

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20494

研究課題名（和文）Alドープ結晶性メソポーラスシリカの合成および触媒活性点の調査

研究課題名（英文）Preparation of Al-doped mesoporous crystalline silica and investigation of the catalytic active sites

研究代表者

松野 敬成（Matsuno, Takamichi）

早稲田大学・理工学術院・講師（任期付）

研究者番号：80907098

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では結晶性アルミノケイ酸塩の触媒活性点の分析・評価を志向して、Alドープにより固体酸性を有する結晶性メソポーラスシリカの合成手法を検討した。Al含有メソポーラスシリカの細孔壁を結晶化させることにより、元々の細孔構造を保持した結晶性メソポーラスシリカの合成に成功した。また、比較対象であるメソポーラスゼオライトの細孔構造を制御する手法も見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトに代表される多孔質結晶性メタロケイ酸塩は、シリカ骨格中のSiの一部がAlやTiなどの金属元素で置換されることで固体酸点が形成されて触媒活性を示すことから、工業利用・学術研究が幅広くなされている。一方で、細孔壁がシリカの結晶多形からなる多孔質結晶性シリカの合成例は極めて少数であり、酸点を導入したときの触媒活性は未知である。本研究で得られた結晶性メソポーラスシリカはその解明に向けて有用な材料であると期待できる。

研究成果の概要（英文）：We developed the synthesis method of mesoporous crystalline silica with solid acidity by aluminium doping to analyze and evaluate the catalytic active sites of crystalline aluminosilicate materials. The mesoporous crystalline silica was successfully synthesized via crystallizing the pore walls of Al-doped mesoporous silica while retaining their original porous structures. Additionally, a synthesis method was developed to control the porous structure of mesoporous zeolites, which serve as comparatives.

研究分野：無機合成化学

キーワード：メソポーラスシリカ シリカナノ粒子 シリカコロイド結晶 結晶性シリカ ゼオライト ハードテンプレート法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトに代表される多孔質結晶性シリカは、骨格の一部を Al や Ti などの金属元素で置換することで固体酸点が生成し、触媒活性を示すことから工業的に広く用いられてきた。1990年代にメソポーラスシリカが合成されると、ゼオライトよりも大きい細孔を有する高比表面積な多孔質材料であることから触媒への応用が注目を集めたが、ゼオライトのような高い触媒活性は確認されなかった。これは細孔壁がアモルファスからなっていることが一因と考えられている。しかし、細孔壁が石英や cristobalite などの結晶性シリカで構成されるメソポーラスシリカの合成例は極めて少数である。さらに酸点を導入して触媒活性を調査した報告は皆無であるため、細孔壁の結晶性による違いは明らかとなっていない。したがって、その解明は基礎化学と工業の双方の観点から重要であるといえる。近年、cristobalite 上に Mn-WO_x を担持した触媒がメタンのカップリング反応において高い選択性を示すことが報告¹⁾されており、シリカの結晶多形に特異的な触媒活性点が存在する可能性が期待できる。

2. 研究の目的

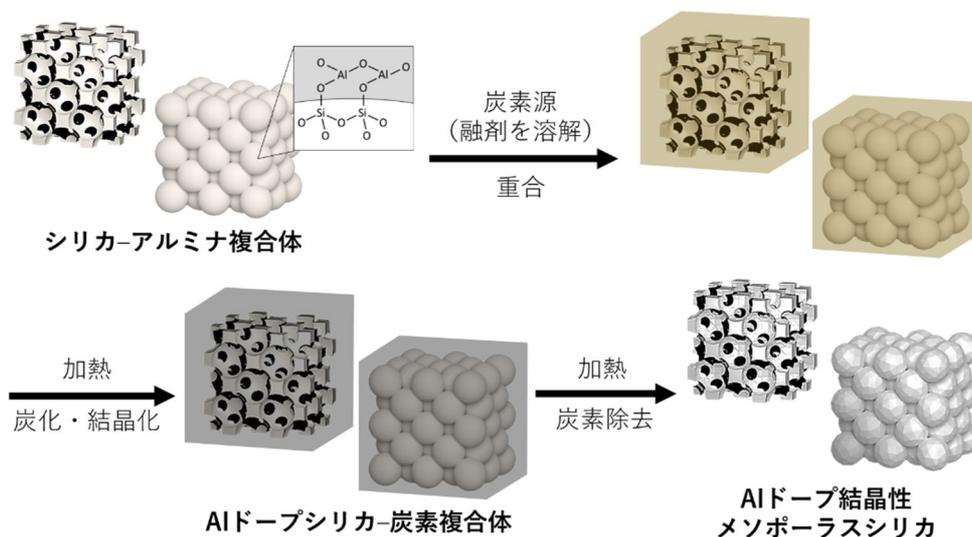
本研究の目的は金属元素がドーブされた、酸点を有する結晶性メソポーラスシリカの合成手法を確立し、触媒活性点の分析・評価を行うことでゼオライトとの違いを実験的に調査することである。

これまでに合成されてきた結晶性シリカナノ多孔体では異種元素のドーブは実現されておらず、組成は触媒活性を示さない純粋なシリカにのみ限定されていた。その課題を克服し酸点を有する結晶性シリカナノ多孔体の合成を実現できれば、その物性を調査し、従来の多孔質アルミノシリケートと比較することで、結晶構造と物性の相関をより深く理解することができる。このような材料合成によりメソポーラスシリカにおける未踏の領域に踏み込むことは、アルミノケイ酸塩の化学に新たな知見をもたらす、新規触媒材料の創出へとつながると期待できる。

3. 研究の方法

研究代表者らの先行研究^{2,3)}に基づき、ハードテンプレート法を基にした方法でメソポーラス結晶性シリカの合成を行った。メソポーラスシリカには球状細孔が fcc 配列した FDU-12 や球状シリカナノ粒子が規則的に集積したシリカコロイド結晶を用いた。シリカコロイド結晶は粒子間隙にメソ細孔が存在している。Al を含有するメソポーラスシリカを調製して、その後骨格を結晶化させることで試料を作製した。具体的な合成手法を Scheme 1 に示す。

シリカ-アルミナ複合体を炭素源に浸漬し、加熱により炭化・結晶化した。このとき、炭素源には比較的低温で結晶化を引き起こす融剤を溶解させて使用した。融剤によりシリカ、アルミナの結合を切断し、結晶化時にシリカ骨格へ Al をドーブさせることを期待した。最後に大気中で加熱することで炭素鋳型を除去し、試料を得て分析を行った。



Scheme 1. Al ドーブ結晶性メソポーラスシリカの合成方法.

4. 研究成果

FDU-12 の細孔壁を結晶化可能か確認するために、まず Al をドーブしていない FDU-12 を用いて検討を行った。合成した FDU-12 は TEM 観察、SAXS 測定、窒素吸脱着測定から細孔径約 12 nm の球状細孔を持つことを確認した。石英に結晶化させる実験を行ったところ、XRD パターンからは主に石英が形成したことを確認し、シリカが融剤と反応することで生成した $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ に帰属されるピークも観測された (Figure 1a)。TEM 像と SAED パターンから球状細孔の形状を保持したまま結晶化した視野を確認することができた。部分的に細孔構造が崩壊した箇所も存在していたものの、SAXS パターン (Figure 1b,c) や電子顕微鏡像からは構造規則性の保持が確認された。窒素吸脱着等温線は脱着が高相対圧側で起きるようになり、球状細孔同士の連結孔が広がったことが示唆された。これは結晶化の過程で細孔壁が収縮したためだと考えられる。以上の結果より、Scheme 1 の合成手法を FDU-12 に適用することで細孔径に変化が生じるものの、構造規則性を保持したまま結晶化可能であることが確認された。

次に合成段階で Al 源を添加することで Al をドーブした FDU-12 を用いて同様の実験を行ったところ、XRD パターンから石英への結晶化を確認することができた。また、融剤を変更することで cristobalite も形成可能であることを確認した。しかし、FDU-12 を用いた検討では作製可能な Al ドープ FDU-12 の Si/Al 比が 100–40 程度であったため、Al 量のより広範な制御を目的としてメソポーラスシリカをシリカコロイド結晶に変更して検討を行った。

シリカコロイド結晶を用いて Si/Al = 40–20 の範囲で合成を行った場合では、アモルファスシリカの残存が確認されたものの、XRD パターンからは cristobalite に帰属可能なピークを観測した。このことからシリカコロイド結晶を用いた場合でも Al ドープ結晶性シリカが得られた可能性がある。結晶性に関しては、融剤の量を調整することで結晶化度を高められると考えられる。

以上に加えて、比較対象としてシリカコロイド結晶と同様の細孔構造をもつメソポーラスゼオライトの合成も試みた。従来方法⁴⁾では炭素鋳型内部でゼオライトを水熱合成する過程で鋳型外部での結晶成長が起きることが課題であった。本研究課題では金属酸化物を鋳型に用いることで炭素鋳型に比して外部析出を低減できることを見出し、細孔壁が MFI 型ゼオライトからなるメソポーラスゼオライトの合成に成功した。

本研究課題では従来は作製できなかった Al ドープ結晶性メソポーラスシリカを合成する手法に筋道をつけ、比較対象となるメソポーラスゼオライトの合成にも成功した。Al の化学状態や骨格中の位置などの詳細については今後の検討が必要であるが、本研究では結晶性アルミノケイ酸塩の固体酸点に関する理解に貢献しうる材料を合成することができた。

< 引用文献 >

- 1) D. Kiani, S. Sourav, W. Taifan, M. Calatayud, F. Tielens, I. E. Wachs, and J. Baltrusaitis, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4580–4592.
- 2) T. Matsuno, Y. Kuroda, M. Kitahara, A. Shimojima, H. Wada, and K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6008–6012.
- 3) T. Matsuno, T. Nakaya, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, and K. Kuroda, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 207–214.
- 4) H. Chen, J. Wydra, X. Zhang, P.-S. Lee, Z. Wang, W. Fan, and M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12390–12393.

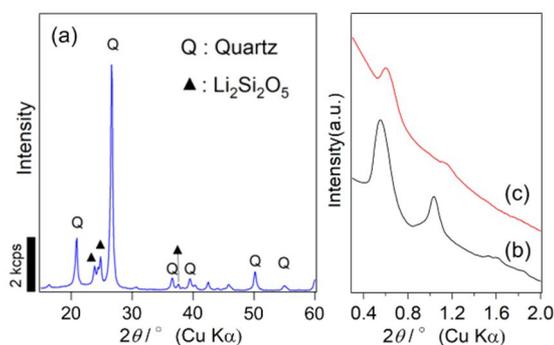


Figure 1. (a) 石英に結晶化させた FDU-12 の XRD パターン. (b) FDU-12, (c) 石英に結晶化させた FDU-12 の SAXS パターン.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高岡滉平、松野敬成、小池正和、和田宏明、黒田一幸、下嶋 敦
2. 発表標題 多孔質酸化コバルトを結晶成長の足場としたメソポーラスゼオライト合成
3. 学会等名 第38回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takamichi Matsuno, Kohei Takaoka, Masakazu Koike, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Crystallization of Silicalite-1 within the Three-dimensionally Ordered Nanoporous Cobalt Oxides
3. 学会等名 The 5th International Conference on Nanospace Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kohei Takaoka, Takamichi Matsuno, Masakazu Koike, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, and Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis of mesoporous zeolites using three-dimensionally ordered nanoporous cobalt oxides as scaffolds
3. 学会等名 5th Euro-Asia Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takamichi Matsuno, Kohei Takaoka, Daichi Oka, Masakazu Koike, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, and Atsushi Shimojima
2. 発表標題 Synthesis of silicalite-1 inside ordered nanoporous metal oxides
3. 学会等名 5th Euro-Asia Zeolite Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡 大智、高岡滉平、松野敬成、下嶋 敦
2. 発表標題 ナノ多孔質酸化鉄を鋳型とした鉄含有メソポーラスゼオライトの作製
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関