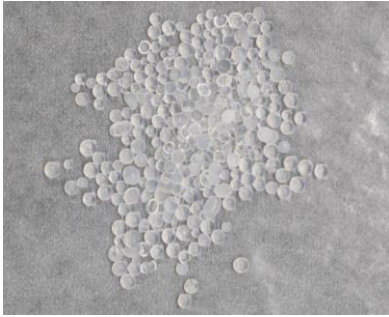


# 1 nm前後のシリカナノ空間を 利用した機能性材料

東京都立産業技術研究センター  
地域技術支援部 城南支所  
主任研究員・林 孝星

2025年2月4日

# 従来技術について



シリカゲルは身近に利用されている  
ナノ空間材料の代表である。

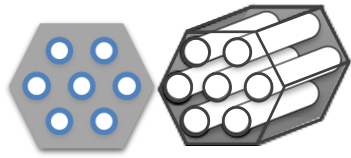
- 一般的な市販のシリカゲルはA型(平均細孔径:  $2.4 \text{ nm}$ )、B型(平均細孔径:  $6 \text{ nm}$ )で細孔径の分布が広い。
- 一方で、メソポーラスシリカ(MPS)が開発され、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲(メソ孔)で細孔径を選択的に制御できるようになったが、 $1 \text{ nm}$ 前後の細孔(マクロ孔)を合成するには至っていなかった。

もし、 $1 \text{ nm}$ 前後の細孔合成が可能になると、取り込まれた物質が、マイクロポアフィリングの影響をより強く受ける。その結果、物理的・化学的特性が大幅に変化するため、新たな機能性材料開発に寄与できる。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

SMPS = スーパーマイクロポーラスシリカ

- ・ 従来技術では達成できなかった、1 nm前後の細孔を有する多孔質シリカ(SMPS)を合成した。
- ・ 1 nmの細孔内では、分子がマイクロポアフィリングの影響を強く受け、より安定化する。
- ・ 細孔内のシラノール基(-Si-OH)と接近するため、水素結合の影響を強く受ける。その結果、分子の状態が大きく変化する。



## 想定される用途

- ・ 分子サイズに合わせて、目的の分子を細孔に取り込むことが可能なため、**吸着材**として利用できる。
- ・ 700°C程度まで耐熱性、化学的安定性があるため、**ナノサイズの反応場**や**材料合成用鑄型**として利用できる。
- ・ 有機化合物の一分子を細孔に**孤立・安定固定化**ができるため、**凝集体とは異なる性能を発揮させる**ことができる。
- ・ シリカは透明性があるため、**光学材料**や**色材**として利用できる。

# 新技術の特徴-1

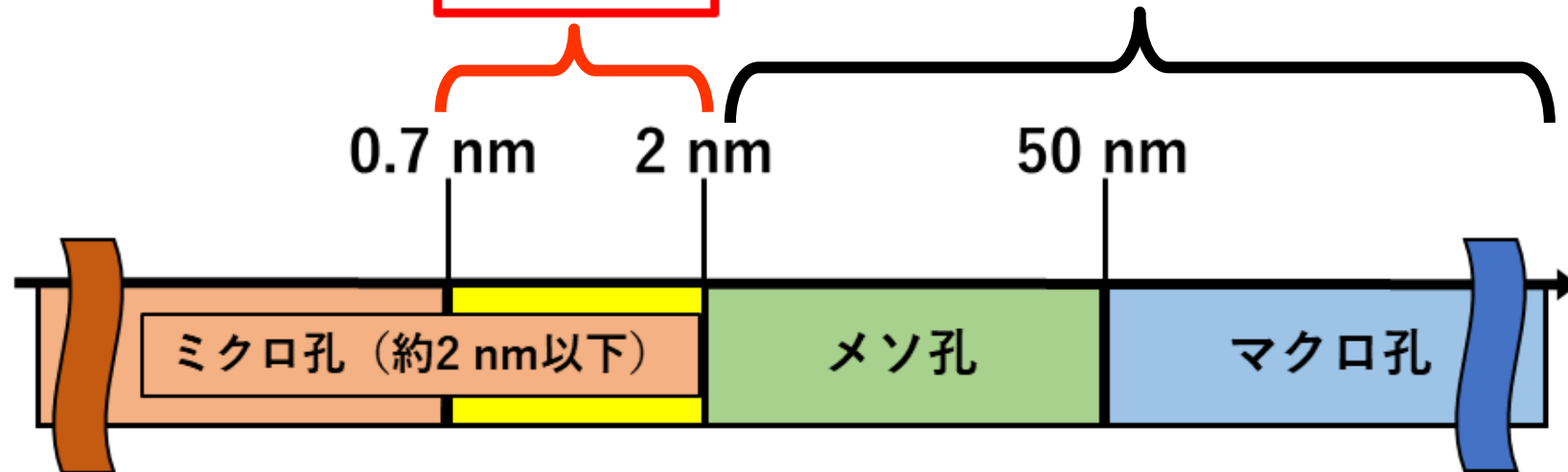
新技術

スーパー  
マイクロ孔

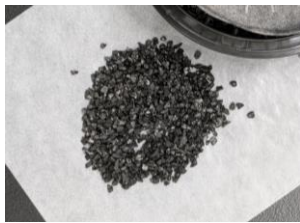
従来技術

サイズ小

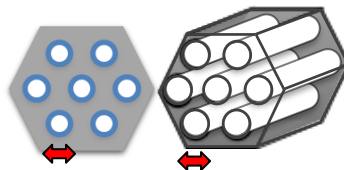
サイズ大



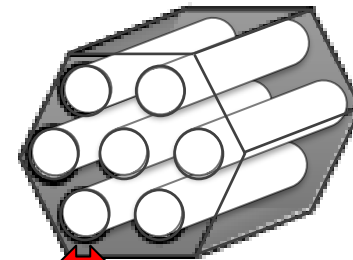
ゼオライト  
活性炭



シリカゲル  
メソポーラスシリカ



0.7~2 nm

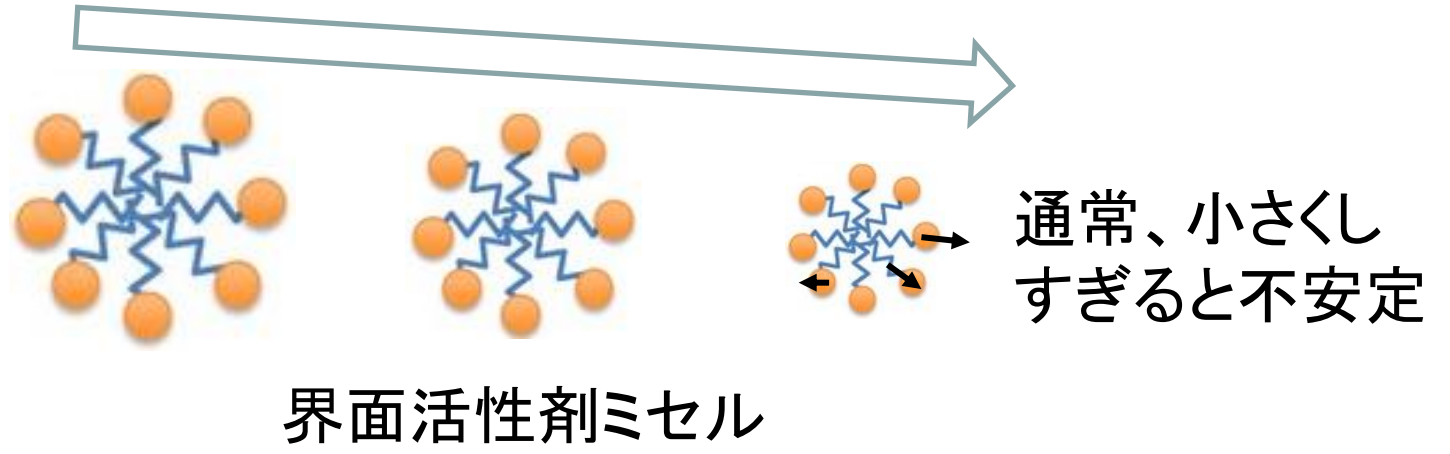


>2 nm

従来技術

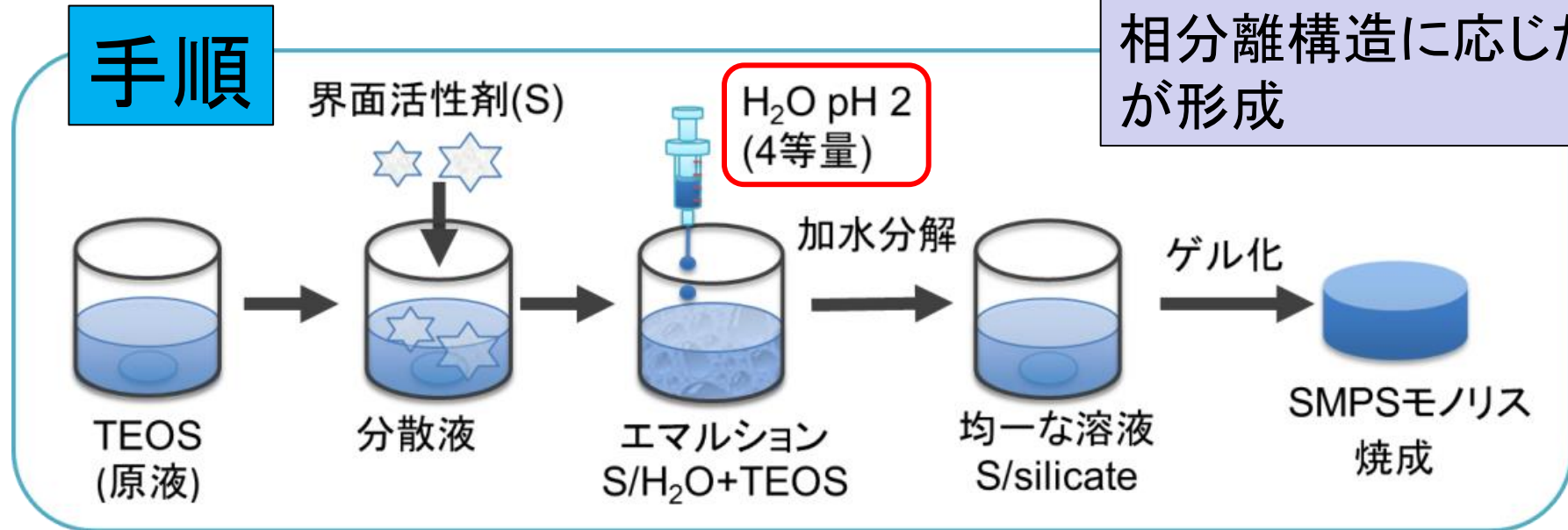
細孔サイズの種類

# SMPSの合成方法



水の量をコントロールすることで安定化に成功  
→小さい孔が作製可能

協奏的自己集合による相分離構造に応じた細孔が形成



# 界面活性剤の炭素鎖の長さで 細孔径をコントロール

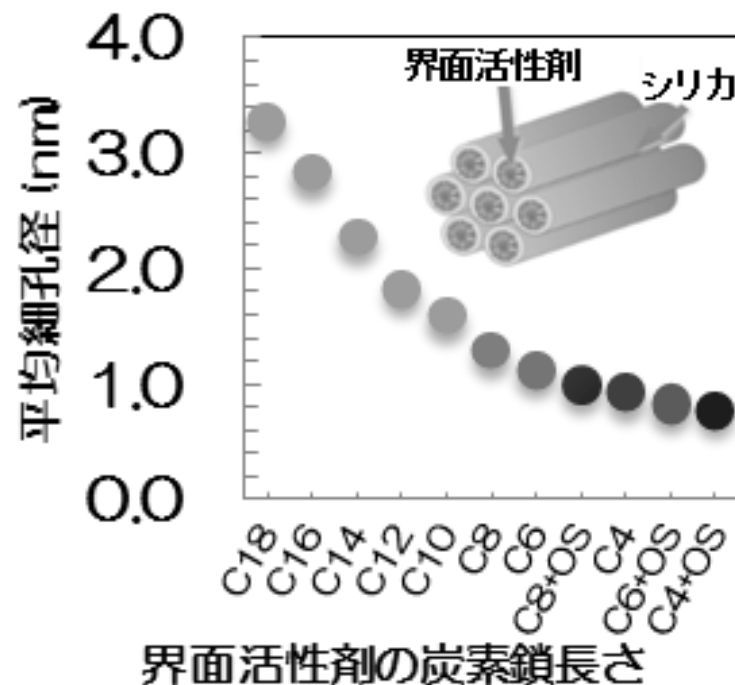
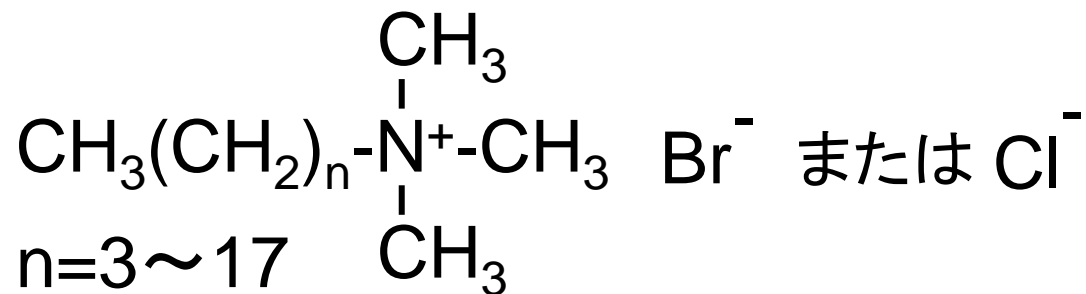
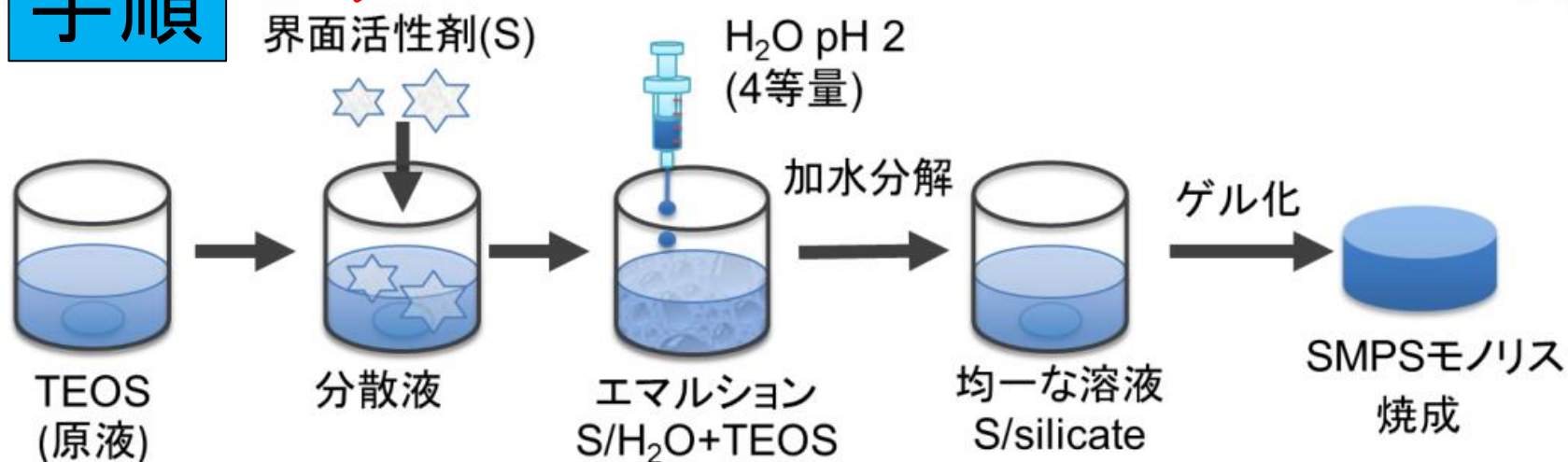


図 炭素鎖長と細孔径の関係

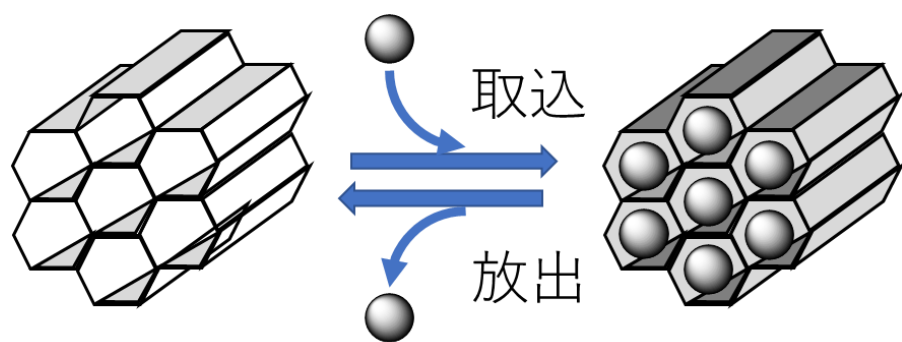
## 手順



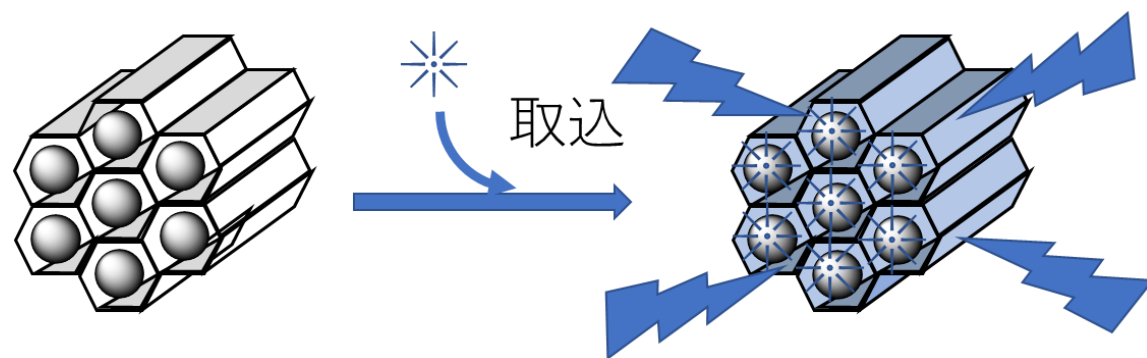
## 新技術の特徴-2

多孔質材料における**マイクロポアフィリング (Micropore Filling)**とは、微細な孔(マイクロポア)を持つ材料の孔内に、液体や固体などの物質が充填される現象やプロセスを指す。

特に、**細孔径が原子サイズに近づく**と、**吸着・内包された分子や粒子は著しく安定化**される。この現象を用いると、**吸着、触媒、センサー、フィルター**など、様々な技術や分野に利用・応用ができるようになる。



SMPS細孔の分子取込と放出

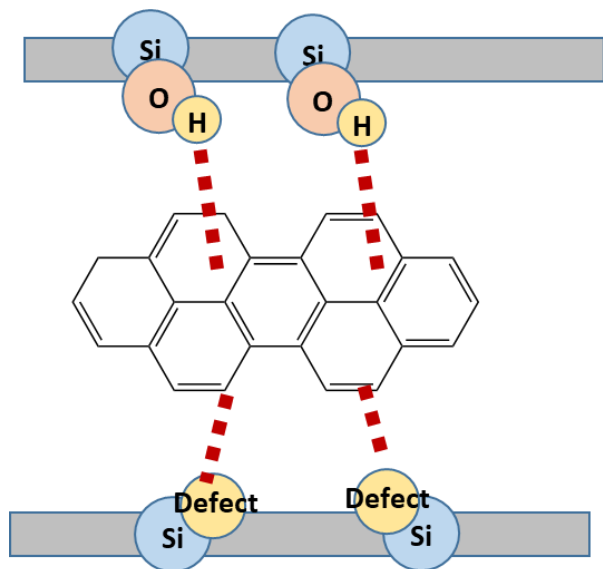


検出する分子の取込による変化

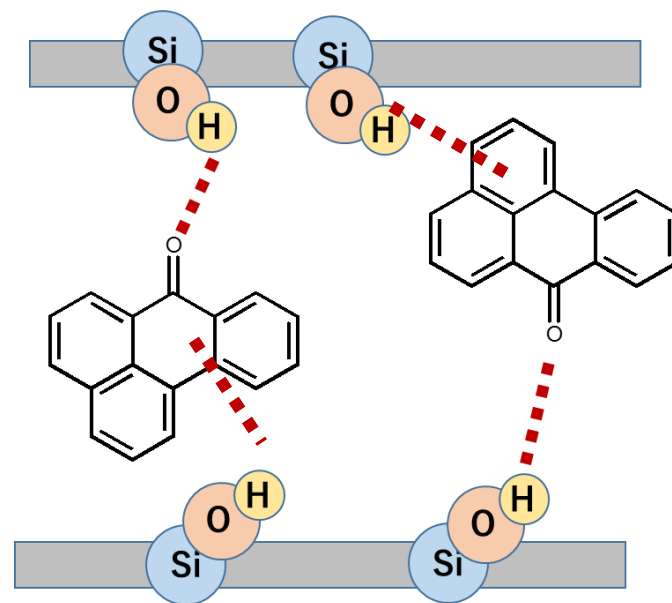


# 新技術の特徴-3

細孔内の分子は、凝集せず孤立化する。また、マイクロポアフィリングの影響により、分子振動が抑制され、安定化する。



多環芳香族炭化水素内包時



芳香族カルボニル内包時

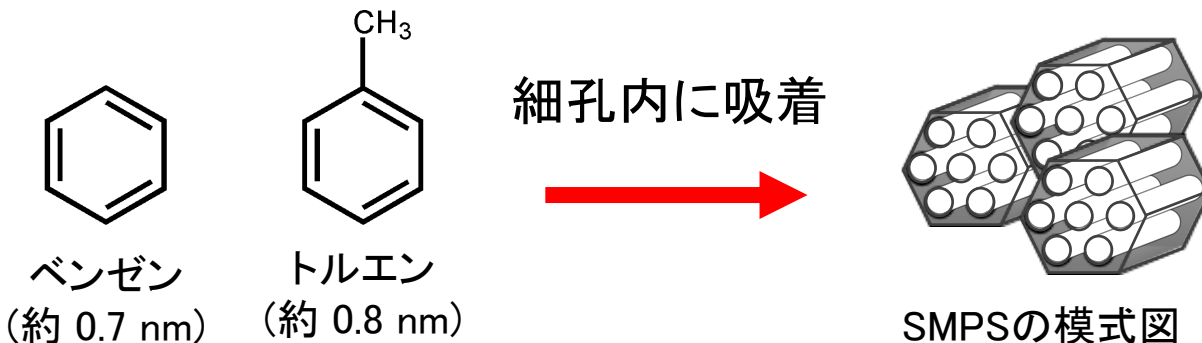
細孔内のシラノール基 (-Si-OH) と接近するため、水素結合の影響を強く受ける。その結果、分子の状態が変化する。

# 吸着材としての利用

VOC吸着剤としてのSMPS

(Volatile Organic Compounds: VOC)

VOCをSMPS細孔に吸着し排出を  
コントロールする材料として利用



東京都地域結集型研究開発プログラム(2014年度)

## 小規模工場における VOC除去システム

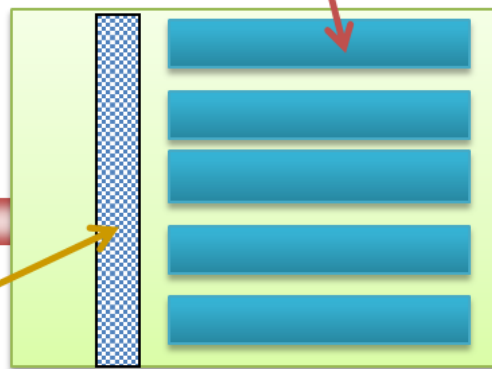
(揮発性有機化合物)

大風量・低濃度

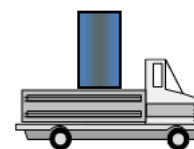


ミスト  
フィルター

吸着材  
カートリッジ



浄化された  
きれいな空気



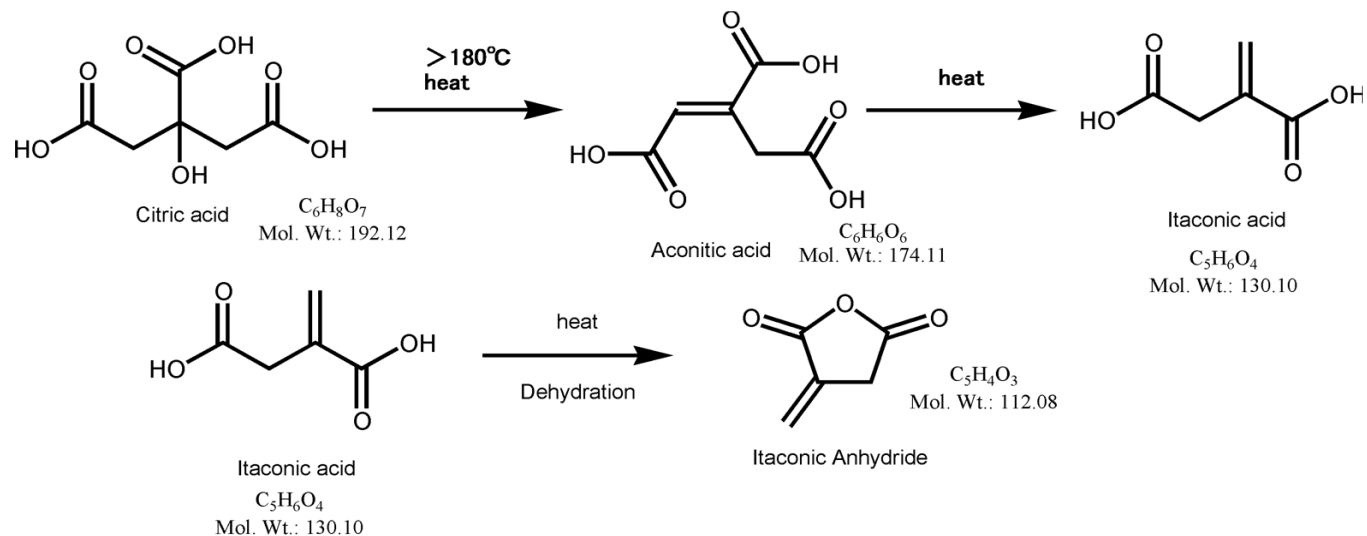
VOC吸着材  
を運搬・再生

吸着材が破過したら  
交換・回収

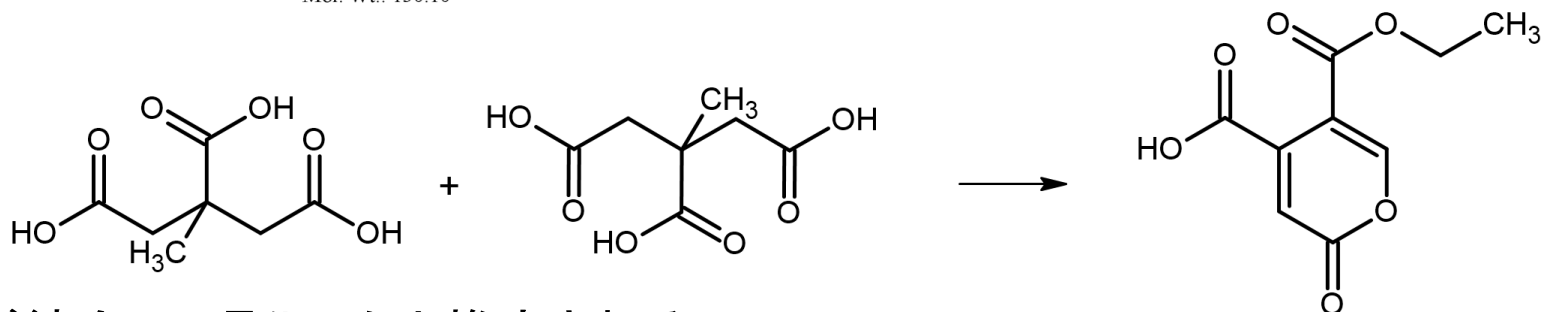
ミストフィルターや吸着剤カートリッジに  
複数サイズのシリカを利用すると、大小  
様々な粒子の吸着や、目的の分子のみ  
をトラップできる。

# シリカ細孔を反応場として利用

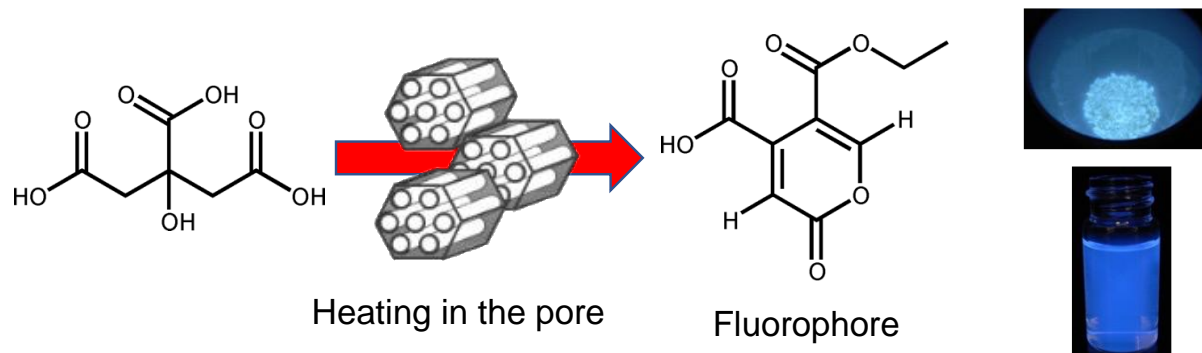
クエン酸の反応  
(通常状態)  
脱水、脱炭酸、環化



細孔内での  
クエン酸の反応



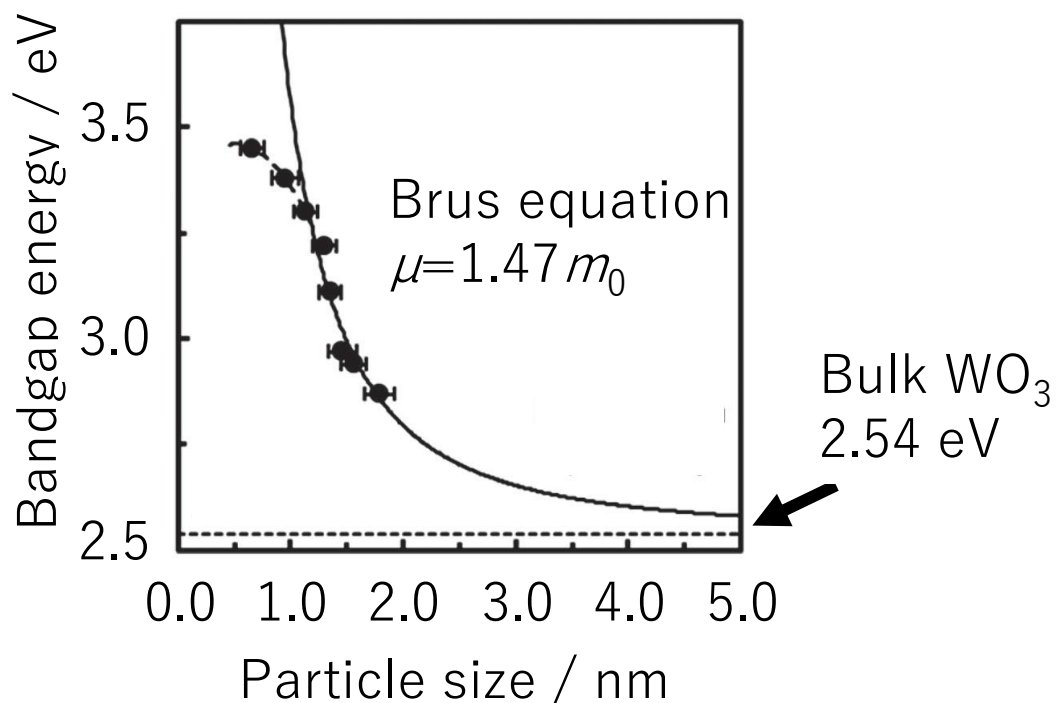
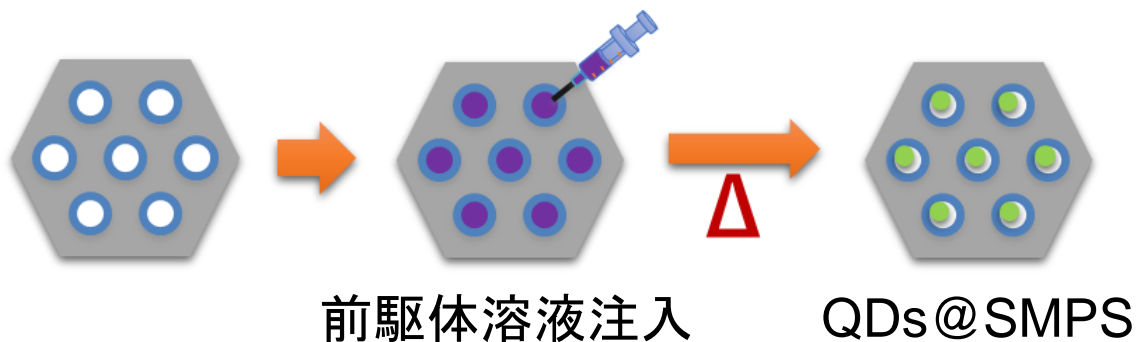
2分子のクエン酸が縮合し、環化したと推定される。



- ・新たな反応経路の確立
- ・有機合成の短行程化

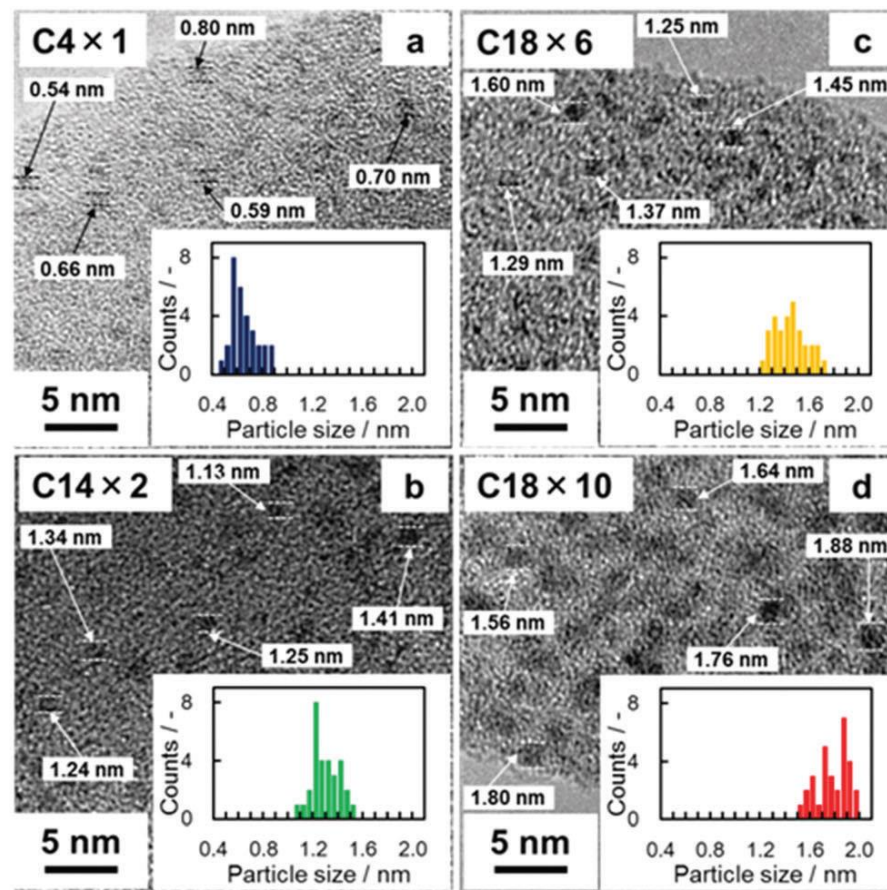
本研究はJSPS科研費15K13761の助成を受けたものです。

# シリカ細孔を鋳型として利用



SMPS細孔での $WO_3$ 合成とサイズ変化による  
バンドギャップエネルギーの関係

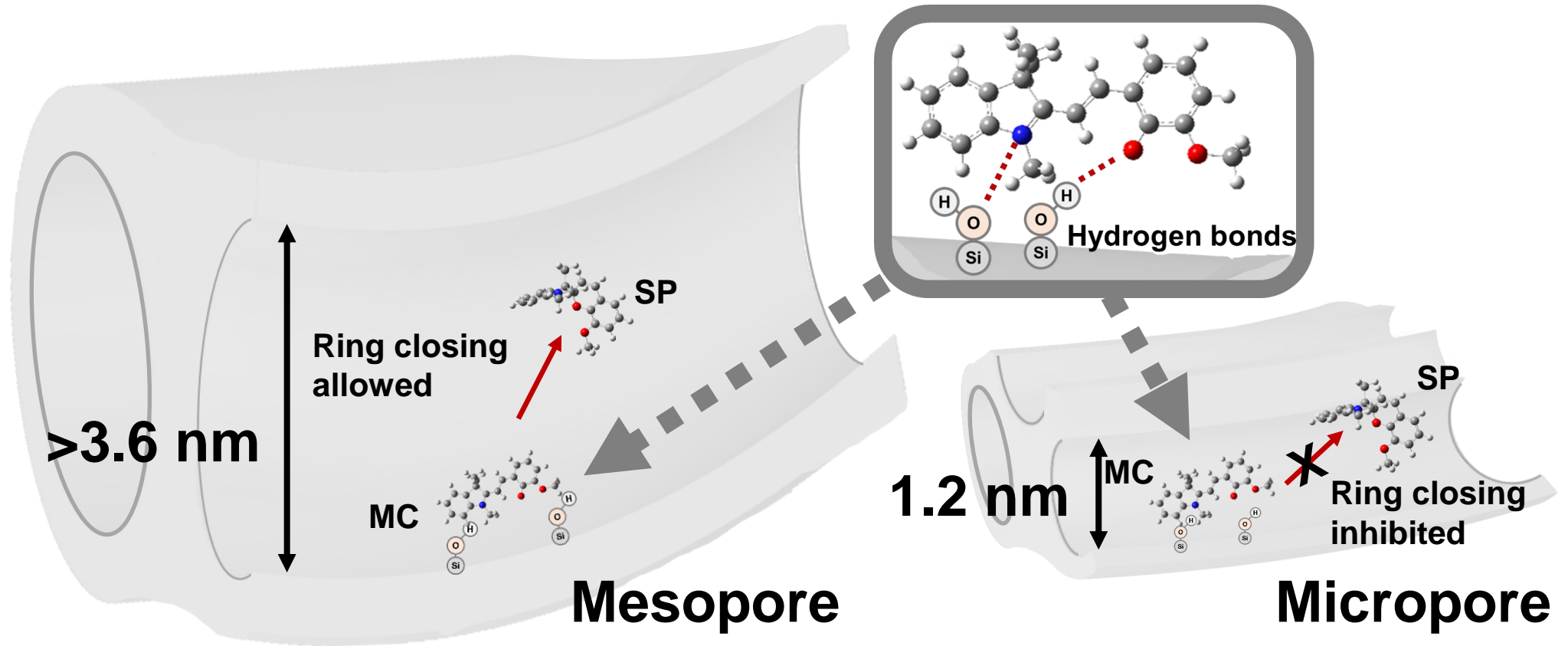
触媒性能の向上に寄与



SMPS細孔別の $WO_3$ 観察結果

# 内包分子の孤立固定化

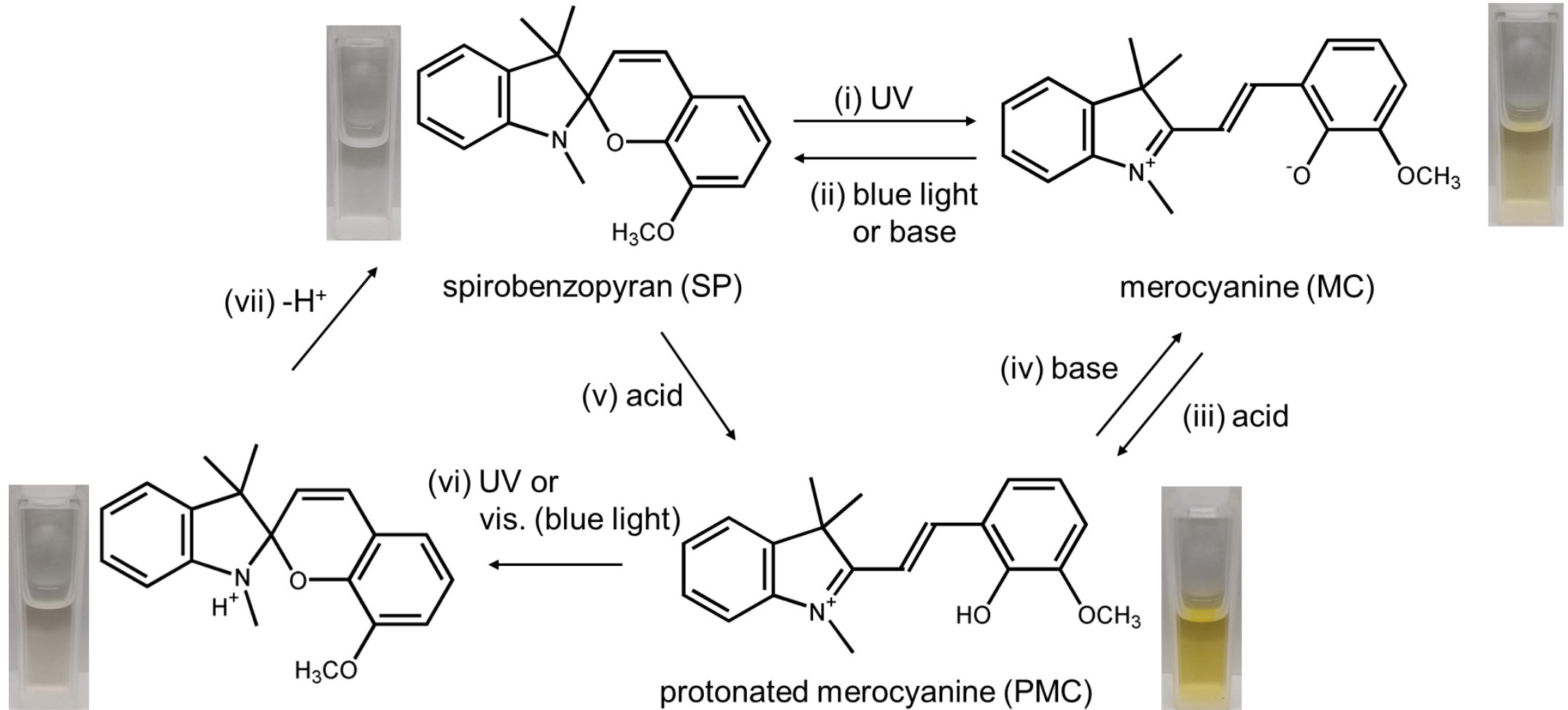
○フォトクロミック分子をシリカ細孔に内包



シリカの細孔径が小さい方が、分子を孤立・安定固定化できる。

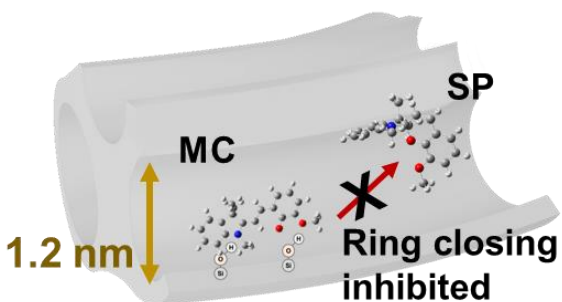
# 内包分子の安定固定化

## ○フォトクロミック分子の水溶液中での挙動

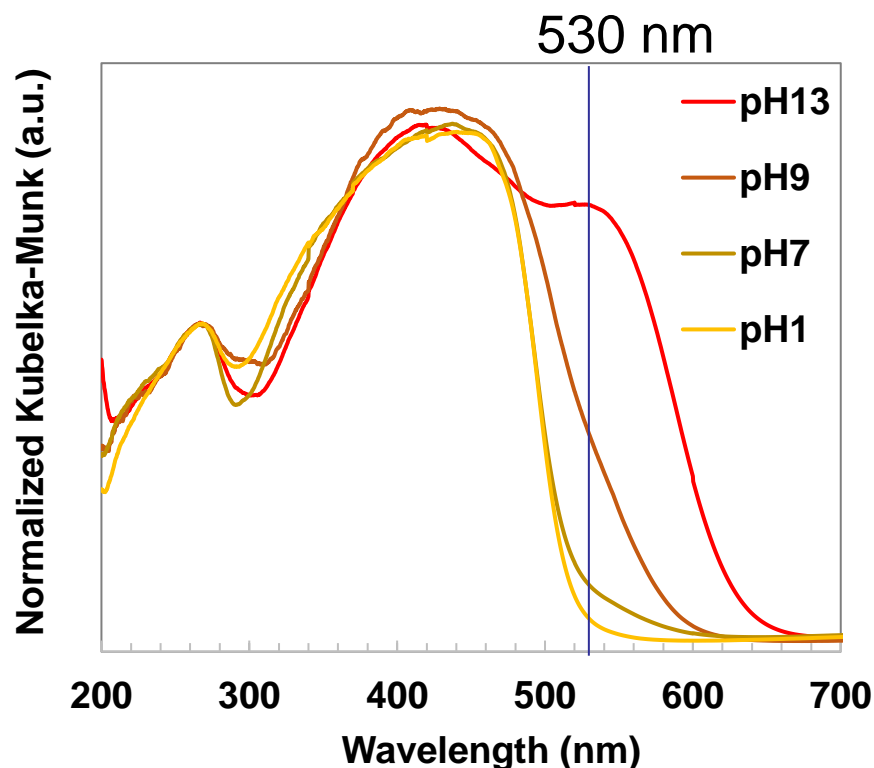
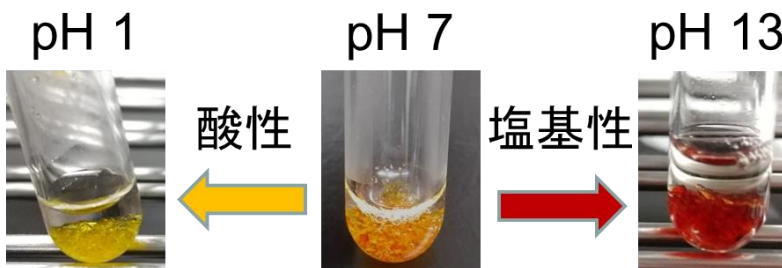
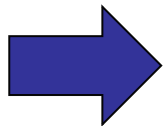


紫外線照射、酸・塩基の変化で、分子構造が変化する

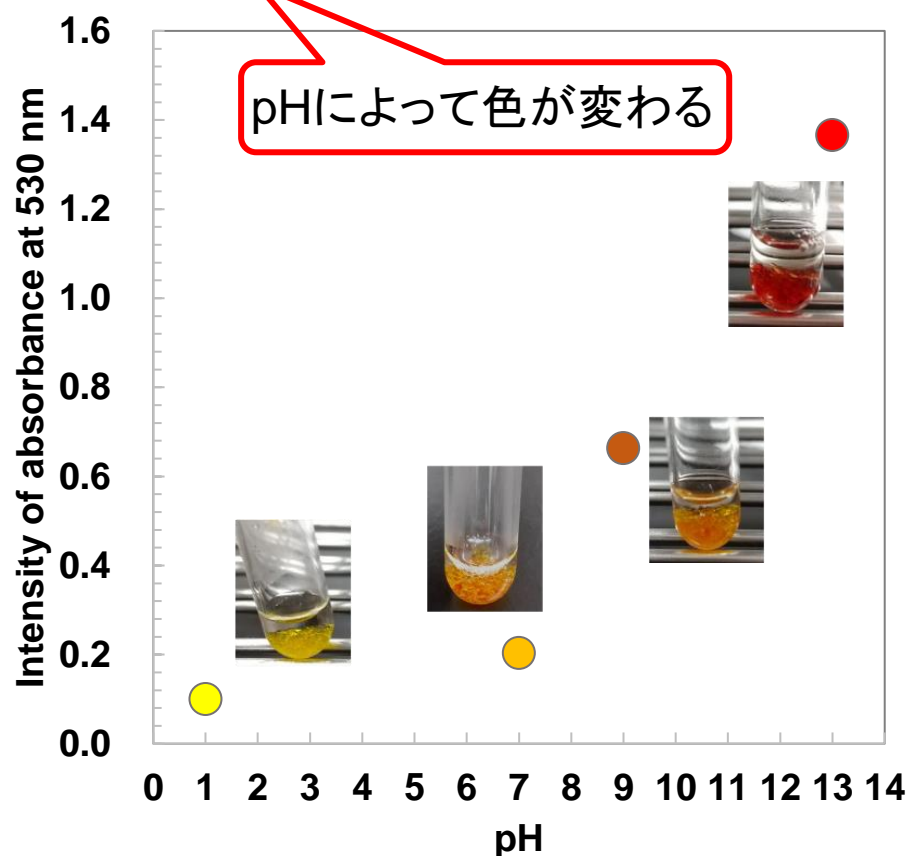
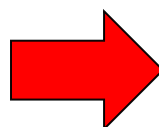
# センシング材料への応用



フотクロミック  
分子を内包



530 nmの  
ピーク強度  
でプロット

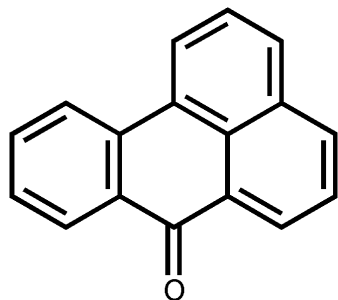


530 nmにおける吸収強度のpH依存性

pH1、7、9、13における、SMPSの1.2 nmの細孔に取り込まれたMBPSの吸収スペクトル(260 nmで規格化)

# 蛍光材料への応用

## ○ベンズアントロンのエネルギー準位



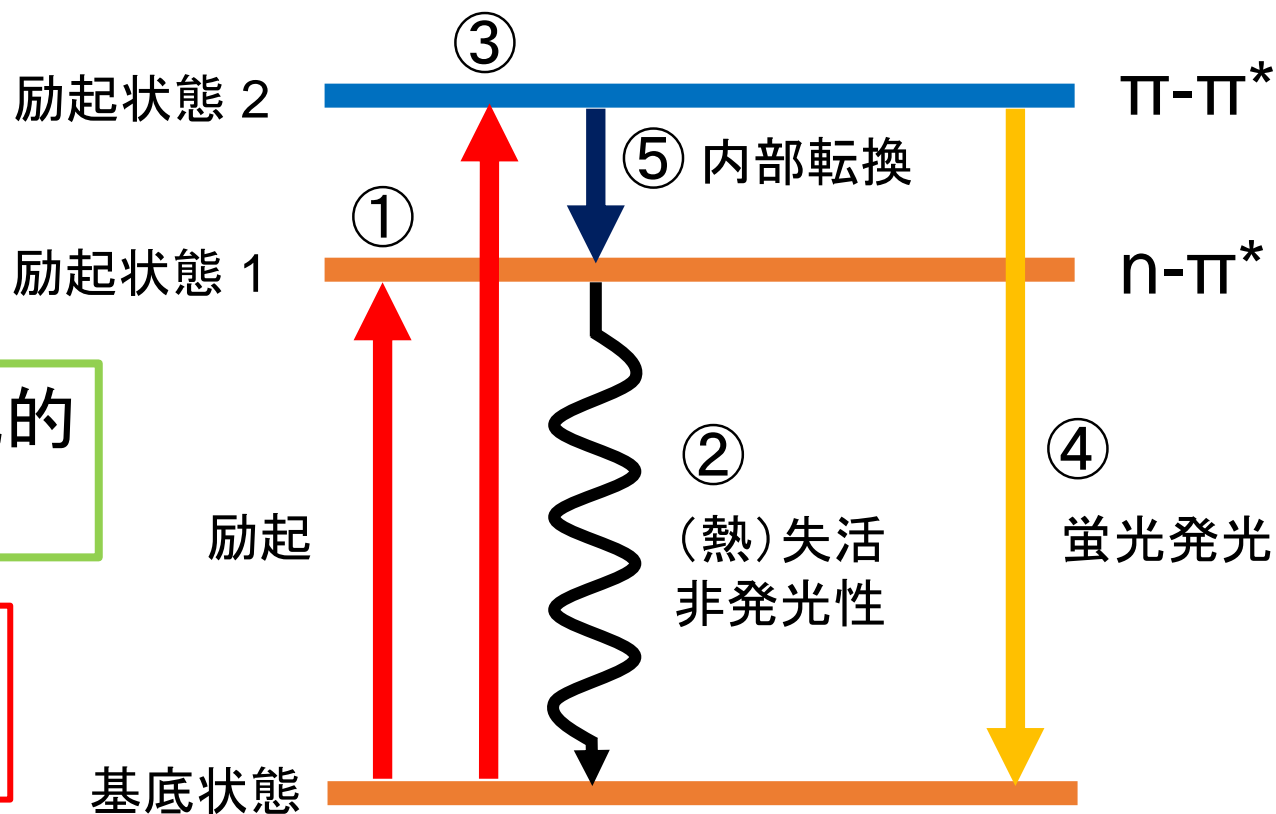
ベンズアントロン(BA)  
非発光性の芳香族カルボニル

非放射性的の $n-\pi^*$ 遷移が支配的であるため、**発光が弱い**。

原料が安価なため、強く発光させることができれば、**安価な蛍光材料の開発**につながる。

エネルギー遷移 ①→②、③→⑤→②: 非放射性遷移 ( $n-\pi^*$  遷移)  
③→④: 蛍光発光 ( $\pi-\pi^*$  遷移)

エネルギー準位:  $n-\pi^* < \pi-\pi^* \rightarrow$  非蛍光性

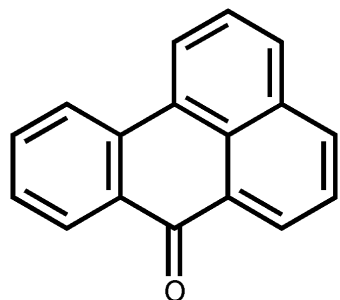


レアアース代替蛍光材料開発に寄与できる



# 蛍光材料への応用

## ○強く発光させる戦略

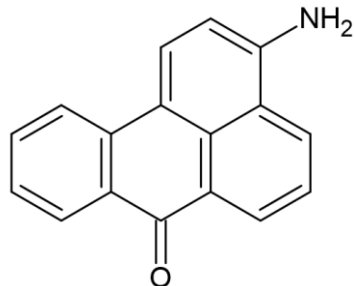
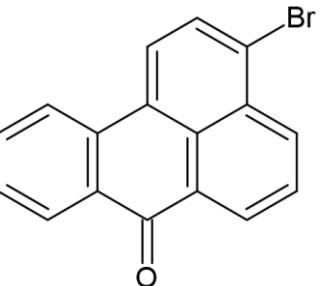


ベンズアントロン(BA)  
非発光性の芳香族カルボニル

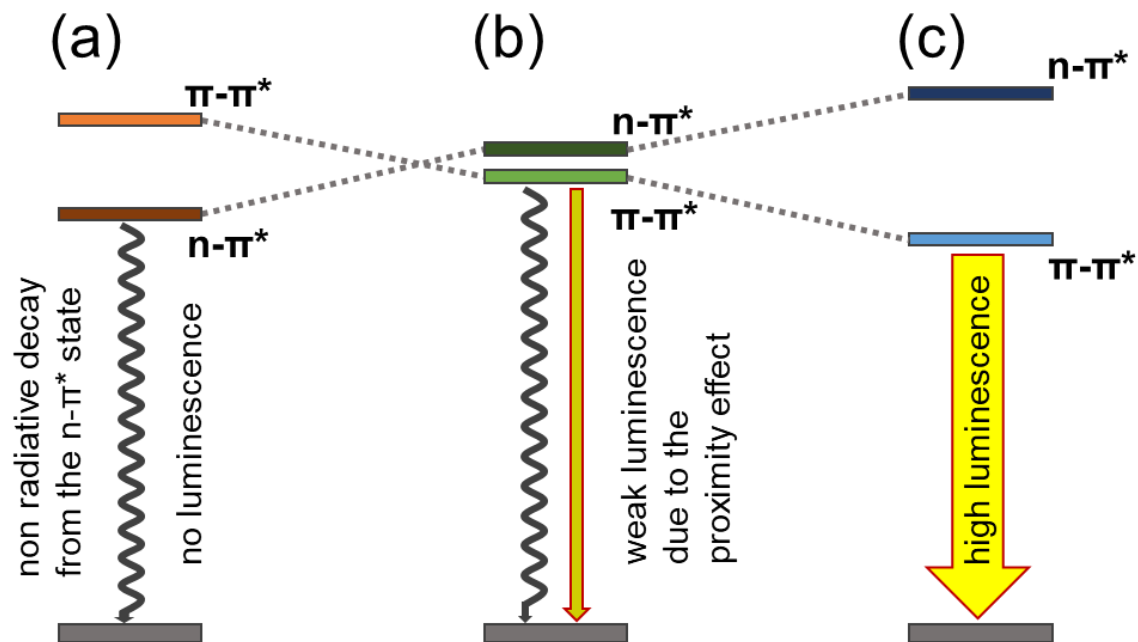
発光させるため溶媒  
の極性を利用

誘導体化

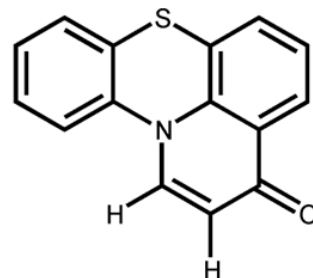
電子吸引基・  
供与基の導入



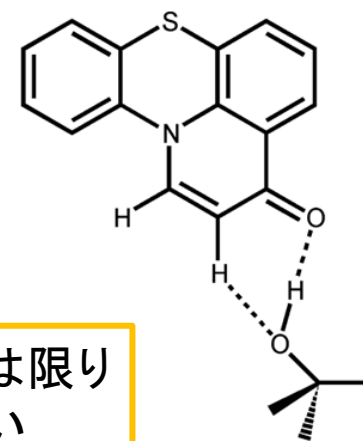
強発光が期待できるが、  
煩雑で、手間がかかる



無極性溶媒中 極性・非プロトン性溶媒中 プロトン性溶媒中



エネルギー準位が入れ  
替わり発光し始める



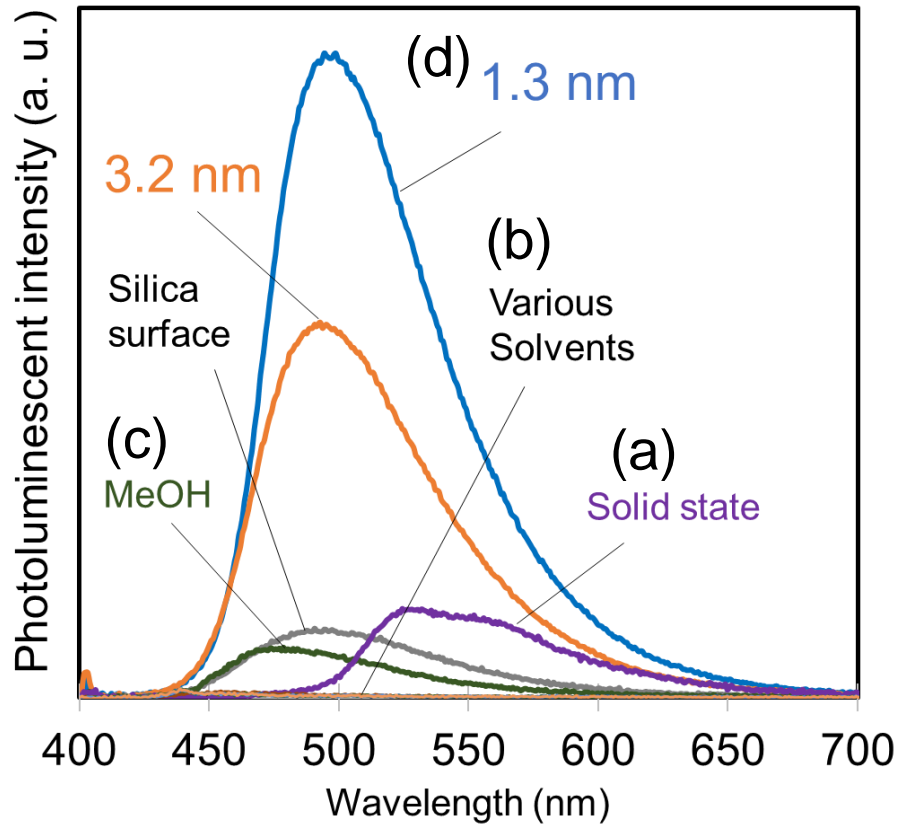
溶媒による水素結合形成には限り  
がある、強発光は期待できない

# 蛍光材料への応用

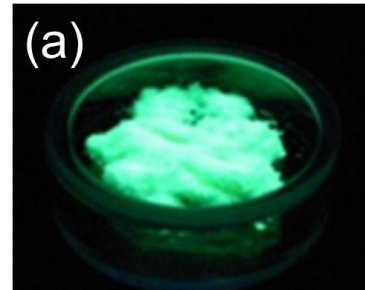
○シリカナノ空間の利用



簡単に強発光材料が得られる

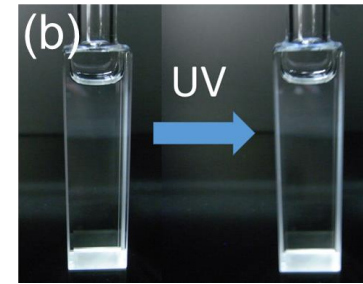


固体状態



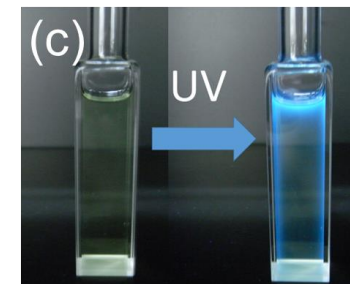
QY=0.05

無極性溶媒中



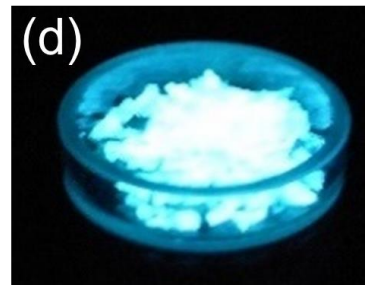
QY<0.01

極性溶媒中



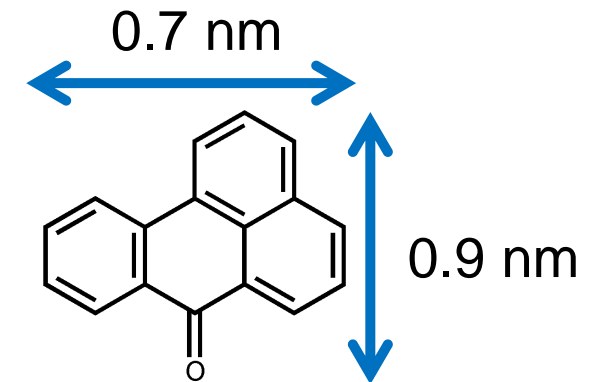
QY=0.03

1.3 nm 細孔内



QY=0.62

細孔サイズが分子サイズに  
近づくと発光強度が高くなる



QY: 量子収率 (Quantum Yield)

# 実用化に向けた課題

- ・ 無溶媒法でシリカ合成を行うが、使用する界面活性剤がいまだに高価であるため、安価に製造する必要がある。
- ・ ゴルーゲル法の一つなので、ゲルを合成した後、界面活性剤を除去するために加熱を行う。その結果、**破砕状**となる。
- ・ いくつか応用例を検討したが、具体的な産業利用を想定した仕様を満たすかどうか未知。

# 企業への期待

- ・ SMPS合成のコストダウン(例えば、安価な合成方法探索、安価な原料合成など)。
- ・ SMPSの高強度化と薄膜化。
- ・ アプリケーション探索。

# 企業への貢献、PRポイント

- ・ 本技術はシリカ合成、シリカ細孔への素材の内包が**容易**なため、**簡単に**研究が進められます。
- ・ **既存の物質**と**1 nm前後の空間の組み合わせ**で、新たな機能性材料の開発、新製品を生み出すことができるかもしれません。

# 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 多孔質シリカに内包された炭素粒子蛍光体、  
炭素粒子蛍光体、多孔質シリカに内包された炭素粒子  
蛍光体の製造方法および炭素粒子蛍光体の製造方法
- ・ 出願番号 : 特願2015-121205
- ・ 特許番号 : 特許第6633844号
- ・ 出願人 : 東京都立産業技術研究センター
- ・ 発明者 : 林孝星、他3名

# 本技術に関する知的財産権の位置付け

## 多孔質シリカとその製法の関連特許

<特許6004528>  
2012/8/27出願  
(渡辺 ex)

- ・細孔径0.5-1.5nm
- ・カチオン性界面活性剤 + アルコキシシラン混合使用
- ・粒子化合物の内包

<特許6165937>  
2016/7/19分割  
(渡辺 ex)

- ・細孔径0.5-1.5nm
- ・金属微細粒子を内包

<特許7352936>  
2018/8/17出願  
(渡辺 ex + 染川)

- ・アルコキシシラン加水分解
- ・膜状
- ・2種の細孔  
①100-2000nm  
②0.5-3nm

<特許5647669>  
2011/3/3出願  
(渡辺 ex)

- ・アルコキシシランによる加水分解
- ・塩基性溶媒の使用

<特許5827735>  
2014/9/29分割  
(渡辺 ex)

- ・アルコキシシラン加水分解
- ・カチオン性界面活性剤の使用
- ・平均細孔直径0.7-1.5nm

<特許6633844>  
2015/6/16出願  
(渡辺 ex + 林)

- ・炭素粒子（炭素OR炭素化合物）内包
- ・細孔0.5-1.5nm  
(シリカ製法にはアルコキシシランの利用)

<特許6410574>  
2014/11/18共願  
(渡辺 ex)

- ・ケイ酸化アルカリによる製法

2011

2012~2014~

2014~2015~2016

2018

# お問い合わせ先

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター  
企画部 開発企画室

TEL 03-5530-2528

e-mail [kaihatsu@iri-tokyo.jp](mailto:kaihatsu@iri-tokyo.jp)