

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月25日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685024

研究課題名（和文）単分散球状シリカナノ粒子の組織化による規則性ナノ構造体の創製と応用

研究課題名（英文） Preparation of well-ordered nanoporous materials by using the colloidal array of silica nanospheres

研究代表者

横井 俊之（YOKOI TOSHIYUKI）

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

研究成果の概要（和文）：

「単分散球状シリカナノ粒子」を基盤に、① 単分散球状シリカナノ粒子、② 成分の多様化と機能の発現、③ 球状メソ多孔質シリカナノ粒子、④ 規則性シリカナノ粒子薄膜、⑤ ゼオライト合成の5つのパートに分けて実施し、機能性規則性ナノ構造体の創製に取り組んだ。その結果、単分散シリカナノ粒子のサイズを600 nmまで拡大することに成功した。このシリカ粒子コロイド結晶を鋳型にしたカーボンレプリカの作製ならびに非シリカ系酸化物の調製に成功した。シリカナノ粒子の合成系に界面活性剤を添加することにより、上述したシリカナノ粒子自身に直径2 nm程度のメソ細孔を構築することに成功し、さらにシリル化することにより疎水性の向上、触媒性能の向上を達成した。

研究成果の概要（英文）：

A liquid-phase method for preparing uniform-sized silica nanospheres (SNSs) 12 nm in size and their three-dimensionally ordered arrangement upon solvent evaporation have recently been pioneered by us. First, the successful control of the sphere sizes in the wide range from 14 to 550 nm has been achieved by the seed regrowth method. The confined space synthesis method using the colloidal array of silica nanospheres has been applied to the preparation of sodium tantalate (NaTaO_3); hydrothermal reaction of NaOH and Ta_2O_5 was carried out in the pores of three-dimensional mesoporous carbon, which was replicated by the colloidal array of silica nanospheres (SNSs) 20 nm in size. Trimethylsilylated Ti-containing mesoporous silica nanospheres (Ti-MSNSs) have been successfully prepared. The trimethylsilylation improved a hydrophobicity of the material with its morphology and the coordination of Ti species intact. Thus prepared trimethylsilylated Ti-MSNSs exhibited a higher catalytic performance in the epoxidations of various bulky olefins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	15,700,000	4,710,000	20,410,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	21,700,000	6,510,000	28,210,000

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：ナノ材料、触媒・化学プロセス

1. 研究開始当初の背景

テトラエトキシシラン (TEOS) をシリカ源に用いたステーパー法によるシリカ粒子の合成において、アンモニアではなく、塩基性アミノ酸を用いた。その結果、粒子サイズが均一かつ非常に小さい 12 nm 程度の球状シリカ粒子の調製に成功した。また単純な乾燥操作によってこれらの粒子が 3 次元的に規則的に配列する (オパール型構造コロイド結晶体) ことを見いだしている (*J. Am. Chem. Soc.*, 2006)。球状シリカナノ粒子を規則的に組織化することにより、粒子間に均一なメソ細孔を創り出すことに成功しており、このシリカナノ粒子は規則性シリカ多孔体ともいえる。

このようなコロイド結晶体の鋳型として利用も可能であり、逆オパール型構造を有する多孔質炭素材料 (カーボンレプリカ) の合成にも成功している。鋳型である単分散シリカ粒子の大きさに対応して、得られるカーボンレプリカの細孔径を制御可能である。

さらに、単分散シリカナノ粒子の分散液を利用し、単分散シリカナノ粒子を基板上に規則的に配列させることにも成功している (薄膜化)。膜の均一性、配列させる段数の精密制御など未解決な要素もあるが、新しいデバイスとしての応用が期待できる。

シリカナノ粒子の合成系に界面活性剤を添加することにより、上述したシリカナノ粒子自身に直径 2 nm 程度のメソ細孔を構築することに成功した。粒子サイズが 15 nm 程度、比表面積が 800 m²/g を有する球状メソ多孔質シリカナノ粒子の調製に成功した。粒子サイズが 100 nm 以下のメソポーラス粒子は、従来の数 μm サイズの粒子に比べ、分子の拡散性が向上し、触媒として用いた際に高い活性が得られると期待される。これまでもメソポーラスシリカの粒子のナノサイズ化に関する研究は数多く報告されている。しかし、粒子サイズが 20 nm 以下の単分散球状メソポーラス粒子は未だに合成されていない。本研究ではこの材料の詳細な構造解析を行うとともに、粒子径ならびに細孔径の制御、機能化などに取り組む。

本法による単分散シリカナノ粒子の調製とそれらの規則的な組織化によるコロイド結晶体の形成は、新しいタイプのナノ構造体である。このような研究背景の基、「単分散球状シリカナノ粒子の組織化による規則性ナノ構造体の創製と応用」という研究目的の設定に至った。本研究では① 単分散球状シリカナノ粒子、② 成分の多様化と機能の発現、③ 球状メソ多孔質シリカナノ粒子、④ 規則性シリカナノ粒子薄膜、⑤ ゼオライト合成の 5 つのパートに分けて実施した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、単分散シリカナノ粒子のコロイド結晶体の合成技術およびソフトテンプレート法をベースに、単分散シリカナノ粒子のサイズを制御することで様々な形状・サイズのナノ空間を有する材料を合成し、機能化を施すことで、これまでは実現が困難であった、分子認識能を有する機能性多孔材料を創製することであった。

この目的のため、「単分散球状シリカナノ粒子の組織化による規則性ナノ構造体の創製と応用」という研究目的の設定に至った。本申請研究では① 単分散球状シリカナノ粒子、② 成分の多様化と機能の発現、③ 球状メソ多孔質シリカナノ粒子、④ 規則性シリカナノ粒子薄膜、⑤ ゼオライト合成の 5 つのパートに分けて実施した。

3. 研究の方法

(1) 単分散球状シリカナノ粒子: いったん生成した単分散シリカ粒子をシードとし、TEOS を再び添加することで、新たな粒子の生成を抑えながらシードである粒子の成長反応のみを進行させることに成功している。まず年度前半に、この「シード法」により、~600nm まで拡大する。具体的にはシードを成長させる条件 (温度、pH、時間)、TEOS の添加方法の検討を実施する。年度後半には、シード粒子のサイズや表面水酸基の密度と最終生成物の単分散性との関連を検討する。200~400 nm の球状シリカ粒子を規則的に配列させることで、人工オパールに近い、フォトニック結晶特性が発現することが分かっている。300nm 程度のシリカ粒子が出来次第、フォトニック特性を評価し、含水量とフォトニック特製の関連を検討した。

(2) 成分の多様化と機能の発現: ①の進捗状況と合わせ、カーボンレプリカの作製と構造解析を実施した。非シリカ系酸化物の調製に取り組んだ。まず、Ta、Nb のアルコキシドをカーボンレプリカ内に含浸し、カーボンの細孔表面を覆う。次いで、ゾル・ゲル反応により、アルコキシドから酸化物に変換した後、焼成によりカーボンを除去し、生成物を得る。各ステップの条件を検討するとともに、含浸量と最終生成物の構造特性の関連を検討した。

(3) 球状メソ多孔質シリカナノ粒子: 用いる界面活性剤の種類、合成条件の検討を行い、生成物の構造解析を TEM、SEM、窒素

吸着などにより行う。年度後半には細孔径制御、粒子径制御を検討した。

(4) 規則性シリカナノ粒子薄膜： シリカ粒子の分散液の濃度やディップ速度を検討し、均質性の高いシリカ粒子薄膜の調製を目指す。①の進捗に合わせ、サイズの異なるシリカ粒子の薄膜化も実施した。

(5) ゼオライト合成： シリカ粒子のコロイド結晶をシリカ源にしたゼオライト合成およびシリカ粒子のコロイド結晶を鋳型にして合成される3Dカーボンの中でのゼオライト合成を試み、ナノサイズゼオライトの調製を目指した。

4. 研究成果

(1) H21年度の成果

① 単分散球状シリカナノ粒子：

いったん生成した単分散シリカ粒子をシードとし、TEOSを再び添加することで、新たな粒子の生成を抑えながらシードである粒子の成長反応のみを進行させることに成功している。まず年度前半に、この「シード法」により、～600nmまで拡大することに成功した。

② 成分の多様化と機能の発現：

①により調製したシリカ粒子を鋳型にしたカーボンレプリカの作製と構造解析を実施した。年度後半より非シリカ系酸化物の調製に着手し、ニオブやタンタルの酸化物の調製に成功した。

③ 球状メソ多孔質シリカナノ粒子：

年度前半は用いる界面活性剤の種類、合成条件の検討を行い、生成物の構造解析をTEM、SEM、窒素吸着などにより行った。その結果、平均粒子径20nm～150nmの範囲で制御可能な球状メソ多孔質シリカナノ粒子の調製に成功した。

④ 規則性シリカナノ粒子薄膜：

シリカ粒子の分散液の濃度やディップ速度を検討し、均質性の高いシリカ粒子薄膜の調製に成功した。

(2) H22年度の成果

① 単分散球状シリカナノ粒子： H21年度までに「シード法」により、～600nmまで拡大することに成功した。H22年度において、合成時に用いる塩基性アミノ酸の量を減らすことにより粒子径を5nm程度まで小さくすることに成功した。このようなナノサイズのシリカナノ粒子は高い比表面積を有しメソポーラスシリカともいえる。

② 成分の多様化と機能の発現：①により調

製したシリカ粒子を鋳型にしたカーボンレプリカの作製と構造解析を実施した。種々の粒子径の単分散シリカナノ粒子のコロイド結晶を鋳型にしてメソポーラスWO₃の調製と光触媒としての応用も実施した。

③ 球状メソ多孔質シリカナノ粒子：H21年度までに、様々規則性シリカナノ粒子の合成手法を応用することで、20nm程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子、ならびにTi含有球状メソポーラスシリカナノ粒子調製に成功した。H22年度において、Ti含有球状メソポーラスシリカナノ粒子にシリル化処理を行い、触媒性能の向上を図った。その結果、トリメチル化することで粒子の疎水性が向上し、触媒活性を向上できた。

(3) H23年度の成果

① 成分の多様化と機能の発現：H22年度において、単分散シリカナノ粒子コロイド結晶を鋳型にしたカーボンレプリカの作製と構造解析を実施した。種々の粒子径の単分散シリカナノ粒子のコロイド結晶を鋳型にしてメソポーラスWO₃の調製と光触媒としての応用も実施した。H23年度において、50nmの細孔を有するカーボンレプリカ内で酸化スズの調製を実施したところ、得られた生成物は、カーボンレプリカと同様の細孔構造と高い比表面積を有し、またキシロースの脱水反応によるフルフラール生成用の固体酸触媒として応用可能であることを見出した。

② 球状メソ多孔質シリカナノ粒子：H21年度までに、様々規則性シリカナノ粒子の合成手法を応用することで、20nm程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子、ならびにTi含有球状メソポーラスシリカナノ粒子調製に成功した。H22年度において、Ti含有球状メソポーラスシリカナノ粒子にシリル化処理を行い、触媒性能の向上を図った。その結果、トリメチル化することで粒子の疎水性が向上し、触媒活性を向上できた。H23年度において、Ti含有球状メソポーラスシリカナノ粒子触媒が、酸化剤として過酸化水素や有機過酸水溶液 (tert-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP, 70 wt% in water)) 水溶液を用いた場合、特に高い触媒性能を発揮することを見出した。中でも、シクロヘキセン、シクロオクテン及びβ-カリオフェレンにおいて顕著な向上が見られた。

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 23 件)

1. M. Yoshioka, T. Yokoi, M. Liu, H. Imai, S. Inagaki, T. Tatsumi, "Preparation of RTH-type zeolites with the amount and/or kind of organic structure-directing agents (OSDA): Are OSDAs indispensable for the crystallization?", *Microporous Mesoporous Mater.*, 153, 70-78 (2012). 査読有
2. T. Yokoi, "Syntheses and Applications of Well-ordered Porous Silicas by using Anionic Surfactants and Basic Amino Acids", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 55, 13-26 (2012). [Review] 査読有
3. M. Sasidharan, K. Nakashima, N. Gunawardhana, T. Yokoi, M. Inoue, S. Yusa, M. Yoshio, T. Tatsumi, "Novel titania hollow nanospheres of size 28 ± 1 nm using soft-templates and their application for lithium-ion rechargeable batteries", *Chem. Commun.*, 2011, 47, 6921-6923. 査読有
4. Q. Zhu, J. N. Kondo, T. Yokoi, T. Setoyama, M. Yamaguchi, T. Takewaki, K. Domen, T. Tatsumi, "The influence of acidities of boron- and aluminium- containing MFI zeolites on co-reaction of methanol and ethene", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 14598-14605 (2011). 査読有
5. H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, "Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane" *Microporous Mesoporous Mater.*, 145, 165-171 (2011) 査読有
6. S.-Y. Chen, T. Yokoi, C.-Y. Tang, L.-Y. Jang, T. Tatsumi, J. C. C. Chan, S. Cheng, "Sulfonic acid-functionalized platelet SBA-15 materials as efficient catalysts for biodiesel synthesis", *Green Chem.*, 13, 2920 - 2930 (2011). 査読有
7. K.-M. Choi, R. Wakabayashi, T. Tatsumi, T. Yokoi, and K. Kuroda, "Usefulness of alkoxyltitanosiloxane for the preparation of mesoporous silica containing a large amount of isolated titanium", *J. Colloid Interface Sci.*, 359, 240-247 (2011) 査読有
8. R. Watanabe, T. Yokoi, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo and T. Tatsumi, "Extension of Size of Monodisperse Silica Nanospheres and their Well-ordered Assembly", *J. Colloid Interface Sci.*, 360, 1-7 (2011). 査読有
9. J. Wang, A. Sugawara-Narutaki, M. Fukao, T. Yokoi, A. Shimojima, T. Okubo, "Two-Phase Synthesis of Monodisperse Silica Nanospheres with Amines or Ammonia Catalyst and Their Controlled Self-Assembly", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(5), 1538-1544 (2011) 査読有
10. T. Yokoi, K. Ogawa, D. Lu, J. N. Kondo, Y. Kubota, T. Tatsumi, "Preparation of Chiral Mesoporous Materials with Helicity Perfectly Controlled", *Chem. Mater.*, 23, 2014-2016 (2011) 査読有

[学会発表] (計 36 件)

1. Toshiyuki Yokoi, Naoya Tamura, Hiroyuki Imai, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi "Catalytic conversion of glycerol into value-added chemicals over titanasilicate/H₂O₂ system", 3rd Asia Oceania Conference on Green & Sustainable Chemistry, GSC-AON (2011), Melbourne, Australia, December 4-7, 2011.
2. Ryoichi Otomo, Toshiyuki Yokoi, Hiroyuki Imai, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Dehydration of xylose to furfural over beta zeolite catalysts", 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, Melbourne, Australia, December 4 - 7, 2011
3. Toshiyuki Yokoi, Ryota Watanabe, Takashi Tatsumi, "Colloidal array of silica nanospheres as template for fabricating three-dimensionally ordered metal oxides" AIChE 2011 Annual Meeting, Minneapolis, USA (October 20, 2011)
4. Toshiyuki Yokoi, Naoya Tamura, Ryoichi Otomo, Hiroyuki Imai, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Selective oxidation of glycerol over titanasilicate/H₂O₂ system", 4th International Symposium on "Advanced Micro- and Mesoporous Materials", Black sea coast, Bulgaria, September 6-9, 2011
5. Toshiyuki Yokoi, Tingting Liu, Hiroyuki Imai, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Trimethylsilylation of Ti-containing Mesoporous Silica Nanospheres as Oxidation Catalyst", 6th International Symposium "Nanoporous Materials-VI", Banff, Canada August 23, (2011)
6. Toshiyuki Yokoi, Ryota Watanabe, Junko N. Kondo, and Takashi Tatsumi, "Preparation and application of colloidal array of silica nanospheres", 24aHeO03, The Fifth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-5), Yokohama, Japan, June 22-24, 2011 (June 24, 2011).

[図書] (計 2 件)

1. 横井 俊之, アニオン性界面活性剤および塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカ多孔体の創製と応用、ペテロテック、(2011), 34(9), 619-623

2. 横井 俊之、下嶋 敦、辰巳 敬、大久保 達也、「規則性シリカ多孔体合成の新展開」セラミックス、vol.45(10), 823-829 (2010).

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~shokubai/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横井 俊之 (YOKOI TOSHIYUKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：