

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2012～2014
課題番号：24360331
研究課題名(和文)単分散シリカナノ粒子コロイド結晶を基盤にした多孔質無機材料の創製と触媒への応用

研究課題名(英文)Preparation and Catalytic Performance of Colloidal Array of Metal Oxides and Zeolites

研究代表者
横井 俊之(Yokoi, Toshiyuki)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸性質の制御、触媒性能の向上を目指し、SnO₂の調製条件の再検討ならびに多孔質化による比表面積の増大に取り組んだ。粒子径が50 nmの「単分散シリカナノ粒子コロイド結晶」を鋳型として合成される三次元細孔(細孔径も50 nm)を有する多孔質カーボンを鋳型として用いSnO₂を調製した。カーボン細孔内でSnO₂を調製することにより、SnO₂の粒子形態の制御を達成した。
また、カーボン細孔内でチタノシリケートゼオライトの調製にも取り組んだ。具体的にはMFI型(TS-1)ならびにBEA型(Ti-Beta)のナノコロイド結晶の合成、ならびに触媒性能評価を実施した。

研究成果の概要(英文)：I have developed a novel and simple liquid-phase method for forming uniform-sized silica nanospheres (SNSs) about 8-550 nm in size. Interestingly, the arrangement of SNSs into the cubic closed packed (ccp) structure was achieved simply by solvent evaporation. The thus-formed colloidal array of SNSs has three-dimensional, interparticle voids with high uniformity of size, and can be categorized into well-ordered mesoporous silica.
I prepared mesoporous SnO₂ via the hard-templating method by using the carbon replica of SNSs as a template. I also studied on the synthesis of the colloidal array of Ti-containing zeolitic SNSs (Ti-ZSNSs) by directly crystallizing the colloidal array of SNSs/carbon composite in the presence of a Ti source and TEAOH.

研究分野：触媒調製化学

キーワード：触媒調製化学

1. 研究開始当初の背景

様々な触媒材料の中でも規則的な配列ナノ空間を有する規則性多孔質物質は高い比表面積に加え、均一なナノ空間、修飾可能な細孔表面を有している点で注目を浴びており、これまでゼオライトやメソポーラスシリカ等のシリカ系のみならず様々な金属酸化物等の多孔質材料が開発されてきていた。しかし、一般に非シリカ系無機化合物（金属酸化物、半導体金属酸化物、遷移金属酸化物、複合酸化物など）の多孔質化は前駆体の反応性が高く、容易ではない。これまでに、粒子をナノサイズ化することにより粒子間隙ナノ空間を形成する手法、界面活性剤をナノ空間形成の鋳型に用いる手法（ソフトテンプレート法）、ポリスチレンや球状シリカ粒子のコロイド結晶を鋳型に用い逆オパール型の多孔質物質を調製する手法（ハードテンプレート法）が研究されてきている。中でもハードテンプレート法は

- ✓ 多種多様な無機化合物に対応可能
- ✓ 鋳型となるコロイド結晶のサイズを変えることでレプリカ体の細孔サイズが制御可

といった点で優れているが、高い単分散性を有し、粒子サイズの精密制御が可能なコロイド結晶の開発が課題となっている。本研究では、実施者が開発した「単分散シリカナノ粒子コロイド結晶」を用い、これらの規則構造体を駆使することにより、従来法では合成が困難な触媒材料の多孔質化、粒子サイズならびに細孔径の自在制御を達成し、触媒性能を劇的に向上させた革新的多孔質触媒の創製を目指した。

戦略としてはまず、「単分散シリカナノ粒子コロイド結晶」をそのまま鋳型として用いることで、規則的な三次元ナノ空間が調製しようというものである。一方、単分散シリカナノ粒子コロイド結晶のカーボンレプリカ（多孔質カーボン）を調製し、この多孔質

カーボンの細孔内で金属酸化物等を合成することで、金属酸化物ナノ粒子コロイド結晶が調製するというものである。なお、単分散シリカナノ粒子は8~600nmの範囲においてナノメートルオーダーで精密制御可能であるため、目的とする材料の粒子径や細孔径もこの範囲において可能である。

本報告書では重点的に取り組んだ、(1)酸化スズの多孔質化と(2)チタノシリケート型ゼオライトの粒子形態制御に焦点を絞り成果を述べる。まず、 SnO_2 は電気抵抗が小さい、可視光透過性が高い、酸化還元特性を有するという特徴から透明導電膜(Transparent Conducting Oxide, TCO)、ガスセンサー、酸化触媒としての応用について盛んに研究されている。また、 SnO_2 は硫酸化により固体超強酸性を示し、酸触媒として盛んに研究されている。硫酸化酸化スズ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$)は、硫酸化ジルコニアよりも強い酸点を有する固体超強酸である。しかし、高温で焼成した SnO_2 粒子は数 μm 以上の大きな粒子であり、比表面積が低いことが触媒応用としての欠点であった。

一方、チタノシリケート型ゼオライトは過酸化水素を酸化剤とした様々な有機化合物に対する優れた酸化触媒である。しかし、課題としては粒子形態の制御（特にナノサイズ化）があった。そこで、カーボンレプリカ内でチタノシリケート型ゼオライトの合成を行うことでナノサイズ化を実現し、触媒性能の向上を目指した。

2. 研究の目的

固体触媒としての無機化合物（金属酸化物、半導体金属酸化物、遷移金属酸化物、複合酸化物など）にターゲットをあて、単分散シリカナノ粒子コロイド結晶を用いて、これらの多孔質化、粒子形態・サイズ、細孔径の自在制御を実現し、高性能固体触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、酸性質の制御、触媒性能の向上を目指し、 SnO_2 の調製条件の再検討ならびに多孔質化による比表面積の増大に取り組んだ。粒子径が 50 nm の「単分散シリカナノ粒子コロイド結晶」を鋳型として合成される三次元細孔（細孔径も 50 nm）を有する多孔質カーボンを鋳型として用い SnO_2 を調製した。カーボン細孔内で SnO_2 を調製することにより、 SnO_2 の粒子形態の制御を達成した。

また、カーボン細孔内でチタノシリケートゼオライトの調製にも取り組んだ。具体的には MFI 型 (TS-1) ならびに BEA 型 (Ti-Beta) のナノコロイド結晶の合成、ならびに触媒性能評価を実施した。

4. 研究成果

(1) 酸化スズの多孔質化

実験方法

既報に従いカーボンレプリカ (CR) を調製した。CR 0.2 g を $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 0.34 g とエタノール 5.5 mL の混合溶液で含浸し、余分な溶液を取り除いて 70°C で 1 時間乾燥させた。この操作を計 14 回繰り返す、 SnO_2/CR のコンポジットを得た。得られた SnO_2/CR を 400°C で 180 時間焼成することでカーボン成分を除去し、最終生成物を得た (SnO_2 (CR))。

コンポジットに対し、硫酸化処理を既報¹⁾に従って行った。 SnO_2/CR 0.2 g を 3 M 硫酸溶液 3 mL に加え 1 時攪拌した後、濾過、乾燥した。得られた固体を 400°C で 180 時間焼成することで硫酸化した最終生成物を得た ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR))。

結果および考察

生成物の FE-SEM 観察より、 SnO_2 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ は一次粒子の凝集した大きな二次粒子を形成していて粒子間隙がほぼ見られないが、 SnO_2 (CR)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR) では多くの粒子間隙が見られた。また、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR) では一次粒子が配列し、CR がもつ三次元構造を転

写したメソ孔を有する二次構造を形成していた。これは、硫酸によって CR の表面が荒れ、CR と一次粒子の相互作用が強くなったために一次粒子の凝集が抑制されたためと考えられる。比表面積は $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR) が最も高く、 $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。各サンプルを用いてキシロース脱水反応を行ったところ、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR)、反応 24 時間で転化率 35 %、フルフラール収率 21.1 % となった。これは $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR) の高い比表面積が一つの要因と考えられる。

以上より、カーボンレプリカを焼成除去する前に硫酸化を行うことで、カーボンレプリカの三次元構造を転写することに成功し、特異な細孔構造の形成とともに高い比表面積を得ることに成功した。このように調製した触媒 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ (CR)) はキシロース脱水反応に対して高い活性を示した。

(2) チタノシリケート型ゼオライトの粒子形態制御

実験方法

過酸化水素水とテトラブトキシチタン (TBOT) を混合した溶液に、TS-1 (MFI 型) の場合テトラプロピルアンモニウムヒドロキッド (TPAOH) を、Ti-Beta (*BEA 型) の場合テトラエチルアンモニウムヒドロキッド (TEAOH) を加えた。次いで、シリカ源として TEOS、鋳型となる多孔質カーボン、およびエタノールを加えてゲルを調製した。このゲルを 80°C で乾燥させた後、ドライゲルコンバージョン法にて 170°C で結晶化を行った。TS-1 の原料モル組成比は 1 TEOS : 0.025 TBOT : 0.6 H_2O_2 : 0.5 TPAOH、Ti-Beta では 1 TEOS : 0.025 TBOT : 0.33 H_2O_2 : 0.5 TEAOH : 0.5 HF とした。生成物は 550°C で 10 時間焼成することで有機物を除去し最終生成物とした。

結果および考察

鋳型を用いて調製した試料の XRD パター

ンよりそれぞれ MFI 型、*BEA 型構造に由来する回折ピークを確認した。生成物中の Si/Ti 比は TS-1 で 44、Ti-Beta で 110 であった。それらの UV-vis. スペクトルより骨格内 4 配位 Ti 種の吸収に由来する 220 nm のピークが主に確認された。鋳型の調製に用いた SNSs、鋳型の多孔質カーボン、鋳型を用いて調製した試料の FE-SEM 観察より、従来法の TS-1 の粒子径は 300 nm 程度であるのに対し、鋳型としてカーボンレプリカを用いて調製した TS-1 は、SNSs と同様の 50 nm 程度の粒子径を有し、400 nm 程度の二次粒子を形成していた。

Ti-Beta は従来法では粒子径が 3 - 8 μm であるのに対し、鋳型を用いた場合では 50 nm 程度の球状微粒子であった。しかし、数 μm の結晶も観察され、カーボンレプリカの外での Ti-Beta の形成が示唆された。

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)

1. Masato Yoshioka, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, "Effectiveness of the reversible structural conversion of MWW zeolite for preparation of interlayer-expanded Ti-MWW with high catalytic performance in olefin epoxidation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 200, 11-18 (doi:10.1016/j.micromeso.2014.08.007) (査読有)
2. J. Wang, Y. Zhao, T. Yokoi, J. N. Kondo and T. Tatsumi, "High-Performance Titanosilicate Catalyst Obtained through Combination of Liquid-Phase and Solid-Phase Transformation Mechanisms", *ChemCatChem*, 6, 2719-2726 (2014). (DOI: 10.1002/cctc.201402239) (査読有)
3. G. Yu, Y. Suzaki, Y. Maekawa, T. Abe, K.

Osakada, T. Yokoi, "Silica Nanospheres Functionalized by Ferrocene-containing [2]Rotaxane", *Chem. Lett.*, 43, 953-955 (2014), (doi:10.1246/cl.140184) (査読有)

4. K.-M. Choi, T. Yokoi, T. Tatsumi, K. Kuroda, "A novel route for preparation of Ti-containing mesoporous silica with high catalytic performance by using a molecular precursor tetrakis(tris-tert-butoxysiloxy)titanium", *J. Mater. Chem. A*, (2013), 1(7), 2485-2494. (DOI:10.1039/c2ta01369j) (査読有)
5. K. Onozuka, Y. Kawakami, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo, "Perovskite-type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ mesoporous photocatalyst", *J. Solid State Chem.*, 192 (2012) 87-92. (doi:10.1016/j.jssc.2012.03.055) (査読有)
6. T. Yokoi, "Syntheses and Applications of Well-ordered Porous Silicas by using Anionic Surfactants and Basic Amino Acids", *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 55, 13-26 (2012). [Review] (doi: http://dx.doi.org/10.1627/jpi.55.13) (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

1. 横井俊之, 「インレンズ SEM による規則性シリカ多孔体触媒の超高分解 SEM ならびに低加速 STEM 観察」、日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会、幕張メッセ (千葉)、平成 26 年 5 月 12 日
2. 横井俊之, 「鋳型法による多孔質無機材料の合成と応用」、第 1 回アライアンス若手研究交流会、東北大学 (宮城)、平成 25 年 11 月 25 日
3. 横井俊之, 「シリカ系規則性多孔質触媒の粒子形態制御」、石油学会九州・沖縄支部第 27 回講演会、北九州市立大学 (福岡)、平成 25 年 10 月 25 日

4. 横井俊之,「新原理によるシリカ系規則性多孔体の合成」触媒学会若手会フレッシュマンセミナー, すすかけホール (神奈川), 平成 25 年 4 月 20 日
5. 横井俊之,「新原理によるシリカ系規則性多孔体の合成」分子研シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, (愛知) 平成 25 年 1 月 18 日
6. 横井俊之,「シリカ系規則性マイクロ・メソ多孔体の新規合成法の開発」, 平成 24 年度触媒サロン, 化学会館(東京), 平成 24 年 12 月 14 日

6. 研究組織
(1) 研究代表者
横井 俊之 (YOKOI Toshiyuki)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号 : 00401125

研究者番号 :

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :

[図書] (計 2 件)

1. Toshiyuki Yokoi and Takashi Tatsumi,
“Hierarchically Porous Materials in
Catalysis”, Hierarchically Structured Porous
Materials From Nanoscience to Catalysis,
Separation, Optics and Life Science”, Edited
by B. L. Su, C. Sanchez, X.-Y. Yang, (ISBN:
978-3-527-32788-1) 総ページ678 p, Wiley,
483-515 (2012).

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等
<http://www.res.titech.ac.jp/~shokubai/top.html>