

^{31}P MAS NMRを用いた層状金属酸化物の固体酸性の評価

利用者：東京大学大学院工学系研究科 高垣 敦
研究支援者：産業技術総合研究所 林 繁信, 治村 圭子

【研究目的】

層状ニオブモリブデン酸化物 HNbMoO_6 は、水を溶媒とした反応でも優れた活性を示す固体酸触媒である。本研究では、アルキル鎖長の異なる種々のシリル化剤を用いて、 HNbMoO_6 表面を修飾し、その酸触媒活性およびトリメチルホスフィンオキシドをプローブとした固体リンNMR(^{31}P MAS NMR)による固体酸性の評価を行った。

【成果】

アルキル鎖長の異なるジメチルアルキルクロロシラン(C1, C8, C18)を用いて、シリル化を行った。XPSにより表面近傍のSi/Nb比はおおよそ0.1であった。XRDにより、いずれの試料においてもシリル化前後において層間距離の変化は見られなかった。シリル化がほぼNbMo酸化物表面にて進行していることがわかった。図1に各シリル化剤にて修飾した層状 HNbMoO_6 の ^{31}P MAS NMRスペクトルを示す。アルキル鎖長が長いC8およびC18では、結晶性トリメチルホスフィンオキシド(TMPO)に起因するシャープなシグナル(42 ppm)のみが観測された。一方、C1では、酸点に吸着したTMPOによるピークが見られた。強酸点によるピークは86 ppmに観測され、これはシリル化前の層状 HNbMoO_6 のときと同様であった。このように、シリル化の条件によって、TMPOとの反応性に大きな違いが見られた。これらの試料を用いて、ソルビトール(糖アルコール)の選択脱水反応を行った。ソルビトール転化率の序列は、C1 > C8 > C18となった(図2)。いずれの場合もソルビトールは層間にインターカレートできるが、表面修飾によりそれらの反応性が制御できることが示唆された。

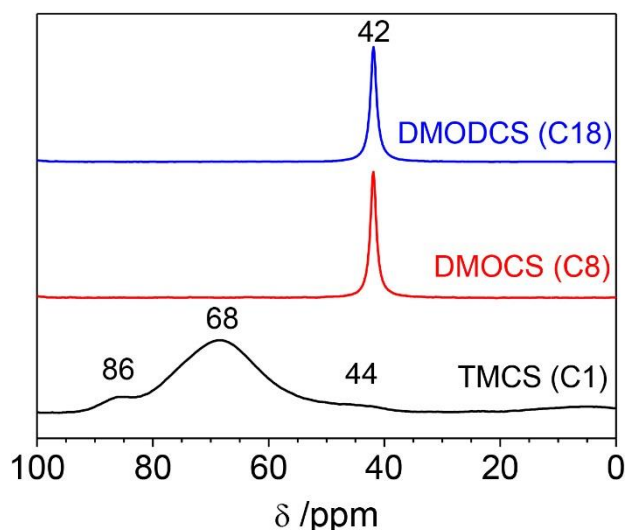


図1 シリル化した HNbMoO_6 に吸着したTMPOの ^{31}P MAS NMRスペクトル

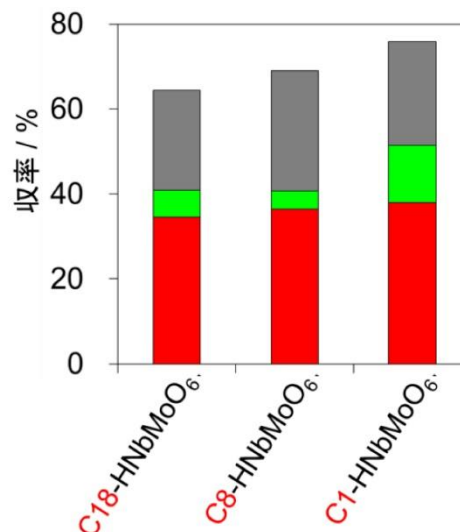


図2 シリル化 HNbMoO_6 を用いた水中ソルビトール脱水反応(ソルビトール0.27 mmol, 触媒 50 mg, 水 3 mL, 160 °C, 18 h)

【支援実施機関からのコメント】

利用者と実施機関は共同研究を継続して行っており、本成果は実施機関において蓄積された微細構造解析技術を利用者が開発した固体酸触媒材料に適用して得られたものである。材料の機能を微細構造と関連づけることができ、材料開発研究を大いに後押しすることが期待される。

【参考文献等】

- [1] Y. Morita, S. Furusato, A. Takagaki, S. Hayashi, R. Kikuchi, S. T. Oyama, ChemSusChem, **7**(3), 748 – 752 (2014).
- [2] 森田 裕也、高垣 敦、菊地 隆司、林 繁信、大山テッド茂生、第113回触媒討論会、豊橋(2014).
- [3] 森田 裕也、高垣 敦、菊地 隆司、林 繁信、大山テッド茂生、第115回触媒討論会、東京(2015).