

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月11日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760595

研究課題名（和文） 強酸性ナノ構造体触媒の創製と固固反応への展開

研究課題名（英文） Development of strongly acidic nanostructured catalysts and their applications for solid-solid reaction

研究代表者

高垣 敦（TAKAGAKI ATSUSHI）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：30456157

研究成果の概要（和文）：

水中でも強い酸性を有し、分離回収が可能な新しい強酸性ナノ構造体の合成を行った。層状タンタルモリブデン酸化物およびそのナノシート凝集体が水中にて機能する新しい固体酸となることがわかった。また、ニオブとタングステンからなる複合酸化物のメソ多孔体を新たに合成し、このナノ構造体が優れた酸触媒活性を有することを明らかにした。さらに、スルホ基含有シリカで修飾した磁性ナノ粒子を合成し、セルロースの加水分解反応に応用した。

研究成果の概要（英文）：

A variety of water-tolerant, separable nanostructured solid acid catalysts have been synthesized. Layered- and nanosheet- tantalum molybdates were found to function as solid acid catalysts even in the presence of water. In addition, mesoporous niobium-tungsten mixed oxides have been synthesized, which exhibited remarkable catalytic performance. Moreover, efficient hydrolysis of cellulose have been achieved by using sulfonic acid groups attached magnetic silica nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：触媒化学

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，ナノシート，メソ多孔体，加水分解，バイオマス変換，磁性ナノ粒子，ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

今世紀の最大の課題である人類の持続成長可能な社会の実現のためには、省エネルギー・省資源技術の一層の進展が急務である。われわれは現行の大量消費型社会から脱却し、再生可能資源を高度有効利用した循環型社会へ大きく転換する必要がある。

エネルギー・資源の高効率変換技術として、触媒はこれまで非常に大きく貢献してきた。固体酸触媒は分離が容易、再使用が可能、中和による塩の副生がない、といった優れた特長を有しており、地球環境に優しい、いわゆるグリーンサステイナブルケミストリーの基幹技術として今後も大きな役割を占める。

近年、バイオマスから有用化成品への変換として固体触媒を用いた研究が報告されている。バイオマスの中で特に木質系バイオマスは、(i)最も豊富に、(ii)ほぼ普遍的に存在し、また(iii)食料利用との競合がないといったメリットがあり、セルロースを含む糖類の化学変換が重要視されている。

糖類からの化成品および燃料への変換には、水中での単糖への加水分解が特に重要である。このため、水中にて機能する高性能固体酸触媒の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究ではバイオリファイナリーの一環として糖類の加水分解に着目した。糖類の加水分解反応を高効率に進行させるために、水中でも機能する固体酸触媒の開発を目的とした。強い固体酸性を有し、分離回収が可能な新しいナノ構造体触媒を設計することを検討した。また、設計した固体酸触媒を用いて、バイオマス原料であるセルロースの加水分解反応を、高効率に進行させることを検討した。

3. 研究の方法

水中機能固体酸触媒の開発として、3つの異なるタイプのナノ構造体触媒（金属酸化物ナノシート、金属酸化物メソ多孔体、磁性ナノ粒子）を合成した。

(1) 新規金属酸化物ナノシート固体酸触媒の開発

タンタルとモリブデンからなる結晶性複合酸化物 HTaMoO₆ のナノシートおよびその積層体（層状化合物）を合成し、その酸触媒能を評価した。Li₂CO₃、Ta₂O₅、MoO₃ を化学両論比で混合し、固相法により層状 LiTaMoO₃ を合成した。次に得られた粉末を酸性溶液中にて攪拌することにより、プロトン交換し、層状 HTaMoO₆ を調製した。ナノシート凝集体は、さらに層剥離・再凝集処理により作製した。層の剥離は、水酸化テトラブチルアンモニウムを層状 HTaMoO₆ を含む水溶液に添加すること

により行った。その後、遠心分離により剥離ナノシートを含むコロイド水溶液を回収した。再凝集は、この水溶液に酸を加えることにより行った。

(2) 新規金属酸化物メソ多孔体の合成

新規金属酸化物多孔体として、タンタル（あるいはニオブ）とタングステンからなるメソ多孔体および、ニオブとモリブデンからなる多孔体の合成を行った。

Ta-W メソ多孔体の合成は次のようにして行った。塩化タンタルと塩化タングステンを出発原料として用い、構造規定剤として Pluronic P123 を用いた。1-プロパノールを溶媒とし、少量の水を加え、塩化物の加水分解を行った。40℃で2週間ほど静置したのち、空气中 500℃にて焼成することにより構造規定剤の除去を行った。

Nb-W メソ多孔体も Ta-W と同様にして調製した。焼成温度を変化させることで、細孔構造および酸触媒活性の影響を検討した。

Nb-Mo 多孔体も Ta-W と同様にして調製した。

(3) 磁性ナノ粒子固体酸触媒の合成

基質が固体の場合、ナノ粒子からなる触媒が最適であると考えた。しかし、そのままでは分離回収が困難となってしまうため、磁性材料との複合化を検討した。磁性を有する CoFe₂O₄ ナノ粒子を合成し、これをスルホ基含有シリカで修飾した (CoFe₂O₄@SiO₂-SO₃H)。磁性 CoFe₂O₄ ナノ粒子は、塩化コバルト、塩化鉄、ラウリル硫酸ナトリウム、メチルアミンを用いて合成した。次に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランをアンモニア水溶液存在下にて添加することで、メルカプト基含有磁性シリカナノ粒子を得た。その後、過酸化水素でチオール基を酸化することで、スルホ基含有磁性シリカナノ粒子を合成した。

4. 研究成果

(1) 新規金属酸化物ナノシート固体酸触媒の開発

タンタルとモリブデンからなる結晶性複合酸化物 HTaMoO₆ のナノシートおよびその積層体（層状化合物）を合成し、その酸触媒能を評価した。層状 HTaMoO₆ の層を剥離、再凝集させて得たナノシート凝集体は、BET 比表面積が 23 m²g⁻¹ であり、元の層状 HTaMoO₆ の値（約 1 m²g⁻¹）より大きかった。X線回折からはナノシート凝集体においても、積層方向を示すピークが観測された。[TaMoO₆]⁻は、層電荷密度が高いため、剥離したシートが再びスタッキング（再構築）したと考えられる。合成した HTaMoO₆ ナノシート凝集体を用いて、スクロースおよびセロビオースの加水分解を行った。HTaMoO₆ ナノシート凝集体は、セロ

ビオースの加水分解に高活性を示し、そのターンオーバー速度は、強酸性イオン交換樹脂（アンバーリスト）の約10倍、これまで筆者らが見出した層状 HNbMoO_6 の約3倍であり、液体硫酸に匹敵した。

(2) 新規金属酸化物メソ多孔体の合成

①Ta-W メソ多孔体

タンタルとタングステンからなる複合酸化物メソ多孔体を新たに合成した。合成した試料はアモルファスで、wormholeタイプのメソ細孔を有していた。タングステンの導入量が多くなると、ブレンステッド酸強度が高くなり、また、二糖類の加水分解速度も向上した。最も高い活性を示した酸化物は、タンタル/タングステン=3/7であり、Nb-Wメソ多孔体の傾向と一致した。また、タングステンの導入量がさらに多い場合は、メソ構造は見られなかった。

②Nb-W メソ多孔体

ニオブとタングステンからなる複合酸化物メソ多孔体はニオブ/タングステン=3/7のときブレンステッド酸強度が最も高く、フリーデルクラフツアルキル化、糖類の加水分解において高い活性を示すことをすでに見出している。このメソポーラス酸化物において、ポスト処理として焼成温度を変化させることにより、細孔構造の制御および酸触媒活性の向上に成功した。焼成温度が 400°C の場合、平均細孔径は4.8nmであった。焼成温度の上昇に伴い、平均細孔径は大きくなり、 600°C 焼成では9.2nmまでに拡張した。細孔容積、表面積および酸密度は減少したものの、アルキル化においてターンオーバー速度は単調に増加した。また、糖の加水分解反応においても活性の大幅な向上が見られた。

③Nb-Mo 多孔体

Nb-W, Ta-Wメソ多孔体と同様にNb-Mo多孔体の合成を行った。しかしながら、同様の合成方法ではwormholeタイプのメソ細孔は得られず、粒子間隙からなる多孔体のみ得られた。Nb-W, Ta-Wと同じように、Moの導入量の増加とともに酸触媒活性は向上し、Nb₃Mo₇の時最大となった。

(3) 磁性ナノ粒子固体酸触媒の合成

TEM像より CoFe_2O_4 ナノ粒子の粒子径は20-50nmであった。シリカコーティングにより粒子径は大きくなり、シリカ層の厚さはおおよそ50-60nmであった。合成した磁性ナノ粒子は室温で 5.9 emu g^{-1} の磁性を有しており、ネオジム磁石により容易に分離が可能であった。

この磁性を有する強酸ナノ触媒は、二糖類のスクロース、セロビオースのみならず、多

糖類でかつ固体のセルロースを基質とした場合でも水中にて加水分解が進行した。セルロース（前処理済）0.15gに対し、触媒0.15g、水1.5mLを加え、 150°C 3時間反応させたところ、還元糖収率30%、グルコース収率7.0%を得た。ターンオーバー数は3.8であった。同様の条件にて、イオン交換樹脂アンバーリストを用いた場合はターンオーバー数が0.4であり、磁性ナノ粒子が高い触媒活性を有していることを示した。

以上のことから、本研究により種々のナノ構造を有する水中機能固体酸触媒を新たに合成した。またこれらは糖類の加水分解において有効であることを示した。磁性シリカナノ粒子では、セルロースの直接分解も実施し、従来の固体酸触媒を超える活性を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

①A. Takagaki, C. Tagusagawa, K. Takanabe, J.N. Kondo, T. Tatsumi, K. Domen, "Effect of post-calcination thermal treatment on acid properties and pores structure of a mesoporous niobium-tungsten oxide", *Catalysis Today*, in press, 査読有 DOI: 10.1016/j.cattod.2011.11.036

②A. Takagaki, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, "One-pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate derivatives by Sulfonated resin and Hydrotalcite-supported Ruthenium Catalysts", *ACS Catalysis*, 1, 562-565, (2011), 査読有 DOI: 10.1021/cs200456t

③A. Takagaki, M. Nishimura, S. Nishimura, K. Ebitani, "Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups", *Chemistry Letters*, 40, 1195-1197 (2011), 査読有 DOI: 10.1246/cl.2011.1195

④C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J.N. Kondo, K. Ebitani, T. Tatsumi, K. Domen, "Synthesis and catalytic properties of porous Nb-Mo oxide solid acid", *Catalysis Today*, 164, 358-363, (2011), 査読有

⑤C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J.N. Kondo, K. Ebitani, S. Hayashi, T. Tatsumi, K. Domen, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Ta-W

Oxides as Strong Solid Acid Catalysts”, Chemistry of Materials, 22, 3072-3078, (2010), 査読有

⑥C. Tagusagawa, A. Takagaki, K. Takanabe, K. Ebitani, S. Hayashi, K. Domen, “Layered and nanosheets tantalum molybdate as solid acid catalysts”, Journal of Catalysis, 270, 206-212, (2010), 査読有

[学会発表] (計 12 件)

①高垣敦, 林繁信, 菊地隆司, Oyama S. Ted, ” HNbW06 ナノシート固体酸触媒を用いた糖類からフルフラール類の合成”, 第 109 回触媒討論会, 2012. 3. 29, 東京工業大学

②古里省吾, 高垣敦, 林繁信, 菊地隆司, Oyama S. Ted, ” セルロース系バイオマスの変換を目的とした層状ニオブモリブデン酸化物における加水分解反応機構”, 第 14 回化学工学学会学生発表会, 2012. 3. 13, 東京工業高等専門学校

③A. Takagaki, C. Tagusagawa, J.N. Kondo, T. Tatsumi, K. Domen, “Pore size control of a mesoporous Nb-W mixed oxide by post thermal calcination for highly active solid acid catalysis”, VII International Symposium on Group Five Elements, 2011. 5. 9, Riccione (Italy)

④A. Takagaki, M. Ohara, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, “Efficient production of furfurals from sugars using heterogeneous acid and base catalysts by one-pot reaction”, The 2010 International Chemical Congress on Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010. 12. 18, Hawaii (USA)

⑤S. Nishimura, M. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, “Development of magnetically separable solid acid and base catalysts using nanomagnet materials”, The 2010 International Chemical Congress on Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 2010. 12. 17, Hawaii (USA)

⑥A. Takagaki, M. Ohara, S. Ghosh, S. Nishimura, K. Ebitani, Furfurals Synthesis from Sugars Using Solid Acid and Base Catalysts, International Symposium on Biomass Conversion - Fundamentals & Applications-, 2010. 12. 2, Miyazaki (Japan)

⑦田草川カイオ, 高垣敦, 高鍋和広, 野村淳子, 林繁信, 辰巳敬, 堂免一成, “メソポーラス Nb-W および Ta-W 複合酸化物の酸触媒能”, 第 105 回触媒討論会, 2010. 9. 18. 山梨

⑧西村昌敏, 西村俊, 高垣敦, 海老谷幸喜, “糖加水分解のための磁性ナノ粒子固体酸触媒の開発”, 第 105 回触媒討論会, 2010. 9. 17. 山梨

⑨C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J.N. Kondo, K. Ebitani, S. Hayashi, T. Tatsumi, K. Domen, “Highly active mesoporous Nb-W oxide solid acid catalyst”, The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & the 5th Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6/APCAT5), 2010. 7. 20. 北海道

⑩C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J. N. Kondo, K. Ebitani, S. Hayashi, T. Tatsumi, K. Domen, “Synthesis and characterization of mesoporous TaxW(10-x) oxides as strong solid acid catalyst”, Pre-conference of TOCAT6/APCAT5: Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts, 2010. 7. 16. 東京

⑪C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi, K. Domen, “Synthesis and characterization of mesoporous NbxW(10-x) oxide as strong solid acid catalyst”, 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium (IZC-IMMS), 2010. 7. 8. Sorrento (Italy)

⑫高垣敦, “固体酸塩基触媒を用いたバイオマス由来原料の変換反応”, 触媒学会若手会 第 21 回フレッシュマンゼミナール, 2010. 5. 22. 東京

[図書] (計 2 件)

①C. Tagusagawa, A. Takagaki, J.N. Kondo, K. Domen, Nova Science Publishers, Niobium: Properties, Production and Applications (Ed. Thomas M. Wong) Chapter 2 “Studies on novel solid acid catalyst of niobium-based oxides with mesoporous, layered and nanosheet structures”, 2011, pp. 47-78.

②高垣敦, 堂免一成, エヌ・ティー・エス, 触媒調製ハンドブック第 2 編, 第 3 章, 15 節 “HTiNb05, HNb308, HNbW06, HNbMo06 ナノシ

一卜”，2011，pp.200-201.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高垣 敦 (TAKAGAKI ATSUSHI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：30456157

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：