

研究種目：基盤研究（S）
研究期間：2007～2011
課題番号：19106015
研究課題名（和文） 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
研究課題名（英文） Creation and diversification of novel porous materials with controllable nanospaces and sophisticated molecular recognition functions
研究代表者 辰巳 敬（TATSUMI TAKASHI）
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号：30101108

研究代表者の専門分野：

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. 研究計画の概要

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機能性多孔質材料の創製することを目的としている。

（1）サイズの多様化：新規シリカナノ粒子においては、現在は、一つの粒子の大きさが10-20 nmであるが、これを10～100 nmの範囲に拡張にする。また一次粒子の集合構造も検討し、ナノ空間である粒子間隙の自在制御を目指す。ゼオライトにおいては、大口径化を、メソポーラスシリカにおいては、細孔のスリム化（1-2 nm）による“スーパーマイクロ孔”の実現及び拡張（20-100 nm）を検討する。以上より、0.5～100 nmをカバーした規則性ナノ空間材料の創製を目指す。

（2）構造・形態の多様化：一次細孔や一次粒子の構造制御に加え、二次、三次といった高次レベルでの構造・形態の自在制御を目指す。層状ゼオライトに着目し、層間を拡張してシート構造を取り出す手法を開発する。得られたシート構造をシリカナノパーツとしたナノ空間材料の調製について研究を進める。

（3）成分の多様化：Ti、Al、Ga、Feなどの金属原子、ならびにフェニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）などの有機官能基の導入を行う。

2. 研究の進捗状況

①当初の計画以上に進展している。

（理由）新規シリカナノ粒子においては、サイズを10～100 nmの範囲に拡張することを目標にしていたが、H21年度末において600 nmの範囲で制御可能になった。ねじれた細孔構造を有するキラルメソポーラスシリカにおいて、架橋型有機シランを原料に使用し、かつ合成溶液系に塩基性アミノ酸を添加することにより、ねじれの向きを完全に制御（右巻き100%および左巻き100%）することに成功した。また、層状ゼオライトに着目し、層間を拡張してシート構造を取り出す手法を開発し、得られたシート構造をシリカナノパーツとした新規3次元構造を有するゼオライトの調製に成功した。

3. 現在までの達成度

（1）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。

（2）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。

(3) 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。

4. 今後の研究の推進方策

(1) シリカナノ粒子

【構造・形態、サイズの多様化】として、シリカ粒子を機械的、化学的に処理することにより、「溶媒中への分散」⇔「集合構造の形成」の可逆性を検討する。【成分の多様化】として、シリカ粒子のコロイド結晶を鋳型としカーボン、様々な金属酸化物や遷移金属酸化物、複合酸化物などの合成に取り組む。また、ゼオライトの合成反応場としても展開し、メソ孔・マイクロ孔が共存した新規材料の合成も試みる。また有機基導入によるハイブリッド化、金属原子の導入を行う。このように、シリカ粒子の多様化を図り、新規触媒、吸着剤、機能材料へと応用していく。

(2) メソポーラスシリカ

【成分の多様化】として、シリカ骨格に有機基を導入したハイブリッド型シリカの合成やソフトテンプレート法による様々な金属酸化物や遷移金属酸化物、複合酸化物などのメソポーラス物質の合成を行う。【構造、サイズの多様化】として、新規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メソポーラスシリカナノ粒子の合成と応用に取り組む。また、シリカナノ粒子をコア、マイクロ細孔やメソ細孔シリカをシェルとした新しい多孔体を調製し、高い分子認識能を有する材料合成を実施する。

(3) ゼオライト

H22 年度以降も引き続き、ゼオライト層状前駆体として、MWW型ゼオライトの層状前駆体を中心として、PREFER (FER型ゼオライトの前駆体)、PLS-1 (CDO型ゼオライトの前駆体) などに取り組むが、他のゼオライト層状前駆体についても随時検討していく。【サイズの多様化】については、層状前駆体の層間にシリル修飾処理を施すことで原子サイズレベルで層間が拡張した新しいゼオライト構造を創製する。とくに大孔径ゼオライトはファインケミカルズの合成触媒としての用途が拡大していることから、酸触媒反応については気相でのクラッキング・異性化・アルキル化に加えて、液相でのBaeyer-Villiger酸化

なども実施し、また酸化触媒反応には過酸化水素を用いた種々のアルケンのエポキシ化を行う。【構造・形態の多様化】については、ゼオライト層状前駆体を層剥離により単層化した構造体をシリカナノパーツとした規則性多孔体の調製を行う。層状前駆体の層間拡張処理には通常、カチオン性界面活性剤が用いられている。カチオン性界面活性剤として直鎖アルキルアンモニウム塩を用いた場合には、直鎖アルキル基の長さをC₁₂~C₁₈まで変えることで、拡張した層間距離を分子サイズレベルで制御できる可能性がある。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 28 件)

- ① T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9884-9887. 査読有
- ② T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3719-3729. 査読有
- ③ W. Fan, R.-G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10150-10164. 査読有無
- ④ 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. 査読有
- ⑤ S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **2007**, 5188-5190. 査読有

〔学会発表〕(計 148 件)

- ① 辰巳 敬, 省エネ・省資源と環境保全に貢献する触媒プロセス、日本化学会第 90 回春季年会、近畿大学、大阪、3/26-29, 2010。(招待講演)
- ② 辰巳 敬, ゼオライト合成の多様性を求めて、第 25 回ゼオライト研究発表会、西日本総合展示場新館展示場、小倉、11/25-26, 2009。(招待講演)

〔図書〕(計 3 件)

辰巳敬、他，“カーク・オスマー 化学技術・環境ハンドブック グリーン・サステイナブルケミストリー”，丸善 (2009), 1556 頁

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：**RTH** 型ゼオライトの製造方法

発明者：辰巳 敬、横井俊之他

権利者：東京工業大学、三菱化学 (株)

番号：特許出願 2008-298302

出願年月日：2008年11月21日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

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