

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06425

研究課題名(和文) 層状ケイ酸塩を利用したゼオライト合成における課題解決

研究課題名(英文) Solving the problem of zeolite synthesis utilizing layered silicate

研究代表者

津野地 直 (Tsunoji, Nao)

広島大学・工学研究院・助教

研究者番号：40758166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：層状ケイ酸塩HUSを用いて、ゼオライトのような分子ふるい能と分布制御可能な有機官能基を細孔に有する規則的ミクロ多孔体を調製した。その各種物性が選択的吸着特性に及ぼす影響を液相および気相での単成分または混合成分の吸着測定により評価した。層状ケイ酸塩HUSへ様々な配位子を有する遷移金属錯体の固定化(グラフティング)を検討し、高効率なメタロシリケート触媒の開発を試みた。層状ケイ酸塩表面に高密度で存在する水酸基との縮合反応により固定化された触媒活性種の特性を、酸素、過酸化水素水および水等を酸化剤もしくは還元剤として用いた、バッチ式または流通式の選択的酸化還元反応により評価した。

研究成果の概要(英文)：Zeolite like ordered microporous material having molecular sieving and tuned organic functional group was successfully synthesized by using layered silicate HUS. The effect of its property on the selective adsorption ability was investigated under vapor or solution phase adsorption experiments with single or multi components. The grafting of various metal complexes with different functional group was performed and selective metallosilicate catalyst attempted to synthesis. The catalytic property of metal species, that was immobilized by condensation reaction of surface silanol group of layered silicate with high surface density, was investigated by flow or batch catalytic oxidation-reduction reaction system using oxygen, water, hydrogen peroxide as an oxidant.

研究分野：無機工業材料

キーワード：層状ケイ酸塩 ゼオライト 光触媒 触媒 多孔質材料

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトはそのナノレベルの規則的な結晶構造からもたらされる“分子ふるい作用”、“イオン交換能”、“触媒能”によって、工業材料として古くから幅広く用いられている。現在までに、ゼオライトの優れた機能獲得のため、新規構造および機能の模索に多大な労力が割かれており、細孔構築の鑄型となる有機分子（構造規定剤）の構造をデザインした合成手法等により、多種多様なゼオライトの合成が可能となっている。しかし、水熱的に行われる一般的なゼオライト合成では、同一の合成原料からでも水熱処理前の熟成（エージング）条件の変化だけで異なる結晶構造のゼオライトが得られるなど、その合成メカニズムに不明な部分が多く、所望するゼオライトの機能、構造を自在に設計することは極めて難しい。

これらの観点から、層状ケイ酸塩を用いたゼオライト合成が注目されている。層状ケイ酸塩は SiO_4 四面体ユニットから成る二次元シートが積層した層状構造を持ち、多様な物質を層間に導入することができる。その二次元シートはゼオライトとナノレベルでの構造類似性を有しているため、層間に存在するシラノール基同士の脱水重縮合、またはシリル化による層間拡張を行うことによって、二次元シート前駆体構造を直接反映して三次元構造を持つゼオライトへと転換が可能であり、二次元シートから構造が規定されたゼオライトの設計が可能となる。さらに、得られる三次元骨格構造は前駆体である二次元シート構造から一義的に決まるため、新規層状ケイ酸塩の創製が新規ゼオライトの設計に直結する。

我々は、新規層状ケイ酸塩の合成およびそれらを用いた材料設計に着手し、出発水性ゲル中の水の著しく少ない系（一般的には $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30\text{-}50$ 程度のところを $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5.5$ で行う）での新規層状ケイ酸塩の合成を検討し、テトラメチルアンモニウム水酸化物、コリン水酸化物、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物を用いることにより、7種の層状ケイ酸塩（Hiroshiam University Silicate, HUS）の合成に成功した。HUSは3つの新規層状ケイ酸塩を含み、その結晶構造は既存の層状ケイ酸塩と大きく異なる。

我々は、これら HUS が他の材料（および他の層状ケイ酸塩）には発現できない選択的な吸着作用や機能材料前駆体としての性質を示すことも明らかにし、混合物から特定のイオンや分子を取り出せる層状無機結晶系吸着材の設計および層状ケイ酸塩層間での新規触媒機能および細孔構造の構築という研究課題を行ってきた。これらの結果は新規層状ケイ酸 HUS の構造を有効利用することで、新規ゼオライトのみならず、その構造に見合った特異な機能構築も可能であることを十二分に示している。一方で、バイオエタノール転換および排ガス浄化用のゼオライ

ト触媒開発という、より実践的な研究課題にも着手し、ゼオライト研究の現状や課題を密接に感じつつ、層状ケイ酸塩を用いた機能材料合成の知識と経験を培ってきた。

2. 研究の目的

上記背景を踏まえ本研究では、新規層状ケイ酸塩 HUS を用いゼオライトと類似構造を有する規則的ミクロ多孔体および触媒の設計を試み、さらに、現状のゼオライトの機能構築における具体的な問題点を課題として掲げ、研究課題に着手した。

3. 研究の方法

(1)層状ケイ酸塩 HUS への各種有機シランを用いたシリル化や焼成等の多段階的な処理によって、ゼオライトのような分子ふるい能と分布制御可能な有機官能基を細孔に有する規則的ミクロ多孔体を調製した。その各種物性（細孔径、有機物分布等）が選択的吸着特性に及ぼす影響を液相および気相での単成分または混合成分の吸着測定により評価した。

(2)層状ケイ酸塩 HUS へ様々な配位子を有する遷移金属錯体の固定化（グラフティング）を検討し、高効率なメタロシリケート触媒の開発を試みた。層状ケイ酸塩表面に高密度で存在する水酸基との縮合反応により固定化された触媒活性種の特性を、酸素、過酸化水素水および水等を酸化剤もしくは還元剤として用いた、バッチ式または流通式の選択的酸化還元反応により評価した。

4. 研究成果

HUS-2 の構造に着目し、有機シラン（ジクロロメチルシラン、トリクロロメチルシラン等）によるシリル化および焼成を含む多段階的な処理によって細孔を構築する。現在までに、トリクロロメチルシランでのシリル化と適温での焼成を組み合わせることで、高比表面積 ($400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、均一なミクロ細孔（平均細孔径 0.5 nm ）およびゼオライトに類似した分子ふるい能を持つ規則的ミクロ多孔体 HUS-10 の合成に成功した。HUS-10 は同程度の細孔径を持つゼオライトと比較して、2倍もの CO_2/CH_4 吸着比を示し（ $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10$ 、天然ガスの高純度化（ CO_2 除去）に有用）、細孔中に存在するシリル化剤由来の有機官能基の寄与によって選択的吸着特性を付加できた。細孔設計手法を更に拡張し、有機官能基の分布を細孔中で変化させることに成功し、それら有機官能基の種類および分布が細孔径や選択的吸着挙動に及ぼす影響を調査した。さらに、これまでに新規層状ケイ酸塩に用いてきた各種基礎物性測定を行うとともに、構造決定は、1. 粉末 X 線回折を用いた構造解析、2. 透過型電子顕微鏡による観察、3. DFT 計算による最適構造の模索を行い、得られた新規多孔質材料の構造を決定した。また、応用的な吸着特性をメタン、2 酸化炭素、

水、ヘキサンなどの異種ガスを用いて評価した。

骨格内に特異な四配位状態の遷移金属種 (Ti および V 等) を有するゼオライト (メタロシリケート) はバルクの金属酸化物とは異なり、オレフィンのエポキシ化や二酸化炭素の光還元反応に対して極めて選択的な触媒活性を示す (しかし、一般的なゼオライト合成では、金属導入量の限界値は 2 wt% (Ti の場合) 程度である)。本研究では層状ケイ酸塩表面への金属種のグラフティングにより高遷移金属含有量を有する触媒の合成を試みる。予備実験的に、層状ケイ酸塩 HUS-2 の層表面に高い表面密度で存在する SiOH 基へチタニウム (IV) アセチルアセトナート (Ti(acac)₄) を反応 (グラフティング) させることで、高チタン含有量 (8 wt%) を有するチタノシリケートの合成に成功した。さらに、各種基礎物性測定 (UV-vis、MAS NMR、FT-IR、XAS) および光照射によるシクロヘキサンの部分酸化反応により、固定化された活性点がゼオライトに特異的に存在する四配位遷移金属種と酷似しており、高いチタン含有量の寄与により、高効率な触媒反応が進行することも確認した。また、多様な金属アセチルアセトナート錯体や異なる配位子を持った金属錯体を用いることで、調製条件の最適化を行いより効率的な触媒設計を試みた。触媒活性評価として、バッチ式の各種炭化水素の選択的酸化反応 (シクロヘキサンの部分酸化反応) を行った。得られた触媒の詳細な物性調査の結果、金属種および結合した配位子種によって劇的に活性を向上させることに成功し、既存の触媒の 50 倍もの部分酸化物収量が得られた。現在、得られた触媒反応系での反応メカニズム、表面金属種の詳細な調査を引き続き行っていく。

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 14 件 すべて査読あり)

1. Tomoka Takata, Nao Tsunoji*, Yasuyuki Takamitsu, Masahiro Sadakane, and Tsuneji Sano,* “Incorporation of various heterometal atoms in CHA zeolites by hydrothermal conversion of FAU zeolite and their performance for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia” *Microporous Mesoporous Mater.*, **246** 89-101, **2017**.
2. Mahuya Bandyopadhyay,* Nao Tsunoji*, Tsuneji Sano, “Mesoporous MCM-48 immobilized with aminopropyltriethoxysilane: a potential catalyst for transesterification of triacetin” *Catal. Lett.*, **147** 1040-1050, **2017**.
3. Yusuke Ide*, Nozomu Inami, Hideya Hattori, Kanji Saito, Minoru Sohmiya, Nao

Tsunoji, Kenji Komaguchi, Tsuneji Sano, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Yoshiyuki Sugawara* “Remarkable Charge Separation and Photocatalytic Efficiency Enhancement through Interconnection of TiO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Treatment”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** 3600-3605, **2016**.

4. Tomoka Takata, Nao Tsunoji*, Yasunori Takamitsu, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano*, “Nanosized CHA zeolites with high thermal and hydrothermal stability derived from the hydrothermal conversion of FAU zeolite”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **25** 524-533, **2016**.
5. Nao Tsunoji*, Sota Yuki, Yasunori Oumi, Miyuki Sekikawa, Yukichi Sasaki, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano*, “Design of Microporous Material HUS-10 with Tunable Hydrophilicity, Molecular Sieving, and CO₂ Adsorption Ability Derived from Interlayer Silylation of Layered Silicate HUS-2”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24360-24369, **2015**.
6. Miki Fukuda, Nao Tsunoji*, Yuya Yagenji, Yusuke Ide, Shinjiro Hayakawa, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano*, “Highly active and selective Ti-incorporated porous silica catalysts derived from grafting of titanium(IV) acetylacetonate”, *J. Mater. Chem. A*, **3** 15280-15291, **2015**.

[学会発表] (計 68 件)

1. Nao Tsunoji, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano, “Phosphorus-modified small pore zeolite with enhanced thermal/hydrothermal stability and its high catalytic performance of selective catalytic reduction of NO_x with NH₃” *The 3rd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC)*, (80), The Westin Resort Nusa Dua Bali, Bali, Indonesia (24, June, 2017). ポスター発表
2. Nao Tsunoji, Miki Fukuda, Yuya Yagenji, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano, “Highly active and selective Ti-incorporated porous silica catalysts derived from grafting of titanium(IV) acetylacetonate” *18th International Zeolite conference (IZC18)*, (YR-6), WINDSOR BARRA HOTEL CONVENTION CENTER, Rio de Janeiro, Brazil (23, June, 2016). オーラル発表
3. Nao Tsunoji, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano, “Design of Highly-active Titanosilicate Catalysts utilizing Grafting of Titanium(IV) Complex on the Surface of Various Silica Supports” *5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials*, Kagaku Kaikan, Tokyo, Japan (May, 20 2016). オーラル発表

4. **Nao Tsunoji**, Takushi Sonoda, Toshihiro Maruo, Yoshitaka Yamasaki, Yasunori Takamitsu, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano, "Enhanced thermal stability and high catalytic performance of selective catalytic reduction of NOx with NH3 of high-silica and P-modified AEI zeolites derived from hydrothermal conversion of FAU zeolite in alkylphosphonium hydroxide media." *The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)*, New Generation of Electrochemical Energy Storage and Conversion System: Materials, Interface and In-situ Techniques (#250), Hyatt Regency Waikiki, Honolulu, Hawaii USA, (17, December, 2015). **オーラル発表**
5. **Nao Tsunoji**, Yuya Yagenji, Miki Fukuda, Yusuke Ide, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano, "High oxidation activity of Ti-incorporated silica catalysts derived by grafting of titanium(IV) acetylacetonate." *The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)*, New Generation of Electrochemical Energy Storage and Conversion System: Materials, Interface and In-situ Techniques (#250), Hyatt Regency Waikiki, Honolulu, Hawaii, USA, (17, December, 2015). **ポスター発表**
6. **Nao Tsunoji**, Masahiro Sadakane and Tsuneji Sano, "Potential of novel layered silicate HUS-2: application for precursor of catalysts and porous materials" *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2015 (ZMPC2015)*, OC11, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan (30, June, 2015). **オーラル発表**

〔図書〕(計3件)

1. **津野地直**、佐野庸治、監修：有賀克彦
“ゼオライト水熱転換”，*ナノ空間材料ハンドブック*, (株)エヌ・ティー・エス, 236-245, 2015.
2. **津野地直**、佐野庸治、
“新規層状ケイ酸塩 HUSs を活用した吸着剤，多孔体および触媒の設計”，*ゼオライト*, **32**, 122-132, 2015.
3. **津野地直**、佐野庸治、監修：馬場俊秀
“高機能ゼオライトの最新技術：ゼオライト水熱転換によるゼオライトの合成と応用”，*ジーエムシー出版*, 77-88, 2015.

〔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：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/catalche/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津野地 直 (TSUNOJI NAO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：40758166