

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550179

研究課題名(和文)メソポーラスシリカにおけるシップ・イン・ボトル合成法の確立と高機能表面の創出

研究課題名(英文)Ship-in-bottle synthesis in mesoporous silica and development of highly functionalized surface

研究代表者

吉武 英昭 (Yoshitake, Hideaki)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20230716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：大きさの揃ったメソ細孔により高表面積を実現しているシリカ物質の表面修飾に関しては、この細孔自体がナノリアクターとして働くにもかかわらずその側面から、合成、構造解析、機能解析を展開した研究例はほとんどなかった。ナノリアクターの触媒化には表面修飾が避けられないため、その基本的な学術を構築することを目的とした。表面修飾処理の順番、拡散速度と表面反応速度の制御により異なる表面構造を構築する。それにより合成の可能性を追求する。アミンと金属イオン配位子との反応において、様々な表面構造が上記の方法により得られ、それぞれの部分酸化触媒機能には大きな差が生じることを初めて明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：The pores of ordered mesoporous solids could work as nanoreactor. This is evident in the functionalization of mesoporous silica surface with a large surface area, though their preparations and analyses have not been carried out in this standpoint. Since, in the use of catalysts in nanoreactors, functionalization of the mesopore surface is inevitable, we started investigating the most fundamental aspects of surface reactions on the mesopore surface: the order of reactions, controlling the relative rate of diffusion into the pores/surface reaction. Although this approach is simple, we can explore the wide variety of surface structures from the same reactants. We show that several different structures are obtained in transition metal complexes on the surface, which show considerably different catalyses in selective oxidation reactions.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：メソポーラスシリカ ナノリアクター 表面修飾 酸化触媒

1. 研究開始当初の背景

大きさの揃ったメソ細孔により高表面積を実現しているシリカ物質の表面修飾に関しては、数ナノメートルという空間が、修飾時の反応基質の拡散に干渉するという一般的な知見が得られた他は、この空間の特殊性について多様な方向性から検討されることなく、精密化が行われてきた。水の融点や電離平衡定数の大きな変化など、物理化学的にはこれらのナノ空間が特殊であることは明らかである。これは、細孔がナノリアクターとして働くので、その視点からの合成、構造解析、機能解析を展開する研究が必要であることを示しているが、実際に研究された例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

マイクロリアクター同様、ナノリアクターの触媒化にも表面修飾が避けられないため、その基本的な学術を構築することを目的とする。メソ細孔内の物理化学を考慮し、拡散、表面反応性、細孔の環礁による立体障害を考慮しつつ、同じユニットを用いた表面修飾で多くの異なった表面構造を得ることにより、器壁触媒化を体系的に整理することを目的とする。

3. 研究の方法

表面修飾処理の順番、拡散速度と表面反応速度の制御により異なる表面構造を構築する。それにより合成の可能性を追求する。活性点を表面に固定するアンカーシラン、金属イオンを多座配位させる配位子、金属イオンなどの組み合わせについては、今までも反応の量論性は重視されてきたが、ここではそれぞれの修飾反応段階での温度や放置時間を様々に変え、さらには試薬を加える順番を変化させることにより、単純なグラフト法では実現しない表面構造をメソ細孔内に構築する。

4. 研究成果

アミンと金属イオン配位子との反応において、様々な表面構造が上記の方法により得られることがわかった。具体的には配位サイトを表面にアンカーする有機鎖が1つのもの、2つのもの、3つのものの差が区別され、これらは、マグネシウム(II)イオンを配位した後の触媒活性が大きく異なることが明らかになった。例えば、過酸化水素を用いたシクロヘキセンの部分酸化では、これらの触媒活性点の選択性と活性は大きく異なった。活性点構造だけではなく、表面に固定される部位によっても触媒作用は大きく異なることが明らかになった。これは、反応基質の拡散やメソ細孔表面(=ナノリアクター器壁)との距離や配向によるものとして理解される。またこれらの活性点構造はメソ細孔径と細孔連結構造にも依存することが明らかになった。これらの新しく解明された結果は、ナノリアクター器壁の触媒化に関して重要な基

礎をなす。

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 6 件)

(1) Taiyo Kodate, Keigo Sato, Hideaki Yoshitake:

“Enhanced selectivities in adsorptions of inorganic ions and organic molecules on functionalization of the surfaces of mesoporous silicas.”

Advanced Porous Materials, in press. (査読有)

(2) Ryo Otsuka, Hideaki Yoshitake: “Selenate adsorption on pre-coordinated Fe³⁺-silane complexes grafted on mesoporous silicas”

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(8), 6409-6417 (2014). (査読有)

(3) Ryo Otsuka, Hideaki Yoshitake: Different modes of adsorptions of arsenate on silica grafted with Fe³⁺-coordinated silanes “

Journal of Colloid and Interface Science, 415, 143-150 (2014). (査読有)

(4) Hideaki Yoshitake, Ryo Otsuka: “Grafting of pre-coordinated Cu²⁺-N-(2-aminoethyl) aminopropylsilane complexes onto mesoporous silicas and the adsorption of aqueous selenate on them”

Langmuir, 29(33) 10513-10520 (2013). (査読有)

(5) Teruaki Koizumi, Hideaki Yoshitake: “Adsorptions of iso- and terephthalaldehydes on 3-aminopropyl functionalized SBA-15 with various loadings”

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 86(5), 657-662 (2013). (査読有)

(6) Hideaki Yoshitake, Teruaki Koizumi, Izuru Kawamura, Akira Naito: “Grafting of paired 3-aminopropyltrialkoxysilanes onto mesoporous silica and adsorptions of isomers of benzenedialdehydes.”

Physical Chemistry Chemical Physics, 15(11),

3946-3954 (2013). (査読有)

〔学会発表〕(計 9 件)

(1) Hideaki Yoshitake:

“Physicochemical Properties of Surface Organic Groups on Mesoporous Silica and Application to Removal of Aqueous Toxic Ions and Solid Catalyses”

IUMRS-ICA2013 Satellite Symposium (DST-JSPS Symposium, “Nanotechnology Based Innovation for Environmental, Energy & Biomedical Applications”) 16-21 December 2013, Bangalore, India.

(2) 佐藤圭悟、吉武英昭:

「メソポーラスシリカにおけるシブインボトル合成法の試み」

第29回ゼオライト研究発表会 仙台(東北大学) 2013年11月27~28日

(3) Taiyo Kodate, Hideaki Yoshitake:

“Synthesis of highly ordered 3-aminopropyl-alkylpolysilsesquioxane with improved rate of aqueous ion adsorptions”
8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2013) 20-24 May 2013, Awaji

(4) 佐藤圭悟、吉武英昭:

「メソポーラスシリカにおける表面有機基の細孔内合成と逐次合成」

横浜国立・市立大学 第8回ナノテク交流シンポジウム, 横浜市立大学、2013年3月6日

(5) 佐藤圭悟、吉武英昭:

「メソポーラスシリカにおける表面有機基の細孔内合成および逐次合成：細孔構造の影響」

第28回ゼオライト研究発表会 東京(タワーホール船堀) 2012年11月29~30日

(6) Hideaki Yoshitake: “Orientation and Density of Organic Functional Groups on Mesoporous Silicas and their Effects on Adsorption Properties of Organic Adsorbents” 1st International

Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2012) 22-25 October 2012, Brisbane (Invited)

(7) 小舘太陽、吉武英昭:

イオンの吸着速度を向上させたポリシルセスキオキサン高規則性構造体

日本ゾル - ゲル学会第10回討論会、横浜市(慶應義塾大学) 2012年7月26-27日

(8) Teruaki Koizumi, Hideaki Yoshitake:

“Control of orientation of aminopropyl tethers in mesoporous silica toward selective adsorptions of m- and p-phthalaldehydes” Euromat 2011, 12-15 September 2011, Montpellier.

(9) Hideaki Yoshitake: “Fine Control of Organic Group on Mesoporous Silica for the Development of Adsorbents of Aqueous Pollutants” (Keynote Lecture), International Workshop on Advanced Functional Nanomaterials, 21-24 February 2011, Chennai.

〔図書〕(計 1 件)

Hideaki Yoshitake: “Functionalization of Periodic Mesoporous Silica and Its Application to the Adsorption of Toxic Anions” and “Layered Semi-crystalline Polysilsesquioxane: A Mesoporous and Stoichiometric Organic-Inorganic Hybrid Solid for the Removal of Environmentally Hazardous Ions”
G. E. Fryxell and B. Cao ed. *Environmental Applications of Nanomaterials, Synthesis, Sorbents and Sensors*. 2nd Edition, Chapters 11 (287-325 pp.) and 12 (327-357 pp.), respectively, Imperial College Press, London, 2012.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉武 英昭 (Yoshitake, Hideaki)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号：20230716

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：