

日本—欧州 国際共同研究「超空間制御による機能材料」 2020 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	グリーンケミストリーに基づく触媒反応を実現する新規多次元大細孔ゼオライト触媒の創製
研究課題名（英文）	Scientific Upgrading of Novel Multi-dimensional Microporous Catalysts for Green Chemical Reactions
日本側研究代表者氏名	窪田 好浩
所属・役職	横浜国立大学・教授
研究期間	2019 年 4 月 1 日 ~ 2023 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
窪田 好浩	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授	新規な規則性多孔体の創製
稲垣 怜史	横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授	触媒活性点分布の制御

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

YFI 骨格をもつチタノシリケート Ti-YNU-5 の世界初の調製に向けて、YNU-5 の脱アルミニウム条件の最適化と、それに引き続く有効な Ti 導入に関する検討を行う。触媒の親疎水性と活性との相関および形状選択性と細孔構造との相関が高性能触媒の開発に欠かせない要因であるため、これらについて精査する。

3. 日本側研究チームの実施概要

YFI 骨格をもつチタノシリケート Ti-YNU-5 の世界初の調製に向けて、YNU-5 の脱アルミニウム条件の最適化と、それに引き続く有効な Ti 導入に関する検討、すなわち [Al]-YNU-5 のスチーミング処理や酸処理を組み合わせた脱 Al 処理条件の検討を行った。さらにそれぞれの脱 Al 体に対して TiCl_4 の蒸気処理を施した。Ti の導入状況は、元素分析や分光学的手法とともに、「酸化反応に対する触媒性能評価」を通して明らかにした。[Al]-YNU-5 を既知の方法で合成した後、 550°C で焼成して有機物を除去したものを parent 体と呼ぶ。異なる 3 種類の脱 Al 体 **A**, **B**, **C** を以下の手順で得た。① Parent 体を還流条件下で 2 度酸処理し、脱 Al 体 **A** を得た。② Parent 体を硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換し、 NH_4^+ 型とした。次いで 550°C または 700°C でスチーミングし、それぞれを還流条件下で酸処理することにより、脱 Al 体 **B** または **C** を得た。脱 Al 体 **A**, **B**, **C** に対して、それぞれ 600°C で TiCl_4 蒸気処理を施した後、 550°C で熱処理することで、対応するチタノシリケート [Ti]-YNU-5_A, [Ti]-YNU-5_B, [Ti]-YNU-5_C を得た。粉末 XRD より、調製したすべてのチタノシリケートは YFI 骨格を保持していることがわかった。その中でも [Ti]-YNU-5_C は最も高い結晶性を有していた。 700°C でのスチーミングでは脱 Al とともに起こる Si-migration の速度が比較的大きいことが脱 Al 体 **C** の欠損数の少なさにつながり、結果として骨格を最も安定したためと考えられる。調製した脱 Al 体 **A**, **B**, **C** のバルク Si/Al 比はいずれも 300 以上であり、高度な脱 Al が可能であった。また、[Ti]-YNU-5_A, [Ti]-YNU-5_B, [Ti]-YNU-5_C の DR UV-vis スペクトルには、四配位で closed site の Ti 種 ($\text{Ti}(\text{OSi})_4$) に帰属されるピークが 210 nm 付近に認められた。調製したチタノシリケートに対する水蒸気吸着測定より、疎水性の序列が $\text{C} > \text{A} \approx \text{B}$ であることがわかった。フェノールの酸化反応の結果によれば、TON が比較的高い値を示したのは 2 度の酸処理を経た [Ti]-YNU-5_A と 550°C でのスチーミング処理と酸処理を経た [Ti]-YNU-5_B であった。この理由として、[Ti]-YNU-5_A および [Ti]-YNU-5_B の細孔表面には欠損が適量存在し、適度な親疎水性を有していることにより、Ti 活性点へのフェノール、 H_2O_2 双方の拡散性が比較的高いことが考えられる。これらチタノシリケートの挙動において、Ti サイトの分布を解明していくとともに、触媒の親疎水性と活性との相関および形状選択性と細孔構造との相関を明らかにし、高性能触媒の開発につなげる。