

# 固体酸触媒としてのポリアニオンナノシート

東京工業大学資源化学研究所<sup>1</sup>・倉敷芸術科学大学生命科学部生命科学科<sup>2</sup>・産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門<sup>3</sup>・東京大学大学院工学系研究科<sup>4</sup>

高垣敦<sup>1</sup>・野村淳子<sup>1</sup>・原亨和<sup>1</sup>・小林久芳<sup>2</sup>・林繁信<sup>3</sup>・堂免一成<sup>4</sup>

酸は化学産業で必要不可欠な触媒である。現在、硫酸等の液体酸が触媒として多くの化成品の製造に用いられているが、これらの酸の分離、廃棄に多くの労力とエネルギーが費やされている。液体の酸触媒を分離が容易で繰り返しリサイクルできる固体酸に転換することは、環境に優しい化製品の生産を実現する上でインパクトの大きなテーマである。

これまで我々はポリアニオンナノシートの固体酸触媒としての可能性を検討してきた。プロトン交換したカチオン交換性層状金属酸化物は固体強酸のポテンシャルをもつ材料であるが、狭い層間にあるブレンステッド酸基を反応に利用することができない。しかし、ある種のカチオン交換性層状金属酸化物を構成するアニオン性の2次元金属酸化物単結晶のシート ポリアニオンナノシート をソフトケミカル的手法で剥離し(図1(a))、これをランダムに再凝集させると(図1(b))、このブレンステッド酸基は表面に露出し、反応に利用できるようになる。これまでの研究から、HTiNbO<sub>5</sub>、HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のポリアニオンナノシートは新しい固体酸触媒としてエステル化、加水分解、クラッキング、脱水反応等に高い活性を示すことが明らかになった。

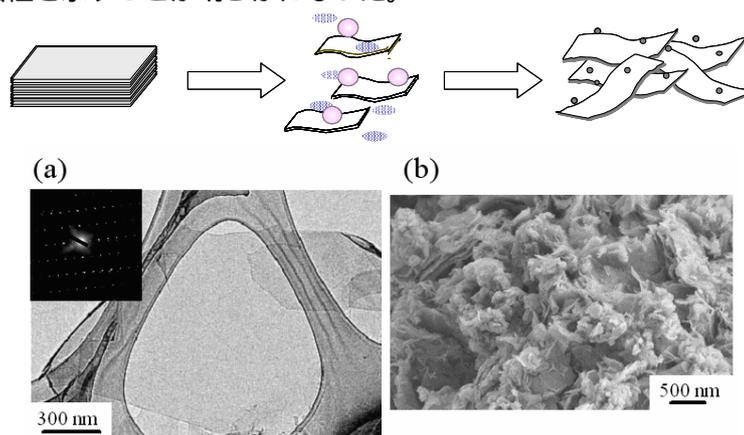


図1 (a)HTiNbO<sub>5</sub> 剥離ナノシートの TEM 像, (b) HTiNbO<sub>5</sub> ナノシート凝集体

従来の遷移金属酸化物をベースにした固体酸触媒はアモルファスであるのに対して、この新しい固体酸は構造が規定された単結晶材料であるため、酸点の構造をより詳細に検討することができる。<sup>1</sup>H-MAS NMR と密度汎関数法による計算から、HTiNbO<sub>5</sub>、HTi<sub>2</sub>NbO<sub>7</sub>、HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> のポリアニオンナノシートでは架橋型水酸基 M-OH-Nb (M = Ti or Nb) が90%以上の濃硫酸の酸強度をもつ強酸点として働ことが示唆された。(図2)これらの知見が環境に優しい高性能固体強酸触媒の設計に役立つことを期待している。

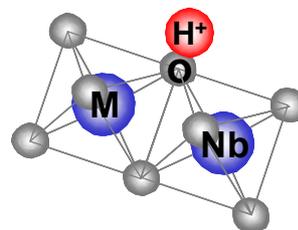


図2 ナノシートの強酸点

(架橋型水酸基 M-OH-Nb, M = Nb or Ti)

[参考文献]A. Takagaki, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(18), 5479.; A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108* (31), 11549.