

研究課題名 遷移金属含有メソ空間の構築と有害物質除去  
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所  
研究者氏名 木村 辰雄

## ・研究計画の概要

### 研究の趣旨・目的

本研究では、自律型調湿機能及び有害化学物質認識機能を同時に有する遷移金属含有メソ空間を構築することを目的とする。それによって生活空間に存在する有害化学物質を除去し、安心、安全、健全な生活環境を生活する人全てに平等に提供するような材料開発へと発展させたい。

メソポーラス材料はその水蒸気吸着特性から自律型調湿機能を示すことが知られているが、有機分子集合体を用いて合成されるメソポーラス材料は高比表面積及びメソ孔領域に均一な孔径分布を示すことから、より応答性の高い自律型調湿機能を発現することが予想できる。このような材料に有害化学物質認識(分解、除去)機能を同時に付与することが本研究の最も重要な課題となるが、その実現に向けて、層状ケイ酸塩から誘導されるメソポーラスシリカ、特に最近発見された層状ケイ酸塩構造ユニットを保持した材料を利用して研究開発を行う。遷移金属ユニットの導入による有害化学物質の分解、除去機能を付与し、有機修飾技術を併用することで分子認識機能を発現するような材料開発にも挑戦する。

## 研究計画の概要

遷移金属含有メソ空間構築に向けて、層状ケイ酸塩を出発物質として合成される層状ケイ酸塩構造ユニットを保持した新規なメソポーラスシリカに着目しているため、下記の3項目の研究課題を逐次的に遂行する。

### (1) 遷移金属含有層状ケイ酸塩の合成に関する研究

出発物質である層状ケイ酸塩に遷移金属ユニット(チタン等)を導入するため、層状ケイ酸塩合成に用いる前駆溶液の均一化を行い、熱処理過程で結晶化させる。熱処理条件を探索し、得られた層状ケイ酸塩の結晶構造解析や遷移金属ユニットの存在状態を評価する。

### (2) 遷移金属含有メソ空間の構築に関する研究

遷移金属含有層状ケイ酸塩と界面活性剤との反応によりメソポーラスシリカ前駆物質の合成を行い、必要に応じて、メソポーラスシリカのメソ空間内へ後処理法での遷移金属種の固定化も検討する。ナノ周期構造評価並びに遷移金属種の合成過程での状態変化を追跡することで、有害物質除去に有効な遷移金属含有メソ空間の構築を目指す。

### (3) 遷移金属含有メソ空間を利用した有害物質除去に関する研究

遷移金属含有メソポーラスシリカの水蒸気及び有害化学物質吸着特性、有害化学物質に関してはその分解挙動調査も行う。また、有機修飾技術を併用した有害化学物質認識機能の付与も検討する。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

| 研究項目                           | 所要経費     |          |         |      |      |
|--------------------------------|----------|----------|---------|------|------|
|                                | 13年度     | 14年度     | 15年度    | 16年度 | 合計   |
| 1. 遷移金属含有層状ケイ酸塩の合成に関する研究       | 19.4     | 1.0      |         |      | 20.4 |
| (1) 合成プロセスの開発                  | ← 4.2 →  | 0.4      |         |      | 4.6  |
| (2) 構造評価                       | ← 15.0 → | 0.4      |         |      | 15.4 |
| (3) 遷移金属種の状態評価                 | ← 0.2 →  | 0.2      |         |      | 0.4  |
| 2. 遷移金属含有メソ空間の構築に関する研究         |          | 18.3     | 5.7     |      | 24.0 |
| (1) 合成プロセスの開発                  |          | ← 2.5 →  | 5.1     |      | 7.6  |
| (2) 構造・多孔性評価                   |          | ← 15.6 → | 0.4     |      | 16.0 |
| (3) 遷移金属種の状態評価                 |          | ← 0.2 →  | 0.2     |      | 0.4  |
| 3. 遷移金属含有メソ空間を利用した有害物質除去に関する研究 |          |          | 9.5     |      | 9.5  |
| (1) 有害物質の吸着・分解挙動調査             |          |          | ← 9.3 → |      | 9.3  |
| (2) 表面修飾技術の開発                  |          |          | ← 0.2 → |      | 0.2  |
| 所要経費(合計)<br>(間接経費を含む)          | 19.4     | 19.3     | 15.2    |      | 53.9 |

## 研究成果の概要

### 研究成果の概要

上記の3項目の研究課題に対して以下のような研究成果を得ている。

#### 1. 遷移金属含有層状ケイ酸塩の合成に関する研究

出発物質となる層状ケイ酸塩カネマイトに遷移金属ユニットとしてチタン種の導入を検討した結果、ごく少量の Ti 種であれば4配位状態で導入することが可能であった。大量のチタン種の導入を試みると、4配位種に加え、6配位種の存在が確認された。6配位種はケイ酸骨格外に存在しているので、この層状ケイ酸塩を出発物質として遷移金属含有メソポーラスシリカの合成を行うには、不純物(6配位チタン種)共存下でのメソポーラスシリカ合成として取り扱う必要が生じ、そのプロセスが複雑化してしまうので、遷移金属含有メソ空間の構築には後述する後処理法による導入が適当であると判断した。

#### 2. 遷移金属含有メソ空間の構築に関する研究

層状ケイ酸塩構造ユニットを保持した新規なメソポーラスシリカに着目しているが、層状ケイ酸塩カネマイトと界面活性剤との反応により生成する種々のメソポーラス前駆物質生成過程の全解明も実現した。従来のメソポーラスシリカ前駆物質の生成過程がメソ構造の生成を解釈するに留まっていたが、層状ケイ酸塩誘導型メソポーラスシリカ前駆物質の生成では、ケイ酸骨格構造の変化にまで踏み込み更に詳細な生成機構を提案した。また、後処理法によるメソ空間内への遷移金属種の固定化が可能であることを明らかにした。

### 波及効果、発展方向、改善点等

上記の研究成果を更に発展させるための研究の方向性として以下のようなものが考えられる。

#### 1. 遷移金属含有層状ケイ酸塩の合成に関する研究

ごく少量の4配位チタン種がケイ酸骨格内に存在する層状ケイ酸塩は、それを出発物質としてメソポーラスシリカを合成することで、フェノールの液相酸化触媒等へ利用できるものと思われる。この反応はナイロンの原料となるε-カプロラクタムを得るために非常に重要な反応である。より多くのチタン種をケイ酸骨格内に導入する技術開発が必要となってくるものと思われ、Ti-O-Si 結合を有するような出発原料を予めデザインすることも含めて、チタン原料にどのような化合物を用いるかを検討する必要があるだろう。

#### 2. 遷移金属含有メソ空間の構築に関する研究

遷移金属含有層状ケイ酸塩を出発物質として合成したメソポーラスシリカ中には、光活性種となり得る6配位 Ti 種も存在しており、本研究でターゲットとする有害物質除去機能を有する遷移金属含有メソ空間材料への展開がある。ただし、層状ケイ酸塩中の遷移金属種の状態を厳密に取り扱うことが困難なため、合成過程での遷移金属種の状態変化を追跡することの意義が薄れてしまい、遷移金属含有メソ空間材料の合成プロセスとして提案するには好ましくない。このような経緯から、先にメソポーラスシリカを合成し、遷移金属アルコキシドで処理することで表面に遷移金属種を固定化する後処理技術を開発した方がより汎用性が高く、種々のメソ構造を有するメソポーラスシリカと種々の遷移金属種との組み合わせにより、多様な遷移金属含有メソ空間材料の構築を導くことになると判断した。また、ケイ酸骨格構造の変化にまで踏み込んだ層状ケイ酸塩誘導型メソポーラスシリカの生成機構の解明は、構造規則性をケイ酸骨格内に有するメソポーラス物質の開発から結晶性メソポーラスシリカの合成という未踏分野を開拓に向けて非常に価値のある研究成果である。

## . 研究成果発表等の状況

### (1) 研究発表件数

|    | 原著論文による発表 | 左記以外の誌上発表 | 口頭発表 | 合計  |
|----|-----------|-----------|------|-----|
| 国内 | 0件        | 0件        | 8件   | 8件  |
| 国際 | 5件        | 0件        | 4件   | 9件  |
| 合計 | 5件        | 0件        | 12件  | 17件 |

### (2) 特許等出願件数

合計 5件(うち国内5件、国外0件)

### (3) 受賞等

0件

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

- 1 Tatsuo Kimura\*: 「Synthesis of thermally stable hexagonal mesostructured aluminophosphate-based materials modified with organoalkoxysilanes」, Chemistry Letters, 31(8), 770 771, (2002) (IF: 1.529)
- 2 Tetsuro Shigeno, Masatsune Nagao, Tatsuo Kimura, Kazuyuki Kuroda\*: 「Direct Silylation of a Mesostructured Precursor for Novel Mesoporous Silica KSW-2」, Langmuir, 18(21), 8102 8107, (2002) (IF: 3.248)
- 3 Tatsuo Kimura, Daigo Itoh, Tetsuro Shigeno, Kazuyuki Kuroda\*: 「Transformation of Layered Docosyltrimethyl- and Docosyltriethylammonium Silicates Derived from Kanemite into Precursors for Ordered Mesoporous Silicas」, Langmuir, 18(24), 9574 9577, (2002) (IF: 3.248)
- 4 Tatsuo Kimura\*, Makiko Suzuki, Shinji Tomura, Kiichi Oda: 「Surface modification of ordered mesoporous silica with an organosilane containing polyethylene oxide groups to retain the hydrophilic nature」, Chemistry Letters, 32(2), 188 189, (2003) (IF: 1.529)
- 5 Tetsuro Shigeno, Koji Inoue, Tatsuo Kimura, Naonobu Katada, Miki Niwa, Kazuyuki Kuroda\*: 「Synthesis of Al containing mesoporous silica (KSW-2) with semi-squared one-dimensional channels by incorporation of Al species into the silicate framework of kanemite」, Journal of Materials Chemistry, 13(4), 883 887, (2003) (IF: 2.683)

### (5) 主要雑誌への研究成果発表

| Journal                        | Impact Factor | 合計    |
|--------------------------------|---------------|-------|
| Chemistry Letters              | 1.529         | 3.058 |
| Langmuir                       | 3.248         | 6.496 |
| Journal of Materials Chemistry | 2.683         | 5.366 |

遷移金属含有メソ空間の構築と有害物質除去

