

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810120

研究課題名(和文) 配位高分子の規則的なナノ空間を利用したミクロ細孔性無機酸化物の創製

研究課題名(英文) Synthesis of microporous inorganic oxides by replication of porous coordination polymers

研究代表者

近藤 篤 (Kondo, Atsushi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60533619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、微細で規則的なナノ空間を有する材料を鋳型として、原子もしくは分子レベルで制御された規則的なミクロ細孔を持つ無機固体を合成することを目的として行った。規則的なナノ空間を有する材料に配位高分子と呼ばれる無機-有機ハイブリッド結晶を選択し、その内部で微細な構造をもつ無機酸化物を合成した。本手法を用いることで、多様な組成の材料が得られることが確認され、得られた材料は高い吸着特性や光触媒特性を示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is the preparation of inorganic solids with ordered nanospace controlled in atomic/molecular levels. To achieve the purpose, inorganic-organic hybrid crystals named porous coordination polymers or metal-organic frameworks, which have ordered nanospace in the crystals, were selected and used as templates for the preparation of microporous inorganic solids. The resultant materials showed good adsorption properties and photocatalytic properties. These results shows the validity of the replication approach to obtain porous materials with unique properties.

研究分野：無機化学

キーワード：吸着 細孔体 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

持続成長可能な社会実現に向けて、クリーンな次世代エネルギーである水素やメタンの貯蔵、太陽光や化学反応を用いたエネルギー変換などの研究が世界中で精力的に行われている。これらの研究において、高い熱的安定性や機械強度を有する無機酸化物に対する期待は大きく、無機酸化物の高機能化を目指した様々な研究が展開されている。特に、吸着や触媒の機能を飛躍的に向上させる一つの手法として材料の細孔体化があげられる。材料に細孔を形成することで比表面積は増大し、更に細孔のサイズや形状を制御できれば、選択性や分離特性などの高機能化が可能となる。特に、細孔径 2 nm 以下のミクロ細孔を制御して形成できれば、ミクロ細孔に特有の深いポテンシャル安定化や分子サイズ選択性などの効果が発現するため極めて重要である。しかし、所望のサイズのミクロ細孔を規則的に無機酸化物に形成することは容易ではなく、新たな合成手法が求められていた。

2. 研究の目的

上記の要求を実現するためにテンプレート法の利用を考えた。テンプレート法は、鋳型の構造的特徴を転写した形で材料が得られるため、鋳型となる物質の選択が重要となる。鋳型としては、界面活性剤ミセルやコロイド結晶などがよく知られているが、それらを用いても制御されたミクロ細孔をもつ結晶性無機酸化物を合成することは容易ではない。そこで、近年炭素材料やゼオライトに続く第三の細孔性材料として注目を集めている配位高分子/Metal-organic frameworkに着目した。配位高分子は金属イオンや金属イオン酸化物クラスターと有機配位子からなる結晶性無機-有機ハイブリッド材料であり、それらの構成要素を適切に選択することにより、細孔のサイズや形状を様々に制御可能である。そこで、本研究では、配位高分子結晶の規則的細孔を利用して、細孔内で無機材料を合成することを目的とした(図1)。

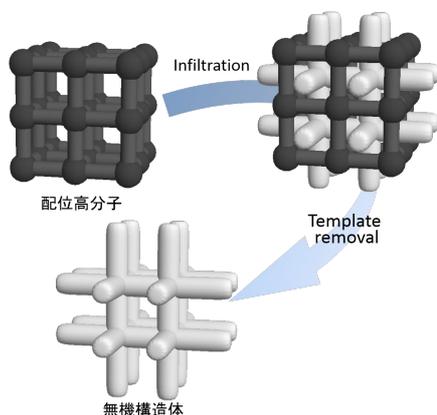


図1. 配位高分子を鋳型とする細孔性無機構造体の合成スキームの概略図。

3. 研究の方法

本コンセプトによる材料合成は研究代表者らによって既に行われており(*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16276)、その実験手法に習い合成を行った。具体的には、以下のように行った。まず、鋳型として用いる配位高分子結晶の結晶形状をそろえて多量に合成した。その後、配位高分子を真空加熱処理してゲストを完全に取り除き、そこに液体の無機源を真空含浸法で導入した。本研究で重要なステップに、無機源の細孔への導入、細孔内での重合・結晶化、そして鋳型である配位高分子の除去が挙げられる。そのため、結晶構造などを参考に配位高分子を選択する際、無機源の分子が細孔に進入可能なものを選んだ。含浸法により加える液体の無機源の量は最終的に得られる物質に影響があることが予想されたため、導入量を検討して最適な条件を見積もった。数時間から数日減圧下で静置して細孔への無機源の分子充填を進めた後、エタノールで洗浄して固体を回収した。その後、無機源の重合のために水蒸気存在下で数時間から数日放置し、さらに水熱処理等により結合を促進させた。その後、適切な条件にて鋳型である配位高分子結晶を除去して、無機酸化物固体を得た。得られた物質はTGやIR、XRD、SEM、TEMなどの分析機器で評価するとともに、複数の分子種を用いて吸着特性を評価した。

4. 研究成果

配位高分子には三次元ネットワーク構造をもつ HKUST-1 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$] (BTC = 1,3,5-benzene-tricarboxylate)を選択し、合成溶液濃度、溶媒の種類、反応温度等の合成条件を検討したが、結晶のサイズや形状を制御できることが分かった(図2)。

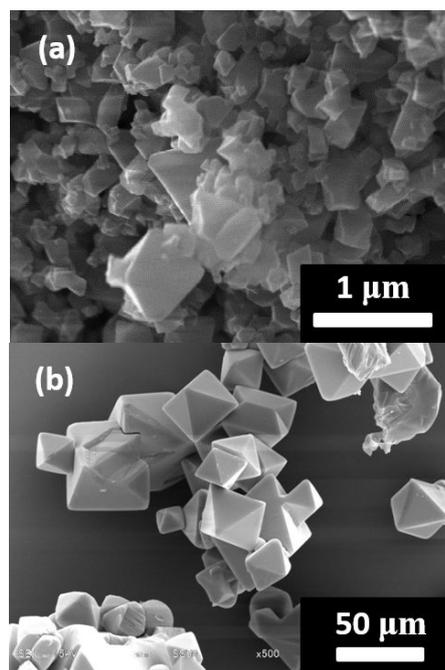


図2. HKUST-1のSEM画像。(a)条件調整前、(b)調整後。

形状のはっきりと確認できる結晶を用いることは、ナノメートルオーダーの微細構造のみならずマイクロメートルオーダーでのレプリカ作製についての知見を併せて得ることができるようになるため重要である。そこで、結晶粒子が大きさや形状の異なる複数の HKUST-1 結晶を合成し、それらを用いてその結晶内部での無機酸化物合成を行った。本研究は、酸化チタンや酸化ケイ素、酸化ニオブなどの複数の無機材料の合成を検討しているが、その合成手法は類似しているためここでは酸化ケイ素の例を取り上げて結果を示す。酸化ケイ素源として分子サイズの異なるテトラメトキシシラン (TMOS) およびテトラエトキシシラン (TEOS) を選択した。HKUST-1 の細孔サイズは約 1 nm であり TEOS はその大きさと同等であるが、TEOS より約 3Å 小さい TMOS も併せて検討することで、無機源のサイズが及ぼす影響も合わせて検討できると考えた。ケイ素源が導入された複合体は TMOS と TEOS どちらを用いた場合にも水熱処理温度が 150 以下であれば HKUST-1 の結晶構造は保持されることを XRD 測定より確認した。また、どちらのケイ素源を用いた場合においても最終的に得られる酸化ケイ素の量には影響が見られなかった。一方、水熱処理の温度が 150 より高温になると、TMOS を用いた場合は 200 まで HKUST-1 は構造を保持するが、TEOS を用いた場合は 180 で HKUST-1 の崩壊が見られ、Cu₂O が生成することが確認された。

水熱処理後に複合体から鑄型である HKUST-1 を除去するために、HKUST-1 の溶液中での安定性を評価した。すると、HKUST-1 は 0.1M 程度の塩酸水溶液で容易に崩壊することが分かった。そこで、水熱処理後の複合体を 0.1M 塩酸水溶液で半日程度処理することで、鑄型の除去を試みた。溶液中に白色沈殿が析出し、それをろ過し、エタノールと水で洗浄することで、鑄型除去後の粉末固体を得た。

得られた白色固体粉末を各種機器で分析した。Energy-dispersive X-ray (EDX) 分析より多量のシリコンの存在を確認し、一方鑄型として利用した配位高分子に含まれる銅の存在は確認できなかった。また、熱重量測定の結果、室温から 1,000 まで加熱しても約 5wt% の重量減少しか見られず、その多くは 150 以下で脱離する水やエタノールであったため、鑄型の有機配位子はほとんどすべて除去されていることが確認された。HKUST-1 の IR スペクトルにおいて、配位子である BTC のカルボキシレートに由来する対称および非対称伸縮振動に対応する吸収が 1374 cm⁻¹, 1647 cm⁻¹ に観測されたが、配位高分子除去後の白色粉末にはそれらの吸収は見られなかった。一方、酸化ケイ素に特徴的な Si-O-Si の非対称変角振動に対応する吸収が 1,000 ~ 1,200 cm⁻¹ にブロードな吸収とし

て確認され、さらにシラノール基の存在も見られた。また、通常 2,800 ~ 3,000 cm⁻¹ にはアルキル鎖の C-H 伸縮振動に対応する吸収が見られるが、得られた白色固体には見られなかったことから、ケイ素源として用いた TMOS もしくは TEOS が残存していることはなく、さらにそれらが加水分解してできるメタノールやエタノールも IR で検知できるほどは存在していないといえる。²⁹Si CP-MAS NMR より、-100 ppm に Q³ サイトに帰属できる大きなシグナルを観測し、-91、-111 ppm に Q² と Q⁴ サイトに帰属できるピークも見られた。さらに、XRD パターン測定よりアモルファスハローが観測されるのみであり、結晶性はないことがわかった。これらのことから、最終的に得られた白色個体はシラノール基を有するアモルファス酸化ケイ素であり、一般的なアモルファス酸化ケイ素であるシリカゲルなどと類似の組成を持つ物質であることが分かった。

アモルファス酸化ケイ素の SEM 画像を観察すると、鑄型の配位高分子の結晶粒子の形状的特徴を引き継いだ粒子を観察することができた (図 3)。さらに、その粒子の表面を拡大すると、メソオーダーの微細な細孔が無数に見られ、酸化ケイ素の微細なネットワーク構造が形成していた。

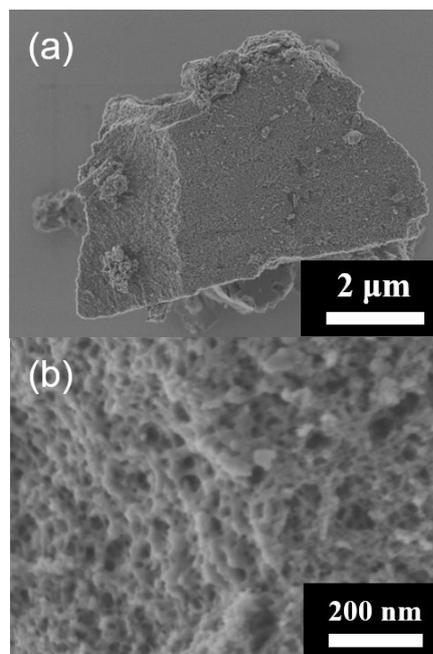


図 3. (a) HKUST-1 を鑄型にして合成された酸化ケイ素粒子の SEM 画像、(b) 酸化ケイ素粒子の表面の拡大 SEM 画像。

得られた酸化ケイ素の細孔評価と吸着特性を評価するために 77K における窒素の吸着等温線測定および 303K における水、メタノール、エタノールおよびテトラクロロメタンの 303K における吸着等温線を測定した (図 4)。窒素の吸着等温線の結果より、低圧からの急激な立ち上がりが見られマイクロ細孔の存在が確認できる。Horvath-Kawazoe

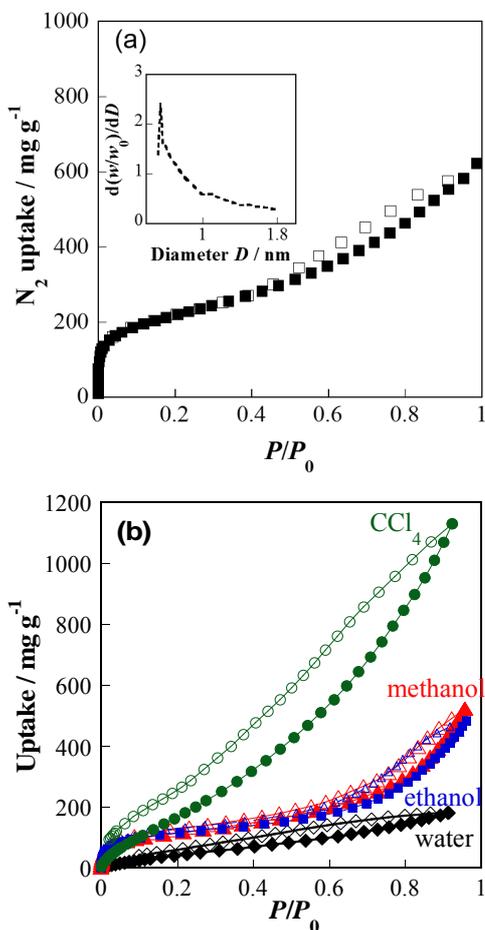


図 4. (a) 77 K における窒素吸着等温線と HK 法によるミクロ細孔径分布曲線（挿入図）。塗りつぶし：吸着枝、中抜き：脱着枝。(b) 303 K における四塩化炭素（緑）、メタノール（赤）、エタノール（青）、水（黒）の吸着等温線。

法によるミクロ細孔径分布曲線（図 4 a の挿入図）から、0.5 nm 程度のミクロ細孔が多いことが確認された。これは、HKUST-1 の細孔壁 0.56 nm に近い値であり、テンプレート法が予想通り適応されていることを示唆する。また、相対圧 0.4 ~ 1 の間でブロードなヒステリシスループが観察された。これは、メソ細孔の存在を示しており、BJH 細孔径分布解析により 2 nm ~ 20 nm の広い範囲でメソ細孔が**存在**する結果となった。これは、SEM によりメゾオーダーの細孔が確認できたことと符合する結果である。

続いて、303 K における吸着の結果を見てみると、四塩化炭素を多量に吸着する一方、水の吸着量は少なかった。また、メタノールとエタノールはほぼ同様の吸着等温線となり、その吸着量は水と四塩化炭素の間に当たる量であった。この結果は、得られた酸化ケイ素の細孔が疎水性であることを示している。しかし、先の IR 等の検討より、親水性の要因となるシラノール基の存在が明らかとなっているため、シラノール基は細孔表面近傍には露出しておらず、シリカ壁内

部に多く存在していると考えられる。このような細孔の性質は、一般的な細孔性酸化ケイ素の性質とは明らかに異なり、配位高分子を鋳型とする本実験手法に由来するものと考えられる。

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）

A. Kondo, A. S. Shoji, T. E. Mallouk, K. Maeda, “A New Synthetic Route to Microporous Silica with Well-Defined Pores by Replication of a Metal-Organic Framework”, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 12148-12152. 査読有. DOI: 10.1002/chem.201501599

〔学会発表〕（計 1 件）

吉森誠、近藤 篤、前田和之、“3D 多孔性 MOF (HKUST-1) をテンプレートとしたニオブ酸化物レプリカ”、日本化学会第 95 春季年会、日本大学（千葉県船橋市）、2015 年 3 月 28 日。

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~k-maeda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 篤 (KONDO, Atsushi)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60533619