

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月 21日現在

機関番号：32689

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051013

研究課題名（和文） 新規メソ多孔体の物質探索

研究課題名（英文） Search for novel mesoporous materials

研究代表者

黒田 一幸（KURODA KAZUYUKI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

研究成果の概要（和文）：かご型シロキサンオリゴマーを出発物質として、メソ多孔体を含む新規ナノ空間材料の合成を行った。この合成手法は、新たなナノ空間の精密設計の指針となる。かご型シロキサンオリゴマーは、ゲストの導入可能な閉じたナノ空間を持つため、従来とは異なるナノ空間材料の応用が期待できる。また、ナノ空間を活用した物質合成も行った。その結果、その制限場が合成される物質の形態・結晶構造に大きく影響することが示された。

研究成果の概要（英文）：Various nanospace materials have been synthesized by using cage-like polyhedral oligomeric siloxanes as starting materials. This synthesis method is a new guideline for precise design for nanospace materials. The materials derived from polyhedral oligomeric siloxanes can be applied to different fields from conventional nanospace materials because of closed pores in polyhedral oligomeric siloxane molecules. Moreover, some materials have been synthesized in various nanospaces. It is found that the confined spaces affect the morphology and structures of obtained products.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,500,000	0	14,500,000
2008年度	9,100,000	0	9,100,000
2009年度	6,300,000	0	6,300,000
2010年度	4,000,000	0	4,000,000
2011年度	1,800,000	0	1,800,000
総計	35,700,000	0	35,700,000

研究分野：無機合成化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料（4803）

キーワード：メソ多孔体、ユビキタス元素、ナノ空間、自己組織化、層状ケイ酸塩、無機有機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

ナノレベルの規則性を有する物質系の構築は、基礎科学的に重要であるばかりでなく、新材料創出の期待から近年非常に注目されている。触媒、吸着材や無機有機ハイブリッドなどの材料は、その機能が構造・形態・界面に大きく依存していることが知られてお

り、ナノレベルで精密な設計をすることで、機能を制御できる。このような背景の下、申請者は無機有機ハイブリッド分子の自己集合、シリル化反応による精密分子設計、ケイ酸塩構造の次元の転換といった独自の概念により、シリカを主体とする化合物のボトムアップ的な手法による構造・形態の精密設計

など独創的な研究を展開してきた。したがって、さらにこの概念を基盤として新規のメソ構造体の探索とともに、創出されるナノ空間の特性を調査することは、従来には存在しない新規メソ構造獲得とナノ空間における特異的な挙動の創出の可能性があり、当該分野における新規材料創成への期待と可能性は極めて高いと言える。

2. 研究の目的

ナノレベルの規則性を有する物質系の構築は、基礎科学的に重要であるばかりでなく、新材料創出の期待から近年非常に注目されている。ケイ素と酸素は地殻を構成する最もありふれた元素(ユビキタス元素)であり、シリカ(SiO₂)を主体とする多くの化合物が触媒、吸着剤や無機有機ハイブリッドなどの材料合成に幅広く利用されている。本研究課題では、Si-O-Si, Si-C, Si-O-C結合を介して精密に分子設計されたシリカ系新奇ナノ構造を探索し、それらを規則的に配列させることで、分子レベルの規則性を有する「閉じた」シリカ系メソ多孔体をボトムアップ的に構築することを目的とする。これらの試みは先駆的かつ独創性の高いものであり、学術的な貢献はもちろんナノテクノロジーの中核技術の一つとして応用面での期待も高い。

3. 研究の方法

本研究課題では、1) かご型ケイ酸オリゴマーを出発分子としたナノ空間材料の設計、2) ナノ空間を利用した物質合成の2点のアプローチから研究目的の達成に向けた研究を行った。

1) かご型ケイ酸オリゴマーを出発分子としたナノ空間材料の設計

かご型ケイ酸オリゴマーは内部に「閉じた」ナノ空間を持ち、そのかご内に水素やFなどのゲスト分子を導入可能であることが報告されている。分子であるかごの内部を利用し物性を獲得するためには、そのかご分子の集合構造制御された固体を得る必要がある。そこで、かご型ケイ酸オリゴマーを出発分子とし、構造を組み上げることで、新奇ナノ構造を構築する。

2) ナノ空間を利用した物質合成

ナノ空間材料を実践的に応用する上で、ナノ空間自身の特性を調査することは、必要不可欠である。そこで、ナノ空間で物質の合成を行う。特に制限場の効果について注目した。

4. 研究成果

1) かご型ケイ酸オリゴマーを出発分子とした構造設計

①二重四員環(D4R)シロキサンオリゴマーを用いた細孔の形成

構造対称性の高い二重四員環(D4R)シロキサンオリゴマーの頂点のシリル化(-OSiR₁R₂R₃)により、各頂点に-H, -OR, -Me, -CH₂CH₂, -Ph基などが露出したシロキサンオリゴマーに合成した。得られたオリゴマーを連結することで、得られるゲルの空孔率、細孔内部の環境(親水性・疎水性)、機能性官能基の露出、D4R骨格の規則的な配列などが達成されており、ナノ空間の精密設計の1つの手法を提案できた。この研究において、D4R末端に、ジフェニルジメチルジクロロシランを修飾した分子では、加水分解後、8個のSiOHを持った分子の状態(図1)で安定に取り出せ、少なくとも1週間安定であることを見出した。また、この分子の固相重合によるゲルは、多数のSiOHを持つ分子からなる三次元のSi-O-Si結合を持つハイブリッドとしては初めての報告となった。

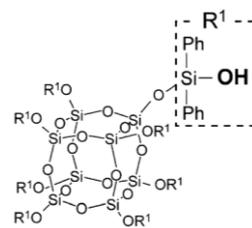


図1. 8個のSi-OHを持つかご型分子。

②二重五員環(D5R)シロキサンオリゴマーを出発分子としたメソポーラスシリカの合成

二重五員環の末端のSiOH基がアルキル鎖に置換された新規な両親媒性オリゴマーを合成した。その分子の加水分解縮・重合する間に、自己集合をすることでメソ構造体を形成し、その後の焼成によりメソポーラスシリカを合成できることを示した(図2)。

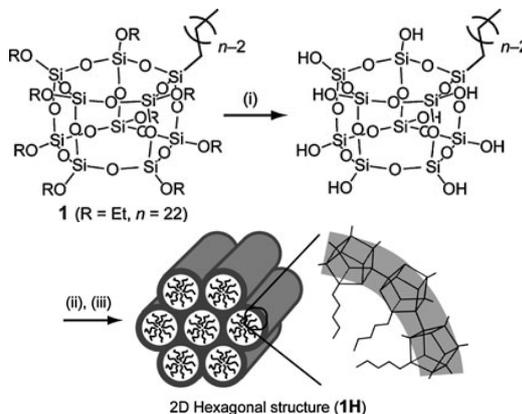


図2. 二重五員環を用いたメソ多孔体の設計。

2) ナノ空間を利用した物性合成。

メソポーラスシリカやカーボンナノチューブ内部で物質を合成し、その制限場が合成される物質の結晶構造や形態に影響することを示した。

①二次元のケイ酸塩シートを出発物質としたメソポーラスシリカ内での白金の析出

二次元の結晶性ケイ酸塩シートを持つ層

状ケイ酸塩カネマイトを出発物質に用い菱形上のメソポーラスシリカを合成した。ケイ酸塩の結晶構造を反映した菱形上のメソポーラスシリカ (KSW-2) の菱形のメソ孔に対する評価を行った。シリル化反応時に Ti 種を同時に混合することで、KSW-2 の結晶性の細孔壁の結晶性を保ちつつ細孔表面に Ti 種を固定化した。菱形細孔内に白金を析出させると、その菱形の細孔がシリンダー型の細孔よりも白金のシタリングを抑制している様子が観察された。細孔の形によって内部空間に合成する物質の状態が変わることを示した。

②カーボンナノチューブ内でのダブルラダーシロキサン合成

様々なカーボンナノチューブ内の制限場内に D4R を導入し、その制限場が D4R ($H_8Si_8O_{12}$) に与える影響を調査した。直径が 1.7 nm よりも大きなカーボンナノチューブ内に導入されたときには disordered な構造をとるが、直径が 1.2-1.4 nm の場合には、ダブルラダーシロキサン ($H_8Si_{4n}O_{8n-4}$) ができることが分かった(図 4)。このダブルラダー構造は、シロキサン系では通常得られない構造であり、制限場の効果を示すものとなった。

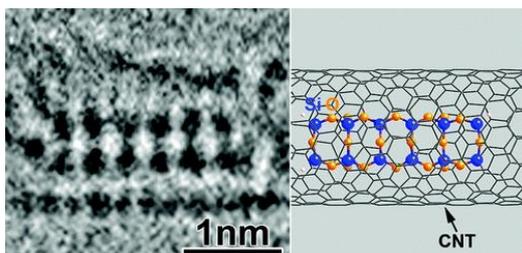


図 4. カーボンナノチューブ内のダブルラダーシロキサン。

③シリカナノ粒子集積体の隙間でのメソポーラスカーボンの合成

トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (THAM) が粒径 10~20 nm のコロイド状シリカナノ粒子合成のよい触媒となることを見いだした。シリカナノ粒子表面の THAM カーボン源として利用することも可能であり、密にパッキングしたナノ粒子を鋳型とし、触媒が直接炭素源となってメソポーラスカーボンを合成できることを示した(図 5)。

④メソポーラスシリカ存在下での炭酸カルシウムの結晶成長



図 5. シリカナノ粒子合成とその隙間を利用したメソポーラスカーボンの合成。

メソポーラスシリカが炭酸カルシウム $CaCO_3$ の結晶多形の選択性に与える影響を調査した。メソポーラスシリカ KIT-6 存在下で $CaCl_2$ と Na_2CO_3 を含む水溶液からバテライトが選択的に析出した(図 6)。アモルファスの炭酸

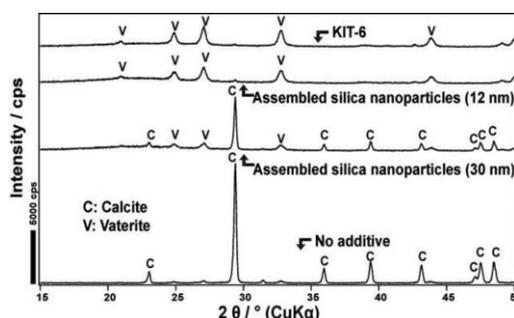


図 6. メソポーラスシリカを添加した時の炭酸カルシウムの結晶成長の XRD プロファイル。ACC からバテライトへ結晶化するまでの時間は以前に報告されたよりも長く、メソポーラスシリカ表面で ACC が安定化されることを示している。どのようなシリカを利用するかによっても炭酸カルシウムの結晶多形は異なってくる。アモルファスシリカゲルや粒径 12 nm のシリカナノ粒子集積体を用いた場合、バテライトが主として得られるが、粒径 30 nm のシリカナノ粒子集積体を用いた場合カルサイトが優先的に形成する。すなわちシリカ表面の細孔の性質、「表面での閉じ込め効果」が結晶多系の選択に大きく影響していることを明らかとした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件、内主要 17 件を以下に示す)

1) Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, "Alkoxysililated-Derivatives of Double-Four-Ring Silicates as Novel Building Blocks of Silica-Based Materials", Chem. Mater., 20, 1147-1153 (2008) 査読有。

2) H. Kuge, Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, "Oligomeric Alkoxysilanes Possessing Cage-like Hybrid as Cores: Designed Precursors of Nanohybrid Materials", Chem. Asian J., 3, 600-606 (2008) 査読有。

3) Y. Yamauchi, K. Kuroda, "Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Templating

Approach”, Chem. Asian J., 3, 664-676 (2008), 査読有.

4) Y. Yamauchi, A. Takai, T. Nagaura, S. Inoue, K. Kuroda, “Pt Fibers with Stacked Donut-Like Mesospace by Assembling Pt Nanoparticles: Guided Deposition in Physically Confined Self-Assembly of Surfactants”, J. Am. Chem. Soc., 130, 5426-5427 (2008), 査読有.

5) Y. Yamauchi, A. Sugiyama, R. Morimoto, A. Takai, K. Kuroda, “Mesoporous Platinum with Giant Mesocages Templated from Lyotropic Liquid Crystals Consisting of Diblock Copolymers”, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 5371-5373 (2008), 査読有.

6) K. Kawahara, Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, “Stepwise Silylation of Double-Four-Ring (D4R) Silicate into a Novel Spherical Siloxane with a Defined Architecture”, J. Mater. Chem., 18, 3193-3195 (2008), 査読有.

7) Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda “Formation of Reactive Microporous Networks from Alkoxysilylated Siloxane Cages”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 83, 424-430 (2010), 査読有.

8) Z. Liu, S.-K. Joung, T. Okazaki, K. Suenaga, Y. Hagiwara, T. Ohsuna, K. Kuroda, Sumio Iijima, “Self-Assembled Double Ladder Structure Formed Inside Carbon Nanotubes by Encapsulation of $H_5Si_3O_{12}$ ”, ACS Nano, 3, 1160-1166 (2009), 査読有.

9) C. Gao, I. Izquierdo-Barba, I. Nakase, S. Futaki, J. Ruan, K. Sakamoto, Y. Sakamoto, K. Kuroda, O. Terasaki, S. Che, “Mesoporous silica based delivery system for a drug with a peptide as a cell-penetrating vector”, Microporous Mesoporous Mater., 122, 201-207 (2009), 査読有.

10) T. Kimura, S. Huang, A. Fukuoka, K. Kuroda, “Properties of metal species in square-shape mesopores of KSW-2-based silica”, J. Mater. Chem., 19, 3859-3866 (2009), 査読有.

11) D. Mochizuki, Y. Wada, “Measurements of Accurate Temperatures in the Microwave Reactors”, Mini-Rev. Org. Chem., 8, 294-298 (2011), 査読有.

12) K.-M. Choi, K. Kuroda, “Double function of tris(hydroxymethyl) aminomethane (THAM) for the preparation of colloidal silica nanospheres and the conversion to ordered mesoporous carbon”, Chem. Commun., 47, 10933-10935 (2011), 査読有.

13) M. M. Maitani, K. Tanaka, D. Mochizuki, Y. Wada, “Enhancement of Photoexcited Charge Transfer by {001} Facet-Dominating TiO_2 Nanoparticles”, J. Phys. Chem. Lett., 2, 2655-2659 (2011), 査読有.

14) A. Shimojima, H. Kuge, K. Kuroda, “Synthesis of mesostructured silica from monoalkyl-substituted double five-ring unit”, J. Sol-Gel Sci., 13, 263-268 (2011), 査読有.

15) K.-M. Choi, K. Kuroda, “Polymorph control of calcium carbonate on the surface of mesoporous silica”, Cryst. Growth. Des., 12, 887-893 (2012), 査読有.

16) Z. Conghong, M. M. Maitani, D. Mochizuki, E. Suzuki, Y. Wada, “Dye-sensitized H_2 evolution over TiO_2 and SnO_2 nanoparticles Depending on Electron Donors”, Chem. Lett., 41, 423-424 (2012), 査読有.

17) K. Kawahara, H. Tachibana, Y. Hagiwara, K. Kuroda, “A Spherosilicate Oligomer with Eight Stable Silanol Groups as a Building Block of Hybrid Materials”, New J. Chem., 36, 1210-1217 (2012), 査読有.

[学会発表] (計 135 件、内主要 26 件を以下に示す。)

1) 阪本樹, 櫻井美香子, 下嶋敦, 黒田一幸, “ジシロキサンユニットをもつアルキルシロキサン系分子の合成とその自己組織化”, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月, 東京.

2) 望月大, 黒田一幸, “エチレンオキシド鏡を層表面に固定化した層状ケイ酸塩-有機ナノ複合体の合成”, 第 51 回粘土科学討論会, 2007 年 9 月, 北海道.

3) Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, “Alkoxysilylated-Derivatives of Double-Four-Ring (D4R) Units as Novel Building Blocks of Silica Based Materials”, The 15th International

Symposium on Organosilicon Chemistry, 2008年6月, Korea.

4) S. Nasu, K. Kuroda, “Synthesis of Mesostructured Inorganic-Organic Hybrids from Porphyrin Derivatives Possessing Amphiphilic Side Chains”, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2008年7月, Australia.

5) S. Takizawa, D. Mochizuki, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Wada, “Bimetallic Nanoparticles Prepared by Microwave-Assisted Alcohol Reduction”, Global Congress on Microwave Energy Applications 2008, 2008年8月, Otsu.

6) S. Nasu, K. Kuroda, “Synthesis of Mesostructured Inorganic-Organic Hybrids from Amphiphilic Porphyrin Derivatives”, 6th International Mesostructured Materials Symposium 2008, 2008年9月, Belgium.

7) A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Selective Formation of Mesoporous Pt Nanorods and Nanotubes by Using Porous Anodic Aluminum Membranes”, 6th International Mesostructured Materials Symposium 2008, 2008年9月, Belgium.

8) 望月大, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, “シリカナノ空間に導入したカルボニル基を有する有機分子の光物性”, 第24回ゼオライト研究発表会, 2008年11月, 東京.

9) 立花寛己, 河原一文, 萩原快朗, 黒田一幸, “ジフェニルエトキシシリル化二重四員環シロキサンオリゴマーを用いたシロキサンネットワークの構築”, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 千葉.

10) 望月大, “層状ケイ酸塩のシリル化を利用したナノ空間設計”, ゼオライトフォーラム, 2009年6月, 宮城県.

11) 望月大, 徐晨, 和田雄二, “ゼオライト-イリジウム錯体ナノハイブリッドの発光特性と光触媒への応用”, 第29回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2009年6月, 東京.

12) K. Kuroda, “Mesoporous Materials Composed of Silicates and Siloxane Oligomers”, STAC-3 (The Third International Conference on the Science

and Technology for Advanced Ceramics), 2009年6月, Yokohama.

13) 今井崇人, 後藤良太, 下嶋敦, 黒田一幸, “ $C_{10}H_{21}Si(OSi(OMe)_2CH_2CH_2Si(OMe)_3)_3$ からのシリカ有機系メソ構造体の作製”, 日本ゾルゲル学会第7回討論会, 2009年8月, 京都.

14) 立花寛己, 河原一文, 萩原快朗, 黒田一幸, “二重四員環シロキサンオリゴマーの各末端にシラノール基を有する分子の固相重合によるシロキサンネットワークの構築”, 日本ゾルゲル学会第7回討論会, 2009年8月, 京都.

15) Y. Hagiwara, A. Shimojima, K. Kuroda, “Selective formation of 3D networks from a vinylalkoxysilylated double-four-membered ring”, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2010, 2010年8月, Tokyo.

16) 今井崇人, 後藤良太, 下嶋敦, 黒田一幸, “新前駆体 $C_{10}H_{21}Si(OSi(OMe)_2CH_2CH_2Si(OMe)_3)_3$ の合成とシリカ-有機メソ構造体の創製”, 日本化学会 第三回関東支部大会, 2009年9月, 東京(ポスター)

17) 立花寛己, 河原一文, 萩原快朗, 黒田一幸, “ジフェニルシラノール基を頂点に有する二重四員環シロキサンオリゴマーからのシロキサンネットワークの構築”, 日本化学会 第三回関東支部大会, 2009年9月, 東京.

18) 滝沢翔平, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, “Ag-Cu どんぐり型ナノ粒子触媒によるアルコールの脱水素反応”, 第104回触媒討論会, 2009年9月, 宮崎.

19) 太田創之, 長南聡, 望月大, 山内智央, 塚原保徳, 和田雄二, “マイクロ波照射下における不均一触媒作用促進効果”, 第3回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, 2009年11月, 東京.

20) 望月大, 滝沢翔平, 塚原保徳, 山内智央, 和田雄二, “マイクロ波加熱による銀を含む二元金属ナノ粒子の合成”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月, 大阪.

21) 田中恵多, 米谷真人, 望月大, 和田雄二, “アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の結晶面による光誘起電荷移動への影響”, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月, 神奈川.

22) K. Kawahara, S. Osada, T. Arai, K. Kuroda, “Synthesis of Cage-Type Silicates Located between Alkyltrimethylammonium Surfactant Layers”, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: from Fundamentals to Applications, 2011年11月, 宮城.

23) Y. Asakura, K. Kuroda, “Synthesis of a Microporous Material Derived from Layered Silicate RUB-51 through Bidentate Silylation”, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: from Fundamentals to Applications, 2011年11月, 宮城.

24) C. Urata, Y. Tamura, Y. Yamauchi, K. Kuroda, “Expansion Behavior of Mesoporous Silica via Swelling of Polymers Anchored on the Mesopore Surfaces”, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: from Fundamentals to Applications, 2011年11月, 宮城.

25) 河原一文, 長田師門, 新井貴子, 山田紘理, 黒田一幸, “カゴ型ケイ酸 8 量体-アルキルトリメチルアンモニウム複合体の構造と形成条件”, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月, 京都.

26) 杉山元彦, 望月大, 米谷真人, 和田雄二, “層状ケイ酸塩層間への閉じ込めによるイリジウム錯体の振動エネルギー失活の抑制”, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月, 神奈川.

[図書] (計 2 件)

1) 浦田千尋, 黒田一幸, ハニカム構造の応用と機能-ハニカム構造材料からなるハニカム構造まで-, シーエムシー出版, 2008 年, pp. 208-227

2) 菅野陽将, 若林隆太郎, 黒田一幸, 化学

同人, CSJ Current Review, 革新的な多孔質材料, 2010 年, pp.63-69

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1) 名称: 炭化水素の製造方法

発明者: 野本英朗, 河野巧, 樋口雅一, 井上修治, 和田雄二, 鈴木榮一, 望月大, 米谷真人, 鯨井寛樹

権利者: 新日鐵化学株式会社, 国立大学法人 東京工業大学

種類: 特許権

番号: 特願 2011-53410

出願年月日: 2011 年 3 月 10 日

国内外の別: 国内

2) 名称: 金属ナノ粒子及びその製造方法並びに導電性インク

発明者: 和田雄二, 陳智, 望月大, 内田博, 篠崎研二, 富田浩幸

権利者: 昭和電工株式会社, 国立大学法人 東京工業大学

種類: 特許権

番号: 特願 2012-051636

出願年月日: 2012 年 3 月 8 日

国内外の別: 国内

[その他]

研究室ホームページ

黒田研究室

http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

和田研究室

<http://www.apc.titech.ac.jp/~ywada/wada/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 一幸 (KURODA KAZUYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 90130872

(2) 研究分担者

望月 大 (MOCHIZUKI DAI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 90434315