

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

黒田 一幸

(早稲田大学理工学部 教授)

「高度に制御されたナノ空間材料の創製」

1. 研究実施の概要

ナノレベルで物質を精緻に組成構造制御することは、次世代材料の開発における重要な課題である。特にナノ空間材料は、応用面での期待が高い。しかし、ナノ構造に起因する機能発現の例は少なく、精密な組成構造制御の観点からみると現状では不十分で、基礎的検討をふまえた実用レベルに向けての展開が望まれている。

本研究では、組成構造が精密に制御された新規ナノ空間の創製を目指す。同時に電子顕微鏡学や中性子線回折法に基づく構造解析を基に、構造機能相関を調べることを目的とする。合成・構造評価・応用研究の研究参加者が相互協力できる体制を整え、資源・エネルギー・環境の諸条件を考慮したナノ空間材料の設計を基本構想とする。計画推進にあたって無機有機ナノ構造体の合成とこれを出発物質に用いたナノ空間創製を第一目的とするが、触媒応用を含む様々な実用展開も企図している。

組成・構造が良く制御されたナノ空間の創製は、ナノテクノロジーの中核技術の一つと位置づけられる。学術のみならず産業応用からも、新物質・新技術獲得のインパクトは極めて大きい。ナノ空間創製技術で世界をリードし、日本の研究推進力を最高水準に維持する。

本構想推進により、無機・有機・高分子・セラミックス・金属等の従来の枠組みを超えて、ナノ空間創製の立場から統一した材料設計の方法論を構築することにも繋がるものである。資源・エネルギー的に実用材料へ展開しやすい無機系および無機有機ナノ複合材料を主なターゲットにしており、様々な応用分野が考えられ、新産業を生み出す原動力の一つにもなり得る。若手研究者の育成も強く意識し、事業団雇用研究員を可能な範囲で採用し、次世代の多孔体研究を担う幅広い視野と強い関心をもつ創造性豊かな研究者を育成したい。

既にケイ酸塩系、メソポーラス有機シリカ系、錯体系、金属・合金系などで新物質を見出しつつあり、構造解析も併せて進行中である。さらにメソポーラス有機シリカ系では内部空間の修飾により新たな触媒反応を見出しつつあり、今後さらに環境触媒への展開を目指して研究展開を図る予定である。

2. 研究実施内容

1) 合成の進展

本プロジェクトの根幹は新ナノ空間材料の新規合成、発見であり、種々のアプローチで合成を試みており、いくつかの萌芽を見出している。以下に最近の展開を中心に簡単に記す。様々な集合構造を有する界面活性剤とカネマイトとの反応生成物の構造評価により、カネマイトから誘導されるシリカ有機メソ構造体の生成機構を解明した。(黒田・木村ら) 有機修飾技術を利用した骨格構造保持に関する研究では、層内縮合を抑制するための有機ジクロロシランを用いたキャッピングを提案した。この反応により、カネマイトの構造ユニットを比較的多く保持したメソポーラスシリカの合成に成功した。(黒田・木村ら) またNaを全く含まないメソポーラスシリカの合成では、種々のNa含量の試料との物性比較から、本系の特異性を明らかにしていくことにしている。(菊地・松方ら) 一方、ケイ酸塩構造がrigidな層状ケイ酸塩オクトシリケート層間のアルコキシシリル基による修飾とその構造、またその後の加水分解による三次元化についても新たな知見を得た。(黒田ら) さらに、新たなビルディングユニットを考案し、 $-\text{SiCH}_2\text{Si}-$ ユニットを有するカゴ型6量体の選択的合成に成功した。(黒田ら) またメソポーラスNiCo合金の合成に成功した。(黒田ら)

細孔壁内でフェニレン基が規則的に配列した特異な結晶状の周期構造を形成するメソポーラスベンゼンシリカ(Ph-HMM)の細孔壁を設計可能な反応場と捉え、そこへ触媒機能や化学修飾の基点となる官能基($-\text{NH}_2$)を導入することで機能付与を目指している。 NH_2 -Ph-HMMはメソ構造と細孔壁の周期構造を保持しつつ、約25%の架橋フェニレン基にアミノ基が導入された。 NH_2 -Ph-HMMを用いてKnoevenagel縮合反応を行った結果、 NH_2 -Ph-HMMが塩基触媒として機能することを示した。(稲垣ら) また $(\text{HO})_2\text{OPCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ および AlCl_3 を用いてmesoporous aluminum organodiphosphonates(AOPs)の合成にも成功し、メソポーラス有機シリカのリン系へ拡張可能であることを明らかにした。(木村)

金属錯体の高次設計による多孔性物質の創製研究では、よりゲスト分子にフィットした多孔質空間の実現を目的として、ジカルボン酸系配位子、ピラー配位子と金属イオンから成るピラードレイヤー型配位高分子の合理的合成法の確立、機能評価及びピラー配位子によるマイクロ孔のサイズ及び集積構造の制御を検討している。有機ピラー配位子の官能基が異なることで異なる吸着現象を示すことを見出し、高選択的な吸着能発現に向けた分子設計に関する知見が得られた。(北川ら)

2) 構造評価の進展

MCM-48に比べ大きな格子定数を有するメソポーラスシリカFDU-5($Ia\bar{3}d$ 構造)の三次元構造を、電子線結晶学を駆使して明らかにした。HRTEM像から得られた静電ポテンシャルマップと、吸着データからの細孔容量、壁を構成するシリカの密度からthreshold valueを決め、FDU-5の三次元細孔構造を明らかにした。 $Ia\bar{3}d$ 構造が有する二つのチャンネルシステムを連結するcomplementary pore(17Å)の存在を示した。(寺崎、阪本ら) さらに吸着データを使用することなく、純粋に電子線結晶学的に構造決定する可能性について

も現在検討中である。(寺崎、大砂ら)

3) 機能発現について

糖類の加水分解のモデル反応として二糖類のスクロース(ショ糖)の加水分解反応を行った。スルホン酸基をもつ有機シリカは約3 nmの均一細孔径をもつので、分子サイズを考慮するとスクロースは細孔内に取り込まれ、酸点による加水分解が進行すると期待される。フェニレン架橋スルホン化メソ細孔シリカ(SO₃H-Ph-HMM)が、アンバーリストやナフィオンよりも高い触媒活性を示すことが分かった。特に、これまで固体酸で最高活性を示すと報告されているアンバーリストよりも高い触媒活性を示していることは興味深く、酸触媒として高い機能をもつことが明らかとなった。興味深いことに、0.5 nmのマイクロ細孔をもつHZSM-5では反応が全く進行しない。この結果は、嵩高いスクロース分子がマイクロ細孔内に入ることができないという形状選択性を明確に示している。(福岡ら)

以上、合成・構造解析・機能発現の面で著しく進捗をみたが、今後相互の連携を更に強化した取り組みを行っていく予定である。

3. 研究実施体制

無機系多孔体グループ

- ① 研究分担グループ長：黒田 一幸(早稲田大学理工学部、教授)
- ② 研究者名：黒田一幸(早稲田大学理工学部、教授)
木村辰雄(産業技術総合研究センター中部センター、研究員)
菊地英一(早稲田大学理工学部、教授)
松方正彦(早稲田大学理工学部、教授)
小川誠(早稲田大学教育学部、助教授)
- ③ 研究項目：ナノ空間材料の創製と機能評価
縮合ケイ酸塩骨格を基本構造とするメソ多孔体の合成
マイクロ・メソ多孔体の合成と環境触媒化学

無機有機ハイブリッド多孔体グループ

- ① 研究分担グループ長：稲垣 伸二(豊田中央研究所、グループリーダー)
- ② 研究者名：稲垣伸二(豊田中央研究所、グループリーダー)
福岡淳(北海道大学触媒化学研究センター、助教授)
北川進(京都大学大学院工学研究科、教授)
- ③ 研究項目：無機有機ハイブリッドメソ多孔体の合成
ハイブリッドメソ多孔体スルホン化誘導体の触媒への応用
金属錯体をベースとするハイブリッド多孔体の合成と機能

構造評価グループ

- ① 研究分担グループ長：寺崎 治(東北大学大学院理学研究科物理専攻、教授)
- ② 研究者名：寺崎治(東北大学大学院理学研究科物理専攻、教授)
大砂哲(東北大学金属材料研究所、助教授)

③ 研究項目：ナノ空間材料の構造解析

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- N. Miyamoto, K. Kuroda and M. Ogawa, “Exfoliation and film preparation of a layered titanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and intercalation of pseudoisocyanine dye”, *J. Mater. Chem.*, **14**, 165-170, 2004.
- Y. Fujimoto, A. Shimojima and K. Kuroda, “Formation of Layered Silica-Alcohol Nanostructured Materials from Alkoxytrichlorosilanes”, *Chem. Mater.*, **15**, 4768-4774, 2003.
- I. Fujita, K. Kuroda and M. Ogawa, “Synthesis of interlamellar silylated derivatives of magadiite and the adsorption behavior for aliphatic alcohols”, *Chem. Mater.*, **15**, 3134-3141, 2003.
- N. Umeda, A. Shimojima and K. Kuroda, “Synthesis of multilayered silica-based hybrid films from difunctional organosilanes by co-hydrolysis and polycondensation with tetraalkoxysilane”, *J. Organomet. Chem.*, **686**, 223-227, 2003.
- H. Furukawa and K. Kuroda, “Effective inclusion of chlorophyllous pigments into mesoporous silica for the energy transfer between the chromophores”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 577-580, 2003.
- A. Shimojima and K. Kuroda, “Direct formation of mesostructured silica-based hybrids from novel siloxane oligomers with long alkyl chains”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4057-4060, 2003.
- R. Kaito, K. Kuroda and M. Ogawa, “Unidirectional orientation of methylene blue intercalated in $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ single crystal”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4043-4047, 2003.
- T. Itagaki and K. Kuroda, “Organic modification of the interlayer surface of kaolinite with propanediols by transesterification”, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1064-1068, 2003.
- T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa and K. Kuroda, “Synthesis of Al-containing mesoporous silica (KSW-2) with semi-squared channels by incorporation of Al into the framework of kanemite”, *J. Mater. Chem.*, **13**, 883-887, 2003.
- M. Ogawa, T. Ishii, N. Miyamoto and K. Kuroda, “Intercalation of a cationic azobenzene into montmorillonite”, *Appl. Clay Sci.*, **22**, 179-185, 2003.
- G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, “The control of phase and orientation in zeolite membranes by the secondary growth method” *Microporous Mesoporous*

Mater., **62**(3), 211-220 (2003).

- N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka et al., "Photo-switched storage and release of guest molecules in the pore void of coumarin-modified MCM-41" *Chem. Mater.*, **15**(17), 3385-3394 (2003).
- P. Sharma, Y. Iguchi, Y. Sekine et al., "Hydroisomerization of tetralin on zeolite beta: Influence of crystal size" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 219-222 (2003).
- G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, "A study on the pervaporation of water-acetic acid mixtures through ZSM-5 zeolite membranes", *J. Membrane Sci.*, 218(1-2), 185-194 (2003).
- G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, "ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution", *Microporous Mesoporous Mater.*, **60**(1-3), 225-235 (2003).
- G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, "Separation of water-acetic acid mixtures by pervaporation using a thin mordenite membrane" *Sep. Purif. Technol.*, **32**(1-3), 199-206 (2003).
- M. Ikeguchi, Y. Yoshino, K. Kanie, et al., "Effects of preparation method on oxygen permeation properties of SrFeCo_{0.50x} membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **32**(1-3), 313-318 (2003).
- E. Kikuchi, S. Kawabe, M. Matsukata, "Steam reforming of methanol on Ni/Al₂O₃ catalyst in a Pd-membrane reactor", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**(2), 93-98 (2003).
- N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Yamada, et al. "Synthesis of a microporous layered titanium phenylphosphonate in presence of sodium dodecylsulfate" *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**(4), 219-221 (2003).
- Tatsuo Kimura, "Synthesis of Novel Mesoporous Aluminum Organophosphonate by Using Organically Bridged Diphosphonic Acid", *Chem. Mater.*, **15**, 3742-3744 (2003).
- Tatsuo Kimura*, "Synthesis of hexagonal mesostructured aluminophosphate-based materials combined with organically bridged silsesquioxanes", *J. Mater. Chem.*, **13**, 3072-3078 (2003).
- N. Kakegawa, T. Kondo, M. Ogawa, "Variation of electron-donating ability of smectites as probed by photoreduction of methyl viologen", *Langmuir*, **19**(9), 3578-3582 (2003).
- Y. Ide, M. Ogawa, "Surface modification of a layered alkali titanate with organosilanes", *Chem. Comm.*, (11), 1262-1263 (2003).
- T. Okada, M. Ogawa, "1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium-smectites as a novel

- adsorbent of phenols from water through charge-transfer interactions”, *Chem. Comm.*, (12), 1378-1379 (2003).
- M. Ogawa, “Nanoporous silica films containing aluminum and titanium” *Colloid Polym. Sci.*, **281**(7), 665-672, (2003).
- Y. Shioya, K. Ikeue, M. Ogawa M, et al., “Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O”, *Appl. Catal. A-Gen.* **254**(2), 251-259 (2003).
- A. Yoshida, N. Kakegawa, M. Ogawa, “Adsorption of a cationic porphyrin onto mesoporous silicas”, *Res. Chem. Intermediat.*, **29**(7-9), 721-731 (2003).
- T. Okada, Y. Watanabe, M. Ogawa, “Photocontrol of the adsorption behavior of phenol for an azobenzene-montmorillonite intercalation compound”, *Chem. Comm.*, (3), 320-321 (2004).
- S. Inagaki, “A New Family of Organic-Bridged Mesoporous Materials”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 1-8(2003).
- M. P. Kapoor, Q. Yang, Y. Goto, S. Inagaki, “Biphenylene Bridged Bifunctional Hybrid Mesoporous Silsesquioxanes with Sulfonic Acid Functionalities and Crystalline Pore Walls”, *Chem. Lett.*, **32**(10), 914-915(2003).
- M. P. Kapoor and S. Inagaki, “Synthesis of Phenylene-Bridged Mesoporous Silsesquioxanes with Spherical Morphology in Ammonia Solution”, *Chem. Lett.*, **33**(2), 88-89(2004).
- M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, “Organization of Phenylene-Bridged Hybrid Mesoporous Silsesquioxane with a Crystal-like Pore Wall from a Precursor with Nonlinear Symmetry”, *Chem. Mater.*, **16**(7), 1209-13(2004).
- H. Araki, A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, M. Ichikawa, “Template synthesis and characterization of gold nano-wires and -particles in mesoporous channels of FSM-16”, *J. Mol. Catal. A*, **199**, 95-102 (2003).
- A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, “Palladium nanowires and nanoparticles in mesoporous silica templates”, *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 371-378 (2003).
- P. L. Dhepe, A. Fukuoka, M. Ichikawa, “Preparation of highly dispersed RhPt alloy catalysts in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and selective synthesis of ethane in butane hydrogenolysis”, *Chem. Comm.*, (5), 590-591 (2003).
- A. Fukuoka, Y. Sakamoto, H. Araki, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, M.

- Ichikawa, "Template synthesis and catalysis of metal nanowires in mesoporous silicas", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 23-28 (2003).
- P. L. Dhepe, A. Fukuoka, M. Ichikawa, "Novel fabrication and catalysis of nano-structured Rh and RhPt alloy particles occluded in ordered mesoporous silica templates using supercritical carbon dioxide", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5565-5573 (2003).
 - Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa, "Synthesis of Platinum Nanowires in Organic-Inorganic Mesoporous Silica Templates by Photoreduction: Formation Mechanism and Isolation", *J. Phys. Chem.*, B, **108**, 853-858 (2004).
 - A. Fukuoka, H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki, M. Ichikawa, "Template synthesis of nanoparticle arrays of gold, platinum and palladium in mesoporous silica film and powders", *J. Mater. Chem.*, **14**, 752-756 (2004)
 - A. Fukuoka, M. Ichikawa, "Surface Characteristics", 201-222, (Y. Waseda and A. Muramatsu eds., *Morphology control of materials and nanoparticles*, Springer-Verlag, Heidelberg) (2003).
 - T. Uemura, S. Kitagawa, "Prussian blue nanoparticles protected by poly(vinylpyrrolidone)", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(26), 7814-7815 (2003).
 - L.G. Zhu, S. Kitagawa, K. Seki, "Crystal engineering of 3D porous coordination polymers through hydrogen bonding to coordination from 1D helical chains", *Chem. Lett.*, **32**(7), 588-589 (2003).
 - L.G. Zhu, S. Kitagawa, "The dimeric and two-dimensional copper(II) complexes constructed from salicylic acid and 4,4'-bipyridine", *Inorg. Chem. Commun.*, **6**(8), 1051-1055 (2003).
 - T. Minutani, K. Kozake, K. Wada, et al., "An efficient recognition motif for an alkyl moiety in water", *Chem. Commun.*, (23), 2918-2919 (2003).
 - L.G. Zhu, S. Kitagawa, H. Miyasaka, et al., "Syntheses and crystal structures of three one-dimensional copper(II) complexes constructed by salicylate and 4,4'-bipyridine: ladder, zig-zag, and linear polymeric assembly", *Inorg. Chim. Acta.*, **355**, 121-126 (2003).
 - X.H. Bu, M. L. Tong, H. C. Chang, et al. "A neutral 3D copper coordination polymer showing 1D open channels and the first interpenetrating NbO-type network", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**(2), 192-195 (2004).
 - M. Kawahara, K. Kabir, K. Yamada, et al., "Module-based assembly of copper(II) chloranilate compounds: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of $\{[\text{Cu}-2(\text{CA})(\text{terpy})(2)][\text{Cu}(\text{CA})(2)]\}_n$ and $(\text{Cu}-2(\text{CA}))$

(terpy)(2)(dmsO)(2)][Cu(CA)(2)(dmsO)(2)](EtOH)}(n) (H₂CA = chloranilic acid, terpy = 2,2 ...” , *Inorg. Chem.*, **43**(1), 92-100 (2004).

- K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, et al., “A contrivance for a dynamic porous framework: Cooperative guest adsorption based on square grids connected by amide-amide hydrogen bonds” , *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(12), 3817-3828(2004).
- A. E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che, et al., “Structural investigations of AMS-n mesoporous materials by transmission electron microscopy” , *Chem. Mater.*, **16** (5), 813-821 (2004).
- B.Z. Tian, X. Y. Liu XY, L. A. Solovyov, et al., “Facile synthesis and characterization of novel mesoporous and mesorelief oxides with gyroidal structures” , *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(3), 865-875 (2004).
- S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, et al., “A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure” *Nature Mater.*, **2** (12), 801-805 (2003).
- O. Terasaki, T. Ohsuna, “TEM study on zeolite fine structures: homework from Cambridge days” , *Top. Catal.*, **24** (1-4), 13-18 (2003).
- B.Z. Tian, S.N. Che, Z. Liu, et al., “Novel approaches to synthesize self-supported ultrathin carbon nanowire arrays templated by MCM-41” , *Chem. Commun.*, (21), 2726-2727 (2003).
- X. Y. Liu, B. Z. Tian, C. Z. Yu, et al., “Ordered nanowire arrays of metal sulfides templated by mesoporous silica SBA-15 via a simple impregnation reaction” , *Chem. Lett.*, **32** (9), 824-825 (2003).
- S. N. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Y. Liu, et al., “Synthesis of large-pore Ia(3)over-bard mesoporous silica and its tubelike carbon replica” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (33), 3930-3934 (2003).
- S. N. Che, K. Lund, T. Tatsumi, et al., “Direct observation of 3D mesoporous structure by scanning electron microscopy (SEM): SBA-15 silica and CMK-5 carbon” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (19), 2182-2185 (2003)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：2件）