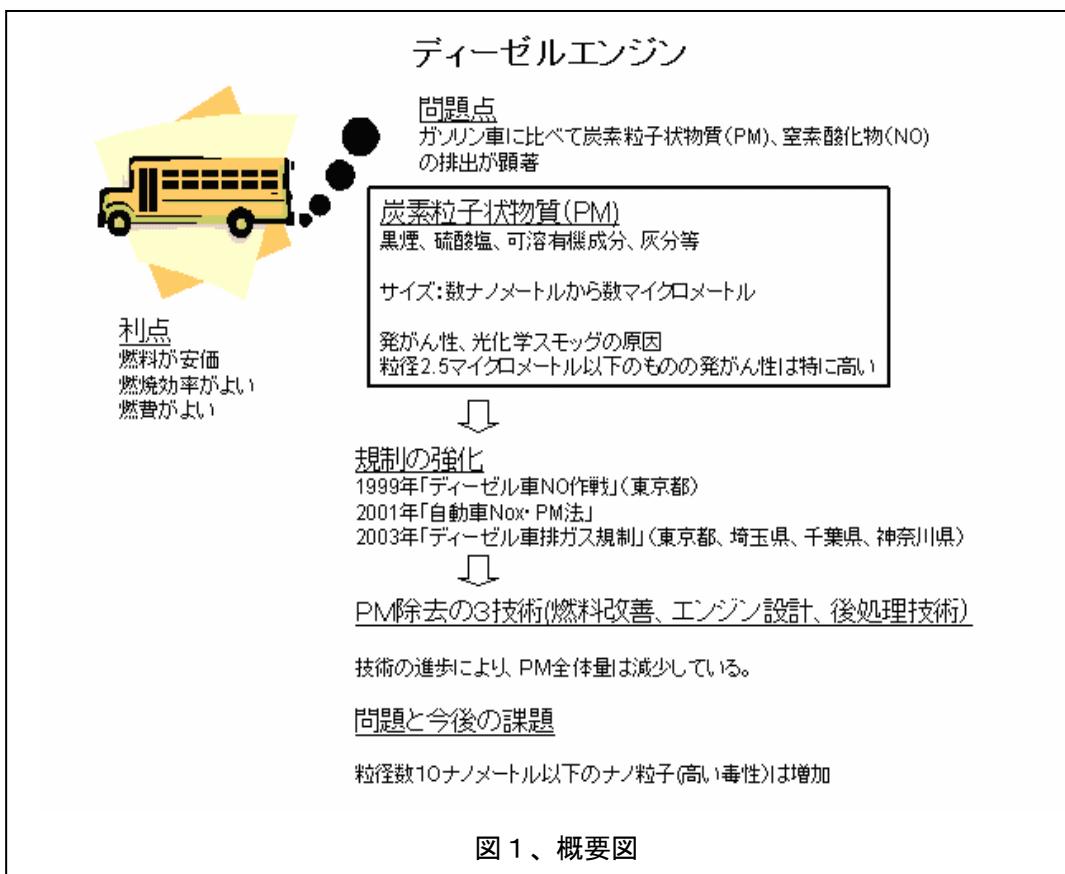


# 研究成果報告書

事業名（補助金名） : 基盤的研究開発育成事業（若手研究補助金）  
研究開発テーマ名 : ディーゼル排ガス処理用メソ・マクロ多孔性複合金属酸化物触媒開発  
研究代表者名 : 定金 正洋【 北海道大学 触媒化学研究センター／助手 】

## 背景・目的

軽油や重油を燃料として用いるディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンに比べて燃料が安価であること、熱効率が良く燃費が良いため、輸送車両、農業機械、漁船等の様々な動力源として用いられ我々の生活になくてはならないものとなっている。また、二酸化炭素排出量がガソリンエンジンに比べて少ないとから、ディーゼル車の販売台数はヨーロッパを中心として大きく伸びている。しかしながら、癌やアレルギーを引き起こす粒子状炭素物質(PM)を多く排出するという問題を抱えており、東京都の「ディーゼル車NO作戦」に代表される様々な規制が施行されつつある（図1）。



この粒子状物質(PM)は固体または液体からなる炭素物質のことであり、数ナノから黒煙として目視できる数マイクロメートルの様々な大きさを有している。中でも $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの(PM<sub>2.5</sub>)が特に健康に与える影響が大きいということが報告されている[1]。これらの小さい粒子は肺の奥まで入り、粒子に含まれる有害物質が血液に移る。

これら粒子状物質はディーゼルエンジン特有の燃料の不完全燃焼により生成する。また、軽油中に含まれる硫黄分がその生成の核となることが知られている。これらの粒子状物質の排出量を抑えるためには、①燃料からの硫黄分の除去（燃料の精製）、②効率的なエンジンの開発、③排ガス中の粒子状物質の除去システムの開発の3つが必要となる。

最近の燃料精製技術の向上とともに軽油中の硫黄分は確実に減少している、さらにエンジンの効率化により生成する粒子状物質の量も減少している。しかしながら、粒子状物質を減少させるために燃

燃焼効率を上げると、ディーゼルエンジン排ガスのもう1つの有害物質であるNOxの生成量が増えるという問題があり、粒子状物質を完全に出ないようにすることは難しい。そこで、発生した粒子状物質をフィルターにより除去するディーゼル排ガス粒子状物質フィルター (Diesel particulate filter: DPF) の開発が行われている。フィルターにより粒子状物質を捕集し、燃焼により除去する。現在、この燃焼温度をより低く出来る触媒の開発が活発に行われている[2]。これら3つの技術の進歩により、ディーゼルエンジンから排出される粒子状炭素物質の量は少なくなっている。

今後、問題となってくるのは数ナノメートルから数十ナノメートル程度の大きさの炭素ナノ粒子である。ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質のうち数が最も多いのは直径十ナノ程度の大きさのもので、もともと排出される数は多い上に、これらの小さな粒子はフィルターにより除去しきれない。さらにこれらのナノ粒子は肺から血液等に進入し、ねずみを使った実験では胎児の脳内までたどり着くことが明らかとなっている。昨今、ナノ化合物の危険性についての議論が盛んにされているが、身近に最も多く存在する有害ナノ化合物の1つがディーゼル排ガスに含まれる炭素ナノ粒子である。

本研究ではこの炭素ナノ粒子を効率的に燃焼除去する触媒の開発を目的とする。

## 内容・方法

触媒材料としては有機化合物の完全燃焼反応に貴金属触媒に相当する高い触媒活性を示し、かつ高温での熱安定性の優れたペロブスカイト型複合金属酸化物を選択した。ペロブスカイトは組成式 $ABO_3$ で表され、6つの酸素に囲まれ8面体を作るBサイトと8つの酸素に囲まれたAサイトからなる(図2)。BサイトにはFe、Co、Mn、Cr、Cu、Vなどの遷移金属が入りAサイトにはLa、Sm等のランタノイドおよびK、Na、Sr、Ca、Ba等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属が入る。これら金属を様々なに置換することも可能であり酸化活性を様々なに制御することが可能である。表面積当りの燃焼活性は貴金属にも匹敵するといわれ、安価な燃焼触媒として期待されている化合物である。

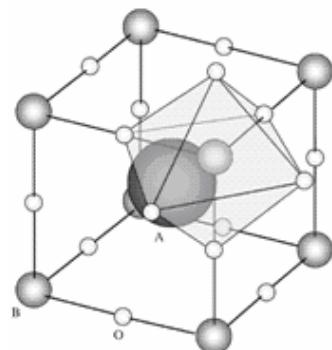


図2、ペロブスカイト型複合金属酸化物

このペロブスカイト型複合金属酸化物は通常固相法と言われる原料の酸化物または炭酸塩の固体を混ぜ、恒温（通常1000度以上）で焼成することによって合成される。この方法は簡便な方法であるが、得られる結晶が大きく成長し比表面積が非常に小さく（通常 $1\text{ g/m}^2$ 以下）、反応物との接触が悪く反応速度が小さいという欠点がある。この欠点を補うために、様々な方法が開発され、粒子径が小さく（20 nm程度）比表面積を大きく出来る様々な方法が開発された。一例を図3に示すが、これらの化合物は小さい粒子が集合しており、この粒子と数ナノから数十ナノの粒子径を持つ炭素ナノ粒子を効率良く接触させるための触媒設計が必要となる。我々はこの炭素ナノ粒子と触媒との接触を高めるため、また粒子状物質の捕集効果を高めるため、粒子状物質に相当する大きさの規則的メソ・マクロ多孔性（細孔径：数ナノメートル以上）を複合金属酸化物触媒に導入するという考えに至った。

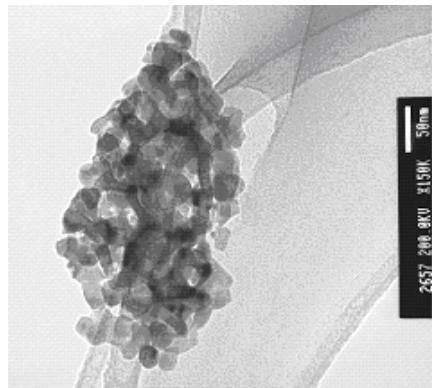


図3、一般の手法で作成したペロブスカイト型LaFeO<sub>3</sub>化合物

規則的メソ・マクロ多孔性の導入には、単分散高分子球のコロイド結晶を鋳型に用いる手法を用いた。この方法は単分散高分子球のコロイド結晶を鋳型に用いて、そのレプリカ型の材料を作る手法である[3]。50 ナノメートルから数マイクロメートルの大きさの高分子球を使うことにより、相当する規則空間を有する材料を得ることが出来る手法である。コロイド結晶中、単分散高分子球は細密に充填し面心立方構造、つまりオパール構造をとる。このコロイド結晶中の高分子球間隙に原料溶液を染み込ませ、原料溶液を目的材料に変換し、高分子球を取り除くことによりオパール構造のレプリカである逆オパール構造を有する材料が得られる（図4）。この規則空間が可視光の波長に相当することから光材料として注目を集めた化合物で、様々な逆オパール構造を有する化合物が得られた。

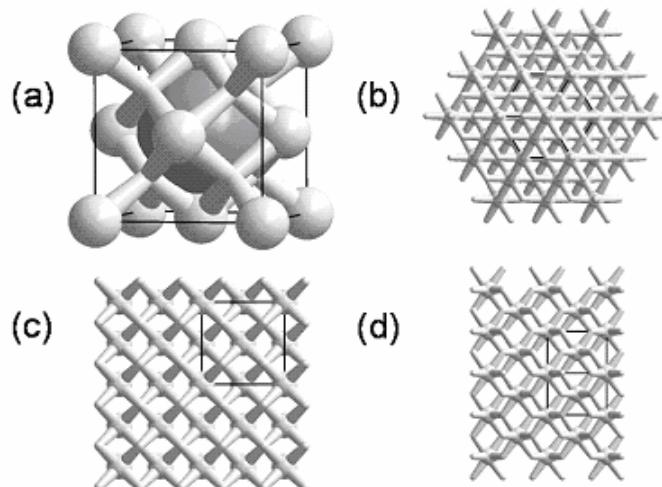


図4、逆オパール構造(a)基本単位格子、中心の濃いグレーの球は鋳型高分子球を表す、(b) (111)面を見た図、(c) (100)面を見た図、(d) (110)面を見た図

ペロブスカイト型複合金属酸化物の逆オパール構造を導入するためには新たな合成法の開発が必要であった。すなわち、遷移金属およびランタノイドの複合金属酸化物の複合金属酸化物の逆オパール構造体合成に既存の方法を用いると金属組成を制御できない上に、規則的多孔構造が得られなかった。ペロブスカイト型複合金属酸化物の逆オパール構造体合成で唯一報告されていた手法は複雑な前駆体合成が必要であった[4]。そこで我々は簡便にランタン-鉄系複合金属酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0.4$ ) の逆オパール構造体を合成する方法を見出した[5]。この手法は簡便な手法であったが、逆オパール構造体の規則性が他の報告のものに比べ劣っていた。

そこで、本研究では我々の開発した手法の構造の規則性を改善と規則性の改善された触媒を用いて

の炭素ナノ粒子の燃焼活性について検討した。

原料：直径約160nmのポリスチレン（PS）球分散液は三井化学よりいただいたものを使用した。直径約300nmのポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）球は文献を参照して作成した。これらの分散液を遠心分離することにより鋳型となるコロイド結晶を作成した。試薬は試薬会社から購入したものそのまま使用した。

合成法：原料金属の硝酸塩をエチレングリコールとメタノールの溶液に溶解（前金属濃度：2M、メタノール：40 vol%）した。コロイド結晶をこの溶液に3時間つけることによりコロイド結晶の高分子球間隙に原料溶液を染み込ませた。余分な溶液をろ過により取り除いた後、一晩室温で乾燥させた。乾燥後の固体（0.5 g）を2.5 gの石英砂（10-15 mesh）と混ぜ、管型焼成炉中で空気を毎分50mL流しながら毎分1度で600度まで昇温し5時間した。室温まで温度が下がった後、生成した化合物を石英砂から分離した。

分析法：粉末XRDはリガク RINT-Ultima+を用いた（CuK $\alpha$ ）。SEMはJEOL JSM-6360またはJSM-7370Fを用いた。TEMはJEOL JSM-2000FXを用いた。 BET比表面積はユアサ Autosorb 3を用いた。前処理は減圧下300度で3時間行った。TG-DTAはリガク TG-8120を用いて行った。

## 結果・成果

LaFeO<sub>3</sub>逆オパール構造体の合成と構造解析：我々が報告した方法では[5]、直径約160nmのポリスチレン（PS）を用いていた（図4、左）。逆オパール構造体は得られるがその収率（約80%）と規則性（美しさ）に不満があった。文献調査の結果、他の化合物の場合鋳型として用いる材料としてはPSよりポリメチルメタクレート（PMMA）粒子がふさわしいということ、また粒子径は大きい方が良いということが分かったので[6]、直径約300nmのPMMAを用いてペロブスカイト型LaFeO<sub>3</sub>化合物の逆オパール構造体の合成を行った。合成条件を最適化した結果、シリカ粒子と混ぜ合わせて空気流通下、毎分1度で600度まで昇温し5時間保持するという合成条件で、目的多孔性ペロブスカイト型複合金属酸化物（LaFeO<sub>3</sub>）が高収率（得られたサンプル粒子のうち90%以上が規則的多孔性を有する）で多孔体を合成することが可能となった。さらに、酸化ランタン、酸化鉄誘導体といった不純相を含まない純相LaFeO<sub>3</sub>であった。また、その規則性（美しさ）も格段に向上し、これまでに報告されている逆オパール構造体と比較しても引けをとらないものが高収率で得られた（図5、右）[7,8]。

合成条件で大切なものは焼成条件である。昇温に伴い、80度程度で金属硝酸塩はエチレングリコールと反応し金属シュウ酸塩誘導体となり、高分子球間隙に固化される。さらに昇温が続くとあまったエチレングリコールが蒸発し（エチレングリコールの沸点は約200度）、約300度でPMMAが燃焼除去される。金属硝酸塩とエチレングリコールとの反応（硝酸酸化）とPMMAの燃焼除去は発熱反応であり、これら発熱を防ぐことが逆オパール構造体を高収率で得るために重要であった。そのためには石英砂による希釀、緩やかな昇温速度が必須条件であった。石英砂での希釀無しでは目的LaFeO<sub>3</sub>は生成するものの逆オパール構造は全く出来なかった。また、昇温速度はさらにゆっくりの毎分0.5度では逆オパール構造は出来たにもかかわらず、早めた毎分5度以上では逆オパール構造は見られなくなった。最初の硝酸酸化ではNO<sub>x</sub>がPMMAの燃焼分解では二酸化炭素、一酸化炭素およびMMAが発生するが、ガスが激しく発生すると逆オパール構造を壊してしまうようであった。

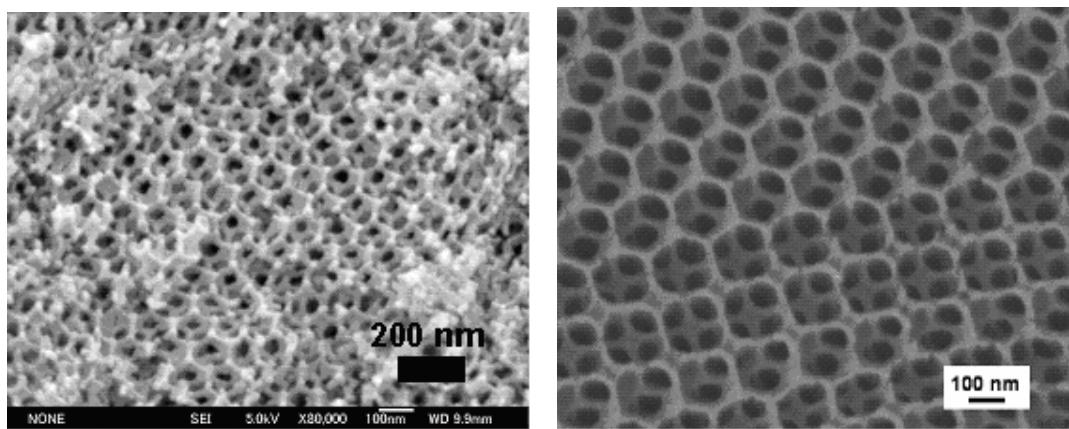


図5、逆オパール構造をもつペロブスカイト型LaFeO<sub>3</sub>複合金属酸化物(左)直径約160nmのPSを用いて合成(右)直径約300nmのPMMAを用いて合成

我々の反応系にはLaFeO<sub>3</sub>合成には関係の無いメタノールが含まれているが、これも逆オパール構造体を高収率で得るために必要である。後述するが、PMMAのガラス化転移温度以上に温度が上がると( PMMAのガラス化転移温度は約120度) PMMAは収縮する。メタノールが無い場合、この収縮の際こPMMA球間隙に入っていた原料—エチレンギリコール溶液はPMMA鋳型から外に押し出される。押し出されてPMMA鋳型の外にある溶液が更なる昇温によりLaFeO<sub>3</sub>に変換されると逆オパール構造を持たないものになってしまふ。PMMA収縮時に外に押し出される原料溶液の割合を少しでも少なくするために、PMMAガラス化転移温度よりも低い沸点をもつメタノールを混合させた。これによりPMMA収縮前にPMMA球間隙にメタノールの蒸発除去による空間が出来、外に押し出される原料溶液が減り、逆オパール構造体の収率があがった。また、メタノールの混合はエチレンギリコールの粘度を下げ、PMMA鋳型への染み込み易さの向上にも役立ち、含浸時間が半分以下に縮まった。

図6に様々な方向から観測したTEM像を示すが、図4のモデルに示した通り(111)面を観察したところ規則的6角形が、(100)面を観測したところ規則的4角形が、(110)面を見たところ規則的菱形構造が見られ我々の手法で合成したLaFeO<sub>3</sub>はきれいな逆オパール構造を有していることが明らかとなった。またTEM像から求めた孔の直径は約200nmであった。この孔は12個の菱形窓により囲まれており(逆オパール構造は菱形12面体が積層した構造をしている)、この菱形の窓は長い対角長が約110ナノメートル短い対角長が約85ナノメートルであり、数ナノから数十ナノメートルの炭素ナノ粒子が入るために十分の窓であった。鋳型粒子サイズ(300 nm)から孔の大きさ(200 nm)と約33%孔が小さくなっているが、これは上記した加熱に伴うPMMAの溶融収縮によるものである。孔の大きさはPMMAが取り除かれる温度以降(約400度)はほとんど変わらない。500度で目的LaFeO<sub>3</sub>結晶が誕生し、さらなる昇温により成長していくがこのときの収縮は十ナノメートル以下である[9]。結晶成長が進みすぎると(700度程度から)逆オパール構造が壊れ始め、さらに昇温を続け800度に達すると逆オパール構造は完全に崩壊してしまう。500度から600度での焼成温度が目的化合物の生成および逆オパール構造の合成という点から最も望ましい。

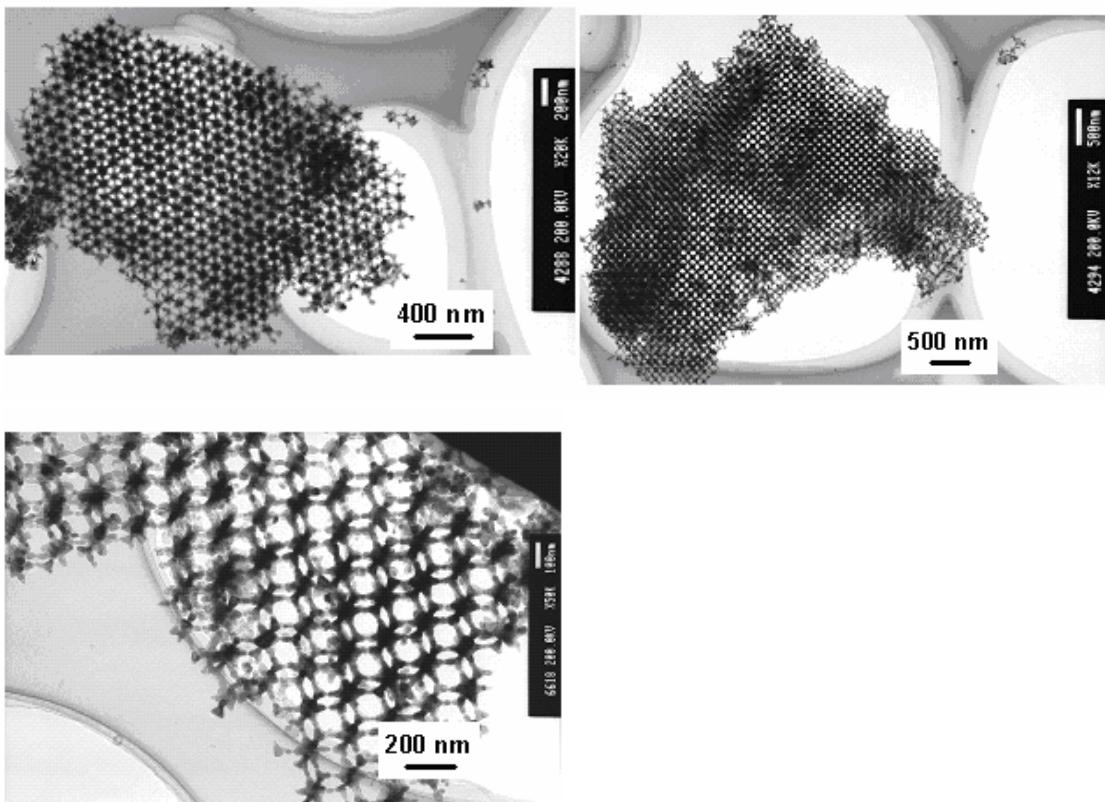


図6、逆オパール構造をもつLaFeO<sub>3</sub>のTEM像、(左上)(111)面を見た図、(右上)(100)面を見た図、(左下)(110)面を見た図

逆オパール構造はその形により 1) シェル構造 2) 完全レプリカ構造 3) スケルトン構造の3つに分類されるが、我々のLaFeO<sub>3</sub>はスケルトン構造に分類できた。スケルトン構造とは逆オパール構造を棒状のユニットと大小2つの接合部から構成するものである(図4、a)。粉末XRDより求めた結晶子径は約25nmでありこれは棒状ユニットの太さにほぼ一致した。これはLaFeO<sub>3</sub>の結晶子が連なってこの棒状ユニットを構成していることを示唆する。また、接合部も結晶子が集まって構成されている。図3に示す、一般合成法で作成した多孔構造を持たないLaFeO<sub>3</sub>も結晶子径は約23nmでほぼ同じ値を示した。また、窒素吸着等温線の BET分析による比表面積を比較すると、多孔体で29 m<sup>2</sup>/g、一般合成法で作成した孔の無いものも28 m<sup>2</sup>/gとほぼ同じであった。一般法で合成した場合、LaFeO<sub>3</sub>結晶子は蜜に凝集しているのに比べ、逆オパール構造では200nm程度の規則的空間を有して配列している。

炭素ナノ粒子の燃焼試験：炭素粒子としては十ナノメートル程度の粒子径を有する炭素ナノ粒子(ナノダイアモンド、ナノ炭素研究所)を用いた。まず、炭素ナノ粒子と逆オパール型LaFeO<sub>3</sub>を混ぜ合わせた試料のTEM観察を行った(図7)。

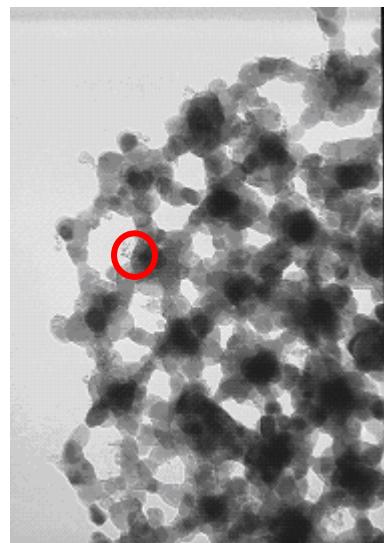


図7、炭素ナノ粒子を含んだ逆オパール型LaFeO<sub>3</sub>のTEM像、赤丸中が炭素ナノ粒子

孔の中まで炭素ナノ粒子が入り込んでいる様子が観測された。そこでこの炭素ナノ粒子を含んだ逆オパール型LaFeO<sub>3</sub>触媒の燃焼活性をTG-DTAを用いて測定し、これを一般法で作成した規則性孔のないLaFeO<sub>3</sub>触媒と無触媒と比較した。TG-DTAの結果を図8に示す。触媒なしに比べ(図8、黒線)、一般法で作成した規則孔のないLaFeO<sub>3</sub>触媒で、燃焼温度の低下が見られた。逆オパール型LaFeO<sub>3</sub>ペロブスカイト触媒を用いたところさらに約30度の燃焼温度の低下がみられ、多孔体の有用性が示された[7]。

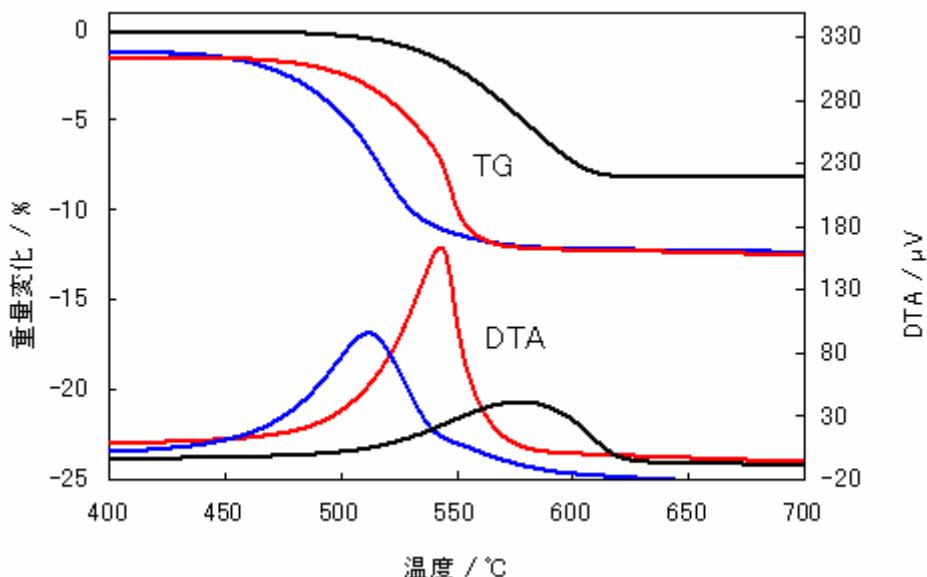


図8、LaFeO<sub>3</sub>触媒を用いた炭素ナノ粒子燃焼、(青線) 逆オパール型LaFeO<sub>3</sub>、(赤線) 一般法で作成した規則孔を持たないLaFeO<sub>3</sub>、(黒線) 無触媒。昇温速度毎分10度、空気流量毎分30mL

まとめ：逆オパール構造体としてどこに出しても恥ずかしくのない規則性（美しさ）を持つペロブスカイト型複合金属酸化物LaFeO<sub>3</sub>の合成に成功した。この逆オパール構造体は200nm程度の3次元規則孔を有し、十ナノメートル程度の炭素ナノ粒子を効率よく取り込む。さらに、この逆オパール構造体は一般法で作成した規則孔のないLaFeO<sub>3</sub>触媒に比べ優れた炭素ナノ粒子燃焼活性を示し、炭素ナノ粒子の燃焼活性を向上させるために炭素ナノ粒子と触媒の接触効率を向上させるという我々の触媒設計が正しいということが示された。

### 今後の展開

炭素ナノ粒子燃焼触媒活性をさらに向上させるため、以下4つの研究を続ける。

- 1) ペロブスカイト型複合金属酸化物の金属の種類および組成を変える。

これまで、LaFeO<sub>3</sub>のランタンを一部ストロンチウムに置換したものや、ランタンの組成を減らしたものを作成し、炭素ナノ粒子の燃焼活性を調べたがいずれも、活性は低下した。ランタンの一部をカリウムに置換したものでは活性の向上が見られている。

- 2) ペロブスカイト以外の複合金属酸化物の合成。

鉄系の複合金属酸化物としてはスピネル構造のMFeO<sub>4</sub>[8,9,10]の逆オパール構造体の合成に成功している。しかしながら、炭素ナノ粒子燃焼活性は低かった。また、鉄以外にアルミニウムおよびマンガン酸化物の逆オパール構造体合成に成功しており、これらの複合金属酸化物の合成、炭素ナノ粒子燃焼活性の検討を続ける。

- 3) 高分子球の大きさを変えることにより、孔の大きさを制御する。

- 4) 逆オパール構造体を担体と考え、燃焼触媒活性の高い他の金属を担持する。

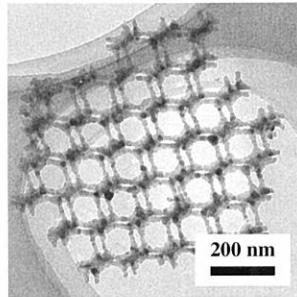
### 参考文献

- [1] (a) Dockery, D. W.; Pope, C. W. *New Engl. J. Med.* **1993**, 329, 1753. (b) Environmental Protection Agency web site: <http://www.epa.gov>.
- [2] (a) van Setten, B. A. A. L.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Catal. Rev.* **2001**, 43, 489. (b) Stanmore, B. R.; Brilhac, J. F.; Gilot, P. *Carbon* **2001**, 39, 2247.
- [3] (a) Schroden, R. C.; Stein, A. In *3D Ordered Macroporous Materials, Colloids and Colloid Assemblies*; Caruso, F. Eds.; Wiley-VCH Verlag KGaA: Weinheim, Germany, **2004**, 465. (b) Stein, A.; Schroden, R. C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 5, 553. (c) Stein, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44-45, 227.
- [4] (a) Kim, Y. N.; Kim, S. J.; Lee, E. K.; Chi, E. O.; Hur, N. H.; Hong, C. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1774. (b) Chi, E. C.; Kim, Y. N.; Kim, J. C.; Hur, N. H. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1929. (c) Kim, Y. N.; Chi, E. O.; Kim, J. C.; Lee, E. K.; Hur, N. H. *Solid State Commun.* **2003**, 128, 339.
- [5] (a) Sadakane, M.; Asanuma, T.; Kubo, J.; Ueda, W. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3546. (b) 浅沼貴仁、修士論文、平成16年度、北海道大学大学院工学研究科
- [6] (a) Yan, H.; Blanford, C. F.; Lytle, J. C.; Carter, C. B.; Smyrl, W. H.; Stein, A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4314. (b) Yan, H.; Blanford, C. F.; Smyrl, W. H.; Stein, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1477. (c) Sasahara, K.; Hyodo, T.; Shimizu, Y.; Egashira, M. *J. Euro. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1961.
- [7] 加藤信泰、学士卒業論文、平成17年度、北海道大学工学部
- [8] Sadakane, M.; Takahashi, C.; Kato, N.; Asanuma, T.; Ogihara, H.; Ueda, W. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 480.
- [9] Sadakane, M.; Takahashi, C.; Kato, N.; Ogihara, H.; Nodasaka, Y.; Doi, Y.; Hinatsu, Y.; Ueda, W. Submitted.
- [10] 高橋千草、修士論文、平成17年度、北海道大学大学院工学研究科

**Three-dimensionally Ordered Macroporous Mixed Iron Oxide;  
Preparation and Structural Characterization of Inverse Opals with Skeleton Structure**

Masahiro Sadakane,\* Chigusa Takahashi, Nobuyasu Kato, Takahito Asanuma, Hitoshi Ogihara, and Wataru Ueda  
*Catalysis Research Center, Hokkaido University, N-21, W-10, Sapporo 001-0021*

(Received February 2, 2006; CL-060149; E-mail: sadakane@cat.hokudai.ac.jp)



REPRINTED FROM

*Chemistry  
Letters*

Vol.35 No.5 2006 p.480–481

CMLTAG  
May 5, 2006

The Chemical Society of Japan

## Three-dimensionally Ordered Macroporous Mixed Iron Oxide; Preparation and Structural Characterization of Inverse Opals with Skeleton Structure

Masahiro Sadakane,\* Chigusa Takahashi, Nobuyasu Kato, Takahito Asanuma, Hitoshi Ogihara, and Wataru Ueda  
Catalysis Research Center, Hokkaido University, N-21, W-10, Sapporo 001-0021

(Received February 2, 2006; CL-060149; E-mail: sadakane@cat.hokudai.ac.jp)

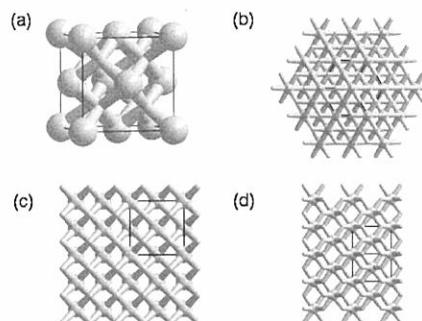
Three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials of polycrystalline spinel- and perovskite-type mixed metal oxide ( $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ , and  $LaFeO_3$ ) could be successfully fabricated using colloidal crystal template method in excellent yield. More than 90% of the obtained materials had the 3DOM structure. The crystallites of the spinel- or perovskite-type mixed iron oxide construct struts, tetrahedral and square prism vertexes. The struts connect the tetrahedral and square prism vertexes to produce inverse opals with skeleton structure in three dimensions.

Recently, three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials with pores sized in the submicrometer range have become the focus of studies because of their application in photonic crystal, catalysis, and separation.<sup>1</sup> To date, most of the 3DOM materials have been synthesized by colloidal crystal template methods as follows: (i) A colloidal crystal template is prepared by ordering monodisperse spheres [e.g., polystyrene (PS) or poly(methyl methacrylate) (PMMA)] into a face-centered cubic close-packed array (opal structure); (ii) interstices in the colloidal crystal are then filled with raw materials, which is solidified to an intermediate composite structure; and (iii) an ordered form (inverse opals) is produced after removing the template by calcination. Three kinds of inverse opal structures have been reported, so-called “residual volume structure,” “shell structure,” and “skeleton structure.”<sup>2</sup>

The skeleton structure consists of strutlike bonds and vertexes, the struts connected vertexes in the former octahedral and tetrahedral voids of the opal structure. These struts and vertexes form a  $CaF_2$  lattice, where 8-coordinated square prism calcium (the former octahedral voids of the opal) vertex is bigger than tetrahedral fluorine (the former tetrahedral voids of the opal) vertex.<sup>3</sup> Models of the skeleton structure were depicted in Figure 1. The views toward (111), (100), and (110) planes of the skeleton structure present hexagonal, square, and lozenge arrangement, respectively, as shown in the Figures 1b–1d.

In this paper, we would like to present the well-ordered inverse opals of polycrystalline mixed iron oxide ( $LaFeO_3$ ,  $ZnFe_2O_4$ , and  $NiFe_2O_4$ ) with skeleton structure for the first time. This is the first report that both the tetragonal and square prism vertexes are successfully visible. Furthermore, we have achieved to produce the skeleton structure of a variety of mixed metal oxides with controlled metal ratio. To date, only the skeleton structures of monometal oxides and monometals have been seen in the papers,<sup>2,4–7</sup> because it has been difficult to produce mixed metal oxides with controlled metal ratio using common 3DOM preparation methods.<sup>5,8,9</sup>

The PMMA colloidal crystals (diameter:  $291 \pm 8$  nm) was prepared by centrifugation (2500 rpm, 1160 G) of home-made colloidal suspension (ca. 10 g) for 24 h. The obtained template



**Figure 1.** Model of the inverse opals with skeleton structure: (a) cubic unit cell with a lattice constant  $a$ ; (b) view toward (111) plane; (c) view toward (100) plane; (d) view toward (110) plane. In the model, the diameter of the tetrahedral and square prism vertexes was  $0.12a$  and  $0.31a$ , respectively, using Diamond Version 3.1a (copyright Crystal Impact GbR).

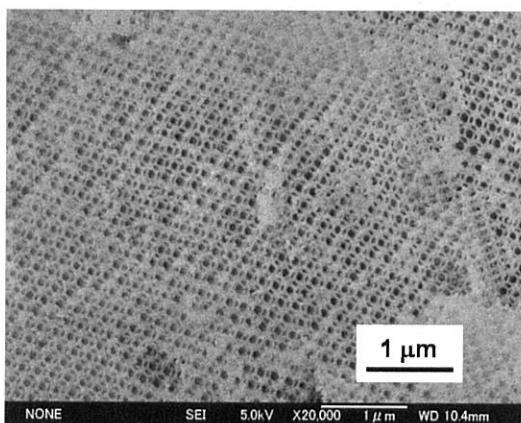
was crushed with an agate mortar and the obtained particles were adjusted into  $0.425\text{--}2.000$  mm using testing sieves (Tokyo Screen, Co., LTD.). The PMMA colloidal crystals were soaked in the ethylene glycol–methanol solution of the metal nitrate mixture (total metal concentration: 2 M) for 4 h. Excess solution was removed from the impregnated PMMA colloidal crystals by vacuum filtration. The obtained sample was allowed to dry in air at room temperature overnight. A 0.5 g amount of the sample was mixed with 2.5 g of quartz sands (10–15 mesh) and calcined in a tubular furnace (i.d. ca. 12 mm) in an air flow ( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). The temperature was raised at a rate of  $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  to 873 K and held for 5 h.

The crystal structure (spinel- and perovskite-type) of the obtained samples was confirmed by XRD measurement (Figure S1 in ESI) with reference to JCPDS data bank 22-1012, 10-0325, and 37-1493 for  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ , and  $LaFeO_3$ , respectively.

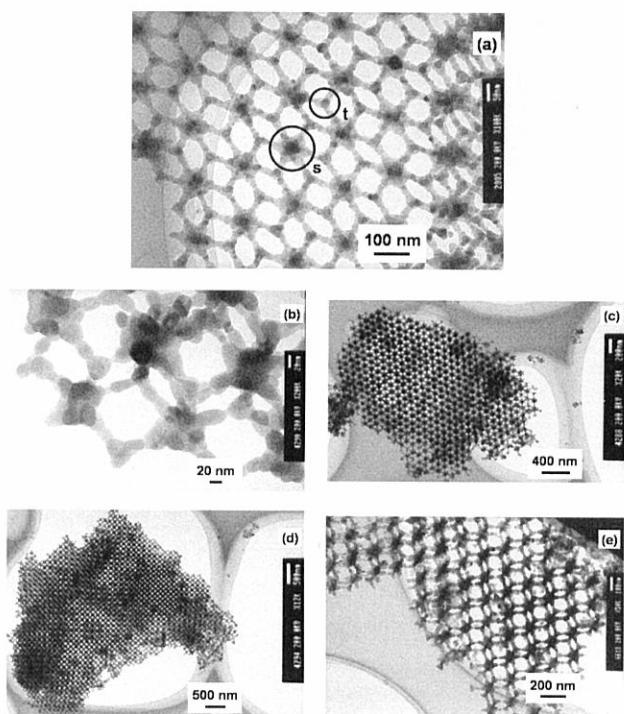
**Table 1.** Physicochemical properties of the samples

Sample	Crystal system Lattice constant/ $\text{\AA}^a$	Crystallite size/nm <sup>b</sup>	Pore size /nm <sup>c</sup>
$ZnFe_2O_4$	Cubic $a = 8.447$ (8.441) <sup>d</sup>	23	$183 \pm 4$
$NiFe_2O_4$	Cubic $a = 8.332$ (8.339) <sup>d</sup>	17	$169 \pm 2$
$LaFeO_3$	Orthorhombic $a = 5.570$ (5.567) <sup>d</sup> $b = 7.848$ (7.855) <sup>d</sup> $c = 5.552$ (5.553) <sup>d</sup>	25	$198 \pm 3$

<sup>a</sup>Lattice constants were calculated from XRD data using a least-squares method. <sup>b</sup>Crystallite sizes were calculated by Scherrer's equation from XRD data. <sup>c</sup>Pore sizes were estimated from TEM images. <sup>d</sup>Values in parentheses were reported value in the JCPDS data.



**Figure 2.** SEM image of the LaFeO<sub>3</sub> material of a particle.



**Figure 3.** TEM images of the ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material. (a)  $\times 100$  k, (b)  $\times 200$  k; view toward (111) plane, (c)  $\times 20$  k; view toward (100) plane, and (d)  $\times 12$  k; view toward (110) plane of the inverted opal structure. In part (a), a tetrahedral vertex and 8-coordinated square prism vertex were marked as t and s, respectively.

The cell parameters were quite equal to the reported value (Table 1). Furthermore, any by-products could not be detected, indicating that the desired mixed iron oxide was successfully obtained.

The 3DOM structure was first confirmed by SEM. Figure 2 shows SEM image of the LaFeO<sub>3</sub> sample as an example. For all the samples, large fractions (more than 90% of particles by SEM image) of the calcined sample were highly ordered porous structure in three dimensions over a range of tens of micrometers (Figure S2 in ESI). Well-ordered air spheres and interconnected struts created a 3DOM material with skeleton structure and the

next layer was visible in the SEM image (Figure 2).

The skeleton structure was further characterized by TEM. As seen in Figures 3a and 3b, width of struts (around 20 nm) and grain sizes were similar to the crystallite size calculated by Scherrer's equation from XRD data (Table 1), indicating the grains seen in the Figure 3b are the crystallites. Straight connections of the crystallites construct strutlike bonds, and agglomerations of the crystallites construct vertexes (Figure 3b). The struts connected tetragonal and square prism vertexes (marked as 't' and 's', respectively, in Figure 3a) one after the other to produce inverse opal structure. Continuous ordering of the inverse opal structure was confirmed by observing the hexagonal, square, and lozenge arrangement of the (111), (100), and (110) planes, as shown in the Figures 3b–3e, respectively. In the view toward (100) plane (Figure 3c), long range order (ca. 3 μm long) of the small tetragonal vertexes and big square prism vertexes one after the other in the square arrangement could be observed. Average pore diameters of  $183 \pm 4$  (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),  $169 \pm 2$  (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), and  $198 \pm 3$  (LaFeO<sub>3</sub>) nm corresponding to a distance between the centers of two neighboring air spheres were estimated by TEM images, and ca. 32–42% of shrinkage from the original PMMA sphere was observed.

In conclusion, the long-range-ordered inverse opals of polycrystalline mixed iron oxides with skeleton structure were successfully produced for the first time. Detailed investigation of formation mechanism of the inverted opals and catalytic application of these materials are now under way.

We would like to thank Mr. K. Sugawara and Mr. Y. Nodasaka for running TEM measurements. M. S. would like to thank Northern Advancement Center for Science and Technology (NOASTEC) and "Hokkaido University Grant Program for supporting young researchers" for financial support.

#### References and Notes

- a) R. C. Schroden, A. Stein, in *Colloids and Colloid Assemblies*, ed. by F. Caruso, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**, pp. 465–493. b) A. Stein, R. C. Schroden, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 553. c) A. Stein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*–45, 227.
- a) W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457. b) W. Dong, H. J. Bongard, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 568.
- In the case of two spherical particles A and B, the diameter ratio (dA/dB) which form the octahedron AB<sub>6</sub> and tetrahedron AB<sub>4</sub> and is about 0.42 and 0.23, respectively.
- B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795.
- H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4314.
- C. F. Blanford, H. Yan, R. C. Schroden, M. Al-Daous, A. Stein, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 401.
- S. Sokolov, D. Bell, A. Stein, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 1481.
- a) S. Sokolov, A. Stein, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3593. b) H. Yan, C. F. Blanford, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Commun.* **2000**, 1477.
- M. Sadakane, T. Asanuma, J. Kubo, W. Ueda, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3546.