

学術研究推進助成実績報告書(中間 完了)

平成 25 年 5 月 31 日

(公財)岡山工学振興会

代表理事 小西 忠孝 殿

(所属機関名) 岡山大学大学院 自然科学研究科

(申請者名) 高田 潤



※研究期間に応じ、報告書の中間・完了のいずれか該当のものを○で囲ってください。

研究題目	「機能性材料の開発」	
研究期間	平成 24 年 4 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日	
共同研究者	氏 名	所属機関(職名)
	高田 潤	岡山大学大学院 自然科学研究科・教授
研究題目についての研究発表	発表した学協会名と期日	発表した会誌等
	<p>“Nano-Micrometer-Architectural Acidic Silica Prepared from Iron Oxide of <i>Leptothrix ochracea</i> Origin” H. Hashimoto, A. Itadani, T. Kudoh, S. Fukui, Y. Kuroda, M. Seno, Y. Kusano, Y. Ikeda, Y. Benio, T. Nanba, M. Nakanishi, T. Fujii, and J. Takada</p>	ACS Applied Materials & Interfaces, vol.5, issue. 11, pp. 5194-5200 (2013)
研究概要	<p>微生物が地下水の湧き出る水辺で作る特異な形状や化学組成(主な構成元素比 Fe:Si:P=0.75:0.20:0.05)を持つ酸化鉄(BIOXと命名)チューブを加熱後酸処理することによって、従来の多孔質シリカとは全く異なる新しい多孔質シリカ・マイクロチューブ材料を開発することに成功した。これを BIOX シリカ・マイクロチューブと名づけた。BIOX シリカは直径が約 0.93 μm の中空マイクロチューブ形状を呈し、非結晶性の構造を有し、高比表面積(550 m²/g)の多孔質シリカであることが判った。また、この BIOX シリカは、従来のシリカ材料を大きく上回る強い酸点を有することも見出した。さらに、BIOX シリカ・マイクロチューブがフリーデル・クラフツアルキル化反応などの化学反応の基本的酸触媒として触媒活性が非常に高いことも発見した。この様に今回開発に成功した BIOX シリカ・マイクロチューブは人工的に作製できない優れた多孔質シリカ材料である。</p>	

岡山工学振興会
平成 24 年度学術研究推進助成報告書
「機能性材料の開発」
—新規多孔質シリカ・マイクロチューブの創出—

【概要】

微生物が地下水の湧き出る水辺で作る特異な形状や化学組成（主な構成元素比 Fe:Si:P=0.75:0.20:0.05）を持つ酸化鉄（BIOX と命名）チューブを加熱後酸処理することによって、従来の多孔質シリカとは全く異なる新しい多孔質シリカ・マイクロチューブ材料を開発することに成功した。これを BIOX シリカ・マイクロチューブと名づけた。BIOX シリカは直径が約 $0.93\ \mu\text{m}$ の中空マイクロチューブ形状を呈し、非結晶性の構造を有し、高比表面積 ($550\ \text{m}^2/\text{g}$) の多孔質シリカであることが判った。また、この BIOX シリカは、従来のシリカ材料を大きく上回る強い酸点を有することも見出した。さらに、BIOX シリカ・マイクロチューブがフリーデル・クラフツアルキル化反応などの化学反応の基本的酸触媒として触媒活性が非常に高いことも発見した。この様に今回開発に成功した BIOX シリカ・マイクロチューブは人工的に作製できない優れた多孔質シリカ材料である。

【背景・目的】

現在様々なシリカ材料が工業的に生産され、触媒、吸着剤、食品添加剤、水処理材・濾過材など広く利用されている。また、形状も従来の粒状ばかりでなく、ナノチューブ状シリカの作製も可能であることが報告されている。中でも最近米国で開発された MCM-41 は、六角柱状シリカが蜂の巣状に配列した多孔質シリカであって、触媒として注目されている。しかし、これを越える強い酸点を持つ多孔質シリカ材料は未だ開発されていない。

我々は、従来のシリカ材料とは全く異なる原料を出発物として、強い酸点を有する画期的な新規多孔質シリカの創出を目指した。つまり、微生物由来のシリコンを含有する酸化鉄 BIOX チューブを出発物として、これを還元処理して金属 Fe 粒子を析出させた後、Fe を溶解除去することによって多孔質シリカ・マイクロチューブ（BIOX シリカ）の作製を試みた。加えて、得られた BIOX シリカ・マイクロチューブの酸性度の検討と化学反応の触媒活性を明らかにし、高活性の触媒機能を有する新しい多孔質シリカ・マイクロチューブの創出に挑戦した。

【実験方法】

岡山大学農学部付属農場に設置した BIOX 作製パイロット・タンクから採取した天然の BIOX チューブを出発物とした。この BIOX は、直径約 $1.35\ \mu\text{m}$ の中空チューブ形状

状をしており、1次粒子が約3nmの非結晶性的水酸化鉄である。主構成元素比は概ねFe:Si:P=0.75:0.20:0.05であって、Siを大量に含有している。

このBIOXを水素中で500℃にて還元処理を行った。更にその後、1MのHCl溶液中で酸処理を行って、金属Feを溶解除去した。最終的に得られた材料は、直径約0.7μmの中空のシリカ・マイクロチューブである。

このシリカ・マイクロチューブ材について、XRD実験、SEMおよびTEM観察・解析、細孔分布・比表面積測定、表面酸点評価、化学反応触媒活性評価実験などを行った。

【成果】

水素還元処理材は、SEM観察より、図1に示すように、非結晶性シリカ（Fe含有）のマトリックスに、直径約200nmの金属Fe粒子が分散析出したチューブ材であることが判った。

酸処理材は、図1に示すように、直径約0.93μmの中空のマイクロチューブ形状をしている。種々の解析から、非結晶性シリカ・マイクロチューブは、最小粒子径が約10nmの粒子の集合体であり、比表面積が550m²/gで、マイクロ孔を有した多孔体であることが判った。表面酸点評価より、従来の多孔質シリカ材料では見られない強い酸点を持っていることも見出した。更に、このBIOXシリカ・マイクロチューブは、エポキシドの開環反応やフリーデル・クラフツアルキル化反応における基本的な酸触媒として高活性であることも発見した。

今後、更なる研究によって、予想を超えた機能の発見の可能性が期待される。

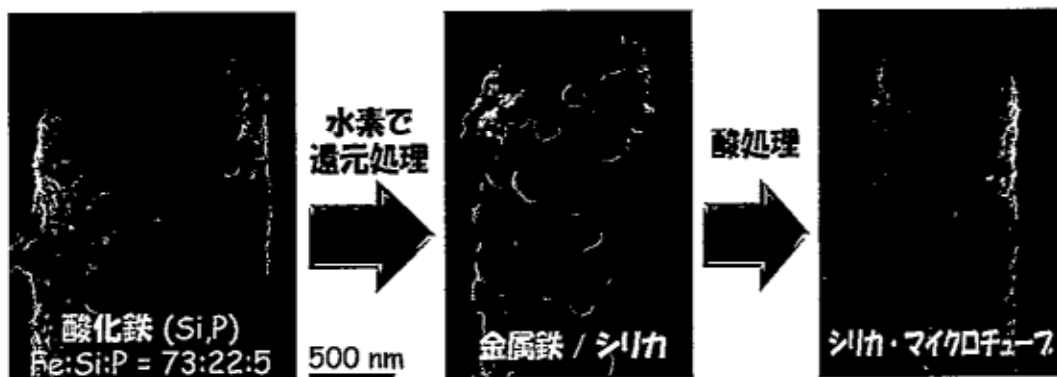


図1 BIOXシリカ・マイクロチューブ作製の模式図

- ・左：電子顕微鏡写真（SEM像）は出発物質の鉄酸化細菌由来の酸化鉄
- ・中央：水素で還元した後の像で、赤丸で代表的に示した白い塊は還元処理で析出した金属鉄
- ・右：今回開発したシリカ・マイクロチューブ