多くの報告がなされている。しかし、粒子の構造や形状を制御するという点からは微粒化や薄膜化などの一部に限られている。申請者は多孔体の形状をカスタムメイドで制御する方法の開発を行っており、構造制御の一つである中空構造に着目し、規則性メソ多孔体およびゼオライトの中空化に成功した。本研究課題では、規則性メソ多孔体およびゼオライトのカプセル化の簡便で大量合成に適した方法を開発すること、および中空多孔体の利用法としてマイクロ反応容器としての利用を検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 簡便な中空多孔体合成法の開発

簡便で大量合成に適した中空化の方法として、溶液中での中空化を目指した。まず、親水性のコアと疎水性のシェルからなるコア-シェル構造を合成し、親水性のコアのみを分解することにより、中空部の形成を目指した。コアを溶解させる溶液に、塩基性の水溶液、特に弱塩基のアンモニア水を選んだ。親水性部分は塩基性水溶液が細孔壁であるシリカに直接接するため分解するが、疎水性のシェルの細孔壁は水溶液をはじくため、分解しないと推測した。この方法は、塩基性水溶液にコア-シェル構造の多孔体を加えて攪拌するだけであり、容易で大量合成に適している。

(2) 中空多孔体のマイクロ反応容器としての利用

中空多孔体の中空部を有効に利用する方法として、マイクロ反応容器としての利用を検討した。中空多孔体の粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度であることから、二相系反応におけるエマルションの液滴の径よりも小さいことを利用して、二相間を移動するマイクロ反応容器として利用できると考えた。反応には、水相に溶解した臭化ナトリウムと油相に溶解した塩化ベンジルとのハロゲン交換反応と、水相に水溶性のロジウム錯体触媒を溶解した、二相系での 1-オクテンのヒドロホルミル化を選び、マイクロ反応容器としての利用を検討した。

4. 研究成果

(1) 簡便な中空多孔体合成法の開発

中空多孔体の簡便かつ大量合成に適した方法の開発を行った。これまでの研究では、中空部の形成に炭酸ジメチルを用いるシリカ分解反応を用い、選択的に内部のみを分解した。親水性のコアに疎水性のシェルを成長させた多孔体に、親水部のみにシリカ分解触媒を選択的に担持することでコアのみを分解した。しかし、この方法では高温で炭酸ジメチルによる処理を行うため、大量に合成することができない。そこで、シリカ分解法として塩基性水溶液による処理を中空構造の形成に用いた。親水性コアと疎水性シェルのコア-シェル構造体のメソ多孔体を塩基で処理することで中空部を形成することができた。しかし、シェルの細孔構造の一部が崩壊し、元の規則的な細孔をもった中空多孔体にならなかった。そこで、塩基性水溶液に疎水性シェルに吸着する界面活性剤を添加した。その結果、細孔構造の崩壊を防ぐことができることを見出した。この方法は、塩基であるアンモニア水中で攪拌するという簡便な方法で、大量合成にも適している。界面活性剤が疎水性シェルの細孔壁を覆うことにより、塩基による溶解を防ぐことがわかった。このようにして得られた中空メソ多孔体の断面像を図 1 に示す。一方、中空ゼオライトの合成において、塩基性水溶液を用いる方法では中空ゼオライトを形成することはでき

なかった。

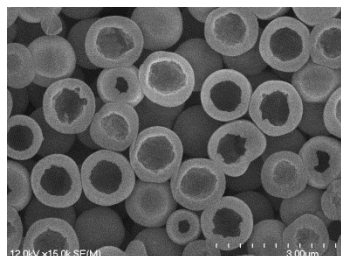


図1 中空メソ多孔体の断面像

(2) 中空多孔体のマイクロ反応容器としての利用

二相系反応における相間移動を行うマイクロ反応容器としての利用を行った。二相系反応では、二相の界面で反応が進行するため、攪拌によりエマルションを形成させて反応を進行させる。エマルションの液滴より小さく、分離も容易な中空粒子(直径約 $1\mu\text{m}$)を用いることにより、中空メソ多孔体は相間を移動する反応容器として期待できる。そこで水相に溶解した臭化ナトリウムと油相に溶解した塩化ベンジルとのハロゲン交換反応に中空メソ多孔性シリカを加えて反応を行った(図2)。

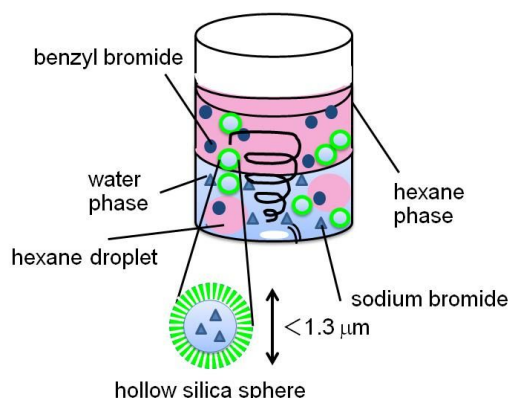


図2 二相反応におけるマイクロ反応容器の模式図

その結果、中実のメソ多孔性シリカを添加しても反応速度は無添加時に比べて1.3倍に増加したが、中空多孔体ほど増加しなかった。このことは、反応速度の増加には中空であることが重要であることがわかった。中空シリカの細孔壁を有機鎖で修飾するとさらに速度は向上し、フェニル基で修飾したシリカを用いると、無添加時の3.5倍まで向上した(図3)。以上の結果から、中空多孔体は二相間を移動するマイクロ反応容器として有効であることを見いだした。二相系反応ではアンモニウムイオンやクラウンエーテルなどの相間移動触媒を用いる場合が多いが、相間移動触媒は反応系内で溶解しているため、再利用には適していない。中空多孔体は濾過により容易に分離でき、再利用も可能であることを

明らかにした。

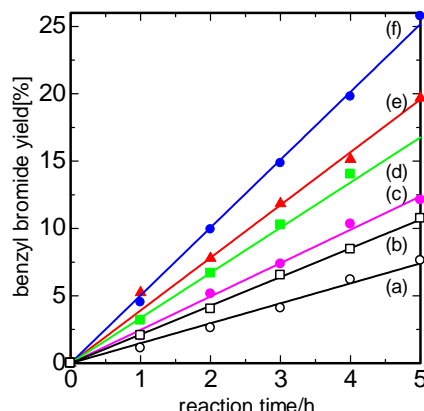


図3 ハロゲン交換反応における臭化ベンジル収率の経時変化。(a) 添加なし、(b) 中実シリカ、(c) 中空シリカ、(d) メチル基修飾中空シリカ、(e) プロピル基修飾中空シリカ、(f) フェニル基修飾中空シリカ

また、二相系反応に中空多孔体を添加した時に、反応速度が増加する理由を明らかにした。攪拌中に、水相を含んだ中空粒子が油相へ移動した量と反応速度の変化量の関係を調べた。この結果から、中空粒子が油相に移動することにより二相間の界面積が増加し、反応速度が増加することがわかった。さらに、速度論的解析を用いることによって、中空粒子が添加すると水相中に小さな油滴が生成し、さらに界面積を増加させることがわかった。このことは、光学顕微鏡により攪拌直後の水相を観察した結果からも明らかとなった。

また、二相系での1-オクテンのヒドロホルミル化においても、マイクロ反応容器として利用できることを見いだした。水相に水溶性のロジウム錯体触媒を溶解して、二相系で1-オクテンのヒドロホルミル化を行った。この反応に中空シリカを添加した場合にも、反応速度が3倍以上に増加した。また、末端にアルデヒドが生成する選択率は、添加前後で変化しなかった。このことから、中空シリカはロジウム錯体触媒の触媒活性に影響を及ぼさないことがわかった。

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2件)

Masaki Okamoto, Hiroyuki Tsukada, Syun Fukasawa and Aya Sakajiri, Synthesis of hollow and rattle-type mesoporous silica spheres by treating layered mesoporous silica with a basic solution, and using the spheres as microreactors for two-phase reactions, J. Mater. Chem. A, 査読有, 3, 2015, 11880-11890,

DOI: 10.1039/c5ta01863c

Masaki Okamoto, Synthesis of core-shell structured porous materials and applications as catalysts and precursors for hollow porous materials, J. Jpn. Petrol. Inst., 査読有, 56, 2013, 198-205,

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpi/56/4/56_198/_article/-char/ja/

〔学会発表〕(計 11 件)

岡本昌樹, 塚田洋行, 球状鈴型メソ多孔性シリカの合成とミクロ反応容器としての利用, ゼオライト学会, 2014.11.26-27, 東京

Aya Sakajiri, Masaki Okamoto, Kinetic study of two-phase reaction using hollow mesoporous silica spheres as microreactors, 石油学会, 2014.10.16-18, 旭川

坂尻文, 岡本昌樹, 相間移動を伴うミクロ反応容器としての中空メソ多孔性シリカを用いる二相系反応, ゼオライト研究発表会, 2013.11.27-28, 仙台

坂尻文, 岡本昌樹, 球状中空メソ多孔性シリカをミクロ反応容器として用いる臭化ナトリウムと塩化ベンジルとのハロゲン交換反応, 石油学会, 2013.11.14-15, 北九州

M. Okamoto, H. Tsukada, S. Fukasawa, Synthesis of hollow silica spheres by treatment of core-shell structured mesoporous spheres with alkaline solutions, 17th International Zeolite Conference, 2013.7.7-12, Moscow

坂尻文, 岡本昌樹, 2 相系反応におけるミクロ反応容器としての球状中空メソ多孔性シリカの利用, 石油学会, 2013.5.28-29, 東京

塚田洋行, 岡本昌樹, 球状中空メソ多孔体の合成におけるアルカリ処理による中空形成機構, ゼオライト学会, 2012.11.29-30, 東京

Masaki Okamoto, Huimin Huang, Synthesis of Hollow Silica Spheres with Ordered Mesoporous Structure by Removal of Mesoporous Core from Core-Shell Structured Spheres and their Application to Drug Capsules, ZMPC2012, 2012.7.29-8.1, 広島

塚田洋行, 深澤俊, 岡本昌樹, アルカリ処理による球状中空メソ多孔体の中空形成に及ぼす界面活性剤の添加効果, 石油学会, 2012.5.25-26, 東京

〔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:

出願年月日:

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

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: