

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350102

研究課題名(和文) スーパーマイクロポラスシリカの細孔径制御とその細孔を利用した新機能性材料の創成

研究課題名(英文) Pore-size tuning of supermicroporous silica and creation of novel functional materials using the size-tuned micropores

研究代表者

今井 宏明 (IMAI, HIROAKI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：7025595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,800,000円、(間接経費) 4,740,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シングル～サブナノサイズの細孔を有する多孔質シリカを作製し、その細孔内で遷移金属酸化物量子ドットの合成を行うとともに、顕著な量子サイズ効果による特有の性質を追究した。0.6～3.0 nmの細孔は遷移金属酸化物の量子ドットの合成場として効果的に機能すること、および、1 nm以下の酸化物ドットでは量子サイズ効果が顕著に発現し、バンドギャップが大幅に増大することを確認した。酸化タングステンでは、光触媒反応における還元力が向上することが明らかになり、酸化銅や酸化コバルト量子ドットでは顕著なサーモクロミズムが観測され、シングル～サブナノ領域における特異的な機能性の発現が見いだされた。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of supermicroporous silicas (SMPs) having controllable pores in the range from single nanometers to sub-nanometers was investigated for utilization for the production of transition-metal oxide quantum dots. The SMPs with precisely tuned pores in the range of 0.6-3.0 nm were successfully prepared due to the enhanced micelle formability achieved in the solvent-free synthetic method. These SMPs act as excellent templates for the synthesis of various kinds of metal oxide quantum dots. These quantum dots around 1nm exhibit significant expansion of their bandgap due to the strong quantum-size effect. Furthermore, they show unique functionalities, such as novel photocatalytic ability and distinct thermo-chromism, that originate from the specific properties which are observed only on the quantum dots around 1 nm. These results indicate that the size tuning of metal oxide quantum dots around 1 nm has a high potential for the creation of novel functional materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料

キーワード：量子ドット 多孔質体 光触媒、サーモクロミズム ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジー分野において、粒子サイズが励起子ボア半径以下になった粒子“量子ドット”が、蛍光体、光触媒などへの用途において高い機能性が発現することから注目されている。CdS, CdTe などの量子ドットは、容易に合成可能な 10 nm 程度のサイズから顕著な量子サイズ効果が発現するため、現在までに多くの研究例が存在する。一方で、TiO₂, WO₃ などの遷移金属酸化物は、励起子ボア半径が小さいために、1 nm 前後のサイズ領域にならなければ顕著な量子サイズ効果が発現しない。現在までに、このサイズ領域の粒子の効果的な合成法は確立されていないため、研究例が非常に乏しいのが現状であった。我々は、多孔質シリカの細孔を鋳型とした粒子合成法に着目し、この手法を 1 nm 以下の領域の粒子合成に応用することを試みた。細孔を鋳型とする合成法は、細孔径による粒径制御が可能なことや、合成可能な化合物が多岐にわたることから、他の合成法にはない利点がある。また、遷移金属酸化物は大気中や光照射下の安定性と高い光触媒能を有する機能性材料であるため、これらの化合物を量子ドット化することに成功すれば、バンドギャップエネルギーの増大に伴う酸化・還元力の増加による光触媒能の制御や効率の上昇につながると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、シングル~サブナノメートルサイズの種々の遷移金属量子ドットのサイズ選択的合成を行い、量子サイズ効果のサイズ依存性の実証と、量子ドット化により発現する種々の特異的機能性の追求を目的とする。量子ドットの合成には、多孔質シリカの細孔を合成場として活用する。そのためには、新たに、1 nm 前後の制御された細孔を有する多孔質シリカを合成する必要があり、鋳型の合成と細孔径の制御法の開発も本研究の課題である。

3. 研究の方法

本研究では、水中で形成する界面活性剤ミセルを鋳型とした、メソポーラスシリカ(MPS)の合成法を出発点として、これまでに制御不能であった 0.6~1.5 nm のサイズ領域において、詳細な細孔径制御法を確立した。従来の合成法では 1.5 nm 以下の細孔を形成・制御することは、炭素鎖 C₈ 未満の界面活性剤のミセル形成能の低さから不可能であるとされてきた。本研究では、MPS の合成メカニズムにさかのぼり、系内でのイオン相互作用、疎水性相互作用、シリケートのオリゴマリゼーションによる電荷相互作用の変化に着目し、短鎖アルキルアンモニウム塩の系内でのミセル化法を検討した。これにより、0.6~1.5 nm のサイズ領域において、詳細に細孔径が制御されたスーパーマイクロポーラスシリカ(SMPS)の合成を達成した。

続いて、合成した SMPS の細孔を鋳型として、TiO₂, WO₃, CuO, CoO などの遷移金属酸化物量子ドットをサイズ選択的に合成する。シリカは熱的・化学的に安定なため、研究代表者らがこれまでの研究で見出した、種々の水溶液プロセスを応用することが可能である。また、高温での焼成を行うことで欠陥のない理想的な構造をもつドットを得た。

研究対象とした遷移金属酸化物はいずれも 1 nm 前後のサイズ領域にならなければ顕著な量子サイズ効果が発現しないと予測され、バンドギャップのサイズ依存性や量子ドット化による種々の物性変化などが未知である。本研究では光触媒能の変化を中心に特にサブナノ領域で発現する新機能性を追究した。

4. 研究成果

(1) 0.6~1.5 nm の細孔径を有するスーパーマイクロポーラスシリカ(SMPS)の合成

本研究では、MPS の合成メカニズムにさかのぼり、系内でのイオン相互作用、疎水性相互作用、シリケートのオリゴマリゼーションに着目し、短鎖アルキルアンモニウム塩の系内でのミセル化法を検討し、SMPS の合成をおこなった。

MPS の細孔は、水中で形成する界面活性剤ミセルを鋳型に生成し、疎水基の炭素鎖に対応した細孔径の MPS が得られるが、従来の合成法では炭素鎖 C₈ 未満の界面活性剤のミセル形成能の低さから、1.5 nm 以下の細孔を形成・制御することは不可能とされてきた。本研究では、シリケートイオンと界面活性剤の協奏的自己集合を系内で増強するために種々の合成法の改良を行った。我々は、通常溶媒として使用される水を極力系から排除し、濃厚なシリケートイオンと界面活性剤の混合系を形成することで、炭素鎖 C₈ 未満のカチオン性界面活性剤を用いた場合にもミセル形成が可能であることを見出した。具体的には、溶媒を用いずに、シリカ源のテトラエトキシシラン(TEOS)の加水分解に必要最低限の水(4 eq. vs TEOS)のみを系に添加する、無溶媒合成法を用いた。これにより、炭素鎖 C₈, C₄ の界面活性剤を用いた SMPS の合成が達成され、グランドカノニカルモンテカルロ法(GCMC 法)を用いた窒素吸脱着等温線解析により、それぞれ 1.1, 0.9 nm の平均細孔径を有することが明らかになった。

さらに、TEOS に対して、5%のトリエトキシビニルシラン(TEVS)を合成系に添加することにより、細孔径をさらに減少させることに成功した。図 1 に示すようにこれまで合成不能であった 0.6~1.5 nm のサイズ領域において、詳細な細孔径の制御が可能になった。無溶媒法によって得られる SMPS は数 nm のモノリス状で得られる。

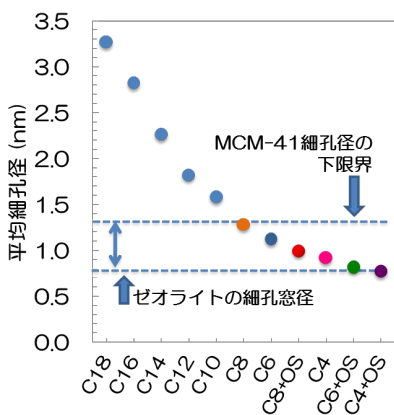


図1. 界面活性剤炭素数 C_n と生成した多孔質シリカの平均細孔直径(+OS: TEVS 添加)

さらに、系内にポリエチレングリコールを添加することにより、SMPS 粒子を粒径 10~20 nm のナノ粒子の集合体として得ることも成功した。PEG の添加は、シリケートと界面活性剤の相互作用を阻害する方向に働くため、短鎖アルキルを有する界面活性剤を用いた場合、そのままでは目的の階層的多孔質体を得ることはできなかった。そこで、合成の終段階において前駆体溶液をアンモニア水溶液に滴下することにより、シリケートの電荷を負に反転させ、カチオン性界面活性剤との相互作用を強化するとともに、PEG とのインタラクションを断ち切ることで、界面活性剤のミセル化とシリケートマトリクスからの PEG の相分離を同時に引き起こす合成法を開発した。

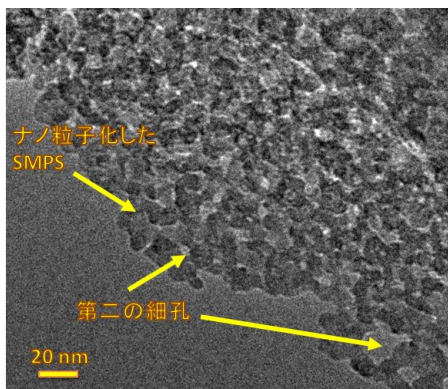


図2. SMPS ナノ粒子の TEM 像

その結果、サブナノ細孔とナノ粒子の粒子間隙に生成する 10 nm 程度の第二の細孔からなる、ナノ-サブナノの階層的多孔質構造を有する SMPS の合成が達成された。この階層的多孔質構造は、第二の細孔が基質拡散場として機能するとともに、ナノ粒子化によりサブナノ細孔長を著しく減少させる効果があり、量子ドット触媒の担持体として応用した際に有効であると考えられる。

(2) SMPS 細孔を合成場とした WO_3 量子ドットの合成と光触媒能の制御・向上

本研究では、SMPS の制御されたシングル~サブナノメートルサイズの細孔を合成場として WO_3 量子ドットのサイズ選択的合成に成功した。 WO_3 量子ドットのバンドギャップはバルクの 2.6 eV から最大で 3.7 eV (直径 0.7 nm ドット) まで段階的に増大することを実証した。

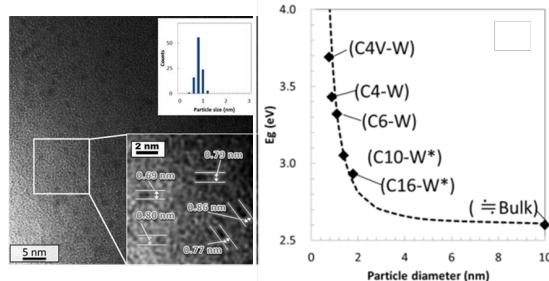


図3. WO_3 量子ドットの TEM 像(左)と粒径とバンドギャップの関係(右)

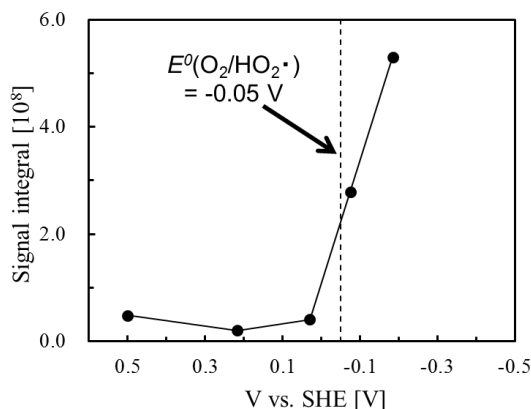


図4. WO_3 量子ドットの伝導帯下端電位と酸素一電子還元活性の関係性(縦軸はスピントラップされた酸素ラジカルの生成量)

バルクの WO_3 の場合、伝導帯下端は+0.5 V vs SHE、価電子帯上端は+3.1 V vs SHE に位置し、光触媒として作用させる場合、酸素の一電子還元反応(-0.05 V vs SHE)を起こすことが出来ない。そのため、光照射により生成した電子・正孔対の電子を効率的に消費出来ないため再結合確率が増加し、高い光触媒活性を得ることが出来ない。 WO_3 の場合、電子と正孔の有効質量差から、量子サイズ効果の影響は伝導帯下端に選択的に働く。有効質量近似を用いた理論的解析からは、直径約 1.2 nm 以下の粒子において、酸素の一電子還元準位を超える伝導帯下端のシフトが起こることが予測される。本研究では、異なるサイズの WO_3 量子ドットについて、酸素一電子還元反応の進行を ESR によるスピントラップ法を用いて実証した。理論予測通り、約 1.2 nm を境に酸素の単電子還元が進行することを実証し、さらに粒径減少に伴い反応効率が上昇することも明らかにした。以上の結果により、SMPS を合成場とした量子ドット合成が、シングル~サブナノ領域における粒径制御に有効であることを示し、かつ、粒径制御により光触媒能の制

御・向上が可能であることを実証した。

(3) CuO 量子ドットの合成とサーモクロミック特性の発現

本研究では、銅酸化物量子ドットについて SMPS 細孔内でのサイズ選択的合成と特性評価を行った。SMPS 細孔内では CuO が選択的に生成し、WO₃ の場合と同様に 1 nm 前後の領域において顕著な量子サイズ効果によるバンドギャップの増大を観測した。

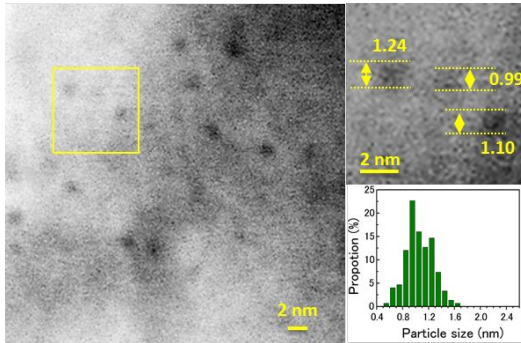


図 5. CuO 量子ドットの TEM 像

バルクの CuO は約 1.3 eV のバンドギャップを有し、可視光全域を吸収するため、粒子は黒色である。本研究で合成したサブナノ CuO 量子ドット(約 0.8 nm)の場合、3.3 eV までバンドギャップが増大し、間接遷移吸収端は紫外域までシフトするため、粒子は Cu²⁺ イオンの d-d 遷移吸収由来の青色のみを呈する。

さらに、CuO 量子ドットでは、サーモクロミック特性が発現し、298 ~ 673K の範囲で試料温度を変化させることにより、青から緑への可逆的かつ連続的な変化が観測された。このサーモクロミズムは温度上昇によりバンドギャップが減少することに起因する。この現象は電子-格子相互作用によって生じると考えられており、バンドギャップの温度依存性を測定することで電子-格子相互作用の強度を導くことが出来る。本研究では、1 nm 前後の異なる粒径の CuO 量子ドットに対してバンドギャップの温度依存性を解析し、電子-格子相互作用の強度を表す Huang-Rhys ファクターが 1 nm 以下で顕著に増大することを明らかにした。

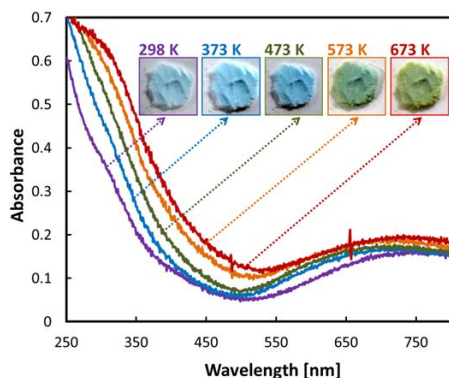


図 6. CuO 量子ドットのサーモクロミズム

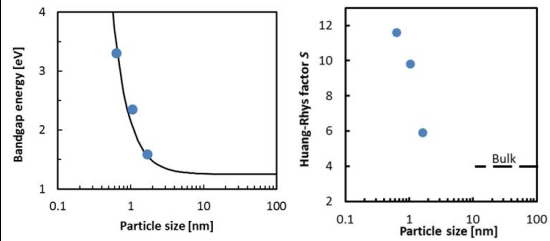


図 7. CuO 量子ドットの粒径とバンドギャップの関係(左)と Huang-Rhys ファクターの粒径依存性(右)

銅酸化物系の化合物は高温超電導の性質を示す化合物群であり、電子-格子相互作用の強度が超伝導性の一つの重要なファクターであることが知られている。本研究では、そのプロトタイプである CuO について、1 nm を境に電子-格子相互作用が著しく増大することを実証した。このことは高温超電導体を 1 nm 以下までサイズダウンすることにより、超伝導転移温度をより高温にシフトできる可能性を示唆しており、新規なサブナノ超伝導体研究の基礎的な知見として有用である。

(4) 高い熱安定性を有する正四面体配位型 CoO 量子ドットの合成

本研究ではコバルト酸化物量子ドットの合成と特性評価を行った。一般的なコバルト塩の熱分解反応による酸化コバルト合成では広い温度領域において、混合原子価状態をとる Co₃O₄ が安定的かつ選択的に生成し、950 以上の温度領域において 2 価の岩塩型 CoO が生成することが知られている。本研究では、硝酸塩などのコバルト塩水溶液を前駆体に SMPS 細孔内で酸化コバルト量子ドットの作成を行った。275 ~ 650 の範囲で焼成温度の検討を行った結果、バルクの場合と異なりいずれの焼成温度においても CoO が選択的に生成することが明らかになった。さらに、Co²⁺ の d-d 遷移吸収ピークの解析から、Co²⁺ 周りの配位子場は正四面体型の配位状態をとることが明らかになった。

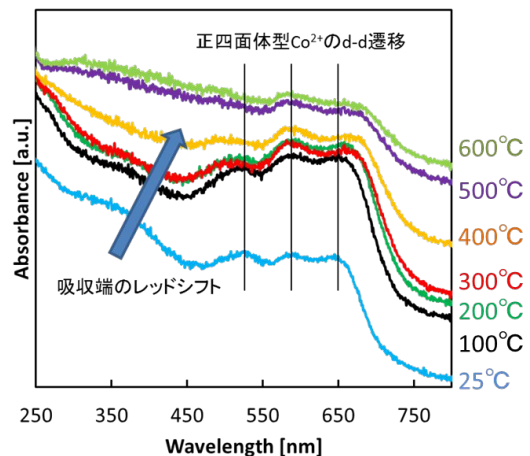


図 8. CoO 量子ドットの UV-Vis スペクトルの温度依存性

正四面体型配位をとる CoO はナノ粒子特有の相としていくつかの合成例があるが、熱的に不安定であり、200~300 の温度域で岩塩型 CoO や Co₃O₄ へ転移することが報告されている。一方、SMPS 細孔内で生成した正四面体型配位をとる CoO に関しては、650 まで安定に存在することが確認され、1 nm 前後の細孔内ではバルクと異なる結晶相が安定に存在できることが明らかになった。また、CuO 同様に CoO 量子ドットについてもサーモクロミック特性が発現し、青から緑への可逆的な色変化が観測された。この特性が発現した背景には量子サイズ効果によるものに加え、SMPS 細孔内での正四面体型 CoO の高い熱安定性が寄与しており、バルクやナノ粒子では得られない新たな機能性が発現したと言える。バルクの CoO は触媒や磁性体としての機能性を有する化合物であることから、高温領域でも使用可能な高機能性材料への応用が期待できる。

(5) SMPS 細孔を用いた機能性材料創製の多様性

SMPS 細孔を用いた合成法は、上記の化合物のほか、Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn などの酸化物や Au, Ag, Cu, C などのクラスターの合成にも適応可能であった。また、機能性有機分子の内包空間としても効果的に機能し、蛍光有機分子であるピレンを SMPS 内に内包した場合、1 nm 以下の細孔内ではエキシマーの形成が空間的に阻害されるためモノマー発光のみが観測された。

このように本研究では、SMPS の細孔空間が種々の無機化合物量子ドットの合成場や、有機分子の担持空間として有効であることを実証した。一方、光触媒的性質を追求する場合、サブナノ量子ドット化はバンドギャップの過度な増大をもたらすため、単独での使用では太陽光の有効活用ができないという問題点も残っている。サブナノ量子ドットの機能性を有効に利用しつつ、この課題を解決するためには本研究で得られた知見をもとに、複数の量子ドットや有機化合物を SMPS 内で複合化し、植物の光合成系のような複合プロセスを構築することが効果的だと考えられる。

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) H. Watanabe, K. Fujikata, Y. Oaki, H. Imai, “Band-Gap Expansion of Tungsten Oxide Quantum Dots Synthesized in Sub-nano Porous Silica”, *Chemical Communication*, 査読有, **49**, 2013, 8477-8479

(2) 渡辺洋人, “VOC 吸着能に優れたスーパー

マイクロポラスシリカの開発”, 加工技術, 査読無, **46**, 2011, 765

〔学会発表〕(計 10 件)

(1) S. Ohta, H. Watanabe, Y. Oaki, and H. Imai, “Bandgap Tunings of Cobalt () Oxide (CoO) Quantum Dots Using Supramicroporous Silica”, 5th PCGMR/NCKU Symposium, 2013 年 12 月 11 日, 台湾

(2) H. Watanabe, S. Ohta, Y. Oaki, and H. Imai, “Band-gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica”, 5th PCGMR/NCKU Symposium, 2013 年 12 月 11 日, 台湾

(3) 玉置晴菜, 渡辺洋人, 緒明佑哉, 今井宏明, “スーパーマイクロポラスシリカを鑄型とする酸化銅 () 量子ドットの合成と特性評価”, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013 年 10 月 21 日, 東京

(4) 今井宏明, “無溶媒法によるスーパーマイクロ孔シリカの細孔制御とサブナノ量子ドット合成への応用”, 日本セラミックス協会第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013 年 1 月 9 日, 宮城

(5) 若山卓也, 渡辺洋人, 緒明佑哉, 今井宏明, “スーパーマイクロポラスシリカを用いた機能性有機分子の集積制御と特性評価”, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 2012 年 10 月 14 日, 東京

(6) H. Watanabe, H. Tamaki, Y. Oaki, and H. Imai, “Size-Tunable Syntheses of Subnanometer WO₃ Quantum Dots Using Subnanoporous Silica as Templates”, E-MRS 2012 FALL MEETING, 2012 年 9 月 17 日, ポーランド

(7) H. Tamaki, H. Watanabe, Y. Oaki, and H. Imai, “Size-Tunable Syntheses of Subnanometer CuO Quantum Dots Using Subnanoporous Silica as Templates”, E-MRS 2012 FALL MEETING, 2012 年 9 月 17 日, ポーランド

(8) 玉置晴菜, 渡辺洋人, 緒明佑哉, 今井宏明, “スーパーマイクロポラスシリカを鑄型としたサブナノ CuO 量子ドットの合成”, 日本ゾルゲル学会・第 10 回討論会, 2012 年 7 月 26 日, 神奈川

(9) 今井宏明, “スーパーマイクロ孔シリカの合成と VOC 吸着および量子ドット形成への応用”, 2012 年度 ゼオライトフォーラム, 2012 年 6 月 15 日, 東京

(10) 渡辺洋人, 藤方健司, 緒明佑哉, 今井

宏明, “サブナノポーラスシリカを用いたサブナノ量子ドットのサイズ選択的合成”, 日本セラミックス協会 年会, 2012 年 3 月 21 日, 京都

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 多孔質シリカ内包粒子の製造方法および多孔質シリカ、多孔質シリカ内包粒子
発明者: 渡辺洋人・今井宏明・緒明佑哉
権利者: 東京都立産業技術研究センター
慶應義塾大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-186879

PCT/JP2012/71699

出願日: 2012 年 8 月 27 日

国内外の別: 国内・国外(PCT)

名称: 多孔質シリカの製造方法および多孔質シリカ

発明者: 渡辺洋人・今井宏明・緒明佑哉
権利者: 東京都立産業技術研究センター
慶應義塾大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-503249

PCT/JP2011/054928

出願日: 2012 年 3 月 3 日

国内外の別: 国内・国外(PCT)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 宏明 (IMAI HIROAKI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 70255595

(2) 研究分担者

渡辺洋人 (WATANABE HIROTO)
東京都立産業技術研究センター
材料技術グループ・研究員
研究者番号: 00500901

(3) 連携研究者

藤巻康人 (FUJIMAKI YASUTO)
東京都立産業技術研究センター
材料技術グループ・研究員
研究者番号: 70392305

林孝星 (HAYASHI KOSEI)
東京都立産業技術研究センター
材料技術グループ・研究員
研究者番号: 80560151