

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 3 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02064

研究課題名(和文) 層内に柔軟なマイクロ細孔を有する層状ケイ酸塩マガディアイトの分子認識機能

研究課題名(英文) Molecular recognition of a layered silicate, magadiite, having intralayer flexible micropores

研究代表者

井出 裕介 (IDE, Yusuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

研究者番号：40449327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトやMOFに代表されるマイクロ多孔体は、その分子認識機能により吸着分離や形状選択的触媒などへの応用が可能であり、環境やエネルギー、ヘルスケア分野の根幹をなす材料であるため、新規材料開発が世界中で精力的に行われている。本研究では、ゼオライトのように安定である一方、MOFのような柔軟な細孔をもつマガディアイト(正確には構造多様性のあるマガディアイトの一種)ならではのユニークな応用を開拓する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトや層状粘土鉱物は、水道水を軟水化(Caイオンの分離除去)し洗剤の泡立ちを良くしたり、お茶からカフェイン成分のみを除去したりといった目的で吸着材として実用化されているが、それはその安定性とマイクロ細孔構造に由来する。こういった細孔をもつ多孔体の開発は世界中で盛んに研究されているものの、安定で、優れた性能を示し、生体親和性に優れ、さらには低コストな材料の開発は困難である。本研究で得られた知見は、天然にも産出する粘土系多孔体が、例えば、世界中で使用が禁止されつつある酸化チタンに代わる紫外線吸収材へ応用できることを示したなど、産業界への波及効果が大きい。

研究成果の概要(英文)：Development of microporous materials, like zeolites and metal-organic frameworks (MOFs), with unique and better properties, is crucially important, while yet challenging, for many energy, environment, and healthcare applications. In this study, we report some applications of magadiite (a kind magadiite with a structure diversity) which are chemically and thermally stable like zeolites while flexible like MOFs.

研究分野：無機工業材料

キーワード：層状ケイ酸塩 ゼオライト 吸着分離 光触媒

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトや多孔性配位高分子(PCPs)に代表される結晶性マイクロ多孔体は、その分子認識機能により吸着分離や形状選択的触媒などへの応用が可能であり、環境やエネルギー、ヘルスケア分野の根幹をなす材料であるため、新規材料開発が世界中で精力的に行われている。最近では、柔軟な細孔を有するMOFsやPCPsが示す所謂ゲートオープニング機構(分子を識別して閉じた細孔から開いた細孔へと変化)による精緻な分子認識が注目を集めている。一方で、ゼオライトのような熱的にも化学的にも安定な無機骨格材料を用いないと達成できい反応も多々あることから、より精緻な分子認識機能を示し、かつ、安定な無機多孔体の開発が切望されている(実用化に向けてはより安価な材料であることも望まれる)。

層状ケイ酸塩は、層骨格がシリカ(SiO₄四面体)のみから構成されている層状無機結晶であり、層表面のシラノール基(Si-OHもしくはSi-O⁻H⁺)の反応性(イオン交換、水素結合、グラフティングなど)により様々な分子を層間に取込む(と思われていた)ため、古くから、イオン交換体や吸着材として幅広く研究されている。マガディアイトは天然に産出し、合成も用意であるため、最も頻りに研究されている層状ケイ酸塩であるが、構造が不明であったため、物性に関する不明な点も指摘されていた。

申請者らは、本科研費申請中に、マガディアイト(正確には構造多様性のあるマガディアイトの一種)の構造解析に成功し、層表面のシラノール基密度が他の層状ケイ酸塩に比べ高い(層同士の強い水素結合を意味する)ことに加え、誰も予想しなかったことではあるが、「層内」にマイクロチャンネルが存在することを明らかとした。さらに興味深いことに、このマイクロチャンネルはゼオライトのそれとは異なり“柔軟”であるため、安息香酸など通常のゼオライトチャンネルには大き過ぎる分子を認識し骨格を変化させ取り込むこと推測した^[1]。つまり、マガディアイトは無機骨格であって、MOFsやPCPsのようにゲートオープニング機構を示す世界初の物質の可能性が高い訳である。

2. 研究の目的

本研究では、推定されたマガディアイトの構造を実験的に確かめるとともに、MOFsやPCPs、ゼオライト等既存の多孔体では適用困難/不可能なマガディアイトの応用を開拓する。

3. 研究の方法

市販のマガディアイトを希塩酸処理し、元々構造中に存在するNa⁺や水分子を除去したものを材料として用いた。研究成果が多岐にわたるため、各研究の方法は、下記の項目毎に詳細に記する。

4. 研究成果

(1) マガディアイトの剥離 マガディアイトは、10枚程度の層が積層した板状一次粒子からなり、これがバラのように凝集し二次粒子を形成している(図1)。層内マイクロチャンネルは層に沿っているため、一次粒子径が1~2μmと大きいこと、および、一次粒子の端面(マイクロチャンネルの入り口)を塞ぐような凝集状態が、粒子内部への分子拡散が小さい要因であった。申請者らは、“層間”に揮発性の有機分子を導入し加熱することで、凝集粒子内で爆発を誘発し、層内構造を維持しつつ、一次粒子を剥離・微細化し、さらには同粒子内にメソ孔を生成させ、もって、層内の拡散距離の減少をさせ、層内マイクロチャンネルの入り口を増大させることに成功した(図1)。期待通り、マイクロチャンネルへの芳香族分子の吸着量は2~3倍増加し^[2,3]、推定した構造をサポートする結果でもあった。

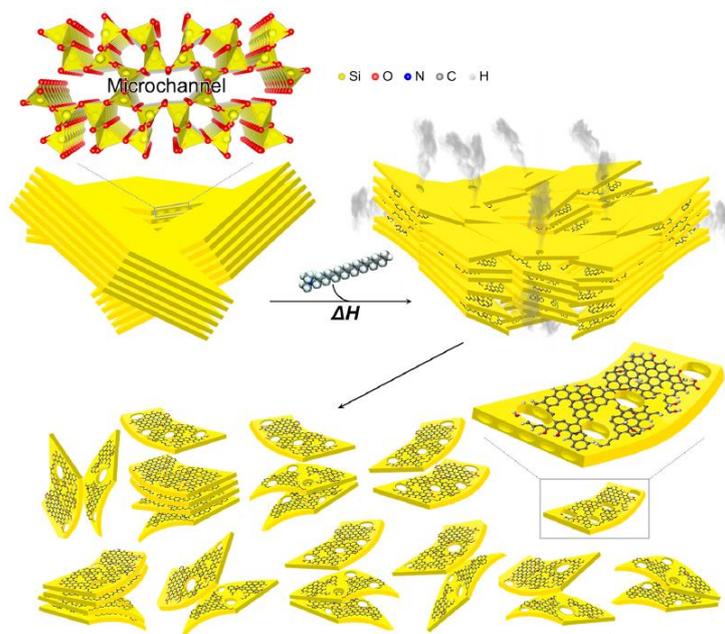


図1. マガディアイトの爆発剥離の概念図。

(2) 光触媒合成の助剤への応用 フェノールに代表される大型化学品から、医農薬品等ファインケミカルまで、化学品を現行法(概して高温・高圧を要する)に比べて少しでもグリーンなプロセスで合成する試みが世界中で活発に研究されている。光触媒による有機物の部分酸化は、太陽光と酸素(あるいは水)だけで駆動するため究極のグリーンプロセスの一つであり、水の分解や有機物の分解無害化と共に、光触媒研究の草創期から研究されてきた。しかし、光触媒による有機物の分解(CO₂への完全酸化)が実用化されていることから良く分るように、有機物の酸化を狙った段階で止めることは非常に困難であり、副生物への逐次酸化が起きてしまう。様々な光触媒が開発されているものの、部分酸化物を高収率かつ高選択的に合成できた例は殆どなかった。

トルエンからの安息香酸の合成は、高温を要する熱触媒でも困難な部分酸化反応の一つである。申請者は、マガディアイトの安息香酸への吸着選択性に着目し、マガディアイトを助剤とした光触媒合成システムの構築に成功した^[1]。トルエンを酸化させる TiO₂ 光触媒系に、マガディアイトを組み込むことで、安息香酸を 100%の純度で回収でき、さらに、トルエン転換率が吸着材を組み込まなかった系に比べ 3 倍も向上した。この結果は、マガディアイトの構造解析に基づき、同ケイ酸塩がベンジルアルコールやベンズアルデヒドを吸着せず、それよりも酸化の進行した安息香酸を選択的に吸着できたことに加え、安息香酸とその反応生成物が触媒表面に堆積することで引き起こされる触媒失活が抑制されたためであった(図2)。ゼオライトを助剤として場合は効果は無く、これはゼオライトが基質(トルエン)を吸着してしまうためであった。

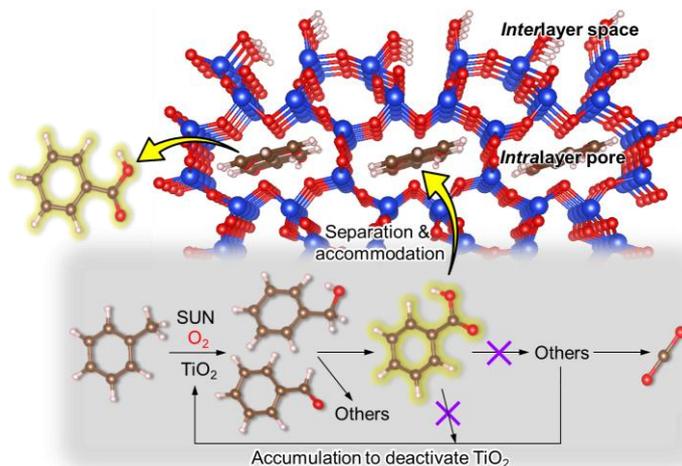


図2. マガディアイトを助剤として光触媒合成システム。

(3) その他の応用 上記(2)からも分かるように、高活性 TiO₂ 材料の開発は、高性能光触媒合成システムを設計する上でも重要な課題である。申請者らは、(ここでは詳細は割愛するが)ゼオライト合成模した革新的な手法により、塩素で表面修飾したナノシート状ルチル TiO₂ を合成し、この材料の光触媒活性は、最先端 TiO₂ (黒色チタニアなど)の活性を凌駕し、さらに、貴金属助触媒担持によりその活性を向上させたベンチマーク TiO₂ の活性にも匹敵した^[4]。

一方、マガディアイトのマイクロチャンネルへ有機溶媒中から特定の金属イオンが選択的に吸着することも示し、これは有機溶媒のリサイクルを指向した浄化システムへの応用が期待できる(論文執筆中)。

さらに、マガディアイトのマイクロチャンネル中で鉄アコ錯体を安定化できることも分かった。一般的な酸化鉄クラスター/粒子がエネルギーギャップ(バンドギャップ)が狭いため可視光を吸収する(赤色~黒色を呈する)のとは異なり、あまり知られていないことではあるが、鉄アコ錯体等の分子性の酸化鉄はエネルギーギャップが広いので UV 光を吸収する。しかしながら、そういった分子は極めて不安定であり、というのも、鉄イオンは pH<0.2 の強酸条件下でのみアコ錯体([Fe(H₂O)₆]³⁺)として安定で、pH が少しでも上昇すれば加水分解・縮合が進行し酸化鉄クラスター/微粒子が生成してしまうからである。申請者は、マガディアイト中で安定化されたアコ錯体(あるいは二量体などの縮合体)が UV 吸収能を示す一方光触媒活性を殆ど全く示さないため、化粧品等に用いる UV 遮蔽材として応用できることを見出し、その性能は現在日焼け止めクリームや化粧品の UV 吸収材として用いられている TiO₂ にも匹敵した^[5]。この成果は、TiO₂ の使用が世界的に規制されつつあることに鑑み、産学界へのインパクトが非常に大きい。

<引用文献>

- ① Ide Y., Tominaka S., Kono H., Ram R., Machida A., Tsunoji N., Zeolitic Intralayer Microchannels of Magadiite, a Natural Layered Silicate, to Boost Green Organic Synthesis, *Chemical Science*, 9, 8637-8642 (2018).
- ② Doustkhah E., Ide Y., Bursting Exfoliation of a Microporous Layered Silicate to Three-Dimensionally Meso-Microporous Nanosheets for Improved Molecular Recognition, *ACS Applied Nano Materials*, 2, 7513-7520 (2019).
- ③ Doustkhah E., Ide Y., Mesoporous Layered Silicates: Old but New Microporous Materials, *New Journal of Chemistry*, 44, 9957-9968 (2020).
- ④ Doustkhah E., Assadi M. H. N., Komaguchi K., Tsunoji N., Esmat M., Fukata N., Tomita O., Abe R., Ohtani B., Ide Y., *In situ* Blue Titania via Band Shape Engineering for Exceptional Solar H₂ Production in Rutile TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, Art No 120380 (2021).

- ⑤ 特願 2020-137234, 井出裕介, 紫外線遮蔽材, その製造方法, それを用いた化粧品, および, 保護シート, 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 2020年8月17日.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Doustkhah Esmail, Ide Yusuke	4. 巻 2
2. 論文標題 Bursting Exfoliation of a Microporous Layered Silicate to Three-Dimensionally Meso-Microporous Nanosheets for Improved Molecular Recognition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 7513 ~ 7520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b01508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ide Yusuke, Tominaka Satoshi, Kono Hiroyuki, Ram Rahul, Machida Akihiko, Tsunoji Nao	4. 巻 9
2. 論文標題 Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8637 ~ 8643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc03712d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Doustkhah Esmail, Ide Yusuke	4. 巻 44
2. 論文標題 Microporous layered silicates: old but new microporous materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 9957 ~ 9968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9nj06222j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Doustkhah Esmail, Assadi M. Hussein N., Komaguchi Kenji, Tsunoji Nao, Esmat Mohamed, Fukata Naoki, Tomita Osamu, Abe Ryu, Ohtani Bunsho, Ide Yusuke	4. 巻 297
2. 論文標題 In situ Blue titania via band shape engineering for exceptional solar H2 production in rutile TiO2	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 120380 ~ 120380
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2021.120380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 11件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Frontiers in Porous Materials Design of Layered Inorganic Solids
3. 学会等名 MANA-i-MATE Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Smart Utilization of Nanoporous Silicas for Photocatalytic Reactions
3. 学会等名 2019 International Conference on Nanospace Nanomaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Frontiers in Porous Materials Design of Layered Inorganic Solids
3. 学会等名 8th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Smart Uses of Nanoporous Silicas for Photocatalytic Synthetic Reactions
3. 学会等名 5th International Symposium of Advanced Inorganic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Recent Developments in Material Design of Layered Alkali Silicates
3. 学会等名 XII Meeting of the International Mineralogical Association (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 層状アルカリケイ酸塩, チタン酸塩ならでの材料設計
3. 学会等名 第62回粘土科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Frontier of TiO ₂ Functionalization-From Materials Design to Operating Environment Control
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry Langkawi 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Frontier of Materials Design of Layered Silicates
3. 学会等名 The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Frontiers in Material Design of Layered Alkali Silicates
3. 学会等名 France-Japan Workshop 2018 on Functional Nanomaterials and Soft Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 Zeolitic Intralayer Microchannels of Magadiite, a Natural Layered Silicate, to Boost Organic Synthetic Reactions
3. 学会等名 Thai-Kyutech Mini Workshop on Nanomaterials 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出裕介
2. 発表標題 天然層状ケイ酸塩マガディアイトの層内細孔
3. 学会等名 第5回島根大学-信州大学学合同セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 紫外線遮蔽材, その製造方法, それを用いた化粧品, および, 保護シート	発明者 井出裕介	権利者 物質・材料研究 機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-137234	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	富中 悟史 (TOMINAKA Satoshi) (90468869)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・主幹研究員 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関