

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 2 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288110

研究課題名(和文) 分子構造デザインによる非シリカ系ハイブリッドメソ多孔体の精密合成技術の開発

研究課題名(英文) Precise fabrication of non-silica-based hybrid mesoporous materials through a molecular design of starting chemicals

研究代表者

木村 辰雄 (KIMURA, Tatsuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・研究グループ長

研究者番号：20308191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：各種金属ホスホン酸塩のメソ多孔化を可能とするため、金属源と架橋型ホスホン酸化合物との反応性を精密に制御するための新しい方法論を提案する。ホスホン酸エステルを部分的に酸型にして金属源との反応性を調整した。その結果、ホスホン酸エステルの有機合成も取り入れ、ベンゼン架橋だけでなく、アニリン及びベンゼンスルホン酸で架橋された表面構造を有するメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜を得ることに成功し、親水空間の存在によって誘起される特異な吸着機能や触媒機能の調査が可能なレベルに到達できた。

研究成果の概要(英文)：To develop a new method to fabricate various mesoporous metal phosphonates, I have proposed the methodology to control the reactivity between metal sources and bisphosphonates precisely. The reactivity to metal sources is adjusted by a partial acidification of bisphosphonates. As a result, combining with the organic synthesis of bisphosphonates, the successful preparation of mesoporous aluminum organophosphonate films having surface structures such as benzene, aniline, and benzene sulfonic acid bridges can be reported, reaching the potential level to investigate unique adsorption and catalytic properties that are induced by the presence of hydrophilic spaces.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔体 メソポーラス 無機固体化学 ナノ機能材料

1. 研究開始当初の背景

均一メソ孔を有する酸化物材料(シリカ、チタニア等)の合成では、金属-酸素-金属(M-O-M)結合の連続的な生成(ゾルゲル反応)によって酸化物骨格が形成され、同時に溶液中に存在する金属酸化物オリゴマー種と相互作用する両親媒性有機化合物(界面活性剤)が規則的に自己集合することでナノメートルレベルの周期構造が酸化物骨格内に導入される。同様な手法で、最初のハイブリッド型メソ多孔体であるメソポーラス有機シリカが合成されたが、有機架橋シランを出発原料とした合成で、シロキサシ(Si-O-Si)結合が生成してハイブリッド骨格が形成される。骨格内に有機基を存在させただけで、触媒作用や吸着特性を利用した展開だけでなく、光学材料、エネルギー変換材料、光機能材料等の多様な応用研究が世界的に展開されるようになった。

ハイブリッド型メソ多孔体に関する研究に於いて、無機種の多様化も実現できれば、電気的特性、磁気的特性などの単純な機能をナノ材料自身に付与できるだけでなく、高度に制御された特異ナノ空間の利用、多様な無機有機の組み合わせから期待される高機能化や機能複合化等の未知なる機能発現も期待できる。このような背景から、非シリカ系ハイブリッド型メソ多孔体の合成ルートを世界で初めて提案、実証したのが研究提案者である。有機基で架橋されたジホスホン酸と金属源の反応から成功に至った2003年の最初の論文から10年ほど経過したが、海外の幾つかの研究グループも関心を示し、孔径制御、骨格内有機基の多様化、無機成分の多様化、形態制御、物性評価などに関する論文がある程度は報告されるようになってきている。論文発表や国際会議での口頭発表等を利用した継続的な成果普及に努めているが、世界的な研究分野へと成長させるには合成と応用の両面から更なるブレークスルーが必要であると感じている。

2. 研究の目的

独自の研究開発「金属ホスホン酸塩のメソ多孔化技術」を更に展開し、本研究分野での国際的な優位性、独創性を継続的に確保していくため、合成面では、出発原料の反応性を分子構造設計により精密に制御してメソ多孔化を可能にするという新しい概念を提案し、本物質系の拡張性の高さをアピールする。応用面では、主に芳香族化合物を含む出発原料から高規則性メソポーラスホスホン酸アルミニウムの合成を行い、骨格内有機基の機能化の有無等を考慮し、メソ多孔体で唯一親水的なメソ空間を有するリン酸アルミニウム類似の無機骨格の性質を利用した特異環境下での触媒反応等を探索し、本物質系の潜在能力の高さや将来展望を示したい。

3. 研究の方法

ホスホン酸エステルの酸処理によって、同一分子内に酸とエステルを任意の割合で共存させた出発原料をデザインして、金属源との反応性を高度に制御する。加えて、有機基の種類が金属源との反応性に与える影響等をリン原子の電子密度と金属原子の電気陰性度などを指標としてM-O-P結合の生成を体系的に理解する。具体的には、ベンゼン、キシレン及びそれらのスルホン化合物、アミノ化合物の計6種(図1参照)を中心に合成研究を進め、界面活性剤の存在下で構造規則性の高いメソ多孔体が合成可能なホスホン酸化合物の分子構造の組成範囲(酸とエステルの割合)をまとめる。合わせて、特異な孔内環境に由来する触媒機能を例示することで、非シリカ系ハイブリッドメソ多孔体の特異性、潜在能力の高さを示したい。

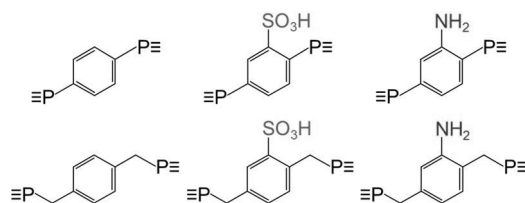


図1. 本研究で対象とするベンゼン及びスルホン酸基あるいはアミノ基を有するホスホン酸化合物の分子構造

4. 研究成果

(1) 界面活性剤に Pluronic F127 を使用し、メソポーラスホスホン酸アルミニウムの薄膜化を行った。触媒機能等を発現する有機官能基を導入するため、芳香族化合物を含む当該メソ多孔体薄膜の合成を中心に検討した。

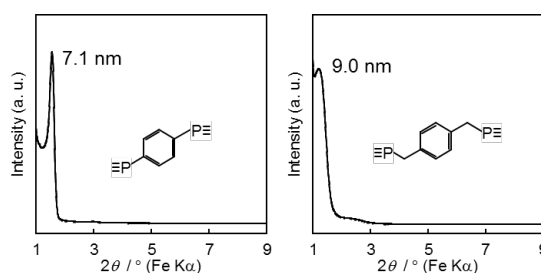


図2. エステルを部分的に酸型に置換したホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜(250℃焼成)のXRDパターン:(左)ベンゼン架橋、(右)キシレン架橋

ベンゼン架橋ホスホン酸を使用した合成では、透明前駆溶液の調製は可能であったが、ブロードな回折ピーク(XRD)が観察されただけで、高規則性メソ多孔体薄膜を得るには至らなかった。有機基をキシレンに変えると、ホスホン酸がエタノール/水混合溶媒に溶解しなくなり前駆溶液の調製すら困難になった。以上から、出発原料及びその反応物(ホスホン酸アルミニウム種)の溶解性や AlCl_3

(アルミニウム源)との反応性の同時制御に向けて、ホスホン酸とそのエステル中間状態を利用すれば最適前駆溶液が調製できるとの発想に至った。実際に、ベンゼン或いはキシレンを含むメソ多孔体薄膜の合成が可能であることを見出した(XRD、図2参照)。

各ホスホン酸エステルの酸処理条件を連続的に変化させて合成条件の最適化を行った。ベンゼンを含む場合には、ケージ状メソ孔の規則配列がメソ多孔体薄膜全体に観察(TEM、図3及び図4参照)された。キシレンを含む場合は、均一メソ孔の規則配列までは観察できなかったが(TEM、図3参照)、多孔化並びに薄膜化は可能であった。ただし、キシレン部位は耐熱性がそれほど高くなく、例えば、400℃焼成で分解されメソポーラス構造が崩壊してしまった。従って、アミノ基やスルホン酸基を導入した触媒機能付与は、同温度で焼成しても構造規則性が保持できるベンゼン架橋(TEM、図4参照)を中心に検討した。

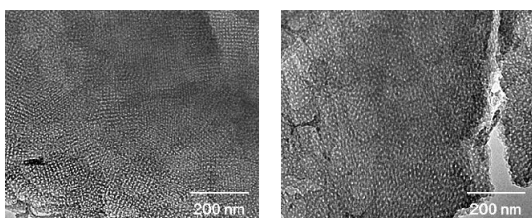


図3. エステルを部分的に酸型に置換したホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜(250℃焼成)のTEM像:(左)ベンゼン架橋、(右)キシレン架橋

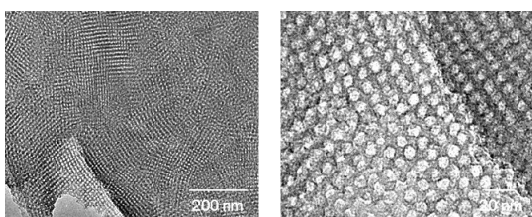


図4. エステルを部分的に酸型に置換したベンゼン架橋ホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜(400℃焼成)のTEM像

(2) 触媒機能等を発現する有機官能基を有する芳香族化合物を含むホスホン酸エステルの有機合成が可能であることを確認するとともに、それを出発物質とするメソポーラス薄膜の合成を行った。

アミノ基(塩基触媒)を有するホスホン酸エステルの合成に関しては、既報(ベンゼン架橋ホスホン酸エステルの合成)の合成条件及び手順を参考に、アニリン架橋ホスホン酸エステルの合成が可能であることが確認できた(例えば、合成温度約180℃)。スルホン酸基(酸触媒)を含むホスホン酸エステルの

合成では、上記(アニリン架橋ホスホン酸エステル)と同条件では、スルホン酸基が完全に脱離してしまうという問題が生じた。他方、スルホン酸基とアミノ基を同時に含む芳香族化合物に着目した結果、スルホン酸基の脱離がある程度抑制できることを見出した。合成はより低温で行うことが好ましく、特に反応が進行するギリギリまで低温化(120℃程度)することでより多くのスルホン酸基が残存することを確認した。加えて、上記2種類のアミノ基及びスルホン酸基を含むホスホン酸エステルの合成技術がある程度確立できたので、それらの外注合成先の調査を開始した。実際に依頼合成も実施することで、当該ホスホン酸エステルを大量合成するための課題等も抽出できた。

(3) アミノ基及びスルホン酸基を含むホスホン酸エステル(酸処理物)を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の合成を行った。

種々の合成条件を検討した結果、ベンゼン架橋ではホスホン酸エステルの部分的な酸処理を必要としたが、アミノ基及びスルホン酸基を含む場合は、エステルから直接薄膜合成を行った方が、構造規則性のより高いメソポーラス薄膜を得ることができた。ただし、有機官能基の安定性等を正確に把握しなければ適切な触媒反応の選択並びに反応条件が設定できないため、芳香族化合物で架橋されたホスホン酸エステル或いはその部分的な酸処理物からの各種メソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の規則性向上と詳細な耐熱性評価に必要な各種分析(データ収集)に注力した。その結果、アミノ基及びスルホン酸基を含むメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の合成に成功した。

耐熱性(400℃)が高いベンゼン架橋を基本骨格として、焼成温度の影響を細かく調査した結果、250℃より高温域ではアミノ基、400℃より高温域ではスルホン酸基が除去されることを確認した(XPS、図5及び図6参照)。従って、アミノ基とスルホン酸基を同時に有するホスホン酸化合物を使用した場合でも、250℃以上温度で焼成するとスルホン酸基のみを残存させることができる。即ち、有機官能基の耐熱性を考慮して適切な温度で焼成することで、アニリン或いはベンゼンスルホン酸で架橋されたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜が得られることを明確化した。

例えば、図7に示すような表面構造を有する特異空間が得られていると予想されるので、親水空間が誘起する特異な吸着機能や触媒機能の調査が可能レベルに研究成果を高めることができたことになる。以上から、メソポーラス薄膜合成並びに規則性向上に

については、概ね計画通りの研究成果が得られたものと判断している。

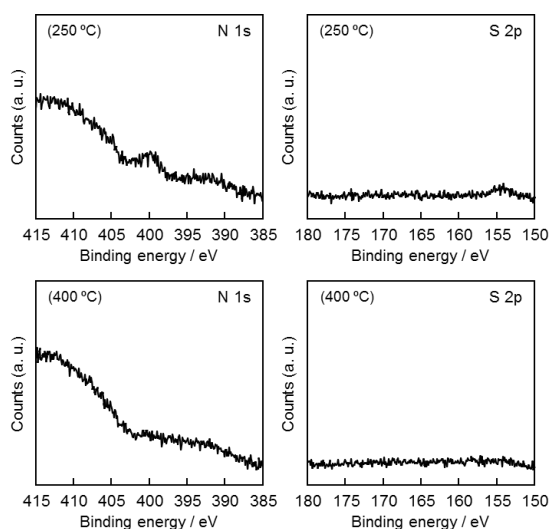


図5. アニリン架橋ホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜(250 及び 400 焼成)のXPSパターン

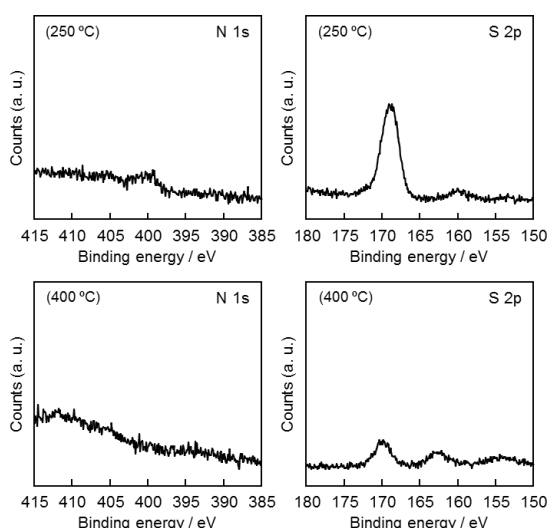


図6. アミノ基とスルホン酸基を同時に有する芳香族化合物架橋ホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜(250 及び 400 焼成)のXPSパターン

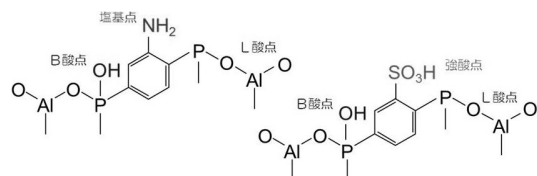


図7. アミノ基及びスルホン酸基を有する芳香族化合物架橋ホスホン酸化合物を出発原料として得られるメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の推定表面構造

例えば、アニリン或いはベンゼンスルホン酸で架橋されたメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜が理想的に合成できたとすると、有機官能基中の組成は、 $N/2P=1$ 或いは $S/2P=1$ となる。本研究では、いずれの場合に

もアミノ基を含むが、XPS から算出した組成から判断すると、250 焼成後で既に N 成分が脱離 ($N/P=0.05$ 或いは 0.15 にまで低下) しており、アミノ基を残存させるためには更に低温で焼成することが好ましいことがわかった。例えば、225 付近で焼成すると N 成分がより多く検出された。他方、S 成分は、250 焼成後でも相当量が残存していた (XPS、図6参照)。ホスホン酸エステル合成過程でも S 成分が脱離しているため、250 焼成ではそのほとんどが保持され、十分に酸触媒機能を調査できるレベル ($S/2P=0.55$) にあるとの結論に至った。

(4) 界面活性剤に Pluronic F127 を使用し、アルミニウムとは反応性が異なる金属種 (チタン、バナジウム等) でもメソポーラス金属ホスホン酸塩の薄膜合成を行った。

より反応性が高いチタン系は非水系で合成する必要があったが、ベンゼン架橋のホスホン酸チタン或いはホスホン酸バナジウムのメソポーラス薄膜を得ることに成功しており、他の金属種への拡張性についても、一定の波及効果が見込める研究成果を創出することができた。ここでは、最も単純な有機基 (メチレン架橋) を例に説明する。塩化チタンを原料とする場合は、非水系での合成を行うが、ホスホン酸化合物との混合比を変えると、構造規則性が変化した (図8参照)。Ti/2P=1 の場合が最も構造規則性が高い。

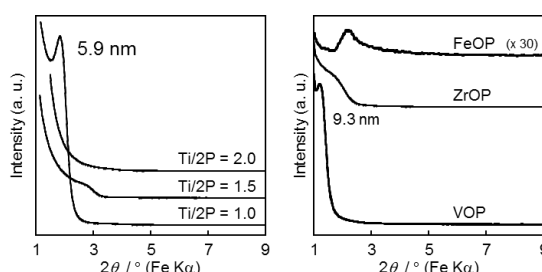


図8. エステル型を部分的に酸型と置換したメチレン架橋ホスホン酸化合物を出発原料としたメソポーラス金属ホスホン酸薄膜のXRDパターン:(左)ホスホン酸チタンの合成条件の影響(400 焼成)(右)各種金属源からの合成(250 焼成)

更に反応性が高い塩化ジルコニウムからの合成では、非水系では反応制御が十分ではなく、低角度領域に弱いピークが観察されただけであった。塩化鉄のようにイオン化しやすい原料の場合は、連続的な骨格形成が進まず、更に合成が難しいという感触を得た。他方、バナジウムのように反応性が低いものは、アルミニウムの場合と同様、エタノール/水混合溶媒系での合成が可能であり、比較的容易に構造規則性の高いメソポーラス薄膜が得られることを確認した (図8参照)。

以上より、金属源の溶液中での性質及び反

応性を反映した実験結果が得られたことから、更に多様な金属ホスホン酸塩のメソ多孔化並びにそれらの応用展開を開拓する研究開発に向けた、導入時期に相当する研究成果を創出できたと判断している。独自技術から開始した本研究内容を世界的な研究分野へと成長させるべく、引き続き、本物質系の拡張性について、検討を重ねたい。

<引用文献>

Kapoor et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1463.

Hoffmann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3216.

Fujita et al., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 891.

Ma and Yuan, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 1407.

Kimura, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, *13*, 2461.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

T. Kimura, Evaporation-induced self-assembly process controlled for obtaining highly ordered mesoporous materials with demanded morphologies (Personal Account), *The Chemical Record*, 査読有, Vol.16, No.1, 2016, 16(1), pp.445-457.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tcr.201500262/abstract>

T. Kimura, M. Shintate, N. Miyamoto, *In situ* observation of the evaporation-induced self-assembling process of PS-*b*-PEO diblock copolymer for the fabrication of titania films by confocal laser scanning microscope, *Chemical Communications*, 査読有, Vol.51, No.7, 2015, pp.1230-1233.
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/CC/C4CC08497G>

T. Kimura, N. L. Torad, Y. Yamauchi, Trace-level gravimetric detection promoted by surface interactions of mesoporous materials with chemical vapors, *Journal of Materials Chemistry A*, 査読有, Vol.2, No.22, 2014, pp.8196-8200.
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/TA/c4ta00775a>

〔学会発表〕(計5件)

T. Kimura, Porous materials design based on framework shrinkage as the great potential to obtain unique and high-surface-area films (招待講演), 2nd Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials (Tsukuba, Japan) 2016.12.17-18.

T. Kimura, M. Shintate, N. Miyamoto, Towards in situ observation of the formation process of mesoporous films with surfactant molecules by using confocal laser scanning microscope, *Pacificchem 2015* (Hawaii, USA) 2015.12.15-20.

T. Kimura, Compositional design for exploring the possibility of unique reticular type porous structures (招待講演), 9th International Mesoporous Materials Symposium (Brisbane, Australia) 2015.8.17-20.

T. Kimura, J. Tang, N. L. Torad, Y. Yamauchi, Selective gravimetric detection promoted by interactions at mesopore surfaces with chemical vapors, *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2015* (Sapporo, Japan) 2015.6.28-7.2.

木村辰雄, 新立盛生, 宮元展義, 多孔性酸化チタンの前駆体薄膜生成過程の共焦点レーザー顕微鏡による直接観察, 日本化学会第95春季年会(千葉) 2015.3.26-29.

〔図書〕(計1件)

木村辰雄, 株式会社エヌティーエス, ナノ空間材料ハンドブック(第1章1節:メソ多孔体類:総論) 2016, pp.9-23.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 金属ホスホン酸塩のナノ構造体薄膜とナノ多孔体薄膜及びその製造方法
発明者: 木村辰雄
権利者: 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2017-026140
出願年月日: 平成 29 年 2 月 15 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

本研究報告書の5. 主な発表論文等に記載された以外の業績リスト(研究論文等)は下記ホームページ(Researcher ID)より確認:
<http://www.researcherid.com/rid/F-9382-2014>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村辰雄 (KIMURA, Tatsuo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・研究グループ長

研究者番号: 20308191