

機関番号：12608

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760533

研究課題名 (和文) ナノチューブ構造を有するカーボン固体酸触媒の開発

研究課題名 (英文) Development of carbon-based solid acid with nanotube structure

研究代表者

北野 政明 (Masaaki Kitano)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・特任助教

研究者番号：50470117

研究成果の概要 (和文)：

二酸化チタンを濃アルカリ水溶液中で水熱合成処理することで内径6 nm程度のチタン酸ナノチューブが合成できた。この材料は、ゼオライトやイオン交換樹脂などの既存の固体酸触媒より遙かに高いルイス酸触媒性能を示し、Friedel-Crafts アルキル化を室温条件で進行させる触媒であることがわかった。さらにこの材料は、ルイス酸点とブレンステッド酸点の両方が協奏的に機能するため高い酸触媒活性を示すことがわかった。

研究成果の概要 (英文)：

Protonated titanate nanotubes with an inner diameter of 6 nm were successfully synthesized by hydrothermal treatment of TiO_2 with NaOH and subsequent proton exchange. This material exhibited much higher catalytic activity than conventional solid acid catalysts such as zeolite and ion-exchange resins. Friedel-Crafts alkylation proceeded effectively over protonated titanate nanotubes at room temperature. The remarkable catalytic performance is due to the synergetic combination of Brønsted and Lewis acid sites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：固体酸触媒、チタン酸ナノチューブ、ルイス酸、ブレンステッド酸

1. 研究開始当初の背景

化学製品を製造する多くの反応プロセスにおいて、硫酸や塩化アルミニウムなどの液体酸、均一系酸が使用されている。これらの均一系酸触媒は、使用方法が容易であり、高い反応活性を有する反面、生成物との分離が困難であり、反応装置が腐食されることや、廃酸処理による廃棄物が大量に出る等の問題点を抱えている。一方、固体酸触媒は反応

後の回収が容易であり、繰り返し使用することができることから、環境にやさしい触媒として期待されている。しかし、硫酸の代替となる性能を示す固体酸触媒は存在しなかった。近年、アモルファスカーボンにスルホ基がついたカーボン固体酸触媒は、さまざまな反応において硫酸と同等またはそれ以上の性能を有することで、注目されている (M. Toda, et al. *Nature*, **438**, 178(2005))。し

かし、このカーボン固体酸触媒は、数ミクロンから数十ミクロンの大きな粒子から成り、表面積が非常に小さい(1-2 m²/g) という特徴をもつ。固体触媒は、反応物と直接接触できる表面の活性点だけが基質と作用できるため、高表面積化することで性能が向上し、用途が大きく広がることが予想できる。高表面積なカーボン材料としてゼオライトやメソポーラスシリカ等を鋳型として、メソポーラスカーボンを合成する研究がおこなわれている。しかし、これらメソポーラスカーボンを応用する研究は少なく、特に固体酸として用いる研究はほとんどないのが現状である。申請者は、以前から表面積の小さい酸化チタン薄膜の高性能化を目的として、ナノ構造をもつ酸化チタン薄膜の合成等の研究を行ってきた(M. Kitano, et al. *Catal. Today*, **120**, 133-138 (2007), *Catal. Lett.*, **119**, 217-221 (2007))。そこで、酸化チタンナノワイヤーを鋳型として、カーボンで被覆した後、酸化チタンを取り除くことで、ナノチューブ構造を有するカーボン固体酸触媒を合成できると考えた。さらに、チューブ構造の特徴を生かして、チューブ構造の内部に白金などの金属ナノ粒子を内包し、外部にスルホ基を有する新規なカーボン固体酸触媒を合成できるという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、異方性構造を持つチタン酸ナノチューブを鋳型として用いることで、高表面積な固体酸触媒、あるいは高選択性固体酸触媒を構築することを目的としている。また、バルク体のカーボン系固体酸触媒では反応が進行しなかった疎水性分子を使った酸触媒反応の検討、さらに、金属を担持した2元機能触媒の開発を目的としている。

3. 研究の方法

チタン酸ナノチューブは、二酸化チタン粉末(アナターゼ型)を10M NaOH水溶液と混ぜ、耐圧オートクレーブ中で攪拌しながら423 K、20時間水熱条件下で加熱し、得られた粉末をpH = 1の硝酸水溶液中で24時間プロトン交換し、繰り返し蒸留水で洗浄および乾燥させることで得る。カーボンの被覆は、チタン酸ナノチューブとグルコース水溶液を混ぜ、水熱条件下で加熱し、得られた粉末を窒素気流下で573~773 Kで加熱することで行う。スルホン化は、SO₃ガス中で炭化物を加熱することで行った。

触媒反応は、セロビオースの加水分解反応、トルエンと塩化ベンジルのFriedel-Craftsアルキル化反応を行った。

材料の構造評価は、SEM, TEM, XRD, XPS, FT-IR, ³¹P MAS NMR, 窒素吸脱着測定により行った。

4. 研究成果

4.1 ナノチューブ構造を有するカーボン固体酸触媒

チタン酸ナノチューブを、グルコース、水とともに耐圧オートクレーブに入れ、180°Cで水熱合成処理することによって、チタン酸ナノチューブをカーボン被覆することができた。この状態では、カーボン骨格の強度が弱いため、窒素気流下で400度で加熱し、炭化を促進させた。さらに、このカーボン材料を液体の硫酸で、スルホ化すると、構造が破壊されてしまうため、SO₃ガスでスルホ化することで、ナノワイヤー構造を維持したカーボン系固体酸触媒の合成に成功した。合成条件を制御することによって、比表面積を200 m²/g程度にまで増加させることに成功した。元素分析測定の結果から、このカーボン系固体酸触媒は、0.7 mmol/g程度のSO₃H基を有していることが分かった。この触媒を用いて、セロビオースの加水分解反応を行ったところ、従来のカーボン系固体酸触媒よりは、性能が低かったものの、酸点当たりの活性は、Amberlyst-15や、Nafion NR50に匹敵する活性を有することが明らかとなった。

4.2 固体酸触媒としてのチタン酸ナノチューブの応用

本研究課題申請時の計画では無かったが、鋳型として用いるチタン酸ナノチューブ自体が、高性能なルイス酸触媒として機能することを新たに見いだしたので、その詳細について記す。

Fig. 1に合成した試料のSEMおよびTEM画像を示す。SEM画像からチタン酸ナノチューブの直径は10 nmから50 nm程度であり、数μmの繊維状の構造が複雑に絡み合っていることがわかった。TEM画像から、合成した試

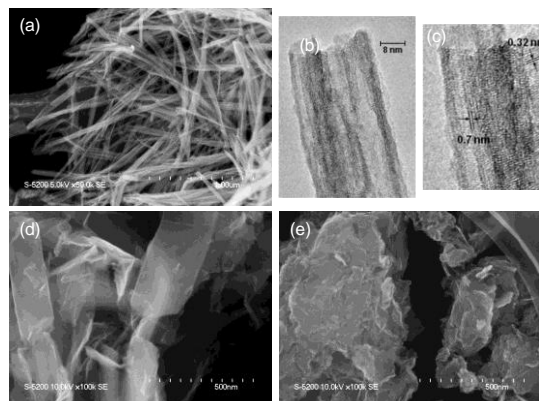


Fig. 1 (a) SEM and (b) HRTEM images of the protonated titanate nanotubes. (c) Enlarged HRTEM image of (b). SEM images of titanate nanosheets with a (d) monoclinic or (e) orthorhombic crystal structure.

料は外径が約 10 nm、内径が約 5 nm 程度のナノチューブの束であることが明らかになった。さらに、約 0.7 nm の間隔で重なった何層かのシートでチューブが形成されていることがわかった。この値は、過去の文献の値ともよく一致する。Fig. 2 にチタン酸ナノチューブおよびナノシートの XRD パターンを示す。チタン酸ナノチューブは、10 度付近に、層状チタン化合物に特有のピークが観測されることから、アナターゼ構造ではなく、Monoclinic 構造または、Orthorhombic 構造のいずれかの層状チタン化合物であることがわかった。ピークがブロードであるため、結晶構造を正確に判別することができないが、10 度付近のピーク位置から、d 値が 0.83 nm であることがわかり、TEM 像で観察されたシートの積層間隔とよく一致することがわかった。一方、Monoclinic または Orthorhombic 構造のチタン酸ナノシート材料は、d 値がそれぞれ、0.93, 1.04 nm であり、若干層間隔が大きくなっているもののチタン酸ナノチューブとほとんど同じ結晶構造であることがわかった。Fig. 3 にこれらの材料の細孔分布曲線を示す。ナノシートはいずれも細孔構造は有しておらず、比表面積は、いずれも 100 m²/g 程度であった。一方、チタン酸ナノチューブは、2 から 10nm のメソ孔領

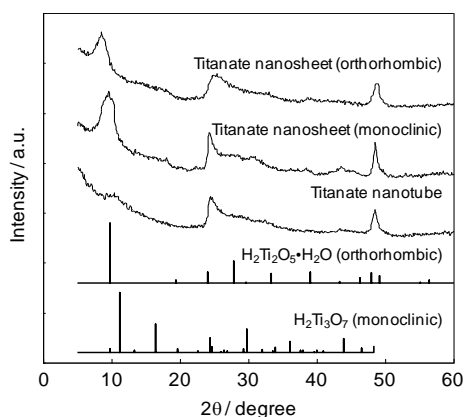


Fig. 2 XRD patterns for titanate materials.

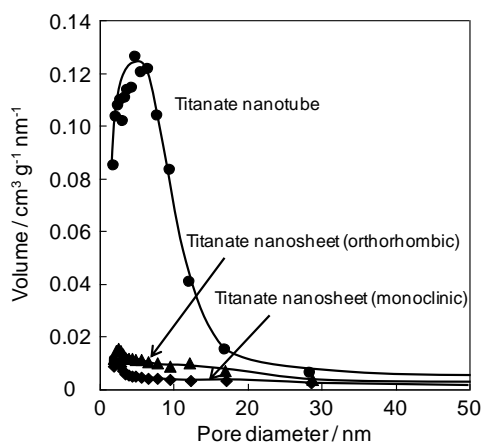


Fig. 3 Pore size distribution for titanate materials.

Table 1 Friedel-Crafts Alkylation over various titanate materials^a

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	Acid amount [mmol g ⁻¹]		Yield [%]	TOF [min ⁻¹]
		Brønsted acid	Lewis acid		
Titanate nanotube	400	0.10	0.25	92.0	7.3
Titanate nanosheet (monoclinic)	75	0.03	0.12	7.6	0.7
Titanate nanosheet (Orthorhombic)	106	0.05	0.16	7.6	0.5
Layered titanate (monoclinic)	5	-	-	0	0.0
Layered titanate (orthorhombic)	16	-	-	0	0.0
TiO ₂ (anatase)	300	-	0.13	0	0.0

[a] Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K, reaction time 4 h.

域に細孔を有していることがわかった。この細孔サイズは、TEM で示したチューブの内径とよく一致しており、比表面積は 400 m²/g であった。

Table 1 にこれらの試料を用いてトルエンとベンジルククロライドの Friedel-Crafts アルキル化反応を室温で行った時の触媒活性、各固体酸の酸量、比表面積について示す。いずれの材料も反応温度が 100° C の場合、非常に効率よく反応を進行させるのに対し、室温という条件では、アナターゼ型二酸化チタンや層状チタン化合物では全く反応が進行しないことがわかる。チタン酸ナノシートでは、反応基質が酸点にアクセスできるためある程度反応が進行することがわかった。一方、チタン酸ナノチューブは、同じ重量の他のチタン酸化合物と比べて遙かに高い活性を示すだけでなく、ターンオーバー頻度 (TOF) に関しても、ナノシートの約 10 倍高い活性を示すことが明らかとなった。これらの結果から、比表面積や酸量だけでは触媒性能を十分に説明できず、ナノチューブ構造を有することで酸点の性質が変化し、高い触媒活性を示したと考えられる。

各試料の酸の種類について調べるため、ピ

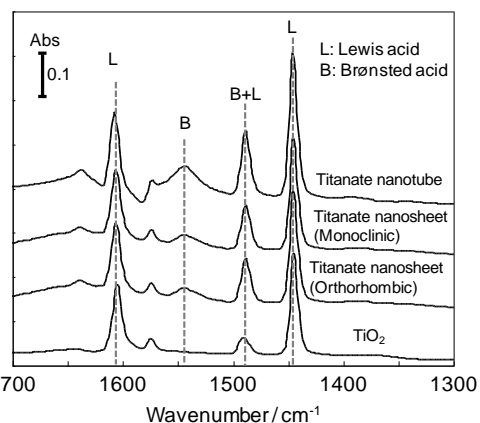


Fig. 4 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on titanate materials.

リジンをプローブ分子とした FT-IR 分光分析を行った (Fig. 4). 測定はそれぞれの試料を 150° C で 1 時間真空排気し, 室温でピリジンを吸着させて行った. 1440 cm⁻¹ 付近に見られるピークは, ルイス酸点 (Ti⁴⁺ サイト) に配位したピリジンによる吸収であり, 全ての試料でこのピークが観測された. 一方, 1540 cm⁻¹ 付近に見られるピークは, プレンステッド酸点上で生成したピリジニウムイオンに由来する吸収であり, 二酸化チタンでは観測されなかったが, チタン酸ナノチューブおよびナノシートで観測された. このことから, チタン酸ナノチューブおよびナノシートは, プレ

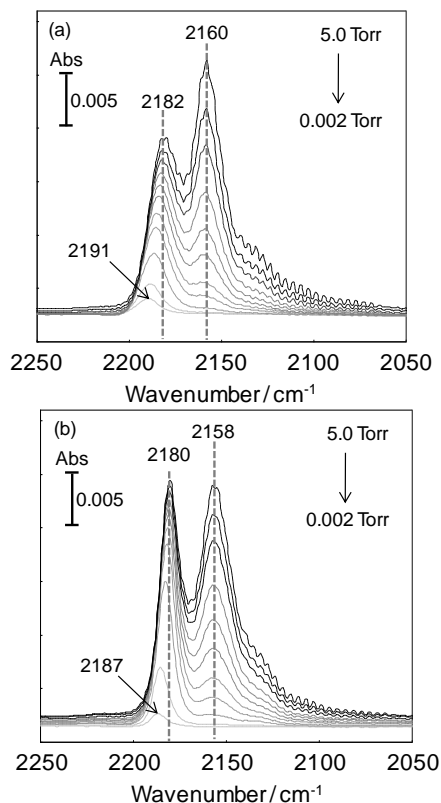


Fig. 5 FT-IR spectra of CO adsorbed on (a) titanate nanotube and (b) titanate nanosheet.

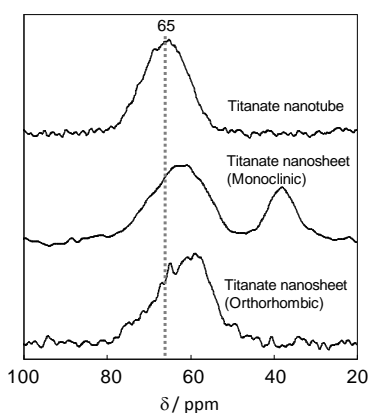


Fig. 6 ³¹P MAS NMR spectrum for trimethylphosphine oxide-adsorbed titanate materials.

ンステッド酸点とルイス酸点の両方を有しておりそれぞれの酸量は Table 1 に示したとおりである. 次に, 各試料の酸強度を調べるために弱塩基性の CO をプローブ分子として吸着させたときの FT-IR 分光分析を行った (Fig. 5). 測定は, それぞれの試料を 150° C で 1 時間真空排気し, 液体窒素温度で, CO を導入し測定した. 2160 cm⁻¹ 付近に見られるピークは, OH 基に吸着した CO, 2180 cm⁻¹ 付近に見られるピークは, ルイス酸点 (Ti⁴⁺ サイト) に配位した CO に由来するピークである. CO の導入圧力を下げていくと, CO 分子間の相互作用が減少し, ルイス酸点に吸着した CO 分子のみが観測できるためピークが高波数側にシフトする. チタン酸ナノチューブとナノシートを比較すると, チタン酸ナノチューブの方がルイス酸点の強度が強いことが明らかとなった. 一方, データには示していないが, Monoclinic のチタン酸ナノシートや二酸化チタンは, Orthorhombic のチタン酸ナノシートとほとんど同じであることがわかった.

CO を用いた FT-IR 分光分析では, プレンステッド酸点の強度についての違いがはっきりとわからないため, トリメチルフォスフィンオキシド (TMPO) をプローブ分子として吸着させたときの ³¹P MAS NMR スペクトルを測定した (Fig. 6). 酸強度が高いほど吸着した TMPO のリンの化学シフトは低磁場側に現れることが知られている. チタン酸ナノチューブでは, 65 ppm 付近にピークトップを持つピークが観測されたのに対し, チタン酸ナノシートでは, 60 ppm 付近にピークトップを持つピークが観測された. このことから, チタン酸ナノチューブの方がプレステッド酸点の強度が強いことが明らかとなった.

これらの結果を考慮すると, 二酸化チタンはルイス酸点のみを有しており, 室温条件で

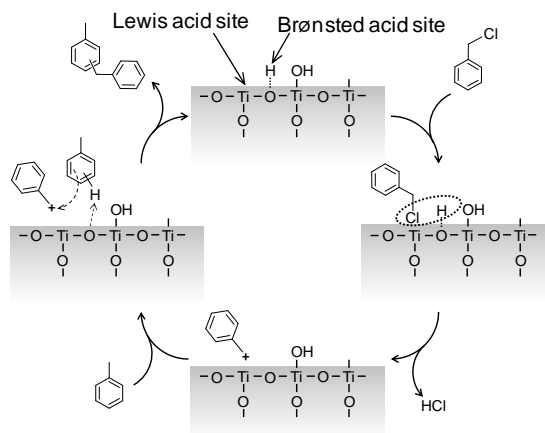


Fig. 7 Reaction mechanism for Friedel-Crafts alkylation of toluene with benzylchloride on the protonated titanate nanotube.

は全く活性を示さず、チタン酸ナノシートはルイス酸点のほかにブレンステッド酸点を有しており、室温条件でもある程度反応が進行することがわかった。一方、チタン酸ナノチューブは、ルイス酸点とブレンステッド酸点の両方がチタン酸ナノシートよりも強く、両者が競争的に機能するため高活性を示したと考えられる。これは、Fig. 7に示すようにルイス酸点に吸着したベンジルクロライドにブレンステッド酸点の H^+ が作用し、 HCl が抜けるためベンジルカチオンが生成し、効率よく反応が進行していると考えられる。また、チタン酸ナノチューブはチタン酸ナノシートと同じ結晶構造を有するが、スクロールしていることにより格子に歪みが生じ酸点が強くなっていることが示唆された。このような理由からチタン酸ナノチューブが室温条件でも機能する高活性なルイス酸触媒であることがわかった。

Fig. 8に様々な固体酸触媒を用いてトルエンと塩化ベンジルのアルキル化反応を反応温度 373 K で行った結果について示す。生成物は、*o*-ベンジルトルエンと *p*-ベンジルトルエンが存在し、収率はその総量で示している。イオン交換樹脂では、反応開始 1 時間でのベ

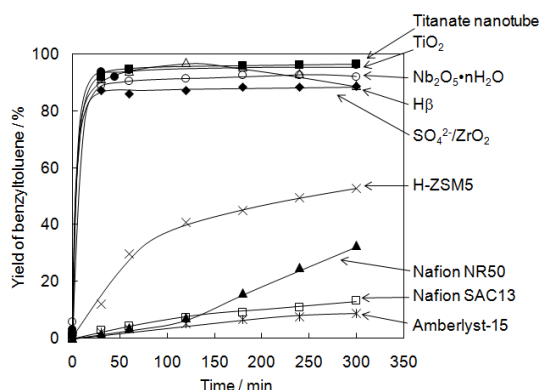


Fig. 8 Time courses of benzyltoluene formation using various solid acid catalysts. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.01 mol), reaction temperature 373 K.

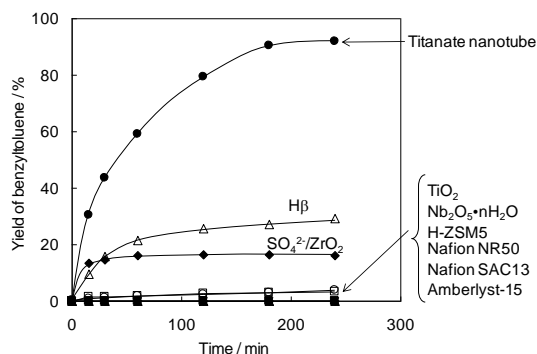


Fig. 9 Time courses of benzyltoluene formation using various solid acid catalysts. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K.

ンジルトルエンの収率がいずれも 5% 以下程度であるのに対し、チタニアナノチューブ、

含水ニオブ酸、硫酸化ジルコニア、ゼオライトなどはイオン交換樹脂よりも遙かに高い活性を示した。一般的に、芳香族とハロゲン化アルキルとのフリーデルクラフツアルキル化反応は、ブレンステッド酸触媒よりもルイス酸触媒の方が効率よく反応を進行させることが知られており、これらの無機系の固体酸触媒が、ルイス酸点を有していることが高い性能を示した原因であると考えられる [7]。Fig. 9 に同様の反応を反応温度 300 K で行った結果について示す。反応温度 300 K では、ほとんどの触媒は活性を示さなかった。H β ゼオライトや、固体超強酸として知られている硫酸化ジルコニアでさえ収率が 30% 未満であった。一方、チタニアナノチューブは、この反応に対して著しく高い活性を示し、生成物収率は 3 時間で 90% を超え、副生成物はみられなかった。また、3 時間の反応で、ターンオーバー数が約 320 であることから、この反応は触媒的に進行していることがわかった。さらに、反応後の固体酸を洗浄、乾燥し、繰り返し反応に用いた結果、触媒活性に大きな低下はみられなかった。本反応では、ベンジルトルエンの他に塩酸が生成するが、塩酸や濃硫酸を触媒として用いて 300 K で本反応を行っても反応はほとんど進行しないことがわかっている。一方、 $AlCl_3$ を触媒として用いると、300 K でも速やかに反応が進行するが、ベンジルトルエンの収率は低く、過剰にアルキル化された副生成物が多く検出されることがわかった。

チタン酸ナノチューブがこのように高活性な固体酸触媒特性を示す理由はまだ不明な点が多いが、多くの SiO_2 材料の表面 $Si-OH$ 基は中性であるが、FSM-16 や MCM-41 の様なメソポーラス材料表面の $Si-OH$ 基が強いブレンステッド酸性を示すことが報告されている [10]。これは構造のひずみに起因しており、チタニアナノチューブもメソ孔を有した材料であり、シートをチューブにすることで構造に歪みが生じ表面 $Ti-OH$ 基のブレンステッド酸性が向上していると考えられる。

このような成果は、他に類を見ない極めて新規性が高い研究であり、国際雑誌 (*J. Am. Chem. Soc.* 132, 6622, 2010) に掲載され、国内においても日経産業新聞 (2010 年 5 月 12 日) に掲載された。この材料は、固体酸触媒として新たな概念を生み出す材料として期待されている。チタン酸ナノチューブの酸触媒としての機能は様々な可能性に満ちており、今後、様々な手法を用いて構造制御を行い、さらなる高性能化、高機能化を行う予定である。

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 2 件)

1. Kitano, M.; Nakajima, K.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Hara, M.
[Protonated Titanate Nanotubes as Solid Acid Catalyst]
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 6622-6623.
査読有り
2. 北野政明・和田江美子・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和, 「チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性」触媒, 52(6), 366-368 (2010). 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

(国際学会、一般発表: 2 件)

1. 和田江美子・北野政明・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和、「ニオブ含有チタン酸ナノチューブの合成と酸触媒特性」、第 107 回触媒討論会、2011 年 3 月 29 日、首都大学東京
2. 北野政明・和田江美子・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和、「チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性」、第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 15 日-18 日、ベルクラシック甲府
3. Masaaki Kitano, Emiko Wada, Kiyotaka Nakajima, Jyunko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, "Preparation of Protonated Titanate Nanotubes and Its Application as Efficient Solid Acid Catalyst", The Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & The Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6 & APCAT7), July 18-23, 2010, Hokkaido, Japan.
4. Masaaki Kitano, Emiko Wada, Kiyotaka Nakajima, Jyunko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, "Protonated Titanate Nanotubes as Strong Acid Catalyst", 16th International Zeolite Conference join with 7th International Mesoporous Materials Symposium (IZC16 & IMMS7), July 4-9, 2010, Sorrento, Italy.
5. 北野政明・和田江美子・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和、「チタニアナノチューブの合成と固体酸触媒としての応用」、日本化学会第 90 回春季年会、2010 年 3 月 26 日-29 日、近畿大学
6. 北野政明・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和、「固体酸触媒としてのチタニアナノチューブ」、第 104 回触媒討論会、2009

年 9 月 27-30 日、宮崎大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ナノワイヤー構造を有するチタニア系高性能固体酸触媒

発明者: 北野政明、原亨和

権利者: 財団法人神奈川科学技術アカデミー、国立大学法人東京工業大学

種類:

番号: 特願 2009-009465 号

出願年月日: 平成 21 年 1 月 20 日

国内外の別: 国内

名称: ナノチューブ構造を有する固体酸触媒

発明者: 北野政明、原亨和

権利者: 財団法人神奈川科学技術アカデミー、国立大学法人東京工業大学

種類:

番号: PCT/JP2009/66478

出願年月日: 平成 21 年 9 月 24 日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北野 政明 (KITANO MASA AKI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・特任助教

研究者番号: 50470117