

## 研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名：高度に制御されたナノ空間材料の創成

2. 研究代表者：黒田 一幸（早稲田大学理工学部 教授）

### 3. 研究概要

- ・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。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。
- ・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。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。
- ・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。

### 4. 中間評価結果

#### 4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み

・多くの新規物質、およびその合成法に進展がみられ、研究は順調に進行していると評価できる。具体的には以下のような研究で大きな進展が見られた。

- 1) 層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製：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。
- 2) 新高規則性メソポーラス金属の創製：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。
- 3) 高配向性メソポーラスシリカ薄膜の合成：鋳型である界面活性剤の選択によって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、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。
- 4) ヘムタンパク質模倣反応場の構築：< 稲垣グループ >
- 5) 高機能多孔性配位高分子の合成：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。< 北川グループ >

6)キラルメソ多孔体の構造解析： <寺崎グループ>

7)バイオマスの化学変換：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。 <福岡グループ>

・メソ多孔体の創製に研究の進展が見られたので、今後はこれを利用する技術展開に力を注いでほしい。

#### 4 - 2 . 研究成果の現状と今後の見込み

- ・メソポーラスシリカ系を中心に組成と構造が制御された材料の合成とその解析、さらに構造の安定性、材料としての耐久性などを検討し、ナノ空間材料開発の基礎研究として大きな成果を挙げている。
- ・触媒反応への展開については進展が少し遅れている。バイオマスの化学的変換も面白いテーマであるが、さらにこれらの新材料でなければできないファインケミカルの合成反応への応用も目指してほしい。
- ・今後の応用展開では、環境負荷物質の処理(吸着、分解)の分野には多くの既存技術があるので、対象とする物質を慎重に選択する必要がある。

#### 4 - 3 . 今後の研究に向けて

- ・メソポーラスなシリカを様々な新しい手法で構築しており、今後も研究の進展が期待できる。具体的な課題として、メソポーラス金属を塗布し膜を作ること、磁場をかけてメソポーラスシリカの配列を行うこと、鋳型を用いないシリカ系メソ構築体の直接合成を行うことなど極めて興味深い成果が得られているので、さらに技術の完成度をあげて、応用展開を進めるとよい。
- ・新規材料の応用展開の一つとしての触媒反応の開発に関しては、kinetics の考え方に注意する必要がある。この研究チームは研究者数が多いので、研究者相互の連携研究に期待したい。
- ・過去3年間で蓄積したナノ空間材料の設計手法および構造・機能評価の知見を基に、下記のような研究を展開する。
  - 1) 完全垂直配向メソポーラスシリカ薄膜の合成。
  - 2) メソポーラス金属の応用。
  - 3) かご型ケイ酸種を構造単位とするメソ多孔体の合成。
  - 4) 二次元空間を利用した新規機能性材料の設計：  $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基や  $\text{SiCl}_3$ 基を有機分子の両端に有するシリル化剤を合成し、オクトシリケートに対し反応させることで、無機層間を有機分子で規則的に架橋した構造を設計する。
  - 5) 酵素類似の機能を有するメソポーラス物質の合成。
  - 6) 機能多孔性配位高分子の合成。
  - 7) バイオマスの化学資源化。

#### 4 - 4 . 戦略目標に向けての展望

新規メソ多孔体の創製について、大きな研究成果が得られているので、これらを機能・利用する今後の応用展開に期待が持てる。戦略目標の環境改善への直接の寄与では、

福岡グループによるバイオマスの資源化、稲垣グループによる酵素モデル反応。  
層状ケイ酸塩を出発物質とした合成プロセスで得られたシリカ系メソポーラス物質は有害物質を完全分解する触媒、吸着除去する新プロセスを実現する方向に進んでいる。

メソ多孔体の触媒：耐水性のあるメソ多孔体も得られたので、これを発展させて触媒性能を把握したい。

超強酸触媒：アルカンの異性化による高オクタン価ガソリン基材の製造。  
が挙げられる。

#### 4 - 5 . 総合的評価

- ・ メソポーラスシリカ系を中心に構造が制御された材料の合成、解析、さらに構造の安定性などを検討し、ナノ空間材料の基礎研究として顕著な成果をあげている。
- ・ 稲垣グループや北川グループの結果も含め、ナノ多孔質材料の合成、構造、物性を体系化することを期待したい。今後は、環境技術への寄与、あるいは環境に直接かかわらなくとも remarkable な応用例を探ることが期待される。