

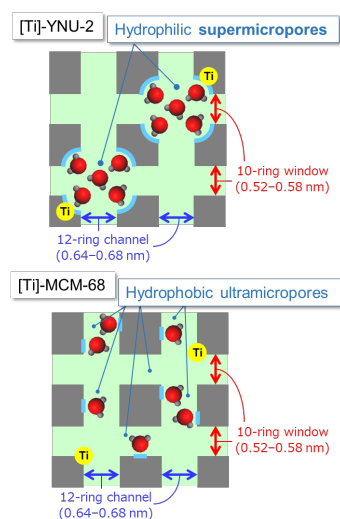
# Accounts of Materials & Surface Research

## Improvement of catalytic properties of titanosilicates via control of hydrophobic/hydrophilic nature within the micropores

Satoshi Inagaki\*, Kai Asanuma, Yoshihiro Kubota

Division of Materials Science and Chemical Engineering, YOKOHAMA National University  
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan  
inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates with fully cross-linked open framework structures composed of corner-sharing  $\text{SiO}_4/2$  and  $\text{AlO}_4/2$  tetrahedra. Zeolite A acts as a desiccant owing to the hydrophilicity caused by the strong electric field gradient between the sodium cation and zeolitic framework. In contrast, the pure-silica version of LTA-type zeolites are hydrophobic, as the micropores are surrounded by siloxane bonds. Microporous titanosilicates with isolated tetrahedral Ti species in the zeolitic framework have been developed as catalysts for selective oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . We prepared [Ti]-MCM-68 and [Ti]-YNU-2 with MSE-type frameworks as phenol oxidation catalysts, which exhibit high reactivity and selectivity toward hydroquinone. In the  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption-desorption isotherms at 25 °C, [Ti]-MCM-68 had a type III isotherm, indicative of hydrophobic ultramicropores (< 0.7 nm), while [Ti]-YNU-2 had a type V isotherm, indicative of locally hydrophilic supermicropores (0.7–2.0 nm). Si migration in the zeolitic framework during steaming treatment results in the accumulation of the site defects into the 12-ring channels and affords [Ti]-YNU-2 with hydrophilic supermicropores, which are necessary for high catalytic activity and selectivity.



**Keyword:** Titanosilicate, Silanol, Site defect, Si migration, Supermicropore

Satoshi Inagaki received his B.S., M.S., and Ph.D. in Engineering all from Waseda University in 1999, 2001, and 2004, respectively. He joined YOKOHAMA National University (YNU) as assistant professor in 2008, and was promoted to associate professor in 2012. He received The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development (2011), and Catalysis Society of Japan Award for Young Researchers (2016). His research interests include the preparation of zeolite catalysts for environmentally-benign chemical processes.

Kai Asanuma earned his B.S. in Engineering from YNU in 2019. He is a M.S. student in YNU. His current research focuses on the synthesis and catalysis of novel zeolite materials.

Yoshihiro Kubota earned his B.S., M.S., and Ph.D. in Pharmaceutical Sciences all from the University of Tokyo in 1987, 1989, and 1992, respectively. In 1996, he joined Department of Chemistry, Gifu University as associate professor. He moved to Division of Materials Science and Chemical Engineering, YNU in 2004, and was appointed as professor in 2007. His research interests are “synthesis of ordered microporous and mesoporous materials and their catalytic applications”. He has been in charge of president of Japan Zeolite Association from 2020.



# 細孔内の親疎水性の制御によるチタノシリケートの触媒性能の向上

稲垣怜史\*, 浅沼 開, 窪田好浩

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門

## 1. はじめに

ゼオライトに代表されるナノ多孔体は、持続性社会の構築に活用される機能性材料の1つである。ゼオライトの骨格構造のバリエーションは1985年時点で98種類であったが、新規骨格からなるゼオライトの合成の研究が精力的に進められており、2021年1月現在、253種類に及んでいる<sup>1)</sup>。これらの骨格構造それぞれに対して、アルファベット3文字で表されるFramework Type Code (FTC) が International Zeolite Association (IZA) により与えられている<sup>1)</sup>。例えば吸着剤として知られているモレキュラーシーブ 3A, 4A, 5A (A型ゼオライト) の FTC は **LTA** であり、13X (X型ゼオライト) では **FAU** である。

ゼオライトは、狭義には結晶性多孔質アルミノシリケートとして定義されており、 $\text{SiO}_4$ 四面体どうしが頂点共有した連結構造からなる結晶構造で、その周期構造に由来する均一かつ剛直なマイクロ孔をもつ。その骨格Siの一部をAlに置換でき、Al含有量を幅広く制御可能なゼオライトが多数ある。そこで本稿では、Al含有量が少ないゼオライトを高シリカゼオライト、まったくAlを含まないゼオライトを純シリカゼオライトと呼ぶこととする。

ゼオライト骨格のAlを $\text{Ti}^{2-7)}$ 、 $\text{Sn}^8)$ などのヘテロ元素に同型置換したナノ多孔体もあり、これらは過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を酸化剤とする部分酸化反応の触媒として利用されている。著者らのグループはこれまでに、**MSE**骨格からなるマイクロポーラスチタノシリケート(以降、チタノシリケートと表す)の調製法の開発と、フェノールの酸化によるハイドロキノンを選択製造のための触媒としての研究を進めてきている<sup>9-14)</sup>。その中でチタノシリケートを「疎水化」することによって、フェノールの酸化における触媒活性が飛躍的に向上することを見出してきている<sup>9-10)</sup>。本稿では、ゼオラ

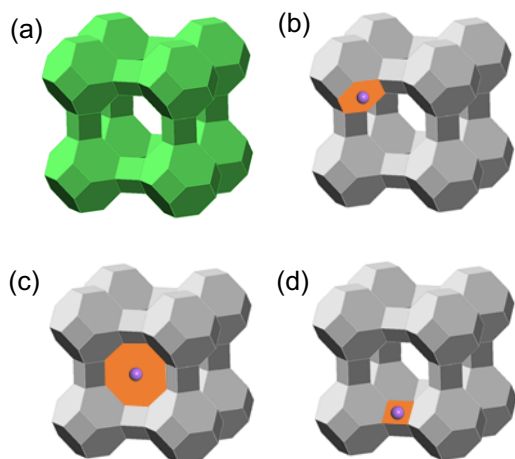
イトの親水性・疎水性の概要について述べた後、チタノシリケートでの親疎水性の制御による触媒性能の向上に関する研究成果を紹介する。なお、ゼオライトおよびチタノシリケートの調製過程の詳細、パラ体であるハイドロキノンの高選択的な生成の要因などについては紙面の都合で割愛するので、論文<sup>9-16)</sup>および解説<sup>17-18)</sup>を参照されたい。

## 2. LTA構造をもつゼオライトの親・疎水性

気体や液体の乾燥、すなわち系からの水分の除去は、吸着現象を利用した重要なプロセスの1つである。水分の吸着除去によく用いられる吸着材は、シリカゲルとA型ゼオライト(**LTA**)である。シリカゲルの場合、表面に水酸基( $\text{Si-OH}$ , silanol (シラノール)と呼ばれる)が多数存在しており、水素結合に起因して水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )との親和性が高い。一方、A型ゼオライト( $\text{Si/Al} = 1$ )では、その骨格を構成する $\text{SiO}_4$ 四面体の半数が( $\text{AlO}_4$ )四面体に置き換えられているため、ゼオライト骨格は負に帯電しており、この電荷を補償するためにゼオライトのマイクロ孔内にはナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン( $\text{K}^+$ )などの金属カチオンが存在する。したがって、金属カチオンとゼオライト骨格の間に強い電場勾配が存在し、水などの極性分子と電場との相互作用が非常に大きい。

その骨格内のAl量を減らしていった高シリカゼオライトでは、マイクロ孔表面はシロキサン結合( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ )で構成されることになり、疎水性が高まる。特に純シリカゼオライトはAlをまったく含まないのでシロキサン結合が開裂した欠陥がない限りは、きわめて疎水的である。

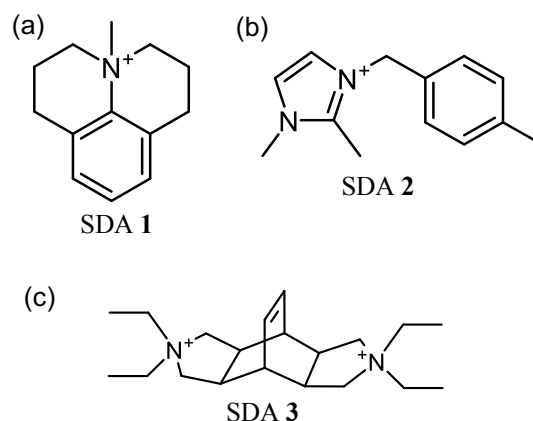
モレキュラーシーブ4A (A型ゼオライト, **LTA**) は、 $\text{Si/Al} = 1$ ,  $\text{Na/Al} = 1$ の組成からなり、そのイオン交換サイトに $\text{Na}^+$ が位置している。本稿では、



**Figure 1.** (a) Illustration of an LTA framework. Cation location: (b) site I, (c) site II, and (d) site III.

このゼオライトを  $\text{Na}^+[\text{Al}]\text{-LTA}$  と記す。A型ゼオライトの細孔構造に注目すると、直径約 1.14 nm の cavity (空洞) が酸素 8 員環の window (窓) を通じて三次元的に連結されている (Fig. 1a)。この cavity への入口径は LTA 構造の酸素 8 員環の大きさと同程度で 0.44 nm である。ただし、マイクロ孔内の金属カチオンの種類と配置によってその入口径が狭まる。A型ゼオライトのカチオンの位置は三種類あり、酸素 6 員環の中央 (site I)、酸素 8 員環の中央 (site II)、酸素 4 員環近傍 (site III) である (Fig. 1b–d)。静電的に見ると、カチオンの安定性の序列は site I > site II > site III となる。 $\text{Na}^+[\text{Al}]\text{-LTA}$  (ユニットセルの組成,  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ) では、 $\text{Na}^+$  は site I に 8 個、site II に 3 個、site III に 1 個配置している。したがって、酸素 8 員環の近傍には常に 1 個の  $\text{Na}^+$  が存在することとなり、その結果、window の大きさは 0.38 nm となる。たとえばモレキュラーシーブ 4A では、分子の大きさの違いによってエタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) は細孔内に吸着されるが、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) は吸着されない。

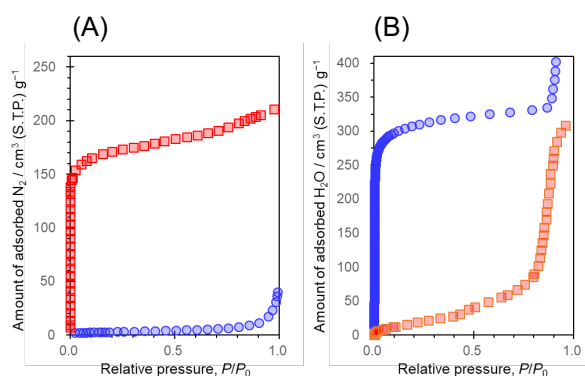
LTA トポロジーをもつ純シリカゼオライトは、Fig. 2a ないし 2b に示す四級アンモニウム塩を構造規定剤 (structure-directing agent; SDA) に用いた水熱合成にて得ることができる<sup>19, 20</sup>。本稿ではこのゼオライトを [Si]-LTA と記す。[Si]-LTA のマイクロ孔には金属カチオンが全く含まれないので、LTA 構造に由来する酸素 8 員環の大きさ (0.44 nm) がそのまま入口径となる。な



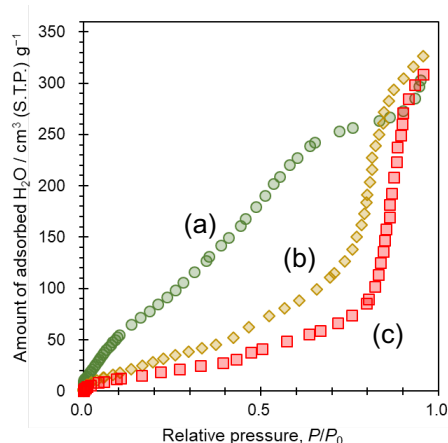
**Figure 2.** Illustrations of (a) SDA 1, (b) SDA 2 and (c) SDA 3.

お、2004 年に見出された調製法<sup>19</sup>では Ge を骨格に含む LTA 型ゼオライト (ITQ-29 と名付けられている) も合成可能であり、さらに Al 含有量の制御もできる<sup>19, 21</sup>。しかし、このゼオライトでは室温環境下でも空気中の水分によって  $\equiv\text{Si-O-Ge}\equiv$  の加水分解が進行して結晶性が低下してしまう場合がある。

Fig. 3 には、[Si]-LTA (SDA 2 を用いて調製) と  $\text{Na}^+[\text{Al}]\text{-LTA}$  の窒素吸着等温線 ( $-196^\circ\text{C}$ ) と水蒸気吸着等温線 ( $25^\circ\text{C}$ ) をそれぞれ示す。窒素吸着等温線 (Fig. 3A) に注目すると、[Si]-LTA が典型的な I 型の等温線を示しているのに対して、 $\text{Na}^+[\text{Al}]\text{-LTA}$  ではマイクロ孔への吸着に由来する低圧部での立ち上がりがほとんど見られない。これは窒素分子 ( $\text{N}_2$ ) の kinetic diameter (動力学径, 0.364 nm)<sup>22</sup> と入口径の差によるものである。次に、水蒸気吸着等温線 (Fig. 3B) では  $\text{N}_2$  と対比すると吸着挙動が逆転している。 $\text{H}_2\text{O}$  の



**Figure 3.** (A)  $\text{N}_2$  adsorption isotherms ( $-196^\circ\text{C}$ ) and (B)  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption isotherms ( $25^\circ\text{C}$ ). Square symbol, [Si]-LTA; circle symbol,  $\text{Na}^+[\text{Al}]\text{-LTA}$ .



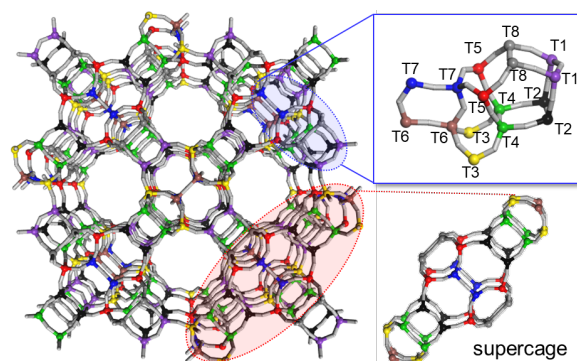
**Figure 4.** H<sub>2</sub>O adsorption isotherms (25°C) of (a) H<sup>+</sup>/[Al]-LTA(25), (b) H<sup>+</sup>/[Al]-LTA(250) and (c) [Si]-LTA.

kinetic diameter (0.265 nm)<sup>22)</sup>は Na<sup>+</sup>/[Al]-LTA の入口径よりも小さいので、マイクロ孔への吸着が起こりうるとともに、前述の通り、その細孔内は強い電場勾配が生じているため、H<sub>2</sub>O 分子と強く相互作用する。そのため、このゼオライトへの H<sub>2</sub>O の吸着において I 型の等温線を与える。なお、Na<sup>+</sup>/[Al]-LTA はユニットセルあたり最大で 27.8 個の H<sub>2</sub>O を吸着できることが知られている<sup>23)</sup>。一方 [Si]-LTA では、そのマイクロ孔表面がシロキサン結合からなるため疎水的であり、マイクロ孔内の欠陥として存在する微量のシラノールおよび粒子外表面のシラノールへの吸着が起こるのみである。

ここで、[Si]-LTA の水熱合成時に任意の量の Al 源を加えて調製したハイシリカゼオライト、H<sup>+</sup>/[Al]-LTA の水蒸気吸着等温線を Fig. 4 に示す。なお試料名の後のカッコ内の数値はそのゼオライトの Si/Al 比を表す。ここでは、ゼオライト試料中の Al 含有量が増えるとともに、H<sub>2</sub>O の吸着量が多くなっていくことが示されている。

### 3. [Al]-MCM-68 (MSE 型ゼオライト) の構造

[Al]-MCM-68<sup>24)</sup>に代表される MSE 骨格からなるゼオライト<sup>25)</sup>には、酸素 12 員環チャンネル ([001] 方向, 0.64–0.68 nm) が一次元方向にあり、このチャンネルに直交するように酸素 10 員環 window ([100] 方向, 0.52–0.58 nm; [110] 方向, 0.52 nm) が位置しており、その奥に supercage が存在する (Fig. 5)。MSE 構造 (tetragonal, *P4<sub>2</sub>/mnm*) には、結晶学的に非等価な 8 つの

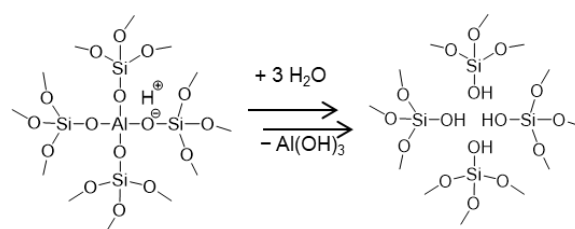


**Figure 5.** Illustration of an MSE framework with 8 kinds of tetrahedral sites.

tetrahedral site (T サイト) がある。その中で T6, T7 の 2 つは酸素 12 員環チャンネルに面していない。

[Al]-MCM-68 は Fig. 2 に示す有機 SDA 3 (以後、単に SDA 3 と表記) を用いて水熱合成して得ることができる。なお、SDA 3 を用いて得られるアルミノシリケートには YNU-3<sup>26)</sup> もあり、SDA を用いずに MCM-68 を種結晶とすることで MSE 型ゼオライトを得ることも可能である<sup>27)</sup>。また MSE 構造をもつ UZM-35 は "Pr<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>N<sup>+</sup>" を SDA として調製可能である<sup>28)</sup>。

水熱合成にて [Al]-MCM-68 を得ると、その骨格組成は Si/Al = 9–10 に限られてしまう<sup>24)</sup>。そこで硝酸などを用いて脱 Al 処理を施すことで、その結晶性を損なうことなく、任意の Si/Al 組成の MCM-68 を調製可能である<sup>29–34)</sup>。例えば、Si/Al > 1000 まで高度に脱 Al 処理した MCM-68 では、Scheme 1 に示す化学反応式からわかる通り、Al が抜けると site defect となり、そこには 4 つのシラノールが生じる。なお、これらのシラノールは、結晶構造に規定されて、脱水縮合してシロキサン結合を生じることができない配置となっている。一方、高度に脱 Al した MCM-68 の site defect に Ti などのヘテロ元素を導入することで



**Scheme 1.** Formation of a site defect during dealumination from the zeolite framework.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とする酸化反応の触媒を創製することができる。

#### 4. [Ti]-MCM-68 の触媒特性

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とする部分酸化反応は、Green Sustainable Chemistry (GSC) の理念を達成する化学反応プロセスの1つである。その理由として、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> では活性酸素の含有率が47 wt%と非常に高いこと、また酸化反応の副生物がH<sub>2</sub>Oのみであることが挙げられる。しかし、メタクロロ過安息香酸、過酢酸などの有機過酸や塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>3</sub>)に比べるとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の酸化力は低く、単独では酸化反応を進めることができないので、触媒としてチタノシリケートが必要となる。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によるフェノールの部分酸化(厳密には酸化を経てヒドロキシ基を導入する反応; hydroxylation)に注目すると、1970年代にEni S.p.A. (イタリア)が開発したチタノシリケートTS-1 (MFIトポロジー)がこの反応に非常に高い活性を示すことが知られてきている。

我々は、TS-1 に代わるチタノシリケート触媒の開発に取り組み、前述した[Al]-MCM-68 (MSEトポロジー)のAlをTiに同型置換した[Ti]-MCM-68 がフェノールの酸化においてTS-1 を凌駕する活性と高いハイドロキノン選択性(パラ選択性)を示すことを見出した<sup>9-13</sup>。ここでは[Ti]-MCM-68 の加熱処理による疎水化によるフェノールの酸化活性の向上について紹介する。

高度に脱AlしたMCM-68に対して、600°Cで四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)をアルゴンに同伴させて処理すると、site defect にTiが導入された[Ti]-MCM-68 を得ることができる。調製直後の[Ti]-MCM-68 をフェノールの酸化の触媒として用いると、生成物の全収率は17.1%となり(Table 1, run 2), TS-1 (8.4%)よりも高い値であった(Table 1, run 1)。このチタノシリケートを空気雰囲気下、650°Cで加熱処理して[Ti]-MCM-68\_cal を得た。これを触媒としてフェノールの酸化反応を実施すると、さらにも高い生成物の収率(32.3%)を得ることができた(Table 1, run 3)。

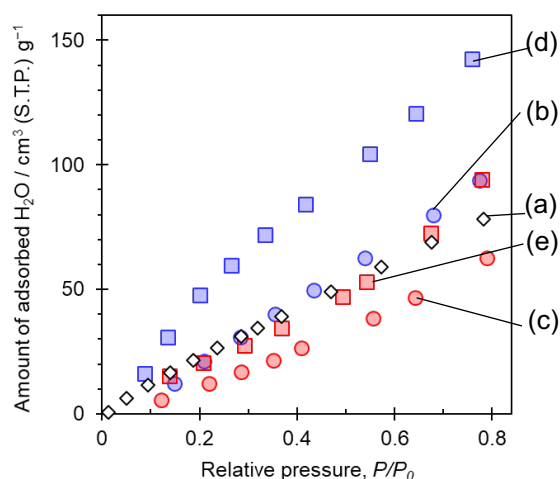
ここで[Ti]-MCM-68, [Ti]-MCM-68\_cal, TS-1 の水蒸気吸着等温線(25°C)をFig. 6に示す。調製直後の[Ti]-MCM-68 はTS-1 よりも疎水的であるが、650°Cの加熱処理を経ることでさらに疎水的になったことがわかる。調製直後のチタノシリケートにはシラノールが残存しており、加熱処理によって脱水縮合可能な位置関係にあるシラノール同士が反応することでシロキサン結合を生じるので、疎水性が高まったものと考えられる。このように結晶構造の変化を伴わずに脱水縮合可能なシラノール対は、前述のsite defectと区別して、connectivity defectと呼ぶ。

粉末X線回折(XRD)、拡散反射紫外可視吸光分析(DR/UV-vis)、赤外分光分析(IR)などで加熱処理前後の触媒の物性の変化を調べたところでは差異が見られなかったことを踏まえて、

**Table 1.** Oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over various titanosilicates<sup>a</sup>

Run	Catalyst	Ti content <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Time (min)	TON <sup>c</sup>	Yield <sup>d</sup> (%)			
					Total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ
1	TS-1 <sup>e</sup>	0.36	10	50	8.4	4.7	3.7	0.0
2	Ti-MCM-68 <sup>e</sup>	0.25	10	150	17.1	11.1	5.5	0.5
3	Ti-MCM-68_cal <sup>e</sup>	0.25	10	272	32.3	22.2	8.3	1.8
4	Ti-MCM-68	0.27	20	220	28.2	15.9	11.1	1.1
5	Ti-MCM-68_cal	0.27	20	475	60.3	46.1	11.7	2.5
6	Ti-MCM-68_cal_w	0.27	20	40	5.1	1.9	2.9	0.4
7	Ti-MCM-68_cal_w_cal	0.27	20	360	45.8	31.4	11.7	2.7
8	Ti-YNU-2 <sup>e</sup>	0.18	10	923	74.3	58.4	6.1	9.8

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4.25 mmol; temperature, 100°C. b. Determined by ICP analysis. c. Turnover number = (moles of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + *p*-benzoquinone (*p*-BQ)]) per mole of Ti site. d. Product yields based on added H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after exhaustive acetylation of the products with excess (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm × 30 m × 1.00 μm DB-1 column; internal standard: anisole; detector: FID). e. Ref. 14.



**Figure 6.** H<sub>2</sub>O adsorption isotherms (25°C) of (a) TS-1, (b) [Ti]-MCM-68, (c) [Ti]-MCM-68\_cal, (d) [Ti]-MCM-68\_cal\_w and (e) [Ti]-MCM-68\_cal\_w\_cal.

フェノールの酸化での活性の向上の要因は触媒粒子の疎水化であると結論した<sup>9-10)</sup>。

この触媒反応系にはフェノール、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が含まれている。チタノシリケート触媒の粒子が親水的である場合、H<sub>2</sub>OやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がTi活性点に近づきやすく、相対的に疎水性が高いフェノールは近づきにくい。そのため、Ti活性点でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が活性化されるもののフェノールの酸化が進行せず、ひいてはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の自己分解が優先して起こることになってしまう。一方、触媒粒子が疎水化すると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とフェノールの活性点への近づきやすさが同程度になるので、Tiサイトで活性化されたH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がフェノールと反応して二価フェノールを生じうる。このようにチタノシリケートでは、マイクロ孔表面にシロキサン結合をできる限り多く存在させることで、疎水的な反応場を構築することが触媒活性の向上に欠かせないことが明らかとなった。

実は、フェノールの酸化に供したチタノシリケート触媒のシロキサン結合は反応系に含まれているH<sub>2</sub>Oによって加水分解を受けてconnectivity defectを生じるため、反応中に徐々に親水化してしまう。例えば、反応条件と同じ100°Cの水に長時間、浸漬させた触媒(Ti-MCM-68\_cal\_w)をそのまま反応に用いると明らかに生成物の全収率が低下する(Table 1, runs 5 and 6)。一方、100°Cで水熱処理してから650°Cで加熱処理した触媒(Ti-MCM-

68\_cal\_w\_cal)では、connectivity defectが脱水縮合してシロキサン結合となって触媒粒子が疎水化するので、触媒活性が回復する(Table 1, run 7)。この親水化・疎水化のふるまいは、Fig. 6に示す水蒸気吸着等温線からも裏付けられる。なお、この等温線の測定の前処理は減圧下(< 2 Pa)、400°Cで12時間行っているが、この処理ではconnectivity defectの脱水縮合は十分には起こらず、650°Cの加熱が必要であることもわかる。

ここまで見てきたように、チタノシリケート触媒の活性の向上の要因の1つとして触媒粒子の疎水化が挙げられ、水蒸気吸着等温線での触媒への水の吸着量の差異を調べるのが非常に敏感なキャラクタリゼーションであると言える。

## 5. 新規チタノシリケート[Ti]-YNU-2の局所的な親水性

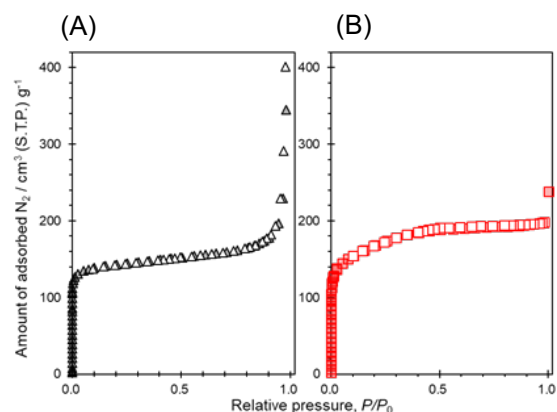
ここでは、[Ti]-MCM-68と同一のトポロジーをもつ[Ti]-YNU-2について紹介する。[Ti]-YNU-2は水熱合成して得ることはできず、dry-gel conversion (DGC)法によって得られる純シリカゼオライト前駆体、[Si]-YNU-2P(Pはprecursorを意味する)<sup>14-16)</sup>を、スチーミング、焼成を経た後、気相でのTiCl<sub>4</sub>処理を施すことで調製される<sup>14)</sup>。ここでは調製過程で生じる“supermicropore (スーパーマイクロ孔; 孔径 0.7–2.0 nmと定義されている)<sup>35)</sup>”への局所的な親水場の形成について述べる。なお、2015年のIUPACの勧告でのナノ細孔の定義では、マイクロ孔(孔径 < 2.0 nm)を、ultramicro pore(ウルトラマイクロ孔; 孔径 < 0.7 nm)とsupermicropore(孔径 0.7–2.0 nm)に区分されており<sup>35)</sup>、また吸着等温線の分類のうち、I型がI(a)型(孔径 < 1.0 nm)とI(b)型(孔径 1.0–2.5 nm)に細分されている<sup>35)</sup>。

まず[Si]-YNU-2Pのマイクロ孔に包接されているSDAを除去するために450°Cで焼成すると、結晶性の大幅な低下が見られた。高分解能粉末X線回折データに基づく精密構造解析<sup>16)</sup>によると、[Si]-YNU-2PではMSEユニットセル内の8種類のTサイト(Fig. 5)のうちT6、T7サイトの充足率(0 < g < 1)がいずれも0.40と特に低く、T1、T3でそれぞれ0.84、0.90、それら以外

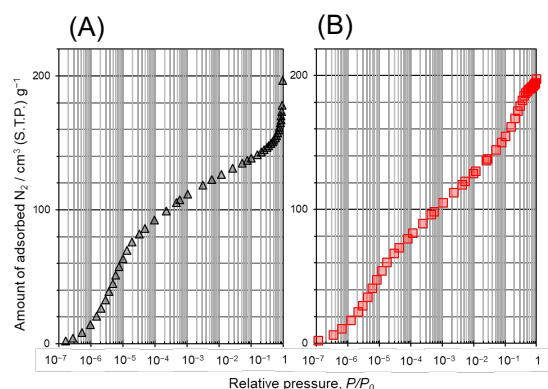
(T2, T4, T5, T8)では1.0であった。すなわち、ユニットセル(T サイト総数 112)あたり約 13 個の欠陥がある。それに関わらず MSE 構造を保つのは SDA 3 がマイクロ孔および supercage に包接されてシリケート骨格を支えているためと考えられる。すなわち、[Si]-YNU-2P の骨格構造が焼成により崩壊するのは、この欠陥の多さに起因する。

ここで[Si]-YNU-2P に対して 250°Cでスチーミング処理を施すと、450°Cでの焼成を経ても高い結晶性を保持することができ、純シリカゼオライト[Si]-YNU-2 を得ることができた。スチーミング処理後の試料では、前述した欠陥には Si が挿入されていることが高分解能粉末X線回折データに基づく精密構造解析および  $^{29}\text{Si}$  核の固体高分解能核磁気共鳴 ( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR) より明らかとなった<sup>16)</sup>。すなわち、骨格 Si の migration が起こり、結晶構造が安定化していると言える。なお、Y 型ゼオライト (FAU トポロジー) を脱 Al して Ultra Stable Y (USY) を調製する過程でもスチーミング処理時に Si 種の migration が起こり、結晶構造の安定化に寄与していることは古くから知られている<sup>36)</sup>。[Si]-YNU-2P では、酸素 12 員環チャンネルに面している T サイト (T1, T2, T3, T4, T5, T8) の充足率はいずれも高く、酸素 12 員環チャンネルに面していない T サイト (T6, T7) の充足率が低い。したがってスチーミング処理時には、充足率の高い T サイトに位置する Si がシロキサン結合の加水分解を受けた後に、T6, T7 の site defect を埋めるように移動すると考えられる。言い換えると、site defect が酸素 12 員環チャンネルに面する T サイトに移動してくると見ることができる。[Si]-YNU-2 に 500°Cでの  $\text{TiCl}_4$  処理を施し、この site defect の一部に Ti を導入することで、[Ti]-YNU-2 を得ることができる<sup>14)</sup>。

ここで、[Si]-YNU-2 ないし [Ti]-YNU-2 の酸素 12 員環チャンネルと酸素 10 員環 window の intersection に注目すると、site defect が密集した内部空間となるので、MSE 構造の酸素 12 員環よりもわずかに広い“supermicropore”が形成されるものと考えられる。なお、この supermicropore は同一トポロジーからなる MCM-68 には存在し得ない。



**Figure 7.**  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms ( $-196^\circ\text{C}$ ) of (A) [Ti]-MCM-68 and (B) [Ti]-YNU-2.



**Figure 8.**  $\text{N}_2$  adsorption isotherms ( $-196^\circ\text{C}$ ) representing the relative pressure in semi-logarithmic scale. (A) [Ti]-MCM-68 and (B) [Ti]-YNU-2.

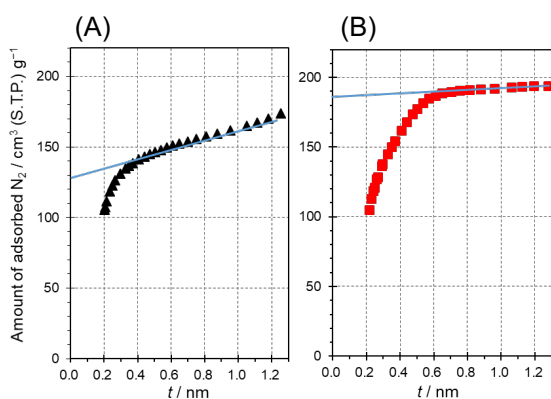
この推測を確かめるべく、[Ti]-MCM-68 と [Ti]-YNU-2 の窒素吸着等温線 ( $-196^\circ\text{C}$ ) を測定して詳細に解析した (Fig. 7)。[Ti]-MCM-68 では典型的な I(a) 型の等温線であるのに対して、[Ti]-YNU-2 では [Ti]-MCM-68 とは明らかにことになっており、I(b) 型に帰属可能な等温線である。また、それぞれの等温線の横軸 (相対圧,  $P/P_0$ ) を対数で表すと (Fig. 8), [Ti]-MCM-68 では  $P/P_0$  が  $10^{-6}$  から  $10^{-5}$  の狭い範囲で等温線の立ち上がりが見られる。一方 [Ti]-YNU-2 では、等温線が立ち上がる  $P/P_0$  は  $10^{-6}$  付近で [Ti]-MCM-68 と同等であるものの、吸着量の増加は緩やかであり、 $10^{-4}$  を超えても直線的な吸着量の増加が見られる。これらの等温線形状の違いは、[Ti]-MCM-68 では結晶構造に規定された均一な大きさのマイクロ孔のみを有するのに対して、[Ti]-YNU-2 では MSE 構造由来の酸素 12 員環チャンネル (0.64–0.68 nm)<sup>1)</sup> よりもわずかに広がったナノ



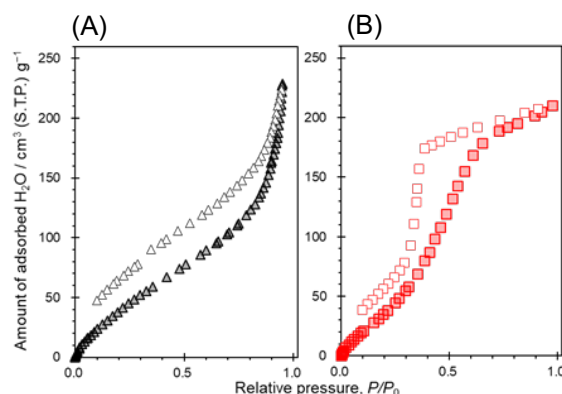
細孔, すなわち supermicropore の存在を示唆しており, 前述の推測を裏付けるものである。

得られた吸着等温線を  $t$ -plot 法で解析したところ (Fig. 9), [Ti]-MCM-68 のマイクロ孔容積は  $0.202 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  と求められた。ここで吸着質を剛球とみなし, その Connolly radius を変化させて MSE 構造のマイクロ孔容積をシミュレーション (骨格の酸素原子径を  $0.135 \text{ nm}$  と仮定) により推定すると  $0.24\text{--}0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  であるので, 先の値は妥当であると言える。一方, [Ti]-YNU-2 のマイクロ孔容積は  $0.292 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  と見積もられ, MSE 構造によらないマイクロ孔の存在を示唆するものである。 $t$ -plot 曲線を比較すると, [Ti]-MCM-68 では  $t = 0.4$  までで吸着量の急激な増加が終わるのに対して, [Ti]-YNU-2 では  $t = 0.4$  を超えて  $t = 0.6$  まで吸着量の増加が続く。この振る舞いからも [Ti]-YNU-2 には ultramicropore のみならず, supermicropore が存在していると考えられる。

次に, [Ti]-YNU-2 の特異な水蒸気吸着特性を述べていく。[Ti]-MCM-68 と [Ti]-YNU-2 の水蒸気吸脱着等温線 ( $25^\circ\text{C}$ ) を Fig. 10 に示す。いずれの等温線でも  $P/P_0 = 0.1$  付近で脱着枝が吸着枝に届かずに閉じていないのは,  $25^\circ\text{C}$  での測定環境で吸着質である  $\text{H}_2\text{O}$  によりシロキサン結合の加水分解が起こり, connectivity defect に起因する親水的な表面が生じてしまうためである。なお, この connectivity defect は減圧下 ( $< 2 \text{ Pa}$ ),  $400^\circ\text{C}$ , 12 時間の処理を経ることで全て脱水縮合してシロキサン結合となることを確かめている。[Ti]-MCM-68 の等温線は III 型



**Figure 9.**  $t$ -Plot curves of (A) [Ti]-MCM-68 and (B) [Ti]-YNU-2.



**Figure 10.**  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption-desorption isotherms ( $25^\circ\text{C}$ ) of (A) [Ti]-MCM-68 and (B) [Ti]-YNU-2. Filled symbol, adsorption; unfilled symbol, desorption.

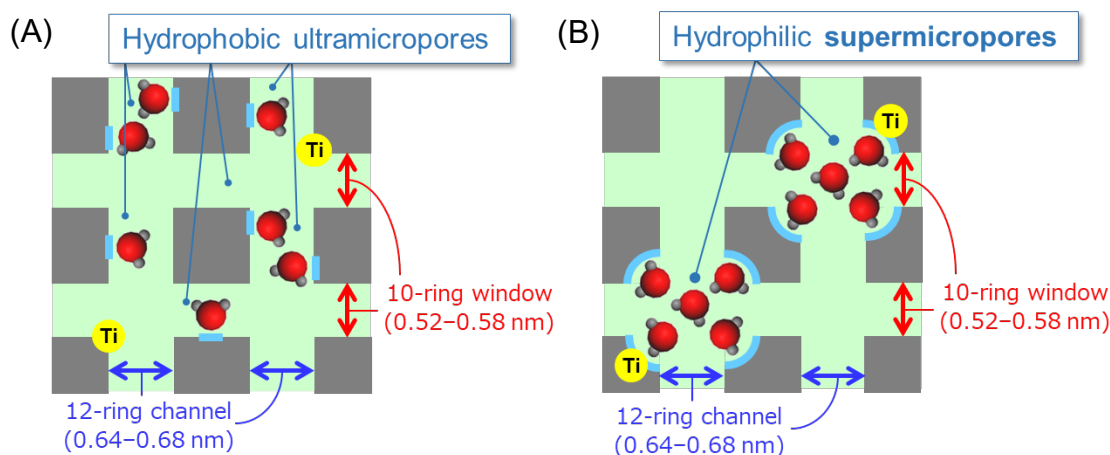
であるが, [Ti]-YNU-2 のそれは V 型である。後者では特に  $P/P_0 = 0.3\text{--}0.6$  付近での吸着量の増加とヒステリシスが特徴的である。

V 型の等温線は, MCM-41 などの規則性メソポーラスシリカや疎水性多孔質炭素への水蒸気吸着によく観察される。この等温線を与えるメカニズムは前者ではメソ孔への水蒸気の毛管凝縮によるものであり, 後者では  $\text{H}_2\text{O}$  同士がクラスターを形成してから細孔内充填が起こることに起因する<sup>37)</sup>。マイクロ孔表面に官能基が多数あるような多孔質炭素ではそのマイクロ孔内に局所的な親水場をもつため, その水蒸気吸着等温線が V 型となることが知られている<sup>38-43)</sup>。これらの知見に基づくと, [Ti]-YNU-2 でもマイクロ孔内に局所的な親水場が形成されていると考えられる。その親水性の起源は, Si 種の migration により酸素 12 員環チャンネルと酸素 10 員環 window の intersection に集合した site defect のシラノールである。

ここまでの考察をまとめると, [Si]-YNU-2P へのスチーミング処理時に起こる Si migration は site defect の集合による supermicropore の形成を引き起こし, なおかつその supermicropore は必然的に局所的な親水場となりうる (Fig. 11B)。一方 [Ti]-MCM-68 では, Si migration に伴う site defect の移動を積極的に起こす処理を経っていないので, そのような局所的な親水場は形成されず, 微量のシラノールはマイクロ孔内にランダムに配置しているものと考えられる (Fig. 11A)。

多孔質炭素への水蒸気吸着について提案さ





**Figure 11.** Illustrations of (A) the hydrophobic ultramicropores of [Ti]-MCM-68 and (B) localized hydrophilic surface within the supermicropores of [Ti]-YNU-2.

れている水蒸気吸着理論 (Horikawa-Do (HD) モデル)<sup>40-43</sup> を [Ti]-YNU-2 および [Ti]-MCM-68 の水蒸気吸着等温線に適用して解析を試みた。このモデルで提案されている式は、表面官能基、マイクロ孔、メソ孔への水蒸気吸着を表す3つの項からなるが、これらのチタノシリケートにはメソ孔は存在しておらず、メソ孔への水蒸気吸着の寄与を除外した HD モデルがよくフィッティングしたので、以下の式(1)を適用した。

$$C_{total} = S_0 \frac{K_f \sum_{n=1}^m n x^n}{1 + K_f \sum_{n=1}^m x^n} + C_{\mu s} \frac{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n}{K_{\mu} \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^n + \sum_{n=\alpha_{\mu}+1}^m x^{n-\alpha_{\mu}}} \quad (1)$$

$C_{total}$ : 全吸着量

$C_{\mu s}$ : マイクロ孔への飽和吸着量

$S_0$ : 表面官能基の量

$\alpha_{\mu}$ : マイクロ孔吸着に対するクラスターサイズ (H<sub>2</sub>O 分子数)

$K_f$ : (表面官能基への吸脱着平衡定数) / (表面官能基に吸着した H<sub>2</sub>O の吸脱着平衡定数)

$K_{\mu}$ : マイクロ孔吸着に対する吸着平衡定数

$x$ : 相対圧

ここでは <sup>29</sup>Si direct-decoupling (DD) MAS NMR スペクトルから見積もったシラノール量を表面官能基の量  $S_0$  としており、2 種のチタノシリ

ケートではその値に違いがなかった (Table 2)。それにも関わらず、マイクロ孔吸着に対する吸着平衡定数  $K_f$  では、[Ti]-YNU-2 が 60 という非常に大きな値を示しており、また [Ti]-YNU-2 でのマイクロ孔吸着に対するクラスターサイズ (H<sub>2</sub>O 分子数)  $\alpha_{\mu}$  が 5 となった。Horikawa らは、多孔質炭素のマイクロ孔への水蒸気吸着では  $\alpha_{\mu}$  の値が 2~10<sup>40</sup> (ないし 4~6)<sup>41</sup> の範囲に収まることを示している。また Ohba ら<sup>44-45</sup> は *in situ* SAXS 解析と GCMC シミュレーションを組み合わせることで、多孔質炭素 (細孔径 1.1 nm) の細孔内の H<sub>2</sub>O クラスターのふるまいを調べ、8~10 個の H<sub>2</sub>O クラスターの correlation length (相関長) が 0.6 nm であると導いている。[Ti]-YNU-2 の supermicropore は、MSE 構造に由来する酸素 12 員環チャンネル (0.64~0.68 nm) よりもやや大きいと見積もることができ、5 個の H<sub>2</sub>O からなるクラスターはそれに比べて十分小さいので、その supermicropore に入りうる。

この解析で、[Ti]-MCM-68 では  $\alpha_{\mu} = 2$  (ないし

**Table 2.** The values of the optimized parameters obtained from the fitting of model to the experimental water adsorption data of titanosilicates

Titanosilicate	$C_{\mu s}^a$	$S_0^b$	$K_f$	$\alpha_{\mu}$	$K_{\mu}$
	(mmol g <sup>-1</sup> )				
Ti-MCM-68 <sup>c</sup>	7.26	1.33	17	2 (3)	0.8
Ti-YNU-2	5.02	1.33	14	5	60

a. Determined from the micropore volume estimated using the *t*-plot method.

b. Estimated from the <sup>29</sup>Si DD MAS NMR spectrum.

c. Pristine Ti-MCM-68 was used.

3)となったことから、そのマイクロ孔表面のシラノールは疎に分布しているのに対して、[Ti]-YNU-2 ( $\alpha_{\mu} = 5$ )のシラノールは密に分布していることが示唆され、先の推測を裏付けることができた。

## 6. [Ti]-YNU-2 の Ti 活性点近傍の構造

[Ti]-YNU-2 は、[Ti]-MCM-68 に比べてフェノールの酸化に対する触媒活性が飛躍的に高い (Table 1, runs 3 and 8 参照)。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の活性化には、ゼオライト骨格の四面体サイトに位置する Ti 種が寄与する。TS-1 や [Ti]-MCM-68 では、Ti(OSi)<sub>4</sub> という四配位の closed site のみが存在しており、反応中に系内に含まれる H<sub>2</sub>O によって加水分解を受けて (HO)Ti(OSi)<sub>3</sub> (=四配位の open site) が生じ、この Ti に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が配位することで活性化される。一方、[Ti]-YNU-2 には減圧加熱処理によって吸着していた H<sub>2</sub>O を除去しても、この open site が存在していることを DR/UV-vis 測定から見出した<sup>14)</sup>。すなわち [Ti]-YNU-2 では、反応系に供する前から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を活性化できる Ti 種が多数存在しているため、本質的に高い turnover number (TON) を示すものと考えられる。このような open site は、[Si]-YNU-2P のスチーミング時に起こる Si migration によって site defect が隣り合って生じた場合に、その後の TiCl<sub>4</sub> 処理でその片方に Ti が導入され、もう片方がそのまま残ることで形成されるものと考えられる。つまり、[Si]-YNU-2 の supermicropore に site defect が密集しており、その一部に Ti が導入されることが open site の形成には欠かすことができず、supermicropore が局所的な親水場となっていることは高活性を示す open site の形成と密に関係していると結論できる。なお、supermicropore への site defect の密集は [Ti]-YNU-2 での高いパラ選択性が発現する理由も説明できるが、その詳細は論文<sup>14)</sup>と解説<sup>18)</sup>を参照されたい。

## 7. おわりに

本稿では、ゼオライト、とりわけチタノシリケートの親疎水性の制御による触媒活性の向上についての研究成果を紹介してきた。[Ti]-MCM-68

ではその調製過程で生じる connectivity defect を 650°C の加熱処理によって脱水縮合してシロキサン結合とすることで疎水性を高めることで、フェノールの酸化での高い触媒活性を実現できた。一方、[Ti]-YNU-2 は V 型の水蒸気吸着等温線を与えるような、マイクロ孔内に局所的な親水場を持つにも関わらず、[Ti]-MCM-68 を凌駕する触媒活性を示した。これらの結果より、スチーミング処理時に起こる Si migration によって、親水的な supermicropore が生じるが、その親水性の起源となる site defect の密集こそが、四配位 Ti の open site を形成するために必須であると結論づけた。本研究は、触媒活性の向上には活性点そのものの元素種や構造の制御のみならず、活性点近傍の局所構造、すなわちシラノールの数とその分布を制御することも重要であることを示す好例である。今後もこの独自の視点を活かして、ゼオライトの本質的な機能の向上に取り組みたい。

## 8. 謝辞

本研究での水蒸気吸着等温線の解釈については、遠藤明博士 (産業技術総合研究所)、飯山拓教授 (信州大学) に多大なるご支援を頂いた。また Figure 3 に示すモレキュラーシーブ 4A の窒素吸着等温線の測定は遠藤明博士によるものである。[Ti]-MCM-68 および [Ti]-YNU-2 の水蒸気吸着等温線に対する HD モデルによるフィッティングおよび解析については、堀河俊英准教授 (徳島大学) にご支援を頂いた。

## 参考文献

- 1) C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 6th edn, 2007, see also: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- 2) J. H. Clark, *Green Chem.*, **1999**, *1*, 1–8.
- 3) B. Notari, *Adv. Catal.*, **1996**, *41*, 253–334.
- 4) T. Tatsumi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1997**, *2*, 76–83.
- 5) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal.*, **2001**, *212*, 175–187.
- 6) P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv.*

- Catal.*, **2004**, *48*, 1–169.
- 7) P. Wu, T. Tatsumi, *Catal. Surv. Asia*, **2004**, *8*, 137–148.
  - 8) M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen, L. Nemeth, *Chem. –Eur. J.*, **2002**, *8*, 4708–4717.
  - 9) Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **2008**, 6224–6226.
  - 10) S. Inagaki, Y. Tsuboi, M. Sasaki, K. Mamiya, S. Park, Y. Kubota, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 735–741.
  - 11) Y. Ikehara, Y. Ohno, S. Inagaki, Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 1842–1845.
  - 13) S. Inagaki, R. Ishizuka, Y. Ikehara, S. Odagawa, K. Asanuma, S. Morimoto, Y. Kubota, *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 3681–3684.
  - 14) M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki, Y. Kubota, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 2653–2657.
  - 15) Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi, Y. Kubota, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1042–1046.
  - 16) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19641–19648.
  - 17) 窪田好浩, 稲垣怜史, *触媒*, **2009**, *51* (4), 304–309.
  - 18) 窪田好浩, 稲垣怜史, *ゼオライト*, **2014**, *31* (4), 131–142.
  - 19) A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature*, **2004**, *431*, 287–290.
  - 20) B.W. Boal, J.E. Schmidt, M.A. Deimund, M.W. Deem, L.M. Henling, S.K. Brand, S.I. Zones, M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 7774–7779.
  - 21) T. Moteki, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 638–649.
  - 22) D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 636.
  - 23) V. Gramlich, W.M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **1971**, *133*, 134–149.
  - 24) D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane Jr, C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern, S. C. Weston, US Pat., 6049018, **2000**.
  - 25) D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2045–2050.
  - 26) S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakihara, Y. Kubota, *Chem.–Eur. J.*, **2013**, *19*, 7780–7786.
  - 27) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 1250–1259.
  - 28) J. G. Moscoso, D. Y. Jan, US Pat., 7922997, **2011**.
  - 29) S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2662–2664.
  - 30) Y. Kubota, S. Inagaki, K. Takechi, *Catal. Today*, **2014**, *226*, 109–116.
  - 31) Y. Kubota, S. Inagaki, *Top. Catal.*, **2015**, *58*, 480–493.
  - 32) S. Park, Y. Watanabe, Y. Nishita, T. Fukuoka, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Catal.*, **2014**, *319*, 265–273.
  - 33) S. Park, S. Inagaki, Y. Kubota, *Catal. Today*, **2016**, *265*, 218–224.
  - 34) Q. Han, K. Enoeda, S. Inagaki, Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 1434–1437.
  - 35) M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*, 1051–1069.
  - 36) J. Klinowski, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, *Nature*, **1982**, *296*, 533–536.
  - 37) O. Talu, F. Meunier, *AIChE J.*, **1996**, *42*, 809–819.
  - 38) S.S. Barton, M.J.B. Evans, J.A.F. MacDonald, *Carbon*, **1991**, *29*, 1099–1105.
  - 39) K. Kaneko, Y. Hanzawa, T. Iiyama, T. Kanda, T. Suzuki, *Adsorption*, **1999**, *5*, 7–13.
  - 40) T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh, D. D. Do, *Carbon*, **2011**, *49*, 416–424.
  - 41) T. Horikawa, N. Sakao, D. D. Do, *Carbon*, **2013**, *56*, 183–192.
  - 42) 堀河俊英, *Adsorption News*, **2014**, *27* (4), 11–17.
  - 43) 堀河俊英, *Adsorption News*, **2019**, *33* (1), 3–9.



- 44) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Chem. –Eur. J.*, **2005**, *11*, 4890–4894.
- 45) 大場友則, *Adsorption News*, **2013**, *27* (2), 3–10.