

下嶋敦研究室

多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成

ゼオライトは、直径0.3～1 nm程度のミクロ細孔を持つ結晶性アルミノケイ酸塩であり、触媒や吸着材、分離材として工業的に広く利用されている。ゼオライト結晶中にメソ細孔（直径2～50 nm）を導入することで、物質拡散性が向上し、触媒・吸着性能などが向上する。このような「メソポーラスゼオライト」の合成には、鋳型の利用が有効である。規則配列した球状細孔を有する多孔質炭素を鋳型に用いた水熱法により、メソポーラスゼオライトを合成した報告がある。しかしながら、鋳型外部でのゼオライト析出の抑制が課題となっていた。

多孔質炭素に代わる新しい鋳型として、多孔質金属酸化物は一般に表面水酸基を有するため、ゼオライト前駆体との親和性が比較的高く、鋳型外部でのゼオライト析出を抑制できると期待される。なかでも酸化コバルトは、ゼオライト合成時の強塩基条件下で安定性が高く、一方、硝酸に溶解して除去・回収が可能であることから鋳型として有用である。

本研究では、球状細孔が規則配列した多孔質酸化コバルト (Co_3O_4) を鋳型に用いて、水熱法により規則的な3次元メソ細孔を有するMFI型ゼオライトの合成を行った (Fig. 1)。また、多孔質 Co_3O_4 および多孔質炭素を鋳型に用いて、メソポーラスゼオライト形成の経時変化を追跡・比較し、結晶化過程の違いを調査した。

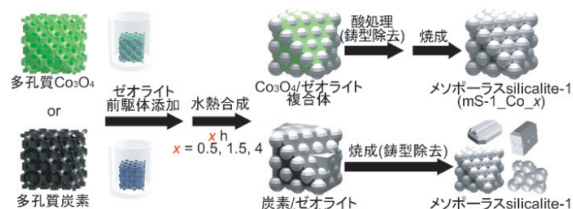


Fig. 1 多孔質酸化コバルト (Co_3O_4) および多孔質炭素を鋳型として用いたメソポーラスゼオライトの合成スキーム

はじめに、球状シリカナノ粒子のコロイド結晶を鋳型として用い、細孔径約67 nmの多孔質 Co_3O_4 を作製した。次に、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) および水を混合して調製したゼオライト前駆体溶液を多孔質 Co_3O_4 の細孔中に導入し、オートクレーブ中で加熱することで、純シリカ組成

のゼオライト Silicalite-1 を合成した。最後に、硝酸処理により酸化コバルトを溶解除去し、メソポーラス Silicalite-1 を得た (Fig. 1)。同様に、多孔質炭素を鋳型として用い、水熱法により Silicalite-1 を合成した。炭素鋳型の除去は焼成により行った。

Silicalite-1 の形成と鋳型である Co_3O_4 の除去は、それぞれXRD, FT-IR分析により確認された。TEM像、およびSAXSパターンから鋳型の細孔構造の転写を確認した。また、窒素吸脱着測定より、ミクロ孔およびメソ孔の存在が示された。一方、多孔質炭素を鋳型として用いた場合、鋳型の細孔構造を転写したメソポーラス Silicalite-1 の結晶のみならず、外部析出物や不規則な粒子凝集体が形成された。炭素鋳型の表面は Co_3O_4 と比べて疎水的であるため、ゼオライト前駆体水溶液との親和性が低く、鋳型内部で三次元連続的な結晶成長が進行しにくかったと考えられた。

多孔質炭素と多孔質 Co_3O_4 における核発生・結晶成長の違いを確認するために、水熱反応時間を変化させた。0.5 h後ではいずれも非晶質であったが、1.5 h後では、多孔質 Co_3O_4 を用いた場合のみ Silicalite-1 の結晶化が見られ、SAXS分析により、鋳型の細孔構造の転写を確認した。さらに、SEM, TEM像では中空構造の形成が観察され、鋳型除去前のSEM像からは、酸化コバルト鋳型の細孔壁表面でのゼオライトの結晶化が示唆された。鋳型なしで前駆体溶液を水熱処理した場合でも、1.5 hでは Silicalite-1 の結晶化は起こらなかった。以上の結果から、多孔質 Co_3O_4 鋳型では細孔壁がゼオライト前駆体析出の足場となり、短時間で結晶化が進行することが明らかとなった。

多孔質 Co_3O_4 鋳型を用いた本手法は、アルミノシリケートゼオライトの作製にも適用可能であり、規則性3次元メソ細孔を有するMFI型ゼオライト ZSM-5 の合成にも成功している。さらに、硝酸処理によって除去された Co_3O_4 鋳型が、回収・再利用可能であることも確認されており、従来の炭素鋳型を用いた合成法とは異なる、よりサステナブルな手法であるといえる。

以上のように、多孔質 Co_3O_4 を鋳型として用いることで、鋳型の細孔構造を精密に転写したメソポーラスゼオライトの合成に成功した。本手法は、今後、様々なゼオライトや金属酸化物/ゼオライトナノ複合体合成への展開が期待される。

ブロックコポリマーの自己組織化による自己修復性多層ポリシロキサン薄膜の作製

Si-O-Si骨格からなるポリシロキサン材料は、透明性、熱的安定性、耐候性、絶縁性などに優れることから、様々な分野で利用されている。ひび割れなどの損傷を自己修復する機能を付与することにより、ポリシロキサン材料の長寿命化やメンテナンスフリー化が期待できる。ポリジメチルシロキサン ($(\text{Me}_2\text{SiO})_n$, PDMS) 系材料については、シラノレート (Si-O^-) 基を導入することで、Si-O-Si結合の組み換えが促進され、分子レベルでの自己修復性が発現することが知られている。しかしながら、従来報告されている材料は柔軟なエラストマーに限られており、また、低分子量の環状シロキサンの生成と揮発が起こるため長期安定性が低いという問題があった。

本研究では、架橋構造を有するシルセスキオキサン ($(\text{O}_{1.5}\text{Si}_2\text{H}_4\text{SiO}_{1.5})_m$) 層と鎖状構造のPDMS層がナノレベルで交互に積層したラメラ構造を構築することで、比較的高い硬度、環状シロキサンの揮発抑制、クラックの修復能力を兼ね揃えた新しいポリシロキサン材料を創出した。

ポリエチレンオキシド (PEO)-ポリプロピレンオキシド (PPO)-PEOブロック共重合体 (Pluronic P123) と、PEO-PDMS-PEOブロック共重合体の存在下、ビス(トリエトキシシリル)エタン (BTSE) の加水分解・重縮合反応を行うことで、自己組織化によってラメラ構造のシルセスキオキサン薄膜 L1 を得た (Fig. 1)。その後、空气中170 °Cで4時間焼成することでPEOとPPOブロックを分解除去し、シルセスキオキサン層とPDMS層からなる薄膜 (L2) を得た。

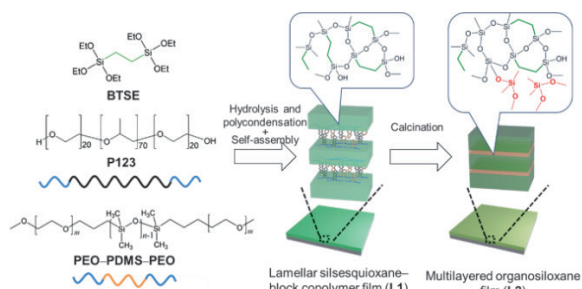


Fig. 1 ラメラ構造のポリシロキサン薄膜の作製。Adapted from *Chem Commun*, 61, 3319 (2025). Copyright 2025, Royal Society of Chemistry.

焼成前の薄膜 (L1) の厚さは約800 nmであり、XRDおよびGI-SAXSパターンから、約10 nm周期の多層構造が基板と平行に配向して形成されていることが確認された。

また、FT-IRおよび固体 ^{13}C , ^{29}Si MAS NMR分析から、L1がBTSE由来のシルセスキオキサンとブロック共重合体 (P123とPEO-PDMS-PEO) の複合体であることが示された。

L1を焼成して得られた薄膜L2のFT-IR、固体 ^{13}C NMR分析により、PEOおよびPPOブロックが大部分除去されたことが確認された。それに伴い、ラメラ構造の積層周期が5 nm程度まで減少したことがXRDにより確認された。以上の結果から、シルセスキオキサン層とPDMS層からなるラメラ構造の薄膜が形成されたことが明らかとなった。

L2に自己修復性を付与するため、KOH溶液中に浸漬し、シラノレート基を導入した。得られた薄膜 (L3) はラメラ構造を保持しており、XPSによりKの存在が確認された。L3に圧子を押して幅サブマイクロメートル、長さ数マイクロメートルのクラックを形成した後、80 °C、40% RHで1日処理すると、クラックの修復が観察された (Fig. 2)。修復箇所の断面のSTEM観察とEDSマッピングから、非晶質のシロキサン成分でクラックが充填されていることが示された。

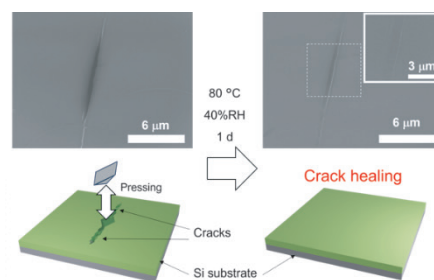


Fig. 2 L3におけるクラックの修復。Adapted from *Chem Commun*, 61, 3319 (2025). Copyright 2025, Royal Society of Chemistry.

L3のナノインデンテーション硬度は1.5 GPaであり、従来のPDMS系エラストマー (49 MPa) と比較して大幅な向上を示した。さらに、TG-MS分析の結果、L3の加熱過程では低分子量の環状シロキサンが検出されず、架橋構造を有するシルセスキオキサン層がPDMS層からの環状シロキサンの放出をブロックしていると考えられた。

以上、PDMS系ブロックコポリマーを用いた自己組織化プロセスにより、従来の材料の課題を克服した新しい自己修復性ポリシロキサン材料の創製に成功した。本材料は、保護コーティングなどとしての応用が期待される。

著書・論文

T. Hikino, Y. Kawakubo, T. Matsuno, S. Yamazoe, K. Kuroda, A. Shimojima Simple Molecular Synthetic Approach to Dinuclear Titanium Sites in Ti-Containing Silica-Based Catalysts <i>Chem. Mater.</i> , 36, 10886-10894 (2024).
S. Saito, K. Kawamura, N. Sato, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Titanosiloxanes consisting of tetrahedrally coordinated Ti cores and branched siloxane cages <i>Dalton Trans.</i> , 53, 19093-19096 (2024).
K. Takaoka, T. Matsuno, M. Koike, N. Muramoto, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima Zeolite Crystallization Inside Chemically Recyclable Ordered Nanoporous Co ₃ O ₄ Scaffold: Precise Replication and Accelerated Crystallization <i>Small</i> , 21, 2405280 (2025).
T. Hayashi, K. Kuroda, A. Shimojima Organosilylated Cage Germoxanes Encapsulating Fluoride Ions for Creating Functional Nanomaterials <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 28, e202400614 (2025).
Y. Miyamoto, T. Matsuno, A. Shimojima Multilayered organosiloxane films with self-healing ability converted from block copolymer nanocomposites <i>Chem. Commun.</i> , 61, 3319-3322 (2025).
Y. Miyamoto, T. Matsuno, A. Shimojima Tuning structures and properties of self-healing silsesquioxane films using block copolymers <i>Nanoscale</i> , 17, 7445-7452 (2025).
R. Wakino, M. Suzuki, Y. Miyamoto, M. Yatomi, T. Matsuno, A. Shimojima Interlayer Modification of Crystalline Layered Silicates with Oligodimethylsiloxane <i>Chem. Eur. J.</i> , (2025). https://doi.org/10.1002/chem.202500262
T. Hayashi, A. Shimojima Self-healing materials based on dynamic properties of siloxane networks <i>J. Sol-Gel Sci. Technol.</i> , (2025). https://doi.org/10.1007/s10971-025-06731-7
林 泰毅, 下嶋 敦 自己修復機能を有するシロキサン材料の設計 高分子, 73, 465-469 (2024).

講演・発表

シロキサンの精密構造制御による動的機能の創出 高分子学会 九州支部フォーラム, 2024年 4 月26日, 招待
Design of novel silicone-based elastomers utilizing silica-based nanoparticles The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, 2024年 5 月16日, 招待
Incorporation of cage germoxanes into siloxane-based materials for tuning their pore Characteristics The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, 2024年 5 月15日, 一般
Synthesis of nanoporous aluminosilicates from siloxane-based building blocks consisting of Q and D units The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, 2024年 5 月14日, 一般
Synthesis of silica nanofibers via disassembly of a reverse type 2D hexagonal mesostructure The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, 2024年 5 月13日, 一般
Synthesis of organically bridged siloxane oligomers with controlled structures by hydrolysis and condensation of bis (triethoxysilyl) benzene The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, 2024年 5 月13日, 一般
シロキサン系ビルディングブロックの配列・連結制御と機能創出 第102回高分子若手研究会 [関西], 2024年 7 月 6 日, 招待
Ordered Mesoporous Organosiloxane Elastomers toward Nanoparticle Separation 12th International Mesoporous Materials Symposium, 2024年 7 月11日, 一般
Crystallization of Fe-containing Zeolites inside Ordered Nanoporous Iron Oxide International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2024, 2024年 7 月22日, 一般
Synthesis and Characterization of a Silsesquioxane Molecule with a Dinuclear Ti site International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2024, 2024年 7 月22日, 一般

Synthesis of Porous Aluminosilicates using Silanol-modified Oligosiloxanes as Building Blocks International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2024, 2024年 7 月22日, 一般
アゾベンゼンの光異性化によるシルセスキオキサン系メソ構造体の秩序－無秩序転移 日本ゾルーゲル学会 第22回討論会, 2024年 7 月26日, 一般
Design of silicone-based elastomers using mesoporous silica nanoparticles as cross-linkers of polydimethylsiloxane 22nd International Sol-Gel Conference, 2024年 9 月 4 日, 一般
Preparation of mesoporous organosiloxane elastomers and their application to nanoparticle separation 22nd International Sol-Gel Conference, 2024年 9 月 3 日, 一般
Synthesis of siloxane-based nanoporous materials consisting of double-6-ring-type siloxanes 22nd International Sol-Gel Conference, 2024年 9 月 3 日, 一般
Bridging POSS by a Ti-O-Ti bond for creating an active site model of titanosilicates 22nd International Sol-Gel Conference, 2024年 9 月 3 日, 一般
非水条件下でのシロキサン結合形成反応によるかご型シロキサン系ナノ多孔体の合成 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム, 2024年 9 月11日, 一般
酸化物イオンを包接したかご型リン酸ガリウムの有機シリル化 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム, 2024年 9 月10日, 一般
細孔径の異なるナノ多孔質ニオブ酸リチウムの合成とその圧電触媒特性 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム, 2024年 9 月11日, 一般
かご型シロキサン六量体を架橋点とした自己修復性シリコーンエラストマーの合成 第73回高分子討論会, 2024年 9 月26日, 一般
アゾベンゼンの光異性化によるシルセスキオキサン系ラメラ薄膜の秩序－無秩序転移 第11回 Zaiken Festa, 2024年10月 3 日, 一般
ナノ多孔質ニオブ酸リチウムの細孔径制御と圧電触媒への応用 第14回 CSJ 化学フェスタ2024, 2024年10月23日, 一般
3 次元規則性ナノ細孔を有する酸化インジウムスズの合成および細孔径の制御 第14回 CSJ 化学フェスタ2024, 2024年10月23日, 一般
架橋フェニレン基を有するケージ状有機シロキサンの合成 第14回 CSJ 化学フェスタ2024, 2024年10月22日, 一般
二重六員環型シロキサンをビルディングブロックとして用いたナノ多孔体の作製 第43回無機高分子研究討論会, 2024年11月 8 日, 一般
シロキサン系ナノ多孔体合成におけるかご型ビルディングブロックの構造・組成の拡張 第40回ゼオライト研究発表会, 2024年12月 4 日, 一般
Design of Self-Healing Organosiloxane Materials by Precise Structural Control International Symposium on Chemistry 2024 and The 3rd KYUTECH-KKU International Symposium, 2024年12月 6 日, 招待
酸化チタンナノ多孔体表面へのかご型シロキサンの被覆と金ナノ粒子の担持 日本セラミックス協会 2025年年会, 2025年 3 月 7 日, 一般
環状シロキサンを用いた孤立Cu(OSi) ₄ サイトを有する分子の合成 日本セラミックス協会 2025年年会, 2025年 3 月 6 日, 一般
チタンオキシクラスターとかご型シロキサンの縮合反応によるナノ多孔体の合成 日本セラミックス協会 2025年年会, 2025年 3 月 6 日, 一般
かご型シリケート八量体を出発物質としたゲルマニウム一置換かご型シリケートの合成 日本化学会 第105春季年会, 2025年 3 月29日, 一般
ナノ多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスベータゼオライトの作製 日本化学会 第105春季年会, 2025年 3 月29日, 一般