

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14096

研究課題名(和文)有機-無機ハイブリッド化を経由するシングルレイヤーゼオライトの合成

研究課題名(英文)Crystallization of single layer zeolites via organic-inorganic hybridization

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライトは触媒や吸着剤として広く利用されており、これを“シングルレイヤー”、すなわちユニットセルの厚さ程度に薄膜化できれば細孔内に入らない大きな分子に対しても高い触媒活性・吸着性能を示すと期待できる。研究代表者らは、末端有機基を持つ有機シランの自己組織化により、様々な種類の有機基・結晶構造・元素組成を有する有機-無機ハイブリッド物質を合成することに成功し、これらの物質がゼオライト様シリケート薄膜と末端有機基が交互に積層した構造を持つことを明らかにした。一部の物質は、その構造から予想されるように、有機溶媒中で層剥離が起こり薄膜化させることができた。

研究成果の概要(英文)：The delamination of zeolites would be a promising approach to create high-performance catalysts or adsorbents for bulky organic molecules. This research work employed terminal organosilanes to synthesize a series of novel organic-inorganic hybrid materials that could be delaminated into thin silicate films. The X-ray structure analysis demonstrated that the obtained materials were composed of the alternative stacking of thin zeolitic silicate layers and organic layers. Several novel materials having various organic groups, crystal structures and/or chemical compositions have been successfully synthesized so far, and some materials can be delaminated by simple treatment in organic solvents to become single-layer zeolites.

研究分野：無機材料工学、触媒工学

キーワード：有機-無機ハイブリッド ゼオライト 自己組織化 親疎水性 層剥離 薄膜 多孔体

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの細孔を持つゼオライトは触媒や吸着剤として広く利用されている。その高い触媒活性・吸着性能は、細孔の内部にある広い細孔内表面を反応場や吸着場として小さな分子に提供することにより実現されるが、細孔サイズより大きな分子は内表面を利用することはできない。そこで、大きな分子もその内表面を利用できるように、ゼオライトを薄膜化し、内表面を露出させようとする研究が行われている。それらの研究では、粘土鉱物のような層状のゼオライト前駆体を層剥離することにより薄膜化している。しかし、ゼオライト前駆体のシリケート層は、互いに共有結合はしていないものの、水素結合により比較的強く結合しており、必ずしも十分な層剥離が行われず、またその剥離処理の間にシリケート層自身も加水分解を受け、構造の劣化が起きてしまう。そのため、容易に層剥離可能な薄膜状ゼオライト様シリケート物質の開発が重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発した有機-無機ハイブリッド型ゼオライト様多孔体 KCS-2 (引用文献、) の合成スキームを応用し、層剥離可能な、ユニットセル程度の厚さの薄膜状ゼオライトを合成することを目的とした。KCS-2 は薄膜状シリケートの無機層とそれを架橋する有機層が交互に積層して形成されており、この積層構造は架橋型有機シランが作る脂質二重層に類似した前駆体を經由してできると考えられる。本研究では、末端型有機シランが加水分解してできる両親媒性分子から上記のような脂質二重層類似前駆体を形成させ、その前駆体間に薄膜状シリケートを結晶化させる。このようにして得られる物質では、結晶性シリケート薄膜が有機物の疎水性相互作用により緩く繋がって積層しているため、例えば有機溶媒に分散させ、溶媒和させることによって薄膜状に剥離できると期待できる。また剥離後のシリケート薄膜は有機基に覆われた親油的な外表面を持つため、大きな有機反応分子に対して高い親和性を持つ材料への応用が期待できる。

3. 研究の方法

前述の KCS-2 に倣い材料合成を行った。KCS-2 ではケイ素源に架橋型有機シランを用いたが、本研究では末端型有機シランを用いた。この末端型有機シランを塩基性条件下で加水分解させ、100 程度の低温で水熱合成し、結晶性生成物を得た。有機シランが持つ末端有機基や共存させるアルカリ金属種、水熱合成温度などを変化させながら、合成条件を最適化した。

得られた物質の粉末 X 線回折測定を行うとともに、固体 NMR、熱重量分析、元素分析などのキャラクタリゼーションを行った。また、

窒素吸着測定により表面積や細孔容積を、水・ベンゼン吸着測定により親疎水性をそれぞれ評価した。

4. 研究成果

(1) 末端有機基としてフェニル基を持つフェニルトリエトキシシランをケイ素源に用い、合成温度や原料混合比などを変化させながら水熱合成したところ、低い H_2O/Si 比を持つ母ゲルから結晶性物質 (以下、KCS-5 と呼ぶ) を得ることに成功した。X 線結晶構造解析により、この KCS-5 は結晶性シリケート層とフェニル基からなる有機層が交互に積層した構造を持つことを明らかにした (図 1 (a))。これは、本研究での想定通り、この物質が脂質二重層のような前駆体を經由して結晶化したことを強く示唆している。また、そのシリケート層は 110 方向から見た SOD 型ゼオライトと同じトポロジーを持っており (図 1 (b), (c))、本研究が目的としている、薄膜状ゼオライトと末端有機基からなる有機層が交互に積層した構造を持つ物質であることを示している。

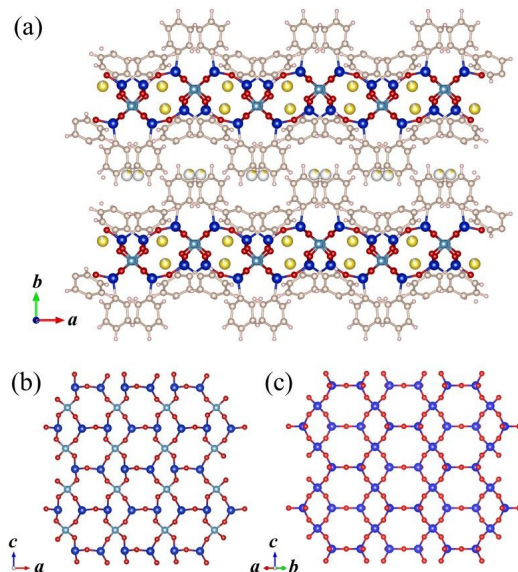


図 1 (a) KCS-5 の結晶構造, (b) KCS-5 のシリケート層, (c) 110 方向から見た SOD 型ゼオライト.

(2) KCS-5 の構造は非常に安定であり、空气中でフェニル基が燃焼する 500 程度まではその構造が保持された。また、水あるいは様々な有機溶媒中で加熱、攪拌あるいは超音波処理してもその構造は変化しなかった。

KCS-5 の窒素吸着測定では相対圧 0 付近に吸着ステップが見られ、マイクロ孔の存在が示唆された (図 2)。ここで見られる細孔は有機層の末端フェニル基の間に見られる楕円形の一次元細孔であり (図 1 (a))、構造から予想される通り、ベンゼンに対して大きな飽和吸着量を示す親油的な細孔であった。

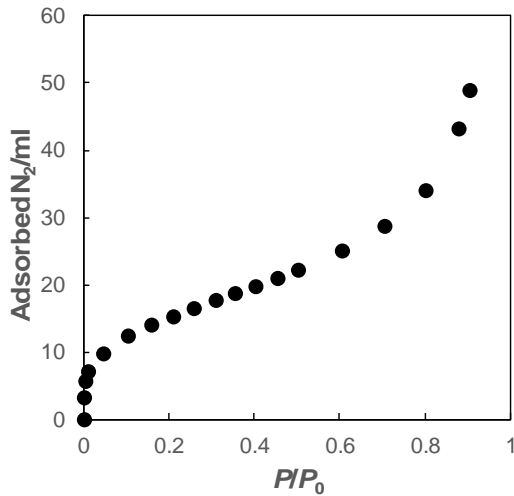


図2 KCS-5の窒素吸着等温線。

(3) KCS-5と同様の合成条件で、他の末端有機基を持つ有機シランをケイ素源にして合成したところ、様々な未知物質が得られた(図3)。これまでに結晶構造が解明されたものだけでも6種類の新規物質を得ることに成功しており、結晶構造が未解明のものを含めると20種程度の新規物質が得られている。直鎖アルキルシランを用いた場合には炭素鎖が長い有機シランほど生成物の層間距離が大きく、ここからも研究計画時に想定した、脂質二重層類似構造体を経由する結晶化スキームが支持された。

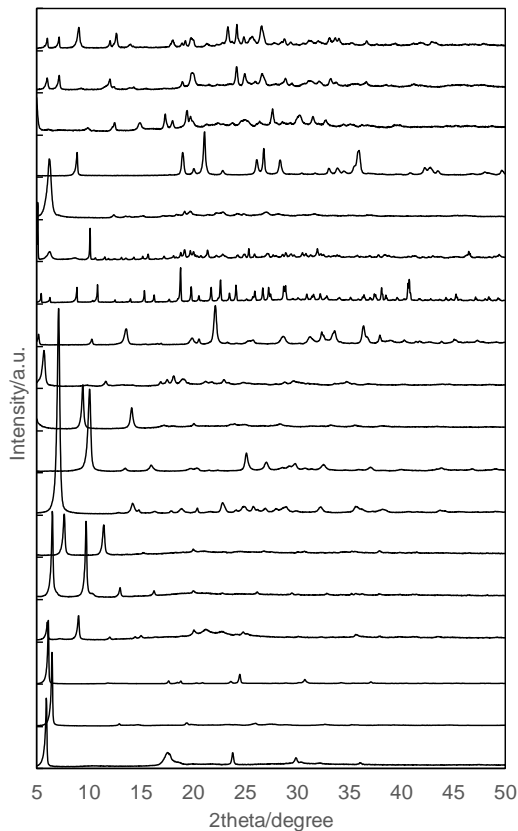


図3 様々な末端有機シランから合成された生成物のXRDパターン。

原料シランの有機基の変化は、単に生成物の層間距離を変化させるだけでなく、シリケート層の結晶構造を変化させる場合もあった。多くの場合6員環と4員環からなる結晶性シリケート層が得られる一方で、大きな有機基を持つ有機シランからは8員環を持つシリケート層も得られたことから、有機基の立体障害によりシリケート層の結晶構造が変化することが示唆された(図4)。

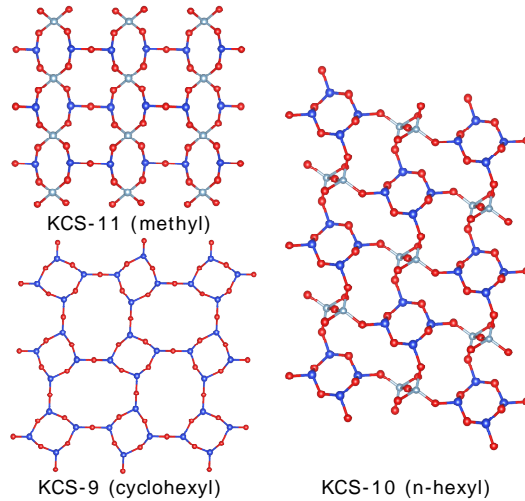


図4 シリケート層の結晶構造。(左上)メチル基を持つKCS-11,(左下)シクロヘキシル基を持つKCS-9,(右)n-ヘキシル基を持つKCS-10。

(4) 前述のように、フェニル基を持つKCS-5を有機溶媒中で処理しても構造の変化は見られなかったが、メチル基を持つKCS-11をアルコール中で処理するとX線回折角の低角度側へのシフトが見られ、層間の膨潤が示唆された。回折角のシフト幅はアルコール分子のサイズに応じて大きくなった。その一方でn-ヘキサンやトルエン中で処理した場合には回折角の変化は見られなかった。次に、かさ高いアダマンタノールを加えた1-プロパノール中でKCS-11を処理したところ、処理前には見られなかったチンダル現象が見られるようになり、層剥離が起こったことが示唆された。

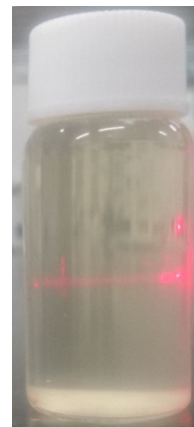


図5 アダマンタノールで処理したKCS-11で見られたチンダル現象。

(5) 末端有機シランに代わり末端有機ホスホン酸を用い、アルミナとともに水熱合成すると、アルミノリン酸骨格を持つ未知構造物質が得られた。ここから、この合成手法は様々な原料に適用可能であり、シリケート以外の組成を持つ物質への展開の可能性が示された。何れの物質も結晶構造は解明されていないが、特異的に親油のあるいは特異的に親水的なマイクロ孔吸着を示す物質も見られ、結晶構造と関係した表面親和性が現れていると考えられる。

<引用文献>

K. Yamamoto, A. Irisa, M. Kawano, T. Ikeda, *Chem. Lett.* **43**(3), 376, 2014.
T. Ikeda, N. Hiyoshi, S. Matsuura, T. Kodaira, T. Nakaoka, A. Irisa, M. Kawano, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7994, 2015.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計7件)

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、2018.1.19、北九州学術研究都市産学連携センター(福岡県)。

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、第33回ゼオライト研究発表会、2017.12.1、長良川国際会議場(岐阜県)。

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、第33回ゼオライト研究発表会、2017.12.1、長良川国際会議場(岐阜県)。

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、2017.11.17、とりぎん文化会館(鳥取県)。

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、2017.5.24、タワーホール船堀(東京都)。

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、2016.11.23、福岡大学(福岡県)。

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、2016.11.18、京都リサーチ

パーク(京都府)。

6. 研究組織

(1)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

(2)研究協力者

池田 拓史(IKEDA, Takuji)