

「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

ナノレベルで物質の組成、構造を制御することは次世代材料の設計における重要な課題であり、特にナノ空間材料は触媒や触媒担体、反応場といった応用面での期待が高い。しかし現段階においては、組成、構造の制御は不十分であり、ナノ構造に起因する機能発現の例は少ない。そのため、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。

本チームでは、組成、構造が精緻に制御された新規ナノ空間材料の創製を目指す。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、構造と機能との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、JST 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。

2. 研究実施内容

無機多孔体グループ

層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製

層状ケイ酸塩カネマイトからのメソポーラスシリカの合成はすでに知られているが、 α 型の層状ケイ酸塩から二次元六方構造のメソポーラスシリカを得ることに成功した。結晶構造の相違から、カネマイトからの合成よりも α 型からの合成の方が幅広い合成条件下で二次元六方構造のメソポーラスシリカを得ることが可能であった。非常に耐熱性が高く、高温 (1000 °C) 焼成後に 1.5–2.0 nm 程度の均一細孔を有するシリカ多孔体を得ることに成功している。＜黒田・木村グループ＞

層状ケイ酸塩のシリル化による材料設計

結晶性骨格の設計を目的として、規則構造を有する各種層状ケイ酸塩 (オクトシリケート、ケニアイト、マガディアイト) の層表面に存在するシラノール基をアルコキシトリクロシランでシリル化した。アルコキシシリル基は層表面に規則的に固定化され、さらにアルコキシ基の加水分解、重合によって、3次元のケイ酸骨格が形成可能であることを見いだした。従来、ゼオライト等の結晶性のシリカ骨格は水熱合成によってのみ得られていたが、ボトムアップ的に結晶性の新規ケイ酸塩骨格を構築することに成功した。＜黒田グループ＞

鋳型を用いないシリカ系メソ構造体の直接合成

界面活性剤などの有機分子を鋳型として用いることにより様々なメソ構造体を得られるが、我々は長鎖アルキル基を有するオルガノシランが加水分解により両親媒性分子となることに注目し、鋳型を用いない単独分子の自己組織化によるナノ構造体の合成について検討した。長鎖アルキル基を有する種々のシロキサンオリゴマーを設計し、その単独の組織化によって、様々なメソ構造体を得られることを見だし、さらに焼成による多孔体化に成功した。また、Si-O-C結合を有するアルコキシトリクロシランを出発分子として、アルコールの二分子層とシリカ層がナノメートルオーダーで交互に積層した層状構造が形成されることを見いだした。＜黒田グループ＞

新高規則性メソポーラス金属の創製

界面活性剤のリオトロピック液晶中での金属析出により、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いる。新規な電極材料としての展開を目指し、リソグラフィーで作製したマイクロチャンネル内部にメソポーラス Pt を選択的に析出することにも成功した。＜黒田グループ＞

溶媒蒸発法による Al 含有メソ多孔体の合成

エタノールを溶媒とする溶媒蒸発法にて Al をヘテロ元素として導入した Al-SBA-3 の合成法を確立し、規則的なメソ孔構造の生成過程について詳細に検討した。一般に用いられる水熱合成法とは異なり、溶媒蒸発法では原料溶液組成を調整することで酸性条件下におけるシリカ源の加水分解と縮合の速度を大きく制御することが可能となることを見出し、SBA-3 を構成するシリカ壁の微細制御に対する展望を開くことができた。また、ヘテロ原子の代表として Al を用いて、Al のシリカ壁中への取り込みについて検討したところ、溶媒蒸発法では Al をメソ細孔壁の表面に選択的に、かつ高分散に析出させることが可能であることがわかった。今後は、本成果を Ti など触媒成分として有

用なヘテロ原子を細孔壁表面に選択的に析出させる方法へと展開する予定である。

アンモニアをアルカリ源として用いるMCM-41の合成では、Naをアルカリ源とする方法と比較して耐熱性の高いMCM-41が合成されることを見出している。本年度は、その耐水性について検討したところ、やはりアンモニアをアルカリ源として用いて合成するとMCM-41の耐水性が向上することを見出した。これは、この合成方法ではシラノールの縮合が進み、シリカ壁の密度が高くなるためと考えた。＜黒田グループ＞

無機層状化合物を用いた選択的吸着材料の作成

層状結晶の層間に適当な官能基を、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篩機能を有するナノ空間材料が設計されうる。

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状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した研究を行った。比較のため様々な層状物質（層状チタン酸塩、層状複水酸化物）を有機修飾した材料の吸着特性もあわせて評価している。オクチルビオロゲンでイオン交換したモンモリロナイトが水中のノニルフェノールを効果的に吸着することを見いだした。またユーロピウムイオンで交換したモンモリロナイトが水中のノニルフェノールをより効果的に吸着すること、さらにはモンモリロナイトの種類によって吸着挙動が異なることも明らかにした。

陰イオン交換性をもつ層状複水酸化物による水中リン酸の吸着除去もターゲットとした。この際カルシウムとアルミニウムの層状複水酸化物を合成し、リン酸イオンの吸着容量、速度、安定性などを評価した。リン酸は塩化物、フッ化物イオンの存在下でも選択的に吸着することを見いだした。＜小川グループ＞

層状ケイ酸塩からのメソポーラスシリカの合成

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からケイ酸骨格中に周期構造を保持したメソポーラスシリカが得られることを明らかにしてきたが、シリカ骨格自身に由来した機能発現は主に吸着など物理的機能に限定されるため、有害化学物質に対する分解除去機能の発現に向けては、シリカ骨格内への異種ユニットを導入し、分解機能を付与する必要がある。得られたメソポーラスシリカのシリカ骨格表面に異種ユニットを化学修飾する方法もあるが、周期構造を保持したケイ酸骨格中に異種ユニットを導入し、その機能を最大限に発揮させるためには、出発物質であるカネマイトのケイ酸骨格中に異種ユニットを導入し、周期構造を保持したメソポーラスシリカを合成するのが好ましい。

これまでに、酸性質発現を目的としてアルミニウムを導入したカネマイトの合成法を検討してきた結果、カネマイトを純粋相として得るための最適条件がアルミニウムの導入量により変化することを見出している。カネマイトの合成には透明なケイ酸ナトリウム水溶液（塩基性）を用いるため、アルミニウムのように塩基性溶液中で完全に溶解す

る金属種の場合には前駆溶液調製が比較的容易である。しかし、塩基性溶液中で溶解しない金属種をカネマイト骨格中に導入するための前駆溶液調製は容易ではない。例えば、有害化学物質を光触媒機能により分解除去する可能性があるチタンは酸性条件下では透明な前駆溶液を調製することが可能であるが、この溶液からはカネマイトを得ることが出来ない。ケイ酸ナトリウム水溶液に直接チタン源を導入しても均一な溶液調製は困難である。そこで、チタンとケイ素のアルコキシドを予め混合し、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下するという方法を提案し、比較的均質な前駆溶液を調製することが可能であり、チタンを含むカネマイトの合成を実現した。このように、導入したい金属種の溶液中での性質を考慮することで、種々の金属種を含有するカネマイトの合成が可能であるとの基礎的知見を得た。得られたチタン含有カネマイトを出発物質としてメソポーラスシリカの合成が可能であることも確認し、得られたメソポーラスシリカ表面にはアセトアルデヒドが吸着すること、紫外線照射によりアセトアルデヒド分子が酸化反応或いは酸化分解している可能性があるとの知見も得ている。＜木村グループ＞

無機有機ハイブリッド多孔体グループ

メソポーラス有機シリカへの機能付与

安定な無機骨格からなるナノ細孔内に有機官能基を適正に配置した酵素類似の機能を有するメソポーラス有機シリカ(HMM)の合成を試みている。これまで、細孔壁内に規則的に配列したフェニレン基(Ph)をスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)やアミン基($-\text{NH}_2$)などで修飾したり、更に導入したアミン基にアミノ酸基や金属錯体を固定した機能性メソポーラス物質の合成を行ってきた。今回、新たに(1)生体内で特異な酸素吸着能を示すヘム(Fe-ポリフィリン)の導入、(2)シラノール基の有機修飾による超疎水空間の形成、そして(3)スルホン酸基の骨格への直接固定を実施した。ヘムは生体内と同じ疎水空間にヒスチジンを介して固定したことにより、特異なCO吸着能を示した。シラノール基を有機処理した $\text{NH}_2\text{-Ph-HMM}$ は、湿度100%でも水の毛管凝縮が起こらず、特異な疎水空間が形成されたことを示す。スルホン酸基を骨格内のエチニレン基に直接固定することで、安定性に優れた固体酸触媒が合成された。＜稲垣グループ＞

メソ多孔体材料を用いたセルロース分解反応の検討

平成17年度、北大グループではセルロース分解反応を検討した。バイオマスの化学利用(バイオリファイナリー)のなかで、植物の主構成成分として資源量の上で圧倒的に多く存在するセルロースを低分子化して有用化学品に変換する技術開発は遅れている。既知の酵素法では活性の大幅な向上と酵素と生成物の分離が必要である。一方、触媒法の硫酸やフッ酸による加水分解では、酸による装置腐食、危険性、大量の中和廃棄物の生成など環境負荷が大きい。我々は、担持金属触媒により水中で水素加圧下、セルロースの加水分解と水素化反応が進行して、糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)を一段合成でき

ることを見いだした（図 1）。触媒法による不溶性セルロースの選択的な分解反応としては初めての例である。具体的には、Pt や Ru を HUSY、シリカ-アルミナ、 γ -アルミナに担持した触媒により、水中で水素加圧下 190℃、24 時間の反応により、ソルビトールが高活性・高選択的に得られる（TON = 22、選択率 80%以上）。この方法では、触媒、セルロースおよび生成物の分離は容易であり、触媒は再使用できる。セルロースを有効利用するためのグリーン化学プロセスである。

ソルビトールの用途は三つある。第一は甘味料としての用途、第二は、イソソルビドに転化して PET 製造時に共重合させお湯を入れられるペットボトル製造の用途である。第三の用途は、バイオマスから燃料電池用水素と石油化学用炭化水素を製造する中間体とすることである。＜福岡グループ＞

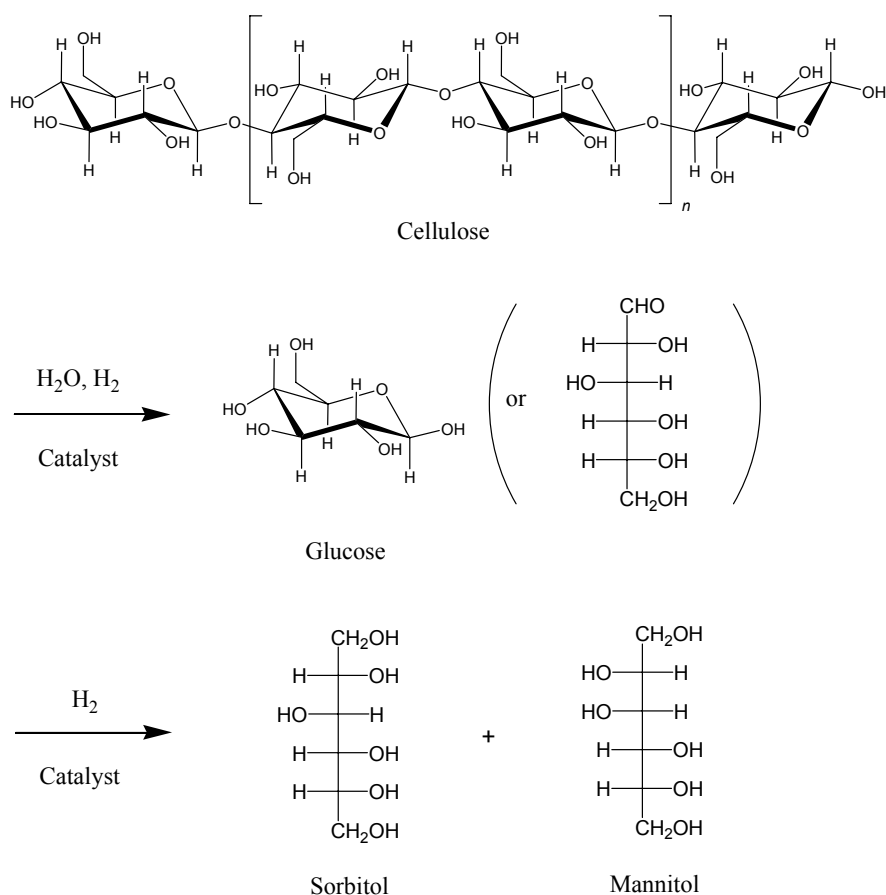


図 1. セルロースの分解によるソルビトール合成

新規配位高分子多孔体材料の設計

本研究では、ゲスト分子にフィットしうる多孔質空間の実現を目指して、ジカルボン酸系配位子、ピラー配位子及び金属イオンから成るピラードレイヤー型配位高分子の

合理的合成法と機能評価法を確立し、合目的な高性能の機能性物質の創製を目的とする。

今年度は、架橋配位子に pyridine-2,3-dicarboxylate (pyrdc) と 1,3-bis(4-pyridyl) propane (bpp) を用いた配位高分子 $\{[\text{Cu}(\text{pyrdc})(\text{bpp})]5\text{H}_2\text{O}\}_n$ を合成した。この化合物は、多孔性の2次元ピラードレイヤー型構造を形成しており、中心対称を持つ空間群 (*Pbcn*) で結晶化していた。この化合物を加熱脱水すると、結晶性を保ちながら空間群がキラルな *Pca*2₁ に変化した。これは、Cu とピラー配位子との結合が切れて2D レイヤー間が縮まったことに起因しており、void volume は 22.8 % から 12.6 % まで減少した。脱水した結晶に水を吸着させると、元の晶系に戻った。また、ゲスト吸着特性では、O₂, N₂ は吸着せず、CO₂, MeOH, EtOH では構造変化による Gate-open pressure とヒステリシスを伴う吸着曲線を示した。CO₂ 吸着後の構造も決定でき、この場合も晶系は *Pbcn* の戻った。構造解析より、ゲスト選択性には、フレームワークとゲストとの水素結合形成が重要であることがわかった。この化合物において、結晶状態でのゲストの吸脱着による可逆的な構造変化ならびにキラリティ変換に成功した。今後は、構造変化のゲスト依存性をさらに詳細に調べて、柔軟なフレームワークによる選択的ゲスト吸蔵能発現に向けた分子設計を進めていく。＜北川グループ＞

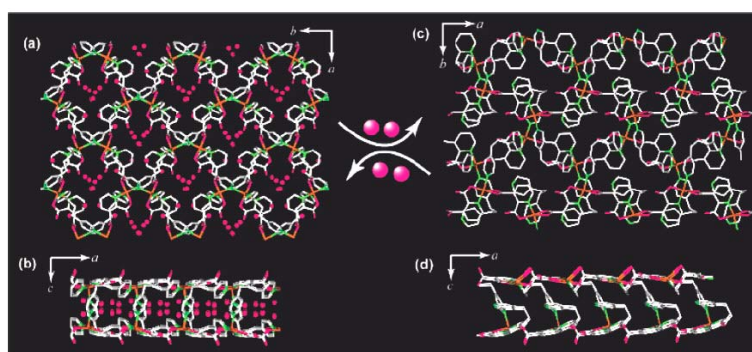


図 脱水前(左)後(右)の構造変化

構造評価グループ

[研究目的]

メソポーラス物質の3次元構造を評価・決定し、環境触媒としての能力を明らかにする。

[研究方法]

電子顕微鏡を用いて新規な多孔体結晶系の構造を決める。また、メソ多孔体についてガス吸着体積のデータを用いる事無く self-consistent な構造解析手法を展開し、逆にそれに基づき構造および吸着モデルを仮定する事無く吸着表面積と体積を求め、これまでのガス吸着解析法を検討評価する。

・シンクロトロン放射光を用い粉末 X 線回折強度を精密に測定し、構造解析の一層の定量化を図るとともに、ガスのメソ多孔体での吸着過程を明らかにする。

・中性子回折を用いてメソシリカ多孔体の密度およびメソ孔中の水分子の運動について調

べる。

[研究結果]

陰イオン界面活性剤を用いて合成に成功した新規なシリカメソ多孔体(AMS-n)の内、
n=8, 9, 10 についてその構造を電子線結晶学により求めた。合成条件の関数として多数
の構造が見いだされた。決定されたシリカメソ多孔体の様々な構造から lyotropic
liquid crystals の状態(図)と構造についても重要な知見が得られた。

シンクロトロン放射光を用いた MCM-41 の粉末 X 線回折パターンの回折強度から、シリカ
細孔壁構造を解析的モデルで表現し、壁構造の精密構造解析を行なった。この結果、こ
の手法の有用性が認められた。また、さらなるモデルの一般化が必要であること、他の
3次元構造に適用可能である事が確認された。

シンクロトロン放射光を用いて得た粉末 X 線回折パターンの回折強度から、シリカメソ多
孔体 MCM-41, MCM-48 への N₂, Ar ガス吸着過程の観察に成功した。＜寺崎グループ＞

3. 研究実施体制

無機多孔体グループ

「黒田」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研究項目：

- ・層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製
- ・層状ケイ酸塩のシリル化による材料設計
- ・鋳型を用いないシリカ系メソ構造体の直接合成
- ・新高規則性メソポーラス金属の創製

「木村」グループ

①研究分担グループ長：木村辰雄（産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門、研究員）

②研究項目：層状ケイ酸塩からの新メソポーラスシリカの創製

「小川」グループ

①研究分担グループ長：小川 誠（早稲田大学、助教授）

②研究項目：層状ケイ酸塩の表面修飾による新規ナノ空間材料の創製と光機能評価

無機－有機ハイブリッドメソ多孔体グループ

「稲垣」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 フロンティア研究部
門 稲垣研究グループ、主席研究員）

②研究項目：メソポーラス有機シリカへの機能付与

「福岡」グループ

①研究分担グループ長：福岡 淳（北海道大学触媒化学研究センター、助教授）

②研究項目：無機—有機ハイブリッドメソ多孔体の触媒能の評価

「北川」グループ

①研究分担グループ長：北川 進（京都大学大学院工学研究科、教授）

②研究項目：新規配位高分子多孔体材料の設計

構造評価グループ

「寺崎」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 アルレニウス研究所、教授）

②研究項目：ナノ空間材料の構造評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- C. -W. Wu, T. Ohsuna, M. Kuwabara, and K. Kuroda, "Formation of Highly Ordered Mesoporous Titania Films Consisting of Crystalline Nanopillars with Inverse Mesospace by Structural Transformation", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4544-4545 (2006).
- A. Shimojima, and K. Kuroda, "Designed Synthesis of Nanostructured Siloxane-Organic Hybrids from Amphiphilic Silicon-Based Precursors", *Chem. Rec.*, **6**, 53-63 (2006).
- D. Mochizuki, and K. Kuroda, "Design of Silicate Nanostructures by Interlayer Alkoxysilylation of Layered silicates (Magadiite and Kenyaite) and Subsequent Hydrolysis of Alkoxy Groups", *New J. Chem.*, **30**, 277-284 (2006).
- T. Nakato, Y. Yamashita, and K. Kuroda, "Mesophase of Colloidally Dispersed Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Titanate and Niobate", *Thin Solid Films*, **495**, 24-28 (2006).
- Y. Fujimoto, A. Shimojima, K. Kuroda, "Surfactant-Free Synthesis of Lamellar and Wormhole-Like Mesosstructures using 1-Alkynyltrimethoxysilanes", *J. Mater. Chem.*, **16**, 986-994 (2006).
- Y. Yamauchi, T. Momma, H. Kitoh, T. Osaka, and K. Kuroda, "Fabrication of Mesoporous Pt Inside Micrometer Channels via "Solvent-Evaporation-Mediated Direct Physical Casting", *Electrochem. Commun.*, **7**, 1364-1370 (2005).
- M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, and K. Kuroda, "Synthesis of Thermally Stable and 2-D Hexagonal Super-Microporous Silica from Hydrated -Sodium Disilicate", *Chem. Mater.*, **17**, 6414-6421 (2005).

- Y. Yamauchi, T. Momma, M. Fuziwara, S. Sadasivan Nair, T. Ohsuna, O. Terasaki, T. Osaka, and K. Kuroda, "Unique Microstructure of Mesoporous Pt (H₂-Pt) Prepared via Direct Physical Casting in Lyotropic Liquid Crystalline Media ", *Chem. Mater.*, **17**, 6342-6348 (2005).
- Y. Fujimoto, M. Heishi, A. Shimojima, and K. Kuroda, "Layered Assembly of Alkoxy-Substituted Bis(trichlorosilanes) Containing Various Organic Bridges via Hydrolysis of Si-Cl Groups", *J. Mater. Chem.*, **15**, 5151-5157 (2005).
- A. Shimojima, Zheng Liu, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki, and Kazuyuki Kuroda, "Self-Assembly of Designed Siloxane Oligomers with Alkyl Chains into Silica-Based Hybrid Mesostructures", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14108-14116 (2005).
- I. Fujita, K. Kuroda, and M. Ogawa, "Adsorption of Alcohols from Aqueous Solutions into a Layered Silicate Modified with Octyltrichlorosilane", *Chem. Mater.* **17**, 3717-3722 (2005).
- Y. Fujimoto, A. Shimojima, and K. Kuroda, "Interlayer Esterification of Layered Silicic Acid-Alcohol Nanostructured Materials Derived from Alkoxytrichlorosilane", *Langmuir*, **21**, 7513-7517 (2005).
- Y. Yamauchi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, "Direct Physical Casting of the Mesostructure in Lyotropic Liquid Crystalline Media by Electroless Deposition: Confirmation by TEM", *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **8**, C141-C144 (2005).
- Y. Yamauchi, S. Sadasivan Nair, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, and K. Kuroda, "Synthesis and Characterization of Mesostructured Alloys with Controlled Compositions", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **156**, 457-464 (2005).
- D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, and K. Kuroda, "Molecular Manipulation of Two- and Three-Dimensional Silica Nanostructures by Alkoxysilylation of a Layered Silicate Octosilicate and Subsequent Hydrolysis of Alkoxy Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183-7191 (2005).
- Y. Yamauchi, T. Momma, T. Yokoshima, K. Kuroda, and T. Osaka, "Highly Ordered Mesostructured Ni Particles Prepared from Lyotropic Liquid Crystals by Electroless Deposition: The Effect of Reducing Agents on the Ordering of Mesostructure", *J. Mater. Chem.*, **15**, 1987-1994 (2005).
- H. Furukawa, N. Inoue, T. Watanabe, and K. Kuroda, "Energy Transfer between Chlorophyll Derivatives in Silica Mesostructured Films and Photocurrent Generation", *Langmuir*, **21**, 3992-3997 (2005).
- S. Inagaki, Y. Aratani, Y. Sekine, E. Kikuchi, and, M. Matsukata, "Rapid crystallization of Si-MCM-41 under Na-free conditions", MOLECULAR SIEVES: FROM BASIC RESEARCH TO INDUSTRIAL APPLICATIONS, PTS A AND B STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, **158**, 533, Part A-B (2005).

- T. Kimura, "Oligomeric Surfactant and Triblock Copolymer Syntheses of Aluminum Organophosphonates with Highly Ordered Mesoporous Structures", *Chem. Mater.* **17**, 5521 (2005).
- T. Okada, Y. Watanabe, and M. Ogawa, "Photoregulation of adsorption behavior of phenol for azobenzene-clay intercalation compounds.", *J. Mater. Chem.*, **15**, 987 (2005).
- M. Nakade, K. Ichihashi, and M. Ogawa, "Microporous materials derived from the thermal decomposition of the titania/PDMS hybrid particles.", *J. Porous Mater.*, **12**, 79-85 (2005).
- N. Shimura, and M. Ogawa, "Growth of nanoporous silica spherical particles by the Stober method combined with supermolecular templating approach." *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **78**, 1154 (2005).
- Y. Ide, and M. Ogawa, "Swelling behaviors of an organosilylated lithium potassium titanate in organic solvents.", *Chem.Lett.*, 360 (2005).
- M. Nakade, K. Ichihashi, and M. Ogawa, "Phase transformation of titania domains in the titania/PDMS hybrid particles by heat treatment", *J.Ceram.Soc.Jpn.*, **113**, 280 (2005).
- T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, and K. Takagi, "Photoinduced one-electron reduction of MV^{2+} in titania nanosheets using porphyrin in mesoporous silica thin films", *Langmuir*, **21**, 2644 (2005).
- M. Ogawa, and K. Inomata, "Preparation of Mg/Al layered double hydroxide-oleate intercalation compound by a reconstruction method under hydrothermal condition", *Chem.Lett.*, 810 (2005).
- M. Nakade, K. Ichihashi, and M. Ogawa, "Preparation of titania/PDMS hybrid films and the conversion to porous materials", *J.Sol-Gel Sci. Tech.*, **36**, 257 (2005).
- M. Tagaya, and M. Ogawa, "Luminescence of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq3) adsorbed into mesoporous silica", *Chem. Lett.*, **35**, 108 (2006).
- K. Inomata, and M. Ogawa, "Preparation and properties of Mg/Al layered double hydroxide oleate and stearate intercalation compounds", *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **79**, 336(2006).
- Y. Goto, K. Okamoto and S. Inagaki, "The Formation of Periodicity within the Pore Walls of Mesoporous Organosilica by Post-Synthesis Treatment", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 932 (2005).
- M. P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, and T. Shimada, "An Alternate Route for the Synthesis of Hybrid Mesoporous Organosilica with Crystal-like Pore Walls from Allylorganosilane Precursors", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8174 (2005).
- B. Onida, L. Borello, C. Busco, P. Uglietto, Y. Goto, S. Inagaki, and E. Garrone, "The Surface of Ordered Mesoporous Benzene-silica Hybrid Material: an Infrared and Ab-initio Molecular Modeling Study", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11961 (2005).
- J. Liu, Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Setoyama, S. Inagaki, J. Yang, L. Zhang, "Structural

- Relation Properties of Hydrothermally Stable Functionalized Mesoporous Organosilicas and Catalysis”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12250 (2005).
- K. Okamoto, Y. Goto, and S. Inagaki, “Self-Organization of Crystal-like Aromatic-silica Hybrid Materials”, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4136 (2005).
 - O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, and S. Inagaki, “Synthesis of self-standing mesostructured phenylene–silica–polyimide hybrid films”, *Materials Lett.*, **60**, 177 (2005).
 - O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, and S. Inagaki, “Synthesis of Self-standing Mesoporous Organosilica Films”, *Chem. Lett.*, **34**, 1342 (2005).
 - Y. Goto and S. Inagaki, “Mesoporous phenylene-silica hybrid materials with 3D-cage pore structures”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **89**, 103 (2005).
 - B. Onida, B. Camarota, P. Ugliengo, Y. Goto, S. Inagaki, and E. Garrone, “Mesoporous benzene-silica hybrid materials with different degree of order in the wall structure: an IR comparative study”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21732 (2005).
 - P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, and A. Fukuoka, “Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous silicas”, *Catal. Lett.*, **102** (3-4), 163-169 (2005).
 - A. Fukuoka, T. Higuchi, T. Ohtake, T. Oshio, J. Kimura, Y. Sakamoto, N. Shimomura, S. Inagaki and M. Ichikawa, “Nanonecklaces of Platinum and Gold with High Aspect Ratios synthesized in Mesoporous Organosilica Templates by Wet Hydrogen Reduction”, *Chem. Mater.*, **18** (2), 337-343 (2006).
 - J. Chen, 大場正昭, 北川進, “Two New Coordination Polymers Based on Hexanuclear Metal Cluster Cores”, *Chem. Lett.*, 2006, 印刷中
 - 志賀拓哉, 大場正昭, 大川尚士, 北川進, “A Novel Trimetallic Ferrimagnet, $[\text{Co}_2\text{Nd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{L} = 2,6\text{-di}(\text{acetoacetyl})\text{pyridine}$) with 3-D Pillared-layer Structure”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 投稿中.
 - 兼子和佳子, 大場正昭, 大川尚士, 北川進, “A Three-dimensional Complete Ferromagnet, $[\text{Ni}(\text{dipn})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{dipn} = \text{dipropylene triamine}$), Based on a Cubic $\text{Cr}_8\text{Ni}_{12}$ Unit”, *Inorg. Chem.*, 2006 投稿中.
 - 劉、阪本、大砂、寺崎、「シリカ多孔体とカーボン」、顕微鏡 40 卷, 2 号, 2005.
 - T.W. Kim, R. Ryoo, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, Y. Sakamoto and O. Terasaki, Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1560 (2005).
 - S. Shen, A. E. Garcia-Bennett, Z. Liu, Q. Lu, Y. Shi, Y. Yan, C. Yu, W. Liu, Y. Cai, O. Terasaki, and D. Zhao, “Three-Dimensional Low Symmetry Mesoporous Silica Structures Templated from Tetra-Head Group Rigid Bolaform Quaternary Ammonium Surfactant”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6780 (2005).

- A.E. Garcia-Bennett, N. Kupferschmidt, Y. Sakamoto, S. Che, and O. Terasaki, “Synthesis of Mesocage Structures by Kinetic Control of Self-Assembly in Anionic Surfactants”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5317 (2005).
- S. Che, H. Li, S. Lim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, “Synthesis Mechanism of Cationic Surfactant Templating Mesoporous Silica under an Acidic Synthesis Process”, *Chem Mater.*, **17**, 4103 (2005).
- J. Ruan, P. Wu, B. Slater, and O. Terasaki, “Structure Elucidation of Highly Active Titanosilicate Catalyst Ti-YNU-1”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6719 (2005).
- N. Fujita, and O. Terasaki, “Band structure of the P, D and G surfaces”, *Phys. Rev.*, **B72**, 2005, 085459.
- A.E. Garcia-Bennett, S. Che, K. Miyasaka, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, Z. Liu, and O. Terasaki, “Studies of anionic surfactant templated mesoporous structures by electron microscopy”, *Stud Surf Sci and Catal.*, **156**, 11 (2005).
- S. Che, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and T. Tatsumi, “The structure and morphology control of mesoporous silica under acidic conditions”, *Micro. Meso. Mater.*, **85**, 207 (2005).
- X. Wu, H. Jin, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, K. Sakamoto, and S. Che, “Racemic Helical Mesoporous Silica Formation by Achiral Anionic Surfactant”, *Chem. Mater.*, **18**, 241 (2006).
- A E. Garcia-Bennett, K. Lund, and O. Terasaki, “Particle size control and surface structure in cubic mesocaged material AMS-8”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2434 (2006).
- H. Jin, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Y. Inoue, K. Sakamoto, T. Nakanishi, K. Ariga, and S. Che, Control of Morphology and Helicity of Chiral Mesoporous Silica, *Adv. Mater.*, **18**, 593 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 3 件 (CREST 研究期間累積 : 11 件)