

## 高度な分子認識機能をもつ規則性ナノ細孔シリカの創製と その多様化に関する研究

Creation and diversification of novel porous materials  
with controllable nanospaces and sophisticated  
molecular recognition functions

辰巳 敬 (TATSUMI Takashi)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授



### 研究の概要

規則的なナノ空間を有する多孔質シリカとして、サイズ、構造・形態、組成が異なる3種類（シリカナノ粒子、メソポーラスシリカ、ゼオライト）をベース材料に据え研究を行っている。各材料に対して、一次粒子サイズやナノ空間サイズの多様化、ナノ空間構造の多様化、マクロ形態の多様化、非シリカ系への展開や有機-無機ハイブリッド化など構成成分の多様化を検討している。種々の物性を複合化することで、高度な分子認識機能をもつ多孔質材料を創製することを目的としている。

研究分野：

科研費の分科・細目：工学／プロセス工学／触媒・化学プロセス

キーワード：ゼオライト、メソポーラス物質、単分散シリカナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトならびにメソポーラスモレキュラーシーブのように、ナノ空間が高度に制御された多孔質材料は、従来の触媒や吸着剤としての用途に留まらず、最近では高度機能材料としても注目を浴びている。我々の研究グループではこれまで、特にTi含有ゼオライトの酸化触媒能の向上、有機・無機ハイブリッド型ゼオライトの調製、メソポーラスシリカの精密な構造制御、アニオン性界面活性剤を用いた初めてのメソポーラスシリカの合成、さらにキラルなナノ空間を有するメソポーラスシリカの初めての合成などを精力的に研究してきた。また、従来と比較し一桁小さい10 nm程度の均一なシリカの球状ナノ粒子を極めて規則的に配列させることにも成功した。このように、サイズ、構造・形態、組成が異なる規則性ナノ構造体を扱ってきた。これらの研究成果を踏まえ、本研究では、各々の材料の特性を系統的に組み込むことで、新規な高度機能材料の創製が期待できると考えた。

### 2. 研究の目的

我々はこれまでサイズ、構造・形態、組成が異なる様々な規則性ナノ構造体を扱ってきた。各々の材料の特性を一つの材料に組み込むことで、新規な高度機能材料の創製が期待できる。本課題研究では、規則的

なナノ空間を有する多孔質シリカを柱に、サイズ、構造・形態、組成が異なる3種類（シリカナノ粒子、メソポーラスシリカ、ゼオライト）をベース材料にする。各材料に対して、【サイズの多様化】、【構造・形態の多様化】、【成分の多様化】を検討し、種々の物性を複合化した高度な分子認識能を有する機能性多孔質材料を創製することを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### ●シリカナノ粒子

シリカ源であるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を塩基性アミノ酸水溶液中で反応させ、溶媒を蒸発除去させるだけという極めて簡単手法により規則性シリカナノ粒子を得ることができるが、研究開始当時は合成機構が未解明であった。そこで、まず合成機構を解明することから始めた。この知見に基づいて、粒子径制御に取り組んだ。さらに、単分散シリカ粒子の鋳型としての利用についての研究を実施した。

#### ●メソポーラスシリカ

メソポーラスシリカに関しては最初の報告以降世界中で活発な研究がなされている。固体触媒としての応用を念頭に、単分散シリカナノ粒子の合成手法を参考にしながら、本研究では粒子形態・サイ

ズの制御に取り組んだ。

#### ●ゼオライト

ゼオライト単層構造がシリカナノパーツとして用いることで新しいゼオライトが合成されると期待できる。そこで、様々なゼオライト層状前駆体のスクリーニングによって、ゼオライト単層シート構造がシリカナノパーツとして使えるかどうか検討した。また、より安価でかつグリーンなゼオライト合成を目指し、合成時、有機構造規定剤の使用量を減らしていく研究を実施した。

#### 4. これまでの成果

##### ●シリカナノ粒子

小角 X 線散乱や NMR 等を用いることにより単分散シリカ粒子の合成機構を解明した。また、単分散シリカ粒子の粒子径制御の拡大 (10-600nm) に成功した。シリカ粒子のコロイド結晶体を鋳型に用い、三次元細孔を有する炭素、金属酸化物、遷移金属酸化物の合成にも成功した。

##### ●メソポーラスシリカ

単分散シリカナノ粒子の合成系に界面活性剤を導入することで、20nm 程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子の調製に成功した。Ti 含有メソポーラスシリカナノ粒子はテルペン類などかさ高い反応基質に対して有効な酸化触媒となることを見出した。メソポーラス酸化タンタルは環状アルケンのエポキシ化に対し特異な酸化触媒活性を示すことを見出し、それらの反応機構を赤外分光法により明らかにした。

##### ●ゼオライト

ゼオライト層状前駆体に対し、シリル化処理を施すことにより層間が拡張されたゼオライトの合成に成功し、触媒性能の向上を実現した。一方、ゼオライト合成時に用いられる有機構造規定剤の使用量削減にも取り組み、有機構造規定剤の使用が前提となっていた RTH 型ゼオライトを有機構造規定剤を使用せずに合成することに成功した。

#### 5. 今後の計画

##### ●シリカナノ粒子

シリカ粒子に機能を付与する目的で、有機シランによる表面修飾、金属ナノ粒子の担持などを実施し成分の多様化を行っていく。また、シリカ粒子のコロイド結晶体を鋳型に用い、カーボンや金属酸化物、遷移金属酸化物の多孔体を作成する。

シリカ粒子のサイズを変化させることでレプリカの細孔構造の制御を実施する。

##### ●メソポーラスシリカ

引き続き球状メソポーラスシリカの粒子径制御を検討するとともに、細孔構造や細孔径制御を検討する。また、Ti や Al などのヘテロ原子の導入、あるいはアミノ基やスルホ基などの活性点の導入を検討し、触媒材料へと変換するとともに、触媒活性を評価していく。

##### ●ゼオライト

ゼオライト層状前駆体に対し、架橋型有機シランを用いてシリル化処理を施すことにより、有機官能基が導入された層間拡張型ゼオライトの調製を目指す。拡張された層間スペースを触媒反応場として利用する研究を実施する。有機構造規定剤の使用量削減に関する研究も実施する。

#### 6. これまでの発表論文等

1. H. Shima, M. Tanaka, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 21693-21699.
2. T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9884-9887.
3. T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Osyka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3719-3729.
4. Q. Zhu, J. N. Kondo, T. Setoyama, M. Yamaguchi, K. Domen, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **2008**, 5164-5166
5. W. Fan, R.-G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10150-10164.
6. P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8178-8187.
7. S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **2007**, 5188-5190.
8. X. Meng, T. Yokoi, D. Lu, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7796-7798.

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~shokubai/atsumi/top.html>