

中空球状多孔質二酸化チタンナノ粒子の迅速合成法

高知工科大学 環境理工学群
王 鵬宇、小廣 和哉

1. はじめに

多孔質材料とはその構造内部に大小さまざまな大きさの細孔を有し、これにより基材とは異なる物性を賦与されたものである¹⁾。代表的な活性炭、シリカ、アルミナは主に吸着材として産業分野で利用されている。また、ゼオライトは、その細孔が結晶内の空間として高度に制御されたサイズや形状を取る。さらに近年では、新しい多孔質材料として多孔性金属錯体が開発され、テーラーメイドの微細空間を利用した新たな展開が期待されている²⁾。一方、一様な粒径を有するナノサイズ多孔質粒子は、媒体への均一分散、マニピュレーションや回収操作等に関し極めて扱いやすい大きさで、かつ光学的応用に極めて有利である。さらに、中空多孔質ナノ粒子であれば、金属、低分子化合物、薬剤などをナノ粒子細孔内に導入し、貯蔵/徐放、送達などの機能を持たせることも可能である。我々はこのような可能性を持つ多孔質ナノ粒子として球状多孔質金属酸化物ナノ粒子に着眼し、その外見がマリモ (毬藻) に極めて類似しているため、これら一連の球状多孔質金属酸化物ナノ粒子をmesoporously architected roundly integrated metal oxide (MARIMO) 粒子と名付けた³⁾。手始めに、低毒性、光触媒能、超親水性、低密度等のユニークな物性^{4)~6)}を有する二酸化チタン(TiO₂、表1)のMARIMOナノ粒子の研究に着手した。MARIMO TiO₂ナノ粒子を得るには、水熱法、ゾル

表1 MARIMO TiO₂ナノ粒子の可能性

物性	期待される用途	応用分野、産業名
大面積規則孔中空構造	光触媒、光半導体、触媒担体	環境浄化、化学工業
	薬剤貯蔵/徐放剤 遺伝子送達剤	生化学、医薬品、医療
低密度媒体高分散光散乱	白色顔料、ナノインク	色材、印刷、化粧品 表面処理剤

ゲル法、鋳型法、自己集合法などが知られているが、長時間に亘る反応を必要とするものが殆どである^{7)~9)}。特に中空粒子を得るには、まず核となるナノ粒子を準備し、その周りに目的粒子を付着/固定し、最後に中心核を抜き去るという多段階工程を踏むのが通常であった。一方、最近、超臨界水や超臨界アルコールなどの超臨界流体を反応場とする多孔質金属酸化物合成法が開発され、反応時間が一気に短縮されるとともに、大きさや形状が制御された有機-無機複合ナノ粒子合成法として関心が集まっている^{10)~13)}。しかし、超臨界流体を用いるMARIMO TiO₂ナノ粒子合成に関しては、我々の知る限り全く報告がない。本稿では、我々が開発した超臨界アルコールを反応媒体とする中空球状多孔質TiO₂ナノ粒子の単工程ワンポット迅速合成法を紹介し³⁾、その応用について解説する。

2. 合成反応

チタンテトライソプロポキシド (Ti(OⁱPr)₄) とカルボン酸のメタノール溶

液をSUS316高压反応管に封入し、300℃あるいは400℃まで加熱した。10分間加熱した後、急冷することにより反応を停止させた。得られた反応混合物を超音波洗浄し、ナノ粒子を遠心分離により分離した(図1)。このように反応は非常に高速である。しかも、操作は加熱・冷却だけで、ナノ粒子合成に通常用いられる界面活性剤、分散剤、洗浄剤等を全く必要としない画期的な合成法である。

3. 物性

Ti(OⁱPr)₄を300℃かつ10MPaの超臨界イソプロピルアルコール(臨界温度235.1℃、臨界圧力4.8MPa)で処理するとTiO₂粉末が得られることがすでに知られている¹⁴⁾。この反応の反応媒体を超臨界イソプロピルアルコールから超臨界メタノール(臨界温度239.3℃、臨界圧力8.1MPa)に変え300℃で反応を行うと、20nm程度のTiO₂ナノ結晶の不定形会合体が得られるという結果に終わった。しかし、この反応系にフタル酸を添加すると生成物の高次構造が一変した。すなわ

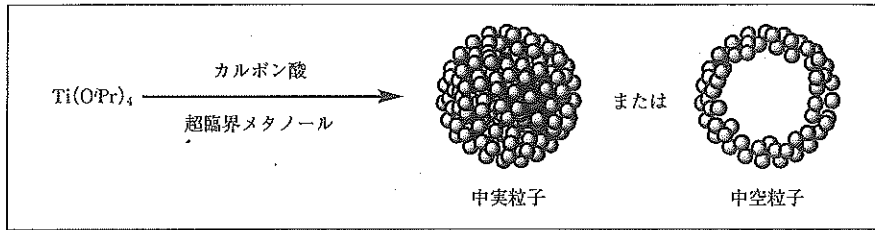


図1 中実または中空球状多孔質TiO₂ナノ粒子のワンポット一段階合成

ち、得られた粒子はTEM画像およびSEM画像から、10~20nmの細かなTiO₂一次粒子が無数に集合した見事な球状二次構造を伴う多孔質ナノ粒子であった(図2)。また、300℃で得られた粒子の一次粒子の大きさは約10nmであり、一方400℃で得られた粒子の一次粒子の大きさは約20nmであった。さらに、300℃および400℃で得られた粒子の平均粒径はDLS測定より、それぞれ301±160nmおよび264±99nmであった。どちらのMARIMO TiO₂粒子も約200m²/gという極めて大きな比表面積を有することも判明した。さらに、FTIR測定より、粒子表面には反応に用いたフタル酸が水素結合していることも明らかになった。その

量は熱重量測定より最大10%程度と見積もられる。

マリモ状二次構造構築に重要な役割を果たしていると考えられるカルボン酸の効果を明らかにする目的で、最も単純な分子構造を有するギ酸を用いて同様の反応を試みた。その結果、非常に興味深いことに球状二次粒子の中心に空洞を持つ中空粒子が得られた。通常、中空粒子を得るには、まず核となるナノ粒子の周りに目的粒子を付着/成長/固定し、中心核を抜き去るという多段階工程を踏むのが通常であった。しかし我々の手法は、「10分間加熱するのみ」という究極的に単純な手法であり、しかも、20nm程度の非常に薄い殻厚を有する中空球状多孔

質TiO₂ナノ粒子を与えた。反応補助剤のジカルボン酸構造がMARIMO粒子形成に及ぼす効果を明らかにする目的で、フタル酸の部分構造を有するマレイン酸、さらにマレイン酸の幾何異性体であるフマル酸を反応に用いた。その結果、両者ともマリモ状二次粒子が多数連なった団子状の三次構造を与えた。また、超臨界メタノールとカルボン酸の組み合わせはMARIMO粒子形成に必須で、超臨界メタノールの代わりに400℃の超臨界水(臨界温度374℃、臨界圧力22.1MPa)を用いるとTiO₂ナノ結晶の単分散体が得られるという結果に終わった。以上のように、カルボン酸を変えることにより中実、中空、団子状の多孔質TiO₂ナノ粒子を作り分けることが可能になった。

中空粒子はその内部に空孔を有することが最大の特徴であり、金属、低分子化合物、薬剤などの貯蔵/徐放/送達などが可能である。また、断熱材や光拡散剤としての利用も期待できる。そこで、この空孔の大きさを制御できたならば、換言すれば、粒子の殻厚を自在に制御できたならば、これらの物性や特性を制御することが可能になると考えられる。上述のように、我々はギ酸を補助剤とすることで殻厚の極めて薄い中空粒子の合成に成功しているが、今回新たな手法を見出した。中空粒子を合成するには、核となる物質を用いる鋳型法、拡散速度の違いを利用するKirkendall効果、還元電位の違いを用いるGalvani置換、小粒子が消滅して大粒子が次第に大きくなるOstwald熟成等が知られている。そこで、内部の詰まった中実多孔質TiO₂ナノ粒子を与えるフタル酸を反応補助剤とする場合でも、反応温度を徐々に上げてゆくことにより、アモルファスTiO₂形成を経て、Ostwald熟成による中空多孔質ナノ粒子形成が可能であると考えた。実際に、Ti(OⁱPr)₄とフタル酸のメタノール溶液を室温から300℃までゆっくり(5.4℃/min)加熱すると、予期した通り中空球状多孔質ナノ粒子が得られた(図

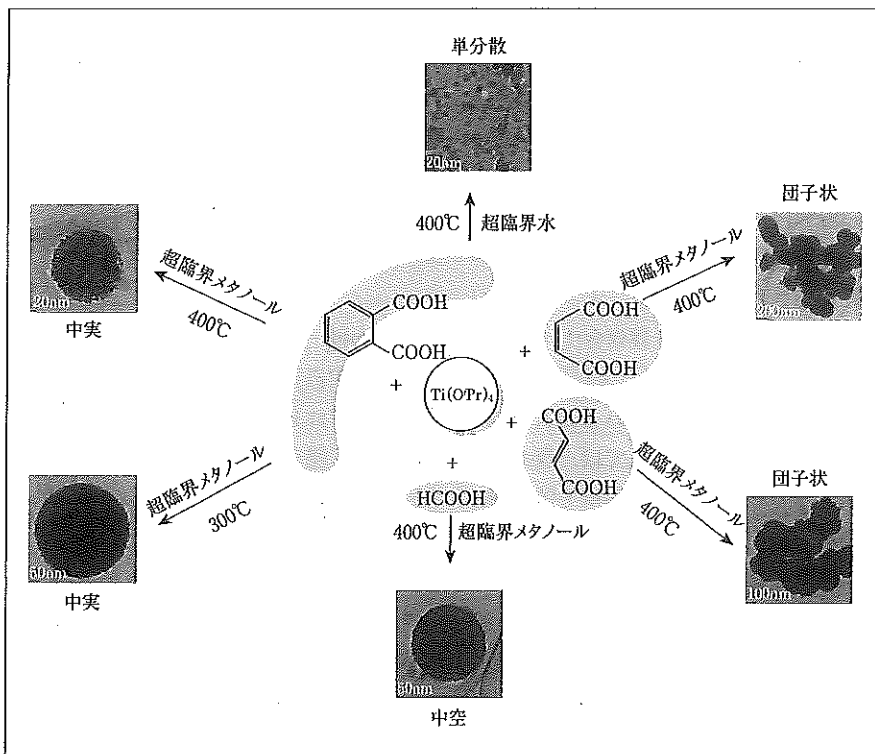


図2 反応媒体、カルボン酸、および反応温度によるMARIMO TiO₂ナノ粒子の高出構造制御

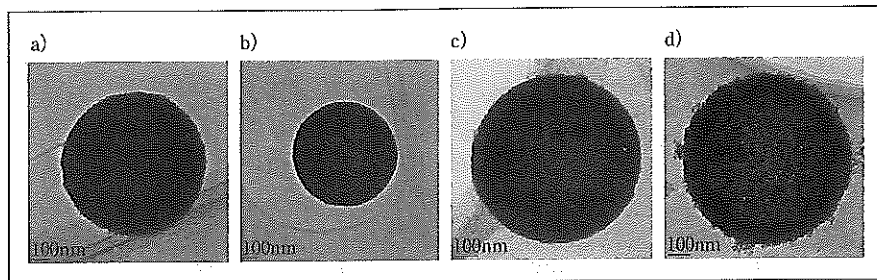


図3 フタル酸を補助剤とし、加熱到達温度と加熱速度を変えて得られた中空球状多孔質TiO₂ナノ粒子のTEM画像。a) 300°Cまで2°C/min、b) 300°Cまで5.4°C/min、c) 300°Cまで10°C/min、d) 400°Cまで5.4°C/min

3)。さらに興味深いことに、殻厚は温度の上昇速度に依存することが判明した。すなわち、10°C/minで昇温すると薄い殻（殻厚120±27nm）の粒子が、2°C/minで昇温すると厚い殻（殻厚281±95nm）の粒子が生成した。また、最終到達温度を400°Cにすると、一次粒子の大きさは粗くなった。このように反応の温度を制御することにより、一次粒子の粗さと中空粒子の殻厚を自在に制御できる。

4. 応用

この迅速合成法で得られたナノ粒子の特徴は球状、多孔質、狭い粒径分布、メソ孔、大表面積である。この特徴から、表1に示したような、物質の分離、除去、貯蔵、徐放、触媒担体等への応用が期待できる。そこで、安定発光が期待できる無機系細胞マーカー、あるいは光線力学的治療法への応用を念頭に、エルビウムドープしたMARIMO TiO₂粒子を同様の手法で合成した。合成反応で得られた状態（未焼成）の粒子を低出力赤外レーザー（980nm, 10mW）で励起すると、未焼成粒子かつ低出力レーザー照射であるにもかかわらず、二光子励起に基づくエネルギーアップコンバージョンによる緑色発光を観測した¹⁵⁾。また、細胞の形質転換法の1つである遺伝子銃の弾丸にこれらの球状多孔質ナノ粒子を用い、藻類のChlamydomonas reinhardtiiへの遺伝子導入に成功している。これまでこの目的には金やタングステンなどのナノ粒子が用いられてきたが、重金属を含まず

かつ安価なMARIMO TiO₂粒子が遺伝子銃の弾丸に使用できることを初めて示した¹⁶⁾。

謝辞

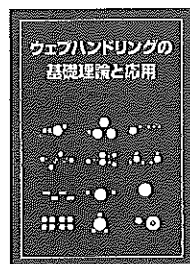
本研究を行うに当たり多数の方々のご協力を仰ぎました。高圧反応装置に関し、(公財)かがわ産業支援財団 山下正夫様、中西 勉博士にお礼申し上げます。DLS測定に関し、奈良先端科学技術大学院大学 菊池純一教授、田原圭志朗助教に感謝申し上げます。FTIRスペクトルは阿南工業高等専門学校 小西智也准教授に行って頂きました。BET分析、窒素吸着脱着等温線測定、およびFE-SEM測定は愛媛大学 青野宏通准教授に行って頂きました。また、高知工科大学 西脇永敏教授に有益な助言を頂いたことに感謝申し上げます。また、本研究を行うに当たり東奔西走して下さった本学社会連携部 長山哲雄様、佐藤 暢様、石川裕子様にお礼申し上げます。

<参考文献>

- 1) 竹内 雍監修：多孔質体の性質とその応用技術、フジ・テクノシステム (1999)
- 2) 一例として；日本化学会編：革新的な多

孔質材料 空間をもつ機能性物質の創成、化学同人 (2010)

- 3) P. Wang, K. Kobiro : *Chem. Lett.*, 41, 264 (2012)
- 4) Z. Liu, D. D. Sun, P. Guo, J. O. Leckie : *Chem. - Eur. J.*, 13, 1851 (2007)
- 5) J. H. Pan, Z. Cai, Y. Yu, X. S. Zhao : *J. Mater. Chem.*, 21, 11430 (2011)
- 6) J. H. Pan, X. Zhang, A. J. Du, D. D. Sun, J. O. Leckie : *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11256 (2008)
- 7) Z. Sun, J. H. Kim, Y. Zhao, F. Bijarbooneh, V. Malgras, Y. Lee, Y.-M. Kang, S. X. Dou : *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19314 (2011)
- 8) A. A. Ismail, D. W. Bahnemann : *J. Mater. Chem.*, 21, 11686 (2011)
- 9) X. Chen, S. S. Mao : *Chem. Rev.*, 107, 2891 (2007)
- 10) B. Veriansyah, J.-D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y.-W. Lee, J. Kim : *J. Supercrit. Fluids*, 52, 76 (2010)
- 11) J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri : *Adv. Mater.*, 19, 203 (2007)
- 12) T. Arita, H. Hitaka, K. Minami, T. Naka, T. Adschiri : *Chem. Lett.*, 40, 588 (2011)
- 13) T. Togashi, T. Naka, S. Asahina, K. Sato, S. Takami, T. Adschiri : *Dalton Trans.*, 40, 1073 (2011)
- 14) V. G. Courtecuisse, K. Chhor, J.-F. Bocquet, C. Pommier : *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2539 (1996)
- 15) 特願2012-235367, PCT/JP2012/51554
- 16) L. Hou, P. Wang, F. Kong, H. Park, K. Kobiro, T. Ohama : *Phycol. Res.*, 61, 58 (2013)



ウェブハンドリングの基礎理論と応用

発行：2008年4月10日
 体裁：B5判314頁
 定価：5,250円（本体価格5,000円+税）
 著者：橋本 巨 東海大学教授
 発行所：加工技術研究会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町3-4-6 岩本町高橋ビル
 TEL.03-3861-3858 <http://www.ctiweb.co.jp/>