

「シングルナノオーダーの金属酸化物ナノチューブの創製」

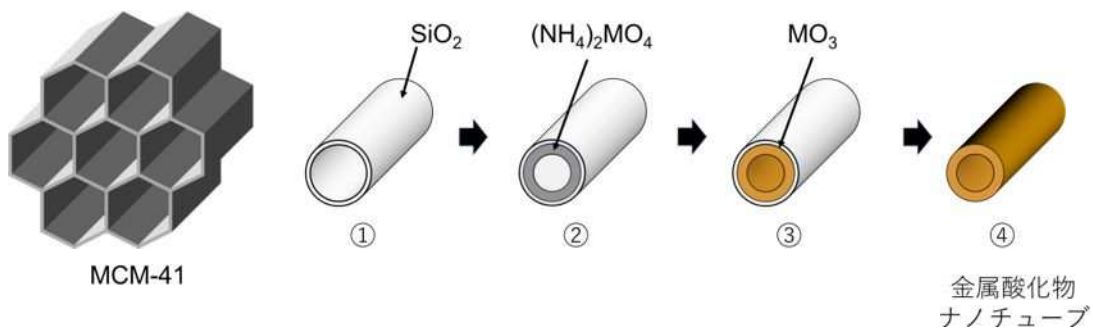
神戸市立工業高等専門学校環境応用化学科

小島 達弘

1 研究の背景と目的

我々の身の回りで広く用いられている金属酸化物の物理的・化学的性質は、金属種や結合様式だけでなく、固体の形状や大きさによっても大きく異なる。一例として酸化チタンナノチューブは光触媒や太陽電池への応用が広く知られている。これまで報告されている金属酸化物ナノチューブの多くは直径が数百ナノメートルオーダーであり、シングルナノメートルサイズの報告例は少ない。また、既存の手法は特定の金属種に限定されており、普遍的な合成手法が確立されていないため系統的な議論が困難であった。本研究では、多様な金属種に適用可能な手法として、メソポーラスシリカを鋳型とした金属酸化物シングルナノチューブの合成という新たなアプローチの確立を目的とした。

2 研究方法・研究内容



スキーム1. 本研究で提案する金属酸化物ナノチューブの合成法.

本研究では鋳型となるメソポーラス材料として、高い細孔表面積を持つ代表的メソポーラス材料である MCM-41 と SBA-15 を選択した。上記のメソポーラスシリカ内を金属酸化物で被膜する手法として、本研究では固相での金属オキソ酸の脱水縮合反応を利用した。金属オキソ酸のアンモニウム塩 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_4$ を加熱することで、アンモニウムカチオンからアンモニアを気化させる際に放出されるプロトン ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$) をきっかけとして金属酸化物へと至る反応 ($n(\text{NH}_4)_2\text{MO}_4 \rightarrow n\text{MO}_3 + n\text{H}_2\text{O} + 2n\text{NH}_3(\uparrow)$) は古くから知られている。本研究ではこの反応を多孔質内部で起こし、細孔表面を金属酸化物で被膜するという方法を実践した (スキーム 1)。将来的にこの手法によって金属酸化物を被膜したメソポーラスシリカの骨格をフッ化水素酸などで溶解することで金属酸化物のチューブのみを取り出そうと考えており、本報告では金属酸化物による被膜までを報告する。また、得られた被膜固体の多孔質触媒としての特性を調べるために、スルフィド酸化反応及びベンジルアルコールの酸化反応に対する触媒活性を調べた。

3 研究成果

・MCM-41 及び SBA-15 細孔内部での金属酸化物形成

鋳型となる MCM-41 については市販品を使用し (1)、SBA-15 については文献を参考にして合成を行い白色固体 (2) を得た。それぞれの試料の窒素ガス吸脱着測定を行い、吸脱着等温線が IUPAC 分類の IV(a)型であったことからメソ孔を有することが示唆された (図 1a, 1c)。吸脱着等温線から算出した細孔直径の分布を示す BJH プロットから、それぞれ中央値を 2.8 nm と 5.1 nm とする細孔分布であることがわかった (図 1b, 1d)。

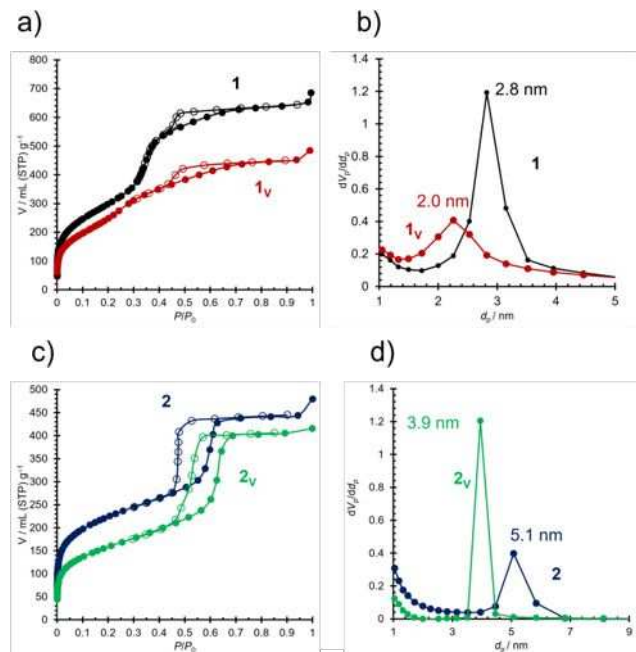
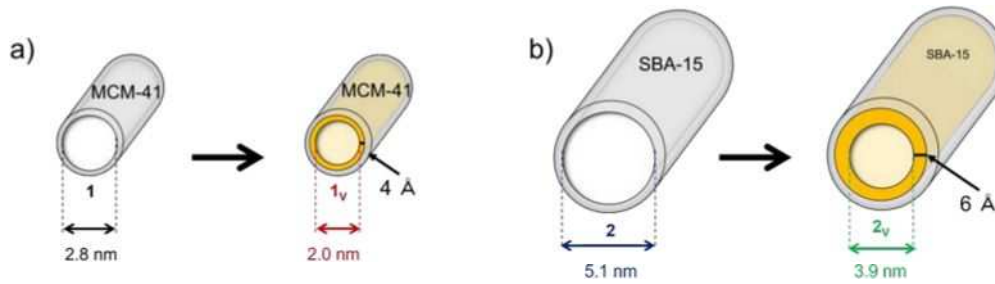


図 1. (a, c) 窒素ガス吸着等温線、(b, d) BJH プロット (黒: 1, 赤: 1_v, 青: 2, 緑: 2_v).

NH₄VO₃ 水溶液 (0.034 M / 0.043 M) に MCM-41 (1) および SBA-15 (2) の固体粉末を浸漬し、1 週間静置した。静置後、電気炉にて 600 °C で 2 時間焼成することにより黄色の生成物 1_v と 2_v を得た。得られた黄色粉末試料について SEM-EDX による表面観察と組成分析・XRD 及び窒素ガス吸脱着測定を行なった。いずれも 3 mol% 程の V が検出され、窒素ガス吸脱着測定から得られた吸着等温線は 1 への V 被膜後の 1_v も IV(a)型の形状を維持していたことから、反応後もメソ孔が保たれていると考えられた (図 1a)。XRD パターンからもその周期性が維持されていることが支持されている。

BJH プロット (図 1b) を被膜前後で比較すると、2.8 nm を中央値とした 1 の分布が 1_v では 2.0 nm をピークトップとした分布を示した。これより、1_v において細孔径の中央値は 0.8 nm 減少していることから、細孔壁面に平均として 4.0 Å の酸化バナジウム層の膜が形成されたと考えられる (スキーム 2a)。同様に SBA-15 (2) に対して同じ操作で得られた V 被膜の 2_v の吸着等温線 (図 1c) と BJH プロット (図 1d) から、それぞれ細孔分布の中央値が 5.1 nm から 3.9 nm へと変化していることから 6.0 Å の酸化バナジウムの膜が形成されたと考えている (スキーム 2b)。同様の被膜形成を (MeNH₃)VO₃、(EtNH₃)VO₃、(PrNH₃)VO₃、(BuNH₃)VO₃ 水溶液を用いて実施し、NH₄VO₃ と同様に金属酸化物が細孔内部を被膜していることを確認した。

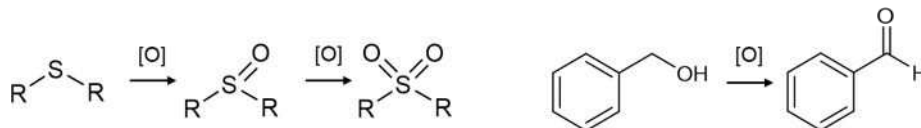


スキーム 2. 金属酸化物形成後の被膜構造 (a: MCM-41, b: SBA-15).

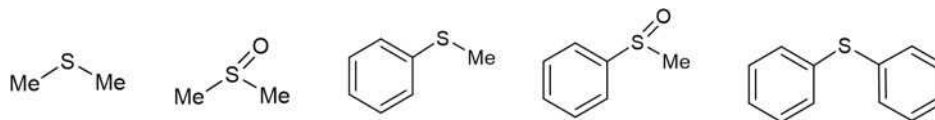
・フッ化水素酸によるシリカテンプレートの溶解除去

得られた金属酸化物で被膜したメソポーラスシリカ (**1v**, **2v**) を研究方法・研究内容に示したフッ化水素酸によるシリカテンプレートの溶解除去を試みたが、いずれもコロイド状に白濁し、懸濁液となった。そのため、ナノサイズの金属酸化物の視認が困難で、これのみを分離するには至らなかった。シリカのみを溶解する適切な濃度の決定には研究期間内では至らなかったため、引き続き最適な処理条件の決定が今後の検討課題である。

・酸化触媒としての活性テスト



スキーム 3. (左) スルフィドの酸化反応 (右) ベンジルアルコールの酸化反応



スキーム 4. 触媒活性反応に用いたスルフィド基質

この **1v** 及び **2v** を用いて、酸化バナジウムが触媒活性を示す反応として代表的なスルフィド酸化及びベンジルアルコールの酸化の触媒活性評価を実施した(スキーム 3)。スキーム 4 に示すスルフィド及びスルホキシドに対して 60 °C で空気酸化による酸化反応の進行を ¹H NMR によって追跡したところ、分子の嵩高さが最小なジメチルスルフィドに対してのみ、有意な反応を示した (**1v**: 変換率 43%, 7 日間, **2v**: 変換率 40%, 6 日間)。また、ベンジルアルコールの酸化に対しては **1v** と **2v** のいずれも不活性であった。以上の結果は金属酸化物による被膜後の細孔直径が 2.0 nm と 3.9 nm という大きさが、基質のスルフィドやベンジルアルコールが内部に侵入するには不十分であったためであると考えられる。この結果は空気酸化という比較的穏やかな条件での反応での触媒として作用しているが、基質のサイズ排除効果が顕著に現れる結果となった。この知見は、今後より大孔径な担体を選定する上での重要な指針となる。

本研究では、メソポーラスシリカ (MCM-41 および SBA-15) を鋳型とし、固相での脱水縮合反応を利用した金属酸化物の精密被膜手法を検討した。バナジン酸アンモ

ニウムを原料とし、細孔内での加熱処理を行うことで、細孔壁面に沿って厚さ 4.0～6.0 Å の極薄な五酸化バナジウム層を形成することに成功した。

窒素ガス吸着測定の結果から、酸化物は粒子状ではなく、細孔表面を均一に覆うナノシート状（被膜構造）として存在していることが示唆された。これは、本手法がシングルナノメートルサイズの空間を自在にデザインするための有効なアプローチであることを裏付けるものである。触媒活性評価においては、空間的制約により基質特異性が見られたものの、穏やかな条件下でスルフィド酸化を進行させるという知見を得ることができた。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本助成で取り組んだ研究は、将来的に以下のような多方面での貢献が期待される。

(1) 化学産業における「グリーンイノベーション」への寄与

本手法を利用して得られる金属酸化物ナノ構造体は、高い比表面積を有しており、将来的には気体小分子に対して最小限の原料で最大限の触媒活性を引き出すことが可能になると期待している。特にバナジウム等の遷移金属や貴金属を用いた場合、資源の使用量を大幅に低減しつつ、高効率な化学プロセスを構築できる。これにより、製造コストの削減と環境負荷の低減を両立した、持続可能なものづくり（グリーンケミストリー）の実現に寄与すると期待している。

(2) 次世代ナノデバイス・エネルギー分野への展開

本研究でターゲットとした直径数ナノメートルという「シングルナノオーダー」のチューブ構造は、従来のナノ材料にはない量子サイズ効果や特異な分子認識能の発現が期待される。本研究が確立を目指す汎用的な合成手法は、本研究を継続することでバナジウム以外の多様な金属種にも適用可能になると考えている。これにより、高感度な化学センサー、次世代二次電池の電極材料、あるいは特定の分子のみを透過させる精密ろ過膜など、高度な機能性材料の開発に向けた基盤技術になることを目指す。

(3) ナノテクノロジーにおける日本および兵庫県の技術競争力強化

現在、数百ナノメートル規模の構造体は広く実用化されているが、数ナノメートル単位での構造制御は未踏の領域が多く残されている。本研究による「テンプレート溶解除去法」を用いた精密なナノ構造制御技術は、材料科学における新たな一石を投じるものになると考えている。神戸市立工業高等専門学校から発信されるこのような先端技術は、地域の学術水準を高めるだけでなく、兵庫県内の化学・材料系企業との共同研究や技術移転を通じ、地域産業の高度化と国際競争力の強化に大きく貢献すると期待している。