

研究報告

## 細孔壁の構造を制御した高機能メソポーラス材料

稲垣伸二

## Functionalized Mesoporous Materials with Controlled Pore-Wall Structures

Shinji Inagaki

## 要 旨

FSM-16を代表とするメソポーラス物質は、大きい比表面積、高い安定性、ナノサイズの均一細孔など、触媒や吸着材として使用する上で優れた基本物性を有する。しかし、FSM-16の細孔壁は一樣なアモルファスシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) でできていることから、表面の吸着性や触媒作用に乏しいため、その用途は限られていた。細孔表面に特異な吸着・触媒機能を付与できれば、メソポーラス物質の多様な用途展開が可能となると考える。ここでは、細孔壁の構造を制御した3種類の高機能メソ

ポーラス物質の合成と機能について紹介する。細孔壁内に有機基を導入したメソポーラス物質は、有機化合物に対する高い分離特性を示した。さらに、官能基の導入により、酸触媒、プロトン伝導性、イオン交換特性の発現が期待される。TiXPO<sub>4</sub>の細孔壁組成を有するメソポーラス物質は、水を分解して水素を生成する光触媒作用を示した。シリカの細孔壁に分子サイズの微孔を形成したメソポーラス物質は、FSM-16やY型ゼオライトよりも優れたガスの分離特性を示した。

## キーワード

FSM, メソポーラス, 細孔壁, 有機基, チタニウム, ミクロ孔, 触媒, 吸着, 光触媒, 分離

## Abstract

Ordered mesoporous materials such as FSM-16 have excellent physical properties including a huge specific surface area, nanometer scale-fine pores and high stability that are merits for use as a catalyst and an adsorbent. However, the application of the mesoporous materials is limited to the narrow range because of its poor surface properties such as specific catalysis and adsorption due to their amorphous silica pore walls. It is important to provide novel adsorption and catalytic properties onto the pore walls to extend the uses of the mesoporous materials. Here, we report the synthesis and properties of

three kinds of mesoporous materials possessing controlled pore wall structures. The mesoporous materials containing organic groups within the pore walls showed a high separation of organic compounds. Furthermore, the mesoporous materials containing functional organic groups are expected to show acid catalysis, proton conductivity and an ion-exchange property. The mesoporous TiXPO<sub>4</sub> showed photo-catalytic activity for water decomposition that generated hydrogen. The mesoporous material having a microporosity within the pore walls had a higher separation of gases than FSM-16 and zeolite Y.

## Keywords

FSM, Mesoporous, Pore wall, Organic group, Titanium, Micropore, Catalyst, Adsorption, Photocatalyst, Separation

## 1. はじめに

均一な細孔を有するメソポーラス物質（メソ孔：細孔直径が2～50nm）が初めて合成<sup>1)</sup>されてから10年以上が経過した。この間、当所のFSM-16<sup>2)</sup>、モービル社のMCM-41<sup>3)</sup>に代表される規則性の高いメソポーラス物質の合成をきっかけに、この物質を対象とする研究者は急増し、報告される論文数も年間1000報を超えるまでになった。メソポーラス物質だけを対象とする国際会議が2000年には2回開催され、国際組織も発足されたように、メソポーラス物質は今や一つの研究分野を形成するに至った。

メソポーラス物質は、界面活性剤と無機物質の協奏的な自己組織化を利用した新しい手法により合成された<sup>1-3)</sup>。このメソポーラス物質は、極限に近い薄い細孔壁構造に基づく大きい比表面積 (1000m<sup>2</sup>/g) と高い安定性 (~900°C) など、触媒や吸着材としての優れた基本物性を有する。さらに、ナノサイズの均一な細孔内に働く強いポテンシャル場の影響で、細孔内の分子や物質は特異な挙動を示す可能性が高い。FSM-16等のメソポーラス物質の骨格はシリカ (SiO<sub>2</sub>) でできており細孔壁の機能性に乏しいが、細孔壁に吸着・触媒サイトを導入できれば、特異な吸着・触媒機能の発現が期待できる。すでに、そのような目的でSiO<sub>2</sub>以外にヘテロ原子を含むメタロシリケート、非Si系酸化物<sup>4)</sup>、硫化物<sup>5)</sup>、リン酸塩<sup>6)</sup>、白金<sup>7)</sup>の骨格組成を有するメソポーラス物質の合成が報告されている。

ここでは、新しい観点により細孔壁に機能を付与した3種類のメソポーラス物質、(1)有機基を導入したメソポーラス物質、(2)チタニウムを導入したメソポーラス物質、(3)細孔壁に微孔を形成したメソポーラス物質、の合成と特性を紹介する。

## 2. 有機基を導入したメソポーラス材料

## 2.1 はじめに

1996年頃からメソポーラス物質に有機基を導入する試みが行われてきたが<sup>8-14)</sup>、従来の有機基導入メソポーラス物質は、無機物質の主骨格の表面を有機基が覆った不均一構造をしていた (Fig. 1a)。そこで、有機基と無機種が完全に均一分散した有機-無機ハイブリッド型のメソポーラス物質 (HMM: Hybrid Mesoporous Materials) の合成を行った (Fig. 1b)<sup>15-18)</sup>。HMMは、有機と無機の両方の特性、あるいはそれらを分子レベルで複合化したことによる新規な物性を示すことが期待されている。

HMMの合成は、我々が1999年の10月に最初に報

告し<sup>15)</sup>、その直後に米国<sup>16)</sup>およびカナダ<sup>17, 18)</sup>の2グループが同様の論文を公表した (Table 1)。わずか2ヶ月の間に計4報の同様の論文が公表されたように、HMMの合成は激しい競争の中で行われた。その後も多くの論文<sup>19-27)</sup>が報告されており、メソポーラス物質の研究に新しい展開が生まれつつある。ここで

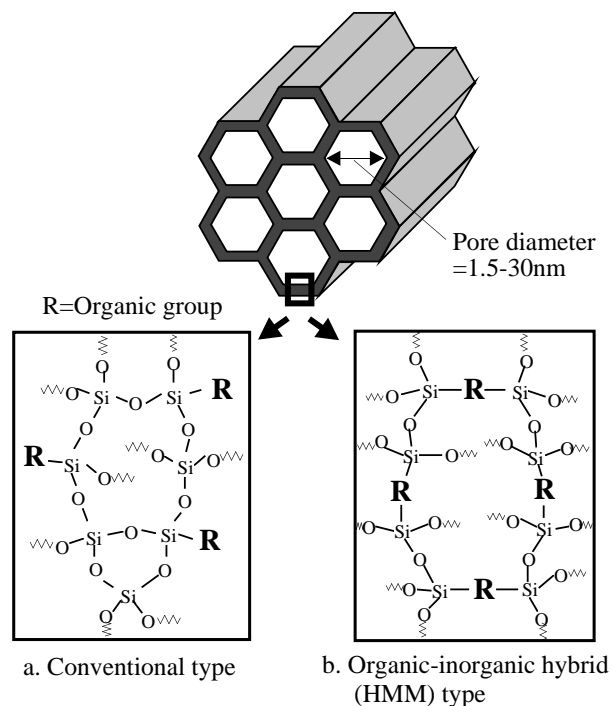


Fig. 1 Pore-wall structures of a) conventional and b) HMM type of organic-functionalized mesoporous materials.

Table 1 Published reports on organic-inorganic hybrid mesoporous material (HMM).

1998 /07	Toyota CRDL (Patent)
1999 /10	Toyota CRDL & Univ. Tohoku (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -) <sup>15)</sup>
/11	Univ. Minnesota (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -, CH=CH-) <sup>16)</sup>
/12	Univ. Toronto (-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S-) <sup>17)</sup>
/12	Univ. Toronto (-CH=CH-) <sup>18)</sup>
2000/01	Chemical & Engineering News (Topics) <sup>20)</sup>
/05	Univ. Toronto (-CH <sub>2</sub> -) <sup>21)</sup>
/06	Sandia National Labs (Thin films) <sup>22)</sup>
/06	Toyota CRDL&Univ. Tohoku (Cubic phase) <sup>23)</sup>
/08	Univ. Toronto (Review) <sup>24)</sup>
/10	Univ. Minnesota (Review) <sup>25)</sup>
/12	Univ. Laval (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -) <sup>26)</sup>
2001/01	Kent State Univ.&Toyota CRDL (Surface property) <sup>27)</sup>

は、HMMの合成、構造、そして機能について紹介する。

## 2.2 合成と構造

HMMは有機基 ( $R^1$ ) の両側にSiアルコキシド基 [ $Si(OR^2)_3$ ] が結合した有機シラン [ $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$ ] から合成される (Fig. 2)。この有機シランを界面活性剤の存在下で縮合させることで、有機-シリカハイブリッドのメソポーラス物質が合成できる。従来の有機表面修飾メソポーラス物質は、有機基の片側にSiアルコキシド基が結合した有機シラン [ $R^1-Si(OR^2)_3$ ] を原料に合成されており、2個のSiアルコキシド基を有する有機シランを原料にした合成はこれまでなかった。Siアルコキシドを有機基の両側に導入することで、有機基を表面ではなく骨格中に組み入れることができた。

これまでに、HMM中に導入に成功した有機基 ( $R^1$ ) をFig. 3に示した。メチレン ( $-CH_2-$ )<sup>21)</sup>、エチレン ( $-CH_2CH_2-$ )<sup>15-17)</sup>、ビニレン ( $-CH=CH-$ )<sup>16, 18)</sup>、フェニレン ( $-C_6H_4-$ )<sup>17)</sup>等の有機基や、チオフェン ( $-C_4H_2S-$ )<sup>17)</sup>やフェロセン ( $-C_5H_4-C_5H_4-$ )<sup>17)</sup>等の官能基の導入が報告されている。さらに、光学機能や不斉機能を有した有機基や官能基の導入も検討されている<sup>24)</sup>。有機基は細孔壁内に均一に分散しているが、細孔壁の厚さが約2nmと薄いため、その多くは表面に露出している。HMMは100%の  $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$  から合成できるが、TEOS [ $Si(OC_2H_5)_4$ ] あるいはTMOS [ $Si(OCH_3)_4$ ] との混合物からの合成も可能であり<sup>18)</sup>、有機基の導入量を有機基 / Si = 0 ~ 0.5の範囲で調整することができる。有機基の導入量の調整により、表面特性、例えば疎水性を連続的に制御することも可能である。

当初このような特異な有機シランからは、構造規則性の高いメソポーラス物質は得にくいと考えた。しかし予想に反し、HMMは有機基の種類と合成条件によっては極めて高い規則性と多様なメソ構造体を形成することがわかった<sup>15, 23)</sup>。

Fig. 4にエチレン基導入HMMの細孔構造モデルと粒子外形を示すSEM写真を示した。合成条件により一次元細孔の2D-hexagonal、三次元細孔の3D-hexagonalとcubic Pm-3n構造の3種類のメソポーラス物質が合成できた<sup>15, 23)</sup>。さらにこれらのHMMは六角柱状、球状粒子、そして18面体の明瞭な粒子形態を示した。これらの形状はそれぞれのメソ構造の対称性を反映した理想的な形態であり、欠陥が極めて少ない高い構造規則性を有することを示す。これら

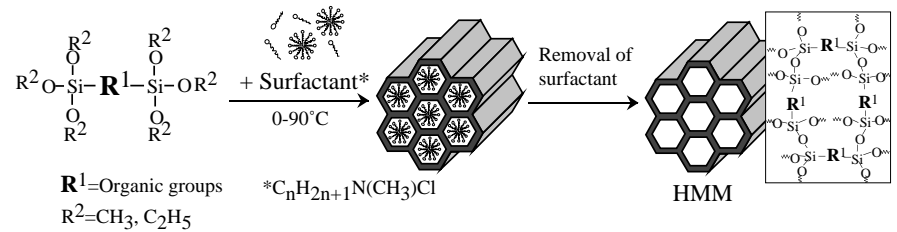


Fig. 2 Synthesis of organic-inorganic hybrid mesoporous material (HMM).

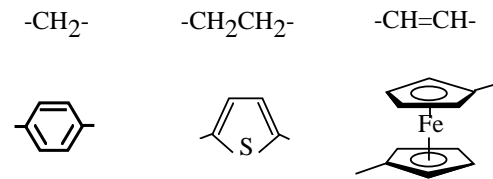


Fig. 3 Organic groups ( $R^1$ ) introduced in the pore walls of HMM type mesoporous materials.

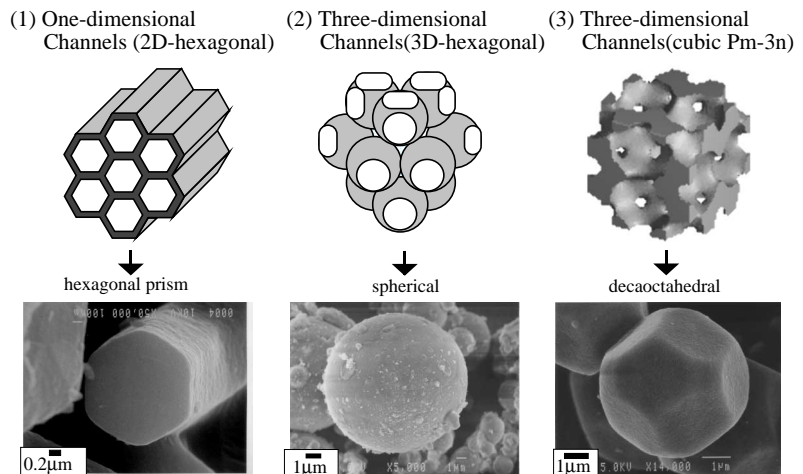


Fig. 4 Pore structure and particle morphologies (SEM photographs) of ethylene-containing HMMs.

の高い構造規則性は、細孔の配列構造を示すTEM写真や電子線回折 (Fig. 5) から確認された。無機のメソポーラス物質では、このような規則性の高い明瞭な形態の粒子の生成は珍しく<sup>28, 29)</sup>、有機物の導入が格子中の歪を緩和して、格子欠陥を減少させたと考えられる。

### 2.3 機能材料としての可能性

エチレン基やフェニレン基等の有機基を導入することにより、有機化合物の分離特性が著しく向上した。HMMを液体クロマトグラフのカラムに充填し、有機化合物の分離特性を測定した結果、エチレン基導入HMMはシリカからなるFSM-16よりも、ナフタレンとアントラセンの分離係数が大幅に向上した。フェニレン基導入HMMは、さらに分離が難しいフラレン ( $C_{60}/C_{70}$ ) を明瞭に分離することができた (Fig. 6)。このような疎水性を強化したメソポーラス物質は、クロマトグラフ充填剤としてだけでなく、溶液中の有機化合物の吸着や有機蒸気を回収する吸着剤としての用途が期待される。

疎水性の向上により、有機基質を細孔内に取り込みやすくなり、触媒反応の促進が期待される。また、触媒反応を阻害することの多い水の吸着を抑え、活性低下を防ぐことができる。特に、分子径の大きい医薬品等の液相での合成触媒としての用途が期待される。HMM中の有機基は、その両側がシリカ骨格中に固定されているため、表面修飾型のメソポーラス物質と比較して熱的に安定である。例えば、表面に結合したエチル基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) の熱分解温度は $250^\circ\text{C}$ であるが、HMMの骨格中に固定されたエチレン基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) の熱分解温度は約 $350^\circ\text{C}$ と安定である<sup>19)</sup>。また、フェニレン基については、HMM中に500 まで安定に保持されており、気相反応への応用も可能である。

HMMの細孔壁に、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) のような官能基を結合することも可能である。スルホン酸基を導入したメソポーラス物質は、(1)固体酸触媒、(2)プロトン伝導体、(3)陽イオン交換体としての用途が期待される。有機官能基には、特異な機能を示す多様な種類が存在しており、これらの機能を均一でしかも安定な無機のナノ空間内で利用可能になった意義は大きい。

## 3. チタニウムを導入したメソポーラス物質

### 3.1 はじめに

チタニア等の光触媒は空気浄化や汚れ分解だけでなく、太陽光を利用した水素や炭化水素の製造等、エネルギー・環境問題に対処する重要技術として位置付けられる。チタニアは、比表面積が通常小さい

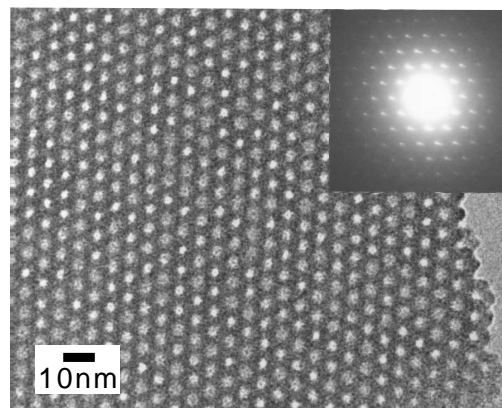


Fig. 5 TEM images of hexagonal arrangement of uniform channels of ethylene-containing HMM (2D-hexagonal).

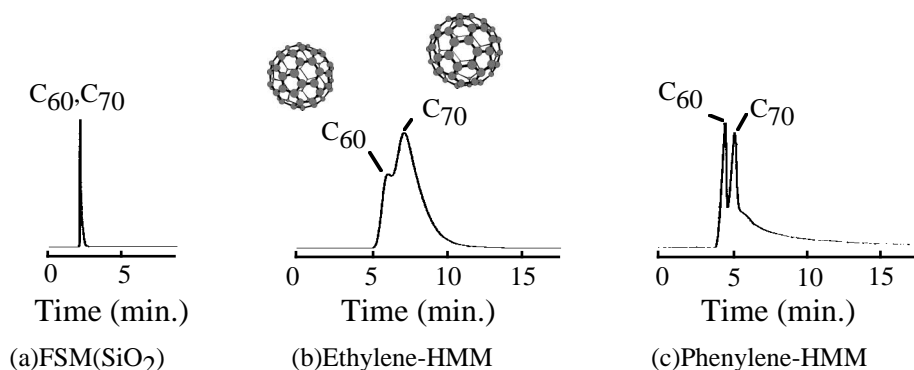


Fig. 6 Liquid chromatography (HPLC) of fullerene ( $C_{60}/C_{70}$ ) by using a) FSM type ( $\text{SiO}_2$ ), b) ethylene-containing and c) phenylene-containing mesoporous materials as a packing adsorbent.

(50m<sup>2</sup>/g) ので、チタニアのメソポーラス物質が合成できれば、大きな比表面積や微細孔の効果により、性能のさらなる向上が期待できる。チタニアのメソポーラス物質の合成についてはすでに幾つかの報告があるが、細孔の均一性や安定性の点で不十分なものが多い<sup>4, 30-32)</sup>。ここでは、これまで報告のなかったリン酸チタニウム (TiXPO<sub>4</sub>, X=Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, etc.) のメソポーラス物質の合成<sup>33)</sup>と、その光触媒作用について紹介する。

### 3.2 合成と構造<sup>33)</sup>

リン酸チタニウムは、一般に層状構造 [Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>34)</sup> を形成しやすく、多孔構造は形成しにくい。界面活性剤を用いて合成条件を最適化することで、リン酸チタニウムのメソポーラス物質が合成できた。この物質は、FSM-16と同じ1次元細孔のメソ構造を有する (Fig. 7)。透過電子顕微鏡写真には均一な細孔が規則的に配列した構造が観察され、窒素吸着等温線からは3nmを中心とした均一な細孔径分布が示された。比表面積は、最大700m<sup>2</sup>/gに達し、従来の層状リン酸チタニウムよりはるかに大きな値を示した。細孔壁は4配位のTiとPが酸素原子を介して交互の結合した構造をしている (Fig. 7)。

このTiXPO<sub>4</sub>組成のメソポーラス物質は、特異な陰イオン交換能を有する。陽イオン交換能を有する無機物質はゼオライトや粘土鉱物等多数あるが、陰イオン交換能を有する無機材料はハイドロタルサイト等ごくわずかしかない。陰イオン交換容量は5mmol/gと非常に大きく、これはイオン交換樹脂(1-4mmol/g)よりも大きな値である。この陰イオン交換サイトは、細孔壁中のP<sup>+</sup> (Pの含有量：5.6mmol/g) である。一方、欠陥に基づくP-OHも存在しており、このサイトは酸点あるいは、陽イオン交換サイトとして働くことも確認されている。

### 3.3 触媒機能

このTiXPO<sub>4</sub>メソポーラス物質は光触媒作用を示すことがわかった。UV-Vis吸収スペクトルには、220-330nmの紫外光域に吸収が見られた (Fig. 8)。吸収端(330nm)から計算されるバンドギャップエネルギーは、3.8eVとチタニアの3.2eVよりも大きかった。

本メソポーラス物質を触媒に用いて水の光分解による水素生成反応式(1)を試みた。



その結果、従来の光触媒と同等の水素の生成が確認された。TiXPO<sub>4</sub>メソポーラス物質は、従来の光触媒にないイオン交換機能や大きい比表面積を有しており、Pt等の助触媒や活性成分の導入により活性はさらに向上可能と考える。本メソポーラス物質は、

ナイロンの原料等の合成に重要な部分酸化反応に対しても高い触媒活性と選択性を示すことがわかった<sup>33)</sup>。

## 4. 細孔壁に微孔を形成したメソポーラス物質

### 4.1 はじめに

メソポーラス物質の細孔径は通常の分子より一回り大きいため、高度な分子ふるい機能や、強い吸着力は働きにくい。そこで、ゼオライトが有する分子サイズの微孔 (ミクロ孔：細孔直径が2nm以下) をメソポーラス物質の細孔壁に形成する試みが行われた<sup>4, 36, 37)</sup>。しかし、数nmと薄い細孔壁をゼオライト化することは容易ではない。我々は、細孔壁をアモルファスのままミクロ孔を形成することに成功した<sup>38)</sup>。ここでは、細孔壁内にミクロ孔を形成したメソポー

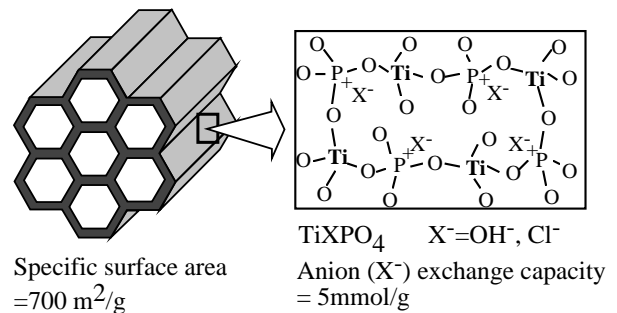


Fig. 7 Pore-wall structure of TiXPO<sub>4</sub> mesoporous material.

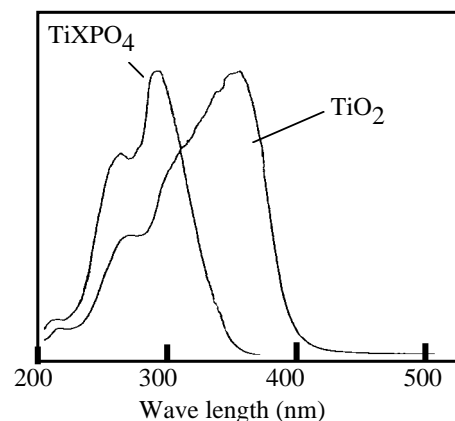


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of TiXPO<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> mesoporous materials.

ラス物質の合成とガスの分離特性について紹介する。

#### 4.2 合成と構造<sup>38)</sup>

ミクロ孔を有するメソポーラス物質は、非イオン系の界面活性剤であるトリブロックコポリマ ( $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ ) を用いて合成される (Fig. 9)。非イオン系界面活性剤を用いると、細孔壁が厚いメソポーラス物質が得られる<sup>39, 40)</sup>。合成条件を制御することにより、細孔壁内にミクロ孔が形成できることがわかった。細孔壁はアモルファスのシリカのままであり、水分子あるいはトリブロックコポリマの親水部 ( $\text{EO}_x$ ) が鋳型となりミクロ孔が形成されたと考える。TEM写真 (Fig. 10) には、均一なメソ孔が規則的に配列した構造が観察される。ミクロ孔の存在は窒素吸着等温線の t-plot 解析から確認された<sup>38)</sup>。

ミクロ孔容積は、合成条件により制御することができた<sup>38)</sup>。トリブロックコポリマ ( $\text{EO}_{17}\text{PO}_{58}\text{EO}_{17}$ : P104) の存在下、酸性条件で TEOS [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] を縮合することによりメソポーラス物質が合成される。ここで、TEOS/P104の混合比 (モル比: 60 ~ 150) と、反応温度 (80 ~ 100°C) を変化させた。TEOS/P104比が増大するに従い、または合成温度が低下するに従い、ミクロ孔容積が増えることがわかった (Fig. 11)。ミクロ孔容積は最大で約 0.2ml/g に達し、これはゼオライトと同等の大きさである。最近、ミクロ孔がメソポーラス物質の細孔壁内に存在することが、細孔のレプリカを形成することにより直接的に証明された<sup>41-44)</sup>。

#### 4.3 ガスの分離機能

メソ - ミクロ2元細孔多孔物質 (MS) をガスクロマトグラフのカラムに充填し、各種ガスの保持時間を測定することにより、分子ふるい機能を評価した。比較として、メソ孔のみの FSM-16、ミクロ孔のみ

のゼオライト (Y型) も評価した。ミクロ孔を導入したメソポーラス物質は、いずれのガス分子に対しても保持時間が長く、分子の保持性が高いことを示す (Table 2)。特に、 $\text{CO}_2$  については FSM-16 とゼオライト (Y型) の約2倍の保持性を、プロピレン ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) については FSM-16 の約6倍、ゼオライトの2.4倍の保持性を示した。また、ミクロ孔容積の増大に伴い保持時間が長くなり、ミクロ孔が分子の保持性に有効に働いていることを示す。これらのガスと空気との保持時間との差が、ミクロ孔を導入したメソポーラス物質の方が他の多孔体よりも大きいことから、より少量の多孔材料により空気中の  $\text{CO}_2$  や炭化水素を分離できる可能性を示唆している。

ゼオライトは、分子サイズの細孔により高度な分子ふるい機能を示すが、細孔中の分子の拡散速度が遅いため、結晶内部が有効に活用されていない。一方、メソポーラス物質は細孔径が分子より十分大きいから、分子は速やかに粒子内部まで拡散するが、分子ふるい機能が発現しにくい。細孔壁中にミクロ孔を導入したメソポーラス物質は、分子の速い拡散と分子ふるい機能を兼ね備えた理想的な多孔材料と考える。

## 5. おわりに

細孔壁内に(1)有機基、(2)Ti、そして(3)ミクロ孔を導入した3種類の新規メソポーラス物質の合成を行った。メソポーラス物質の特徴であるナノスケールの構造に加え、分子スケールの構造を細孔壁内に構築することにより、新しい機能の発現や性能の向上が確認された。このようなスケールの異なる階層構造は生体中に典型的に見られ、高度な機能を実現する上で重要な役割を果たしている。有機基を導入したメソポーラス物質では、ミクロンスケールの構造

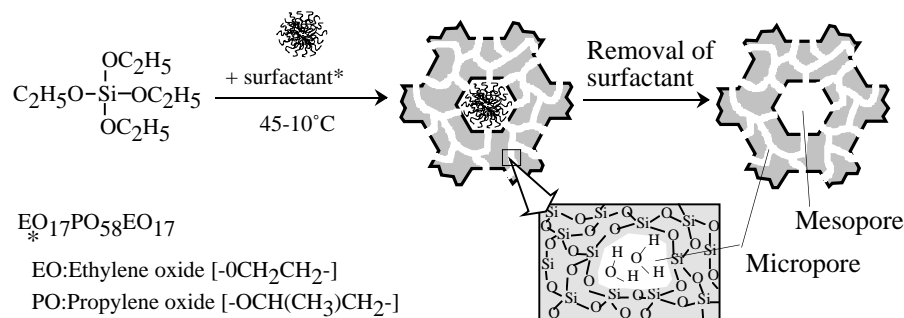


Fig. 9 Synthesis of mesoporous material containing microporosity within the pore walls.

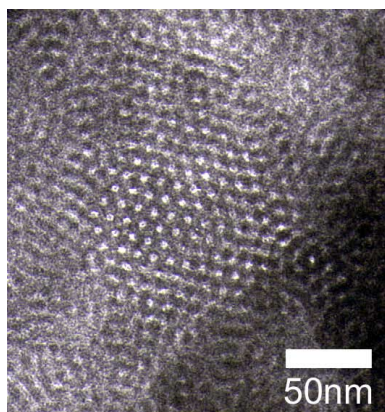


Fig. 10 TEM image of mesoporous material containing microporosity within the pore walls.

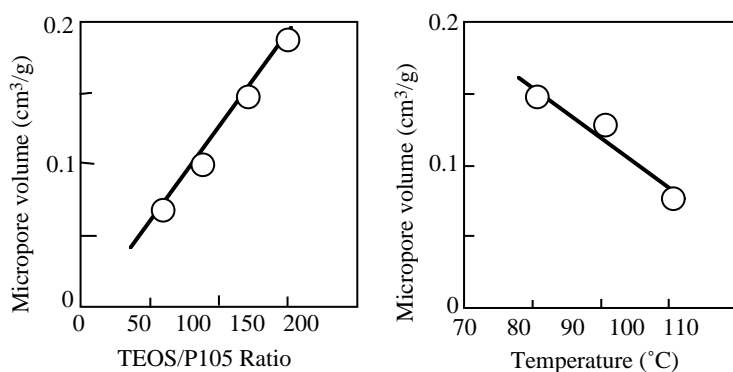


Fig. 11 Change of micropore volume of mesoporous material containing microporosity by synthesis conditions.

Table 2 Retention times of gases for various porous materials as packing material of gas chromatography.

Gas	MS-0.11 <sup>*1</sup>	MS-0.05 <sup>*2</sup>	FSM-16 <sup>*3</sup>	Zeolite Y <sup>*4</sup>
N <sub>2</sub>	1.6	1.4	1.2	1.7
NO	1.6	1.4	1.2	1.7
CH <sub>4</sub>	2.1	1.8	1.3	-
CO <sub>2</sub>	10.1	7.5	1.6	5.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	104	77.9	16.9	44.1

\*1, 2 : Meso-micropore materials containing micropore volumes 0.11 (MS-0.11) and 0.05 cm<sup>3</sup>/g (MS-0.05).

\*3 : Mesoporous silica with Pore diameter of 3nm.

\*4 : Microporous aluminosilicate.

(粒子形状)にも変化が見られ、幅広いスケールでの階層化が可能と考える。分子の自己組織化を利用したナノ材料の合成技術は、高度な装置や複雑な操作を必要としないので、現実的なナノテクノロジーと言える。また、自己組織化は生体組織の形成過程そのものであり、高度な機能を自然に構築することが可能と考える。メソポーラス物質の合成技術を、さらに幅広い材料合成技術に発展させることが次の課題である。

謝辞

これらの研究は、当所のフロンティア研究（1998年4月～2001年3月）で実施し、客員研究員であった関土友氏（第2章）、Dr. Asim Bhaumik（第3章）、宮澤浩司氏（第4章）と共同で行った。

参考文献

- 1) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990), 988
- 2) a) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., 8(1993), 680,  
b) Inagaki, S., Koiwai, A., Suzuki, N., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 69(1996), 1449
- 3) a) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. : Nature, 359(1992), 710,  
b) Beck, J. S., et al. : J. Am. Chem. Soc., 114(1992), 10834
- 4) Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. : Nature 396(1998), 152
- 5) MacLachlan, M. J., Coombs, N. and Ozin, G. A. : Nature, 397(1999), 681
- 6) Ciesla, U., Schacht, S., Stucky, G. D., Unger, K. K. and Scuth, F. : Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35(1996), 541
- 7) Attard, G. S., et al. : Science, 278(1997), 838
- 8) Burkett, S. L., Sims, S. D. and Mann, S. : Chem. Commun., 12(1996), 1362
- 9) Macquarrie, D. J. : Chem. Commun., 16(1996), 1961
- 10) Lim, M. H., Blanford, C. F. and Stein, A. : J. Am. Chem. Soc., 119(1997), 4090
- 11) Fowler, C. E., Burkett, S. L. and Mann, S. : Chem. Commun., 18(1997), 1769
- 12) Feng, X. et al. : Science, 276(1997), 923
- 13) Rhijin, W. M. V., Vos, D. E. D., Sels, B. F., Bossaert, W. D. and Jacobs, P. A. : Chem. Commun., 3(1998), 317
- 14) Lim, M. H., Blanford, C. F. and Stein, A. Chem. Mater., 10(1998), 467
- 15) Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y.,

- Ohsuna, T. and Terasaki, O. : J. Am. Chem. Soc., 121(1999), 9611
- 16) Melde, B. J., Holland, B. T., Blanford, C. F. and Stein, A. : Chem. Mater., 11(1999), 3302
- 17) Ishii, C. Y., Asefa, T., Coombs, N., MacLachlan, M. J. and Ozin, G. A. : Chem. Commun., 24(1999), 2539
- 18) Asefa, T., MacLachlan, M. J., Coombs, N. and Ozin, G. A. : Nature, 402(1999), 867
- 19) Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T. and Terasaki, O. : Stud. Surf. Sci. Catal., 129(2000), 155
- 20) Freemantle, M. : C&EN, January 24, (2000), 33
- 21) Asefa, T., MacLachlan, M. J., Grondy, H., Coombs, N. and Ozin, G. A. : Angew. Chem. Int. Ed., 39-10(2000), 1808
- 22) Lu, Y., Fan, H., Doke, N., Loy, D. A., Assink, R. A., LaVan, D. A. and Brinker, C. J. : J. Am. Chem. Soc., 122(2000), 5258
- 23) Guan, S., Inagaki, S., Ohsuna, T. and Terasaki, O. : J. Am. Chem. Soc., 122(2000), 5660
- 24) MacLachlan, M. J., Asefa, T. and Ozin, G. A. : Chem. Eur. J., 6(2000), 2507
- 25) Stein, A., Melde, B. J. and Schroden, R. C. : Adv. Mater., 12(2000), 1403
- 26) Sayari, A., Hamoudi, S., Yang, Y., Moudrakovski, I. L. and Ripmeester, J. R. : Chem. Mater., 12(2000), 3857
- 27) Kruk, M., Jaroniec, M., Guan, S. and Inagaki, S. : J. Phys. Chem. B, 105(2000), 681
- 28) Kim, J. M., Kim, S. K. and Ryoo, R. : Chem. Commun., 2(1998), 259
- 29) Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D. Y., Kim, J. M., Stucky, G. D., Shin, H. J. and Ryoo, R. : Nature, 408(2000), 449
- 30) Antonelli, D. M. and Ying, J. Y. : Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 34-18(1995), 2014
- 31) Ulagappan, N. and Rao, C. N. R. : Chem. Commun., 14(1996), 1685
- 32) Antonelli, D. M. : Microporous Mesoporous Mater., 30(1999), 307
- 33) Bhaumik, A. and Inagaki, S. : J. Am. Chem. Soc., 123-4(2001), 691
- 34) Alberti, G., Bracardi, M. and Casciola, M. : Solid State Ionics, 7(1982), 243
- 35) Sayama, K. and Arakawa, H. : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1997), 1647
- 36) Kloetstra, K. R., Bekkum, H. and van Jansen, J. C. : Chem. Commun., 23(1997), 2281
- 37) Liu, Y., Zhang, W. and Pinnavaia, T. J. : J. Am. Chem. Soc., 122(2000), 8791
- 38) Miyazawa, K. and Inagaki, S. : Chem. Commun., 21(2000), 2121
- 39) Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. : Science, 279(1998), 548
- 40) Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Bradley, F. G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. : J. Am. Chem. Soc., 120(1998), 120
- 41) Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. and Terasaki, O. : J. Am. Chem. Soc., 122(2000), 10712
- 42) Ryoo, R., Ko, C. H., Kruk, M., Antochshuk, V. and Jaroniec, M. : J. Phys. Chem. B, 104(2000), 11465
- 43) Shin, H. J., Ryoo, R., Kruk, M. and Jaroniec, M. : Chem. Commun., 4(2001), 349
- 44) Ryoo, R., Joo, S. H., Kruk, M. and Jaroniec, M. : Adv. Mater., 13(2001), 677

(2001年7月5日原稿受付)

## 著者紹介



稲垣伸二 Shinji Inagaki

生年：1959年。

所属：第2特別研究室。

分野：多孔物質の合成と応用に関する研究。

学会等：日本化学会，触媒学会，ゼオライト学会，吸着学会，International Zeolite Association，International Mesoporous Material Association 会員。

1994年 触媒調製化学振興会触媒調製化学賞受賞。

2000年 日本吸着学会奨励賞受賞。

工学博士。