

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号： 19350103
 研究課題名（和文） 機能性粉体をナノポーラスシリカで被覆したハイブリッド粒子の創製
 研究課題名（英文） Construction of hybrid particles fabricated by coating functional powder with thin nanoporous silica layers
 研究代表者
 小川 誠（OGAWA, Makoto）
 早稲田大学・教育・総合科学学術院・教授
 研究者番号：60233425

研究成果の概要：

酸化チタン，酸化亜鉛をナノ多孔質シリカで，酸化鉄を酸化チタンで被覆したハイブリッド粒子の調製を中心に研究を行った．

光触媒として有用な酸化チタンの表面にナノ多孔質シリカを析出させる方法を確認し，実験条件の詳細な検討により，析出層の厚さを数 nm から数十 nm で制御することを可能とした．その構造は透過型電子顕微鏡観察，窒素吸着等温線の解析から確認した．十分に被覆をした材料は光触媒反応において基質選択性を示し，また触媒活性を抑制できる例もあった．その強い酸化力により光触媒として期待されている酸化チタンは逆に他の材料との親和性に課題があり，例えば分散のために使われる樹脂を劣化するというような課題があった．この点今回調製したシリカ被覆酸化チタンは魅力的な材料といえる．フェノール類の選択的分解，メチレンブルー（色素）の分解に関する予備的な成果を公表した．

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・無機工業材料

キーワード： ハイブリッド材料

1．研究開始当初の背景

機能粉体の形態制御に関する要求は古くて新しいものであり，より精密かつ汎用性のある方法が求められていた．また機能粉体の表面を改質することに関しても様々な応用分野からの要求があった．多孔質シリカによる粉体表面の改質がよく行われていない中，

その可能性と将来性に着目して提案した．

2．研究の目的

分散粒子(酸化鉄，酸化亜鉛，酸化チタン，層状ケイ酸塩，層状チタン酸塩および層状複水酸化物)をナノポーラスシリカまたはシリコンで被覆してハイブリッド粒子を合成

し、表面の性質を改質する、または表面に分子篩的吸着機能を付与することを目的とした。被覆の可否、さらには被覆の厚さの制御の可能性を探った。

ハイブリッド粉体には溶媒に対する分散性、触媒反応への分子認識性の付与を期待した。

3. 研究の方法

層状複水酸化物(Mg/Al, Co/Al, Zn/Al, Ni/Al, Fe(II)/Fe(III), Mg/Fe(III), Cu/Alの組み合わせ)は既に報告した尿素を用いた均一沈殿法により合成した。密閉容器を用いて所望の金属イオンを含む水溶液に尿素を加えた後、加熱処理(60~150)を行った。

ヘマタイト、酸化亜鉛、層状複水酸化物(Mg/Al, Co/Al, Ni/Al系)のメソポーラスシリカによる被覆はメソポーラスシリカ球の合成に用いる方法を適用し、この出発溶液にコアとなる粒子を混合して、反応を進めた。メソポア形成のための鋳型としては第4級アンモニウム塩を、シリカ源としてはテトラエトキシシランを用い、室温付近での反応から検討した。膜厚設計のために、反応温度、反応時間を変えて合成した。

4. 研究成果

光触媒として有用な酸化チタンの表面にナノ多孔質シリカを析出させる方法を確立し、実験条件の詳細な検討により、析出層の厚さを数nmから数十nmで制御することを可能とした。その構造は透過型電子顕微鏡観察(図1)、窒素吸着等温線の解析から確認した。

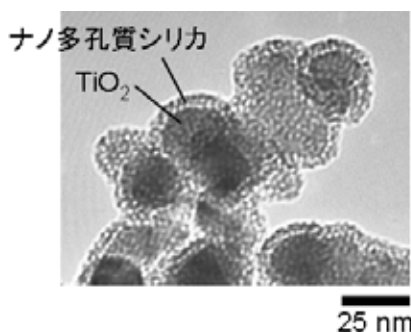


図1 ナノ多孔質シリカで被覆した酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真。

十分に被覆をした材料は光触媒反応において基質選択性を示し、また触媒活性を抑制できる例もあった。その強い酸化力により光触媒として期待されている酸化チタンは逆に他の材料との親和性に課題があり、例えば分散のために使われる樹脂を劣化するというような課題があった。この点今回調製したシリカ被覆酸化チタンは魅力的な材料といえる。フェノール類の選択的分解、メチレンブルー(色素)の分解(図2)に関する予備的な成果を公表した。

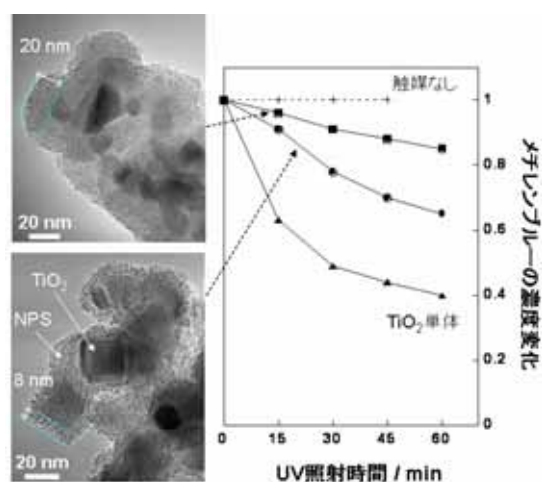


図2 ナノ多孔質シリカ(NPS)被覆酸化チタン粒子による水中のメチレンブルーの光触媒的分解。NPSの厚さに応じて光触媒活性を制御できた。

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6件)

Arai Y., Ogawa M., "Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size", Appl. Clay Sci., 42, 601-604 (2009), 査読有り。

Ogawa M., Kato K., Shimura N.
"Preparation of
Propanethiol-Modified Nanoporous
Silica Spherical Particles", Bull.
Chem. Soc. Jpn., 82, 121-125 (2009),
査読有り.

Kato R., Shimura N., Ogawa M.,
"Controlled Photocatalytic Ability
of Titanium Dioxide Particle by
Coating with Nanoporous Silica",
Chem. Lett., 37, 76-77 (2008), 査読
有り.

Tagaya M., Ogawa M., "Possible pore
size effects on the state of
tris(8-quinolinato)aluminum(III)
(Alq3) adsorbed in mesoporous silicas
and their temperature dependence",
Physical Chemistry Chemical Physics,
10, 6849-6855 (2008), 査読有り.

Kambara K., Shimura N., Ogawa M.,
"Larger scale syntheses of
surfactant-templated nanoporous
silica spherical particles by the
Stöber method", J. Ceram. Soc. Jpn.,
115, 315-318 (2007), 査読有り.

Nakade M., Ikeda T., Ogawa M.,
"Synthesis and properties of
ellipsoidal hematite/silicone
core-shell particles", J. Mater. Sci.,
42, 4815-4823 (2007), 査読有り.

[学会発表](計 10 件)

井出裕介, 小池悠介, 小川誠, "酸化チ
タン/ナノポーラスシリカコアシェル粒
子による分子認識的光触媒反応", 日
本材料科学学会学術講演大会(2009 年 6
月 5 日, 工学院大学新宿キャンパス).

Ogawa M., "Deposition of Thin

Nanoporous Silica Layers on Solid
Surface", International Seminar on
New Designs and New Functionalities
for Ceramic and Hybrid Nanostructured
Materials and Thin Films (12th-13th
March, 2009, Montpellier).

宗宮穰, 小川誠, "Al含有メソポーラス
シリカを利用したトリス(2, 2' - ビピ
リジル)ルテニウム錯体の空間分布の制
御と評価の試み", 日本化学会第 89 春季
年会 (2009 年 3 月 27 日-30 日, 日本大
学理工学部船橋キャンパス).

Sohmiya M., Ogawa M.,
"Photoluminescence of
Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)
Cation ([Ru(bpy)₃]²⁺) Adsorbed in Al
Containing Mesoporous Silica", The
5th Asian Photochemistry Conference
(4th November, 2008, Beijing, China).
Ogawa M., "Immobilization of Organic
Dyes in Low Dimensional Nanospace",
IUMRS (11th-12th December, 2008,
Nagoya).

Arai Y., Ogawa M., "Preparation of
Layered Double Hydroxide Film",
IUMRS (11th-12th December, 2008,
Nagoya).

Satoh M., Hashimoto R., Ogawa M.,
"Deposition of Nanoporous Silica
Layer from Basic Solution of
Tetraethoxysilane", IUMRS
(11th-12th December, 2008, Nagoya).

Ogawa M., "Controlled Morphology of
Nanoporous Silicas; From spherical
particle to coating", NIMS 研究会
(11th March, 2008, Tsukuba).

小川誠, "ナノ空間制御セラミック材
料: ナノ空間材料の有機修飾", JAXA

名工大拠点講演会 (2008 年 3 月 28 日,
名古屋工業大学).

大友則幸, 柴弘太, 濱名英一, 小川誠,
“ 真球状メソポーラスシリカのアミノ
プロピルトリエトキシシランによるシ
リル化 ”, 日本化学会第 88 春季年会
(2008 年 3 月 26 日-30 日, 立教大学池袋
キャンパスおよび立教池袋中学校・高等
学校)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 誠 (OGAWA MAKOTO)

早稲田大学・教育・総合科学学術院・教授
研究者番号: 60233425

(2) 研究分担者

井出 裕介 (IDE YUUSUKE)

早稲田大学・教育・総合科学学術院・助手
研究者番号: 40449327