

令和元年6月11日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04569

研究課題名(和文) 親/疎水性ナノ空間を併せ持つ有機-無機ハイブリッド型多孔体の開発と触媒への応用

研究課題名(英文) Synthesis and application of novel organic-inorganic hybrid microporous materials having both hydrophilic and hydrophobic nano-spaces

研究代表者

山本 勝俊 (Yamamoto, Katsutoshi)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：60343042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,460,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らが開発した特異な有機-無機ハイブリッド型多孔体KCS-2の研究成果を利用・発展させ、新規材料の創製と応用について検討した。原料とする有機シランや合成時に共存させる無機あるいは有機物質を変化させることにより、様々な構造・化学組成を有する新規物質が得られ、いくつかについては結晶構造の解明に成功した。細孔を有する物質も得られており、特異な吸着剤や触媒担体、ブレンド材などとしての応用が期待できる。KCS-2をイオン交換することにより固体酸性が発現することを見だし、遷移金属種の導入にも成功した。しかし得られた物質は構造安定性が低く、触媒として利用できる反応系を見いだすことはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により多様な結晶構造・化学組成を有する新規有機-無機ハイブリッド物質を創製することができた。その特異な構造・表面特性を活かし、吸着・分離剤や高分子材料への添加剤の開発、あるいは錯体触媒の固定を通じた新しい触媒プロセスの開発など、今後の幅広い応用・展開が期待できる。両親媒性を有する原料の自己組織化を利用した本研究の合成手法は、他の様々な材料合成にも容易に適用でき、今後の材料開発研究への発展にも寄与できる。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing a variety of novel organic-inorganic crystalline materials having various crystal structures and chemical compositions by employing bridging or terminal organosilanes and organic/inorganic structure-directing agents. We have also succeeded in determining the crystal structures of several materials by the powder X-ray diffraction analysis. Some of them are proved to have porous structures, and they would be applicable to novel adsorbents, catalyst supports, or additives for polymers. One of the materials KCS-2 showed acid properties after ion-exchange, and some transition metals were stably introduced into KCS-2. However, their application to catalysts seemed difficult due to their low structural stability.

研究分野：無機材料工学

キーワード：有機-無機ハイブリッド 多孔体 親疎水性 自己組織化 粉末X線回折 構造解析 触媒 両親媒性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

規則正しく配列した、均一な大きさのナノ空間を持つゼオライトは、その特徴的な構造・物性から盛んに研究され、工業的にも触媒や吸着剤として利用されてきた。一般に、多孔性物質の触媒活性や吸着性能はその表面親疎水性に左右され、特に有機物の反応に対する触媒活性の向上には、有機基導入などによる多孔体表面の疎水性向上が有効とされている。しかし、結晶性物質であるゼオライトの結晶骨格への有機基導入は、その構造的な制約から非常に困難であり、研究代表者らによる研究(*Science* **300**, 470-472, 2003)などわずかな例がある程度である。

本研究開始の直前、研究代表者らは、非常に特異な細孔空間を持つ有機-無機ハイブリッド型ゼオライト様多孔体を合成することに成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7994-7998, 2015)。KCS-2 と名付けたこの物質は、シラノール基を持つ親水的なシリケート層と有機架橋された疎水的なシリケート層が交互に積層してできている。これら 2 つのシリケート層それぞれには 8 員環に相当する細孔が存在し、さらにそれらの層をゼオライトの 12 員環細孔に相当する大細孔が垂直に貫いている。そのため、「隣接した親水的なナノ空間と疎水的なナノ空間が 3 次元細孔により繋がっている」という、これまでに類を見ないユニークな細孔構造が形成されている。親水的な表面は遷移金属カチオンやクラスターを安定に固定するのに適しており、疎水性ナノ空間は有機反応物に対する親和性が高いことを考えると、研究代表者らが開発した特異な多孔質材料、および同様の合成により新しく得られる有機-無機ハイブリッド型多孔体を利用することにより、触媒活性種の安定的な固定と有機反応分子との親和性を兼ね備えた、新しい触媒を開発することができるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、研究代表者ら自身が合成した「疎水性ナノ空間と親水性ナノ空間が交互に配列した有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2」の研究成果を発展させ、(1) その合成手法を応用し、またこれまでのゼオライト合成の経験で得られた知見を利用しながら、新規構造(より大きな細孔空間、異なる細孔形状)を持つハイブリッド型多孔体を創製すること
(2) KCS-2、および上記(1)で新たに創製されたハイブリッド型多孔体を利用し、触媒活性種の安定性と有機反応物に対する表面親和性を両立させた高性能触媒を開発すること
を目的とする。表面特性が制御されたナノ空間を持つ特異な多孔体を利用することにより、これまでにない新しい触媒の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 新規ハイブリッド型多孔体創製では、研究代表者ら自身が開発した KCS-2 の合成手法を応用しながら材料開発を行う。KCS-2 合成におけるポイントは、原料のひとつである架橋型有機シランから脂質二重層に類似した中間構造体を水溶液中に形成させ、その親/疎水的部位が分離した構造を写しとるように、他の原料とともに結晶化させるというところにあり、これにより親水層と疎水層が交互に積層した構造を形成させることができる。これを踏まえた上で、
・様々な架橋型および末端型有機シランを原料に用いて合成を行う
・無機または有機 Structure-directing agent (SDA) を利用して合成を行う
・アルミノリン酸塩型など、ケイ酸塩型以外の骨格組成を持つ物質の合成を行う
というアプローチにより新規構造物質の探索を行う。

得られた物質の結晶構造は粉末 X 線回折により確認する。これが未知構造物質であった場合は、単色化された光源と高速検出器を用いて高分解能 X 線回折データを得るとともに、それに基づき結晶構造を決定する。これに並行して、熱分析により構造安定性を、窒素吸着測定により細孔径・細孔容積を評価し、固体 NMR 測定により局所構造についての情報を集める。これらの結果を蓄積し、結晶構造決定のためのデータとして役立つ。

(2) (1)で新たに得られた物質や KCS-2 を利用して、有機反応物に対する親和性の高い触媒を開発する。KCS-2 はアルミノシリケート骨格を持つため、まずはイオン交換を通じ固体酸性質を発現させることを狙う。イオン交換条件を整えながら、KCS-2 骨格を破壊することなく、酸性質を示す物質を得ることを目指す。また、KCS-2 の親水的細孔空間に存在するシラノール基をアンカーとした金属の固定を試みる。まずはチタン種の導入から始め、アルコール溶媒にチタンアルコキサイドを溶解させ、そこに分散させた KCS-2 のシラノール基と Ti-O-Si 結合を形成させながら導入する。得られた物質のチタンの状態および含有量を確認し、ヘキセンの過酸化水素酸化をモデル反応として触媒活性を評価する。

4. 研究成果

原料とする有機シランや共存させる無機あるいは有機 SDA を変化させることにより、様々な新規構造物質を得ることに成功した。KCS-2 で用いた bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB) に類似した構造の bis(triethoxysilyl)biphenyl を用いて合成したところ、ユニットセルサイズの大きな未知構造物質 KCS-3 が得られ(図 1 上緑線)。粉末 X 線構造解析により、この KCS-3 の結晶構造を決定することに成功した(図 1 下)。KCS-3 も KCS-2 と同様に、有機基で架橋された親油的シリケート層と Q²ケイ素で架橋された親水的シリケート層が交互に積層した構造をとっており、窒素吸着測定からも示唆されたとおり、親油的シリケート層には架橋有機基同士の

間にスリット状の細孔が存在することがわかった。また、KCS-2と同じBETBを原料にして、無機SDAとしてリチウムを共存させて合成したところ、別の未知構造物質KCS-4を得ることができた(図1上黄線)。KCS-4についても結晶構造の決定に成功しており、ここでもシリケート層が積層した構造をとっていることが明らかになった。(結晶構造図はMicropor. Mesopor. Mater., 284, 2019, 16-24(下記5〔雑誌論文〕の参照))

一方で、原料として末端有機基を持つ有機シランを用いたところ、比較的結晶性の良い未知構造物質を数多く得ることができた。そのいくつかについては結晶構造が決定されており、多孔性を示すものも存在した(結晶構造図はRSC Advances, 9, 2019, 2641-2644(下記5〔雑誌論文〕の)を参照)。ジメチルジエトキシシランのような二置換有機シランからも結晶性生成物が得られることを明らかにしており、今後の幅広い展開が期待できる。また、ゼオライトからの連想で合成原料を末端有機シランから末端有機リン酸へと展開させ、複数の結晶性多孔質アルミノリン酸化合物を得ることに成功した。得られたアルミノリン酸化合物のひとつは12員環細孔を持つ層状アルミノリン酸シートが積層した構造を持つとみられ(図2)、層間拡張や触媒活性種の層間導入が期待できることから、均一系触媒の不均一化などの応用研究へ発展させたい。

次に、tetramethylammoniumのような、ゼオライト合成によく用いられる有機四級アンモニウムを有機SDAに用い、架橋型有機シランBTEBから合成を行った。有機四級アンモニウムを単独で用いた場合には固体生成物は得られなかったが、塩化ナトリウムのような無機塩を共存させることにより結晶性生成物が得られた。有機四級アンモニウムの種類だけでなく、共存させる無機塩によっても生成相は変化した(図3)。X線結晶構造解析により、この物質はPOSSに類似したかご状構造を持つシルセスキオキサンである可能性が示唆されており、高分子材料へのブレンド材などとしての応用が期待される。

KCS-2を塩化アンモニウム水溶液中で処理したところ骨格外Na⁺はほぼ完全にNH₄⁺へと交換することができた。イオン交換後のKCS-2からの昇温脱離スペクトルを測定したところ、ゼオライトと同程度の高温でのアンモニアの脱離が観察され(図

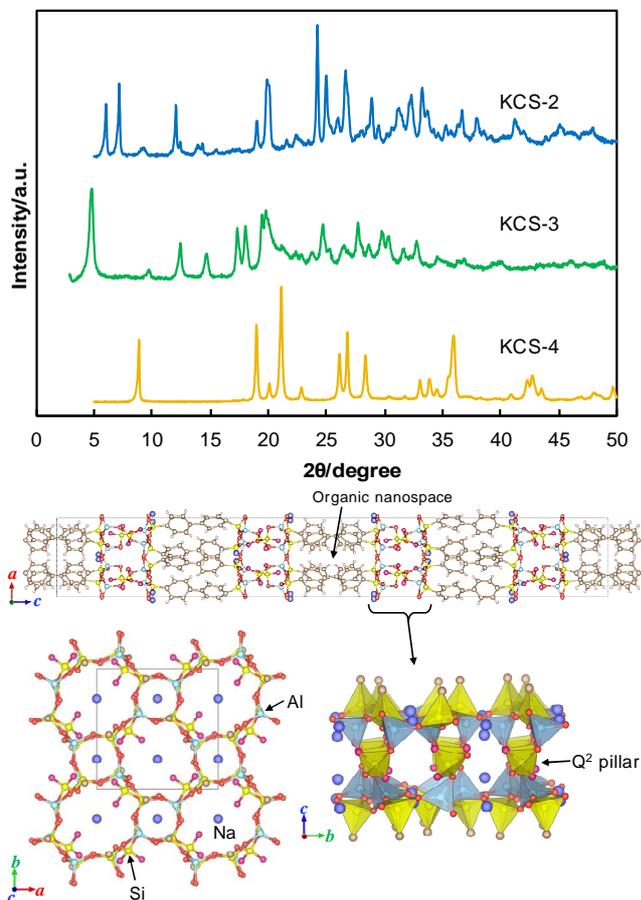


図1.(上) KCS-3, KCS-4のXRDパターン, (下) KCS-3の結晶構造図。

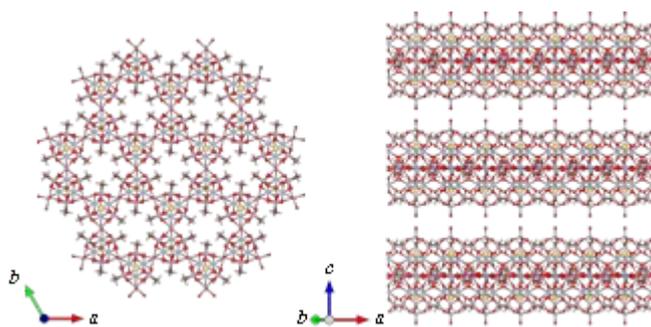


図2. アルミノリン酸骨格を持つ物質の結晶構造図。

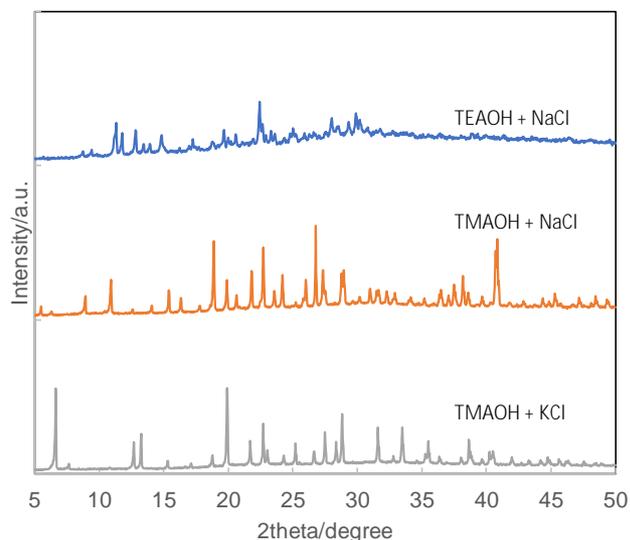


図3. 有機SDAを用いて得られた物質のXRDパターン。

4) この物質がゼオライト同様の強い固体酸性を示すことが示唆された。Na⁺は直接 H⁺とのイオン交換も可能であり、希薄な酢酸を用いて処理することにより骨格構造を維持したままほぼ完全に H⁺へのイオン交換が進行した。H⁺とイオン交換した KCS-2 では熱安定性の低下が見られたため、比較的低温での液相酸触媒反応などへの適用を検討したが、この触媒に適切な反応系を見いだすことはできなかった。また KCS-2 のシラノール基をアンカーとした Ti の固定を試み、KCS-2 への Ti の導入は確認できたが、得られた物質はヘキセンの過酸化水素酸化には触媒活性を示さなかった。Ti が 6 配位状態で導入されたため酸化触媒活性を示さなかったものと考えられる。同様にして他の遷移金属種等も固定できることを確認したが、結晶構造の劣化が見られたこともあり、これらの金属を触媒活性種として利用できる触媒反応系を見つけたことはできなかった。

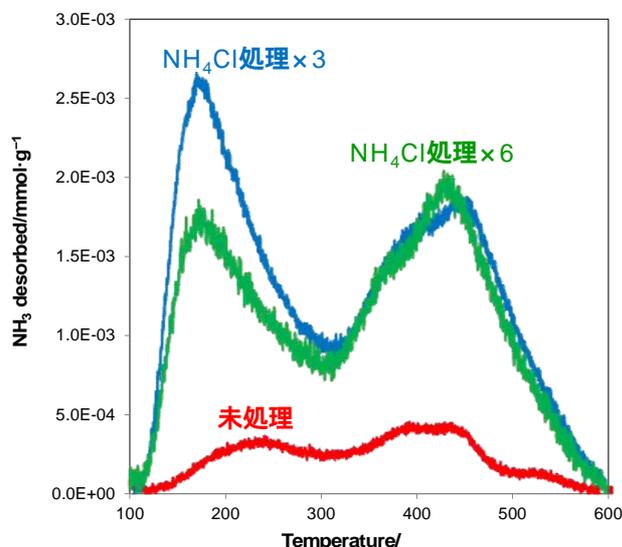


図4．塩化アンモニウム水溶液中でイオン交換した KCS-2 の昇温脱離スペクトル (m/z=16)。

5．主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

Takuji Ikeda, Takuma Nakaoka, Katsutoshi Yamamoto, "Synthesis, crystal structure and physicochemical properties of organic-inorganic compounds KCS-3 and KCS-4", *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 2019, 16-24, 査読有

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.010

Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Yuusuke Tsukamoto, Takuma Nakaoka, "Novel crystalline organic-inorganic hybrid silicate material composed of the alternate stacking of semi-layered zeolite and microporous organic layers", *RSC Advances*, 9, 2019, 2641-2644, 査読有

DOI: 10.1039/C8RA09908A

池田拓史, 山本勝俊, 「両親媒性ナノ空間を持つ有機・無機ハイブリッド多孔体 KCS-2」, *日本結晶学会誌*, 60, 2018, 225-226, 査読有

DOI: <https://doi.org/10.5940/jcrsj.60.225>

山本勝俊, 池田拓史, 「アルカリ土類金属含有多孔質シリケートを経由するゼオライト合成ルート開発の展望」, *触媒*, 60, 2018, 266-272, 査読有

<https://www.shokubai.org/jnl/top?volume=60&issue=5>

山本勝俊, 「ヘテロ配位金属種の導入による結晶性ナノ多孔体の開発」, *化学工業*, 10, 2017, 749-754, 査読有

Masahiro Kanno, Takahiro Yamada, Takuji Ikeda, Hideaki Nagai, Hisanori Yamane, "Thermoelectric properties of Na₂ZnSn₅ dimorphs with Na atoms disordered in tunnels", *Chemistry of Materials*, 29, 2017, 859-866, 査読有

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04896

Naoto Nakazawa, Takuji Ikeda, Norihito Hiyoshi, Yuka Yoshida, Qiao Han, Satoshi Inagaki, Yoshihiro Kubota, "A microporous aluminosilicate with 12-, 12-, and 8-ring pores and isolated 8-ring channels", *Journal of the American Chemical Society*, 139, 2017, 7989-7997, 査読有

DOI: 10.1021/jacs.7b03308

Takuji Ikeda, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, "Unusual helical disorder of Na atoms in the tunnel structure of thermoelectric compound Na_{2+x}Ga_{2+x}Sn_{4-x} at high temperature", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 2017, 20141-20149, 査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05727

[学会発表](計 4 1 件)

池田拓史, 「マルチプローブを使った規則性ナノ空間物質の構造解析」, ナノ多孔性材料とその産業応用に関する先導的研究開発委員会第 12 回研究会, 2019 年

Katsutoshi Yamamoto, Takuji Ikeda, Yusuke Tsukamoto, Takuma Nakaoka, "Synthesis of crystalline organic-inorganic hybrid silicates from terminal organosilanes" ZMPC2018, 2018 年

Takuji Ikeda, Yusuke Tsukamoto, Takuma Nakaoka, Katsutoshi Yamamoto, "Crystal

- structures of organic-inorganic hybrid compounds KCS-3 and KCS-5" ZMPC2018, 2018 年
- 池田拓史, 塚本悠介, 山本勝俊, 「固体 NMR と粉末 X 線回折による有機-無機ハイブリッド化合物の ab-initio 結晶構造解析」, 第 63 回固体 NMR・材料フォーラム, 2018 年
- 山田高広, 菅野雅博, 池田拓史, 永井秀明, 高津浩, 陰山洋, 山根久典, 「Na を内包したトンネル構造を有するジントル相のディスオーダー」, 第 15 回日本熱電学会学術講演会, 2018 年
- 山田高広, 菅野雅博, 池田拓史, 永井秀明, 高津浩, 陰山洋, 山根久典, 「Na を内包したトンネル構造を有するジントル化合物のディスオーダー」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年
- 山本勝俊, 池田拓史, 塚本悠介, 「末端有機基を持つ有機-無機ハイブリッド型多孔体の開発」, 第 48 回石油・石油化学討論会, 2018 年
- 山本勝俊, 池田拓史, 「有機シランの自己組織化による有機-無機ハイブリッド型多孔体合成」, 第 48 回石油・石油化学討論会, 2018 年
- 稲垣怜史, 吉田友香, 中津直人, 池田拓史, 仲井和之, 窪田好浩, 「GCMC 法による新型ゼオライト YNU-5 の 12 員環と 8 員環ミクロ孔との識別」, 第 32 回日本吸着学会研究発表会, 2018 年
- 池田拓史, 「ゼオライトの粉末 X 線構造解析と解析ソフトウェア高度化への貢献」, 日本結晶学会 2018 年度年会, 2018 年
- 池田拓史, 塚本悠介, 山本勝俊, 「粉末 X 線回折と固体 NMR を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の ab-initio 構造解析」, 日本結晶学会 2018 年度年会, 2018 年
- 山本勝俊, 池田拓史, 今津舞香, 「Spiro-5 を持つ新規 12 員環ジソシリケート」, 第 34 回ゼオライト研究発表会, 2018 年
- 池田拓史, 吉田友香, 中海直人, 稲垣怜史, 窪田好浩, 「アンモニウムイオン交換および酸処理したゼオライト YNU-5 の構造解析」, 第 34 回ゼオライト研究発表会, 2018 年
- 津野地直, 池田拓史, 日吉範人, 可愛川和希, 山崎義貴, 今榮一郎, 定金正洋, 佐野庸治, 「高異方性構造ユニットによるゼオライトナノシートの実用的合成」, 第 34 回ゼオライト研究発表会, 2018 年
- 山田高広, 池田拓史, 永井秀明, 山根久典, 「p 型の $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の合成と熱電特性」, 第 65 回応用物理学会春期学術講演会, 2018 年
- 山本勝俊, 中岡琢磨, 池田拓史, 「有機-無機ハイブリッド型多孔体 KCS-2 の酸性質の評価」, 触媒学会第 121 回触媒討論会, 2018 年
- 山本勝俊, 「有機-無機ハイブリッド型多孔体の来し方行く末」, 触媒学会規則性多孔体研究会第 23 回セミナー, 2018 年
- 塚本悠介, 中岡琢磨, 池田拓史, 山本勝俊, 「結晶性有機-無機ハイブリッド型新規層状アルミノシリケートの合成と物性評価」, 石油学会第 66 回研究発表会, 2017 年
- 塚本悠介, 池田拓史, 山本勝俊, 「両親媒性多孔体 KCS-2 の物性」, 石油学会第 66 回研究発表会 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2017 年
- 山本康司, 中岡琢磨, 池田拓史, 山本勝俊, 「架橋有機シランを用いた有機-無機ハイブリッド型シリケートの開発」, 石油学会第 66 回研究発表会 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2017 年
- ① 池田拓史, 「リートベルト解析の実際 実験室系 X 線回折計による測定と解析」, 日本結晶学会講習会「粉末 X 線解析の実際」, 2017 年
- ② 池田拓史, 「無機結晶解析の実際, 解析における注意と手順, 構造モデルの導出と精密化」, 日本結晶学会講習会「粉末 X 線解析の実際」, 2017 年
- ③ Takahiro Yamada, Masahiro Sugano, Takuji Ikeda, Hideaki Nagai, Hisanori Yamane, "Thermoelectric Zintl compounds with Na atoms disordered in tunnel frameworks", 36th International Conference on Thermoelectrics, 2017 年
- ④ 山本勝俊, 「ゼオライト合成の基礎の基礎」, 日本ゼオライト学会第 25 回ゼオライト夏の学校, 2017 年
- ⑤ 池田拓史, 「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」, 日本ゼオライト学会第 25 回ゼオライト夏の学校, 2017 年
- ⑥ 山田高広, 池田拓史, 永井秀明, 山根久典, 「 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の緻密焼結体の作製と熱電特性」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年
- ⑦ 山田高広, 池田拓史, 永井秀明, 山根久典, 「 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の緻密バルク体の作製と熱電特性」, 第 14 回日本熱電学会学術講演会, 2017 年
- ⑧ 松浦俊一, 池田拓史, 山本勝俊, 「両親媒性を有する有機-無機ハイブリッド多孔体の酵素反応への応用」, 第 69 回日本生物工学会大会, 2017 年
- ⑨ 塚本悠介, 池田拓史, 山本勝俊, 「有機-無機ハイブリッド型層状アルミノシリケート材料の合成とその応用」, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017 年
- ⑩ 佐藤宗太, 宇根元篤, 池田拓史, 折茂真一, 磯部寛之, 「ナノチャンネルをもつ大環状芳香族分子の結晶によるリチウムイオン電池の大容量負極材料」, 第 58 回電池討論会, 2017 年
- ⑪ 山本勝俊, 塚本悠介, 中岡琢磨, 山本康司, 池田拓史, 「有機-無機ハイブリッド型層状物質の結晶化」, 日本ゼオライト学会第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017 年

- ③② 池田拓史, 塚本悠介, 中岡琢磨, 山本勝俊, 「実空間法を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の結晶構造解析」日本ゼオライト学会第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017 年
- ③③ 池田拓史, 「BVS3D マッピングによるナノ細孔中のアルカリ金属イオンの分布と拡散経路の推定」, 日本ゼオライト学会第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017 年
- ③④ 中岡琢磨, 山下耕平, 池田拓史, 山本勝俊, 「両親媒性多孔体 KCS-2 の合成条件の検討」, 石油学会第 65 回研究発表会, 2016 年
- ③⑤ 中岡琢磨, 池田拓史, 山本勝俊, 「有機シラン化合物を用いた新しい有機-無機ハイブリッド多孔質材料の合成」, 石油学会第 65 回研究発表会 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2016 年
- ③⑥ 中岡琢磨, 山下耕平, 池田拓史, 山本勝俊, 「有機シランを用いた有機-無機ハイブリッド材料の合成」, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, 2016 年
- ③⑦ Takuma Nakaoka, Takuji Ikeda, Ami Irida, Miki Kawano, Katsutoshi Yamamoto, “A microporous crystalline aluminosilicate film with amphiphilic adsorption properties”, *Advances in Functional Materials* 2016, 2016 年
- ③⑧ 塚本悠介, 池田拓史, 中岡琢磨, 山本勝俊, 「末端有機シランを用いた新規層状シリケート材料の合成」, 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016 年
- ③⑨ 中岡琢磨, 山本康司, 山本勝俊, 「両親媒性多孔体 KCS-2 の触媒への応用」, 第 46 回石油・石油化学討論会, 2016 年
- ④⑩ 塚本悠介, 池田拓史, 中岡琢磨, 山本勝俊, 「末端有機基を持つ有機-無機ハイブリッド型アルミノシリケートの合成とその物性」, 日本エネルギー学会西部支部第 1 回学生・若手研究発表会, 2016 年
- ④⑪ 中岡琢磨, 池田拓史, 山本康司, 山本勝俊, 「有機-無機ハイブリッド多孔質材料 KCS-2 の物性評価」, 日本エネルギー学会西部支部第 1 回学生・若手研究発表会, 2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 池田 拓史

ローマ字氏名:(IKEDA, takuji)

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 化学プロセス研究部門

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 60371019

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。