

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

辰巳 敬

(横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

## 「有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製」

### 1. 研究実施の概要

高活性なゼオライト触媒を合成するために、活性種のゼオライト骨格への新規な導入法を開発した。すなわち層状前駆体から由来するゼオライトの層と3次元結晶の間の可逆的な構造変換という前例のない方法でメタロシリケート触媒を作り出すことができた。この方法で調製したTi-MWW触媒は過酸化水素を酸化剤としたアルケンエポキシ化に非常に高活性を示した。さらに、層間を広げた新しい構造のゼオライトTi-YNU-1が得られ、環状アルケンのエポキシ化に高い活性を示した。チタン以外の金属の挿入や他の酸化反応への展開を試みる。また、異種ゼオライトの構造複合によって結晶サイズが制御された触媒をつくることを目的として、ゼオライトと他のゼオライトの複合化を試みた。

界面活性剤がメソポーラスシリカの構造を誘導する際の、テンプレート-前駆物質複合体の重合過程における構造変換のダイナミクスを小角X線散乱、光散乱、核磁気共鳴、赤外分光などの手法により明らかにした。アニオン性界面活性剤とアミノアルコキシシランを組み合わせることによって世界で初めてメソポーラスシリカが合成できた。両者が形成するラメラ液晶の周期構造は時間とともに大きくなるとともに、小さな周期をもつ別の構造体が現れることが明らかになった。今後、テンプレートおよびテンプレート-シリカ複合体のナノ構造変化の詳細なダイナミクスを解明する。

壁厚がきわめて薄い(2-3原子層)メソポーラス酸化物が遷移金属酸化物の場合は中心原子が配位不飽和や低酸化数になることが多く、特殊な電子状態・構造の活性点を提供できる。この触媒系の合成法の多様性を追求するとともに、高効率・高選択酸化反応触媒としての機能を明らかにする。メソ細孔性シリカ細孔中に均一かつ高密度に分布した有機官能基を化学変換し、多中心の酸塩基触媒活性点を合成、メソ-マイクロ構造制御を追求した。

ナノ空間物質を用いた場合にのみ実現可能な新しい機能および触媒反応の開拓を目指し、壁構造の有機無機複合化による新しい機能材料の創製、規則性ナノ空間物質の特異な酸触媒特性の究明、金属イオン担持ナノ多孔体の触媒特性の解明、メゾ多孔体の有機修飾による高機能光材料の調製を行った。これまで未踏であった種々の不均一系触媒作用を発見し、均一系を越える超選択的不均一系触媒反応を実現できる見通しを得た。

## 2. 研究実施内容

昨年度開発した構造可逆転換法で合成したチタン含有量の低いTi-MWW ( $\text{Si}/\text{Ti} > 70$ ) から出発し、アルケンのエポキシ化に高活性を示す新規層状チタノシリケートTi-YNU-1 が得られた。図1のXRDによるとTi-YNU-1の格子定数は $a$ 軸と $b$ 軸はTi-MWWとほぼ同様であるが、 $c$ 軸が約2.5 Å広くなっており、Ti-MWWのスーパーケージ細孔を規制する酸素10MRより2.5 Åほど広い入り口を持つと推測でき、TEM観察からも裏付けられた。Ti-YNU-1の構造解明と生成機構には未解明な部分がある。しかし、チタン導入量の低いときすなわち欠陥サイトが多く存在するときのみTi-YNU-1を調製できること、Ti-YNU-1がTi-MWWより多くのシラノール基を有することから、Ti-YNU-1は、酸処理によって積層欠陥が生じMWWの結晶シート同士の脱水縮合が十分に進行しなくなり生成したものであると思われる。Ti-YNU-1は環状アルケンの液相酸化に高活性で、チタン含有量が非常に少ないにもかかわらず、最も高いシクロヘキセン転化率を示した。反応基質のサイズによる触媒活性変化の傾向から細孔入り口はTi-MWW < TS-1 < Ti-MOR < Ti-YNU-1 < Ti-BEAの順と見積もられ、Ti-YNU-1は酸素12員環細孔の特徴と持ち、嵩高い基質の反応に応用できることがわかった。

合成条件下では気相に存在する揮発性の有機テンプレート剤を用いる場合、有用なゼオライトを合成するには、原料ゲルと気相との攪拌が重要となっていることが判明した。ゼオライトの複合化が実現した系は、主に、①有機テンプレート剤の複合使用によるMCM-22とZSM-5の共存系、②種（シード）の利用によるMCM-22とMCM-35の共存系、③有機テンプレート不均一化剤（例えばPTFE）によるMCM-22と他の種のゼオライトの共存系、である。とくに、③の系では、ミクロンオーダーで気液の界面が形成されるため有機テンプレート剤が微量で効率よく働き、新規な有機テンプレート効果を発揮し、従来とは異なるゼオライト種を形成することができる。そのような添加剤として撥水性サブミクロン粉末を見出

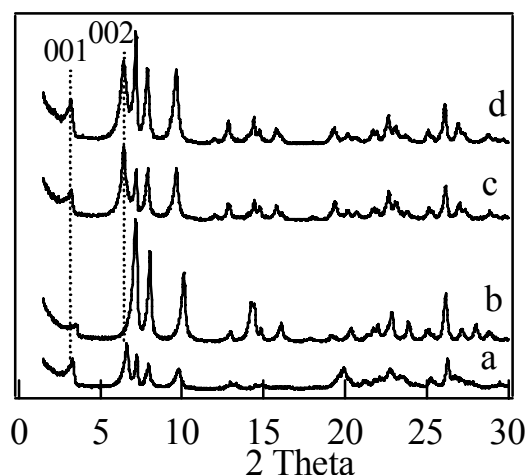


図1 (a) Ti-MWW の層状前駆体、(b) a を823 K、で焼成して得られるTi-MWW、(c) aを2 M  $\text{HNO}_3$  で処理後 373 Kで乾燥して得られるTi-YNU-1、(d) c を823 Kで焼成して得られるTi-YNU-1。

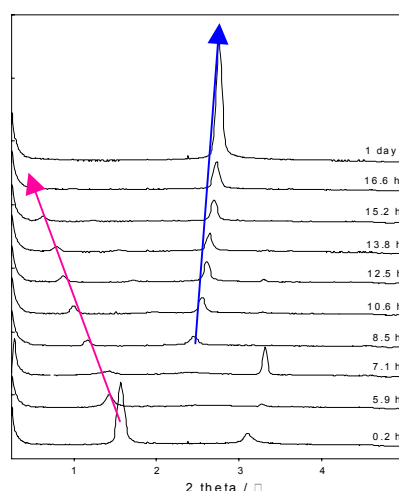


図2 水/ラウリン酸/ジエトキシメチルシラン (DEPA) 系のラメラ構造の継時変化

している。

メソポーラスシリカは、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは長鎖アルキルアミンの超分子構造を鋳型に用い、その周囲にSi種を静電的相互作用または水素結合によりSi種を配列させるルートが確立されているが、アニオン性界面活性剤を用いての合成ルートは報告されていない。この原因は、酸性条件下ではアニオン性界面活性剤が水に不溶であり、塩基性条件下では、Si種はケイ酸アニオンとして存在し、界面活性剤のアニオン性頭部と静電的な反発を受けるためである。しかし、Si源としてアミノ基を有する3-aminopropyltriethoxysilane (APS) と tetraethyl orthosilicate (TEOS) の混合物を使用することにより、アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ “AMS” (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica) の合成に成功した。AMSの合成には、正に帯電したアミノシラン中の $-NH_2^+$ と負に帯電したアニオン性界面活性剤頭部の静電的相互作用が重要であると考えられる。

界面活性剤がメソポーラスシリカ、ゼオライトの構造を誘導する型剤となる時は、純界面活性剤-分散媒の系で安定な相をとるとは限らず、自己集合体-シリカ複合体として生成し、さらに重合反応が進むにつれて集合体の形状そのものが変化していくと予想される。水/ラウリン酸/3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン (DEPA) 系において小角X線散乱測定によりサンプル調製直後からの継時変化に伴うラメラ構造の変化を調べた。図2に示すように、ラウリン酸/DEPA=7/3、水50%において、長周期面間隔は時間経過とともに拡がり、8.5時間後からは面間隔の狭い別の構造体が新たに形成されることが分かった。この新たな構造体の面間隔は時間経過とともに狭くなった。ラメラ構造の長周期面間隔から界面での分子占有面積を求めたところ、分子占有面積は水の濃度増加とともに低下し、DEPA分子はラウリン酸分子膜の親水基側表面に配列していることが示唆された。また、DEPAの加水分解により生成するエタノールのOH基から生じる $2854\text{nm}^{-1}$ の赤外吸収ピーク強度の対数を時間に対してプロットしたところ、この加水分解反応は一次依存性を示すことが分かった。

極表面積を有するメソ細孔性チタニア担体上の触媒活性点として、固体触媒反応条件で複数の原子価が相互変換しうる元素を選ぶと、担体の特殊性が現れやすい。このことより、同担体に酸化Ceを担持した。XANES分光法により合成の各段階でCeの局所構造を解析した。メソ細孔性チタニア合成時にCe(IV)塩を共存させると、部分的に還元され、Ce(III)が25%生成する。一方界面活性剤を使わないでTiアルコキシドを加水分解する場合、同じCe(IV)はほぼ全部還元されCe(III)になってしまうことを考えると、メソ細孔性チタニアの構造が高酸化状態を安定させていることが示唆される。一方、Vでは低酸化数状態が安定化された。このような触媒活性成分の違いによる明快なコントラストが、何に起因するものか原因を見出すのは容易ではない。一般則を見出すためには、他の遷移金属酸化物についても検討を要する。また、メソ細孔性シリカ表面の官能基鎖長の系統的に変化させ、官能基由来の反応特性を解析することにより解明可能である。このことを意識し、3-クロロプロピル基を表面分散させたMCM-41 (細孔径: 2.9 nm) を分子内アミノ基数2から6の直

鎖多価アミンで処理することにより多価アミン修飾MCM-41を調製し、 $\text{Fe}^{3+}$ および $\text{AsO}_4^{3-}$ のイオン吸着容量を測定した。前者の容量は分子内アミノ基数と共に増大し、 $\text{As}/\text{N}=0.25 \pm 0.04$ で一定であったが、後者の場合分子内アミノ基数が偶数の時、その前後のアミノ基数を持つ鎖よりも吸着容量、 $\text{As}/\text{N}$ ともに大きくなった。この明快な偶数効果はおそらくイオンの配位構造の安定性が、配位子の奇偶により大きく異なることから起きていると考えられる。

ナノ空間物質を用いた場合にのみ実現可能な新しい機能および触媒反応の開拓では以下の点が明らかになった。(1) 壁構造の有機無機複合化による新しい機能材料の創製：水中の有害物質の捕集除去のため、ジルコニウム、硫酸根、有機ミセル相から成るメゾ構造体を新たに合成した。この化合物中の硫酸根と水中の砒酸イオンが極めて速やかにイオン交換した。本物質の交換容量、交換速度、交換平衡定数は既存の除去剤の性能を大きく凌駕した。この物質はセレン、クロム等の除去にも使うことができた。(2) 規則性ナノ空間物質の特異な酸触媒特性の究明：シリカ系ナノ多孔体の特異な酸触媒特性を用いると、通常のカルボン酸を用いてFriedel-Craftsアシル化反応、Mukaiyama-Aldol反応、Diels-Alder反応が効率よく進行することを明らかにした。(3) 金属イオン担持ナノ多孔体の触媒特性の解明：ニッケルイオン担持M41 (Ni-M41) を触媒とし、エチレンの反応を検討したところ、 $400^\circ\text{C}$ 以上でプロピレンが主生成物となった。本反応はエチレンの二量化による1-ブテンの生成、1-ブテンの2-ブテンへの異性化、2-ブテンとエチレンのメタセシスによるプロピレンの生成という機構で進行していると考えている。(4) メゾ多孔体の有機修飾による高機能光材料の調製：シリカ系メゾ多孔体の細孔内をフェニル基で修飾後ジアリールエテンを担持する、あるいはアゾベンゼン基で修飾することにより光応答性細孔の調製を試みた。前者では細孔径と量子収率の間に特異な山型の関係があること、後者では細孔径制御によって有機化合物の吸着量制御が可能であることを見出した。これらの成果は、ナノ空間を利用した場合にのみ実現可能な新しい機能・触媒反応が数多く存在する可能性を示している。

### 3. 研究実施体制

#### 辰巳グループ

- ① 研究分担グループ長：辰巳 敬（横浜国立大学大学院工学研究院、教授）
- ② 研究項目：
  - ・構造変換によるゼオライトの構造制御と触媒反応への応用
  - ・メソポーラスシリカの構造変換機構の解明とミクロ・メソ秩序構造物質の創製

#### 國枝グループ

- ① 研究分担グループ長：國枝 博信（横浜国立大学大学院環境情報研究院、教授）
- ② 研究項目
  - ・界面活性剤自己組織体ナノ構造の構造変化機構の解明
  - ・メソポーラスシリカ前駆物質の存在による界面活性剤自己組織体ナノ構造の構

## 造変化の解明

### 吉武グループ

- ① 研究分担グループ長：吉武 英昭（横浜国立大学大学院環境情報研究院、助教授）
- ② 研究項目
  - ・極限表面積を有する配位不飽和遷移金属メソ細孔性酸化物の合成と触媒担体としての利用
  - ・メソ細孔内表面官能基による機能性オリゴマーの固定化と多中心触媒活性点の設計

### 岩本グループ

- ① 研究分担グループ長：岩本 正和（東京工業大学資源化学研究所、教授）
- ② 研究項目
  - ・壁構造制御による新しい機能材料の創製
  - ・規則性ナノ空間物質の特異な酸触媒作用の究明
  - ・金属イオン担持ナノ多孔体の触媒特性の解明

## 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

### (1) 論文発表

- Alfonso E. Garcia-Bennett, Osamu Terasaki, Shunai Che, Takashi Tatsumi, Structural Investigations of AMS-n Mesoporous Materials by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.* 16, 813-821 (2004).
- Toshiyuki Yokoi, Hideaki Yoshitake and Takashi Tatsumi, Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. *J. Mater. Chem.*, 14, 951-957 (2004).
- Shunai Che, Alfonso E. Garcia-Bennett, Toshiyuki Yokoi, Kazutami Sakamoto, Hironobu Kunieda, Osamu Terasaki, Takashi Tatsumi, Mesoporous Silica of Novel Structures with Periodic Modulations Synthesized by Anionic Surfactant Templating Route, *Nature Materials*, 2, 801-805 (2003).
- W. Fan, P. Wu, and T. Tatsumi, A Titanosilicate That is Structurally Analogous to MWW Lamellar Precursor, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 43, 236-240 (2004).
- Bozhi Tian, Shunai Che, Zheng Liu, Xiaoying Liu, Weibin Fan, Takashi Tatsumi, Osamu Terasaki, Dongyuan Zhao, Novel Approaches to Synthesize Self-supported Ultrathin Carbon Nanowire Arrays Templated by MCM-41, *Chem Commun.*, 2726 - 2727 (2003).
- Satoshi Kamiya, Hiroshi Tanaka, Shunai Che, Takashi Tatsumi, Osamu Terasaki Electron microscopic study of structural evolutions of silica

mesoporous crystals: crystal-growth and crystal-transformation from  $p6mm$  to  $Pm\bar{3}n$  with time, *Solid State Sciences*, 5, 197-204 (2003).

- Peng Wu, Takashi Tatsumi, A Novel Titanosilicate with MWW Structure: III. Highly Efficient and Selective Production of Glycidol through Epoxidation of Allyl Alcohol with  $H_2O_2$ , *J. Catal.*, 214, 317-326 (2003).
- Katsutoshi Yamamoto, Yasuyuki Sakata, Yuki Nohara, Yoko Takahashi, Takashi Tatsumi, Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Frameworks, *Science*, 300, 470-472 (2003).
- Naoko. Igarashi, Keiko A. Koyano, Yoshinori Tanaka, Shinichi Nakata, Kazuhito Hashimoto, Takashi Tatsumi, Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.*, 59, 43-52 (2003).
- Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, Vanadium Oxide Incorporated into Mesoporous Titania with a BET Surface Area above  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ : Preparation, Spectroscopic Characterization and Catalytic Oxidation, *Chem. Mater.*, 15, 1695-1702 (2003).
- Hideaki Yoshitake, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, Adsorption Behavior of Arsenate at Transition Metal Cations captured by Amino-Functionalized Mesoporous Silica, *Chem. Mater.* 15, 1713-1721 (2003).
- Hideaki Yoshitake, Toshiyuki Yokoi, and Takashi Tatsumi, Oxyanion Adsorptions by Mono-, Di-, and Triamino-Functionalized MCM-48, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 847-852 (2003).
- Duangamol Nuntasri, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Highly Active Delaminated Ti-MWW for Epoxidation of Bulky Cycloalkenes with Hydrogen Peroxide, *Chem. Lett.*, 326-327 (2003).
- Toshiyuki Yokoi, Hideaki Yoshitake and Takashi Tatsumi, Synthesis of Anionic-Surfactant-Templated Mesoporous Silica Using Organoalkoxysilane - Containing Amino Groups, *Chem. Mater.*, 15, 4536-4538 (2003).
- Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi and Hideaki Yoshitake, Selenate Adsorption on Cationated Amino-Functionalized MCM-41, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 847-852 (2003).
- Shunai Che, **Alfonso E. Garcia-Bennett**, Xiaoying Liu, R. P. Hodgkins, Paul A. Wright, Dongyuan Zhao, Osamu Terasaki and Takashi Tatsumi, Synthesis of Large-Pore ***Ia*  $\bar{3}d$**  Mesoporous Silica and its Tube-Like Carbon Replica, *Angew. Chem. Intl Ed.*, 42, 3930-3934 (2003).
- Shunai Che, Kristina Lund, Takashi Tatsumi, Sumio Iijima, Sang Hoon Joo, Ryong Ryoo, Osamu Terasaki, Direct Observation of Three Dimensional

Mesoporous Structure by SEM: SBA-15 silica and CMK-5 carbon, *Angew. Chem., Intl. Ed.*, 42, 2182-2185 (2003).

- Sung-Hyun Lim, Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, Phase transition of SBA-1 induced by embedded heteropoly acids, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 125-128 (2003).
- Shunai Che, Mizue Kaneda, Osamu Terasaki, Takashi Tatsumi, Counteranion effect on the formation of mesoporous materials under acidic synthesis process, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 431-434 (2003).
- Toshiyuki Yokoi, Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, Environmentally benign removal of pollutant oxyanions by Fe adsorption center in functionalized mesoporous silica, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 531-534 (2003).
- Peng Wu, Hiroyuki Sugiyama, Takashi Tatsumi, Direct synthesis of hydrothermally stable mesoporous Ti-MSU-G and its catalytic properties in liquid-phase oxidation, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146, 613-616 (2003).
- H. Kunieda, M. Kaneko, M. Arturo Lopez-Quintela, M. Tsukahara, Phase behavior of a mixture of poly(isoprene)-poly(oxyethylene) diblock copolymer and poly(oxyethylene) surfactant in water. , *Langmuir*, 20, 2164-2171 (2003)
- C. Rodriguez, R. Fujiysms, T. Sakai, H. Kunieda, Phase Behavior and Microstructure of alkanolamide/surfactant systems., *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 229-235(2003).
- D. P. Acharya, Md. K. Hossain, Jin-Feng, T. Sakai, H. Kunieda, Phase and Rheological Behavior of Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Formed in Mixed Nonionic Surfactant Systems. , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1627-1631 (2004)
- M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, and S. Namba, Remarkable Effect of Pore Size on the Catalytic Activity of Mesoporous Silica for the Acetalization of Cyclohexanone with Methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 13032-13033.
- M. Iwamoto and H. Yahiro, Zeolites in Science and Technology of Removal of Nitrogen Monoxide, *Handbook of Zeolites and Microporous Materials*, 2003, 951-988.
- H. Ishitani and M. Iwamoto, Selective Aldol Reactions of Acetals on Mesoporous Silica Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 299-301.
- H. Takada, Y. Watanabe and M. Iwamoto, Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesostructure as an Effective Remover of Selenite Ion, *Chem. Lett.*, 2004, 62.
- Y. Kuroda and M. Iwamoto, Characterization of Cuprous Ion in High Silica Zeolites and Reaction Mechanism of Catalytic NO Decomposition and Specific

N<sub>2</sub> Adsorption, Topics in Catal., 2004, 28, 111-119.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：0件）