

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17906

研究課題名(和文) 層状ケイ酸塩の結晶性表面を活用した高性能触媒反応場の設計

研究課題名(英文) Design of highly active catalytic reaction space utilizing crystalline surface of layered silicate

研究代表者

津野地 直 (Tsunoji, Nao)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：40758166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：層状ケイ酸塩の結晶性表面構造とシリケートシートの積層構造に着目し、高活性・高選択的な触媒反応場を新規層状ケイ酸塩群(Hiroshima University Silicate, HUS)の表面で設計した。層状ケイ酸塩表面に規則正しく配列した水酸基に対して金属錯体を均質な配位環境かつ非常に高い表面密度で固定化することに成功した。層状ケイ酸塩材料の積層状態を層空間に様々な物質を導入することで制御し、構築された層ナノ空間への物質拡散性を向上させた。得られた層状ケイ酸塩触媒は、オレフィンのエポキシ化、光触媒のシクロヘキサンの部分酸化反応に対して優れた触媒性能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状ケイ酸塩を用いた既存の設計手法は、導入されるユニットの機能、性質が根底に置かれ、層状ケイ酸塩の結晶性表面を利用する必然性がほとんど提示されてこなかった。本研究では、層状ケイ酸塩の結晶性表面に、その規則が反映された、金属酸化物活性種を設計し、高活性・高選択的な触媒反応場を構築する。母体の結晶構造によって定義可能な配位環境、空間分布を有する活性種のテラーメイドが可能であるため、極めて精密な固体触媒の設計が可能となる。さらに、本材料の積層構造制御によって、層状ケイ酸塩を高活性触媒として利用していく上での大きな障害である層空間・層表面への物質の拡散の問題も解決できる。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the crystalline surface structure and stacking order of layered silicate material, highly active and selective catalytic reaction space was designed on the novel layered silicates Hiroshima University Silicates (HUSs). Metal complex with uniform coordination state and high surface density was successfully immobilized via surface silanol group on the layered silicate. Incorporation of various compounds into the layered silicate material could control the stacking state of silicate layer and improve the mass-diffusion in the interlayer space. The obtained layered silicate based catalysts exhibited excellent catalytic performance for olefin epoxidation and photocatalytic partial oxidation of cyclohexane.

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 触媒 光触媒 層状化合物 シクロヘキサン 部分酸化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

層状ケイ酸塩は SiO_4 四面体ユニットが頂点共有したアニオン性シートと層間のカチオンから構成される層状化合物である。その広大な層表面 (約 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) には架橋水酸基 ($\text{SiOH}\cdots\text{OSi}$ のペア) が結晶学的規則に従って配列しており、そこに有機分子、

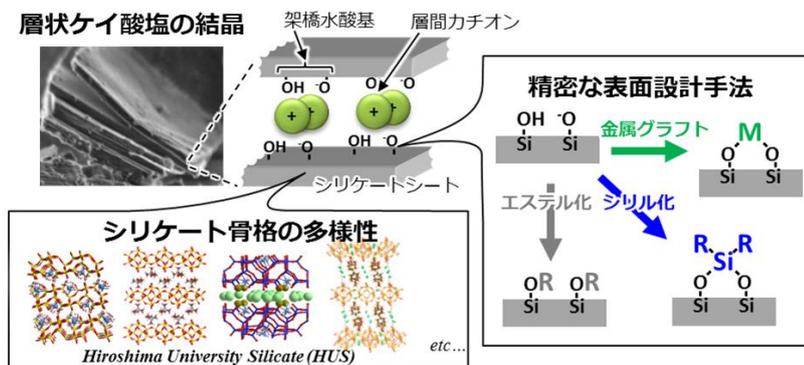


図1 層状ケイ酸塩の構造的特徴

シランカップリング剤、金属酸化物分子、錯体等の物質を共有結合的に固定できるため、多彩な機能を発現させることができる (図 1)。よって、層状ケイ酸塩は用途に応じて表面特性を自在に設計できる設計母体と考えることができ、高性能な吸着材、触媒の前駆体として注目されている。

既存の層状ケイ酸塩の研究では、導入される機能ユニットに主に焦点が当てられていたが、一方で、シリケート骨格構造の多様性も層状ケイ酸塩の着目すべき特徴の一つである。申請者は構造設計の起点となるシリケート骨格構造が様々に作り分け可能なことに着目し、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

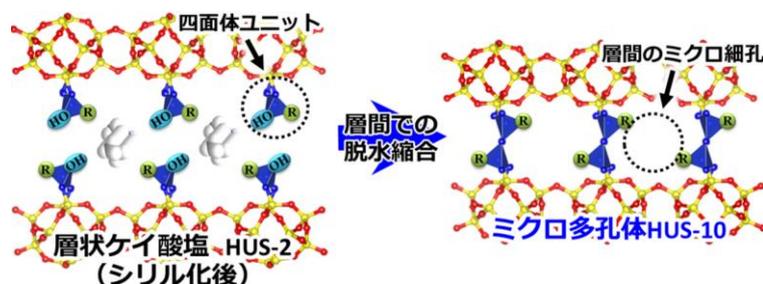


図2 新規層状ケイ酸塩 HUS-2 層間での細孔設計

着手した。出発水性ゲル中の水の著しく少ない系で、様々な構造を持つ分子鋳型を使用した水熱合成を検討し、新規層状ケイ酸塩群 (Hiroshima University Silicate, HUS) の合成に成功した。HUS は様々な新規シリケート骨格を含み、その新規骨格と導入された機能ユニットとの協奏効果によって、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・触媒作用を発揮することを明らかにした (混合物から特定のイオンや分子のみを取り出せる高性能吸着材、層間での新規触媒機能、細孔構造の構築。図 2 にその一例を示す。HUS-2 の層表面の架橋水酸基をトリクロロメチルシラン由来の四面体ユニットで被覆した後、ユニット上の水酸基を脱水縮合させることで、層間に均一な大きさを持つ細孔を構築した。この結晶性多孔体 (HUS-10) は細孔中に有機官能基による親和性を併せ持つままではない材料であり、官能基の構造、分布を選択することで、吸着特性の精密制御が可能となる。

上記背景から層状ケイ酸塩が機能性材料を精密設計していくうえで十分な潜在能力を備えていることが分かる。しかしながら、既存の層状ケイ酸塩を題材とした研究は基礎的な研究領域からは逸脱できていないため、その継続的な発展には、本材料の本質を理解した上で、他の材料だから成せる唯一無二の機能を構築することが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、層状ケイ酸塩がその構造的特徴を最も活かせる場として触媒設計を選択し、高活性・高選択的な触媒反応場の構築のために、以下の 2 つの研究課題に着手した。

結晶性表面での金属酸化物触媒活性種の精密設計: 層状ケイ酸塩の層表面から、その結晶性表面構造を反映させた金属酸化物活性種を分子単位で構築し、触媒活性点の設計を行った。

表面修飾性を維持したシリケートシート積層構造の制御: 表面修飾性を維持したまま、シリケートシートの積層構造を制御し、触媒反応基質の拡散性を改善することで、構築された触媒反応場をより効果的に利用できる手法を提案した。

3. 研究の方法

結晶性表面での金属酸化物触媒活性種の精密設計: 四配位の遷移金属酸化物種 (Ti や V) をシリカ骨格内に高分散させた触媒 (メタロシリケート) は、六配位金属種から構成される触媒 (酸化チタン等) と異なり、炭化水素の効率的還元または部分酸化反応に対して優れた触媒性質を示す (例えば、酸化チタン光触媒は過渡に酸化反応が進行するが、メタロシリケートは部分酸化のみを生成)。申請者は、層状ケイ酸塩 HUS-2 の架橋水酸基に Ti 錯体を反応させることで、通常では達成し得ない高い表面密度で四配位状態の Ti 種を固定でき、高い Ti 含有量を持つ本触媒が、

酸素を酸化剤としたシクロヘキサンの光触媒的部分酸化反応に対して高い活性を示すことを明らかにした。

本触媒上に固定された Ti 種は、結晶性表面構造を反映し、層表面から 2 つの共有結合を介して固定され、全結合可能サイトを被覆している。本課題ではこの酸化物活性種の配位環境を精密に制御し、さらに高活性な触媒反応場を開発した。固定された四配位チタン種の水酸基を他の配位サイトに置換することで更なる活性向上を試みた。触媒の基礎解析 (XRD、ガス吸着測定、固体 NMR、電子顕微鏡観察等) から物性に関する基礎知見を得た後、詳細かつ多角的な構造解析を行った。解析手法としては、活性ラジカル種観測 (ESR 測定)、金属配位環境の調査 (XAFS 測定) を検討し、形成された活性種の機能と得られた触媒特性の結びつけを行った。

表面修飾性を維持したシリケートシート積層構造の制御：層状化合物の積層したシートを剥離し、表面積を増大させる手法は、触媒活性向上の手法として一般的である。しかしながら、既存の層状ケイ酸塩の剥離は強アルカリ・高温の水溶液中で行われるため、シリケート骨格が一部溶解し、表面のデザイン性が損なわれる。本課題では構造破壊の原因となる加水分解を抑制するため、水溶液を全く用いない有機溶媒中でのシリケートシートの膨潤・剥離処理およびそれを経由した触媒設計を検討する。具体的には、層状ケイ酸塩触媒を調性するための前駆体に存在する嵩高いアルキルアンモニウムを残存させられるような条件で、シランカップリング剤や上述の金属錯体の固定化を行った。有機溶媒中でのシリル化処理によって調製した。含有アミノ基修飾層状ケイ酸塩触媒の触媒性能を示す (トリアセチンのエステル交換反応：バイオ燃料製造のテスト反応)。右の TEM 像からは剥離処理過程に従って、板状が薄いシート状の形態に変化している様子が明瞭に観察され、剥離過程を経た触媒は飛躍的に活性が向上したことが分かる (既存触媒の 10 倍以上の高い活性)。また、この剥離手法はシリケートシートの破損をほとんど起こさないことも確認した。上述の金属錯体固定化時の条件を検討し、有機溶媒中での固定化を行うことで、層間が嵩高いアルキルアンモニウムで拡張された層状ケイ酸塩触媒の合成を検討した。

4. 研究成果

結晶性表面での金属氧化物触媒活性種の精密設計

本課題では、層状ケイ酸塩 HUS-7 表面に Ti 錯体を均一な配位環境で固定し、残存した配位子の交換によって、孤立 Ti 種の近傍に Cl を配置した触媒を設計することで、Cl ラジカル生成のための効率的な電荷移動を期待した (図 3)。既報に従い調製した Ti 固定化層状ケイ酸塩 (Ti-HUS) を 0.1-11.5M 塩酸中で照射することで塩素導入触媒 (xCl/TiHUS, x = Cl/Ti 比) を得た。同様に、Ti 含有ゼオライト (TS-1) および酸化チタン (P25) に対しても塩素導入を行った (xCl/TS-1 および Cl/P25)。触媒反応は、ガラス窓を備えたステンレス製容器へシクロヘキサン含有アセトニトリル、触媒および酸化剤 (空気または 300 kPa 純酸素) を封入し、疑似太陽光 (1000 Wm²) を照射することで行った。

塩素の有無にかかわらず、TS-1、Ti-HUS とも CO₂ をほとんど生成せず、部分酸化物であるシクロヘキサノール (CHAol) およびシクロヘキサノン (CHAone) が選択的に生成した。塩素導入の効果は Ti-HUS で顕著に観察され、空気中の酸素を酸化剤としても、高い生成効率 (0.7 mmol g⁻¹h⁻¹) が得られた。触媒の Ti/Si 比は 1.1Cl/Ti-HUS で 12.0、TS-1 で 65.4 と、高い Ti 含有量が触媒活性に影響を及ぼしていることが示唆されたが、1.1Cl/Ti-HUS は Ti 当たりの部分酸化物生成効率も良く、XAS、ESR 測定、作用スペクトル解析および不活性ガス雰囲気での触媒試験からその高い Cl ラジカル生成能力が示され、光吸収中心である Ti の近傍に配置された Cl がラジカル生成に効果的に作用したことが示唆された。

酸素加圧条件下 (300 kPa) で Ti-HUS と P25 の性能を比較したところ (図 4)、P25、Cl/P25 はその高い酸化能力から多量の CO₂ が生成された。1.1Cl/Ti-HUS はそれら触媒より低い CO₂ 生成量を示しながらもより高い部分酸化物生成量 (約 0.8 mmol) を示した。Ti-HUS の低い酸化能力を考慮すると、これは、孤立 Ti 種自体の選択的な部分酸化物生成能力と Cl の適切な空間配置に起因していると考えられる。

表面修飾性を維持したシリケートシート積層構造の制御：触媒調整の前駆体である層状ケイ酸塩のアルキルアンモニウムイオン交換体を様々な有機溶媒中に分散させ、得られた固体を焼成することで、剥離状態を評価した。その結果、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム交換を行った層状ケイ酸塩 HUS-7 はシクロヘキサン中で良好な分散度を示した。さらに、該当有機溶媒中で

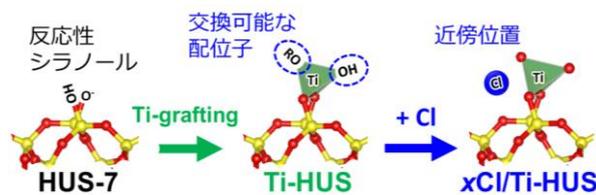


図 3 Ti 固定化と Cl 交換

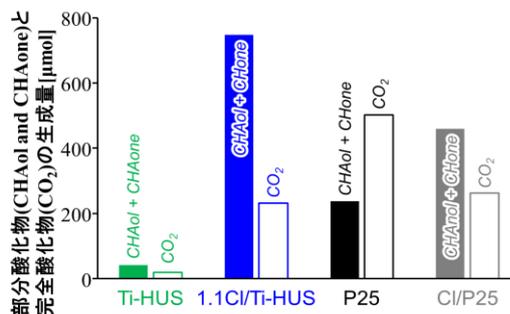


図 4 光触媒反応結果

のシリル化処理によって調製したアミノ基修飾層状ケイ酸塩触媒を調性した。図5のTEM像からは剥離処理過程に従って、板状が薄いシート状の形態に変化している様子が明瞭に観察され、用いる溶媒によってシリケートシートの剥離状態が大きく変化していることが分かる。得られた層状ケイ酸塩材料の塩基触媒としての性能をバイオ燃料製造のテスト反応であるトリアセチンのエステル交換反応によって評価した。剥離過程を経た膨潤体、剥離・凝集体は剥離過程を経ない材料（合成直後）と比較して10倍以上の活性向上が観察された。また、この剥離手法によってシリケートシートの破損をほとんど起こさないことも固体NMR測定によって確認された。以上の結果から、層状ケイ酸塩の層ナノ空間における物質拡散性が向上したことによって、嵩高い分子であるトリアセチンを極めて高効率で変換できたことが明らかとなった。

積層手法の制御法を金属錯体を固定化した層状ケイ酸塩にも応用した(図6)。層間距離を保持した触媒SO₃/Ti-HUSをTi錯体固定化処理をtoluene/有機酸(ドデシルベンゼンスルホン酸)混合溶媒中で行い調製した。比較触媒として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムで層間を拡張した層状ケイ酸塩HUS-7へ、チタニウム(IV)アセチルアセトナートを塩酸処理により固定化し、層間のアンモニウムが取り除かれた層状チタノシリケートHCl/Ti-HUSを調製した。XRD解析から、HCl/Ti-HUSおよびSO₃/Ti-HUSの基本面間隔は1.66および2.34 nmであり、有機溶媒下でのTi固定化によって広い層間距離が保持されていることが分かった。²⁹Si MAS NMR, UV-vis および XANES 解析から、触媒中に四配位Ti種が均一な配位環境を保った状態で固定化されていることを確認し、また、Si/Ti比は5から6程度とその著しく高い表面Ti密度も確認された。図7には各触媒の再利用試験結果を示す。層状チタノシリケートはチタン導入メソポーラスシリカ触媒Ti-MCM-41と比較して高い活性と再利用性を示した。興味深いことにSO₃/Ti-HUSは再利用後その活性が著しく向上し、3回再利用後の触媒を再度活性評価したところ(Figure 1b, SO₃/Ti-HUS-A), 既存高活性触媒の倍ほどの高い活性を示した(314mmolg⁻¹h⁻¹)。XRD解析から触媒反応中にSO₃/Ti-HUS層空間への基質の拡散が示唆されたため、この著しく高い触媒活性は、均一な配位環境を持つ高密度孤立Ti種がアクセス可能な層空間に固定されたことにより生じたと考察した。

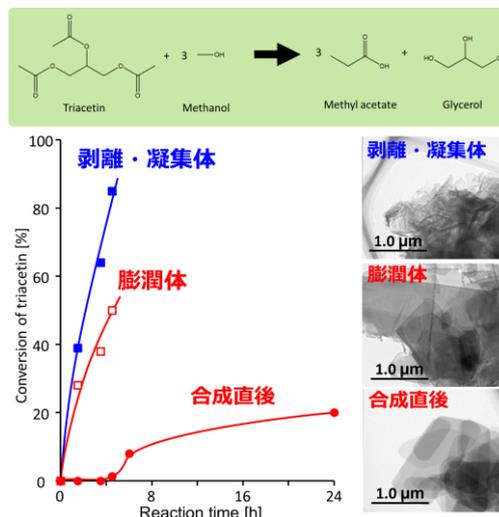


図5 膨潤・剥離による層表面の活用

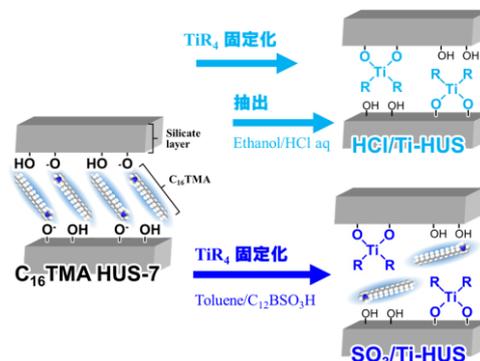


図6 層間拡張を伴うTi固定化

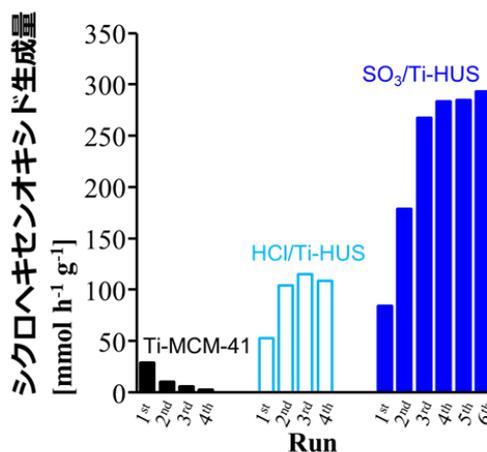


図7 再利用試験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ide Yusuke, Tominaka Satoshi, Kono Hiroyuki, Ram Rahul, Machida Akihiko, Tsunoji Nao	4. 巻 9
2. 論文標題 Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8637 ~ 8643
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC03712D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ide Yusuke, Tominaka Satoshi, Okuyama Taiki, Tsunoji Nao, Ohara Koji, Mitome Masanori, Sano Tsuneji, Bando Yoshio, Golberg Dmitri	4. 巻 59
2. 論文標題 Microporous materials formed via intercalation of ultrathin coordination polymers in a layered silicate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Energy	6. 最初と最後の頁 162 ~ 168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nanoen.2019.02.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsunoji Nao, Opanasenko Maksym V., Kubu Martin, Cejka Jiri, Nishida Hidechika, Hayakawa Shinjiro, Ide Yusuke, Sadakane Masahiro, Sano Tsuneji	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Active Layered Titanosilicate Catalyst with High Surface Density of Isolated Titanium on the Accessible Interlayer Surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2536 ~ 2540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201800413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tsunoji Nao, Bandyopadhyay Mahuya, Yagenji Yuya, Nishida Hidechika, Sadakane Masahiro, Sano Tsuneji	4. 巻 46
2. 論文標題 Design of a highly active base catalyst through utilizing organic-solvent-treated layered silicate Hiroshima University Silicates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7441 ~ 7450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT00698E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mani Durai, Tsunoji Nao, Yumauchi Yusuke, Arivanandhan Mukannan, Jayavel Ramasamy, Ide Yusuke	4. 巻 6
2. 論文標題 Templated synthesis of atomically thin platy hematite nanoparticles within a layered silicate exhibiting efficient photocatalytic activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5166 ~ 5171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7TA10427H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doustkhah Esmail, Rostamnia Sadegh, Tsunoji Nao, Henzie Joel, Takei Toshiaki, Yamauchi Yusuke, Ide Yusuke	4. 巻 54
2. 論文標題 Templated synthesis of atomically-thin Ag nanocrystal catalysts in the interstitial space of a layered silicate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4402 ~ 4405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC00275D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsunoji Nao, Nishida Hidechika, Ide Yusuke, Komaguchi Kenji, Hayakawa Shinjiro, Yagenji Yuya, Sadakane Masahiro, Sano Tsuneji	4. 巻 9
2. 論文標題 Photocatalytic Activation of C-H Bonds by Spatially Controlled Chlorine and Titanium on the Silicate Layer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5742 ~ 5751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b01284	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 西田英央、津野地直、井出裕介、薬研地 祐也、定金正洋、佐野庸治
2. 発表標題 層状ケイ酸塩の規則構造を活用したチタノシリケート光触媒への塩素の導入とシクロヘキサンの部分酸化反応における大幅な活性向上
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津野地直、定金正洋、佐野庸治
2. 発表標題 新規層状ケイ酸塩HUSを用いた高活性触媒の設計
3. 学会等名 第33回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西田英央、津野地直、井出裕介、葉研地祐也、定金正洋、佐野庸治
2. 発表標題 シクロヘキサンの酸化におけるCl導入チタノシリケート光触媒の活性向上とその物性評価
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Nao Tsunoji, Hidechika Nishida, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano
2. 発表標題 EFFICIENT PHOTOCATALYTIC ACTIVATION OF C-H BONDS BY SPATIALLY CONTROLLED CHLORINE AND TITANIUM ON THE SILICATE LAYER
3. 学会等名 WORKSHOP on LAYERED MATERIALS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nao Tsunoji, Hidechika Nishida, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano
2. 発表標題 Remarkable Enhanced Photo-catalytic Activity of Chlorinated Titanium on the Two-Dimensional Silicate Surface as a Reaction Space for Hydrocarbon Oxidation
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nao Tsunoji, Maksym V. Opanasenko, Jiri Cejka, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano,
2. 発表標題 Design of Highly Active Catalysts utilizing Novel Layered Silicates HUSs
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nao Tsunoji, Maksym V. Opanasenko, Martin Kubu, Jiri Cejka, Masahiro Sadakane, Tsuneji Sano
2. 発表標題 DESIGN OF HIGHLY ACTIVE TITANOSILICATE CATALYST BASED ON NOVEL LAYERED SILICATE HUS 7
3. 学会等名 Advances in Zeolite Chemistry and Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 津野地 直
2. 発表標題 ゼオライトとその層状類縁体の局所的・巨視的構造制御
3. 学会等名 JPIJS(石油学会ジュニア・ソサイアティ) 講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津野地直、定金正洋
2. 発表標題 Efficient Photocatalytic Activation of C-H Bonds by Control of Atom Spatial Distribution on the Layered Silicate
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津野地直、西田英央、井出裕介、定金正洋、佐野庸治
2. 発表標題 空間的に位置制御された Cl-Ti原子を介した光触媒的 C-H結合活性化
3. 学会等名 第 124 回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 津野地直、定金正洋、佐野庸治
2. 発表標題 アクセス可能な層空間に高い表面密度で孤立Ti 種を備える高活性層状チタノシリケート触媒の設計
3. 学会等名 第 122 回触媒討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://home.hiroshima-u.ac.jp/catalche/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考