

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成22年 5月20日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19760539  
 研究課題名（和文） 層状ペロブスカイト型化合物を出発原料とした機能性多孔質材料の開発  
 研究課題名（英文） Synthesis of functionalized porous material using layered perovskite type compound  
 研究代表者  
 小笠原 正剛（OGASAWARA MASATAKA）  
 秋田大学・工学資源学部・助教  
 研究者番号：40431613

研究成果の概要（和文）：層状ペロブスカイト型化合物を出発原料として、新規な多孔質材料の合成を行い、固体酸-塩基触媒や液相酸化触媒として評価した。その結果、得られたメソ多孔体は、環境低負荷型触媒となることがわかった。また、多孔体合成過程で得られた界面活性剤を含んだメソ構造体も、塩基触媒として高い活性を示すことを見出した。本研究により、新しい視点に基づく機能性多孔質材料合成に関する幾つかの知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：Several porous materials were synthesized from layered-perovskite type compounds. It was revealed that these porous materials function as an acid-base catalyst and a liquid phase oxidation catalyst. Moreover, surfactant-containing mesostructured material also shows high activity as a base catalyst. Several knowledge were obtained about synthesis of functionalized porous material based on new view point.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	570,000	3,870,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒調製化学，多孔質材料，二元細孔，複合材料・物性，層状ペロブスカイト型化合物

## 1. 研究開始当初の背景

近年、グリーンケミストリーの観点から、高機能、高選択的な触媒や吸着剤の創製が望まれている。とりわけ、界面活性剤を構造規定剤（SDA, structure-directing agent）として合成される均一なサイズの細孔を有す

るメソ多孔体は、ゼオライトなどのマイクロ多孔体では対応が困難な嵩高いサイズの化合物を対象とした新規な吸着剤や触媒材料としての応用が期待されている。特に、遷移金属酸化物からなる細孔壁を持つメソ多孔体は、固体酸触媒や酸化触媒として検討されている。また、アルカリ金属を細孔壁に含むメ

ソ多孔体は、固体塩基触媒となることが知られている。

触媒材料の設計において、比表面積を大きくすることは重要な指針のひとつであり、活性点の高分散化を第一に考えるとメソ多孔体は非常に魅力的な材料である。一方、活性点の高機能化や制御方法の検討は、非多孔性の結晶性化合物において数多く検討され深く議論されている。その中のひとつにペロブスカイト型化合物があり、既に排ガス浄化触媒などとして実用化されている。そこで本研究では、多様な機能発現が期待されるペロブスカイト型構造を格子中に有する層状ペロブスカイト型化合物に注目した。この化合物群は、ペロブスカイト型構造に由来する機能発現の多様さと、層状構造に由来する構造の柔軟性を有することから、これらの性質を利用することで、高機能な触媒あるいは吸着剤が得られるのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

局所的にペロブスカイト型構造を保ちながら高比表面積化する方法は既に幾つか報告があり、層間に $\mu$ -アルキルアミン等の有機化合物を取り込んだ後 TEOS などで架橋するものや、層の剥離現象を利用し得られた酸化ナノシートをランダムに再凝集するものがある。これらの手法は、図1に示すような層状構造の層に垂直な $c$ 軸方向には結晶構造が柔軟であるのに対し、層内構造となる $ab$ 面は剛直で構造が崩れ難いことを利用している。これに対し、 $ab$ 面構造にも柔軟な化合物を用いれば、SDA が形成する液晶の形状に従った細孔構造を有するメソ多孔体を得られるのではないかと考えた。そこで本研究では、これまでに 2d-六方構造のメソ構造体を得られることが明らかになっている、 $K_2NbO_3F$  およびその類縁化合物を出発原料のひとつとして用い、以下の3つのステップで新規なメソ多孔体の合成および機能評価を行った。

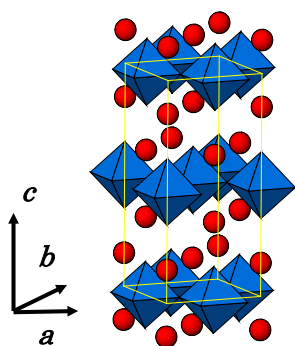


図1 層状ペロブスカイト型構造 (Ruddlesden-Popper 相,  $AO(ABO_3)_n$ ,  $n=1$ )

(1) 多孔質材料の原料となる新規層状ペロブスカイト型化合物の合成。

(2) 細孔壁に含まれるアルカリ金属量を増やした多孔質材料の合成と塩基触媒活性の評価。

(3) 過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセンの液相酸化触媒としての評価および、機能性有機化合物の合成触媒としての評価。

以上の検討を通して、新規な多孔質材料の合成指針とその機能について知見を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

以下に各項目における基本的な実験手順を示す。

(1) 層状ペロブスカイト型化合物の合成は、固相反応法により行った。各種成分元素の산화物、炭酸塩ないしフッ化物を出発原料とし、目的の組成となるよう秤量、混合し、箱型または管状電気炉を用いて 500~1000°C で焼成した。得られた焼成物は X 線回折法 (XRD) により相同定し、水溶性化合物が第二相としてみられた場合は水洗により除去した。

(2) アルカリ金属導入に関する実験は、多孔質材料の前駆体となるメソ構造体の合成に際して行った。アルカリ金属源には塩化物 ( $MCl$ ,  $M=Na, K, Cs$ ) を用い、SDA には、カチオン系界面活性剤であるアルキルトリメチルアンモニウムクロリド ( $C_nTMACl$ ) を用いた。Nb-M 系メソ構造体の合成は、0.3 g の  $K_2NbO_3F$  に対し  $K_2NbO_3F : C_nTMACl : MCl = 1 : 1 : y$  ( $y=2 \sim 15$ ) になるように秤量した出発原料を 92.6  $cm^3$  の蒸留水に加え、50°C で 3 h 攪拌することで行った。得られたメソ構造体は XRD により相同定し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により規則構造の評価を行った。

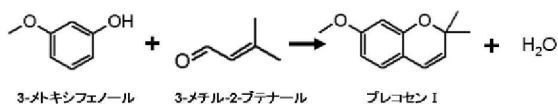
また、Si-Nb-M 系メソ多孔体の合成は、以下の手順で行った。出発原料を  $K_2NbO_3F$  : テトラエトキシシラン (TEOS) :  $C_nTMACl$  :  $MCl = 1 : 7.2 : 1 : y$  ( $y=0 \sim 10$ ) となるように秤量し、蒸留水中で攪拌後得られた沈殿物を乾燥し、500°C で 3 h 焼成した。得られた多孔体は XRD により相同定し、窒素吸着測定により細孔物性を評価した。また、アルカリ金属含有量は蛍光 X 線分析法 (XRF) あるいは誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により見積もった。

多孔体の塩基触媒活性は、Knoevenagel 縮合反応をテストリアクションとして評価した。スクリー管にシアノ酢酸エチルおよびベンズアルデヒドをそれぞれ 1 mmol と、溶媒としてのジメチルスルホキシドを 3  $cm^3$  を入れ、触媒 0.01 g を加えて密閉し 85°C で攪拌した。所定時間毎に攪拌を止め、ガラスキャピラリーにより採取した試料を高速液体クロマトグラフィーにより分析し、生成した

シアノ桂皮酸エチルの収率から各触媒の塩基触媒活性を評価した。

(3) 過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキサンの液相酸化反応は、以下の手順で行った。スクリー管に、アセトニトリル 2.5 cm<sup>3</sup>、シクロヘキセン 2.5 mmol、過酸化水素 2.5 mmol および、減圧下 150°C で 1 h 乾燥したメソ多孔体 0.01~0.10 g を加え密閉し 50°C で攪拌した。所定時間毎に試料を採取し、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC/FID) により、シクロヘキセン転化率およびエポキシシクロヘキサンの選択率を求めた。また、ヨウ素滴定法により過酸化水素の転化率を求めた。

プレコセン I の反応式を Scheme 1 に示す。スクリー管に 3-メトキシフェノール 2.5 mmol、3-メチル-2-ブテナール 1.25 mmol、内部標準として *p*-キシレン 0.125 mmol を入れ、触媒 0.01~0.10 g 加え密閉した。このスクリー管を油浴にて 100~140°C に加熱し、内部の反応溶液をマグネチックスターラーで攪拌した。所定時間毎に試料を採取し、GC/FID によりプレコセン I の収率を求めた。



Scheme 1

#### 4. 研究成果

(1)  $K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$  ( $x = 0 \sim 0.3$ ) となるように出発原料を混合し、固相反応法により得られた試料の XRD パターンから算出した単位格子体積と、Nb サイトに対する Mo 置換量  $x$  の関係を Fig. 1 に示す。  $x=0 \sim 0.2$  では、Mo 量  $x$  の増加に伴い格子体積は直線的に減少した。これは、イオン半径が 0.64 Å (6 配位)

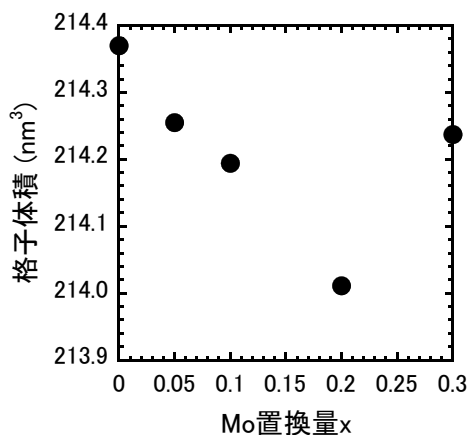


Fig. 1 Mo 置換量と格子体積の関係 ( $K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$ )

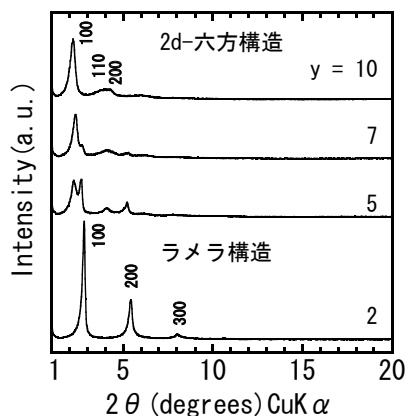


Fig. 2 Nb-Cs 系メソ構造体の XRD パターン  $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : y$  ( $y=2 \sim 10$ )

である  $Nb^{5+}$  よりも、0.59 Å と小さい  $Mo^{6+}$  が格子に導入されたためと考えられる。このことから、 $x=0 \sim 0.2$  では目的とする組成の層状化合物が生成したと考えた。一方、 $x=0.3$  では  $x=0.2$  よりも格子体積が大きくなった。これは、仕込み組成の化合物が得られずに Mo 含有量が少ない化合物が生成したためと考えられる。

(2) 出発原料のモル比を  $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : y$  ( $y=2 \sim 10$ ) とし合成した Nb-Cs 系メソ構造体の XRD パターンを Fig. 2 に示す。  $y=2$  では  $2\theta = 1 \sim 10^\circ$  の範囲に 3 本のピークが見られラメラ相に指数付けできた。一方  $y=10$  では、2d-六方構造相に指数付けできた。また、 $y=5, 7$  では  $y=2, 10$  でそれぞれ見られたラメラ構造相と 2d-六方構造相のピークが見られ、混相であることが明らかになった。このことから、出発原料の CsCl 量によってメソ構造を制御できることがわかった。また、NaCl や KCl を用いた場合でも、添加量を増やすとメソ構造が変化することを確認した。

Table 1 に、空气中 100~1000°C での各メソ構造体の重量減少率および Cs/Nb 比を示す。このときの重量減少は、メソ構造体に含まれる  $C_{16}TMA^+$  の分解と焼失によるものと考えられる。すなわち  $y$  の増加に伴いメソ構造体の

Table 1 各 Nb-Cs 系メソ構造体の空气中 100~1000°C での重量変化と Cs/Nb 比

y	Weight change (%)	Cs/Nb (モル比)
2	-61	0.02
5	-57	0.09
7	-55	0.13
10	-51	0.15

$K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : CsCl = 1 : 1 : y$  ( $y=2 \sim 10$ )

C<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>含有量が減少し、一方でCs含有量が増加していることがわかった。これらの結果から、メソ構造体形成時にCs<sup>+</sup>が多く取り込まれることで相対的にC<sub>16</sub>TMA<sup>+</sup>量が減ったため、メソ構造がラメラ相から2d-六方構造相に変化したものと推察した。

Nb-M系メソ構造体は熱安定性に乏しく多孔体を得ることが出来なかったため、TEOSを出発原料に加えSi-Nb-M系メソ構造体を合成した後、鑄型を除去し2~4 nmのメソ孔を有する多孔体を得た。得られたメソ多孔体の塩基触媒活性を比較した結果、Naを導入した組成において活性が高くなることがわかった。多孔体の組成分析を行った結果、NaはKやCsに比べて多く含まれることから、アルカリ金属の種類によって細孔壁内における存在サイトが異なることが示唆され、それに伴い触媒活性が異なることが推察された。

(3) 出発原料のモル比をK<sub>2</sub>Nb<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3+x</sub>F<sub>1-x</sub> (x=0~0.2):TEOS:C<sub>16</sub>TMACl=1:7.2:1として合成したMo<sub>x</sub>系メソ多孔体を触媒として、シクロヘキサンの液相酸化反応を行った。0.01 gの触媒を用いた結果、Mo置換量の多い層状ペロブスカイト型化合物を出発原料として得られたメソ多孔体ほど、高いシクロヘキサンの転化率を示す傾向が見られた。また、同時にエポキシシクロヘキサンの選択率が向上することがわかった。

次に、触媒量についても検討した結果、0.025 gより多くの触媒を用いるとシクロヘキサンの転化率が減少することがわかった。このとき、過酸化水素転化率とシクロヘキサンの転化率増加の関係が一致しなかったことから、シクロヘキサンの転化率の減少は、過酸化水素が酸化反応に用いられずに自己分解したためと考えた。

また、多孔体の酸-塩基特性について注目しメソ多孔体の合成を行った結果、K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>FやTEOSを界面活性剤水溶液に対し多く用いると、塩基触媒活性が高い多孔体を得られることがわかった。他方、これらの塩基性の高いメソ多孔体を液相酸化触媒として用いると、過酸化水素転化率のみが増加し、酸化反応が進まなかった。

プレコセンIの合成触媒としての評価は、界面活性剤を含んだままのNb系メソ構造体と、メソ孔を有するSi-Nb系メソ多孔体について行った。Nb系メソ構造体では、塩基触媒活性の高い触媒ほど高い収率でプレコセンIを生成し、とりわけ、ラメラ構造を有するpH 10.5で得られたメソ構造体は、ピリジンよりも高い収率でプレコセンIを生成した。この結果から、本研究により得られた新規な触媒は、機能性有機化合物の合成触媒として、均一系塩基触媒の代替となることが期待される。またSi-Nb系メソ多孔体では、酸-塩基両特性を持つ触媒を用いるとプレコセン

Iの収率が向上することを見出した。

以上より、K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>Fおよびその類縁化合物を出発原料として、幾つかの新規なメソ多孔体の合成に成功した。得られたメソ多孔体は、過酸化水素を酸化剤とした液相酸化触媒や、酸-塩基触媒として利用できることを明らかにした。なお、本研究の成果を発表した学会・研究発表会にて4件の優秀発表賞を受賞した。

1. 日本素材物性学会「優秀論文発表賞」  
2008年6月
2. 平成20年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会「優秀発表賞」  
2008年11月
3. 第104回触媒討論会「優秀ポスター発表賞」2009年9月
4. The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis “Young Scientist Poster Award”  
2009年10月

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. Ogasawara, M., Akaogi, T., Abe, K., Kato, S., Nakata, S., Shirai, M., “EXAFS and XRD Studies on Nb-Mesostructured Materials Prepared from Layered-Perovskite Type Potassium Niobium Oxyfluoride” *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 査読有 Vol.15, (2008) pp. 23-29

[学会発表] (計20件)

1. 小笠原正剛, 小原晃一, 天本優作, 加藤純雄, 中田真一, “層状ペロブスカイト型化合物を用いたNb系メソ多孔体の合成と液相酸化触媒としての評価”, 第105回触媒討論会, 2010年3月25日 京都
2. 小笠原正剛, “層状ペロブスカイト型化合物を用いた新規メソ多孔体の合成”, 石油学会ジュニアソサイアティ北海道・東北地区講演会, 2010年2月19日, 仙台
3. 小笠原正剛, 小原晃一, 天本優作, 加藤純雄, 中田真一, “Si-Nb-Mo系メソ多孔体の合成と液相酸化触媒活性評価”, 第25回ゼオライト研究発表会, 2009年11月26日, 北九州
4. Ogasawara, M., Amamoto, Y., Horiuchi, H., Kato, S., Nakata, “Synthesis and Characterization of Nb-containing Mesoporous Materials from Layered Perovskite Type Potassium Niobium Oxyfluoride”, *The 6th International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2009)*, Oct. 23, 2009, Akita
5. Ogasawara, M., Sasaki, K., Amamoto, Y.,

- Kato, S., Nakata, S., “Synthesis and Catalytic Properties of Surfactant-containing Nb-mesostructured Materials Derived from Layered Perovskite  $K_2NbO_3F$ ”, *The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis*, Oct. 14, 2009, Akita
6. 小笠原正剛, 佐々木一樹, 天本優作, 加藤純雄, 中田真一, “Nb系メソ構造体を塩基触媒として用いたプレコセン I の合成”, 第104回触媒討論会, 2009年9月28日, 宮崎
  7. Ogasawara, M., Amamoto, Y., Horiuchi, H., Kato, S., Nakata, S., “Synthesis of Nb-containing Mesoporous Materials with Bimodal Pores from Layered Perovskite Type Potassium Niobium Oxyfluoride”, *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2009)*, Aug. 4, 2009, Tokyo
  8. 小笠原正剛, 天本優作, 小原晃一, 加藤純雄, 中田真一, “層状ペロブスカイト型化合物を出発原料としたNb系メソ多孔体の合成と液相酸化触媒活性”, 第19回日本素材物性学会年会, 2009年6月16日, 秋田
  9. 小笠原正剛, 佐々木一樹, 天本優作, 加藤純雄, 中田真一, “アルカリ金属含有無機-有機複合体の合成とその固体塩基特性”, 第24回ゼオライト研究発表会, 2008年11月26日, 東京
  10. Ogasawara M., Sasaki K., Amamoto Y., Abe K., Kato S., Nakata S., “Synthesis of Alkali Metal-Containing Mesostructured Materials from Layered Perovskite  $K_2NbO_3F$ ”, *6th International Mesostructured Materials Symposium*, Sep. 10, 2008, Namur
  11. 小笠原正剛, 佐々木一樹, 天本優作, 阿部康輔, 加藤純雄, 中田真一, “層状化合物と界面活性剤から合成した無機-有機複合体の塩基触媒としての評価”, 第18回日本素材物性学会年会, 2008年6月17日, 秋田
  12. 小笠原正剛, 天本優作, 佐々木一樹, 加藤純雄, 中田真一, “層状ペロブスカイト型化合物を用いた塩基性メソ多孔体の合成”, 第23回ゼオライト研究発表会, 2007年11月8日, 秋田

[その他]

<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小笠原 正剛 (OGASAWARA MASATAKA)

秋田大学・工学資源学部・助教