ナノ空間制御法の最近の進歩

—第2回：秩序ナノ空間を持った酸化物の応用分野—

前 川 英 己*

2・1 メソ細孔材料 M41S, SBA-15 の触媒としての応用

ゼオライト, メソ細孔 M41S, SBA-15 の触媒機能に関して Corma⁽¹⁾ および Ying⁽²⁾ の総説がある. M41S は, アルミニウムイオンによる弱い固体酸触媒作用の他に, 金属, 金属酸化物粒子の細孔内分散や有機分子, 有機金属分子の細孔壁への固定による触媒活性発現が示されている. M41S, SBA-15 の最大の利点は, 大型分子への応用である.

(1) 酸触媒作用

M41S には, 当初, ゼオライトに匹敵する酸触媒活性が期待されたが, 細孔壁が非晶質であるため, HZSM-5 や HY ゼオライトほど高い固体酸性を有していないことが明らかになった. しかし, 強い酸性度を必要としない場合, 特に大型有機分子に有効である幾つかの応用例が報告されている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾. 一方, 硫酸根を細孔内部へ導入すると, MCM-41 *e.g.*⁽⁸⁾⁽⁹⁾ および SBA-15⁽¹⁰⁾ ともに典型的な強酸触媒となる. 活性点近傍の環境が比較的疎水的であり, 他の無機固体酸触媒では不可能な高選択性反応に有利であるとされる⁽⁸⁾⁽⁹⁾. また, MCM-41 内に固定されたヘテロポリ酸(HPA)は, 液相エステル化反応⁽¹¹⁾, およびアルキル化⁽¹²⁾⁽¹³⁾ に活性である. しかし, 初期には良く分散していた HPA は反応により失われ, HPA クラスターが外部表面に生成する問題がある⁽¹¹⁾.

MCM-41 の触媒活性, 熱水安定性を改善する目的で, メソ空間のゼオライト骨格による構築が試みられた⁽¹⁴⁾. Y 型ゼオライトナノ粒子を利用して合成された Al-MSU-S は, 酸性度および熱水安定性が改善され, 5 時間 800°C での水蒸気処理後にもメソ構造を維持する. Al-MSU-S では, 短距

離秩序構造が存在する直接的な証拠はないが, 少なくとも一部でゼオライト様結合が保たれており, 熱安定性が向上するとされる. クメンのクラッキングによって評価された Al-MSU-S の触媒活性は, Al-MCM-41 とほぼ同程度であったが, Al-MSU-S は, 熱水処理後でも Al-MCM-41 と比較してはるかに活性であった.

(2) MCM-41 への金属酸化物置換, および金属酸化物分散

メソ孔材料の壁を遷移金属酸化物と置換すると, 酸化還元反応触媒活性を示す. チタン含有ゼオライト (*e.g.* TS-1) は, オレフィンのエポキシ化触媒としての非常に高い触媒活性および選択性が知られる. 遷移金属含有メソ孔物質(HMS や MCM-41 など)により, 酸化触媒としての TS-1 の有効性が, 大型の芳香族分子まで拡張できる.

Ti-HMS, Ti-MCM-41⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾, およびバナジウム(V-HMS)⁽¹⁸⁾, ジルコニウム(Zr-MS)⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ 置換メソ孔材料の酸化反応触媒活性が評価されている. また, FSM-16 に担持した Al₂O₃, ZnO および CdO 触媒は, cyclohexanone oxime のベックマン転位を起こし⁽²¹⁾, MCM-41 担持 RuO₂ 触媒は, hex-1-en の水素付加で高い選択性を示す⁽²²⁾. 鉄イオン交換型 MCM-41 は, 高選択性酸化的カップリング反応に活性であることが示されている⁽²³⁾. しかし, いずれの遷移金属含有 MCM-41 も, 酸化触媒としての活性は既存のゼオライトに劣る. 酸化触媒の分野での本当のインパクトのためには, メソ孔を保持すると同時に TS-1 に匹敵する活性を持つものが求められるという⁽²⁾.

(3) 金属微粒子担持 MCM-41 の触媒活性

貴金属触媒の MCM-41 への高度分散により, 新規触媒機能の発現可能性が調べられた. [Pt(NH₃)₂]²⁺ を原料とした

* 東北大学助教授; 大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻先端材料解析学分野(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)
Recent Advances in Structure Direction of Nanospace 2—Application of Oxides—; Hideki Maekawa (Dept. of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: mesoporous oxides, applications, catalysis, separation, optical material, sensors, ionic conductors, biomimetic materials
2005年2月16日受理

白金粒子分散 MCM-41 (Pt/MCM-41)⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ は、n-ヘキサンの異性化反応において、SiO₂-Al₂O₃ 担持白金触媒に比べて、イソヘキサンへの高い選択性を示す⁽²⁵⁾。また、H₂PtCl₆ の還元により、白金ナノ粒子析出 FSM-16 が合成され、ガス転換反応 (CO + H₂O → CO₂ + H₂) において、Pt/MCM-41 および Pt/アルミナと比較して著しい触媒活性向上が見られる⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

一方、高度に分散した Pt/MCM-41 および Pd/MCM-41 触媒の水素添加、水素分解触媒活性が調べられている⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾。ディーゼル油のプロセス上重要な、硫黄化合物による被毒に関して⁽¹⁾、高分散性(分散度85%)Pt/MCM-41 は高い水素添加反応活性と同時に高い硫黄許容量を示す⁽³¹⁾。また、非常に活性な Cu-Ru および Pd-Ru 合金ナノ粒子を MCM-41 に単持し、水素化触媒の選択性、活性を高める試みがなされている⁽³²⁾⁽³³⁾。

(4) 細孔壁への有機物および有機金属錯体の固定

MCM-41 への有機金属錯体の固定により酸化還元機能の付与が試みられている。Maschmeyer ら⁽³⁴⁾ によると、MCM-41 への NEt₃ 存在下 (C₅H₅)₂TiCl₂ 溶液処理により、高濃度でチタン活性サイトを持ったエポキシ化触媒が生成する。同様な手法によりマンガン⁽³⁵⁾、モリブデン⁽³⁶⁾ およびバナジウム⁽³⁷⁾ 分散 MCM-41 が合成され、酸化触媒機能が示された。その他に、金属フタロシアニンによる芳香族およびシクロヘキサンの選択酸化⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾、モリブデン錯体⁽⁴⁰⁾、希土類金属アミド錯体⁽⁴¹⁾、および Cp₂ZrCl₂ によるオレフィンの重合反応⁽⁴²⁾、シリルアミン白金(II)錯体による azide の選択的還元反応⁽⁴³⁾、titanocenophate [SiMe₂(η⁵-C₅H₄)₂]TiCl₂ による cyclooctene の転換反応⁽⁴⁴⁾、Ti-silsesquioxane によるエポキシ化⁽⁴⁵⁾、そして perruthenate の酸素分子によるアルコールのカルボニル化合物への酸化が報告されている。

一方、有機分子修飾 MCM-41 による触媒が実証されている。例えば、アルドール縮合触媒としてのジアミノ基⁽⁴⁶⁾、鉄、および銅と錯体を形成した酸化触媒となる 3-アミノプロピル基⁽⁴⁷⁾などが挙げられる。また、バイオミメティック的手法により固定された二核鉄触媒は、アルカンの酸化反応触媒となる⁽⁴⁸⁾。

(5) メソ孔内部を反応場とした高分子合成

メソ孔内部を場とした重合反応は、ポリマー合成の新しい試みとして興味深い。活性点が分離され、反応の不完全終了あるいは側鎖の生成を防ぐと同時に、高分子の形状制御の可能性を秘めている⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵⁸⁾。影山ら⁽⁵⁹⁾は、ナノメートルサイズポリエチレンの合成を報告した。チタン触媒固定 MCM-41 による助触媒存在下でのエチレン重合により、超高分子量 (MW=6200000) 繊維状ポリエチレン繭状固体が産出した。¹³C 固体 NMR には CH₂ シグナルのみ観測され、合成したナノポリエチレンは直線状で枝分かれがほとんどない。彼らは、図2・1に示される「押し出し重合」メカニズムで説明した。メソ孔内部で生成した高分子鎖は、溶媒相へ押し出される。メソ孔の直径はポリエチレン結晶におけるラメラ層の長さより十分小さく、このことが鎖のメソ孔内折りたたみを阻

図2・1 メソ孔シリカ内部に固定されたチタン含有触媒による、ポリエチレンのナノサイズポリマー紡糸の“押し出し重合化”メカニズム⁽⁵⁹⁾。

害している。

2・2 MCM-41, SBA-15 による収着および分離(イオン配位の転写による選択分離)

残留性有機汚染物質と重金属のような、異なるタイプの汚染物質を独立に除去できる選択性吸着剤は、環境保護の観点から非常に重要である。HMS, MCM-41 および粒子状活性炭への塩化フェニル系汚染物質、並びに窒素含有複素環化合物系除草剤のモデル物質の吸着能評価によると⁽⁶⁰⁾、HMS および Al-MCM-41 自体に粒状活性炭に匹敵する吸着容量があることが示されている。一方、MCM-41 への有機修飾により、水銀など毒性金属イオンの高容量、高イオン交換速度を目指した吸着剤が開発されている⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾。

イオン選択性を向上させる新しいアイデアとして、錯イオンの表面転写が提案されている⁽⁶³⁾。重要な点は、金属イオンに配位した状態の配位子を転写することである。サイズ、および立体配置を記憶した配位子が固定されることで、自由配位子に比べてより高いイオン選択性が発現する。この考え方で、クロム酸、ヒ素酸など陰イオン有毒金属の選択性吸着剤が提案された⁽⁶⁴⁾。エチレンジアミン(EDA)末端を持つ有機分子の細孔内固定、および塩化銅(II)溶液中での攪拌により Cu(II)イオンを配位した Cu-EDA-Si を得た。この材料は、硫酸塩等の共存陰イオン存在下、クロム酸、ヒ素酸を、市販の陰イオン交換樹脂と同程度かそれ以上の分配係数で取り除くことができる。この種の材料は、有毒陰イオン濃度が、他の無毒な陰イオンよりも低いような場合、実用上非常に有望であると考えられる。

生体分子の選択吸着を目的に、Han ら⁽⁶⁵⁾は、タンパク質分子のサイズ選択的吸脱着を実証した。表面を 3-アミノプロピル基で修飾した SBA-15 および MCF を用い、等電点の揃ったサイズの異なる 3 種類の陰イオン性タンパク質の分離を行った。MCF 材料(孔径 16.0 nm)は 3 種類全てのタンパク質の吸着、放出を行う。一方、SBA-15(孔径 5.9 nm)は、最も小さなタンパク質のみ吸着、放出を行った。この結果は、タンパク質分子のサイズおよびイオン交換選択性の可能性を実証したものである。

2.3 右巻き？左巻き？ねじれた穴とキラル分子ふり

右巻き、左巻きなど細孔内に不斉(キラリティ)を導入することが出来れば、光学活性分子の分離や、不斉合成への応用が期待できる。キラルゼオライト⁽⁶⁶⁾や有機キラル多孔体⁽⁶⁷⁾が候補材料として提案されている。最初に試みられたのは、ゼオライトおよび MCM-41 へのキラル触媒の固定である。ゼオライト固定エポキシ化触媒 (Mn-salen)⁽⁶⁸⁾ および MCM-41 固定アミノ化触媒 (Pd^{II} 配位 dppf)⁽⁶⁹⁾ で光学活性体の過剰生成が示されている。

細孔壁を非対称の格子で構成し、細孔そのものを不斉にすることは、ナノ空間制御の一つの目標であろう。その合成のためには、キラルな SDA が、材料表面と強い相互作用を持つことが必要である。キラル相の選択的結晶化が zeolite β ⁽⁷⁰⁾ および titanosilicate ETS-10⁽⁷¹⁾ で実証され、*trans*-stilbene epoxide の酸触媒開環反応で若干の(5%)の光学異性体の過剰が報告されている。ゼオライトのキラリティの制御に関する研究はこれからの挑戦的テーマであると思われる。

一方、遷移金属系材料においては、さまざまな種類のキラル構造が合成されている。それらは、コバルトアルミノリン酸塩^{(72)–(75)}、コバルトガリウムリン酸塩⁽⁷⁶⁾、錫(II)リン酸塩⁽⁷⁷⁾、亜鉛リン酸塩^{(78)–(79)} および高密度コバルト・リン酸塩⁽⁸⁰⁾ などである。これらの物質は分子性 SDA の使用により純粋な光学異性体として得ることが出来る。しかし、残念ながら、SDA の除去あるいはイオン交換に対して安定ではない。分子動力学シミュレーションは、無機相と SDA 間の水素結合が重要な役割を果たしていることを示唆している⁽⁸¹⁾。らせん型細孔を持った亜鉛およびガリウムヒ素酸塩、UCSB-7⁽⁸²⁾ のフレームワークは、水分子除去に安定ではないが、イオン交換は可能である。図2.2に示すこのらせん形リボン構造は、新規キラル構造体合成のヒントを与えるものかもしれない。

2.4 気体分離用薄膜

膜ベースの分離はエネルギー効率、コスト効率が良いことから、薄膜状ゼオライト^{(83)–(84)}は、CO₂/メタン分離のような産業上重要な応用がある。ゼオライト薄膜は、自立型フィルムあるいは複合膜のいずれかに分類され、自立型薄膜は合成時に支持物を使用して、あるいは液体水銀などの界面を利用することで合成される。一方、複合膜は多孔質セラミックスと組み合わせることで得られる。

有機分子の分離を最適化するには、ゼオライト薄膜を非常に薄く(<1.5 μm)し、かつ配向させることが必要である。Tsapatsis ら⁽⁸⁵⁾は、ゼオライトのナノサイズ種結晶^{(86)–(87)}により薄膜を得た。アルミナ上に作られた MFI ゼオライト薄膜を図2.3に示す。XRD パターンで、再結晶化により形態、優先成長方向が望む方向に制御されている(図2.3(d))。この膜での有機分子の分離、例えば、キシレン混合物からの *p*-キシレン(直径 0.58 nm)と *m*-および *o*-キシレン

図2.2 双子型界面活性分子を SDA として合成された、らせん状空隙を持ったゼオライト、UCSB-7K の骨格構造図⁽⁸²⁾。(a) UCSB-7K における、互いに交差したらせん状鎖。酸素イオンは描いていない。(b) 12員環で構成された細孔内にあるカリウムイオン。

(直径 0.68 nm)の分離, *e.g.*^{(88)–(89)}, あるいはイソブタンからの *n*-ブタンの分離 *e.g.*^{(85)–(90)–(91)–(98)–(91)–(92)} などが実証されている。また、 γ -アルミナ上に塗布されたメソ孔(1~1.2 nm)、ナノ孔(0.3~0.4 nm)シリカ二重層分離膜は、CO₂/CH₄ の分離係数200~600という優れた分離能を示す⁽⁹³⁾。

2.5 光学的応用

光学活性分子のホストとして、ゼオライトのような規則正しく配列したナノ空間は理想的であり、ゲスト分子の異方的最密配列を可能とし、分子間の凝集を抑える。透明多孔質結晶は有機レーザー、単一分子分光、フォトニックエネルギー伝達物質など光学応用の重要な材料である。

ナノ細孔、メソ細孔を用いた有機レーザーが最近実証された。Schüth ら^{(94)–(96)}は、AlPO₄-5 への蛍光分子の導入によりゼオライト-蛍光分子レーザーが作製できることを示した。蛍光分子は、AlPO₄-5 水熱合成時にその場で導入され、チャンネル方向に沿って配列する。図2.4に示すように、Nd:YAG レーザーの第2高調波(687 nm)の光ポンピングによってこの材料の単一モード・レーザー放射が観測された。放射は、結晶面で構成される六角形プリズム内で振動する“whispering gallery mode”の散乱効果により得られる。直径 8- μm -の AlPO₄-5 単結晶の結晶面は天然ミラーとなり、その内部での完全反射により光の閉じ込めが起こる。また、色素分子間でのエネルギー移動がゼオライトを用いた実験に

図2-3 多孔質アルミナ基板上に形成された MFI タイプのゼオライト薄膜⁽⁸⁵⁾. (a) 水熱合成直後の膜の SEM 写真. (b), (c) 140°C, 20 h オートクレープ処理による再結晶後の膜の SEM 写真. (d) XRD パターン. 溶液組成は 4SiO₂: 0.9 tetrapropylamine hydroxide (TPAOH): 950H₂O: 16EtOH.

図2-4 (a) 六角形プリズム結晶内部の“whispering-gallery”レーザーモード⁽⁹⁶⁾. (b) AlPO₄-5 微結晶の SEM 写真. 微結晶が内部の全反射により光学共鳴装置として働く⁽⁹⁴⁾. (c) AlPO₄-5 内部に導入したピリジン化合物からの発光スペクトル. 閾値以下, および閾値以上でのスペクトルが示されている

より観測されている⁽⁹⁷⁾. ゼオライトのホストとしての役割は, (i)色素分子の二量化を防ぎ, (ii)チャンネル軸に沿って, ゲスト分子の双極子モーメントが平行にそろうことである. この幾何学的な電子配置により, 速いキャビティ内エネルギー移動が可能になる.

一方, Yang ら⁽⁹⁸⁾は, SBA-15 で作った導波路中に有機色素(ローダミン 6G)をドープすることで, レーザー光発生

図2-5 (a) レーザー発振(amplified spontaneous emission (ASE))を起こすため, ソフトリソグラフィーによって作製されるメソ構造ウェーブガイドの概念図⁽⁹⁸⁾. シリコン基板上にメソ孔シリカ薄膜を形成し, その上に色素ドープシリカメソ複合体のウェーブガイドを作った. (b) CCD カメラによる軸方向光学ビームの様子. (c) 励起光に垂直なウェーブガイドに沿った方向での発光スペクトル. 2 種類の励起光密度 (0.8 kW cm⁻² and 42 kW cm⁻²) での値. 低出力 (0.8 kW cm⁻²) では, 幅広い (半値幅約 50 nm) 蛍光スペクトルが 586 nm に見られる. 出力を上げ, 10 kW cm⁻² とすると, 577 nm の蛍光強度が飛躍的に増大し半値幅は 7 nm まで減少する. この挙動は ASE を示している.

(amplified spontaneous emission: ASE)を観測した. 図2-5に示すように, ソフトリソグラフィ法で幅1~3 μm, 長さ数センチの導波路を作り, そこに色素含有 SBA-15 複合体を形成した. 全反射が起こるためには, 材料の屈折率(n)が周りの屈折率より高くなければならない. そこで, 低い屈折率 ($n=1.15$)を持ったメソ孔 SBA-15 薄膜上にメソ複合体 ($n=1.43$)パターンが形成された. 図2-5(c)に示すように, 従来の色素ドープシリカゲルに比べ1桁小さな励起閾値で ASE が観測された. 低い閾値は, ブロック共重合体中の色素の配列が2量体化による濃度消光を抑えるのに役立っているためと考えられた. Yang らは, メソ孔材料の低屈折率材料としての利用を提案している.

2-6 多孔質センサ

Walcarius によると⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰⁰⁾, 多孔質材料の溶液中化学種の定量分析への応用は, 直接検出, 選択濃縮, 非直接的電流検出, 電流検出バイオセンサー, 電位差分析の5種類に分け

られる。この中で、選択濃縮は、表面状態の違いによる特定イオンの濃縮を用いる。例えば、カーボン・ペースト電極を純シリカで修飾すると水銀(Ⅱ)種が⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾、アミノプロピル基を導入すると銅(Ⅱ)が選択的に電気化学検出される⁽¹⁰³⁾。また、無機マトリックス中への酵素固定で、電流検出型バイオセンサーが作製される⁽⁹⁹⁾。一例として、メソ孔チタニア上に電解析出させた酸化スズ薄膜へのブドウ糖酸化酵素の電気化学的固定により、グルコース・バイオセンサーが作製されている⁽¹⁰⁴⁾。

一方、疎水性シリカフィルムにより、水中に低濃度で存在するベンゼンの赤外スペクトル検出がなされた⁽¹⁰⁵⁾。疎水性薄膜をATR基板へ塗布することで、水の吸収が除かれる。水中でベンゾニトリルのIRスペクトルが得られることも実証され、1000倍のスペクトル増幅効果があるとされる⁽¹⁰⁶⁾。

ガスセンサへの応用では、ppbレベルNO₂ガスセンサが、カップリング試薬、ジアゾ化試薬の組み合わせによりデバイス化されている⁽¹⁰⁷⁾。また、酸素存在下で蛍光が消滅するルテニウム錯体担持により、酸素センサが作製されている⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾。水素センサに高表面積(～156.8 m²/g)メソ孔酸化スズを利用すると、573℃での水素ガスの検出感度ははるかに向上する⁽¹¹⁰⁾。一方、電気2重層型ガスセンサーにおいて、メソ孔酸化ニオブは通常の高密度ニオブ酸化物に比べ、水分子に対する1000倍もの感度上昇が見られる⁽¹¹¹⁾。また、バナジウム、マンガン、マグネシウムなどの遷移金属分子ふるいを誘電相に用いたキャパシタ方式CO₂センサが開発され⁽¹¹²⁾、100 ppmレベルの応答が確認された。上記のどのセンサ用材料でも、安定性、応答時間、感度、繰返し精度および他の化学種による影響を向上するためには、多孔質体の設計が最も重要であるとされる。

2.7 低誘電材料

半導体産業において、現在、低誘電率($k < 2.5$)を持った新しい絶縁薄膜が必要とされている。また、今後、金属配線の実装密度が高くなり続けると、誘電率 < 2.0 の条件が必要となると考えられている。解決法の一つは、現在使われているシリカ($k = 4.0\text{--}4.2$)の代わりに、空気($k = 1$)の空隙を含み、十分な機械的強度を持った多孔質材料を使用することである。例えば、シリカエアロゲル、キセロゲル薄膜⁽¹¹³⁾⁽¹¹⁴⁾、メソ孔シリカ薄膜⁽¹¹⁵⁾、そして秩序性シリカ薄膜⁽¹¹⁶⁾⁽¹¹⁷⁾が、低誘電率薄膜の候補である。しかし、連結細孔構造は電気メッキプロセスにおいて不利であるため、閉塞気孔をもった多孔性シリカ薄膜が低誘電材料としては有望である。立方晶SBA-15は、立方晶配列した閉塞気孔を持ち、気孔率51%～71%で誘電率が非常に低い($k = 1.45\text{--}2.1$)ことから新規低誘電率材料としての利用が提案されている⁽¹¹⁸⁾。

Nguyenらは四員環Si-O-Si結合を有したmethyl-sil-sesquioxane (MSSQ)と星型デンドリマーを250℃で混合することにより、閉塞ナノ気孔絶縁材料を合成した⁽¹¹⁹⁾⁽¹²⁰⁾。約20 nmの閉塞気孔を持ったMSSQ高分子膜は、シリカ(5 MV/cm)に匹敵する絶縁破壊電圧(2-3 MV/cm)を持つ。しかし、気孔率25%以上で著しく絶縁破壊電圧が低下し、誘

電率の最小値として $k = 2.1$ 以下にできない問題点がある。閉塞性細孔を持ち、 $k = 1.5$ まで低下させるだけの大きな気孔率を持った新規材料が早急に必要である。

2.8 イオン伝導性材料

著者らは、メソ空間構造をイオン伝導体や電極として応用することで、二次電池、燃料電池材料の性能向上に取り組んでいる^{(121)–(123)}。ヨウ化リチウムなどある種の固体電解質では、アルミナなどの絶縁体(誘電体)粒子を分散させるだけで伝導度が桁違いに上昇する現象が知られる。これは、界面での欠陥濃度増加によると説明される。界面影響部は数10 nm程度と言われ、従ってそれよりも小さな空隙にイオン伝導体を導入すると、サイズ効果によるイオン伝導度の飛躍的向上が期待できる。メソ細孔アルミナにヨウ化リチウムを導入すると、従来知られたアルミナ分散型複合リチウムイオン伝導体と比較してさらに1桁のイオン伝導度向上が観測された^{(121)–(123)}。メソ孔酸化物は、高比表面積、チャンネル内での分極、サイズ効果から、電池用材料として魅力的であり、新規イオン物性発現の場としての可能性を持っていると考えている。

2.9 マクロ孔フォトリック結晶

LSIの高速化に向けて、世界中で激しい研究努力が行われている。更なる高密度化、高速化のために、情報担体として電子の代わりに光が目される。光は、金属中の電子よりはるかに速く誘電体中を移動でき、誘電体の帯域幅は金属よりもはるかに大きいので大量の情報を運ぶことができる。さらに、光子は、電子ほどの相互作用を持たないためエネルギー損失が小さい。

数々の利点にもかかわらず、全光学回路は未だ大規模市販化が可能になっていない。電子トランジスタに相当する多目的光学部品作製の困難さが、全光学系回路の発展を阻害している。このような背景の中、フォトリック結晶として知られる材料は、光集積回路の実現への鍵を握ると言われる^{(124)–(126)}。

フォトリック結晶は、屈折率(n)が光の波長程度の長さで周期的に変化する構造をもった誘電体であり、そのような物質中の光の伝搬は、固体中の電子の波としての振る舞いと類似する。周期構造は複数のブラッグ反射を引き起こし、ある周波数範囲にわたって光の透過を遮断する光バンドギャップを生ずる。光バンドギャップの最も重要な結果の一つは、励起原子からの自発放出がギャップ内の遷移周波数内では抑えられることである。この条件は、閾値のないレーザー発振のための基本的条件であるといわれる。

シリコン上へのリソグラフ技術を駆使することで、フォトリック結晶とその欠陥の自在な制御が試みられ、光導波管⁽¹²⁶⁾、光共振器⁽¹²⁵⁾、二次元光学的バンドギャップ欠陥レーザー⁽¹²⁷⁾⁽¹²⁸⁾が実証されている。また、自発放出速度の制御⁽¹²⁹⁾⁽¹³⁰⁾、赤外線フィルター⁽¹³¹⁾、非線形光学効果、および化学センサ⁽¹³²⁾等が実現可能であることが提案されてい

図2-6 シリカ-空気，ポリマー-空気型フォトニック結晶⁽¹⁴⁵⁾⁽¹⁵⁵⁾⁽¹⁵⁶⁾。(a) 295 nmのシリカ粒子が約50層細密充填した人工オパールのSEM写真⁽¹⁴⁵⁾。

結晶の{111}方向が基板に垂直方向に向いている。(b) 330 nmの球状空孔が13層並んだマクロ孔ポリマーフォトニック結晶のSEM写真⁽¹⁴⁵⁾。(a)に示したシリカオパール結晶をSDAとして合成された。内部の図は、大領域(40 μm×40 μm)写真の2次元フーリエ変換像。長距離秩序が見てとれる。(c) サイズの異なるシリカコロイド薄膜(人工オパール)結晶の写真(コロイド球の直径は左から307.2, 353.0および383.7 nm)⁽¹⁵⁵⁾。試料は透明で高度に均一である。白色光により照らした。特定波長の散乱によりそれぞれの色が決まる。(d) マクロ孔ポリマー(methylmethacrylate)薄膜の実測(solid lines)および計算(dotted)により得られた透過スペクトル⁽¹⁴⁴⁾。気孔径は、311, 330, および360 nm。計算において、強度のスケーリング以外にはパラメータを用いていない。極めてよい一致は、膜の高品質を示している。(e) シリカ球の直径に対する光学的透過波長のピーク値 λ_{peak} ⁽¹⁴⁴⁾。白丸は実測値。実線は、(b)に示したようなマクロ孔フォトニック結晶における λ_{peak} の計算値。(a)はシリカコロイド結晶での計算値。

る。しかしながら、リソグラフィーで構造制御できるサイズに限りがあるために、これらの材料は赤外、マイクロ波領域でのみ干渉性であった。

最近、人工オパール(例えば図2-6(a)，330 nmの単分散シリカ粒子)やエマルジョンをSDAとすることで、高品質3次元フォトニック結晶が可視光域で作製され(図2-6(b))，マクロ孔サイズにより選択的に散乱波長が制御可能となった(図2-6(c))。リソグラフィーと比較して、サイズや空隙の大きさに制限がないため、可視光ばかりでなく、紫外光や軟Xの波長さえターゲットとなりえる。しかし、光学的応用に堪える材料には、高い光学的品質を持つこと(割れや泡がないこと)、基板上へ望む膜厚で鋳込めること、数センチ以上の領域で均一であることなど、厳密な条件が求められる。fcc格子を仮定した場合、酸化物材料で光学的バンドギャップが発現するための閾値は $n > 2.8$ であると予想されてい

図2-7 シリカエアロゲル複合体。左から純シリカエアロゲル；白金コロイド粒子(2~3 nm)含有エアロゲル；金コロイド粒子(30 nm)含有エアロゲル；カーボンブラック(Vulcan carbon black, XC-72)含有エアロゲル；Fe^{II}(bpy)₃NaYゼオライト粒子(0.1~1 μm)含有エアロゲル；チタニア(~15 nm)含有エアロゲル；チタニア-シリカ複合エアロゲル(20~40-nm Degussa P-25 TiO₂)；そしてポリマー-シリカ-エアロゲル(分子量~15000，サイズ<44 μm)⁽¹⁴⁷⁾。

る⁽¹³³⁾。そのため、シリカ($n=1.45$)より大きな屈折率を持った材料で、シリカ並みの高品質秩序構造を構築するための努力がなされている。チタニア($n > 2.5$)高品質フォトニック結晶が、マイクロエマルジョン⁽¹³⁴⁾⁽¹³⁵⁾，および人工オパール⁽¹³⁶⁾⁻⁽¹⁴³⁾により合成された。しかし、チタニアにしても、その屈折率は、光の透過を遮断するには十分大きくないため、さらに屈折率の大きな材料でのフォトニック結晶実現が求められている。

Colvinら⁽¹⁴⁴⁾⁽¹⁴⁵⁾は、高品質フォトニックポリマー膜を作製した(図2-6)。細孔径200~400 nm，厚さ0.5~50 μmで制御可能である。大きなドメイン(40 μm×40 μm)で、長距離秩序構造が保たれている。この材料は強い回折ピークを示し、ブラッグの法則で基本性質が記述できる。ピーク波長 λ_{peak} は

$$\lambda_{\text{peak}} = 2n_{\text{eff}}d_{111}, \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 n_{eff} は平均の屈折率、 d_{111} は(111)方向の面間隔であり、これは、最密構造の場合、孔径と $d_{111} = (2/3D)^{1/2}$ で関係付けられる。図2-6(d)は、マクロ孔ポリマー薄膜の光学透過スペクトルである。実線のスカラー波近似による予測値と実験が良く一致し、欠陥濃度が小さいことを示している。図2-6(e)は光学的ストップバンド位置の球の直径に対する依存性である。実線は予測値で、厚い膜の場合(>20層)，式(1)とはほぼ一致する。点線は、SDAとして用いた人工オパール結晶の予測値で、およそ100 nm程度のシフトは、空気層の増加による屈折率の減少で説明される。また、Colvinらによると、光バンドギャップの帯域幅は、積層してもある値以上には狭くならない。結晶表面での強い回折現象が帯域幅を支配しており、高品位フォトニック結晶を得るためには、積み重ねる層の数を増加させると同時に、一層あたりの回折効率を減少させる必要がある事が示唆されている⁽¹⁴⁵⁾。

2-10 電気伝導性エアロゲル

エアロゲルは、湿潤ゲルを超臨界乾燥することで得られ

る。すばらしい断熱材で、非常に高い気孔率(80~99.8%), 高比表面積(100~1600 m²/g), および小さなかさ密度(0.004~0.5 g cm⁻³)を持っている。エアロゲルの最近のトピックスがHusingらにより纏められている⁽¹⁴⁶⁾。Morrisら⁽¹⁴⁷⁾は、ナノ粒子をシリカエアロゲル中に取り込む方法を開発した。ゲル化寸前のシリカゲルにコロイド、あるいは分散粒子を加えることで、金、白金、カーボンブラック、Fe^{II}(bpy)₃, NaY ゼオライト、チタニア、およびポリマー粒子分散エアロゲルを作製した。図2・7に示すように、得られるゲルは光学的に透明で、分光的測定が容易に行える。空孔内部へのガス、液体の導入が可能で、分子認識、センシング、反応などの応用が考えられる。一方、Ryanら⁽¹⁴⁸⁾は、結晶性RuO₂ ナノワイヤーを利用することで、電気伝導性シリカエアロゲルを作製した。RuO₄/ペンタン溶液の極低温分解反応を利用し得られるSiO₂/RuO₂ バルク複合体は、導電性メソ孔を持ち、塩化物からの塩素生成など、多孔質電極としても作用する。

2・11 バイオミメティックマテリアル

生物は、無機化合物が持っている幾何学的対称性を越えた、驚くべき複雑な階層的構造を作り出す⁽¹⁴⁹⁾。そのような階層構造の最も良く知られた例の一つが珪藻のシリカ骨格である(第1回の図1・1に写真が掲載されている)。生物の持つこのような能力の理解、応用を目指すことで、妥当性のあるバイオミメティック材料合成が期待できる⁽¹⁵⁰⁾。

生物由来構造体を用いた無機物の形態制御が試みられている。Davisら⁽¹⁵¹⁾は、組織状超構造を持ったバクテリア*Bacillus subtilis*をSDAとして、秩序構造シリカが合成できることを示した。この材料は、大きさ0.5 μm, 長さ50~200 nmのチャンネルを持つ。一方、海洋シリカ骨格微生物*Tethya aurantia*で見つかったタンパク質(silicatein)が、シリカ形状のSDAとなることが実証された⁽¹⁵²⁾。このたんぱく質は、親水領域-疎水領域の繰り返し配列を持っていることから、ブロック共重合体との類似性が指摘される。Chalらは親水領域-疎水領域の繰り返し配列をもった人工タンパク質、システイン-リシン共重合ペプチドを合成した。この人工タンパク質は、溶液中で自己組織構造を形成し、シリカ合成のSDAとして用いると、規則構造体を得られる⁽¹⁵³⁾。このことは、生物由来有機分子の自己組織構造の再現であり、バイオミネラルの理解、材料合成の可能性を広げるものと考えられる。

生物は特定の無機結晶の成長形態をタンパク質の構造の違いにより制御していることが知られる。貝類は、炭酸カルシウムの二つの相、方解石とあられ石の成長を制御している。Morseら⁽¹⁵⁴⁾は、アワビの貝殻から陰イオン性タンパク質を抽出し、溶液中炭酸カルシウム結晶析出において、このタンパク質存在下であられ石の優先成長が起きることを明らかにした。この結果は、水溶性有機物質が階層的なバイオミネラル構造形成に大きく関わっていることを示しており、材料化学が学ぶべきものがある。

- (1) A. Corma: Chem. Rev., **97**(1997), 2373-2419.
- (2) J. Y. Ying, C. P. Mehnert and M. S. Wong: Angew Chem. Int. Ed., **38**(1999), 56-77.
- (3) E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia and M. T. Navarro: Chem. Commun., (1995), 519-520.
- (4) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro and J. Primo: J. Catal., **161**(1996), 783-789.
- (5) P. Beltrame, G. Zuretti and F. Demartin: Ind. Eng. Chem. Res., **39**(2000), 1209-1214.
- (6) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo and F. Rey: J. Catal., **183**(1999), 76-82.
- (7) M. J. Climent, A. Corma, R. GuilLopez, S. Iborra and J. Primo: J. Catal., **175**(1998), 70-79.
- (8) W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet and P. A. Jacobs: J. Catal., **182**(1999), 156-164.
- (9) W. M. Van Rhijn, D. E. DeVos, B. F. Sels, W. D. Bossaert and P. A. Jacobs: Chem. Commun., (1998), 317-318.
- (10) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky: Chem. Mater., **12**(2000), 2448-2459.
- (11) M. J. Verhoef, P. J. Kooyman, J. A. Peters and H. van Bekkum: Microporous Mesoporous Mat., **27**(1999), 365-371.
- (12) C. T. Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav and B. H. Rose: Us., (1994).
- (13) C. T. Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav and B. H. Rose: Us Patent No. 5324881 (1994).
- (14) Y. Liu, W. Z. Zhang and T. J. Pinnavaia: J. Amer. Chem. Soc., **122**(2000), 8791-8792.
- (15) P. T. Tanev, M. Chibwe and T. J. Pinnavaia: Nature, **368**(1994), 321-323.
- (16) A. Corma, M. T. Navarro and J. P. Pariente: Chem. Commun., (1994), 147-148.
- (17) A. Corma, J. L. Jorda, M. T. Navarro and F. Rey: Chem. Commun., (1998), 1899-1900.
- (18) K. M. Reddy, I. Moudrakovski and A. Sayari: Chem. Commun., (1994), 1059-1060.
- (19) A. Tuel, S. Gontier and R. Teissier: Chem. Commun., (1996), 651-652.
- (20) A. Tuel: Microporous Mesoporous Mat., **27**(1999), 151-169.
- (21) D. Shouro, Y. Moriya, T. Nakajima and S. Mishima: Appl. Catal. a-Gen., **198**(2000), 275-282.
- (22) H. B. Jervis, M. E. Raimondi, R. Raja, T. Maschmeyer, J. M. Seddon and D. W. Bruce: Chem. Commun., (1999), 2031-2032.
- (23) E. Armengol, A. Corma, H. Garcia and J. Primo: Eur. J. Org. Chem., (1999), 1915-1920.
- (24) U. Junges, W. Jacobs, I. Voigtmartin, B. Krutzsch and F. Schuth: Chem. Commun., (1995), 2283-2284.
- (25) K. J. Del Rossi, G. H. Hatzikos and A. Huss, Jr.: Wo Patent No. 9302156 (1993).
- (26) M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, T. Yamamoto, A. Fukuoka and M. Ichikawa: J. Mol. Catal. a-Chem., **141**(1999), 223-240.
- (27) M. Sasaki, M. Osada, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Fukuoka and M. Ichikawa: Microporous Mesoporous Mat., **21**(1998), 597-606.
- (28) J. N. Armor: Appl. Catal. a-Gen., **112**(1994), N21-N21.
- (29) R. Ryoo, C. H. Ko, J. M. Kim and R. Howe: Catalysis Lett., **37**(1996), 29-33.
- (30) T. Inui, J. B. Kim and M. Seno: Catalysis Lett., **29**(1994), 271-279.
- (31) A. Corma, A. Martinez and V. Martinez Soria: J. Catal., **169**(1997), 480-489.
- (32) R. Raja, G. Sankar, S. Hermans, D. S. Shephard, S. Bromley, J. M. Thomas and B. F. G. Johnson: Chem. Commun., (1999), 1571-1572.
- (33) D. S. Shephard, T. Maschmeyer, G. Sankar, J. M. Thomas, D. Ozkaya, B. F. G. Johnson, R. Raja, R. D. Oldroyd and R. G. Bell: Chem-Eur J., **4**(1998), 1214-1224.
- (34) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar and J. M. Thomas: Na-

- ture, **378**(1995), 159–162.
- (35) R. Burch, N. Cruise, D. Gleeson and S. C. Tsang: *Chem. Commun.*, (1996), 951–952.
- (36) P. Ferreira, I. S. Goncalves, F. E. Kuhn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romao, A. M. Santos, T. M. Santos and A. A. Valente: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 2263–2270.
- (37) R. Neumann and A. M. Khenkin: *Chem. Commun.*, (1996), 2643–2644.
- (38) A. B. Sorokin and A. Tuel: *Catal. Today*, **57**(2000), 45–59.
- (39) E. Armengol, A. Corma, V. Fornes, H. Garcia and J. Primo: *Appl. Catal. a-Gen.*, **181**(1999), 305–312.
- (40) P. Ferreira, I. S. Goncalves, F. E. Kuhn, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield, W. M. Xue and G. F. Zhang: *J. Mater. Chem.*, **10**(2000), 1395–1401.
- (41) R. Anwender, H. W. Gorlitzer, G. Gerstberger, C. Palm, O. Runte and M. Spiegler: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999), 3611–3615.
- (42) H. Rahiala, I. Beurroies, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens and J. B. Rosenholm: *J. Catal.*, **188**(1999), 14–23.
- (43) M. L. Kantam, N. S. Chowdari, A. Rahman and B. M. Choudary: *Synlett*, (1999), 1413–1414.
- (44) P. Ferreira, I. S. Goncalves, F. E. Kuhn, M. Pillinger, J. Rocha, A. M. Santos and A. Thursfield: *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 551–557.
- (45) S. Krijnen, B. L. Mojet, H. C. L. Abbenhuis, J. H. C. Van Hooff and R. A. Van Santen: *Pccp. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**(1999), 361–365.
- (46) B. M. Choudary, M. L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras and A. Tuel: *J. Mol. Catal. a-Chem.*, **142**(1999), 361–365.
- (47) W. A. Carvalho, M. Wallau and U. Schuchardt: *J. Mol. Catal. a-Chem.*, **144**(1999), 91–99.
- (48) P. P. Knops Gerrits, A. Verberckmoes, R. Schoonheydt, M. Ichikawa and P. A. Jacobs: *Microporous Mesoporous Mat.*, **21**(1998), 475–486.
- (49) M. Mamak, N. Coombs and G. Ozin: *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**(2000), 8932–8939.
- (50) H. Koch and W. Reschetilowski: *Microporous Mesoporous Mat.*, **25**(1998), 127–129.
- (51) K. Kageyama, S. Ogino, T. Aida and T. Tatsumi: *Macromolecules*, **31**(1998), 4069–4073.
- (52) D. J. McIntosh and R. A. Kydd: *Microporous Mesoporous Mat.*, **37**(2000), 281–289.
- (53) X. C. Hu, M. L. Foo, G. K. Chuah and S. Jaenicke: *J. Catal.*, **195**(2000), 412–415.
- (54) S. A. Johnson, D. Khushalani, N. Coombs, T. E. Mallouk and G. A. Ozin: *J. Mater. Chem.*, **8**(1998), 13–14.
- (55) K. Kageyama, T. Tatsumi and T. Aida: *Polym. J.*, **31**(1999), 1005–1008.
- (56) S. Spange, A. Graeser, P. Rehak, C. Jager and M. Schulz: *Macromol Rapid Commun.*, **21**(2000), 146–150.
- (57) R. R. Rao, B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt: *Chem. Commun.*, (1999), 445–446.
- (58) B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. Pelgrims, R. A. Schoonheydt, P. Bodart, G. Debras, O. Collart, P. Van Der Voort and E. F. Vansant: *Chem-Eur J.*, **6**(2000), 2960–2970.
- (59) K. Kageyama, J. Tamazawa and T. Aida: *Science*, **285**(1999), 2113–2115.
- (60) C. Cooper and R. Burch: *Water Res.*, **33**(1999), 3689–3694.
- (61) X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu and K. M. Kemner: *Science*, **276**(1997), 923–926.
- (62) L. Mercier and T. J. Pinnavaia: *Chem. Mater.*, **12**(2000), 188–196.
- (63) S. Dai, M. C. Burleigh, Y. Shin, C. C. Morrow, C. E. Barnes and Z. L. Xue: *Angew Chem. Int. Ed.*, **38**(1999), 1235–1239.
- (64) G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. M. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. L. Gong and R. T. Hallen: *Chem. Mater.*, **11**(1999), 2148–2154.
- (65) Y. J. Han, G. D. Stucky and A. Butler: *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**(1999), 9897–9898.
- (66) T. Bein: *Curr Opin Solid State Mat. Sci.*, **4**(1999), 85–96.
- (67) C. J. Kepert, T. J. Prior and M. J. Rosseinsky: *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**(2000), 5158–5168.
- (68) S. B. Ogunwumi and T. Bein: *Chem. Commun.*, (1997), 901–902.
- (69) B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bromley, R. Oldroyd, L. Gladden and M. D. Mantle: *Chem. Commun.*, (1999), 1167–1168.
- (70) J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier and C. B. De Gruyter: *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Sci.*, (UK), **420**(1988), 375–405.
- (71) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha and S. Lidin: *Nature*, **367**(1994), 347–351.
- (72) K. Morgan, G. Gainsford and N. Milestone: *Chem. Commun.*, (1995), 425–426.
- (73) D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White and J. A. Bertrand: *Chem. Commun.*, (1995), 2059–2060.
- (74) D. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White and J. A. Bertrand: *J. Solid State Chem.*, **125**(1996), 228–233.
- (75) M. J. Gray, J. D. Jasper, A. P. Wilkinson and J. C. Hanson: *Chem. Mater.*, **9**(1997), 976–980.
- (76) S. M. Stalder and A. P. Wilkinson: *Chem. Mater.*, **9**(1997), 2168–2173.
- (77) S. Ayyappan, X. Bu, A. K. Cheetham and C. N. R. Rao: *Chem. Mater.*, **10**(1998), 3308–3310.
- (78) W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach and R. A. Bedard: *Chem. Mater.*, **8**(1996), 145–151.
- (79) S. Neeraj, S. Natarajan and C. N. R. Rao: *Chem. Commun.*, (1999), 165–166.
- (80) P. Y. Feng, X. H. Bu, S. H. Tolbert and G. D. Stucky: *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**(1997), 2497–2504.
- (81) A. J. Ramirez Cuesta, P. C. H. Mitchell and P. M. Rodger: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**(1998), 2249–2255.
- (82) T. E. Gier, X. H. Bu, P. Y. Feng and G. D. Stucky: *Nature*, **395**(1998), 154–157.
- (83) T. Bein: *Chem. Mater.*, **8**(1996), 1636–1653.
- (84) A. Tavalaro and E. Drioli: *Advan. Mater.*, **11**(1999), 975–996.
- (85) G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. Y. He, R. M. Overney and M. Tsapatsis: *Chem. Eng. Sci.*, **54**(1999), 3521–3531.
- (86) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev and T. Bein: *Science*, **283**(1999), 958–960.
- (87) V. Nikolakis, E. Kokkoli, M. Tirrell, M. Tsapatsis and D. G. Vlachos: *Chem. Mater.*, **12**(2000), 845–853.
- (88) K. Keizer, A. J. Burggraaf, Z. Vroon and H. Verweij: *J. Membrane Sci.*, **147**(1998), 159–172.
- (89) G. Xomeritakis and M. Tsapatsis: *Chem. Mater.*, **11**(1999), 875–878, 874A.
- (90) J. Coronas, R. D. Noble and J. L. Falconer: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(1998), 166–176.
- (91) Z. Vroon, K. Keizer, A. J. Burggraaf and H. Verweij: *J. Membrane Sci.*, **144**(1998), 65–76.
- (92) Y. S. Yan, M. E. Davis and G. R. Gavalas: *J. Membrane Sci.*, **123**(1997), 95–103.
- (93) C. Y. Tsai, S. Y. Tam, Y. F. Lu and C. J. Brinker: *J. Membrane Sci.*, **169**(2000), 255–268.
- (94) U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schuth, B. Limburg and M. Abraham: *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 4628–4631.
- (95) G. Ihlein, F. Schuth, O. Krauss, U. Vietze and F. Laeri: *Advan. Mater.*, **10**(1998), 1117–1119.
- (96) I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J. U. Nockel, G. Schulz-Ekloff, F. Schuth, U. Vietze, O. Weiss and D. Wöhrle: *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, **70**(2000), 335–343.
- (97) N. Gfeller, S. Megelski and G. Calzaferri: *J. Phys. Chem. B.*, **103**(1999), 1250–1257.
- (98) P. D. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto and G. D. Stucky: *Science*, **287**(2000), 465–467.