

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 6月 5日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550186

研究課題名（和文）非対称有機リンカーを用いた複組成酸化物ナノハイブリッド多孔体の創製

研究課題名（英文）Development of Porous Multi-Component Oxide Nanohybrid Materials Using Asymmetric Organic Linkers

研究代表者

前田 和之（MAEDA KAZUYUKI）

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60343159

研究成果の概要（和文）：ホスホネート基とシリコネート基を結合した非対称有機リンカー分子を用いて、アルミニウム系で 2D ヘキサゴナル構造、またジルコニウム系で 2D ヘキサゴナル相及びラメラ相の無機有機ナノハイブリッド構造体を得た。特にラメラ相では既往のメソ構造体とは異なり界面活性剤除去後もラメラ構造が保持され、ナノ多孔性を示した。いずれも複数組成の酸化物ドメインを有機リンカーにより結合した構造であることが確認された。

研究成果の概要（英文）：Inorganic-organic nanohybrid structures, 2D hexagonal in Al system and 2D hexagonal and lamellar in Zr system, by using linker molecules asymmetrically substituted with both phosphonate and silicate groups. Especially in the lamellar materials the lamellar structure was retained even after the removal of the surfactant differently from any known lamellar mesostructures. All of the materials are found to be composed of multiple oxide domains linked with organic linkers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業化学

キーワード：ナノ材料、多孔性材料、無機有機ハイブリッド材料

## 1. 研究開始当初の背景

高比表面積、規則性細孔構造を有するナノ多孔体は、吸着、分離、触媒をはじめとする多様な分野での利用が期待される重要なナノマテリアルである。材料の細孔構造、表面特性、活性部位のデザインを目的や用途に合わせて自在に行えるような材料設計が求められている。こうした中、規則ナノ構造を構築しやすく多様な構造・組成による物性制御が可能な無機酸化物系材料と、柔軟な分子構

造・分子物性の設計が可能な有機分子をナノレベルで複合化させることにより、両者の特徴を併せ持つ構造規則性無機有機ハイブリッドナノ多孔体が得られるものと期待されている。特に、メソポーラスシリカの無機有機ハイブリッドへの拡張版であるオルガノシリカの報告例は国内外に数多く、特にオルガノシリコネートとしてベンゼンジシリコネート等を用いることにより、結晶に類似した細孔壁を有する構造規則性メソポーラス

オルガノシリカが得られることが豊田中研の稲垣らにより示されている。使用するテンプレート/界面活性剤、合成条件を変えることによりメソポーラスシリカと同様の多様な構造構築が可能である。一方、シリカ系以外の物質としては、報告例は限られているものの木村らや Gomez-Alcantara らによるアルミニウムやジルコニウムを骨格に含むメソポーラスオルガノホスホネートの報告がある。しかしながら、研究開始当初の時点では、シリカ系とホスホネート系のような複数の無機酸化骨格組成を含むような構造規則性無機有機ナノハイブリッド多孔体についての報告例はなかった。

## 2. 研究の目的

多孔性金属錯体等の配位高分子では、配位特性の異なる置換基を結合した配位子を架橋リンカーとして用いることにより、異種金属間を架橋したフレームワーク構造の構築例が数多く知られている。このコンセプトを無機酸化物系に適用して、異種金属酸化物ドメインを架橋したナノ多孔性構造を構築することを着想した。しかしながら、オルガノシリカ及び金属ホスホネート等に代表される酸化物系ハイブリッドでは、異なる置換基を持つ非対称リンカーを用いて異種金属酸化物ドメインを架橋したナノ構造を有する構造規則性ナノ多孔性構造の構築例は提案者の知る限りは存在しなかった。オルガノシリコネートが主にシリコネート同士で縮合してオルガノシリカを形成する傾向があるのに対し、オルガノホスホネートは様々な金属元素と結合しナノ構造を形成しやすい特徴を有する。シリコネート基とホスホネート基という無機ユニットに対して異なる反応性を有する官能基を併せ持つ非対称リンカー分子を用いることにより、シリカドメインと金属ホスホネートドメインを架橋結合したナノハイブリッドを構築することが本研究の目的である。このような材料系では、オルガノシリカの構造指向性・安定性を保持しつつ、ホスホネートが様々な金属と結合することから組成面の自由度が高いナノハイブリッド構造体を得られ、多様なドメイン構造を持った構造規則性メソ多孔体構造を構築できる点が特色と言える。金属種、組成、合成法等を変化させることにより細孔壁内の複組成酸化物ナノドメインの形状、サイズ、配列などを制御できるものと予想された。

## 3. 研究の方法

### (1) シリコネート/金属ホスホネートハイブリッドメソ構造体の合成

シリコネート/ホスホネート基を含む非対称リンカーとして p-及び m-ホスファートフェニルトリアルコキシシラン (PPS) を合成し、

Al、Zr、Sn 等の金属源を用いて縮合させ、界面活性剤の形成するミセルを用いて組織化させることにより構造規則性ナノハイブリッドメソ構造体の合成を試みた。異なる無機ドメイン同士を結合させる非対称リンカーの有機部位に、剛直で $\pi$ - $\pi$ スタッキングしやすい芳香環を導入することで、異なる組成の酸化物ドメインを安定化させその距離を制御することができると考えた。界面活性剤を除去してナノ多孔体とするため界面活性剤の除去方法についても検討を行った。得られた材料のメソ構造及びナノドメイン構造について、組成分析のほか、透過電子顕微鏡や固体 NMR 等によるキャラクタリゼーションを行い、リンカー、金属種、組成比等による構造制御のメカニズムについて検討を行った。さらに、熱分析や窒素吸着等により化学的・熱的安定性や吸着・表面特性などの材料物性についても評価を行った。

### (2) シリコネート/ホスホネート非対称リンカーを利用したナノ構造ユニットの構築

PPS やホスファートエチルトリエトキシシラン等のシリコネート/ホスホネート非対称リンカーを用いてホスホネート基を結合させたカゴ型八量体シルセスキオキサンの合成を試みた。さらにこのユニットを骨格に含む金属ホスホネート多孔体の合成を検討した。また、シリコネート/ホスホネート非対称リンカーで表面修飾したシリカナノ微粒子を合成し、同様の多孔体の合成を目指した。

## 4. 研究成果

### (1) シリコネート/金属ホスホネートハイブリッドメソ構造体の合成

構造規則性無機有機ハイブリッドメソ多孔体のビルディングブロックとして、非対称リンカーである p-ジエチルホスファートフェニルトリアルコキシシラン (p-PPS) を合成した。また、m-異性体 (m-PPS) の合成にも成功した。以下、PPS (p-PPS または m-PPS) を塩酸により加水分解して得た固体を以下 PPS-H と称する。

p-PPS-H と擬ペーマイト (A10(OH)) を原料とし、長鎖アルキル四級アンモニウム塩及び水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) の存在下、水熱合成法により XRD より 2D へ

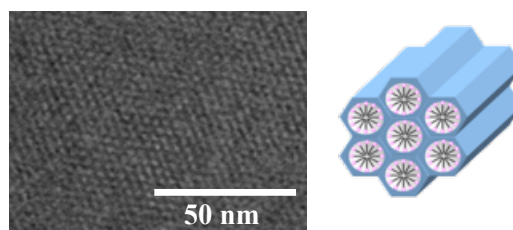


図1 p-APSのTEM像(左)及びその構造モデル(右)

キサゴナルの構造規則性を有すると考えられるメソ構造体 APS の合成に成功し、TEM でも 2D ヘキサゴナル構造を確認した (図 1)。界面活性剤のアルキル鎖長を変化させることによりメソ構造周期を変化させることができた。<sup>29</sup>Si-及び<sup>31</sup>P-MAS NMR より APS 中で PPS の骨格構造が保持されており、主にホスホネート基は Al と、シリコネート基は他のシリコネート基と縮合していることがわかった。また、m-PPS-H を用いた場合にもほぼ同様の XRD パターンを与えるメソ構造体 APS が得られた。しかしながら、APS の酸/有機溶媒抽出や焼成による界面活性剤除去を試みたが、規則性メソ構造を保持したままで界面活性剤を除去することはできなかった。また、原料 PPS の事前の縮合を避けるため TMAOH で加水分解した PPS-TMA を原料にした場合は、水熱合成過程で C-Si 結合が切断され、メソポーラスシリカアルミナが得られた。即ち、Si-O-Si 結合を多く含む PPS-H では Al は主にホスホネート基と縮合するのに対し、PPS-TMA では Si-O-Al 結合が少なからず生成することが C-Si 結合の切断に関係していると考えられる。即ち、APS の壁内では微小なアルミノホスホネートドメインとシリコネートドメインが有機基により結合されて高分散状態になっているものと考えられる。

金属源としてジルコニウムプロポキシドを用い、p-PPS-H と水熱条件下で反応させたところ、反応条件により 2 種のメソ構造体が

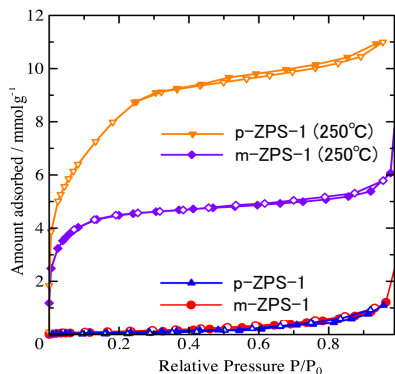


図 2 未焼成及び 250°C 焼成の ZPS-1 の窒素吸着等温線

表 1 ZPS-1 の吸着特性

	$S_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{total}}^*$ /ml g <sup>-1</sup>	$V_{\text{micro}}^{**}$ /ml g <sup>-1</sup>	$d_{\text{micro}}^{***}$ /nm
p-ZPS-1 (250°C)	670	0.38	0.20	1.5
m-ZPS-1 (250°C)	322	0.19	0.15	1.4

\*BJH method \*\*DR method \*\*\*MP method

得られ、Zr/PPS=1、100°Cの反応により APS と同様の 2D ヘキサゴナル構造を有すると考えられる ZPS-1、及び Zr/PPS=2、140°Cではラメラ構造と考えられる ZPS-2 が得られた。ともに、<sup>29</sup>Si-及び<sup>31</sup>P-MAS NMR で p-PPS の骨格構造が保持されていることが確認され、代表的な生成物の組成として、ZPS-1 では 1.1ZrO<sub>2</sub> · 0.2PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiO<sub>1.5</sub> · 0.8CTA · 0.1TMA · 3.1H<sub>2</sub>O、また ZPS-2 では 2.1ZrO<sub>2</sub> · 0.2PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiO<sub>1.5</sub> · 0.6CTA · 0.15TMA · 3.7H<sub>2</sub>O と見積もられ、ZPS 中の Zr/PPS 比は仕込み原料組成比に近いことがわかった。既往のメソ多孔体酸化物の報告では同じ界面活性剤を用いて得られる同様の組成のメソ構造体では、2D ヘキサゴナル構造の方がラメラ構造より大きな構造周期を与えることが一般的であるが、本研究ではラメラ相 ZPS-2 の方が 2D ヘキサゴナル相 ZPS-1 より大きな構造周期を示した。これは細孔壁内のシリカ及びジルコノホスホネートの両ドメインの存在状態により、これらをリンクしているフェニレン基の配向状態が変わるため、層壁の厚さが大きく異なったためと考えられる。また、m-PPS-H を用いた場合でも、p-PPS-H と同様の条件で m-ZPS-1 が得られ、Zr/PPS=4、140°Cで p-ZPS-2 と同様のラメラ構造 (m-ZPS-2) が形成された。生成物の元素分析や<sup>29</sup>Si-及び<sup>31</sup>P-MAS-NMR 等よりいずれも m-PPS 骨格が保持されていることが確認された。

ZPS-1 では APS と異なり、250°Cでの焼成によりある程度構造規則性を保持したまま界面活性剤を除去することに成功した。図 2 の窒素吸着等温線に示されるように、未焼成の試料では非多孔性であるのに対し、250°Cで焼成した試料では I 型もしくは I+IV 型の等温線を示したことから界面活性剤の除去に伴いナノ多孔体となっていることが確認された。表 1 に示すように Zr を含む化合物としてはかなり高い比表面積を与えることがわかった。

また、ZPS-2 も 250°Cでの焼成により構造規則性をある程度維持したまま界面活性剤

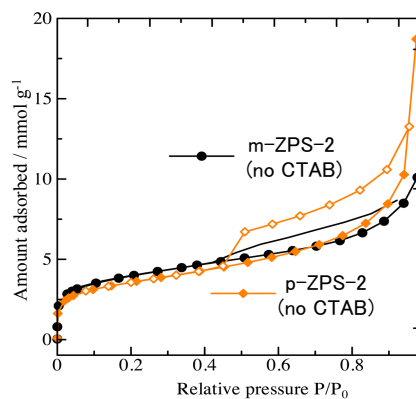


図 3 p-ZPS-2 及び m-ZPS-2 の窒素吸着等温線

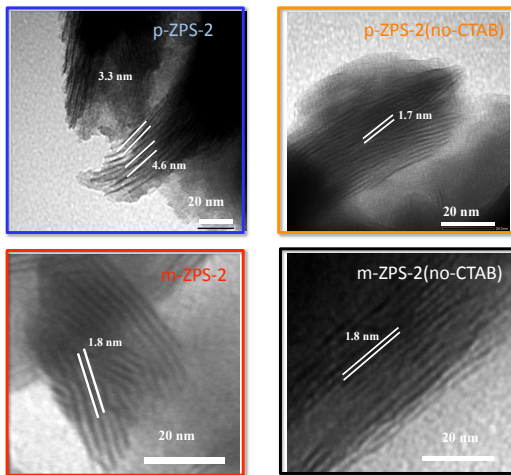


図4 界面活性剤 CTAB 存在下(左)及び不使用時(右)に得られた p-ZPS-2(上)及び m-ZPS-2(下)の TEM 像

を除去することができた。ZPS-2 もいずれも図3に示すように I 型もしくは I+IV 型の等温線を与え、p-ZPS-2 では Zr 含量が多いにも関わらず比較的大きな BET 比表面積 (467  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 及び吸着容量 (0.35  $\text{ml}/\text{g}$ ) を示した。層間に界面活性剤を保持した既往のラメラ型メソ構造体では、界面活性剤が除去されれば構造規則性メソ構造は崩壊するため、一般にマイクロ多孔性は発現しないのに対し、ZPS-2 はラメラ相でありながら界面活性剤を除去してもある程度の周期性が維持され、ナノ多孔性が保持されている。これは従来材料にない特異な層間構造に由来すると考えられる。これを解明するために、p-PPS-2 及び m-PPS-2 の TEM 像を観察したところ、図4に示すようにいずれもやや乱れた部分もあるもののラメラ構造に特有の層構造が観察され、特に層部分のコントラストが ZPS-1 に比べてかなり強いことがわかった。これは層間と層内の電子密度差がより大きいことを示唆し、ZPS-2 が原料組成で Zr 源が多い時にできやすいことも合わせると、層内は Zr に富んだ組成から成っていると考えられる。また、界面活性剤を用いずに p-PPS 及び m-PPS それぞれで同様の合成を行ったところ、XRD では明確な周期構造は観測されなかったものの、TEM では ZPS-2 と同様の乱れた層状構造と見られる形態が観察されたことから、界面活性剤を用いなくても類似の層構造が形成されナノ多孔体が得られることがわかった。p-PPS と界面活性剤を用いた場合には界面活性剤の鎖長に応じて層間距離が増加するのに対し、界面活性剤を用いなかった場合及び m-PPS を用いた場合には TEM よりおよそ 1.7 ~ 1.9 nm の層間距離であることがわかった。

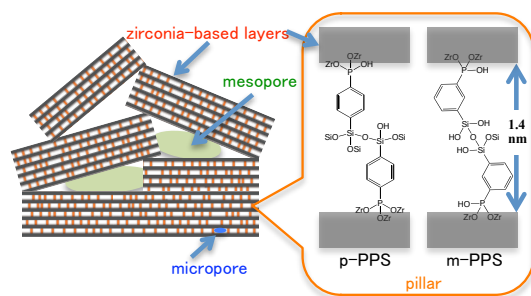


図5 ZPS-2 の階層構造(左)及び層間架橋構造(右)のモデル

また、これらの生成物において吸着等温線より求めたマイクロ孔径がいずれも 1.4 nm であることから、マイクロ孔は層間に存在しているものと考えられる。また、 $^{31}\text{P}$  MAS-NMR より既往のフェニルホスホン酸ジルコニウムと同様の化学シフトの共鳴線を与えており、 $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR からは芳香族シリコネート種が縮合して  $\text{T}^1\sim\text{T}^3$  種となっていることがわかった。そこで図5に示すような PPS 分子により架橋された積層構造に基づく階層構造モデルを提案した。即ちジルコニアをベースとする 2 次元層状ドメイン同士を層間のシリコネートドメインが架橋しており、架橋ピラー間にマイクロ孔、層間架橋積層体粒子間にメソ孔が存在しているものと考えられる。

また、金属源としてスズを用いた場合にも、構造周期性は高くないものの 2D ヘキサゴナル構造を有し、250 $^{\circ}\text{C}$ での焼成後に比較的高い比表面積 (528  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を有するマイクロ多孔体を得られた。このように PPS を用いることにより従来のナノ多孔体にはない特徴を有する複組成酸化物ナノ多孔体を得られることがわかった。

## (2) シリコネート/ホスホネート非対称リンカーを利用したナノ構造ユニットの構築

ホスホン酸基を全ての頂点に結合したカゴ型八量体シルセスキオキサン合成を試みた。フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) 存在下 p-PSS を原料として THF 中で還流したところ、得られた生成物の  $^{29}\text{Si}$  NMR において高対称性化学種を示唆する 1 本の鋭い共鳴線 ( $\delta=-78.5$ ) を与えた。これはフェニルトリエトキシシラン (PTES) から得られるカゴ型 8 量体シルセスキオキサン ( $\delta=-80.6$ ) と近い化学シフト値であった。また、ICP 発光分析及び CHN 元素分析の結果も推定構造と概ね一致し、ESI-MS により八量体の存在を示す  $m/z$  2159.92 ( $\text{C}_{80}\text{H}_{112}\text{O}_{36}\text{P}_8\text{Si}_8\text{K}$ ) のピークが観察された。これらの結果から、目的としたカゴ型八量体シルセスキオキサンの合成に成功したと判断した。また、ジェ

チルホスファトエチルトリエトキシシラン (PETES) を原料とした場合でも、同様の方法により得られた生成物が  $^{29}\text{Si}$  NMR において  $\delta = -71.2$  に 1 本の鋭い共鳴線を与えたことから、やはりカゴ型シルセスキオキサンが得られたものと考えられる。得られたホスホン酸ジエチルエステルでは反応性が高くないため、トリメチルシリルブロミドによるエステル交換等によりエチルエステル部位の加水分解を試みたが、前述の共鳴線が消失しカゴ型構造を保持したままでの加水分解には至らなかった。そこでジエチルエステルのままでアルミニウムや亜鉛とのナノコンポジットの合成を試みたところ、高い構造規則性を持たずカゴ型シルセスキオキサン構造の保持も確認されなかったものの、マイクロ多孔性の生成物が得られることがわかった。

また、金属酸化物ナノ微粒子と非対称リンカーを用いたナノ構造体の構築についてはシリカ系を中心に検討を行ったが、ナノ粒子の高分散状態を維持したままホスホネートエステルを加水分解することには成功しなかった。

## 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)

[雑誌論文] (計 1 件)

1) M. Otsu, T. Yamazaki, Y. Sasaki, K. Maeda, "Preparation of hybrid ordered inorganic organic mesostructures from an asymmetrically bridged organic precursor containing both silanolate and phosphonate" *Chem. Lett.*, **39**, 2010, 496-497 (査読あり) .

[学会発表] (計 3 件)

1) 小林大記、小黒かく、近藤篤、前田和之  
「 $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}_3$  架橋構造を有するジルコニア系多孔性層状ナノ構造体」

日本セラミックス協会 2012 年年会 (2012 年 3 月 19 日、京都・京都大学吉田キャンパス)

2) 小林大記、大津理人、近藤篤、前田和之  
「 $(\text{OEt})_2\text{OP}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$  を原料とする無機-有機ハイブリッドメソ構造体の合成」

ゼオライト学会 第 26 回ゼオライト研究発表会 (2010 年 12 月 3 日、東京・タワーホール船堀)

3) K. Maeda, M. Otsu, T. Yamazaki, "Preparation of ordered mesostructures composed of zirconium and  $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiO}_3$  units" 16th International Zeolite Conference (2010 年 7 月 9 日、イタリア・ソレント・Hilton Sorrento Palace)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前田 和之 (MAEDA KAZUYUKI)  
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：60343159

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし