

|          |           |
|----------|-----------|
| ディビジョン番号 | 15        |
| ディビジョン名  | コロイド・界面化学 |

|     |                       |
|-----|-----------------------|
| 大項目 | 5. 固体表面・界面            |
| 中項目 | 5-1. 表面構造と物性・機能       |
| 小項目 | 5-1-5. シリカ以外のメソポーラス材料 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>界面活性剤などの有機物質が形成する集合構造を鋳型として形成されるメソポーラス物質は、これまで主にシリカを壁膜とする材料について多様な検討が行われてきているが、一方でシリカ以外の金属酸化物（チタニア、アルミナ、ジルコニアなど）や他の無機物質を壁膜とするメソポーラス材料の検討も盛んに行われている。本項目ではこれらのメソポーラス材料の開発の現状と、今後解決が望まれる課題について概説する。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |  |
| <p>現状と最前線</p> <p>メソポーラス材料とは、メソ孔領域(2~50 nm)の細孔径を有する多孔質材料であり、最近では、主に有機分子が形成する集合体を鋳型として調製される均一サイズの細孔を有する材料のことを称して用いられる。メソポーラス材料のコンセプトは、界面活性剤などの有機分子が形成するリオトロピック液晶を鋳型または構造形成剤として、無機種との有機/無機メソ複合体を形成させた後に、鋳型を除去することによりメソ孔を形成させるというものである。メソポーラス材料は高比表面積かつ狭い細孔径分布を有するため、触媒・触媒担体・光学材料・ドラッグデリバリー担体などへの応用が盛んに試みられている。</p> <p>メソポーラス材料の開発は、早稲田大学の黒田や Mobile 社のグループなどによるメソポーラスシリカの調製を端緒としていることから、研究はシリカを中心に発展してきており、細孔径や細孔構造の制御技術、ならびに有機鋳型の焼成や抽出などによる除去技術が概ね確立している。一方、シリカ以外の壁膜を有するメソポーラス材料の研究も多数行われており、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、酸化タングステンなど多様な材料が開発されている。しかし、これらの金属酸化物の前駆体として用いられる金属アルコキシドなどの錯体または金属塩の加水分解・重縮合反応は一般に早いため、反応条件の制御はシリカと比べて困難となる（反応速度が早すぎると、細孔構造の規則性が低下してしまう）。また、これらの反応で形成される金属酸化物壁膜は通常アモルファスであり、これを焼成処理により結晶化すると、細孔構造の規則性が失われてしまうという問題がある。したがって、メソポーラス材料を触媒材料などへと応用する見地からも、結晶性の壁膜を有する材料の開発が強く望まれている。</p> |  |

以下に壁膜の結晶化に関するこれまでの報告を紹介する。結晶性メソポーラス材料調製のアプローチの一つは、細孔径を拡大して細孔の曲率を減らし、また壁膜の厚さを増加させて壁膜の強度を増加させることである。Stucky らは、プルロニック系高分子界面活性剤が形成するリオトロピック液晶を鋳型として調製される、10–20nm の比較的大きな細孔を有するメソポーラスチタニア（アモルファス）は、焼成処理により界面活性剤を除去し、アナターゼ結晶を形成させても細孔径を保持可能であることを報告している。高分子界面活性剤を用いるこの方法はチタニア以外の各種メソポーラスチタニア材料の調製に適用可能と考えられるが、3–4nm 径の細孔径の小さな結晶性メソポーラス材料の調製には不適と言える。結晶性メソポーラス材料調製のもう一つのアプローチは、アモルファス壁膜を有するメソポーラス材料の細孔表面を蒸着などの手法で補強した後に焼成処理を行うというものである。堂免らは、この方法により、各種の結晶性メソポーラス材料の調製に成功している。最近、柴田らは、4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤が形成するリオトロピック液晶の親水基近傍で微細なアナターゼ結晶をゾル/ゲル方により析出させることにより、60℃という穏和な温度で結晶性メソポーラスチタニアを調製できることを報告している。この手法で得られるメソポーラスチタニアは、400℃で焼成を行っても細孔構造が保持されるという特徴を有しており、結晶性メソポーラス材料の直接合成法として注目される。今後、結晶性メソポーラス材料の一般的な調製方法の確立が強く望まれる。

最後に、「金属」壁膜を有するメソポーラス材料の調製の一般的手法は確立されていないのが現状である。これまでに、ラテックス球状粒子を鋳型とする方法でポーラス金属粒子を調製できることが報告されている。また、濃厚な界面活性剤溶液が形成する液晶構造を利用したメソポーラス金属の調製法も報告されるようになってきている。今後は、金属酸化物と同様の簡便な手法による、高品位メソポーラス金属の調製法の開発が望まれる。

[参考図書]

U. Lafont, P. Kooyman, A. Galarneau, F. Di Renzo, “*Studies in Surface Science and Catalysis*” 155 (Oxide Based Materials), (2005).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

均一サイズの細孔が規則的に配置され、しかも壁膜に高い機能が付与された、高付加価値メソポーラス材料の創製

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属を壁膜とするメソポーラス材料の一般的な調製方法の確立と応用

キーワード

メソポーラス材料・界面活性剤・リオトロピック液晶

(執筆者：酒井秀樹)