

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630323

研究課題名(和文) ナノ構造制御による透光性ナノポーラス材料と新規光学応用

研究課題名(英文) Synthesis of translucent nanoporous materials with nanostructural control and applications

研究代表者

中平 敦 (Nakahira, Atsushi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90172387

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：各種のゼオライトやメソポーラス材料(MCMやFSM等)の緻密なバルク及び緻密膜を改良水熱法にて合成し、さらにそれらゼオライトやメソポーラス材料の膜作成を試み成功した。ナノ細孔ネットワークを3次元的に保持しナノ微細構造を示した。またこれらバルク体及び膜の透光性は3次元ナノ細孔ネットワークに起因していた。このようにポーラス材料の緻密なバルク及び緻密膜プロセスを確立した。得られた試料から透光性を示すメカニズムを解明し、さらにナノ細孔ネットワークを3Dに保持した新規透光性ナノポーラス材料の新たな光学応用分野及他の新規応用分野開拓を進めるため、透光性ナノポーラス材料の特性評価を詳細に行なった。

研究成果の概要(英文)：The syntheses of bulk of zeolite materials (various types) and mesoporous materials (MCM or FSM) were attempted by the modified hydrothermal process. In addition, the film of zeolite materials and mesoporous materials were successfully synthesized. These dense bulks and films had the 3D network of nanopores and dense microstructures. Also, it was found that the translucency for these dense bulks and films was caused by maintaining a nanopore network for 3D in bulks and films. The new optics application field of the new translucency was attempted, and using the unique nanostructure of nanopore network in 3D, various properties for bulk of zeolite materials and mesoporous materials were in detail evaluated for other new application fields (sensor, solar battery and catalyst and so on).

研究分野：無機化学

キーワード：ナノポーラス材料 ナノ構造制御 透光性 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトなどのナノポーラス材料やメソポーラス材料 (MCM や FSM 等) 等のナノポーラス材料では、これまで多様な研究が進められてきた。これらナノポーラス材料は通常は水熱法あるいは溶液下でのゾルゲル法などのソフトケミカルな手法で合成される。得られる試料の形態は、特殊な処理による部分的な自己組織化膜以外は、通常、粉末状のナノポーラス材料が得られるのみである。これらナノポーラス材料やメソポーラス材料の応用・特性拡大に向け、バルク化や膜化等の研究が多数進められてきたが、本来、ゼオライトやメソポーラス材料は自己焼結性は無い為、そのナノ細孔やメソ細孔を保持したままで緻密化させることや緻密バルク化させることは不可能であった。

ナノポーラス材料やメソポーラス材料を含め一般的にセラミックスの各特性や機能を発現させるためには、バルクあるいは膜で利用する場合が多いため、緻密化は欠かせない重要な組織制御プロセスである。緻密化には拡散にともなう物質移動等が必要であり、通常高温処理が不可欠である。また、緻密化は高温時の拡散にともない気孔等の合体・消滅と粒成長のバランスで進行するため、ポーラス体を緻密化すると必然的に多孔組織は消滅し、ポーラス構造は維持し難いものとなる。特に、ナノ細孔やメソ細孔などはマクロ細孔と比べ著しく微小なサイズの細孔のため、高温処理によりナノ細孔やメソ細孔は保持できない。今回対象とするゼオライトなどのナノポーラス材料やメソポーラス材料では緻密な膜や緻密なバルクを合成する為に、通常の熱処理では、緻密化の進展とともに微細組織中にそれらのナノ細孔やメソ細孔構造で維持できず、従来手法では緻密で且つナノ細孔ネットワーク構造を保持したナノポーラス膜やナノポーラスバルク作製は不可能であるという状況にあった。

ナノ細孔やメソ細孔を有するナノポーラス材料の高機能化・機能開拓に向けて、名の細孔やマトリックス構造など各種のナノ構造を制御可能なプロセス開発が求められている。特に、ゼオライトやメソポーラス材料 (MCM や FSM などのメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミナ等) の緻密なバルク及び緻密膜を作成し改良水熱法にて合成し、ナノ細孔ネットワークを3D的に保持しつつ透光性を持つバルク体及び膜を合成するプロセスを確立することは、ナノポーラスナノポーラス材料と新規光学など多様な応用に向けて重要なブレイクスルーとなると期待されている。

2. 研究の目的

申請者は改良水熱処理プロセスによりバルク状緻密ゼオライト合成に初めて成功しさらにそれを発展改良を進めて、ナノ細孔やメソ細孔を有するナノポーラス材料の高機

能化・機能開拓に向けた基礎研究を進めることを目的とした。

特に、本科研費の挑戦的萌芽研究ではゼオライトなどのナノポーラス材料やメソポーラス材料 (MCM や FSM などのメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミナなど) の緻密化挙動を開発した改良水熱処理プロセスによりナノレベルで微細制御を制御・解明し、得られる各種試料から透光性を示す材料を作成し、それらメカニズムを解明することを目的とした。さらにナノ細孔ネットワークを3Dに保持した新規透光性ナノポーラス材料の新たな光学応用分野及他の新規応用分野の開拓に向け、ミクロおよびナノ構造評価を進めた。さらに種々の材料評価を進めることで新規応用分野の開拓に向けた基礎研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 各種ゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化検討と改良水熱処理プロセス研究

100~200、圧力5~100MPaを合成条件として、各種ゼオライト (FAU、LTA、MFI など) 及びメソポーラス材料 (MCM や FSM などのメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミナなど) の緻密化に有利な改良水熱処理プロセスを開発した。また、各種ゼオライト及びメソポーラス材料を用いてその緻密化を促進するための最適な水熱パラメータを明らかにして、本目的に合致した改良水熱処理プロセスの改良を進めた。

(2) 自己焼結性の無いゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化挙動の解明

ゼオライト及びメソポーラス材料の緻密バルク体材料の開発研究は、先ず原料準備・合成を行った。市販或いは自ら合成したゼオライト、水熱手法を用いて合成したメソポーラス粉末を用いて、それぞれ粉末のキャラクタリゼーションを行った。その後、キャラクタリゼーション済みのゼオライト粉末及びメソポーラス材料粉末を用いて、各種溶媒 (例えば試薬 NaOH 溶液あるいは脱イオン水など) を加え、110~250の温度で水熱条件を実現しながら、5MPa~50MPaの加圧下で保持した。合成条件としては水熱温度、溶液量の種類・濃度、印加圧力、水熱処理時間などの合成条件を種々に変えてゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化を行なうことにより、緻密化の挙動、メカニズムを明らかにしてゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化するためのパラメータを明らかにすることとした。特に、水熱温度と水熱処理時間変えて、微細構想をSEM、EDX、TEMなどにより観察した。

(3) 緻密なゼオライト及び緻密なメソポーラス材料が得られる合成条件を解明

改良水熱プロセスで得られたバルク体 (緻密なゼオライト及び緻密なメソポーラス) の密度測定、XRD、比表面積測定、吸着等温線の測定、放射光にて測定 (XAFS)、固体NMR

等の評価、さらに小角散乱等の評価を行った。次いで、改良水熱プロセスで得られたバルク体（緻密なゼオライト及び緻密なメソポーラスの微細組織をSEM観察およびEDX測定にて評価を行った。さらにバルク体を薄片を加工してTEM観察試料を作成し、バルク体（緻密なゼオライト及び緻密なメソポーラスを構成するゼオライト粒子およびメソポーラス粒の粒子サイズ、粒子形状、粒界部の高分解能電子顕微鏡観察を進め、詳細な微細構造評価を進めた。

合成条件としては水熱温度、溶液量の種類・濃度、印加圧力、水熱処理時間などの合成条件を種々に変えてゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化を行なうことにより、緻密化の挙動、メカニズムを明らかにしてゼオライト及びメソポーラス材料の緻密化及び透光化するためのパラメータを明らかにした。特に、水熱温度と水熱処理時間変えて、微細構想をSEM、EDX、TEMなどにより観察し緻密化共同を明らかにした。さらには、応用に向けてはナノポーラス材料（ゼオライト及びメソポーラス材料）の膜化が不可欠の為、そのプロセス開発も並行して進めた

(4)特性を評価

得られた各条件でのナノポーラス材料（ゼオライト及びメソポーラス材料）の種々の光学特性の評価を行った。次いで、光学素子などに利用できるナノポーラス材料（ゼオライト及びメソポーラス材料）の微細構造や種類を明らかにした。さらには、応用に向けてはナノポーラス材料（ゼオライト及びメソポーラス材料）の膜化が不可欠の為、そのプロセス開発を進めた。

4. 研究成果

ゼオライトなどのナノポーラス材料やメソポーラス材料のバルク化には、高分子バインダーや無機系バインダーを添加することで固化し、バルク化や膜化が進められてきたが、これでは、固化によるバルク化は達成できるものの、ナノ細孔やメソ細孔を塞いでしまい、ナノポーラス構造やメソポーラス構造などのネットワークが維持されず、ポーラス構造に由来する機能の発現を妨げるものであった。これに対して、本研究では例えばMFI構造を持つゼオライトを対象にして、開発した改良水熱処理プロセスによりナノポーラス材料の緻密化の達成とその挙動の調査を行った。さらにFSMなどのメソポーラスシリカおよびメソポーラスアルミナ等をベースにメソポーラス材料の緻密化の達成とその挙動の調査を行った。

MFI構造を持つゼオライト粉末を合成しそれを原料として、改良水熱処理プロセスによりナノポーラス材料の緻密化の検討を進めた。改良水熱処理プロセスにより110~250の温度で水熱条件を実現しながら、5MPa~50MPaの加圧下で保持した。合成条件としては水熱温度、溶液量の種類・濃度、印加

圧力、水熱処理時間などの合成条件を種々に変えてMFIゼオライト材料の緻密化を行なった。例えば、図1に示すように改良水熱処理プロセス処理して得られたバルク体(直径20mm×厚さ3~5mm)は、上述のようなバインダー添加フリーながらも、100~150の排熱温度域においてNaOHを処理溶媒とし、短時間の反応時間(1h~2h)での処理で得られた。図のように改良水熱処理プロセス(一軸プレス応力負荷(30MPa))によりセラミックスの焼結の如くに緻密化が進行し、強固なバルク体が合成できることが明らかとなった。特に、最適な合成条件によっては、透光性を示すバルク状緻密体が得られ、このバルク状ゼオライトはバルク化において、おおむね真密度に近い緻密化が達成された。これらMFIバルク体は、図2に示すようにMFI構造を保持していた。さらにこれらバルク試料は極めて緻密で且つ機械的にも強固であり、しかもバルク体でありながら粉末MFIとほぼ同等の $300\text{m}^2/\text{g}$ の超高表面積を有する緻密体であった。

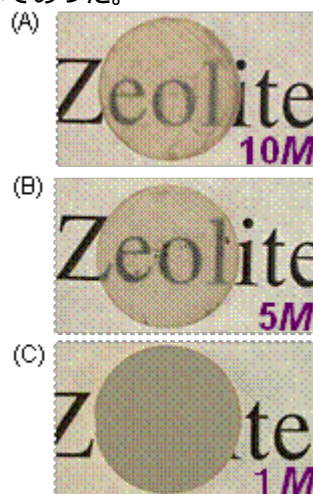


図1 改良水熱処理プロセス処理したMFIゼオライト試料の外観
(A)10M (B) 5M (C) 1M-NaOH

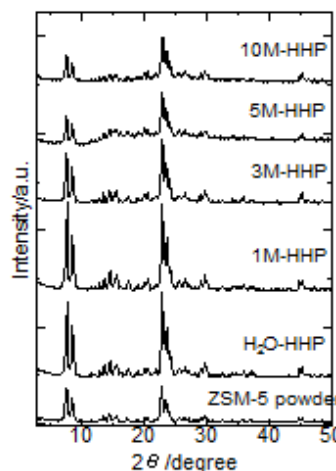


図2 改良水熱処理プロセス処理したMFIゼオライト試料のXRD

さらに LTA 型ゼオライトにおいても、改良水熱処理プロセスにより合成処理を行った。上述のようなバインダー添加フリーで、100 ~ 150 の排熱温度域において NaOH を処理溶媒とし、短時間の反応時間 (1 h ~ 2 h) での水熱条件を実現しながら、5MPa ~ 50MPa の加圧下で保持した。合成条件としては水熱温度、溶液量の種類・濃度、印加圧力、水熱処理時間などの合成条件を種々に変えて LTA ゼオライト材料の緻密化を行なった。図 3 に示すように NaOH を処理溶媒とし、このバルク状 LTA ゼオライトは極めて緻密で且つ機械的にも強固であり、バルク化において、おおむね真密度に近い緻密化がおける緻密化が達成された。さらにしかもバルク体でありながら 700 ~ 1000m²/g 以上の超高表面積を有する緻密体であり、さらに透光性を有する試料を得ることが出来た。

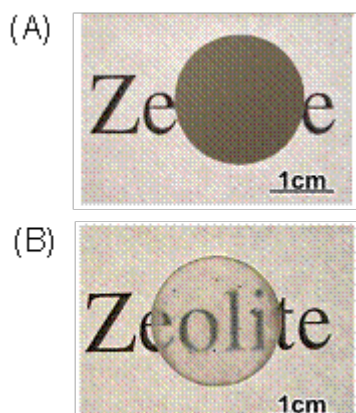


図 3 改良水熱処理プロセス処理した LTA ゼオライト試料の外観 (A)3M (B) 10M-NaOH

次いでメソ細孔材料としてメソポーラスシリカなどの FSM 粉末を合成した。次いでこれを原料として、改良水熱処理プロセスによりメソポーラス材料の緻密化の検討を進めた。改良水熱処理プロセスにより 110 ~ 150 の温度で水熱条件を実現しながら、5MPa ~ 50MPa の加圧下で保持した。合成条件としては水熱温度、溶液量の種類・濃度、印加圧力、水熱処理時間などの合成条件を種々に変えて FSM メソポーラス材料の緻密化を行った。特に、脱イオン水を溶媒として用い最適な合成条件によっては、図 4 に示すように透光性を示すバルク状緻密体が得られた。これらのバルク状のメソポーラスシリカ FSM はバルク化において、おおむね真密度に近い緻密化がおける緻密化が達成された。これら FSM バルク体は極めて緻密で且つ機械的にも強固であり、しかも、最適条件下では、バルク体でありながら 500m²/g 以上の超高表面積を有する緻密体であり且つ透光性を有していたので、本材料は新規な光学材料としての展開も今後大いに期待できる。このように、メソポーラス材料も改良型水熱法にて条

件の最適化をはかれば透光性で且つ緻密化が可能であるという成果を見出したので、更なる新規展開が期待できる知見を得ることができた。

これらポーラス材料 (ゼオライトなどのナノポーラス材料やメソポーラス材料) のバルク化において、最適な改良水熱処理プロセスにおいて、X 回折的には出発原料と同じ構造を保持しおおむね真密度に近い緻密化が達成された。種々の改良水熱処理プロセスの各種条件の検討並びに原料となるメソポーラス材料やメソポーラス材料のメソサイズ原料粉末の性状検討を通じた種々の実験の結果、並びに緻密化組織の微細構造評価を通じて緻密化挙動の調査を行った結果より、緻密化挙動を解明した。図 5 に示すようにこれら緻密化は、原料となるゼオライトなどのメソポーラス材料やメソポーラス材料のメソサイズ原料粉末が水熱下において、溶解・再析出により緻密化が進行した結論付けられた。

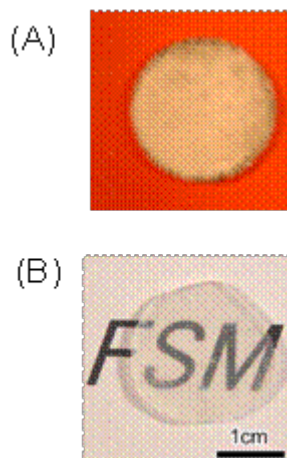


図 4 改良水熱処理プロセス処理した FSM 試料の外観 (A) 未処理 (B) 処理

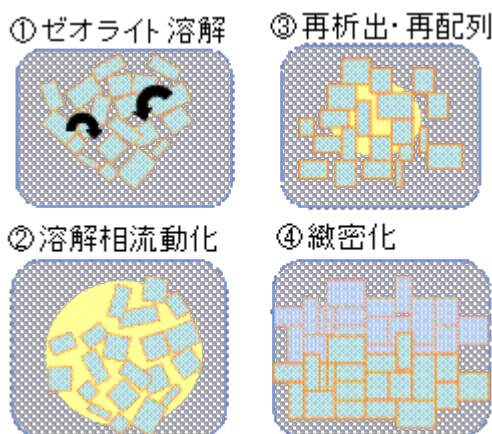


図 5 改良水熱処理プロセス緻密化メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Atsushi Nakahira, Hironobu Nishimoto, Yukitaka Hamada, and Yuki Yamasaki, Synthesis and characterization of dense mesoporous alumina, Key Engineering Materials, 616, 252-257(2014).
査読有り

〔学会発表〕(計 4 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中平 敦 (Atsushi Nakahira)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 90172387

(2) 研究分担者: 無し

()

研究者番号:

(3) 連携研究者: 無し

()

研究者番号:

(4) 研究協力者: 無し

()