

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760564

研究課題名(和文)多孔質材料の巨大表面積化におけるフラクタルの応用

研究課題名(英文)Application of fractal on huge surface area of porous materials

研究代表者

池田 弘 (Ikeda, Hiroshi)

九州大学・産学連携センター・助教

研究者番号：80621599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：階層的な構造を有する新規フラクタル多孔質の開発を行った。シリカナノ粒子とポリビニルアルコール(PVA)の懸濁液から、メソ孔を有するSiO<sub>2</sub>-PVAナノコンポジットを作製した。ナノコンポジット多孔質に高分子テンプレートを追加することでマクロ孔を形成した。その結果、階層的な細孔を有する多孔質材料が作製できることが分かった。さらに、作製した多孔質の大きな表面積を利用し、光機能性材料の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：The present study aims to develop new type of fractal porous material, which has various size of pores. The mesoporous SiO<sub>2</sub>-poly(vinyl alcohol)(PVA) nanocomposite was prepared from silica nano-particles and PVA via the suspension. In order to form macro-pores on the SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, polymer particles were used as template. As a result, it is found that the hierarchical pores were fabricated on the nanocomposite. Furthermore, optical functional materials were prepared utilizing the porous SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite.

研究分野：材料化学

キーワード：多孔質 有機-無機ハイブリッド ガラス フラクタル

## 1. 研究開始当初の背景

シリカゲル、活性炭、ゼオライトなどに代表される多くの多孔質は、ミクロ孔やメソ孔などの小さな細孔を周期的に配列させることによって大きな表面積を実現している。このような多孔体の表面積は、大きなもので  $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$  以上におよぶものの、更に大きな表面積を設計することは原理的に困難である。一方、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔にわたって階層的なフラクタル構造を形成することができれば、飛躍的に表面積を大きくすることが可能となる。自己相似性、階層構造を示すフラクタル図形は、数学的にその表面積は無限大になることが知られている。例えば、Menger sponge において第  $n$  世代の体積は  $V_n=(20/27)^n V_0$  で表され、世代が増加するにつれて体積は減少するにっぽう、表面積は増加し、無限大に発散する。現実的な世界では表面積が無限大になることはないが、理想的な階層構造を形成することができれば、巨大な表面積を示すことが容易に推測できる。しかし、現在のところ、広範囲で階層的な細孔を有する実用的な多孔質は作製されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、階層的な細孔を有する多孔質を形成する方法として、有機-無機ナノコンポジット法に着目した。ここでいう有機-無機ナノコンポジット法とは、シリカなどの微粒子と有機高分子のナノオーダーでの混合状態を制御することにより細孔を形成する方法である。本研究では、シリカ-ポリビニルアルコール (PVA) 系材料をモデル物質として用い、様々な大きさの細孔を形成することを目的とした。メソ孔の制御には有機-無機ナノコンポジット法を用いた。また、マクロ孔の細孔制御には高分子テンプレート法を用いた。さらに、得られた多孔質の光機能性材料への応用を行った。

## 3. 研究の方法

### 3.1. $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質の作製

メソ孔を形成するため、平均一次粒子径が約  $7\text{nm}$  のフュームドシリカナノ粒子とポリビニルアルコール (PVA) から  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質を作製した。まず、所定の pH に調整した蒸留水にシリカナノ粒子を分散することでシリカサスペンションを得た。また、PVA を蒸留水に溶解することで PVA 水溶液を得た。作製したシリカサスペンションと PVA 水溶液を所定の比率で混合することで  $\text{SiO}_2$ -PVA サスペンションを得た。このサスペンションを容器に流し出し、水分を蒸発することで  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質を作製した。

サブミクロン以上の比較的大きな細孔は、高分子テンプレート法を用いて形成した。まず、上述したように、 $\text{SiO}_2$ -PVA サスペン

ションを作製した。このサスペンションに、アルキルケテンダイマー (AKD) 粒子を混合し乾燥した。乾燥して得られたゲルを大気中、 $650^\circ\text{C}$  で熱処理することにより AKD や PVA などの有機物を燃焼させ、シリカ多孔質を得た。

作製した  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質およびシリカ多孔質の細孔分布は、水銀圧入法および窒素吸着法によって調べた。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) によって、多孔質の微細構造を観察した。得られた SEM 画像からボックスカウント法を用いることで構造解析を行った。

### 3.2. 光機能性の付与

多孔質材料の高機能化を目的とし、作製した  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質に、金属イオンやナノ粒子をドープすることで光機能性の付与を行った。まず、上述した方法で  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質を作製した。作製した  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質を、所定の金属イオン溶かした溶液に浸漬することで、所望の金属イオンをナノコンポジットの細孔内に担持させた。これを所定の温度で熱処理することにより、シリカマトリックス中に金属イオンをドープした。得られた試料の光透過特性および発光特性を評価した。

## 4. 研究成果

### 4.1. $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質における細孔径の制御

$\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質において、 $\text{SiO}_2$  と PVA の組成比および乾燥前の  $\text{SiO}_2$ -PVA サスペンションの pH を変化させることによって、細孔分布の制御を行った。図 1 に  $\text{SiO}_2$ :PVA=80:20 (wt%) の組成における  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジットの細孔分布について示す。結果より、ナノコンポジットは数から数十 nm のメソ孔を有することが分かった。また、このナノコンポジットの細孔径は、サスペンションの pH の増加に対して減少した。さらに、 $\text{SiO}_2$  と PVA の組成比によっても細孔分布は変化し、PVA の添加量の増加とともに大きくなる傾向が見られた。その結果、 $\text{SiO}_2$  と PVA の組成比およびサスペンションの pH によって  $50\text{nm}$  以下の細孔分布が変化し、比表面積が  $100\text{-}300\text{m}^2\text{g}^{-1}$  の領域において制御できることが明らかとなった。組成比および pH によって細孔分布が変化する理由を調べたところ、シリカナノ粒子表面のシラノール基の状態と PVA の添加量がシリカナノ粒子の分散・凝集状態に強く影響を及ぼし、その結果、細孔分布が変化することが分かった。しかし、得られた  $\text{SiO}_2$ -PVA ナノコンポジット多孔質は、メソ孔が高度に発達しているものの、 $50\text{nm}$  以上の比較的大きなミクロ孔は全く存在しないことが分かった。

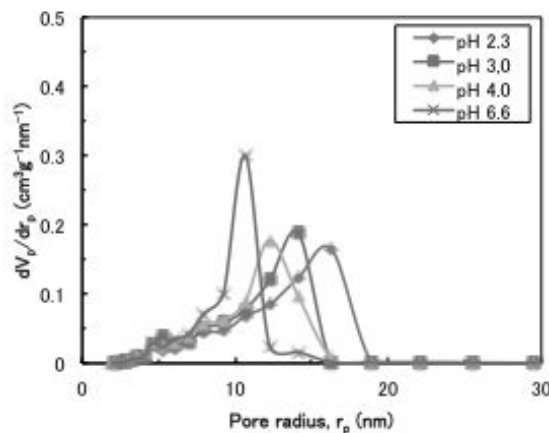


図 1. SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質 (SiO<sub>2</sub>:PVA=80:20, wt%) の細孔分布の pH 依存性

次に、SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質にマクロ孔を形成するため、高分子テンプレート法を用いた。具体的には、SiO<sub>2</sub>-PVA サスペンションにフラクタル構造を有する AKD 微粒子を混ぜることで、最終的に得られる多孔質シリカにマクロ孔を形成した。図 2 に高分子テンプレート法によって得られた多孔質シリカの細孔分布を示す。得られたサンプルは、100nm 以下に SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット特有のメソ孔が存在していることに加え、数百ナノメートルから数十マイクロメートルに渡って、AKD 微粒子由来の細孔が形成されていることが分かった。この多孔質シリカの断面をフォーカスイオンビームで切り出し、SEM で観察した。図 3 に示す SEM 像より、大小様々な大きさの細孔がランダムに形成されていることが確認できた。このシリカ多孔質の SEM 像を画像処理した後、ボックスカウント法を用いてシリカ多孔質の構造解析を行った。その結果、作製したシリカ多孔質の細孔は、およそ 3 分の 1 の縮尺で階層構造を形成していることが明らかとなった。このことから、有機-無機ナノコンポジット法と高分子テンプレート法を併用することで、フラクタル多孔質シリカが得られることが分かった。しかし、現在のところ、数 nm 以下のミクロ孔がほとんど形成されていないため、比表面積は最高でも 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> までしか得られていない。しかし、今後、ゾル-ゲル法などのミクロ孔を形成する手法を併用することで、数千 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 以上の巨大な比表面積を持つ材料の創製が期待できる。

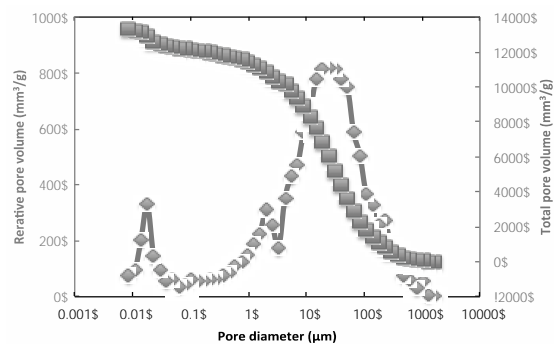


図 2. 高分子テンプレート法を用いて作成したシリカ多孔質の細孔分布

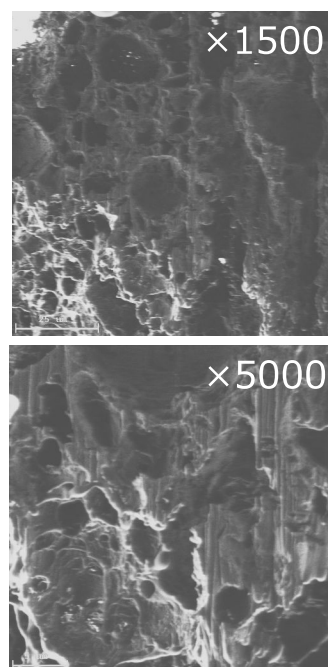


図 3. 高分子テンプレート法を用いて作成したシリカ多孔質の断面の SEM 像

#### 4.2. 光機能性材料

SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質は、大きな比表面積を持つだけでなく、シリカナノ粒子由来のシラノール (OH) 基と PVA 由来のヒドロキシル (OH) 基が表面を覆っており、様々な金属イオンの吸着特性に優れていると考えられる。そこで本研究では、SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質の特長を活かし、種々の光アクティブイオンを吸着させ、さらに焼成することでシリカマトリックスにイオンをドープすることで、種々の光機能性の発現を試みた。特に、完全に焼結することで、ナノコンポジットをガラス化させ、シリカガラスとした。ドープ主として Au ナノ粒子、Tb イオン、およびアルミナナノ粒子を用いた。以下に得られた結果を示す。

Au ナノ粒子をドーブすることで、局所表面プラズモンを示すシリカガラスを作製した。まず、ナノコンポジットを塩化金水溶液に浸漬することで Au イオンを細孔内に担持した。これを大気中、1100 °C で焼成することによって、赤く着色したサンプルが得られた。細孔分布を調べたところ、得られたサンプルは高温焼成によって完全に緻密化しており、細孔は消失していることが分かった。また、光透過スペクトルを測定したところ、図 4 に示すように、Au ナノ粒子固有の局在型表面プラズモン共鳴による吸収ピークが見られた。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細構造を観察したところ、Au ナノ粒子がシリカガラスマトリックス中に均一に分散していることが分かった。これらの結果より、Au ナノ粒子が分散したシリカガラスが作製できることが明らかとなった。また、ドーブされる Au ナノ粒子の大きさは、塩化金水溶液の濃度によって決まり、数から数百 nm の大きさで変化し、それに伴って局所表面プラズモン特性が変化することが分かった。

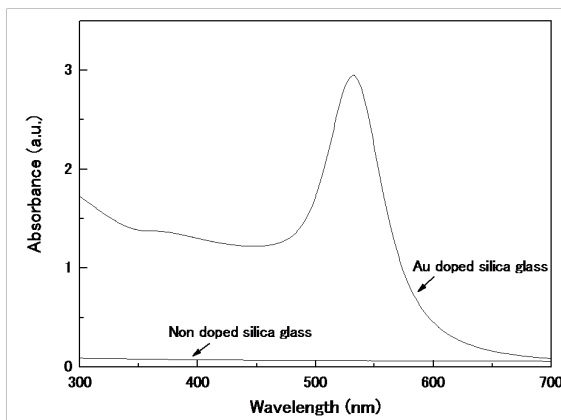


図 4. Au ナノ粒子をドーブして焼成して得られたガラスの光透過スペクトル。吸収ピークは Au ナノ粒子の局所表面プラズモン共鳴によるもの

次に、Tb イオンをドーブすることで蛍光特性を付与した。SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質に Tb イオンを担持した後、1100 °C で焼成することで透明なバルク状のシリカガラスを得た。Tb イオンをドーブして得られたシリカガラスは、無色透明であり、紫外光の照射により緑色の発光を示した。このサンプルの発光特性を調べたところ、図 5 に示すように Tb<sup>3+</sup>イオン固有の発光スペクトルが観察されたことから、Tb イオンは 3 価としてシリカガラス中にドーブされていることが分かった。次に、テルビウム溶液濃度および浸漬時間によってドーブ量を変化させたときの発光特性への影響を調べたところ、発光強度は、Tb イオンのドーブ量が約 3wt% で最大値を示し、それ以上の濃

度では、濃度消光による発光強度の低下が見られた。以上の結果より、SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジットを用いることで、蛍光特性を有するバルク状のシリカガラスが、比較的低温で作製できることが分かった。

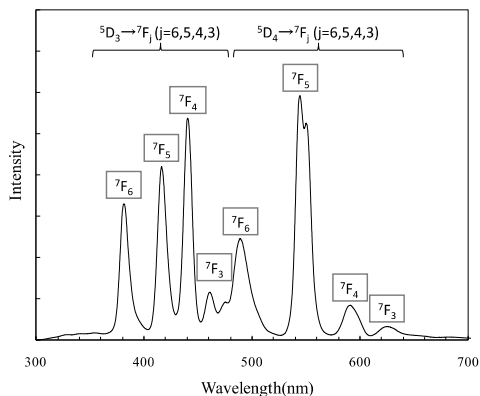


図 5. 1mM のテルビウム溶液にナノコンポジットを 30 分間浸漬し、1100 °C で 12 時間焼成して得られた Tb イオンドーブシリカガラスの発光スペクトル。励起波長は 254nm。

同様に、アルミナナノ粒子をドーブすることで、蛍光特性を付与した。SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジットを作製する際に、平均一次粒子径が約 13nm のフュームドアルミナナノ粒子を均一に混合した。これを 1200 °C で焼成することで緻密化・ガラス化した。アルミナのドーブ量と焼成温度および時間の関係を調べたところ、アルミナドーブ量の増加にともなって、焼成温度と時間は増加することが分かった。その結果、0.6mol% のアルミナナノ粒子をドーブした場合に完全に緻密化し、透明なガラスが得られることが分かった。図 6 に示すように、TEM および電子線エネルギー損失分光法 (EELS) によってガラスの微細組織を観察したところ、アルミナナノ粒子が均一に分散していることが分かった。作製したアルミナナノ粒子ドーブシリカガラスに紫外光を照射したところ、青色の発光が見られた。現在のところ、詳細な発光メカニズムは明らかになっていないが、ガラス中のアルミナおよびシリカ界面に存在する OH 基に関係する構造欠陥が寄与していると考えられる。以上の結果より、SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジットを用いることで、アルミナナノ粒子をドーブしたシリカガラスが作製できることが明らかとなった。

以上の結果から、SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジット多孔質の細孔内に様々な金属イオンを担持させることで光機能性を付与できることが明らかとなった。今後、ドーブするイオン種に応じた新規機能性の発現が期待できる。

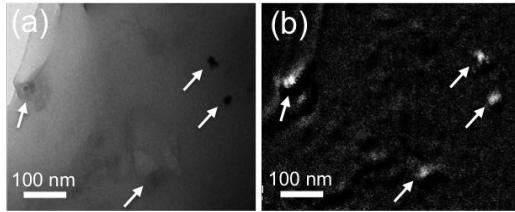


図 6. 0.6mol%アルミナナノ粒子ドーピングシリカガラスの(a)TEM 像、(b)EELS による Al 元素マッピング像。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- [1] Hiroshi Ikeda, Shigeru Fujino, Toshihisa Kajiwara, Fabrication of Au nanoparticles doped bulk silica glass by use of SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, Journal of the Ceramic Society of Japan, 120, 238-242(2012). DOI:10.2109/jcersj2.120.238
- [2] Hiroshi Ikeda, Takahiro Murata, Shigeru Fujino, Preparation and photoluminescence of monolithic silica glass doped with Tb<sup>3+</sup> ions using SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, Optical Materials, 36,1119-1122 (2014) DOI:10.1016/j.optmat.2014.02.011
- [3] Hiroshi Ikeda, Shigeru Fujino, Composition and pH dependence on aggregation of SiO<sub>2</sub>-PVA suspension for the synthesis of porous SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, Journal of Porous Materials, 21, 1143-1149 (2014) DOI:10.1007/s10934-014-9866-8
- [4] Hiroshi Ikeda, Takahiro Murata, Shigeru Fujino, Fabrication and photoluminescence of monolithic silica glass doped with alumina nanoparticles using SiO<sub>2</sub>-PVA nanocomposite, Journal of the Ceramic Society of Japan, in press, (2015)

〔学会発表〕計 8 件, 代表的なものを記載)

- [1] 池田 弘, 眞山 博幸, 西井 準治, 有機 無機コンポジット法による階層構造を有した多孔質体の作製, 日本化学会北海道支部 2012 年夏季研究発表会, 2012.08.04.
- [2] 池田 弘, 藤野 茂, 梶原 稔尚, メソポーラス SiO<sub>2</sub>-PVA ナノコンポジットにおける希土類イオンの吸着と蛍光特性, 化学工学会第 46 回秋季大

会, 2014.09.19.

〔図書〕(計 1 件)

- [1] 池田 弘, 藤野 茂, 『光』の制御技術とその応用事例集, 技術情報協会, 第 15 節「有機-無機ナノコンポジットを用いたシリカガラスの微細加工と光機能性の付与, pp.290-294 (2014)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 弘 (IKEDA Hiroshi)

九州大学 産学連携センター 助教

研究者番号: 80621599

(2) 研究協力者

藤野 茂 (FUJINO Shigeru)

九州大学 産学連携センター 教授

研究者番号: 10304833

眞山 博幸 (MAYAMA Hiroyuki)

旭川医科大学 化学教室 准教授

研究者番号: 70360948