

目的別テーマ：有機ナノファイバーの形成と応用に関する研究

研究テーマ

15-1-2：有機ゲル化剤を利用する無機ナノファイバー材料の作製に関する研究

ABSTRACT

A chiral cationic surfactant that can form vesicle-like aggregates in pure water and fibrous aggregates in the mixtures of water and alcohols was synthesized. Silica having helical mesoporous nanostructures were prepared from TEOS using the self-assemblies of this surfactant as templates in the mixtures of water and alcohols. By changing the concentration of catalyst and the ratio of alcohols to water, double helical mesoporous silica nanofibers, single-strand coiled mesoporous silica nanofibers, and twisted mesoporous silica ribbons have been prepared. Meanwhile, in some conditions, non-porous helical tubes, double twisted ribbons, and twisted ribbons were prepared. The helical pitches were controlled by changing the reaction conditions

研究目的

キラル部位を有するカチオン型のゲル化剤をテンプレートに利用してTEOSのゾル・ゲル重合を行い様々な形態のメソポーラスシリカを作製する。テンプレートとして使うゲル化剤の構造、溶媒の種類、触媒の種類などの要因と形成されるメソポーラスシリカの形態との関係を明らかにするとともに、テンプレートの作用機構を解明する

5年間の研究内容と成果

一般的に、メソポーラスマテリアルは界面活性剤の自己集合や両親媒性ポリマーをテンプレートに用いて合成される。しかし従来の方法ではナノファイバーの形成と同時にナノ粒子の形成も確認されており、形態の制御が困難である。我々は水中あるいはアルコール水溶液中で界面活性剤型ゲル化剤の自己集合体をテンプレートに用いるゾル・ゲル重合により、多種のメソポーラスナノファイバーを調製した。右巻き、左巻きそれぞれのヘリカルメソポーラスシリカを作製できる条件を見つけた。

[シリカナノチューブ]

L-イソロイシン誘導体 1 を水に懸濁させ少量のエタノールを添加すると粘稠溶液になる。粘性の著しい増加は 1 が高分子様の会合体を形成するためである。L-イソロイシン誘導体 1 をテンプレートに用いた TEOS (テトラエトキシシラン) のゾル・ゲル重合によるシリカナノチューブの合成例を次に示す²⁾。実験例 1：10mg (0.0177mmol) の 1 をふた付試験管に入れ、1.0mL の 1.0wt-%NH₃ 水溶液を加えて溶かした。これを 0℃に冷やし激しく攪拌しながら 20mg (0.0960mmol) の TEOS を滴下した。TEOS が溶けたら攪拌をやめ室温で 1 日、続いて 80℃で 4 日間静置した。生成物をメタノールで洗い 1 を除去した。さらに 250℃で 2 時間、550℃で 5 時間、焼成して有機物を分解除去することにより 5mg のシリカを得た。

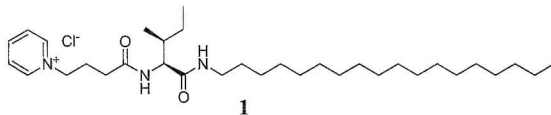


図1 テンプレート1の構造

実験例 1 で作製したシリカの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と透過型電子顕微鏡写真 (TEM) 像を図 2 に示す。長さが 200~300nm、内径が約 15nm のシリカナノチューブが作製されたことがわかった。

水・エタノール混合溶媒中でゾル・ゲル重合を行うとヘリックス状のナノチューブが得られた。図 3 は 10mg の 1、0.6mL の 1.0wt-%NH₃ 水溶液、0.4mL の EtOH、20mg の TEOS の混合物を使い実験例 1 と同様の手法で得られたシリカの SEM 像である。ダブルヘリカル構造のシリカである。なお、TEM 像から

メソポーラスシリカであることがわかっている。

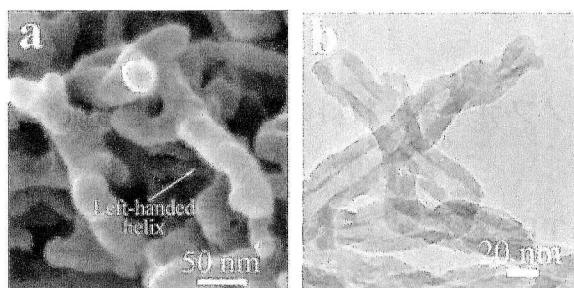


図2 実験例1で作製したシリカのSEM像(a)とTEM像 (b)

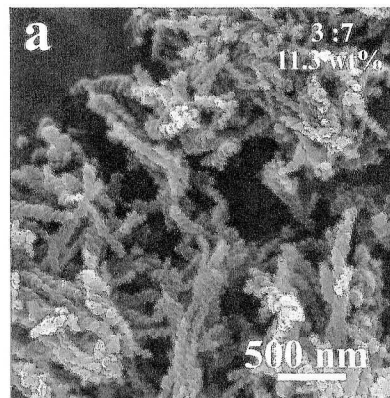


図3 L-イソロイシン誘導体1を鋳型にして得られたシリカのSEM像

[シリカナノチューブの形成機構]

ゾル・ゲル重合により様々な構造のメソポーラスシリカが形成される機構は図3のとおりである。ゲル化初期に形成される最小ユニットのゲル化剤ファイバーは直ちに集合を繰り返しファイバーの束となる。この束の回りに静電相互作用により TEOS が吸着される。このままゾル・ゲル重合が進行し焼成するとシリカナノチューブが生成する。一方、TEOS の吸着と平行してファイバーの束がさらに集合し巨大なヘリックス状ナノファーバーの束に変化してゆく。この巨大なヘリックス状ナノファーバーの束をテンプレートとしてゾル・ゲル重合を起こすと巨大なシリカヘリックスバンドルが生成する。また、巨大なヘリックス状ナノファーバーの束がコイル化すると最終的にシリカヘリックスナノチューブが生成される。

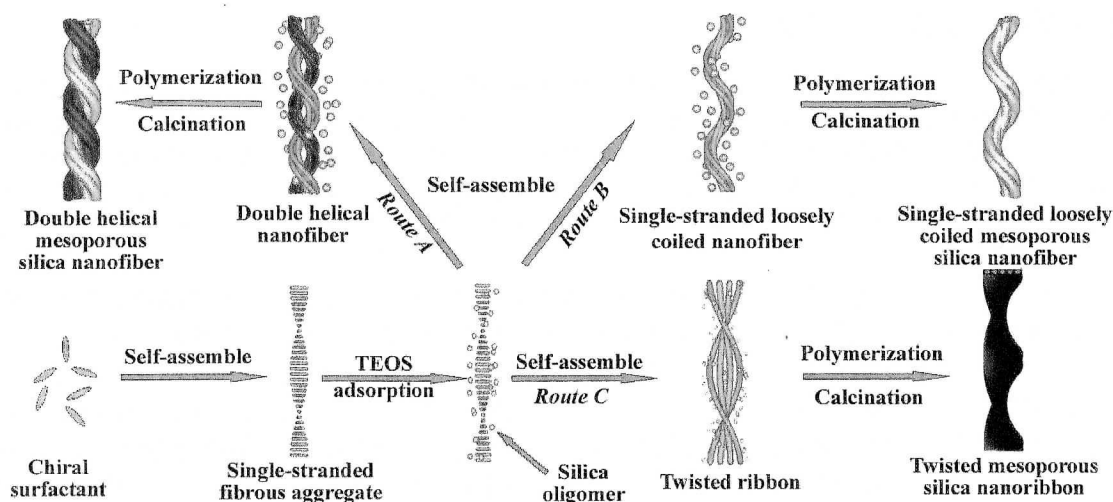


図3 様々な形態のシリカナノ材料が形成される機構

[本研究に関して発表した論文]

- Y. Yang, M. Suzuki, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Commun.* 1332-1333 (2004).
 Y. Yang, M. Nakazawa, M. Suzuki, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Mater.* **16**, 3791-3793 (2004).
 Y. Yang, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, K. Hanabusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2069-2074 (2005).
 Y. Yang, M. Suzuki, H. Shirai, A. Kurose, K. Hanabusa, *Chem. Commun.*, 2032-2034 (2005).
 Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Commun.*, 4462-4464 (2005).
 Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Mater. Chem.* **16**, 1644-1650 (2006).
 Y. Yang, M. Suzuki, H. Fukui, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Mater.* **18**, 1324-1329 (2006).
 Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 581-587 (2007).