

村上 泰・松本太輝

目的別テーマ：ナノ構造を制御した機能性金属酸化物の合成と応用

研究テーマ

15-1-8：新しい触媒概念に基づく新規有機・無機繊維材料の創出

ABSTRACT

Chemistry of sol-gel process is developed by both ionic catalyst and nonionic catalyst for oxide network bonding: 1) a dense oxide film is prepared by coating the low-branching oxide network grown using a high-active salt (ionic) catalyst; 2) the large thin sheet of oxide is prepared by the sol-gel process with an ionic catalyst in hydrophobic solution; 3) a microporous oxide prepared by the sol-gel process with a nonionic catalyst in the solution containing a little amount of water.

研究目的

ゾルーゲル法における無機合成反応を促進する2つの触媒体系、イオン性触媒（塩触媒）系および非イオン性触媒系を構築し、新規の有機・無機繊維材料を創出する。

5年間の研究内容と成果

ゾルーゲル法は、無機の塩やアルコキシドを加水分解・重縮合して酸化物ネットワークを成長させる手法である。これまで、ゾルーゲル法の触媒としては酸や塩基が報告されているが、それらは不十分であり、我々は酸や塩基を発展させたイオン性触媒の体系と、今までにはまったくない非イオン性触媒の体系を確立してきており、世界に例を見ない。これらのオリジナルな体系をもとにして新たに確立された「高活性塩触媒を用いた緻密酸化物の合成」「疎水場ゾルーゲル法を用いた酸化チタン合成」「非イオン性触媒を用いた場合の反応機構、および酸化物多孔体の合成」の3つについて述べる。

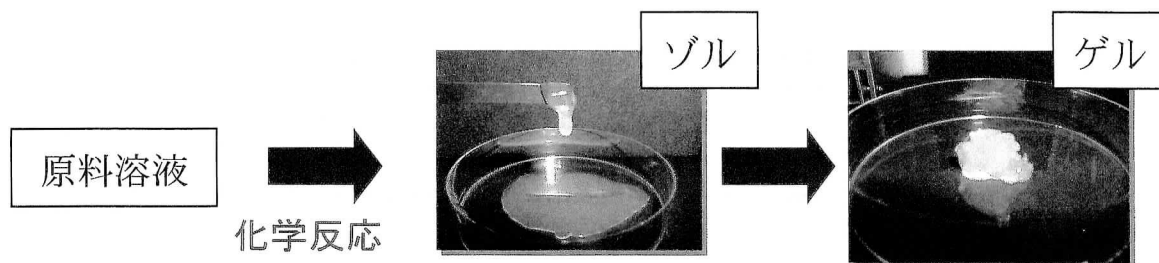


図1 化学からみたゾルーゲル法

1. 高活性塩触媒を用いた緻密酸化物の合成

弱酸、弱塩基からなる塩触媒（オリジナル）に対して、高活性塩触媒（オリジナル）は、共役酸・塩基対が酸や塩基の役割を果たす。したがって、酸塩基の平衡反応が速い場合に優れた触媒となる。高活性塩触媒を用いるとOH基への加水分解と比べてOH基同士の重縮合が促進されるため、枝分かれが少ない低次元に成長した酸化物が得られる。こうして得られた低次元成長酸化物は粒子ではないため隙間をつくりやすく、150℃という低温加熱によっても緻密化が起こることを見出した。

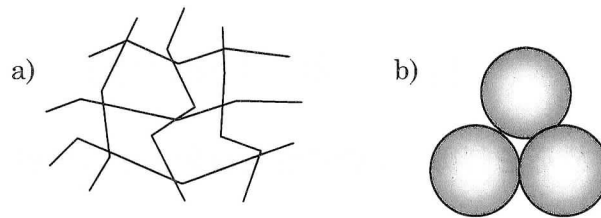


図2 低次元に成長した酸化物(a)と高次元に成長した酸化物(b)
低次元に成長した酸化物は加熱すると緻密になるが
高次元に成長した酸化物は粒子の隙間が残る

2. 疎水場ゾルーゲル法を用いた酸化チタン合成

疎水性溶媒中では水が少ないため、酸化物生成の核の数が抑制される。このように反応が抑制された条件で、酸化物を成長させるためには、疎水性溶媒中に分散する塩触媒（オリジナル）が必要となる。酸化物生成の核が少ないため、酸化物の成長とともに消費された水を逐次供給すると、疎水性溶媒中で薄片状に大きく成長した酸化チタンが合成できる。得られた酸化チタンゾルを濃縮すると糸を発現した。また、アンモニア水で洗浄して有機配位子をOH基に加水分解すると、同時にアンモニウムイオンが挿入し、350℃加熱によって高表面積の窒素ドーピング酸化チタンが得られた。これは可視光を吸収して光触媒活性を示す。

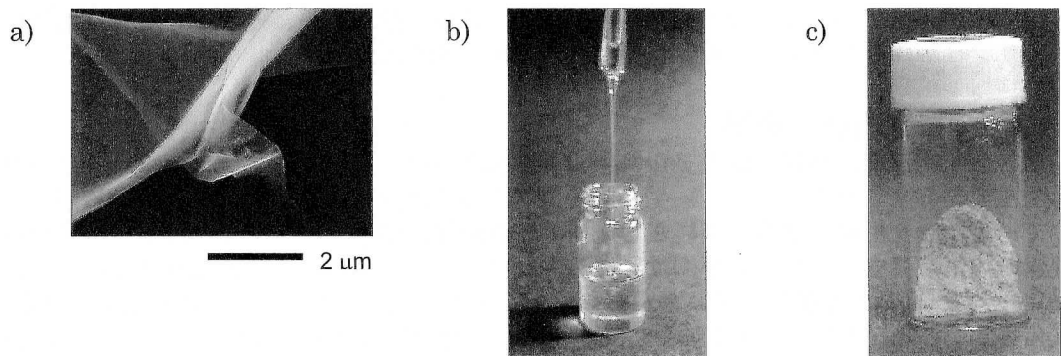


図3 疎水場ゾルーゲル法で得られた薄片状酸化チタン (a)
高粘度酸化チタンゾル (有機物が配位) (b)、
可視光応答光触媒としての窒素ドーピング酸化チタン (c)

3. 非イオン性触媒を用いた場合の反応機構、および酸化物多孔体の合成

イオン性触媒とはまったく独立にアルコールの一種である非イオン性触媒（オリジナル）を発見し、反応機構を推測した。この反応ではイオンが生成しないと考えられることから、6員環の中間体構造を提案した。さらに、水の添加量が少ない条件下で非イオン性触媒を用いると、酸化物マイクロ多孔体を選択的に生成することを見出している。酸化物マイクロ多孔体は、シリカだけでなく、アルミナ、チタニア、ジリコニアについても合成可能であることを示した。

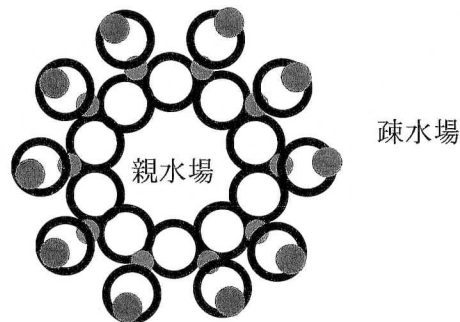


図4 ゾルーゲル法によるマイクロ孔合成のスキーム

以上の3項目の研究によって、無機の酸化物合成の触媒体系を構築するとともに、様々な薄膜への応用を可能にする学問体系を構築した。