

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年 4 月 1 4 日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 (独) 産業技術総合研究所・エビ<sup>キ</sup>タスエネルギー研究部門

職・氏名 (ふりがな) 主任研究員 藤原 正浩 ふじわら まさひろ

1. 事業名 相手国( インド )との共同研究 振興会対応機関( DST )

2. 研究課題名 メソポーラスゼオライトの触媒への応用

3. 全採用期間

平成21年6月1日 ~ 平成23年3月31日 ( 1年 10ヶ月)

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 1,705千円

初年度経費905千円、 2年度経費800千円、 3年度経費         千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 0千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 <small>(ふりがな)</small>	所属・職名	研究協力テーマ
ふじわら まさひろ 藤原 正浩	独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 主任研究員	メソポーラスゼオライト類の合成と基礎的 構造分析

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 Indian Association for the Cultivation of Science, Associate Professor, Dr. Asim Bhaumik

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○Asim Bhaumik	Indian Association for the Cultivation of Science Associate Professor (インド)	メソポーラスゼオライト類の詳細な構造解 析と触媒活性評価

## 6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

ゼオライトはミクロ孔（細孔径2 nm以下の細孔）を持つ結晶性の固体材料であり、熱等に対して高い安定性を持つため石油化学や化成品合成の実用触媒として実際に工業利用されている。さらに、近年はガス分離やバイオマス転換技術等への応用も期待されている。しかしながら、ゼオライトを利用する場合、多くのゼオライトが極めて狭い細孔（1 nm以下）のみを持つため、材料内部での物質拡散が著しく抑制され、その結果として触媒反応においては反応速度が制限される、あるいは細孔内に物質が滞留・析出して触媒が失活するという問題も指摘されている。そこで本共同研究では、日本側研究代表者の独自技術である特殊なゾルーゲル法を用いた有機無機複合材料を用いて、細孔径が2 nm以上のメソ細孔を有するゼオライト材料の創出と、その触媒活性について研究した。本共同研究は、日本側が上記技術を応用してメソポーラスなゼオライト触媒類を合成・分析し、インド側がその詳細な構造解析と触媒活性評価を行う形で研究を遂行した。

まずは、日本側研究代表者独自のゾルーゲル法を用いて様々な有機無機複合材料を合成し、そこからのゼオライト類の合成を研究した。期待される効果は、無機部がゼオライト化した後に有機部がなおも複合することで、有機部が除去された箇所にメソ細孔が構築できるというものである。その結果、シリカ・アルミナ／エポキシ樹脂ナノ複合体を用いることが有効であることがわかった。この複合体では、シリカ・アルミナとエポキシ樹脂がナノレベルで混合していることが期待されるからである。当該複合体に水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液を加え、テフロン容器のオートクレーブ中で水熱処理を行った。この水熱処理は、非晶質のシリカ・アルミナ部をゼオライトへと結晶化させる有効な方法として知られている。その結果、シリカ・アルミナ／エポキシ樹脂複合体のシリカ・アルミナ部はMF I型のゼオライトへ結晶化し、またエポキシ樹脂部は相分離を起こして領域サイズが数十ナノメートルへと広がった。この試料を焼成処理したサンプルは、ゼオライト構造と細孔径40 nm程度のメソ細孔を同時に有しており、目的としたメソポーラスゼオライトの合成に成功した。このサンプルを、共同研究相手先のインド側でフリーデル・クラフツ反応に対する触媒性能の評価を行ったところ、メソ孔を有しないゼオライト等と比べ、十分に高い触媒活性と生成物選択性を持っていることが確認できた。

次に、本成果を元にして、アルミニウムの代わりにチタンをシリカ中に導入したチタノシリケートのメソポーラス化に関する研究を行った。上述の複合材料合成時の原料をアルミニウムからチタンに代えて、シリカ・チタニア／エポキシ樹脂ナノ複合材料を調製した。この複合材料を上記と同様の方法で水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液処理を行い、シリカ・チタニア部をチタノシリケートへの結晶化させることに成功した。一方、シリカ・アルミナの場合と傾向は異なるもののエポキシ樹脂部の相分離も起こり、メソポーラスなチタノシリケートを創出することができた。こうして得られた触媒の過酸化水素を用いるエポキシ化反応等の酸化活性を、インド側の研究機関が評価した。その結果、サンプル間に顕著な活性の違いが観測でき、一部の触媒はメソ孔を持たないチタノシリケートより高い触媒活性を有していた。

以上のように、本共同研究では、有機無機ナノ複合材料、特にシリカ系複合酸化物とエポキシ樹脂とのナノ複合材料が、メソ細孔を有する結晶性シリケート（ゼオライトやチタノシリケート）合成の重要な前駆体となり、得られたメソポーラスゼオライトやメソポーラスチタノシリケートが、酸触媒反応や酸化反応に対し、優れた触媒性能を有することを見いだした。この良好な触媒活性は、今回合成できたメソポーラスゼオライトが、結晶性ゼオライトに特有の高い触媒活性とメソ孔による高い物質拡散性の両者を兼ね備えた材料であるからと考えられる。今後は、これらの知見・手法をさらに発展させて、ゼオライト系触媒の高性能化を試みたい。