

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1日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560700

研究課題名（和文） 階層構造を持つ新規固体触媒の合成と機能制御

研究課題名（英文） Synthesis and Properties of Novel Solid Catalysts
With Hierarchical Pore Structures

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

研究成果の概要（和文）： アルミナ、チタニアに担持した金属ニッケル触媒の構造制御をおこない、二元細孔触媒を作製した。特にアルミナ担持ニッケル触媒について、メタンの水蒸気改質反応においてマクロ孔の存在による拡散律速の解消と活性向上を実験的に確認した。また、階層構造を有する新規有機無機複合固体酸触媒を作製し、マクロ孔の存在による活性向上をジオールからの選択脱水反応において確認することに成功した。

研究成果の概要（英文）： Bimodal porous solid catalysts, such as titania-supported and alumina-supported nickel and organic-inorganic composite catalysts, were prepared by the combination of sol-gel and phase separation methods. We proved the effectiveness of macropores in the catalysts in steam-reforming of methane and in selective dehydration of butanediol in reaction-distillation.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2010年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性、多孔体、触媒・化学プロセス、無機工業化学

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で、その細孔サイズや表面の機能設計によって、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。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。そのため、細

孔内物質輸送の高速化を目的とした、無機多孔体の二元細孔化による機能性向上の試みがシリカゲルを中心に進められている。二元細孔構造は、機能を発現するマイクロ、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り、古くよりその有用性は知られている。

近年、階層的な細孔構造を有する多孔体の合成が国際的にも広く研究されるようになり、氷の一次元結晶化、相分離過渡構造の凍結といった物理化学的現象を利用した制御

法から、鑄型分子を利用する手法など、多くの方法が検討されている。しかしながら、触媒反応において物質輸送の場として制御された構造の有効性を実証した報告例は少ない。申請者は、相分離を利用したゾルゲル法で作製した二元細孔シリカゲルの固体触媒としての利用を検討する中で、担持金属触媒や非晶質シリカアルミナ固体酸触媒を作製し、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)。しかしながら実証は非晶質シリカを基盤とした系に止まっている。

相分離による階層細孔多孔体の合成においては、界面活性剤の自己集合体を鑄型としたメソポーラス構造と相分離のマクロ構造を組み合わせた多孔体の合成もなされている。またシリカを主成分とした材料のみならずチタニアやアルミナなど多様な金属酸化物において合成が報告されている。こうした中で申請者はゼオライトに注目した。ゼオライトにはその結晶系に応じた様々に制御可能な形状のミクロ孔が存在し、組成制御やイオン交換により細孔内の機能性の制御も可能である。一方で細孔が小さいため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非常に多い。ゼオライトの特性に制御されたマクロ孔を組み合わせた成形体の作製により、産業における利用の可能性を広げることが出来る。

最近の研究において、申請者は、二元細孔シリカゲルの水蒸気処理によってマクロ孔構造を維持したシリカ骨格のゼオライト化に成功した(J. Ceram. Soc. Japan, 114 (2006) 421-424)。本成果は特許出願(特開2004-143035)しており、US patent については、日本に先行して取得済みである(US7267812)。現時点では、MFI 型、BEA 型をはじめ、異なる結晶系のゼオライトについて二元細孔構造を付与できること、組成についても純粋なシリカからなるシリカライト以外に、アルミノシリケート、チタノシリケート系の ZSM-5 や TS-1 の合成が可能なことを見出している。

2. 研究の目的

本研究では、階層的二元細孔構造を有する新規結晶性無機多孔体を合成し、その構造特性を生かして固体触媒としての機能を評価、実用化につなげていくことを目的とする。具体的には、無機成分を溶解した溶液中での相分離とゲル化によるマイクロメートルサイズのマクロ孔の形成を基盤として、シリカゲルにおける結晶化条件の制御による多様な結晶性多孔体の合成、非シリカ系多孔体の合成を行い、固体触媒としての構造制御法の確立を目指す。また、触媒評価において階層構

造の優位性を実証し、実用化につなげていくことを目的とする。

本研究で開発する具体的な材料としては、ゼオライトと非シリカ系多孔体を主な対象とする。ゼオライト結晶においてはミクロ孔のサイズが小さいため、マクロ孔のみならず結晶の粒子サイズ、粒子間隙サイズなども拡散過程に関与してくると考えられる。ナノサブマイクロマイクロという3段階の階層構造を正確に制御する技術を確立し、合成可能な結晶系の拡大を進める。非シリカ系多孔体については、適用可能な触媒プロセスが広がるため、様々な可能性があるが、チタニアおよびアルミナ系を主要なターゲットとして、複合酸化物形成と金属担持により触媒の機能向上を進める。

触媒反応については、新規な反応プロセスの開拓と既存プロセスの効率向上を平行して進めて行く。特に担体酸化物を変えた担持金属触媒において、二元細孔触媒の組成、細孔の構造、細孔径、ミクロ/マクロ孔の割合などの因子が、水蒸気改質反応をはじめとした触媒プロセスにどのような影響を与えるのかを明らかにし、反応の律速段階を速度論的測定によって決定し、細孔構造との因果関係を究明する付与した多孔体を合成しその有効性を実証する。

3. 研究の方法

触媒材料合成において、二元細孔シリカの作製に関しては既にその基礎科学は概ね明らかになってきているが、非シリカ系のチタニアやアルミナにおいては、最近合成が報告されたばかりであり、詳細な検討は今後の課題となる。特に現状報告されている内容では、固体触媒としての利用に細孔構造が最適化されているわけではないため、合成条件の再検討が必要となり、複合酸化物化や金属担持方法の検討が必要になる。

こうした現状から、本研究では、新規多孔体材料の合成と多孔体合成法の最適化を進める材料研究と、触媒反応活性評価と表面物性評価を平行して研究を進めていく。個別具体的に進めた検討事項のうち特に著しく成果の出たものについて、以下にまとめる。

(1) チタニア多孔体の構造制御と金属触媒担体への応用

ゾルゲル過程に相分離を組み合わせることで二元細孔チタニアを作製し、また、この過程に金属イオンを共存させることによりチタニア担持金属触媒を作製する。この際に細孔形成機構を明らかにし、簡便に細孔構造を制御する方法を確立する。また作製した触媒について SMSI 効果の観点から金属触媒の活性の評価を進める。

(2) アルミナ多孔体の構造制御と金属触媒担体への応用

二元細孔シリカの触媒への応用を報告した際に、特にアルミナ系において同様の構造制御の可能性について多くの関心が集まっていた。アルミナ担持ニッケル触媒を作製しその構造制御と活性評価を行う。

水蒸気改質反応による活性評価によって活性向上の検討を行い、二元細孔構造の有意性を実験的に立証する。

(3) 新規有機無機複合触媒の作製と固体酸触媒への応用

二元細孔シリカの細孔中でスチレンの重合を行いスルホ基を導入する手法により新規有機無機複合固体酸触媒を作製する。得られた触媒について、ポリオールを選択脱水反応により活性評価を行い、二元細孔構造の有意性を実験的に立証する。

(4) 酸化物触媒の表面構造制御とポリオールの選択脱水反応による不飽和アルコールの選択合成

不飽和アルコールはその簡便な合成法に注目が集まっている。ピクスビアイト構造の酸化物・酸化還元能を有する酸化物がジオール不飽和アルコール合成に有効であることが知られているが、両者を併せ持つ酸化インジウムに注目し、その構造制御と脱水反応活性に注目し不飽和アルコール合成に有効な表面構造制御と反応条件の検討を進める。

4. 研究成果

(1) チタニア多孔体の構造制御と金属触媒担体への応用

チタニアについて二元細孔構造を有する多孔体を作製し、その触媒担体としての有効性の検証を進めた。Ni/TiO₂触媒とNi/SiO₂触媒について、ゲル形成から焼成・還元過程について構造形成過程を解明し、担体の違い、作製法の違いによってNi分散性を制御できることを明らかにした。また、Ni/TiO₂触媒の水素化活性を調べ、Ni/SiO₂と同じく、C=CとC=Oの二重結合の水素化能において高いC=C選択性を示すが、速度論的な解析を行うと、SMSI効果によりNi/TiO₂において、C=C水素化とC=O水素化の速度比が小さくなることが明らかになった。

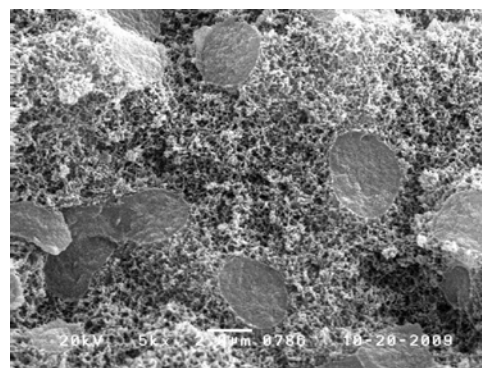
(2) アルミナ多孔体の構造制御と金属触媒担体への応用

アルミナを基材とする二元細孔構造を有する多孔体にNiを担持した触媒を作製して、その触媒担体としての有効性の検証を進め

た。Ni/Al₂O₃触媒とNi/SiO₂触媒について、ゲル形成から焼成・還元過程について構造形成過程を解明し、担体の違い、作製法の違いによってNi分散性を制御できることを明らかにした。特にNi/Al₂O₃触媒は新規合成された触媒であり、Ni担持量、メゾ細孔構造、マクロ細孔構造、を任意に制御できることを確認し、さらに還元挙動に加え還元試料の構造評価を精密に行うことで、優れた分散性を有することを確認した。また、Ni/Al₂O₃触媒上でのメタンの水蒸気改質活性を調べ、原料供給速度が高く表面反応速度の高い条件における触媒活性の速度論的な解析を二元細孔の有無という観点から検討した結果、二元細孔構造により物質輸送が向上して固体表面と気相との接触が効果的に進み、活性の向上が見られることが明らかになった。

(3) 新規有機無機複合触媒の作製と固体酸触媒への応用

シリカゲルに有機高分子を複合化した材料を作製し、その構造制御と触媒活性評価を行った。二元細孔シリカの細孔内でスチレンの重合でポリスチレンを作製する際に、溶媒の種類と量によって、生成するポリスチレンのマクロ孔-メゾ孔の分布状態の制御を可能にするとともに、スルホン基を導入することでブレンステッド酸性を有する固体触媒を作製できた。ポリスチレンの担持量とともに複合体の強度が増加し、また、スチレン重合時の溶液媒組成の制御により以下のSEM写真のように、特徴的なモルフォロジーを有する重合体をマクロ孔内で構築することに成功した。

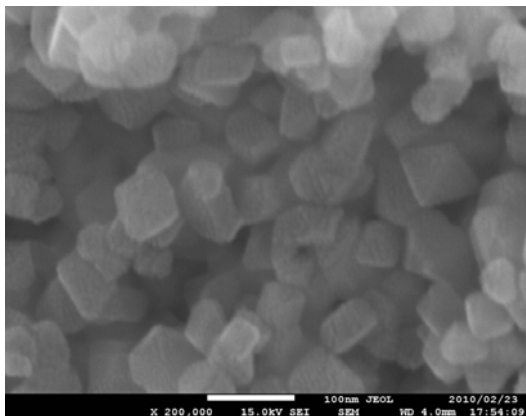


こうして作製された複合体にスルホ基を導入した新規イオン交換性有機無機複合体は、1,4-ブタンジオールからのテトラヒドロフランへの選択的脱水反応において、非常に高い活性を示すことが確認できた。また、反応蒸留法によって反応速度解析を行い、マクロ孔を有する階層構造によって触媒表面が効果的に利用されていることを実証した。

(4) 両性固体酸化物の表面構造制御とポリ

オールの選択脱水反応による不飽和アルコールの選択合成

希土類酸化物を中心にポリオールの脱水反応に活性のある固体触媒の探索を進めた。その結果、ジオールから不飽和アルコールへの選択脱水活性を有する触媒系を開発するとともに、グリセリンから不飽和アルコールへの選択脱水反応を進める触媒系を開発できた。特に酸化インジウムなどのピクスピアイト結晶構造の111面が成長した結晶子(図参照)が特異的に高い活性を示すことを明らかにし、高活性触媒の構造制御法を確立した。



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11件)

- ① Ikuya Yamada, Kazuki Tsuchida, Kenya Ohgushi, Naoaki Hayashi, Jungeun Kim, Naruki Tsuji, Ryoji Takahashi, Masafumi Matsushita, Norimasa Nishiyama, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Mikio Takano, Giant Negative Thermal Expansion in the Iron Perovskite SrCu₃Fe₄O₁₂, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 6579–6582 (2011). 査読有
- ② S. J. E. Carlsson, G. Rousse, I. Yamada, H. Kuriki, R. Takahashi, F. Levy-Bertrand, G. Girit, A. Gauzzi, Suppression of geometric frustration by magnetoelastic coupling in AuCrS₂, *Phys. Rev. B* 84, 094455/1–8 (2011). 査読有
- ③ Ryoji Takahashi, Satoshi Sato, Yasuhide Kojima, Toshiaki Sodesawa, Ikuya Yamada, Daisuke Nishi, Katsuhiko Muramatsu, Hidenori Yahiro, Hiroyuki Yamaura, and Naoki Mikami, Phase separation in the system with sodium silicate and sodium dodecyl sulfate under acidic conditions, *J. Ceram. Soc. Japan*, 118 (2010) 295–299. 査読有
- ④ Masayuki Numata, Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, Kazuki Nakanishi, and Satoshi Sato, Sol-Gel Preparation of Ni/TiO₂ Catalysts with Bimodal Pore Structures, *Appl. Catal. A: Gen.* 383, 66–72 (2010). 査読有
- ⑤ Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, Aiko Iwata, Naoya Kurahashi, Satoshi Yoshida, Satoshi Sato, Synthesis of 3-butene-1-ol from 1,4-butanediol over indium oxide, *Appl. Catal. A: Gen.* 383, 134–140 (2010). 査読有
- ⑥ Ikuya Yamada, Yuka Takahashi, Kenya Ohgushi, Norimasa Nishiyama, Ryoji Takahashi, Kohei Wada, Takehiro Kunimoto, Hiroaki Ohfuji, Yohei Kojima, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, CaCu₃Pt₄O₁₂: The First Perovskite with the B Site Fully Occupied by Pt⁴⁺, *Inorg. Chem.* 49, 6778–6780 (2010). 査読有
- ⑦ Masaki Akiyama, Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Kanichiro Inui, Masahiro Yokota, Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure, *Appl. Catal. A: General* 371 (2009) 60–66. 査読有
- ⑧ Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Mika Kobune, Hirotomo Inoue, Yusuke Izawa, Hironobu Ohno, Kazunari Takahashi, Dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides, *Appl. Catal. A: General* 356 (2009) 64–71. 査読有
- ⑨ Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Mika Kobune, Hiroshi Gotoh, Basic properties of rare earth oxides, *Appl. Catal. A: General* 356 (2009) 57–63. 査読有
- ⑩ Hirotomo Inoue, Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Yusuke Izawa, Hironobu Ohno, Kazunari Takahashi, Dehydration of 1,4-butanediol over supported rare earth oxide catalysts, *Appl. Catal. A: General* 352 (2009) 66–73. 査読有
- ⑪ Takashi Nozawa, Satoshi Sato, Ryoji

Takahashi, Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol over CeO₂-ZrO₂ catalysts, Topics in Catalysis 52 (2009) 609-617. 査読有

[学会発表] (計 21 件)

- ① Ryoji Takahashi, Precise Design of Nanocomposites of Metal/Metal Oxides for solid Catalysis (Invited), BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S & T (Dalian, China) October 23-26, 2011 Track 3-16: Oxide Nanocomposites and Multilayers, 2011/10/25
- ② 高橋亮治・山田幾也・小谷優美, ポリスチレン-シリカ複合体の構造制御と触媒活性, 第 108 回触媒討論会 (北見) 2011/9/20-22, 2011/9/20
- ③ 好井潤弥・高橋亮治・山田幾也・小谷優美, シリカ複合体触媒による反応蒸留を用いたテトラヒドロフラン選択合成, 第 108 回触媒討論会 (北見) 2011/9/20-22, 2011/9/20
- ④ 大野右貴・高橋亮治・山田幾也・内藤俊雄, 光学半導体用透明封止剤のための球状無機酸化物フィラーの合成, ゴルゲル学会第 9 回討論会 (京都) 2011/7/28,29, 2011/7/28
- ⑤ 平山徹・高橋亮治・山田幾也, ゴルゲル法による二元細孔 AlPO₄ 多孔体の作製と細孔構造制御, ゴルゲル学会第 9 回討論会 (京都) 2011/7/28,29, 2011/7/28
- ⑥ 好井潤弥・高橋亮治・山田幾也・小谷優美, ゴルゲル法固体酸触媒によるテトラヒドロフランの選択合成, ゴルゲル学会第 9 回討論会 (京都) 2011/7/28,29, 2011/7/28
- ⑦ 沼田昌之, 高橋亮治, 山田幾也, 二元細孔 Ni/TiO₂ 触媒の構造制御と選択的水素化活性, 第 106 回触媒討論会 (甲府) 2010 年 9 月 15 日(水)~18 日(土), 2010/9/17
- ⑧ 入澤計太, 高橋亮治, 山田幾也, 階層細孔構造を有する Ni/Al₂O₃ 触媒の作製, 第 106 回触媒討論会 (甲府) 2010 年 9 月 15 日(水)~18 日(土), 2010/9/17
- ⑨ Masayuki Numata, Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, Preparation of Ni/TiO₂ Catalyst with Bimodal Pore structures for hydrogenation reaction, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6) and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT5) SAPPORO 2010/7/18-23, 2010/7/20
- ⑩ Yumi Kodani, Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, Daisuke Kawamoto, Yuki Shimizu, Synthesis and morphology control of novel organic-inorganic composites by polymerization in pores of bimodal porous silica, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6) and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT5) SAPPORO 2010/7/18-23, 2010/7/20
- ⑪ Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, Aiko Iwata, Naoya Kurahashi, Satoshi Sato, Synthesis of 3-butene-1-ol from 1,4-butanediol over indium oxide, The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6) and The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT5) SAPPORO 2010/7/18-23, 2010/7/20
- ⑫ 小谷優美, 高橋亮治, 山田幾也, 川本大祐, 清水祐貴, シリカ細孔内重合による新規有機無機複合体の合成とモルフォロジー制御, 日本化学会第 90 春季年会 (大阪), 2010/3/28
- ⑬ 川本大祐, 高橋亮治, 山田幾也, 小谷優美, 清水祐貴, イオン交換能を有する新規有機無機複合体の合成, 日本化学会第 90 春季年会 (大阪), 2010/3/28
- ⑭ 沼田昌之, 高橋亮治, 山田幾也, 二元細孔 Ni/TiO₂ 触媒の構造制御と選択的水素化活性, 日本化学会第 90 春季年会 (大阪), 2010/3/28
- ⑮ Olim Ruzimuradov, Ryoji Takahashi, and Ikuya Yamada, Sol-gel preparation of silica-titania nanocomposites with macropores, 日本化学会西日本大会 (愛媛) 2009/11/8
- ⑯ 高橋亮治, 有機無機ハイブリッドのモルフォロジー制御, 日本化学会西日本大会 (愛媛) 2009/11/8
- ⑰ Olim Ruzimuradov, Ryoji Takahashi, Ikuya Yamada, and Yumi Kodani, Structure Control in Silica-Titania

with Macro-Meso Pore System, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム (愛媛) 2009/9/17

- ⑱ 沼田 昌之, 高橋 亮治, 山田 幾也, 二元細孔チタニアの構造制御と固体触媒としての応用, 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム (愛媛) 2009/9/17
- ⑲ 小谷 優美, 高橋 亮治, 山田 幾也, 村松 克洋, マクロ孔を有する複合酸化物の合成, ゴルゲル学会第 7 回討論会 (京都), 2009/7/30.
- ⑳ 沼田 昌之, 高橋 亮治, 山田 幾也, 二元細孔チタニアの作製と固体触媒としての応用, ゴルゲル学会第 7 回討論会 (京都), 2009/7/30.
- ㉑ 高橋 亮治, ゴルゲル法による固体触媒調製とその活性 (招待講演) ゴルゲル学会第 7 回討論会 (京都), 2009/7/31.

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

なし

(3) 連携研究者

なし