

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 4 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02805

研究課題名(和文) 精密反応制御で実現する非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の多様な機能設計

研究課題名(英文) Various functional designs of non-silica-based hybrid mesoporous materials realized by the precise reactivity control

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・材料・化学領域・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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ホスホン酸化合物の分子構造を設計することは、機能付与とともに、出発金属源との反応性を調整することに有効であり、多種多様な非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成に成功した。骨格内有機基の多様化に向けてはメソポーラス有機シリカ系材料並みの設計が視野に入り、本研究の最終目標であったビピリジンを導入したメソポーラスホスホン酸アルミニウムも実現した。無機組成を拡張に関しては整数比での精密設計が非常に重要であり、異種元素との同型置換がイメージできたことで、疎水的な表面構造を分子スケールで親水化するための方法論の提案に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ホスホン酸塩のメソポーラス構造化へ挑戦してきた結果として、多種多様な非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成法が蓄積されてきた。親水性/疎水性を分子スケールで調整した表面構造を有するナノ空間を設計することの学術的意義は化学反応に毎に相応しい環境が提供できることにある。例えば、溶媒を使用しない化学反応が実現できれば、分離プロセスに要するエネルギーの削減や環境負荷の高い化学物質の使用量低減等、社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：A wide variety of non-silica-based hybrid mesoporous materials have been successfully synthesized by the molecular design of phosphonate compounds that are useful for addition of functions and adjustment of reactivity to starting metal source. Towards the variation of organic groups within the frameworks, the design comparable to periodic mesoporous organosilica type materials is in sight. A mesoporous aluminum organophosphonate containing bipyridine linker was also realized as the final target of this study. For extending inorganic components, the precise design by considering the integer ratio of metal to phosphonate units was very important, imaging an isomorphous substitution to other metal unit to propose a methodology for controlling from hydrophobic surface to hydrophilic one in the molecular scale.

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

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

両親媒性有機分子(界面活性剤)が自己集合する性質を利用したメソポーラスシリカの合成が報告されて以来、様々な組成のメソポーラス材料が報告されている。例えば、出発原料に有機架橋シラン： $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si-R-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (R：有機基)を利用すれば、シリカ骨格と有機基が交互に配列したハイブリッド型のメソポーラスシリカまで合成できるようになっている。

多種多様な有機基の導入が報告されているシリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料で様々な応用可能性が提案されており、骨格内有機基を起点とする高度な分子設計が主流になりつつある。例えば、光エネルギーを化学反応(光合成模倣)へ転換する材料技術の開発では、空間的に或いは構造的に制限されたメソ孔表面での金属錯体の設計も可能になっている。

以上、シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の発見とその後の発展は、メソポーラス材料の設計性を大幅に拡張するための足場或いは新たな空間環境を提供したという意味での学術的価値は極めて高いが、光合成模倣のような現象を含む化学反応を扱う場として、当該材料が提供するナノ空間(疎水空間)が本当に最適なのか、という疑問を残る。

2. 研究の目的

シリカ以外の無機組成で骨格構造を構築した非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料に係る研究に於いて、有機基の多様化或いは任意の機能設計、更には無機組成の選択によるナノ空間の環境最適化を実現することを本研究の主目的とし、その波及効果として、本物質系の特異性や応用可能性も幅広く提示していく。

3. 研究の方法

研究提案者は、非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の多様化を実現する有効な手段として、出発原料である干す本さん化合物の反応性が制御できることを見出しており、本研究では、空間環境の設計指針を提示するため、非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の更なる組成設計と既存材料よりも優位な利用技術の提案を目指していく。

4. 研究成果

(1) 骨格内有機基の多様化について

ホスホン酸アルミニウム系材料を中心に、単純なアルキル基だけでなく、フェニレン架橋のホスホン酸化合物と金属源との反応性を制御する方法を提案することで構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウムの薄膜化に成功し、世界初のベンゼン環を骨格内に導入した非シリカ組成のハイブリッド型メソポーラス材料の合成を報告した。

本研究では、最初に、官能基として、チオフェン(-C-S-C-)、アミド結合(-NH-CO-)及びエーテル結合(-C-O-C-)を含む有機基で架橋された有機架橋ホスホン酸エステル3種を出発原料に選定し、界面活性剤に Pluronic F127 を用いたメソポーラスホスホン酸アルミニウムの薄膜化から開始した。

部分的に加水分解を進行させた数種類の有機架橋ホスホン酸化合物からメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜を合成した結果、XRD 測定及び TEM 観察から、酸処理の程度や Pluronic F127 との重量比を最適化することで、架橋有機基の熱的安定性が影響する場合もあるが、構造規則性の高い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見出した。

骨格内の導入する有機基のサイズアップの可能性を検証するため、この合成法をビフェニル架橋のホスホン酸エステルを出発原料とした合成にも拡張した。ホスホン酸アルミニウム薄膜のメソポーラス構造化に関する取り組みでは、構造規則性の高い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確認した(図1参照)。

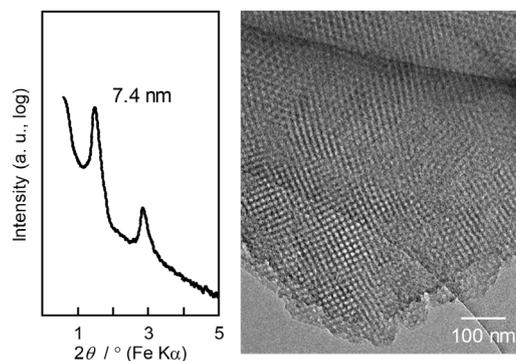


図1. ビフェニル基を骨格内を含むホスホン酸アルミニウムのメソポーラス薄膜化：低角度領域のXRD測定とTEM観察の結果

最終的には、ビピリジン架橋のホスホン酸エステルの手ルートも開拓することができ、前駆溶液の調製法には改良の余地が残っているものの、ビピリジン架橋のホスホン酸化合物からの合成でも、構造規則性の高いメソポーラスホスホン酸アルミニウムが成膜できる可能性を見出し、メソポーラス有機シリカ系材料並みの有機基の導入に道筋を付けた。

(2) 無機組成の拡張について

無機組成の拡張性を検討する際には、触媒機能を付与するための基本骨格となるベンゼン架橋及び電子移動の起点を設計するための有機化合物を想定したビフェニル架橋のホスホン酸エステルと金属源との反応性を考慮し、界面活性剤に Pluronic F127 を用いたホスホン酸チタン系材料の薄膜化を検討した。

ホスホン酸チタン系では、金属種の導入量を最少化する前駆溶液の組成を探索した結果、ホスホン酸アルミニウム系が Al:2P = 1:1 であったのに対し、Ti:2P = 2:1 の条件で構造規則性の高いメソポーラス薄膜の合成に成功した (図2参照)。混合系を構築するための極めて重要な知見であり、TiO_x を AlO_x で置換するという設計指針になった。

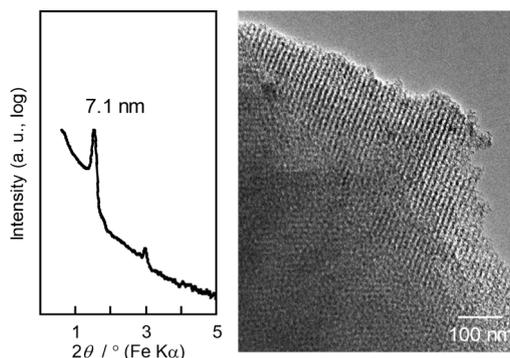


図2. ビフェニル基を骨格内に含むホスホン酸チタンのメソポーラス薄膜化：低角度領域のXRD測定とTEM観察の結果

Al/Ti 比が異なる混合系の粉体をスプレードライ法により回収し、水蒸気吸着測定による表面特性の序列化を試みた。骨格内有機基が大きいと疎水的な影響が顕著になるが、架橋有機基がビフェニルの場合でも、ホスホン酸チタン系 (Ti:2P = 2:1) に比べ、水分子が配位する AlO₄ 種を含む場合 (Al:Ti:2P = 1:1:1) により親水的な挙動が観察された (図3参照)。

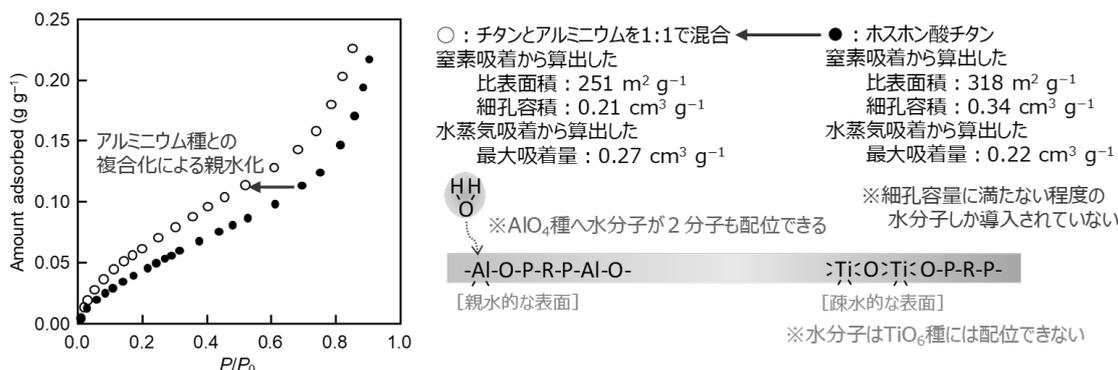


図3. ビフェニル基を含むメソポーラスホスホン酸チタンの孔内環境がアルミニウム種の混合により親水化する様子 (水蒸気吸着測定の結果) とその解釈

粉体合成の際にはビフェニル基の自己組織化の可能性を確認した。錯体触媒等の設計に有用なビピリジン架橋のホスホン酸エステルを用いた合成も実施した。界面活性剤として Pluronic F127 を中心に検討してきたが、Pluronic P123 或いはそれらの混合系での金属ホスホン酸塩のメソポーラス構造化に関する知見も収集してきた。

以上、非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の骨格内有機基の多様化に関しては有機シリカ系材料並みの実現可能性が視野に入り、無機組成の拡張に関しては整数比での精密設計が疎水的な表面構造を親水化する異種元素との同型置換を実証した。架橋有機基の分子構造やリン原子の結合位置が金属源との反応に大きく影響することも見出しているため、今後も、錯体触媒の設計を含め、触媒特性を最適化するような空間環境等を提案していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wakabayashi Ryutaro, Kimura Tatsuo	4. 巻 20
2. 論文標題 Surfactant-assisted mesostructural variation by the molecular structure of frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanoscience and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 3078 ~ 3083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1166/jnn.2020.17478	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 Kimura Tatsuo	4. 巻 8
2. 論文標題 An opportunity for utilizing earth-abundant metals through the mesostructural design of metal phosphate-based materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 25528 ~ 25547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta09419f	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 Wakabayashi Ryutaro, Kimura Tatsuo	4. 巻 25
2. 論文標題 Further understanding of the reactivity control of bisphosphonates to a metal source for fabricating highly ordered mesoporous films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 5971 ~ 5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900250	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 Torad Nagy L., Zhang Shuaihua, Amer Wael A., Ayad Mohamad M., Kim Minjun, Kim Jeonghun, Ding Bing, Zhang Xiaogang, Kimura Tatsuo, Yamauchi Yusuke	4. 巻 6
2. 論文標題 Advanced nanoporous material-based QCM devices: A new horizon of interfacial mass sensing technology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1900849 ~ 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.201900849	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10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 木村辰雄
2. 発表標題 ビフェニル基を骨格内に含む非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会（オンライン、2021.12.2-3）
4. 発表年 2021年

〔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
---------	---------