

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06560

研究課題名(和文)メソ孔開閉機能を有する拡大メソポーラス中空多孔質ナノ粒子の創出と物質充填

研究課題名(英文)Development of hollow nanoparticles with opening and closing functions of their mesopores and material filling to them

研究代表者

小廣 和哉(Kobiro, Kazuya)

高知工科大学・環境理工学群・教授

研究者番号：60170370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：球状かつ粒径の揃ったTiO₂、ZrO₂、CeO₂の中空あるいはナノ粒子中実多孔質集合体の新たなワンポットソルボサーマル合成法を確立した。得られたZrO₂およびCeO₂集合体の比表面積は、それぞれ303および160 m²/gという驚異的な大きさを示した。さらに、アルキル基修飾/SiO₂-TiO₂複合ナノ粒子多孔質構造体のワンポット合成法も開発した。ポリマーによるTiO₂集合体表面修飾にも成功した。Au@表面ナノ凹凸TiO₂集合体は、多量の発熱を伴う一酸化炭素の酸化反応触媒として、優れたシンタリング耐性を示した。

研究成果の概要(英文)：One-pot solvothermal syntheses of porous TiO₂, ZrO₂, and CeO₂ nanoparticle assemblies with solid and hollow morphologies was established. Specific surface areas of the obtained ZrO₂ and CeO₂ were so high reaching 303 and 160 m²/g, respectively. Alkyl group modified SiO₂-TiO₂ composite porous assemblies were also synthesized according to the similar one-pot method. An Au@nano-convex-concave TiO₂ assembly catalyst exhibited outstanding sintering resistance properties upon an exothermic CO oxidation reaction.

研究分野：ナノ粒子化学

キーワード：ソルボサーマル反応 ナノ粒子中空集合体 複合金属酸化物 シンタリング耐性

1. 研究開始当初の背景

TiO₂に代表されるナノ粒子は、リチウムイオン電池負極材、触媒、触媒担体、色素増感太陽電池等に応用されている。ナノ粒子を合成するには、一般的にはゾル・ゲル法、水熱法、あるいは自己集積法などが用いられるが、いずれも反応時間が極めて長い(数時間)。一方、近年、超臨界水($T_c > 374$ °C, $P_c > 22.1$ MPa)を用いる合成法が開発され、反応時間は10分程度に短縮された^①。しかし、ナノ粒子多孔質集合体を得るには未だ多段階工程を要する。

一方、我々は反応時間が短い超臨界流体法に着目し、合成補助剤であるカルボン酸と超臨界メタノールを組み合わせ、ほぼ完全な球状のTiO₂ナノ粒子多孔質集合体を反応時間わずか数分でワンポット単工程合成することに世界で初めて成功した(図1、2)^②。これまでは中空集合体を得るには、犠牲テンプレートを用いる多段階法が主流であった。しかし、我々の手法では一段階反応で中空集合体を得られると共に、用いるカルボン酸の種類と合成時の加熱速度を制御することにより、中空集合体の殻厚を自在に制御可能である^③。さらに、同手法は極めて汎用性が高く、SiO₂、ZnO、ZrO₂、CeO₂等のナノ粒子中空球状多孔質集合体のワンポット単工程合成にも成功している。また、これらナノ粒子集合体の、遺伝子組換えのための遺伝子銃用担体への応用にも世界で初めて成功している^④。さらに、TiO₂ナノ粒子中空球状多孔質集合体を、Au³⁺、Pt⁴⁺、Pd²⁺を含む超臨界メタノールで処理すると、Au-Pt-Pd合金ナノ粒子を内包する合金ナノ粒子@TiO₂ナノ粒子中空多孔質集合体を得られる^⑤。これは、あたかも「シッパーインボトル」組み立ての様に、金属イオンが多孔質殻を通して集合体の外から浸み込み、内孔内で超臨界メタノールにより還元されることで合金ナノ粒子を生成したと考えられる。興味あることにこの粒子は、中空TiO₂ナノ粒子の中にAu@Pt-Pdコア-シェル合金ナノ粒子が詰まったAu@Pt-Pd@TiO₂という入れ子構造になっていることも明らかにしている。

このように、TiO₂ナノ粒子中空多孔質集合体の合成法、および中空集合体の殻外から内孔への金属イオン輸送法は確立できたが、以下のような課題が残されている。即ち、複合ナノ粒子化学の発展として、ナノ粒子中空多

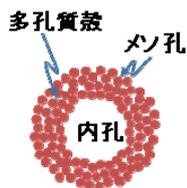


図1. ナノ粒子中空多孔質集合体の模式図。

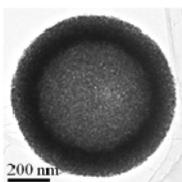


図2. TiO₂ナノ粒子中空球状多孔質集合体のTEM画像。

孔質集合体内孔への物質充填を目的に、i) SiO₂、ZnO、ZrO₂、CeO₂等の各種酸化物ナノ粒子多孔質集合体を中空化する汎用的合成法開発、ii) 金属イオンよりも大きい有機化合物等の内孔内への導入を可能にするより大きいメソ孔(50~100 nm)を有する拡大メソポーラス中空ナノ粒子集合体合成ための方法論開発、iii) 拡大メソ孔を開閉するための分子設計を提案し、iv) これらのナノ粒子を、物質貯蔵、放出、輸送担体に用いる。

2. 研究の目的

本研究では、既に確立しているTiO₂ナノ粒子中空多孔質集合体合成法の知見をもとに、i) 新たな応用展開が期待されるSiO₂、ZnO、ZrO₂、CeO₂等のナノ粒子中空多孔質集合体の汎用的ワンポット単工程合成法を開発する、ii) 内孔内への機能性分子導入を目的に、多孔質殻のメソ孔を50~100 nm程度に拡大した中空多孔質集合体合成法を完成する、iii) 中空粒子機能化を目的に、メソ孔を開閉可能とする、iv) 広大な比表面積を有するZrO₂およびCeO₂ナノ粒子中空多孔質集合体合成法の開発、v) TiO₂ナノ粒子中空多孔質集合体の持つ表面ナノ凹凸を利用するシンタリング耐性触媒の開発を研究目的とする。

3. 研究の方法

既に完成済みのTiO₂ナノ粒子中空多孔質ナノ粒子合成法を発展させ、SiO₂、ZnO、ZrO₂、CeO₂等の中空球状多孔質ナノ粒子集合体のワンポット単工程合成法を完成する。中空球状多孔質Al₂O₃-TiO₂およびSiO₂-TiO₂等の複合ナノ粒子集合体とした後、酸や塩基等による処理でAl₂O₃やSiO₂部分を除去することにより、多孔質メソ孔の孔径を拡大する。これにより、多孔質殻外部から内部ナノ空間への物質導入を容易にする。また、シランカップリング剤等を用い多孔質集合体表面を修飾する手法の開発により、その有機修飾剤の集合状態を溶媒極性や温度等の外部因子で制御し、拡大メソ孔の開閉を試みる。また、反応に用いる補助剤と溶媒の組合せを精査し、高比表面積かつ粒径の揃ったZrO₂およびCeO₂ナノ粒子中空多孔質集合体を合成する。さらに、TiO₂ナノ粒子中空多孔質集合体を触媒担体とし、その表面ナノ凹凸に貴金属ナノ粒子を担持することによりシンタリング耐性触媒を開発する。

4. 研究成果

(1) メタノールを反応媒体とするソルボサーマル法による、界面活性剤などのテンプレートを全く用いない、TiO₂ナノ粒子中空球状多孔質集合体合成法の合成条件を精査した。その結果、単工程一段階反応で中空集合体を効率よく得るには、(i) Ti源に用いるチタンテトライソプロポキシドの濃度が0.1 mol/Lであること、(ii) 加水分解を促進する酸触媒が0.5 mol/L以上であること、(iii)

反応温度が 300 °C 以上であることが必要不可欠であることを明らかにした。また、ソルボサーマル法によってチタンテトライソプロポキシドから TiO_2 ナノ粒子中空球状多孔質集合体の合成する際に、Al、Si、Zn のアルコキシドや塩を反応前駆体溶液に混合することにより、中空球状多孔質の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、および ZnO-TiO_2 複合酸化ナノ粒子集合体を得ることに成功した。また、反応前駆体溶液中の Ti と (Al、Si、Zn) の比率を変えることで、異なる元素組成を持つ金属化合物複合ナノ粒子中空球状多孔質集合体を得た。得られた $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 集合体を KOH 水溶液で処理することにより Al_2O_3 部分が溶出し、中空粒子の内と外を結ぶメソ孔が拡大された拡大メソポーラス中空集合体を得た。

(2) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合ナノ粒子中空球状多孔質集合体においては、反応前駆体にチタンテトライソプロポキシドとアルキルアルコキシシランを用い、さらに両アルコキシドの加水分解速度を制御するための第二の酸触媒を加えることで、粒子集合体表面がアルキル化された $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合ナノ粒子中空多孔質球状ナノ粒子集合体を一段階反応で得る手法を開発した。このアルキル化/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合ナノ粒子中空多孔質球状ナノ粒子集合体は非極性溶媒であるヘキサンやトルエンに良好な分散性を示した。

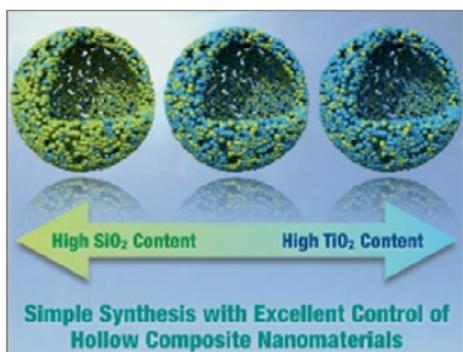


図 3. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合集合体における $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比制御の模式図。

(3) TiO_2 ナノ粒子中空球状多孔質集合体の表面改質を目的に、この集合体表面をアミノプロピルトリメチルシランで処理したアミノプロピルシリル化 TiO_2 ナノ粒子球状多孔質集合体を合成した。得られた集合体の表面物性の一つであるゼータ電位は -40 mV から $+40\text{ mV}$ の間で制御可能であった。さらに、この末端アミノ基を起点として粒子表面へのポリ *M*-イソプロピルアクリルアミド修飾もを行い (図 4)、溶媒極性、両親媒性、温度等の外部因子で表面有機修飾剤の集合状態を変化させることによるメソ孔開閉へ繋げるための準備が整った。

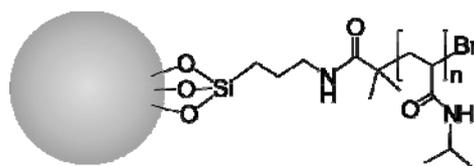


図 4. ポリ *M*-イソプロピルアクリルアミド修飾 TiO_2 ナノ粒子中空球状多孔質集合体の模式図。

(4) 酸素吸蔵や高温耐性等の新たな応用展開が期待される CeO_2 および ZrO_2 にこの方法を展開し、ほぼ真球状かつ粒径の揃った CeO_2 および ZrO_2 のナノ粒子多孔質集合体の新たなワンポット合成法を確立した (図 5)。即ち、硝酸セリウム、トリエチレングリコール、アセトニトリルからなる前駆体溶液のソルボサーマル反応により CeO_2 ナノ粒子球状多孔質集合体を、ジルコニウムテトラブトキシド、アセチルアセトン、エタノールからなる前駆体溶液のソルボサーマル反応により ZrO_2 ナノ粒子球状多孔質集合体を得た。得られた CeO_2 球状多孔質集合体および ZrO_2 球状多孔質集合体は、それぞれ 160 および $303\text{ m}^2/\text{g}$ という驚異的な大きさの比表面積を示した。さらに、 $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ および $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 複合酸化ナノ粒子集合体のワンポット単工程合成にも成功し、両者とも優れた高温耐性を示すことを明らかにした。

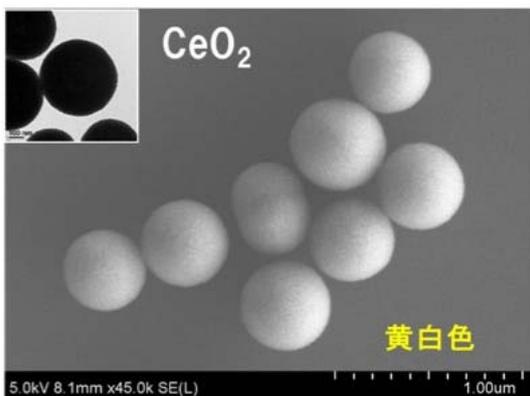
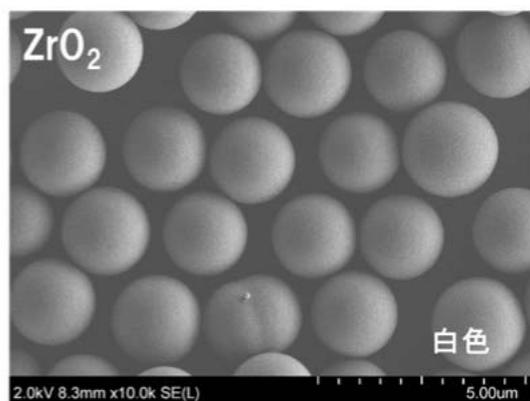


図 5. ZrO_2 (上) および CeO_2 (下) 球状多孔質集合体の SEM 画像 (下左上 TEM 画像)。

(5) TiO₂ ナノ粒子球状多孔質集合体の持つ特異な表面ナノ凹凸構造に着目し、その表面ナノ凹凸に Au ナノ粒子を担持した多孔質球状チタニア集合体触媒を設計した(図6)。即ち、ナノ凹凸表面に高分散担持された Au ナノ粒子では、高温時の熱振動等によるナノ粒子の肥大化が抑制されると考えられる。実際にこの触媒を多量の発熱を伴う一酸化炭素の酸化反応の触媒に用いたところ、優れたシタリング耐性を示すことを明らかにした(図7)。



図6. Au@ナノ凹凸 TiO₂ 触媒の模式図

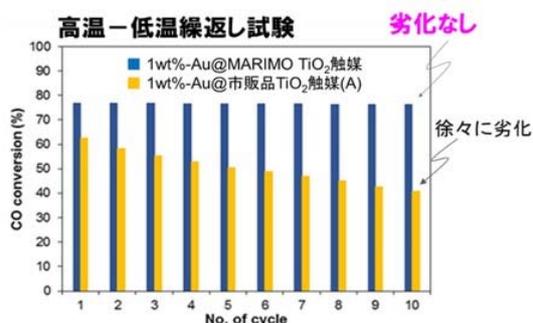


図7. Au@ナノ凹凸 TiO₂ 触媒による一酸化炭素の酸化反応の耐久試験

<引用文献>

- ① T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, *J. Nanoparticle Res.* 2007, 9, 1067-4071.
- ② P. Wang, K. Kobiros, *Chem. Lett.*, 2012, 41, 264-266, P. Wang, K. Kobiros, *Pure Appl. Chem.*, 2014, 86, 785-800.
- ③ P. Wang, H. Takigawa, K. Ueno, K. Kobiros, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, 8, 63-69. L. Hou, P. Wang, F. Kong, H. Park, K. Kobiros, T. Ohama, *Phycol. Res.*, 2013, 61, 58-60.
- ④ K. Yokoyama, M. Ohtani, H. Asahara, T. Konishi, N. Nishiwaki, M. Shimoda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobiros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 4254-4257.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, Rapid One-pot Synthesis of

Ultrafine Titania Nanocrystals and Their Conversion into Transparent Mesoporous Thin Layer Films, *Microporous Mesoporous Mater.*, 査読有, 2018, 261, 207-213. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.013

- ② Hien Thi Thu Nguyen, Teppei Habu, Masataka Ohtani, Kobiros Kazuya, One-Step Direct Synthesis of SiO₂-TiO₂ Composite Nanoparticle Assemblies with Hollow Spherical Morphology, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, 2017, 3017-3023. DOI:10.1002/ejic.201700253

- ③ Farkfun Duriyasart, Masataka Ohtani, Jun-Seok Oh, Akimitsu Hatta, Kazuya Kobiros, A new approach to surface activation of porous nanomaterials using non-thermal helium atmospheric pressure plasma jet treatment, *Chem. Commun.*, 査読有, 2017, 53, 6704-6707. DOI: 10.1039/C7CC02927F

- ④ A Simple Synthetic Approach to Al₂O₃-TiO₂ and ZnO-TiO₂ Mesoporous Hollow Composite Assemblies Consisting of Homogeneously Mixed Primary Particles at the Nano Level, Ellawala K. C. Pradeep, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, 2015, 5621-5627. DOI:10.1002/ejic.201500964

〔学会発表〕(計11件)

- ① Hien Thi Thu Nguyen, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, Simple Fabrication with Excellent Control of Hollow Spherical SiO₂-TiO₂ Composite Nanomaterials, Supergreen 2017.
- ② Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, Effect of Acid Additives on Methanol Solvothermal Reaction of Titanium tetraalkoxide, Supergreen 2017.
- ③ Hien Thi Thu Nguyen, Teppei Habu, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, One-Step Direct Synthesis of SiO₂-TiO₂ Composite Nanoparticle Assemblies with Hollow Spherical Morphology, The 17th Congress, Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Chemical Engineering for a Sustainably Developing World - the Role for the Asia Pacific Region, 2017.
- ④ Yoshitaka Kumabe, Masataka Ohtani, Kazuya Kobiros, Rapid One-pot Synthesis of Titania Nanocrystals with Sub-5 nm Size, The 17th Congress, Asian Pacific

Confederation of Chemical Engineering, Chemical Engineering for a Sustainably Developing World - the Role for the Asia Pacific Region, 2017.

⑤ Farkfun Duriyasart, Hiromu Hamauzu, Masataka Ohtani, Kazuya Kobi, Hierarchical Cheek-brush Morphology of Titanium Dioxide: Synthesis and its Effect on Tensile Strength of Nanocomposite Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hydrogel, 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016.

⑥ Farkfun Duriyasart, Hiromu Hamauzu, Masataka Ohtani, Kazuya Kobi, Novel Hierarchical Assemblies of TiO₂ with Cheek-brush Morphology as an Inorganic Crosslinker in Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hydrogel, Challenges in Nanoscience, 2016.

⑦ F. Duriyasart, M. Ohtani, K. Kobi, Synthesis of Three-dimensionally Branched TiO₂ Crosslinker for Hydrogel, IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2016.

⑧ 小廣和哉, 大谷政孝, ファークフアン デュリヤサーツ, ナノ凹凸表面を有する中空粒子の合成と応用, 第14回 ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2016.

⑨ Masataka Ohtani, Ellawara. K. C. Pradeep, Kazuya Kobi, One-pot solvothermal synthesis of hollow mixed transition-metal oxide, The 5th International Solvothermal and Hydrothermal Association, Conference, 2016.

⑩ M. Ohtani, E. K. C. Pradeep, K. Kobi, Synthesis of Novel Spherical Porous Metal Oxide Composite Nanoassemblies, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2015.

⑪ M. Ohtani, E. K. C. Pradeep, K. Kobi, Single-step One-pot Synthesis of Metal Oxide Composite Hollow Assemblies, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2015.

〔図書〕 (計2件)

① 大谷政孝, 小廣和哉, 無機酸化物ナノ粒子を一段階反応で合成する, 化学, 2017, 72(11), 70-71.

② 大谷政孝, 小廣和哉, 中空粒子の合成と応用, 第3章 エマルジョンテンプレート, 1

中空多孔質構造を有するナノ粒子集合体の一段階合成、シーエムシー出版、2016.
ISBN: 978-4-7813-1181-4

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小廣 和哉 (KOBIRO, Kazuya)
高知工科大学・環境理工学群・教授
研究者番号: 60170370

(2) 研究分担者

大谷 政孝 (OHTANI, Masataka)
高知工科大学・環境理工学群・講師
研究者番号: 20585004