

## -ナノ細孔を持つ触媒開発研究-

工学研究科 物質科学部門 助教 中越 修  
(派遣期間：平成 24 年 6 月 3 日～平成 24 年 8 月 6 日)

私は、織的な若手研究者海外派遣プログラムの支援のもと、トリノ工科大学応用科学技術科（イタリア）の Edoardo Garrone 教授及び Barbara Bonelli 准教授の研究室を訪問し、ナノ細孔を持つ触媒及び吸着剤の開発について学んできました。派遣者の受け入れ先の Garrone 教授及び Bonelli 准教授は、これまでナノ細孔を有する炭素材料及び吸着剤への応用に関する研究のスペシャリストであり、ナノ細孔材料合成に関する技術を学ぶにあたり最適であると考えました。以下に短期派遣プログラムに関する概要を報告いたします。

### 1. 滞在研究機関の紹介

トリノ工科大学（Politecnico di Torino）は、イタリア北部ピエモンテ州の州都であるトリノ市に 1906 年に設立された、イタリアにおける最古の工科大学で、理系の大学としてはミラノ工科大学に次ぐイタリア第二番目の規模を誇ります。トリノは自動車の中核とする国内最大の民間企業グループフィであるアットの企業城下町として、第二次世界大戦前後に発展しました。トリノ工科大学はフィアットとの開発協力機関であったことから、自動車を含む車両工学や、航空工学ではヨーロッパの中でも有数の教育機関として認知されています。イタリア国内において最も国際化が進んでいると評価されており、日本の大学では長崎大学の他に、東京大学、東北大学、東京工業大学等の工学部と学術間提携を結んでいます。2012 年現在の総学生数およそ 3 万 2000 人が在籍し、教職員数およそ 2000 人を擁する。トリノを含む 6 つの都市に 11 のキャンパスを有し、大学組織は理工学分野の 11 学科から構成されています。



本派遣プログラムでお世話になった研究者の方々  
左から二人目が Bonelli 准教授



実験室の様子：比表面積及び細孔特性を測定する  
Marco Almandi 博士と Marco Piumetti 博士

## 2. 研究内容と成果

(日本語による概要) メソポーラスシリカは2-50nmの細孔を有する多孔質酸化ケイ素であり、高い比表面積及び安定性を持つため、吸着剤や触媒の担体として広く利用されています。私は、それらの中で特にSBA-15に着目しました。SBA-15は5-30nmの直線的な細孔を有し、他のメソポーラスシリカと異なり、常圧及び比較的穏やかな反応条件で合成可能です。このシリカのSi原子を遷移金属で置換すると、純粋なシリカでは出現しない酸・塩基特性や酸化還元特性を示し、触媒活性が出現することが知られております。今回、実験を指導して頂いたMarco Piumetti博士は、これまでバナジウムを含有したSBA-15を合成し、ジクロロメタンの分解反応に対する高い触媒活性を示すことを報告してきました。そこで、本研修ではマンガンを含有するSBA-15の合成を行うことにしました。マンガン酸化物触媒は酸化還元特性に優れ、高いオゾン分解活性を示します。この触媒をオゾンと共に用いると、揮発性有機化合物のような有害分子を分解除去に高い性能を示すことが予想できます。

Mn-SBA-15は従来から行われている合成法<sup>1)</sup>を基に、骨格を形成するSi前駆体(TEOS)と共にMn前駆体を混合しMn-SBA-15を調製しました。V-SBA-15の研究により、異種元素の混入は骨格を歪ませ、規則性細孔の形成を妨げるため、Mnの添加量は5wt%としました。調製時のpH及び熟成過程の有無(aging)をパラメータとして、Mn-SBA-15の細孔特性に与える影響を調べました。規則性細孔を有するSBA-15を形成するためには、鋳型となる界面活性剤p123及び、Si骨格の原料となるSi(OH)<sub>4</sub>に水素イオンを付加した状態で無ければなりません。しかし、pHが低すぎると遷移金属が溶出します。そこで、調製は酸性条件化でいました。Fig.1は本研修で調製したMn-SBA-15の細孔径分布を示しています。図から明らかなように、熟成過程を行った試料(pH2.6 aged及びpH4 aged)は、狭い細孔径分布を持ち、熟成を行っていない試料の4.0nmから、6.0-6.5nmと細孔径は増加しました。比表面積は、熟成により100m<sup>2</sup>程増加し、900m<sup>2</sup>になりました。XRDの結果から、熟成過程を経た試料では(100)面からの回折ピークに加え(110)面及び(200)面からのピークが確認でき、高い周期性を有することが分かりました。また、合成後の試料の紫外可視拡散反射スペクトルを測定したところ、Mn-SBA-15のスペクトルは、MnO<sub>2</sub>でみられる電荷移動遷移(CT遷移)に特徴的な可視部の幅広い吸収帯がみられませんでした。これは、MnO<sub>2</sub>ユニットがSiO<sub>2</sub>骨格中に良く分散していることを示唆しています。また、

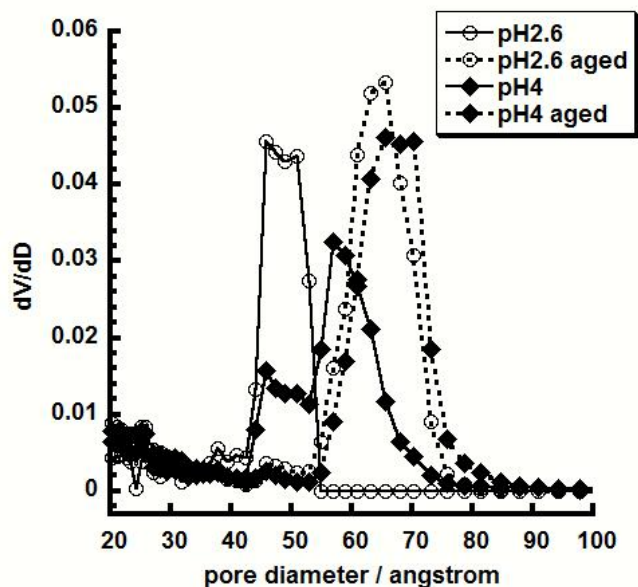


Fig.1 Pore size distribution of synthesized Mn-SBA-15

pH2.6 と 4 で調製した Mn-SBA-15 を比較したところ、pH2.6 では波長 270nm 付近に大きなピークが観測されるのに対し、pH4 では波長 210nm 付近に 270nm よりも大きいピークが新たに出現しました。今後、XPS や ESR を測定してみないと分かりませんが、この視外部の吸収の違いは Mn の酸化状態の違いに起因すると推測できます。以上の結果から、調製時の pH 及び熟成を行うことにより、構造及び酸化状態を制御した Mn-SBA-15 が合成可能であることが分かりました。

## Reference

- 1) Dongyuan. Zhao et al., science 279, 548 (1998)

**(English abstract)** Mesoporous silica is defined as porous SiO<sub>2</sub> with 2 - 50nm in pore diameter. Since the material has high surface area and durability, it has been widely applied in adsorbent and support material of catalyst. Especially, SBA-15 which is one of mesoporous silica has a straight pore with 5-30 nm in diameter and can be prepared by moderate synthetic condition. If Si atom in SBA-15 is substituted to the transition metal such as a Mn, it is expected that the high catalytic activity due to high redox ability of Mn. In this study, we prepared Mn substituted SBA-15 and characterized its properties by XRD, N<sub>2</sub> adsorption and desorption at 77K, and UV-vis spectroscopy.

Mn-SBA-15 was synthesized with traditional synthetic method reported by Zhao et al. Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and TEOS (tetraethoxysilane) were used as starting reagents. The high concentration of Mn lead to strain SiO<sub>2</sub> back born structure, so the amount of Mn in prepared Mn-SBA-15 was fixed at 5 wt%. We focused on effects of pH and with and without aging on nature of Mn-SBA-15 structure, i.e. crystallinity, average pore diameter and pore size distribution. Fig.1 shows pore size distributions of prepared Mn-SBA-15. Average pore diameter prepared with aging was larger than that of without aging. As a result of XRD, the crystallinity of Mn-SBA-15 also enhanced with aging. Moreover, there were significant difference between bulk MnO<sub>2</sub> and Mn-SBA-15 in UV-vis spectra. This implies that Mn atoms disperse in Mn-SBA-15 and has different coordination state between MnO<sub>2</sub> and Mn-SBA-15. As these results, we succeeded in the synthesis of Mn-SBA-15 and enabled to control its structure.

## 3. 今後の展望と感想

現在のところ、合成した Mn を含有する SBA-15 担体 (Mn-SBA-15) に関して XRD や窒素等温吸脱着による BET 表面積測定、BJH 法及び DFT 法による細孔特性を調査しました。今後は、Mn-SBA-15 内に含まれる Mn の酸化状態を XPS 及び EPS により明らかにしようと考えています。また、合成した Mn-SBA-15 とオゾンを用いて、水中の有害物質のモデル化合物としてフェノール誘導体の分解除去を行う予定です。

今回の海外派遣の出張において、イタリアに 2 ヶ月間滞在しましたが、出張期間がサマーバケーション直前ということもあり、後半は測定装置の停止や実験室が閉鎖されて実験

できる日数に限りがありました。また、実際に研究を行う前に 100 ページ程の安全ガイドを渡され、安全に関する試験に合格しないと実験室の使用許可がおりませんでした。このような安全に対する姿勢は、日本の大学よりもシビアだと感じました。派遣者が研修したトリノ工科大学は、特に自動車や航空・建築の分野を重点的に研究しているためか、物質系の学科では各研究室単位でなく、学科全体で装置や薬品を共有していました。日本の大学と違い、研究は学部生や修士課程の学生は行っておらず、博士課程の学生とポスドクが行っており、研究に対する姿勢は真摯でしたが、一人当たりのマシンタイムが少ないという印象を受けました。