(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月22日(22.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/052103 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 37/00 (2006.01)　*B01J 37/04* (2006.01)
B01J 29/03 (2006.01)　*B01J 37/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/033378

(22) 国際出願日：　2017年9月15日(15.09.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-180502　2016年9月15日(15.09.2016)　JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(**JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY**) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目１番８号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 野村　淳子 (**NOMURA, Junko**); 〒1528550 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 Tokyo (JP). 大須賀 遼太(**OSUGA, Ryota**); 〒1528550 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 Tokyo (JP).

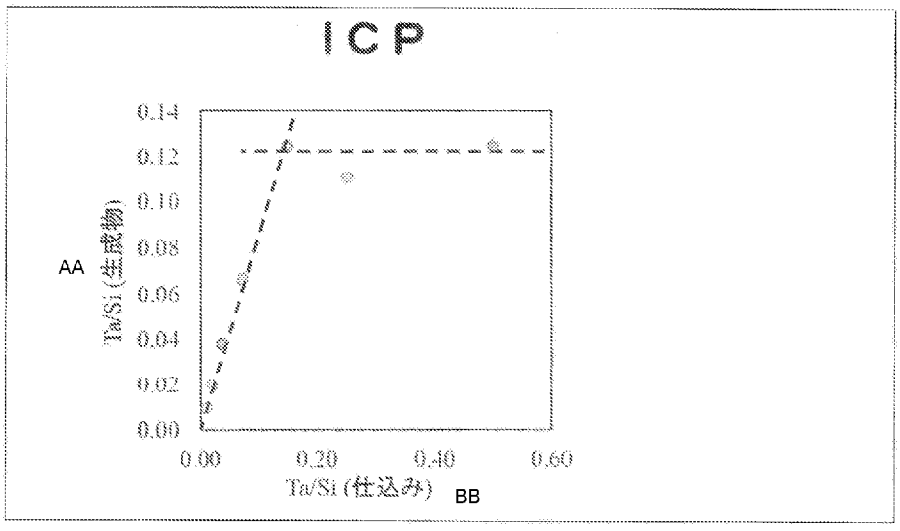
(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(**THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE**); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町１丁目３番８号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** OXIDE COMPOSITE

(54) 発明の名称： 酸化物複合体

[図1]



AA　Product
BB　Charge

(57) **Abstract:** Provided is a transition metal oxide that has a novel morphology and is useful as a solid metal catalyst or as a support. An oxide composite comprises a mesoporous silica and a transition metal oxide and is characterized in that an amorphous transition metal oxide is present in film form on the surface of the mesoporous silica and on the interior surface of the pores of the mesoporous silica.

WO 2018/052103 A1

[続葉有]

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 固体金属触媒や担体として有用な新たな形態の遷移金属酸化物の提供。 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。

明　細　書

発明の名称 ： 酸化物複合体

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２ｎｍ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２ｎｍ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。

[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）。

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

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、空気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] 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、２θ＝２０°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、λ＞２００ｎｍ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。

〔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気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。

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。

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。

[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]Ａｕ／Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５のＴＥＭ像を示す。

[図14]Ａｕ／Nb_2O_5／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] 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２～５０ｎｍ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６～３０ｎｍ）、ＳＢＡ－１６（細孔直径６～１５ｎｍ）、ＭＣＭ－４１（細孔直径１．５～５．０ｎｍ）、ＭＣＭ－４８（細孔直径２～５ｎｍ）、ＦＭＳ－１６（細孔直径１．５～３０ｎｍ）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。

[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。

[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、λ＞２００ｎｍ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（λ＞２００ｎｍ）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、λ＞２００ｎｍ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。

[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、メソポーラスシリカ表面で測定したＸ線回折測定において、2θ＝２０°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２θ＝２０°～５０°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わす。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、２θ＜１０°に現れる。従って、Ｘ線回折において、２θ＝２０°～５０°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”, ChemstrySelect, 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、１．０～２．０ｓｉｔｅ・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気中で焼成する工程（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－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。

[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。

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。

[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。

[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、$Na_7(H_3O)Nb_6O_{19}$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）２．０ｇにＴａ（ＯＥｔ）$_5$２．７０－６．７６ｇを添加し、１２５℃でトルエン２００ｍＬ中で還流した。１００℃で乾燥後、空気中、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、λ＞１００ｎｍ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赤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", ChemstrySelect, 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、Ｎｂ（ＯＥｔ）$_5$、Ｔｉ（Ｏ^{i}Ｐｒ）$_4$及びＺｒ（Ｏ^{i}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の立ち上がりに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。

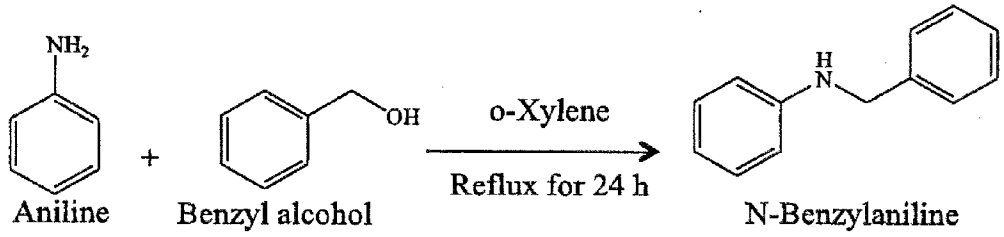
図９に、Nb_2O_5複合体のＸＲＤパターンと、５００℃～１０００℃に加熱した後のＸＲＤパターンを示す。図９よりNb_2O_5複合体は、Nb_2O_5がアモルファス状態で存在し、８００℃～９００℃までアモルファス状態を維持することがわかる。

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。

[0034] 実施例３

[0035] [化1]

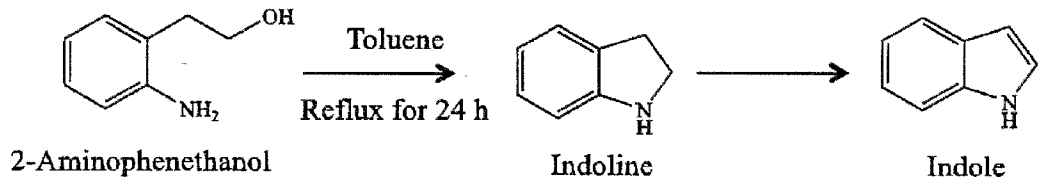


[0036] Ｏ－キシレン１．５ｍＬに、アニリン１．０ｍｍｏｌ、ベンジルアルコー

ル１．２ｍｍｏｌを添加した。これにメソポーラスシリカ５０ｍｇ、$Ta_2O_5$５０ｍｇ又は実施例１で得たメソポーラス－Ta_2O_5複合体５０ｍｇ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

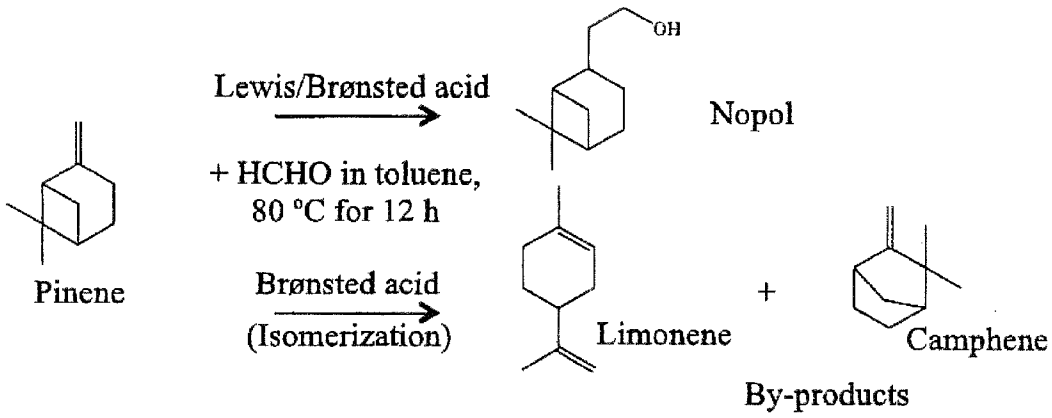
[0038] [化2]



[0039] トルエン５ｍＬに、２－アミノフェネチルアルコール１．０ｍｍｏｌを添加した。これにメソポーラスシリカ５０ｍｇ、$Ta_2O_5$５０ｍｇ又は実施例１で得たメソポーラスシリカ－Ta_2O_5複合体５０ｍｇを添加し、２４時間加熱還流し、酸化的還元反応を行い、インドールを生成させた（副生物：インドリン）。

[0040] 実施例５

[0041] [化3]



[0042] トルエン５ｍＬに、ホルムアルデヒド２．０ｍｍｏｌ及びピネン１．０ｍｍｏｌを加えた。これにメソポーラスシリカ５０ｍｇ、$Ta_2O_5$５０ｍｇ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５０ｍｇを添加し８０℃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）。

[0043] 実施例３～５の反応結果を表１に示す。

[0044] [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/%	ノポールの収率/%	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

[0045] 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／ＳＢＡ－１５）０．２５ｇに、Ａｕドデカンチオール疎水コロイド（Ａｕの粒径３ｎｍ）０．００２５～０．０２５ｇを加え、室温で１時間撹拌した。次いで、溶媒を蒸発させ、１２０℃で乾燥した。次に３００℃に２時間加熱し、Ａｕナノ粒子担持Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５を０．２５１～０．２７５ｇ得た。得られた複合体（Ａｕ／Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５）のＴＥＭ像を図１３に示す。図１３には、メソポーラスシリカ－Nb_2O_5複合体（Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５）に代えて、メソポーラスNb_2O_5／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／Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５では、メソポーラスシリカの細孔に存在するNb_2O_5膜上に、金ナノ粒子が均一に分散している。

[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－Nb_2O_5複合体の触媒活性を測定した。触媒０．１５ｇに空気５０ｍＬ／分供給して２５０℃で１時間前処理した。次いで、１％ＣＯ／空気を５０ｍＬ／分供給し、CO_2への変換を試みた。反応温度とＣＯからCO_2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／Nb_2O_5／ＳＢＡ－１５は、より低温でＣＯをCO_2に変換でき、優れた触媒活性を示した。

[0047] 実施例８

実施例２で得られたメソポーラスシリカ－Nb_2O_5複合体をｐＨ１３の水酸化ナトリウム水溶液で２４時間撹拌した。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$Na_7(H_3O)Nb_6$

O_{19}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ＮａＮｂO_3に変換できた。

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。

[請求項2] 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、２θ＝２０°以上５０°以下の範囲に回折ピークが観測されない請求項１記載の酸化物複合体。

[請求項3] 前記酸化物複合体の表面で測定した元素分析において、λ＞２００ｎｍ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又は２記載の酸化物複合体。

[請求項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、第４～第１０族から選ばれる金属の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。

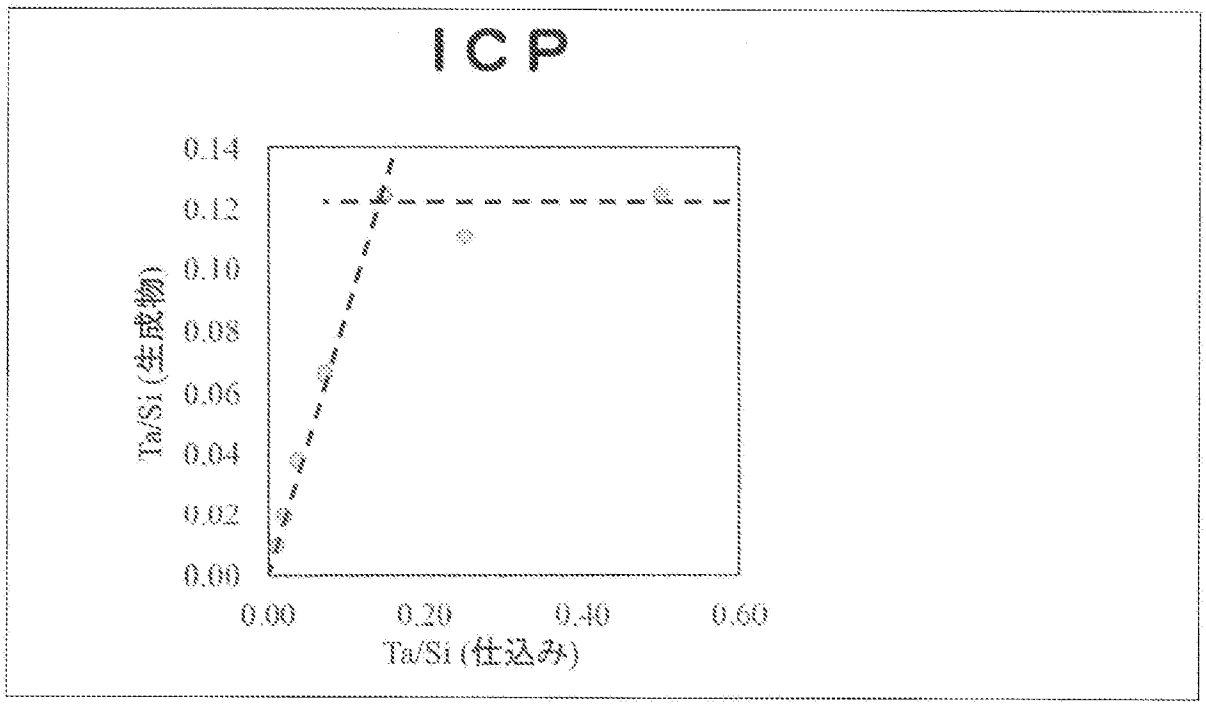
[請求項6] 前記遷移金属酸化物が、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムから選ばれる酸化物である請求項１～５のいずれか１項記載の酸化物複合体。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項記載の酸化物複合体を含有する触媒。

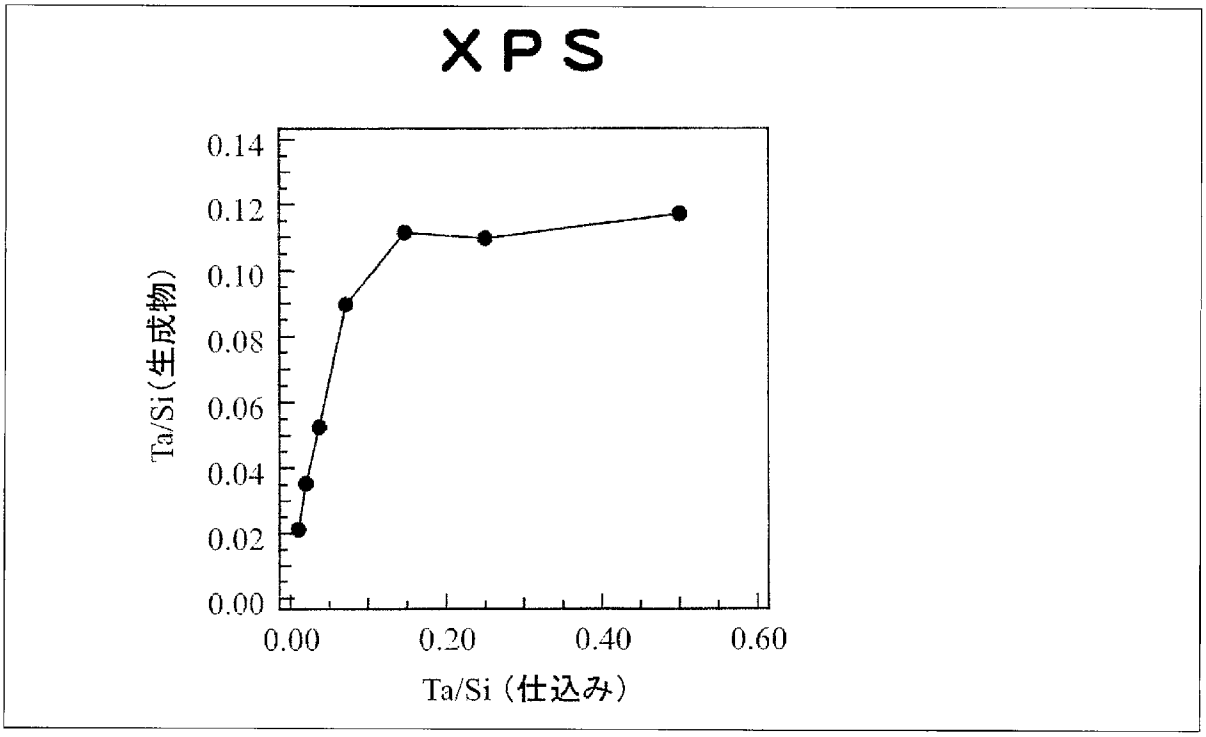
[請求項8] 請求項１～６のいずれか１項記載の酸化物複合体を担体とする触媒。

[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気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。

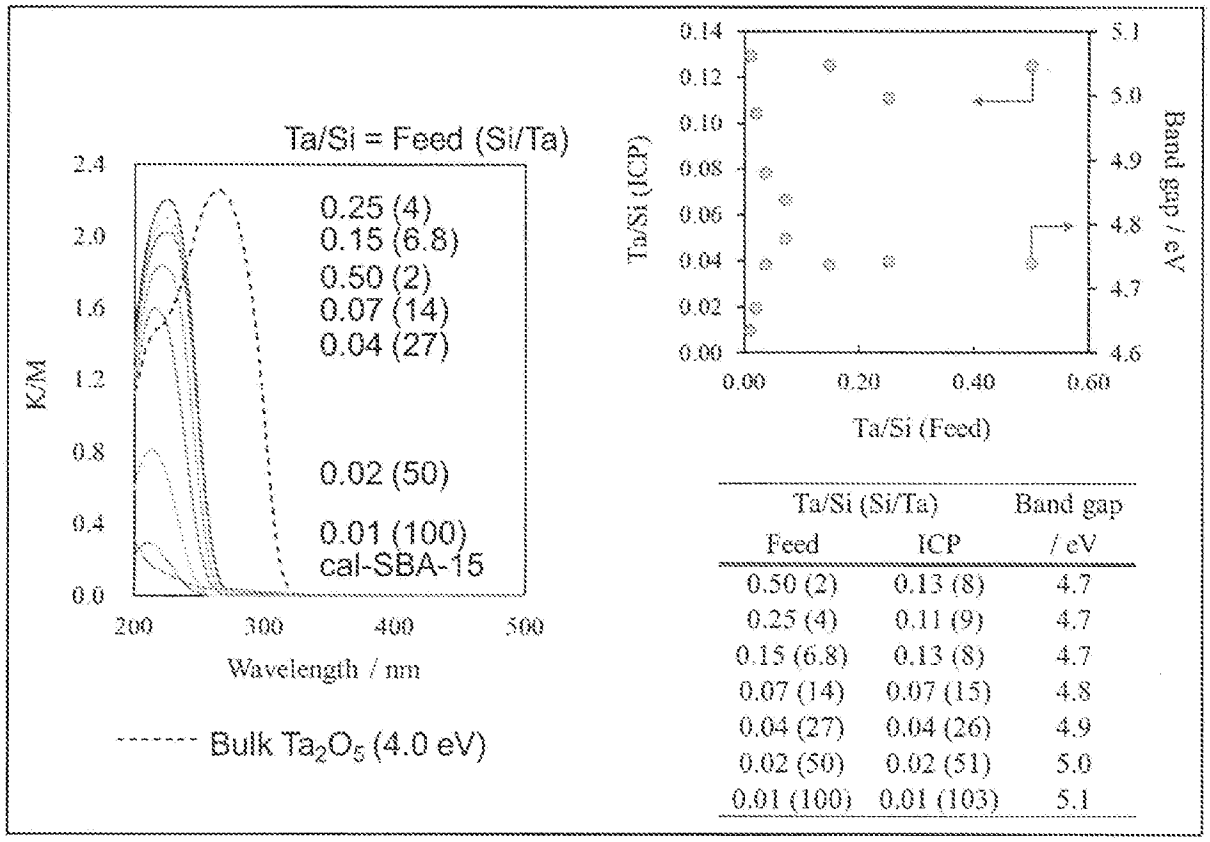
[図1]


ICP
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Ta/Si (生成物)
0.00
0.20
0.40
0.60
Ta/Si (仕込み)

[図2]

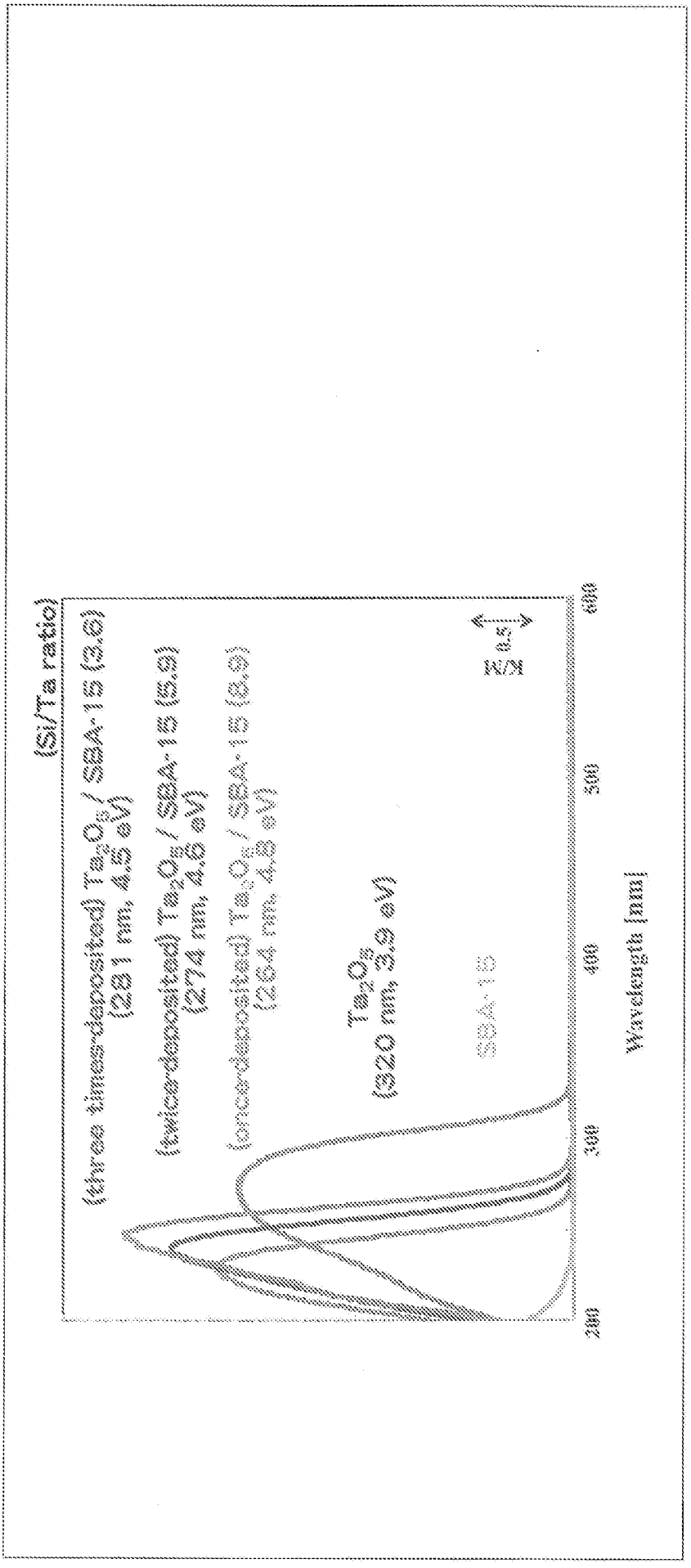

XPS
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Ta/Si(生成物)
0.00
0.20
0.40
0.60
Ta/Si (仕込み)

[図3]

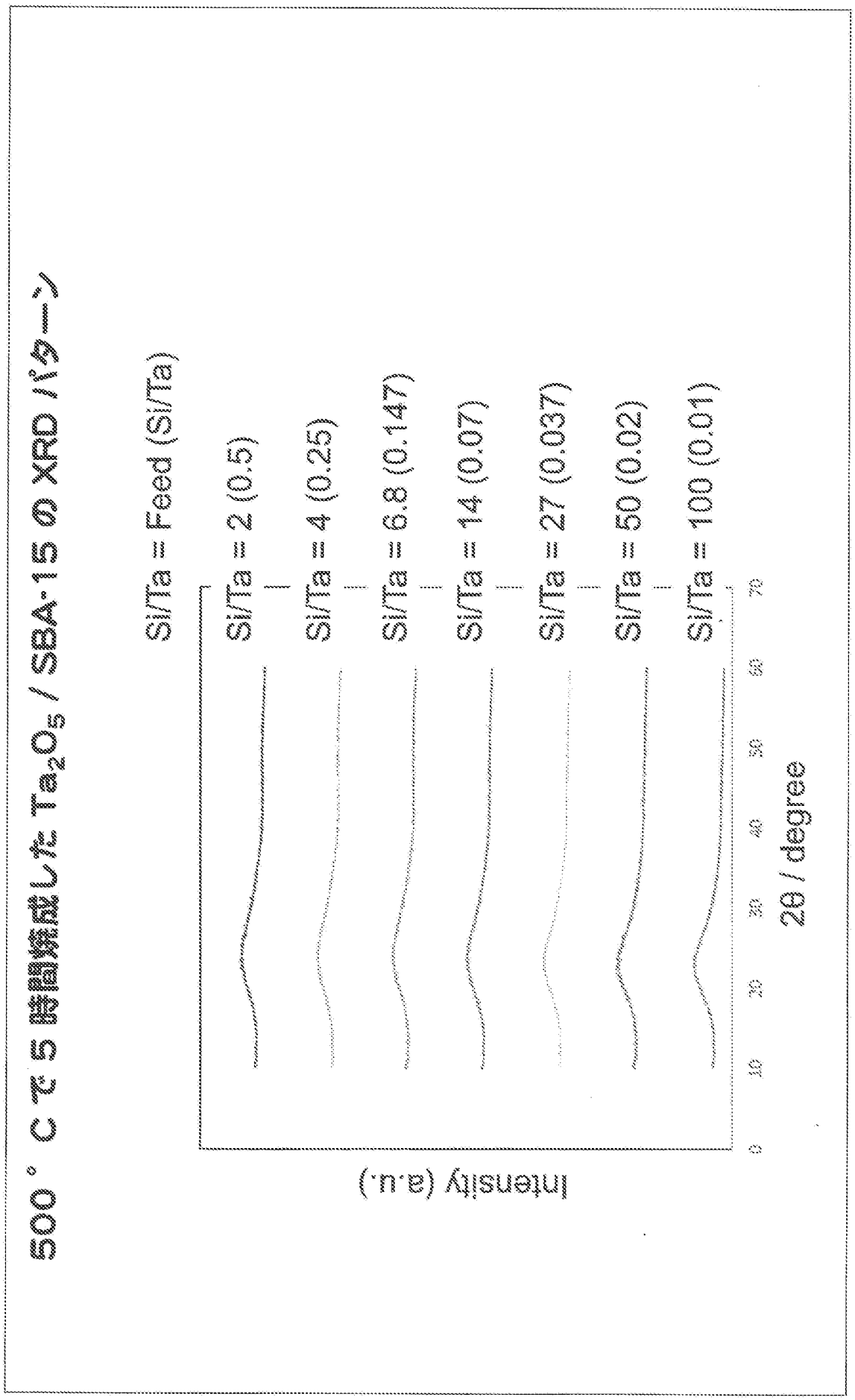


Ta/Si (Si/Ta)		Band gap
Feed	ICP	/ eV
0.50 (2)	0.13 (8)	4.7
0.25 (4)	0.11 (9)	4.7
0.15 (6.8)	0.13 (8)	4.7
0.07 (14)	0.07 (15)	4.8
0.04 (27)	0.04 (26)	4.9
0.02 (50)	0.02 (51)	5.0
0.01 (100)	0.01 (103)	5.1

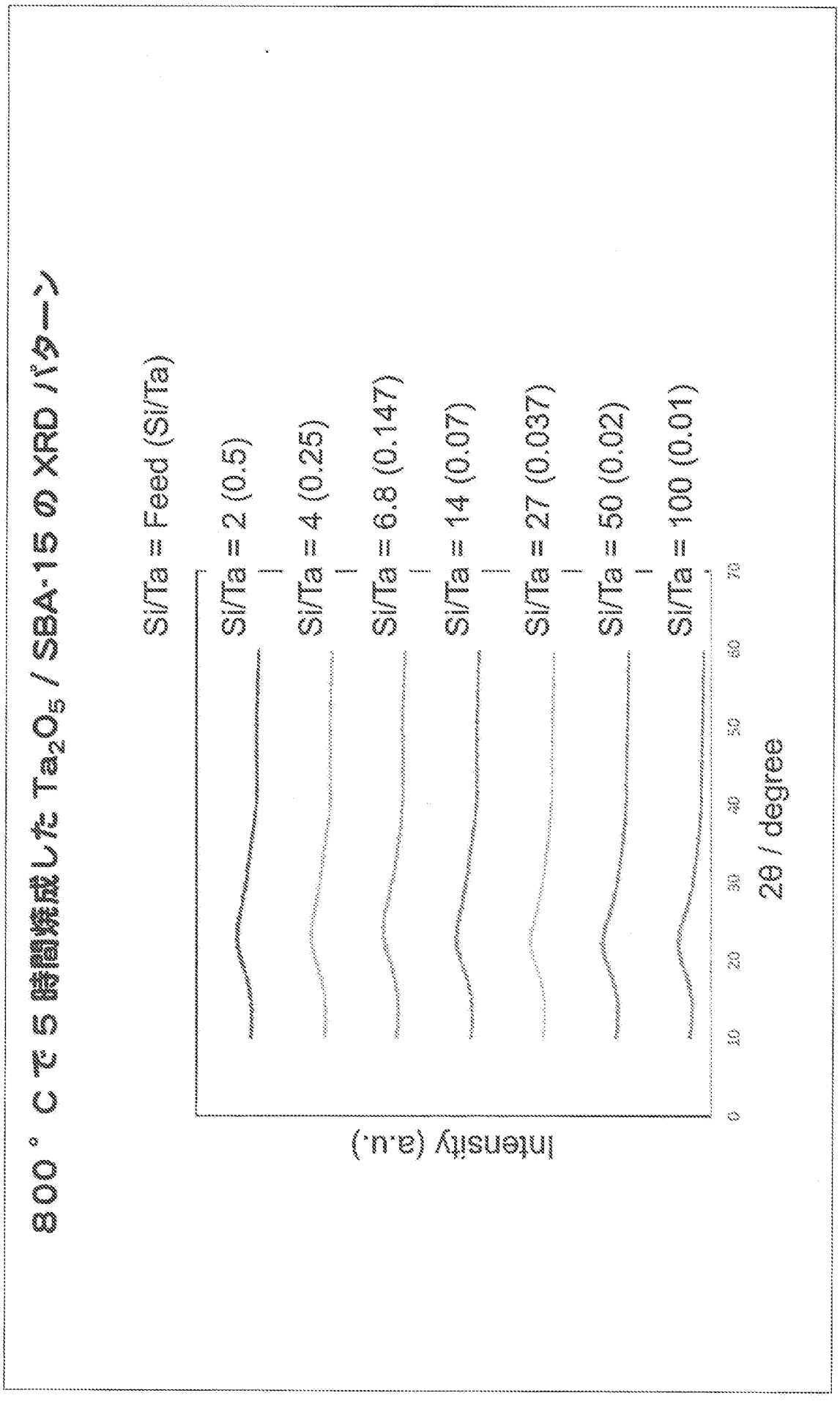
[図4]


(Si/Ta ratio)
(three times-deposited) Ta_2O_5 / SBA-15 (3.6)
(281 nm, 4.5 eV)
(twice-deposited) Ta_2O_5 / SBA-15 (5.9)
(274 nm, 4.6 eV)
(once-deposited) Ta_2O_5 / SBA-15 (8.9)
(264 nm, 4.8 eV)
Ta_2O_5
(320 nm, 3.9 eV)
SBA-15
2.5
200
300
400
500
Wavelength [nm]

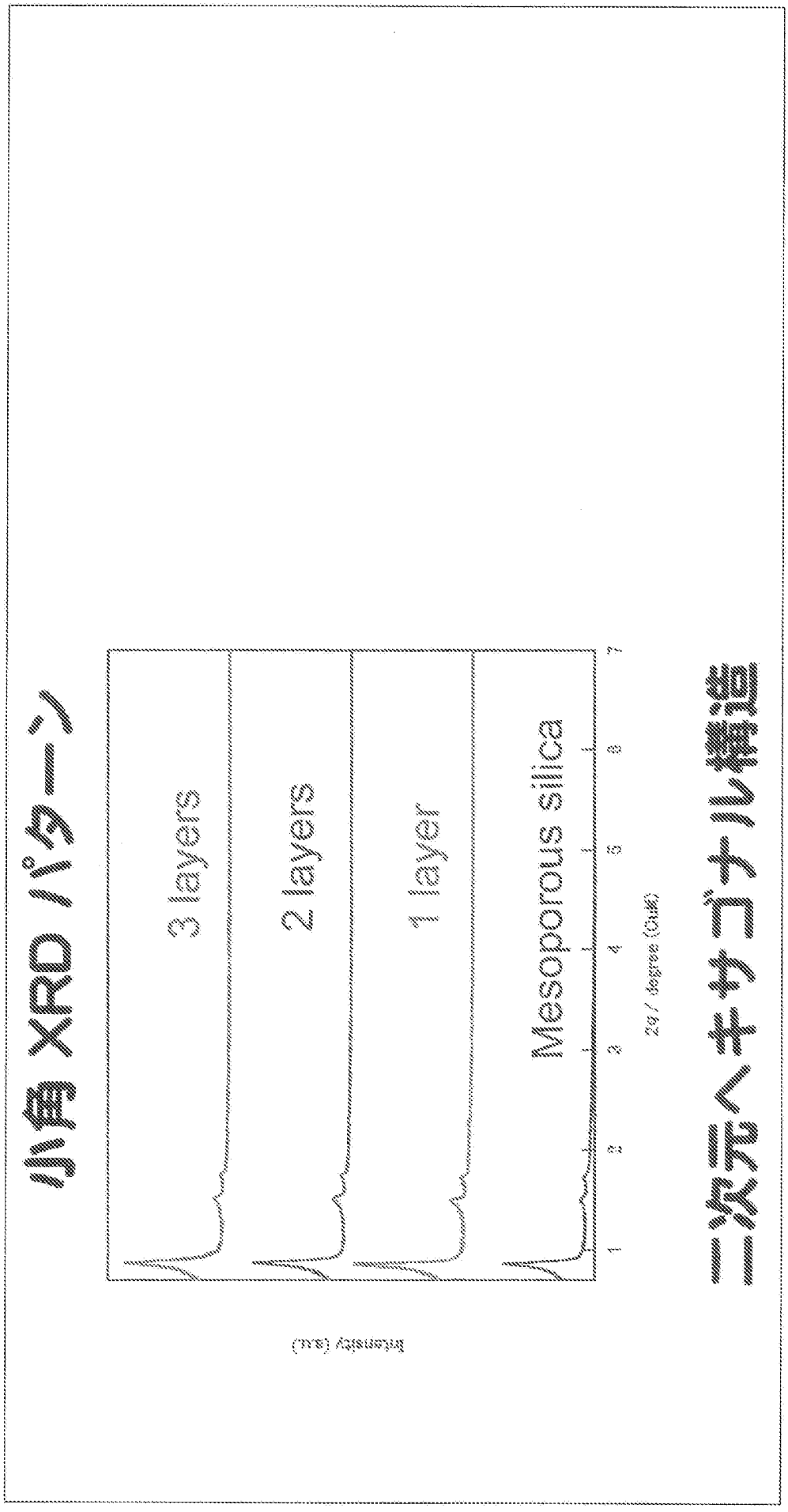
[図5]


500°C で 5 時間焼成した Ta2O5 / SBA-15 の XRD パターン
Si/Ta = Feed (Si/Ta)
Si/Ta = 2 (0.5)
Si/Ta = 4 (0.25)
Si/Ta = 6.8 (0.147)
Si/Ta = 14 (0.07)
Si/Ta = 27 (0.037)
Si/Ta = 50 (0.02)
Si/Ta = 100 (0.01)
Intensity (a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ / degree

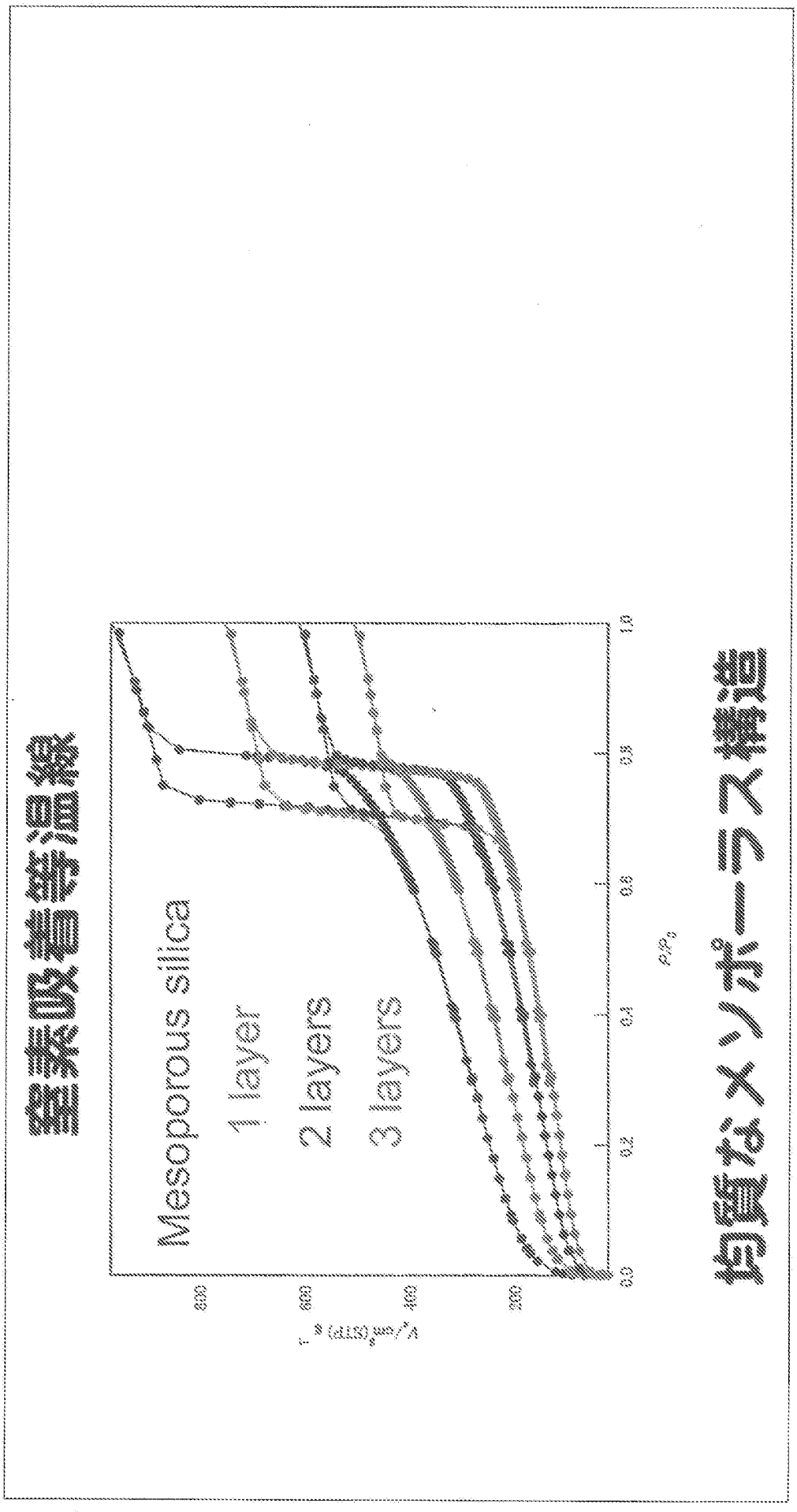
[図6]


800°C で 5 時間焼成して Ta2O5 / SBA-15 の XRD パターン
Si/Ta = Feed (Si/Ta)
Si/Ta = 2 (0.5)
Si/Ta = 4 (0.25)
Si/Ta = 6.8 (0.147)
Si/Ta = 14 (0.07)
Si/Ta = 27 (0.037)
Si/Ta = 50 (0.02)
Si/Ta = 100 (0.01)
Intensity (a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ / degree

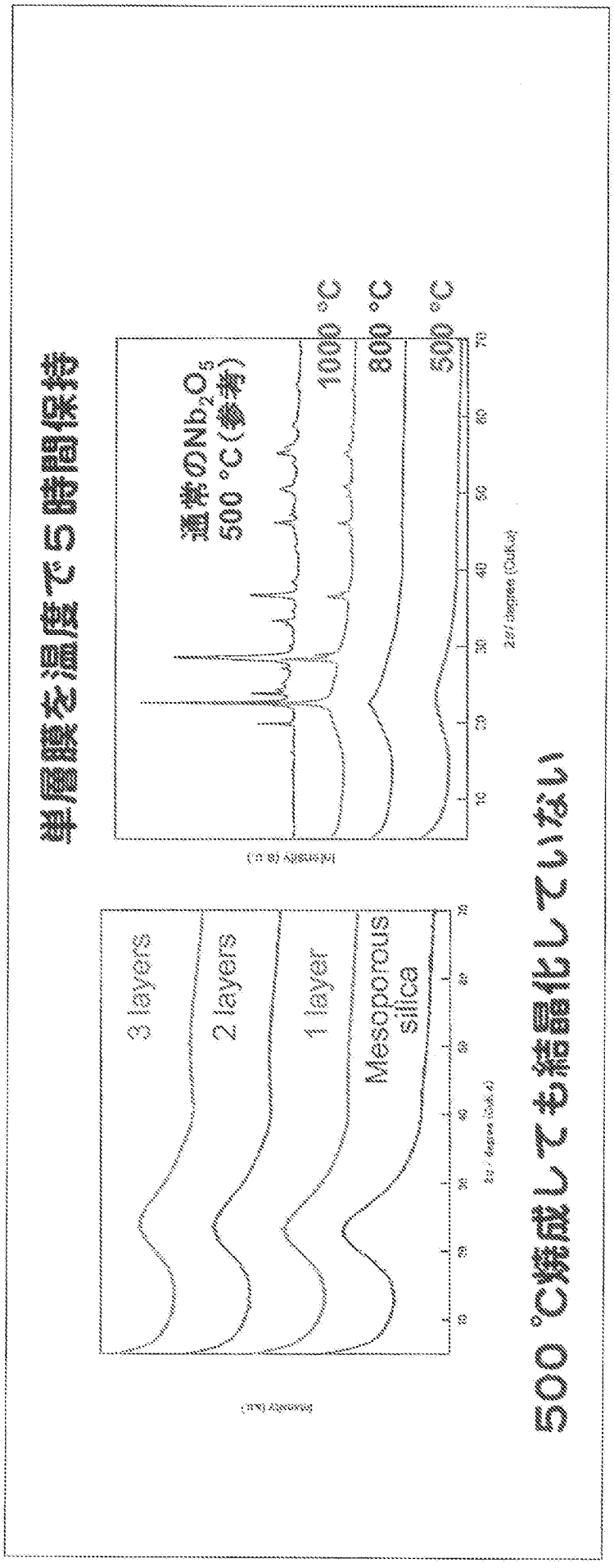
[図7]


小角 XRD パターン
3 layers
2 layers
1 layer
Mesoporous silica
1
2
3
4
5
6
7
2θ / degree (CuKα)
Intensity (a.u.)
二次元ヘキサゴナル構造

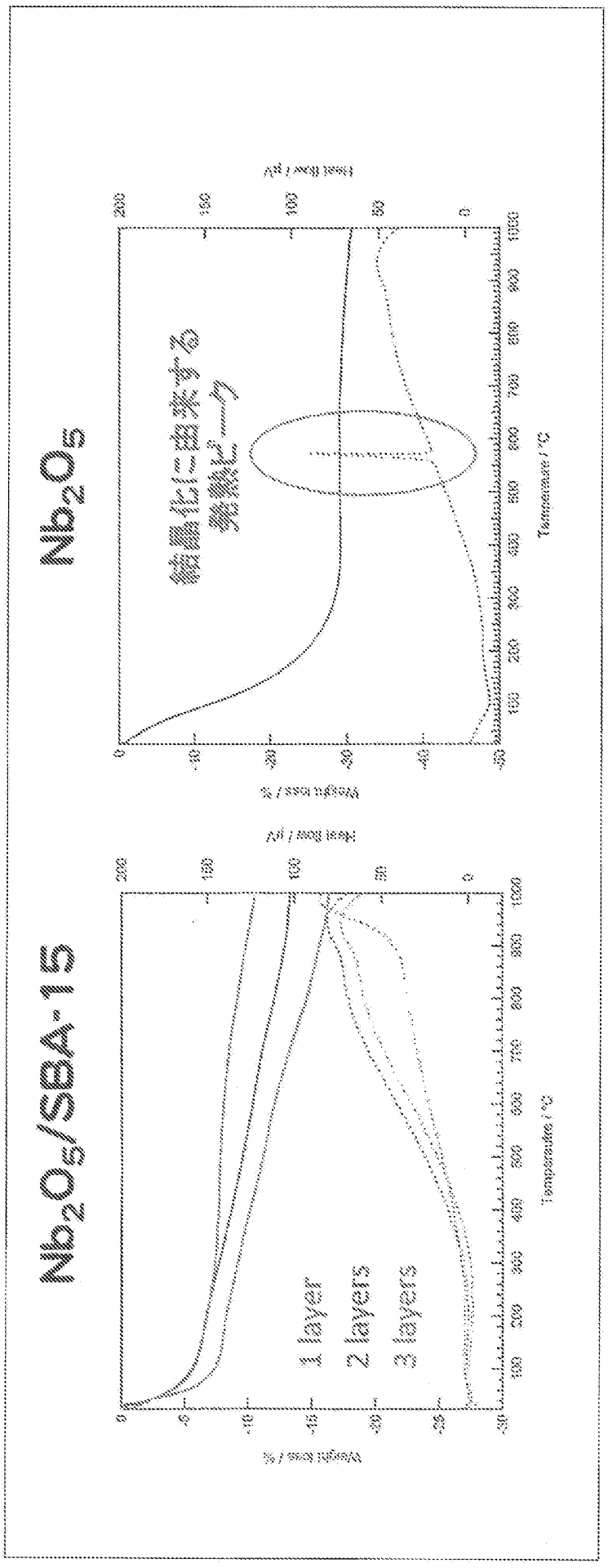
[図8]


等温吸着線
Mesoporous silica
1 layer
2 layers
3 layers
均質なメソポーラス構造

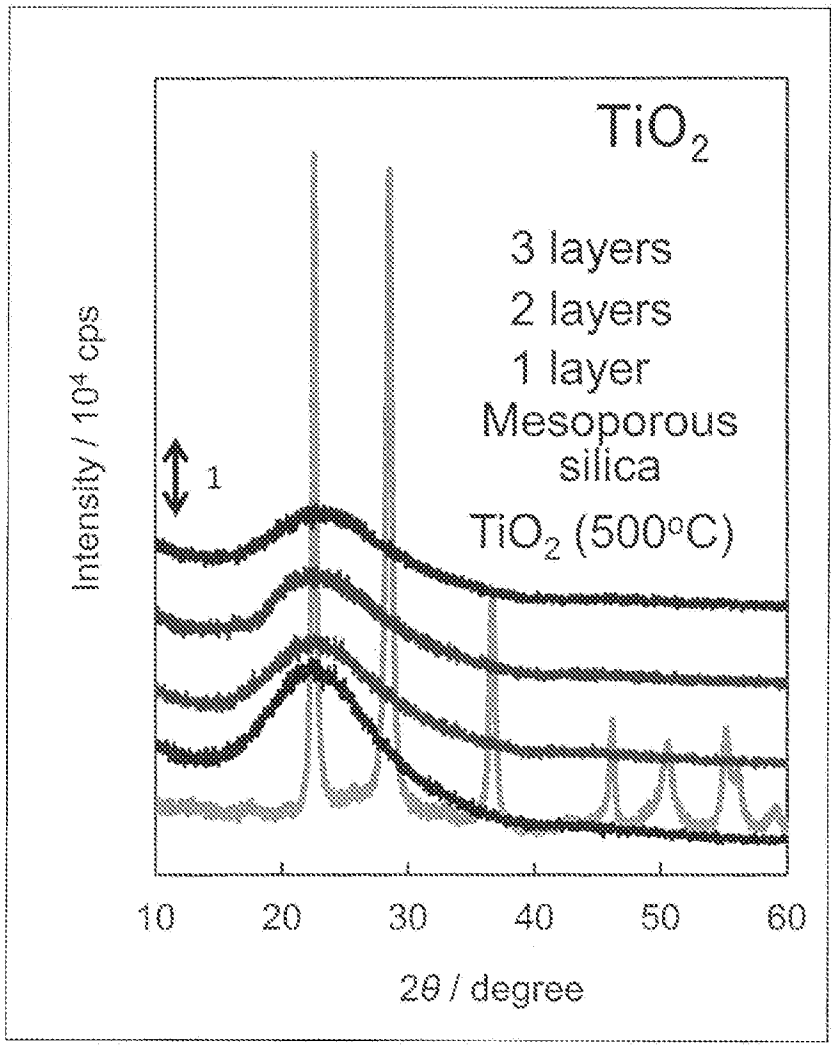
[図9]


単層膜を温度で5時間保持
通常のNb2O5
500 °C (参考)
1000 °C
800 °C
500 °C
3 layers
2 layers
1 layer
Mesoporous silica
500 °C焼成しても結晶化していない

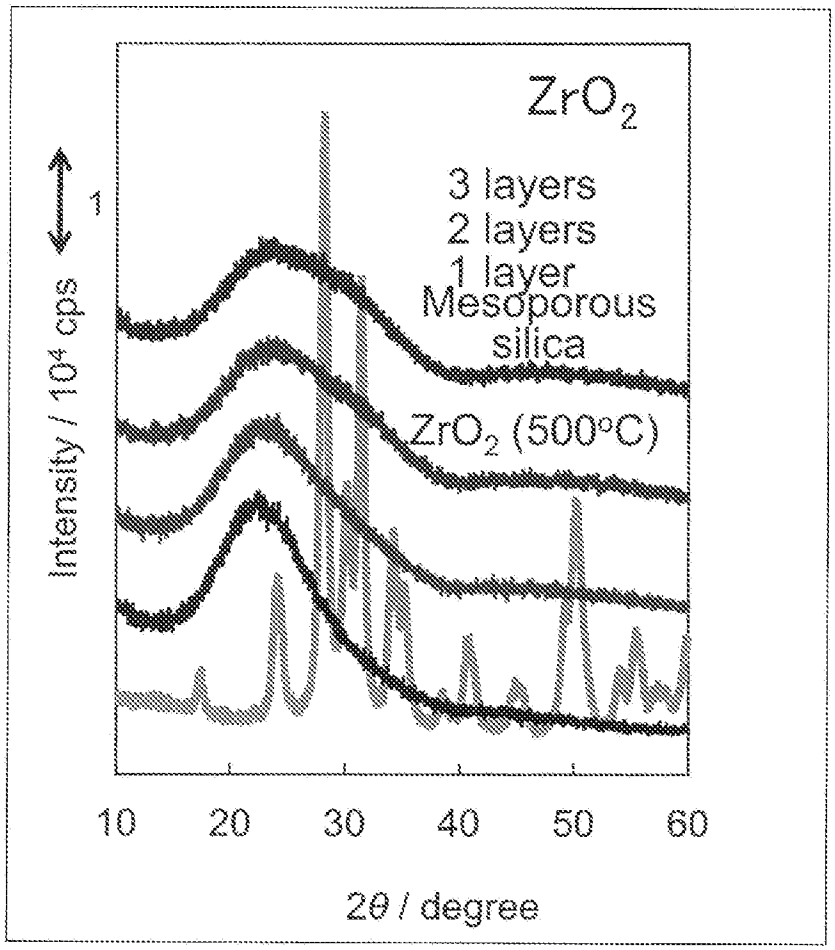
[図10]


Nb2O5
結晶化に由来する
発熱ピーク
Nb2O5/SBA-15
1 layer
2 layers
3 layers
Temperature / °C

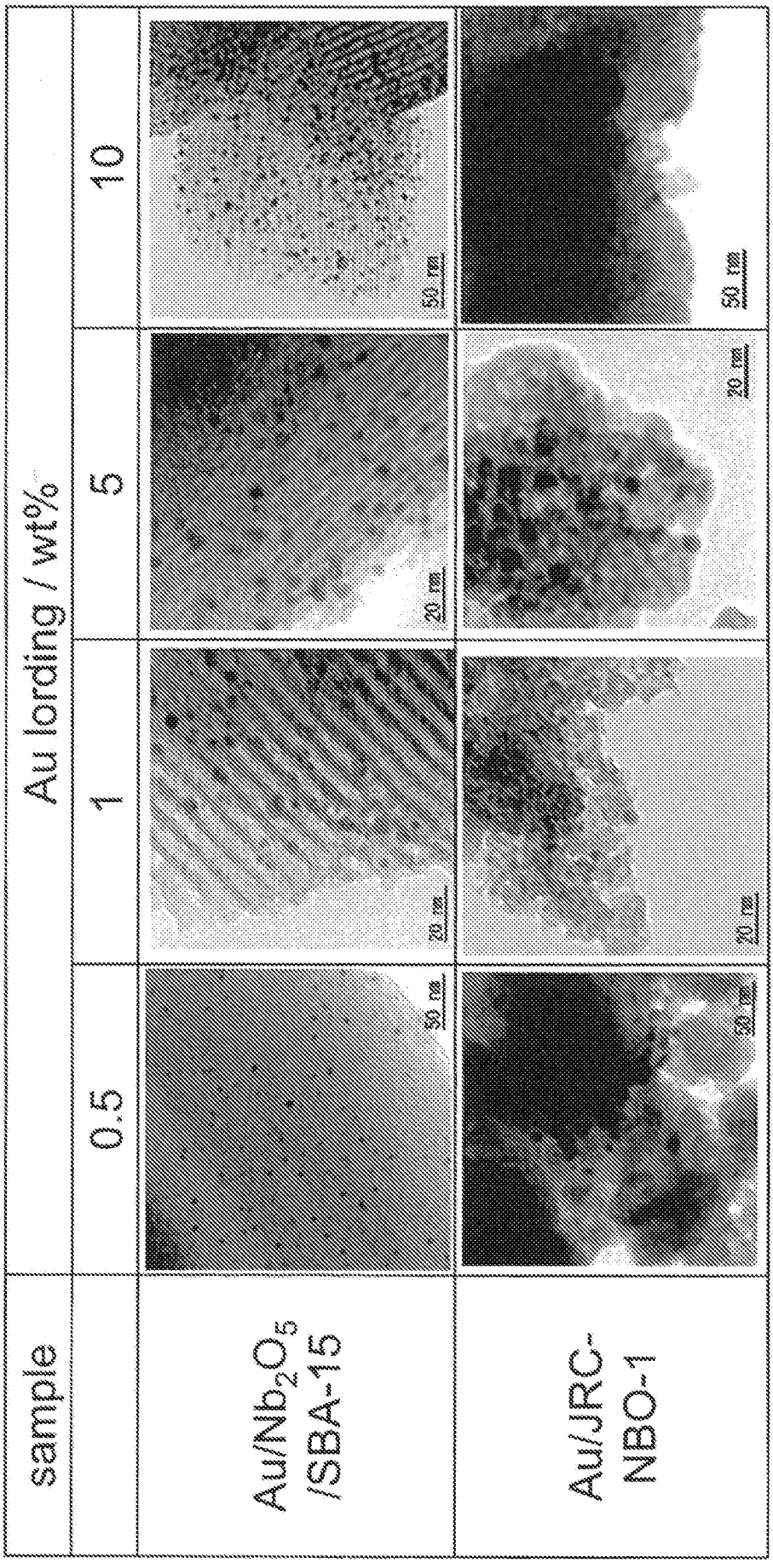
[図11]


TiO2
3 layers
2 layers
1 layer
Mesoporous silica
TiO2 (500°C)
1
Intensity / 10^4 cps
10
20
30
40
50
60
2θ / degree

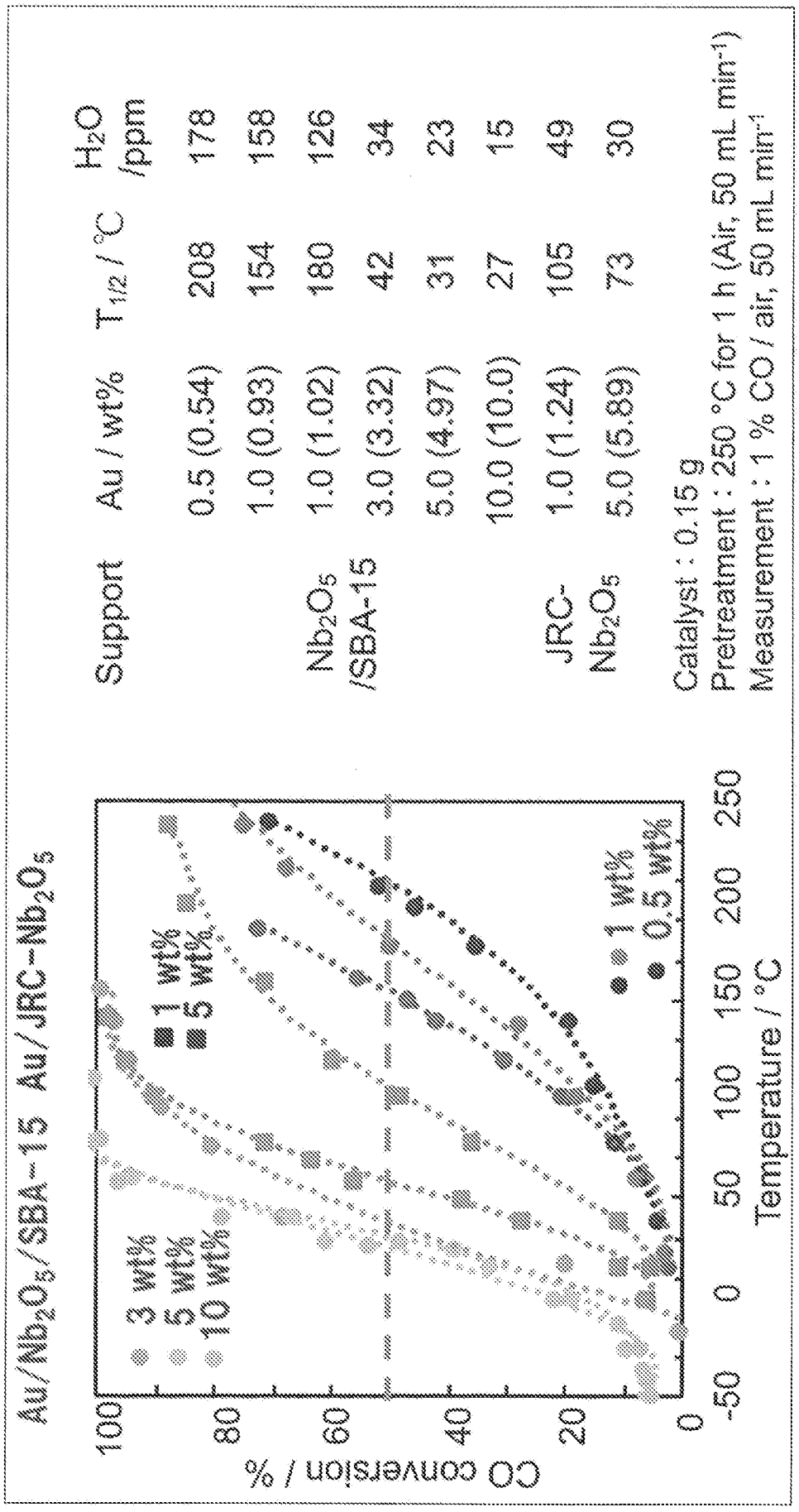
[図12]


ZrO2
3 layers
2 layers
1 layer
Mesoporous silica
ZrO2 (500°C)
1
Intensity / 10⁴ cps
10
20
30
40
50
60
2θ / degree

[図13]


sample
Au lording / wt%
0.5
1
5
10
Au/Nb2O5 /SBA-15
Au/JRC-NBO-1
50 nm
20 nm

[図14]


Au/Nb2O5/SBA-15 Au/JRC-Nb2O5
CO conversion / %
Temperature / °C
3 wt%
5 wt%
10 wt%
1 wt%
5 wt%
1 wt%
0.5 wt%
Support
Au / wt%
T1/2 / °C
H2O /ppm
0.5 (0.54) 208 178
1.0 (0.93) 154 158
Nb2O5 /SBA-15
1.0 (1.02) 180 126
3.0 (3.32) 42 34
5.0 (4.97) 31 23
10.0 (10.0) 27 15
JRC-Nb2O5
1.0 (1.24) 105 49
5.0 (5.89) 73 30
Catalyst : 0.15 g
Pretreatment : 250 °C for 1 h (Air, 50 mL min-1)
Measurement : 1 % CO / air, 50 mL min-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/033378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B37/00(2006.01)i, B01J29/03(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C01B37/00, B01J29/03, B01J37/04, B01J37/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-221203 A (BABCOCK-HITACHI K. K.) 25 September 2008, claims, paragraphs [0079], [0083], [0091] & US 2009/0263304 A1, claims, paragraphs [0115], [0119], [0127] & WO 2008/099814 A1 & EP 2100665 A1 & KR 10-2009-0079882 A & CN 101547740 A	1-9
A	JP 2015-145355 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 August 2015, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2009-56456 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 March 2009, claims, examples 3-5 (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 November 2017 (14.11.2017)	05 December 2017 (05.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３３３７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B37/00(2006.01)i, B01J29/03(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B37/00, B01J29/03, B01J37/04, B01J37/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580/JSTChina（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-221203 A（バブコック日立株式会社）2008.09.25, 特許請求の範囲、［００７９］、［００８３］、［００９１］ & US 2009/0263304 A1, 特許請求の範囲、［０１１５］、「０１１９」、［０１２７］ & WO 2008/099814 A1 & EP 2100665 A1 & KR 10-2009-0079882 A & CN 101547740 A	1-9
A	JP 2015-145355 A（国立研究開発法人産業技術総合研究所）2015.08.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．１１．２０１７	０５．１２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５０８３
手島　理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-56456 A（トヨタ自動車株式会社）2009.03.19, 特許請求の範囲、実施例３－５（ファミリーなし）	1-9