

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05271

研究課題名(和文) ミセル頭部の高密度性と選択性を利用した構造転写による二次元官能基場の創生

研究課題名(英文) Development of multidimensional surfaces by utilising high density and selectivities of head groups of micelles

研究代表者

吉武 英昭 (YOSHITAKE, HIDEAKI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20230716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高分子には吸着点、反応点、活性点となる官能基を高密度に導入できるが、分子鎖が凝集し、多くの官能基が露出しにくい。本研究では高密度と全露出を共に実現が、官能基鎖の運動自由度、内部自由度の抑制、固い骨格構造、メソ構造規則性の三要素に還元されることに着目、界面活性剤ミセルと官能基を有するシランとの選択結合を活用して、骨格を成すシリカ前駆体と共縮合、様々なメソ構造性固体を調製し、吸着特性、触媒反応性を検討した。その結果、従来よりはるかに大きな吸着容量、触媒反応性が実現した。特に飲料水の浄化のためのヒ酸イオンの吸着、バイオ燃料合成のためのエステル交換反応では目覚ましい結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球の資源利用の最適化として究極のアプローチは、原子当たりの物質の高機能化である。これは原子当たりあるいは単位重量当たりで吸着量、触媒活性、電流などを表すことで比較できるため、一般に理解が簡単な指標を提供する。高分子では適当な官能基を欲しい位置に導入することが比較的簡単のため、高い密度で吸着点や触媒活性点を導入することが可能であるが、分子間力で凝集しやすいため多くの場合これらの官能基は外部に露出しない。本研究では構造規則性が高く、硬いメソ構造をもつ骨格上に運動が制限された官能基を高密度に分布する合成手法を展開、高吸着容量、高触媒活性を実現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the preparation of functional polymers, it is easy to introduce much functional groups for particular purposes, e.g. adsorptions, catalyses, etc. However, the molecular chains easily agglomerate so that a large part of such functional groups are not exposed to the adsorbates and reactants. To achieve both high density and high exposure of functional groups, three structural factors are required: i) the suppression of the degree of freedom of organic tethers, ii) the rigid framework and iii) the orders in the mesoscale. In this study, the mesostructured solids are prepared to fulfill these factors by the selective chemical bond formation between the surfactant molecule and functional group of silane, which is condensed with silica precursors to make a framework of the solid. A extremely high capacity of aqueous arsenate adsorption and high catalytic activity for an ester exchange reaction are obtained.

研究分野：物質化学

キーワード：メソ構造 界面活性剤 ヒ素吸着 エステル交換反応

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 1 nm ~ 10 nm の尺度で構造規則性を持つ無機固体が様々な方法で合成できるようになっていた。ほとんどの場合同程度の大きさを持つ型剤を用いるのだが、界面活性剤ミセルは化学的性質の多様性、超構造の多様性からメソ構造の導入では好んで利用される。ただし固体の前駆体との化学結合はイオン性相互作用を問題とする場合がほとんどで、ミセル表面の官能基との選択的な結合を利用する例はほとんどなかった。

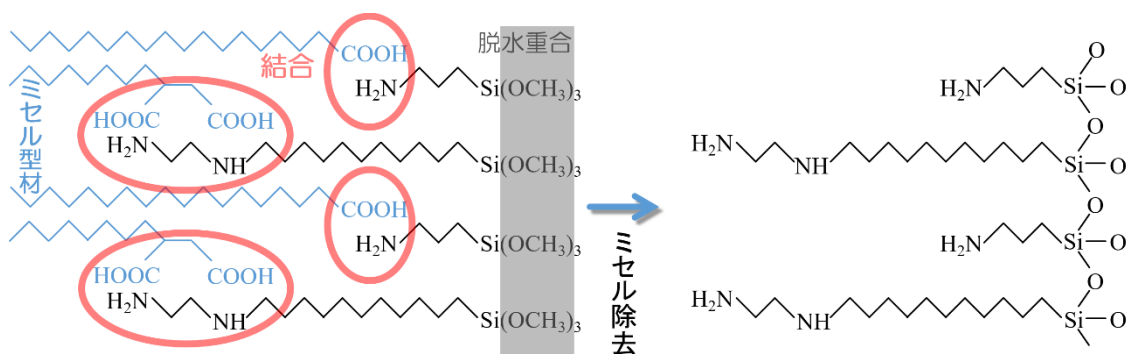
(2) 本研究の実行者は過去にアミノプロピルシランとアルコキシシランの混合物とカルボン酸ミセルからメソ細孔性物質を合成したが、これはカルボニル基とアミノ基との相互作用によりミセルが型剤として働き、シラン類の共重合により固体の骨格が形成されるという構造誘導メカニズムである。この場合はアミノプロピル基がメソ細孔表面に全て露出し、表面に改めて結合させる場合に比べて、官能基相互の干渉が弱いため、高密度で存在する。しかしながら吸着実験等の結果では、吸着質間相互作用が大きくなりすぎるため、吸着容量は限界に達していた。

### 2. 研究の目的

さらに表面官能基の高密度と全露出を共に実現するためには、①官能基鎖の運動自由度、内部自由度の抑制、②固い骨格構造、③メソ構造規則性の3点が必要となる。本研究では湿式シリカ調製において、メソ構造を誘導する界面活性剤ミセルの頭部と官能基を有するシランを選択結合させ、さらにシリカ前駆体と共に縮合させる。これにより官能基は生成固体の表面に分布する。ミセル-シラン間相互作用の選択により、官能基の位置が制御できるので、この縮合法を官能基の分布制御に用い、吸着点三次元配置による超高容量吸着媒の実現、内部運動の制限による配位制御とゲストイオンの輸送促進、多元触媒表面上の異種活性点の高密度化を可能にすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

合成は以下の手順で行った。1 価と 2 価のカルボン酸をそれぞれビーカーに混合した。それぞれの混合比は (1 価の試薬) : (2 価の試薬) =  $x : 1-x$  となるようにした。その試薬を混合したビーカーに純水とエタノールを 30.0g ずつ加え、333K の湯浴中で攪拌を行い界面活性剤を溶解させた後、カルボン酸と 1 価と 2 価のモル数と混合比が同じになるようにアミノシランを加えた。アミノシランを加えた後 1 時間室温で攪拌した後、溶液を pH が 10.5 になるように調整した。この時、塩酸または炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH 調整を行った。pH 調整を行った溶液は 310K のオープンに移し 24 時間の攪拌を行った。その後、溶液をテフロン容器に移し、373K のオープン内に静置させ 72 時間の水熱合成を行った。水熱合成後、オープンからテフロン容器を取り出し室温で 1 時間程度放置させ固体が析出した後、吸引ろ過を行い合成した試料を回収した。吸引ろ過の際に、水とエタノールを用いて回収した固体試料の洗浄を 3 度行った。その後、回収した試料を 373K のオープンで 1 週間乾燥させることで層状化合物であるポリシルセスキオキサンを得た。合成した層状化合物からミセル型材の除去を行い、吸着点となるアミノ基を表面に展開させた。塩化鉄(III)六水和物を純水と 2-プロパノールの混合溶媒に溶解させ、合成した層状化合物を加え 333K で加熱をしながら攪拌した。ろ過及び純水で洗浄し 1 日間 100°C で乾燥させた。固体を回収しこの操作を繰り返した。層剥離させた固体は塩酸を加えた溶液で攪拌させ鉄を除去した後、炭酸ナトリウム水溶液を用いて pH12.0 に調整した。こうしてポリシルセスキオキサンを得た。(Scheme 1)



Scheme 1 合成

触媒として利用する場合は、鉄の除去時間を変化させ残留する鉄量を変化させた固体を調製した。

構造解析に関しては、X線回折 (CuK $\alpha$ , 40 kV, 20 mA, 発散スリットと散乱スリットは 1°, 受光スリットは 0.15 mm, 走査速度は 1°/min, 走査ステップは 0.01)、フーリエ変換型赤外分光計 (TGS, 積算回数 16 回、分解能 4cm<sup>-1</sup>)、有機元素分析 (vario ELIII CHNOS 元素分析装置)、走査電子顕微鏡 (25kV, 12 mA) を用いて、それぞれ試料の周期構造、官能基とその化学状態、元素組成、形態を解析した。

#### 4. 研究成果

$x=1.0$  から  $x=0.4$  までの XRD ピークには層状構造特有の(100)、(200)、(300)に帰属できる回折線が確認された。 $x=0.2$  と  $x=0$  の試料では同様に(100)、(200)に帰属できる回折ピークが確認できた。なお指数付けは、試料ごとに面間隔の比より計算して確認している。(100)の間隔は、 $x=0$  から  $x=0.4$  まで  $x$  と共に増大、 $x=0.4$  から  $x=1.0$  まで  $x$  と共に減少した。

FT-IR では、2847-2849 cm<sup>-1</sup> に CH<sub>2</sub> 対称伸縮振動 ( $\nu_s$  CH<sub>2</sub>) に帰属できる吸収が出現した。さらに、2913-2917 cm<sup>-1</sup> に CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}$  CH<sub>2</sub>)、2953-2957 cm<sup>-1</sup> に CH<sub>2</sub> 非対称伸縮振動 ( $\nu_{as}$  CH<sub>2</sub>) に帰属される吸収がそれぞれ出現した。層間のカルボン酸のメチレン基の状態を確認するため 2847-2849cm<sup>-1</sup> と 2913-2917cm<sup>-1</sup> の CH<sub>2</sub> 伸縮振動に注目すると、前者は 2847-2849 cm<sup>-1</sup>、後者は 2913-2917 cm<sup>-1</sup> とほぼ一定である。高密度ポリエチレン(固体)とドデカン(液体)の CH<sub>2</sub> 伸縮振動と比較する。高密度ポリエチレン(固体)の振動数は 2850 cm<sup>-1</sup> と 2917 cm<sup>-1</sup> で、ドデカン(液体)の振動数は 2866 cm<sup>-1</sup> と 2925 cm<sup>-1</sup> である。層状固体中のアルキル基の状態は整列した固体状態に近いと結論付けられる。これはアミノ基の存在がミセル形成を阻害していないことを示唆し、シロキサン結合で構成される薄層間に板状のミセルが挿入される構造と矛盾しない。1024-1046 cm<sup>-1</sup> には Si-O-Si 逆対称伸縮振動に帰属される吸収が観測される。これは、合成過程でアミノシラン由来のメトキシシランが加水分解し、脱水縮合を経てシロキサン結合形成による高分子が生成したことを意味する。1255-1260 cm<sup>-1</sup> には CH<sub>2</sub> 変角ひねり振動( $\tau$ CH<sub>2</sub>)、1376-1380cm<sup>-1</sup> には CH<sub>3</sub> 対称変角振動( $\delta_s$ CH<sub>3</sub>)、1406-1418cm<sup>-1</sup> には COO<sup>-</sup>対称伸縮振動、1442-1454cm<sup>-1</sup> には CH<sub>2</sub> 変角はさみ振動( $\delta_s$ CH<sub>2</sub>)、1461-1468cm<sup>-1</sup> には NH<sub>2</sub> 伸縮振動、1559-1571cm<sup>-1</sup> には COO<sup>-</sup>逆対称伸縮振動、1642-1651cm<sup>-1</sup> には C=O 伸縮振動に帰属される吸収が見いだされた。これらの吸収は Scheme 1 の反応や生成物の構造と矛盾しない。

層状固体中の C と N の存在比は  $x$  の増大と共に、11 から 20 まで変化する。混合比自体とは一致しないが、増大傾向は良く一致する。

走査電子顕微鏡では全ての試料で、層状化合物であると解釈しても矛盾ない像が得られた。

層状固体から型材を除去すると、X線回折は消滅した。FT-IR ではカルボニル着のピークの消滅を確認することができた。型材除去-相剥離に利用した塩化鉄は、塩酸で洗浄して鉄を除去しているが、EDX スペクトル上では鉄のピークが消滅した。

ヒ酸の吸着に用いたところ、吸着容量は  $x=0.5$  で最大を取り、1 cmol/g を超えた。これは知られる限りでは、最大のヒ酸吸着容量である。

一方、Fe を大部分除去した後の試料を触媒として用いて、トリアセチンとメタノールのエステル交換から酢酸メチルを合成する反応では、 $x=0.9$  で活性、選択性ともに最大になった。また鉄の除去時間は 1 時間で最大選択性、2 時間で最大活性が得られた。ただし化学分析上はこれらの試料の Fe/Si 比は 3.7% と 2.6% であり、差は認められなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------