

日本—フランス 国際共同研究「分子技術」 平成29年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	触媒のための新規2次元および3次元メソスケール構造形成に向けた分子制御ハイブリッドナノビルディングブロックの自己集合
研究課題名（英文）	Molecularly-directed hybrid nanobuilding block self-assembly towards original 2D and 3D mesoscale architectures for catalysis
日本側研究代表者氏名	黒田 一幸
所属・役職	早稲田大学理工学術院・教授
研究期間	平成27年11月 1日～平成31年 3月31日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
黒田一幸	早稲田大学・理工学術院・教授	2D, 3D 構造体の設計および研究全体の統括
下嶋 敦	早稲田大学・理工学術院・准教授	機能性 2D, 3D 構造体の合成およびそれらの評価

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本年度は、機能性有機リンカーや金属を導入した 2D, 3D 構造体の合成に向けて、前年度までに合成した POS の配列制御法の確立および層状シリカ構造体の合成法を確立することを目指す。前年度までに調査した POS や層状シリカ構造体の反応性の知見を活かし、各化合物の特定の反応点でシロキサン骨格を構築することで 2D, 3D 構造体を合成する。この際、フランス側が合成した有機リンカーなどの各種機能性リンカーを利用することで POS や層状シリカ構造体の配列制御、機能化を図る。また、予め金属原子や有機官能基を導入した前駆分子を用いた 1step での 2D, 3D 構造体の合成にも着手し、シロキサン骨格への機能性官能基や金属種の導入法の簡便化を試みる。

3. 【日本側研究チームの実施概要】

ケイ素(Si)と酸素(O)から構成されるシロキサン(-Si-O-Si-)系材料は触媒・触媒担体・吸着剤など幅広く応用されており、その機能（触媒能や吸着能）は材料形態やシロキサン骨格

中の触媒活性サイトの位置および密度などに依存することが知られている。本研究は、明確な構造を有するシロキサン系ビルディングブロックを組み上げることで、シロキサン骨格の構造や形態が精密に制御された触媒材料を合成することを目的としている。今年度は、シロキサン系ビルディングブロックとして有機架橋型シランを用い、中空状ナノ粒子の作製を試みた。なお、触媒応用に向けて「細孔構造に基づく比表面積の増大や拡散性の向上」などの利点が見込まれることから、シェル部にメソスケールの細孔構造を持たせることを試みた。

細孔内に界面活性剤（Hexadecyltrimethylammonium cation : C_{16} TMA）を含む粒径約 30 nm のメソ構造シリカナノ粒子(MSNs-as)に塩基性条件下、60 °C でエテニレン架橋型ビストリエトキシシラン（BTEE）を添加することで、コア部が MSN-as、シェル部がエテニレン架橋シロキサン骨格となるコアシェル型ナノ粒子(MSNs_BTEE-as)を作製した。さらに、MSNs_BTEE-as を同様の条件（塩基性条件下、60 °C）で 1 日間加熱することでコア部の MSN-as を溶解・再析出させた後に、酢酸水溶液-エタノール混合溶媒での透析により C_{16} TMA を除去することで、シェル部にメソ孔を有する中空シロキサンナノ粒子の作製に成功した。



Scheme 有機架橋シラン化合物を用いた中空シロキサンナノ粒子の作製