

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420708

研究課題名(和文)階層構造を有する有機無機複合多孔体の作製と機能制御

研究課題名(英文)Preparation and functionalization of organic-inorganic porous materials with hierarchical bimodal pore structure

研究代表者

高橋 亮治 (Takahashi, Ryoji)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：80292663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：サイズの異なる細孔を階層的に配置した有機無機複合多孔体を合成し、その機能化を進めた。二元細孔シリカ内で高分子重合を行う際の、モノマーや溶媒の組み合わせにより、シリカのマクロ孔ないしはメソ孔に選択的に高分子を重合させる方法を確立した。スルホ基の導入によりプロトン酸性触媒として機能し、階層細孔構造により拡散律速が解消された高い反応性を示すことを確認した。また、炭化・シリカ溶出により高度に細孔構造の制御された炭素多孔体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Porous materials made of organic-inorganic composite with hierarchical bimodal pore structure were prepared and its functionalities were modified. The morphology of the composite material was well controlled by selecting appropriate monomer and solvent in polymerization of organic resin. Introduction of sulfoxide-group effectively adds acid functionalities, and sulfoxide-composite material shows good performance in dehydration of alcohol because macropores provide fast pass way for molecular transportation. Porous carbon obtained by carbonization and silica removal also has well-defined pore structure.

研究分野：無機化学、触媒化学

キーワード：有機無機複合体 二元細孔 活性炭 拡散律速制御 シリカ ポリスチレン レゾルシノール樹脂

1. 研究開始当初の背景

固体触媒、イオン交換、吸着などに用いられる多孔体は、ナノテクノロジーというキーワードのもと、その細孔サイズや、有機官能基修飾による表面の機能設計による高機能化が精力的に進められている。一方で、実際の利用においては、細孔内の物質輸送が律速となることが多い。ナノサイズの小さい細孔の中の物質輸送は拡散によって進行し、拡散速度は細孔サイズの減少とともに急激に減少するためである。こうした拡散の影響は、実用触媒において顕著であり、優れた表面特性の触媒が開発されても、拡散律速により表面機能が有効に活用されないケースが多い。

近年、エネルギー問題・石油枯渇の将来見通しの観点から、石油代替プロセスとしてバイオマス資源の化成品への転換プロセスの実用化が強く求められている。こうした新規プロセスにおいて、**触媒の表面特性のみならず物質輸送も最適化した総合的観点からの触媒設計**が、企業生産現場からも強く求められている。

細孔内物質輸送の高速化には、多孔体の階層的二元細孔化によって達成可能である。二元細孔構造は、機能を発現するミクロ、メゾ孔に、より大きなメゾ孔、マクロ孔を組み合わせたものであるが、積極的にその構造を制御し触媒反応において有効性を実証した報告例は少ない。この10年近く、申請者は相分離を利用したゾルゲル法による階層細孔構造を有するシリカゲルの作製と、その固体触媒への応用に関する研究を、精力的に進めており、一連の検討の中で、二元細孔構造による触媒活性向上を実験的にも実証してきた(例えば J. Catal., 229 (2005) 24-29)。最近では、非シリカ系の多孔体や様々な組成の担持金属触媒・複合酸化物触媒の合成とその活性評価を進めているが、有機官能基による表面修飾による触媒の高機能化がバイオマスプロセスへの適用に強く求められている。

申請者は、最近の科研費を用いた研究において、二元細孔構造のマクロ孔を利用した新しい有機-無機複合体の合成に成功した。従来の無機多孔体表面の有機官能基修飾法は、導入量が限定されたり焼成を行えずに強度が不足していたりして、かならずしも有機物・無機物の特性を生かし切れておらず、またマクロ孔を付与することも検討対象になっていなかった。溶媒や反応条件を適切に設定すると、マクロ孔内で重合した高分子が様々なモルフォロジーを持たせることが可能である。この方法によって合成される有機-無機複合体は使用するモノマー種、架橋密度、導入する官能基など様々なバリエーションによる展開が期待できる。

2. 研究の目的

二元細孔シリカゲル内にて有機複合体を形成する際に、反応条件を適切に設定すると、有機複合体のメゾ孔-マクロ孔の分配

や、マクロ孔中のモルフォロジーを自由に制御できる。またスルホ基を導入することで優れた特性を示す固体酸として機能することが確認されている。

しかしながら、導入可能な官能基の量も少なく改善点も多い。さらに、多様な官能基の導入やモノマーの種類による機能付与に加え、有機成分の炭化-無機成分の溶出によって高次構造を有する炭素系多孔体の合成など、様々な展開が期待できる。

本研究では、二元細孔構造を有する新規有機-無機複合体において、その構造や導入する有機官能基のバリエーションを広げ、その機能を評価するとともに、炭化による新しい炭素系多孔体の合成を行うことを目的とする。また合成した触媒についてその活性を評価し、階層細孔構造の有意性を実証することを目的とする。具体的には、下図左のようなモルフォロジーを持つシリカゲルの細孔内でスチレンの重合を行うことで右のような高分子が網目構造を持つモルフォロジーをマクロ孔内に形成することが可能である。

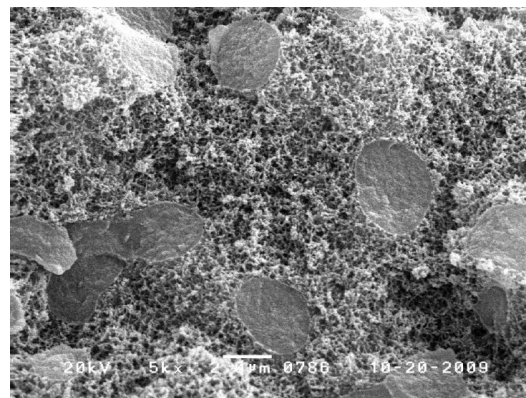
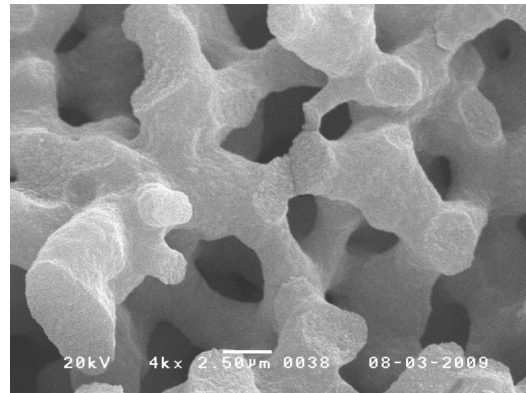


図 (上)二元細孔シリカゲルと細孔内のスチレンの重合により生成した(下)ポリスチレン-シリカ複合体のモルフォロジーの例

メゾ孔内に優先的に高分子の存在するモルフォロジーやマクロ孔内に優先的に高分子の存在するモルフォロジーなど、調製条件によって様々な複合体の構造バリエーションを持たしたものを合成する。炭化・アルカリによるシリカ溶出により多孔質炭素担体の合成も可能と考え、こうして得た多様なモ

ルフォロジーの多孔体を固体触媒として評価し、特にマクロ孔の有用性を実証する。この際に酸性官能基であるスルホ基や塩基性官能基であるアミノ基などを導入した単純な酸塩基触媒であっても、液相の触媒反応では、拡散律速の解消による活性向上が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、新規触媒の合成とその機能評価を進めるために、研究も触媒合成と機能評価に大きく分類できる。特に以下の三点について重点的に検討を進める。

- A. 階層二元細孔構造を有する新規有機 - 無機複合体のモルフォロジーと機能性の設計
- B. 複合体の炭化・アルカリ溶出による新規炭素多孔体の合成
- C. 階層構造の有意性を実証する触媒活性評価

これらの検討において共通する戦略は、独自の階層的な細孔構造制御によって、触媒の機能を十分に引き出しつつ、化学組成の変化や表面修飾による新しい機能発現をはかることである。

階層二元細孔構造を有する新規有機 - 無機複合体は、無機多孔体の合成、細孔内での有機成分の重合、官能基導入による機能性付与、といった一連の流れで合成され、現在現在ポリスチレン - シリカ複合体にスルホ基を導入した触媒が得られている。無機多孔体の合成法については理論的背景も含めて既に明らかとなっており、大量合成も可能である。この細孔内における有機成分の重合では反応条件により興味深いモルフォロジーが形成することを見出している。例えば、ヘキサン - スチレン系で重合を行うとメソ孔にポリスチレンが優先的に分配され、スチレン濃度に依存して、シリカ骨格表面にポリマー層が覆う膜構造(左)やマクロ孔内でスポンジ状の高次構造が形成される網目構造(中)やマクロ孔内がポリスチレンで満たされた充填構造などが得られる。

こうしたモルフォロジーは反応条件に加えシリカの表面修飾や使用する溶媒によっても変化することが確認されており、例えば、マクロ孔にのみ優先的に高分子の存在するモルフォロジーも作成可能である。こうした構造の形成について重合中の高分子 - 溶媒間の相分離、シリカ表面との相互作用など多様なパラメータが影響を与えていると考えられるがその原因については未解明であり系統的な検討が必要である。

一方でポリスチレンのスルホ化により階層構造を有する有機 - 無機プロトン性固体酸の合成が可能であり、モルフォロジー形成機構と並行して官能基導入条件の検討による機能性向上を進める。

この複合体はシリカ表面が高分子に覆われ耐アルカリ性が高くなるが、高分子成分の炭化によってシリカの溶出が可能になると期待され、これにより新しい炭素系多孔体が合成できる。

また、1,4-ブタンジオールの脱水によるテトラヒドロフラン (THF) 生成反応をモデル反応として予備的に酸触媒機能を評価したところ、耐熱性の向上とマクロ孔モルフォロジーによる拡散律速の解消と見られる結果が得られている。また反応蒸留による THF 生成について検討した結果、マクロ孔を有する複合体触媒で市販の酸性イオン交換樹脂より見かけの活性化エネルギーが高い反応活性を示していることを確認している。

こうした方法論を基に、以下の年次計画によって、研究を進める。

なお、研究分担者は、触媒活性評価を行う研究で学位を取得した若手研究者であり、本研究では研究分担者として、主に触媒活性評価について研究を進めるとともに、コンピュータシミュレーションなど、本人の得意分野で研究の進展をはかる予定である。

4. 研究成果

本研究では、階層構造を有する有機無機複合多孔体の作製と機能制御と題し研究を進めている。三年間にわたって以下の3課題について研究を進め成果を得た。

- A. 階層二元細孔構造を有する新規有機 - 無機複合体のモルフォロジーと機能性の設計

スチレンもしくはレゾルシノール - ホルムアルデヒドをマクロ - メソ二元細孔シリカの細孔内で適切な溶媒中で重合させるという手法によって、シリカ - ポリスチレン、およびシリカ - レゾルシノール樹脂複合体の合成を行った。スチレンをヘキサン溶媒中で重合させたとき、シリカ - スチレンの相互作用により、スチレン重合体がシリカメソ細孔内に濃縮しマクロ孔内ではスチレン濃度に応じて多様なスチレン - ヘキサン間での相分離モルフォロジーを示すことを確認し、多様なモルフォロジー制御に成功した。レゾルシノール - ホルムアルデヒドを重合させたとき、メソ孔内はアルコール溶媒で満たされ重合体は主にマクロ孔で連続構造を形成した。

- B. 複合体の炭化・アルカリ溶出による新規多孔体の合成。

シリカ - ポリスチレン樹脂複合体の炭化により、マクロ - メソ二元細孔活性炭を、シリカ - レゾルシノール樹脂複合体の炭化により、マクロ - ミクロ二元細孔活性炭を、効率よく作製することに成功した。表面官能基密度の異なる活性炭を作製し、疎水性活性炭、親水性活性炭の作り分けを可能とし、細孔構造の多様性と組み合わせ、特徴的な活性炭を作り分けることを可能とした。

- C. 階層構造の優位性を実証する触媒

活性評価

有機無機複合体にスルホ基を導入した酸性イオン交換材料とした試料を触媒として酸触媒反応を評価し、マクロ孔の存在により拡散律速が解消され優れた反応活性を示すことを確認した。またマクロ孔を有する試料を用いることによって、アルケンの異性化においても構造と活性の関係を明らかにし、優れた触媒・触媒担体の構造特性を明らかにした。

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 6 件)

Ryoji Takahashi, Akiko Onishi, Fumiya Sato, and Makoto Kuramoto, Preparation of Bimodal Porous Alumina Using Propylene Glycol Oligomers, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, accepted.

Fumiya Sato, Hitoshi Shiokai, Yusuke Yano, Masatoshi Sugiura, Ryoji Takahashi, Changes in Crystal Phases and Morphologies of Rare Earth Hydroxide Nitrates with Ionic Radius, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, accepted.

Ikuya Yamada, Kentaro Shiro, Naoaki Hayashi, Shogo Kawaguchi, Takateru Kawakami, Ryoji Takahashi, and Tetsuo Irifune, Structural and electronic transformations in quadruple ironperovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, J. Asian Ceram. Soc., 査読有, accepted.

Masaki Saito, Tamotsu Zako, Ryoji Takahashi, and Youji Shimazaki, Inhibition of Amyloid Protein Fibrillation via Carboxypeptidase Y after Protein Trapping Using Immunoaffinity Membranes, Chem. Lett., 査読有, 45 巻, 2016, 1241-1243

Ikuya Yamada, Hidenobu Etani, Makoto Murakami, Naoaki Hayashi, Takateru, Kawakami, Masaichiro, Mizumaki, Shigenori, Ueda, Hideki, Abe, Klaus-Dieter, Liss, Andrew J. Studer, Tomoatsu, Ozaki, Shigeo, Mori, Ryoji Takahashi, Tetsuo, Irifune, Charge-Order Melting in Charge-Disproportionated Perovskite $\text{CeCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, Inorganic Chemistry, 査読有, 53 巻, 2014 11794-11801

Ikuya Yamada, Mikiko Ochi, Masaichiro Mizumaki, Atsushi Hariki, Takayuki

Uozumi, Ryoji Takahashi, Tetsuo Irifune, High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Unusual Valence State of Novel Perovskite Oxide $\text{CaCu}_3\text{Rh}_4\text{O}_{12}$, Inorganic Chemistry, 査読有, 53 巻, 2014 7089-7091

[学会発表](計 19 件)

大西瑛子, 高橋亮治, 佐藤文哉, プロピレンオキシド(PO)を用いたアルミナ多孔体形成における相分離挙動, 日本セラミックス協会第 55 回基礎科学討論会, 2017 年 1 月 13 日, 岡山県岡山市, 岡山コンベンションセンター

佐藤文哉, 高橋亮治, 希土類硝酸水酸化物の結晶相: 希土類カチオン半径の影響と硝酸添加効果, 日本セラミックス協会第 55 回基礎科学討論会, 2017 年 1 月 13 日, 岡山県岡山市, 岡山コンベンションセンター

松井智也, 高橋亮治, 佐藤文哉, シリカをハードテンプレートとした活性炭の作製, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7 日, 広島県東広島市, 広島大学

佐藤文哉, 石橋拓宗, 高橋亮治, $\text{Sm} \cdot \text{Y}$ 複合硝酸水酸化物の合成と平均カチオン半径に対する結晶相および粒子形態変化, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7 日, 広島県東広島市, 広島大学

大西瑛子, 高橋亮治, 佐藤文哉, ポリプロピレングリコールを用いたアルミナ多孔体合成, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7 日, 広島県東広島市, 広島大学

高橋亮治, シリカジルコニア多孔体中のジルコニア局所構造と酸特性, 第 10 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会, 2016 年 8 月 3 日, 佐賀県鳥栖市, サンメッセ鳥栖

佐藤文哉, 高橋亮治, 希土類硝酸水酸化物の結晶相を決定するパラメータの検討, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14 日, 東京都新宿区, 早稲田大学

松井智也, 佐藤文哉, 高橋亮治, シリカゲルを鋳型とした連続貫通細孔を有する活性炭の作製, 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 2015 年 11 月 15 日,

岡山県岡山市, 岡山大学

石橋拓宗, 吉田竜大, 佐藤 文哉, 高橋 亮治, Sm, Y 硝酸水酸化物の結晶相および粒子形態の制御, 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 2015 年 11 月 14 日, 岡山県岡山市, 岡山大学

小玉修身, 佐藤 文哉, 高橋 亮治, ゾルゲル法による Al リッチな Cu-Al 系層状複水酸化物の合成におけるポリプロピレングリコールの影響, 2015 年日本化学会中国四国支部大会, 2015 年 11 月 14 日, 岡山県岡山市, 岡山大学

松井智也, 高橋亮治, 佐藤文哉, シリカを鋳型とした活性炭の細孔径制御, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 17 日, 三重県津市, 三重大学

菊地啓太, 佐藤文哉, 高橋亮治, Investigation of active species on the ketonization of carboxylic acid over lanthanum oxide, 触媒学会西日本支部第 6 回触媒科学研究発表会, 2015 年 6 月 12 日, 愛媛県松山市, 愛媛大学

小玉修身, 佐藤文哉, 高橋亮治, Synthesis and crystal growth of Al rich Cu-Al based layered double hydroxides using sol-gel method, 触媒学会西日本支部 第 6 回触媒科学研究発表会, 2015 年 6 月 12 日, 愛媛県松山市, 愛媛大学

山田賢一郎, 高橋亮治, 佐藤文哉, Effect of ZrO₂ addition in SiO₂ on stability and acidic properties, 触媒学会西日本支部 第 6 回触媒科学研究発表会, 2015 年 6 月 12 日, 愛媛県松山市, 愛媛大学

松井智也, 高橋亮治, 佐藤文哉, Pore size control of silica-templated activated carbon, 触媒学会西日本支部 第 6 回触媒科学研究発表会, 2015 年 6 月 12 日, 愛媛県松山市, 愛媛大学

山田賢一郎, 高橋亮治, 佐藤文哉, 大西真史, SiO₂ に ZrO₂ を添加した時の構造安定性と酸特性に与える影響, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 20 日, 岡山県岡山市, 岡山大学

Ryoji Takahashi, Structural control of activated carbon using porous silica as

a template, 2015 International Symposium on Advanced Materials and Optoelectronics, 2015 年 1 月 27 日, 佐賀県佐賀市, 佐賀大学, 招待講演

菊地啓太, 佐藤文哉, 高橋亮治, 酸化ランタンを用いたカルボン酸のケトン化反応における活性を示す構造の検討, 第 114 回触媒討論会, 2014 年 9 月 25 日, 広島県東広島市, 広島大学

佐藤文哉, 高橋亮治, 山田幾也, 希土類硝酸水酸化物の結晶相とモルフォロジーとの関連性の検討, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日, 鹿児島県鹿児島市, 鹿児島大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 二元細孔酸化物の製造方法
発明者: 高橋亮治, 佐藤文哉, 西田和史, 長谷川俊雄, 二宮航, 宮気健一
権利者: 愛媛大学, 三菱レイヨン
種類: 特許
番号: 特願 2016-117761 号
出願年月日: 平成 28 年 6 月 14 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://chem.sci.ehime-u.ac.jp/~rtaka/jindex.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 亮治 (TAKAHASHI, Ryoji)
愛媛大学大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 80292663

(2) 研究分担者

佐藤 文哉 (SATO, Fumiya)
愛媛大学大学院理工学研究科・講師
研究者番号: 00709488

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし