

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6936461号
(P6936461)

(45) 発行日 令和3年9月15日 (2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月31日 (2021.8.31)

(51) Int. Cl.	F I
C O 1 B 37/00 (2006.01)	C O 1 B 37/00
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 Z
B O 1 J 29/03 (2006.01)	B O 1 J 29/03 Z
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2
請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2018-539797 (P2018-539797)	(73) 特許権者	503360115
(86) (22) 出願日	平成29年9月15日 (2017.9.15)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/033378		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87) 国際公開番号	W02018/052103	(74) 代理人	110000084
(87) 国際公開日	平成30年3月22日 (2018.3.22)		特許業務法人アルガ特許事務所
審査請求日	令和2年4月20日 (2020.4.20)	(72) 発明者	野村 淳子
(31) 優先権主張番号	特願2016-180502 (P2016-180502)		東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
(32) 優先日	平成28年9月15日 (2016.9.15)		学法人東京工業大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	大須賀 遼太
			東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
			学法人東京工業大学内
		審査官	手島 理
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体であり、

前記酸化物複合体の表面で測定したX線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されない酸化物複合体。

【請求項 2】

前記酸化物複合体の表面で測定した元素分析において、 $\lambda > 200 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも1つ以上の吸収ピークが観測される請求項1記載の酸化物複合体。

【請求項 3】

前記メソポーラスシリカの表面水酸基量に対する前記酸化物複合体の表面水酸基量が、40モル%以上である請求項1又は2記載の酸化物複合体。

【請求項 4】

前記遷移金属酸化物が、第4～第10族から選ばれる金属の酸化物である請求項1～3のいずれか1項記載の酸化物複合体。

【請求項 5】

前記遷移金属酸化物が、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムから選ばれる酸化物である請求項1～4のいずれか1項記載の酸化物複合体。

10

20

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体を含有する触媒。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体を担体とする触媒。

【請求項 8】

メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを無水の非極性溶媒中で反応させる工程、及び前記工程で得られた反応物を空気中で焼成する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の酸化物複合体の製造法。

【請求項 9】

非極性溶媒が、芳香族炭化水素である請求項 8 記載の酸化物複合体の製造法。

10

【請求項 10】

芳香族炭化水素が、ベンゼン、トルエン又はキシレンである請求項 9 記載の酸化物複合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体触媒、触媒の担体等として利用できる酸化物複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

金属を担体に固定化した固体金属触媒反応は、その担体の構造や種類によって大きく相違することが知られている。例えば、金触媒の場合、アナターゼ型酸化チタン上に担持された粒子径 2 nm を超える金触媒はプロピレンをエポキシ化し、アナターゼ型酸化チタン上に担持された粒子径 2 nm 未満の金触媒はプロピレンをプロパンに還元することができる。またルチル型酸化チタン上に担持された金触媒は高温ではプロピレンを二酸化炭素に酸化し、低温ではプロピレンをアセトンに酸化する（非特許文献 1）。従って、固体金属触媒の新たな触媒活性や選択性を引き出すには、触媒の担体やそれ自体が触媒になり得る金属酸化物の新たな形態を開発することが重要である。

20

【0003】

一方、メソポーラスシリカは、均一で規則的な細孔（メソ孔）を有することから触媒や吸着材料として研究されている。例えば、メソポーラスシリカに金属酸化物やセリア - ジルコニア固溶体を担持した触媒が報告されている（特許文献 1 ～ 3 等）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 56456 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 51836 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 201398 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】T. Hayashi et al., J. Catalysis 178(1998)566

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、酸化チタン等の遷移金属酸化物は、通常 400 以下の温度で結晶化するため、従来報告されているメソポーラスシリカ細孔内に固定化したとしても結晶状態で存在する。結晶状態で固定化されている場合には、メソポーラスシリカ内に固定化されていたとしても大きな特性変化は望めない。また、特許文献 1 ～ 3 等の触媒は、メソポーラスシリカと金属化合物との反応を水やアルコール等の溶媒中で行っているため、固定化された金属酸化物は結晶又は固溶体であり、大きな特性変化は認められない。

従って、本発明の課題は、固体金属触媒や触媒の担体として有用な新たな形態の遷移金

50

属酸化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで本発明者は、メソポーラスシリカに種々の遷移金属酸化物を担持する検討をしてきたところ、非極性溶媒中でメソポーラスシリカに遷移金属アルコキシドを反応させた後、空气中で焼成して得られた複合体が、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在するという特殊な形態をとり、全く意外にも、そのアモルファス状態が1000 付近まで維持され、触媒活性が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成した。

【0008】

10

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔8〕を提供するものである。

【0009】

〔1〕メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体。

〔2〕前記酸化物複合体表面で測定したX線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されない〔1〕記載の酸化物複合体。

〔3〕前記酸化物複合体表面で測定した元素分析において、 $\lambda > 200 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも1つ以上の吸収ピークが観測される〔1〕又は〔2〕記載の酸化物複合体。

〔4〕前記メソポーラスシリカの表面水酸基量に対する前記酸化物複合体の表面水酸基量が、40モル%以上である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

20

〔5〕前記遷移金属酸化物が、第4族～第10族から選ばれる金属の酸化物である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

〔6〕前記遷移金属酸化物が、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムから選ばれる酸化物である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

〔7〕〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の酸化物複合体を含有する触媒。

〔8〕〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の酸化物複合体を担体とする触媒。

〔9〕メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを非極性溶媒中で反応させる工程、及び得られた反応物を空气中で焼成する工程を含む、メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体の製造法。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明の酸化物複合体は、遷移金属酸化物がメソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態で膜状に存在するにもかかわらず、1000 付近まで結晶化せずアモルファス状態を維持し、遷移金属酸化物では全く触媒活性を示さなかった反応に対しても優れた触媒活性を示す。また、本発明の酸化物複合体は、金ナノ粒子のような金属の担体としても有用である。また、本発明の酸化物複合体を用いればニオブ酸ナトリウムのような強誘電材料の前駆体が容易に製造できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のICP発光分光分析結果の例を示す。

【図2】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のXPS分析結果の例を示す。

【図3】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のUV - visスペクトルの例を示す。

【図4】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のバンドギャップと Ta/Si 比との関係を示す。

【図5】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のXRDパターンを示す。

【図6】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体を800 で5時間加熱した後のXRDパターンを示す。

50

【図 7】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の小角 XRD パターンを示す。

【図 8】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の窒素吸着等温線を示す。

【図 9】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の XRD パターンを示す。

【図 10】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の TG - DTA 分析結果を示す。

【図 11】メソポーラスシリカ - TiO_2 複合体の XRD パターンを示す。

【図 12】メソポーラスシリカ - ZrO_2 のパターンを示す。

【図 13】 $\text{Au} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$ の TEM 像を示す。

【図 14】 $\text{Au} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$ の CO の酸化活性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする。

【0013】

本発明の酸化物複合体の担体であるメソポーラスシリカとは、二酸化ケイ素（シリカ）を材質として、一般に直径 2 ~ 50 nm の均一で規則的な細孔（メソ孔）を有する物質である。

【0014】

メソポーラスシリカとしては、例えば、SBA - 15（細孔直径 6 ~ 30 nm）、SBA - 16（細孔直径 6 ~ 15 nm）、MCM - 41（細孔直径 1.5 ~ 5.0 nm）、MCM - 48（細孔直径 2 ~ 5 nm）、FMS - 16（細孔直径 1.5 ~ 30 nm）等を使用することができる。これらのメソポーラスシリカは、当業者に公知の任意の方法によって製造することができ、一般的には界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法によって製造することができる。

20

【0015】

遷移金属酸化物としては、周期表第 4 族 ~ 第 12 族金属の酸化物が挙げられるが、第 4 族 ~ 第 10 族から選ばれる遷移金属の酸化物が好ましく、第 4 族及び第 5 族から選ばれる遷移金属の酸化物がより好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタンがさらに好ましく、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 がさらに好ましい。より具体的には、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面に薄膜を形成する観点から、原料として用いる遷移金属アルコキシドが非極性溶媒に溶解する遷移金属の酸化物が好ましく、第 4 族及び第 5 族から選ばれる遷移金属の酸化物がより好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化セレンがさらに好ましく、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 がさらに好ましい。

30

【0016】

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することに特徴がある。ここで、メソポーラスシリカの表面及び細孔表面に遷移金属酸化物が存在することは、例えば酸化物複合体表面で測定した元素分析において、 $\lambda > 200 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも 1 つ以上の吸収ピークが観測されることで確認できる。すなわち、メソポーラスシリカ表面の元素分析で遷移金属化合物であることが確認でき、酸化物であることは遷移金属酸化物のバンドギャップに対応する UV - vis の吸収（ $\lambda > 200 \text{ nm}$ ）があることで確認できる。なお、メソポーラスシリカには紫外可視光（UV - vis）の吸収はない。従って、元素分析において、 $\lambda > 200 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも 1 つ以上の吸収ピークがあれば、メソポーラスシリカの表面に遷移金属酸化物が存在することがわかる。元素分析は、ICP、XPS、TEM や SEM の EDS を採用することができる。

40

【0017】

本発明においてメソポーラスシリカの表面に存在する遷移金属酸化物は、アモルファス状態で存在する。遷移金属酸化物がアモルファス状態で存在することは、メソポーラスシ

50

リカ表面で測定したX線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されないことで確認できる。すなわち、結晶相の場合、オングストローム単位のくり返し周期性を持ち、それに由来する回折ピークが $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ に現れる。これらのピークがないことが「不均一性」、すなわちアモルファス状態であることを表す。なお、メソポーラス構造に由来するナノメートル単位の周期性に対応する回折ピークは、 $2\theta < 10^\circ$ に現れる。従って、X線回折において、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に回折ピークが観測されなければ、メソポーラスシリカ表面上の遷移金属酸化物はアモルファス状態であると確認できる。

【0018】

また、本発明において、メソポーラスシリカの表面及び細孔表面に遷移金属酸化物が膜状に存在する。この膜状に存在するとは、単層膜か、又はその単層膜が複数積層された形態であることを意味する。

ここで、膜調製の際に、シリカ上に表面水酸基との反応により固定化する遷移金属酸化物の前駆体（遷移金属アルコキシド）の量を変化させ、一回の固定化反応で「いくら増やしてもそれ以上は固定化できない」という最大量が存在することで、その量で形成される遷移金属酸化膜を「単層膜」と定義する。量については各種元素分析にて、基板のシリカに対する相対量で確認できる（J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takeo, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Nibikater tabtakyn oxide on mesoporous silica substrate", ChemistrySelect, 1, 3124-3131(2016), DOI: 10.1002/slct.201600507.）。

基板となるメソポーラスシリカの表面水酸基量密度は、室温でのピリジン吸着により見積もられ、 $1.0 \sim 2.0 \text{ site} \cdot \text{nm}^{-2}$ となっている。遷移金属酸化物薄膜を調製した際にはその表面水酸基量は、メソポーラスシリカのものの40モル%以上である。

ここで、メソポーラスシリカの表面酸点は、例えば表面にピリジンを吸着させてIR法、昇温脱離法等でブレンステッド酸点（BAS）とルイス酸点（LAS）を区別して測定する方法により測定できる。本発明においては、例えば、メソポーラスシリカの表面をピリジン処理し、シリカと弱く相互作用したピリジンを、室温付近でIRで観測する。このときのシラノールのピークの減少と、ピリジンのピークの増加が一次の関係にあることを確認し、導入しているピリジンの量が分かっているので、全シラノールを覆うのに必要なピリジンの量を算出する。

【0019】

本発明の酸化物複合体は、例えば（1）メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを非極性溶媒中で反応させる工程（工程（1））、及び（2）得られた反応物を空气中で焼成する工程（工程（2））を含む方法により製造できる。

【0020】

工程（1）に用いられる遷移金属アルコキシドとしては、遷移金属メトキシド、遷移金属エトキシド、遷移金属イソプロポキシド等の遷移金属 $C_1 \sim C_6$ アルコキシドが挙げられる。原料として硝酸ジルコニル等の遷移金属無機酸塩を用いた場合には、メソポーラスシリカの表面に薄膜が形成されないため、メソポーラスシリカの表面にアモルファス状の膜が形成されない。

工程（1）の反応は、特に限定されないが、通常非極性溶媒中で行う。非極性溶媒を用いることで、極性溶媒、特に酸素を含有するような極性溶媒を使用した場合に比べて、メソポーラスシリカ表面の水酸基と溶媒との反応が起こりにくいため、メソポーラスシリカ表面の水酸基と遷移金属アルコキシドとの反応を十分に進行させることができ、薄膜を形成する上で有利である。

また溶媒中の含水量は、特に限定はされないが、極力少ないことが好ましく、無水溶媒を使用することがより好ましい。溶媒中に含まれる水は、遷移金属アルコキシドやメソポーラスシリカ表面の水酸基と反応し、遷移金属アルコキシドとメソポーラスシリカ表面の水酸基との反応の進行を阻害することがあるため、薄膜の形成には、含水量の少ない溶媒が好ましい。従って、工程（1）を行う上では、無水の非極性溶媒を用いることが好まし

い。好ましい非極性溶媒としては、飽和炭化水素、芳香族炭化水素が好ましく、芳香族炭化水素がより好ましい。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が特に好ましい。

【0021】

工程(1)に用いられる遷移金属アルコキシドとしては、前記の非極性溶媒に溶解する化合物が好ましい。具体的にはメソポーラスシリカ表面に単層膜を形成させる点から、用いる非極性溶媒に対する遷移金属アルコキシドの溶解度としては、特に限定されないが、通常1g/L以上であり、5g/L以上が好ましく、8g/L以上がより好ましい。このような遷移金属アルコキシドとしては、Nbアルコキシド、Taアルコキシド、Tiアルコキシド、Zrアルコキシド、Vアルコキシド、Yアルコキシド、Ceアルコキシド、Smアルコキシド、Laアルコキシド、Gdアルコキシド、Prアルコキシド、Snアルコキシド、Biアルコキシド、Hfアルコキシド、Geアルコキシド等が挙げられる。このうち、第4族又は第5族の金属アルコキシドが好ましく、Taアルコキシド、Nbアルコキシド、Tiアルコキシド、Zrアルコキシドが特に好ましい。

10

【0022】

遷移金属アルコキシドの使用量は、特に限定されないが、用いるメソポーラスシリカ1質量部に対し、通常、0.1質量部以上、好ましくは0.15質量部以上、通常1.0質量部以下、好ましくは0.5質量部以下である。

【0023】

工程(1)の反応条件は本発明の効果を満たす限りにおいて特に限定されず、適宜公知の方法に基づいて設定することができる。

20

工程(1)における反応温度は、通常、100以上、200以下、好ましくは150以下である。

工程(1)は、空気中でも、不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0024】

工程(1)の反応は、具体的には非極性溶媒中、メソポーラスシリカ1質量部に対して、遷移金属アルコキシド0.15質量部以上0.50質量部以下を、温度100以上150以下で、不活性ガス雰囲気下で1時間以上5時間以下反応させればよい。工程(1)により、メソポーラスシリカ表面に存在する水酸基と遷移金属アルコキシドが膜状に積層する。

30

【0025】

工程(2)の空気中の焼成温度は300~600が好ましく、さらに400~600がより好ましい。工程(2)により、メソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に生成する。

【0026】

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在し、その遷移金属酸化物は1000付近まで結晶化せず、アモルファス状態を維持する。このように結晶化温度が高くなる理由は、明らかではないが、同一遷移金属酸化物のネットワークが広がっておらず、さらに一方向で(膜状で)シリカと強く結合しているため、より安定な結晶相となるための物質移動が抑制されているため、すなわち結晶化するための活性化エネルギーが大きくなっているためと考えられる。

40

【0027】

このようにメソポーラスシリカ表面及び細孔内表面に、アモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に安定に存在するため、遷移金属酸化物の触媒活性が格別顕著に向上する。また、触媒担体としても有用である。例えば、後記実施例に示すように、本発明の酸化物複合体は、遷移金属酸化物単体又はメソポーラスシリカの触媒活性に比べて、例えばアニリンのN-アルキル化、酸化環化、プリンス反応等の触媒活性が飛躍的に向上している。また、本発明の酸化物複合体には、金ナノ粒子のような触媒として有用な貴金属粒子を担持

50

することもできる。

従って、本発明の酸化物複合体は、酸化、還元、付加又は縮合反応等の触媒及び触媒担体として有用である。

さらには、本発明の酸化物複合体をアルカリ処理すると、 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ のような NaNbO_3 前駆体が容易に得られる。ここで NaNbO_3 等の遷移金属酸アルカリ金属塩は、強誘電材料として有用である。

【実施例】

【0028】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0029】

実施例 1

(1) メソポーラスシリカ (SBA-15) 2.0 g に $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 2.70 - 6.76 g を添加し、125 でトルエン 200 mL 中で還流した。100 で乾燥後、空气中、500 で5時間焼成した。

(2) 得られた酸化物複合体の ICP 発光分光分析結果を図 1 に示す。ICP 発光分光分析は、ICP-vis により、 $\lambda > 100 \text{ nm}$ の吸収を測定した。図 1 の結果より、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面に Ta_2O_5 の存在が確認され、 Ta/Si 比が約 0.2 で飽和することが判明した。また、得られた複合体の XPS 分析結果を図 2 に示す。XPS でも、ICP と同様の結果が得られた。

【0030】

(3) 得られた酸化物複合体の UV-vis スペクトルを図 3 に、図 4 にバンドギャップと Ta/Si 比との関係を示す。

図 3 及び図 4 から、原料メソポーラスシリカには UV-vis の吸収がないのに対し遷移金属酸化物 (Ta_2O_5) のバンドギャップに由来する吸収ピークが存在することがわかる。

【0031】

(4) 図 5 に、酸化物複合体の XRD パターンを示す。図 5 より、得られた酸化物複合体は、アモルファス状態であることがわかる。

さらに、得られた酸化物複合体を 800 5 時間加熱した後の XRD パターンを図 6 に示す。図 6 より、本発明の酸化物複合体は、800 に加熱してもアモルファス状態を維持することが判明した。

【0032】

(5) (水酸基量の測定)

メソポーラスシリカの表面水酸基の定量は、室温で弱く相互作用したピリジンを経外分光法で観測することで行った。孤立した状態のシラノールのピークの減少と、相互作用をしたピリジンのピークの増加が一次の関係にあることを確認し、全シラノールを覆うのに必要なピリジンの量で見積もった (J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takeo, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Nibikater tabtakyn oxide on mesoporous silica substrate", ChemistrySelect, 1, 3124-3131(2016), DOI: 10.1002/slct.201600507.)。

その結果、メソポーラスシリカ Ta_2O_5 複合体の表面水酸基量は、基材であるメソポーラスシリカの表面水酸基量の 40 質量% 以上であることが判明した。

【0033】

実施例 2

原料として、 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 及び $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を用い、実施例 1 と同様にしてメソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在する複合体を製造した。

図 7 に、 Nb_2O_5 複合体の小角 XRD パターンを示し、図 8 に窒素吸着等温線を示す。図 7 から、メソポーラスシリカ表面に Nb_2O_5 が積層してもメソポーラスシリカに由来する二次元ヘキサゴナル構造の崩壊が起こっていないことがわかる。

図 8 より、相対圧 0.6 ~ 0.8 の立ち上がり由来するメソポーラスシリカに存在する均一な大きさでシリンダー状の細孔が維持されていることが確認できる。

図 9 に、 Nb_2O_5 複合体の XRD パターンと、500 ~ 1000 に加熱した後の XRD パターンを示す。図 9 より Nb_2O_5 複合体は、 Nb_2O_5 がアモルファス状態で存在し、800 ~ 900 までアモルファス状態を維持することがわかる。

図 10 に、 Nb_2O_5 複合体の TG-DTA 分析結果を示す。図 10 より、 Nb_2O_5 複合体は、1000 付近まで結晶化しないことがわかる。

図 11 に、 TiO_2 複合体、図 12 に ZrO_2 複合体の XRD パターンを示す。 TiO_2 複合体及び ZrO_2 複合体のいずれもアモルファス状態でメソポーラスシリカ表面に存在することがわかる。

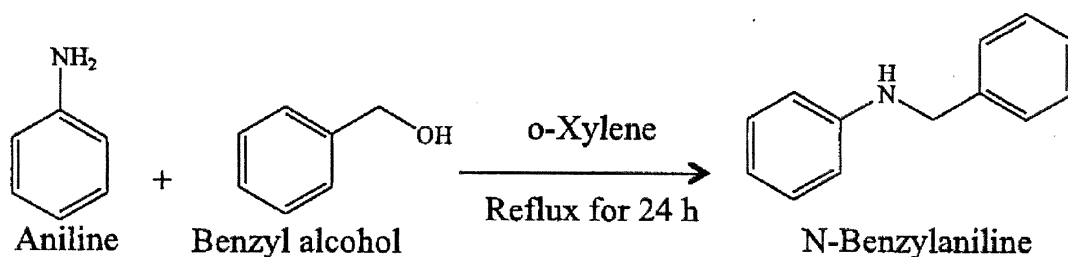
10

【0034】

実施例 3

【0035】

【化 1】



20

【0036】

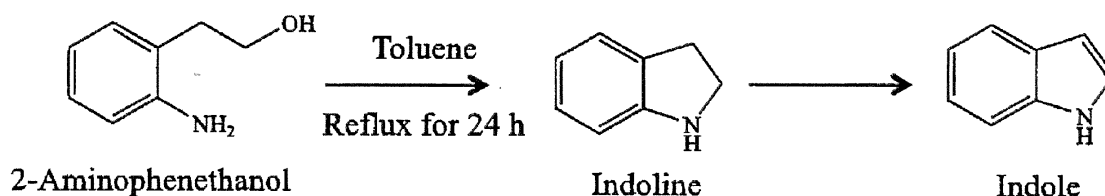
O-キシレン 1.5 mL に、アニリン 1.0 mmol、ベンジルアルコール 1.2 mmol を添加した。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得たメソポーラス- Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し、155 で 24 時間加熱還流し、N-ベンジルアニリンを得た。

【0037】

実施例 4

【0038】

【化 2】



30

【0039】

トルエン 5 mL に、2-アミノフェネチルアルコール 1.0 mmol を添加した。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得たメソポーラスシリカ- Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し、24 時間加熱還流し、酸化還元反応を行い、インドールを生成させた（副生物：インドリン）。

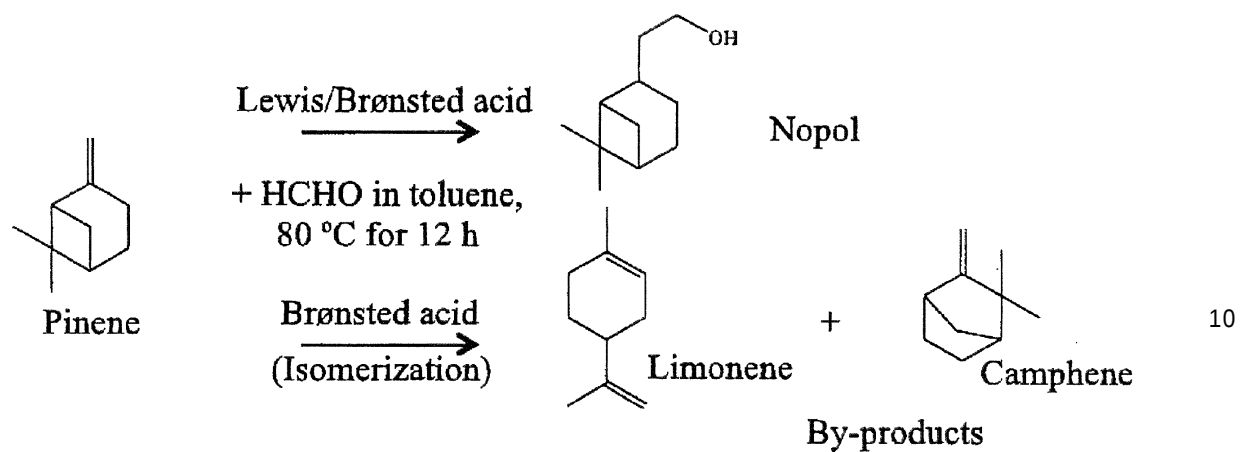
40

【0040】

実施例 5

【0041】

【化 3】



【 0 0 4 2 】

トルエン 5 mL に、ホルムアルデヒド 2 . 0 mmol 及びピネン 1 . 0 mmol を加えた。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得られたメソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し 80 °C で 12 時間反応させ、ノポールを生成させた（副生物：リモネン及びカンフェン）。

【 0 0 4 3 】

実施例 3 ~ 5 の反応結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

触媒	表面積/ m^2g^{-1}	N-アルキル化 (実施例 3)		酸化環化 (実施例 4)		プリンス反応 (実施例 5)		
		変換率/%	N-ベンジルアミン の収率	変換率 /%	インドリンの収率 /%	変換率 /%	ノボールの収率 /%	副生物の収率 /%
メソポーラスシリカ- Ta_2O_5 複合体	525	72	62	40	21	60	34	4
バルク体 Ta_2O_5	26	0	0	0	0	5	2	2
メソポーラスシリカ	873	0	0	0	0	6	0	1

【 0 0 4 5 】

実施例 6

実施例 2 で得られたメソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体 (Nb_2O_5 / S B A - 1 5)

10

20

30

40

50

0.25 g に、Au ドデカンチオール疎水コロイド (Au の粒径 3 nm) 0.0025 ~ 0.025 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸発させ、120 °C で乾燥した。次に 300 °C に 2 時間加熱し、Au ナノ粒子担持 Nb₂O₅ / SBA-15 を 0.251 ~ 0.275 g 得た。得られた複合体 (Au / Nb₂O₅ / SBA-15) の TEM 像を図 13 に示す。図 13 には、メソポーラスシリカ - Nb₂O₅ 複合体 (Nb₂O₅ / SBA-15) に代えて、メソポーラス Nb₂O₅ / アモルファス水酸化ニオブ (JRC-NBO-1) を用いて同様に Au を担持させた複合体 (Au / JRC-NBO-1) の TEM 像も示した。

図 13 から明らかなように、Au / JRC-NBO-1 では、金ナノ粒子が均一に分散して担持されていなかったが、Au / Nb₂O₅ / SBA-15 では、メソポーラスシリカの細孔に存在する Nb₂O₅ 膜上に、金ナノ粒子が均一に分散している。

10

【0046】

実施例 7

実施例 6 で得られた金ナノ粒子担持メソポーラスシリカ - Nb₂O₅ 複体の触媒活性を測定した。触媒 0.15 g に空気 50 mL / 分供給して 250 °C で 1 時間前処理した。次いで、1% CO / 空気を 50 mL / 分供給し、CO₂ への変換を試みた。反応温度と CO から CO₂ への変換率との関係を図 14 に示す。

図 14 から明らかなように、Au / Nb₂O₅ / SBA-15 は、より低温で CO を CO₂ に変換でき、優れた触媒活性を示した。

【0047】

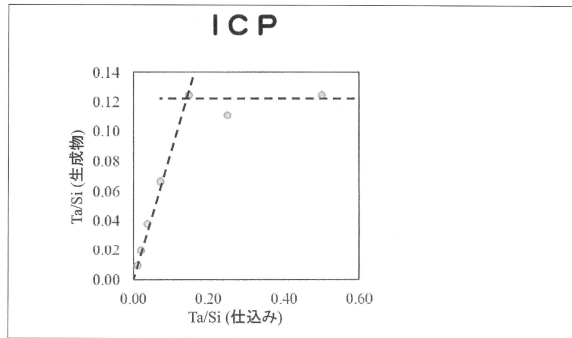
20

実施例 8

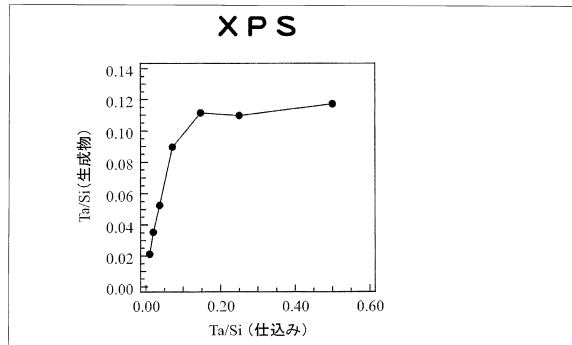
実施例 2 で得られたメソポーラスシリカ - Nb₂O₅ 複合体を pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液で 24 時間攪拌した。その結果、メソポーラスシリカは完全に溶解し、白色粉末が沈殿した。

得られた結晶を XRD 解析したところ、得られた結晶は Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉ であった。この化合物は、加熱することにより容易に強誘電材料として有用な NaNbO₃ に変換できた。

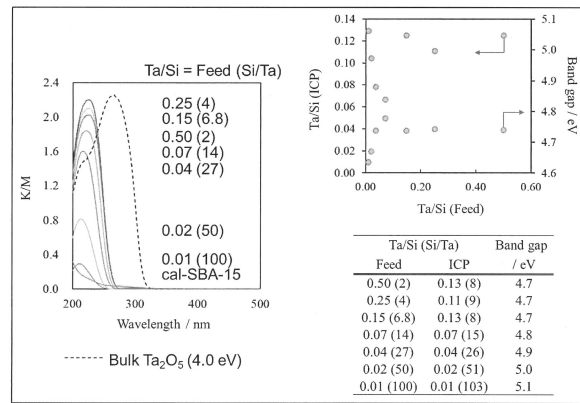
【図 1】



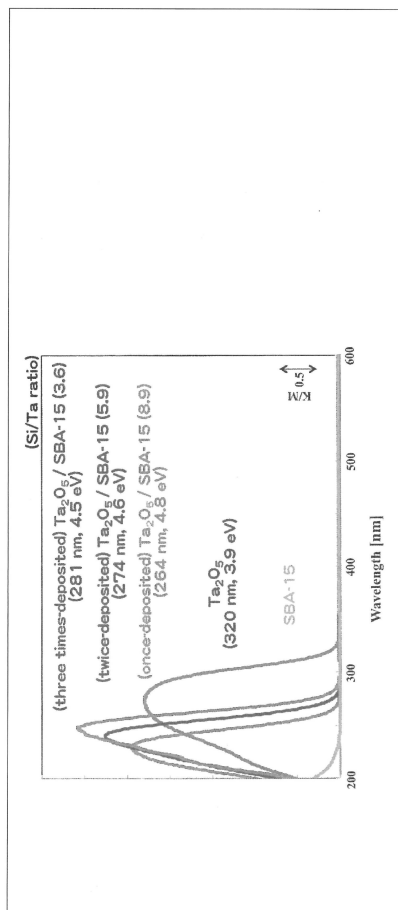
【図 2】



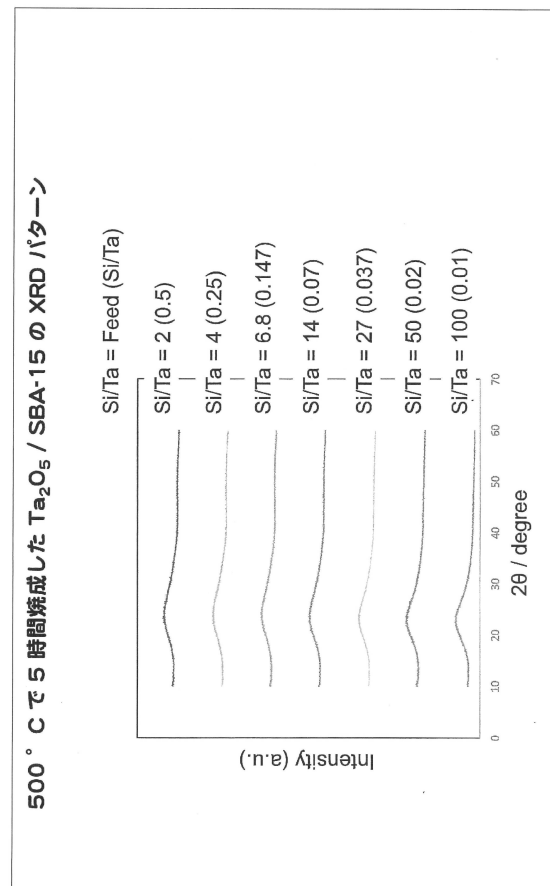
【図 3】



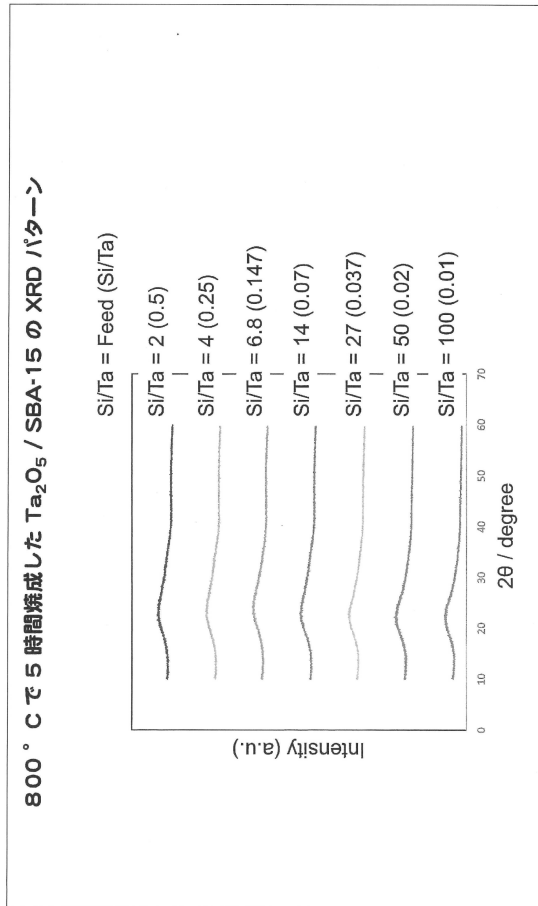
【図 4】



【図 5】



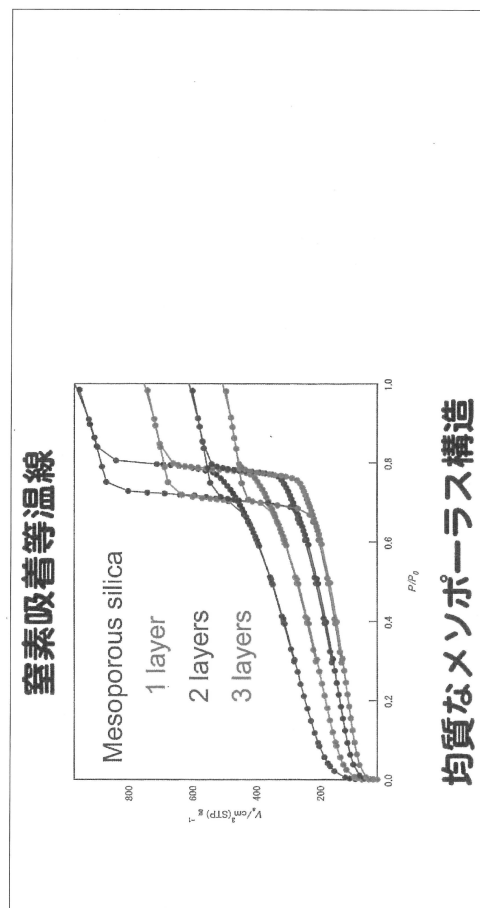
【図 6】



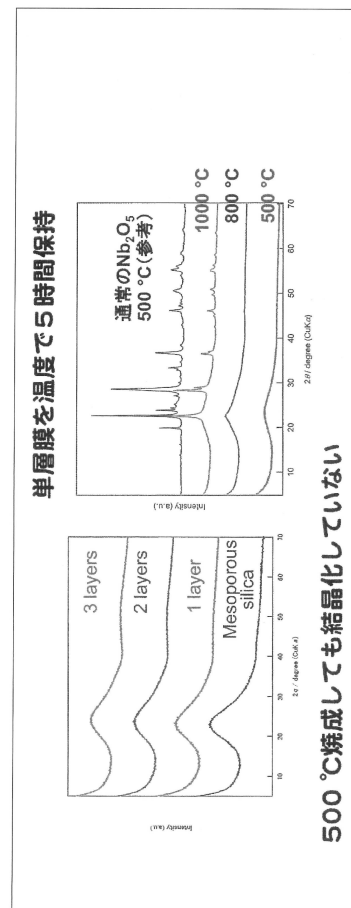
【図 7】



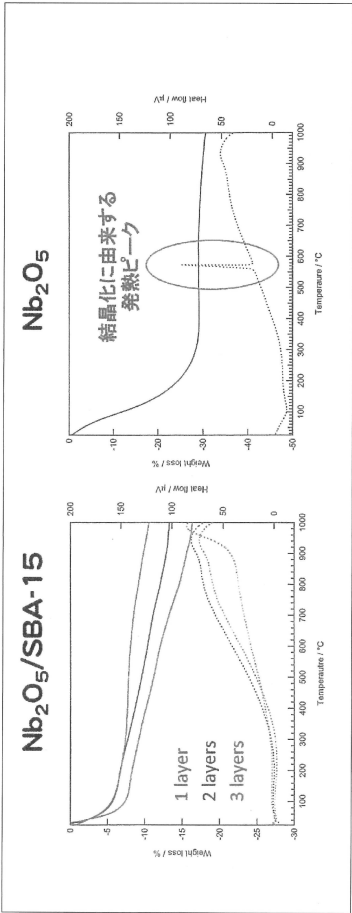
【図 8】



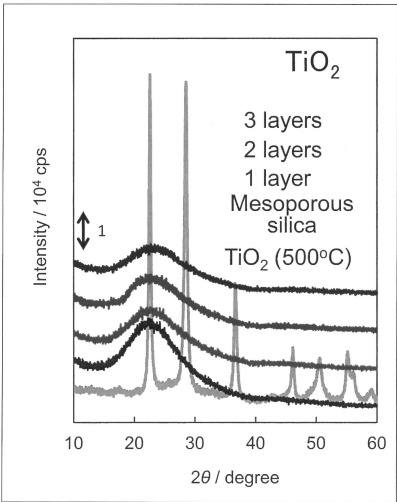
【図 9】



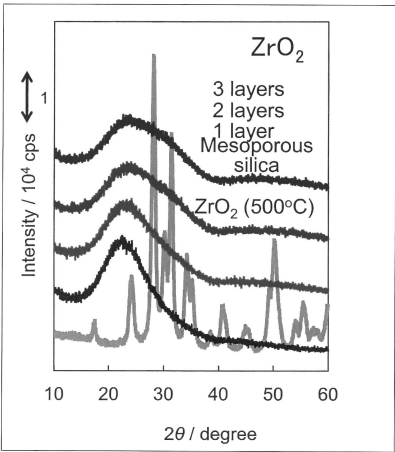
【図 1 0】



【図 1 1】



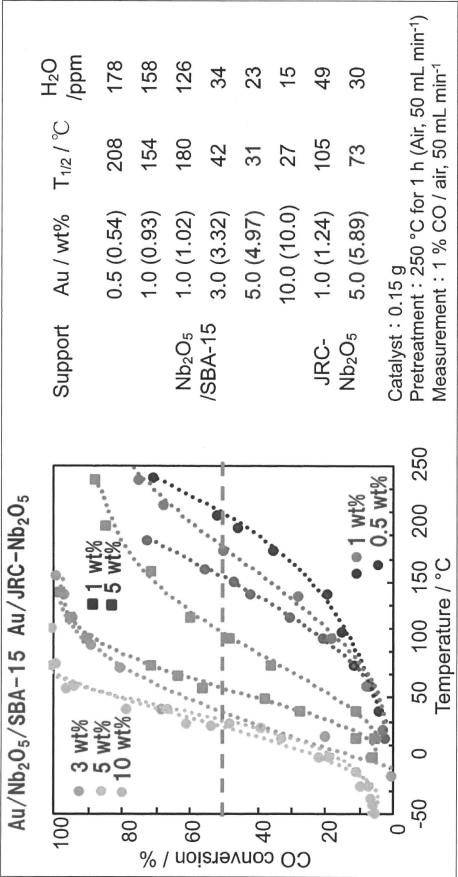
【図 1 2】



【図 1 3】

sample	Au lording / wt%			
	0.5	1	5	10
Au/ Nb_2O_5 / SBA-15				
Au/JRC- NBO-1				

【 図 1 4 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C 209/18</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C	209/18
<i>C 0 7 C 211/48</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C	211/48
<i>C 0 7 C 31/13</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 C	31/13
<i>C 0 7 D 209/04</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D	209/04
<i>C 0 7 B 61/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 B	61/00 3 0 0

特許法第30条第2項適用 (1)2016年8月1日「chemistry Select, 2016, Volume 1, Issue 12, p3124-3131」に発表 (2)2016年8月1日 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201600507/full>

(56)参考文献 特開2008-221203(JP, A)
 特開2015-145355(JP, A)
 特開2009-056456(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B	3 3 / 2 0 - 3 9 / 5 4
B 0 1 J	3 7 / 0 8
B 0 1 J	3 7 / 0 2
B 0 1 J	2 9 / 0 3
B 0 1 J	3 7 / 0 4
C 0 7 C	2 0 9 / 1 8
C 0 7 C	2 1 1 / 4 8
C 0 7 C	3 1 / 1 3
C 0 7 D	2 0 9 / 0 4
C 0 7 B	6 1 / 0 0