

「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

(早稲田大学理工学術院 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

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応用展開も図る。

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・錯体・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。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としており、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、構造解析も進行中である。特に、層状ケイ酸塩等の規則構造ユニットを有するケイ酸塩を出発物質に選定し、シリカメソ多孔体の結晶性の向上及び表面構造の制御を可能とする合成技術を開発しつつあり、結晶性メソポーラスシリカ合成という未踏分野の開拓を目指している。周期構造を保持したシリカメソ構造体（メソポーラスシリカ前駆物質）に関する研究を中心に、シリカ骨格内の周期構造保持を可能とする有機修飾技術の開発を行っている。機能付与を目的としたケイ酸骨格中への異種ユニットの導入では、これまでにアルミニウムの導入などを検討してきたが、様々な機能発現が期待される遷移金属種を選定し、出発物質となる層状ケイ酸塩の骨格構造中への導入技術の開発や得られるメソポーラスシリカの機能評価を通じて、メソポーラスシリカの骨格構造保持と期待される効果（機能発現の向上など）との相関を議論する。また、層状結

晶の層間に適切な官能基を、空間分布を設計しつつ、挿入することによりゼオライトと同様な分子ふるい機能を有するナノ空間材料が設計される。本研究では層状結晶としてスメクタイト族の粘土鉱物を用い、層間に陽イオン性化合物をインターカレートした層間化合物による水中の特定化学物質（フェノール、ノニルフェノール、スチレン）の吸着材料の設計を目指す。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、さらに環境触媒への応用を目指した研究を展開しつつある。

加えて、外部刺激により細孔や骨格構造が変化する多孔性配位高分子に注目し、水素結合による選択的ホスト-ゲスト間相互作用の場、更には新たなゲスト反応場としての細孔構築を目的とし、内孔の修飾を基にゲスト選択性及び触媒能の向上を検討する。

2. 研究実施内容

I合成の進展

I-1) 新メソポーラスシリカの創製：層状ケイ酸塩カネマイトとアルキルトリメチルアンモニウム界面活性剤との反応により得られるケイ酸骨格中に周期構造を保持したシリカメソ構造体に着目して研究を行っている。アルキルメチルジクロロシランを用いた有機修飾により隣接シラノール基を同時にキャッピングして新たなケイ酸骨格ユニットをデザインする方法を提案した結果、ケイ酸骨格中に周期構造を有するメソポーラスシリカを合成可能であることを実験的に証明した。本年度は、反応サイトが3つのアルコキシトリクロロシランを用いた有機修飾でもメソポーラスシリカのケイ酸骨格中の周期構造保持が可能であることを見出した。このシリル化剤の特徴は固定化した有機基が反応性を有することにある。シリル化反応中は、有機修飾と同時に界面活性剤除去も進行するが、シラン化合物由来の有機基はシリカ骨格表面に固定化される。従って、その表面は極めて疎水的になってしまい、表面特性を変化させるためには、固定化した有機基を除去する必要があり、現状では焼成により除去するしかない。今年度検討したアルコキシトリクロロシランを用いた有機修飾では、シリカ表面への固定化反応後に加水分解反応を行うことで、非常に温和な条件で有機基の完全な除去が可能となった。従来の焼成により得られるメソポーラスシリカと比較して、表面シラノール基の密度が大きくなり、表面特性の制御にも変化を与えられる合成経路であると考えている。〈黒田・木村ら〉

I-2) 新高規則性メソポーラス金属の創製：本研究では高規則性メソポーラス金属の作製手法の確立を行い、更には多様な機能性の発現へ向け、骨格中の金属組成を制御することを試みている。LLC液晶中での金属析出において、還元剤による無電解析出法を初めて適用し、金属核発生や核成長を精緻にコントロールすることにより、今までにない高規則性のメソポーラス構造を得ることに成功している。無電解析出法のみならず、より工業的な置換型めっきを用いたメソポーラスPt薄膜の合成にも成功した。現在までに、種々の金属・合金を用いたメソポーラス金属材料を合成可能としており、今後は、各種デバイスへの直接組み込みを実現すべく、新たな合成手法を開拓する。〈黒田グループ〉

I-3) ポリイミドでコーティングシラビング処理を施した基板を用いて、メソポーラスシリ

カ薄膜中のメソ孔の配向を一方向に制御することに既に成功し、有機ゲスト種の高度な配向制御に成功している。しかしながら、3次元構造を有する細孔の配向制御は今まで達成されていなかった。この3次元構造の配向制御を達成できれば、膜表面から内部への物質移動が可能となり、触媒、分離材としての利用、また単結晶様の細孔構造を利用した新たな光学部品、金属種などの配向を制御するためのホストとしての利用が期待される。そこで本研究では、ポリイミドでコーティングしラビング処理を施した基板の上に3次元構造を有するメソ構造体薄膜を形成させることで、メソ細孔の配向がマクロスケールで制御された薄膜の作製を試みた。

得られた薄膜は、ラビング方向に対して細孔が配向した、3次元ヘキサゴナル構造を有していることがわかった。TEM像に加え、基板全体からの情報を得るため、in-plane XRD、シンクロトロン放射2D-XRDによる分析を試みた。この結果、基板全体で、面内で6回対称構造を有し、積層、面内方向ともに高い配向性を有していることがわかった。さらに、形成メカニズムの解明のため、合成初期段階の分析を行った結果、反応初期は一軸配向性2次元ヘキサゴナル構造を形成しており、その後シリカ骨格の縮合に伴い、3次元ヘキサゴナル構造へと相転移することがわかった。以上の結果より、本手法によって得られた薄膜は、ケージ状のメソ細孔がセンチメートルスケールで配向した3次元ヘキサゴナル構造を有することがわかった。このような細孔構造が単結晶様に配列したシリカ薄膜の合成は世界初であり、ボトムアップ的手法における重要な知見を与えると共に、新しいデバイスとしての応用が期待できる。〈黒田グループ〉

I-4) 無機層状物質の一つであるカオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) は、一組の SiO_4 四面体シートと $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 八面体シートからなる層を有しており、その層間の環境に異方性を有している。この異方性ナノ空間は、層間にインターカレートしたゲスト分子を配向させるといった他の層状物質には見られない特徴を持つ。しかし、層同士の間には水素結合を有するためインターカレーション能が低く、この優れた特徴を生かしきれていない。これまでに我々は、カオリナイトの層表面アルミノールをアルコールで修飾することによってインターカレーション能が向上することを報告している。本研究は、カオリナイトの異方性ナノ空間を分子レベルで設計する一環として、1,2-及び1,3-ブタンジオール修飾カオリナイトの合成を試みた。その結果、カオリナイト層間にブタンジオールが導入され中間体のメトキシ基が脱離したことが示された。また、TG-DTA曲線より、各生成物中のブタンジオールがカオリナイトの層表面に固定化されていることが示された。また、ブタンジオール修飾後に修飾量が増大していたことから、メトキシ基とブタンジオールのエステル交換反応だけでなく、カオリナイトの水酸基へのエステル化反応も進行したことを意味している。さらに、1,2-及び1,3-ブタンジオール修飾カオリナイトで層間の環境（相互作用）が異なっていることが示された。これらのことから、修飾するアルコールを選択することで、カオリナイトの層間の環境を精緻に設計できる可能性が示された。〈黒田グループ〉

I-5) シリカメソ多孔体MCM-41の迅速合成と耐熱性の向上を目的として、 Na^+ などを用いずにアンモニウムイオンをアルカリ源とし、蒸発乾固法で合成研究を行った。本法によって、

合成時間 2 時間程度で構造規則性の良好な MCM-41 の合成が可能となった。得られた生成物は、既往の方法で合成した MCM-41 と比較して耐水蒸気性が高かった。XRD による規則構造の形成過程の観察、 ^{29}Si -NMR による Si 周囲の構造の測定、熱分析による脱水挙動の測定などから、蒸発乾固によるメソ多孔体の構造の形成過程を議論し、高い水蒸気安定性が得られた理由を考察した。主たる理由は蒸発乾固の過程でシリカの細孔壁からの脱水が効率的に進行し、細孔壁の密度が高くなったためと考えた。以上、本研究により MCM-41 の合成手順の簡便化と合成時間の短縮が可能となり、生成物は高い水熱安定性をもつことが明らかとなった。〈菊地・松方グループ〉

I-6) ヘムタンパク質模倣反応場の構築：ヘムタンパク質の活性中心を模倣した反応場を構築するために、メソポーラスフェニレンシリカ (NH_2 -1, 4-Ph-HMM) の細孔壁内に導入したアミノ基にヒスチジン (His) を化学修飾し、更に His を介して鉄ポルフィリン錯体 (ヘム) の固定を試みた。XRD、IR、NMR、 N_2 吸着による構造解析の結果、His がアミド結合によって細孔内に固定されたことが確認された。さらに Fe をヘムに固定した $\text{Fe}(\text{OEP})\text{-His-Ph-HMM}$ は、天然のヘムタンパク質と同様に、鉄に一酸化炭素が配位した CO 体を形成した。これらの結果から、 NH_2 -Ph-HMM は人工酵素を構築するための出発材料として非常に有効であると考えられる。〈稲垣グループ〉

I-7) 4-aminopyridine と trimesoyl chloride とを THF 中で反応させることで 1, 3, 5-benzene-tris[N-(4-pyridyl)amide] (L) を合成した。次に $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) と L を DMF 溶液中で混合し、反応溶液を静置することにより、多孔性配位高分子 $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{L})](\text{sol})_n\}_n$ ($1: \text{sol} = \text{solvent}$) と $\{[\text{Cd}_2(\text{L})_4](\text{NO}_3)_4(\text{sol})_n\}_n$ (2) を得た。各化合物は、X線結晶構造解析、元素分析、吸着測定および分光学的手法を用いて同定した。化合物 1 は Zn^{2+} に隣接する配位子 L のピリジル基が 3 つと 2 つの NO_3^- が単座で配位して 2 次元 Brick-wall 型シートを形成し、このシートが a 軸方向に積層していた。一方、化合物 2 は Cd^{2+} 周りに隣接する L のピリジル基が 6 つ配位した 3 次元ネットワークが相互貫入した三次元構造を形成しており、1 は $16.0 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$ 、2 は $5.4 \text{ \AA} \times 6.8 \text{ \AA}$ のマイクロ孔を有していた。化合物 1, 2 はどちらも選択的ゲスト分子の吸脱着に伴う結晶-非結晶相転移を示し、ホスト-ゲスト相互作用が示唆された。また、化合物 2 の結晶は、benzaldehyde と malononitrile を用いた Knoevenagel 反応において触媒活性を示し、非晶相の 2 や配位子のみよりも高い塩基性触媒能を持つことがわかった。〈北川グループ〉

II 構造解析・評価の進展

新規に合成されたマイクロ、メソ多孔体の構造を決定・評価して、それら物質が示すであろう新規な化学的性質 (機能) を示唆する方向で研究展開している。電子顕微鏡を用いて新規な系に相応しい新しい解析手法 (電子線結晶学) を確立し、その適用・応用を進めている。また、シンクロトロン放射光を用いた精密粉末 X 線構造解析を進め、これらの構造解析の定量化への途を探りつつある。この期間これまで進めて来た解析方法を展開して各種マイクロ多孔体 (ゼオライト) の微細構造や分離膜の機能と粒子径などの研究を進めた。ま

た、陰イオン活性剤を用いて新しく合成された多数の新規なAMS-n 系について、特にキラルなメソ孔の構造と左右対称性について、プログラミングを含む解析手法を新たに構築した。〈寺崎グループ〉

III触媒反応への展開

III-1) 金属錯体の固定： 通常は有機溶媒中でしか触媒作用を示さない金属錯体を疎水性の細孔内に固定することにより、水中で働く環境触媒の合成を試みた。アミノ基を結合したメソポーラスフェニレンシリカ (NH_2 -1,3-Ph-HMM) を化学修飾し、細孔壁上にシッフ塩基錯体を形成した。構造解析の結果、細孔壁上にマンガンサレン錯体 ($\text{Mn}(\text{salen})$) の形成が確認された。 MnCl_2 と反応させ得られた $\text{Mn}(\text{salen})$ -Ph-HMM は、触媒活性は低いが、水中でチオアニソールの酸化反応を触媒した。これらの結果は、細孔内部に構築した機能部位が疎水的な反応空間を利用することで機能発現が可能であることを示している。〈稲垣グループ〉

III-2) バイオマスの化学変換： メソポーラス触媒によるバイオマスの化学変換（バイオリファイナリー）を目的として研究を進めている。デンプンからグルコースの加水分解反応は工業的に重要なプロセスの一つであるが、現行の発酵法は2段階法であり低活性かつ生成物/触媒の分離が必要という問題がある。そこで、スルホン化メソポーラスシリカを固体酸触媒として用い、デンプンの加水分解反応を検討した。

過剰量の水共存下でスクロースやデンプンの加水分解反応を行ったところ、スルホン化メソポーラスシリカの触媒活性は既存のHZSM-5、アンバーリスト、ナフィオン、スルホン化アモルファスシリカよりも高くなった。これは、メソ孔内で酸点の有効利用率が既存触媒よりも大きく向上するためである。従って、グルコースユニットが鎖状に連結した嵩高いデンプン分子でも部分的にメソ孔内への包摂が可能となり、酸点による加水分解反応を受けることを示唆している。不規則なマイクロ～マクロ孔構造をもつ既存触媒では、より少数の酸点しか触媒反応に寄与できないものと推測した。

反応前後のメソポーラス触媒 (Ph-HMM-Graft) のXRD、MAS NMR (^{29}Si , ^{13}C) による構造解析から、メソ孔配列構造とスルホプロピル基 $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ の構造は保持されていた。またFSM-Graft触媒でもHMM触媒と同様の触媒活性を与えることから、シリカ骨格とプロピル基の疎水性により水による酸点の被毒は抑制できると考えられる。

今後、発酵法で分解が困難なセルロースの加水分解に焦点をあてて研究を行う。予備的な結果ではスルホン化メソポーラスシリカによってセルロースの加水分解反応が起こることを見いだしており、反応条件の最適化を進める。さらに、メソポーラスシリカ内に酸と金属（白金、パラジウム、ルテニウム）などの二元機能を付与してデンプン・セルロースから一段でソルビトール・グルカル酸などの有用物質を合成する反応を検討する。〈福岡グループ〉

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 理工学術院、教授）
- ② 研究者名：黒田一幸（早稲田大学理工学術院、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 理工学術院、教授）
松方正彦（早稲田大学 理工学術院、教授）
小川誠（早稲田大学 教育・総合科学学術院、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
メソ多孔体の迅速合成法の開発
メソ多孔体の耐水熱安定性の評価
メソ構造を利用した新規な酸触媒の開発

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（株式会社豊田中央研究所、主席研究員）
- ② 研究者名：稲垣伸二（株式会社豊田中央研究所主席研究員）
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と機能
メソポーラス触媒による糖類の加水分解反応
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（ストックホルム大学、教授）
- ② 研究者名：寺崎治（ストックホルム大学、教授）
大砂哲（ストックホルム大学、客員教授）
- ③ 研究項目：ナノ空間材料の構造解析（新規な多孔体の構造解析、評価を行い、新物質が示す新しい機能発現の原因を明らかにする。）

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

黒田グループ

- N. Miyamoto and K. Kuroda, “Visible Light Induced Electron Transfer and Long-Lived Charge Separated State in Cyanine Dye/Layered Titanate Intercalation Compounds”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, (2004) 4268-4274.
- T. Kimura, D. Itoh, T. Shigeno and K. Kuroda, “Silica-Based Mesoporous Materials Induced by Surfactant Assemblies in the Two-Dimensionally Limited Space of a Layered Polysilicate Kanemite”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**,

(2004) 585-590 .

- Y. Yamauchi, T. Yokoshima, H. Mukaibo, M. Tezuka, T. Shigeno, T. Momma, T. Osaka and K. Kuroda, “Highly Ordered Mesoporous Ni Particles Prepared by Electroless Deposition from Lyotropic Liquid Crystals” , *Chem. Lett.*, **33**, (2004) 542-543.
- H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide and K. Kuroda, “Silica Films with a Single-Crystalline Mesoporous Structure” , *Nature Materials*, **3**, (2004) 651-656.
- M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura and K. Kuroda, “Influence of the Kind of Layered Disodium Disilicates on the Formation of Silica-Organic Mesostructured Materials” , *Chem. Mater.*, **16**, (2004) 3224-3230.
- Y. Yamauchi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, “Fabrication of Magnetic Mesostructured Nickel-Cobalt Alloys from Lyotropic Liquid Crystalline Media by Electroless Deposition” , *J. Mater. Chem*, **14**, (2004) 2935-2940.
- J. Murakami, T. Itagaki, K. Kuroda., “Synthesis of Kaolinite-Organic Nanohybrids with Butanediols” , *Solid State Ionics*, **172/1-4**, (2004) 279-282.
- Y. Yamauchi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka and K. Kuroda, “Platinum Thin Film with a Highly Ordered Mesostructure by Contact Plating” , *Chem. Lett.*, **33**, (2004) 1576-1577.
- K. Kuroda, “Discovery of Mesoporous Silica from Layered Silicates” , *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **148**, (2004) 73-108.
- A. Shimojima and K. Kuroda, “Selective Formation of Siloxane-Based Hybrid Cages with Methylene Groups in the Frameworks” , *Chem. Commun.*, (2004) 2672-2673.
- Y. Yamauchi, M. Sawada, T. Noma, H. Ito, S. Furumi, Y. Sakka and K. Kuroda, “Orientation of mesochannels in continuous mesoporous silica films by a high magnetic field” , *J. Mater. Chem.* **15**, (2005) 1137-1140, 2005.

木村グループ

- Tatsuo Kimura, “Synthesis of Mesostructured and Mesoporous Aluminum Organophosphonates Prepared by Using Diphosphonic Acids with Alkylene Groups” , *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 337-344.

稲垣グループ

- S. Inagaki, FSM-16 and Mesoporous Organosilicas, *Studies in Surface Science and Catalysis* **148**, 109-132, 2004.
- Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, Synthesis,

characterization, and catalytic activity of sulfonic acid-functionalized periodic mesoporous organosilicas, *J. Catal.*, **228**, 265-272, 2004.

- M. P. Kapoor, N. Setoyama, Q. Yang, M. Ohashi, S. Inagaki, Oligomeric Polymer Surfactant Driven Self-Assembly of Phenylene-Bridged Mesoporous Materials and Their Physicochemical Properties, *Langmuir*, **21**, 443-449, 2005.
- Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, Ethane-bridged hybrid mesoporous functionalized organosilicas with terminal sulfonic groups and their catalytic applications, *J. Mater. Chem.*, **15**, 666-673, 2005.
- Q. Yang M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo, K. Domen, Catalytic application of sulfonic acid functionalized mesoporous benzene-silica with crystal-like pore wall structure in esterification, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **230**, 85-89, 2005.

北川グループ

- T. K. Maji, K. Uemura, H. -C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, "Expanding and Shrinking Porous Modulation Based on Pillared-Layer Coordination Polymers Showing Selective Guest Adsorption", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 3269-3272.

小川グループ (黒田グループと共著を除く)

- Nakade, M., Kameyama, K. and Ogawa, M., (2005) Phase Transformation of Titania Domains in the Titania/PDMS Hybrid Particles by Heat Treatment. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 280-285.
- Ide Y., Ogawa M. (2005) Swelling behaviors of an organosilylated lithium potassium titanate in organic solvents. *Chem. Lett*, 360-361.
- Okada T., Watanabe Y., Ogawa M., (2005) Photoregulation of adsorption behavior of phenol for azobenzene-clay intercalation compounds. *J. Mater. Chem.*, **15**, 987-992.
- Okada, T., Morita, T., Ogawa, M. (2005) Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. *Appl. Clay Sci.*, **29**, 45-53.
- Okada, T, Ogawa, M. (2004) Photocontrol of the adsorption behavior of phenol for azobenzene-montmorillonite intercalation compound. *Chem. Comm.*, 320-321.
- Okada, T, Ogawa, M. (2004) *p*-Phenylenediammonium-smectites as adsorbents with colorimetric detection ability for phenols in water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1165-1170.
- Shimura, N, Ogawa, M. (2004) Preparation of aluminium-containing self-

standing mesoporous silica films. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1599–1606.

- Kakegawa, N., Ogawa, M. (2004) Effective luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) by methylviologen on clay by the aid of poly(vinylpyrrolidone). *Langmuir*, **20**, 7004–7009.
- Nakade, M., Kameyama, K. and Ogawa, M., (2004) Synthesis and properties of titanium dioxide/polydimethylsiloxane hybrid particles, *J. Mater. Sci.*, **39**, 4131–4137.
- Ogawa M., Saito F. (2004) Easily oxidizable polysulfide anion occluded in the interlayer space of Mg/Al layered double hydroxide. *Chem. Lett.*, 1030–1031.

寺崎グループ

- B. Tian, X. Liu, L.A. Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki and D. Zhao, Facile Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous and Mesorelief Oxides with Gyroidal Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(2004), 865–875.
- T. Ohsuna, B. Slater, F. Gao, J. Yu, Y. Sakamoto, G. Zhu, O. Terasaki, D.W. Vaughn, S. Qiu & C. R. Catlow, Fine Structures of LTL: Surface Structures, Growth Unit and Defects, *Chem. Eur. J.* **10**(2004), 5031–5040.
- I. Diaz, J. Perez-Pariante & O. Terasaki, Structural study by transmission and scanning electron microscopy of the time dependent structural change in M41S mesoporous silica (MCM-41 to MCM-48 and MCM-50), *J. Mater. Chem.* **14**(2004), 48–53.
- M.W. Anderson, T. Ohsuna, Y. Sakamoto, Z. Liu, A. Carlsson & O. Terasaki, Modern Microscopy Methods for the Structural Study of Porous Materials(Review), *Chem. Comm.*, 2004, 907–916.
- A.E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che & T. Tatsumi, Structural Investigations of AMS-n mesoporous materials by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, **16** (2004), 813–821.
- A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. Barnakov, I.M. Dmitruk, T. Nirasawa, V.R. Romanyuk, V. Kumar, S.V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R.V. Belosludov, V. Sundararajan & Y. Kawazoe, Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry, *Nature Materials* **3**(2004), 99–102.
- S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki & T. Tatsumi, Synthesis and Characterization of Chiral Mesoporous Silica, *Nature* **429**(2004), 281–284.
- L.A. Solovyov, T.W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, R. Ryoo, Comprehensive

Structure Analysis of Ordered Carbon Nanopipe Materials CMK-5 by X-ray Diffraction and Electron Microscopy, *Chem. Mater.* **16**(2004), 2274-2281.

- Z. Yin, Y. Sakamoto, J. Yu, S. Sun, O. Terasaki & R. Xu, Microemulsion-Based Synthesis of Titanium Phosphate Nanotubes via Amine Extraction System, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(2004), 8882-8883.
- I. Díaz, G. Bonilla, Z. Lai, O. Terasaki, D.G. Vlachos & M. Tsapatsis, Silicalite-1 crystals with modified morphology: HRTEM imaging and synthesis of b-oriented films, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154(2004), 1160-1167.
- J. Takashima, K. Sugiyama, T. Tagai, O. Terasaki, J. Yu, Bis(2-methylimidazolium) hydroxodiphosphatoaluminium, *Acta Cryst.* **C60**, M333-M334, 2004.
- Y. Sakamoto, T.-W. Kim, R. Ryoo & O. Terasaki, Three-dimensional structure of large mesoporous cubic $Ia\bar{3}d$ silica with complementary pore and its carbon replica using electron crystallography, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(2004), 5231-5234.
- T.W. Kim, R. Ryoo, M. Kruk, K. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya & O. Terasaki, Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time, *J. Phys. Chem.* **B108**(2004), 11480-11489.
- I. Diaz, E. Kokkoli, O. Terasaki & M. Tsapatsis, On the surface structure of zeolite(MFI) crystals, *Chem. Mater.* **16**(2004), 5226-5232.
- J. Yamasaki, N. Tanaka, N. Baba, H. Kakibayashi & O. Terasaki, Three-dimensional analysis of platinum supercrystals by transmission electron microscopy and high-angle annular detector dark-field scanning transmission electron microscopy observation, *Phil. Mag.* **84**(2004), 2819-2828.
- P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruang, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki & T. Tatsumi, Delamination of Ti-MWW and High Efficiency in Epoxidation of Alkenes with Various Molecular Sizes, *J. Phys. Chem.* **B108**(2004), 19126-19131.
- A.E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka & O. Terasaki, Structural Solution of Mesocaged Material AMS-8, *Chem. Mater.* **16**(2004), 3597-3605.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：6件（CREST研究期間累積件数：8件）